

Verónica Calderón Carpintero

TESIS DOCTORAL

Año 2007

***Síntesis, Caracterización,
Propiedades y Aplicaciones de
Nuevas Poliamidas Aromáticas con
Subestructuras Benzoéter Corona
y Benzopodandos en la Cadena
Lateral.***

Directores:

Dr. José Miguel García Pérez

Dr. Félix García García

Universidad de Burgos

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Área de Química Orgánica

Grupo de Polímeros



ÍNDICE

INTRODUCCIÓN GENERAL	1
Introducción general.	3
1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MONÓMEROS.....	19
1.1. Introducción.	21
1.2. Síntesis y caracterización de intermedios.	23
1.2.1. Experimental.	23
1.2.2. Caracterización.	33
1.3. Síntesis y caracterización de monómeros.	33
1.3.1. Experimental. Síntesis general de monómeros diácido.....	33
1.3.2. Caracterización.	36
1.4. Resultados y discusión.....	36
2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS	43
2.1. Introducción.	45
2.2. Experimental.	47
2.2.1. Purificación de disolventes y reactivos.	47
2.2.2. Reacción de polimerización de diácidos y diaminas.	48
2.3. Caracterización.	48
2.3.1. Resonancia magnética nuclear.	51
2.3.2. Análisis elemental.	59
2.3.3. Viscosidad inherente.	59
2.4. Resultados y discusión.....	62
2.4.1. Método de polimerización.....	62
2.4.2. Anomalías observadas durante la polimerización.	63
2.4.3. Estudio de la polimerización mediante la evaluación de la viscosidad inherente de los polímeros.	71

3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MODELOS.....	73
3.1. Introducción.....	75
3.2. Síntesis.....	76
3.3. Caracterización.....	77
3.4. Solubilidad.....	79
4. PROPIEDADES DE POLÍMEROS.....	81
4.1. Introducción.....	83
4.2. Solubilidad.....	86
4.2.1. Cacterización.....	88
4.2.2. Resultados y discusión.....	88
4.3. Absorción de agua.....	92
4.3.1. Cacterización.....	95
4.3.2. Resultados y discusión.....	96
4.3.3. Cinética de absorción.....	101
4.3.4. Estudio por métodos semiempíricos mecanocuánticos.....	103
4.4. Propiedades mecánicas.....	106
4.4.1. Cacterización.....	108
4.4.2. Resultados y discusión.....	109
4.5. Propiedades térmicas.....	110
4.5.1. Temperatura de transición vítrea.....	111
4.5.1.1. Caracterización.....	112
4.5.1.2. Resultados y discusión.....	113
4.5.2. Temperaturas de fusión.....	117
4.5.3. Difracción de rayos X a ángulos altos.....	117
4.5.3.1. Caracterización.....	118
4.5.3.2. Resultados y discusión.....	119
4.5.4. Resistencia térmica.....	121
4.5.4.1. Caracterización.....	122

4.5.4.2. <i>Resultados y discusión</i>	122
4.5.5. Análisis de los productos volátiles obtenidos en la degradación térmica.	126
4.5.5.1. <i>Caracterización</i>	127
4.5.5.2. <i>Resultados y discusión</i>	128
4.6. Espectroscopía electrónica de barrido	134
4.6.1. <i>Caracterización</i>	134
4.6.2. <i>Resultados y discusión</i>	134
5. APLICACIONES	137
5.1. Introducción	139
5.2. Extracción selectiva y competitiva de cationes	139
5.2.1. <i>Introducción</i>	139
5.2.2. <i>Análisis preliminar</i>	141
5.2.3. <i>Procedimiento general</i>	145
5.2.4. <i>Extracción sólido-líquido empleando poliamidas como fases sólidas</i>	147
5.2.4.1. <i>Caracterización</i>	147
5.2.4.2. <i>Poliamida sin subgrupos benzoéter corona ni benzopodandos</i>	148
5.2.4.3. <i>Optimización del proceso de extracción</i>	149
5.2.4.3.1. <i>Cinética de extracción sólido-líquido</i>	151
5.2.4.3.2. <i>Relación molar óptima</i>	152
5.2.4.3.3. <i>Reproducibilidad de las medidas de extracción</i>	153
5.2.4.3.4. <i>Variación del disolvente</i>	154
5.2.4.4. <i>Resultados y discusión de la extracción sólido-líquido</i>	155
5.2.5. <i>Extracción sólido-líquido empleando modelos como fases sólidas</i>	177
5.2.6. <i>Extracción líquido-líquido</i>	180
5.2.6.1. <i>Caracterización</i>	181
5.2.6.2. <i>Resultados y discusión</i>	181
5.3. Transporte y separación de cationes con membranas líquidas	185
5.3.1. <i>Caracterización</i>	186

5.3.2. Resultados y discusión.....	187
5.4. Transporte de HCl a través de membranas densas.....	191
5.4.1. Caracterización.....	192
5.4.2. Resultados y discusión.....	194
5.5. Separación de gases.....	196
5.5.1. Caracterización.....	198
5.5.2. Resultados y discusión.....	200
6. CONCLUSIONES	207
Conclusiones.....	209

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.

Por tanto, la base de la estructura de los polímeros orgánicos es covalente, pudiendo además existir, simultáneamente, otros tipos de enlaces o interacciones, como puentes de hidrógeno, interacciones dipolares o de Van der Waals.

Las macromoléculas difieren de las moléculas sencillas en su elevado peso molecular, que las confiere propiedades específicas. Es difícil trazar una frontera nítida que delimite el tamaño molecular a partir del cual las especies químicas puedan considerarse polímeros. Como orientación aproximada, puede decirse que el carácter de macromolécula se manifiesta a partir de pesos moleculares del orden de 10^4 g/mol,¹ y que por encima pueden llegar a valores extraordinariamente elevados.

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

¹ A. Horta, *Macromoléculas*, UNED: Madrid, 1991; Vol 1.

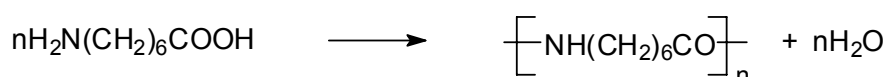
funcionales dan lugar a otro diferente con la posible eliminación de alguna molécula pequeña, tal como agua, etanol, cloruro de hidrógeno, etc. Algunos ejemplos son: poliamidas, poliimidas, poliésteres, poliuretanos, policarbonatos, etc.

- 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.

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, como soporte estructural de benzoéteres corona o benzopodandos.

Las poliamidas se encuentran en la naturaleza en los seres vivos en forma de polipéptidos (proteínas), así como en fibras naturales como la seda o la lana. La búsqueda de alternativas artificiales a estas fibras condujo a las primeras poliamidas alifáticas conocidas como nylons.

En un principio, una serie de investigadores pioneros obtuvieron materiales tipo poliamida poco caracterizados desde el punto de vista químico. Entre ellos, Balbiano y Trasciatti² calentaron una mezcla de glicina en glicerina que condujo a un polímero amarillo, amorfo, derivado de la glicina. Asimismo, Manasse³ obtuvo nylon 7 por calefacción de ácido 7-aminoheptanoico hasta fusión:



Por su parte, Curtius⁴ encontró que el glicinato de etilo polimerizaba en presencia de humedad, así como en disolución de éter anhidro, para dar lugar a poliglicina:⁵



En la década de 1930, Carothers,⁶⁻⁸ considerado el gran impulsor de los polímeros de condensación, se percató de que la reacción entre diácidos y diaminas daba lugar a la

² Balbiano, L.; Trasciatti, D. *Ber Deut Chem Ges* 1900, **33**, 2323.

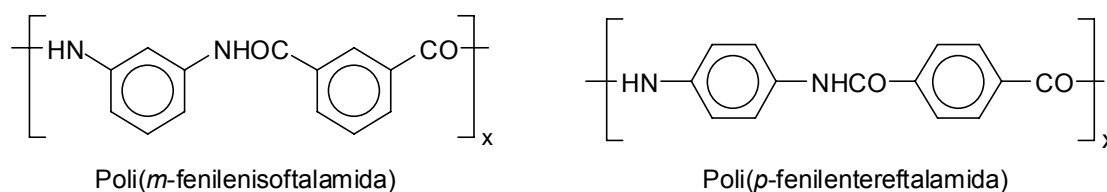
³ Manasse, A. *Ber Deut Chem Ges* 1902, **35**, 1367.

⁴ Curtius, I. *Ber Deut Chem Ges* 1904, **37**, 1284.

⁵ Frankel, M.; Katchalsky, A. *Nature* 1939, **144**, 330.

formación de poliamidas, que en general se podían hilar en fibras, y fueron denominadas *nylons* por la empresa DuPont.⁶⁻⁹ Hasta ese momento diversos autores habían descrito erróneamente la formación de ciclos de bajo peso molecular a partir de los reactivos mencionados.¹⁰⁻¹⁷

La primera fibra comercial derivada de poliamidas aromáticas, o aramidas, se preparó en 1974 a partir de cloruro de isoftaloilo y *m*-fenilenisoftalamida, y se la conoce habitualmente como Nomex[®], nombre comercial registrado por la empresa DuPont,¹⁸ que también introdujo el Kevlar[®], con estructura de poli(*p*-fenilentereftalamida):¹⁹



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

Lo que distingue a las poliamidas aromáticas de las alifáticas (*nylons* tradicionales) es, naturalmente, su composición química y sus propiedades. A continuación se muestran en la tabla siguiente las temperaturas de transición vítrea y de descomposición de algunas poliamidas alifáticas y aromáticas,^{20,21} donde se observa la gran diferencia de estabilidad

⁶ Carothers, W. H.; Berchet, G. J. *J Am Chem Soc* 1930, **52**, 5289.

⁷ Carothers, W. H.; Hill, J. W. *J Am Chem Soc* 1932, **54**, 1566.

⁸ Carothers, W. H. Patente EEUU 2,071,250; 1937; Patente EEUU 2,130,523; 1938; Patente EEUU 2,130,947; 1938.

⁹ Patente EEUU 2,130,948; 1938.

¹⁰ Fischer, E.; Koch, H. *Justus Liebigs Ann Chem* 1886, **232**, 227.

¹¹ Hofmann, A. W. *Ber Deut Chem Ges* 1872, **5**, 247.

¹² Freund, M. *Ber Deut Chem Ges* 1884, **17**, 137.

¹³ Anderlini, F. *Gazz. Chim Ital* 1894, **24**, 397.

¹⁴ Fischer, E.; Koch, H. *Ber Deut Chem Ges* 1913, **46**, 2504.

¹⁵ Meyer, H. *Justus Liebigs Ann Chem* 1906, **347**, 17.

¹⁶ Ruggli, P. *Justus Liebigs Ann Chem* 1912, **392**, 92.

¹⁷ Butler, C. L.; Adams, R. *J Am Chem Soc* 1925, **47**, 2614.

¹⁸ 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).

¹⁹ Wilfong, R. E.; Zimmerman, J. *J Appl Polym Sci* 1973, **17**, 2039.

²⁰ 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.

²¹ 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; 2^a edn, Vol 11.

térmica de ambas familias. Hay que añadir que las poliamidas aromáticas presentan además mejores niveles de resistencia mecánica y química.

	Polímero	T _g , °C	T _m , °C
Propiedades térmicas de poliamidas comerciales.	Poli(hexametilenadipamida)	60	265
	Poli(hexametilensuberamida)	55	220
	Poli(ε-caprolactama)	60	220
	Poli(<i>m</i> -fenilenoisoftalamida)	275	365 (d)
	Poli(<i>p</i> -fenilentereftalamida)	-	> 500

T_g: temperatura de transición vítrea; T_m: temperatura de fusión; (d): descompone.

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 aromáticos en la década de los sesenta. En principio, las poliamidas aromáticas y otros polímeros heterocíclicos venían a cubrir la demanda de materiales de elevada resistencia térmica y mecánica provocada por el rápido avance de la tecnología. Las numerosas investigaciones en esta línea cristalizaron en un gran cúmulo de conocimientos que se hicieron públicos a finales de los sesenta,^{22,23} concernientes sobre todo a monómeros y métodos de polimerización, que previamente se protegieron con un gran número de patentes.²⁴

Los procedimientos que se pusieron a punto en la síntesis de las poliamidas aromáticas han permitido preparar otras muchas familias de polímeros aromáticos, que en su conjunto han dado lugar a una clase de materiales polímeros del mayor interés científico y tecnológico, y que se han agrupado bajo el nombre genérico de Polímeros Térmicamente Estables.

Debido a su simplicidad estructural y a la disponibilidad de monómeros, las poliamidas aromáticas más estudiadas y que mayor interés han despertado han sido las derivadas de los ácidos tereftálico e isoftálico, puesto que la estabilidad térmica de las unidades tereftaloílo e isoftaloílo se encuentra entre las más altas. Por ello, se han sintetizado politereftalamidas y

²² Lee, H.; Stoffey, D.; Neville, K. *New Linear Polymer*, McGraw Hill: Nueva York, 1967.

²³ Frazer, A. H. *High Temperature Resistant Polymers*, Interscience: Nueva York, 1968.

²⁴ Morgan, P. W. *Condensation Polymers: by Interfacial and Solution Methods*, J. Wiley & Sons, Eds.; Interscience: Nueva York, 1965.

poliisofalamidas con una gran cantidad de restos aromáticos derivados de prácticamente todas las diaminas aromáticas conocidas.^{21,25-27} Por tanto, ha habido una gran aportación de datos que ha permitido conocer, aunque sea en términos cualitativos, la contribución específica de cada resto aromático a las propiedades generales del polímero.

En general, se puede decir que las poliamidas aromáticas ocupan un lugar especialmente importante entre los polímeros de condensación y su investigación en el campo de los polímeros sintéticos ha propiciado la aparición de nuevos materiales que han permitido el avance tecnológico durante las últimas décadas.^{21,28,29}

Por su parte, los mismos factores estructurales que hacen de estos polímeros materiales de altas prestaciones, llevan, como contrapartida, a sistemas que encuentran dificultades de aplicación 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 transformación en fundido por los métodos en masa tradicionales en poliamidas alifáticas (*nylons*), puesto que los diácidos y diaminas aromáticos son susceptibles de fácil degradación por encima de su punto de fusión, y por otra parte, no se puede sintetizar en masa un polímero que descompone antes de fundir. Esta dificultad se superó con el desarrollo de los procedimientos de policondensación en disolución a baja y a alta temperatura,³⁰ 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: por la gran rigidez estructural de los restos aromáticos y por 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 conformaba 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,^{31,32}

²⁵ Preston, J.; Economy, J. *High-temperature and Fire-resistant Fibers*, Interscience: Nueva York, 1973.

²⁶ Yang, H. H. *Aromatic High-Strength Fibers*, Interscience: Nueva York, 1989.

²⁷ Wilfong, R. E.; Zimmerman, J. *J Appl Polym Sci* 1973, **17**, 2039.

²⁸ Vollbracht, L. *Aromatic Polyamides* en *Comprehensive Polymer Science*, C. Booth, C. Price Eds.; Pergamon Press: Oxford, 1989; Vol 5.

²⁹ *New Polymeric Materials: Reactive Processing and Physical Properties*, Martuscelli, E.; Marchetta C. Eds., Utrecht, 1987.

³⁰ Cassidy, P. E. *Thermally Stable Polymers. Synthesis and Properties*, Dekker: Nueva York, 1980.

³¹ Imai, Y. *High Perform. Polym.* 1995, **7**, 337.

³² De Abajo, J.; de la Campa, J. G.; Lozano, A. E.; Alvarez, J. C. *Adv Mater* 1995, **7**, 148.

por incorporación de cadenas flexibles en el esqueleto de la poliamida³³⁻³⁶ o por la introducción de anillos *meta* orientados o asimétricamente sustituidos.³⁷⁻⁴²

El esfuerzo realizado para resolver los problemas de la síntesis y transformación de poliamidas aromáticas ha supuesto un avance inestimable en el conocimiento del peculiar comportamiento de los polímeros aromáticos, y en especial de sus propiedades en disolución, único medio en el que se pueden transformar.⁴³

La diversificación de estructuras poliméricas y el avance de la Química en este campo ha dado lugar a un aumento de las aplicaciones de las poliamidas aromáticas, y ha permitido la transformación de estos polímeros no sólo en fibras de alta resistencia térmica y alto módulo mecánico, meta tradicionalmente perseguida,⁴⁴ sino también su empleo como recubrimientos resistentes a alta temperatura en forma de esmaltados o de filmes aislantes,⁴⁵ como productos para moldeo a alta temperatura,⁴⁶ y como membranas semipermeables.^{47,48}

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

- Llevar a cabo la modificación mediante la acción de reactivos sobre el polímero preexistente.
- 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 y se sigue siempre la segunda alternativa. En este sentido, uno de los recursos más eficaces viene siendo 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

³³ García, J. M.; de la Campa, J. G.; Schwarz, G.; de Abajo, J. *J Macromol Chem Phys* 2001, **202**, 1298.

³⁴ 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.

³⁵ García, J. M.; Alvarez, J. C.; de la Campa, J. G.; de Abajo, J. *J Macromol Chem Phys* 1997, **198**, 727.

³⁶ 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.

³⁷ Nakata, S.; Brisson, J. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 1997, **35**, 2379.

³⁸ Lin, J.; Sherrington, D. C. *Adv Polym Sci* 1994, **111**, 177.

³⁹ Staubli, A.; Mathiowitz, E.; Langer, R. *Macromolecules* 1991, **24**, 2291.

⁴⁰ Meyer, W. R.; Gentile, R. T.; Suter, U. W. *Macromolecules* 1991, **24**, 642.

⁴¹ Ueda, M.; Mirishima, M.; Kakuta, M.; Sugiyama, J. *Macromolecules* 1992, **24**, 6580.

⁴² Li, L.; Haba, O.; Endo, T.; Ueda, M. *High Perform Polym* 2001, **13**, 217.

⁴³ Morgan, P. W. *Macromolecules* 1977, **10**, 1381.

⁴⁴ Tanner, D.; Fitzgerald, J. A.; Phillips, B. R. *Angew Chem Int Ed* 1989, **28**, 649.

⁴⁵ Zinder, D. E.; Richardson, R. J. *Polyamide Fibers* en *Enciclopedia of Polymer Science and Technology*, N.M. Bikales, Ed., Interscience: Nueva York, 1969; Vol. 1.

⁴⁶ Bier, G.; *Polymer* 1974, **15**, 527.

⁴⁷ Sumimoto, H.; Hashimoto, K. *Adv Polym Sci* 1985, **64**, 63.

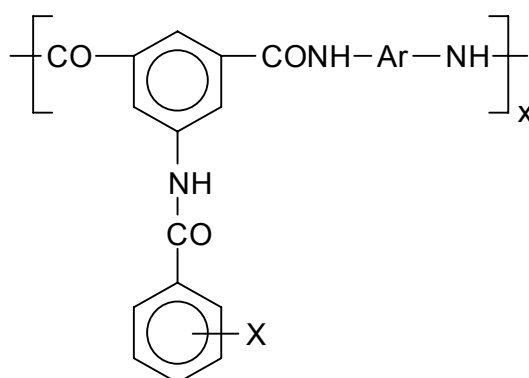
⁴⁸ Sedláček, B.; Kahovu, J. *Synthetic Polymeric Materials*, W.de Gruyter: Berlín, 1987.

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.⁴⁹

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 poliisofalamidas. Se han realizado en el pasado, por tanto, 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.⁵⁰⁻⁵⁵

Así, por ejemplo, se han caracterizado las propiedades de las poliisofalamidas aromáticas derivadas de ácido isoftálico sustituido en posición 5 del anillo por grupos benzoilamino, donde *Ar* es un fenilo 1,3- ó 1,4- disustituido y *X* uno o varios grupos funcionales.⁵⁶⁻⁵⁹ Este tipo de estructuras presentan una buena relación entre propiedades y solubilidad, por lo que se han elegido para la introducción de éteres corona y análogos en la estructura macromolecular.



⁴⁹ Ogata, S.; Kakimoto, M.; Imai, Y. *Macromolecules* 1985, **18**, 851.

⁵⁰ García, J. M.; de la Campa, J. G.; de Abajo, J. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 1996, **34**, 659.

⁵¹ García, J. M.; Álvarez, J. C.; de la Campa, J. G.; de Abajo, J. *Macromol Chem Phys* 1997, **198**, 727.

⁵² Álvarez, J. C.; García, J. M.; de la Campa, J. G.; de Abajo, J. *Macromol Chem Phys* 1997, **198**, 3293.

⁵³ García, J. M.; Álvarez, J. C.; de la Campa, J. G.; de Abajo, J. *J Appl Polym Sci* 1998, **67**, 975.

⁵⁴ García, J. M.; de la Campa, J. G.; Schwarz, G.; de Abajo, J. *Macromol Chem Phys* 2001, **202**, 1298.

⁵⁵ 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.

⁵⁶ Mariscal, A. *Poliamidas Aromáticas con Grupos Benzoilamino en su Estructura. Síntesis, Caracterización y Estudio de Propiedades*, Tesis de Licenciatura, Universidad de Burgos: Burgos, 2002.

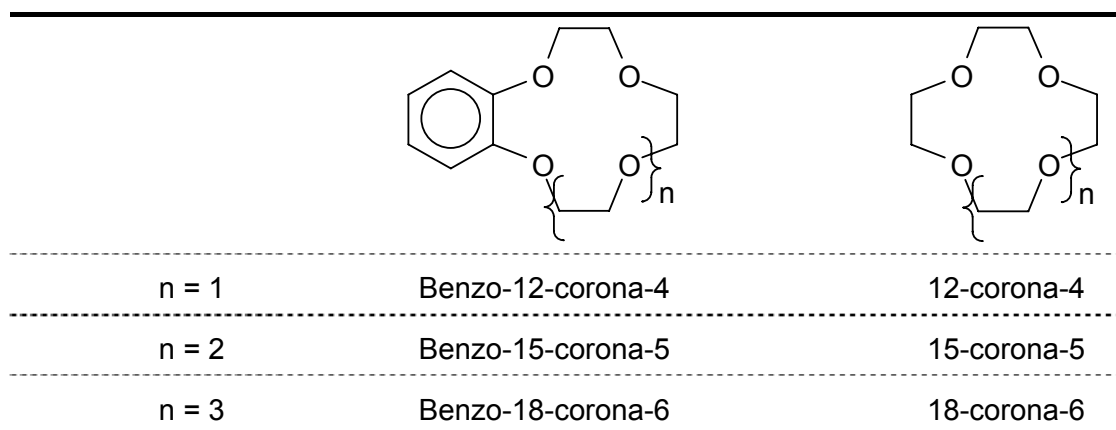
⁵⁷ Serna, F.; de Abajo, J.; de la Campa, J. G. *J Appl Polym Sci* 1985, **30**, 61.

⁵⁸ Preston, J.; Lozano, A. E.; Ciferri, A.; de la Campa, J. G.; de Abajo, J. *Polymer Prepr* 1993, **34** (1), 519.

⁵⁹ Serna, F.; García, F.; de la Peña, J.L.; García, J.M. *High Perform Polym* 2007, en prensa.

Recientemente, también dentro del Grupo de Investigación, se han realizado estudios encaminados a la síntesis y caracterización de polimetacrilatos portadores de éteres corona en la cadena lateral,^{60,61} y se han analizado las propiedades de complejación de cationes de estos compuestos corona.⁶² Por este motivo, se decidió ampliar el estudio introduciendo este tipo de subunidades corona dentro de la estructura general de poliamidas, puesto que los éteres corona son una familia de moléculas interesante debido a su capacidad de captar cationes inorgánicos⁶³ y orgánicos,⁶⁴ así como moléculas neutras, y el esqueleto de poliamida puede aportar al conjunto las características de material de altas prestaciones que no poseen, por ejemplo, los metacrilatos.

El inicio de la química de los éteres corona se atribuye a Charles J. Pedersen, que en 1967 publicó dos artículos que describían la interacción de iones de metales alcalinos con compuestos poliéter cíclicos constituidos por secuencias de óxido de etileno (OCH₂CH₂)_n, a los que denominó éteres corona por la apariencia de *corona* que presentaban los modelos de bolas de este tipo de compuestos al interaccionar con los cationes metálicos.^{65,66} Como ejemplo se muestran a continuación algunos éteres corona junto con su nomenclatura no sistemática.



La fortaleza de la interacción ión-dipolo que se establece entre los cationes y los grupos éter de las coronas resultaba sorprendente para los conocimientos de la época, y desde entonces ha suscitado el interés creciente de los investigadores. El descubrimiento de los éteres corona ha abierto nuevas disciplinas de estudio, como la Química Supramolecular o Anfitrión-Huésped, que se encuentra en las fronteras de la Química, la Física, la Biología y la

⁶⁰ Tiemblo, P.; García, F.; García, J. M.; García, C.; Riande, E.; Guzmán, J. *Polymer* 2003, **44**, 6773.

⁶¹ García, F.; García, J. M.; Rubio, F.; Tiemblo, P.; Guzmán, J.; Riande, E. *Polymer* 2004, **45**, 1467.

⁶² Tapia, M. J.; Burrows, H. D.; García, J. M.; García, F.; A.A.C.C. Pais. *Macromolecules* 2004, **37**, 856.

⁶³ Thunhorst, K. L.; Noble, R. D.; Bowman, C. N. *J Memb Sci* 1999, **156**, 293.

⁶⁴ Kriatova, O. P.; Korendovych, I. V.; Rybak-Akimova, E. V. *Tetrahedron* 2004, **60**, 4579.

⁶⁵ Pedersen, C. J. *J Am Chem Soc* 1967, **89**, 7017.

⁶⁶ Pedersen, C. J. *J Am Chem Soc* 1967, **89**, 2495.

Bioquímica, y ha dado lugar a grandes avances en la investigación de rutas biológicas, en catálisis, en síntesis orgánica e inorgánica, así como en diversas aplicaciones tecnológicas como la extracción selectiva de metales y la detección de aniones, cationes y diversos analitos.⁶⁷

Como reconocimiento a la importancia de los éteres corona, de los compuestos relacionados, así como los campos de aplicación de estos productos, en 1987 se concedió el premio Nobel de Química al Profesor Pedersen, junto a los Profesores Cram y Lehn.

Pedersen fue consciente desde el primer momento de la importancia de su descubrimiento, puesto que detrás del interés puramente científico por el estudio del tipo de interacción que se establecía entre coronas y metales se encontraban campos de aplicación nuevos y prácticamente ilimitados asociados no solo a la fortaleza de la interacción, sino a la selectividad y a la especificidad de ésta. Es decir, la interacción entre un catión y un éter corona no era universal y homogénea, sino que estaba asociada a una relación adecuada del radio iónico del catión con el tamaño de la cavidad del éter corona. De esta forma, la capacidad de un éter corona concreto de complejar selectivamente a diversos cationes ha dado lugar a aplicaciones que se pueden clasificar de acuerdo con las características intrínsecas de estas moléculas en:

- Aplicaciones en la captura, separación y transporte de cationes:
 - Separación o concentración de cationes.
 - Separación de isótopos.
 - Determinación de metales específicos. Electrodo ión selectivos.
 - Membranas para el transporte de iones, incluidas membranas líquidas.
 - Aplicaciones en bioquímica y biofísica como ionóforos de síntesis.
 - Aplicaciones como compuestos fisiológicamente activos en medicina y agroquímica.
 - Investigación de mecanismos en química orgánica a través del enmascaramiento de cationes.
 - Resolución óptica a través de compuestos corona ópticamente activos.
 - Complejos metal de transición/compuestos corona catalizadores, especialmente en compuestos azacorona.
 - Investigación de reacciones bioquímicas y biofísicas empleando compuestos azacorona o tiaazacorona como modelos.

⁶⁷ Garfield, E. *Essays of an Information Scientist: Science Literacy, Policy, Evaluation, and other Essay*, Institute for Scientific Information, 1988; Vol. 11, pp 111-117.

- Aplicación de la capacidad de disolver sales inorgánicas o metales alcalinos en disolventes orgánicos. Algunos ejemplos de aplicaciones se muestran a continuación:
 - Síntesis inorgánica.
 - Electroquímica no acuosa.
 - Síntesis orgánica.
 - Investigación de mecanismos o cinéticas de reacción de reacciones orgánicas.
 - Química analítica.
 - Polimerización aniónica empleando metales alcalinos disueltos.
 - Investigación de la química de los metales alcalinos en disolución.

Por tanto, la investigación en el campo de los éteres corona o coronandos, y más ampliamente de los criptandos, coronandos lazo, hemisferandos, criptahemisferandos, esferandos, cavitandos, calixarenos y torandos está directamente relacionada con las aplicaciones tecnológicas asociadas a la interacción selectiva de estos compuestos con moléculas variadas.

En concreto, el interés de nuestro Grupo de Investigación en este campo se dirige a la interacción selectiva de los coronandos con diversos metales, que puede conducir al desarrollo de membranas para el transporte selectivo de determinados cationes, que en última instancia se pueden emplear en la fabricación de diversos sensores, como por ejemplo electrodos ión selectivos, así como de otros dispositivos portátiles de detección de reducido tamaño.

Tradicionalmente estas membranas pueden ser de dos tipos: a) líquidas, en las que la membrana está compuesta por un disolvente orgánico y un transportador genérico, o b) líquidas soportadas, en las que el transportador se encuentra inmerso en una matriz sólida de polímero plastificado, por lo que goza de movilidad relativa.⁶⁸⁻⁷¹ Las membranas líquidas soportadas son las que se emplean en sensores, tecnologías compactas en las que se requiere estabilidad mecánica y capacidad de miniaturización, además durabilidad, alta sensibilidad al objeto de medida y una rápida velocidad de respuesta.

En la actualidad, las membranas líquidas soportadas se fabrican generalmente a partir de una disolución de policloruro de vinilo dopado con un transportador, por ejemplo un éter corona o similar, y un plastificante, como por ejemplo ftalato de dioctilo. Aunque se

⁶⁸ Khopkar, S. M. *Analytical Chemistry of Macrocyclic and Supramolecular Compounds*, Springer-Verlag: Nueva York, 2002.

⁶⁹ Hiraoka, M. *Crown Compounds. Their Characteristics and Applications*, Elsevier Scientific Publishing Company: Amsterdam, 1982.

⁷⁰ Schneider, H. J.; Yatsimirsky, A. *Principles and Methods in Supramolecular Chemistry*, Wiley: Chichester, 2000.

⁷¹ Boyadzhiev, L.; Lazarova, Z. *Liquid Membranes (Liquid Pertraction)* en *Membrane Separations Technology. Principles and Applications. Membrane Science and Technology Series 2*; R.D. Noble y S.A. Stern Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1999; Cp 7.

comercializan con éxito desde hace unos años diversos sensores basados en este tipo de membranas, adolecen de ciertas limitaciones asociadas a la migración de los transportadores hacia los fluidos de medida, con el consiguiente deterioro progresivo del sensor, lo que limita su duración y, lo que es más grave, altera con el tiempo su respuesta a los analitos al disminuir la concentración del transportador en la membrana, que en definitiva es el responsable de la respuesta eléctrica o espectroscópica del sensor. Además, este tipo de membranas presentan una limitación estructural desde el punto de vista químico, puesto que la necesidad de empleo de un polímero soporte determinado restringe las posibilidades de respuesta del sensor, así como las resistencias química, mecánica y térmica del dispositivo, lo que reduce sus aplicaciones a condiciones extremadamente suaves.

Los inconvenientes de las membranas líquidas soportadas se pueden soslayar a través del desarrollo integral de polímeros que incluyan en su estructura al transportador, bien en la cadena lateral o en la principal. La unión mediante enlaces covalentes del transportador al polímero impide su migración, con lo que no existe variación de grupos transportadores por unidad de volumen con el transcurso del tiempo. Además, las posibilidades de diseño de estructuras poliméricas son prácticamente ilimitadas, lo que permite la elección de una cadena que incluya cualquier tipo de transportador y que además imprima a la membrana que se elabore con ella propiedades *a la carta*. Así, se pueden obtener membranas químicamente inertes, mecánicamente y térmicamente resistentes, hidrofílicas, hidrofóbicas, etc., lo que posibilita el empleo de estos materiales en cualquier tipo de medio y condiciones.

Desde la experiencia del Grupo de Investigación, se plantean dos posibilidades de diseño de estructuras poliméricas con transportadores en la cadena lateral, que son alternativas y a su vez complementarias:

- *Estructura tipo metacrilato*: pueden ser hidrofóbicos o hidrofílicos, con resistencia térmica baja y mecánica moderada. A través del diseño de los monómeros se pueden conseguir membranas con grados de hidrofilia determinados, adecuados para el transporte y detección en medios acuosos.
- *Estructura tipo poliamida aromática*: polímeros térmicamente estables, mecánicamente resistentes e insolubles en la mayoría de los disolventes, que poseen además cierto grado de hidrofilia, por lo que las membranas derivadas de estas macromoléculas se pueden emplear en condiciones extremas de transporte o detección, tanto en medios acuosos como orgánicos.

Desde el punto de vista de la síntesis de nuevos polímeros, la aplicación de materiales como sensores se considera realmente un subapartado específico del campo de las membranas, puesto que un sensor está compuesto por un sistema de detección ajeno al campo que nos ocupa y un recubrimiento aislante con algún tipo de especificidad. Se trata por

tanto de una membrana depositada generalmente por *casting* sobre un microcircuito electrónico, dispositivo electroquímico o espectroscópico. Actualmente se precisan polímeros de altas prestaciones con altísima selectividad hacia diferentes compuestos químicos para la fabricación de microsensores químicos o biológicos, estables y baratos, para aplicaciones de control en laboratorios, hospitales, salas de ensayo, empresas, etc., que realmente mejoren las características de sensibilidad y tiempos de respuesta de los que existen actualmente, o bien las igualen reduciendo el coste. El objetivo último de la tecnología de sensores es la integración de éstos en el proceso de fabricación del chip de silicio permitiendo la miniaturización en el proceso de señal del mismo.

En principio, a la hora de elegir o diseñar un polímero para ser aplicado como material selectivo en un sensor, se deberán observar las siguientes características:

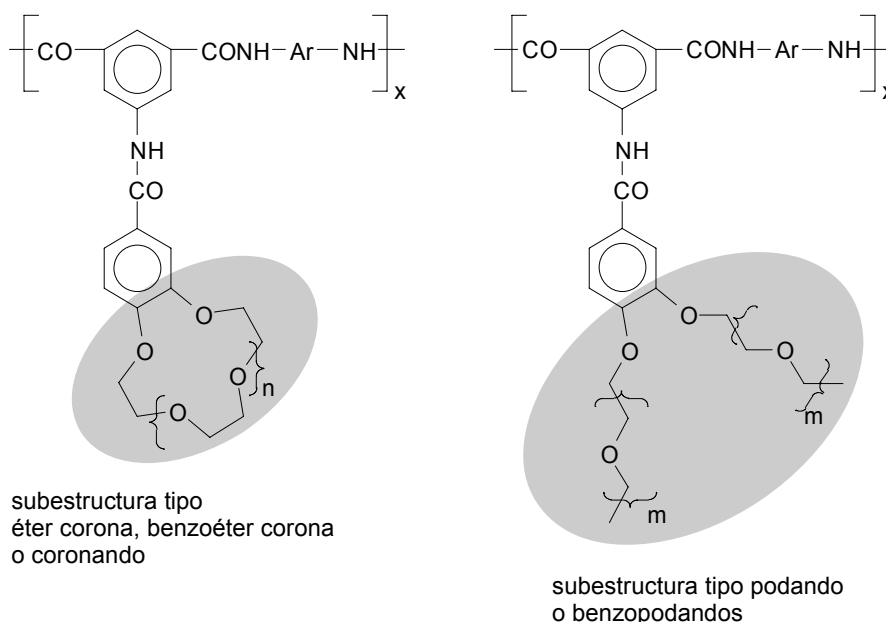
- El polímero ha de poseer una alta capacidad de absorción de los compuestos específicos y fundamentalmente una elevada selectividad frente a éstos.
- El material debe ser totalmente resistente a la hidrólisis por agua caliente y disoluciones acuosas ligeramente ácidas o básicas.
- Deberá tener una adecuada resistencia química y una solubilidad moderada, de forma que pueda ser transformado por los métodos convencionales de casting y que mantenga a su vez su integridad frente a disolventes convencionales.
- El polímero ha de estar libre de contaminación de cualquier tipo, en particular trazas de metales o iones metálicos.
- El porcentaje del compuesto específico absorbido en equilibrio debe ser alto, pero ha de mostrar un balance cinético equilibrado en los ciclos de absorción-desorción en los medios de medida, acuosos u orgánicos.
- El comportamiento del polímero no debe verse afectado sensiblemente con los cambios de temperatura.

En general, los mejores resultados en cuanto a sensibilidad, durabilidad y baja histéresis, se están logrando con polímeros técnicos modificados. En este sentido, las investigaciones básicas y aplicadas se están dirigiendo a la experimentación con nuevos polímeros, y con polímeros convencionales modificados químicamente.

Si los materiales con los que se preparan las membranas son insolubles en disolventes inorgánicos convencionales, se pueden comportar, asimismo, como catalizadores heterogéneos debido a la especificidad de las interacciones entre lo que se denomina anfitrión, en términos de Química Supramolecular, o transportador, en Tecnología de Membranas, y el huésped. Desde esta perspectiva, conviene resaltar que tradicionalmente una de las aplicaciones características de polietilenglicoles y éteres corona discretos ha sido la catálisis

homogénea y la catálisis por transferencia de fase. La capacidad de los éteres corona de complejar selectivamente cationes en función del tamaño de la corona los ha hecho durante décadas los catalizadores más comunes en reacciones orgánicas en las que intervienen sales o se producen separaciones de carga, reacciones que son mayoritarias en el campo de la síntesis. Por otra parte, la flexibilidad del enlace C-O-C hace que las secuencias de polióxido de etileno se adapten y complejen cualquier tipo de catión, convirtiendo a estos compuestos en catalizadores efectivos de diferentes metales.^{72,73}

El diseño del trabajo que se presenta en la Memoria incluye la preparación de una serie de poliisoftalamidas con grupos laterales benzoilamino éteres corona y podando, la caracterización de los polímeros por métodos convencionales en química macromolecular, el estudio de la interacción de los éteres corona laterales con diversos cationes metálicos y el transporte de gases y metales sobre membranas. La estructura de los polímeros diseñados se muestra a continuación:



Como se ha comentado en párrafos anteriores, de acuerdo con estudios previos del Grupo de Investigación, se puede presuponer que las propiedades de las poliamidas serán excelentes en términos de resistencia mecánica y térmica, lo que permitirá clasificar a los materiales dentro de la categoría de altas prestaciones.

Por su parte, la capacidad de complejación de metales de los subgrupos éteres corona y podandos de la estructura macromolecular, y más ampliamente del polímero en su conjunto,

⁷² Totten, G. E.; Clinton, N. A.; Matlock, P.L. *JMS-Rev Macromol Chem Phys* 1998, **C38**, 77.

⁷³ *Crown Ethers and Phase Transfer Catalysis in Polymer Science*; Mathias L. J. y Carraher C. E. Eds.; Plenum Press: New York, 1984.

permitirá correlacionar la estructura química con esta característica, lo que posibilitará su aplicación futura en catálisis, en separación selectiva de iones y en detección de iones mediante electrodos ión selectivos, así como por diversas técnicas espectroscópicas. La baja solubilidad de las poliamidas permite que los materiales se puedan emplear heterogéneamente en cualquier medio acuoso y orgánico convencional. Además, esta falta de solubilidad representa una ventaja desde el punto de vista de la recuperación del material por filtración y posterior reutilización o eliminación mediante medios medioambientalmente aceptables, lo que se considera un avance especialmente significativo en las posibles aplicaciones de los polímeros como catalizadores heterogéneos.

La influencia de los éteres corona en las propiedades generales de las poliamidas, así como en la capacidad de complejación de cationes, se comparará con la de los polímeros que poseen secuencias lineales de oligóxido de etileno monoetil eter, o podando, que a tal efecto podemos considerar estructuras abiertas *homólogas* a las alicíclicas. Los resultados de los estudios permitirán obtener de información valiosa relativa a las características intrínsecas de su constitución y así comparar cualitativa y cuantitativamente las series homólogas de cadena abierta y de cadena cerrada. Desde el punto de vista teórico, los éteres corona han de aportar selectividad de complejación frente a los podandos, que pueden poseer una capacidad más global de interacción podando-catión.

Por tanto, el estudio que se presenta es claramente multidisciplinar, se engloba dentro de la investigación básica y aplicada, y obedece a una planificación previa cuidadosa desde el punto de vista de los antecedentes del Grupo de Investigación y de la bibliografía científica.

Los objetivos del trabajo descrito en esta Memoria se pueden resumir en los siguientes apartados:

- Síntesis de nuevos monómeros y polímeros de altas prestaciones con propiedades especiales. Se han diseñado dos nueva familias de polímeros potencialmente utilizables en tecnologías avanzadas, concretamente como sensores hacia diferentes cationes, donde se exigirán unos niveles elevados de resistencia térmica, mecánica y química difícilmente accesibles a los materiales convencionales.
- Estudio exhaustivo de las propiedades de las poliamidas aromáticas sintetizadas, así como el análisis de la influencia de las modificaciones en la estructura química sobre propiedades específicas, como la solubilidad, la absorción de agua y los comportamientos térmico y mecánico.
- Análisis de la influencia de la estructura química de las poliamidas, o soporte, en la selectividad de los benzoéteres corona o benzopodandos frente a diversos

cationes metálicos, así como en el transporte a través de membranas y en la separación de gases.

En definitiva, se pretende contribuir al conocimiento de la relación estructura/propiedades, que gobierna el comportamiento de las aramidas, mediante una variación sistemática del tipo y tamaño de sustituyente y su correlación con propiedades características de los polímeros de altas prestaciones. Además, la presencia de éteres corona y podandos, como grupos laterales de las poliamidas, permite el estudio de la capacidad de complejación de cationes metálicos de los polímeros y su posible explotación como membranas para el transporte selectivo de cationes, sensores y catalizadores.

La Memoria se ha ordenado en cinco capítulos, el primero de los cuales describe los métodos de síntesis y caracterización de monómeros; el segundo aborda la síntesis de polímeros y su caracterización por las técnicas más comunes de química orgánica y macromolecular; el tercero se dedica al análisis de la preparación y del estudio de *modelos*, moléculas discretas de estructura similar a la unidad estructural de las poliamidas; el cuarto capítulo trata en profundidad las propiedades de los polímeros sintetizados; en el último capítulo se analizan algunas de las posibles aplicaciones de los materiales descritos. El Trabajo se completa con las conclusiones que se derivan del mismo.

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 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.

Las investigaciones desarrolladas en nuestro Grupo se han centrado hasta ahora 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. El interés en esta materia se mantiene actualmente y, desde este punto de vista, 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.

Además, actualmente los trabajos del Grupo de Investigación se dirigen asimismo hacia aplicaciones determinadas relacionadas con las propiedades que puedan aportar las características químicas o físicas específicas de los nuevos monómeros que se diseñan al efecto.

Teniendo esto en cuenta, la primera parte de este trabajo ha consistido en la síntesis y caracterización de monómeros diácido derivados del ácido isoftálico sustituido en posición 5 del anillo por grupos benzoilamino modificados. La modificación consiste en la introducción, en las posiciones 3 y 4, de dos cadenas lineales de oligo(óxido de etileno) monoetil éter, que dan lugar a estructuras tipo podandos (o benzopodandos), así como de sus *homólogos* cíclicos formados por la disustitución, en las mismas posiciones del anillo, por una única cadena de oligo(óxido de etileno), lo que da lugar a estructuras alicíclicas tipo éteres corona o coronandos, y más concretamente benzoéteres corona (Figura 1.1).

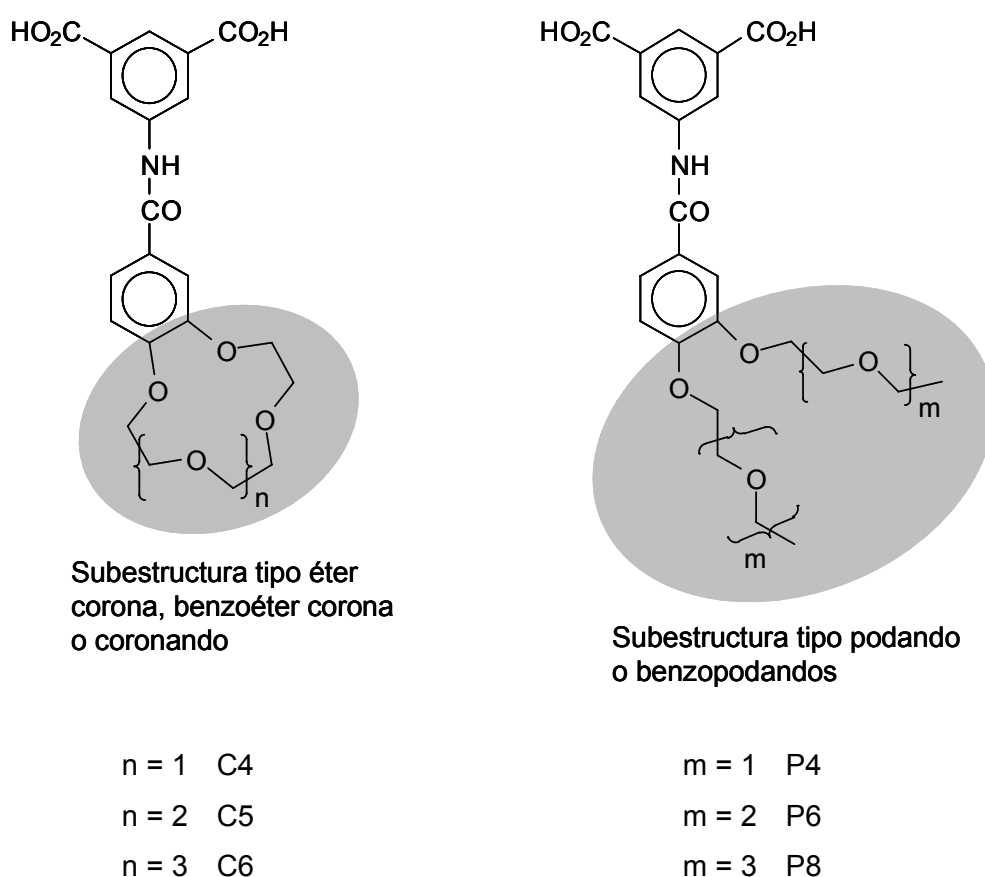


Figura 1.1. Estructura química de los monómeros sintetizados.

Las dos familias de monómeros ofrecen, de partida, un elevado interés desde el punto de vista de las posibilidades que brindan los grupos laterales en la captación y absorción selectiva de metales e iones, que dan pie a su posible empleo como membranas en transporte selectivo de cationes y gases, así como sensores en detección cuantitativa de iones.

En este trabajo se han obtenido seis monómeros diácido. En la Figura 1.1 se muestran sus estructuras químicas, junto con sus acrónimos. Los pasos de síntesis general seguidos para la preparación de los mismos se resumen a continuación:

- Esterificación del ácido 3,4-dihidroxibenzoico (catecol).
- Reacciones de eterificación de Williamson de mono o dicloroderivados con los grupos hidroxilo del 3,4-dihidroxibenzoato de etilo para dar lugar a benzoéteres corona o benzopodandos.
- Hidrólisis de los grupos ésteres.
- Preparación de los cloruros de ácido.
- Reacción de los cloruros de ácido con el ácido 5-aminoisoftálico para la obtención de los monómeros correspondientes.

1.2. Síntesis y caracterización de intermedios.

1.2.1. Experimental.

Penta(etilenglicol)

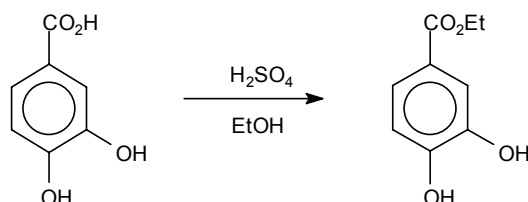
Se obtiene por destilación fraccionada a vacío (0,1 mmHg) de poli(etilenglicol) comercial (Fluka, 95%) de 400 g/mol de peso molecular promedio en número, en un intervalo de temperatura entre 120 y 138 °C.

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm), 3,71 (m, 2H); 3,57 (m, 4H); 3,53 (m, 12H); 3,46 (m, 4H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, CDCl₃): δ (ppm), 72,48; 70,29; 70,20; 69,95; 61,24.

EMBR (m/z, int. rel): 89 (50); 88 (12); 87 (17); 58 (10); 45 (100); 44 (11).

Síntesis de 3,4-dihidroxibenzoato de etilo.



En un matraz de 1L provisto de refrigerante de reflujo y agitación magnética, se disuelven 100 g (0,65 mol) de ácido 3,4-dihidroxibenzoico en 500 mL de etanol. Sobre esta disolución se añaden 35 mL (0,65 mol) de ácido sulfúrico concentrado, se eleva la temperatura hasta alcanzar el reflujo, y se mantiene la reacción en estas condiciones durante 24 horas.

Posteriormente se retira la calefacción, se deja evolucionar el sistema hasta temperatura ambiente, y se elimina el exceso de etanol a presión reducida hasta obtener una pasta que se precipita en agua, formándose un sólido blanco que se filtra y se seca a 50 °C. El producto se utiliza en los siguientes pasos de síntesis sin purificación previa.

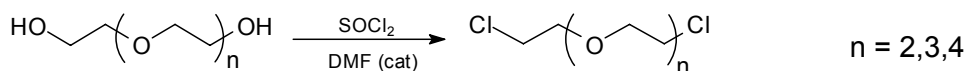
Rto: 99 %. *P.f.*: 129-131 °C.

RMN-¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 7,38 (s, 1H); 7,32 (d, 1H); 6,81 (d, 2H); 4,20 (q, 2H); 1,25 (t, 3H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 165,79; 150,48; 145,18; 121,91; 120,97; 116,40; 115,43; 60,16; 14,36.

EMBR (*m/z*, *int. rel*): 193 (11); 182 (*M*⁺; 28); 154 (13); 138 (9); 137 (100); 109 (12); 28 (10).

Procedimiento general de síntesis de dicloroderivados.



En un matraz de 1 L provisto de refrigerante de reflujo y agitación magnética se añade 1 mol del oligoetilenglicol correspondiente (Aldrich 95%), 250 mL de hexano y 4 gotas de DMF como catalizador. Se enfría la mezcla a 0 °C y se añaden sobre ella lentamente, mediante embudo de adición, 3 moles de cloruro de tionilo. Una vez terminada la adición, se aumenta la temperatura del sistema hasta alcanzar el reflujo. La calefacción se mantiene hasta que se obtiene una única fase. A continuación se destila a presión normal el disolvente y el exceso de cloruro de tionilo. El residuo se extrae con diclorometano y se lava repetidamente con una disolución acuosa de NaOH al 10%, hasta pH ligeramente básico. Se elimina el disolvente a vacío y el producto bruto se destila a presión reducida (0,1 mmHg).

1-Cloro-2-[2-(2-cloroetoxi)etoxi]etano (*n*=2).

Rto: 70 %. *Destilación*: 45-52 °C.

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm), 3,71 (m, 4H); 3,63 (m, 4H); 3,59 (m, 4H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, CDCl₃): δ (ppm), 71,32; 70,56; 42,77.

EMBR (*m/z*, *int. rel*): 109 (12); 107 (39); 106 (13); 93 (21); 89 (23); 75 (32); 73 (25); 65 (31); 63 (100).

1-Cloro-2-{2-[2-(2-cloroetoxi)etoxi]etoxi}etano (*n*=3).

Rto: 77 %. *Destilación*: 78-89 °C.

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm), 3,74 (m, 4H); 3,66 (m, 8H); 3,61 (m, 4H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, CDCl₃): δ (ppm), 7,41; 70,71; 42,84.

EMBR (*m/z*, *int. rel*): 109 (15); 107 (47); 106 (20); 65 (32); 63 (100); 45 (41); 27 (18); 43 (16).

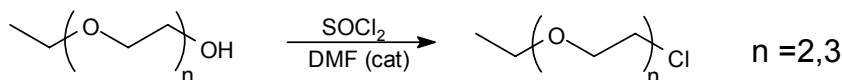
1-Cloro-2-(2-{2-[2-(2-cloroetoxi)etoxi]etoxi}etoxi)etano ($n=4$).

Rto: 90 %. Destilación: 85-100 °C.

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm), 3,72 (dt, 4H); 3,63 (m, 12H); 3,60 (dt, 4H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, CDCl₃): δ (ppm), 71,37; 70,68; 70,61; 42,79.

EMBR (m/z, int. rel): 179 (19); 122 (31); 121 (20); 120 (100); 118 (47); 116 (16); 100 (22).

Procedimiento general de síntesis de monocloro derivados.

Se sigue el mismo procedimiento que en las síntesis anteriores, empleando 1,0 mol del correspondiente oligoetilenglicol, 200 mL de hexano, 1,5 mol de SOCl₂ y 4 gotas de DMF como catalizador. El producto se destila a presión reducida (0,1 mmHg).

1-(2-Cloroetoxi)-2-etoxietano ($n=2$).

Rto: 53 %. Destilación: 25-35 °C.

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm), 3,72 (m, 2H); 3,59 (m, 6H); 3,50 (q, 2H); 1,17 (t, 3H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, CDCl₃): δ (ppm), 71,39; 70,74; 69,86; 66,68; 42,77; 15,22.

EMBR (m/z, int. rel): 44 (8); 32 (51); 28 (100).

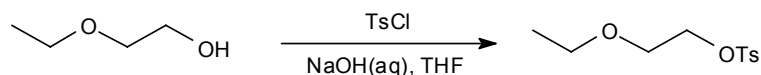
1-[2-(2-Cloroetoxi)etoxi]-2-etoxietano ($n=3$).

Rto: 72 %. Destilación: 84-86 °C.

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm), 3,72 (t, 2H); 3,61 (m, 10H); 3,48 (q, 2H); 1,17 (t, 3H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, CDCl₃): δ (ppm), 71,36; 70,75; 70,67; 70,82; 69,03; 66,65; 42,74; 15,18.

EMBR (m/z, int. rel): 107 (31); 103 (16); 73 (50); 72 (75); 65 (21); 63 (66); 59 (59); 45 (100); 43 (22); 31 (17); 29 (15).

Síntesis de p-toluensulfonato de 2-etoxietilo.

En un matraz de 500 mL provisto de agitación magnética, se añade una disolución de 25,6 g (0,64 mol) de NaOH en 100 mL de agua, se enfría el sistema a 0 °C y se adiciona una mezcla de 40 g (0,45 mol) de etilenglicol monoetiléter en THF/H₂O (150/40 mL). Seguidamente se añaden lentamente, mediante embudo de adición, 93,1 g (0,49 mol) de cloruro de tosilo. Tras 3 horas de agitación, manteniendo la temperatura a 0 °C, se vierte la disolución sobre un baño de hielo, se añaden 200 mL de tolueno y se deja evolucionar el sistema hasta

temperatura ambiente. Se decanta la fase orgánica y se seca con CaCl_2 . El disolvente se elimina en el rotavapor y el bruto se lava repetidamente con hexano hasta obtener el compuesto líquido incoloro.

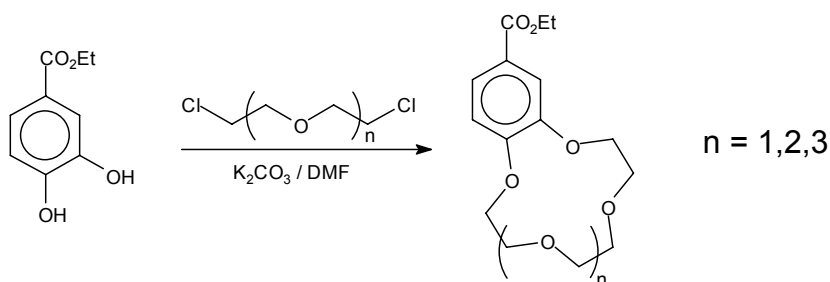
Rto: 85 %.

RMN- ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm), 7,74 (d, 2H); 7,28 (d, 2H); 4,09 (t, 2H); 3,54 (t, 2H); 3,38 (q, 2H); 2,38 (s, 3H); 1,07 (t, 3H).

RMN- ^{13}C (100,6 MHz, CDCl_3): δ (ppm), 144,84; 132,93; 129,82; 127,93; 69,41; 67,83; 66,68; 21,61; 14,98.

EMBR (m/z, int. rel): 173 (16); 172 (69); 155 (28); 92 (19); 91 (69); 89 (11); 72 (53); 65 (26); 59 (100); 31 (16).

Procedimiento general de síntesis de etoxicarbonilbenzo- $\underline{\text{X}}$ -coronas- $\underline{\text{Y}}$ ($\underline{\text{X}}, \underline{\text{Y}}$: 12,4; 15,5; 18,6).



En un matraz de 1 L provisto de refrigerante de reflujo, tubo de cloruro cálcico y agitación magnética, se añaden 500 mL de DMF y 0,23 mol de carbonato potásico. La mezcla se agita, se calienta a 150 °C y se añade gota a gota, mediante embudo de adición, una disolución de 0,11 mol de 3,4-dihidroxibenzoato de etilo, 0,11 mol del dicloro derivado correspondiente y 50 mL de DMF. Se mantiene la temperatura y la agitación durante durante 24 horas, destilando a continuación la DMF a presión reducida. El residuo negro se extrae con diclorometano y se lava dos veces con una disolución acuosa de NaOH al 10%. La fase orgánica se concentra a vacío y el bruto se extrae con varias fracciones de hexano a reflujo. Para los ésteres etoxicarbonil-benzo-15-corona-5 y etoxicarbonil-benzo-18-corona-6 ($n=2$ y 3) el producto se emplea en los siguientes pasos de síntesis sin purificación previa. El ester etoxicarbonil-benzo-12-corona-4 ($n=1$) se purifica por cromatografía en columna con acetato/hexano (1/1) como eluyente para separarlo del producto dímero que se obtiene como subproducto.

4-Etoxicarbonil-benzo-12-corona-4 (n=1).

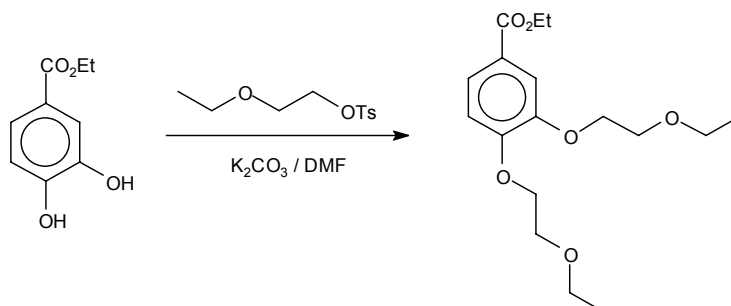
Rto: 49 %. P.f.: 100 - 103 °C.

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm), 7,71 (dd, 1H); 7,68 (d, 1H); 6,95 (d, 1H); 4,34 (q, 2H); 4,23 (m, 4H); 3,89 (m, 2H); 3,83 (m, 2H); 3,78 (s, 4H); 1,37 (t, 3H).**RMN-¹³C** (100,6 MHz, CDCl₃): δ (ppm), 166,18; 154,97; 149,85; 125,31; 120,16; 115,90; 72,70; 71,43; 70,96; 70,75; 69,82; 69,71; 60,90; 14,44.**EMBR** (m/z, int. rel): 320 (17); 319 (100); 307 (25); 297 (47); 296 (33); 155 (20); 154 (77).**4-Etoxicarbonil-benzo-15-corona-5 (n=2).**

Rto: 65 %. P.f.: 65-67 °C.

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm), 7,61 (dd, 1H); 7,49 (d, 1H); 6,80 (d, 1H); 4,29 (q, 2H); 4,13 (m, 4H); 3,87 (m, 4H); 3,71 (s, 4H); 1,33 (t, 3H).**RMN-¹³C** (100,6 MHz, CDCl₃): δ (ppm), 166,37; 153,05; 148,40; 123,86; 123,14; 114,46; 111,96; 71,09; 70,39; 70,28; 69,39; 69,25; 68,96; 68,54; 14,41.**EMBR** (m/z, int. rel): 341 (M⁺; 12); 340 (66); 295 (11); 208 (64); 193 (20); 186 (33); 165 (14); 164 (16); 163 (100).**4-Etoxicarbonil-benzo-18-corona-6 (n=3).**

Rto: 45 %. P. f.: 68-70 °C.

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm), 7,61 (dd, 1H); 7,51 (d, 1H); 6,82 (d, 1H); 4,28 (q, 2H); 4,16 (m, 4H); 3,90 (m, 4H); 3,73 (m, 4H); 3,68 (m, 4H); 3,64 (s, 4H); 1,33 (t, 3H).**RMN-¹³C** (100,6 MHz, CDCl₃): δ (ppm), 166,34; 152,90; 148,26; 123,80; 122,98; 114,47; 112,11; 70,95; 70,80; 70,69; 69,48; 69,37; 68,93; 68,87; 60,59; 14,26.**EMBR** (m/z, int. rel): 384 (M⁺; 42); 209 (13); 208 (99); 193 (24); 180 (39); 165 (16); 163 (100); 73 (17).**Síntesis de 3,4-bis-(2-etoxietoxi)benzoato de etilo.**

En un matraz de 500 mL provisto de refrigerante de reflujo, tubo de cloruro cálcico y agitación magnética, se añaden 34,0 g (0,25 mol) de K₂CO₃ y 200 mL de DMF, y se calienta hasta 150 °C. A continuación se añade una mezcla de 22,2 g (0,12 mol) de 3,4-dihidroxibenzoato de etilo y 60,0 g (0,25 mol) de p-toluenosulfonato de 2-etoxietilo. La reacción

se mantiene a 150 °C durante 24 horas. A continuación se destila la DMF a presión reducida y el residuo se extrae con diclorometano. La fase orgánica se lava dos veces con una disolución al 10 % de NaOH en agua, se seca con sulfato sódico anhidro, y finalmente el disolvente se elimina a vacío. El producto líquido residual que se obtiene se utiliza en los siguientes pasos de síntesis sin purificación previa.

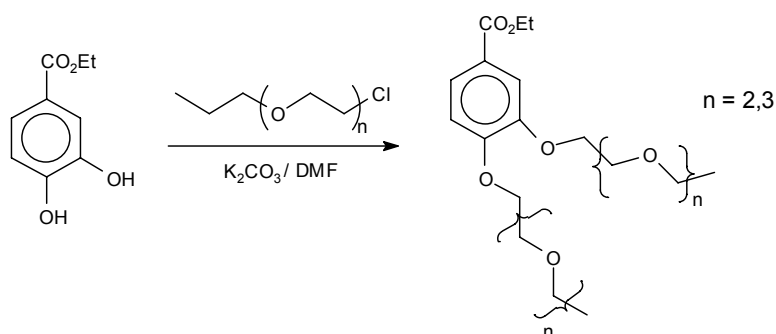
Rto: 88 %.

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm), 7,57 (dd, 1H); 7,50 (d, 1H); 6,81 (d, 1H); 4,23 (q, 2H); 4,10 (m, 4H); 3,72 (m, 4H); 3,51 (m, 4H); 1,27 (t, 3H); 1,13 (hex, 6H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, CDCl₃): δ (ppm), 166,12; 162,34; 152,82; 148,15; 123,78; 114,96; 112,50; 68,78; 68,72; 68,57; 68,47; 66,73; 66,66; 60,58; 15,04; 14,24.

EMBR (m/z, int. rel): 327 (M⁺; 8); 326 (42); 208 (7); 137 (9); 73 (100).

Síntesis de 3,4-bis-[2-(2-etoxietoxi)etoxi]benzoato de etilo y de 3,4- bis-{2-[2-(2-etoxietoxi)etoxi]etoxi}benzoato de etilo.



En un matraz de 500 mL provisto de refrigerante de reflujo, tubo de cloruro cálcico y agitación magnética, se añaden 34,0 g (0,25 mol) de K₂CO₃ y 200 mL de DMF, y se calienta hasta 150 °C. A continuación se añade una mezcla de 22,2 g (0,12 mol) de 3,4-dihidroxibenzoato de etilo y 0,25 moles del monocloro derivado correspondiente. La reacción se mantiene a 150 °C durante 24 horas. Seguidamente se destila la DMF a presión reducida y el residuo se extrae con diclorometano. La fase orgánica se lava varias veces con una disolución al 10 % de NaOH en agua, se seca con sulfato sódico anhidro, y finalmente el disolvente se elimina a vacío. El producto líquido residual obtenido se utiliza en los siguientes pasos de síntesis sin purificación adicional.

3,4-bis-[2-(2-etoxietoxi)etoxi]benzoato de etilo (n=2).

Rto: 95%.

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm), 7,63 (dd, 1H); 7,55 (d, 1H); 6,88 (d, 1H); 4,31 (q, 2H); 4,20 (m, 4H); 3,87 (m, 4H); 3,72 (m, 4H); 3,58 (m, 4H); 3,51 (m, 2H); 1,35 (t, 3H); 1,19 (t, 6H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, CDCl₃): δ (ppm), 166,37; 152,86; 148,25; 123,97; 123,37; 114,95; 112,63; 71,08; 71,02; 69,97; 69,69; 69,58; 68,87; 68,63; 66,74; 60,85; 15,24; 14,47.

EMBR (m/z, int. rel): 117 (62); 73 (80); 59 (10); 45 (100); 29 (9).

3,4- bis-{2-[2-(2-etoxietoxi)etoxi]etoxi}benzoato de etilo (n=3).

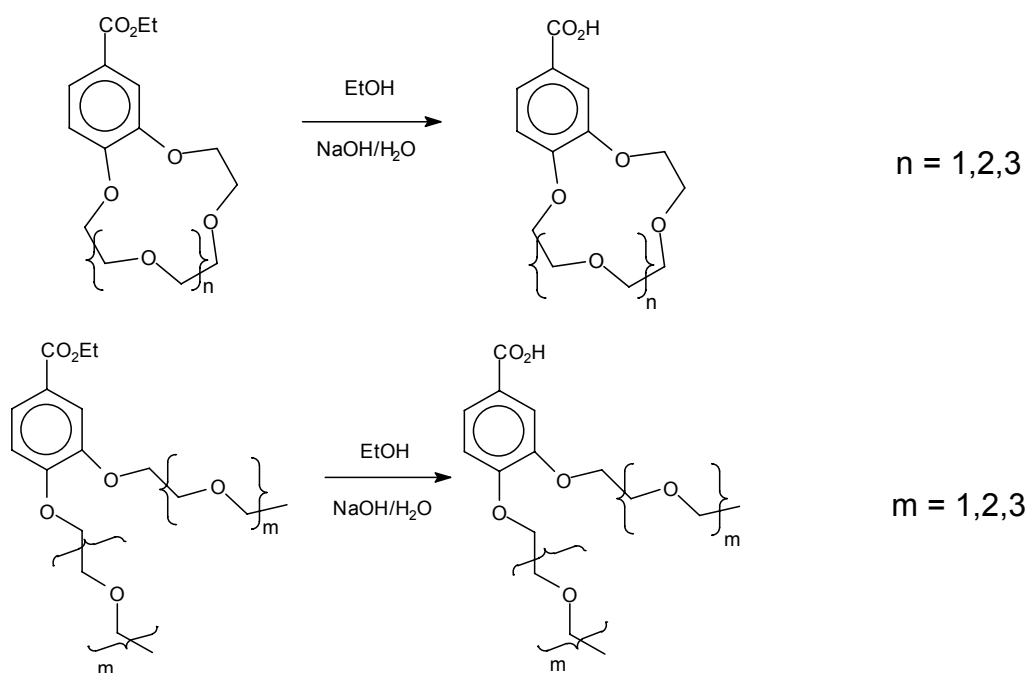
Rto: 95 %.

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm), 7,63 (dd, 1H); 7,54 (d, 1H); 6,88 (d, 1H); 4,31 (q, 2H); 4,19 (m, 4H); 3,86 (m, 4H); 3,72 (m, 4H); 3,63 (m, 8H); 3,56 (m, 4H); 3,49 (q, 4H); 1,35 (t, 2H); 1,17 (t, 6H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, CDCl₃): δ (ppm), 166,36; 152,87; 148,11; 123,95; 123,36; 114,98; 112,68; 70,99; 70,94; 70,74; 69,87; 69,67; 69,57; 68,85; 68,60; 66,68; 60,83; 15,23; 14,46.

EMBR (m/z, int. rel): 502 (M⁺; 19); 208 (18); 163 (11); 161 (26); 117 (48); 73 (100).

Procedimiento general de síntesis de 4-carboxi-benzo-X-coronas-Y (X,Y: 12,4; 15,5; 18,6) y de ácidos 3,4-bis-(Z)-benzoico {Z ≡ 2-etoxietoxi-; 2-(2-etoxietoxi)etoxi-; 2-[2-(2-etoxietoxi)etoxi]etoxi-}.



En un matraz de 250 mL provisto de refrigerante de reflujo y agitación magnética, se disuelven 0,05 moles del éster correspondiente en 100 mL de etanol. A continuación se añaden 100 mL de una disolución acuosa de NaOH al 25%. Se eleva la temperatura hasta alcanzar el reflujo, y se mantiene éste durante 6 horas. Seguidamente se elimina el disolvente a vacío, se añade agua y se neutraliza con HCl. El residuo resultante se extrae con diclorometano y la fase orgánica se concentra en el rotavapor, obteniéndose un sólido blanco que se utiliza en los siguientes pasos de síntesis sin purificación previa.

4-carboxi-benzo-12-corona-4 (n=1).

Rto: 83%. P.f.: 154-156 °C.

RMN-¹H (400 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm), 7,59 (dd, 1H); 7,55 (d, 1H); 7,09 (d, 1H); 4,14 (m, 4H); 3,72 (m, 4H); 3,66 (m, 4H); 3,59 (s, 4H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm), 166,92; 154,59; 149,54; 124,80; 124,29; 119,61; 116,21; 72,28; 70,44; 70,03; 68,90; 68,66.

EMBR (m/z, int. rel): 268 (M⁺; 42); 181 (10); 180 (100); 165 (50); 124 (14); 96 (12).

4-carboxi-benzo-15-corona-5 (n=2).

Rto: 87 %. P.f.: 171-173°C.

RMN-¹H (400 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm), 7,56 (dd, 1H); 7,43 (d, 1H); 6,99 (dd, 1H); 4,07 (m, 4H); 3,75 (m, 4H), 3,60 (s, 8H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm), 167,23; 152,53; 148,01; 123,57; 123,17; 113,83; 112,26; 70,65; 69,78; 69,67; 68,83; 68,66; 68,54; 68,31.

EMBR (m/z, int. rel): 312 (M⁺; 34); 181 (12); 180 (100); 165 (46); 124 (11).

4-carboxi-benzo-18-corona-6 (n=3).

Rto: 86 %. P.f.: 110-112 °C.

RMN-¹H (400 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm), 7,62 (dd, 1H); 7,48 (d, 1H); 6,79 (d, 1H); 4,13 (m, 4H); 3,87 (m, 4H); 3,71 (m, 4H); 3,65 (m, 4H); 3,63 (s, 4H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm), 170,29; 152,68; 147,49; 123,90; 121,36; 113,74; 111,19; 70,01-69,86 (m); 68,68; 68,56; 68,21; 68,05.

Ácido 3,4-bis-(2-etoxietoxi)benzoico (m = 1).

Rto: 75 %. P. f.: 100-102 °C.

RMN-¹H (400 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm), 7,67 (dd, 1H); 7,58 (d, 1H); 6,87 (d, 1H); 4,17 (m, 4H); 3,79 (m, 4H); 3,58 (dq, 4H); 1,18 (hex, 6H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm), 170,85; 152,95; 147,63; 124,18; 121,45; 114,59; 111,84; 68,16; 68,00; 67,92; 66,24; 14,52.

EMBR (m/z, int. rel): 298 (M⁺; 42); 240 (11); 180 (12); 168 (8); 73 (100).

Ácido 3,4-bis-(2-(2-etoxietoxi)etoxi)benzoico (m = 2).

Rto: 98 %. P.f.: 63-65 °C.

RMN-¹H (400 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm), 7,54 (dd, 1H); 7,47 (d, 1H); 7,06 (d, 1H); 4,14 (dt, 4H); 3,76 (q, 4H); 3,60 (m, 4H); 3,48 (m, 4H); 3,42 (dq, 4H); 3,32 (s, 1H); 1,09 (t, 6H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm), 166,72; 152,22; 147,65; 123,47; 123,32; 113,92; 112,69; 70,07; 70,05; 69,27; 69,25; 68,91; 68,78; 68,36; 68,21; 65,55; 15,10.

Ácido 3,4-bis-(2-[2-(2-etoxietoxi)etoxi]etoxi)benzoico ($m = 3$).

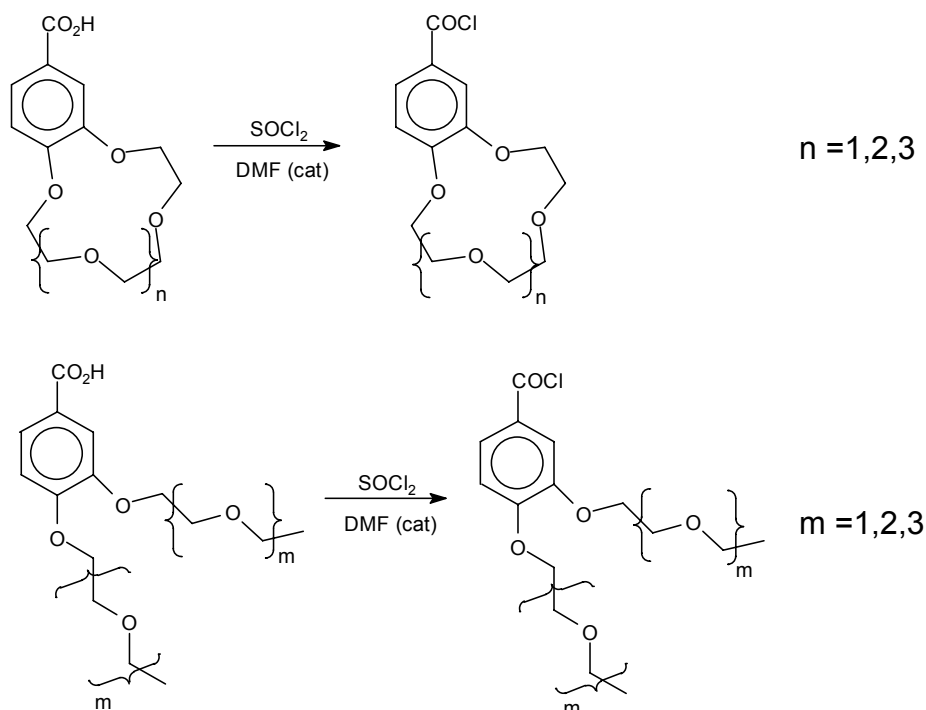
Rto: 85 %.

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm), 7,63 (dd, 1H); 7,54 (d, 1H); 6,86 (d, 1H); 4,17 (m, 4H); 3,85 (m, 4H); 3,71 (m, 4H); 3,62 (m, 8H); 3,55 (m, 4H); 3,48 (q, 4H); 1,16 (t, 6H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, CDCl₃): δ (ppm), 170,17; 153,09; 148,05; 124,59; 122,57; 114,87; 112,33; 70,82; 70,78; 70,58; 69,73; 69,55; 69,40; 68,61; 68,39; 66,64; 15,09.

EMBR (m/z , int. rel): 474 (M⁺; 18); 180 (34); 161 (31); 117 (55); 73 (100); 59 (19).

Procedimiento general de síntesis de 4-clorocarbonil-benzo-X-coronas-Y (X,Y: 12,4; 15,5; 18,6) y de cloruros 3,4-bis-(Z)-benzoílo {Z ≡ 2-etoxietoxi-; 2-(2-etoxietoxi)etoxi-; 2-[2-(2-etoxietoxi)etoxi]etoxi-}.



En un matraz de 100 mL provisto de refrigerante de reflujo, tubo de cloruro cálcico y agitación magnética, se añaden 37 mmol del ácido correspondiente, 190 mmol de SOCl_2 y 3 gotas de DMF como catalizador. Se eleva la temperatura hasta alcanzar el reflujo y una vez disuelto el sólido se mantiene la reacción durante 4 horas. Transcurrido el tiempo, se enfría la mezcla a temperatura ambiente, se elimina el exceso de SOCl_2 por destilación a vacío y el residuo se emplea en los siguientes pasos de síntesis sin purificación previa.

4-clorocarbonil-benzo-12-corona-4 ($n=1$).

Rto: 67%. P.f.: 90-92°C.

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm), 7,85 (dd, 1H); 7,73 (d, 1H); 6,98 (d, 1H); 4,24 (m, 4H); 3,92 (m, 2H); 3,82 (m, 2H); 3,77 (s, 4H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, CDCl₃): δ (ppm), 157,64; 150,08; 128,63; 122,34; 115,32; 73,53; 71,64; 70,96; 70,51; 69,85; 69,59.

EMBR (m/z, int. rel): 286 (M⁺; 17); 251 (25); 180 (12); 164 (14); 163 (100).

4-clorocarbonil-benzo-15-corona-5 (n=2).

Rto: 98 %.

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm), 7,80 (dd, 1H); 7,52 (d, 1H); 6,88 (d, 1H); 4,19 (m, 4H); 3,92 (m, 4H); 3,76 (s, 4H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, CDCl₃): δ (ppm), 167,35; 155,51; 148,90; 127,60; 125,57; 115,27; 111,85; 71,26; 70,40; 70,27; 69,27; 69,13; 68,75.

4-clorocarbonil-benzo-18-corona-6 (n=3).

Rto: 98 %.

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm), 7,74 (dd, 1H); 7,48 (d, 1H); 6,86 (d, 1H); 4,17 (dt, 4H); 3,90 (q, 4H); 3,71 (m, 4H); 3,67 (m, 4H); 3,64 (s, 4H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, CDCl₃): δ (ppm), 167,12; 155,23; 148,51; 127,34; 125,29; 115,07; 111,85; 70,07; 70,75; 70,66; 70,55; 69,27; 69,17; 69,09; 68,99.

Cloruro de 3,4-bis-(2-etoxietoxi)benzoílo (m=1).

Rto: 98 %.

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm), 7,75 (dd, 1H); 7,57 (d, 1H); 6,92 (d, 1H); 4,19 (dt, 4H); 3,80 (m, 4H); 3,58 (q, 4H); 1,19 (hex, 6H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, CDCl₃): δ (ppm), 167,17; 155,39; 148,62; 127,38; 125,49; 116,01; 112,36; 69,15; 68,82; 68,56; 67,02; 66,93; 15,21.

Cloruro 3,4-bis-[2-(2-etoxietoxi)etoxi]benzoílo (m=2).

Rto: 99%.

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm), 7,43 (d, 1H); 7,24 (s, 1H); 6,66 (d, 1H); 3,92 (d, 4H); 3,59 (s, 4H); 3,43 (s, 4H); 3,24 (s, 4H); 3,21 (m, 4H); 0,91 (m, 6H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, CDCl₃): δ (ppm), 165,94; 154,67; 147,83; 126,57; 124,43; 114,99; 111,65; 70,31; 70,26; 69,23; 69,21; 68,87; 68,62; 68,43; 68,18; 65,80; 14,53.

Cloruro de 3,4-bis-{2-[2-(2-etoxietoxi)etoxi]etoxi}benzoílo (m=3).

Rto: 90%.

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm), 7,67 (dd, 1H); 7,48 (d, 1H); 6,86 (d, 1H); 4,13 (dt, 4H); 3,79 (m, 4H); 3,64 (m, 4H); 3,55 (m, 8H); 3,47 (m, 4H); 3,41 (q, 4H); 1,08 (t, 6H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, CDCl₃): δ (ppm), 166,85; 155,11; 148,33; 127,15; 125,18; 115,71; 112,22; 70,75; 70,47; 69,59; 69,37; 69,15; 68,89; 68,60; 66,38; 14,99.

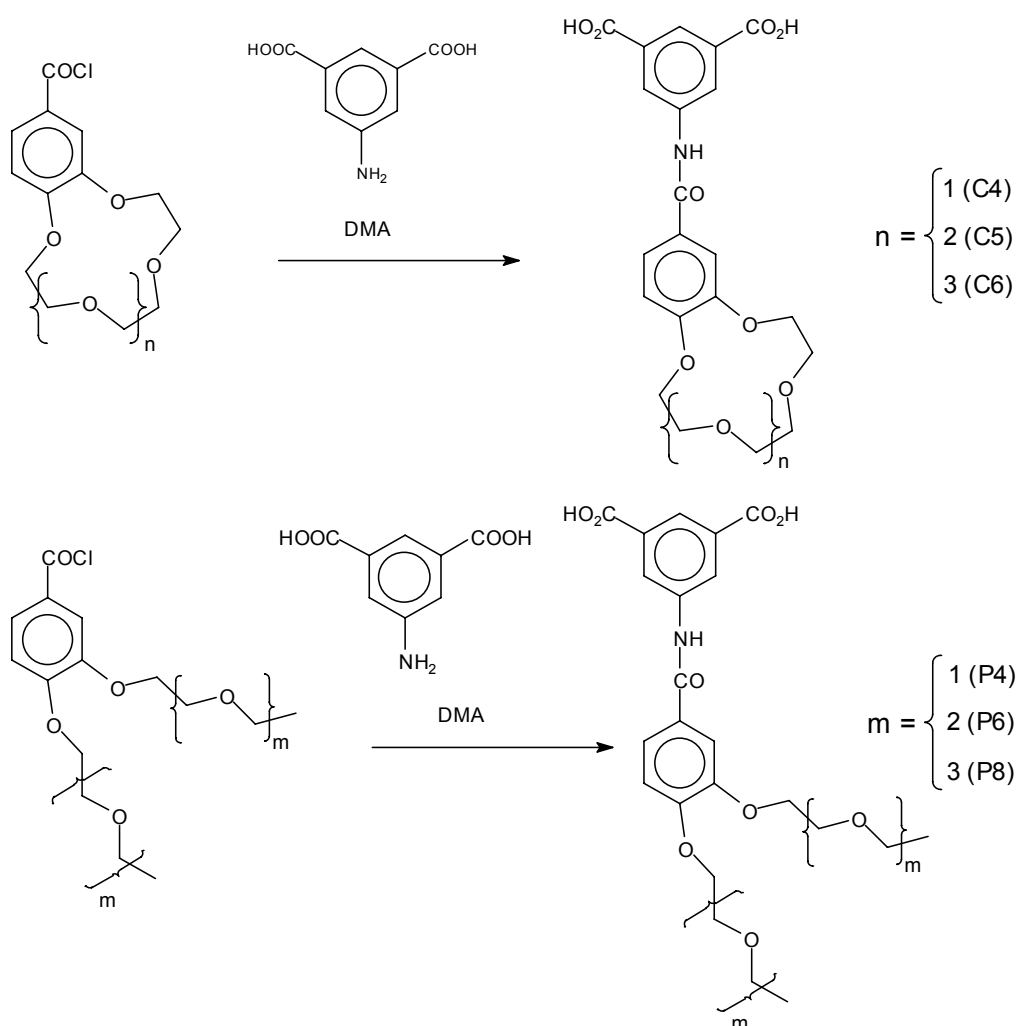
1.2.2. Caracterización.

Los productos intermedios sintetizados se han caracterizado mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear ^1H y ^{13}C (RMN ^1H y ^{13}C) y espectrometría de masas (EM).

Los espectros de RMN ^1H y ^{13}C se han registrado en un equipo Varian Inova 400, operando a 399,92 y 100,57 MHz respectivamente, con cloroformo deuterado (CDCl_3), o dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d_6) como disolvente, y tetrametilsilano (TMS) como referencia interna. 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 confirman la estructura química propuesta de todos los intermedios así como su alto grado de pureza.

1.3. Síntesis y caracterización de monómeros.

1.3.1. Experimental. Síntesis general de monómeros diácido.



En un matraz de 100 mL provisto de refrigerante de reflujo y agitación magnética, se añaden 25 mmol del cloruro de ácido correspondiente, y una disolución de 25 mmol de ácido 5-aminoisoftálico en 35 mL de N,N-dimetilacetamida (DMA). La mezcla se agita 30 minutos a temperatura ambiente y a continuación se calienta a 60 °C durante 3 horas. El producto se precipita en 600 mL de agua destilada, formándose un sólido blanco que se purifica mediante redisoluciones en DMA y reprecipitaciones sucesivas en agua destilada. Se filtra y se seca a vacío a 80 °C.

3-[[[(3,5-dicarboxifenil)amino]carbonil]benzo-12-corona-4 (C4).

Rto: 86%. P.f.: > 300 °C.

Análisis elemental para: C₂₁H₂₁NO₉

Calculado: C: 58,46 %; H: 4,87 %; N: 3,24 %.

Encontrado: C: 58,47 %; H: 4,91 %; N: 3,25 %.

RMN-¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 10,41 (s, 1H); 8,67 (s, 2H); 8,22 (s, 1H); 7,70 (t, 2H); 7,15 (d, 1H); 4,18 (m, 4H); 3,71 (m, 4H); 3,59 (m, 4H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 166,71; 165,06; 153,82; 149,56; 140,09; 131,72; 127,70; 124,81; 123,12; 118,38; 116,40; 72,23; 70,56; 70,43; 70,03; 69,00; 68,72.

EMBR (m/z, int. rel): 431 (M⁺; 20); 252 (13); 251 (100); 163 (61); 79 (21); 78 (14); 63 (21).

3-[[[(3,5-dicarboxifenil)amino]carbonil]benzo-15-corona-5 (C5).

Rto: 80 %. P.f.: 181-184 °C.

Análisis elemental para: C₂₃H₂₅NO₁₀

Calculado: C: 58,05 %; H: 5,26 %; N: 2,94 %.

Encontrado: C: 58,10 %; H: 5,30 %; N: 2,95 %.

RMN-¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 10,39 (s, 1H); 8,66 (d, 2H); 8,20 (t, 1H); 7,66 (dd, 1H); 7,59 (d, 1H); 7,07 (d, 1H); 4,13 (m, 4H); 3,79 (m, 4H); 3,61 (s, 4H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 166,71; 165,22; 154,83; 152,01; 148,03; 140,10; 131,73; 126,47; 124,80; 121,75; 112,99; 112,34; 70,59; 69,82; 69,69; 68,86; 68,78; 68,66; 68,4.

EMBR (m/z, int. rel): 307 (24); 289 (11); 163 (9); 154 (100); 155 (27).

3-[[[(3,5-dicarboxifenil)amino]carbonil]benzo-18-corona-6 (C6).

Rto: 72%. P.f.: > 300 °C.

Análisis elemental para: C₂₅H₂₉NO₁₁

Calculado: C: 57,80 %; H: 5,58 %; N: 2,69 %.

Encontrado: C: 57,80 %; H: 5,63 %; N: 2,70 %.

RMN-¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 10,41 (s, 1H); 8,67 (s, 2H); 8,21 (s, 1H); 7,64 (dd, 1H); 7,58 (d, 1H); 7,08 (d, 1H); 4,17 (m, 4H); 3,76 (m, 4H); 3,58 (m, 4H); 3,52 (m, 8H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 166,77; 165,32; 151,40; 147,70; 140,15; 131,76; 126,31; 124,93; 121,57; 112,03; 111,95; 70,04; 69,92; 69,84; 68,73; 68,60; 68,27.

EMBR (*m/z*, *int. rel*): 519 (M^+ ; 12); 431 (16); 339 (41); 252 (14); 251 (91); 181 (19); 180 (83); 165 (41); 164 (15); 163 (100); 137 (16); 135 (13); 79 (20).

4-[[3,5-dicarboxifenil)amino]carbonil]-1,2-bis-(2-etoxietoxi)benceno (P4).

Rto: 90%. *P.f.*: 235-237 °C.

Análisis elemental para: $C_{23}H_{27}NO_9$

Calculado: C: 59,87 %; H: 5,85 %; N: 3,03 %.

Encontrado: C: 59,86 %; H: 5,90 %; N: 3,04 %.

RMN-¹H (400 MHz, $DMSO-d_6$): δ (ppm), 10,40 (s, 1H); 8,67 (s, 2H); 8,22 (s, 1H); 7,65 (t, 2H); 7,11 (d, 1H); 4,17 (m, 4H); 3,71 (m, 4H); 3,51 (hex, 4H); 1,11 (hex, 6H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, $DMSO-d_6$): δ (ppm), 166,72; 165,18; 151,64; 147,78; 140,12; 131,71; 126,55; 124,86; 121,84; 113,24; 112,73; 68,56; 68,45; 68,33; 65,92; 15,21.

EMBR (*m/z*, *int. rel*): 462 (M^+ ; 27); 307 (24); 289 (12); 281 (13); 155 (26); 154 (100).

4-[[3,5-dicarboxifenil)amino]carbonil]-1,2-bis-[2-(2-etoxietoxi)etoxi]benceno (P6).

Rto: 72,4%. *P.f.*: 160-162 °C.

Análisis elemental para: $C_{27}H_{35}NO_{11}$

Calculado: C: 59,01 %; H: 6,37 %; N: 2,54 %.

Encontrado: C: 59,07 %; H: 6,43 %; N: 2,55 %.

RMN-¹H (400 MHz, $DMSO-d_6$): δ (ppm), 13,29 (s, 1H); 10,40 (s, 1H); 8,68 (s, 2H); 8,23 (s, 1H); 7,64 (t, 2H); 7,12 (d, 1H); 4,19 (m, 4H); 3,77 (m, 4H); 3,60 (m, 4H); 3,47 (m, 4H); 3,40 (q, 4H); 1,07 (h, 6H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, $DMSO-d_6$): δ (ppm), 166,72; 165,16; 151,62; 147,78; 140,14; 131,71; 126,60; 124,87; 121,79; 113,30; 112,79; 70,21; 69,41; 69,08; 68,57; 68,35; 65,70; 15,22.

EMBR (*m/z*, *int. rel*): 573 (16); 572 (51); 550 (M^+ ; 28); 549 (13); 369 (19); 307 (18); 155 (26); 154 (100).

4-[[3,5-dicarboxifenil)amino]carbonil]-1,2-bis-{2-[2-(2-etoxietoxi)etoxi]etoxi}benceno(P8).

Rto: 60%.

Análisis elemental para: $C_{31}H_{43}NO_{13}$

Calculado: C: 58,40 %; H: 6,75 %; N: 2,19 %.

Encontrado: C: 58,39 %; H: 6,80 %; N: 2,20 %.

RMN-¹H (400 MHz, $DMSO-d_6$): δ (ppm), 10,40 (s, 1H); 8,66 (s, 2H); 8,20 (s, 1H); 7,65 (t, 2H); 7,13 (d, 1H); 4,19 (m, 4H); 3,79 (m, 4H); 3,62 (m, 4H); 3,44 (m, 16H); 1,07 (hex, 6H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, $DMSO-d_6$): δ (ppm), 166,62; 165,10; 151,55; 147,71; 140,04; 131,64; 126,52; 113,28; 112,79; 70,08; 69,90; 69,27; 68,99; 68,88; 68,49; 68,28; 65,59; 15,15.

EMBR (*m/z*, *int. rel*): 661 (19); 660 (54); 638 (M^+ ; 16); 307 (17); 176 (15); 163 (12); 155 (26); 154 (100).

1.3.2. Caracterización.

Los monómeros sintetizados se han caracterizado mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear ^1H y ^{13}C (RMN ^1H y ^{13}C), espectrometría de masas (EM), y análisis elemental.

Los espectros de RMN ^1H y ^{13}C se han llevado a cabo en un equipo Varian Innova 400, operando a 399,92 y 100,57 MHz, respectivamente, con dimetilsulfóxido (DMSO- d_6) como disolvente y tetrametilsilano (TMS) como patrón interno. Los análisis elementales se han realizado en un analizador LECO CHNS 932 efectuándose un calentamiento a 900 °C durante un minuto. 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 confirman la estructura química propuesta de todos los monómeros, así como su alto grado de pureza.

Como ejemplo ilustrativo, en las Figuras 1.2 y 1.3 se muestran las estructuras y asignaciones de señales de RMN ^1H y ^{13}C , así como las espectrometrías de masas, de los monómeros C6 y P8, representativos de las familias con subunidades benzoéteres corona y benzopodandos, respectivamente.

1.4. Resultados y discusión.

Se han sintetizado seis nuevos monómeros con buenos rendimientos. Tres de ellos introducen en su estructura subunidades de éteres corona de doce, quince y dieciocho eslabones, capaces de *alojar* cationes en la cavidad del coronando a través de interacciones ión-dipolo. Además, se han preparado tres monómeros con dos subunidades idénticas de oligo(óxidos de etileno) monoetil éter, que se denominan podandos, y que hemos considerado como *homólogos* de cadena abierta de los éteres corona alicíclicos. Los dos grupos de monómeros permiten estudios comparativos inter e intragrupo, lo que ofrecerá información fundamental de cara a relacionar las propiedades con las estructuras de los materiales que de ellos se deriven.

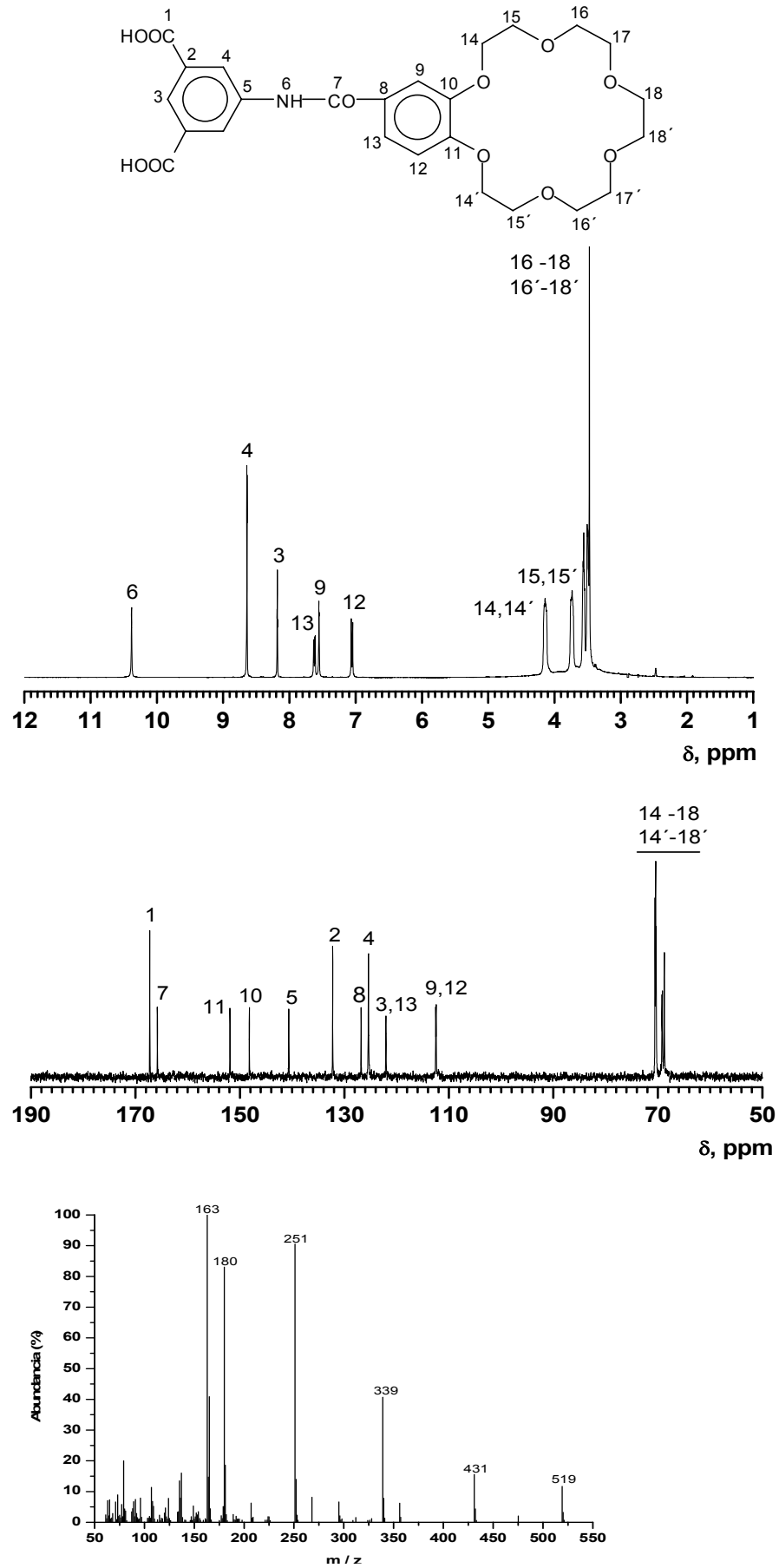


Figura 1.2. Espectros de RMN ¹H, RMN ¹³C y EM del monómero C6.

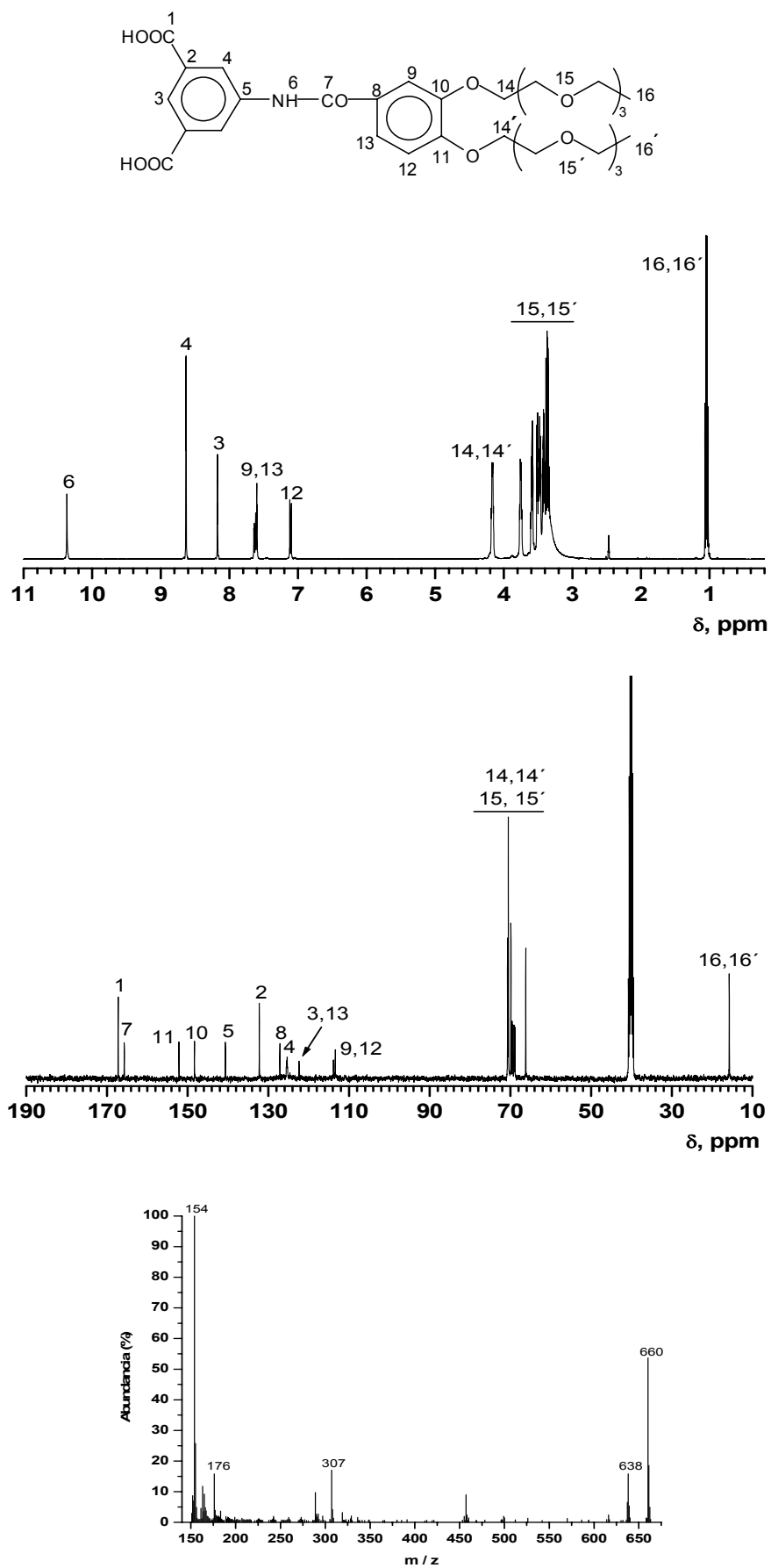


Figura 1.3. Espectros de RMN ¹H, RMN ¹³C y EM del monómero P8.

Las rutas sintéticas descritas se han seleccionado a partir de diferentes pruebas de síntesis y han permitido obtener los monómeros deseados en las mejores condiciones posibles, que se han valorado en función de dos aspectos:

- *Obtención del monómero con elevada pureza.* el método elegido debe permitir purificar el monómero por reprecipitación, recristalización o sublimación hasta alcanzar el grado de pureza necesario para la polimerización.
- *Escalado sencillo* que posibilite la obtención de las cantidades de monómero necesarias para la síntesis de todos los polímeros. Esto significa pasar de las pruebas iniciales a pequeña escala a reacciones con cantidades de partida al menos un orden de magnitud superior, y encontrar las proporciones y condiciones óptimas de cada reacción.

A continuación se resumen los aspectos más importantes encontrados a lo largo del desarrollo de las síntesis de todos los monómeros:

- *Esterificación de ácido 3,4 dihidroxibenzoico (catecol):* el grupo ácido del catecol es más sensible a la desprotonación con una base que los grupos hidroxilo, por lo que es necesaria la protección del grupo carboxilo para que no interfiera en la eterificación de Williamson entre los dos grupos hidroxilo aromáticos y los cloruros de alquilo correspondientes.
- *Obtención de dicloro y monoclora derivados:* la síntesis de todos ellos se ha llevado a cabo por medio de una reacción en la interfase entre el disolvente y los reactivos, ya que los glicoles (polares) empleados no son solubles en hexano (apolar). Por este motivo es necesaria una agitación muy buena y la presencia de un catalizador, la DMF, que forma un complejo activado con el cloruro de tionilo. Todos los cloruros se obtienen con rendimientos prácticamente cuantitativos, excepto el 1-cloro-2-etoxietano, que tiene un punto de ebullición muy próximo al del disolvente, por lo que al eliminar éste se pierde también la mayor parte del producto de interés. Para evitar este problema se sintetizó y empleó el *p*-toluensulfonato de 2-etoxietilo mediante un procedimiento similar al empleado con los cloroderivados.
- *Obtención de 4-etoxicarbonilbenzoéteres corona y de 4-etoxicarbonil-benzopodandos:* la síntesis de los 4-etoxicarbonilbenzopodandos, que presentan dos cadenas acíclicas de oligo(óxidos de etileno) monoetil éter, se llevó a cabo con rendimientos casi cuantitativos. La formación de 4-etoxicarbonilbenzoéteres corona, sin embargo, es un tipo de macrociclación que va siempre acompañado de procesos laterales de

policondensación que disminuyen considerablemente el rendimiento de la reacción. Para evitar este hecho, se mantuvo en todos los casos una baja concentración de reactivos⁷⁴ que en principio debe favorecer los procesos de ciclación intramolecular frente a las reacciones intermoleculares. Además, siguiendo estudios de otros autores, se emplearon diversos cationes que deberían favorecer las macrociclaciones a través de efectos *plantilla*,⁷⁵ pero que en nuestro sistema no provocaron mejoras evidentes.

La síntesis de 4-etoxicarbonilbenzo-12-corona-4 merece especial atención por dos hechos relacionados que no se observan en la preparación de 4-etoxicarbonilbenzo-15-corona-5 y de 4-etoxicarbonilbenzo-18-corona-6, como son la obtención de rendimientos excepcionalmente bajos y la formación de un diéster como subproducto secundario. En la Figura 1.4 se muestran los espectros de RMN ¹H de los dos productos de la reacción, junto con sus espectrometros de masas. Dada la similitud de los espectros de RMN ¹H de ambos compuestos se tuvo que recurrir a la espectrometría de masas para poder identificar inequívocamente la estructura del diéster, que es el dímero resultante de la reacción intermolecular de dos equivalentes de 1-cloro-2-[2-(2-cloroetoxi)etoxi]etano con dos de 3,4-dihidroxibenzoato de etilo.

La formación del diéster se debe, probablemente, a la rigidez que imparte el anillo aromático, puesto que una vez que reacciona un extremo del 1-cloro-2-[2-(2-cloroetoxi)etoxi]etano con el fenóxido, la probabilidad termodinámica de ciclación intramolecular es baja en comparación con la reacción intermolecular debido a que la flexibilidad conformacional de secuencias trioxietilénicas no parece ser suficiente para favorecer la formación de la corona de 12 eslabones. Por lo visto, el paso a secuencias tetra y pentaóxietilénicas soslaya este problema y no se observa la formación de subproductos diésteres. Con objeto de favorecer la ciclación intramolecular se realizaron experimentos en los que se añadieron al medio de reacción *plantillas*⁷⁵⁻⁷⁷ como LiCl y LiBr, ya que el ión litio es el catión que mejor se adapta a la cavidad de la corona del macrociclo 12-corona-4, pero no se observó aumento cuantitativo del rendimiento de la reacción. No obstante, cabe señalar que se ha mejorado mucho este rendimiento frente al obtenido hasta ahora por otros autores para productos análogos,^{78,79} ya que se ha pasado aproximadamente del 20% descrito

⁷⁴ Knops, P.; Sendhoff, N.; Mekelburger, H. B.; Vögtle, F. *Top Curr Chem* 1992, **3**, 161.

⁷⁵ Laidler, D. A.; Stoddart, J. F. *The Chemistry of Ethers, Crown Ethers, Hydroxyl Groups and Their Sulphur Analogues*; Patai, S. Ed.; Wiley: Chichester, 1980, 1-58.

⁷⁶ Reinhoudt, D. N.; Gray, R. T.; Smit, C. J.; Veenstra, I. *Tetrahedron* 1976, **32**, 1161.

⁷⁷ Mandolini, L.; Masci, B. *J Amer Chem Soc Chem Commun* 1975, 427.

⁷⁸ Bogaschenco, T.; Basok, S.; Kulygina, C.; Lyapunov, A.; Lukyanenko, N. *Synthesis* 2002, **15**, 2266.

en la bibliografía a un 50 %, incremento que se asocia al empleo de alta dilución inicial y a la adición lenta de los reactivos a la masa de reacción, que provoca una concentración permanente de reactivos muy baja.

	Punto de fusión	Peso molecular	Relación molar obtenida en la síntesis	Rendimiento
Monómero	101±1 ° C	296	6	50 %
Dímero	74±1 ° C	592	1	

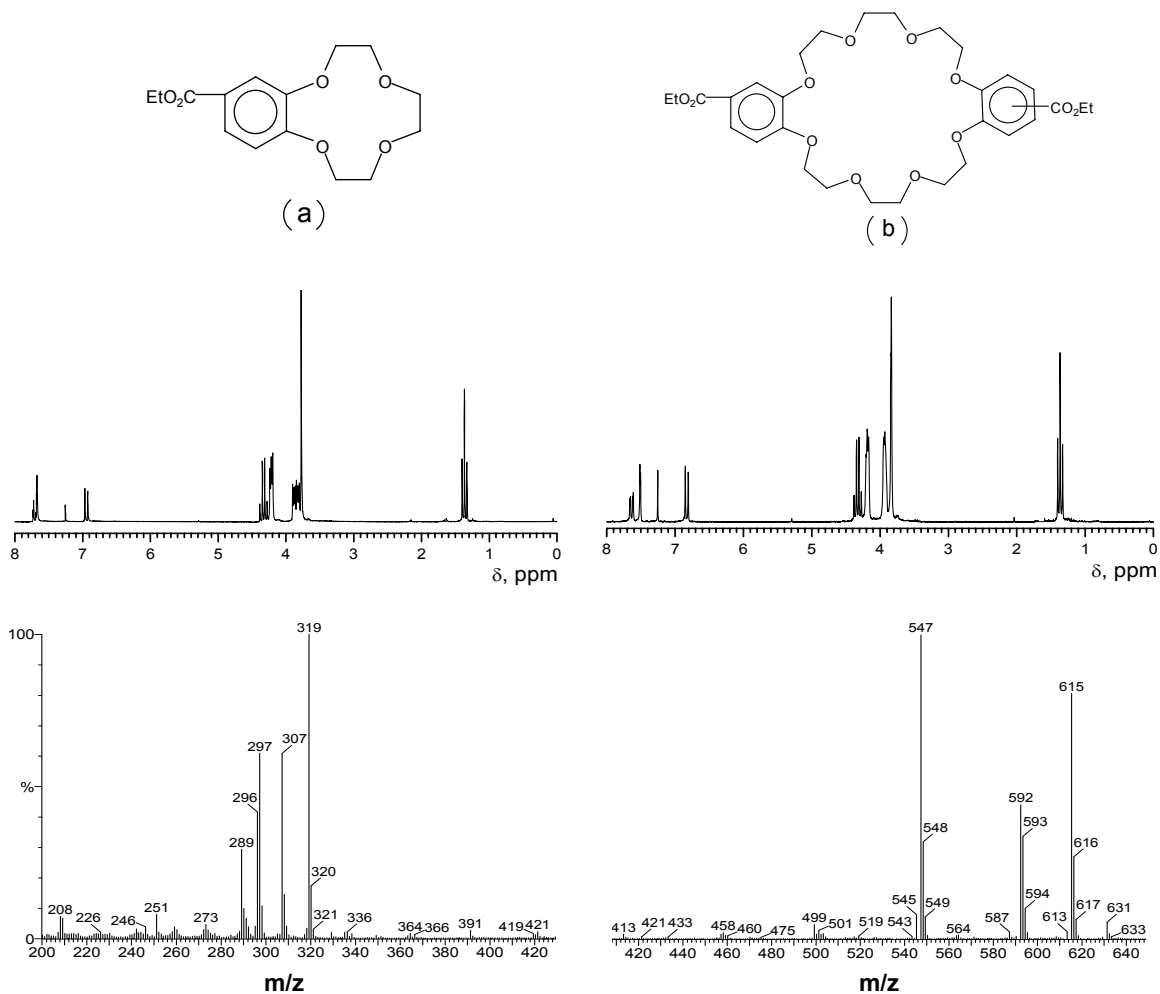


Figura 1.4. Espectros de RMN ^1H y EM del 4-etoxicarbonilbenzo-12-corona-4 (a) y del diéster correspondiente (b). En la Tabla se muestran los puntos de fusión, los rendimientos y la relación molar de los productos obtenidos en la síntesis.

- **Formación de ácidos:** la desprotección de los ácidos se lleva a cabo en medio básico y se obtienen rendimientos cuantitativos.

⁷⁹ Gokel, G. W.; Korzeniowski, S. H. *Macrocyclic Polyether Synthesis*; Springer: Berlín, 1982.

- *Obtención de cloruros de ácido:* la cloración se lleva a cabo con SOCl_2 como reactivo y disolvente y DMF como catalizador. Se elimina minuciosamente el SOCl_2 sobrante para que no se produzcan reacciones secundarias. El producto formado es muy reactivo y se degrada con la luz y con el aire, por lo que se emplea de inmediato para la síntesis del monómero correspondiente.
- *Formación de monómeros:* es la etapa de formación de la amida por reacción del cloruro de ácido con el grupo amino del ácido 5-aminoisoftálico. Se produce fácilmente debido, por un lado, al carácter electrófilo del carbono carbonílico favorecido por el efecto electro-aceptor del átomo de cloro y, por otro, al carácter nucleófilo del grupo amino. No se producen reacciones secundarias apreciables, por lo que con sucesivas reprecipitaciones se consiguen los monómeros con pureza suficiente para los procesos de polimerización.

2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS

2.1. Introducción.

Como se ha comentado en la Introducción General, las poliamidas ocupan un lugar especialmente importante entre los polímeros de condensación. Generalmente se sintetizan a partir de monómeros difuncionales: diaminas y diácidos o derivados activos de éstos.⁸⁰⁻⁸³

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^{84,85} 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 %.

⁸⁰ Sokolov, L. V. *Synthesis of Polymers by Polycondensation*; Wiener Bendery: Jerusalén, 1966.

⁸¹ Sekiguchi, H.; Countin, B. *Polyamides en Handbook of Polymer Synthesis*; Kricheldorf, H. R. Ed.; Dekker: Nueva York, 1992.

⁸² Stevens, M. P. *Polymer Chemistry An Introduction*; Oxford University Press: Nueva York, 1999.

⁸³ Hill, H. W.; Kwolek, S. L.; Sweeny, W.; Pat. U. S. 3094511; 1963.

⁸⁴ Lenz, R. W. *Organic Chemistry of Synthetic High Polymers*; John Wiley and Cons: Nueva York, 1967.

⁸⁵ Hiemenz, P. C. *Polymer Chemistry. The Basic Concepts*; M. Dekker: Nueva York, 1984.

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:

- *Polimerización en fundido*:⁸⁶ 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*:^{21,87,88} 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*:^{21,89} 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.⁹⁰⁻⁹² 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

⁸⁶ Jones, D. C.; White, T. R. *Step-Growth Polymerizations, Kinetics and Mechanisms of Polymerization*; M. Dekker: Nueva York, 1972; Vol. 3.

⁸⁷ Vollbracht, L. *Aromatic Polyamides en Comprehensive Polymer Science*; C. Booth, C. Price Eds.; Pergamon Press: Oxford, 1989, Vol. 5.

⁸⁸ Morgan, P. W. *Condensation Polymers: By Interfacial and Solution Methods*; J. Wiley & Sons: Nueva York, 1965.

⁸⁹ Lin, J.; Sherrington, D. C. *Adv Polym Sci* 1992, **111**, 177.

⁹⁰ Oishi, Y.; Kakimoto, M.; Imai, Y. *Macromolecules* 1987, **20**, 703.

⁹¹ Lozano, A. E.; de la Campa, J. G.; de Abajo, J. *Macromolecules* 1997, **30**, 2507.

⁹² Kricheldorf, H. R.; Schwarz, G. *Makromol Chem* 1983, **184**, 475.

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 peso molecular determinado.

Por su parte, entre los años 1975 y 1982 se desarrolló por Yamazaki y col.^{93,94} 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 éstos 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 amida.

2.2. Experimental.

2.2.1. Purificación de disolventes y reactivos.

Los disolventes y reactivos comerciales empleados se utilizaron sin purificación previa, a menos que se indique lo contrario.

Las diaminas 1,3-fenilendiamina (MPD), 1,4-fenilendiamina (PPD), 4-[(4-aminofenil)sulfonil]anilina (DDS), 4-(4-aminofenoxy)anilina (DDE) y 2,2-bis[(4-aminofenil)hexafluoropropano] (6F) se purificaron mediante doble sublimación a 0,01 mmHg (MPD: ~60 °C, PPD: ~120°C, DDS: ~110°C, DDE: ~180°C, 6F: ~190 °C).

La N-metil-2-pirrolidona (NMP), se destiló dos veces a presión reducida sobre pentóxido de fósforo, y se almacenó sobre tamices moleculares de 4 Å.

La piridina se mantuvo a reflujo durante una noche con KOH, se destiló a presión atmosférica y se almacenó sobre tamices moleculares.

El trifenilfosfito (TPP) se purificó por doble destilación a presión reducida sobre hidruro cálcico y se almacenó sobre tamices moleculares.

El cloruro de litio se secó en un horno a 400 °C durante 12 horas, inmediatamente antes de su uso.

⁹³ Yamazaki, N.; Higashi, F.; Katawa, J. *J Polym Sci Polym Chem Ed* 1974, **12**, 2149.

⁹⁴ Asrar, J.; Preston, J.; Krigbaum, W. R. *J Polym Sci Polym Chem Ed* 1982, **20**, 79.

2.2.2. Reacción de polimerización de diácidos y diaminas.

Como se ha comentado en la introducción a este Capítulo, la síntesis de estos polímeros se llevó a cabo por el método de Yamazaki-Higashi, o de policondensación en disolución a alta temperatura, debido a las características químicas de los monómeros diácido empleados. La combinación de seis monómeros diácido con subgrupos benzoéter corona o benzopodandos en su estructura con cinco diaminas comerciales ha dado lugar a la obtención de treinta nuevas poliamidas aromáticas, cuya síntesis general se describe a continuación:

En un matraz de 3 bocas de 100 mL provisto de agitación mecánica, refrigerante de reflujo y corriente de nitrógeno, se mezclan 10 mmol de diamina, 10 mmol de diácido, 6 mL de piridina, 1,4 g de cloruro de litio, 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 o bolas mediante la precipitación en metanol de la disolución viscosa original. Una vez precipitado, se lava varias veces con etanol y agua. Finalmente, se extrae en un soxhlet con acetona durante 24 horas y se seca a vacío a 80 °C durante doce horas en presencia de pentóxido de fósforo.

En algunos casos se utilizan disoluciones más diluidas con el fin de mantener el polímero en disolución a lo largo de la polimerización. En estos supuestos, la concentración de monómeros se optimiza para cada polímero. La reacción general de polimerización junto con las estructuras químicas y los acrónimos de los polímeros sintetizados se recogen en las Tablas 2.1 y 2.2.

2.3. Caracterización.

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.⁹⁵ 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.

⁹⁵ Sandler, S. R.; Karo, W.; Bonesteel J. *Polymer Characterization en Polymer Synthesis and Characterization*; E. M. Pearce Eds.; Academic Press: Nueva York, 1998.

Tabla 2.1. Reacción general de polimerización, acrónimos y estructuras químicas de las poliamidas sintetizadas portadoras de éteres corona en su estructura lateral.

$\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NHCOAr})-\text{COOH} + \text{H}_2\text{N}-\text{Ar}'-\text{NH}_2 \xrightarrow[110\text{ }^\circ\text{C, 4h}]{\text{Pir/TPP/LiCl/NMP}} \left[\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NHCOAr})-\text{CONH}-\text{Ar}'-\text{NH} \right]_x$		
ACRÓNIMO	Ar	Ar'
C4MPD		
C4PPD		
C4DDS		
C4DDE		
C4/6F		
C5MPD		
C5PPD		
C5DDS		
C5DDE		
C5/6F		
C6MPD		
C6PPD		
C6DDS		
C6DDE		
C6/6F		

Tabla 2.2. Reacción general de polimerización, acrónimos y estructuras químicas de las poliamidas sintetizadas portadoras de benzopodandos en su estructura lateral.

$\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NHCOAr})-\text{COOH} + \text{H}_2\text{N}-\text{Ar}'-\text{NH}_2 \xrightarrow[110\text{ }^\circ\text{C, 4h}]{\text{Pir/TPP/LiCl/NMP}} \left[\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NHCOAr})-\text{CONH}-\text{Ar}'-\text{NH} \right]_x$		
ACRÓNIMO	Ar	Ar'
P4MPD		
P4PPD		
P4DDS		
P4DDE		
P4/6F		
P6MPD		
P6PPD		
P6DDS		
P6DDE		
P6/6F		
P8MPD		
P8PPD		
P8DDS		
P8DDE		
P8/6F		

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 ^1H y ^{13}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. Además se determinó la solubilidad de los mismos, como un parámetro importante asociado a la procesabilidad de los materiales.

2.3.1. Resonancia magnética nuclear.

Los análisis realizados por resonancia magnética nuclear confirman la pureza y la estructura química propuesta de todos los polímeros.

Los espectros de RMN ^1H y ^{13}C se registraron en un equipo Varian Innova 400, operando a 399,92 y 100,6 MHz, respectivamente, con DMSO como disolvente y TMS como referencia interna.

Como ejemplo ilustrativo se muestran en las Figuras 2.1 y 2.2 los espectros de los polímeros C5DDE y P6DDE, representativos de polímeros con subunidades de benzoéter corona y benzopodandos, respectivamente.

A continuación se recogen los desplazamientos químicos de las señales que aparecen en los espectros de protón y de carbono-13 de todos los polímeros sintetizados.

Polímeros con éter corona en su estructura lateral.

• Polímero C4MPD

RMN- ^1H (400 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm), 10,50 (d, 3H); 8,41 (m, 4H); 7,45 (m, 6H); 4,19 (s, 4H); 3,65 (d, 8H).

RMN- ^{13}C (100,6 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm), 165,30; 164,99; 153,74; 149,54; 139,65; 139,35; 135,81; 128,84; 127,70; 123,00; 122,67; 121,75; 120,76; 118,26; 116,40; 112,85; 72,19; 70,56; 70,40; 70,01; 68,95; 68,69.

• Polímero C4PPD

RMN- ^1H (400 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm), 10,53 (s, 3H); 8,57 (s, 2H); 8,32 (s, 1H); 7,81 (m, 6H); 7,20 (d, 1H); 4,23 (s, 4H); 3,75 (s, 4H); 3,64 (s, 4H).

RMN- ^{13}C (100,6 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm), 165,05; 153,77; 149,55; 139,73; 135,87; 135,06; 127,69; 123,03; 122,01; 120,76; 118,29; 116,41; 72,21; 70,48; 70,41; 70,03; 68,96; 68,69.

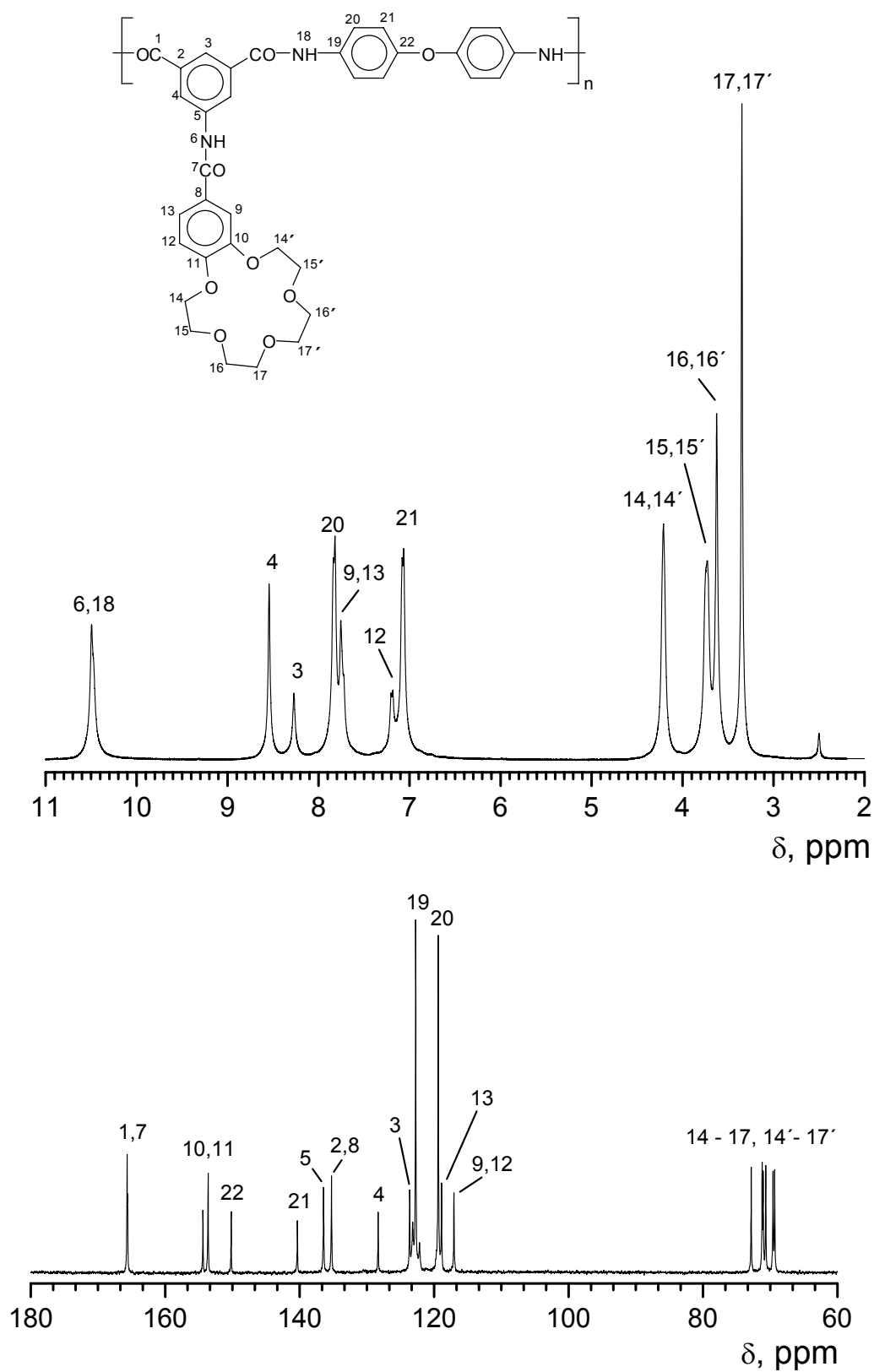


Figura 2.1. Espectros de RMN ^1H y RMN ^{13}C en DMSO-d_6 de la poliamida C5DDE.

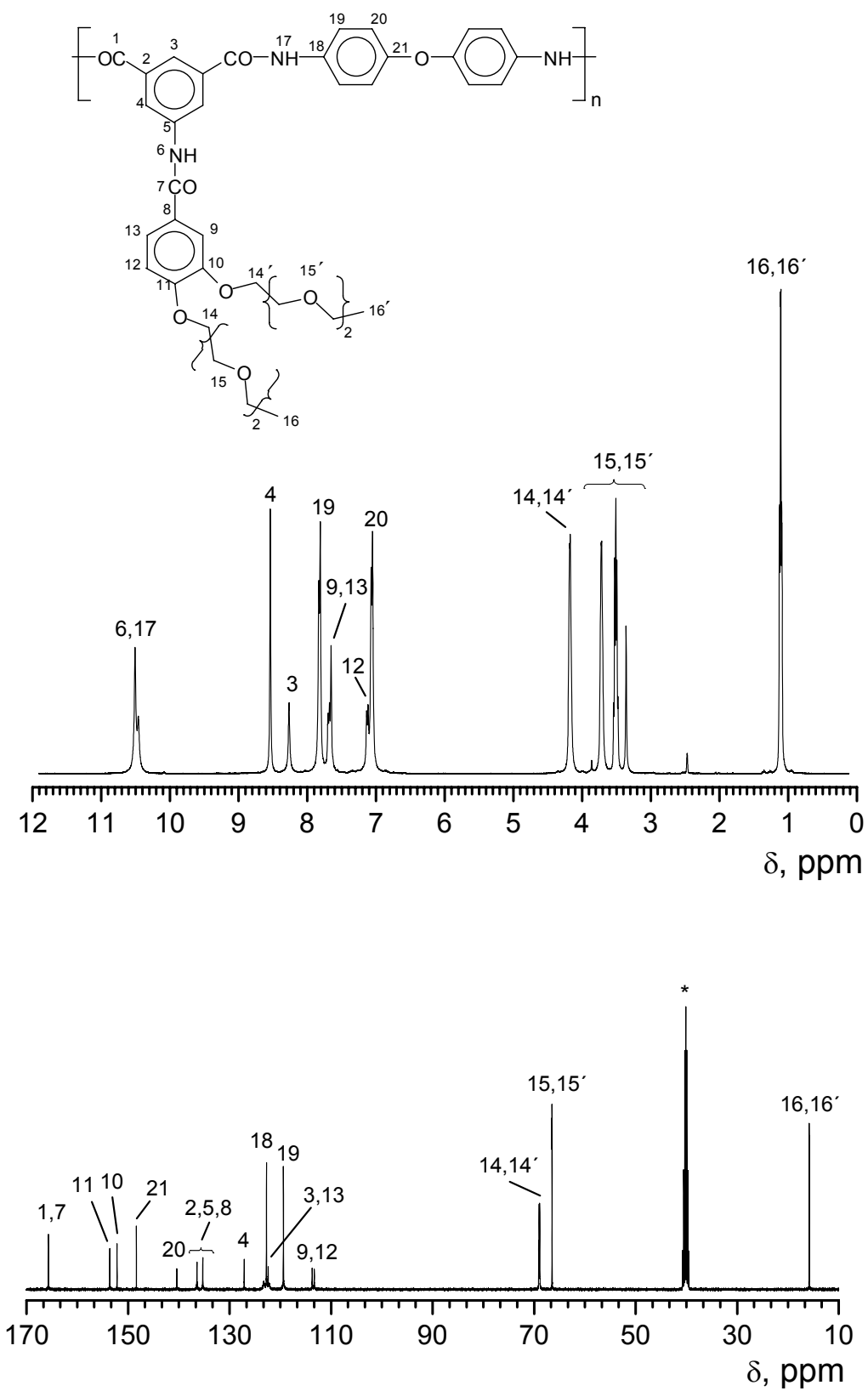


Figura 2.2. Espectros de RMN ^1H y RMN ^{13}C en DMSO-d_6 de la poliamida P6DDE.

• Polímero C4DDS

RMN-¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 10,91 (s, 2H); 10,53 (s, 1H); 8,58 (s, 2H); 8,29 (s, 1H); 8,03 (dd, 8H); 7,75 (d, 2H); 7,17 (m, 1H); 4,19 (s, 4H); 3,73 (d, 4H); 3,61 (s, 4H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 165,69; 165,04; 153,83; 149,55; 143,60; 139,92; 135,91; 135,25; 129,43; 128,52; 123,06; 120,42; 118,85; 118,31; 115,27; 72,22; 70,53; 70,00; 68,95; 68,68.

• Polímero C4DDE

RMN-¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 10,50 (s, 3H); 8,54 (s, 2H); 8,27 (s, 1H); 7,78 (m, 6H); 7,13 (m, 5H); 4,21 (s, 4H); 3,67 (d, 8H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 165,01; 153,73; 152,96; 149,53; 139,68; 135,79; 134,61; 127,67; 122,97; 122,54; 112,09; 121,51; 118,73; 118,24; 116,40; 72,18; 70,55; 70,40; 70,02; 68,94; 68,69.

• Polímero C4/6F

RMN-¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 10,77 (s, 2H); 10,53 (s, 1H); 8,60 (s, 2H); 8,32 (s, 1H); 7,97 (d, 4H); 7,78 (d, 2H); 7,42 (d, 4H); 7,21 (d, 1H); 4,22 (s, 4H); 3,74 (s, 4H); 3,63 (s, 4H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 165,52; 165,01; 153,80; 149,55; 139,99; 135,59; 130,26; 127,63; 127,28; 125,64; 122,82; 121,86; 120,14; 118,29; 116,38; 72,22; 70,54; 70,41; 70,02; 68,96; 68,89.

• Polímero C5MPD

RMN-¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 10,49 (d, 3H); 8,42 (m, 4H); 7,56 (m, 6H); 4,14 (s, 4H); 3,79 (s, 4H); 3,61 (s, 8H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 165,31; 165,14; 151,66; 147,98; 139,61; 139,32; 135,59; 135,05; 128,81; 126,46; 122,70; 121,66; 120,70; 116,19; 112,93; 112,40; 70,35; 70,05; 69,68; 68,71; 68,34.

• Polímero C5PPD

RMN-¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 10,52 (d, 3H); 8,55 (s, 2H); 8,29 (s, 1H); 7,73 (m, 6H); 7,11 (s, 1H); 4,15 (s, 4H); 3,81 (s, 4H); 3,67 (s, 8H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 165,19; 165,06; 151,63; 148,15; 139,63; 135,83; 135,03; 126,45; 121,71; 120,76; 112,85; 112,39; 70,57; 69,78; 69,66; 68,84; 68,72; 68,34.

• Polímero C5DDS

RMN-¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 10,89 (s, 2H); 10,48 (s, 1H); 8,56 (s, 2H); 8,26 (s, 1H); 8,01 (dd, 8H); 7,68 (m, 2H); 7,10 (d, 1H); 4,13 (s, 4H); 3,78 (s, 4H); 3,61 (s, 8H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 165,65; 165,15; 151,82; 147,98; 143,41; 139,90; 135,87;

135,20; 128,49; 126,28; 123,05; 121,69; 120,39; 112,85; 112,37; 70,54; 70,14; 69,62; 68,70; 68,33.

• Polímero C5DDE

RMN-¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 10,45 (d, 3H); 8,57 (s, 2H); 8,26 (s, 1H); 7,68 (m, 6H); 7,06 (s, 5H); 4,15 (s, 4H); 3,80 (s, 4H); 3,62 (s, 8H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 164,84; 152,99; 151,84; 148,02; 139,61; 135,41; 134,46; 126,42; 122,07; 118,69; 112,86; 112,09; 70,44; 69,75; 69,62; 68,70; 68,60; 68,36.

• Polímero C5/6F

RMN-¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 10,74 (s, 2H); 10,49 (s, 1H); 8,57 (s, 2H); 8,30 (s, 1H); 7,95 (d, 4H); 7,63 (m, 2H); 7,39 (s, 4H); 7,09 (d, 1H); 4,15 (s, 4H); 3,80 (s, 4H); 3,62 (s, 8H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 165,52; 165,18; 151,82; 148,01; 139,94; 139,82; 135,56; 130,27; 127,25; 126,39; 122,90; 121,70; 120,19; 112,85; 112,39; 70,54; 69,76; 69,64; 68,82; 68,73; 68,65; 68,35.

• Polímero C6MPD

RMN-¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 10,48 (d, 3H); 8,55 (s, 2H); 8,35 (d, 2H); 7,65 (m, 4H); 7,38 (s, 1H); 7,11 (s, 1H); 4,18 (s, 4H); 3,78 (s, 4H); 3,55 (m, 12H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 165,22; 165,07; 151,34; 147,66; 139,62; 139,29; 135,73; 128,73; 126,32; 122,67; 121,43; 120,69; 116,19; 112,83; 112,21; 112,04; 69,88; 69,74; 68,62; 68,23.

• Polímero C6PPD

RMN-¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 10,52 (s, 3H); 8,57 (s, 2H); 8,30 (s, 1H); 7,72 (m, 6H); 7,13 (d, 1H); 4,21 (s, 4H); 3,81 (s, 4H); 3,56 (m, 12H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 165,06; 151,35; 147,67; 139,77; 135,86; 135,07; 126,30; 122,67; 121,47; 120,76; 111,99; 69,97; 69,86; 68,66; 68,58; 68,25.

• Polímero C6DDS

RMN-¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 10,51 (s, 3H); 8,56 (s, 2H); 8,27 (s, 1H); 8,00 (d, 8H); 7,64 (d, 2H); 7,09 (s, 1H); 4,16 (s, 4H); 3,76 (s, 4H); 3,50 (s, 4H); 3,37 (s, 8H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 165,65; 165,17; 151,35; 147,63; 143,56; 139,90; 135,87; 135,20; 128,48; 126,12; 123,09; 121,91; 121,45; 120,39; 111,93; 69,80; 68,60; 68,19.

• Polímero C6DDE

RMN-¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 10,55 (s, 3H); 8,56 (s, 2H); 8,28 (s, 1H); 7,72 (m, 6H); 7,06 (m, 5H); 4,19 (s, 4H); 3,78 (s, 4H); 3,56 (d, 12H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 165,03; 152,96; 151,28; 147,62; 139,76; 135,76; 134,67; 129,41; 126,26; 122,10; 118,75; 111,94; 69,81; 68,63; 68,18.

• Polímero C6/6F

RMN-¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 10,76 (s, 2H); 10,51 (s, 1H); 8,59 (s, 2H); 8,31 (s, 1H); 7,95 (s, 4H); 7,66 (d, 2H); 7,40 (s, 4H); 7,12 (s, 1H); 4,20 (s, 4H); 3,79 (s, 4H); 3,61 (m, 20H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 165,48; 165,20; 151,80; 148,03; 139,96; 139,86; 135,50; 130,23; 127,20; 126,43; 122,91; 121,70; 120,15; 112,63; 112,43; 70,54; 69,76; 69,64; 69,20; 68,82; 68,71; 68,59; 68,30.

Polímeros con benzopodandos en su estructura lateral.

• Polímero P4MPD

RMN-¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 10,59 (s, 2H); 10,49 (s, 1H); 8,58 (s, 2H); 8,39 (d, 2H); 7,56 (m, 6H); 4,20 (s, 4H); 3,74 (s, 4H); 3,53 (m, 4H); 1,13 (m, 6H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 165,35; 165,13; 151,59; 147,78; 139,74; 139,41; 135,84; 128,89; 126,58; 122,76; 121,80; 120,78; 116,25; 113,19; 112,73; 68,31; 65,89; 15,19.

• Polímero P4PPD

RMN-¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 10,50 (d, 3H); 8,56 (s, 2H); 8,31 (s, 1H); 7,77 (m, 6H); 7,16 (d, 1H); 4,21 (m, 4H); 3,75 (m, 4H); 3,54 (m, 4H); 1,14 (hex, 6H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 165,10; 151,65; 147,82; 139,79; 135,88; 135,11; 126,62; 121,84; 120,79; 113,33; 112,81; 68,60; 68,42; 68,33; 65,88; 15,16.

• Polímero P4DDS

RMN-¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 10,95 (s, 2H); 10,51 (s, 1H); 8,63 (s, 2H); 8,37 (s, 1H); 8,07 (dd, 8H); 7,71 (m, 2H); 7,13 (d, 1H); 4,20 (s, 4H); 3,73 (s, 4H); 3,52 (m, 4H); 1,13 (m, 6H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 165,66; 165,05; 151,66; 147,78; 143,62; 139,96; 135,94; 135,11; 128; 47; 126,42; 121,83; 120,42; 113,31; 112,65; 68,57; 68,38; 68,31; 68,27; 66,37; 65,83; 15,12.

• Polímero P4DDE

RMN-¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 10,51 (d, 3H); 8,57 (s, 2H); 8,29 (s, 1H); 7,84 (d, 3H); 7,71 (m, 3H); 7,12 (m, 5H); 4,20 (m, 4H); 3,75 (m, 4H); 3,54 (q, 4H); 1,14 (m, 6H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 165,08; 153,00; 151,57; 147,75; 139,78; 135,82; 134,68; 126,52; 122,12; 118,79; 113,12; 112,70; 68,30; 65,88; 15,20.

• Polímero P4/6F

RMN-¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 10,75 (s, 2H); 10,51 (s, 1H); 8,59 (s, 2H); 8,31 (s, 1H); 7,96 (s, 4H); 7,68 (s, 2H); 7,40 (s, 4H); 7,15 (s, 1H); 6,76 (d, 1H); 4,20 (s, 4H); 3,74 (s, 4H); 3,53 (s, 4H); 1,13 (s, 6H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 165,48; 165,08; 151,62; 147,77; 139,98; 139,81; 135,54; 130,21; 129,35; 127,25; 126,51; 121,78; 120,11; 118,78; 115,23; 113,29; 112,79; 68,55; 68,30; 65,81; 15,10.

• Polímero P6MPD

RMN-¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 10,51 (d, 3H); 8,56 (s, 2H); 8,43 (s, 1H); 8,31 (s, 1H); 7,69 (m, 2H); 7,56 (m, 2H); 7,39 (d, 1H); 4,20 (s, 4H); 3,78 (s, 4H); 3,61 (s, 4H); 3,41 (m, 8H); 1,08 (m, 6H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 165,32; 165,13; 151,56; 147,61; 139,68; 139,39; 135,72; 128,82; 126,57; 122,67; 121,72; 120,75; 116,23; 113,14; 112,74; 70,14; 69,29; 68,98; 68,88; 68,48; 68,29; 65,63; 15,16.

• Polímero P6PPD

RMN-¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 10,48 (d, 3H); 8,55 (s, 2H); 8,29 (s, 1H); 7,83 (s, 4H); 7,70 (m, 2H); 7,16 (d, 1H); 4,21 (m, 4H); 3,80 (m, 4H); 3,63 (m, 4H); 3,49 (m, 8H); 1,09 (h, 6H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 165,13; 151,63; 147,78; 139,86; 135,90; 134,98; 126,58; 122,59; 121,79; 120,81; 113,20; 112,83; 70,18; 69,38; 69,03; 68,93; 68,55; 68,35; 65,68; 15,21.

• Polímero P6DDS

RMN-¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 10,90 (s, 2H); 10,53 (s, 1H); 8,58 (s, 2H); 8,29 (s, 1H); 8,04 (dd, 8H); 7,69 (m, 2H); 7,15 (s, 1H); 4,20 (s, 4H); 3,78 (s, 4H); 3,61 (s, 4H); 3,39 (s, 8H); 1,08 (m, 6H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 165,50; 164,97; 151,61; 147,74; 143,56; 139,90; 135,91; 135,23; 128,46; 126,45; 123,07; 121,80; 120,39; 113,25; 112,82; 70,12; 69,31; 68,87; 68,52; 68,31; 65,40; 15,12.

• Polímero P6DDE

RMN-¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 10,52 (d, 3H); 8,55 (s, 2H); 8,29 (s, 1H); 7,84 (d, 4H); 7,70 (m, 2H); 7,11 (dd, 5H); 4,21 (m, 4H); 3,79 (s, 4H); 3,62 (m, 4H); 3,51 (m, 4H); 3,40 (m, 4H); 1,09 (m, 6H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 165,09; 153,07; 151,52; 147,72; 139,69; 135,79; 134,73; 126,55; 122,00; 118,71; 113,11; 112,73; 70,00; 69,31; 68,99; 68,90; 68,48; 68,29; 65,65; 15,19.

• Polímero P6/6F

RMN-¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 10,69 (t, 2H); 10,44 (t, 1H); 8,50 (t, 2H); 8,24 (t, 1H); 7,90 (t, 4H); 7,62 (m, 2H); 7,34 (m, 4H); 7,07 (m, 1H); 4,12 (t, 4H); 3,71 (m, 4H); 3,54 (m, 4H); 3,37 (m, 8H); 0,98 (m, 6H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 165,54; 165,03; 151,58; 147,70; 140,05; 139,89; 135,54; 130,23; 127,27; 126,50; 122,92; 121,80; 120,14; 113,15; 112,76; 70,14; 69,35; 68,99; 68,89; 68,49; 68,28; 65,63; 15,14.

• Polímero P8MPD

RMN-¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 10,55 (m, 2H); 10,21 (s, 1H); 8,40 (m, 4H); 7,18 (m, 9H); 4,22 (s, 4H); 3,80 (s, 4H); 3,59 (m, 8H); 1,08 (m, 6H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 165,35; 165,09; 151,56; 147,76; 139,76; 139,43; 135,85; 129,42; 126,63; 121,83; 120,76; 115,28; 113,22; 112,81; 70,12; 69,94; 69,31; 69,01; 68,91; 68,51; 68,31; 65,62; 15,17.

• Polímero P8PPD

RMN-¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 10,54 (d, 2H); 10,16 (s, 1H); 8,56 (t, 2H); 8,29 (d, 1H); 7,78 (d, 4H); 7,47 (d, 1H); 7,16 (d, 1H); 6,66 (d, 1H); 4,22 (s, 4H); 3,81 (s, 4H); 3,50 (m, 12H); 1,10 (m, 6H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 165,07; 151,54; 147,79; 139,78; 135,86; 135,08; 126,61; 122,08; 120,74; 114,51; 113,05; 70,11; 69,92; 69,29; 68,99; 68,90; 68,50; 68,30; 65,61; 15,16.

• Polímero P8DDS

RMN-¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 10,85 (s, 2H); 10,63 (s, 1H); 8,59 (s, 2H); 8,29 (s, 1H); 7,95 (d, 8H); 7,68 (m, 2H); 7,12 (s, 1H); 4,22 (s, 4H); 3,80 (s, 4H); 3,60 (s, 4H); 3,42 (s, 10H); 1,11 (m, 6H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 165,46; 164,90; 151,30; 147,70; 143,46; 139,91; 135,77; 135,22; 128,49; 126,33; 123,06; 121,80; 120,27; 113,24; 112,78; 70,26; 69,38; 68,97; 68,69; 68,42; 68,30; 65,43; 15,07.

• Polímero P8DDE

RMN-¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 10,53 (d, 3H); 8,57 (s, 2H); 8,31 (s, 1H); 7,77 (m, 5H); 6,89 (m, 6H); 4,21 (s, 4H); 3,78 (s, 4H); 3,48 (m, 16H); 1,05 (m, 6H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 165,10; 153,04; 151,58; 147,77; 139,82; 135,80; 134,93; 126,43; 122,15; 118,79; 113,23; 112,80; 70,14; 69,95; 69,32; 69,03; 68,92; 68,54; 68,32; 65,63; 15,17.

• Polímero P8/6F

RMN-¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 10,77 (s, 2H); 10,52 (s, 1H); 8,60 (s, 2H); 8,31 (s, 1H); 7,97 (s, 4H); 7,70 (s, 2H); 7,41 (s, 4H); 7,16 (m, 1H); 4,22 (s, 4H); 3,80 (s, 4H); 3,63 (s, 4H); 3,53 (m, 8H); 1,08 (m, 6H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 165,55; 165,12; 151,60; 147,76; 140,04; 135,60; 130,28; 127,30; 126,54; 122,90; 121,84; 120,15; 113,22; 112,81; 70,12; 69,93; 69,30; 69,00; 68,90; 68,51; 68,31; 65,61; 15,14.

2.3.2. Análisis elemental.

Se determinó por análisis elemental el porcentaje en carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre 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 las Tablas 2.3 y 2.4 se muestran los valores experimentales obtenidos, así como los valores teóricos calculados.

2.3.3. Viscosidad inherente.

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.

Existen diferentes tipos de viscosidades, entre las que cabe destacar la intrínseca, la específica, la relativa y la inherente. La viscosidad intrínseca se obtiene a partir de la extrapolación a concentración de polímero cero de la inherente o la específica, y es la que se encuentra directamente relacionada con el peso molecular mediante la relación de Mark-Houwink-Sakurada o ecuación viscosimétrica.

En poliamidas aromáticas se determina tradicionalmente la viscosidad inherente según la Ecuación [2.1]⁹⁶ 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.

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

La presencia de subrupos benzoéter corona y benzopodandos en la estructura de los diácidos conduce a la formación de geles en el proceso de polimerización, lo que da lugar a polímeros insolubles. El problema se ha solventado parcialmente en este Trabajo disminuyendo la concentración inicial de monómeros. Para cada polímero se realizaron varios experimentos de policondensación hasta que se obtuvieron las condiciones de polimerización idóneas, es decir, hasta que se alcanzaron las concentraciones de monómeros que dieron lugar a los polímeros solubles del mayor peso molecular posible, y por tanto de máxima viscosidad.

⁹⁶ 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.

Tabla 2.3. Análisis elemental y viscosidad inherente para polímeros con subunidades éteres corona en su estructura

Polímero	η_{inh} (g/dL)	Análisis elemental	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
C4MPD	0,65	<i>Teórico</i>	64,41	5,00	8,35	-
		<i>Experimental</i>	64,33	5,35	8,15	-
C4PPD	1,32	<i>Teórico</i>	64,41	5,00	8,35	-
		<i>Experimental</i>	64,15	5,12	8,17	-
C4DDS	0,40	<i>Teórico</i>	61,58	4,54	6,53	4,98
		<i>Experimental</i>	61,41	4,71	6,40	4,77
C4DDE	3,11	<i>Teórico</i>	66,55	4,91	7,06	-
		<i>Experimental</i>	66,33	5,20	7,01	-
C4/6F	1,60	<i>Teórico</i>	59,26	4,01	5,76	-
		<i>Experimental</i>	59,00	4,33	5,54	-
C5MPD	1,61	<i>Teórico</i>	63,61	5,34	7,67	-
		<i>Experimental</i>	63,30	5,57	7,51	-
C5PPD	1,35	<i>Teórico</i>	63,61	5,34	7,67	-
		<i>Experimental</i>	63,25	5,43	7,42	-
C5DDS	1,03	<i>Teórico</i>	61,13	4,81	6,11	4,66
		<i>Experimental</i>	60,86	4,97	5,79	4,38
C5DDE	1,02	<i>Teórico</i>	65,72	5,20	6,57	-
		<i>Experimental</i>	65,37	5,44	6,63	-
C5/6F	0,89	<i>Teórico</i>	58,99	4,30	5,43	-
		<i>Experimental</i>	58,81	4,65	5,22	-
C6MPD	1,49	<i>Teórico</i>	62,94	5,62	7,10	-
		<i>Experimental</i>	62,66	5,80	6,87	-
C6PPD	0,79	<i>Teórico</i>	62,94	5,62	7,10	-
		<i>Experimental</i>	62,73	5,81	6,89	-
C6DDS	0,88	<i>Teórico</i>	60,73	5,10	5,74	4,38
		<i>Experimental</i>	60,50	5,36	5,52	4,10
C6DDE	0,40	<i>Teórico</i>	65,00	5,45	6,15	-
		<i>Experimental</i>	64,75	5,67	6,04	-
C6/6F	1,10	<i>Teórico</i>	58,75	4,56	5,14	-
		<i>Experimental</i>	58,66	4,72	4,96	-

Tabla 2.4. Análisis elemental y viscosidad inherente para polímeros con subunidades benzopodandos en su estructura

Polímero	η_{inh} (g/dL)	Análisis elemental	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
P4MPD	0,48	<i>Teórico</i>	65,29	5,86	7,88	-
		<i>Experimental</i>	64,97	5,99	7,62	-
P4PPD	0,67	<i>Teórico</i>	65,29	5,86	7,88	-
		<i>Experimental</i>	65,07	6,12	7,67	-
P4DDS	0,31	<i>Teórico</i>	62,40	5,24	6,24	4,75
		<i>Experimental</i>	62,31	5,50	6,26	4,56
P4DDE	0,92	<i>Teórico</i>	67,20	5,60	6,72	-
		<i>Experimental</i>	66,95	5,77	6,51	-
P4/6F	0,66	<i>Teórico</i>	60,08	4,64	5,53	-
		<i>Experimental</i>	60,01	4,89	5,23	-
P6MPD	1,03	<i>Teórico</i>	63,76	6,32	6,76	-
		<i>Experimental</i>	63,40	6,33	6,77	-
P6PPD	0,91	<i>Teórico</i>	63,76	6,32	6,76	-
		<i>Experimental</i>	63,52	6,58	6,45	-
P6DDS	0,51	<i>Teórico</i>	61,49	5,69	5,52	4,21
		<i>Experimental</i>	61,37	5,78	5,32	3,97
P6DDE	0,90	<i>Teórico</i>	65,63	6,07	5,89	-
		<i>Experimental</i>	65,70	5,89	6,01	-
P6/6F	1,65	<i>Teórico</i>	59,50	5,11	4,96	-
		<i>Experimental</i>	59,24	5,50	4,77	-
P8MPD	0,43	<i>Teórico</i>	62,61	6,67	5,92	-
		<i>Experimental</i>	62,32	6,89	5,64	-
P8PPD	1,49	<i>Teórico</i>	62,61	6,67	5,92	-
		<i>Experimental</i>	62,51	6,79	5,70	-
P8DDS	1,26	<i>Teórico</i>	60,77	6,07	4,94	3,77
		<i>Experimental</i>	60,55	5,99	4,76	3,52
P8DDE	1,01	<i>Teórico</i>	64,41	6,41	5,24	-
		<i>Experimental</i>	64,22	6,65	5,01	-
P8/6F	1,21	<i>Teórico</i>	59,03	5,49	4,49	-
		<i>Experimental</i>	58,75	5,67	4,20	-

Experimentalmente, las viscosidades inherentes se determinaron con un viscosímetro Ostwald empleando 3 mL de disolución. La concentración de polímero en DMA fue de 0,5 g/dL.

En las Tablas 2.3 y 2.4 muestran las viscosidades inherentes máximas conseguidas para todos los polímeros solubles sintetizados. Estas viscosidades son suficientemente altas, en principio, como para garantizar pesos moleculares elevados para todos los polímeros

2.4. Resultados y discusión.

En este capítulo se ha descrito hasta el momento los métodos de polimerización y de caracterización empleados. A continuación se comentan algunas consideraciones sobre ciertos aspectos relacionados con los estudios sintéticos o analíticos realizados.

2.4.1. Método de polimerización.

Como se comentó al comienzo de este Capítulo, se ha utilizado para la síntesis de todos los polímeros el procedimiento de polimerización en disolución a alta temperatura, conocido como método de Yamazaki-Higashi,⁹³ que permite la policondensación directa de diácidos con diaminas. La presencia en los monómeros diácido de grupos amida ha impedido la formación de los dicloruros de ácido necesarios para la polimerización en disolución a baja temperatura.

El mecanismo por el que transcurre la policondensación de poliamidas aromáticas mediante derivados de fósforo no está completamente determinado ni confirmado. Higashi⁹⁷ propuso inicialmente un mecanismo en el que la piridina jugaba un papel importante en la polimerización, al ser parte del intermedio que se formaba en la primera etapa por reacción del diácido y el trifenilfosfito, pero la posibilidad de sintetizar poliamidas aromáticas sin piridina⁹⁸ descartó este mecanismo, al menos como camino de reacción único.

La explicación que se acepta hoy en día, que no justifica todos los hechos experimentales observados, es la de Aharoni,⁹⁹ que postula que el primer paso en la síntesis de polímeros es la interacción entre la amina y un derivado de fósforo, y el segundo es la formación del intermedio fósforo-amina-ácido (A) (Figura 2.3). Así, la formación de la amida no se produce por el ataque de la amina al intermedio ácido-derivado de fósforo, sino por evolución del intermedio fósforo-amina-ácido. En este sentido, se ha comprobado

⁹⁷ Higashi, F.; Goto, M.; Nakano, Y. *J Polym Sci Polym Chem Ed* 1980, **18**, 851.

⁹⁸ Yamazaki, N.; Niwano, M.; Kawabata, J.; Higashi, F. *Tetrahedron* 1975, **31**, 665.

⁹⁹ Aharoni, S. M.; Hammond, W. B.; Szobota, J. S.; Masilamani, D. *J Polym Sci Polym Chem Ed* 1984, **22**, 2579.

experimentalmente que la presencia de piridina permite alcanzar pesos moleculares más elevados.

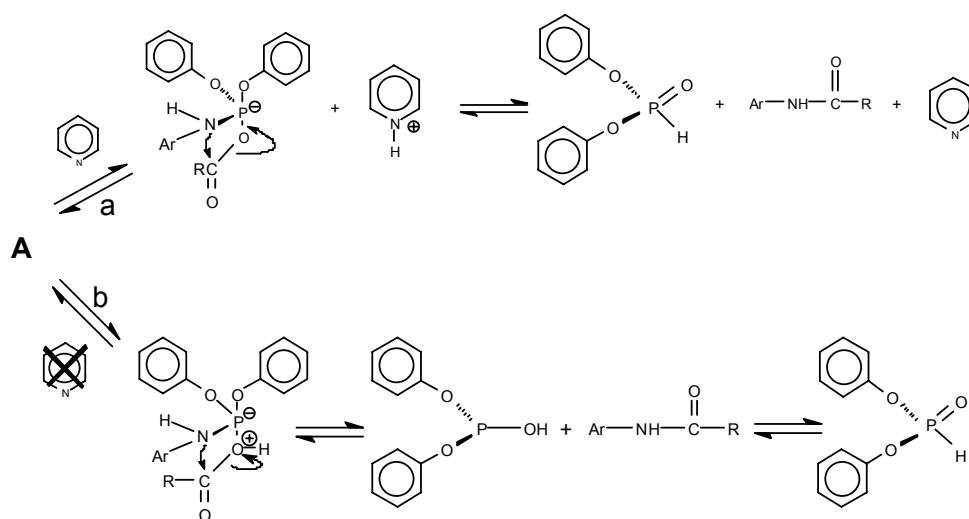
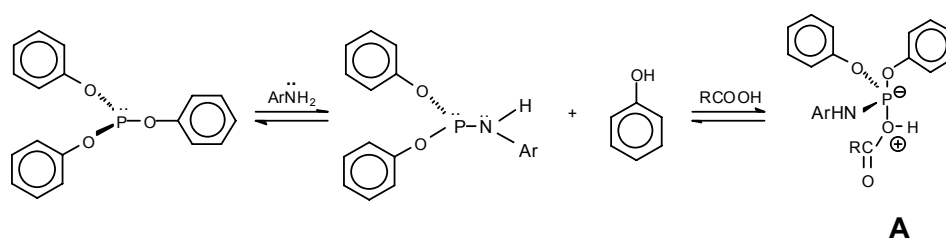


Figura 2.3. Mecanismo postulado por Aharoni para la policondensación de diácidos y diaminas en presencia (a) y ausencia (b) de piridina.

2.4.2. Anomalías observadas durante la polimerización.

La concentración inicial de cada monómero en la polimerización por el procedimiento convencional de Yamazaki-Higashi es de 0,5 M, puesto que experimentalmente es el valor que conduce a pesos moleculares más elevados. Sin embargo, en nuestro caso, a esta concentración los monómeros C5 y C6 dan lugar a la formación de geles insolubles con todas las diaminas. Este efecto se observa también en la polimerización del diácido P6 con la diamina 6F, y del P8 con todas las diaminas, ambos con secuencias acíclicas oxietilénicas. Por su parte, la polimerización del diácido C4 produce polímeros solubles en todos los casos, pudiéndose considerar convencionales las reacciones de polimerización en las que interviene.

Para evitar la formación de geles se emplearon concentraciones menores de cada monómero en sus respectivas polimerizaciones. Se diseñaron experimentos con distintas concentraciones de monómeros hasta alcanzar un valor límite en el que se producía una polimerización en disolución convencional que daba lugar a un polímero soluble. Así, el trabajo

permitió estudiar paralelamente la influencia de la concentración sobre la viscosidad inherente para cada polímero, llegando hasta el punto límite donde se producía la gelificación.

Por tanto, la síntesis de estos nuevos polímeros se ha realizado mediante un diseño de experimentos que ha supuesto el tanteo de distintas concentraciones iniciales de monómeros en NMP hasta alcanzar la concentración más alta en la que la poliamida no gelificaba.

El proceso de formación de geles comienza con la disolución homogénea inicial tradicional, que adquiere viscosidad notable en los primeros 30 minutos de reacción y finalmente se transforma en un gel aproximadamente a los 45 minutos. Este fenómeno lo describió anteriormente Delaviz¹⁰⁰ en la síntesis de poliamidas con éteres corona en su estructura principal a partir de bis(5-carboxi-1,3-fenilen)-32-corona-10. El autor obtuvo geles de polímeros amorfos, insolubles en cualquier disolvente, incluso en disolventes apróticos polares, como la NMP, en presencia de sales.

Para explicar este fenómeno, Delaviz propuso que se producía un entrecruzamiento físico como consecuencia del enhebrado de una cadena macromolecular en crecimiento en la cavidad de un éter corona de otra cadena o monómero, lo que daría lugar a una pequeña fracción entrecruzada de elevado peso molecular que insolubilizaba al polímero. Lo cierto es que el autor no demostró experimentalmente este hecho, puesto que no pudo observar estos enhebrados ni siquiera con modelos de bajo peso molecular.

En nuestros polímeros podría producirse el mismo tipo de entrecruzamiento físico irreversible, aunque la cavidad de las coronas es menor. Por otro lado, el hecho de que se produzca gelificación con alguno de los monómeros de cadenas acíclicas con secuencias oxietilénicas apunta a otro fenómeno diferente.

El estudio del proceso de gelificación se comenzó con un primer intento de formación de polirrotaxanos o pseudopolirrotaxanos,¹⁰¹⁻¹⁰⁶ que consisten en el enhebrado de un macrociclo, como puede ser un éter corona, y la parte lineal de la estructura del polímero. En el caso que nos ocupa significaría la inclusión física dentro de la cadena principal del polímero de una unidad de éter corona lateral de otra macromolécula, que podría explicar la gelificación que se produce en el sistema.

¹⁰⁰ Delaviz, Y.; Gibson, H. W. *Macromolecules* 1992, **25**, 4859.

¹⁰¹ Meschke, C.; Buschmann, H. J.; Schollmeyer, E. *Polymer* 1999, **40**, 945.

¹⁰² Gibson, H. W.; Engen, P. T.; Lee, S. H. *Polymer* 1999, **40**, 1823.

¹⁰³ Mason, P. E.; Parsons, I. W.; Tolley, M. S. *Polymer* 1998, **39**, 3981.

¹⁰⁴ Harada, A.; Li, J.; Karachi, M.; Kitagawa, Y.; Katsube, Y. *Carbohydrate Research* 1998, **305**, 127.

¹⁰⁵ Dad, S.; Hodge, P.; Kamau, S. D. *Reactive & Functional Polymers* 2003, **54**, 131.

¹⁰⁶ Gong, C.; Gibson, H. *Current Opinion in Solid State & Materials Science* 1997, **2**, 647.

El análisis se realizó con compuestos modelo, puesto que el estudio de productos de inclusión es mucho más sencillo que en polímeros. Para ello se sintetizó un modelo a partir de ácido tereftálico y de p-toluidina mediante condiciones similares a las empleadas en la preparación de los polímeros por el método de Yamazaki-Higashi. El modelo se obtuvo por dos síntesis paralelas, incluyendo en una de ellas una gran concentración de benzo-15-corona-5, para estudiar la diferencia en los productos obtenidos, con objeto de analizar la presencia de un producto de inclusión de una o dos moléculas de coronando en el modelo.

El procedimiento experimental consistió en la precipitación del bruto de reacción en agua y división de la masa de reacción en varias fracciones, que se lavaron o cristalizaron con etanol, hexano o éter, en frío o a reflujo, y se analizaron por RMN ^1H y FAB-Masas, técnica de ionización que consiste en el bombardeo de un haz de átomos rápidos, generalmente de argón. Con esta técnica se determina el peso molecular de todas las especies presentes en cada una de las fracciones en estudio. La caracterización de todos los subproductos obtenidos no demostró la presencia de pseudorrotaxanos, ni siquiera por la técnica FAB, capaz de determinar la presencia de trazas. El esquema de la reacción junto con la caracterización del producto se muestra en la Figura 2.4.

Por tanto, al no poder demostrarse la presencia de pseudorrotaxanos y debido a que las cavidades de los éteres 15-corona-5 y 18-corona-6 son relativamente pequeñas, los fenómenos de gelificación no se pudieron atribuir al entrecruzamiento a través de la cavidad de la corona. Este hecho se corrobora por la evidencia experimental de que la gelificación se produce también en polímeros que incluyen estructura dipodando. Por otra parte, la polimerización de metacrilatos que contienen 12-corona-4,¹⁰⁷ 15-corona-5, 18-corona-6, benzo-12-corona-4, benzo-15-corona-5, y benzo-18-corona-6 dan lugar a polimetacrilatos solubles. Además, la polimerización en condiciones de baja temperatura del monómero diamina incluyendo el benzo-15-corona-5 con diferentes dicloruros de diácido y dianhidridinas produce poliamidas y poliimidas aromáticas solubles.¹⁰⁸ Sin embargo, el entrecruzamiento a través de la cavidad de la corona se ha propuesto para procesos de formación de geles en polímeros que incluyen éteres corona con cavidades de mayor tamaño.¹⁰⁹⁻¹¹¹ En principio, el gel, o la red física, se podría atribuir al entrecruzamiento de oligo o poliamidas cíclicas con segmentos de otras cadenas poliméricas durante la polimerización para originar polirrotaxanos o policatenanos.

¹⁰⁷ García, F.; García, J. M.; Rubio, F.; Tiemblo, P.; Guzmán, J.; Riande, E. *Polymer* 2004, **45**, 1467.

¹⁰⁸ Maya, E. M.; Lozano, A. E.; de la Campa, J. G.; de Abajo, J. *Macromol Rapid Commun* 2004, **25**, 592.

¹⁰⁹ Delavid, Y.; Gibson, H. W. *Macromolecules* 1992, **25**, 4859.

¹¹⁰ Gibson, H. W.; Ge, Z.; Huang, F.; Jones, J. W.; Lefebvre, H.; Vergne, M. J.; Hercules, D. M. *Macromolecules* 2005, **38**, 2626.

¹¹¹ Gong, C.; Gibson, H. W. *J Am Chem Soc* 1997, **119**, 5862.

Como afirman Kricheldorf y col.,¹¹²⁻¹¹⁸ el progreso de la polimerización controlada cinéticamente tiende a producir ciclos como productos finales estables. Considerando este hecho, Gibson y col.¹¹⁹ describen la posible formación de polirrotaxanos, catenanos y polycatenanos debido a la formación de cadenas de oligoamida cíclicas asociadas a la reacción de polimerización. El elevado número de macrociclos puede dar lugar a poliamidas ramificadas que evolucionan hasta redes debido al entrecruzamiento entre especies de catenanos.

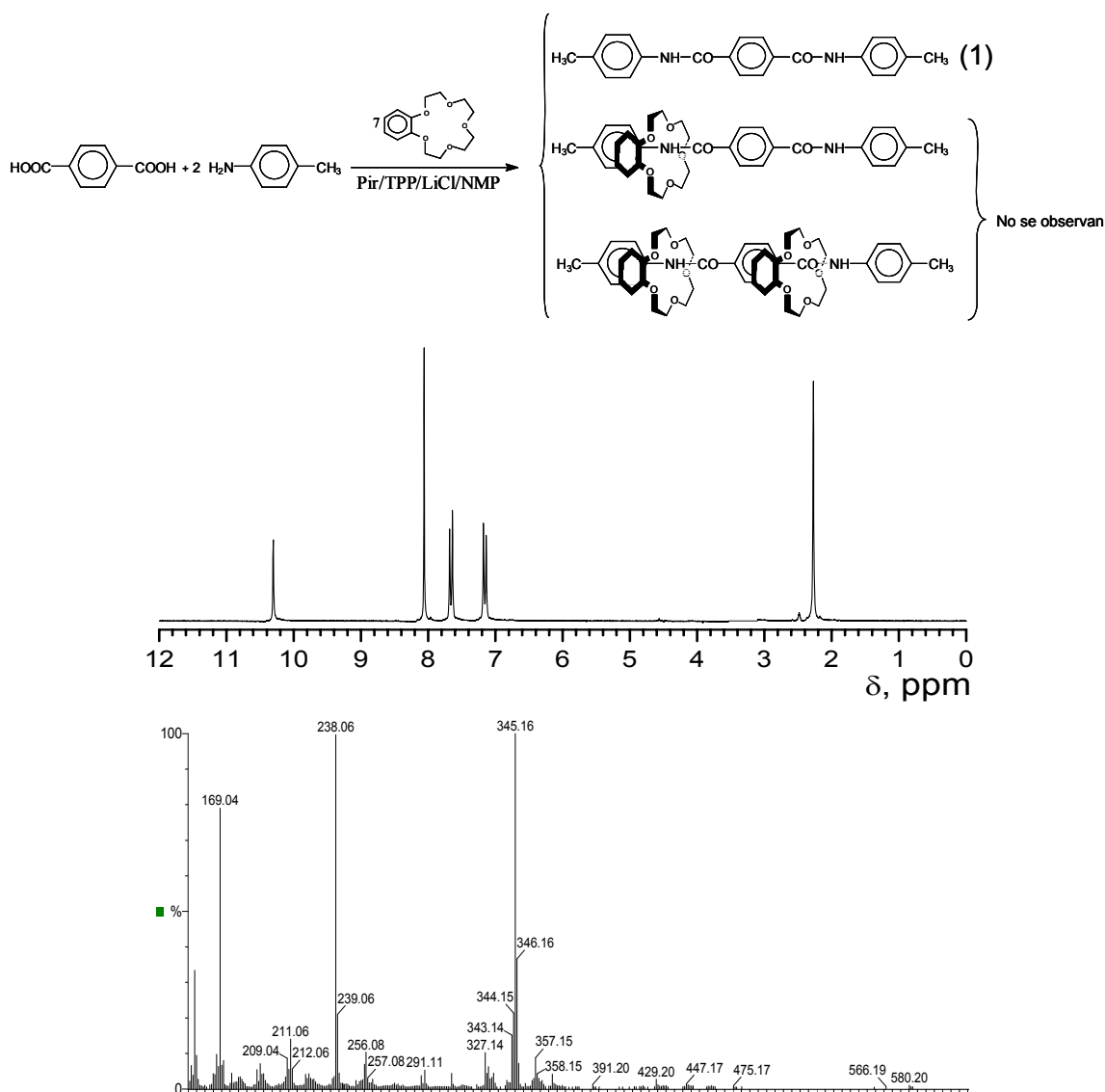


Figura 2.4. Síntesis y caracterización por RMN ¹H y FAB-Masas de modelos de poliamidas en presencia

¹¹² Kricheldorf, H. R.; Rabenstein, M.; Maskos, M.; Schmidt, M. *Macromolecules* 2001, **34**, 731.

¹¹³ Kricheldorf, H. R.; Böhme, S.; Schwarz, G. *Macromolecules* 2001, **34**, 8879.

¹¹⁴ Kricheldorf, H. R.; Schwarz, G. *Macromol Rapid Commun* 2003, **24**, 359.

¹¹⁵ Kricheldorf, H. R.; Böhme, S.; Schwarz, G.; Schultz, C. L. *Macromol Chem Phys* 2003, **204**, 1539.

¹¹⁶ Kricheldorf, H. R.; Vakhtangishvili, L.; Schwarz, G.; Schulz, G.; Kruger, R. P. *Polymer* 2003, **44**, 4471.

¹¹⁷ Kricheldorf, H. R.; *Macromolecules* 2003, **36**, 2302.

¹¹⁸ Kricheldorf, H. R.; Böhme, S.; Schwarz, G.; Schultz, C.-L. *Macromol Chem Phys* 2003, **204**, 1636.

¹¹⁹ Gibson, H. W.; Nagevkar, D. S.; Yamaguchi, N.; Bhattacharjee, S.; Wang, H.; Vergne, M. J.; Hercules, D. M. *Macromolecules* 2004, **37**, 7514.

de benzoéteres corona. Se muestran los espectros de RMN ^1H y de FAB-Masas del producto obtenido (1).

El método que hemos seguido para la eliminación de la formación de geles ha consistido en disminuir la concentración inicial de monómero. Este procedimiento se ha repetido con todas las poliamidas que gelificaban a la concentración inicial convencional de monómeros 0,5 M, lo que incluye a todos los polímeros derivados de los monómeros diácido C5, C6 y P8, y a la poliamida P6/6F. En este sentido, la Tabla 2.5 muestra las concentraciones iniciales de monómeros diácidos y diamina (CIM) empleadas en la obtención de las poliamidas solubles de la máxima viscosidad inherente.

Tabla 2.5. Viscosidad inherente para los polímeros derivados de los monómeros C5, C6, P6 y P8 en relación con la concentración inicial de diácido y de diamina empleado en la polimerización (CID).

Polímero	η_{inh} (g/dL)	CIM	Polímero	η_{inh} (g/dL)	CIM
C5MPD	1,61	0,083	P6MPD	1,03	0,500
C5PPD	1,35	0,067	P6PPD	0,91	0,500
C5DDS	1,03	0,200	P6DDS	0,51	0,500
C5DDE	1,02	0,055	P6DDE	0,90	0,500
C5/6F	0,89	0,062	P6/6F	1,65	0,200
C6MPD	1,49	0,125	P8MPD	0,43	0,125
C6PPD	0,79	0,330	P8PPD	1,49	0,083
C6DDS	0,88	0,250	P8DDS	1,26	0,330
C6DDE	0,40	0,143	P8DDE	1,01	0,072
C6/6F	1,10	0,125	P8/6F	1,21	0,125

El empleo de una CIM menor de 0,5 M conlleva dos efectos contrapuestos. Por un lado, los procesos de ciclación se ven favorecidos y, por otra parte, los pesos moleculares bajan desfavoreciendo la ciclación.^{114,120-125} Además, una vez que se obtienen los ciclos, la baja

¹²⁰ Stepto, R.F.T.; Waywell, D.R. *Macromol Chem* 1972, **152**, 263.

¹²¹ Standford, J.L.; Stepto, R.F.T.; Waywell, D.R. *J Chem Soc Faraday Trans* 1975, **71**, 1308.

¹²² Gordon, M.; Temple, W.B. *Macromol Chem* 1972, **152**, 277.

¹²³ Gordon, M.; Temple, W.B. *Macromol Chem* 1972, **160**, 263.

¹²⁴ Ercolani, G.; Mandolina, L.; Mencarelli, P. *Macromolecules* 1988, **21**, 1241.

¹²⁵ Ziegler, K. *Ber Dtsch Chem Ges A* 1934, **67**, 139.

concentración reduce en gran medida la probabilidad de entrecruzamiento arbitrario de varias oligoamidas cíclicas para formar policatenanos.

En el caso de que los macrociclos sean los responsables de la formación del gel a través de policatenanos, resulta significativa la influencia del tamaño del anillo del benzoéter corona en la tendencia hacia la ciclación de estos polímeros. La tendencia a formar geles durante la polimerización es mucho mayor en poliamidas derivadas del monómero que contiene benzo-18-corona-6 que en polímeros que incluyen en su subestructura benzo-15-corona-5. Con respecto a los polímeros con cavidades benzo-12-corona-4, no se observa la formación de geles empleando las condiciones estándar de Yamazaki, y se obtienen poliamidas solubles con elevado peso molecular. En cuanto a los polímeros con estructuras dipodando, todos los que derivan del diácido P8 producen geles bajo las condiciones estándar de Yamazaki, mientras que únicamente gelifica uno de los derivados del diácido P6, el P6/6F, y ninguno de los que contienen el monómero P4.

Para una estimación cualitativa de cómo la estructura polimérica puede influir en el grado de ciclación, V_{cl} , Kricheldorf propuso la Ecuación [2.2],¹¹² en la que N_{fc} y N_{dc} son los números de conformación de cadena favorables y desfavorables a la ciclación, respectivamente. Si la tendencia de gelificación está relacionada con la proporción de ciclos, el incremento del volumen lateral de los podandos y de los éteres corona, debido al aumento de las cadenas oxietilénicas, y la interacción del disolvente con dichas secuencias oxietilénicas durante la polimerización podrían ser responsables del incremento de la relación N_{fc}/N_{dc} .

$$V_{cl} \approx \frac{N_{fc}}{N_{dc}} \quad [2.2]$$

La Figura 2.5 representa una de las conformaciones de la poliamida cíclica C5PPD con un DP = 20. El confórmero modelizado¹²⁶ es un ciclo con éteres corona alternados arriba y abajo con un diámetro de cavidad de aproximadamente 75 Å. Aunque se pueden proponer muchas conformaciones cíclicas, la mayoría de ellas poseen cavidades con radios iónicos suficientes para permitir el enhebrado.

Para comprobar la estructura polimérica cíclica o acíclica se han obtenido espectros de masas por la técnica MALDI-TOF para muestras de los polímeros P8MPD y C6MPD de diferentes viscosidades inherentes.

¹²⁶ Molecular mechanics, MMFF. Spartan'04 for Windows. Wavefunction, Inc. Irvine, California.

Los espectros de masas MALDI-TOF se han realizado en un Brucker Biflex III. Se ha empleado para la irradiación un láser con una longitud de onda de 337 nm junto con un voltaje de aceleración de 20 kV. Las muestras a irradiar se prepararon con ditranol como matriz y trifluoroacetato potásico como dopante y se disolvieron en una mezcla de cloroformo/trifluoroetanol (1/1).

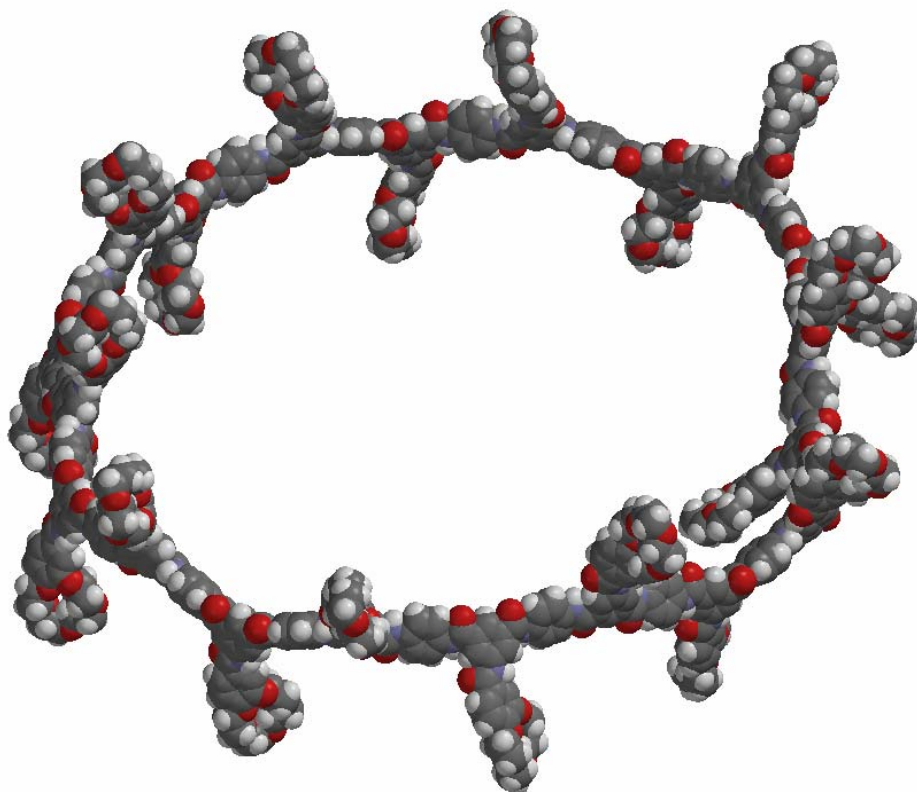


Figura 2.5. Modelo de una poliamida cíclica (C5PPD) con DP = 20.

Mediante MALDI-TOF se puede llegar a atribuir la formación de geles al entrecruzamiento de macrociclos de poliamida con cadenas poliméricas en crecimiento para producir rotaxanos, polirrotaxanos, catenanos y policatenanos.

Los espectros de masas MALDI-TOF de los polímeros P8MPD y C6MPD muestran que los ciclos predominan al menos hasta pesos moleculares de 6000 Da (Figuras 2.6 y 2.7).

Como resumen, las poliamidas solubles extraídas de diferentes viscosidades (C6MPD y P8MPD) tienen en común que en todas las muestras predominan los ciclos hasta grados de polimerización 8. Lamentablemente, no es posible detectar ciclos de mayor tamaño debido a la limitación técnica o a la participación de los ciclos mayores en la formación de rotaxanos o catenanos entrecruzados.

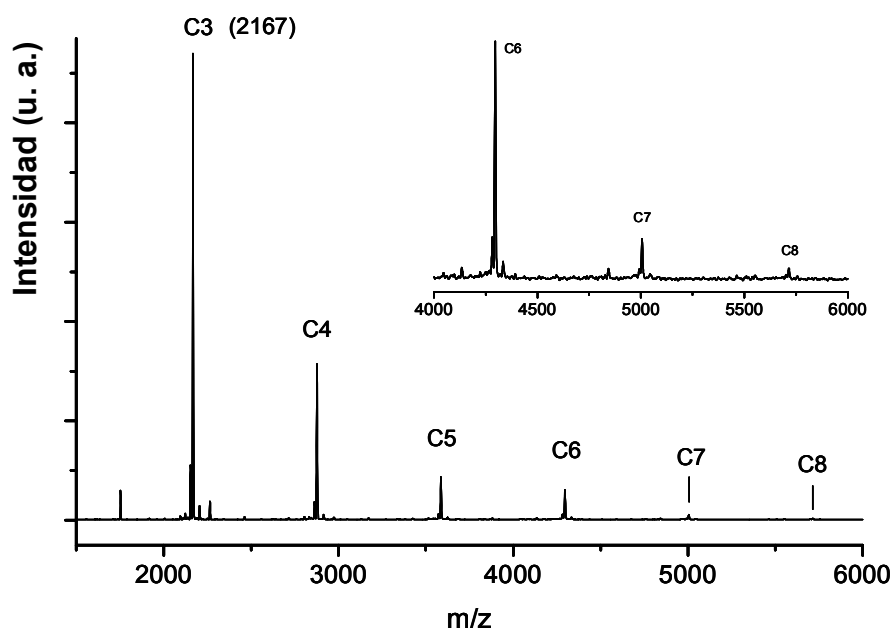


Figura 2.6. Espectro de masas MALDI-TOF de la poliamida P8MPD en el que se observan ciclos (representados por el símbolo C).

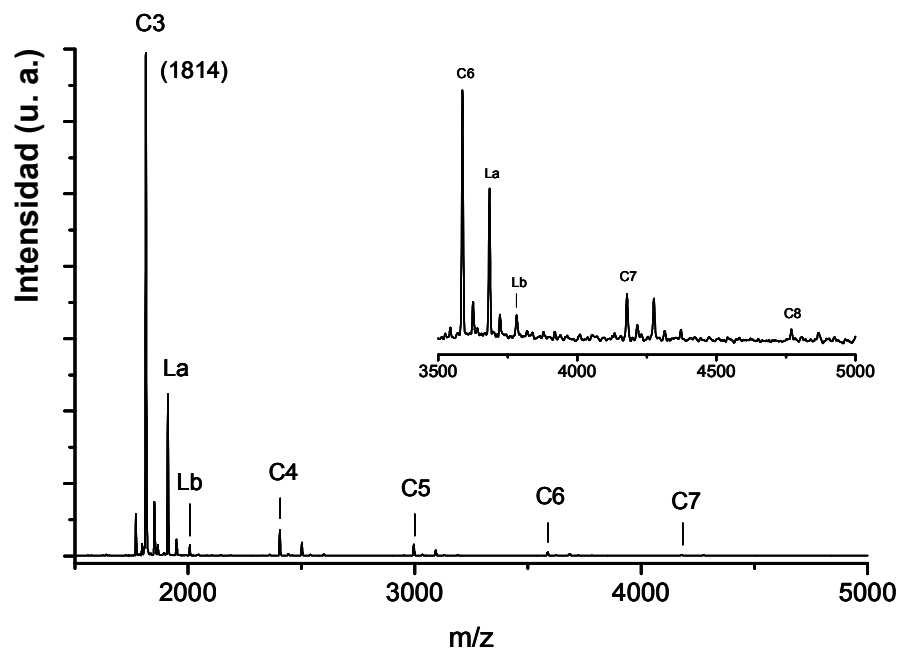


Figura 2.7. Espectro de masas MALDI-TOF de la poliamida C6MPD en el que se observan ciclos (representados por el símbolo C). La y Lb representan las distintas series lineales.

2.4.3. Estudio de la polimerización mediante la evaluación de la viscosidad inherente de los polímeros.

La viscosidad inherente (Ecuación [2.1]) sólo ofrece una idea aproximada del peso molecular del polímero sintetizado, ya que ésta depende de la disposición de las cadenas del polímero en disolución, además del peso molecular y su distribución. En cualquier caso, se trata de un parámetro sencillo y rápido de obtener, y permite realizar un estudio comparativo para polímeros de estructura similar. Obviamente, para un mismo polímero un incremento o disminución del valor en el mismo disolvente y a igual concentración implica necesariamente una variación similar de la tendencia en los pesos moleculares.

En general, el dato de la viscosidad inherente se emplea únicamente para comprobar que el grado de polimerización del polímero obtenido sea suficiente para garantizar que cualquier propiedad de las macromoléculas no dependa del peso molecular, es decir, que éste se encuentre dentro de la región *plateau* característica de la curva grado de polimerización/propiedad específica.¹²⁷

En este Trabajo se ha empleado además para determinar la concentración inicial idónea de monómeros que de lugar a los polímeros solubles del mayor peso molecular posible, como se ha comentado anteriormente. Esto se debe a que en la polimerización de los polímeros con subunidades éteres corona o podandos se observa un fenómeno anómalo de gelificación de la disolución en la que se produce la polimerización, que da lugar a polímeros insolubles.

Como el peso molecular depende críticamente de la concentración inicial de monómero en el proceso de polimerización,¹²⁸ se han realizado numerosas pruebas de polimerización a distintas concentraciones iniciales de monómeros hasta alcanzar el punto de viscosidad máximo del polímero soluble resultante, que se encuentra inmediatamente por debajo de la concentración en la que se produce la gelificación.

Parte del estudio realizado para todos los polímeros que gelifican se muestra en las Figuras 2.5 y 2.6. A la vista de los resultados obtenidos, no se puede obtener ningún tipo de tendencia que relacione para cada familia de polímeros ni entre series, el incremento de viscosidad con la concentración inicial de monómeros y con la estructura química de la unidad estructural.

¹²⁷ Shin, Y.; Roberts, J. E.; Santore, M. M. *J Colloid Interface Sci* 2002, **247**, 220.

¹²⁸ Gallardo, A.; Lozano, A. E. *Reacciones de Polimerización, Cinéticas en Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos*; Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, Ed.; Madrid, 2004; Vol. 1.

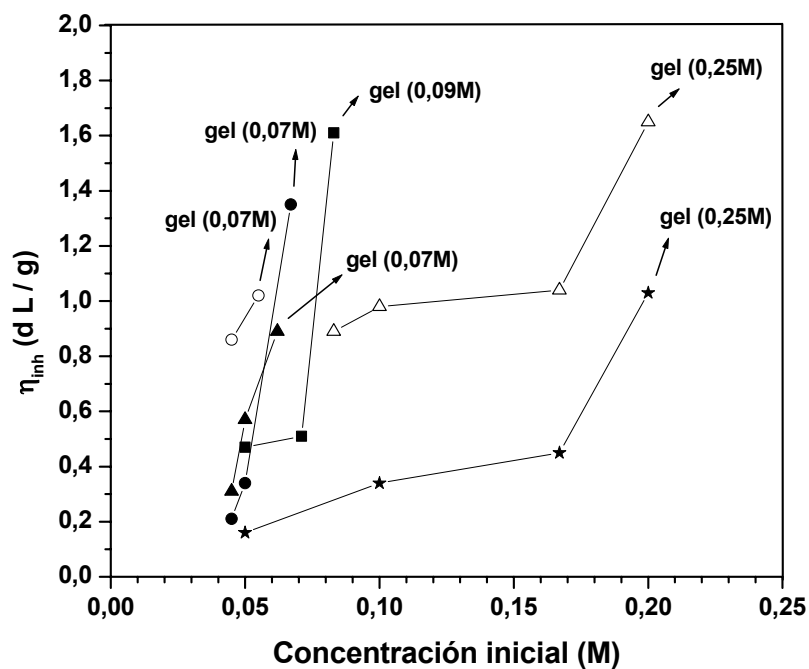


Figura 2.8. Viscosidad inherente vs concentración inicial de diácidos o diaminas en la obtención de los polímeros P6/6F (Δ), C5MPD (\blacksquare); C5PPD (\bullet); C5DDS (\star); C5DDE (\circ); C5/6F (\blacktriangle).

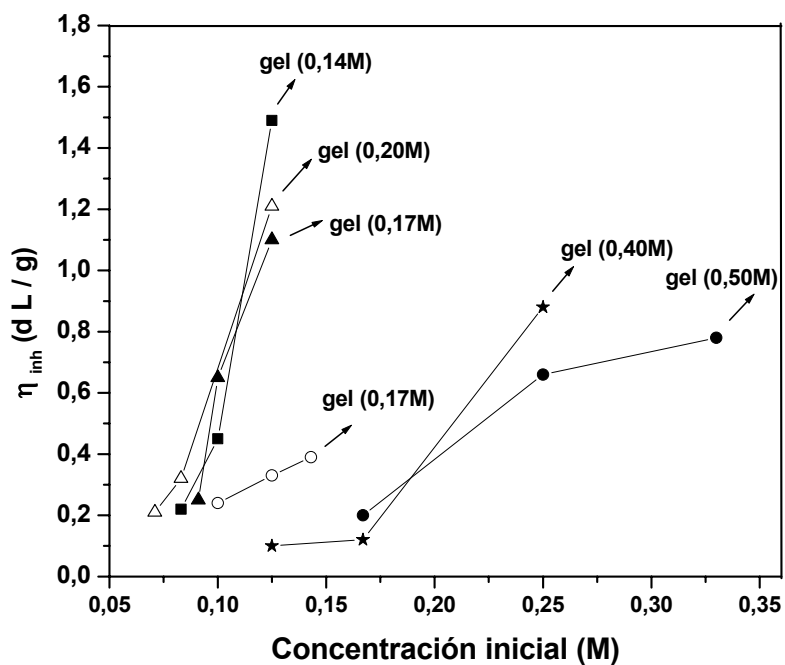


Figura 2.9. Viscosidad inherente vs concentración inicial de diácidos o diaminas en la obtención de los polímeros P8/6F (Δ), C6MPD (\blacksquare); C6PPD (\bullet); C6DDS (\star); C6DDE (\circ); C6/6F (\blacktriangle).

3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MODELOS

3.1. Introducción.

Las poliamidas aromáticas son polímeros de altas prestaciones que presentan habitualmente problemas asociados a su baja solubilidad y a sus elevadas temperaturas de transición térmica, tanto de transición vítrea como de fusión. Desde el punto de vista tecnológico estas características se traducen en una gran dificultad de procesado, puesto que no se pueden transformar mediante métodos convencionales de inyección y de extrusión. Es por esto por lo que este tipo de polímeros se emplea normalmente como fibras de alto módulo o/y como refuerzo, en los casos más extremos preparados a partir de disoluciones liotrópicas en ácido sulfúrico, o de disoluciones en disolventes orgánicos apróticos polares, o como recubrimientos mediante deposición de capas por *casting*. Desde el punto de vista de la investigación básica y de la aplicada, el problema radica en la dificultad o imposibilidad de estudiar muchas de sus propiedades en disolución, lo que aconseja el empleo de *compuestos modelo*.¹²⁹

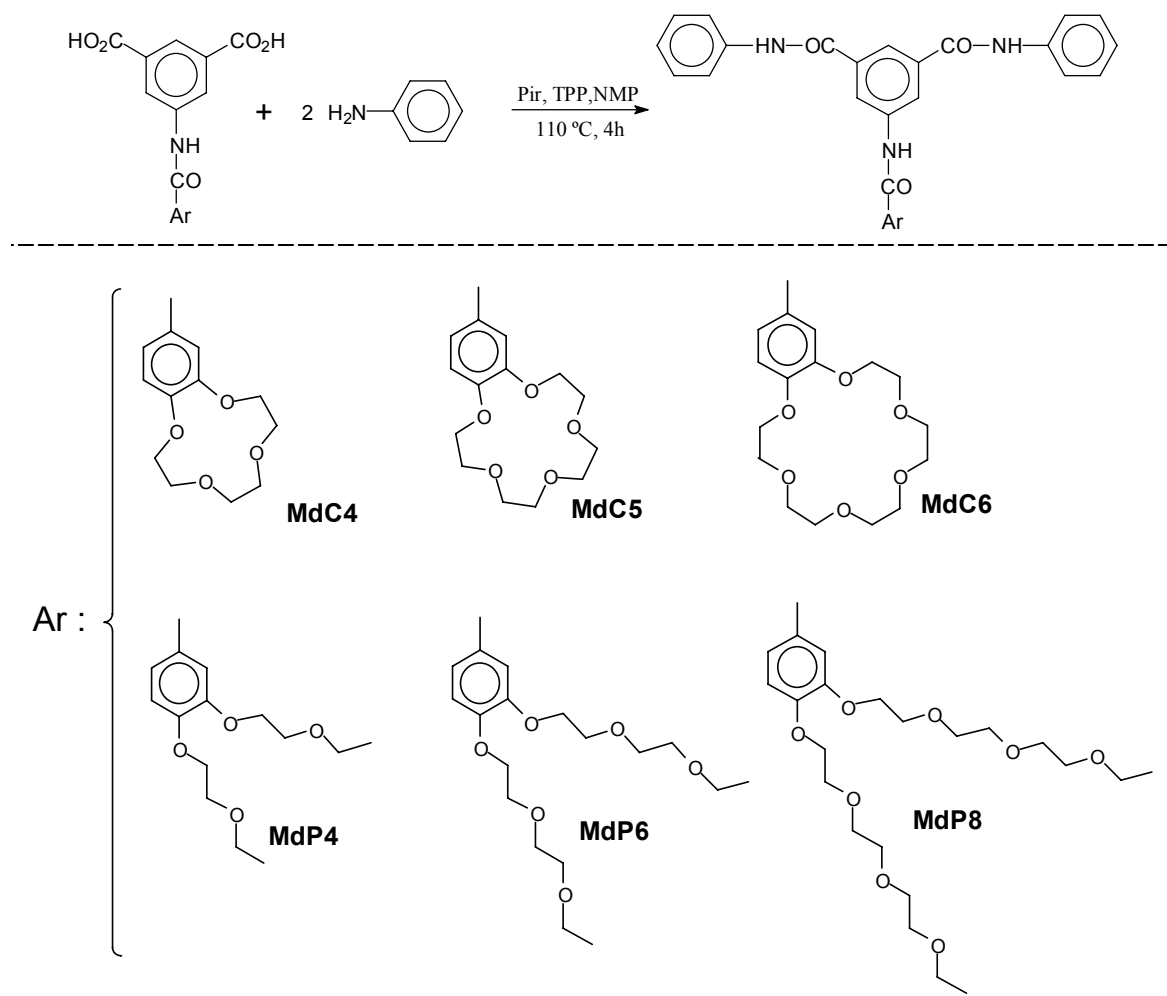
Cada *modelo* es una molécula discreta, de peso molecular conocido, que representa a una poliamida o a una serie de poliamidas, puesto que su estructura química es similar a la de la unidad estructural de los polímeros que pretende mimetizar. Al ser compuestos de pesos moleculares relativamente bajos, son generalmente solubles y es, por tanto, mayor la posibilidad de trabajar con ellos y estudiar su comportamiento en disolución, que puede ser parcialmente extrapolado para determinar o prever la respuesta que tendrán las macromoléculas correspondientes.

¹²⁹ de Abajo, J.; de la Campa, J. G.; Riande, E.; García, J. M. *J Phys Chem* 1993, **97**, 8669.

3.2. Síntesis.

Para este Trabajo se han sintetizado seis modelos diferentes, obtenidos por reacción de la anilina con los seis monómeros diácido descritos en el Capítulo 1 (C4, C5, C6, P4, P6 y P8) que poseen éteres corona o podandos en su estructura. Las condiciones de reacción son las mismas que las empleadas en las reacciones de polimerización, es decir se utiliza el método de Yamazaki-Higashi. La estructura de los modelos se muestra en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Reacción general de síntesis, estructura química y acrónimos de los modelos sintetizados.



El procedimiento general de síntesis de modelos es el siguiente (Tabla 3.1): en un matraz de 3 bocas de 100 mL provisto de agitación mecánica, refrigerante de reflujo y corriente de nitrógeno, se mezclan 21 mmol de anilina, 10 mmol de diácido, 6 mL de piridina, 1,4 g de cloruro de litio, 22 mmol de TPP y 20 mL de NMP. La mezcla se agita y se calienta a 110 °C bajo nitrógeno durante 4 horas. Transcurrido el tiempo de reacción se retira la calefacción y se deja enfriar el sistema hasta temperatura ambiente. El modelo se obtiene mediante la precipitación en agua de la disolución original purificándose por disolución en NMP y

reprecipitación en agua. Finalmente el producto se filtra y se seca a vacío a 80 °C durante 24 horas en presencia de pentóxido de fósforo.

3.3. Caracterización.

Los modelos se han caracterizado por resonancia magnética nuclear de protón y de carbono (RMN ^1H y RMN ^{13}C), por espectrometría de masas, y por espectroscopia de infrarrojo (IR-FT).

Para la caracterización por RMN se ha empleado un espectrómetro Varian Inova 400 operando a 399.92 y 100.57 MHz, respectivamente, utilizando cloroformo deuterado como disolvente. Los espectros de masas se han obtenido con un equipo Agilent 6890N utilizando técnicas de fragmentación por impacto electrónico (IE). Los espectros de IR-FT se han registrado en un espectrómetro Nicolet Impact.

Los análisis confirman en todos los casos la estructura química propuesta. Como ejemplos, se muestra en la Figura 3.1 la caracterización del modelo MdC5.

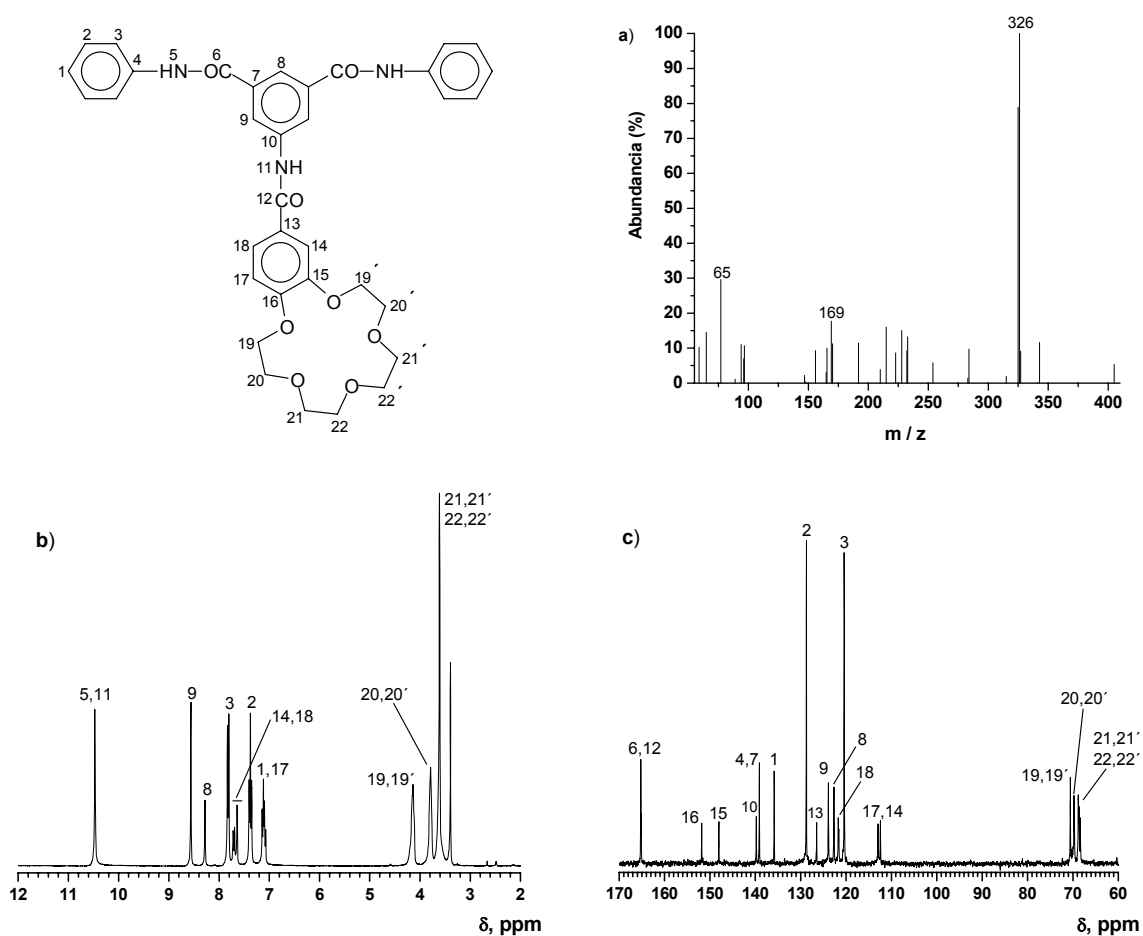


Figura 3.1. Caracterización del modelo MdC5 mediante: **a)** Espectrometría de masas, **b)** RMN ^1H y **c)** RMN ^{13}C .

Modelos con benzoéter corona en su estructura lateral.

Modelo C4

RMN-¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 10,47 (s, 3H); 8,54 (s, 2H); 8,26 (s, 1H); 7,79 (m, 4H); 7,37 (m, 4H); 7,14 (m, 3H); 4,20 (s, 4H); 3,72 (s, 4H); 3,61 (s, 4H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 165,86; 165,63; 154,41; 150,19; 140,37; 139,74; 136,50; 130,31; 128,77; 127,72; 123,91; 123,06; 122,63; 121,62; 120,43; 118,31; 116,41; 72,20; 70,56; 70,41; 70,02; 68,97; 68,70.

EMBR (m/z, int. rel): 326 (100); 325 (85); 233 (15); 232 (12); 215 (21); 170(18); 169 (17); 77 (31); 65 (17).

IR (KBr, cm⁻¹): 3432, 2925, 1713, 1667, 1596, 1539, 1504, 1443, 1363, 1223, 1134, 758.

Modelo C5

RMN-¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): (ppm), 10,47 (s, 3H); 8,56 (s, 2H); 8,28 (s, 1H), 7,83 (d, 4H); 7,72 (d, 1H); 7,64 (s, 1H); 7,38 (t, 4H); 7,12 (m, 3H); 4,14 (s, 4H); 3,79 (s, 4H); 3,61 (s, 8H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 151,81; 148,02; 139,77; 139,11; 136,84; 128,74; 126,48; 123,88; 122,66; 121,72; 121,56; 120,40; 112,97; 112,42; 70,56; 69,77; 69,65; 68,82; 68,64; 68,37.

EMBR (m/z, int. rel): 326 (100); 325 (79); 228 (15); 215 (16); 169 (18); 77 (30).

IR (KBr, cm⁻¹): 3432, 2925, 1652, 1597, 1539, 1506, 1443, 1317, 1270, 1133, 756.

Modelo C6

RMN-¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 10,49 (s, 3H); 8,58 (s, 2H); 8,29 (s, 1H); 7,83 (d, 4H); 7,67 (m, 2H); 7,38 (m, 4H); 7,12 (m, 4H); 4,18 (s, 4H); 3,77 (s, 4H); 3,55 (s, 12H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 165,23; 165,14; 151,36; 147,67; 139,78; 139,11; 135,83; 130,27; 130,13; 128,73; 126,31; 123,87; 122,68; 121,56; 120,37; 112,10; 111,97; 69,97; 69,84; 68,58; 68,30.

EMBR (m/z, int. rel): 326 (100); 325 (81); 233 (19); 232 (12); 215 (23); 170 (21); 169 (20); 77 (43); 65 (24).

IR (KBr, cm⁻¹): 3432, 2925, 1652, 1597, 1539, 1506, 1443, 1317, 1270, 1133, 756.

Modelos con benzopodandos en su estructura lateral.

Modelo P4

RMN-¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 10,51 (s, 3H); 8,62 (s, 2H); 8,33 (s, 1H); 7,87 (m, 4H); 7,72 (s, 2H); 7,37 (m, 4H); 7,12 (m, 3H); 4,20 (s, 4H); 3,73 (s, 4H); 3,52 (s, 4H); 1,12 (s, 6H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 165,27; 165,14; 151,68; 147,82; 139,84; 139,17; 135,89; 130,28; 128,75; 126,62; 123,89; 122,74; 121,87; 121,63; 113,31; 112,77; 68,60; 68,43; 68,34; 65,90; 15,17.

EMBR (*m/z*, *int. rel.*): 326 (100); 325 (97); 233 (17); 215 (22); 169 (21); 94 (12); 77 (32); 65 (20).

IR (KBr, *cm*⁻¹): 3432, 2925, 1652, 1597, 1539, 1506, 1443, 1317, 1270, 1220, 1133, 756, 692.

Modelo P6

RMN-¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 10,50 (s, 3H); 8,65 (s, 2H); 8,37 (s, 1H); 7,89 (d, 4H); 7,74 (m, 2H); 7,39 (t, 4H); 7,14 (d, 4H); 6,79 (m, 2H); 4,22 (s, 4H); 3,78 (s, 4H); 3,60 (s, 4H); 3,44 (m, 8H); 1,08 (t, 6H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 165,35; 165,19; 157,49; 151,68; 147,87; 139,91; 139,24; 135,97; 130,31; 129,44; 128,78; 126,73; 123,94; 122,81; 121,95; 121,86; 120,80; 118,86; 115,37; 113,88; 112,86; 70,25; 69,43; 69,12; 69,00; 68,86; 68,41; 65,73; 15,20.

EMBR (*m/z*, *int. rel.*): 326 (100); 325 (88); 233 (17); 232 (14); 215 (23); 170 (22); 169 (20); 77 (44); 65 (26).

IR (KBr, *cm*⁻¹): 3432, 2925, 1652, 1597, 1539, 1506, 1443, 1317, 1270, 1220, 1133, 756, 692.

Modelo P8

RMN-¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 10,47 (s, 3H); 8,57 (s, 2H); 8,28 (s, 1H); 7,82 (d, 4H); 7,72 (s, 1H); 7,67 (s, 1H); 7,39 (t, 4H); 7,12 (t, 2H); 6,75 (d, 1H); 4,20 (s, 4H); 3,78 (s, 4H); 3,61 (s, 4H); 3,45 (m, 16H); 1,06 (m, 6H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm), 165,30; 165,14; 157,43; 151,61; 147,79; 139,84; 139,18; 136,90; 130,37; 129,47; 128,81; 126,82; 123,96; 122,73; 121,86; 121,67; 120,44; 118,90; 115,32; 113,22; 112,82; 70,16; 69,98; 69,34; 69,04; 68,94; 68,56; 68,34; 65,67; 15,21.

EMBR (*m/z*, *int. rel.*): 326 (100); 325 (90); 233 (18); 232 (13); 215 (20); 169 (17); 77 (33); 65 (19).

IR (KBr, *cm*⁻¹): 3432, 2925, 1652, 1597, 1539, 1506, 1443, 1317, 1270, 1220, 1133, 756, 692.

3.4. Solubilidad.

Como se ha comentado en la introducción, la síntesis de modelos de poliamida se emplea habitualmente para realizar estudios en disolución de estos modelos, que no se pueden llevar a cabo en las poliamidas a las que los modelos pretenden mimetizar, debido principalmente a su insolubilidad.

Por tanto, los modelos han de ser solubles en la mayoría de los disolventes orgánicos convencionales. Las pruebas de solubilidad de los seis modelos sintetizados se han realizado a una concentración del 5 % (p/v). Las muestras se mantienen durante 24 horas a temperatura

ambiente. En aquellos casos en que no se produce disolución completa, se calienta repetidamente hasta un punto próximo al de ebullición del disolvente.

En la Tabla 3.2 se muestra la solubilidad de los modelos. Se observa que son solubles en la mayoría de los disolventes convencionales, tanto polares como apolares. En disolventes como el acetato de etilo se puede comprobar que la solubilidad es mayor en modelos con podandos que en los que poseen éteres corona, y que la solubilidad también aumenta al incrementar el número de unidades oxietilénicas, tanto en los que incluyen grupos laterales podandos como éteres corona. En general, la presencia de grupos amida aromáticos conduce a cierta insolubilidad, incluso en moléculas orgánicas discretas, por lo que la elevada solubilidad de estos modelos se debe a las secuencias oxietilénicas presentes como subunidades podando y éter corona.

Tabla 3.2. Solubilidad de los modelos sintetizados.

Modelo	DISOLVENTE #									
	DMA	DMSO	p-cresol	AcOH	ACN	CHCl ₃	THF	AcOEt	Hx	H ₂ O
MdC4	++	++	++	++	+	++	++	+	-	-
MdC5	++	++	++	++	++	++	++	+	-	-
MdC6	++	++	++	++	++	++	++	+	-	-
MdP4	++	++	++	++	+	++	++	+	-	-
MdP6	++	++	++	++	+	++	++	++	-	-
MdP8	++	++	++	++	++	++	++	++	-	-

AcOH: ácido acético, CH: ciclohexanona; ACN: acetonitrilo, AcOEt: acetato de etilo, Hx: hexano. Soluble en frío (++); soluble en caliente (+); insoluble (-).

4. PROPIEDADES DE POLÍMEROS

4.1. Introducción.

Una vez sintetizados y caracterizados, los polímeros que se describen en esta Memoria se evaluaron por algunas de sus principales propiedades físicas, en particular sus propiedades térmicas, cristalinidad, propiedades mecánicas, solubilidad y capacidad de absorción de agua.

La determinación de las propiedades térmicas es imprescindible para definir a los polímeros orgánicos como materiales. No hay que olvidar que la mayoría de los polímeros técnicos funden por debajo de los 200 - 250°C, y que muchos de ellos descomponen a temperaturas muy inferiores. Por ello, es importante verificar si el polímero puede desarrollar cristalinidad y determinar, en su caso, las temperaturas de transición vítrea y de las temperaturas de fusión, que permiten, junto con el valor de las temperaturas iniciales de descomposición, conocer el comportamiento térmico y las condiciones en las que el material podría ser procesado, y cuál es su nivel térmico o los valores máximos de temperatura en servicio. Además, el estudio de los productos de descomposición térmica es a su vez un método útil de análisis estructural y un procedimiento para la evaluación de los procesos de combustión, con o sin llama, de cara al empleo y diseño de los materiales que den lugar a volátiles con propiedades específicas, como baja inflamabilidad o toxicidad.

Al igual que las propiedades térmicas, las propiedades mecánicas de las poliamidas dependen fundamentalmente de la composición química y del peso molecular. El comportamiento mecánico de los materiales poliméricos se deriva de su carácter viscoelástico. Mediante procedimientos sencillos se pueden determinar con un único experimento los valores del módulo elástico y de la resistencia a tracción (carga de rotura en tracción) de estos materiales, lo que va a facilitar el análisis comparativo de los niveles de resistencia mecánica de los polímeros que estudiamos. Dado que nuestro objetivo no ha sido hacer un estudio

exhaustivo de propiedades mecánicas nos hemos limitado a medidas de tracción, a la misma temperatura y sobre muestras obtenidas a partir de filmes sin templar ni orientar, preparados a partir de una disolución del polímero en un disolvente y posterior evaporación del mismo (*casting*).

Por otra parte, el estudio de la solubilidad es muy importante en poliamidas aromáticas, puesto que estos polímeros se caracterizan generalmente por su insolubilidad, que limita la aplicación de estos materiales de altas prestaciones. En el diseño y síntesis de nuevas poliamidas aromáticas se persigue generalmente un incremento en la solubilidad respecto a las aramidas de referencia sin una pérdida notable del resto de propiedades.

La absorción de agua es otra de las características intrínsecas de las poliamidas. Las poliamidas absorben agua debido a la interacción con los grupos polares amida. Esta interacción influye en las propiedades térmicas, mecánicas, eléctricas y dieléctricas, por lo que el análisis de la absorción de agua tiene una gran importancia desde el punto de vista de la aplicabilidad de los materiales, así como de la caracterización básica de los mismos. Hay que tener en cuenta que la absorción de agua es positiva para unas aplicaciones y negativa para otras.

A la hora de evaluar los resultados obtenidos se ha considerado conveniente el estudio comparativo de las propiedades de las poliamidas sintetizadas en este trabajo con poliamidas descritas por otros autores, emparentadas con las primeras, bien sea por su similitud en la estructura aromática de la cadena, por la presencia de secuencias oxietilénicas en la cadena principal, o por los grupos benzoilamino laterales. Los polímeros que hemos tomado como referencia han sido la poli(*para*-fenilen tereftalamida), la poli(*meta*-fenilen isoftalamida), la poli(*meta*-fenilen 5-benzoilaminoisoftalamida), y la poli[3-oxapentan-1,8-bis(oxi-*meta*-fenilen) isoftalamida] (Tabla 4.1). Las estructuras de estos polímeros, así como sus acrónimos, que se muestran en la Tabla 4.1 se utilizarán en posteriores discusiones.

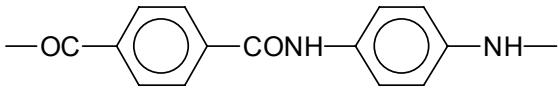
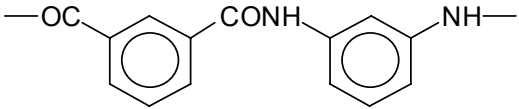
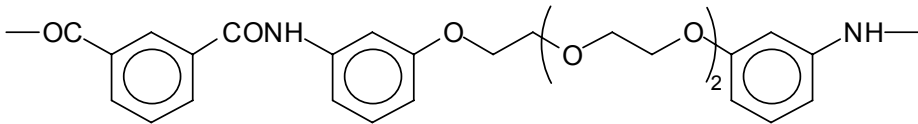
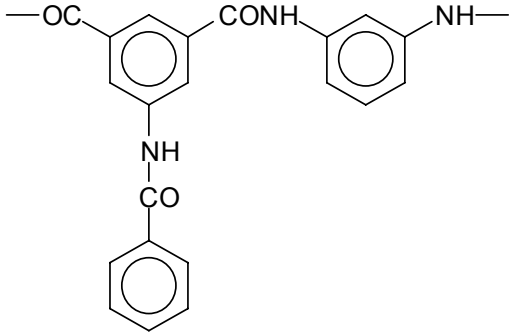
Tanto la solubilidad de los polímeros como su absorción de agua, en estado de vapor, se han analizado cualitativamente a partir de muestras con la morfología obtenida directamente de la precipitación posterior a la síntesis. En el caso de los ensayos de solubilidad, los disolventes empleados han sido los característicos de poliamidas aromáticas, así como otros habituales en química orgánica.

Las propiedades térmicas se han estudiado por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y por termogravimetría (TGA), determinando la temperatura de transición vítrea (T_g) y la resistencia térmica (T_d). El análisis térmico se ha completado con un estudio de los productos de descomposición (pirólisis) de las poliamidas mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas.

La cristalinidad se ha determinado mediante DSC y rayos X a ángulos bajos (WAXS).

Las propiedades mecánicas se han evaluado con un dinamómetro a partir de las curvas de esfuerzo-deformación.

Tabla 4.1. Polímeros considerados como referencia.

Polímero de referencia	Acrónimo
 <p>poli(<i>para</i>-fenilen tereftalamida)</p>	TAPPD ^{a)130, 131}
 <p>poli(<i>meta</i>-fenilen isoftalamida)</p>	IAMPD ^{b)132}
 <p>poli[3,6-dioxaoctan-1,8-bis(oxi-<i>meta</i>-fenilen) isoftalamida]</p>	IA-3ODA ¹³³
 <p>poli(<i>meta</i>-fenilen 5-benzoylaminoisoftalamida)</p>	BIAMPD ⁵⁹

^{a)} DuPont™ Kevlar® ^{b)} DuPont® Nomex®

¹³⁰ De la Campa, J.G.; Guijarro, E.; Serna, F.J.; de Abajo, J. *Eur Polym J* 1985, **21**, 1013.

¹³¹ *Polymers: A Property Database*, CRC Press, Boca, L.C.C. Raton 2000.

¹³² Álvarez, J. C. *Nuevas poliamidas aromáticas modificadas. Síntesis, caracterización y evaluación de propiedades*, Tesis Doctoral. Universidad Complutense: Madrid, 2005.

¹³³ García, J. M. *Nuevas poli(éter amida)s alifático-aromáticas. Síntesis, caracterización y estudio de aplicaciones*, Tesis Doctoral. Universidad Complutense: Madrid, 2005.

<http://www2.ubu.es/quim/quimorg/polimeros/tesis/Tesis%20Jose%20Miguel.pdf>

4.2. Solubilidad.

Como se ha tenido ocasión de comentar 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 una alta solubilidad, puesto que es un factor limitante de cara a su procesado, lo que influye claramente en su aplicabilidad.

La solubilidad de un polímero depende además de las características del disolvente. Por lo general, un polímero se disuelve mejor en un disolvente cuyos parámetros de solubilidad y polaridad se aproximen más al suyo propio.

El conocimiento del valor de estos parámetros va a permitir predecir si un líquido es un disolvente para un polímero, si la dilución de un polímero conducirá a precipitación o si un polímero será compatible con un plastificante. En tecnología de materiales tales predicciones son de gran importancia.

La morfología cristalina o amorfa en polímeros es también importante a la hora de hablar de solubilidad. Por regla general, los polímeros semicristalinos sólo se disolverán a temperaturas próximas a la de fusión del polímero, y en los casos en los que las temperaturas de fusión son muy altas, no tendrá disolvente conocido. Ahora bien, si existen interacciones específicas entre el polímero y el disolvente, por ejemplo puentes de hidrógeno, entonces el proceso de disolución puede realizarse a temperatura ambiente, como ocurre con muchas poliamidas alifáticas, que son solubles en frío en ácido acético o en *p*-cresol, y poliamidas aromáticas que lo son en NMP o DMSO.

En el caso de los polímeros amorfos resulta conveniente tener en cuenta que las interacciones existentes entre el polímero y el disolvente son formalmente análogas a las que existen entre dos líquidos. Por otro lado, el comportamiento de disoluciones en las que un componente es un polímero y el otro es un disolvente resulta diferente al que tienen las disoluciones de solutos de bajo peso molecular.

El primer paso en el proceso de disolución de un polímero es un hinchamiento lento, llamado solvatación, en el cual el tamaño de la molécula del polímero se multiplica por un factor que depende de la densidad de energía de cohesión, que es la energía de vaporización molar por unidad de volumen. Posteriormente se produce la disolución, si se trata de polímeros lineales y ramificados. Los polímeros reticulados se mantienen en una situación de hinchamiento.

En el caso concreto de las poliamidas aromáticas es posible diseñar la estructura de manera que presenten una mayor solubilidad mediante:¹³⁴

- *La incorporación de sustituyentes laterales en la cadena principal*, que produce una separación entre cadenas dificultando la formación de enlaces de hidrógeno entre éstas, y favoreciéndose así la solubilidad del polímero.
- *La introducción de grupos entre anillos aromáticos que flexibilicen la molécula*, que impide o al menos obstaculiza el empaquetamiento disminuyendo, por tanto, la densidad de energía cohesiva.¹³⁵ Además, los grupos laterales voluminosos dificultan la cristalización de los segmentos de cadena, lo que redundará asimismo en una solubilidad mayor.

Por último, hay que reseñar que la solubilidad del polímero es importante también en la etapa de síntesis del mismo, puesto que las principales rutas sintéticas actuales transcurren en disolución y la precipitación del polímero durante el proceso de polimerización frena el crecimiento de las cadenas y con ello la obtención de pesos moleculares elevados. Para facilitar la solubilidad del polímero en crecimiento se añaden a la masa de reacción sales del tipo LiCl y CaCl₂ que interactúan con los grupos amida rompiendo los puentes de hidrógeno.¹³⁶

En este trabajo se ha optado por el diseño de poliamidas aromáticas que poseen grupos laterales voluminosos, que además de favorecer la solubilidad, portan secuencias éter corona o podandos necesarias en las aplicaciones tecnológicas para las que han sido diseñados. Además, se han empleado diaminas alifáticas aromáticas, como la DDS, la 6F y la DDE, que poseen dos anillos aromáticos separados por grupos funcionales que confieren cierta polaridad y flexibilidad a la estructura molecular del polímero.

Cuando se habla de solubilidad, en poliamidas aromáticas se suele hacer referencia a disolventes apróticos polares como la NMP, DMA, DMF, etc., puesto que es muy improbable que se disuelvan en disolventes habituales en química orgánica, como etanol, hexano o diclorometano. En nuestro caso, una vez procesado el polímero, generalmente en forma de filme o película, desde el punto de vista de su aplicación en tecnología de membranas y sensores interesa que el material mantenga su integridad frente a disolventes y que no se vea atacado fácilmente por éstos, hecho que amplía el uso de los productos acabados a

¹³⁴ Harris, F. W.; Seymour, R. B. *Structure-Solubility Relationships en Polymers*; Academic Press, 1977.

¹³⁵ Casassa, E. F.; Berry, G. C. *Polymer Solutions en Comprehensive Polymer Science*; Allen, G.; Bevington, J. C.; Pergamon Press: Oxford 1989; Vol. 2.

¹³⁶ Morgan, P. W. *Macromolecules* 1977, **10**, 1381.

condiciones locales más agresivas. Por tanto, contrariamente a la norma, será adecuado un balance correcto de solubilidad/insolubilidad.

4.2.1. 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 5 % (p/v). Las muestras se mantuvieron bajo agitación durante 24 horas a temperatura ambiente. En aquellos casos en que no se produjo disolución completa se calentó repetidamente el sistema hasta un punto próximo al de ebullición del disolvente.

4.2.2. Resultados y discusión.

Antes de analizar los resultados obtenidos, se considera conveniente evaluar la solubilidad de otras poliamidas que se encuentran emparentadas con las sintetizadas en este trabajo.

En la Tabla 4.2 se muestran los resultados de los ensayos de solubilidad de las poliamidas de referencia: TAPPD, IAMPD, IA-3ODA y BIAMPD. La TAPPD es un polímero insoluble en prácticamente todos los disolventes, tanto próticos como apróticos. Únicamente da lugar a la formación de disoluciones liotrópicas en ácido sulfúrico concentrado, de las que se puede hilar. La simetría molecular asociada a las orientaciones *todo-para* de los dos fenilos de la unidad estructural da lugar a un empaquetamiento especialmente eficaz que maximiza las interacciones por puente de hidrógeno de los grupos amida, lo que da lugar a un polímero con estructura *rod-like*, de elevada cristalinidad y de una energía cohesiva altísima.

Si se disminuye la simetría molecular de las poliamidas aromáticas mediante sustituciones *todo-meta* de los anillos constituyentes de la estructura macromolecular, por ejemplo en el polímero IAMPD, se reduce notablemente la energía cohesiva dando lugar a un incremento en la solubilidad, aunque el polímero todavía se puede llegar a obtener con grados de cristalinidad elevados.

El polímero IA-3ODA es una poliamida aromática-alifática. El aumento de libertad conformacional como consecuencia de la presencia de secuencias de oxietileno en la cadena principal disminuye la energía cohesiva favoreciendo la solubilidad, si bien el polímero sigue siendo cristalino.

Por su parte, el polímero BIAMPD es una poliamida con estructura de la IAMPD, pero con un grupo benzoilamino lateral. Este grupo disminuye drásticamente la simetría molecular,

lo que conlleva la pérdida total de cristalinidad y una menor energía cohesiva, lo que incrementa la solubilidad. El mayor volumen libre del grupo lateral favorece también la penetración del disolvente en el proceso inicial de sorción y difusión, previo a la disolución.

Tabla 4.2. Solubilidad de diferentes poliamidas de referencia.

POLIMERO	DISOLVENTE #						
	NMP	DMA	DMF	DMSO	THF	p-cresol	CHCl ₃ , CH, AcOH
TAPPD ^{130,131}	-	-	-	-	-	-	-
IAMPD ¹³²	++	++	++			-	
IA-3ODA ¹³³	++		++		+	++	-
BIAMPD ^{56,59,130}	++	++	++	++		+	-

THF: tetrahidrofurano; AcOH: ácido acético; CH: ciclohexanona.
Soluble en frío (++) ; soluble en caliente (+); insoluble (-).

Los resultados de las pruebas de solubilidad de las poliamidas preparadas en este trabajo se muestran en las Tablas 4.3 y 4.4. Como era de esperar, los polímeros sintetizados son insolubles en disolventes característicos de poliamidas alifáticas, como el ácido acético y 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 éter 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.

Si bien se observa que los polímeros con grupos benzopodandos presentan una solubilidad ligeramente superior a la de sus *homólogos* con subgrupos benzoéteres corona en su estructura, debido probablemente a la mayor flexibilidad conformacional de las cadenas laterales acíclicas.

Siguiendo el mismo razonamiento, en las series de poliamidas derivadas de los monómeros con benzopodandos en su estructura, P4, P6 y P8, la solubilidad aumenta ligeramente a medida que aumenta la cadena lateral, debido a que las poliamidas son cada vez más voluminosas y menos rígidas, lo que rompe la simetría dificultando el empaquetamiento y disminuyendo así la densidad de energía cohesiva.

Comparando los polímeros obtenidos a partir del mismo diácido con toda la serie de diaminas, las diaminas más rígidas y lineales, como la PPD, dan lugar a una solubilidad menor debido a la mayor capacidad de empaquetamiento de las cadenas. Esto se observa claramente en la serie derivada del diácido C4, donde la solubilidad para el C4PPD es menor que para las demás poliamidas. Aunque con una diferencia mucho menos apreciable, también se cumple con las demás diaminas, donde la solubilidad aumenta con la flexibilidad de las mismas, que sigue el orden: DDE > 6F > DDS.

Tabla 4.3. Solubilidad de las poliamidas con subgrupos benzoéter corona en su estructura.

POLÍMERO	DISOLVENTE #						
	NMP	DMA	DMF	DMSO	THF	p-cresol	CHCl ₃ , CH ₂ , AcOH
C4MPD	++	++	++	+	+	-	-
C4PPD	++	++	+	+/-	-	+	-
C4DDS	++	++	++	++	-	++	-
C4DDE	++	++	++	+	-	+	-
C4/6F	++	+	+	+/-	-	+	-
C5MPD	++	++	++	+	+	++	-
C5PPD	++	++	+	++	-	+	-
C5DDS	++	++	++	++	-	++	-
C5DDE	++	++	++	+	-	+	-
C5/6F	++	+	+	+/-	-	+	-
C6MPD	++	++	++	+	+	++	-
C6PPD	++	++	+	++	-	+	-
C6DDS	++	++	++	++	-	++	-
C6DDE	++	++	+	+	-	+	-
C6/6F	++	+	++	+/-	-	+	-

THF: tetrahidrofurano; AcOH: ácido acético; CH: ciclohexanona.

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

Si comparamos los polímeros sintetizados con los polímeros de referencia, como era de esperar, observamos que en general los polímeros preparados presentan una solubilidad muy superior a las de la aramida todo-*para* convencional, TAPPD, y ligeramente superior a la de la aramida todo-*meta* IAMPD. Por su parte, la solubilidad de la poliamida IA-3ODA es ligeramente inferior a las poliamidas descritas en este trabajo, lo que implica que las cadenas laterales de etilenglicol ejercen un efecto sobre el incremento de la solubilidad mayor que cuando estas

cadena se encuentran formando parte de la cadena principal. Por su parte, la solubilidad de la BIAMPD también es inferior a la de los polímeros descritos en esta memoria, hecho que se justifica por la incorporación de las secuencias oxietilénicas al grupo benzoilamino lateral.

Tabla 4.4. Solubilidad de las poliamidas con subgrupos benzopodandos en su estructura.

POLÍMERO	DISOLVENTE #						
	NMP	DMA	DMF	DMSO	THF	p-cresol	CHCl ₃ , CH ₂ , AcOH
P4MPD	++	++	++	+	-	++	-
P4PPD	+	++	++	+	-	+	-
P4DDS	++	++	+	+	-	++	-
P4DDE	+	++	++	+	+	+	-
P4/6F	++	++	+	+	-	+	-
P6MPD	++	++	++	++	-	++	-
P6PPD	+	++	++	+	-	+	-
P6DDS	++	++	+	++	-	++	-
P6DDE	+	++	++	+	+	++	-
P6/6F	++	++	++	+	-	++	-
P8MPD	++	++	++	++	+	++	-
P8PPD	++	++	++	++	-	+	-
P8DDS	++	++	++	++	-	++	-
P8DDE	++	++	++	++	+	++	-
P8/6F	++	++	+	+	-	++	-

THF: tetrahidrofurano; AcOH: ácido acético; CH: ciclohexanona.
Soluble en frío (++); soluble en caliente (+); insoluble (-); se hincha (+-).

Como conclusión se puede afirmar que la solubilidad de las poliamidas sintetizadas es buena y cabe atribuirla al grupo lateral, y más concretamente a las secuencias oxietilénicas acíclicas o alicíclicas. Al estar controlada por estas estructuras oxietilénicas, presentes en todos los polímeros, las diferencias de solubilidad entre las familias, entre las series, y también entre los polímeros, es muy pequeña. Algunas de las variaciones que se observan también podrían deberse en parte a las diferencias de pesos moleculares, y más concretamente a la posible presencia o porcentaje de rotaxanos, polirotaxanos, catenados y policatenanos.

4.3. Absorción de agua.

La absorción de permeantes por polímeros, tanto gases, como vapores o líquidos, son procesos importantes que favorecen o limitan las aplicaciones de estos materiales en campos tecnológicos concretos.

La absorción de un permeante es un proceso complejo y amplio, conocido como sorción, que consiste en la penetración inicial de las moléculas de permeante en la matriz polimérica y su posterior dispersión y retención en la misma. Además de la absorción, la sorción incluye otros fenómenos como la adsorción, la incorporación en microcavidades y microhuecos existentes en el polímero, y la formación de agregados o *clusters*.¹³⁷

A nivel molecular, la absorción es función de la intensidad de las interacciones polímero-permeante, que favorece la absorción, mientras que las de polímero-polímero y permeante-permeante dificultan este proceso. Los factores que afectan a la absorción total son:

- *Concentración de permeante*: la presencia de moléculas de permeante debilita la interacción entre moléculas adyacentes de la matriz polimérica, lo que produce un aumento de la velocidad de difusión.
- *Temperatura de transición vítrea*: a medida que disminuye la T_g se produce un aumento del coeficiente de difusión, que conduce además a una menor dependencia con la concentración. Este factor es difícil de cuantificar debido a la progresiva disminución de la T_g a medida que aumenta la absorción de permeante, que actúa como plastificante.
- *Tamaño del permeante*: la difusividad disminuye mucho con el aumento del volumen de van der Waals del permeante.
- *Temperatura*: la difusión es un proceso activado, y la velocidad de absorción está determinada por la ecuación de Arrhenius.
- *Grupos funcionales presentes en la macromolécula*: a mayor afinidad entre permeante y grupos funcionales presentes, mayor absorción global, con independencia de la velocidad de difusión.

Uno de los factores que más afecta a los materiales plásticos elaborados a partir de la transformación de poliamidas es la absorción de agua, presente generalmente en la atmósfera

¹³⁷ Taylor, T. V. *Permeation properties en Comprehensive Polymer Science*, Allen, G; Bevington, J. C. Eds.; Pergamon Press Ltd.: Oxford, 1989; Vol. 2.

en la que se aplican. Esta absorción es característica de los grupos polares amida, y condiciona las prestaciones y las características de estos polímeros, puesto que disminuye la T_g y la T_m ,¹³⁸⁻¹⁴¹ y tiene una influencia significativa en las dimensiones y en las propiedades eléctricas y mecánicas de los materiales.¹⁴²⁻¹⁴⁴ La acción del agua es compleja y, por ejemplo, pequeñas cantidades absorbidas producen un aumento de resistencia a la fractura, mientras que la absorción de grandes cantidades disminuye esta resistencia.

La capacidad relativamente alta de absorción de agua de las poliamidas aromáticas convencionales proviene de la interacción por puentes de hidrógeno de los grupos amida polares con las moléculas de agua.¹⁴⁵ La incorporación de grupos sustituyentes laterales con nuevos grupos amida incrementa la absorción de agua por unidad estructural debido a la mayor polaridad y a la pérdida de cristalinidad, puesto que el agua no es capaz de penetrar en las regiones cristalinas.

El resultado de la formación de los enlaces por puentes de hidrógeno H_2O -Amida, que disminuyen los existentes entre cadenas poliméricas, junto con el efecto plastificante del agua, es la disminución general de la T_g y del módulo de Young, como se ha comentado en el párrafo anterior, además del incremento de la elongación a ruptura.

Las cadenas laterales polares existentes en los polímeros incrementan habitualmente la absorción de agua a través del establecimiento de nuevos puentes de hidrógeno con moléculas de agua. En el caso concreto de los grupos éter, su afinidad por el agua, o grado de hidrofilia, dependen de la disposición de éstos en torno a cadenas alifáticas o parcialmente alifáticas. Así, un grupo éter aislado, como el presente en el dietil éter, confiere a la molécula un carácter hidrofóbico, mientras que el incremento del número de grupos éter separados por secuencias metilénicas o etilénicas aumenta la hidrofilia de las moléculas portadoras de estos grupos o asociaciones de grupos. Así, el etilen glicol dietil éter es una molécula de hidrofilia moderada que presenta una miscibilidad con el agua baja. Sin embargo, el incremento en un grupo éter más, para dar lugar a tres grupos éter separados por secuencias etilénicas, conduce a una molécula hidrofílica y completamente miscible con el agua, como el dietilen glicol dietil éter (Tabla 4.5).

¹³⁸ García, J. M. *Nuevas poli(éter amida) alifático-aromáticas. Síntesis, caracterización y estudio de aplicaciones*, Universidad Complutense. Madrid 1995.

¹³⁹ Illera, K. H. *Makromol Chem* 1960, **38**, 168.

¹⁴⁰ Park, Y.; Ko, J. Y.; Ahn, T. K.; Choe, S. *J Polym Sci Part B: Polym Phys* 1997, **35**, 807.

¹⁴¹ Ellis, T. S. *J Appl Polym Sci* 1988, **36**, 451.

¹⁴² Elsayed, A.; Eckerta, A.; *Angew Makromol Chem* 1991, **185**, 51.

¹⁴³ Rajes, J. J.; Bijwe, J.; Venkataraman, B.; Tewari, U. S. *J Mat Sci* 2002, **37**, 5107.

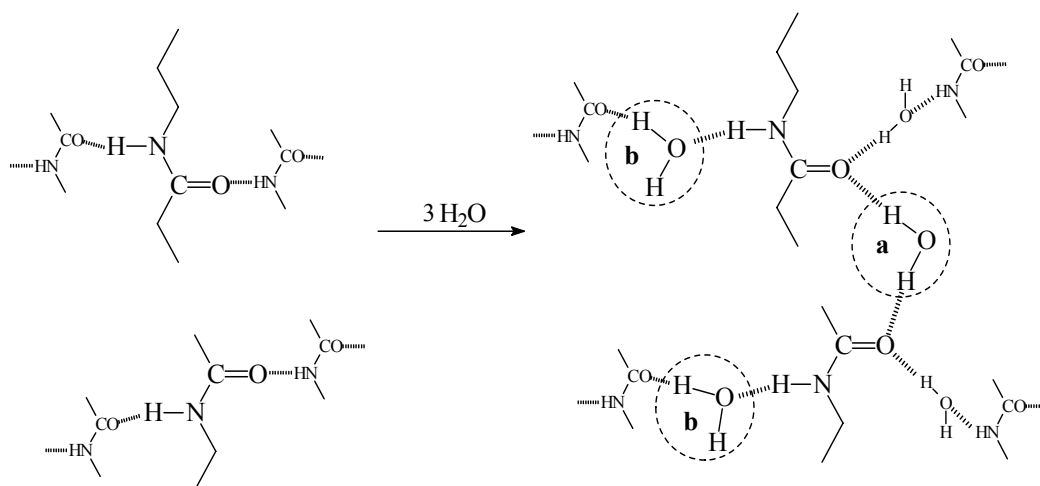
¹⁴⁴ Razumovskii, L. P.; Markin, V. S.; Zaikov, G. Y. *Visokomol Soyed* 1985, **27**, 675.

¹⁴⁵ De Abajo, J.; de la Campa, J. G.; Lozano, A. E.; Preston, J. *Polyisophthalamides (Enhancement of water-uptake) en Polymeric Materials Encyclopedia*; Salamote, J.C. Ed.; Nueva York, 1996, Vol. 8, 6325.

Tabla 4.5. Solubilidad de compuestos alifáticos con grupos éter.¹⁴⁶

Producto	Miscibilidad con el agua
Dietil éter	muy baja
Etilen glicol dietil éter	moderada-baja
Dietilen glicol dietil éter	muy miscible

Por tanto, la absorción de agua en las poliamidas sintetizadas se producirá preferentemente por los grupos amida de la cadena lateral y principal, así como por los grupos éteres de las secuencias oxietilénicas de las cadenas laterales de los podandos o de los éteres corona. Para la absorción de agua por grupos amida se sugiere un mecanismo¹⁴⁷ en el que dos grupos contiguos en el espacio en las regiones accesibles por el agua forman un núcleo de absorción. Este núcleo se puede ocupar por un máximo de tres moléculas de agua (Figura 4.1).

**Figura 4.1.** Absorción de agua por grupos amida en las regiones accesibles.

La primera molécula de agua (a) forma un doble puente de hidrógeno con dos grupos carbonilo con la liberación de una cantidad apreciable de energía en forma de calor, debido a la creación de dos nuevos enlaces de H. Esta molécula se considera que está fuertemente ligada. Dos moléculas más de agua (b) pueden formar puentes de H con los -NH- y -CO- deshaciendo los enlaces preexistentes con una variación poco significativa de calor. A estas dos moléculas se las considera débilmente ligadas, pueden ser absorbidas total o parcialmente en función de

¹⁴⁶ CRC Handbook of Chemistry and Physics, Ed.: Lide, D. R.; Ed. 85, CRC Press, Inc: Boca Ratón, 2005.

¹⁴⁷ Butz, P. E.; Hertzberg, R. W.; Manson, J. A. *J Mat Sci* 1981, **16**, 2061.

la estructura y son las responsables del aumento de densidad que se produce en poliamidas con la absorción, a pesar de ser éstas más densas que el agua. Esta variación de volumen se debe al tipo de enlaces que se desplazan, ya que los puentes de H existentes en poliamidas tienen requerimientos estéricos estrictos que impiden un mayor empaquetamiento, por lo que la ruptura de estos enlaces produce una disminución de volumen total.¹⁴⁸

Este modelo es coherente con los datos barajados por otros autores para el cálculo teórico de absorción de agua de nuevas poliamidas mediante métodos aditivos,¹⁴⁹⁻¹⁵¹ que tienen en cuenta la posible influencia de otros grupos funcionales polares y la presión parcial de vapor de agua, suponiendo que la cantidad de agua absorbida sobre las regiones perfectamente cristalinas sea insignificante.¹⁵²

Por su parte, la absorción de agua por los grupos éter se produce a través de la formación de puentes de hidrógeno entre el oxígeno del grupo éter y el hidrógeno del agua. Esta interacción se puede establecer a través de dos oxígenos contiguos de las secuencias de etilenglicol con una molécula de agua, a través de la interacción de moléculas individuales de agua con cada grupo éter, o bien a través de la interacción intermolecular de una molécula de agua con grupos éteres.

4.3.1. 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_2) 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.

¹⁴⁸ Starkweather, H. W. *J Appl Polym Sci (II)* 1959, **5**, 129.

¹⁴⁹ Walch, A.; Lukas, H.; Klimmek, A.; Pusch, W. *J Polym Sci Polym Lett Ed* 1974, **12**, 697.

¹⁵⁰ Razumovskii, L. P.; Martin, V. S.; Zaikov, G. Y. *Vysokomol Soyed* 1985, **27**, 675.

¹⁵¹ Van Krevelen, D. W. "Properties of Polymers", Elsevier, Amsterdam, 1990.

¹⁵² Tirrell, D.; Grossmann, S.; Vogl, O. *Makromol Chem* 1979, **180**, 721.

4.3.2. Resultados y discusión.

Por lo general las medidas de absorción de agua se expresan en porcentaje en peso (g H₂O absorbidos/100 g polímero). En poliamidas, para estudiar las relaciones entre el agua absorbida y la estructura, es usual la representación del número de moléculas absorbidas por unidad estructural, por grupo amida y en general por cualquier grupo funcional característico presente en la estructura, como los grupos éteres alifáticos. En las Tablas 4.6 y 4.7 se han recogido los resultados de las medidas de absorción realizadas, así como los valores de agua asociada a la presencia de secuencias oxietilénicas. Para facilitar la interpretación de los resultados, se muestran también las absorciones medias de cada serie. Asimismo, en la Figura 4.2 se representan los porcentajes de absorción y el número de moléculas de agua por unidad estructural de polímero en una atmósfera de 65 % de humedad.

Tabla 4.6. Absorción de agua, moles de agua absorbidos por unidad estructural de polímero, moles de agua absorbida por grupo amida y moles de agua estimados por cada corona de la unidad estructural para poliamidas con éteres corona en su estructura.

Polímero	Absorción (%)	Moléculas H₂O / unidad repet.	Moléculas H₂O / grupo amida	Moléculas H₂O / grupo corona^{a)}
C4MPD	11,4	3,2	1,1	1,0
C4PPD	11,7	3,3	1,1	1,1
C4DDS	9,1	3,2	1,1	1,0
C4DDE	9,6	3,2	1,1	1,0
C4/6F	7,8	3,2	1,1	1,0
<i>Media:</i>	9,9	3,2	1,1	1,0
C5MPD	11,5	3,5	1,2	1,3
C5PPD	12,0	3,6	1,2	1,4
C5DDS	10,4	4,0	1,3	1,8
C5DDE	9,1	3,2	1,1	1,0
C5/6F	9,1	3,9	1,3	1,7
<i>Media:</i>	10,4	3,6	1,2	1,4
C6MPD	10,0	3,3	1,1	1,1
C6PPD	10,7	3,5	1,2	1,3
C6DDS	9,2	3,7	1,2	1,5
C6DDE	7,7	2,9	1,0	0,7
C6/6F	7,3	3,3	1,1	1,1
<i>Media:</i>	10,0	3,3	1,1	1,1

^{a)} Suponiendo una absorción por grupo amida de 0,6 moléculas de agua.

La absorción de agua en poliamidas de referencia como la BIAMPD y la IAMPD es del 11,1% y del 9,3%, respectivamente, mientras que los moles de agua absorbidos por moles de unidad repetitiva son 2,2 y 1,2.^{153,154} Estos datos corresponden a 0,6-0,7 moles de agua por grupo amida. Suponiendo que la absorción por unidad estructural de la poliamida BIAMPD sea la misma que la del esqueleto de nuestros polímeros, se puede estimar el incremento de absorción debido a la estructura de la corona o dipodando correspondiente (Tablas 4.6 y 4.7, columna Mol H₂O/corona y columna Mol H₂O/dipodando). Teniendo estos datos en cuenta, y considerando las medias de cada serie, la cadena lateral podría ser responsable del incremento de absorción de entre 1,0 y 1,4 moléculas de agua por cada éter corona, o de 0,3 a 0,4 moléculas de agua por cada dipodando.

Tabla 4.7. Absorción de agua, moles de agua absorbida por unidad estructural de polímero, moles de agua absorbidos por grupo amida para poliamidas y moles de agua estimados por cada dipodando de la unidad estructural para poliamidas con podandos en su estructura.

Polímero	Absorción (%)	Moléculas H₂O / unidad repet.	Moléculas H₂O / grupo amida	Moléculas H₂O / unidad de benzopodandos^{a)}
P4MPD	7,7	2,3	0,8	0,1
P4PPD	8,6	2,6	0,9	0,4
P4DDS	7,4	2,8	0,9	0,6
P4DDE	6,8	2,4	0,8	0,2
P4/6F	5,7	2,4	0,8	0,2
<i>Media:</i>	<i>7,2</i>	<i>2,5</i>	<i>0,8</i>	<i>0,3</i>
P6MPD	6,7	2,3	0,8	0,1
P6PPD	7,0	2,4	0,8	0,2
P6DDS	6,1	2,6	0,9	0,4
P6DDE	7,1	2,8	0,9	0,6
P6/6F	5,6	2,6	0,9	0,4
<i>Media:</i>	<i>6,5</i>	<i>2,5</i>	<i>0,9</i>	<i>0,3</i>
P8MPD	6,5	2,6	0,9	0,4
P8PPD	6,5	2,6	0,9	0,4
P8DDS	5,8	2,7	0,9	0,5
P8DDE	5,6	2,5	0,8	0,3
P8/6F	5,3	2,7	0,9	0,6
<i>Media:</i>	<i>5,9</i>	<i>2,6</i>	<i>0,9</i>	<i>0,4</i>

^{a)} Suponiendo una absorción por grupo amida de 0,6 moléculas de agua.

¹⁵³ De la Campa, J. G.; Guijarro, E.; Serna, F.; de Abajo, J. *J Eur Polym J* 1985, **21**, 1013.

¹⁵⁴ Ferreiro, J. J.; de la Campa, J. G.; Lozano, A. E.; de Abajo, J. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2005, **43**, 5300.

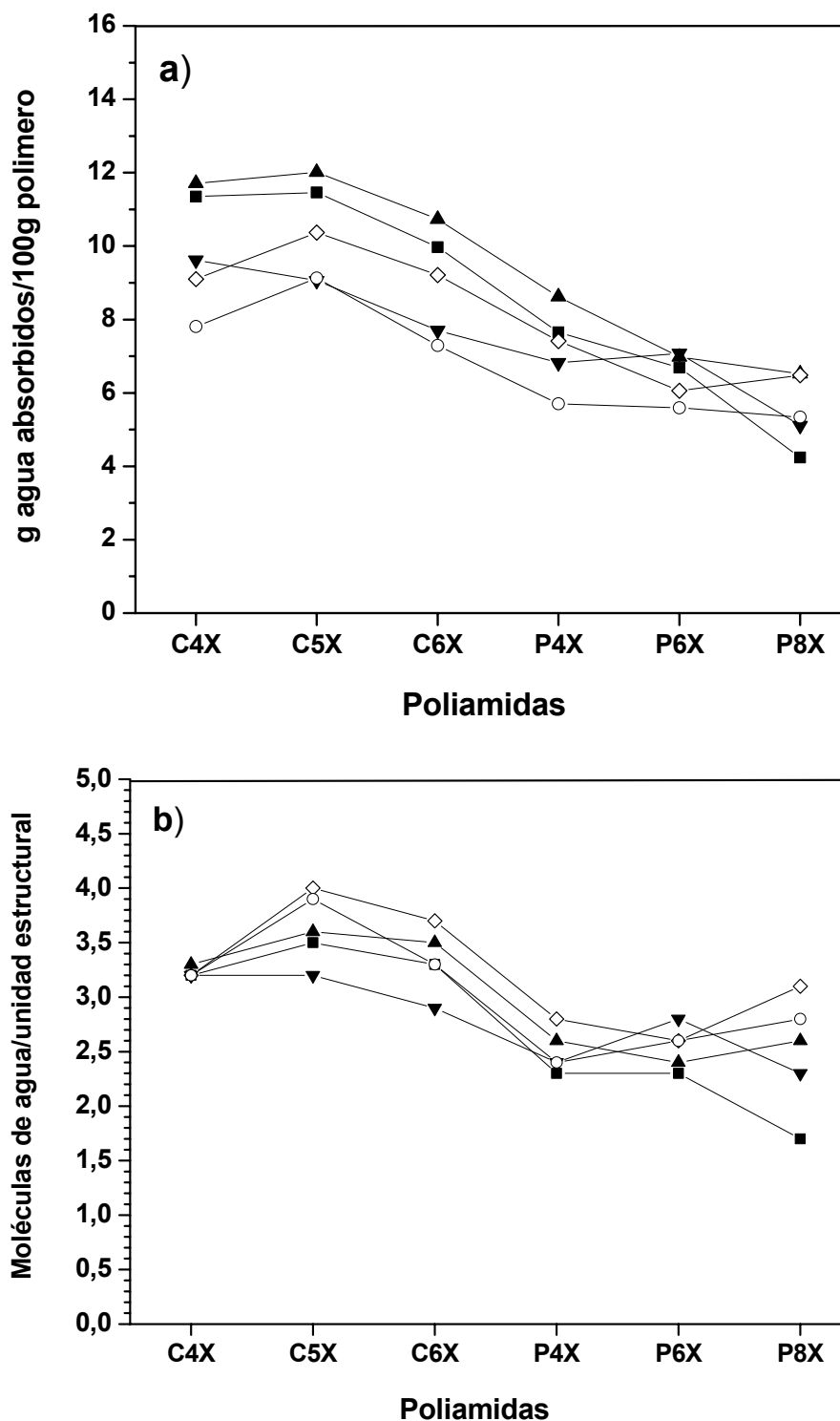


Figura 4.2. a) g de agua absorbidos por cada 100 g de polímero y b) moléculas de agua absorbidas por unidad estructural de poliamida. **Diamina (X):** MPD (■), PPD (▲), DDS (◇), DDE (▼), 6F (○).

El incremento de absorción de agua en los polímeros asociado a la presencia de éteres corona o dipodando no significa que el agua extra contenida en las poliamidas esté realmente interaccionando por puente de hidrógeno con los grupos éter de las secuencias oxietilénicas. La cantidad de agua vinculada directamente a estas secuencias podría ser mayor o menor. Por una parte, la introducción de grupos laterales más voluminosos afecta al volumen libre de la

unidad estructural, incrementando la accesibilidad de agua a través de la estructura química del polímero; por otra, cualquier posible interacción de los átomos de oxígeno de las secuencias oxietilénicas con los grupos amida a través de enlaces de hidrógeno disminuirá el porcentaje de grupos amida disponibles para interactuar con el agua.^{155,156} Este hecho podría explicar la baja absorción de los polímeros con estructuras de podandos en comparación con la de polímeros con éteres corona (Tablas 4.6 y 4.7, Figura 4.2), puesto que, como media, las series de compuestos corona absorben entre 0,7 y 1,1 más moléculas de agua por unidad estructural que las series de los correspondientes podandos. La elevada movilidad conformacional de las secuencias lineales oxietilénicas en las subunidades podandos, en comparación con los aliciclos, podría facilitar la interacción entre los oxígenos de los éteres alifáticos con los grupos amida, lo que conduciría a una menor absorción de agua.

Así, la hidrofilia adicional de las secuencias oxietilénicas que conduciría teóricamente a incrementos notables en la absorción de agua se ve parcialmente compensada con la interacción por puente de hidrógeno de los éteres con grupos amida, hecho que contribuye a una menor absorción de agua al disminuir la disponibilidad de grupos polares para establecer puentes de hidrógenos. Se trata, por tanto, de un balance en el que intervienen la disposición de las secuencias oxietilénicas en cadenas acíclicas o alicíclicas, así como el número de estas secuencias. El incremento en el número de oxietilenos que conforman los éteres corona o podandos dará lugar, por una parte, a una mayor interacción con las moléculas de agua a través de enlaces de hidrógeno y, por otra, a un aumento de la interacción de estos grupos con los grupos amida por una doble vía: por el mayor número absoluto de grupos éteres y por el incremento en la movilidad conformacional de las cadenas.

En la serie de poliamidas con éteres corona los mayores valores de absorción se producen en los polímeros con secuencias laterales de ciclos de 15 eslabones, mientras que la absorción de agua cuando el ciclo es de 12 y de 18 eslabones es muy similar. Parece que el efecto del incremento inicial de secuencias de oxietileno en la hidrofilia debido al mayor número de grupos éter, que daría lugar a una mayor absorción de agua, se ve compensado por el aumento de interacciones amida-éter en las secuencias oxietilénicas de mayor tamaño, asociada a la mayor libertad conformacional de estas cadenas.

En cuanto a la serie de polímeros con podandos en la unidad estructural, el incremento de secuencias de oxietileno no conduce a un aumento significativo de la absorción de agua, lo que indica que el mayor número de grupos éter por unidad estructural no afecta a la absorción porque la interacción de estos grupos con el agua se compensa eficientemente con la

¹⁵⁵ García, J. M.; Álvarez, J. C.; de la Campa, J. G.; de Abajo, J. *J Appl Polym Sci* 1998, **67**, 975.

¹⁵⁶ Morel, E.; Bellenger, V.; Verdu, J. *Polymer* 1985, **26**, 1719.

interacción con los grupos amida, disminuyendo la fracción de grupos amida disponibles para el establecimiento de puentes de hidrógeno.

Si analizamos la absorción de agua por unidad estructural en función de la diamina empleada en la obtención de los polímeros, obtenemos la tendencia general siguiente: MPD < DDE < PPD \approx 6F < DDS (Figura 4.3).

Si se comparan los polímeros que incluyen diaminas isómeras, como es el caso de la *m*-fenilendiamina (MPD) y la *p*-fenilendiamina (PPD), la mayor rigidez de la PPD da lugar a la mejor orientación en monocapa de los anillos en *para* y al menor impedimento estérico global, lo que origina una mayor accesibilidad de las moléculas de agua a los grupos funcionales hidrofílicos, dificultando, por otra parte, la interacción con los oxígenos de los enlaces éter alifáticos, dejando así más centros activos libres que pueden ser ocupados por el agua.

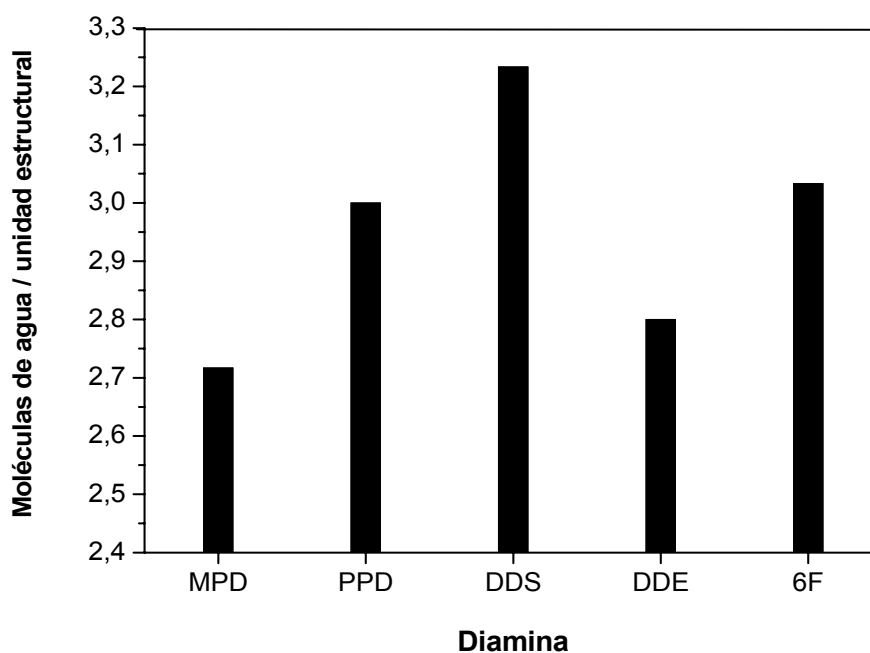


Figura 4.3. Moléculas de agua absorbidas por unidad estructural en función de la diamina empleada en la síntesis de los polímeros. Se muestra en el eje de ordenadas el valor promedio de absorción para todos los polímeros sintetizados con la misma diamina.

Por su parte, la DDS posee un grupo sulfonilo fuertemente polar entre dos fenilos, lo que le permite el establecimiento de puentes de hidrógeno extra con el agua, convirtiendo a este grupo en un nuevo centro de absorción. En cualquier caso, al igual que la discusión realizada para los éteres alifáticos, la introducción de nuevos grupos polares que pueden interaccionar con los grupos amida también disminuye la disponibilidad de éstos para formar puentes con el agua.

La absorción de los polímeros derivados de la diamina DDE se encuentra entre los derivados de las diaminas MPD y PPD. La DDE posee dos fenilos con orientaciones *para* y un

grupo éter aromático débilmente polar, lo que confiere al resto diamina una polaridad mayor que la de la PPD, y una rigidez menor asociada al enlace éter angular y a la libertad de rotación en torno al enlace C-O.

En cuanto a la diamina 6F, los polímeros derivados de ésta poseen una absorción similar a la de la PPD. Este resto diamina confiere un mayor volumen libre incrementando la accesibilidad de las moléculas de agua, además del aumento en la polaridad asociado a la presencia de dos grupos trifluorometilo.

En general, las tendencias en la absorción en función de las diaminas empleadas en la síntesis son similares a las descritas por otros autores.^{157,158}

4.3.3. Cinética de absorción.

La absorción de agua de los polímeros en el equilibrio se ha estudiado a partir de las isotermas de absorción a una humedad relativa del 65 % y una temperatura de 25 °C. En la Figura 4.4 se muestran como ejemplo las curvas de absorción para una pareja de polímeros, el C5PPD y el P6PPD.

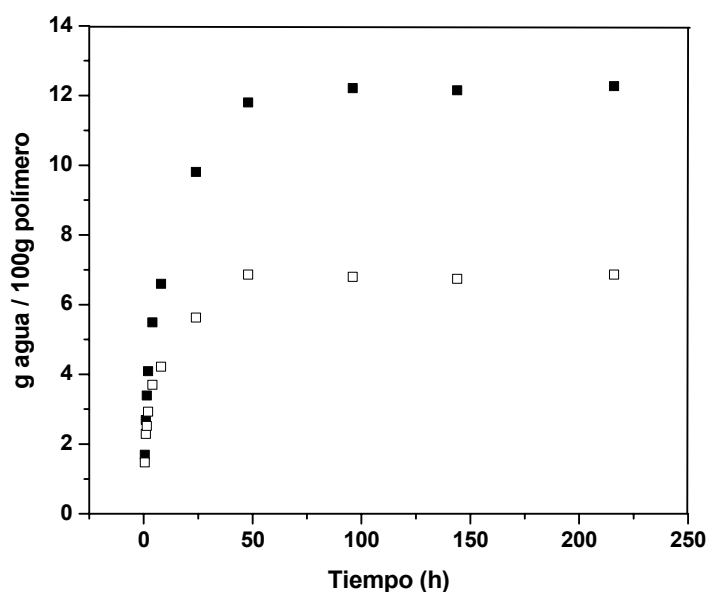


Figura 4.4. Isotermas de absorción para los polímeros C5PPD (■) y P6PPD (□).

¹⁵⁷ Ferreiro, J. J. *Síntesis de nuevas poliamidas aromáticas formadoras de membranas. Caracterización y estudio de propiedades*, Universidad de Valladolid, Valladolid 2002.

¹⁵⁸ Álvarez, J. C. *Nuevas poliamidas aromáticas modificadas. Síntesis, caracterización y evaluación de propiedades*, Universidad Complutense, Madrid 1995.

La absorción de agua en estas poliamidas sigue una isoterma tipo Langmuir caracterizada por una absorción rápida, en menos de un día, de más del 60-70 % del total de agua absorbida, seguida por una etapa de absorción lenta que puede prolongarse durante varios días. El comportamiento tipo Langmuir es característico de polímeros iónicos o que presentan grupos polares.¹⁵⁹

En nuestros polímeros el equilibrio se alcanza en unos tres días. La primera etapa consiste en la sorción de moléculas de agua en los centros activos más accesibles, que pueden ser microhuecos, grupos polares superficiales, adsorciones, etc., y la segunda en la difusión hacia el resto de puntos de absorción en la microestructura polimérica, por lo que la etapa que controla el proceso es la difusión lenta a través del polímero.¹³⁷

Las cinéticas de absorción correspondiente al transporte de moléculas pequeñas de permeante, como el agua, se han clasificado generalmente en función de la movilidad de las moléculas de permeante y de los segmentos de polímero.¹⁶⁰ En general, las cinéticas siguen la Ecuación [4.1] para tiempos bajos de absorción. En esta ecuación M_t y $M_{t\infty}$ representan la absorción de agua a tiempo t y en el equilibrio, respectivamente, K es una constante que engloba el espesor del polímero y la constante de difusión, y n es una constante que define el tipo de cinética.

$$\frac{M_t}{M_{t\infty}} = kt^n \quad [4.1]$$

La expresión logarítmica permite obtener el valor de n al representar el $\log (M_t / M_{t\infty})$ frente al $\log t$ (Ecuación [4.2]).

$$\log \left(\frac{M_t}{M_{t\infty}} \right) = \log k + n \log t \quad [4.2]$$

La representación de la ecuación permite obtener de la pendiente de la misma los valores de n , siendo $n = 0,57$ para el C5PPD y $0,44$ para el P6PPD (Figura 4.5). En general, n presenta valores próximos a 0,5 para todos los polímeros, por lo que la absorción de agua en las poliamidas sintetizadas sigue un comportamiento Fickiano convencional ($n = 0,5$), caracterizado por las dos etapas de absorción mencionadas anteriormente.

¹⁵⁹ Lundberg, J. L. *Pure Appl Chem* 1972, **31**, 261.

¹⁶⁰ Alfrey, T.; Gruffe, E. F.; Lloyd, W. G. *J. Polym. Sci. Part C* 1966, **12**, 249.

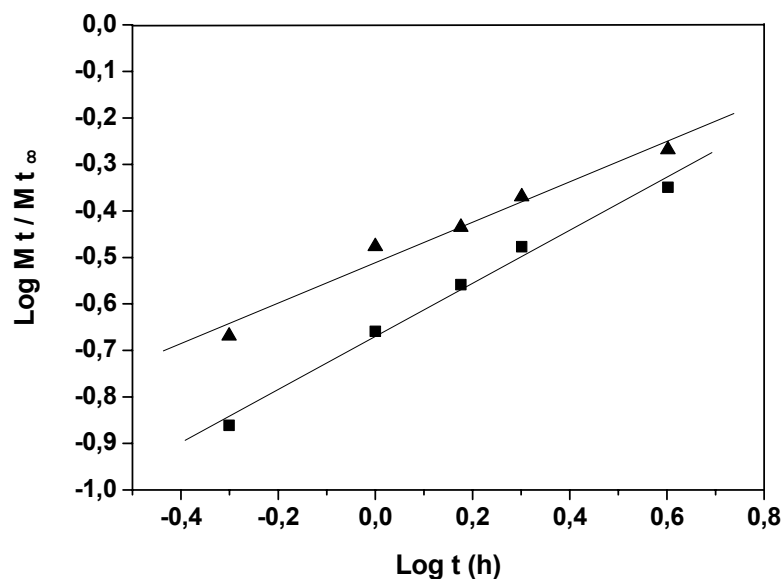


Figura 4.5. Representación del $\log(M_t / M_{t\infty})$ frente al $\log t$ (4 primera horas), para los polímeros C5PPD (■) y P6PPD (▲).

4.3.4. Estudio por métodos semiempíricos mecanocuánticos.

Como se ha comentado en párrafos anteriores, la absorción de agua en polímeros se produce fundamentalmente por la interacción de grupos polares presentes en la estructura macromolecular con moléculas de permeante a través de puentes de hidrógeno. La formación de un puente de hidrógeno se produce mediante la interacción de un par de electrones no enlazantes de un heteroátomo con el hidrógeno de la molécula de agua. Por tanto, la fortaleza de la interacción del grupo polar-agua está relacionada con la densidad electrónica y con el entorno geométrico-estérico en torno al grupo polar.

Con el objeto de estudiar teóricamente las posibilidades y diferencias de formación de enlaces de hidrógeno entre el agua y los distintos grupos funcionales, así como las prioridades dentro de ellos, se han efectuado cálculos por métodos semiempíricos mecanocuánticos (AM1)¹⁶¹⁻¹⁶³ en fase gas sobre las diferentes posibilidades de interacción entre los grupos funcionales de las poliamidas sintetizadas, amida y éter.

En primer lugar, se ha realizado el modelado de las moléculas estudiadas a una distancia de 50 Å, y se ha calculado el calor de formación, que se corresponde con el de las moléculas aisladas. A continuación se aproximan las moléculas a 2 Å, en una conformación que se ha considerado favorable, llevándose a cabo la optimización, dejando evolucionar el

¹⁶¹ Spartan '04 for Windows, Wavefunction, Inc., Irving 2004.

¹⁶² Dejar, M. J. S.; Zoebisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P. *J Am Chem Soc* 1985, **107**, 3902.

¹⁶³ Clark, T. *A handbook of computational chemistry*; John Wiley: Nueva York, 1985.

sistema hasta la posición de mínima energía. La diferencia entre el calor de formación de las moléculas aisladas y el de las moléculas interaccionando es la energía que corresponde a los puentes de hidrógeno, y proporciona una idea de la tendencia de los diferentes grupos funcionales de la cadena a interaccionar entre sí y con el agua.

La interacción del grupo amida con las moléculas de agua se puede producir a través de oxígeno carbonílico y/o del hidrógeno amídico. Para el estudio teórico se ha analizado la interacción de la benzanilida, como modelo de poliamida, con el agua. Las geometrías propuestas se muestran en la Figura 4.6. Las diferencias de calores de formación hallados han sido de 5,6 Kcal/mol para la aproximación por el lado del carbonilo y de 4,5 Kcal/mol para la aproximación por el lado del nitrógeno amídico. Además, la interacción de dos moléculas de agua con el grupo amida da lugar a una variación en el calor de formación de 10,2 kcal/mol, que prácticamente se corresponde con la suma de la diferencia de calor de formación individual de los puentes de hidrógeno que se producen por aproximación de la molécula de agua por el oxígeno carbonílico y por el hidrógeno amídico, lo que significa que la interacción de una molécula de agua con el grupo amida no penaliza la interacción con la segunda.

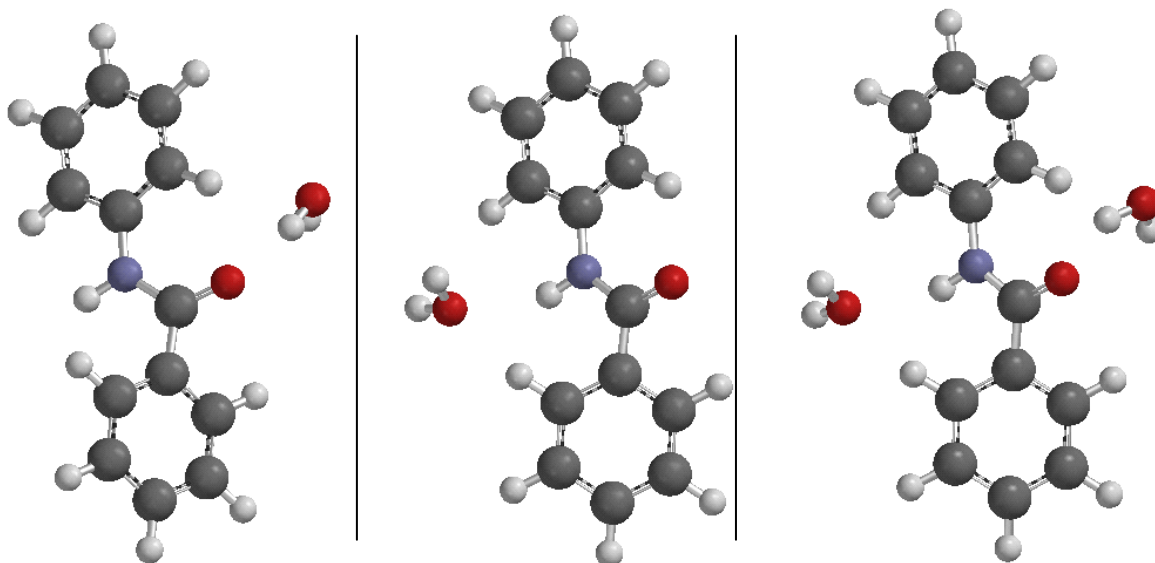


Figura 4.6. Interacciones agua-benzanilida.

Los calores de formación asociados a la interacción de dos moléculas de benzanilida son de 4,6 Kcal/mol, por lo que la energía de interacción de los dos grupos amida es del mismo orden que la del protón amídico con el agua, y es menos favorable que la del carbonilo-agua. Este hecho confirma que la absorción de agua por poliamidas se produce por la difusión lenta de las moléculas de agua en la matriz polimérica asociada a la ruptura de enlaces de hidrógeno amida-amida intercatenarios, plastificando al material y disminuyendo sensiblemente la temperatura de transición vítrea.

La interacción de los éteres alifáticos con el agua se ha estudiado a través de la formación de puentes de hidrógeno del agua con dietilenglicol dietil éter (Figura 4.7). Los calores de formación asociados a la energía de interacción entre una molécula de agua con uno de los grupos éter del dietilenglicol dietil éter ha resultado ser de 6,7 Kcal/mol, mientras que la de dos moléculas de agua con dietilenglicol dietil éter ha dado lugar a un calor de formación de 11,2 Kcal/mol, lo que se corresponde con 5,6 Kcal/mol por cada pareja éter agua. Por tanto, la energía de interacción de una molécula de agua con dos grupos éter es mayor que la del carbonilo amídico-agua, mientras que la incorporación de una molécula de agua por cada grupo éter presenta una energía de interacción del mismo orden que la de carbonilo amídico-agua. Sin embargo, la doble interacción del grupo amida con el agua puede indicar que la absorción por estos grupos ha de ser necesariamente mayor que las de los grupos éteres.

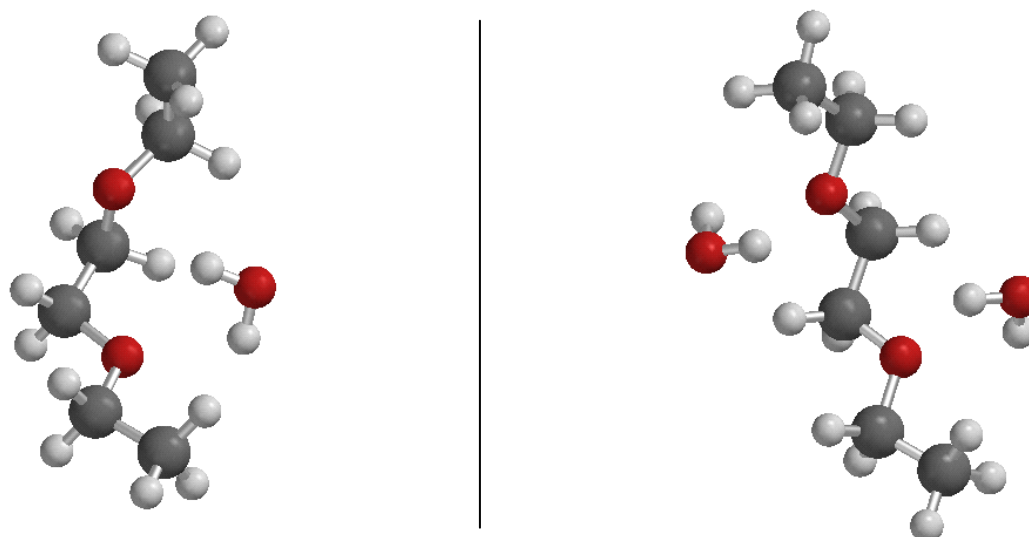


Figura 4.7. Interacciones agua-etilenglicol dietil éter.

Por su parte, el calor de formación correspondiente a la interacción de la benzanilida con uno de los grupos éter del etilenglicol dietil éter (Figura 4.8) es de 4,0 Kcal/mol, inferior a la del protón amídico con el agua. Este hecho no se corresponde con la disminución de absorción de agua observada experimentalmente en los polímeros sintetizados con el incremento de las secuencias de etilenglicol. En este sentido, hay que tener en cuenta que el estudio teórico con moléculas discretas se ha realizado en fase gas y además no considera el empaquetamiento y las conformaciones fijas en el seno de una matriz vítrea, que puede compensar las pequeñas diferencias de energía calculadas. Además, no hay que olvidar que la introducción de un permeante conlleva cambios conformacionales que generalmente implican un coste energético difícilmente cuantificable en macromoléculas.

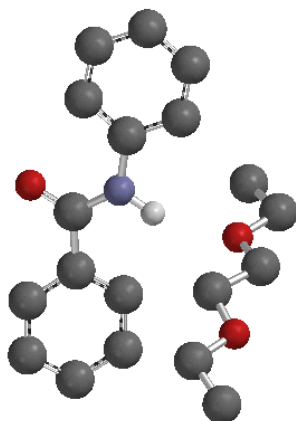


Figura 4.8. Interacción benzanilida-etilenglicol dietil eter. (Por claridad sólo se muestra el hidrógeno amídico).

4.4. 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.

En general, las propiedades mecánicas de los sólidos elásticos se pueden describir mediante la ley de Hooke, que establece que la deformación resultante de aplicar un esfuerzo es proporcional al mismo e independiente de la velocidad de deformación. El comportamiento de los líquidos, por el contrario, viene regido por la ley de Newton, según la cual la deformación es independiente del esfuerzo y proporcional a la velocidad de aplicación de éste. Sin embargo, los polímeros presentan un comportamiento viscoelástico que se puede considerar intermedio entre el comportamiento de los sólidos y el de los líquidos ideales.¹⁶⁴ Ante la aplicación de una fuerza y su eliminación rápida se produce una respuesta elástica, pero ante un esfuerzo continuo, en un mayor período de tiempo, el material fluye como un líquido viscoso.

Los ensayos para determinar las propiedades mecánicas son variados,¹⁶⁵ aunque en el caso de polímeros sintéticos es común la evaluación de sus propiedades mecánicas a partir probetas obtenidas de filmes preparados por *casting*. A dichas probetas, en nuestro caso rectangulares, se les puede someter a una velocidad uniforme de deformación, determinando la fuerza necesaria para mantener esta velocidad. Cuando las probetas rompen se obtiene la

¹⁶⁴ *Matériaux Polymères: Propriétés Mécaniques et Physiques*; Kausch, H.; Heymans, N.; Plummer C. J. and Decroly, P. Eds.; Presses Polytechniques et Universitaires Romandes: Lausanne 2001 ; Vol. 14.

¹⁶⁵ Nielsen, L. E.; Landel, R. F. *Mechanical properties of polymers and composites*, Marcel Dekker, Inc.: Nueva York, 1994.

elongación a ruptura y la resistencia a la tracción. A partir de esta fuerza se obtiene información de módulos, deformación en fluencia y resistencia a la tracción (Ecuaciones [4.3] a [4.6]):

$$\text{Esfuerzo en tensión (MPa)} = \frac{\text{Fuerza (N)}}{\text{Superficie transversal de la muestra (mm}^2\text{)}} \quad [4.3]$$

$$\text{Deformación} = \frac{\text{Variación de la longitud}}{\text{longitud inicial}} \quad [4.4]$$

$$\text{Módulo (MPa)} = \frac{\text{Esfuerzo (MPa)}}{\text{Deformación}} \quad [4.5]$$

$$\text{Módulo de Young (MPa)} = \frac{\text{Esfuerzo (MPa)}}{\text{Deformación (región lineal esfuerzo - deformación)}} \quad [4.6]$$

En la Figura 4.9 se muestra una de las posibles respuestas de un polímero ante la aplicación de una fuerza de tracción. En ella se representan los parámetros básicos de este tipo de procesos.

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 en el punto de fluencia. La respuesta del material deja de ser elástica como consecuencia del deslizamiento de las cadenas de 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.

En función del módulo, punto de fluencia y deformación a ruptura un polímero se pueden catalogar como blando y débil, duro y frágil, duro y fuerte, blando y tenaz, y duro y tenaz. Los polímeros de ingeniería de alta resistencia mecánica, como las poliamidas aromáticas, se caracterizan generalmente por un módulo alto y una resistencia a la tracción elevados, y en los ensayos de tracción no se suele sobrepasar el punto de fluencia.

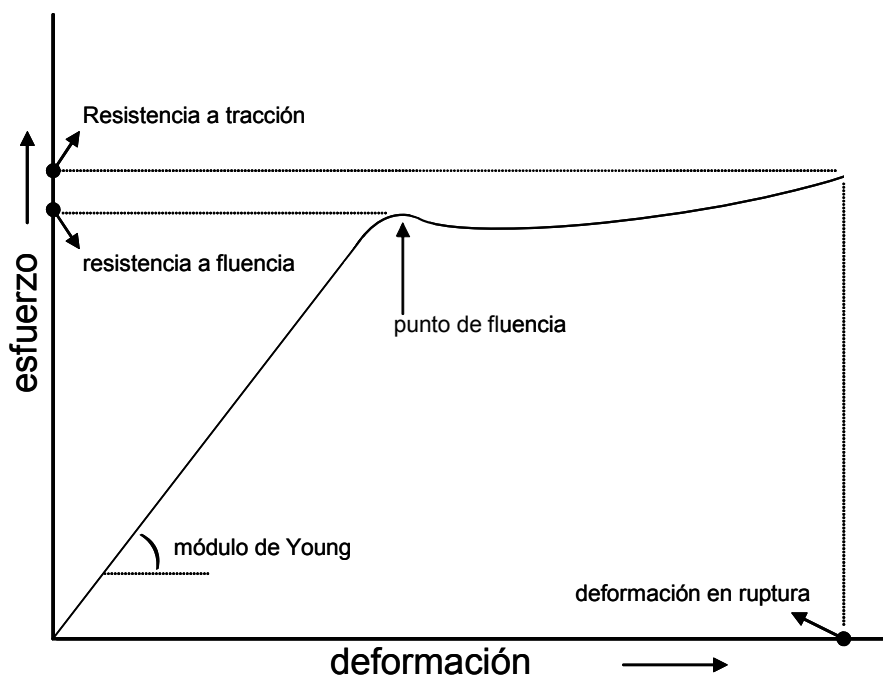


Figura 4.9. Curva esfuerzo-deformación genérica para un polímero.

Los datos de estas medidas en materiales termoplásticos son muy importantes y, aunque presentan problemas de extrapolación a materiales acabados, dan cuenta, en definitiva, de las posibles propiedades finales de los polímeros en sus aplicaciones. Este tipo de ensayos en tracción son fáciles de efectuar y son posiblemente los más utilizados en materiales poliméricos difícilmente transformables. Por ello, son los que se han utilizado en este trabajo, determinando el módulo de Young y la resistencia a tracción.

4.4.1. Caracterización.

Las propiedades mecánicas se midieron en un dinamómetro MTS Synergie 200 Universal Testing Machine, empleando mordazas mecánicas con una separación inicial de 10 mm y aplicando una velocidad de extensión de 5 mm/min (en poliamidas aromáticas se ha comprobado que no se observan variaciones significativas de módulo en un amplio intervalo de velocidades, de 0,1 a 50 mm/min).¹⁶⁴

Los ensayos se realizaron con filmes preparados por *casting*, es decir, a partir de disoluciones de los polímeros en DMA (~7% p/v), por deposición de la disolución en un vidrio nivelado y posterior evaporación del disolvente a 80 °C. De los filmes obtenidos, sin templar ni orientar, se cortaron probetas rectangulares de 2 cm de alto, 5 mm de ancho y valores de espesor variables entre 10 y 80 micras.

4.4.2. Resultados y discusión.

Los datos de resistencia mecánica están recogidos en la Tabla 4.8. Los valores de resistencia a tracción y módulo de Young son por lo general buenos. La presencia de sustituyentes con grupo éter corona y podandos proporciona buenas propiedades mecánicas a los polímeros estudiados, con valores de módulo y resistencia a la tracción superiores a los de poliamidas aromáticos-alifáticas con secuencias oxietilénicas en la cadena principal (Poliamida IA-3ODA, Tabla 4.9). Los resultados publicados por otros autores⁵⁹ indican que la modificación de la estructura de la IAMPD mediante la introducción de grupos laterales benzoilamino para dar lugar a la BIAMPD conduce a una disminución del Módulo de Young (Tabla 4.9). Si tomamos a la BIAMPD como referencia, el aumento del volumen lateral del grupo benzoilamino mediante la inclusión en el anillo aromático de este grupo de secuencias de etilenglicol cíclicas y acíclicas produce una ligera disminución del Módulo de Young así como de la resistencia a la tracción en las poliamidas sintetizadas derivadas de la MPD, lo que se puede relacionar con la disminución de la densidad de puentes de hidrógeno intercatenarios.

Tabla 4.8. Propiedades mecánicas de las poliamidas sintetizadas.

Polímero	Resistencia a tracción (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Polímero	Resistencia a tracción (MPa)	Módulo de Young (GPa)
C4MPD	65	2,6	P4MPD	70	2,4
C4PPD	88	3,3	P4PPD	74	2,4
C4DDS	59	2,1	P4DDS	57	1,8
C4DDE	82	2,6	P4DDE	76	2,2
C4/6F	84	2,8	P4/6F	56	1,9
C5MPD	59	1,7	P6MPD	60	1,7
C5PPD	63	2,9	P6PPD	66	1,8
C5DDS	63	1,9	P6DDS	60	1,7
C5DDE	103	3,3	P6DDE	69	2,0
C5/6F	48	2,8	P6/6F	60	2,1
C6MPD	65	2,9	P8MPD	55	1,7
C6PPD	63	2,4	P8PPD	48	1,9
C6DDS	53	2,2	P8DDS	54	1,7
C6DDE	75	2,6	P8DDE	58	1,7
C6/6F	57	2,3	P8/6F	59	2,6

Como conclusión, se puede considerar que los filmes obtenidos a escala de laboratorio son aceptables, con valores de resistencia a tracción entre 48-103 MPa y de módulo de Young entre 1,7 y 3,3 GPa. Estos valores son comparables a los obtenidos en estudios

experimentales previos realizados para varias poliamidas aromáticas sin modificar. Por lo tanto, la incorporación de grupos voluminosos laterales no provoca una disminución importante de la resistencia a tracción ni sobre el módulo de estas poliamidas sustituidas.¹⁶⁶⁻¹⁶⁸ En cualquier caso, la gran dispersión de resultados y la falta de una tendencia clara entre las familias y las series indica que existe una dependencia directa de las propiedades mecánicas con la morfología de las muestras, que enmascara la dependencia con la estructura química. Por ello, para obtener filmes con buenas características, y poder además comparar adecuadamente las propiedades mecánicas de estos polímeros, sería necesaria la obtención de películas de dimensiones idénticas, y someterlas posteriormente a un programa térmico y mecánico adecuado.

Tabla 4.9. Propiedades mecánicas de poliamidas aromáticas o alifáticas aromáticas.

Polímero	Resistencia a Tracción (MPa)	Módulo de Young (GPa)
IAMPD ¹³²	72	3,5
IA-3ODA ¹³³	37-39	2,0-2,2
BIAMPD ⁵⁹	ND ^{a)}	2,8

^{a)} ND: No descrito.

4.5. 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 del material, así como el comportamiento del mismo en condiciones extremas de temperatura.

Las propiedades térmicas de un polímero se pueden dividir en dos bloques: por una parte las dirigidas a determinar las condiciones de transformación y el límite de servicio real del material, entre las que se encuentran la temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión; por otra parte las que permiten determinar el comportamiento en condiciones extremas de temperatura, como son la resistencia térmica, el comportamiento a la llama y la evaluación del desprendimiento de volátiles a la temperatura de descomposición.

¹⁶⁶ Fernández, A. M.; Lozano, A. E.; de Abajo, J.; de la Campa, J. G. *Polymer* 2001, **42**, 7933.

¹⁶⁷ 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.

¹⁶⁸ Ferreira, J. J.; de la Campa, J. G.; Lozano, A. E.; de Abajo, J. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2005, **43**, 5300.

En este trabajo se ha analizado la temperatura de transición vítrea mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y la resistencia térmica mediante termogravimetría (TGA). Los valores de resistencia térmica se complementan con un estudio de los volátiles desprendidos mediante pirólisis-cromatografía de gases/masas (Py-GC/MS). Mediante DSC se puede determinar asimismo la morfología cristalina/amorfa de los polímeros, por lo que el estudio de las poliamidas descritas en este trabajo por esta técnica se ha completado con el análisis de rayos X a ángulos altos (WAXS).

4.5.1. Temperatura de transición vítrea.

A una temperatura determinada 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. La temperatura a la que tiene lugar dicha transición se denomina temperatura de transición vítrea (T_g).¹⁶⁹ Debe resaltarse que la T_g real de una muestra depende de muchos factores, incluyendo los tratamientos previos de la muestra y el método y condiciones de medida. En polímeros sintéticos se analizan generalmente las transiciones a partir del material previamente templado a una temperatura superior a la de transición.

Los factores más importantes que determinan el valor de la T_g de un polímero son la flexibilidad de la cadena principal considerada aisladamente y las interacciones intercatenarias. Todos los aspectos que modifican estas características, tales como la incorporación de estructuras rígidas, la presencia de grupos sustituyentes o ramas laterales en la cadena principal, el entrecruzamiento entre cadenas, etc., producen variaciones en la transición.

La T_g está asociada a la parte amorfa del polímero,¹⁷⁰ 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).

El que un material esté por debajo o por encima de su T_g es muy importante en la descripción de sus propiedades y en sus usos finales. En polímeros amorfos, una vez rebasada la T_g el polímero sufre tal pérdida de propiedades mecánicas que lo hace inutilizable como material estructural.

¹⁶⁹ Richardson, M. J. *Thermal Analysis in Comprehensive Polymer Science*, Booth, C.; Price, C. Eds.; Pergamon Press: Oxford, 1989; Vol 1.

¹⁷⁰ Turi, E. A. *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academia Press: Londres, 1980.

En nuestro caso, debido al volumen lateral de los sustituyentes de las subunidades de isoftaloilo es de prever que los polímeros sean vítreos y tengan, por tanto, su intervalo de utilidad por debajo de la T_g .

Otros factores que influyen sobre la T_g son:

- *Peso molecular*: la movilidad de los grupos terminales es mayor que la del resto de grupos de la cadena. Por este motivo, para pesos moleculares bajos, donde la proporción de grupos terminales es mayor, la T_g es menor. Para polímeros de condensación con pesos moleculares medios o altos, en los que el grado de polimerización promedio en número es mayor de 50, se considera que la transición no depende del peso molecular.
- *Rigidez estructural*: a mayor rigidez de la unidad estructural que conforma la cadena polimérica, mayor T_g , puesto que se requerirá mayor energía para conseguir el movimiento generalizado de los segmentos de las cadenas macromoleculares.
- *Grupos polares*: los grupos polares provocan interacciones intercatenarias que es necesario romper para conseguir el movimiento a gran escala del esqueleto del polímero, aumentando, por tanto, la T_g .

En principio, por comparación de la viscosidad inherente con la de poliamidas descritas en la bibliografía, los polímeros sintetizados presentarán pesos moleculares suficientemente elevados para que la T_g no dependa de este parámetro. Por lo demás, la estructura rígida del esqueleto macromolecular, el elevado volumen lateral, y las interacciones por puentes de hidrógeno entre grupos amidas hacen prever T_g s elevadas.^{171,172}

4.5.1.1. Caracterización.

Las medidas de las T_g s se han llevado a cabo con un calorímetro diferencial de barrido Perkin-Elmer Pyris 1. 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

¹⁷¹ de Abajo, J.; de la Campa, J. G.; Lozano, A. E.; Preston, J. *Polyisophthalamides (Thermal Stability Enhancement by Pendent Groups)* en *Polymeric Materials Encyclopedia*; J. C. Salamone Ed., Nueva York 1996; Vol. 8.

¹⁷² Krevelen, D. W. V. *Properties of Polymers: their Correlation with Chemical Structure; Properties Determining the Chemical Stability and Breakdown of Polymers*; Elsevier: Amsterdam, 1990.

minuto de residencia) → T^a ambiente]. Se toma la T_g , obtenida en el segundo barrido, como la temperatura del punto medio $[(\Delta C_p)/2]$ del intervalo que queda limitado por las tangentes antes y después de los cambios de capacidad calorífica con la temperatura.

4.5.1.2. Resultados y discusión.

Los valores de las T_g s de los polímeros de referencia se muestran en la Tabla 4.10.

Tabla 4.10. T_g de poliamidas de referencia

Polímero	T_g (°C)
TAPPD ^{130,131}	> 500
IAMPD ¹³²	275
IA-3ODA ¹³³	126
BIAMPD ⁵⁹	298

La T_g más alta corresponde al polímero TAPPD, con una estructura de varilla rígida (*rod-like*) debida a las sustituciones *todo-para* de los anillos aromáticos, lo que da lugar a un empaquetamiento máximo que conduce a un establecimiento eficiente de los puentes de hidrógeno intercadena.

La orientación *meta* de los anillos de la IAMPD disminuye sensiblemente la simetría de la cadena con respecto a la TAPPD, lo que da lugar a una menor eficacia en la interacción entre las cadenas y a una mayor flexibilidad, lo que produce una disminución significativa de la energía cohesiva, y por tanto de la T_g .

Por su parte, la introducción de secuencias oxietilénicas en la cadena principal en la IA-3ODA, en comparación con la IAMPD, conlleva un incremento notable de la libertad conformacional, que lleva asociada una movilidad en torno a los enlaces C-O-C alifáticos menos restringida energéticamente, y por tanto a una disminución de la transición.

La introducción de grupos laterales voluminosos en la estructura aromática de la IAMPD puede tener influencias contrapuestas en la T_g en función del volumen y de la naturaleza de los grupos funcionales presentes en esas estructuras laterales. Así, un incremento de volumen del grupo lateral debe dificultar la movilidad de las cadenas aumentando la T_g . Sin embargo, el mayor volumen también trae aparejada una mayor separación de las cadenas, que obstaculiza la interacción intercatenaria por puente de hidrógeno de los grupos amida de la cadena principal, disminuyendo la T_g . Además, si los grupos laterales poseen grupos polares, como por ejemplo los grupos amida de la BIAMPD, estos pueden interaccionar intercatenariamente contribuyendo a una mayor energía cohesiva, dando lugar a un aumento de la transición. Por otro lado, si existen grupos flexibles polares en la cadena lateral, como los grupos éter

alifáticos, éstos pueden dar lugar a enlaces de hidrógeno con los grupos amida de la cadena principal, disminuyendo el porcentaje de grupos amida que pueden establecer puentes intercadena y dando lugar a una menor T_g asociada a un descenso en la energía cohesiva.

Existen, por tanto, numerosos factores que afectan a la T_g de poliamidas con grupos laterales, que dificultan su predicción por métodos aditivos y cuya interpretación es compleja y está sujeta a numerosas suposiciones. Esta complejidad aumenta a medida que se incrementa el número y tipo de grupos funcionales presentes en la cadena lateral.

En la Figura 4.10 se muestran como ejemplo los DSC de dos parejas de polímeros de familias distintas (C4DDE y P4DDE), y (C5/6F y P6/6F). Los valores de las T_g s obtenidas para las poliamidas sintetizadas se reflejan en la Tabla 4.11.

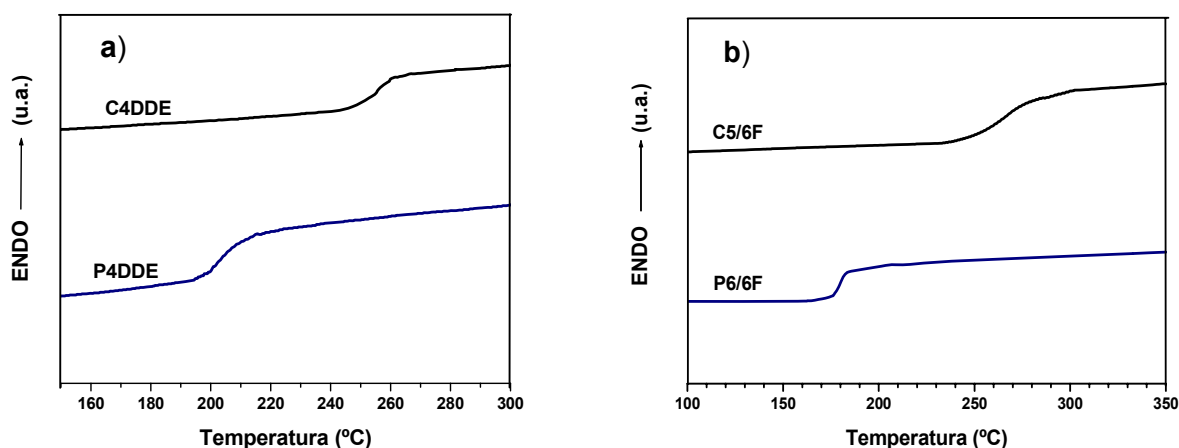


Figura 4.10. DSC de las parejas de polímeros: **a)** C4DDE y P4DDE y **b)** C5/6F y P6/6F.

Las T_g s de todos los polímeros se encuentran en un intervalo entre 176 y 349 °C (Tabla 4.11). Si comparamos estos valores con el de la BIAMPD, de 298 °C,¹³⁰ que posee asimismo un grupo lateral benzoilamino sin sustituir, se observa que coincide prácticamente con la de la poliamida C4MPD descrita en este trabajo. Esto implica que el efecto del incremento teórico de la T_g asociado al aumento en las restricciones en la rotación de las cadenas, por el incremento del volumen de la cadena lateral debido a la incorporación de un éter corona condensado con el anillo aromático del grupo benzoilamino, se compensa con la disminución en la densidad de enlaces de hidrógeno intercatenarios provocada por el incremento de distancia intercadena, así como también por la mayor movilidad conformacional y plastificación que el macrociclo imparte a la estructura polimérica.

Tabla 4.11. T_g s de las poliamidas sintetizadas.

Polímero	T_g (°C)	Polímero	T_g (°C)
C4MPD	299	P4MPD	218
C4PPD	349	P4PPD	251
C4DDS	297	P4DDS	235
C4DDE	257	P4DDE	207
C4/6F	278	P4/6F	223
C5MPD	256	P6MPD	200
C5PPD	346	P6PPD	231
C5DDS	285	P6DDS	214
C5DDE	247	P6DDE	190
C5/6F	269	P6/6F	196
C6MPD	226	P8MPD	193
C6PPD	307	P8PPD	185
C6DDS	270	P8DDS	176
C6DDE	234	P8DDE	182
C6/6F	231	P8/6F	185

En la Figura 4.11 se representa el valor de las temperaturas de transición vítrea obtenidas en función del grupo lateral. Se puede observar para cada diamina de cada serie una disminución muy importante en la T_g a medida que aumenta el tamaño del ciclo del éter corona, debido al mayor número de secuencias de etilenglicol en el aliciclo, o el número de secuencias oxietilénicas en los podandos. Este hecho se puede atribuir al mayor volumen lateral que provoca una menor eficacia en la interacción por puentes de hidrógeno de los grupos amida intercatenarios, así como al incremento de libertad conformacional asociado al aumento del número de enlaces alifáticos en la sustitución del anillo de benceno de la cadena lateral. Además, la mayor movilidad asociada al incremento del número de secuencias oxietilénicas provoca un aumento en las posibilidades de interacción intracatenaria de los oxígenos alifáticos con los grupos amidas, disminuyendo el porcentaje de estos grupos disponibles para el establecimiento de puentes de hidrógeno intercatenarios, disminuyendo la T_g .

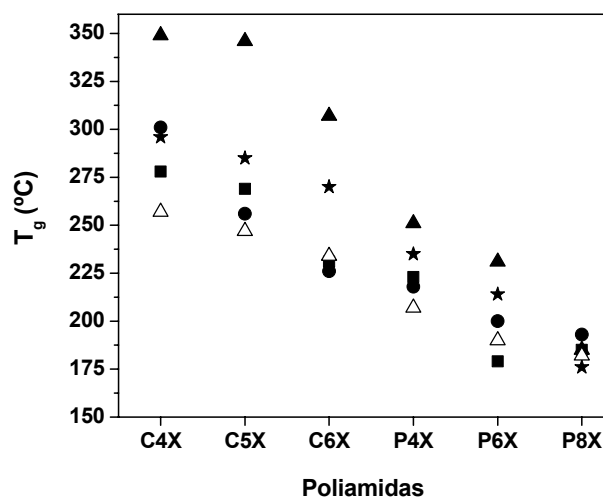


Figura 4.11. T_gs en función del grupo lateral asociado al diácido empleado en la síntesis de las poliamidas. Diaminas (X): PPD (▲), MPD (●), DDS (★), 6F (■), DDE (△).

Cuando se comparan los valores de las T_gs de ambas familias de poliamidas, se observa que los polímeros que incluyen podandos en sus grupos laterales tienen T_gs inferiores a las de sus correspondientes homólogos cíclicos, entre 50 y 100 °C (Tabla 4.11, Figura 4.11). Este hecho podría atribuirse a la elevada movilidad de las cadenas lineales oxietilénicas frente a las restricciones de movimiento impuestas en las secuencias oxietilénicas cíclicas fusionadas con la subunidad bencénica lateral. Además, la mayor libertad conformacional de las secuencias oxietilénicas presentes en los dipodando facilita la interacción de los grupos éter de las cadenas con los grupos amida inter e intracatenarios, lo que disminuye la densidad de enlaces amida intercatenarios, disminuyendo la T_g.¹⁷³

La Figura 4.12 muestra la influencia del resto diamina en cada serie. En cuanto a las diaminas que poseen en su estructura dos anillos de benceno con un espaciador más o menos flexible (DDS, 6F y DDE), la T_g disminuye en el orden DDS>6F>DDE, que se corresponde con el hecho de que la DDS posee una polaridad mayor que la DDE y la 6F, y que además la estructura molecular de la DDS es más rígida que las otras dos. Esta tendencia se ha observado en otras poliamidas publicadas en la literatura científica y se ha estudiado teóricamente por otros autores analizando las barreras de rotación en torno al enlace -SO₂-. Consideraciones similares explican las mayores T_gs de los polímeros derivados de la 6F respecto a los derivados de la DDE.¹⁷⁴ Por su parte, la constitución de la PPD, con un anillo para sustituido, conduce a polímeros de elevada rigidez estructural, con valores de las T_gs

¹⁷³ Ayala, V.; Maya, E. M.; García, J. M.; de la Campa, J. G.; Lozano, A. E.; de Abajo, J. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2005, **43**, 112.

¹⁷⁴ Alvarez, J. C.; de la Campa, J. G.; Lozano, A. E.; de Abajo, J. *Macromol Chem Phys* 2002, 3142.

elevadas.¹⁷⁵ En cuanto a la MPD, la falta de linealidad asociada a la sustitución 1,3 del anillo aromático hace que los valores de la T_g sean inferiores a los de la PPD, y se encuentren entre los de la DDS y la DDE.

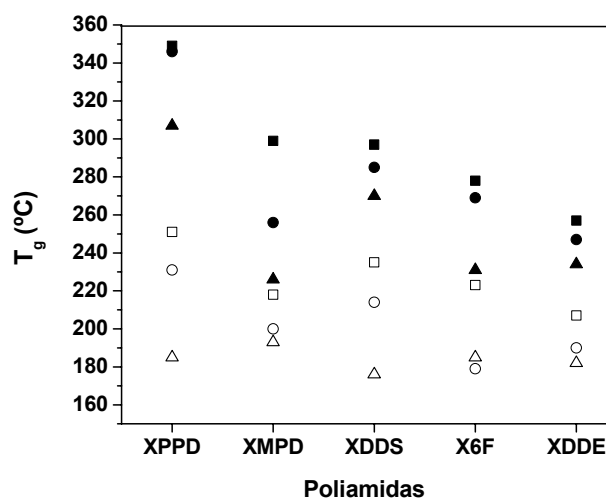


Figura 4.12. T_g s en función de la diamina empleada en la síntesis de las poliamidas. Diácido (X): C4 (■), C5 (●), C6 (▲), P4 (□), P6 (○), P8 (△).

4.5.2. 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: esto está de acuerdo con los resultados de WAXS descritos en el siguiente apartado. En consecuencia, podemos considerar que los polímeros estudiados son materiales amorfos con elevadas temperaturas de transición vítrea.

4.5.3. Difracción de rayos X a ángulos altos.

Una vez determinada la ausencia de cristalinidad de los polímeros en estado sólido por DSC, se ha analizado la morfología de membranas densas preparadas por *casting* 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

¹⁷⁵ García, J. M.; Álvarez, J.C.; de la Campa, J. G.; de Abajo, J. *J Appl Polym Sci* 1998, **67**, 975.

interatómicas, se producen señales más o menos intensas de difracción en ciertas direcciones, determinadas por el tipo de ordenamiento de dichos átomos.

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.

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 [4.7]), donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de la radiación, d es la distancia interplanar y θ es el ángulo de incidencia de la radiación.

$$n \lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta \quad [4.7]$$

En general, cuando la cristalinidad es grande, las ondas reflejadas por los pequeños cristales de muestras semicristalinas conducen a la obtención de halos estrechos muy definidos y a halos difusos cuando el porcentaje de la región amorfa es elevado.

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. La distancia media intercadena, $\langle R \rangle$, en las muestras compactas de este tipo de polímeros se puede calcular, según Halasa y col.,^{176,177} mediante la Ecuación [4.8], a partir del ángulo de difracción del máximo del halo amorfo del interferograma ($\theta_{máx}$) obtenido por WAXS.

$$\langle R \rangle = 5/8 (\lambda / \operatorname{sen} \theta_{máx}) \quad [4.8]$$

4.5.3.1. Caracterización.

Las medidas WAXS se han llevado a cabo sobre filmes obtenidos por *casting* 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 con un tiempo de paso de 0.5 s.

¹⁷⁶ Halasa, A. F.; Wathen, G.D.; Hsu, W. L.; Matrana, B. A.; Massie, J. M. *J Appl Polym Sci* 1991, **43**, 183.

¹⁷⁷ Klug, H. P.; Alexander, L. E. *X-Ray Diffraction Procedures*; John Wiley and Sons: New York, 1974.

4.5.3.2. Resultados y discusión.

Se han estudiado en profundidad las seis membranas densas poliméricas que incluyen la diamina PPD en su estructura: C4PPD, C5PPD, C6PPD, P4PPD, P6PPD y P8PPD.

Como era de esperar, se han obtenido polímeros amorfos en todos los casos. El halo amorfo obtenido por WAXS depende de las interacciones intermoleculares, es decir, del grado de empaquetamiento de las moléculas en fase amorfa: a menor ángulo mayor será la distancia intermolecular. Esto se puede observar en la Figura 4.13, donde se representa el difractograma de las poliamidas C4PPD, C5PPD. El incremento de unidades oxietilénicas de 12-corona-4 (C4PPD) a 18-corona-6 (C6PPD) conlleva un desplazamiento del halo amorfo hacia menores ángulos de difracción, lo que implica un aumento en la distancia entre cadenas del polímero. Esto significa que la densidad de enlaces de hidrógeno decrece, y por tanto también la energía cohesiva, teoría que coincide con las tendencias observadas en los valores de las T_g s.

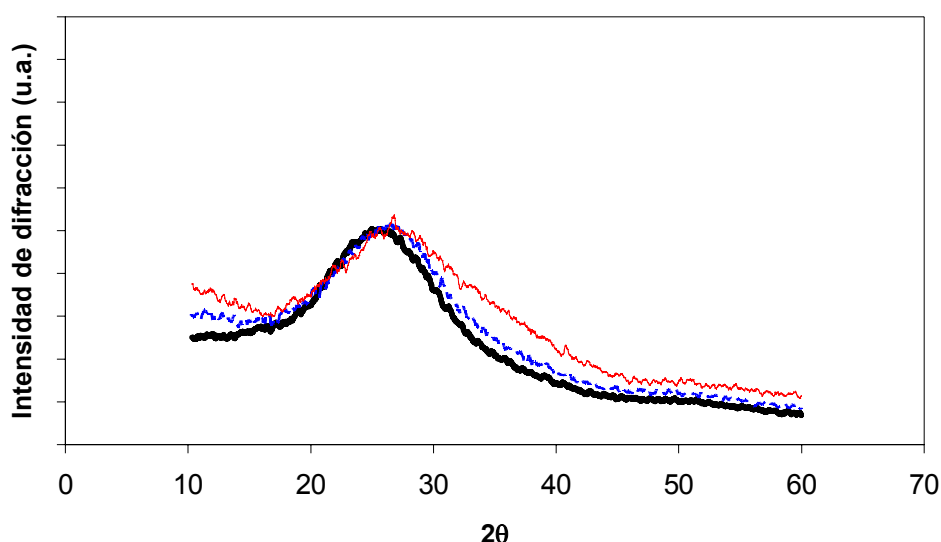


Figura 4.13. WAXS de las poliamidas C4PPD (roja), C5PPD (azul) y C6PPD (negra).

Las distancias intercadena no siguen la misma tendencia cuando se trata de los polímeros con podandos en la cadena lateral, es decir, el incremento en el número de unidades de etilenglicol no significa mayor separación entre cadenas (Figura 4.14). Este hecho se puede explicar por dos efectos opuestos que se dan al aumentar el tamaño de cadenas. Por un lado, este incremento provoca un mayor volumen lateral que amplía la distancia entre cadenas, y por otro, el aumento del número de grupos éteres provoca un aumento de la movilidad conformacional de cada cadena, permitiendo un mayor empaquetamiento.

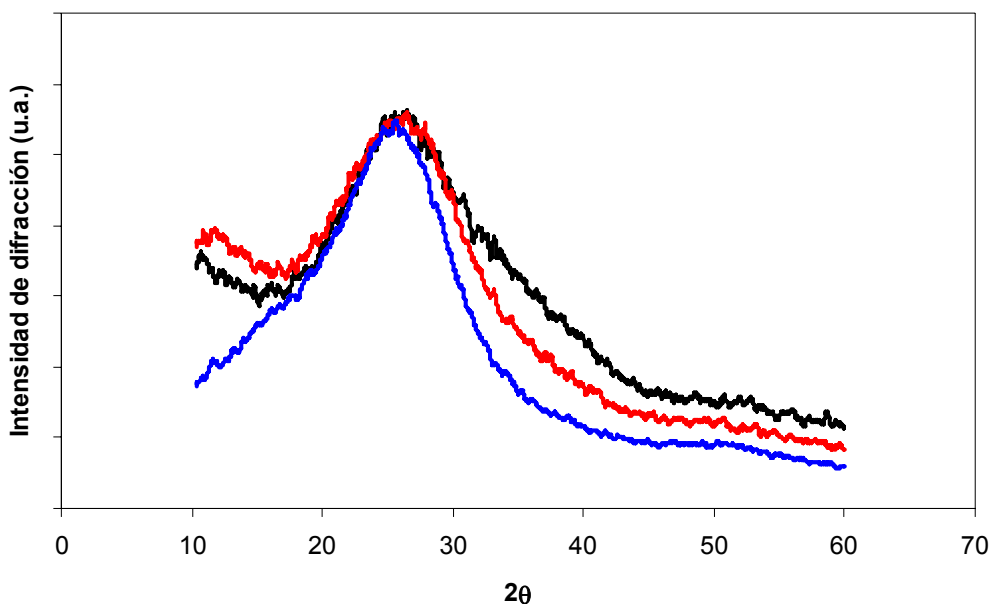


Figura 4.14. WAXS de las poliamidas P4PPD (roja), P6PPD (azul) y P8PPD (negra).

Comparando la familia de poliamidas que contiene éteres corona con la que porta dipodandos en la estructura, se obtienen ángulos más elevados en la segunda. Esto significa que las distancias intercadena son menores en los polímeros con éteres corona, lo que podría explicarse por la mayor movilidad conformacional de los dos brazos podandos frente a la estructura cíclica de los éteres corona.

En la Tabla 4.12 quedan reflejados los resultados de los ángulos máximos de difracción, 2θ , y de las distancias medias intercadena de los seis polímeros analizados calculadas a partir de la Ecuación 4.8. En esta tabla se corroboran los resultados cualitativos ya comentados a partir de las curvas resultantes de difracción, donde la separación entre cadenas poliméricas que incluyen éteres corona aumenta al incrementarse el tamaño de corona, mientras que los polímeros que portan podandos no siguen la misma tendencia.

Tabla 4.12. Ángulos máximos de difracción, 2θ , y distancias medias intercadena.

Polímero	$2\theta^a$	$\langle R \rangle^b$	Polímero	$2\theta^a$	$\langle R \rangle^b$
C4PPD	26,21	4,24	P4PPD	25,60	4,35
C5PPD	25,86	4,30	P6PPD	25,15	4,42
C6PPD	25,29	4,40	P8PPD	25,92	4,29

^{a)} θ , en grados; ^{b)} $\langle R \rangle$ en Å.

Como conclusión, se puede afirmar que las poliamidas sintetizadas que se presentan en este Trabajo son materiales amorfos con buenas resistencias térmicas y elevadas temperaturas de transición vítrea.

4.5.4. Resistencia térmica.

La técnica más sencilla para determinar la estabilidad térmica de un polímero es la termogravimetría (TGA), que mide la pérdida de peso en función de la temperatura (termogravimetría dinámica) o en función del tiempo a temperatura constante (termogravimetría isoterma).

La termogravimetría dinámica se basa en el registro de la variación de peso de una muestra de polímero en función de la temperatura.^{178,179} 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 determinación de la resistencia térmica de las poliamidas de este Trabajo se evaluó mediante esta técnica.

La TGA isotérmica consiste en el tratamiento de una muestra de polímero a una temperatura constante durante un tiempo determinado, registrándose la pérdida de peso a lo largo del tiempo de medida.^{180,181}

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. Sin embargo, el proceso de descomposición es complejo y, además, mediante TGA sólo se detecta la formación de volátiles que migran y escapan de la masa de polímero en descomposición sin dar lugar a posteriores reacciones o recombinaciones que produzcan otros compuestos de mayores pesos moleculares. En general el mecanismo global de degradación térmica transcurre a través de la ruptura individual de enlaces, ruptura en bloque, en cadena, de grupos laterales, despolimerizaciones, etc.¹⁸²

La alta estabilidad térmica de una poliamida aromática se encuentra asociada a la elevada energía de los enlaces presentes en su molécula. En la Tabla 4.13 se recogen las energías de los enlaces presentes en poliamidas con secuencias de polióxido de etileno, tanto

¹⁷⁸ Richardson, M. J. *Thermal analysis en Comprehensive Polymer Science*; Ed.: C. Booth, C. Price; Pergamon Press: Oxford, 1989, Vol 1.

¹⁷⁹ Keattch, C. J. *An introduction to thermogravimetry*; Heyden & Son Ltd.: Londres, 1969.

¹⁸⁰ Richardson, M.J. *Thermal Analysis en Comprehensive Polymer Science*; Allen, G.; Bevington, J.C.; Pergamon Press Ltd.: Oxford 1989, Vol 2.

¹⁸¹ Keattch, C.J. *An Introduction to Thermogravimetry*; Heyden and Son Ltd.: Londres, 1969.

¹⁸² Tuti, E. A. *Thermal characterization of polymeric materials*; Academic Press: Londres, 1981.

en la cadena principal como lateral. En esta Tabla se observa como las secuencias laterales con enlaces C-C y C-O sp^3 representan enlaces lábiles en comparación con los enlaces presentes en los grupos amida y en los C-C sp^2 aromáticos y conjugados con los grupos amida. Por tanto, es de prever que la presencia de secuencias alifáticas laterales de lugar a puntos de ruptura preferentes. Además, dejando a parte consideraciones energéticas, es más probable que estas secuencias conduzcan a productos volátiles una vez producida la ruptura de un enlace, que si la ruptura se produce en la cadena principal.

Tabla 4.13. Energías de enlace de los enlaces más habituales en poliamidas aromáticas.¹⁸³

Enlace	E (kcal/mol)	Enlace	E (kcal/mol)	Enlace	E (kcal/mol)
C-H	99	C-O	86	C=O ³	179
C-C	83	C=O ¹	185	N-H	93
C=C	146	C=O ²	166	N=C	147

¹Amida, ²formaldehído, ³cetonas.

4.5.4.1. Caracterización.

Los análisis termogravimétricos se han realizado en una termobalanza Mettler-Toledo TGA\SBTA851, bajo atmósfera de nitrógeno y de aire, a una velocidad de 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.

4.5.4.2. Resultados y discusión.

Antes de comenzar a analizar los resultados de los polímeros preparados en este trabajo, se van a evaluar los datos de estabilidad térmica de algunas de las poliamidas consideradas como referencia (Tabla 4.14).

La T_d en atmósfera de nitrógeno y oxígeno de un polímero completamente aromático como la IAMPD, es muy elevada, del orden de 455 °C. Además, a este hecho hay que añadir que el residuo carbonado (R_c) final que se obtiene es prácticamente del 50 %. La combinación de estos valores indica una estabilidad térmica extraordinaria.

¹⁸³ Kevelen, D.W.V. *Properties of Polymers: their Correlation with Chemical Structure; Properties Determining the Chemical Stability and Breakdown of Polymers*; Elsevier: Amsterdam, 1990.

Tabla 4.14. Estabilidad térmica de poliamidas aromáticas o alifático-aromáticas.

POLÍMERO	Nitrógeno		Aire	
	T_d (°C)	R_c (%)	T_d (°C)	R_c (%)
IAMPD ^{#,132}	455	48	455	ND
IA-3ODA ^{§,133}	440	32	ND	ND
BIAMPD ^{§,59}	400	ND	ND	ND

#: registrado a 20 °C/min. § registrado a 10 °C/min. ND: no definido.

Cuando en la cadena principal de una poliamida aromático-alifática como la IA-3ODA se introducen secuencias oxietilénicas, se origina una disminución de la estabilidad térmica de únicamente 15 °C y da lugar a un residuo carbonado del 32 %. Se puede considerar que la pérdida de estabilidad térmica respecto a la IAMPD es baja, sobre todo teniendo en cuenta la existencia de enlaces C-C y C-O sp³. En este sentido, hay que considerar que la T_d da cuenta de las pérdidas iniciales de peso, y que al formar las secuencias oxietilénicas parte de la cadena principal la ruptura de un único enlace alifático no produce pérdida de volátiles.

En cuanto a la BIAMPD, el grupo lateral carbonilamino aromático ha de tener una resistencia química del mismo orden que los enlaces de los grupos amida de la cadena lateral. Sin embargo, la ruptura de un único enlace produce la pérdida del grupo, que no ocurriría en la cadena principal, por lo que con respecto a la IAMPD la probabilidad de la ruptura de enlaces juega un papel importante en la pérdida de estabilidad de 55 °C, en términos de T_d.

El análisis termogravimétrico de las poliamidas sintetizadas en este Trabajo se ha llevado a cabo registrando las TGAs en atmósfera de nitrógeno y en algunos casos también de oxígeno. En la Figura 4.15 se muestra como ejemplo el termograma del polímero C4/6F en los dos tipos de atmósfera.

Los resultados de T_d, temperatura de descomposición al 10 % de pérdida de peso (T_{d,10}), y residuo carbonado final obtenido (R_c) se muestran en las Tablas 4.15 y 4.16.

En los termogramas obtenidos en los ensayos en atmósfera de nitrógeno se observan claramente dos escalones en la descomposición, que se han de corresponder con mecanismos o agrupaciones de mecanismos de descomposición diferenciados. El primer escalón se corresponde con una pérdida de peso equivalente a la de los grupos éteres corona o podandos de la cadena lateral. Este escalón, con una temperatura de descomposición en torno a 400 °C para todos los polímeros, define la T_d inicial. El segundo escalón estaría originado por la ruptura y pérdida de los grupos benzamida lateral seguida de la de los enlaces C_{ar}-C_{carbonílico}-

$N_{\text{amídico}}-C_{\text{ar}}$ de la cadena principal, lo que daría lugar a una segunda temperatura de descomposición en torno a los 450-500 °C, similar a la de la IAMPD.

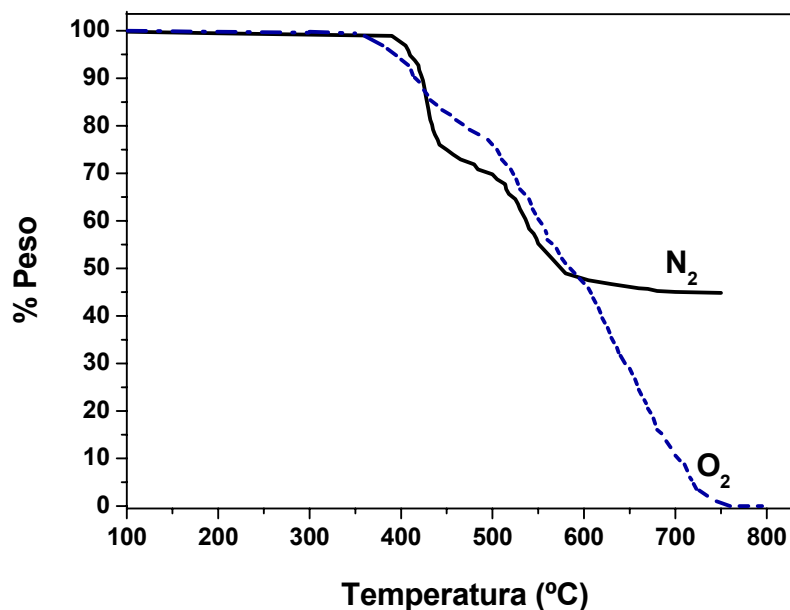


Figura 4.15. Termogramas del polímero C4/6F en atmósfera de nitrógeno y oxígeno.

Se observa en los datos de T_d que los polímeros con benzopodandos tienen una resistencia térmica ligeramente inferior a los que incluyen éteres corona en su estructura. Esto se debe a la mayor probabilidad de fraccionamiento e inmediata volatilidad en un solo paso de las cadenas oxietilénicas, mientras que la pérdida de fragmentos volátiles en la estructura éter corona requiere dos rupturas, puesto que la primera da lugar a una cadena abierta sin pérdida de peso requiriendo una segunda fragmentación para que se observe pérdida de materia, con lo que la probabilidad de descomposición y volatilización es menor en este caso.

Además, los polímeros con cadenas de etilenglicol con mayor número de eslabones tienen una resistencia térmica algo inferior que los de cadenas más cortas, lo que se corresponde con el mayor número de enlaces lábiles.

Los valores de R_c a 700 °C son elevados, como corresponde a este tipo de polímeros, puesto que en su descomposición en atmósfera de nitrógeno los fragmentos aromáticos formados se pueden recombinar y dar lugar a estructuras de suficiente peso molecular como para que no se volatilicen antes de que se produzca la carbonización.

Tabla 4.15. T_d , T_{d10} y R_c para polímeros con subunidades éteres corona en su estructura en atmósfera de nitrógeno.

POLÍMERO	T_d (°C)	T_{d10} (°C)	R_c (%)
C4MPD	390	405	38
C4PPD	415	430	36
C4DDS	420	435	29
C4DDE	420	435	38
C46F	425	440	38
C5MPD	410	420	32
C5PPD	415	430	32
C5DDS	415	430	29
C5DDE	420	435	33
C5/6F	415	430	41
C6MPD	405	410	36
C6PPD	390	400	41
C6DDS	405	415	29
C6DDE	410	415	33
C6/6F	415	425	30

Tabla 4.16. T_d , T_{d10} y R_c para polímeros con subunidades benzopodandos en su estructura en atmósfera de nitrógeno.

POLÍMERO	T_d (°C)	T_{d10} (°C)	R_c (%)
P4MPD	410	420	41
P4PPD	400	415	29
P4DDS	410	425	37
P4DDE	420	445	42
P4/6F	420	435	41
P6MPD	410	425	34
P6PPD	410	425	37
P6DDS	405	430	31
P6DDE	405	420	33
P6/6F	410	425	36
P8MPD	400	410	36
P8PPD	400	415	40
P8DDS	410	425	31
P8DDE	405	415	37
P8/6F	395	405	39

Las $T_{d_{10}}$ s están, en general, próximas a las T_d s, lo que indica que las curvas del termograma tienen una pendiente acusada, que implica una ruptura rápida de la cadena lateral.

Las T_d s obtenidas en atmósfera de oxígeno han resultado aproximadamente 50 °C menores que en atmósfera inerte (N_2) y similares para todos los polímeros (Tabla 4.17). En atmósfera de oxígeno el residuo carbonado es nulo, puesto que la carbonización inicial conduce en última instancia a la formación de CO_2 por reacción con el oxígeno.

Tabla 4.17. T_d , $T_{d_{10}}$ y R_c para los polímeros C4/6F y P4/6F en atmósferas de nitrógeno y aire.

POLÍMERO	Nitrógeno			Aire		
	T_d (°C)	$T_{d_{10}}$ (°C)	R_c (%)	T_d (°C)	$T_{d_{10}}$ (°C)	R_c (%)
C4/6F	425	440	38	485	425	0
P4/6F	420	435	41	365	420	0

4.5.5. Análisis de los productos volátiles obtenidos en la degradación térmica.

Como se ha comentado en el apartado anterior, la resistencia térmica de los materiales se ha evaluado mediante TGA. Por esta técnica se obtienen únicamente datos de pérdida de masa de los polímeros analizados en función de la temperatura, pero no de la composición de los volátiles producidos en los procesos de descomposición.

La caracterización de los compuestos de descomposición de las poliamidas aromáticas ha permitido completar el estudio de estabilidad térmica. El análisis se ha llevado a cabo por el método de pirólisis, separando los productos volátiles obtenidos por cromatografía de gases e identificándolos parcialmente por espectrometría de masas. Se puede definir la pirólisis como la transformación química de una muestra cuando se calienta hasta una temperatura considerablemente superior a la del ambiente.¹⁸⁴ El análisis de los productos volátiles en la degradación de los polímeros durante su calentamiento es de gran interés a la hora de fijar muchas de las aplicaciones prácticas de los materiales.

La técnica de pirólisis acopladas a un espectrómetro de masas se ha empleado para el análisis de materiales polímeros desde hace algunas décadas.¹⁸⁵⁻¹⁸⁸ Sin embargo, aun quedan

¹⁸⁴ Moldoveanu, S.C.; *Analytical Pyrolysis of Natural Organic Polymers*; Elsevier: Amsterdam, 1998.

¹⁸⁵ Foltz, R.L.; Neher, M.B.; Hinnenkamp, E.R. *Appl Polym Symp* 1969, **10**, 195.

¹⁸⁶ Schulten, H.R.; Lattimer, R.P. *Mass Spectrom.* 1984, **3**, 231.

¹⁸⁷ Van der Kaaden, A.; Boon, J.J.; Leeuw, J.W.; Lange, F.; Schuyf, P.J.W. Schulten, H.R.; Bahr, U. *Anal Chem* 1984, **56**, 2160.

pendientes cuestiones concernientes a su reproducibilidad, que afectaría a su utilidad general en el laboratorio. La variabilidad viene asociada en gran medida por los pasos realizados en la pirólisis propiamente dicha, como la preparación de la muestra, pirolisis, interfase del pirolizador, etc., y no tanto por causas derivadas del análisis instrumental.¹⁸⁹

En muestras de materiales desconocidos, la caracterización de los productos volátiles de descomposición ofrece información sobre los compuestos de bajo peso molecular, como monómeros y plastificantes, y sobre la estructura química de los polímeros. En este sentido, la pirólisis se ha convertido actualmente en una técnica más de caracterización.^{190,191}

En poliamidas de estructura conocida, el análisis de los compuestos de descomposición térmica permite realizar estudios de los mecanismos de descomposición, que en última instancia posibilitan el diseño de las estructuras químicas de cara a la mejora del comportamiento térmico de los materiales.^{192,193}

En general, la determinación de la composición química de los productos de degradación permite establecer además la idoneidad de los materiales para aplicaciones especiales donde se requiere no solo una alta resistencia a la temperatura, sino que ante la descomposición térmica fortuita se generen la menor cantidad de volátiles, y además que éstos sean de la menor toxicidad posible.

Por otro lado, uno de los procedimientos habituales de eliminación de residuos es la incineración industrial. En este sentido, la pirólisis controlada permite obtener información parcialmente extrapolable al diseño ideal de plantas incineradoras con desprendimiento nulo de volátiles tóxicos.

4.5.5.1. Caracterización.

La caracterización de los productos de degradación térmica de las poliamidas se llevó a cabo mediante pirólisis/cromatografía de gases/espectrometría de masas (Py-GC/MS). La pirólisis de los polímeros se realizó en portamuestras de cuarzo en un pirolizador CDS Pyroprobe 2500. El horno del pirolizador se mantuvo bajo un flujo helio de 20 mL/min a 300 °C,

¹⁸⁸ Mundy, S.A.J. *J Anal Appl Pyrolysis* 1993, **25**, 317.

¹⁸⁹ Wampler, T.P.; Levy, E.J. *J Anal Appl Pyrolysis* 1987, **12**, 75.

¹⁹⁰ Pearce, E.M.; Khanna, Y.P.; Raucher, D. *Thermal Analysis in Polymer Flammability en Thermal Characterization of Polymeric Materials*; Turi, E.A. Ed.; Academic: New York, 1981; Cp. 8.

¹⁹¹ Roussis, S.T.; Fedora, J.W. *Rapid Commun Mass Spectrom* 1996, **10**, 82.

¹⁹² Hacaloglu, J.; Ersen, T. *Rapid Commun Mass Spectrom* 1998, **12**, 1793.

¹⁹³ Sundarajan, S.; Surianarayanan, M.; Sabdham, K.; Srinivasan, V. *J Polymer Sci Part A Polym Chem* 2005, **43**, 638.

y la misma temperatura se programó en la línea de transferencia que conecta el pirolizador al cromatógrafo.

El pirolizador se acopló a un cromatógrafo de gases conectado a un detector de espectrometría de masas Agilent Technologies GC/MS Instrument (GC = 6890N network GC system; MS= 5973 inert mass selective detector). La separación de los productos de pirólisis en el cromatógrafo se llevó a cabo en una columna HP-5MS, 0,25 mm x 30 m x 0,25 μ m, donde el horno se programó con una rampa de 40 a 300 °C aumentando la temperatura con una velocidad de 7 °C / min, manteniéndose al final a 300 °C durante 5 minutos. El espectrómetro de masas operaba mediante ionización electrónica a 70 eV.

Se pirolizó cada muestra a 800 °C, manteniendo esta temperatura durante 10 segundos antes de inyectar y empezar a registrar el pirograma de los gases de degradación en el cromatógrafo. En estas condiciones se llevó a cabo en primer lugar la pirólisis de los modelos, como base para postular el mecanismo de degradación de los polímeros.

4.5.5.2. Resultados y discusión.

Los procesos de degradación de polímeros son normalmente complejos, y raramente se pueden describir por un mecanismo sencillo bien definido. La identificación de la mayoría de los productos volátiles de la degradación, sin embargo, proporciona normalmente suficiente información para postular un mecanismo de ruptura predominante. Se han realizado numerosos estudios de degradación de polímeros y modelos que permiten proponer mecanismos formalmente correctos que posibilitan la justificación de los productos de degradación observados.¹⁹⁴

En el mecanismo de degradación propuesto para los modelos pirolizados a 800 °C se tuvo en cuenta las grandes cantidades detectadas de CO₂, CO, H₂O, y de compuestos aromáticos con NH₂ y COOH en su estructura. La presencia de agua y dióxido de carbono en todas las pirólisis obtenidas en este trabajo conlleva la probable la degradación hidrolítica de los enlaces amida, y apoya el mecanismo de descomposición propuesto para los compuestos modelo, y por extensión para los polímeros estudiados, que se muestra en la Figura 4.16.

Para el caso de la pirólisis de poliamidas a 800 °C, aparte de la formación de agua y dióxido de carbono, los pirogramas registran una serie de picos característicos de intensidad variable cuyo peso molecular se corresponde con cadenas oxietilénicas. En la Figura 4.17 se muestra el pirograma a 800 °C del polímero C4DDS con los picos derivados de las cadenas de

¹⁹⁴ Khanna, Y.P.; Pearce, E.M. *J Polym Sci Part A Polym Chem Ed* 1981, **19**, 2835.

etilenglicol obtenidas, donde se indican las secuencias oxietilénicas detectadas de diferente peso molecular.

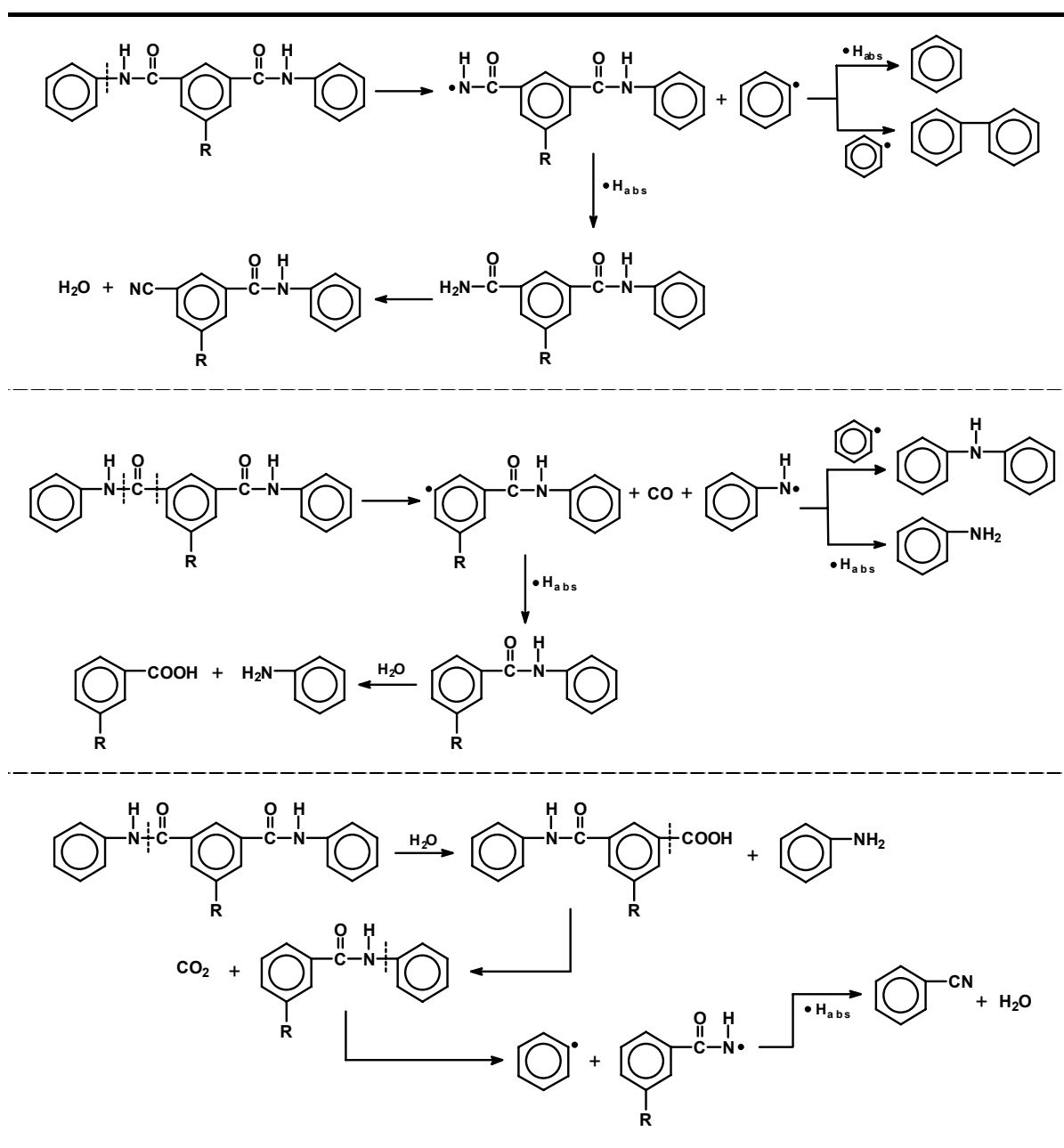


Figura 4.16. Rutas propuestas de degradación a 800°C de compuestos modelo.¹⁹⁴

La presencia de estas cadenas oxietilénicas en todos los pirogramas obtenidos a 800 °C se debe a las secuencias alicíclicas o acíclicas laterales de oligoóxido de etileno en las poliamidas. Los picos derivados de estas cadenas se dan a tiempos de retención concretos y reproducibles, con un fragmento de masas predominante de $m/z = 72$, lo que indica un proceso de ruptura térmica similar en todos los polímeros. En la Figura 4.18 se presentan los espectros de masas de cada una de las fracciones (*a*, *b*, *c*, *d* y *e*) separadas por la columna capilar del cromatógrafo de gases, correspondiente a secuencias de oligoóxido de etileno de distinto peso

molecular. Los picos *a* (1,75 min), *b* (3,22 min), *c* (4,80 min), *d* (9,85 min) y *e* (11,95 min) corresponden a compuestos oxietilénicos de diferente peso molecular.

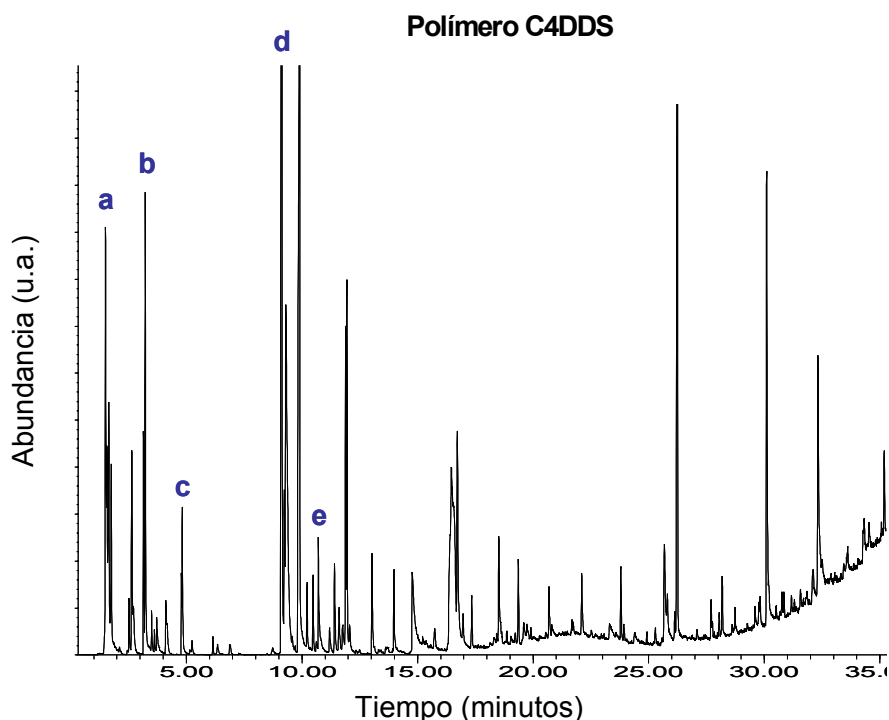


Figura 4.17. Py-GC/MS del polímero C4DDS a 800 °C. . Las letras indican espectros de masas de secuencias oxietilénicas de distinto peso molecular correspondiendo la *a* y la *e* a los de menor y mayor peso, respectivamente.

Se originaron también otros picos representativos de compuestos volátiles que se corresponden con productos característicos de la degradación de poliamidas, como son etanol, benceno, anilina, fenol, dioxano, *orto*, *meta* o *para*-diaminobenceno (DAB), dihidroxibenceno (DHB), cianoaminobenceno (CAB), DDE, etc. (Tabla 4.18).

La aparición o no de algunos de estos compuestos en cada pirograma se puede deber, entre otros factores, a la cadena lateral presente en la poliamida y muy especialmente a la diamina incluida en la cadena principal, ya que la presencia de diaminas más o menos rígidas determina la ruptura del polímero condicionando la formación de unos u otros compuestos.

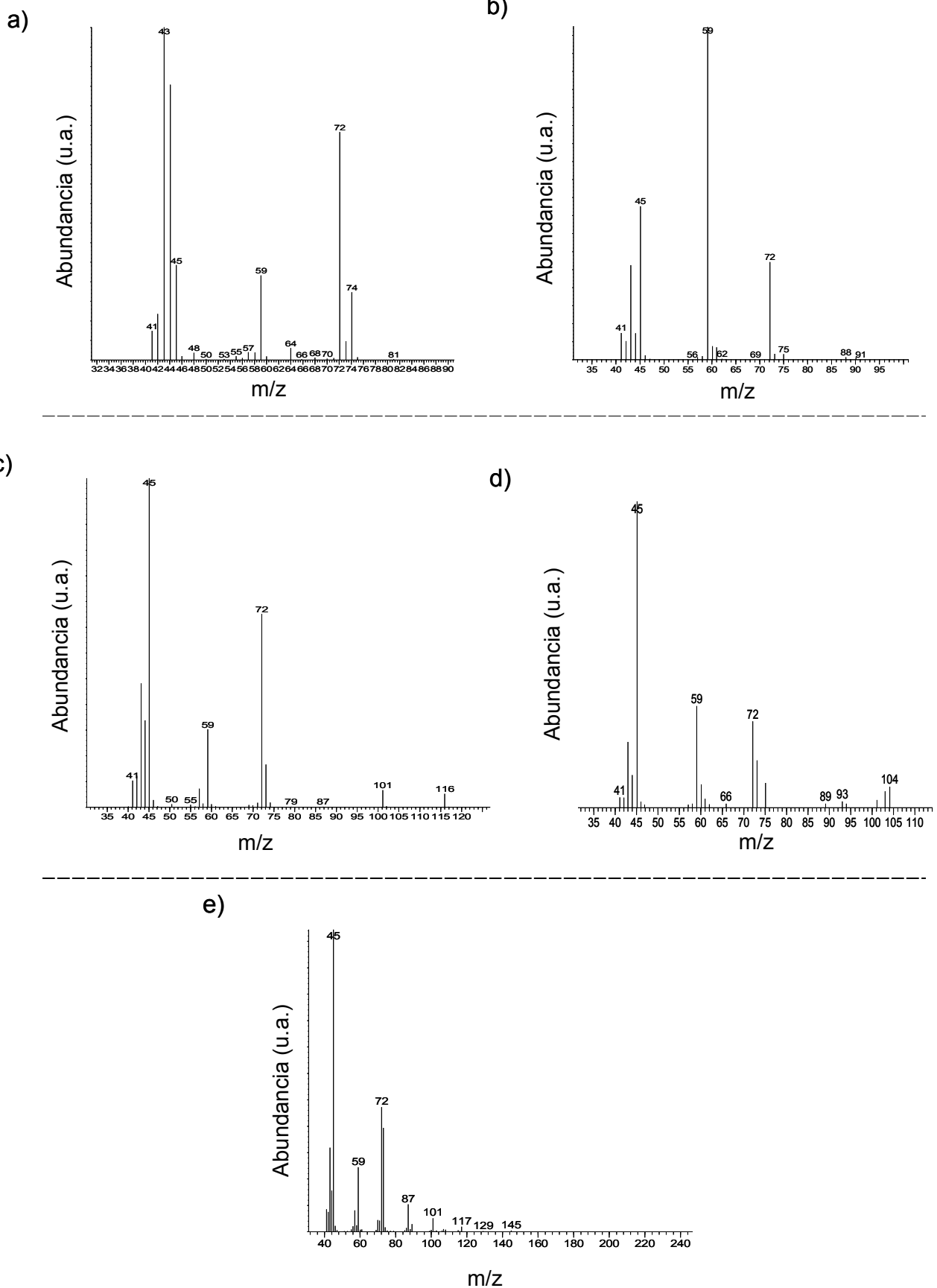


Figura 4.18. Espectros de masas de los compuestos a, b, c, d y e resultantes de la pirólisis del polímero C4DDS (Ver Figura 4.17).

Tabla 4.18. Productos de degradación obtenidos, tiempo de retención, fragmentación iónica y fórmula molecular.

Producto de degradación	Tiempo de retención (minutos)	Fragmentación iónica (m/z)	Fórmula
Etanol	1,55	45, 41	C ₂ H ₆ O
Benceno	2,65	78, 59, 51, 45	C ₆ H ₆
Dioxano	3,15	88, 58, 43	C ₄ H ₈ O ₂
Anilina	9,10	93, 66	C ₆ H ₇ N
Fenol	9,30	94, 66, 50, 40	C ₆ H ₆ O
DAB	16,20	108, 80, 53, 41	C ₆ H ₈ N ₂
DHB	14,96	151, 136, 121, 110, 92, 81, 64, 53	C ₆ H ₈ N ₂
CAB	18,55	151, 118, 91, 64, 52, 41	C ₇ H ₆ N ₂
DDE	20,66	200, 171, 144, 108, 80, 53	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O

La influencia de la diamina se estudió analizando los productos resultantes de la pirólisis de los polímeros en función de la misma diamina en su estructura. Con cada diamina se completa un grupo de seis polímeros (tres con éteres corona y otros tres con podandos oxietilénicos). En las gráficas de la Figura 4.19 se representa la suma de las veces que aparece el producto de degradación señalado, atendiendo a los seis pirogramas de un grupo.

A la vista de las gráficas obtenidas, se puede observar que en el grupo de polímeros que incluyen la MPD en su estructura todos los volátiles se obtienen en una proporción de al menos 4 veces de cada 6, exceptuando el etanol y el fenol. Con la PPD en la cadena polimérica se producen, por lo general, menos volátiles. En la serie destaca la aparición de anilina en todos los pirogramas y de fenol en 5 ocasiones. En la serie que posee el residuo de la diamina DDS se desprende benceno de todas las pirólisis, lo que podría explicar que no se produzca DAB como producto final y que el DHB y CAB se encuentren en pequeña proporción. Los compuestos volátiles obtenidos en las pirólisis de los polímeros que incluyen la diamina 6F no siguen ninguna tendencia.

Otro método de analizar la aparición de volátiles consistió en la reagrupación de estos productos de degradación obtenidos sumando cada uno de los compuestos que aparecen en cada uno de los 30 pirogramas realizados a los 30 polímeros ensayados. Así, si un volátil aparece en todos los pirogramas, se podrá encontrar en un número máximo de 30 veces, una vez por cada pirólisis realizada a cada poliamida. El resultado se muestra en la Figura 4.20. Tanto el etanol como el DAB se detectan en proporción menor del 30%. Por otra parte, benceno, dioxano, anilina y fenol se obtienen más del 50% de las veces. En este análisis no se han tenido en cuenta CO₂, CO, H₂O o las cadenas de etilenglicol, ya que, como se ha comentado al principio de este apartado, aparecen en todos los pirogramas

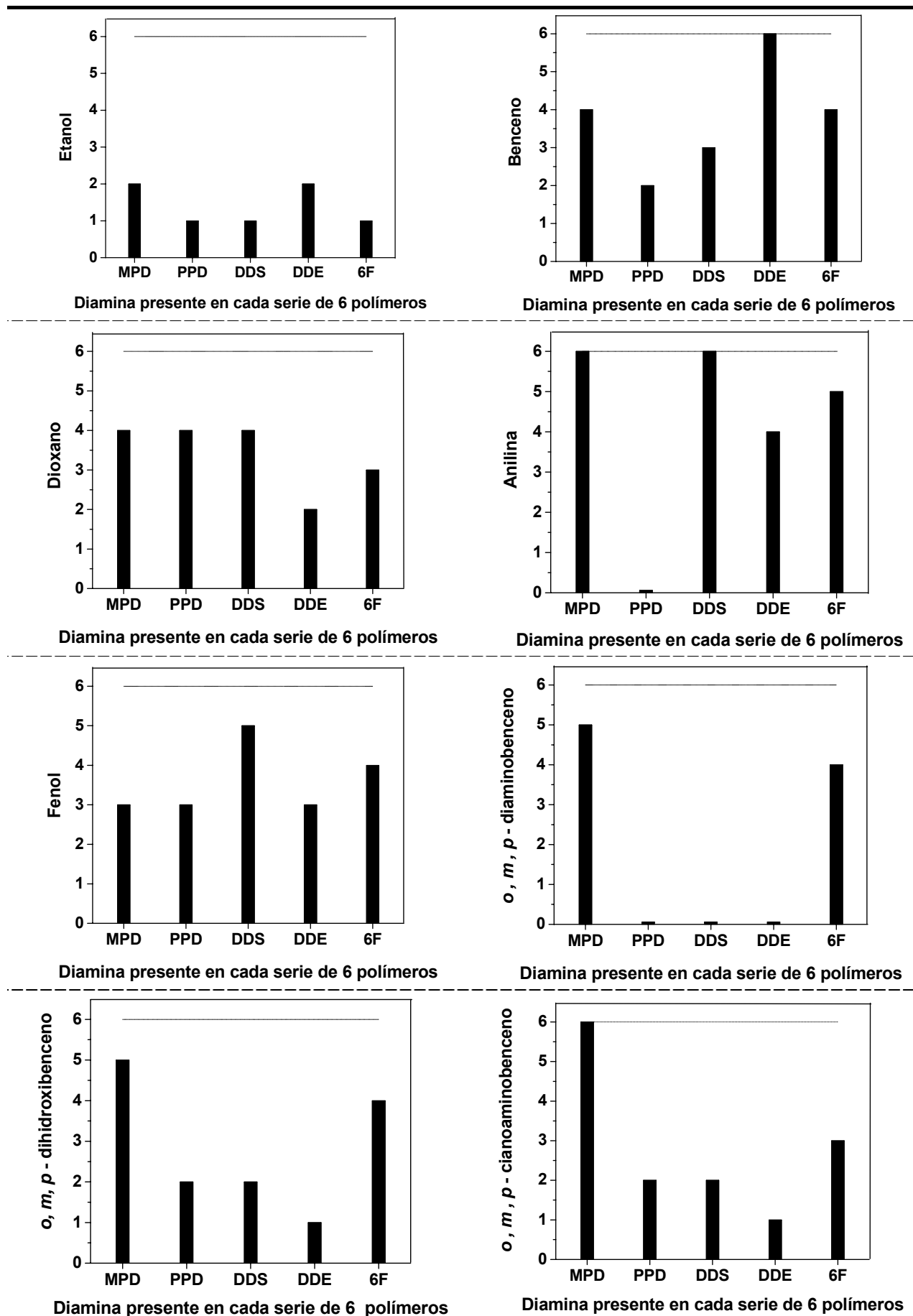


Figura 4.19. Productos de degradación obtenidos a 800 °C en función de la diamina presente en la estructura de cada serie de 6 poliamidas.

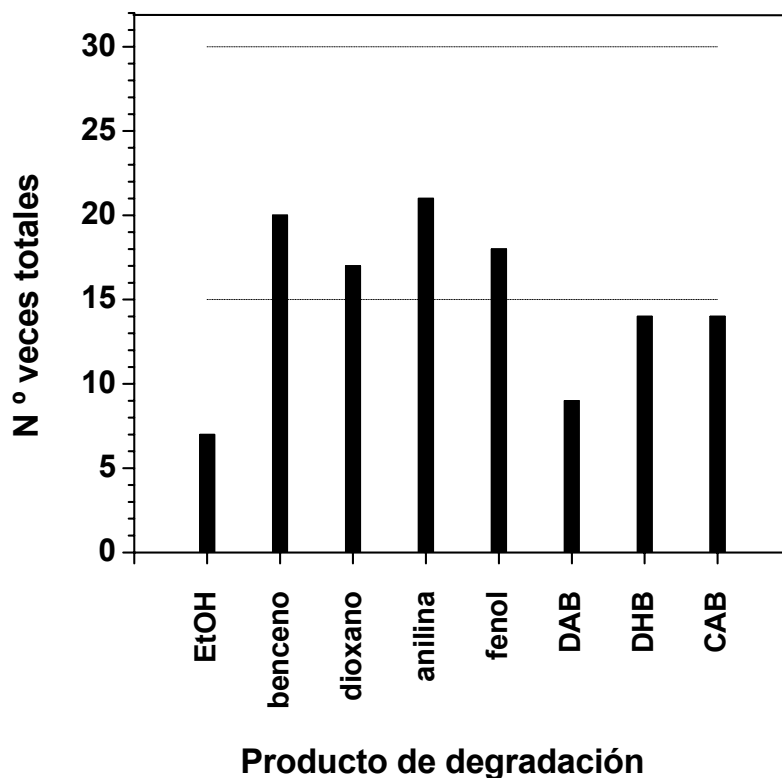


Figura 4.20. Productos de degradación que aparecen a 800 °C considerando los 30 pirogramas de cada una de las 30 poliamidas sintetizadas.

4.6. Espectroscopía electrónica de barrido.

La morfología superficial y transversal de las películas densas elaboradas por *casting* se ha realizado por microscopía electrónica de barrido (SEM). Esta técnica es especialmente adecuada para la obtención de imágenes de alta resolución de la superficie de cualquier tipo de muestra. Las imágenes tienen una apariencia tridimensional, y la resolución mínima depende del microscopio, oscilando entre 3 y 20 nm.

4.6.1. Caracterización.

Las medidas se han realizado sobre superficie y cortes transversales de membranas densas previamente tratadas con un recubrimiento de oro, empleando un Microscopio de barrido Jeol, modelo 5310, operando a alto vacío y a 20kV. Para no alterar las membranas, el corte transversal de las películas se realizó por fractura previa congelación en nitrógeno líquido.

4.6.2. Resultados y discusión.

Los resultados del estudio indican que los filmes poseen en todos los casos una morfología compacta. Como ejemplo, se muestran en la Figura 4.22 dos cortes longitudinales

de las membranas de las poliamidas C4PPD y P4PPD, donde se puede observar una morfología completamente densa y sin poros.

Por otro lado, cabe destacar que en los polímeros con éteres corona se producen pequeñas separaciones de fase como se observa en la superficie y en el corte transversal de la membrana C5PPD (Figura 4.22), aunque estas heterogeneidades no se observan a través de toda la superficie de la membrana, sino en lugares puntuales. Estas separaciones de fase se pueden atribuir a la presencia de dominios hinchados, pero no disueltos, en el proceso de disolución del polímero previo a la evaporación del disolvente que da lugar a la membrana densa o filme. Una de las posibles causas podría ser la presencia de cantidades pequeñas de catenanos de peso molecular muy elevado.

Por tanto, se puede concluir que las películas poliméricas estudiadas carecen de poros, y poseen superficies lisas carentes de rugosidades, aunque en determinados casos se observan pequeñas separaciones de fase. Este hecho es importante para el empleo de las mismas como membranas en procesos de separación y transporte.

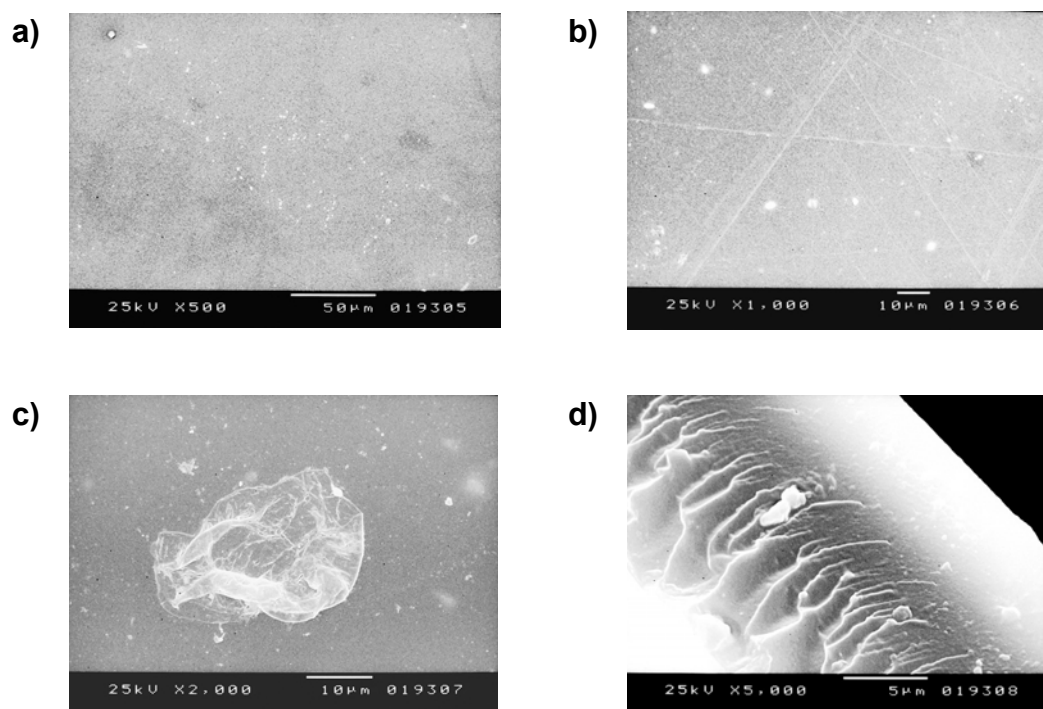


Figura 4.22. SEM de: **a)** superficie del polímero C4PPD, **b)** superficie del polímero P4PPD, **c)** superficie del polímero C5PPD y **d)** corte transversal del polímero C5PPD.

5. APLICACIONES

5.1. Introducción.

Las poliamidas aromáticas convencionales son materiales de altas prestaciones debido a la elevada resistencia térmica y a las extraordinarias propiedades mecánicas asociadas a su esqueleto formado por anillos aromáticos y uniones amida capaces de establecer puentes de hidrógeno intercatenarios muy efectivos.

La introducción de grupos o agrupaciones funcionales como sustituyentes laterales en las cadenas de poliamidas aromáticas permite retener parte de las prestaciones de éstas, aprovechando las nuevas características de los grupos introducidos. En este sentido, las aplicaciones típicas de éteres corona discretos y compuestos afines están relacionadas con la interacción selectiva con analitos, especialmente con especies catiónicas (metálicas y orgánicas).

Aprovechando las características de las poliamidas y las de los compuestos corona y relacionados, se han evaluado las posibles aplicaciones de los polímeros sintetizados en extracción selectiva y competitiva de cationes, en transporte de analitos, y en separación de gases.

5.2. Extracción selectiva y competitiva de cationes

5.2.1. Introducción.

Una de las características más significativa de los éteres corona es su capacidad de complejar selectivamente cationes. La cavidad de los éteres corona *atrapa* a estos cationes

mediante interacciones ión-dipolo que se establecen entre los átomos de oxígenos electrón-dadores de la estructura cíclica del poliéter y dichos iones. De forma simplista, se puede decir que la selectividad de la interacción corona-ión asociada a la magnitud termodinámica relativa a las interacciones ión-dipolos se basa en unos pocos factores:

- Relación entre el tamaño de la cavidad del éter corona y el diámetro iónico del ión.
- El número de átomos dadores de la corona.
- La relación entre los átomos dadores de la corona y la carga del catión.

La formación de complejos moleculares selectivos a partir de la interacción anfitrión-huésped, o corona-metal, se denomina reconocimiento molecular, y se puede englobar asimismo dentro de una nueva ciencia más amplia conocida como química supramolecular. El estudio concreto de la interacción de cationes metálicos con macrociclos éteres corona o podandos anclados a la estructura principal de una poliamida representa una integración de la ciencia y tecnología de polímeros y de esta nueva ciencia. Además, se abordan en este tipo de estudios cuestiones termodinámicas y cinéticas pertenecientes al ámbito de la química física, de la síntesis asociada a la química orgánica, y del análisis químico y de las características de diversos metales objeto de la química inorgánica y analítica. Se trata, por tanto, de un estudio eminentemente interdisciplinar que se encuentra a caballo de buena parte de las ciencias tradicionales.

Desde el punto de vista general de técnicas de separación y aislamiento, la extracción líquido-líquido o sólido-líquido son métodos muy potentes de separación en química analítica. Entre otras muchas aplicaciones, la extracción líquido-líquido se ha empleado, por ejemplo, en la concentración y separación de cationes metálicos de fases acuosas a orgánicas, así como en la determinación de la estequiometría y estabilidad de complejos. El empleo de compuestos macrocíclicos para estos propósitos es relativamente reciente,¹⁹⁵⁻¹⁹⁷ y aunque el precio de los mismos imposibilita su empleo a gran escala, presentan grandes ventajas en aplicaciones analíticas asociadas a su selectividad y efectividad a bajas concentraciones de reactivos. Además, permite la separación de cationes poco accesibles a otros procedimientos, como isótopos y especies radiactivas.^{198,199}

¹⁹⁵ Buschmann, H. J.; Mutihac, L. *Anal Chim Act* 2002, **466**, 101.

¹⁹⁶ Kolthoff, I. M. *Anal Chem* 1979, **50**, R1-R22.

¹⁹⁷ Alexandratos, S. D.; Stine, C. *React Funct Polym* 2004, **60**, 3.

¹⁹⁸ Fukaya, T.; Imura, H.; Suzuki, N. *Anal Chim Act* 1993, **272**, 279.

¹⁹⁹ Magerstadt, M.; Gansow, O. A.; Pannell, L. K.; Vogtle, F.; Kiggen, W. *Int J Radiat Instrum Part B Nucl Med Biol* 1990, **17**, 409.

En cuanto a la extracción sólido-líquido selectiva de iones, los fenómenos químicos y físicos son mucho más complejos, y sus parámetros cinéticos siempre se basan en cálculos experimentales.²⁰⁰⁻²⁰³ Por este motivo es muy importante evitar errores en el desarrollo del procedimiento, lo que requiere un largo número de experimentos sistemáticos para optimizar el método de extracción en fase sólida, y para determinar con precisión las constantes de distribución y las cinéticas de reacción o extracción, e intercambio iónico, si lo hubiera.

Por otra parte, de los datos de selectividad que se obtienen asociados a la técnica de separación empleando éteres corona y podandos se pueden extraer resultados valiosos de cara al estudio de la selectividad de las diversas unidades absorbentes empleadas hacia metales concretos, que representan el primer paso para la elaboración de sensores ión-selectivos hacia estos metales, lo que supondría, en primer término, la posibilidad de preparar membranas para su empleo en electrodos ión selectivos o cualquier otra técnica electroquímica o espectroscópica.²⁰⁴

En este trabajo se ha analizado la interacción de cationes con las poliamidas sintetizadas, a través de la extracción sólido-líquido selectiva de disoluciones de iones alcalinos, alcalinotérreos, metales de transición, metales pesados y lantánidos mediante fases sólidas de los polímeros en estado vítreo. Estos iones presentan una interacción limitada y parcialmente selectiva con los polímeros analizados. Además, el estudio se ha completado con la evaluación de la extracción de estos cationes en disolución por fases sólidas (extracción sólido-líquido) y líquidas (líquido-líquido) de modelos solubles de las poliamidas sintetizadas.

5.2.2. Análisis preliminar.

Como se ha comentado en la introducción del Capítulo, uno de los parámetros que más influyen en la selectividad de la interacción de un éter corona y un catión es la relación entre el diámetro de la cavidad del éter corona y el radio o diámetro iónico del catión. Es decir, la fortaleza de las interacciones ión-dipolos entre los grupos dadores de la corona, éteres en nuestro caso, y un ión metálico cualquiera son máximas cuando el catión se puede alojar en el interior de la cavidad de la corona y la distancia del mismo a los grupos éteres es mínima, teniendo siempre en cuenta los radios de Van der Waals. Los tamaños de las cavidades de los benzoéteres corona, y los radios y diámetros iónicos de los cationes metálicos estudiados se muestran en la Tabla 5.1.

²⁰⁰ Ferreira, V.; Jarauta, I.; Ortega, L.; Cacho, J. *J of Chromatography A* 2004, **1025**, 147.

²⁰¹ Hallwass, F.; Engelsberg, M.; Simas, A. M.; Barros, W. *Chem Phys Lett* 2001, **335**, 43.

²⁰² Wongkittipong, R.; Prat, L.; Damronglerd, A.; Gourdon, C. *Sep Purif Technol* 2004, **40**, 147.

²⁰³ Simeonov, E.; Tsibranska, I.; Minchev, A. *Chem Eng J* 1999, **73**, 255.

²⁰⁴ Elliott, B. J.; Willis, W. B.; Bowman, C. N. *J Membr Sci* 2000, **168**, 109.

Tabla 5.1. Diámetro de cavidades de los benzoéteres corona, radios y diámetros iónicos de los cationes metálicos estudiados.

Diámetro de la cavidad de los benzoéteres corona²⁰⁵					
Benzo-12-corona-4		Benzo-15-corona-5		Benzo-18-corona-6	
1,2-1,5 Å		1,7-2,2 Å		2,6-3,2 Å	
Radio iónico de cationes metálicos^{206,207}					
Grupo	Catión	Radio iónico (Å)	Relación carga/radio iónico	Diámetro iónico (Å)	Relación carga/diámetro iónico
Alcalinos	Li (I)	0,760	1,316	1,520	0,658
	Na (I)	1,020	0,980	2,040	0,490
	K (I)	1,380	0,725	2,760	0,362
	Rb (I)	1,520	0,658	3,040	0,329
	Cs (I)	1,670	0,599	3,340	0,299
Alcalino-térreos	Mg (II)	0,720	2,778	1,440	1,389
	Ca (II)	1,000	2,000	2,000	1,000
	Sr (II)	1,180	1,695	2,360	0,847
	Ba (II)	1,350	1,481	2,700	0,741
Metales de Transición	Cr (III)	0,615	4,878	1,230	2,439
	Mn (II)	0,670	2,985	1,340	1,493
	Co (III)	0,610	4,918	1,220	2,459
	Ni (II)	0,690	2,899	1,380	1,449
	Cu (II)	0,730	2,740	1,460	1,370
	Zn (II)	0,740	2,703	1,480	1,351
Metales Pesados	Ag (I)	1,150	0,870	2,300	0,435
	Cd (II)	0,950	2,105	1,900	1,053
	Hg (II)	1,020	1,961	2,040	0,980
	Pb (II)	1,190	1,681	2,380	0,840
Lantánidos	La (III)	1,032	2,907	2,064	1,453
	Ce (III)	1,010	2,970	2,020	1,485
	Pr (III)	0,990	3,030	1,980	1,515
	Nd (III)	0,983	3,052	1,966	1,526
	Sm (III)	0,958	3,132	1,916	1,566
	Eu (III)	0,947	3,168	1,894	1,584
	Gd (III)	0,938	3,198	1,876	1,599
Tb (III)	0,923	3,250	1,846	1,625	

²⁰⁵ Pedersen, C. J.; Frensdorff, K. *Angew Chem* 1973, **11**, 243.²⁰⁶ Radios Shannon correspondientes a un número de coordinación 6.²⁰⁷ Shannon, R.D. *Acta Cryst* 1976, **A32**, 751.

Hasta el momento se ha comentado la interpretación clásica de la interacción anfitrión-huésped atendiendo a una relación 1:1 entre coronas e iones, centrada en la importancia de la relación de tamaños entre ligandos y especies complejantes. Sin embargo, diversos autores observaron que la selectividad de determinados éteres corona hacia metales concretos era inferior a lo esperado por su relación de radios iónicos/tamaño de coronas, lo que en principio se atribuyó a la formación de especies en disolución con estequiometría 2:1 ó 3:2 corona:metal (Figura 5.1), lo que en la práctica crea cavidades nuevas de mayor tamaño a partir de la combinación de dos coronas en torno a un ión.²⁰⁸ Este hecho se ha visto corroborado por diversos estudios en disolución, y fundamentalmente por el aislamiento de este tipo especies en estado sólido así como su caracterización estructural mediante RX.²⁰⁹

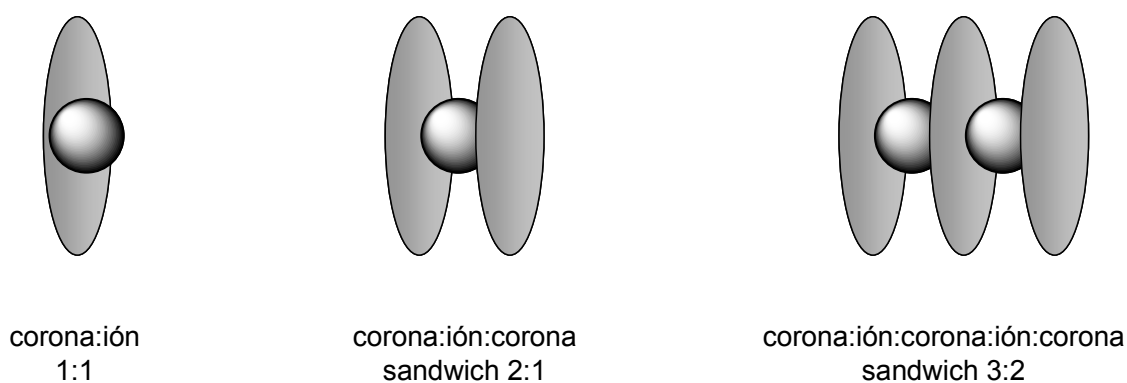


Figura 5.1. Posibilidades de interacción de éteres corona con cationes.

Por tanto, la posible formación de complejos de diversa estequiometría dificulta la estimación de las selectividades esperadas para diversos pares anfitrión-huésped. Además, la inclusión de estructuras tipo corona en la cadena lateral de polímeros complica aún más la situación presentada, porque se amplían las posibilidades de interacción corona-corona y corona-metal, al encontrarse los ciclos a distancias próximas y controladas por la longitud de la unidad estructural polimérica. Este hecho puede facilitar la formación de estructuras tipo sándwich en las que participen intramolecularmente los grupos laterales corona de unidades estructurales vecinas, o intermolecularmente, lo que podría dar lugar a estructuras tipo *cremallera*, o a otras situaciones intermedias,^{210,211} como se refleja en la Figura 5.2.

²⁰⁸ Nicoll, J. B.; Dearden, D. V. *Int J Mass Spectrom* 2001, **204**, 171.

²⁰⁹ Junk, P. C.; Smith, M. K.; Steed, J. W. *Polyhedron* 2001, **20**, 2979.

²¹⁰ Bisson, A. P.; Carver, F. J.; Eggleston, D. S.; Haltiwanger, R. C.; Hunter, C. A.; Livingstone, D. L.; McCabe, J. F.; Rotger, C.; Rowan, A. E. *J Am Chem Soc* 2000, **22**, 8856.

²¹¹ Zhou, Q. Z.; Jiang, X. K.; Shao, X. B.; Chen, G. J.; Jia, M. X.; Li, Z. T. *Organic Letters* 2003, **5**, 11.

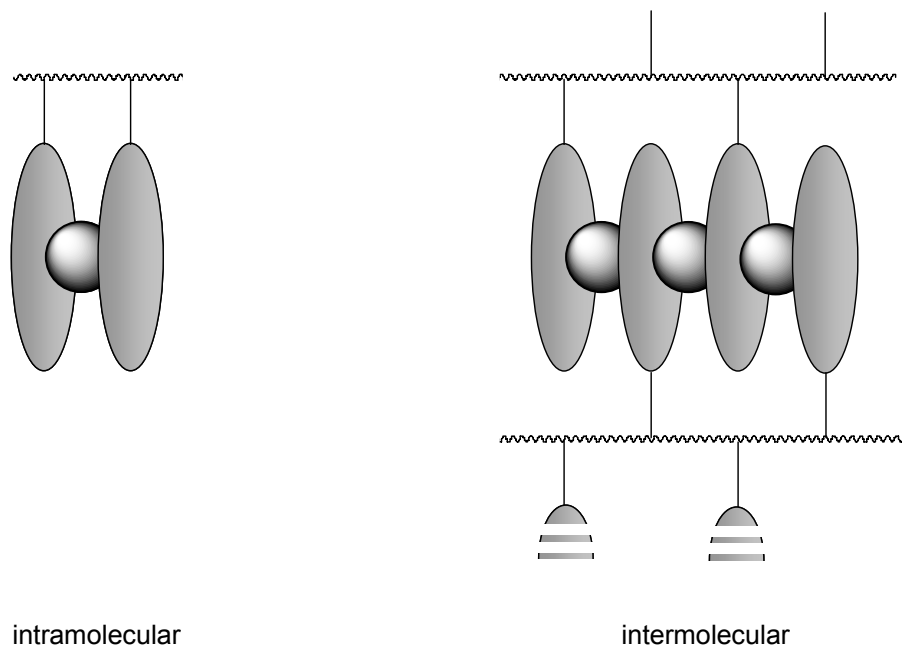


Figura 5.2. Posibilidades de interacción múltiple de cationes con éteres corona presentes como grupos laterales en cadenas macromoleculares.

En cuanto a los polímeros con subestructuras benzopodandos, con dos secuencias de poli(óxido de etileno)monoetiléter como sustituyentes del anillo benzoilamino lateral de la unidad estructural, el análisis es aún más complejo. Los dos podandos de cada unidad estructural se pueden adaptar al tamaño de diversos cationes a través de cambios conformacionales que impliquen la participación variable de los grupos dadores de las cadenas en las interacciones ión-dipolo. Además, al igual que con sus homólogos cíclicos, se pueden dar interacciones inter e intracatenarias.

La diferencia cualitativa en la interacción de éteres corona y podandos con cationes se puede evaluar a partir de datos bibliográficos de la fortaleza de las interacciones que se establecen entre polietilenglicoles y sus homólogos cíclicos, éteres corona, en términos de constante de estabilidad (K_s). Como orientación, se ha descrito que esta constante es unas 6000 veces superior en los macrociclos (Figura 5.3),²¹² hecho que puede servir como referencia u orientación para los compuestos descritos en esta memoria.

Para completar el estudio se ha analizado la selectividad en la extracción por parte de modelos solubles de las poliamidas sintetizadas, por lo que se ha podido comparar el

²¹² Khopkar, S. M. *Analytical Chemistry of Macrocyclic and Supramolecular Compounds*; Springer-Verlag: Berlin, 2002, pp 54-55.

comportamiento en la extracción de estas moléculas discretas respecto a las cadenas poliméricas equivalentes.

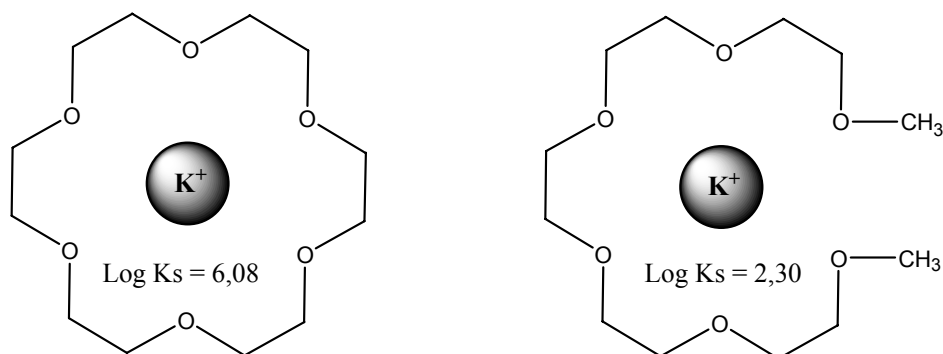


Figura 5.3: Complejos de 18-corona-6/ K^+ (izquierda) y hexaetilenglicoldimetiléter/ K^+ (derecha).

5.2.3. Procedimiento general.

El estudio de la interacción selectiva de los polímeros, o de los compuestos modelo, con benzoéteres corona o benzopodandos en su estructura lateral se ha realizado mediante las técnicas de extracción selectiva sólido-líquido. La fase sólida está compuesta por el polímero o el modelo en estudio, y la líquida por una disolución de cationes en acetonitrilo, agua, o agua con ácido pícrico. Los subgrupos benzoéter corona o benzopodandos de las poliamidas sintetizadas, o de los modelos equivalentes, interaccionarán selectivamente con los iones, haciendo que éstos pasen de la disolución a la fase sólida formada por el polímero o por el modelo. El mecanismo impulsor será la interacción ión-dipolos de los cationes con los grupos éter de las coronas o de los podandos.

El trabajo de evaluación de la interacción selectiva de coronas con metales se ha completado con el estudio de la extracción líquido-líquido por parte de los modelos, debido a que la elevada solubilidad de estos compuestos en disolventes orgánicos convencionales permite la preparación de disoluciones que actúan como fases líquidas. En estos sistemas bifásicos de extracción la fase acuosa está constituida por disoluciones de los cationes en estudio y en la fase orgánica va disuelto el modelo correspondiente.

Tanto para la extracción sólido-líquido como para los sistemas líquido-líquido, la absorción competitiva de los diferentes grupos de cationes se puede analizar mediante el porcentaje de extracción de cada ión, $\%E$, así como a partir del coeficiente de distribución, Kd , que se define en la Ecuación [5.1], donde $\%E$ representa el porcentaje de extracción de cada catión, V el volumen de disolución empleado, en litros, y m la masa de polímero o de modelo en Kg. Kd tiene unidades de LKg^{-1} y relaciona la concentración del catión absorbido en

el polímero o en el modelo y en disolución, y es una medida de la capacidad de absorción del material bajo las condiciones de estudio.^{213,214}

$$Kd = \left(\frac{\%E}{100 - \%E} \right) \left(\frac{V}{m} \right) \quad [5.1]$$

A efectos comparativos, se considera más interesante definir una constante de distribución modificada (Kd' , Ecuación [5.2]) que se obtiene al sustituir en la Ecuación [5.1] la masa de polímero, m , por el número de moles de unidad repetitiva de cada polímero empleado, n , puesto que la extracción se debe a la cantidad de grupos totales absorbentes, benzoéter corona o benzopodandos, que se corresponden con el número de moles de unidades estructurales en la muestra. De esta forma Kd' posee unidades de Lmol^{-1} .

$$Kd' = \left(\frac{\%E}{100 - \%E} \right) \left(\frac{V}{n} \right) \quad [5.2]$$

A su vez, la selectividad, $\alpha_{S,L}$, para dos iones concretos, M1 y M2, se obtiene a partir de la relación de sus coeficientes de distribución (Ecuación [5.3]).

$$\alpha_{S,L} = \frac{Kd_{M1}}{Kd_{M2}} = \frac{Kd'_{M1}}{Kd'_{M2}} \quad [5.3]$$

Los porcentajes de extracción, constantes de distribución y selectividades que se indican en este trabajo hacen referencia a los estudios concretos llevados a cabo con parámetros prefijados, como son: masa de polímero o de modelo, volumen de disolvente, relación molar inicial del conjunto de iones/unidades estructurales de polímero o modelo, y temperatura de extracción. Variaciones en estos parámetros darían lugar a modificaciones significativas de los porcentajes de extracción de los iones concretos, constantes de distribución y selectividades.

²¹³ Dunjic, B.; Favre-Réguillon, A.; Duclaux, O.; Lemaire, M. *Adv Mater* 1994, **6**, 484.

²¹⁴ Duhart, A.; Dozol, J. F.; Rouquette, H.; Deratani, A. *J Membr Sci* 2001, **185**, 145.

5.2.4. Extracción sólido-líquido empleando poliamidas como fases sólidas.

5.2.4.1. Caracterización.

Las medidas de absorción se han llevado a cabo en un espectrómetro de masas con fuente de plasma de acoplamiento inducido (ICP-Masas). Esta técnica es una de las más adecuadas para el control analítico de la contaminación ambiental por trazas de metales debido a su capacidad multielemental y rapidez de análisis, bajos límites de detección, capacidad isotópica y versatilidad. En muestras medioambientales el análisis se aplica al estudio de aguas potables, fluviales, marinas y residuales. También al análisis de suelos y sedimentos. En nuestro caso concreto, esta técnica permite obtener límites de detección en el rango de las partes por billón, pudiéndose determinar la concentración de todos los cationes simultáneamente.

El plasma de acoplamiento inductivo (inductively coupled plasma, ICP) es una fuente de ionización a presión atmosférica que permite la introducción continua de muestras líquidas mediante nebulización. La muestra introducida en el plasma de argón alcanza temperaturas de más de 6000 °C, por lo que se consigue la atomización o ruptura de todos los enlaces químicos y la ionización de los elementos en función de su potencial de ionización.

Las medidas generales de extracción selectiva sólido-líquido de cationes se han realizado de la siguiente forma: en un matraz tubular de 10 mL se secan 10 mg de poliamida o de modelo a 80 °C y vacío durante 24 horas. A este matraz se añade 1 mL de una disolución acuosa del grupo de cationes objeto de medida, en forma de nitratos (alcalinos, alcalinotérreos, metales de transición o metales pesados), o de percloratos (lantánidos). La concentración global de cada serie de cationes añadida inicialmente es igual al número de moles de unidad estructural de poliamida o de modelo, por lo que el experimento se inicia con una relación 1/1 de moles de unidad estructural/moles totales de cationes. De esta disolución inicial se toman 10 µL para verificar por ICP-Masas la concentración de cada catión y minimizar los errores inherentes a la técnica de medida. A continuación se termostatiza el sistema a 25 °C y se agita magnéticamente durante siete días, tiempo suficiente para que se alcance el equilibrio termodinámico de absorción.^{215,216} Transcurrido este tiempo, se decanta la muestra y se extraen 10 µL de disolución, que se diluyen en agua mili-Q al 5 % en HNO₃ ultrapuro, hasta alcanzar concentraciones adecuadas de cada elemento, entre 9 y 15 ppb. Las muestras se toman en volumen para asegurar la homogeneidad de todos los ensayos seguidos, aunque el cálculo de

²¹⁵ Chen, D.; Sun, Y.; Martell, A. E.; Welch, M.J. *Inorg Chim Acta* 2002, **335**, 119.

²¹⁶ Çakir, U.; Özer, M.; İçen, M. A.; Uğras, H. I.; Bulut, M. *Dyes Pigme* 2003, **60**, 177.

las concentraciones se realiza siempre en peso. Las concentraciones se determinan por ICP-Masas a partir de curvas patrón obtenidas para cada catión. Como ejemplo, en la Figura 5.4 se muestra la curva patrón obtenida en el ICP-Masas para el grupo de los ocho lantánidos analizados.

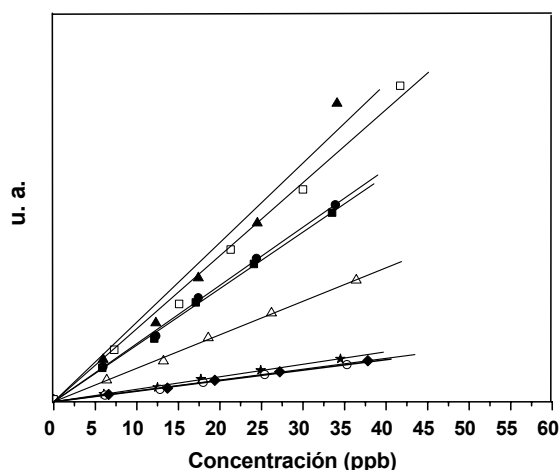


Figura 5.4. Curva de calibrado para cada uno de los lantánidos: La (III) [■]; Ce (III) [●]; Pr (III) [▲]; Nd (III) [★]; Sm (III) [○]; Eu (III) [△]; Gd (III) [◆]; Tb (III) [□].

5.2.4.2. Poliamida sin subgrupos benzoéter corona ni benzopodandos.

El estudio completo de extracción selectiva o reconocimiento molecular por parte de unidades anfitrión alojadas en la unidad estructural de un polímero ha de valorar la absorción no selectiva por parte del esqueleto del polímero, excluidos por tanto los grupos anfitrión específicos, en nuestro caso benzoéteres corona y benzopodandos.

Desde este punto de vista, se ha realizado el análisis de la extracción sólido-líquido de la mezcla de grupos de cationes, en disoluciones de acetonitrilo y agua, con una poliamida con una estructura carente de subgrupo anfitrión, la BIAMPD, pero similar a las sintetizadas en este Trabajo (Figura 5.5).⁵⁹ Las condiciones experimentales son las que se han fijado para los experimentos generales descritos en el apartado anterior. El objetivo consiste en evaluar la extracción no selectiva por parte de la estructura de la poliamida, que posee grupos polares amida que pudieran interaccionar con diversos iones metálicos a través de interacciones ión-dipolo.

Como se ha explicado en la parte experimental, la concentración global de cationes añadida inicialmente es igual al número de moles de unidad estructural de poliamida. En la Figura 5.6 se representan los porcentajes extraídos de cada catión.

Los resultados indican que la absorción del esqueleto, que podemos denominar estructural, varía según el catión que estemos considerando. Los valores más elevados de extracción por parte de la cadena principal se han obtenido para el calcio (34%) y el plomo (32%) en acetonitrilo como disolvente. Los datos obtenidos para las extracciones del resto de cationes, tanto en agua como en acetonitrilo, no superan el 20% en ningún caso, y en general están por debajo del 10%.

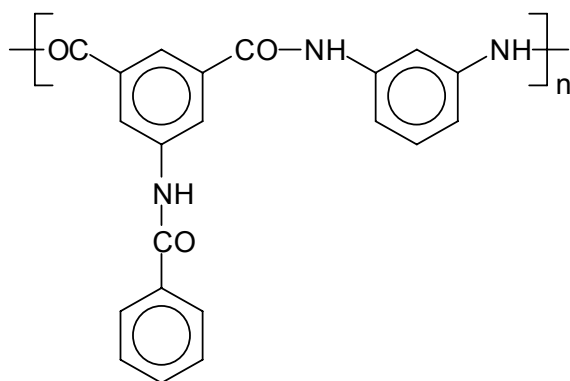


Figura 5.5. Polímero BIAMPD.

5.2.4.3. Optimización del proceso de extracción.

Con el objetivo de establecer las condiciones experimentales óptimas para la extracción selectiva de cationes en disolución de acetonitrilo por las poliamidas sintetizadas, se ha estudiado en profundidad un polímero concreto, la poliamida C5DDE, y a partir de los resultados obtenidos se han determinado las condiciones para el estudio del resto de los polímeros. La familia de cationes empleada para la puesta a punto del experimento ha sido la de los lantánidos, debido a los buenos resultados obtenidos anteriormente en el grupo de investigación.^{217,218}

²¹⁷ Tapia, M.J.; Burrows, H.D.; García, J.M.; García, F.; Pais, A.A.C.C. *Macromolecules* 2004, **37**, 856.

²¹⁸ Rubio, F.; García, F.; Burrows, H.D.; Pais, A.A.C.C.; Valente, A.J.M.; Tapia, M.J.; García, J.M. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2007, **45**, 1788.

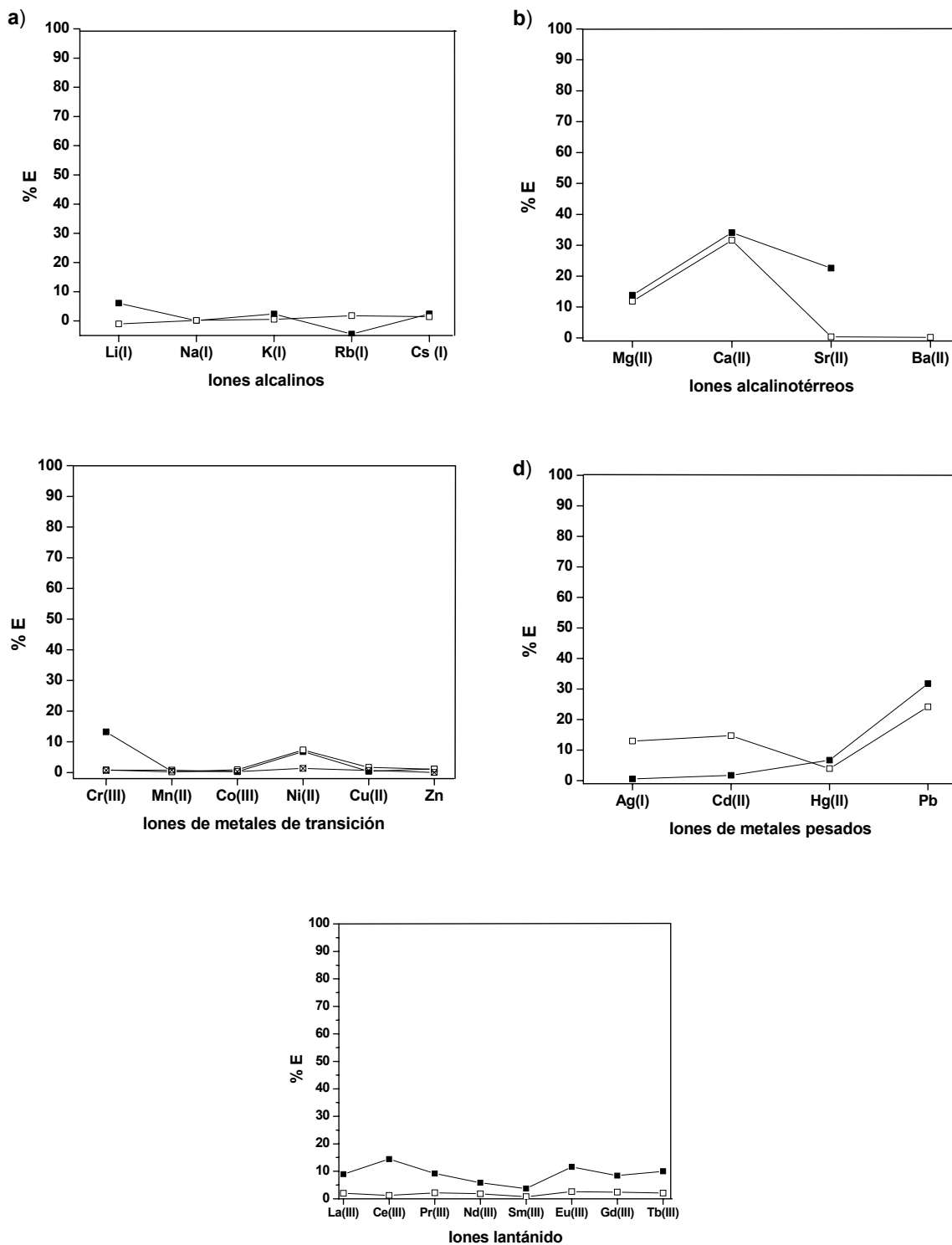


Figura 5.6. Extracción sólido-líquido de iones en disolución por fases sólidas del polímero BIAMPD. Porcentajes de extracción (%E) de: **a)** alcalinos, **b)** alcalinotérreos, **c)** metales de transición, **d)** metales pesados y **e)** lantánidos. Disolvente: (□) agua, (■) acetonitrilo, (⊠) agua+ácido pícrico.

Los experimentos previos han consistido en el estudio de:

- Tiempo necesario para alcanzar el equilibrio termodinámico de la extracción sólido-líquido.
- Relación molar óptima del conjunto de los iones lantánido (III)/unidades estructurales de polímero.
- Reproducibilidad de las medidas de extracción sólido-líquido selectiva de todas las familias de cationes.
- Variación del disolvente.

5.2.4.3.1. Cinética de extracción sólido-líquido.

Uno de los datos más importante a la hora de estudiar el equilibrio de absorción sólido-líquido es el tiempo en el que se llega al estado estacionario, al máximo de absorción. Se ha realizado una cinética de extracción en acetonitrilo para el polímero C5DDE en la que se han analizado las concentraciones absorbidas de los diferentes Ln (III) a distintos intervalos de tiempo.

Los resultados obtenidos se reflejan en la Figura 5.7, donde puede observarse cómo aumenta la extracción de cuatro de los cationes lantánido estudiados con el tiempo, hasta llegar a un máximo en torno a las 40-80 horas, tres días. Como precaución, todos los experimentos de extracción sólido-líquido se mantuvieron durante siete días.

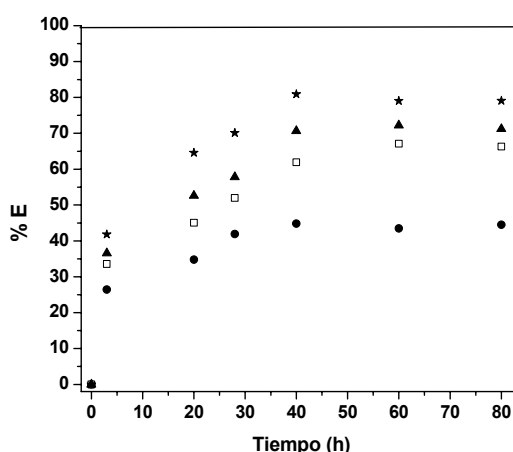


Figura 5.7. Extracción sólido-líquido de iones en disolución de acetonitrilo por fases sólidas del polímero C5DDE. Porcentajes de extracción (%E) a diferentes tiempos del Ce (III) (●), Sm (III) (□), Eu (III) (▲) y Tb (III) (★).

5.2.4.3.2. Relación molar óptima

Uno de los estudios llevados a cabo tuvo como objetivo la determinación de la relación molar idónea del conjunto de iones lantánido (III) con el de unidades estructurales de polímero, que se corresponden con el de unidades absorbentes selectivas, benzoéteres corona o benzopodandos.

En general, se puede esperar que un incremento en la relación molar de iones lantánido (III)/unidades estructurales de polímero conlleve una absorción mayor, que a su vez esté acompañada con una pérdida de selectividad, por lo que es conveniente encontrar un equilibrio entre ambos parámetros.

El experimento consistió en la variación de la proporción molar del conjunto de lantánidos en relación 0,5, 1 y 2 respecto a los moles de unidades estructurales de polímero presentes en el medio heterogéneo, manteniendo el volumen de disolvente, acetonitrilo, 1000 μL , y la masa de polímero, 10 mg.

El resultado se muestra en la Figura 5.8, donde se representa el porcentaje de extracción y la selectividad del polímero objeto de estudio a distintas concentraciones. Se observa que para una relación del conjunto de lantánidos (III)/unidad estructural 1/1 y 0,5/1 la diferencia de selectividades entre el Tb (III) y el La (III) es de aproximadamente 0,40. Esta relación disminuye a 0,25 para la relación Ln(III)/unidad estructural 2/1. Por su parte, la extracción global es mayor para la relación 2/1, disminuyendo al bajar la relación a 1/1, y aún más para la 0,5/1. Por tanto, como se persiguen valores grandes de extracción y diferencias de selectividad máximas, se eligió para el trabajo la relación cationes/unidad estructural 1/1.

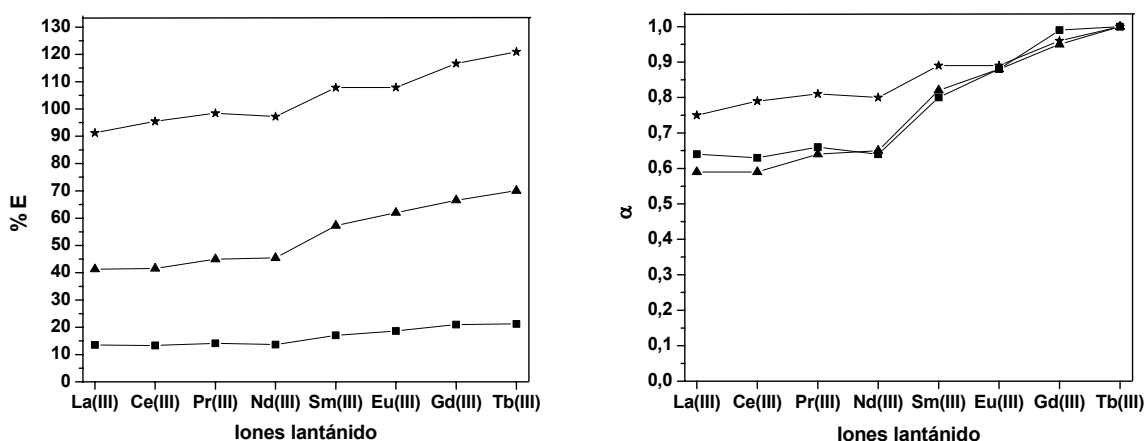


Figura 5.8. Extracción sólido-líquido de iones lantánido en disolución de acetonitrilo por fases sólidas del polímero C5DDE. Porcentajes de extracción (%E) y selectividades (α) a distintas relaciones molares del conjunto de iones lantánido (III)/unidades estructurales de polímero: 0,5/1 (■); 1/1 (▲); 2/1 (★).

5.2.4.3.3. Reproducibilidad de las medidas de extracción.

Los ensayos que se han realizado mediante ICP-Masas llevan implícitos una serie de errores de medida asociados a las diluciones que hay que realizar para llevar a cabo las mismas.

Teniendo en cuenta este hecho, se han realizado medidas encaminadas a determinar la representatividad y reproducibilidad de los valores obtenidos en los ensayos, puesto que la evaluación de estos parámetros es importante para saber si el método o instrumento de análisis puede repetir los resultados obtenidos o, al menos, permite dar valores dentro del margen de error permitido.²¹⁹ A tal efecto, se han triplicado íntegramente experimentos con la poliamida C5DDE.

En la Figura 5.9 se muestran las gráficas de extracción para tres réplicas de las extracciones con los diferentes grupos de metales en disolución de acetonitrilo.

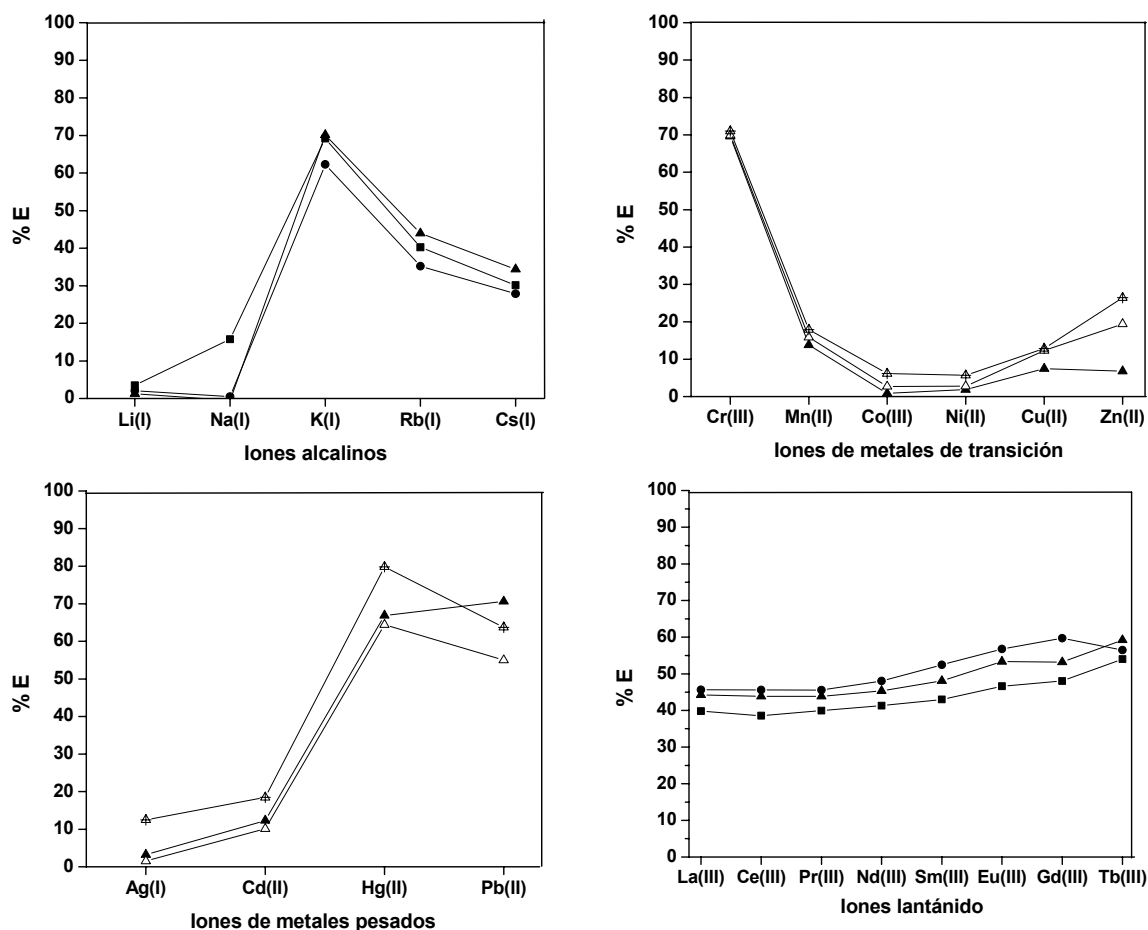


Figura 5.9. Extracción sólido-líquido de iones en disolución de acetonitrilo por fases sólidas del polímero C5DDE. Porcentajes de absorción (%E) para tres réplicas. Réplica 1 (■); réplica 2 (●); réplica 3 (▲).

²¹⁹ Li, R.; Chow, M. *J of Multi Anal* 2005, **93**, 81.

Los resultados obtenidos siguen siempre una tendencia en la extracción de cada uno de los iones. A la vista de los datos se puede concluir que las medidas son reproducibles, dentro de los errores sistemáticos, accidentales y de apreciación inherentes a este tipo de análisis. En este sentido, el nivel de confianza del 95 % para las medias del porcentaje de absorción y selectividad se alcanza con un intervalo máximo de confianza del ± 4 % y del ± 6 % respectivamente.

5.2.4.3.4. Variación del disolvente.

El objetivo del estudio de la extracción de diferentes iones de metales de transición por las poliamidas sintetizadas es el análisis de las interacciones o equilibrios que se dan en este tipo de absorciones, y su aplicación futura a diversas técnicas analíticas.

Desde este punto de vista, se ha ampliado el análisis a la extracción sólido-líquido realizada hasta el momento a la absorción selectiva de lantánidos (III) en disolución de acetona por fases sólidas de poliamida.

El estudio se ha realizado en 1000 μL de acetona, unos 10 mg de la poliamida C5DDE, y relaciones molares del conjunto de iones Lantánidos (III)/unidades estructurales de 0,5/1, 1/1 y 2/1. En la Figura 5.10 se presentan los resultados obtenidos de los que se desprenden hechos relevantes y relacionados entre sí:

- A medida que aumenta la proporción de lantánidos (III) se incrementa notablemente la extracción, siendo el nivel de ocupación de las coronas superior al 100% para la relación 2/1, lo que implica que existen absorciones que no corresponden a la corona y sí a otras regiones del polímero, como por ejemplo los grupos amida. Este hecho se puede deber a que la acetona es un mal disolvente para los percloratos de lantánido (III), puesto que es muy poco polar, con una constante dieléctrica muy pequeña ($\epsilon = 21,4$ D), lo que implica una baja solvatación de los cationes y posibilita la interacción de los iones con dipolos permanentes de otros grupos funcionales de la unidad estructural, en este caso los grupos amida.
- La selectividad para las relaciones 1/1 y 2/1 es prácticamente nula, lo que ratifica la extracción no selectiva a través de la interacción de los percloratos de lantánidos (III) con diferentes grupos de la unidad estructural de los polímeros. En cualquier caso, cuando se disminuye la proporción de lantánidos, la selectividad es relativamente elevada hacia el La (III), lo que indica que cuando la relación de alimentación iones/coronas es menor de uno, la interacción preferente se establece entre el ión y la corona, y no con otros grupos funcionales de la unidad estructural.

- También resulta interesante la inversión que se ha producido en la selectividad al pasar de un disolvente relativamente polar, como el acetonitrilo, a la acetona. En el primero, la poliamida en estudio era claramente selectiva hacia el Tb (III), mientras que en el segundo lo es hacia el La (III), lo que muestra que el disolvente juega un papel importante, probablemente a través de la solvatación de los cationes y contraiones, que pueden formar o no pares iónicos de contacto, con variaciones significativas en el entorno del catión.

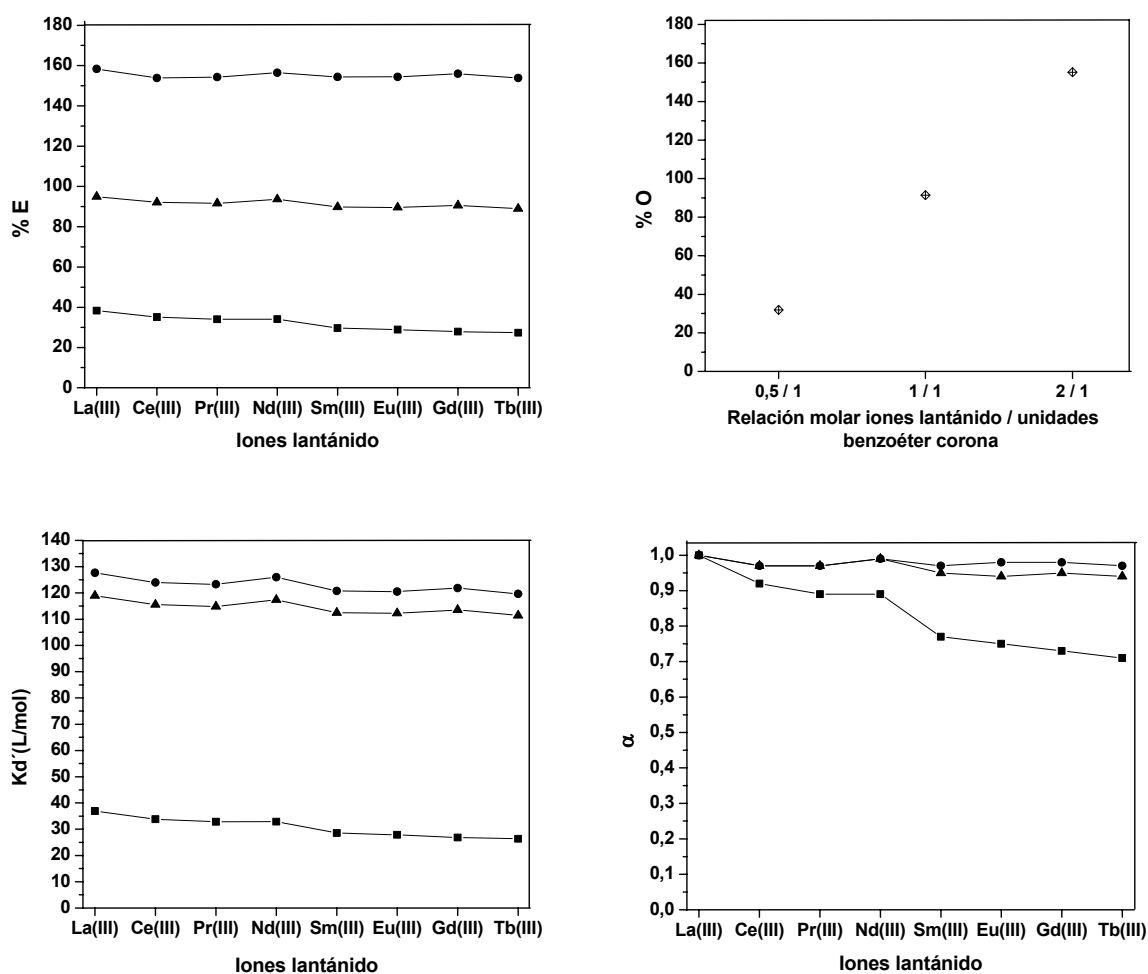


Figura 5.10. Extracción sólido-líquido de iones lantánido en disolución de acetona por fases sólidas del polímero C5DDE. Porcentajes de extracción (%E), porcentajes de ocupación de coronas (%O), constantes de extracción (Kd') y selectividades (α) a distintas relaciones molares del conjunto de Ln (III)/unidades estructurales de polímero: 0,5/1 (■); 1/1 (▲); 2/1 (●).

5.2.4.4. Resultados y discusión de la extracción sólido-líquido.

Una vez realizados los estudios de optimización de las condiciones de extracción competitiva sólido-líquido de cationes en disolución de acetonitrilo por fases sólidas de una poliamida concreta, se extendió el análisis de la extracción de los iones lantánido (III) a todas las poliamidas sintetizadas. Además, se ha estudiado la extracción de las familias de cationes

alcalinos, alcalinotérreos, metales de transición y metales pesados, añadidos en forma de nitratos, a los seis polímeros con PPD en su estructura (C4PPD, C5PPD, C6PPD, P4PPD, P6PPD y P8PPD). Se han seleccionado los polímeros con PPD en la estructura porque es la diamina que conduce a polímeros con un mayor porcentaje de absorción de agua.

Los disolventes empleados para la extracción han sido acetonitrilo y agua. Para los casos en los que no se produce extracción en agua, se ha añadido ácido pícrico al sistema.²²⁰

De acuerdo con los resultados previos, de cara a la obtención de porcentajes de extracción, constantes de extracción y selectividades adecuados, se han empleado las siguientes condiciones: 10 mg de polímero, 1000 μ L de acetonitrilo o agua, siete días de contacto de las fases con agitación, temperatura de 25 °C y una relación de moles de todos los cationes de cada grupo analizado/unidades selectivas absorbentes de 1/1, de forma que hipotéticamente se pueda llegar a una absorción del 100% de cada ión, siempre que cada interacción corona/metal o podando/metal sea 1/1. Los moles de unidades selectivas absorbentes se corresponden con los moles de unidades estructurales de polímero o con los de unidades benzoéter corona o benzopodandos.

5.2.4.4.1. Lantánidos.

Se comenzó el estudio de extracción de cationes con los iones lantánidos, debido a la experiencia en trabajos previos del Grupo de Investigación con este tipo de cationes.^{217,218}

Una de las características más importantes de estos elementos es su gran parecido en tamaño, así como la preferencia universal de todos ellos hacia su estado de oxidación más común, +3, lo que crea grandes dificultades en su separación por métodos cromatográficos.^{221,222}

A pesar de ser propensos a estabilizarse como cationes Ln (III), los lantánidos difieren de otros metales de transición tipo cromo o cobalto en varios aspectos:

- Los que se encuentran como metales libres son más reactivos y, en este aspecto, más parecidos a los alcalinos o alcalinotérreos que a la mayoría de los metales de transición. Por ejemplo, reaccionan con el agua formando hidrógeno.
- Poseen menor energía de ionización para los tres primeros electrones, por lo que el paso a cationes Ln (III) está más favorecido.

²²⁰ Marchand, A. P.; Chong, H. S.; Alihodžić, S. *Tetrahedron* 1999, **55**, 9687.

²²¹ Shina, S. P. *Systematics and the Properties of the Lanthanides*; Ed.; Reidel: Boston, 1983.

²²² Kremers, H. E. *J Chem Educ* 1985, **62**, 665.

Aunque el estado de oxidación más común para los lantánidos, y el único encontrado en la naturaleza es +3, el estado +2 también se puede considerar de interés.²²³⁻²²⁵ En este sentido, el Eu (II) es una de las especies más estables. De hecho, ya hay estudios que confirman la formación de complejos de éteres corona con el Eu (II).²²⁶

Como se ha comentado en párrafos anteriores, los Ln (III) presentan grandes similitudes químicas y físicas entre sí, hecho que complica seriamente su separación. Los métodos clásicos para separar Ln (III) en disolución acuosa dependen de:²²⁷

- *Diferencias de basicidad:* frente a una adición gradual de una base, precipitan en primer lugar los hidróxidos menos básicos de los lantánidos más pesados.
- *Diferencias de solubilidad* de sales como oxalatos, dobles sulfatos y nitratos. Tanto las recristalizaciones fraccionadas sucesivas, como las reprecipitaciones por diferencia de basicidad conducen a resultados sólo parcialmente satisfactorios.
- *Conversión, si es posible, hasta estados de oxidación diferentes de +3.* Como ejemplos tenemos el Ce (IV) y el Eu (II). Este último proceso es el más limpio de todos, pero sólo se puede aplicar en casos concretos.

El estudio que se ha realizado acerca de la interacción de los lantánidos con las poliamidas sintetizadas insolubles en disolventes convencionales, portadoras de éteres corona o podandos en su estructura lateral, se ha centrado en la extracción selectiva de percloratos de lantánidos ligeros en estado de oxidación +3 en disolución. Concretamente, se ha evaluado la extracción sólido-líquido de disoluciones de acetonitrilo de percloratos de La (III), Ce (III), Pr (III), Nd (III), Sm (III), Eu (III), Gd (III) y Tb (III) mediante fases sólidas de diversos polímeros en estado vítreo. Estos Ln (III) presentan una interacción limitada y parcialmente selectiva con los polímeros analizados.

El estudio con lantánidos se ha realizado con las 30 poliamidas sintetizadas en esta Memoria, a diferencia del análisis de las demás familias de cationes metálicos estudiadas, donde únicamente se ha trabajado con los 6 polímeros preparados que incluyen la diamina PPD en la estructura.

En la Tabla 5.1 se muestran los tamaños de las cavidades de las coronas en los benzoéteres corona, así como los radios iónicos de los lantánidos (III) analizados. Cabe

²²³ Jonson, D. A. *Adv Inorg Chem Radiochem* 1977, **20**, 1.

²²⁴ Meyer, G. *Chem Rev* 1988, **88**, 93-107.

²²⁵ Mikeheev, N. B.; Kamenskaya, A. N. *Coord Chem Rev* 1991, **109**, 1.

²²⁶ Starynowicz, P. *Polyhedron* 2003, **22**, 337.

²²⁷ Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*; Butterworth-Heinemann: Oxford, 1998.

resaltar la similitud de los radios iónicos de todos los lantánidos, donde la diferencia entre el mayor, La (III), y el menor, Tb (III), es inferior al diez por ciento. En la Tabla 5.1 se muestra asimismo la relación carga/radio iónico que sirve para comparar similitudes entre iones, puesto que ofrece una idea de la medida carga/superficie, aunque en nuestro caso no es relevante puesto que todos los iones presentan la misma carga.

De un análisis *a priori* de los datos de la Tabla 5.1, se deduce que todos los iones lantánido (III) presentan una relación óptima del radio iónico con la cavidad del benzo-15-corona-5, aproximándose los de mayor radio a la cavidad del benzo-18-corona-6. En todos los casos, el diámetro interno de la cavidad de la corona del benzo-12-corona-4 es excesivamente pequeño para alojar en su interior a ninguno de los cationes de la serie de los lantánidos estudiados.

Las Figuras 5.11 a 5.16 reflejan los valores de porcentaje de extracción de lantánidos, porcentaje de ocupación de coronas o podandos, constantes de distribución en Lmol^{-1} , y selectividad para todos los polímeros estudiados en acetonitrilo como disolvente, distribuidos en las seis series analizadas.

En la Figura 5.17 se muestran comparativamente los promedios, para cada una de las seis series de polímeros que poseen en común el mismo residuo diácido en la unidad estructural, de los porcentajes de extracción, de ocupación de coronas, constantes de distribución y selectividad. Estos datos ofrecen una visión general de las diferencias de comportamiento frente a cationes entre series, puesto que al estar formada cada serie por la misma unidad anfitrión, los polímeros incluidos en la misma han de poseer comportamientos similares, con la diferencia inherente a la subunidad diamina empleada en la síntesis. En este sentido, en las Figuras 5.11 a 5.16 se observa cómo las tendencias en cada serie son homogéneas, lo que valida los datos obtenidos y fundamentalmente las conclusiones que se obtienen, que se describen a continuación.

Como se puede apreciar en las Figuras 5.13 y 5.17, la serie de polímeros que poseen en la unidad estructural un subgrupo de benzo-18-corona-6 muestra una elevada selectividad hacia el La (III) disminuyendo progresivamente a medida que el radio iónico del lantánido (III)

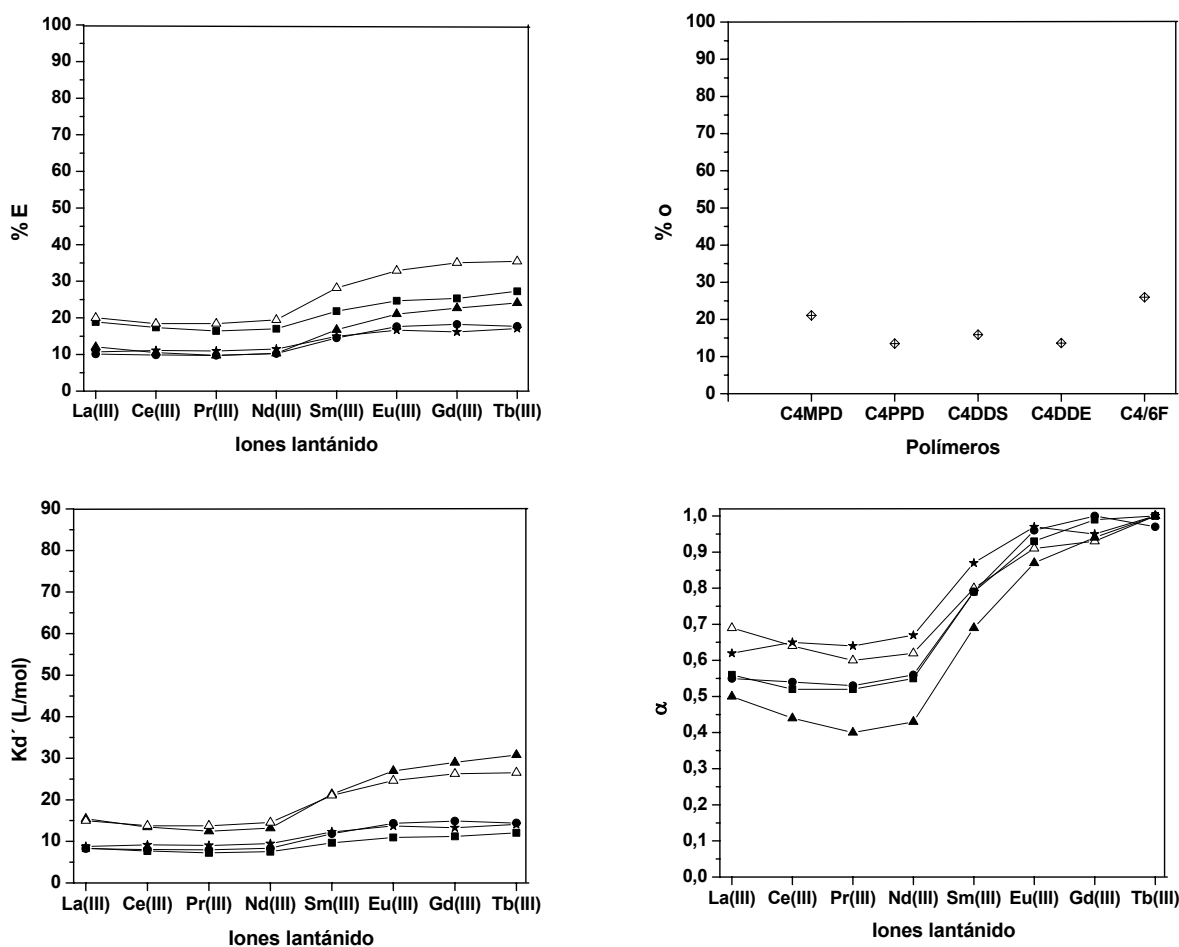


Figura 5.11. Extracción sólido-líquido de iones lantánido en disolución de acetonitrilo por fases sólidas de poliamida. Porcentajes de extracción (%E), porcentajes de ocupación de coronas (%O), constantes de extracción (Kd') y selectividades (α). Poliamidas: C4MPD (■); C4PPD (●); C4DDS (▲); C4DDE (★); C4/6F (Δ).

se reduce, hasta alcanzar un valor mínimo para el Tb (III), con una diferencia de selectividades entre ellos de 0,75. La absorción promedio para el La (III) es del 90%, y el nivel de ocupación medio de coronas del 51 %, llegando a alcanzar para algunos polímeros de la serie valores del 100% de absorción para este ión y de prácticamente el 70% de ocupación de unidades anfitrión.

Por su parte, las series que poseen subunidades de benzoéteres corona con menor diámetro de cavidad, benzo-12-corona-4 y benzo-15-corona-5, Figuras 5.11 y 5.12, invierten la selectividad en relación al tamaño iónico de los lantánidos con respecto a la serie con subgrupos benzo-18-corona-6 (Figura 5.13). A medida que se aumenta el número atómico de los lantánidos disminuye el radio iónico de sus iones Ln (III), lo que hace que las interacciones dipolares de los cationes de menor radio iónico se maximicen en cavidades de menor diámetro.

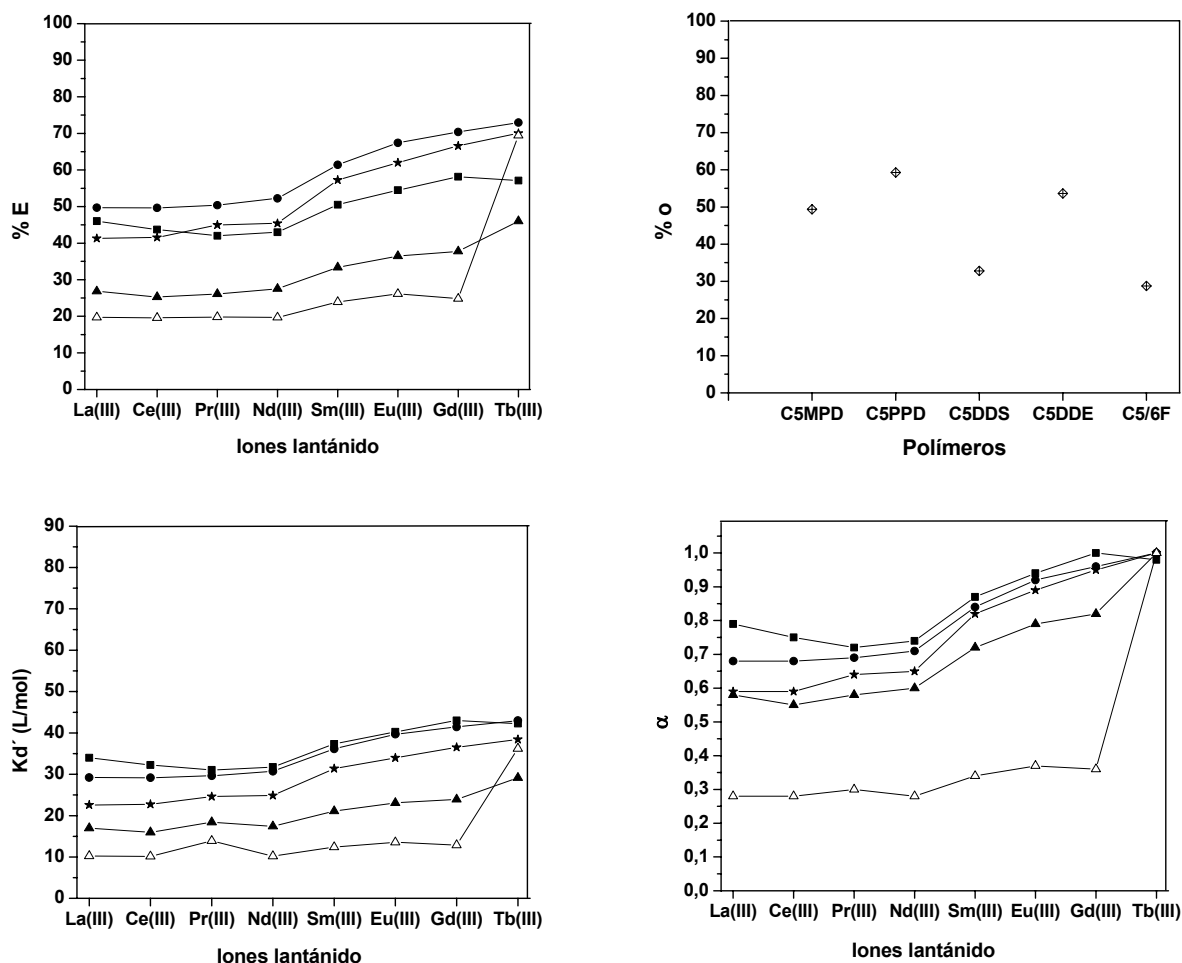


Figura 5.12. Extracción sólido-líquido de iones lantánido en disolución de acetonitrilo por fases sólidas de poliamida. Porcentajes de extracción (%E), porcentajes de ocupación de coronas (%O), constantes de extracción (Kd') y selectividades (α). Poliamidas: C5MPD (■); C5PPD (●); C5DDS (▲); C5DDE (★); C5/6F (Δ).

Así, las series que contienen benzo-12-corona-4 (Figura 5.11) y benzo-15-corona-5 (Figura 5.12) poseen selectividades preferentes hacia el Tb (III), que disminuyen progresivamente hacia el La (III), con una diferencia entre máximos y mínimos similar en ambas series, del orden de 0,4-0,5. Aunque las selectividades son similares en los polímeros con subunidades benzo-12-corona-4 y benzo-15-corona-5, el porcentaje de extracción es muy superior en la serie que contiene benzo-15-corona-5, del 60% para el Tb (III), puesto que el tamaño de la cavidad es adecuado para estos iones. Por su parte, la extracción de Tb (III) por la serie de benzo-12-corona-4 es del 25%, prácticamente la mitad que para la serie de benzo-15-corona-5. Este hecho, junto con que el tamaño de su cavidad es insuficiente para alojar a los Ln (III), hace pensar que se podrían estar formando complejos tipo sandwich 2:1 (Figura 5.1).

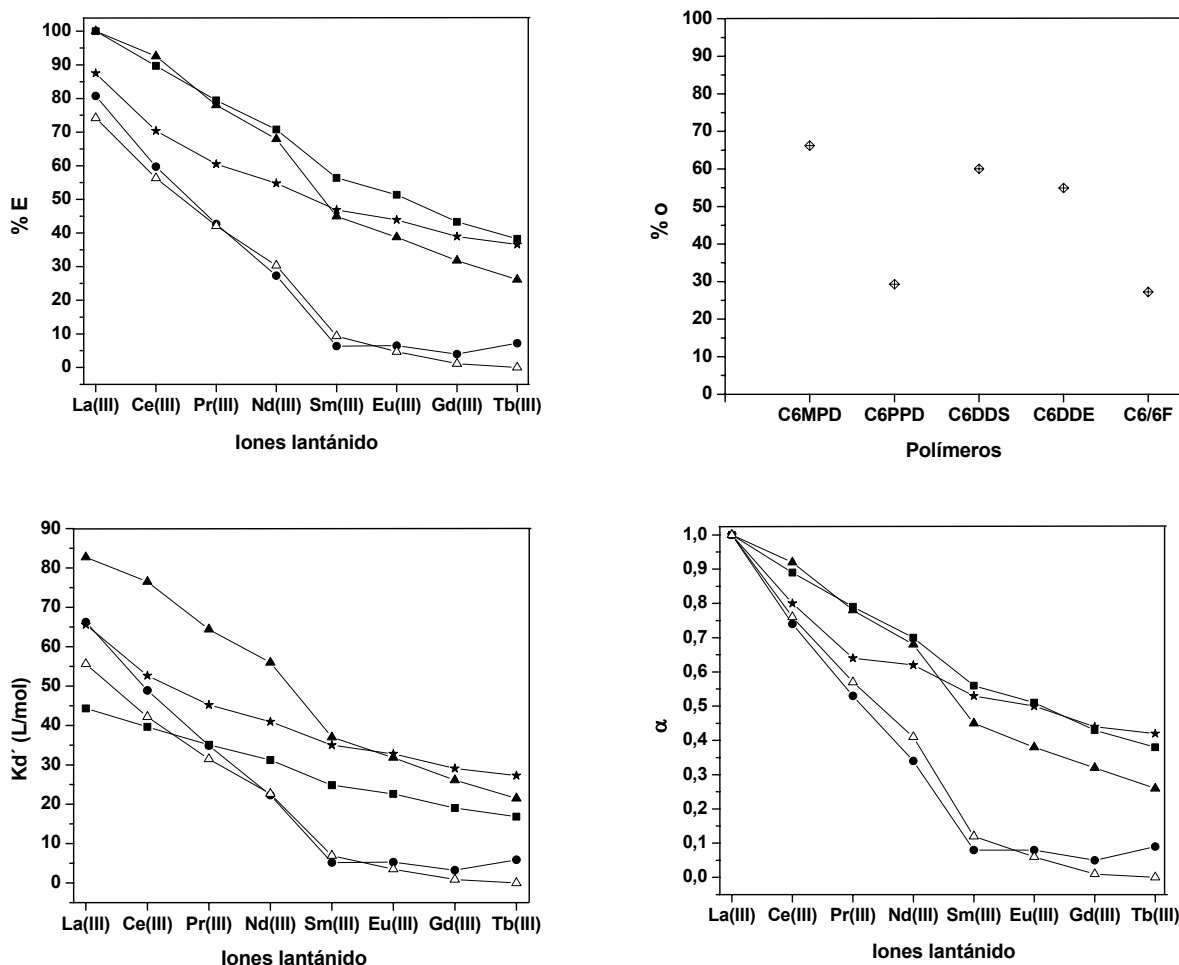


Figura 5.13. Extracción sólido-líquido de iones lantánido en disolución de acetonitrilo por fases sólidas de poliamida. Porcentajes de extracción (%E), porcentajes de ocupación de coronas (%O), constantes de extracción (K_d') y selectividades (α). Poliamidas: C6MPD (■); C6PPD (●); C6DDS (▲); C6DDE (★); C6/6F (△).

En cuanto a los polímeros que poseen podandos en sus grupos laterales, series con los residuos diácido P4, P6 y P8, las selectividades se dirigen hacia el Gd (III) y el Tb (III), con variaciones poco significativas entre las distintas series, como puede observarse en las Figuras 5.14 a 5.16. A su vez, las diferencias promedio de selectividad para los distintos Ln (III) en cada serie son pequeñas, del orden de 0,3-0,4, inferiores a las series que poseen éteres corona en la estructura. Por su parte, los porcentajes de extracción tampoco difieren mucho, y son muy inferiores a los de las series que contienen benzo-18-corona-6 y benzo-15-corona-5, y similares a los de la serie de benzo-12-corona-4.

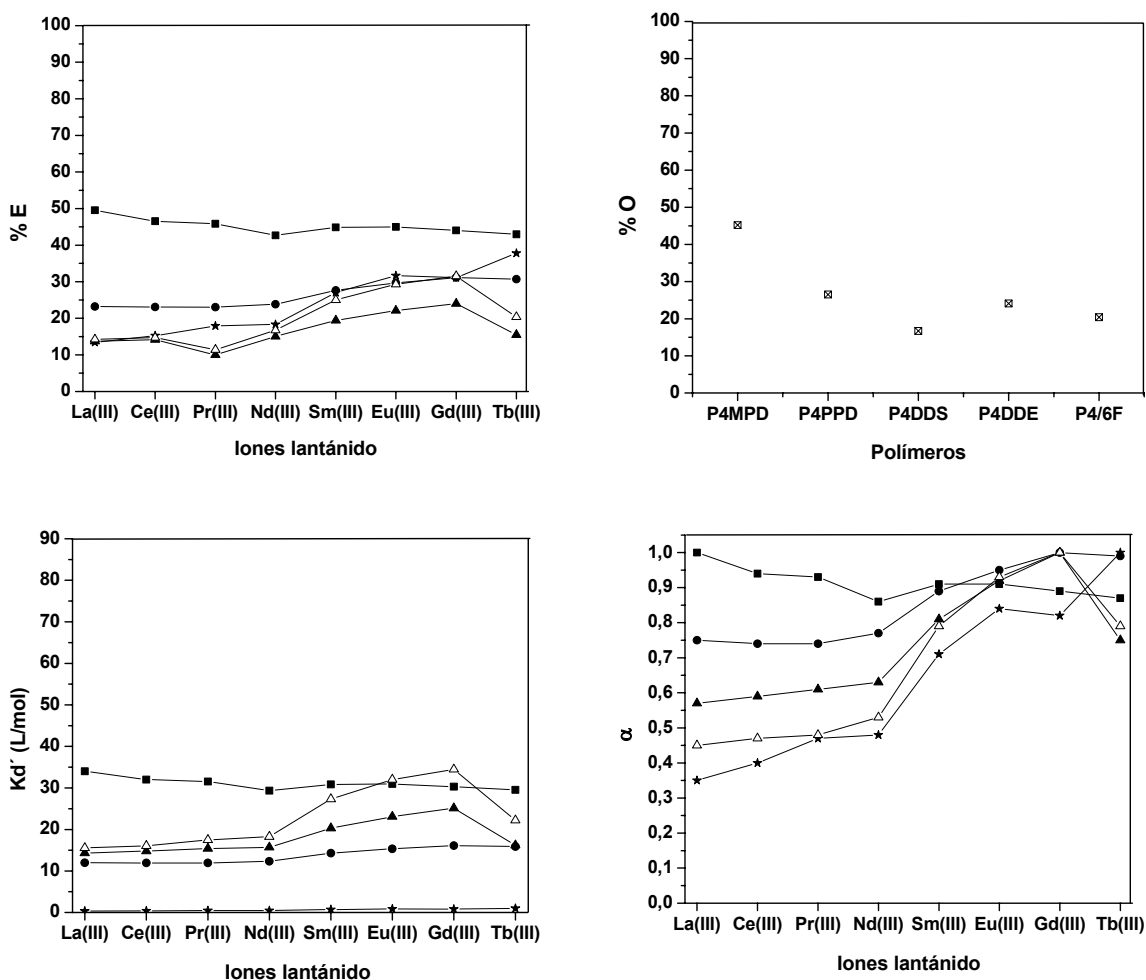


Figura 5.14. Extracción sólido-líquido de iones lantánido en disolución de acetonitrilo por fases sólidas de poliamida. Porcentajes de extracción (%E), porcentajes de ocupación de benzopodandos (%O), constantes de extracción (Kd') y selectividades (α). Poliamidas: P4MPPD (■); P4PPD (●); P4DDS (▲); P4DDE (★); P4/6F (Δ).

Como resumen, y tomando como referencia los promedios mostrados en la Figura 5.17, se puede decir que los polímeros que poseen benzo-18-corona-6 en su estructura presentan una elevada selectividad y alto porcentaje de extracción hacia el La (III). Las subunidades benzo-12-corona-4 y benzo-15-corona-5 aportan a los polímeros selectividad similar y preferente hacia el Tb (III), aunque el porcentaje de extracción es muy superior en los polímeros con subgrupos benzo-15-corona-5. A su vez, las tres series con podandos muestran selectividad hacia el Gd (III) y el Tb (III) con porcentajes de extracción moderados, y con

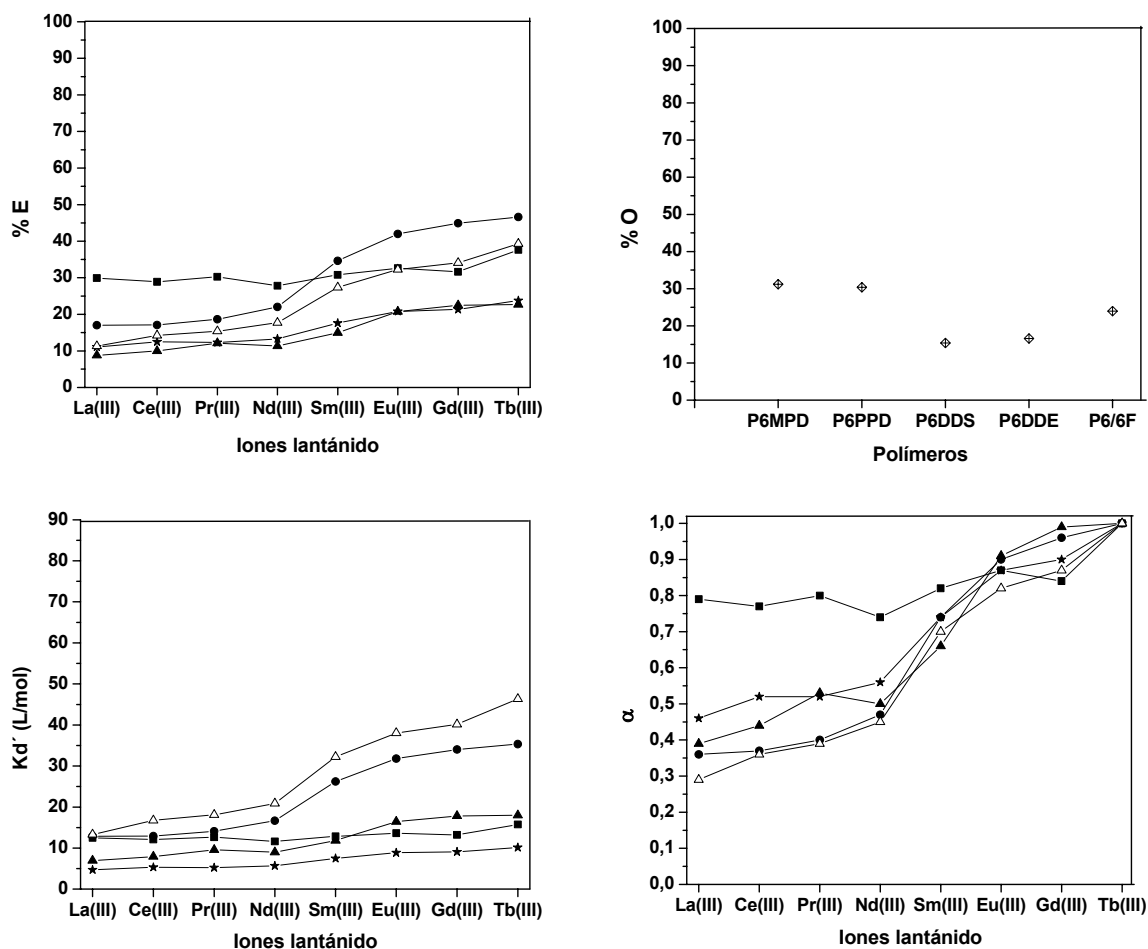


Figura 5.15. Extracción sólido-líquido de iones lantánido en disolución de acetonitrilo por fases sólidas de poliamida. Porcentajes de extracción (%E), porcentajes de ocupación de benzopodandos (%O), constantes de extracción (Kd') y selectividades (α). Poliamidas: P6MPD (■); P6PPD (●); P6DDS (▲); P6DDE (★); P6/6F (Δ).

diferencias de selectividad muy inferior a la que presentan las series con éteres corona. Además, la escasa diferencia entre series corrobora la adaptabilidad de los podandos o secuencias lineales de oligooxietilénicas al entorno de los iones metálicos, aunque sorprende que haya una tendencia general hacia la interacción preferente con los cationes trivalentes de menor tamaño.

Para completar el estudio de la interacción de fases sólidas de polímeros con iones lantánido en disolución se ha analizado la interacción que se produce entre los seis polímeros de la serie que incluye *p*-fenilendiamina, C4PPD, C5PPD, C6PPD, P4PPD, P6PPD y P8PPD y

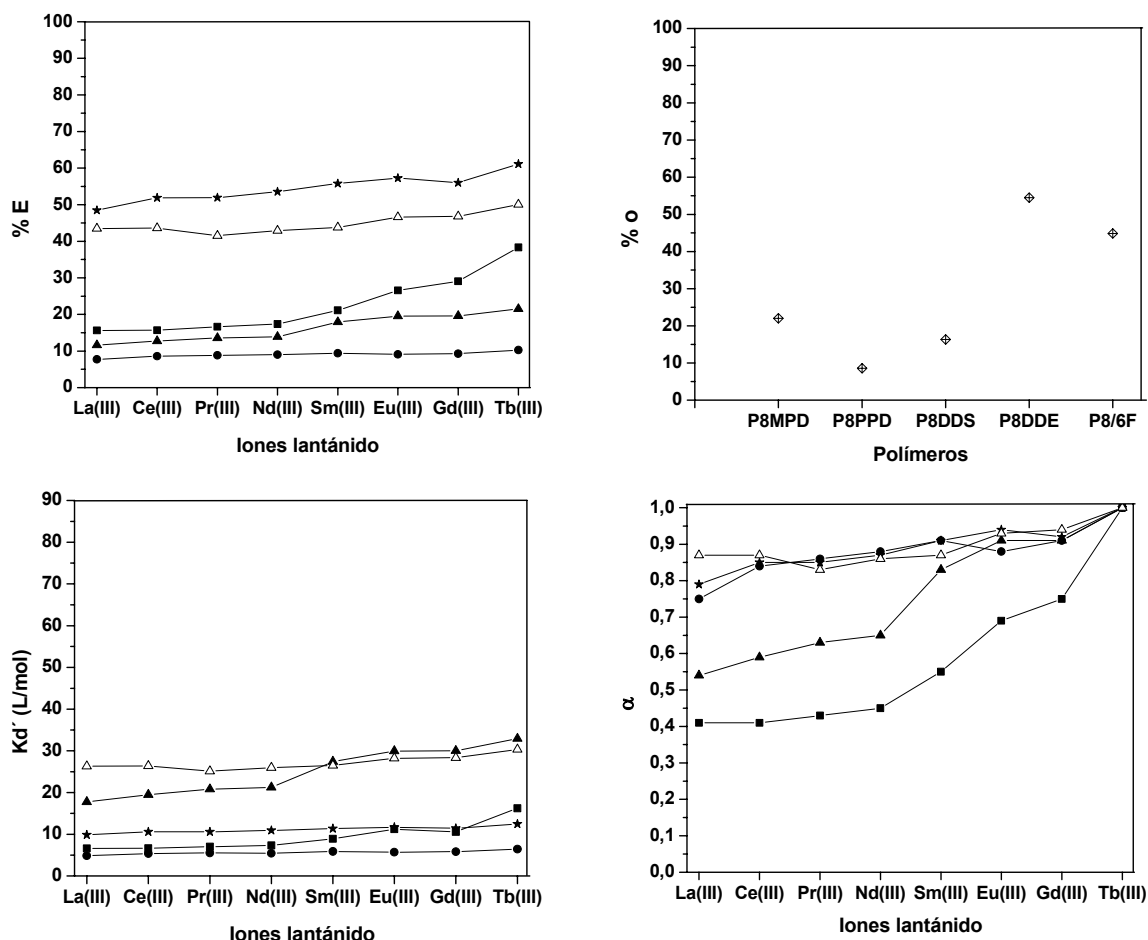


Figura 5.16. Extracción sólido-líquido de iones lantánido en disolución de acetonitrilo por fases sólidas de poliamida. Porcentajes de extracción (%E), porcentajes de ocupación de benzopodandos (%O), constantes de extracción (K_d') y selectividades (α). Poliamidas: P8MPPD (■); P8PPD (●); P8DDS (▲); P8DDE (★); P8/6F (Δ).

los lantánidos trivalentes en agua. Después de varios experimentos fallidos, los resultados obtenidos demostraron que no existe extracción significativa de estos cationes en agua. La explicación podría encontrarse en el hecho de que estos lantánidos (III) se solvatan en la primera esfera de coordinación con nueve moléculas de agua incrementando el tamaño efectivo del ión.²²⁸⁻²³⁰ Además, la interacción agua-cación es más fuerte que la de un grupo

²²⁸ Horrocks Jr., W. D.; Sudnick, D. R. *J Am Chem Soc* 1979, **101**, 334.

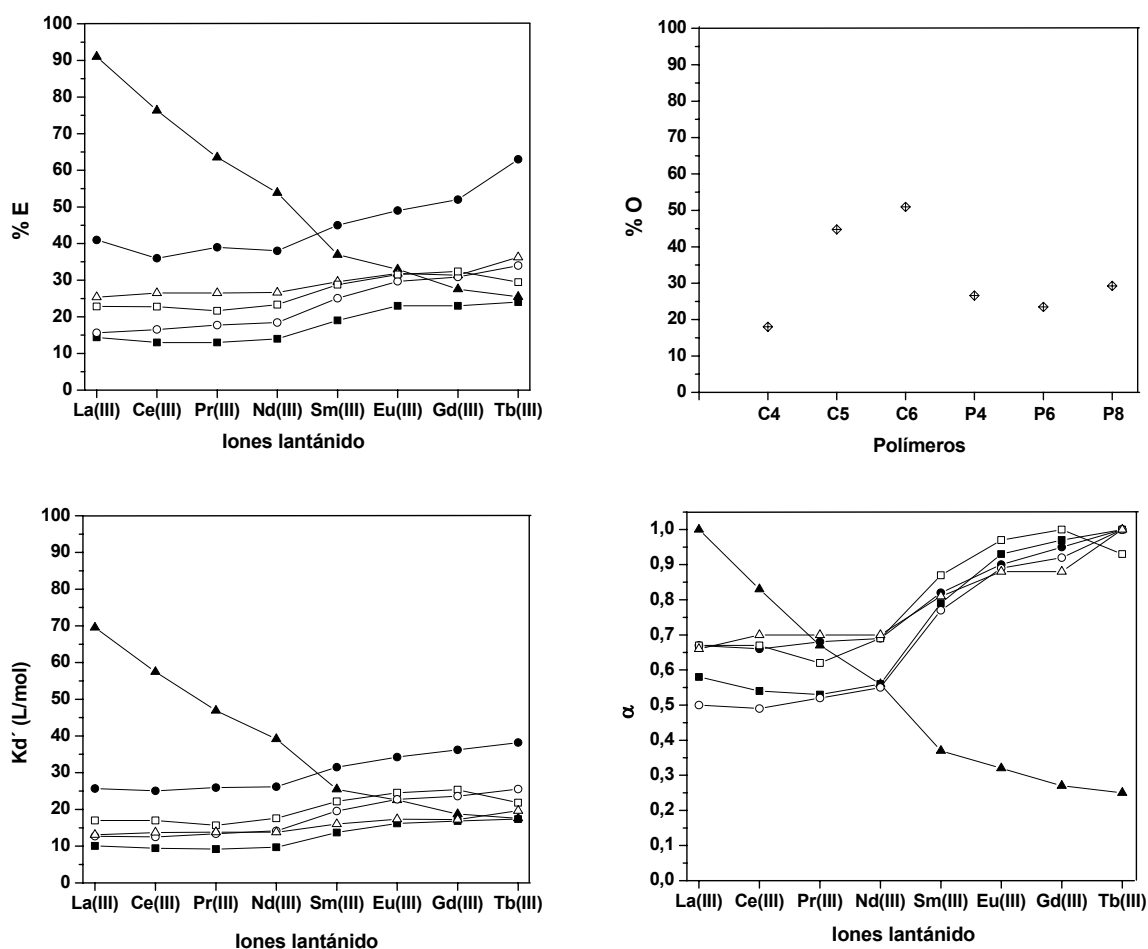


Figura 5.17. Extracción sólido-líquido de iones lantánido en disolución de acetonitrilo por fases sólidas de poliamida. Promedios de porcentajes de extracción (%E), porcentajes de ocupación de unidades estructurales (%O), constantes de extracción (Kd') y selectividades (α). Serie derivada del diácido C4 (■); C5 (●); C6 (▲); P4 (□); P6 (○); P8 (Δ).

éter-cation, por lo que el desplazamiento de las moléculas de agua es energéticamente improbable. Para incrementar el porcentaje de extracción y evaluar la influencia del contraión se ha añadido al medio de extracción ácido pícrico,^{231,232} obteniéndose valores de extracción moderados, sin selectividad evidente hacia ningún catión (Figura 5.18) lo que desaconseja estudios posteriores de reconocimiento de lantánidos en medios acuosos por estos sistemas.

²²⁹ Frey, S. T.; Horrocks Jr., W. D. *Inorg Chim Acta* 1995, **229**, 383.

²³⁰ Tapia, M. J.; Burrows, H. D. *Langmuir* 2002, **18**, 1872.

²³¹ Katsuta, S.; Tsuchiya, F.; Takeda, Y. *Talanta* 2000, **51**, 637.

²³² Memon, S.; Tabakci, M.; Roundhill, D. M.; Yilmaz, M. *Polymer* 2005, **46**, 1553.

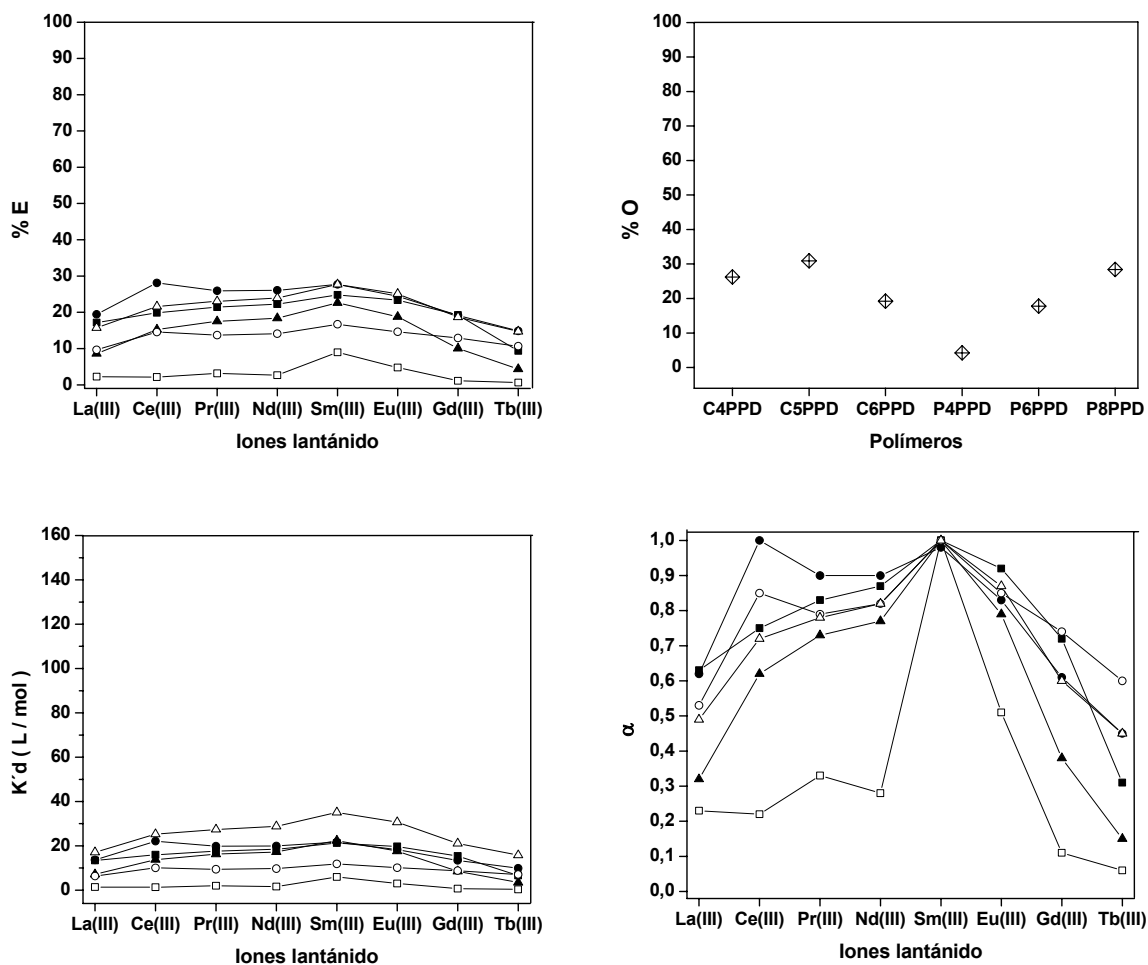


Figura 5.18. Extracción sólido-líquido de iones lantánido en disolución de agua y ácido pícrico por fases sólidas de poliamida. Porcentajes de extracción (%E), porcentajes de ocupación de benzopodandos (%O), constantes de extracción (K_d) y selectividades (α). Poliamidas: C4PPD (■), C5PPD (●), C6PPD (▲), P4PPD (□), P6PPD (○) y P8PPD (△).

5.2.4.4.2. Alcalinos.

La extracción de alcalinos por parte de estructuras que contienen éteres corona se ha estudiado ampliamente debido a la importancia de estos metales en muchos procesos, tanto biológicos como físicos.²³³⁻²³⁵

²³³ Anderson, J. D.; Paulsen, E. S.; Dearden, D. V. *J Mass Spectrom* 2003, **227**, 63.

²³⁴ Moriuchi-Kawakami, T.; Aoki, R.; Morita, K.; Tsujioka, H.; Fujimori, K.; Shibutani, Y.; Shono, T. *Anal Chim Acta* 2003, **480**, 291.

²³⁵ Reyzer, M. L.; Brodbelt, J. S.; Marchand, A. P.; Chen, Z.; Huang, Z.; Namboothiri, I. N. N. *Mass Spectrom* 2001, **204**, 133.

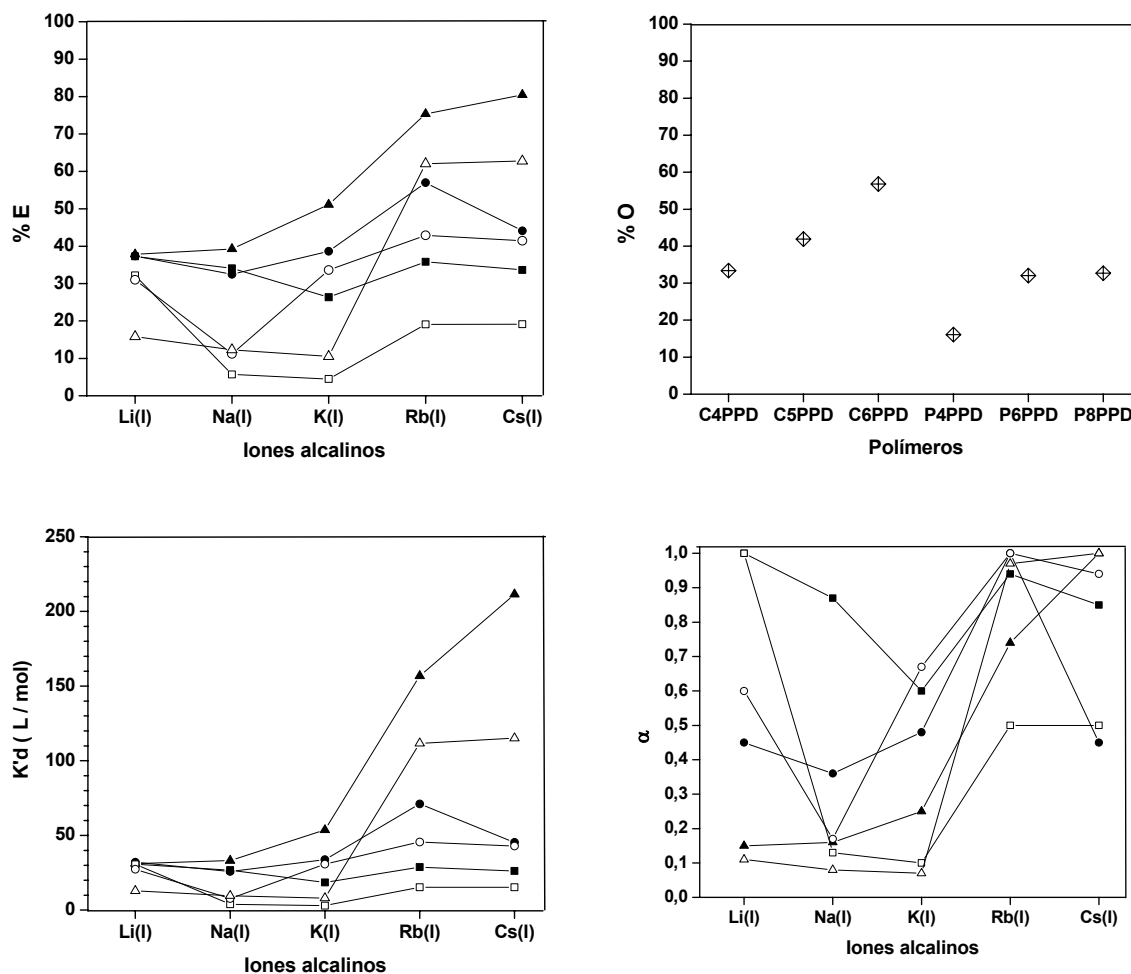


Figura 5.19. Extracción sólido-líquido de alcalinos en disolución de acetonitrilo por fases sólidas de poliamida. Porcentajes de extracción (%E), porcentajes de ocupación de coronas (%O), constantes de extracción (K_d) y selectividades (α). Poliamidas: C4PPD (■), C5PPD (●), C6PPD (▲), P4PPD (□), P6PPD (○) y P8PPD (△).

En la Figura 5.19 se muestran los resultados de extracción sólido-líquido de iones alcalinos en disolución de acetonitrilo. Si comparamos los porcentajes de extracción de los polímeros que incluyen éteres corona, se puede observar que a medida que aumenta el tamaño de la corona se incrementa el porcentaje de extracción, salvo para el caso del litio, donde los valores se mantienen en torno al 40 % para los tres tamaños de corona. Además, la selectividad es mayor para la poliamida con C6 en su estructura, obteniéndose una extracción

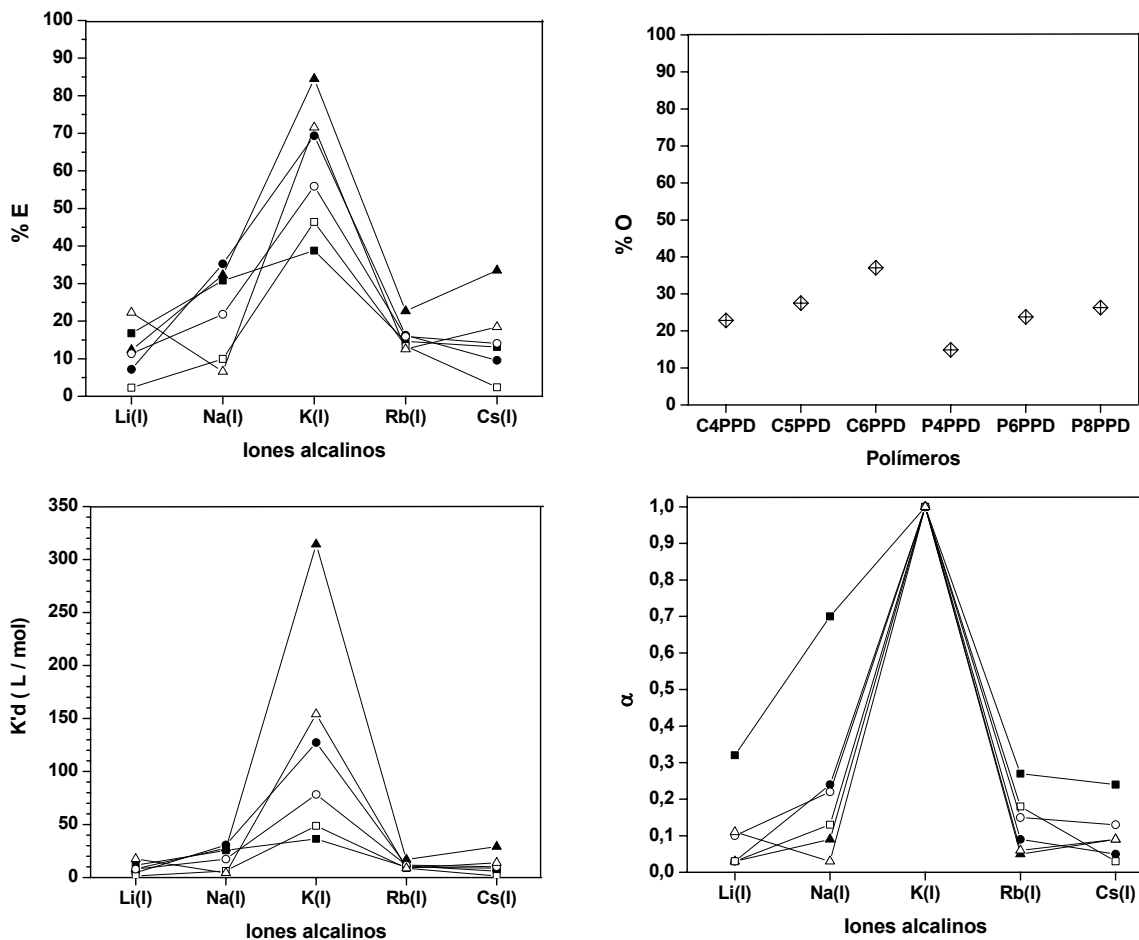


Figura 5.20. Extracción sólido-líquido de alcalinos en disolución de agua por fases sólidas de poliamida. Porcentajes de extracción (%E), porcentajes de ocupación de coronas (%O), constantes de extracción ($K'd$) y selectividades (α). Poliamidas: C4PPD (■), C5PPD (●), C6PPD (▲), P4PPD (□), P6PPD (○) y P8PPD (△).

del 75 % para el Rb (I), con un radio iónico idóneo para la cavidad del C6 (benzo-18-corona-6), y de un 80 % para el catión más grande, el Cs (I), que podría explicarse debido a la formación de estructuras tipo sándwich.

En todos los casos el porcentaje de extracción y, por tanto, la ocupación global es mayor para los polímeros con coronas como grupos laterales que para los que incluyen podandos homólogos. Cabe destacar la poliamida P8PPD, que aunque los porcentajes de extracción son inferiores que los de la C6PPD, presenta una selectividad muy elevada hacia el Rb (I) y Cs (I), mayor que la del polímero C6PPD.

Los resultados que se obtienen en las mismas condiciones en agua como fase líquida (Figura 5.20) son muy diferentes a los que se alcanzan en acetonitrilo como disolvente de los iones, lo que confirma la importancia del disolvente utilizado.

La selectividad en agua es común a todas las poliamidas, siendo el potasio el catión que se extrae en mayor proporción. La extracción de Li (I) por el polímero C4PPD es de un 17 %, algo mayor que para el C5PPD (7 %) y que para el C6PPD (12 %). Aunque son resultados moderados, esto confirma la mayor afinidad del C4 por el Li (I). También es notable la extracción de un 85 % de K (I) por parte del C6PPD, que corrobora la correspondencia entre tamaños de los iones y cavidad de las coronas. La extracción de potasio sigue un orden lógico, puesto que se extrae un menor porcentaje de iones a medida que el tamaño de la corona o la longitud de los podandos disminuye.

Se puede concluir que la extracción de alcalinos en agua proporciona resultados muy diferentes que en acetonitrilo y mucho más interesantes, sobre todo teniendo en cuenta que los procesos biológicos tienen lugar en medios acuosos, lo que podría servir de base a estudios más profundos de separación, aplicados por ejemplo al transporte en membranas.

5.2.4.4.3. Alcalinotérreos.

En este Trabajo se ha realizado un estudio de la extracción por fases sólidas de poliamida de disoluciones acuosas y en acetonitrilo de Mg (II), Ca (II), Sr (II) y Ba (II), y se ha analizado la selectividad en su extracción.²³⁶ La comparación de los resultados de extracción con los que se han determinado para los metales alcalinos es interesante ya que el estado de oxidación del metal en estudio es importante en las interacciones ión-dipolo de los cationes con los éteres corona o podandos.²³⁷⁻²⁴⁰

Las Figuras 5.21 y 5.22 muestran los resultados de extracción sólido-líquido de iones alcalinotérreos en disolución de acetonitrilo y agua, respectivamente.

Los resultados obtenidos para la extracción de alcalinotérreos en acetonitrilo (Figura 5.21), han sido muy distintos a los alcanzados en agua (Figura 5.22). La extracción del catión Ba (II) sólo se ha podido estudiar en agua, ya que el nitrato de bario no es soluble en acetonitrilo.

Si se emplea acetonitrilo como disolvente de los iones hay una tendencia de extracción selectiva generalizada hacia el calcio, destacando el resultado obtenido con el polímero

²³⁶ Steed, J. W. *Coord Chem Rev* 2001, **215**, 171.

²³⁷ Jee, J. E.; Chang, M. C.; Kwak, C. H. *J Inor Commun* 2004, **7**, 614.

²³⁸ Song, L. C.; Guo, D. S.; Hu, Q. M.; Su, F. H.; Sun, J.; Huang, X. Y. *J Organomet Chem* 2001, **622**, 210.

²³⁹ Shephard, D. S.; Johnson, B. F. G.; Matters, J.; Parsons, S. *J Chem Soc* 1998, Dalton Trans. 2289.

²⁴⁰ *Comprehensive Supramolecular Chemistry*; Atwood, J. L.; Davis, J. E. D.; MacNicol, D. D.; Vogtle, F.; Lehn, J. M. Eds; Pergamon: New York, 1996, Vol 1, p. 701-773.

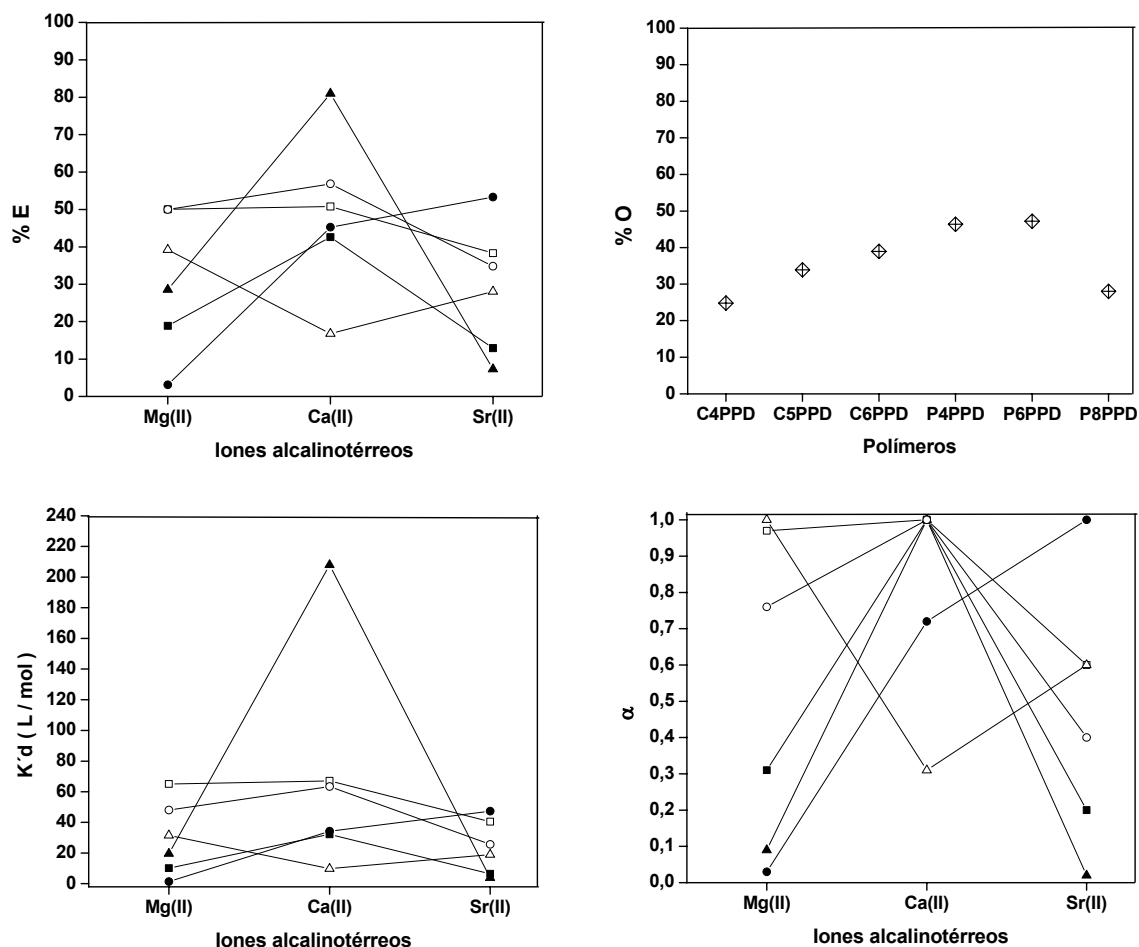


Figura 5.21. Extracción sólido-líquido de alcalinotérreos en disolución de acetonitrilo por fases sólidas de poliamida. Porcentajes de extracción (%E), porcentajes de ocupación de coronas (%O), constantes de extracción (K_d) y selectividades (α). Poliamidas: C4PPD (■), C5PPD (●), C6PPD (▲), P4PPD (□), P6PPD (○) y P8PPD (Δ).

C6PPD, donde la diferencia de selectividades con los otros dos cationes es grande. Aunque el tamaño del Ca (II) se ajusta mejor a una corona con cinco átomos de oxígeno, la captación de este ión por parte del polímero que incluye la subestructura benzo-18-corona-6 podría explicarse debido a la formación de estructuras más complejas tipo sándwich.

Análogamente a lo que ocurría en el caso de los metales alcalinos, realizar el estudio en agua en vez de acetonitrilo, la extracción de alcalinotérreos, varía de manera notable. Se observa una preferencia uniforme y clara hacia el Ca (II) en los seis polímeros analizados. Es decir, tanto las poliamidas con éteres corona como las que incluyen podandos en la estructura muestran una elevada selectividad por el Ca (II), con valores de separación alrededor de un 50 %, seguida del Mg (II), Ba (II) y Sr (II). Este orden se mantiene en todos los casos excepto en la

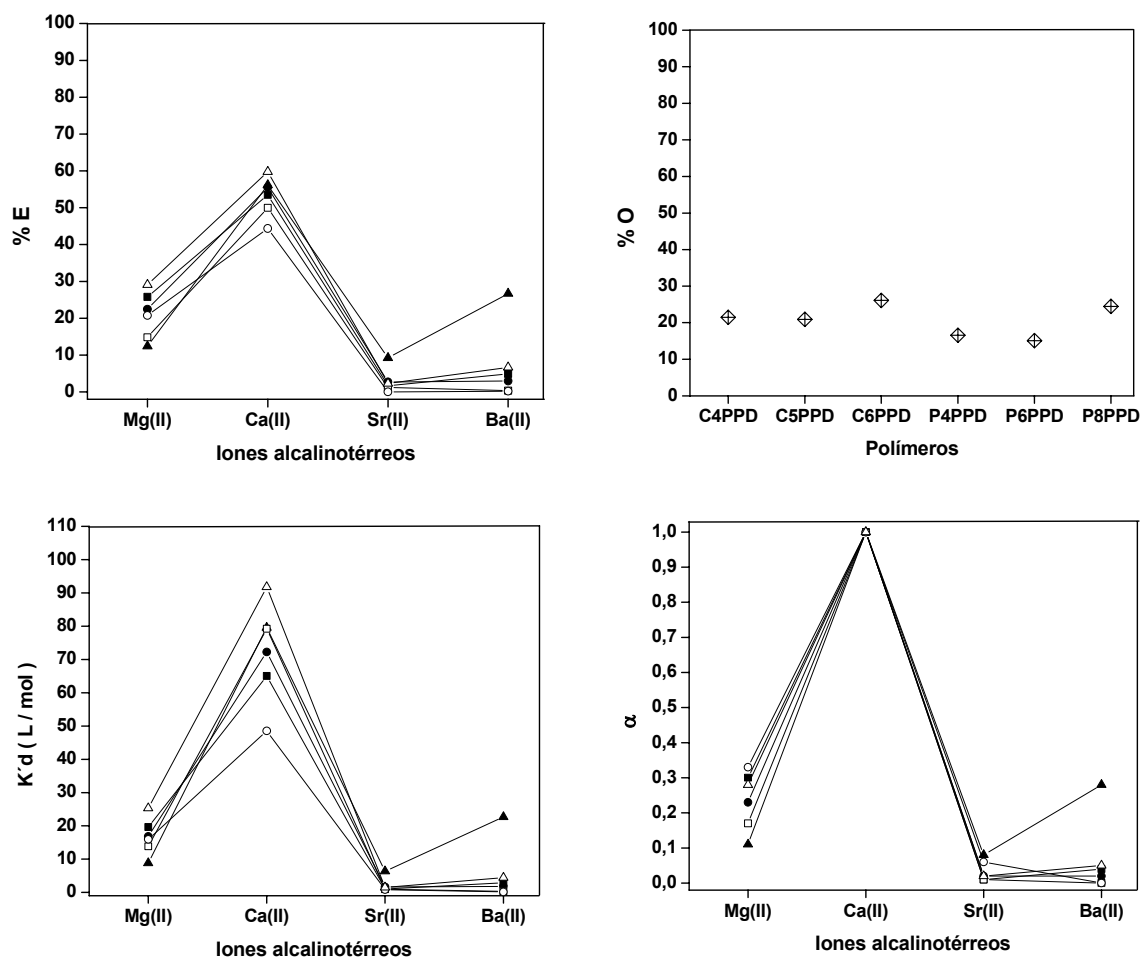


Figura 5.22. Extracción sólido-líquido de alcalinotérreos en disolución de agua por fases sólidas de poliamida. Porcentajes de extracción (%E), porcentajes de ocupación de coronas (%O), constantes de extracción (Kd') y selectividades (α). Poliamidas: C4PPD (■), C5PPD (●), C6PPD (▲), P4PPD (□), P6PPD (○) y P8PPD (Δ).

extracción con C6PPD, donde cabe destacar que aunque la mayor selectividad es para el Ca (II), el siguiente en porcentaje de extracción es el Ba (II) con un % E en torno al 26 %, elevada en comparación con los resultados obtenidos para los demás polímeros.

El porcentaje de ocupación (%O) de los polímeros que incluyen coronas es similar al de las poliamidas que contienen podandos. Los mayores valores se dan en la extracción con C6PPD y con P8PPD.

5.2.4.4.4. Metales de transición.

Los cationes estudiados en este apartado son Cr (III), Mn (II), Co (III), Ni (II), Cu (II) y Zn (II), añadidos al sistema en forma de nitratos, al igual que todos los metales empleados hasta el momento.

En la Figura 5.23 se muestran los resultados de extracción por fases sólidas de poliamida de disoluciones de acetonitrilo que contienen todos los iones metálicos de esta serie.

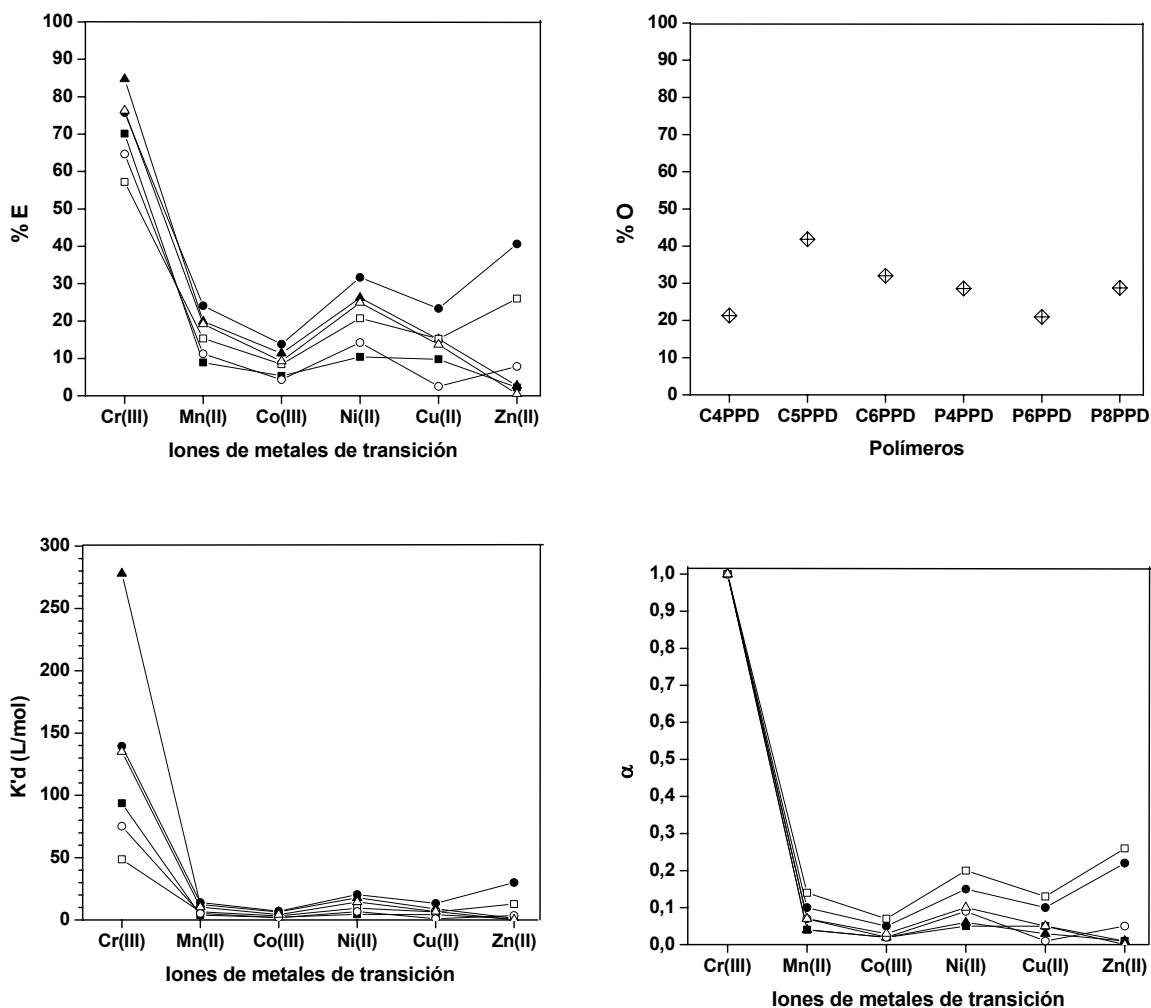


Figura 5.23. Extracción sólido-líquido de metales de transición en disolución de acetonitrilo por fases sólidas de poliamida. Porcentajes de extracción (%E), porcentajes de ocupación de coronas (%O), constantes de extracción ($K'd$) y selectividades (α). Poliamidas: C4PPD (■), C5PPD (●), C6PPD (▲), P4PPD (□), P6PPD (○) y P8PPD (Δ).

Aunque todos los cationes metálicos investigados en este apartado poseen un radio iónico similar, que se corresponde con el diámetro de la cavidad de un coronando benzo-12-corona-4, se observan diferencias significativas en la extracción sólido-líquido. En la Figura 5.23 se puede ver la extracción preferente del Cr (III) por todos los polímeros. Se podría pensar que esta selectividad debería manifestarse también hacia el Co (III), ya que presenta prácticamente la misma relación de carga / radio iónico que el Cr (III). La explicación no es evidente, aunque ha de estar relacionada con el hecho de que el catión Co (III) posee las capas 3d y 4s semillenas, mientras que el catión Cr (III) mantiene únicamente 3 electrones en la capa de valencia en el orbital 3d.

Analizando la extracción en acetonitrilo con los polímeros que portan éteres corona, se puede establecer que la extracción de Cr (III) aumenta al incrementarse el tamaño de corona, resultando de un 70 % para la extracción por parte de la poliamida C4PPD, de un 76 % por la C5PPD y de casi un 85 % por la C6PPD. Asimismo, para la serie de polímeros que contienen podandos, la extracción sigue la misma tendencia, disminuyendo al reducirse la longitud de la cadena. Del mismo modo, se puede afirmar que la extracción de Cr (III) es mayor por parte de los polímeros con cadenas oxietilénicas laterales cíclicas que por los que contienen podandos homólogos.

Cuando se lleva a cabo la extracción con agua como disolvente, Figura 5.24, los valores de extracción que se recogen resultan moderados y no se observa ninguna preferencia general clara.²⁴¹ Únicamente cabe señalar la tendencia hacia la captación de iones Zn (II) por parte del polímero C4PPD, en torno al 40 %.

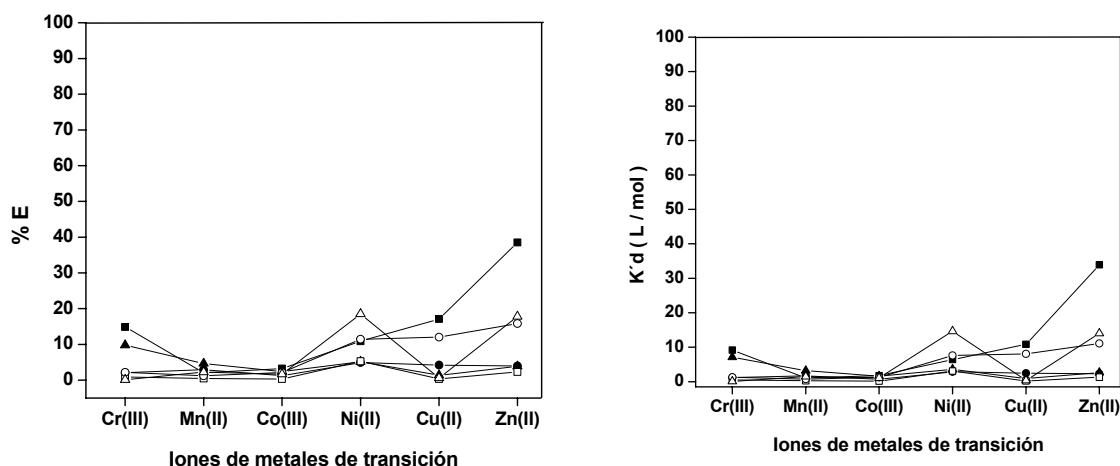


Figura 5.24. Extracción sólido-líquido de metales de transición en disolución de agua por fases sólidas de poliamida. Porcentajes de extracción (%E) y constantes de extracción (Kd'). Poliamidas: C4PPD (■), C5PPD (●), C6PPD (▲), P4PPD (□), P6PPD (○) y P8PPD (△).

Para mejorar los porcentajes de extracción y analizar la influencia de los contraiones se ha realizado el estudio añadiendo ácido pícrico a la fase acuosa.²⁴² En la Figura 5.25 se muestran los resultados. Se puede determinar que los porcentajes de extracción aumentan en todos los casos, particularmente en el caso del Cr (III), donde se pasa de una extracción que en agua no alcanzaba en ningún caso el 20 % a conseguir valores de casi el 50%.

²⁴¹ Steenland, M. W. A.; Westbroek, P.; Dierck, I.; Herman, G. G.; Lippens, W.; Temmerman, E.; Goeminne, A. M. *Polyhedron* 1999, **18**, 3417.

²⁴² Katsuta, S.; Kanazawa, M.; Takeda, Y.; Ouchi, M. *Talanta* 1999, **49**, 785.

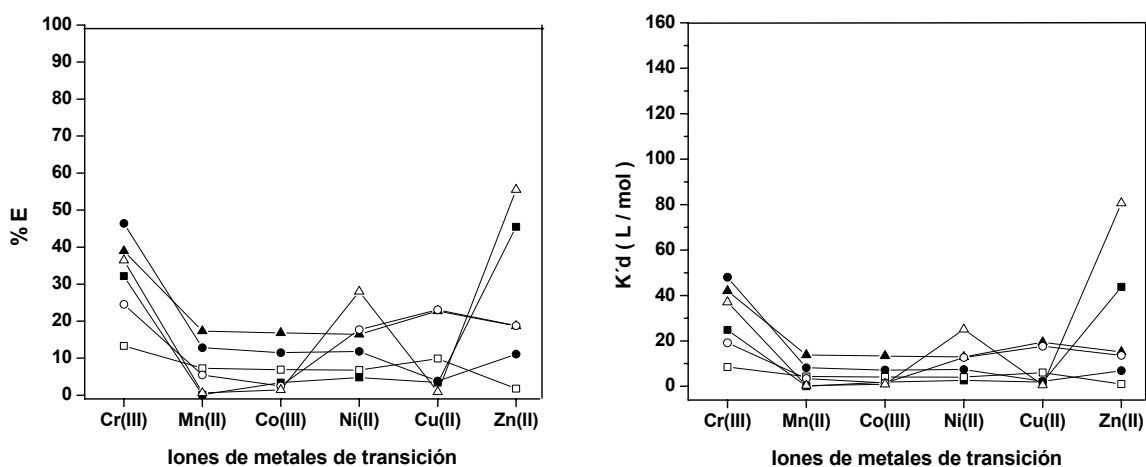


Figura 5.25. Extracción sólido-líquido de metales de transición en disolución de agua y ácido pícrico por fases sólidas de poliamida. Porcentajes de extracción (%E) y constantes de extracción (K_d). Poliamidas: C4PPD (■), C5PPD (●), C6PPD (▲), P4PPD (□), P6PPD (○) y P8PPD (△).

5.2.4.4.5. Metales pesados.

Se han agrupado en este apartado los siguientes cationes: Ag (I), Cd (II), Hg (II) y Pb (II). La estabilidad de los complejos que se forman entre los éteres corona y estos cationes depende, como en los casos anteriores, del número y disposición geométrica de los átomos de oxígeno de los grupos éter en las secuencias oligooxietilénicas, y en particular del tamaño y de la forma del catión. Analizando *a priori* estos valores, se puede determinar que el Pb (II) se ajusta de manera adecuada al tamaño de corona del benzo-18-corona-6, mientras que Ag (I), Cd (II) y Hg (II) se alojarían mejor en la cavidad del benzo-15-corona-5.

Tal y como se refleja en la Figura 5.26, para este grupo de cationes metálicos se obtiene en todos los casos como resultado de la extracción en acetonitrilo una extracción de plomo muy elevada, con valores que superan el 65 % (caso del P8PPD), y que llegan prácticamente al 100 % para los polímeros C5PPD y C6PPD. Además, al estudiar la gráfica de la selectividad, α , se pueden apreciar diferencias de hasta 0,95 con respecto a los demás cationes. Se observa este hecho en todos los casos, excepto en el P6PPD, donde la extracción de Hg también es considerable (65 %). En este sentido hay que tener en cuenta que la estructura de la poliamida también contribuye significativamente a la extracción de estos cationes (Figura 5.6).

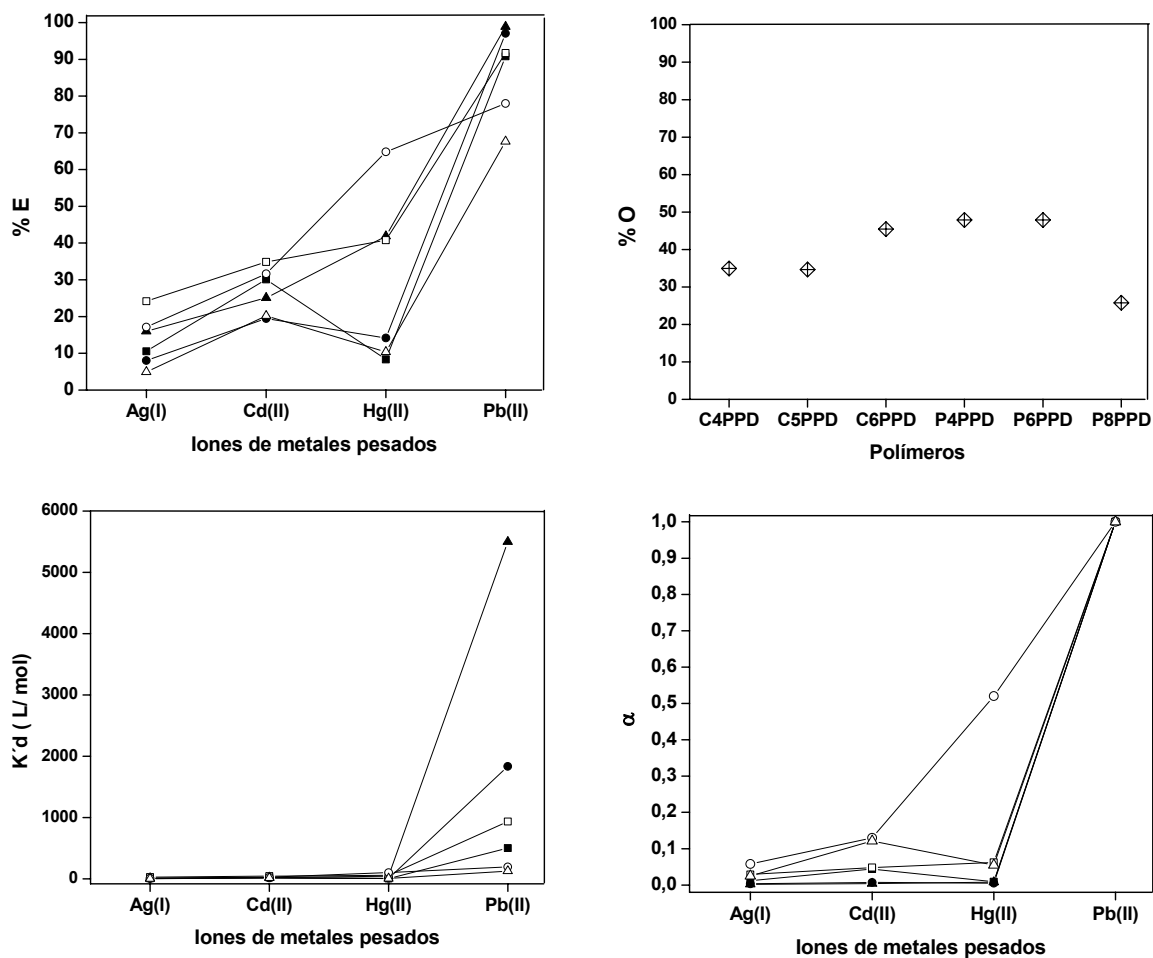


Figura 5.26. Extracción sólido-líquido de metales pesados en disolución de acetonitrilo por fases sólidas de poliamida. Porcentajes de extracción (%E), porcentajes de ocupación de coronas (%O), constantes de extracción (K_d) y selectividades (α). Poliamidas: C4PPD (■), C5PPD (●), C6PPD (▲), P4PPD (□), P6PPD (○) y P8PPD (Δ).

Las conclusiones que se desprenden del análisis en agua, Figura 5.27, son prácticamente las mismas, destacando la extracción de Pb (II) en comparación con los demás cationes, especialmente empleando el polímero C6PPD como extractante. Por otra parte, la elevada extracción del Hg (II) en agua (50 %) por parte del C6PPD puede deberse a que la coordinación más usual del Hg (II) en medio acuoso es octaédrica, que se acomodaría muy bien al tamaño de 18-corona-6.

Tanto en agua como en acetonitrilo el porcentaje de ocupación de coronas o podandos también resulta interesante, aumentando al incrementarse el tamaño de corona y disminuyendo con la ampliación del número de oxietilenos en la secuencia lateral de podandos.

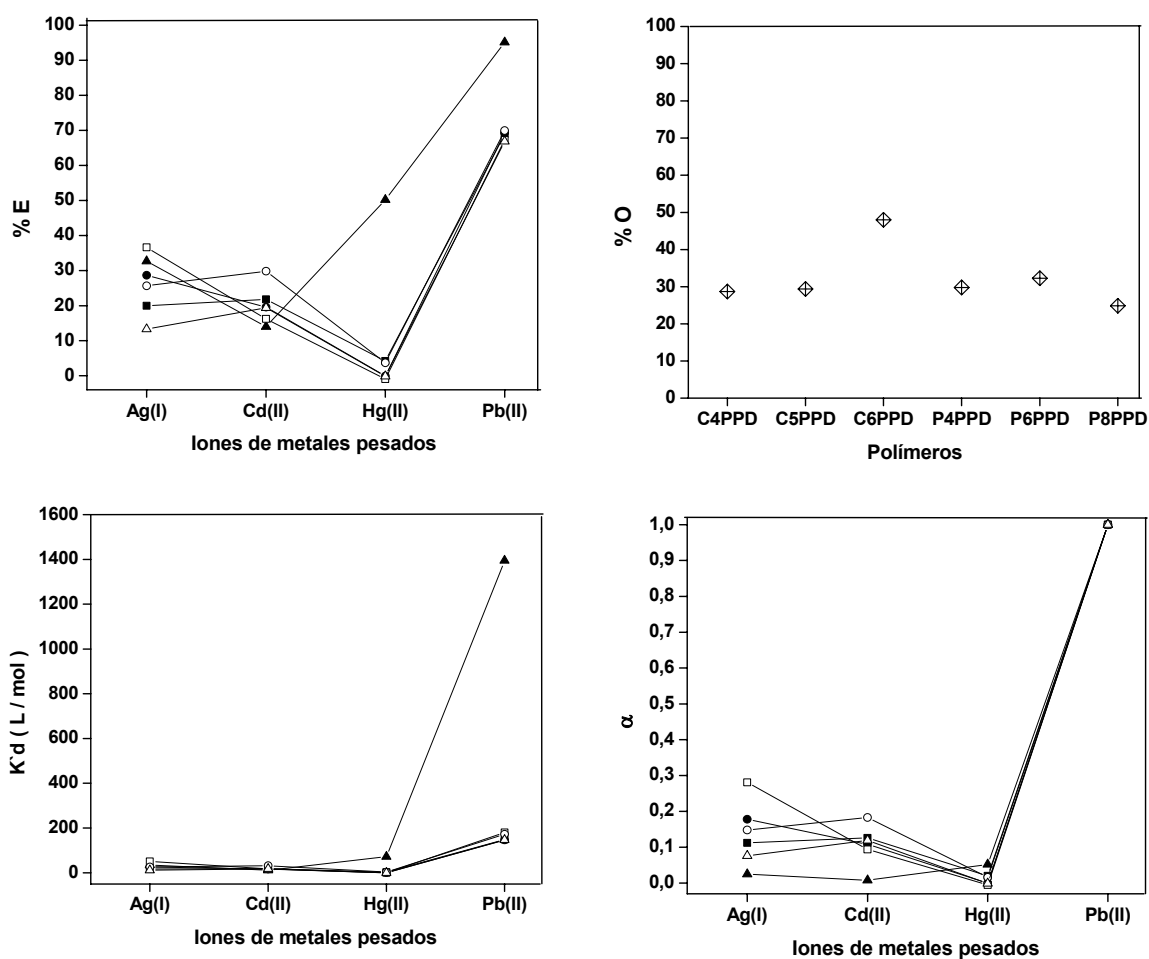


Figura 5.27. Extracción sólido-líquido de metales pesados en disolución de agua por fases sólidas de poliamida. Porcentajes de extracción (%E), porcentajes de ocupación de coronas (%O), constantes de extracción (K_d) y selectividades (α). Poliamidas: C4PPD (■), C5PPD (●), C6PPD (▲), P4PPD (□), P6PPD (○) y P8PPD (△).

Los resultados de la extracción de Hg (II) y Pb (II) por los polímeros preparados pueden resultar interesantes desde el punto de vista medioambiental y económico, aunque es necesario profundizar en el estudio para alcanzar aplicaciones tanto en medios acuosos como edafológicos.

Como resumen de los datos de extracción sólido-líquido, en la Tabla 5.3 se relejan los resultados finales de la selectividad para cada uno de los grupos de cationes analizados.

A partir de los datos reseñados se podría diseñar un material específico mediante una combinación de polímeros de las distintas series que permitiría la obtención de extracciones efectivas válidas y selectividades adecuadas a cualquier catión, aunque este punto no se ha abordado en el trabajo descrito en esta Memoria.

Tabla 5.3. Resultados de selectividad para las seis poliamidas estudiadas.

	DISOLVENTE	C4PPD	C5PPD	C6PPD	P4PPD	P6PPD	P8PPD
Alcalinos	Acetonitrilo	Li, Rb	Rb	Cs	Li	Rb	Cs, Rb
	Agua	K	K	K	K	K	K
Alcalino térreos	Acetonitrilo	Ca	Sr	Ca	Mg, Ca	Ca	Mg
	Agua	Ca	Ca	Ca	Ca	Ca	Ca
Metales de Transición	Acetonitrilo	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr
	Agua	Zn	Sin selectividad	Cr	Ni	Cu, Zn	Ni, Zn
	Agua + Ácido Pícrico	Cr, Zn	Cr	Cr, Cu	Cr	Cr, Cu, Zn	Zn, Cr, Ni
Metales Pesados	Acetonitrilo	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb, Hg	Pb
	Agua	Pb	Pb	Pb, Hg	Pb	Pb	Pb
Lantánidos	Acetonitrilo	Gd, Tb	Gd, Tb	La	Gd, Tb	Tb	Tb
	Agua	No hay extracción					
	Agua + Ácido Pícrico	Sm, Eu	Sm, Nd	Sm	Sm	Sm	Sm

En general, las diferencias entre series sintetizadas, junto con las características particulares de los polímeros que integran cada serie, hace de estos compuestos materiales válidos para la separación y purificación selectiva de cationes, así como para su empleo en técnicas de transporte selectivo en membranas y dispositivos de detección espectroscópicos y electroquímicos, como quimiosensores y electrodos selectivos a cationes.

5.2.5. Extracción sólido-líquido empleando modelos como fases sólidas.

El estudio de la extracción de cationes se ha completado con el análisis del comportamiento de los compuestos *modelo* sintetizados (Tabla 3.1), de manera que se pueden comparar los resultados obtenidos anteriormente con los polímeros con los valores de extracción que resulten con estas moléculas discretas, ya que ambos comparten la similitud de la unidad estructural-estructura química. Teniendo esto en cuenta, cabría esperar, por tanto, la misma selectividad por los cationes de los diferentes grupos, o al menos un comportamiento en la extracción similar al de las poliamidas.

Además, la solubilidad de los modelos en medios orgánicos permite el análisis del comportamiento de éstos en extracción líquido-líquido, evaluación que no se puede realizar con los polímeros debido a su insolubilidad en disolventes orgánicos convencionales.

La fase sólida está formada por los modelos, que han de ser insolubles en el disolvente en estudio. Debido a que algunos de los compuestos modelo son solubles en acetonitrilo, el proceso de extracción sólido-líquido se ha llevado a cabo únicamente en agua. Se ha seguido el mismo procedimiento que en la extracción sólido-líquido, en la que se han empleado fases sólidas de poliamida. Los resultados se muestran en la Figura 5.28.

Abordando el estudio para los alcalinos, tanto en la extracción con los modelos con coronas como en los que incluyen podandos se extrae preferentemente el K (I), al igual que ocurría con los polímeros. Cabe señalar que si se emplea el MdC6 la captación de cationes Rb (I) y Cs (I) es ligeramente superior que la extracción de estos cationes con los otros modelos. La explicación más lógica sería pensar que este hecho se debe a que el tamaño de sus radios iónicos se ajusta mejor al diámetro de la corona.

Al examinar para todos los modelos la extracción de los iones de metales alcalinotérreos, se observan valores que no sobrepasan el 15 %, sin diferencias apreciables en la separación, por lo que la consideraremos irrelevante.

Si realizamos el análisis de extracción con modelos con coronas de los metales de transición se observa selectividad hacia el Cu (II) y el Zn (II), que podría deberse, como ya se ha comentado en otras ocasiones, a la formación de estructuras tipo sándwich 2:1 o 3:2. Al igual que ocurre con los metales alcalinos, en este grupo el porcentaje de extracción es mayor cuando se emplea el modelo MdC6. Si pasamos al estudio de los modelos con podandos en la estructura, la captación de Cu (II) y de Zn (II) se mantiene utilizando los modelos MdP6 y MdP8, pero cambia de manera evidente con el MdP4, donde la extracción de Zn (II) es prácticamente nula, y la de los demás cationes es mínima, a excepción del Cu (II). La explicación de estos hechos es compleja, pero se podría deber a que los dos podandos de la unidad estructural se adaptan al tamaño de diversos cationes a través de cambios conformacionales implicando la participación variable de los grupos dadores de las cadenas.

En los resultados obtenidos para el grupo de los metales pesados empleando los modelos con subgrupos corona se obtiene una extracción mínima, que difiere enormemente no sólo de la elevada extracción de Pb (II) obtenida por las poliamidas sintetizadas, sino también de la observada en la extracción por la poliamida sin coronas ni podandos, BIAMPD, del 32 %. Este hecho refleja una notable diferencia en el comportamiento en estado sólido entre unidades discretas y cadenas macromoleculares. Parece ser que la estructura macromolecular favorece

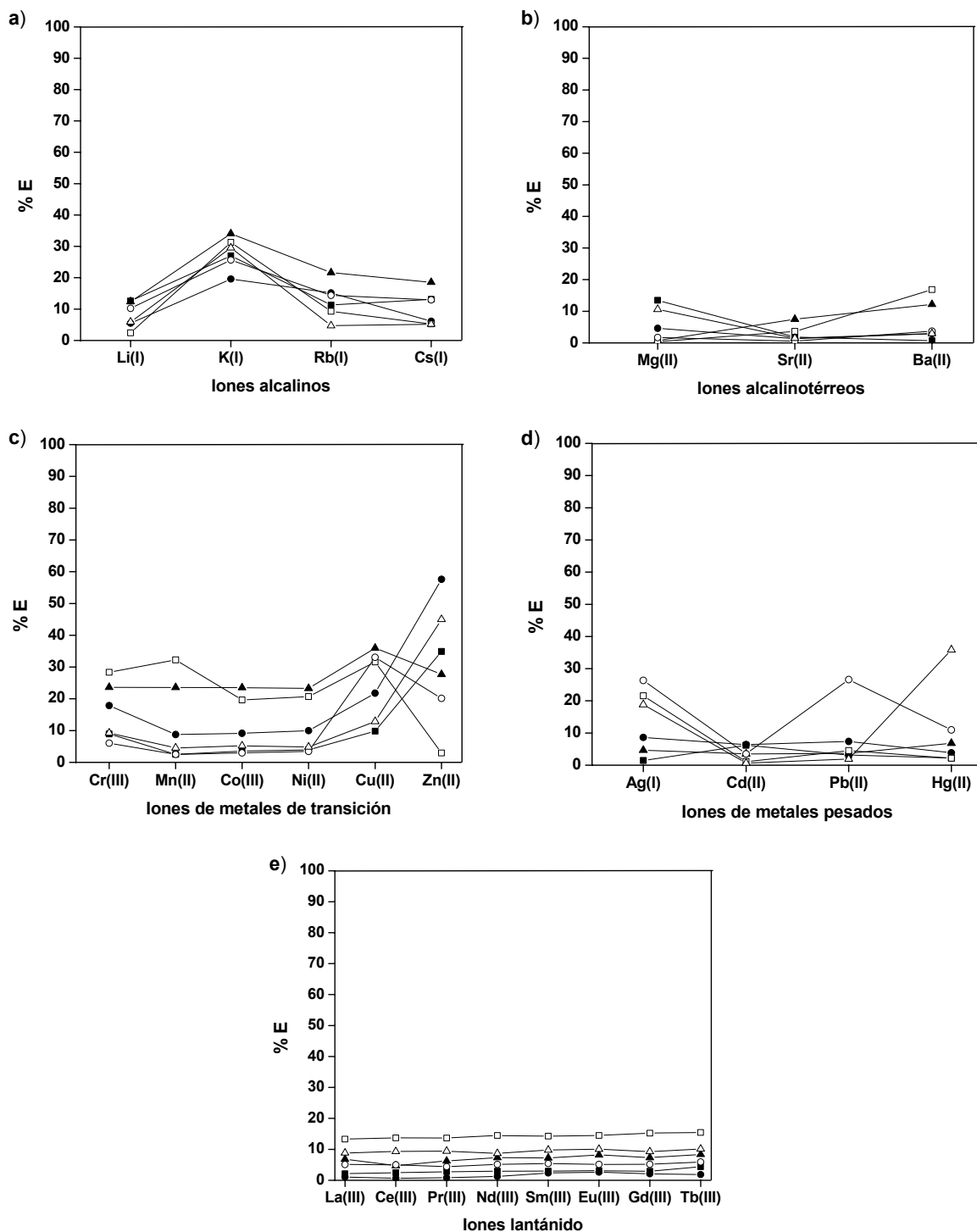


Figura 5.28. Extracción sólido-líquido de iones en disolución de agua por fases sólidas de modelos. Porcentajes de extracción (%E). **a)** alcalinos, **b)** alcalinotérreos, **c)** metales de transición, **d)** metales pesados y **e)** lantánidos. Modelos: Mdc4 (■), Mdc5 (●), Mdc6 (▲), Mdp4 (□), Mdp6 (○) y Mdp8 (△).

la absorción de metales frente a moléculas discretas, probablemente debido a las interacciones múltiples inter e intracadena. En cuanto a los modelos que incluyen podandos en su estructura, se extrae preferentemente el Pb (II) por parte del Mdp8 (36 %). En cambio, con el modelo

MdP6 se observa una mayor selectividad en la extracción de los iones Ag (I) y Hg (II), mientras que con el MdP4 únicamente se extrae Ag (I) moderadamente, en torno al 20 %.

La extracción sólido-líquido por parte de los modelos de iones lantánido no aporta ningún dato interesante debido a que es mínima, con valores que no superan el 12 %, y sin preferencias en la extracción.

En la Tabla 5.4 se muestra como resumen de este apartado la selectividad en la extracción sólido-líquido de iones en disolución acuosa por fases sólidas formadas por los modelos e poliamida sintetizados..

Tabla 5.4. Selectividad en la extracción de cationes en disolución acuosa por modelos en fase sólida.

Cationes	MdC4	MdC5	MdC6	MdP4	MdP6	MdP8
Alcalinos	K	K	K	K	K	K
Alcalinotérreos	Mg	Mg	Ba	Ba	Ba	Mg
Metales de transición	Zn	Zn	Zn	Cu, Mn	Cu, Zn	Zn
Metales pesados	Cd	Hg, Ag	Pb	Ag	Hg, Ag	Pb
Lantánidos	Extracción muy baja, sin selectividad					

A la vista de los resultados obtenidos, se puede concluir con que, excepto para algunos casos concretos, la selectividad en la extracción por parte de los modelos sintetizados difiere de la obtenida por las poliamidas con unidades estructurales equivalentes. Por tanto, los mecanismos de interacción de cationes con coronas y podandos presentes en poliamidas y en moléculas discretas son muy diferentes.

5.2.6. Extracción líquido-líquido.

La elevada solubilidad de los compuestos modelo en la mayoría de los disolventes orgánicos, a diferencia de los polímeros, permite un nuevo enfoque en la extracción de cationes metálicos, analizando sistemas líquido-líquido (agua/disolvente orgánico).²⁴³⁻²⁴⁵ El estudio ha consistido en el análisis de la extracción líquido-líquido de una fase acuosa formada por una disolución de la familia de cationes en estudio y una fase orgánica constituida por una disolución de los diversos modelos en diclorometano.

²⁴³ Thunhorst, K. L.; Noble, R. D.; Bowman, C. N. *J Membr Sci* 1999, **156**, 293.

²⁴⁴ Okano, K.; Tsukube, H.; Horí, K. *Tetrahedron* 2004, **60**, 10877.

²⁴⁵ Çakir, U.; Özer, M.; İçen, M. A.; Uğraş, H. I.; Bulut, M. *Dyes and Pigments* 2004, **60**, 177.

La formación de complejos de moléculas polares discretas con macrociclos en sistemas en los que se emplea agua es un fenómeno especial, provocado por fuerzas electrostáticas y efectos hidrofóbicos.^{246,247} La influencia que juega el agua en la extracción de metales en fase acuosa por una fase orgánica con podandos o coronandos, así como la estructura y estabilidad de los complejos que se establecen se han investigado ampliamente por otros autores.²⁴⁸ La evaluación de la extracción líquido-líquido como complemento al estudio realizado en la extracción sólido-líquido, puede proporcionar un punto de vista más profundo y un entendimiento mejor de la naturaleza de estos complejos, sus interacciones y sus posibilidades en separación y purificación.

5.2.6.1. Caracterización.

Los experimentos de extracción líquido-líquido se han realizado en las siguientes condiciones: en un matraz 200 mL se añaden 50 mg de modelo y 50 mL de diclorometano. Seguidamente se adicionan 50 mL de una disolución acuosa del grupo de cationes objeto de medida en forma de nitratos (alcalinos, alcalinotérreos, metales de transición y metales pesados) o de percloratos (lantánidos). El número de moles totales de cationes añadidos inicialmente en cada serie de iones es igual al número de moles de unidad estructural del modelo correspondiente, por lo que el experimento se inicia con una relación 1/1 de moles de unidad estructural/moles totales de cationes. La toma de muestras y la técnica de medida de cationes se realiza de la misma forma que la descrita en la extracción sólido-líquido. El sistema bifásico se agita durante 8 horas a 25 °C. Transcurrido este tiempo se transfiere la mezcla a un embudo de extracción y se deja en reposo durante 12 horas. A continuación se decanta la fase acuosa y se toman tres fracciones de 10 µL para determinar la concentración final de cada ión en disolución acuosa. El porcentaje de extracción de cada catión se determina por diferencia entre la concentración inicial de cada catión y el promedio de la concentración después de la extracción.

5.2.6.2. Resultados y discusión.

Los porcentajes de iones extraídos por cada modelo y para cada conjunto de cationes se muestran en la Figura 5.29.

²⁴⁶ Lehn, J. M.; Meric, R.; Vigneron, J. P.; Cesario, M.; Guilhem, J.; Pascard, C.; Asfari, Z.; Vicens, J. *Supramol Chem* 1995, **5**, 97.

²⁴⁷ Hinzen, B.; Seiler, P.; Diederich, F. *Helv Chim Acta* 1996, **79**, 942.

²⁴⁸ Buschmann, H. J.; Wenz, G.; Schollmeyer, E.; Mutihac, L. *Inorg Chem Commun* 2001, **4**, 211.

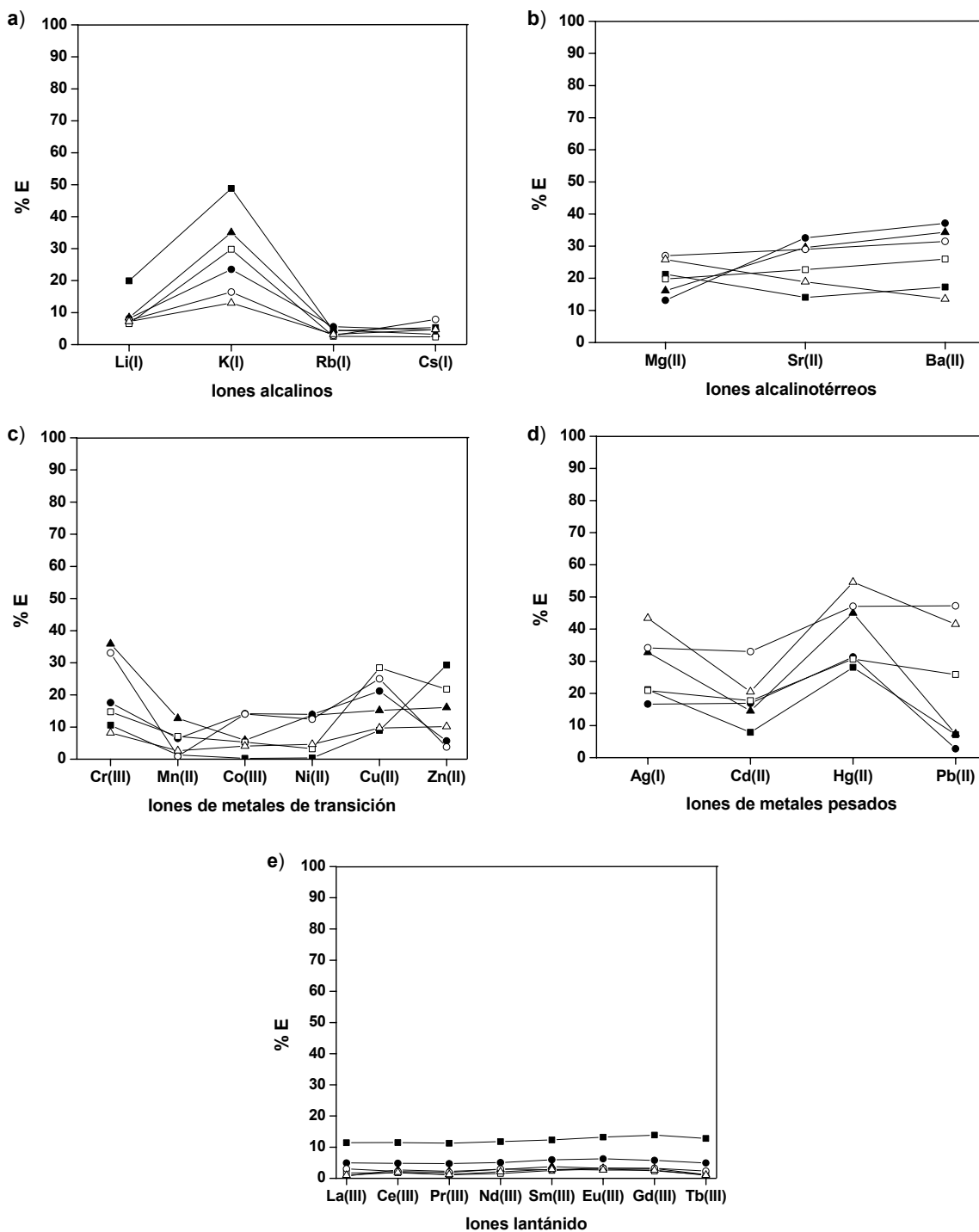


Figura 5.29. Porcentajes de extracción (%E) líquido-líquido de cationes en disolución acuosa: **a)** Alcalinos, **b)** Alcalinotérreos, **c)** Metales de Transición, **d)** Metales Pesados y **e)** Lantánidos, por los modelos disueltos en diclorometano: MdC4 (■), MdC5 (●), MdC6 (▲), MdP4 (□), MdP6 (○) y MdP8 (△).

En el estudio de extracción de metales alcalinos se obtiene en todos los casos una extracción preferente de K (I) por parte de todos los modelos, que resulta especialmente elevada cuando se emplean modelos que contienen coronas. Únicamente cabe destacar que se consigue también una extracción aceptable de Li (I) por el modelo MdP6.

El ensayo con alcalinotérreos proporciona como resultado una extracción general poco selectiva. Analizando los resultados se observa que al emplear el MdC4 en disolución de diclorometano se produce una extracción preferente del Mg (II), de menor tamaño. Asimismo, el MdC5 y el MdC6 extraen preferentemente el Ba (II), el catión de mayor radio iónico, que se corresponde con el mayor diámetro de la cavidad de la corona de los modelos.

La extracción de los metales de transición por los modelos no es muy selectiva, aunque se advierte la extracción preferente del Cr (III) por parte de los modelos MdC6 y MdP6 y del catión Zn (II) por el MdC4, mientras que el ión Cu (II) se extrae de forma moderada por parte de los modelos MdC5, MdP4 y MdP6.

El estudio de extracción de los metales pesados resulta más interesante. El catión Hg (II) se extrae selectivamente por el modelo MdC4, pero el hecho más relevante consiste en la inversión evidente en la extracción de estos metales: mientras que en la extracción sólido-líquido la extracción se dirigía selectivamente hacia el Pb (II) por parte de todos los modelos, ahora cambia a favor del Hg (II). En los modelos con podandos esta inversión no resulta tan acusada, y aunque los porcentajes de extracción de Hg (II) es equivalente a la de los modelos que incluyen éteres corona, es similar además a los valores de extracción de Pb (II).

En los lantánidos se obtienen extracciones que no sobrepasan en ningún caso el 14 %, siendo prácticamente nulas cuando se emplean modelos que incluyen podandos como extractantes.

En términos generales, el análisis de la extracción líquido-líquido se suele estudiar a través de la distribución del soluto entre las dos fases inmiscibles, que es un fenómeno de equilibrio que se describe por medio de la ley de distribución (Ecuación [5.4]), cuya constante de equilibrio se denomina coeficiente de distribución o coeficiente de reparto (Ecuación [5.5]), y relaciona las concentraciones molares de un soluto determinado en las dos fases. En nuestro caso, M_A y M_O hacen referencia a los metales en las fases acuosa y orgánica, y $[M_A]$ y $[M_O]$ a las concentraciones de éstos en dichas fases.



$$Kd = \frac{[M_O]}{[M_A]} \quad [5.5]$$

En la Figura 5.30 se representan los coeficientes de distribución líquido-líquido. Los resultados que se obtienen se encuentran relacionados directamente con los del %E (Figura 5.29), pero poseen un mayor valor analítico, fundamentalmente a la hora de hacer estudios

básicos comparativos de la bondad de la selectividad/extracción de los disitnos sistemas publicados en la literatura científica.

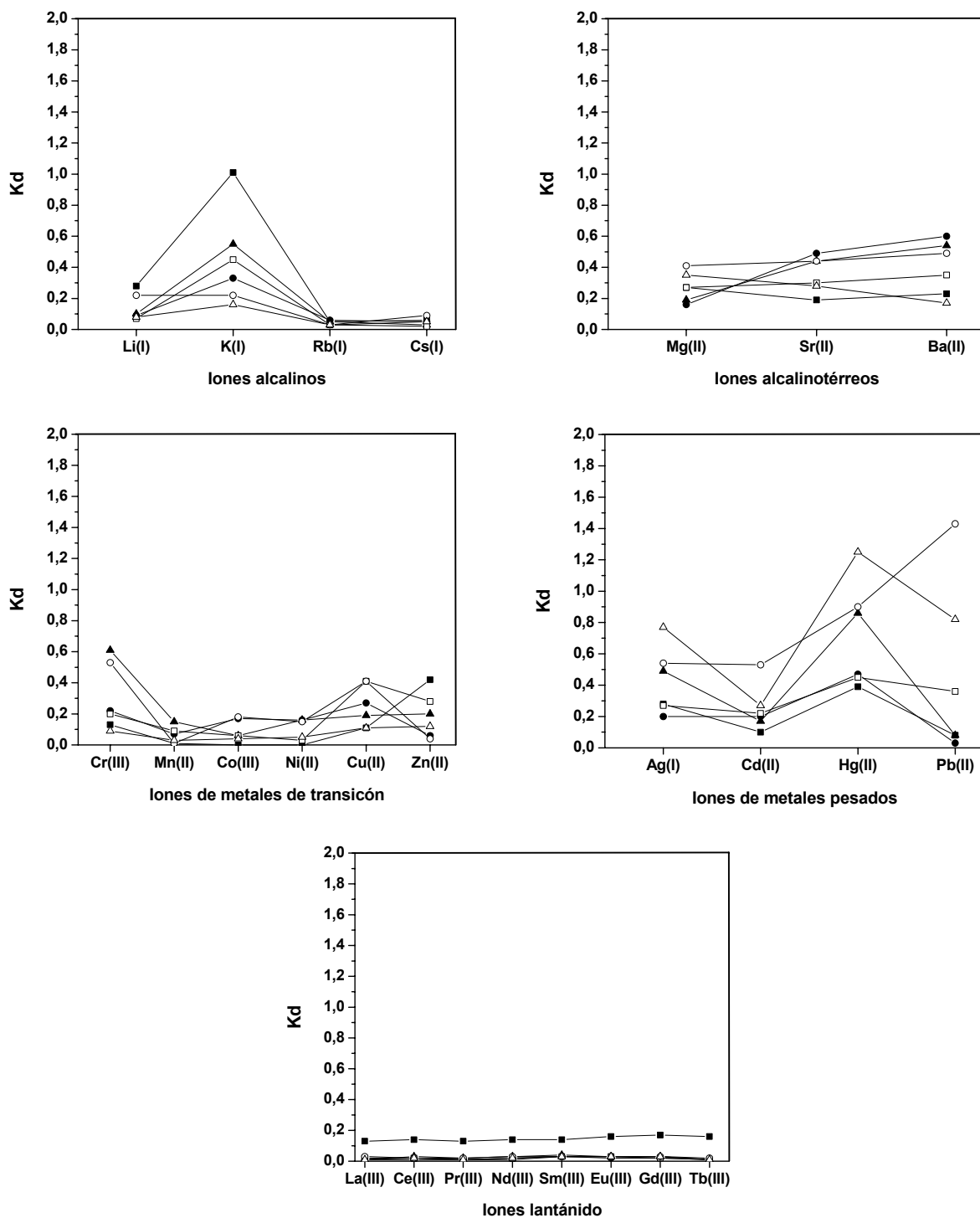


Figura 5.30. Coeficientes de distribución (Kd) diclorometano-agua para cada serie de cationes metálicos analizados.

En la Tabla 5.5 se resumen los resultados de la selectividad en la extracción por parte de la fase orgánica obtenidos para cada grupo de cationes en disolución acuosa.

Tabla 5.5. Extracción preferente de cationes en disolución acuosa por modelos disueltos en diclorometano.

Cationes	MdC4	MdC5	MdC6	MdP4	MdP6	MdP8
Alcalinos	K	K	K	K	K	K
Alcalinotérreos	Mg	Sr, Ba	Sr, Ba	ss ^{a)}	ss	Mg
Metales de transición	Zn	Cr, Cu	Cr	Cu, Zn	Cr, Cu	Zn, Cu, Cr
Metales pesados	Hg, Ag	Hg	Hg, Ag	Hg, Pb	Pb, Hg	Hg, Ag, Pb
Lantánidos				ss		

^{a)} ss: sin selectividad en la extracción.

5.3. Transporte y separación de cationes con membranas líquidas.

La investigación en nuevas técnicas de separación, así como en la eficiencia y eficacia de las ya existentes, supone uno de los campos en expansión en la ciencia y tecnología actuales. Este hecho se debe a la implantación de estrictas medidas medioambientales gubernativas, acompañadas de una concienciación social en la protección del entorno. Las tecnologías de membrana son un conjunto de técnicas que están demostrando su potencial aplicabilidad en procesos de separación limpios.

Esta tecnología se basa en el flujo de especies químicas a través de la membrana con algún tipo de selectividad. En concreto, las membranas líquidas poseen una gran capacidad de separación asociada a la selectividad en la interacción de algún componente de la membrana con especies concretas. Cuando la selectividad se consigue por medio de la adición de un transportador específico a un disolvente orgánico, se habla de transporte asistido.

Los éteres corona son los compuestos más utilizados como transportadores en sistemas de membranas líquidas. La inmovilización de ligandos macrocíclicos en el esqueleto de un polímero, así como la síntesis de nuevos polímeros que incluyan estos ligandos, despiertan gran interés debido a la selectividad de estos compuestos hacia determinados cationes. A este hecho hay que añadirle la posibilidad de recuperar los ligandos en procesos de complejación-descomplejación.²⁴⁹

²⁴⁹ Tunca, U.; Yagci, Y. *Progr Polym Sci* 1994, **19**, 233.

La mayor parte de las membranas líquidas se emplean en técnicas diversas de separación. El principal inconveniente de este tipo de membranas es la utilización de una elevada cantidad de transportador respecto al área efectiva donde se produce la transferencia de fase.^{250,251} Para evitar esto, se pueden preparar membranas líquidas soportadas.

Las membranas líquidas son muy interesantes en los campos de la química y la biología en su relación con la complejación selectiva de determinados iones. En este trabajo se ha limitado el estudio al transporte de cationes alcalinos a través de membranas líquidas constituidas por el modelo MdC6 disuelto en diclorometano. El empleo de compuestos modelo se debe a que son solubles en disolventes orgánicos convencionales, a diferencia de los polímeros. El transporte se produce a través de la membrana líquida orgánica que separa dos fases acuosas, una de las cuales está constituida por los cationes en estudio.²⁵² La fase acuosa que contiene los iones se denomina fase emisora, y la formada inicialmente por agua pura es la fase receptora. Los modelos sintetizados son insolubles en agua, por lo que no se produce pérdidas del transportador.

5.3.1. Caracterización.

El sistema de transporte consta de dos celdas constituidas por dos fases acuosas denominadas emisora y receptora separadas por la membrana líquida (Figura 5.31). La celda emisora de cationes está formada por 50 mL de agua en los que se disuelven los diferentes iones en estudio, y la celda receptora por 50 mL de agua pura. La membrana líquida orgánica está constituida por el modelo MdC6 disuelto en 100 mL de diclorometano. Se ha estudiado el grupo de alcalinotérreos. La suma de concentraciones de iones alcalinos en la fase emisora fue de 10^{-4} M, y la concentración de MdC6 en la membrana líquida, de $1,2 \times 10^{-3}$ M.

Las medidas de concentración de iones en las fases emisora y receptora se realizaron por ICP-Masas, técnica comentada previamente. Se tomaron muestras de las celdas de emisión y recepción a diferentes tiempos. A partir de los resultados de concentración de las celdas se obtuvo el flujo inicial de los diversos cationes y el punto en el que se alcanza el estado estacionario. La medida de la concentración en la celda emisora se utilizó para determinar la cantidad de cationes retenidos por la fase orgánica en cada momento.

²⁵⁰ Lamb, J. D.; Christensen, J. J.; Oscarson, J. L.; Nielsen, B. L.; Asay, B. W.; Izzat, R. M. *J Am Chem Soc* 1980, **102**, 6820.

²⁵¹ Wienk, M. M.; Stolwijk, J. B.; Sudholter, E. J. R.; Reinhoudt, D. N. *J Am Chem Soc* 1990, **112**, 797.

²⁵² Bradshaw, Izzat, J. R. M. *Acc Chem Res* 1997, **30**, 338.

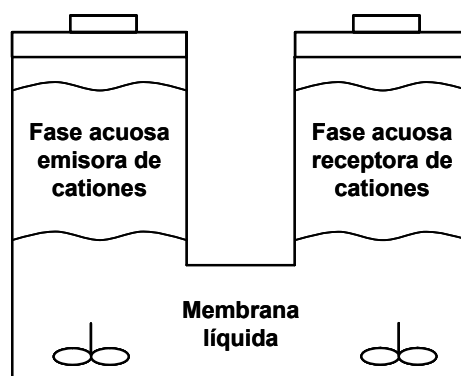
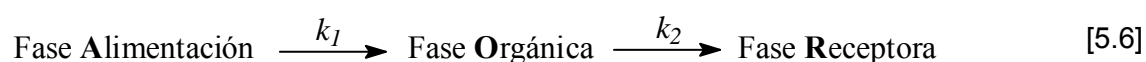


Figura 5.31. Celdas de transporte de membranas líquidas.

5.3.2. Resultados y discusión.

En general, los estudios de transporte en membranas líquidas se llevan a cabo en condiciones no competitivas. Se estudia por separado el transporte de cada especie en sistemas que constan de una fase de alimentación, la membrana, y una receptora. Para simplificar aún más el proceso se suele trabajar de forma irreversible, es decir, cuando el espécimen transportado alcanza la fase receptora se modifican las condiciones químicas de forma que no pueda penetrar de nuevo en la fase orgánica. En estas condiciones, aunque existe un equilibrio en las dos interfases orgánica-alimentación y orgánica-receptora, se puede emplear de forma satisfactoria un modelo cinético en el que se plantean dos reacciones de primer orden irreversibles, descritos por dos constantes aparentes de velocidad (Ecuación [5.6]).²⁵³⁻²⁵⁷



²⁵³ León, G.; Guzmá, M.A. *Desalination* 2005, **184**, 79.

²⁵⁴ Mishra, D.; Sharma, U. *Sep Purif Technol* 2002, **27**, 51.

²⁵⁵ León, G.; Guzmá, M.A. *Desalination* 2004, **162**, 211.

²⁵⁶ Alpoguz, H.K.; Memon, S.; Ersoz, M.; Yilmaz, M. *New J Chem* 2002, **26**, 477.

²⁵⁷ Kozlowski, C.A.; Walkowiak, W. *J membr Sci* 2005, **266**, 143.

Con este esquema, y empleando datos experimentales de concentraciones o concentraciones reducidas, y para cada concentración de transportador en la membrana, el planteamiento de las ecuaciones de velocidad y su integración conduce a las Ecuaciones [5.7] a [5.9], donde M es la concentración de la especie a transportar y el subíndice hace referencia a la fase de alimentación, orgánica o receptora, t es el tiempo y J el flujo hacia la membrana orgánica (J_A) y de la membrana hacia la fase receptora (J_R).

$$\frac{dM_A}{dt} = -k_1 M_A \equiv J_E \quad [5.7]$$

$$\frac{dM_O}{dt} = k_1 M_E - k_2 M_O \quad [5.8]$$

$$\frac{dM_R}{dt} = k_2 M_O \equiv J_R \quad [5.9]$$

La integración de las Ecuaciones [5.7] a [5.9] da lugar a las Ecuaciones [5.10] a [5.12].

$$M_A = \exp(-k_1 t) \quad [5.10]$$

$$M_O = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(k_2 t)] \quad [5.11]$$

$$M_O = 1 - \frac{k_1}{k_2 - k_1} [k_2 \exp(-k_1 t) - k_1 \exp(k_2 t)] \quad [5.12]$$

Sin embargo, este esquema sencillo empleado habitualmente en la determinación de parámetros de transporte en membranas líquidas,^{253,255,256} fundamentalmente válido a efectos comparativos, no tiene validez cuando se aplica a sistemas en los que el transporte es bidireccional, la membrana recibe y envía las especies hacia las dos fases acuosas, y además compiten varias especies a transportar.

En el estudio de transporte y separación de cationes con membranas líquidas se han empleado iones alcalinotérreos, concretamente Mg (II), Sr (II) y Ba (II). Se utilizó una concentración inicial aproximada de 10^{-4} M de cada ión en la fase de alimentación, y una concentración de $1,2 \times 10^{-3}$ M de modelo MdC6 en la fase orgánica

En la Figura 5.32 se muestran los resultados de concentración frente al tiempo en el transporte de iones alcalinotérreos en las condiciones comentadas. En estos sistemas, a partir de un tiempo característico se alcanza el estado estacionario, caracterizado por un flujo nulo global de iones de las fases emisoras hacia la membrana.

Si existiera únicamente una especie, y por tanto no se tratara de transporte competido, la concentración de las fases de alimentación y receptora se debería equilibrar en un tiempo más o menos largo. Sin embargo, como se muestra en la Figura 5.32, de los tres cationes analizados, únicamente el Mg (II) equilibra la concentración entre las fases, lo que indica que es el catión transportado preferentemente, copando al transportador y reduciendo drásticamente la posibilidad de transporte de los otros iones.

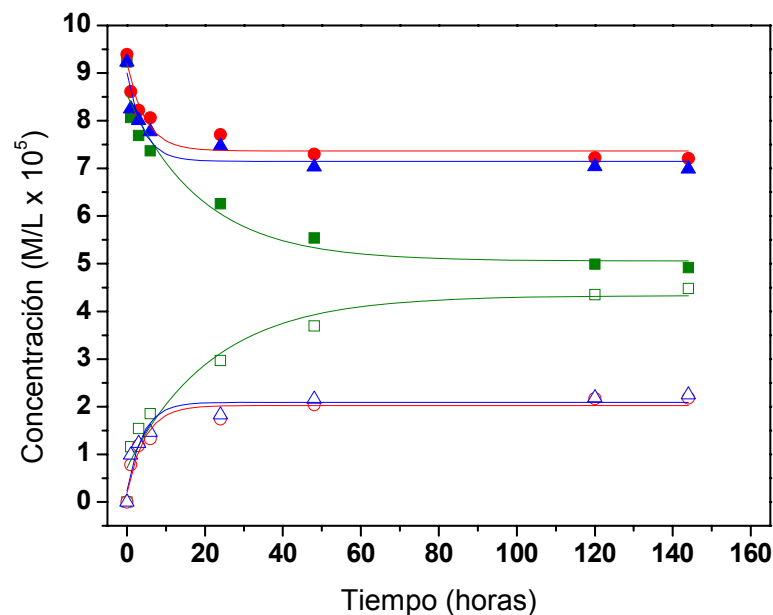


Figura 5.32. Concentración de iones alcalinotérreos vs tiempo en la fase de alimentación y en la de recepción [Alimentación: Mg²⁺ (■); Sr²⁺ (●); Ba²⁺ (▲). Recepción: Mg²⁺ (□); Sr²⁺ (○); Ba²⁺ (△)]. Los símbolos representan los datos experimentales y la línea continua los ajustes a una exponencial decreciente.

A partir de la Ecuación [5.7], por integración numérica de los datos experimentales, se puede obtener el valor de k_1 en función del tiempo. En la Figura 5.33 se muestra la evolución de k_1 para el Mg(II) en la fase de alimentación. Como puede observarse, la constante varía con el tiempo, lo que invalida el modelo empleado habitualmente en condiciones de transporte no competitivo.

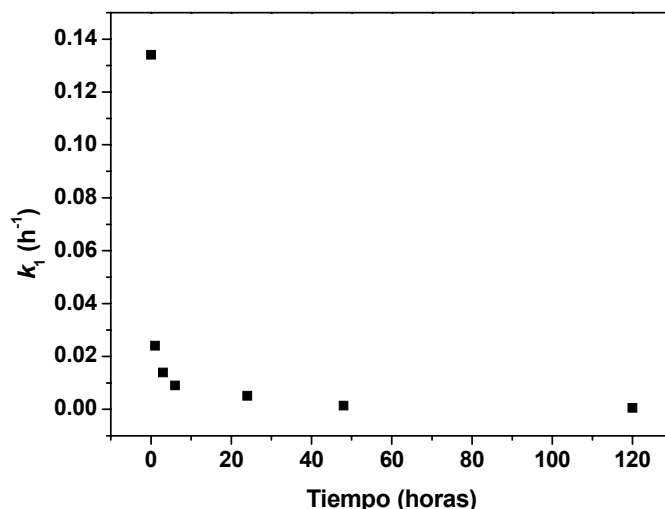


Figura 5.33. Evolución de K_1 frente al tiempo (Ecuación [5.7]) para el Mg (II) en el transporte competitivo de iones alcalinotérreos desde la fase de alimentación.

En cualquier caso, de los datos experimentales se puede obtener el flujo inicial de cada ión M ($J_{M,0}$) en la fase de alimentación hacia la membrana, o de la membrana hacia la fase de recepción, Ecuación [5.7]. Estos datos también se pueden obtener por integración de la ecuación exponencial de ajuste. La relación entre los flujos iniciales de cada pareja de iones da cuenta de la selectividad cinética del transportador en el medio concreto de medida.²⁵⁸ Si se toma como referencia al ión con mayor flujo inicial, para este elemento la selectividad será igual a la unidad, y menor para todos los demás. Los datos obtenidos para los iones alcalinotérreos se muestran en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6. Flujo inicial [$J_{M,0} \times 10^4$ (mol/h)]²⁵⁹ y selectividad cinética de iones alcalinotérreos en el transporte en membranas líquidas de diclorometano-MdC6.

Fase	Mg (II) ^{a)}	Sr (II) ^{a)}	Ba(II) ^{a)}
A → O	17,1 (11,6)	11,3 (7,8)	16,1 (9,8)
O → R	17,3 (11,6)	11,3 (7,8)	16,1 (9,8)
Selectividad	1,00 (1,00)	0,66 (0,67)	0,94 (0,84)

^{a)} Datos obtenidos a partir de la integración de la curva de ajuste exponencial y a partir de la Integración numérica de los datos experimentales, estos últimos entre paréntesis.

²⁵⁸ Molinari, R.; Poerio, T.; Augurio, P. *J Membr Sci* 2006, **280**, 470.

²⁵⁹ Es habitual dividir la transferencia de masa entre la superficie de la membrana para obtener un flujo de masa o moles por unidad de superficie. También se suele corregir con el volumen de las fases de alimentación.

De los datos se deduce que se produce un transporte preferente del Mg (II) frente a los otros dos iones analizados. Si se considera que la máxima cantidad de iones a transportar es la mitad que la de la concentración inicial de alimentación, debido al equilibrado de las fases de alimentación y recepción, el estado estacionario se alcanza cuando se ha producido un transporte efectivo de Mg (II) del 94%, y del 46 y 48 % del Sr (II) y del Ba (II), respectivamente.

Si se comparan los datos con los de extracción líquido-líquido, se observa que la selectividad en la extracción líquido-líquido de alcalinotérreos por MdC6 disuelto en diclorometano es mucho menor que la selectividad en el transporte con membranas líquidas. Es habitual que el transporte en membranas líquidas transcurra con selectividades mucho más altas que en otras técnicas, empleado transportadores similares.²⁵⁸ De hecho, la concentración de complejos Metal-MdC6 en la fase orgánica es tan baja que no se puede determinar a través de las medidas de concentración en las fases acuosas, lo que significa que si se adopta el modelo cinético simplificado expuesto en la Ecuación [5.6], k_2 es mucho mayor que k_1 , indicando que la transferencia selectiva está controlada cinéticamente. Este hecho se observa en la Tabla 5.6, en la que se puede ver como los flujos iniciales desde la fase de alimentación a la orgánica, y desde la orgánica a la de recepción son prácticamente iguales para cada ión.

5.4. Transporte de HCl a través de membranas densas.

Las posibles aplicaciones tecnológicas en el campo de los compuestos que contienen éteres corona o podandos en su estructura incluyen la fabricación de sensores o electrodos ión selectivos, el desarrollo de membranas líquidas o soportadas, la producción de sistemas químicos de extracción selectiva para purificación, reciclado o procesos de descontaminación, y la preparación de catalizadores para reacciones orgánicas o inorgánicas.

Las poliamidas descritas en este Trabajo se caracterizan por la presencia de un número limitado de grupos polares en sus cadenas. El estudio del transporte de ácido clorhídrico a través de las membranas densas preparadas a partir de estos polímeros permite la obtención de los parámetros de transporte, como el tiempo de retardo y los coeficientes de difusión y permeabilidad.

El coeficiente de difusión puede proporcionar información del efecto que causa la presencia de un número variable de grupos polares en el mecanismo de transporte. Además, a través del coeficiente de permeabilidad se puede estudiar el grado de compactación de las estructuras poliméricas en las membranas.

Por otra parte, el tiempo de retardo es un tiempo característico asociado a la disolución en la membrana de especies permeantes, previo a que se alcance el estado estacionario en un

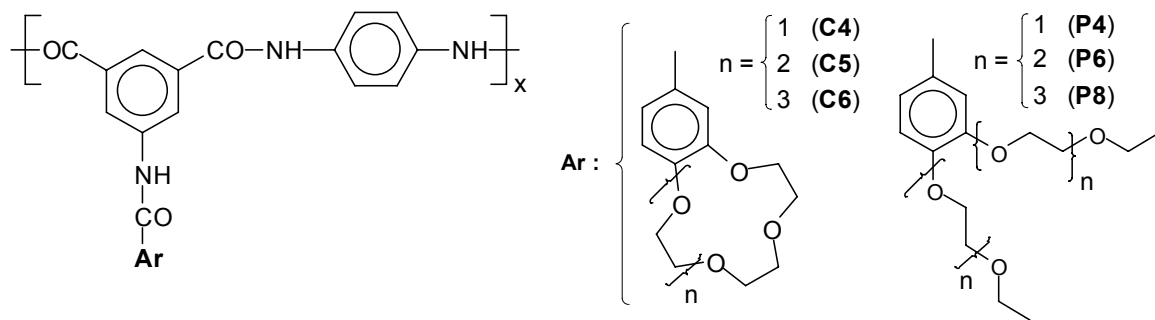
proceso de transporte. Si la interacción entre especies permeantes y la estructura polimérica es mayor, se origina también un incremento en este tiempo de retardo, con lo que se obtiene información valiosa de la fortaleza de la interacción permeante/membrana.

5.4.1. Caracterización

Se ha estudiado el transporte de HCl a través de las membranas densas de las seis poliamidas que se muestran en la Figura 5.34 (C4PPD, C5PPD, C6PPD, P4PPD, P6PPD, P8PPD), que incluyen la diamina PPD en su estructura. Con estos polímeros se han preparado membranas por el método de *casting*, a partir de disoluciones de los polímeros en DMA (~7% p/v), por deposición de la disolución sobre un vidrio nivelado y posterior evaporación del disolvente a 80 °C a vacío (1 mmHg).

Se ha determinado el transporte de HCl a través de las membranas densas de poliamida utilizando un sistema que consiste en dos celdas de 250 mL separadas por la membrana objeto de medida (Figura 5.35).²⁶⁰ La superficie de la membrana es de 1,54 cm². En una de las celdas se introdujo una disolución acuosa de HCl y en la otra agua pura. Ambas celdas se llenaron con 200 mL de disolución para prevenir cualquier contribución de la presión hidrostática al flujo de intercambio. El transporte de HCl a través de la membrana polimérica correspondiente se determinó en la celda receptora por conductividad eléctrica empleando un conductímetro YSI 3200. Este aparato se calibró previamente para cada ensayo con al menos cinco disoluciones frescas de HCl de diferentes concentraciones, preparadas a partir de HCl concentrado (32 % Riedel de-Häen, las concentraciones reales se obtuvieron por valoración volumétrica con tetraborato sódico). La temperatura de medida se mantuvo a 25 °C ± 0.1 °C sumergiendo el sistema en un baño termostatado (Velp Scientifica *Multistirrer 6*). Las disoluciones de ambas celdas se agitaron a 200 rpm con el objeto de incrementar la reproducibilidad de la conductividad.

²⁶⁰ Valente, A. J. M.; Polishchuk, A. Y.; Lobo, V. M. M.; Burrows, H. D. *Langmuir* 2000, **16**, 6475.



	Polímero	Ar
Subgrupo éter corona	C4PPD	C4
	C5PPD	C5
	C6PPD	C6

	Polímero	Ar
Subgrupo podandos	P4PPD	P4
	P6PPD	P6
	P8PPD	P8

Figura 5.34: Estructura química y acrónimos de las poliamidas empleadas en la elaboración de los filmes en el estudio del transporte de HCl en membranas densas.

La permeabilidad de solutos iónicos a través de membranas poliméricas se puede describir mediante la Ecuación [5.13], en la que C es la concentración de HCl en la membrana.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (D \frac{\partial C}{\partial x}) \quad [5.13]$$

A partir de la Ecuación [5.13] y considerando las condiciones límite e iniciales [$C(0, t) = C$, $C(l, t) = 0$ y $C(x, 0) = 0$], se pueden determinar los coeficientes de permeabilidad (P), Ecuación [5.14], y del coeficiente de difusión (D), Ecuación [5.15].

$$P = Jx / c \quad [5.14]$$

$$D = l^2 / (6 \theta) \quad [5.15]$$

En estas ecuaciones l es el espesor de la membrana polimérica, medida después de cada experimento a 25 °C empleando un micrómetro *Helias* (± 0.001 mm), J es el flujo en estado estacionario a través de la membrana, θ es el tiempo de retardo y c es la diferencia de concentración de HCl en las dos caras de la membrana.

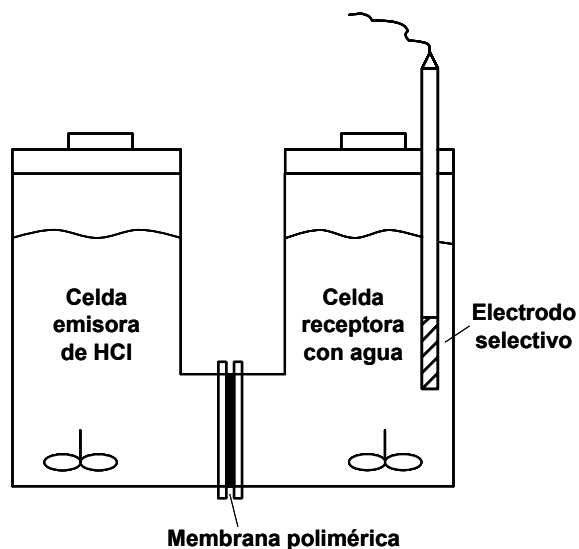


Figura 5.35. Celdas de transporte con membranas densas de poliamida.

5.4.2. Resultados y discusión.

El estudio del transporte de HCl a través de membranas densas de poliamida ha permitido la obtención de resultados valiosos relacionados con la influencia del grupo lateral corona o podando, así como del tamaño de éste, en fenómenos de transporte.

Los resultados de permeabilidad, tiempo de retardo y difusión de HCl en las membranas de poliamida se muestran en la Tabla 5.7. El incremento del tamaño de corona produce un aumento en los coeficientes de difusión aparente y de permeabilidad, lo que indica que las variaciones de D y P se pueden explicar mediante el concepto de volumen libre.²⁶¹ Con el aumento del tamaño de corona la distancia entre cadenas poliméricas es mayor y, como consecuencia, la permeación tiende a ser más elevada, mientras que, al mismo tiempo, la habilidad para interactuar con los iones hidrógeno decrece, hecho que se puede comprobar por la disminución del tiempo de retardo (θ). Esto se debe a al incremento del tamaño del éter corona y al aumento paralelo del espacio libre entre cadenas, es decir, al volumen libre. Además, los resultados obtenidos sugieren que el incremento del tamaño del éter corona aumenta el efecto plastificante en la estructura polimérica, lo que concuerda con los datos obtenidos por DSC.

²⁶¹ Valente, A. J. M.; Polishchuk, A. Y.; Lobo, V. M. M.; Geuskens, G. *Eur Polym J* 2002, **38**, 13.

Tabla 5.7. Permeabilidad (P), tiempo de retardo (θ) y coeficiente de difusión aparente (D_{ap}), de HCl 0.25 M en las membranas poliméricas.

	P ($10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	θ (segundos)	D_{ap} ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$)
C4PPD	3,64 ($\pm 0,18$)	11525 (± 190)	$5,78 (\pm 0,42) \times 10^{-15}$
C5PPD	6,33 ($\pm 0,16$)	3173 (± 173)	$8,40 (\pm 0,55) \times 10^{-14}$
C6PPD	19,57 ($\pm 0,40$)	1071 (± 59)	$3,15 (\pm 0,20) \times 10^{-13}$
P4PPD	0,44 ($\pm 0,01$)	7365 (± 548)	$3,62 (\pm 0,30) \times 10^{-14}$
P6PPD	1,10 ($\pm 0,03$)	23631 (± 446)	$1,13 (\pm 0,04) \times 10^{-14}$
P8PPD	20,38 ($\pm 0,52$)	33137 (± 398)	$8,05 (\pm 0,30) \times 10^{-15}$

El transporte de HCl a través de membranas densas elaboradas con poliamidas con podandos en su estructura indica que el incremento del número de grupos éter conlleva un aumento del tiempo de retardo (θ) y también cambios en la permeación en estado estacionario. El incremento de estos dos parámetros implica interacciones fuertes entre la molécula permeante y el polímero.²⁶² Como se ha comentado anteriormente, el aumento de grupos oxietilénicos supone el incremento de la movilidad conformacional, facilitando la interacción de estos grupos con los grupos de las amidas, lo que elevaría la compactación polimérica, como indican los resultados de difracción de Rayos X.

Por otro lado, los resultados de permeación muestran que el HCl juega un papel importante en estas interacciones. Al aumentar el tamaño de los podandos, el número de éteres disponibles para la interacción con el HCl es mayor y, como consecuencia, también el tiempo necesario para alcanzar el estado estacionario. Esta conclusión se apoya en las medidas dieléctricas de otros autores obtenidas en membranas de poliamida en el límite de la T_g , observándose una corriente debida probablemente a la oscilación de un protón entre un átomo de nitrógeno de un grupo amida hacia un átomo de oxígeno vecino a éste. Este hecho podría justificar el incremento de permeabilidad con el aumento de secuencias oxietilénicas en presencia de HCl.²⁶³⁻²⁶⁵

²⁶² Valente, A. J. M.; Burrows, H. D.; Polishchuk, A. Y.; Domingues, C. P.; Borges, O. M. F.; Eusébio, M. E. S.; Maria, T. M. R.; Lobo, V. M. M.; Monkman, A. P. *Polymer* 2005, **46**, 5918

²⁶³ McCrum, N. G.; Read, B; Williams, G. en *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*; Dover Publications Inc.; New York, 1991.

²⁶⁴ Baker, W. O.; Yager, W. A. *J Am Chem Soc* 1942, **64**, 2171.

²⁶⁵ McCall, D. W.; Anderson, E. W. *J Chem Phys* 1960, **32**, 237.

5.5. Separación de gases.

Las técnicas de separación y purificación de gases a través de membranas poliméricas se hallan dentro de las tecnologías punteras de desarrollo reciente que se están abriendo camino en la industria, y que a su vez despiertan un gran interés entre los investigadores.

La elevada cantidad de gases generados en la mayoría de los procesos industriales, así como su posible recuperación y reutilización como materias primas, son las principales razones que suscitan el interés por desarrollar tecnológicamente estos procesos de separación con membranas. De hecho, seis de los diez productos químicos más importantes desde el punto de vista industrial son gases: oxígeno, nitrógeno, amoníaco, cloro, etileno y propileno.^{266,267} Aunque actualmente los procesos de separación industrial más comunes sean los criogénicos y los de adsorción y lavado,²⁶⁸ los procedimientos en los que intervienen membranas suponen un ahorro energético y, en algunos casos, el acceso a nuevas fuentes de obtención de gases.

La separación de gases se lleva a cabo industrialmente para el aprovechamiento de los componentes del aire, así como su descontaminación, para el control de la relación H₂/CO en el gas de síntesis, para la recuperación del hidrógeno en el gas de purga de la síntesis de amoníaco y en sus mezclas con hidrocarburos, para la eliminación de gases ácidos del gas natural, y para la separación de olefinas y parafinas.

La separación de gases en membranas densas, sin poros, se describe usualmente por un mecanismo combinado de disolución-difusión que se produce en tres etapas: en la primera el gas se adsorbe y disuelve en una de las superficies de la membrana, a continuación las moléculas difunden a través del polímero, activadas por la solubilidad y en la tercera etapa se produce la desorción del gas en la otra cara de la membrana.²⁶⁹ La difusión del gas, forzado por una diferencia de presión entre las dos caras de la membrana, se produce al alojarse y moverse a través del volumen libre del material polimérico. El proceso se facilita si existe interacción favorable entre el gas y la estructura química macromolecular. Por tanto, desde un punto de vista cualitativo, el diseño de materiales con gran volumen libre y afinidad por el gas concreto de interés mejorará el flujo a través de la membrana. Hay que tener en cuenta que el aumento de volumen libre incrementa el flujo de cualquier tipo de gas en una mezcla, lo que en muchos casos disminuye la selectividad hacia un gas específico.

²⁶⁶ *Facts and Figures for the Chemical Industry. Chem Eng News*, 1996, **74**, 38.

²⁶⁷ de la Campa, J.; Lozano, A.E.; de Abajo, J. *Revista de Plásticos Modernos* 2001, **81**, 716.

²⁶⁸ Prasad, R.; Shaner, R.L.; Doshi, K.J. *Polymeric Gas Separation Membranes*; Paul, D.R.; Yampolskii, Y.P. Eds.; CRC Press: Boca Raton, 1994.

²⁶⁹ Wijmans, J.G.; Baker, R.W. *J Membr Sci* 1995, **107**, 1.

En 1855, Fick enunció la ecuación homónima que describe cuantitativamente el flujo de gas por unidad de tiempo y área en membranas densas poliméricas.²⁷⁰⁻²⁷³ El flujo de un gas A que atraviesa las dos caras de una membrana densa es proporcional a la diferencia de presión entre las dos caras de la misma, e inversamente proporcional al espesor de la membrana (l). La constante de proporcionalidad P_A (Ecuación [5.17]) es el coeficiente de permeabilidad y generalmente se expresa en Barrers, unidad arbitraria que se define en la Ecuación [5.18].

$$J_A = P_A \frac{p_1 - p_2}{l} \quad [5.16]$$

$$P_A = \frac{J_A l}{p_1 - p_2} \quad [5.17]$$

$$1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \frac{\text{cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm Hg}} \quad [5.18]$$

La permeabilidad puede expresarse como producto del coeficiente de solubilidad (S_A), un parámetro termodinámico, y con el coeficiente de difusión (D_A), un parámetro cinético, mediante la Ecuación [5.19].

$$P_A = S_A \times D_A \quad [5.19]$$

El coeficiente de solubilidad depende de factores como la condensabilidad del gas, que aumenta con el incremento de este parámetro, así como de las interacciones gas-polímero. El coeficiente de difusión depende del tamaño del gas, de la morfología del polímero, y de la movilidad de las cadenas (dinámica segmental).

Uno de los parámetros más importantes en la separación de gases es el de la selectividad de la membrana para dos gases A y B concretos. Idealmente, la selectividad se determina a partir de los cocientes de los parámetros individuales de permeabilidad (Ecuación [5.20]). Los cocientes S_A/S_B y D_A/D_B se denominan selectividad por solubilidad y por difusión, respectivamente.

$$\alpha = \frac{P_A}{P_B} = \frac{S_A}{S_B} \frac{D_A}{D_B} \quad [5.20]$$

²⁷⁰ Fick, A. Phil. Mag. 1855, **10**, 30.

²⁷¹ Fick, A. Poggendorff's *Annel. Physik.* 1855, **94**, 59.

²⁷² Fick, A. Ann Phys Chem 1955, **94**, 59.

²⁷³ Freeman, B.; Pinnau, I. *Polymeric Materials for Gas Separation en Polymeric Materials for Gas and Vapor Separation, Chemistry and Material Science*; ACS Symposium Series 733, p.1, Washington, 1999.

En el desarrollo de nuevos materiales para su empleo como membranas para separación de gases se persiguen altas permeabilidades y selectividades. Sin embargo estos parámetros están inversamente relacionados, por lo que se busca una situación de compromiso. Investigaciones en el campo han demostrado que es posible conseguir aumentos en uno de los parámetros sin una disminución excesiva del otro.²⁷⁴⁻²⁷⁶

Para potenciar la selectividad se diseñan materiales con grupos funcionales químicamente afines a un gas específico. Entre estos grupos se encuentran: a) los complejantes de metales, que permiten las mejoras de la selectividad por interacción de los metales con gases concreto, b) los grupos amina libres, que reaccionan con CO₂ de forma reversible dando lugar a carbamatos, favoreciendo el tránsito de CO₂ a través de la membrana, c) las secuencias con grupos éteres alifáticos, como las cadenas de polietilenglicol, que interaccionan con CO₂, gases ácidos y O₂.

Las poliamidas aromáticas han adquirido una importancia significativa como materiales para la separación de gases gracias a la buena relación que existe entre sus propiedades mecánicas y térmicas.²⁷⁷⁻²⁷⁹

5.5.1. Caracterización.

Las membranas utilizadas en la determinación de los parámetros de separación de gases se prepararon a partir de las disoluciones de los polímeros en DMA con una concentración al 7% (p/v) por deposición de cada disolución, previamente filtrada, sobre un vidrio nivelado y posterior evaporación del disolvente a 80°C y a vacío (1mmHg). Se comprobó la ausencia de disolventes residuales mediante termogravimetría.

Las medidas de permeación se llevaron a cabo en un equipo no comercial, diseñado y construido en el laboratorio Grupo de Policondensación y Membranas Poliméricas del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros del CSIC que se recoge de manera esquemática en la Figura 5.36. El equipo posee una célula de permeación Millipore® termostata a 30 °C con un área efectiva de 2,2 cm² (Nº 6 en la Figura 5.36) en cuyo interior va alojada la membrana. Antes de comenzar la evaluación de cada membrana se hace alto vacío en todo el sistema

²⁷⁴ Robeson, L.M. *J Membr Sci* 1991, **62**, 165.

²⁷⁵ Park, J.Y.; Paul, D.R.; *J Membr Sci* 1997, **125**, 23.

²⁷⁶ Maos, P.; Abitz, W. Eur Pat 0219878; 1997.

²⁷⁷ Preston, J. *Aromatic Polyamides en Mark of Polymer Science and Engineering*; H. F.; Bikales, N. M.; Overberger, C. G.; Menges, G. Eds; Wiley-Interscience: New York, 1988, Vol. 11, p. 381.

²⁷⁸ Yang, H. H. *High-Strength Fibers*; Wiley-Interscience: New York, 1989.

²⁷⁹ de Abajo, J.; de la Campa, J. G.; Lozano, A. E.; Alvarez, J. C. *Thermally Stable Polymers: Novel Aromatic Polyamides Adv Mater* 1995, **7**, 148.

hasta alcanzar un valor de 10^{-3} mbar con dos bombas dispuestas en serie: una turbomolecular (5) y una bomba de aceite (4) para lo cual permanece cerrada la válvula B mientras que C, D y E se mantienen abiertas. Alcanzado el vacío necesario, se aísla el sistema de medida cerrando las válvulas C y D. El gas contenido en el depósito 2 se hace incidir sobre la célula de permeación abriendo la válvula B, a una presión aproximada de 3 bar. La permeación del gas al otro lado de la membrana se detecta por un incremento de la presión frente al tiempo en la zona de permeado (derecha de la célula). Este registro de presión se realiza de una manera muy precisa gracias a un transductor que transforma la señal física (presión) en eléctrica y a una interfase (9) conectada a un equipo informático que permite el tratamiento y evaluación de los datos almacenados.

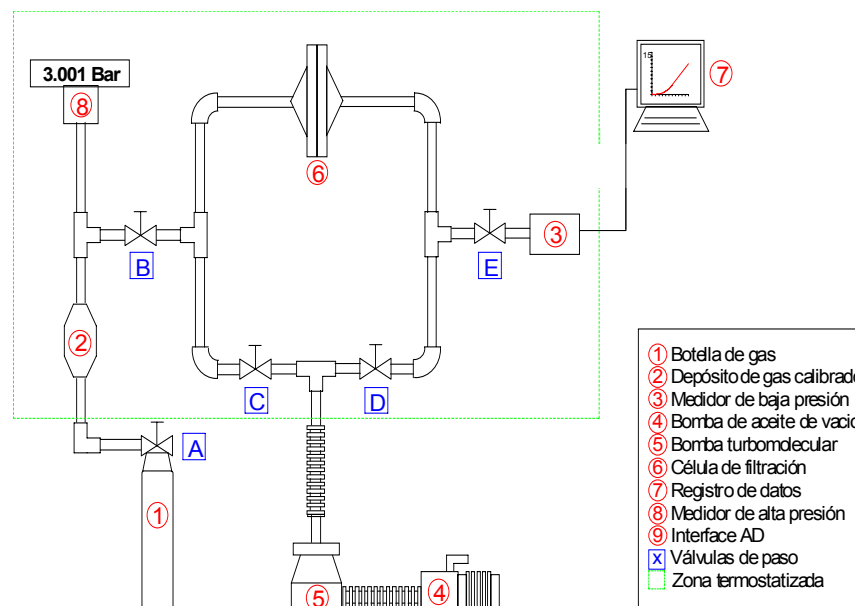


Figura 5.36. Esquema del equipo empleado en las medidas de permeación de gases.

El programa de adquisición permite la obtención de gráficas como la que se muestra en la Figura 5.37. La gráfica presenta una zona curva que representa el paso del gas en la primera fase del proceso y una recta que indica que se ha alcanzado el estado estacionario del proceso de transporte.

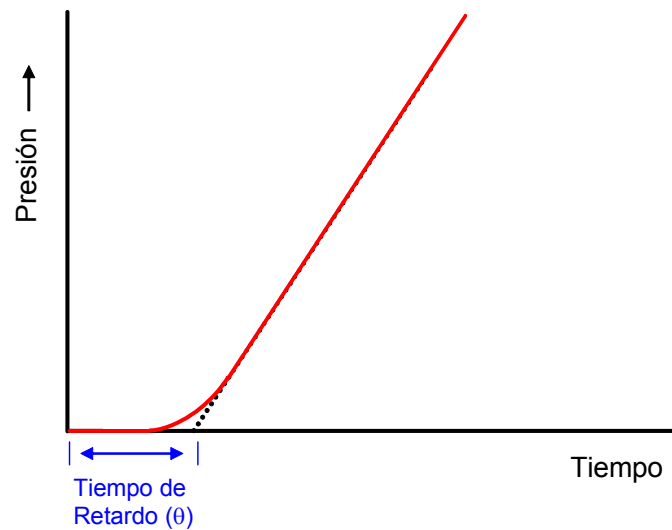


Figura 5.37. Curva típica de ensayo de permeación de un gas en membranas densas.

De la ecuación de la recta que representa el estado estacionario (Figura 5.37) se obtiene la permeabilidad del gas A a través de la Ecuación [5.21], que tiene en cuenta el volumen del sistema, el área efectiva, y la temperatura de medida. P_0 es la presión inicial, l el espesor de la membrana, y b la pendiente de la recta.

$$P_A = 0,128 \times 10^3 \times \frac{l}{P_0} \times b \quad [5.21]$$

El coeficiente de difusión se determina a partir del tiempo de retardo (θ), que se obtiene de la extrapolación de la zona recta de la gráfica al eje de abscisas aplicando la ecuación 5.22:

$$D = \frac{l^2}{6\theta} \quad [5.22]$$

El coeficiente de solubilidad se determina de manera indirecta mediante el cociente entre la permeabilidad y el coeficiente de difusión a partir de la Ecuación [5.19]. Las selectividades para dos gases concretos se obtienen a partir de la Ecuación [5.20].

5.5.2. Resultados y discusión

Antes de exponer la membrana a cualquier gas, debe comprobarse la ausencia de microporos o *pinholes* en la misma. Para ello se evalúa la permeabilidad al helio a tres presiones diferentes (1, 3 y 5 bar) debiendo ser independiente de la presión inicial. En caso de que exista un aumento de la permeabilidad con la presión se puede concluir que existen

microporos en la membrana y se debe desechar. Comprobada la ausencia de microporos se evaluaron el transporte de O₂, N₂, CO₂ y CH₄.

En la Tabla 5.8 se recogen los valores de permeabilidad, coeficiente de difusión y coeficiente de solubilidad obtenidos para los polímeros C4/6F y C5/6F en procesos de separación de gases. Además, se muestran en la tabla cuatro polímeros, que se pueden considerar de referencia, cuyas estructuras químicas se representan en la Figura 5.38. Los datos referentes al polímero trogramid® son especialmente significativos, puesto que se trata de una poliamida técnica comercial parcialmente aromática.

Tabla 5.8. Permeabilidad, coeficiente de difusión y coeficiente de solubilidad de los polímeros C4/6F y C5/6F y de los polímeros de referencia (trogramid®, 2-6F, PTEMA, PC4MA).

Polímero	P (barrers)			
	He	O ₂	N ₂	CO ₂
C4/6F	8,13	0,38	0,05	1,52
C5/6F	9,10	0,36	0,06	1,90
Trogramid®	4,00	0,09	0,02	0,33
2-6F	8.50	0.26	0.04	0.98
PTEMA ^{a)}	14,40	3,90	2,00	74,40
PC4MA ^{a)}	2,45	0,01	nd ^{b)}	nd ^{b)}
Polímero	Dx10 ⁸ (cm ² /s)			
	He	O ₂	N ₂	CO ₂
C4/6F	38,22	1,68	0,09	0,13
C5/6F	53,54	0,51	0,18	0,15
2-6F	nd ^{b)}	0.61	0.14	0.14
PTEMA ^{a)}	1700	140	0,57	1,08
PC4MA ^{a)}	140	0,5	nd ^{b)}	nd ^{b)}
Polímero	Sx10 ³ (cm ³ (STP)/cm ³ cm Hg)			
	He	O ₂	N ₂	CO ₂
C4/6F	2,11	2,26	5,50	116,92
C5/6F	1,69	7,05	3,33	126,60
2-6F	nd ^{b)}	4.3	3.0	70.1
PTEMA ^{a)}	0,09	0,28	nd ^{b)}	nd ^{b)}
PC4MA ^{a)}	0,18	0,13	nd	nd

^{a)} a 35 °C y 1 bar; ^{b)} no disponible.

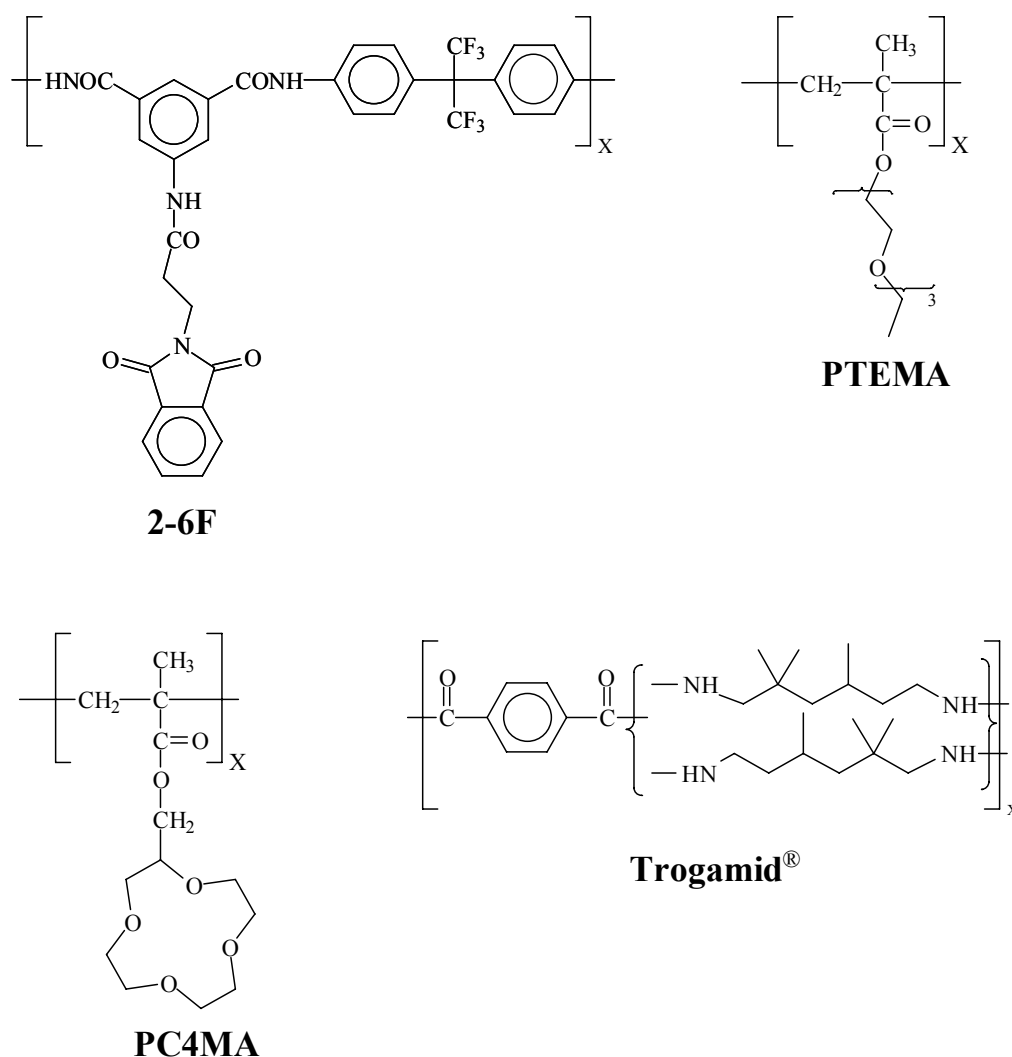


Figura 5.38. Polímeros de referencia publicados por diversos autores para medidas de difusión (Trogamid®,²⁸⁰ 2-6F,²⁸¹ PTEMA²⁸², PC4MA⁶⁰).

La permeabilidad de las poliamidas estudiadas es muy superior a la de las poliamidas técnicas comerciales, Nomex®, Kevlar® o Trogamid®. De hecho, los valores de permeabilidad del Trogamid®, que es la poliamida técnica comercial que presenta los coeficientes de permeabilidad mas altos a los gases estudiados, son muy inferiores a los de nuestros polímeros. Este resultado pone de manifiesto el efecto positivo del grupo voluminoso y la rigidez de una estructura completamente aromática.

²⁸⁰ Espeso, J.; Lozano, A.E.; de la Campa, J.G.; de Abajo, J. *J Membr Sci* 2006, **280**, 659.

²⁸¹ Síntesis y caracterización: Ferrero, E.; Espeso, F.; de la Campa, J.G.; de abajo, J.; Lozano, A.E. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2002, **40**, 3711. Difusión de gases: resultados sin publicar.

²⁸² Tiemblo, P.; García, F.; García, J.M.; García, C.; Riande, E.; Guzmán, J. *Polymer* 2003, **44**, 2661.

Si se comparan los valores obtenidos con los de la poliisoftalamida aromática 2-6F, se puede observar que los polímeros evaluados C4/6F y C5/6F poseen permeabilidades superiores, especialmente los coeficiente de permeabilidad al CO₂, que son 1,56 y 1,94 veces superiores, respectivamente.

Sin embargo, y a pesar del hipotético volumen lateral de los benzoéteres corona, las poliamidas estudiadas presentan una permeabilidad inferior a las de otras poliamidas desarrolladas en investigación.²⁸⁰ amidas desarrolladas en investigación.^{280,283} Este hecho es sorprendente debido a dos factores: al volumen lateral comentado anteriormente, y al número de secuencias oxietilénicas presentes en los éteres corona. En lo referente a este último punto, estudios previos de permeación de gases en polimetacrilatos con éteres corona alifáticos, como el PC4MA mostraron una permeabilidad inesperadamente baja de estos polímeros en comparación con polimetacrilatos con secuencias acíclicas de etilenglicol, como el PTEMA. Este resultado se atribuyó a la alta compactación de las cadenas macromoleculares debida a la interacción de los éteres corona intracatenarios que da lugar a una fracción de volumen libre (FVL) baja y a una elevada densidad del material. Así, la FVL del PTEMA es un 41 % superior a la del PC4MA, a pesar de poseer este último un ciclo formado por cuatro secuencias de óxido de etileno.

Si consideramos los coeficientes de difusión y solubilidad, el orden que se obtiene para los polímeros ensayados es el siguiente:

$$D(\text{He}) > D(\text{O}_2) > D(\text{CO}_2) > D(\text{N}_2)$$

$$S(\text{CO}_2) > S(\text{O}_2) > S(\text{N}_2) \approx S(\text{He})$$

Como el movimiento del gas en el seno de la matriz polimérica se produce a través de los elementos de volumen libre de polímero, el volumen crítico del gas, como medida de su tamaño, y la temperatura crítica, como medida de su condensabilidad, son parámetros muy importantes a la hora de racionalizar los resultados obtenidos en términos de D y S . Así, de acuerdo con los parámetros de volumen y temperatura críticos de los gases (Tabla 5.9), los coeficientes de difusión de los polímeros ensayados disminuyen con el incremento del volumen crítico, y los de solubilidad aumentan con la temperatura crítica. En general, hay que tener en cuenta que los resultados experimentales muestran que los coeficientes de difusión son los que gobiernan las capacidades de separación de los polímeros para las parejas concretas de gases. Así, a medida que existe un mayor empaquetamiento molecular se produce una

²⁸³ de Abajo, J.; de la Campa, J.G.; Lozano, A.E.; Espeso, J.; García, C. *J Macromol Symp* 2003, **199**, 293.

disminución de la permeabilidad debida a un menor coeficiente de difusión y, sin embargo, las prestaciones, en términos de separación de gases, aumentan.

Tabla 5.9. Propiedades de los gases.

	CH₄	CO₂	N₂	O₂	He
Volumen crítico (cm³/mol)	99	94	90	73	60
Temperatura crítica (K)	191,05	304,15	126,15	154,75	5,2

Para analizar la influencia de la estructura química en las propiedades de transporte de gases se pueden comparar los polímeros estudiados con la poliisofalamida 2-6F. La presencia de secuencias oxietilénicas en los polímeros C4/6F y C5/6F conduce a un incremento de la solubilidad del CO₂ en estos polímeros del 67 y del 81 %, respectivamente, que se corresponde además con el porcentaje de aumento del coeficiente de permeabilidad. Este hecho se debe a la gran afinidad del CO₂ hacia los éteres alifáticos.

La caracterización de una membrana para separación de gases requiere, además de los parámetros descritos, la determinación de las selectividades ideales para distintas parejas de gases. En la Tabla 5.10 se recogen las selectividades para las parejas de gases He/N₂, O₂/N₂, CO₂/N₂, CO₂/CH₄.

Tabla 5.10. Selectividad frente a las parejas de gases He/N₂, O₂/N₂, CO₂/N₂, CO₂/CH₄.

Polímero	α			
	He/N₂	O₂/N₂	CO₂/N₂	CO₂/CH₄
C4/6F	162,0	7,6	30,4	76,5
C5/6F	151,7	6,0	31,7	76,0
Trogramid®	200	4,5	16,5	16,5
2-6F	212,5	6,5	24,5	24,5
PTEMA ^{a)}	7,2	1,95	37,2	6,5

Aunque los datos permeabilidad de los polímeros estudiados se encuentran por debajo las poliamidas aromáticas que mejor resultado dan en este campo publicadas por diferentes

autores,²⁸⁴ los datos de selectividad se pueden considerar muy buenos. En comparación con los polímeros de referencia, la selectividad de todas las parejas de gases son superiores, siendo especialmente remarcable el de la pareja CO₂/CH₄.

Tradicionalmente se ha utilizado la representación del logaritmo de permeabilidad un gas X cualquiera [P(X)] frente al logaritmo de su selectividad tomando otro gas Y como referencia ($\alpha_{X/Y}$) para visualizar la bondad de los materiales en separación de gases. En 1980 Robeson introdujo un límite empírico tras la representación gráfica del logaritmo de P(X) frente al logaritmo de $\alpha_{X/Y}$ de un determinado número de polímeros descritos en la literatura. Se suponía que las prestaciones de una material empleado como membrana para separación de gases, en términos de $\alpha_{X/Y}$, no podía sobrepasar dicho límite. Debido al desarrollo de nuevos polímeros este límite empírico se modificó en el año 1991. En la Figura 5.39 se muestra como ejemplo la representación del logaritmo de P(O₂) frente al logaritmo de α_{O_2/N_2} para polímeros aromáticas, junto con el límite de Robenson.

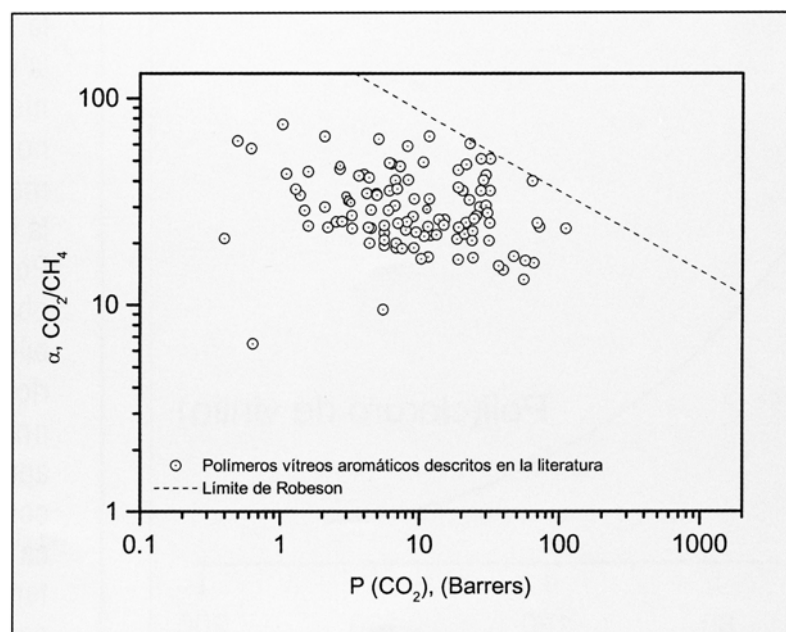


Figura 5.39. Diagrama permeabilidad-selectividad de la pareja de gases CO₂/CH₄ para una serie de polímeros de altas prestaciones (polímeros aromáticos con T_g elevadas). La línea representa el límite superior de Robenson.

²⁸⁴ Ayala, D.; Lozano, A.E.; García-Pérez, C.; de la Campa, J.G.; de Abajo, J.; Peinemann, K.V.; Freeman, B.D.; Prabhakar, R. *J Membr Sci* 2003, **215**, 61.

En este sentido, para las parejas de gases He/N₂, O₂/N₂ y CO₂/CH₄ los polímeros estudiados se encuentran próximos al límite superior de Robenson de 1991, y bastante por encima del de 1980.²⁸⁵

Los resultados de los polímeros ensayados son interesantes, sobre todo desde el punto de vista de la selectividad hacia determinadas parejas de gases, aunque las permeabilidades no son elevadas. La presencia de éteres corona no produce el incremento de permeabilidad previsto inicialmente, aunque se observa la interacción esperada de las secuencias de etilenglicol con gases específicos, como el CO₂ y, en menor medida, con el O₂, por lo que se consideran de interés los estudios sobre los polímeros sintetizados con secuencias acíclicas de óxido de etileno dipodando, que se realizarán en un futuro próximo.

²⁸⁵ Isamil, A.F.; David, L.I.B. J Membr Sci 2001, **193**, 1.

6. CONCLUSIONES

Conclusiones.

1. Mediante métodos convencionales de síntesis orgánica se han obtenido seis nuevos monómeros derivados del ácido isoftálico con elevado rendimiento y pureza. Estos monómeros diácido poseen en su constitución éteres corona benzofusionados o benzopodandos oxietilénicos.
2. La polimerización de los seis nuevos monómeros con cinco diaminas comerciales ha dado lugar a la preparación de treinta nuevas poliamidas, que presentan como característica química diferencial la presencia de subgrupos éteres corona y podandos en la cadena lateral. A partir de los monómeros de partida se han sintetizado también seis compuestos modelo de peso molecular conocido con estructura química similar a la unidad estructural de las poliamidas previamente obtenidas.
3. La presencia de éteres corona o benzopodandos oxietilénicos en la cadena lateral de los monómeros induce gelificación en la polimerización en disolución a elevada temperatura, dando lugar a polímeros insolubles. El problema se ha resuelto parcialmente disminuyendo la concentración inicial de monómeros. Por otra parte, del análisis de la información obtenida se puede atribuir la aparición de geles a la formación de oligoamidas cíclicas, responsables del entrecruzamiento posterior a través de la formación de policatenanos.
4. La solubilidad en disolventes apróticos polares de todas las poliamidas preparadas ha resultado superior a la de las aramidas convencionales. Este hecho se asocia a la presencia de grupos laterales voluminosos en la cadena lateral de los polímeros, que

dificulta el establecimiento de puentes de hidrógeno intercatenarios. En cuanto a los compuestos modelo, todos son solubles en disolventes orgánicos convencionales, tanto polares como apolares.

5. La hidrofilia adicional de las secuencias oxietilénicas, que conduciría teóricamente a incrementos notables en la absorción de agua, se ha visto parcialmente compensada por la interacción por puentes de hidrógeno de los grupos éter de estas secuencias con los grupos polares amida, disminuyendo la efectividad de las interacciones amida/agua. Por comparación con poliamidas ya descritas en la literatura se ha atribuido a los grupos corona una absorción promedio de dos moléculas de agua por grupo, mientras que a los podandos de 0,3 moléculas por grupo. Mediante estudios semiempíricos mecanocuánticos se han podido explicar algunos aspectos mecanísticos de la absorción de agua por los diferentes polímeros.
6. Las propiedades mecánicas de las poliamidas descritas en este trabajo se pueden considerar buenas. La incorporación de grupos voluminosos laterales no ha provocado una disminución importante de éstas propiedades con relación a poliamidas convencionales. Así, se han registrado resistencias a tracción entre 48 y 103 MPa y módulos de Young entre 1,7 y 3,3 GPa, por lo que se considera que los filmes preparados por *casting* a escala de laboratorio son aceptables.
7. Las T_g s de los polímeros sintetizados varían entre 185 y 349 °C. Las transiciones dependen del residuo diamina y del grupo lateral benzoéter corona o benzopodando. Para el mismo residuo diamina, el incremento del número de secuencias oxietilénicas en los éteres corona o podandos disminuye la T_g debido al mayor volumen lateral y al aumento de la libertad conformacional que conlleva mayores posibilidades de interacción intracatenaria oxígenos alifáticos-grupos amidas, reduciendo el porcentaje de grupo amida disponibles para el establecimiento de puentes de hidrógeno intercadena. La mayor libertad conformacional de los podandos, en comparación con los éteres corona, hace que las T_g s de polímeros con secuencias laterales alicíclicas de oxietileno sean entre 50 y 100 °C mayores que las de sus homólogos acíclicos.
8. Las temperaturas iniciales de descomposición térmica se obtuvieron por TGA y se encuentran en torno a los 400 °C. En el termograma se observaron dos escalones, indicativos de dos procesos de degradación diferenciados. El primero de ellos se corresponde con una pérdida de peso equivalente a la de los grupos éteres corona o podandos. El segundo, en torno a los 450-500 °C, se origina por la ruptura y pérdida de los grupos benzamida seguida de la de los enlaces $C_{ar}-C_{carbonílico}-N_{amídico}-C_{ar}$ de la

cadena principal. La T_d obtenida en atmósfera de oxígeno es aproximadamente 50 °C menor que en atmósfera inerte y similar para todos los polímeros ensayados.

9. No se han observado en ningún caso picos endotérmicos en los termogramas de DSC que indiquen la presencia de regiones cristalinas, por lo se han considerado los polímeros como materiales amorfos con elevadas T_g s. La estructura amorfa se ha confirmado con los resultados obtenidos de WAXS, técnica con la que también se han determinado las distancias intercadena y su relación con el tamaño y tipo de subestructura lateral benzoéter corona o benzopodando.
10. Se han caracterizado los compuestos de descomposición de las poliamidas por Pirólisis/CG-Masas. La identificación de alguno de los productos volátiles de la degradación (cadenas de etilenglicol, etanol, benceno, anilina, fenol, dioxano, diaminobenceno, DDE, etc.) ha permitido postular un mecanismo de ruptura predominante. La presencia de agua y dióxido de carbono en todas las pirólisis hace pensar en la degradación hidrolítica de los enlaces amida, y apoya el mecanismo de descomposición propuesto para los compuestos modelo, y por extensión para los polímeros sintetizados.
11. El estudio de la superficie de las membranas por SEM indica que las películas poliméricas son densas, sin poros, y poseen superficies lisas carentes de rugosidades. Cabe destacar, sin embargo, que en los polímeros con éteres corona se producen pequeñas separaciones de fase en lugares puntuales. Estas heterogeneidades se podrían atribuir a la presencia de dominios hinchados, pero no disueltos, en el proceso de disolución del polímero previo a la evaporación del disolvente que da lugar a la membrana densa o filme.
12. Las poliamidas sintetizadas son materiales adecuados para aplicaciones en el campo de reconocimiento de cationes a través de extracciones selectivas de iones en experimentos de extracción sólido-líquido y líquido-líquido, y en aplicaciones de transporte de cationes a través de membranas. Aunque los resultados generales de selectividad obtenidos han sido moderados, destaca la capacidad de extracción y selectividad de los polímeros que incluyen en su estructura lateral el subgrupo benzo-18-corona-6. Por otro lado, se considera notable la tendencia de muchas de las poliamidas ensayadas a la extracción selectiva de Pb (II) y Hg (II), con las implicaciones medioambientales que un estudio más profundo podría aportar.

13. Aunque los datos de permeabilidad de los gases en membranas densas de los polímeros estudiados se encuentran un poco por debajo de las poliamidas aromáticas de síntesis, los resultados de selectividad se pueden considerar muy buenos. En comparación con los polímeros de referencia, la selectividad de todas las parejas de gases son superiores, siendo especialmente reseñable la selectividad obtenida para la pareja CO_2/CH_4 .