

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

Polimeros cetónicos de condensación

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Rafael Mario Obeso Cáceres

DIRECTOR:

Javier de Abajo González

Madrid, 2015

T1 544
OBE



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5322351014

POLIMEROS CETONICOS DE CONDENSACION

MEMORIA

que presenta

RAFAEL MARIO OBESO CACERES

para optar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE - MADRID
Facultad de Ciencias Químicas
BIBLIOTECA
331.6.H.....

INSTITUTO DE PLASTICOS Y CAUCHO

(C.S.I.C.)

Madrid, Octubre de 1.977

Esta Tesis ha sido realizada en la Sección de Química Macromolecular del Instituto de Plásticos y Caucho (C.S.I.C.), bajo la dirección del Dr. D. F.J. de Abajo González, a quien deseo expresar mi agradecimiento por su constante ayuda y colaboración.

Deseo igualmente expresar mi agradecimiento al Dr. D. José Fontán Yanes, Director del Instituto, por su continuo apoyo y estímulo así como por la revisión de esta Memoria. A los Dres. J.L. Acosta y R. Sastre por sus valiosas orientaciones sobre el tercer capítulo y a todos aquellos que, de alguna forma, han colaborado en la realización de este trabajo.

Madrid, Octubre de 1.977

I N T R O D U C C I O N

Aunque los primeros estudios sobre policondensación fueron publicados entre 1894 y 1907 (1-3), la investigación sistemática y racional de los primeros polímeros de condensación no se realizó hasta que, en 1928, W.H. Carothers y su equipo de investigación aplicaron el concepto de Staudinger de que los polímeros son macromoléculas lineales con enlaces covalentes normales(4). Las investigaciones exhaustivas de Carothers (5-8) dieron lugar a gran cantidad de patentes (9-10) y en pocos años se obtuvieron éxitos insospechados al alcanzar algunas especies macromoleculares de condensación el grado de polímeros industriales en 1938-1941.

Nos estamos refiriendo en particular a poliamidas y poliésteres, las dos familias de polímeros de condensación más importantes no sólo desde el punto de vista de aplicación sino por el grado de conocimiento de estos materiales que se ha alcanzado después de cuarenta años de investigación ininterrumpida.

Posteriormente otros polímeros de condensación han alcanzado una gran importancia y gran número de aplicaciones, en especial los poliuretanos, policarbonatos y poliepóxidos, desarrollados todos ellos en la década de los cincuenta (11).

Al contrario de lo sucedido con los polímeros de adición, no ha cesado la aparición de nuevas familias de policondensados con propiedades cada vez más interesantes para el científico y para la industria de materiales plásticos y elastoméricos. Precisamente la policondensación ha experimentado un extraordinario auge en los últimos diez años como lo demuestra el hecho de que prácticamente todos los nuevos polímeros desarrollados en ese período han sido obtenidos a través de reacciones de polimerización por pasos (policondensación)(12). A este desarrollo han contribuido de manera importante los nuevos métodos de policondensación a baja temperatura puestos a punto en los últimos años (13).

El gran incremento que ha experimentado en los últimos años la utilización de los materiales plásticos y el creciente interés por todo lo que se refiere al medio ambiente en general, han planteado el problema de la eliminación de los residuos de estos materiales existentes en las basuras o abandonados en la Naturaleza.

Aunque los plásticos representan menos del 10% del total de las basuras de una ciudad, plantean algunos problemas especiales respecto a su eliminación, los cuales se están tratando de resolver mediante incineración y aprovechamiento de

la energía calorífica desprendida (dado el elevado calor de combustión de los plásticos), reciclado y posibilidad de recuperación de materias primas mediante despolimerización. Sobre estos temas se están llevando a cabo actualmente intensos estudios en todo el mundo (14-17).

En cuanto a los residuos de materiales plásticos abandonados en la Naturaleza (envases en un 90%) se ha planteado el problema de que su degradación por los agentes naturales es muy lenta y constituyen un tipo de residuo permanente debido a que difícilmente se descomponen en productos asimilables por el sistema ecológico. Sin embargo los plásticos son materiales orgánicos y, en principio, es posible conseguir su degradación por mecanismos biológicos naturales si previamente se hace disminuir su alto peso molecular por cualquier mecanismo. En este sentido se están llevando a cabo en la actualidad numerosos trabajos de investigación (16-20), y parece ser que una de las formas más afortunadas de abordar el problema consiste en la preparación de materiales fotodegradables, sensibles a las radiaciones ultravioleta del espectro solar, que puedan sufrir una posterior degradación biológica natural (16-18).

Como es lógico, la mayor parte de los estudios sobre este tema se ha dirigido hacia los materiales plásticos de mayor consumo y aplicación como envases (poliolefinas, poliestireno etc.), algunos de los cuales ya se están explotando comercialmente como fotodegradables o biodegradables (17). En el I. P.C. hay un grupo de investigación dedicado a la preparación

y estudio de la degradación de este tipo de materiales.

Las poliamidas, los poliésteres y los poliuretanos se pueden considerar entre las familias más representativas dentro del campo de los polímeros de condensación debido a la gran cantidad de estructuras poliméricas conocidas conteniendo grupos amida, éster o uretano y a la gran importancia que han alcanzado como polímeros industriales. Sin embargo, salvo contadas excepciones recogidas en publicaciones muy recientes (21-28), no se han realizado estudios sobre la posibilidad de síntesis de nuevas poliamidas, poliésteres y poliuretanos con estructuras químicas y propiedades comparables a las de los polímeros convencionales pero con una mayor inestabilidad a las radiaciones solares. Precisamente éste fue el objetivo que condicionó la realización de este trabajo, dentro de una línea de investigación que se viene desarrollando en los últimos años en el I.P.C. sobre preparación y caracterización de nuevos polímeros de condensación, en conexión con un programa de investigación sobre Los Plásticos y la Ecología.

El trabajo que se describe en esta Memoria se ha llevado a cabo sobre poliamidas y poliuretanos, dos tipos de polímeros que aunque en realidad no han alcanzado un nivel de consumo significativo en aplicaciones que puedan originar contaminación del ambiente, pueden serlo en el futuro si se tiene en cuenta que cada vez es mayor su utilización para envasado de alimentos y productos farmacéuticos debido a sus excepcionales propiedades, como por ejemplo la gran impermeabilidad al oxígeno de filmes de poliamidas y la particularidad de poder

ser esterilizados a elevada temperatura gracias a sus altos puntos de reblandecimiento.

Uno de los procedimientos más empleados con vistas a aumentar la fotodegradabilidad de polímeros, de adición o de condensación, es la introducción de agrupaciones químicas fotosensibles que por acción directa de la luz induzcan a una escisión rápida de las cadenas poliméricas (16). Existen algunos estudios recientes en los que se han aplicado los conocimientos adquiridos sobre la fotoquímica de las cetonas al caso de polímeros en los que, por algún procedimiento de síntesis, se habían introducido grupos cetónicos (16-18). El éxito de estos trabajos a que nos referimos, en los que se ha comprobado de manera indiscutible que la presencia de dichos grupos cetónicos favorece la fotodegradación de los polímeros, condicionó la elección del grupo carbonilo cetónico ($>C=O$) como función responsable de las condiciones de foto-sensibilidad que buscamos para estas nuevas poliamidas y poliuretanos.

El procedimiento que se ha empleado para la introducción de los grupos carbonilo en la unidad estructural polimérica ha consistido en la utilización de monómeros portadores de dichos grupos. En el caso de poliamidas se han utilizado ceto-diácidos alifáticos simétricos, y para los poliuretanos un dialcohol cetónico alifático.

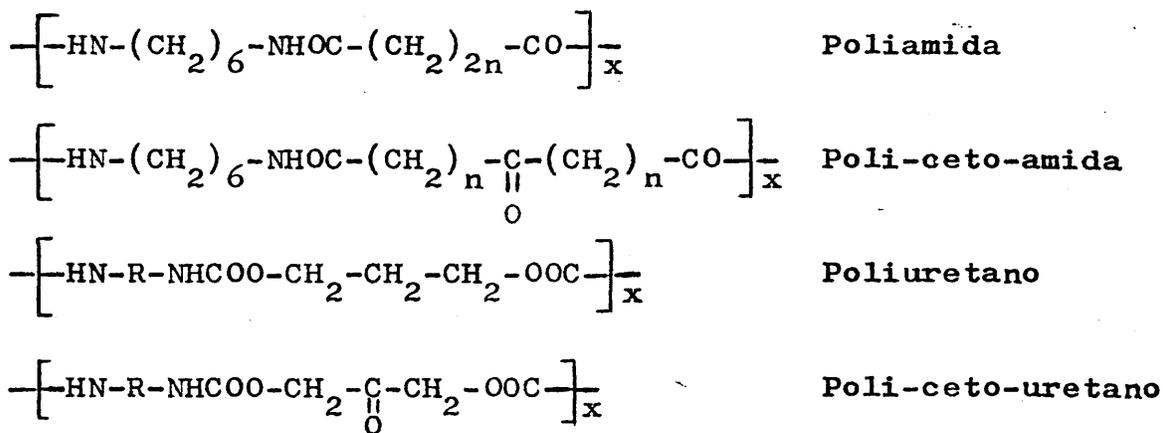
Sin embargo, el trabajo se ha planteado buscando no sólo la fotodegradabilidad de las macromoléculas sintetizadas,

sino la posibilidad de realizar un estudio, lo más completo posible, de la influencia de las distintas composiciones químicas sobre el comportamiento último y las propiedades más importantes de estos nuevos policondensados. Evidentemente, la presencia de los grupos $>C=O$ en la cadena de poliamidas y poliuretanos lineales va a jugar un papel muy importante en la fotodegradabilidad, pero también en el resto de las propiedades de dichos polímeros. De alguna manera hemos tratado de evaluar el grado de modificación que sufre una poliamida o un poliuretano lineal comparando propiedades de parejas homólogas con y sin grupos cetónicos.

Desde este punto de vista, el planteamiento del trabajo enlaza con una de las líneas de mayor interés dentro del panorama actual de la investigación en Química Macromolecular, como es el estudio de modificaciones químicas de la estructura de polímeros ya conocidos. Es un hecho constatado que, dado el rápido desarrollo de la ciencia de polímeros en los últimos cuarenta años, prácticamente ya se han desarrollado todas las posibles familias de polímeros sintéticos de gran consumo, y los mayores esfuerzos en la actualidad se orientan a la preparación de nuevos polímeros que no son sino modificaciones de polímeros ya existentes.

En el caso de poliamidas y poliuretanos los trabajos publicados sobre modificaciones químicas son relativamente escasos, por lo que la preparación de polímeros de este tipo, con grupos cetónicos incorporados a la cadena principal, puede ser una aportación de gran interés.

Por otra parte, en este trabajo se han tratado de sintetizar polímeros estructuralmente semejantes a los policondensados más importantes y tradicionalmente más estudiados, como son las poliamidas lineales (Nylons) y los poliuretanos lineales a base de di-isocianatos de gran consumo, con el fin de plantear la investigación en un terreno de verdadero interés, eludiendo en lo posible que el conjunto del trabajo tuviera un carácter marcadamente especulativo. Así, los polímeros sintetizados y estudiados en este trabajo, con estructuras químicas sencillas y semejantes a las de los polímeros de condensación con mayores aplicaciones, responden a las siguientes unidades estructurales:



El estudio comparativo de cada pareja de polímeros se ha realizado a través de la determinación de las propiedades más características de los mismos y en las que más claramente influye la estructura, como son las transiciones térmicas, estabilidad frente al calor, solubilidad, grado de cristalinidad, absorción de humedad etc., y en especial la fotodegradabilidad.

Para la redacción de esta Memoria, el trabajo se ha dividido en tres partes. En la primera se estudian los procedimientos empleados en la síntesis de poliamidas y poliamidas cetónicas, su caracterización por las técnicas usuales en Química Macromolecular y el estudio completo y comparado de sus propiedades generales. En la segunda parte se hace un estudio semejante con poliuretanos y poliuretanos cetónicos. La tercera y última parte está dedicada al estudio de la velocidad de fotodegradación de todos los polímeros sintetizados, tomando como base experimentos previos sobre modelos moleculares de estructura semejante a las unidades estructurales de dichos polímeros.

CAPITULO I

POLI-CETO-AMIDAS ALIFATICAS LINEALES

INTRODUCCION

Las poliamidas son polímeros de condensación que contienen grupos amida repetidos como parte integrante de la cadena polimérica principal. Desde su desarrollo en 1938-1941, a partir de las extensas investigaciones de W.H. Carothers sobre policondensación (5-9), han alcanzado gran importancia comercial debido a sus excepcionales propiedades y constituyen una de las familias de policondensados más estudiadas tanto desde el punto de vista científico como tecnológico.

De la gran variedad de poliamidas que se pueden sintetizar, sólo algunas poliamidas lineales se explotan comercialmente debido a su bajo costo, facilidad de obtención de productos de partida y buenas propiedades físicas y químicas. Fundamentalmente se trata de poliamidas alifáticas lineales, aunque en los últimos años han aparecido otros tipos de poliamidas (ciclo-alifáticas, alifático-aromáticas y totalmente aromáticas) para aplicaciones específicas (29).

Al contrario de lo que viene ocurriendo con otros polímeros de condensación, no existen muchos trabajos relevantes sobre poliamidas modificadas, precisamente porque lo que siempre se ha buscado en las poliamidas convencionales ha sido la regularidad estructural y la alta cohesión molecular con vistas a su aplicación como fibras, aunque están adquiriendo

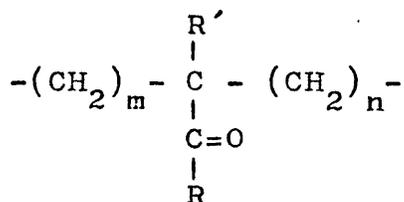
gran importancia como compuestos de moldeo para inyección y extrusión, utilizándose como objetos moldeados o como filmes para envasado.

Entre las principales modificaciones estructurales que se han realizado en el campo de las poliamidas lineales destacan la sustitución de grupos metileno de la cadena polimérica por heteroátomos o grupos funcionales como oxígeno, azufre o grupos sulfona ($-O-$, $-S-$, $-SO_2-$) (30-43), la sustitución de secuencias metilénicas por ciclos alifáticos (44-45), aromáticos (34,44,46-48) o heterociclos (49,50) y la preparación de poliamidas N-sustituidas y poliamidas con grandes cadenas laterales (51-57), para conseguir diferentes modificaciones en las propiedades de las mismas, como disminución de puntos de fusión, aumento de solubilidad, incremento de resistencia térmica, flexibilidad etc.

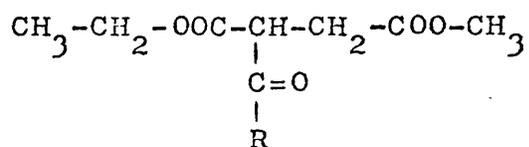
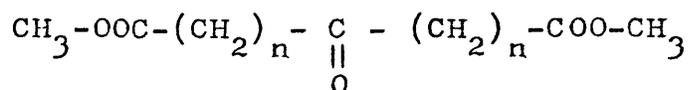
Estas modificaciones se consiguen generalmente utilizando monómeros que ya posean dichos grupos funcionales, y se han realizado estudios exhaustivos sobre la relación entre dichas modificaciones estructurales y las variaciones que producen en las propiedades de las poliamidas. Dichos estudios se han hecho extensivos a otros polímeros de condensación como poliésteres, poliuretanos etc. (32,34,58,59).

Mientras que existen numerosas referencias sobre polímeros que contienen grupos cetónicos, como son las policetonas (60-68), poli-vinil-cetonas (17,20,27,69-78), copolímeros de monóxido de carbono con diversos monómeros (20,22,79-81) y poli-

cetonas aromáticas obtenidas por policondensación (82-89), los únicos antecedentes bibliográficos sobre polímeros lineales alifáticos de condensación son muy modernos, y se refieren a poliamidas con grupos cetónicos en cadenas laterales, derivadas de ácidos o diaminas del tipo



o bien copolímeros de dichos monómeros con monómeros convencionales (27). También se han descrito co-poli-ceto-esteres con grupos carbonilo en la cadena principal o en cadenas laterales (21,23,28) obtenidos por copolimerización de dioles con diesteres y ceto-diesteres de estructuras



así como otros polímeros con grupos cetónicos (90). Aunque la degradación de estos polímeros por la luz está bastante estudiada, no se han estudiado desde el punto de vista estructura-propiedades en otros aspectos que no sean la fotodegradabilidad.

No existen, por tanto, antecedentes sobre poliamidas alifáticas lineales con grupos carbonilo en la cadena principal, que constituyen el objetivo del primer capítulo de esta Memoria.

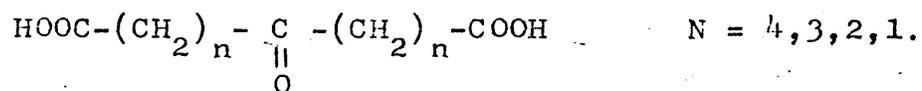
Los ácidos dicarboxílicos tienen las mayores posibilidades como monómeros para la síntesis de poliamidas lineales, pues además del procedimiento de policondensación en fundido a partir de diaminas y ácidos dicarboxílicos, por deshidratación de la sal de nylon intermedia, pueden prepararse poliamidas mediante condensación de ácidos dicarboxílicos con di-isocianatos (29).

Como las poliamidas lineales alifáticas más utilizadas son las que se obtienen a partir de hexametilén-diamina y ácidos dicarboxílicos alifáticos de número par de átomos de carbono, y teniendo en cuenta los más asequibles, se seleccionaron los ácidos sebácico, subérico, adípico y succínico, de fórmula general:



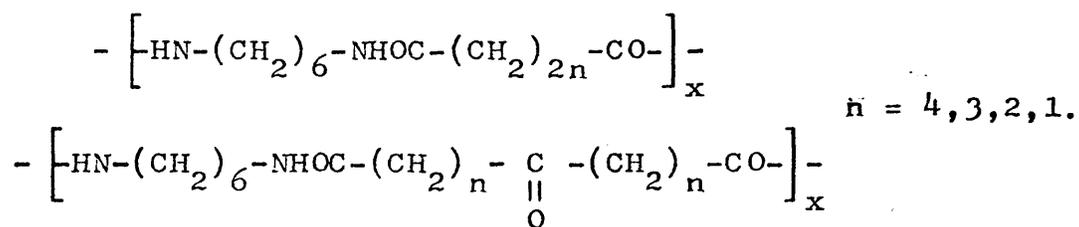
y hexametilén-diamina o hexametilén-di-isocianato como monómeros portadores de nitrógeno.

Para obtener polímeros de estructura semejante a los anteriores pero con grupos cetónicos en la cadena principal se seleccionaron los ceto-diácidos alifáticos simétricos del mismo número de grupos metileno:



Estos cetodiácidos, 6-oxo-undecan-1,11-dioico, 5-oxononan-1,9-dioico (δ -ceto-azelaico), 4-oxo-heptan-1,7-dioico (γ -ceto-pimélico) y 3-oxo-pentan-1,5-dioico (β -ceto-glutárico), no son productos comerciales pero sus síntesis se encuentran descritas en la bibliografía (91-96).

A partir de los monómeros indicados se prepararán dos series de polímeros que se diferencian en la presencia del grupo C=O en su unidad estructural:



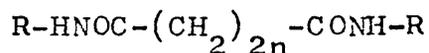
La caracterización y el estudio de las propiedades de las dos series permitirá conocer la influencia del grupo carbonilo sobre las propiedades de este tipo de polímeros.

En la investigación de nuevos polímeros de condensación es muy frecuente hacer un sondeo de las condiciones más apropiadas de síntesis mediante un estudio previo utilizando compuestos monofuncionales que se condensan merced a la misma reacción que se pretende utilizar en la policondensación.

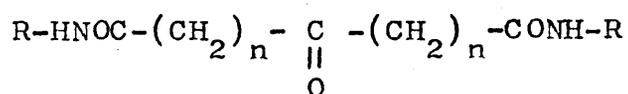
Gracias a la preparación de modelos moleculares por este procedimiento, es posible conocer de forma más o menos

precisa, algunos datos muy importantes relacionados con la estabilidad de los monómeros, su reactividad, rendimiento de la reacción de condensación, influencia de catalizadores, posibilidad de reacciones secundarias etc., así como predecir algunas de las características de los polímeros que se pretende obtener. Además, el contar con especies químicas sencillas de estructura semejante a la que se va a repetir a lo largo de la especie polimérica, permite obtener una serie de datos analíticos de indudable valor a la hora de identificar dichos polímeros.

Con este fin, pareció conveniente preparar dos series de modelos moleculares tipo diamida N,N'-disustituida, por condensación en estado fundido de mono-aminas alifáticas primarias con los ácidos seleccionados, de estructuras:



$$n = 4, 3, 2, 1.$$



y trasladar los resultados referentes a su síntesis y caracterización a las reacciones de policondensación.

Según estas ideas, el desarrollo de la parte experimental de este primer capítulo se ha efectuado según las siguientes pasos:

- Síntesis y caracterización de una serie de cetodí-
cidos alifáticos simétricos.

- Síntesis y caracterización de modelos moleculares
diamida N,N'-disustituida y sus homólogos con grupos cetona,
mediante condensación en estado fundido.

- Síntesis de poliamidas y poli-ceto-amidas alifáti-
cas lineales de diferentes estructuras.

- Caracterización y determinación de las propiedades
más importantes de todos los polímeros obtenidos.

PARTE EXPERIMENTAL

1.- MATERIALES DE PARTIDA Y COMPUESTOS INTERMEDIOS.

ACIDOS CARBOXILICOS.

Acido malónico.- Producto comercial (F.E.R.O.S.A.) de intervalo de fusión 134-136 °C.d. Antes de su utilización se secó en estufa a 100 °C. durante 2 horas.

Acido succínico.- Se utilizó el producto comercial puro (Carlo Erba) de intervalo de fusión 187-189 °C.

Acido adípico.- Producto comercial puro (F.E.R.O.S.A.) de p.f. 151 °C.

Acido subérico.- Producto comercial puro (Fluka) de intervalo de fusión 140-144 °C.

Acido sebácico.- Producto comercial purísimo cristalizado de p.f. 133 °C., suministrado por Schuchardt.

Acido cítrico.- Producto comercial puro (Carlo Erba) de p.f. 153 °C.

Acido β -cloro-propiónico.- Producto comercial puro (Fluka) de intervalo de fusión 38-40 °C.

AMINAS.

n-Butilamina.- Se utilizó el producto comercial puro (Carlo Erba) de intervalo de ebullición 76-78 °C.

n-Hexilamina.- Producto comercial puro (Fluka) de intervalo de ebullición 132-133 °C.

Hexametilén-diamina.- El producto comercial puro (Fluka) de intervalo de fusión 40-42 °C., se purificó por destilación a presión reducida, recogiendo un sólido cristalino blanco que destiló a 56 °C. y 1 mmHg.

OTROS REACTIVOS.

Anhidrido glutárico.- Producto comercial (Fluka) de intervalo de fusión 50-52 °C.

β -Ceto-glutarato de dimetilo.- Se empleó el producto comercial, de intervalo de ebullición 128-130 °C.d., a 12 mmHg., su ministrado por Fluka.

Cloruro de acetilo.- El producto comercial (Carlo Erba) de intervalo de ebullición 50-52 °C., se purificó por destilación.

Cloruro de tionilo.- El producto comercial (F.E.R.O.S.A.) se purificó por destilación, recogiendo la fracción de p.e. 78 °C.

Furfural.- Se utilizó "Furfurol" comercial (F.E.R.O.S.A.), que se purificó por destilación a presión atmosférica, recogiendo se la fracción de p.e. 161 °C.

1,6-Hexametilén-di-isocianato.- El producto comercial (Fluka) de intervalo de ebullición 82-85 °C. se purificó por destilación a presión reducida.

CATALIZADORES.

Trietilamina.- El producto comercial (F.E.R.O.S.A.) de intervalo de ebullición 88-90 °C. y especificación de pureza 99,5%, se purificó por ebullición con carbonato potásico y destilación a presión atmosférica (p.e. 89 °C.), recogiendo el producto destilado sobre carbonato magnésico y utilizándose previa filtración (97).

Piridina.- El producto comercial (Jaber) se purificó por calentamiento a reflujo con hidróxido potásico y destilación a presión atmosférica, recogiendo la fracción de p.e. 115 °C.

Oxido cálcico.- Se utilizó óxido de calcio natural suministrado por Panreac.

DISOLVENTES.

Acido fórmico.- Se utilizó ácido fórmico comercial del 85%, suministrado por Panreac.

Dioxano.- Producto comercial (Panreac) que se secó a ebullición sobre sodio metálico y benzofenona hasta coloración azul, y se destiló a presión atmosférica, con columna de fraccionamiento, recogiendo la fracción de p.e. 101 °C.

Ciclohexanona.- El producto comercial (F.E.R.O.S.A.) se purificó por ebullición sobre sulfato sódico anhidro y destilación a presión atmosférica (p.e. 155 °C.).

Tetrahidrofurano.- Se utilizó el producto comercial (F.E.R.O.S.A.) de intervalo de ebullición 65-66 °C., que se purificó de igual manera que el dioxano.

N,N-Dimetil-formamida.- El producto comercial puro (Carlo Erba) de p.e. 153 °C., se purificó por destilación de las impurezas (aminas) con un azeótropo benceno-agua y posterior destilación de la N,N-dimetil-formamida sobre anhídrido fosfórico a presión reducida (98).

N,N-Dimetil-acetamida.- El producto comercial (F.E.R.O.S.A.) de intervalo de ebullición 165-166 °C., se destiló varias veces a presión reducida sobre anhídrido fosfórico, recogiendo se finalmente sobre tamiz molecular de 4 Å. (99).

Eter dietílico.- Se utilizó éter sulfúrico comercial de 65%, que se purificó por ebullición sobre hidróxido sódico y destilación a presión atmosférica; se volvió a secar por ebullición sobre sodio metálico, se destiló y el destilado se recogió sobre sodio metálico hilado.

Otros disolventes, como acetato de etilo, óxido de difenilo, m-cresol, tolueno y clorobenceno, se utilizaron sin purificación previa o únicamente se rectificaron o secaron sobre deshidratantes.

COMPUESTOS INTERMEDIOS.

Los productos cuyas síntesis se describen a continuación han sido necesarios como compuestos intermedios para la preparación de los diácidos cetónicos que se describirán más adelante, y ha sido preciso proceder a su obtención a partir de productos comerciales fácilmente asequibles.

Adipato de dimetilo.-
$$\text{H}_3\text{C}-\text{OOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO}-\text{CH}_3$$

Se sintetizó con buen rendimiento (91%) por esterifi-

cación de 404,5 g. (2,77 moles) de ácido adípico con exceso de metanol (300 ml.) en disolución de benceno (500 ml.), y utilizando 1,7 ml. de ácido sulfúrico concentrado como catalizador. El producto obtenido se separó por destilación a presión reducida, recogién dose el líquido que destiló a 95-96 °C. y 3-4 mmHg.

Análisis elemental.- Calculado para $C_8H_{14}O_4$: C= 55,17% ; H= 8,04%. Obtenido: C= 55,09% ; H= 8,12%.

Anhidrido succínico.- $(CH_2-CO)_2O$

Se obtuvo por deshidratación de 498,5 g. (4,23 moles) de ácido succínico con cloruro de acetilo en exceso (1000 ml.), mediante calentamiento a reflujo de la mezcla de reacción hasta disolución completa del ácido. Al enfriar, la disolución depositó cristales blancos que, una vez aislados por filtración, lavados con éter y secos, dieron un p.f. de 120 °C. Rendimiento: 363 g. (86%).

Análisis elemental.- Calculado para $C_4H_4O_3$: C= 48,00% ; H= 4,03%. Obtenido: C= 48,01% ; H= 4,20%.

Acido 5-carbometoxi-caproico.- $H_3C-OOC-(CH_2)_4-COOH$

Se obtuvo por reacción de 690,1 g. (3,95 moles) de adipato de dimetilo con 584,0 g. (4,00 moles) de ácido adípico, a 180 °C. durante 19 horas. Al enfriar se separó ácido adípico sin reaccionar, que se eliminó por filtración previa disolución del monoéster formado en 500 ml. de éter. Separado el éter por destilación, el residuo se destiló a presión.

reducida, recogién dose 796 g. (63%) de un líquido incoloro de p.e. 110-120 °C. a 2-3 mmHg.

Análisis elemental.- Calculado para $C_7H_{12}O_4$: C= 52,48% ; H= 7,55%. Obtenido: C= 52,36% ; H= 7,67%.

Acido 4-carbometoxi-valérico.- $H_3C-OOC-(CH_2)_3-COOH$

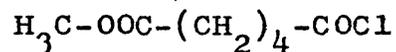
Se sintetizó por esterificación parcial de 400 g. (3,5 moles) de anhídrido glutárico con 112 g. (3,5 moles) de metanol en disolución de éter (1000 ml.) y con 3 ml de trietilamina como catalizador, por calentamiento a reflujo durante 24 horas. Eliminado el éter por destilación, el residuo se destiló a presión reducida, recogién dose 305 g. (67%) de un líquido viscoso incoloro que destiló a 145 °C. y 2-3 mmHg.

Análisis elemental.- Calculado para $C_6H_{10}O_4$: C= 49,30% ; H= 6,89% . Obtenido: C= 48,90% ; H= 6,63%.

Acido 3-carbometoxi-butírico.- $H_3C-OOC-(CH_2)_2-COOH$

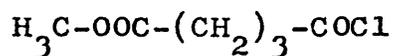
Según el procedimiento descrito en el apartado anterior, y a partir de 361 g. (3,61 moles) de anhídrido succínico, 146 ml. (3,61 moles) de metanol, 1000 ml. de éter sulfúrico y 3 ml. de trietilamina, se aislaron 428 g. (90%) de un sólido cristalino blanco de p.f. 56-57 °C., que destiló a 121 °C. y 5 mmHg.

Análisis elemental.- Calculado para $C_5H_8O_4$: C= 45,45% ; H= 6,10% . Obtenido: C= 45,24% ; H= 6,23%.

Cloruro del ácido 5-carbometoxi-caproico.-

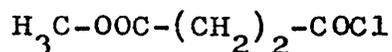
Se obtuvo por reacción de 200,3 g. (1,25 moles) de ácido 5-carbometoxi-caproico con 333,0 g. (2,80 moles) de cloruro de tionilo y 1 ml. de N,N-dimetil-formamida como catalizador. La reacción resultó espontánea a temperatura ambiente, dándose por terminada la misma cuando cesó el desprendimiento de cloruro de hidrógeno. Una vez eliminado el exceso de cloruro de tionilo por destilación a presión reducida, se aislaron 209 g. (93%) de un líquido amarillento que destiló a 67-68 °C. y 0,2-0,3 mmHg.

Análisis elemental.- Calculado para $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Cl}$: C= 47,06% ; H= 6,16% ; Cl= 19,89% . Obtenido: C= 46,98% ; H= 6,14% ; Cl= 19,81%.

Cloruro del ácido 4-carbometoxi-valérico.-

Según el procedimiento descrito en el apartado anterior, y a partir de 421 g. (2,9 moles) de ácido 4-carbometoxi-valérico, 690, g. (5,8 moles) de cloruro de tionilo y 3 ml. de N,N-dimetil-formamida, se aislaron 395 g. (84%) de un líquido que destiló a 119 °C. y 80 mmHg.

Análisis elemental.- Calculado para $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{Cl}$: C= 43,79% ; H= 5,47% ; Cl= 21,53%. Obtenido: C= 43,03% ; H= 5,07% ; Cl= 21,53%.

Cloruro del ácido 3-carbometoxi-butírico.-

Por el mismo procedimiento y a partir de 590,4 g. (4,47 moles) de ácido 3-carbometoxi-butírico, 1352 g. (11,4 moles) de cloruro de tionilo y 1 ml. de N,N-dimetil-formamida, se obtuvieron 620 g. (92%) de un líquido que destiló a 83 °C. y 80 mmHg.

Análisis elemental.- Calculado para $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl}$: C= 39,87% ; H= 4,65% ; Cl= 23,58% . Obtenido: C= 39,13% ; H= 4,71% ; Cl= 23,04%.

β-Ceto-glutarato de dietilo.- $\text{C}_2\text{H}_5-\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_5$

Se sintetizó por transesterificación de 270,5 g. (1,55 moles) de β-ceto-glutarato de dimetilo con etanol absoluto en exceso (350 ml.) y 0,3 g. de óxido de calcio como catalizador, mediante calentamiento a reflujo y con agitación durante 24 horas. El exceso de alcohol se destiló a presión reducida y el residuo se destiló, recogiendo un líquido de p.e. 106-110 °C. a 2,5 mmHg. Esta fracción se volvió a destilar, aislándose 140 g. (45%) de un líquido de p.e. 108-110 °C. a 2,0-2,5 mmHg.

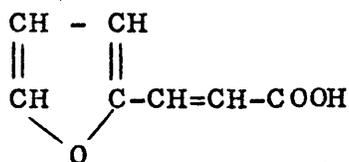
Análisis elemental.- Calculada para $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5$: C= 53,46% ; H= 6,93% . Obtenido: C= 53,51% ; H= 6,38%.

β -Cloro-propionato de etilo.- $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO-C}_2\text{H}_5$

Por esterificación de 108,5 g. (1,0 moles) de ácido β -cloro-propiónico con exceso (350 ml.) de alcohol etílico absoluto y ácido sulfúrico concentrado en proporción catalítica, mediante calentamiento a reflujo durante 18 horas, se obtuvo una disolución de la cual, eliminado el exceso de alcohol por destilación, se aislaron 117 g. (86%) de un líquido incoloro que destiló a 80-83 °C. y 110 mmHg.

Análisis elemental.- Calculado para $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$: C= 43,98% ; H= 6,57%; Cl= 25,95%. Obtenido: C= 43,76; H= 6,40%; Cl= 25,73%.

Acido 3-(2-furil)-2-propenoico.-



Se sintetizó por un procedimiento similar a los descritos por Rajagopalan (100) y Johnson (101), a partir de 192 g. (2,0 moles) de furfural, 208 g. (2,0 moles) de ácido maléico seco y 96 ml. (1,2 moles) de piridina. Recristalizado en una mezcla etanol-agua y seco, se aislaron 189 g. (68%) de un sólido cristalino amarillento de p.f. 141 °C.

Análisis elemental: Calculado para $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$: C= 60,86% ; H= 4,37% . Obtenido: C= 60,61% ; H= 4,47%.

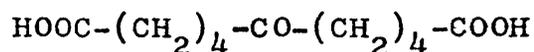
γ-Ceto-pimelato de dimetilo. - $\text{H}_3\text{C}-\text{OOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}-\text{CH}_3$

Se preparó según el método descrito por Lukes (96), similar al de Marckwald (102) para la preparación del ester dietílico. A partir de 81,2 g. (0,59 moles) de ácido 3-(2-furil)-2-propenoico y metanol en exceso, en presencia de cloruro de hidrógeno gaseoso, y posterior esterificación con 300 ml. de metanol y 0,5 ml. de ácido sulfúrico concentrado, se aisló un sólido que se purificó por destilación (p.e. 113 °C. a 4 mmHg), recogién dose 79 g. (67%) de cristales blancos de p.f. 50 °C.

Análisis elemental.- Calculado para $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5$: C= 53,45% ; H= 6,97% . Obtenido: C= 53,62% ; H= 6,89% .

2.- SINTESIS DE CETO-DIACIDOS ALIFATICOS SIMETRICOS.

2.1.- Acido 6-oxo-undecan-1,11-dioico.-



En un matraz de 3 l., con agitador magnético, embudo de llave, refrigerante de reflujo y tubo con cloruro cálcico, se introdujo una disolución de 418,6 g. (2,35 moles) de cloruro del ácido 5-carbometoxi-caproico en 1.500 ml. de tolueno seco y se enfrió a 0-2 °C. mediante un baño de hielo. Manteniendo esta disolución fría y vigorosamente agitada, se añadió lentamente sobre ella una disolución fría de 329 ml. de

trietilamina en 800 ml. de tolueno. La reacción resultó espontánea y exotérmica, apareciendo un precipitado de clorhidrato de trietilamina. Al cabo de una hora se retiró el baño de hielo y la mezcla de reacción se dejó una noche con agitación a temperatura ambiente.

El precipitado de clorhidrato de trietilamina se eliminó mediante disolución en agua destilada y separación de la fase acuosa por decantación. La disolución amarilla obtenida se concentró hasta 1/5 de su volumen inicial y se saponificó con una disolución de 243,5 g. (5,86 moles) de hidróxido sódico en 3.908 ml. de agua destilada (1,5 N) a 50-60 °C. durante 14 horas.

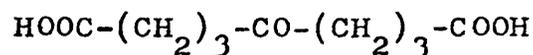
Una vez fría, la mezcla se sometió a una extracción con tres porciones de 100 ml. de éter sulfúrico cada una para eliminar los restos de tolueno. La disolución acuosa obtenida se acidificó con ácido clorhídrico concentrado hasta pH= 5, observándose desprendimiento de burbujas de anhídrido carbónico procedente de la descarboxilación. Cuando alcanzó la temperatura ambiente, la disolución depositó un precipitado que se separó por filtración, se lavó con agua fría y, una vez seco, se disolvió en metanol y se decoloró con carbón activo durante dos horas a temperatura ambiente. El carbón se eliminó por filtración, el metanol se separó por destilación a presión reducida y el sólido obtenido se secó.

Una vez recristalizado y seco, se obtuvieron 128 g. (83%) de un sólido cristalino blanco de p.f. 109 °C. Biblio-

grafía p.f. 111 °C. (92,94).

Análisis elemental.- Calculado para $C_{11}H_{18}O_5$: C= 57,37% ;
H= 7,87% . Obtenido: C= 57,60% ; H= 7,97%.

2.2.- Acido 5-oxo-nonan-1,9-dioico.-



A).- Por deshidrohalogenación del cloruro del ácido 4-carbometoxi-valérico.

Según el procedimiento descrito en el apartado anterior y a partir de 276,1 g. (1,68 moles) de cloruro del ácido 4-carbometoxi-valérico en 1.100 ml. de tolueno frío, y 225 ml. de trietilamina en 550 ml. de tolueno frío, se aislaron 31,6 g. de un sólido cristalino blanco que, cristalizado en clorobenceno, funde a 85-87 °C., y fue identificado como una mezcla de ácido glutárico y ácido 5-oxo-nonan-1,9-dioico por espectrografía IR y análisis elemental.

Calculado para $C_9H_{14}O_5$: C= 53,45% H= 6,93%

Calculado para $C_5H_8O_4$: C= 45,00% H= 6,00%

Obtenido : C= 47,77% H= 6,37%

Con el fin de separar los componentes de la mezcla obtenida, 31,2 g. de dicha mezcla se esterificaron con 150 ml. de metanol y dos gotas de ácido sulfúrico concentrado a reflu

jo durante dos horas. Una vez a temperatura ambiente, la disolución obtenida se filtró y el exceso de metanol se eliminó por destilación a presión reducida. El residuo se disolvió en heptano caliente, se decoloró con carbón activo, se filtró y se cristalizó en una cámara a baja temperatura. Se aislaron 17,4 g. de un sólido cristalino de p.f. 29 °C., que fue identificado como δ -ceto-azelato de dimetilo por espectrografía IR y análisis elemental.

Análisis elemental.- Calculado para $C_{11}H_{18}O_5$: C= 57,37% ; H= 7,87% . Obtenido : C= 57,23% ; H= 7,92% .

Separando por destilación a presión reducida el heptano procedente de la cristalización y lavado del producto anterior, se aislaron 10 g. de un líquido incoloro que se identificó como glutarato de dimetilo por espectrografía IR.

17,2 g. (0,075 moles) del δ -ceto-azelato de dimetilo obtenido se trataron con 100 ml. de agua destilada y 50 ml. de ácido clorhídrico concentrado de 22 °Bé. a 60-70 °C. durante 48 horas, obteniéndose una disolución de la que se separó el agua y el exceso de ácido clorhídrico por destilación a presión reducida, obteniéndose un sólido amarillento que se disolvió en acetona y se decoloró con carbón activo a temperatura ambiente. Una vez filtrada, la disolución obtenida se concentró a sequedad a presión reducida, obteniéndose un sólido que se cristalizó en una mezcla de acetona y tolueno. Se aislaron 11,3 g. (6,7%) de un sólido cristalino blanco de p.f.

107 °C. Bibliografía, p.f. 108-109 °C. (91,95).

Análisis elemental.- Calculado para $C_9H_{14}O_5$: C= 53,45% ;
H= 6,93% . Obtenido: C= 53,53% ; H= 6,12% .

B).- Por dialquilación del β -ceto-glutarato de dietilo.

En un matraz de tres bocas, de 500 ml. de capacidad, con agitación magnética, embudo de llave y refrigerante de reflujo con tubo de cloruro cálcico anhidro a la salida, se añadieron 40,4 g. (0,2 moles) de β -ceto-glutarato de dietilo sobre una disolución filtrada de 4,6 g. de sodio metal en 100 ml. de etanol absoluto (0,2 moles de etóxido sódico), calentada a reflujo. Sobre la disolución amarilla obtenida se añadieron goteando 27,3 g. (0,2 moles) de β -cloro-propionato de etilo, apareciendo rápidamente un precipitado blanco. La mezcla se mantuvo a reflujo y con agitación durante tres horas. A continuación se añadió otra disolución filtrada de 0,2 moles de etóxido sódico en etanol (preparada a partir de 4,6 g. de sodio metálico en 100 ml. de etanol absoluto), y seguidamente se añadieron goteando lentamente otros 27,3 g. (0,2 moles) de β -cloro-propionato de etilo. La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo con agitación durante 14 horas, obteniéndose gran cantidad de precipitado blanco.

Una vez separada por destilación la mayor parte del etanol (195 ml.), se añadieron 100 ml. de agua destilada a la mezcla de reacción; el precipitado se disolvió inmediatamente

en el agua y apareció un aceite amarillento sobre la fase acuosa. La fase orgánica se separó por decantación, se disolvió en éter sulfúrico, se lavó varias veces con agua destilada y el éter se eliminó por destilación, obteniéndose un líquido aceitoso que se hidrolizó durante 48 horas a reflujo con 300 ml. de ácido clorhídrico concentrado, 50 ml. de ácido acético glacial y 150 ml. de agua destilada. El aceite se disolvió rápidamente y se observó desprendimiento de burbujas de anhídrido carbónico procedentes de la descarboxilación. Se obtuvo una disolución coloreada que se evaporó a sequedad, aislándose un sólido coloreado de bajo punto de fusión, que se disolvió en acetona y se decoloró con carbón activo. Una vez filtrada la disolución y evaporada a sequedad resultó un sólido coloreado de aspecto céreo.

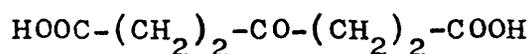
El producto obtenido se esterificó con 250 ml. de metanol y 2 gotas de ácido sulfúrico concentrado a reflujo durante 24 horas. Una vez eliminado el exceso de metanol por destilación a presión reducida, el líquido oscuro resultante se disolvió en heptano caliente, se decoloró con carbón activo, se filtró, y la disolución resultante se cristalizó en una cámara a baja temperatura. Se aislaron 19,6 g. de un sólido cristalino blanco de p.f. 27-29 °C., identificado como δ -ceto-azelato de dimetilo por espectrografía IR y análisis elemental.

Análisis elemental.- Calculado para $C_{11}H_{18}O_5$: C= 57,37% ; H= 7,87% . Obtenido: C= 57,59% ; H= 7,57%.

19,0 g. (0,082 moles) del producto anterior se hidrolizaron a 60-70 °C. como se describe en el apartado anterior. Una vez decolorado con carbón activo, recristalizado en una mezcla tolueno-acetona y seco, se aislaron 11,8 g. (29,2%) de un sólido cristalino blanco de p.f. 107 °C.

Análisis elemental.- Calculado para $C_9H_{14}O_5$: C= 53,45% ; H= 6,93% . Obtenido: C= 53,66% ; H= 6,70% .

2.3.- Acido 4-oxo-heptan-1,7-dioico.-



A).- Por deshidrohalogenación del cloruro del ácido 3-carbometoxi-butírico.

Según un procedimiento análogo al descrito en el apartado anterior, y a partir de 7,0 g. (0,046 moles) de cloruro del ácido 3-carbometoxi-butírico en 100 ml. de acetona fría y 7,0 ml. de trietilamina en 25 ml. de acetona fría, se aislaron 0,15 g. de un sólido blanco que, cristalizado en tolueno, funde en el intervalo de 125-130 °C., y se trata de una mezcla de ácido succínico y ácido 4-oxo-heptan-1,7-dioico, como demostraron la espectrografía IR y el análisis elemental, cuyos componentes son difíciles de separar.

Calculado para $C_7H_{10}O_5$: C= 48,27% H= 5,75%

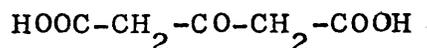
Calculado para $C_4H_6O_4$: C= 40,68% H= 5,08%
Obtenido: C= 44,69% H= 5,70%

B).- Por hidrólisis ácida del γ -ceto-pimelato de dimetilo.

En un matraz de 1 l., provisto de agitador magnético y conectado a un condensador de reflujo, se mezclaron 75,7 g. (0,37 moles) de γ -ceto-pimelato de dimetilo, 143 g. de ácido clorhídrico concentrado (23 °Bé.) y 750 ml. de agua destilada. La mezcla de reacción se mantuvo a la temperatura de reflujo y con agitación durante 48 horas. La disolución amarilla obtenida se concentró a sequedad por destilación a presión reducida, resultando un sólido amarillento que se secó en estufa a 50 °C. y se cristalizó en una mezcla de dioxibenceno y tolueno al 50%; se obtuvieron 57 g. (88%) de un sólido cristalino blanco de p.f. 140-141 °C. Bibliografía, p.f. 140 °C. (96).

Análisis elemental.- Calculado para $C_7H_{10}O_5$: C= 48,27% ; H= 5,75% . Obtenido: C= 48,05% ; H= 5,93%.

2.4.- Acido 3-oxo-pentan-1,5-dioico.-



En un vaso de precipitados de 2 l. de capacidad, al

que se conectó un agitador mecánico, se introdujeron 450 g. de ácido sulfúrico concentrado y se enfriaron a 0 °C. mediante un baño de hielo-sal. A continuación se añadieron 105 g. (0,54 moles) de ácido cítrico finamente dividido. La adición se realizó despacio y con agitación, de forma que la temperatura de la mezcla no rebasara los 0 °C. hasta después de la adición de la mitad del ácido. Esta operación requirió tres horas; al final la mezcla de reacción alcanzó una temperatura de 10 °C. y el ácido quedó totalmente disuelto.

Seguidamente se quitó el baño frigorífico y se dejó que la disolución alcanzara la temperatura ambiente, manteniéndose así 4 horas con agitación para eliminar totalmente los gases producidos en la reacción.

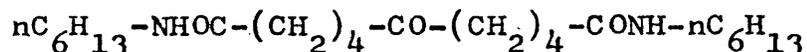
La disolución se enfrió de nuevo a 0 °C. y se añadieron 360 g. de hielo, lentamente para que la temperatura de la disolución no subiera de 10 °C. hasta después de la adición de 1/3 del hielo; después la temperatura subió hasta cerca de 30 °C. La disolución se volvió a enfriar a 0 °C., apareciendo un precipitado que se separó rápidamente por filtración, tratando de eliminar en la misma la mayor cantidad posible de ácido sulfúrico. El sólido obtenido se lavó con una mezcla fría de benceno y acetato de etilo y se secó. Se cristalizó en una mezcla de benceno y acetato de etilo, utilizando tubos de ensayo y enfriando rápidamente las disoluciones en baño de hielo. Se aislaron 55 g. (69%) de un sólido cristalino blanco de p.f. 133-134 °C.; bibliografía, p.f. 135 °C. (103).

Análisis elemental.- Calculado para $C_5H_6O_5$: C= 41,09% ;
H= 4,11% . Obtenido: C= 41,26% ; H= 4,37%.

3.- SINTESIS DE MODELOS MOLECULARES.

Los modelos moleculares tipo diamida N,N'-disustituida, tanto cetónicos como no cetónicos, se han sintetizado mediante la reacción de condensación de ácidos dicarboxílicos alifáticos o ceto-diácidos alifáticos simétricos con aminas alifáticas como n-butilamina y n-hexilamina. Solamente en algunos casos en que no ha sido posible su obtención a partir de los ceto-diácidos se han utilizado los correspondientes diésteres metílicos. A continuación se describen, a título de ejemplo, las síntesis de dos modelos moleculares de este tipo que ilustran los dos procedimientos generales empleados.

3.1.- N,N'-bis(n-hexil)-6-oxo-undecan-1,11-diamida.

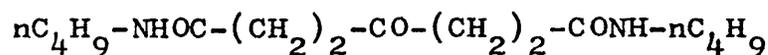


En un tubo de reacción con entrada y salida de gases, por el que circula una corriente de nitrógeno seco, y provisto de un agitador magnético, se mezclaron 4,6 g. (0,02 moles) de ácido 6-oxo-undecan-1,11-dioico y 4,5 g. (0,045 moles) de n-hexilamina. La reacción resultó espontánea y muy exotérmica, produciéndose un líquido viscoso amarillo el cual, una vez a temperatura ambiente, se calentó a 160-170 °C. hasta que cesó el desprendimiento de agua y amina. El sólido obtenido al

enfriar se extrajo con éter sulfúrico, se separó por filtración, se lavó con éter y se secó. Una vez recristalizado en una mezcla etanol-tolueno y seco, se aislaron 6,3 g. (78%) de un sólido cristalino blanco que funde a 136 °C.

Análisis elemental.- Calculado para $C_{23}H_{44}N_2O_3$: C= 69,64% ; H= 11,18% ; N= 7,06% . Obtenido: C= 69,96% ; H= 11,13% ; N= 6,99% .

3.2.- N,N'-bis(n-butil)-4-oxo-heptan-1,7-diamida.



En un tubo de reacción como el descrito en el apartado anterior, se mezclaron 2,02 g. (0,01 moles) de γ -ceto-pimelato de metilo y 1,46 g. (0,02 moles) de n-butilamina. La mezcla de reacción se mantuvo con agitación a temperatura ambiente y en corriente de nitrógeno seco durante 64 horas. El sólido obtenido se extrajo con éter, se separó por filtración, se lavó con hexano y se secó. Una vez recristalizado en agua y bien seco, se aislaron 1,0 g. (35%) de un sólido cristalino blanco de p.f. 161 °C.

Análisis elemental.- Calculado para $C_{15}H_{28}N_2O_3$: C= 63,34% ; H= 9,93% ; N= 9,85%. Obtenido: C= 63,24% ; H= 9,63% ; N= 9,75%.

4.- SINTESIS DE POLIMEROS.

4.1.- Síntesis de sales de nylon.

Las sales de amonio poliméricas (sales de nylon) derivadas de la hexametiléndiamina y los ácidos dicarboxílicos y ceto-diácidos anteriormente indicados, así como las sales mixtas de dicha diamina y los ácidos sebácico y 6-oxo-undecano-1,11-dioico, se han obtenido en disolución alcohólica según los procedimientos que como ejemplo se describen a continuación.

Sal de nylon 6,8 (HMDA-ácido subérico).

En un matraz de 1 l. conectado a un condensador de reflujo, se preparó una disolución de 30,0 g. (0,172 moles) de ácido subérico en 600 ml. de alcohol etílico y, manteniéndola vigorosamente agitada, se añadió rápidamente sobre ella una disolución de 20,3 g. (0,175 moles) de hexametilén-diamina en 60 ml. de alcohol etílico y 40 ml. de agua destilada. Apareció inmediatamente un precipitado blanco, el cual se separó por filtración, se lavó varias veces con acetona y se secó. Se aislaron 49,2 g. (98%) de un sólido blanco de p.f. 179 °C.

Análisis elemental.- Calculado para $C_{14}H_{30}N_2O_4$: C= 57,90%; H= 10,41% ; N= 9,64% . Obtenido: C= 58,16% ; H= 10,49% ; N= 9,65% .

Sal de nylon 6,5C05 (HMDA-ácido 6-oxo-undecan-1,11-dioico).

Como se ha descrito en el apartado anterior, se mezcló una disolución de 20,0 g. (0,087 moles) de ácido 6-oxo-undecan-1,11-dioico en 500 ml. de alcohol etílico con una disolución de 10,1 g. (0,087 moles) de hexametilén-diamina en 50 ml. de alcohol etílico y 25 ml. de agua destilada. La disolución resultante se calentó a reflujo durante 20 horas, obteniéndose una disolución que al enfriar, con un baño de hielo, depositó un precipitado que se separó por filtración. El sólido obtenido se disolvió en agua destilada, la disolución se filtró y se precipitó en acetona. El sólido resultante se separó por filtración, se lavó varias veces con acetona y se secó, aislándose 28,5 g. (95%) de un sólido cristalino blanco de p.f. 165 °C.

Análisis elemental.- Calculado para $C_{17}H_{34}N_2O_5$: C= 58,93%; H= 9,89% ; N= 8,08% . Obtenido: C= 59,06 ; H= 10,16% ; N= 8,38%.

Sal de nylon 6,10/6,5C05 con 10%, en moles, de unidades cetónicas.

Según el procedimiento ya descrito, sobre una disolución caliente (40-50 °C) de 18,18 g. (0,09 moles) de ácido sebácico y 2,30 g. (0,01 moles) de ácido 6-oxo-undecan-1,11-dioico en 400 ml. de etanol absoluto, se añadió una disolución de 11,60 g. (0,1 moles) de hexametilén-diamina en 35 ml. de agua y 25 ml. de etanol absoluto. A los pocos minutos apareció gran cantidad de precipitado blanco; se añadieron 100 ml. de

alcohol y se calentó a reflujo durante una hora; una vez frío, el precipitado se separó por filtración, se lavó con alcohol frío y se secó, resultando 27,3 g. (85%) de un sólido cristalino blanco de p.f. 169 °C.

Análisis elemental.- Calculado para $C_{161}H_{340}N_{20}O_{41}$: C= 60,22%; H= 10,60% ; N= 8,72% . Obtenido: C= 59,71% ; H= 10,55%; N= 8,41%.

4.2.- Policondensación en estado fundido.

La obtención de las poliamidas y las poli-ceto-amidas alifáticas lineales se ha realizado mediante deshidratación en estado fundido de las sales de amonio poliméricas anteriormente sintetizadas, según los métodos que se indican en los siguientes ejemplos. Sólomente en el caso de las poli-ceto-amidas obtenidas a partir de las sales de nylon mixtas derivadas de los ácidos sebácico y 6-oxo-undecan-1,11-dioico se procedió a una posterior policondensación en estado sólido según el procedimiento que se describe en el último de dichos ejemplos.

Poli(hexametilén-sebacamida), (poliamida 6,10).

En un tubo de reacción con entrada y salida de gases se introdujeron 6,8 g. de sal de nylon 6,10; se hizo pasar una corriente de nitrógeno seco y el tubo se calentó hasta fusión de la sal mediante un baño con aceite de silicona. A continuación se calentó a 200 °C. durante una hora y a 250 °C. durante otra hora, dándose por terminada la reacción cuando cesó el

desprendimiento de agua. Una vez frío, el polímero se disolvió en ácido fórmico y la disolución se filtró y se precipitó en una mezcla acetona-agua al 50%. El precipitado obtenido se separó por filtración, se lavó varias veces con acetona y se secó. Una vez purificado mediante extracción con metanol a reflujo durante tres días en un aparato Soxhlet y seco, se obtuvieron 6,2 g. (95%) de un sólido blanco de $T_m = 227 \text{ }^\circ\text{C}$.

Análisis elemental.- Calculado para $C_{16}H_{30}N_2O_2$: C= 68,04% ; H= 10,70% ; N= 9,92%. Obtenido: C= 66,73% ; H= 10,07% ; N= 9,60%.

Poli(hexametilén-6-oxo-undecan-diamida), (poliamida 6,5C05).

En un tubo de reacción como el descrito en el apartado anterior, se pusieron 1,0 g. de sal de amonio polimérica obtenida a partir del ácido 6-oxo-undecan-1,11-dioico y hexametiléndiamina. En corriente de nitrógeno seco, se calentó el tubo hasta fusión de la sal, luego a 170-180 $^\circ\text{C}$. durante 15 minutos y a continuación a 200-210 $^\circ\text{C}$. y haciendo vacío en el tubo (10 mmHg) durante media hora. El polímero obtenido se disolvió en m-creosol caliente y una vez fría la disolución se precipitó en acetona. El precipitado se separó por filtración, se lavó con acetona y se secó. Se purificó en un extractor Soxhlet con metanol a reflujo durante 24 horas; una vez seco, resultaron 0,8 g. (90%) de un polímero de $T_m = 179,5 \text{ }^\circ\text{C}$.

Análisis elemental.- Calculado para $C_{17}H_{30}N_2O_3$: C= 65,77% ; H= 9,68% ; N= 9,03% . Obtenido: C= 64,29% ; H= 9,30% ; N= 8,50%.

Poliamida 6,10/6,5CO5 con un 5% en moles de unidades cetónicas.

En un tubo de reacción como el descrito en los apartados anteriores, se calentaron hasta fusión 10,0 g. de la sal de nylon 6,10/6,5CO5 con un 5% en moles de unidades cetónicas, en atmósfera de nitrógeno seco. A continuación se calentó a 200 °C. durante una hora, y a 240 °C. durante una hora más. Seguidamente se hizo vacío en el tubo y se mantuvo durante dos horas a 240 °C. y 3 mmHg. Una vez frío, el sólido obtenido se disolvió en m-cresol y la disolución se filtró y se precipitó en metanol. El precipitado se separó por filtración, se lavó bien con metanol y se secó.

El polímero, finamente dividido, se introdujo en un tubo de reacción como el anterior y, en atmósfera de nitrógeno al principio, se calentó durante dos horas a 150 °C. y con un vacío de 1,5 mmHg. Una vez frío, se lavó repetidas veces con acetona y se purificó por extracción con metanol a reflujo en un aparato Soxhlet durante 24 horas. Una vez seco, se aislaron 7,7 g. (87%) de un sólido ligeramente coloreado de intervalo de fusión 218-219 °C.

Análisis elemental.- Obtenido: C= 66,85% ; H= 10,08%; N= 9,16%.

4.3.- Policondensación a partir de hexametilén-di-isocianato.

Para la obtención de poliamidas y poli-ceto-amidas alifáticas lineales también se ha empleado la reacción de policon-

densación de ácidos dicarboxílicos o ceto-diácidos alifáticos con hexametilén-di-isocianato (HMDI) catalizada por trietil-amina en disolución de dioxano. Como ejemplo, se describe a continuación la obtención de un copolímero (poliamida 6,10 modificada) en el que se han introducido grupos cetónicos procedentes de un ceto-diácido.

Poliamida 6,10/6,5C05 con un 30% en moles de unidades cetónicas.

En un matraz de 250 ml. de capacidad, con cinco bocas, provisto de agitador mecánico central, entrada para nitrógeno, embudo de llave, termómetro y condensador de reflujo con un tubo conteniendo cloruro cálcico anhidro a la salida y conectado a un frasco lavador de gases con una disolución acuosa saturada de hidróxido bórico, se preparó una disolución de 7,9 g. (0,039 moles) de ácido sebácico, 3,0 g. (0,013 moles) de ácido 6-oxo-undecan-1,11-dioico (relación 3/1) y 4 gotas de trietilamina en 100 ml. de dioxano seco. Sobre esta disolución, agitada y en corriente de nitrógeno seco, se añadieron 8,8 g. (0,052 moles) de hexametilén-di-isocianato. La mezcla de reacción se calentó lentamente hasta 55-60 °C. y a los pocos minutos comenzó a precipitar un sólido; la reacción se mantuvo en estas condiciones durante 66 horas, y una vez a temperatura ambiente, el precipitado se separó por filtración, se lavó varias veces con éter y se secó. Una vez purificado mediante extracción con metanol a reflujo en un aparato Soxhlet y seco, se obtuvieron 12,6 g. (83%) de un polímero blanco que reblandece a 206 °C.

Análisis elemental.- Obtenido: C= 62,67% ; H= 9,94% ; N= 11,10%.

5.- TECNICAS DE CARACTERIZACION Y DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES.

Análisis elemental.- Los análisis elementales de los compuestos y polímeros obtenidos fueron realizados mediante un microanaliizador Perkin Elmer 240 en la Sección de Análisis del Centro Nacional de Química Orgánica.

Espectrografía IR.- Los espectros se registraron en un espectro fotómetro Perkin Elmer 457. Las muestras se prepararon en comprimidos de bromuro potásico (1 mg. de producto en 150 mg. de KBr), o entre cristales de NaCl para los compuestos líquidos.

Espectrografía UV.- Se utilizaron los espectrofotómetros Cary 14, Perkin Elmer 402 y Beckman modelo ACTA C-III. Las muestras se prepararon en disolventes tales como etanol absoluto, ácido fórmico etc., en las concentraciones adecuadas y los espectros se registraron empleando células de cuarzo de 1 cm. de camino óptico.

Espectrografía de RMN.- Los espectros fueron obtenidos en un aparato Perkin Elmer modelo R12 a 60 MHz; las muestras se prepararon disolviendo unos 50 mg. de producto en el disolvente deuterado adecuado para cada caso (cloroformo, dimetil-sulfóxido o ácido trifluor-acético), utilizando en todos los casos tetrametil-silano como referencia interna, (TMS).

Solubilidad.- Los ensayos de solubilidad se realizaron introduciendo en pequeños tubos de ensayo de 30 á 50 mg. de producto finamente dividido con 1 ó 2 ml. de disolvente, dejándolos en reposo durante varias horas. De vez en cuando se agitan y se observa si hay disolución. Si después de varias horas no hay disolución se calientan lentamente hasta el punto de ebullición del disolvente (6,104).

Puntos de fusión.- Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Büchi para puntos de fusión y puntos de ebullición, con agitación mecánica, iluminación y control manual de la velocidad de calentamiento, y están sin corregir.

Viscosidades.- Las viscosidades de las poliamidas obtenidas se determinaron mediante un viscosímetro capilar tipo Ubbelohde, con disoluciones al 1% en ácido fórmico del 85% o m-cresol. Las medidas se realizaron en un baño de agua termostatzado a 25,0 \pm 0,1 °C.

Absorción de agua.- Las medidas se efectuaron mediante diferencia de pesada en un período de 170 horas, durante las cuales los polímeros, finamente divididos, se mantuvieron en atmósfera saturada de vapor de agua a temperatura ambiente, habiendo sido previamente secados durante 24 horas en estufa de vacío a 50 °C.

Análisis termogravimétrico (TGA).- Los análisis termogravimétricos se realizaron en una termobalanza Du Pont 951 acoplada a un analizador térmico Du Pont 990. Los ensayos se efectuaron en at

mósfera de nitrógeno con un programa térmico de 20 °C/min.

Calorimetría diferencial (DSC).- Las temperaturas de fusión de los polímeros (T_m) se determinaron en una célula para DSC Du Pont conectada a un analizador térmico Du Pont 990, en atmósfera de aire y con programa térmico de 10 °C/min. Algunas temperaturas de transición vítrea (T_g) de polímeros se determinaron en un calorímetro diferencial Du Pont 900, en atmósfera de nitrógeno y con un programa térmico de 8 °C./min. En ambos casos las muestras se prepararon en cápsulas de aluminio herméticamente cerradas.

Propiedades eléctricas.- Las medidas de conductividad y factor de pérdidas de los polímeros se efectuaron mediante un sistema de medida de capacidades General Radio 1620-A, compuesto de un puente de capacidad General Radio 1615-A, un audio-oscilador General Radio 1311-A y un amplificador sintonizado y detector de cero General Radio 1232-A. Las medidas se realizaron con las muestras en forma de comprimidos que se prepararon por presión del polímero en polvo en un matriz especial. Las medidas se realizaron a 25 °C, 60% de humedad relativa y utilizando una corriente de 1.000 ciclos/seg.

Cristalinidad.- El grado de cristalinidad de las poliamidas se calculó a partir de los difractogramas obtenidos en un aparato de difracción de rayos X Philips modelo PV 1965/50, a 40 KV y 25-30 mA., con las muestras en forma de polvo prensado. El aparato utiliza rayos X de longitudes de onda correspondientes a la serie de emisión K (α) del cobre.

RESULTADOS Y DISCUSION.

1.- CETO-DIACIDOS ALIFATICOS SIMETRICOS.

Los ceto-diácidos elegidos como monómeros más adecuados, ya descritos en la bibliografía (91-96, 100-102), no son productos comerciales y fué preciso proceder a su síntesis. Las dificultades encontradas en la preparación de algunos de ellos obligaron a ensayar diversas modificaciones en los métodos establecidos con el fin de mejorar los rendimientos y conseguir grados de pureza suficientes para policondensación.

El ácido 6-oxo-undecan-1,11-dioico se preparó por deshidrohalogenación del cloruro del ácido 5-carbometoxi-caproico con trietilamina (94, 105), el ácido 5-oxo-nonan-1,9-dioico por dialquilación del β -ceto-glutarato de etilo con β -cloro-propionato de etilo (91-95, 107-112), el ácido 4-oxo-heptan-1,7-dioico por hidrólisis ácida del γ -ceto-pimelato de metilo, obtenido previamente a partir de furfural y ácido malónico (96, 100, 102, 106), y el ácido 3-oxo-pentan-1,5-dioico por deshidratación del ácido cítrico comercial con ácido sulfúrico concentrado (93).

Los cuatro ceto-diácidos se obtuvieron con buenos rendimientos y fueron identificados por espectrografía IR, UV, análisis elemental y determinación de puntos de fusión. En la figura 1 se reproducen los espectros IR de dos ceto-diácidos de diferente longitud de cadena. Se puede observar

que para $n=4$ y $n=3$ la banda de tensión $C=O$, a 1.700 cm^{-1} , es tá compuesta por la superposición de las bandas correspondientes a los grupos cetona y ácido, mientras que para $n=2$ y $n=1$ se diferencia perfectamente la del grupo cetónico ($1.685-1.690\text{ cm}^{-1}$) de la del grupo carboxilo ($1.700-1.730\text{ cm}^{-1}$).

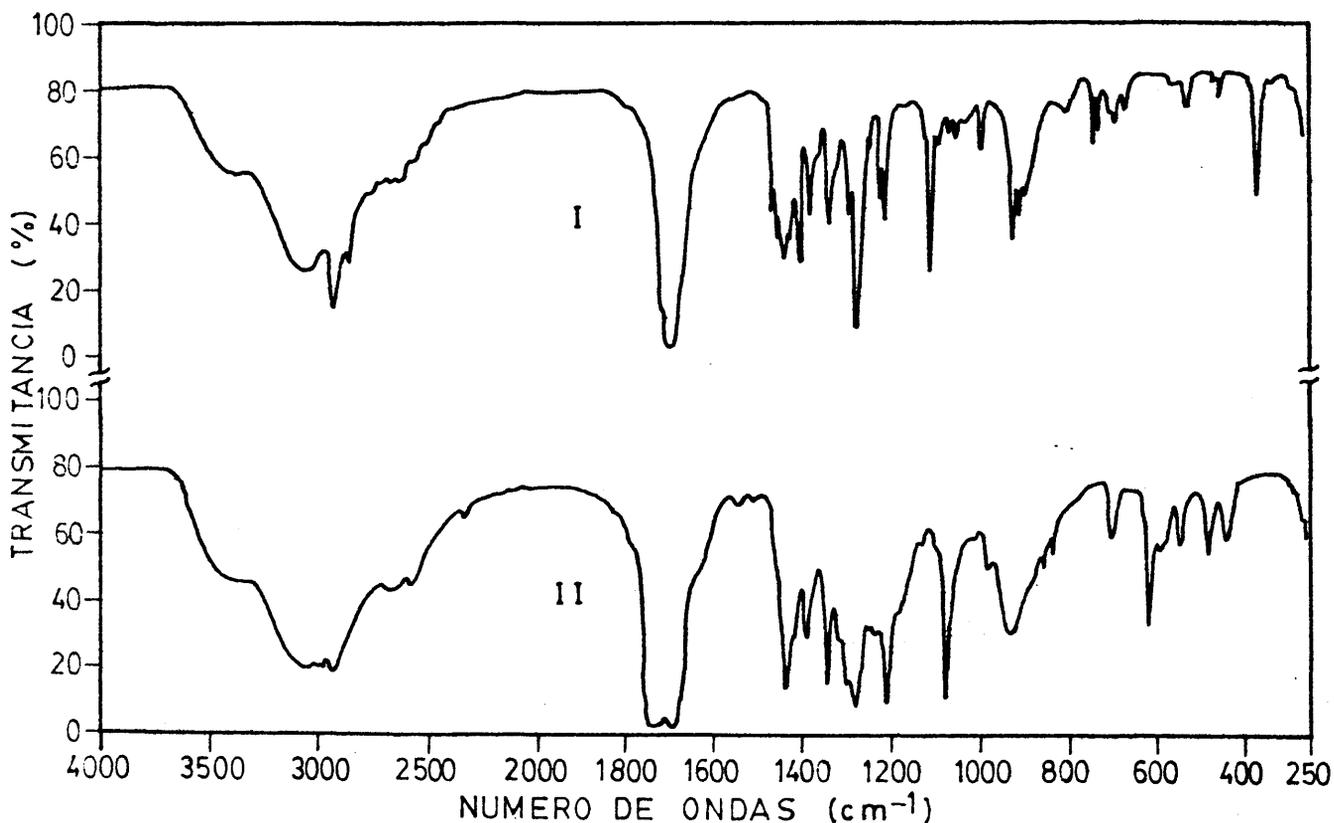


Fig. 1.- Espectros IR de los ceto-diácidos: I) 6-oxo-undecan-1,11-dioico ($n=4$). II) 3-oxo-pentan-1,5-dioico ($n=1$).

En la figura 2 se representan los puntos de fusión de los ceto-diácidos obtenidos, los de la serie análoga con un grupo éter y los de los ácidos dicarboxílicos alifáticos de las series par e impar frente al número de átomos de carbono de la secuencia metilénica de los mismos.

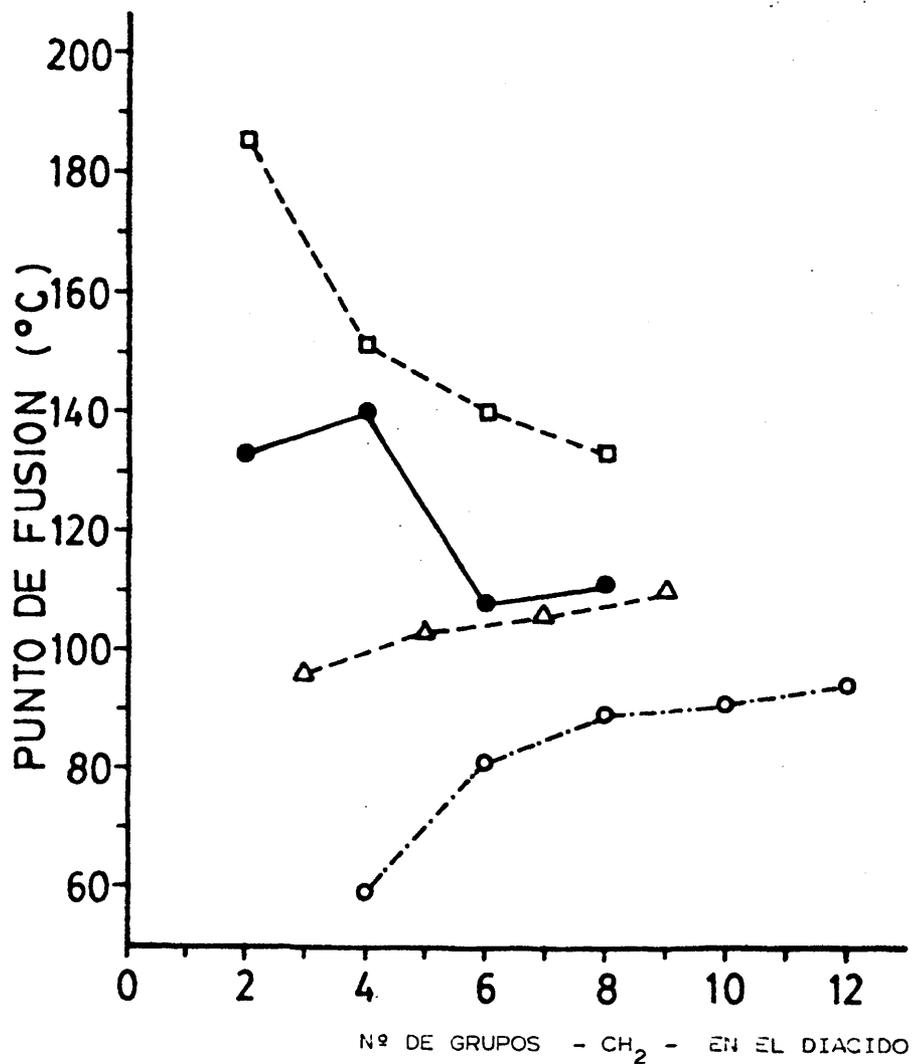


Fig. 2.- Puntos de fusión de ácidos dicarboxílicos:

- - Serie $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$
- - Serie $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$; (113).
- - Serie $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{2n}-\text{COOH}$; (102)
- Δ - Serie $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{2n+1}-\text{COOH}$; (102,114).

De la observación de la gráfica se deduce que la sustitución de un grupo metileno o un grupo éter por un grupo cetónico produce un aumento en el punto de fusión del correspondiente ácido dicarboxílico debido probablemente a la polaridad del grupo carbonilo. Lógicamente las diferencias van haciéndose menores a medida que aumenta el número de átomos de carbono del diácido.

La introducción de un grupo cetónico en un diácido de la serie par produce una disminución en el punto de fusión del mismo, siendo esta disminución menos acentuada en los casos de los ácidos dicarboxílicos de 4 y 8 grupos metileno. De todas maneras esta disminución no es tan acusada como la producida por la introducción de otro grupo metileno en el diácido, o por un grupo éter.

2.- MODELOS MOLECULARES DIAMIDA.

Los modelos moleculares tipo diamida N,N' -disustituida, con y sin grupos cetónicos, se obtuvieron mediante condensación en estado fundido de n-butilamina o n-hexilamina con los ceto-diácidos sintetizados y los ácidos dicarboxílicos de longitud de cadena semejante.

Las condensaciones se llevaron a cabo en atmósfera inerte y utilizando un pequeño exceso de amina como se describe en la parte experimental. Todos los ácidos utilizados reaccionaron espontáneamente con las aminas a temperaturas ambiente dando lugar a reacciones exotérmicas que produjeron sólidos o líquidos viscosos, los cuales por deshidratación térmica produjeron las correspondientes diamidas N,N' -disustituidas en la mayoría de los casos.

Sólamete a partir de los ácidos 4-oxo-heptan-1,7-dioico ($n=2$) y 3-oxo-pentan-1,5-dioico ($n=1$) no fué posible obtener las diamidas por este procedimiento, probablemente porque la proximidad del grupo cetónico a los grupos ácido favorece la descarboxilación de los mismos por el calor, impidiendo así la formación de la amida.

Sin embargo, estas diamidas pudieron ser obtenidas, aunque siempre con rendimientos inferiores al 50%, por reacción

de los correspondientes diesteres metílicos (γ -ceto-pimelato de dimetilo y β -ceto-glutarato de dimetilo) con las aminas alifáticas; se obtuvieron productos sólidos después de varias horas con agitación a temperatura ambiente, pero cuando estas reacciones se efectuaron a temperaturas más elevadas los rendimientos en diamida fueron mucho menores e incluso nulos, debido a la descomposición de los ceto-diesteres en las condiciones de reacción.

La formación de las diamidas a partir de los ceto-diesteres y no de los ceto-diácidos correspondientes se justifica por la posibilidad de separación de metanol a temperatura ambiente en corriente de nitrógeno, mientras que la deshidratación requiere temperaturas superiores que favorecen la descarboxilación. El mecanismo de esta reacción podría ser similar al de la llamada "policondensación activa", mediante la cual se obtienen poliamidas a baja temperatura a partir de diaminas y diesteres metílicos que contienen un heteroátomo o grupo funcional en posición α, β o γ respecto a los grupos ester (40-43, 117-118).

Respecto a los rendimientos en diamida, se observa una disminución de los mismos al disminuir la separación entre el grupo carbonilo y los grupos ácido o ester del reactivo cetónico, o sea al aumentar la facilidad de descarboxilación de los mismos. También disminuyen los rendimientos al aumentar la longitud de la cadena de la amina alifática, aunque parece ocurrir lo contrario para los ácidos no cetónicos. Los bajos rendimientos obtenidos con el ácido succínico son probablemente debidos a que es el ácido de más elevado punto de fusión, y al llevar a

cabo la reacción por encima de esa temperatura puede producirse una pérdida de amina en la mezcla de reacción; por otra parte hay que considerar la facilidad de dicho ácido y sus derivados para formar ciclos estables de cinco miembros a elevadas temperaturas.

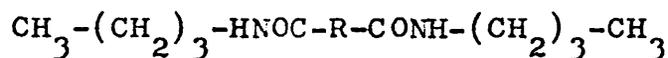
Una vez aisladas y purificadas, las diamidas obtenidas se caracterizaron mediante análisis elemental, determinación del punto de fusión y métodos espectrográficos (IR, UV y RMN). En las Tablas I y II se reúnen los modelos moleculares obtenidos, sus análisis elementales, puntos de fusión y rendimientos con que se han preparado.

En dichas tablas y en la Fig. 3 se observa que los puntos de fusión de los modelos cetónicos son inferiores a los de sus homólogos no cetónicos del mismo número de grupos metileno, siendo estas diferencias prácticamente nulas para 4 y 8 grupos metileno; un efecto similar se observó para los puntos de fusión de los correspondientes ácidos dicarboxílicos.

Dentro de las series cetónicas los puntos de fusión de las diamidas en que n es par son superiores a los de las de n impar, resultando que la representación de los puntos de fusión frente al valor de n tiene forma de zig-zag como se aprecia en la Fig. 3 para la serie derivada de la n -hexilamina. Una representación similar resulta para los derivados de n -butilamina.

Tabla I

MODELOS MOLECULARES CON n-BUTILAMINA



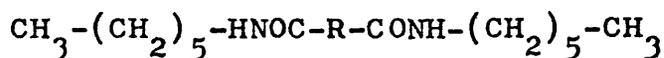
Diácido o derivado -R-	ANALISIS Obtenido	ELEMENTAL Calculado	PF (°C)	Rendto. (%)
$-(\text{CH}_2)_8-$	C=69,69% H=11,74% N= 8,98%	C=69,18% H=11,61% N= 8,96%	139	57
$-(\text{CH}_2)_6-$	C=67,61% H=11,38% N= 9,81%	C=67,55% H=11,34% N= 9,84%	140	51
$-(\text{CH}_2)_4-$	C=65,41% H=10,76% N=10,63%	C=65,58% H=11,00% N=10,92%	164 ⁽¹⁾	45
$-(\text{CH}_2)_2-$	C=63,26% H=10,73% N=11,92%	C=63,11% H=10,59% N=12,27%	180	10
$-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-$	C=66,88% H=10,67% N= 8,30%	C=67,01% H=10,65% N= 8,22%	137	80
$-(\text{CH}_2)_3-\text{CO}-(\text{CH}_2)_3-$	C=65,17% H=10,53% N= 9,06%	C=65,34% H=10,32% N= 8,96%	130	75
$-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-(\text{CH}_2)_2-$ ⁽²⁾	C=62,24% H= 9,63% N= 9,75%	C=63,34% H= 9,93% N= 9,85%	161	35
$-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-$ ⁽²⁾	C=61,36% H= 9,78% N=10,02%	C=60,90% H= 9,43% N=10,92%	96	47

(1).- PF=159-160,5 °C., (115).

(2).- Diester metílico.

Tabla II

MODELOS MOLECULARES CON n-HEXILAMINA



Diácido o derivado -R-	ANALISIS Obtenido	ELEMENTAL Calculado	PF (°C)	Rendto. (%)
$-(\text{CH}_2)_8-$	C=71,60% H=12,30% N= 7,42%	C=71,68% H=12,03% N= 7,60%	141	78
$-(\text{CH}_2)_6-$	C=70,08% H=12,49% N= 8,15%	C=70,53% H=11,84% N= 8,22%	147	72
$-(\text{CH}_2)_4-$	C=68,97% H=11,32% N= 8,79%	C=69,18% H=11,61% N= 8,96%	160 ⁽¹⁾	98
$-(\text{CH}_2)_2-$	C=68,04% H=10,99% N= 9,54%	C=67,55% H=11,34% N= 9,84%	173	53
$-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-$	C=69,96% H=11,13% N= 6,99%	C=69,64% H=11,18% N= 7,06%	136	78
$-(\text{CH}_2)_3-\text{CO}-(\text{CH}_2)_3-$	C=67,83% H=11,22% N= 8,29%	C=68,43% H=10,94% N= 7,60%	126	48
$-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-(\text{CH}_2)_2-$ ⁽²⁾	C=66,80% H= 9,72% N= 8,36%	C=67,01% H=10,65% N= 8,22%	158	23
$-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-$ ⁽²⁾	C=66,12% H= 9,67% N= 8,05%	C=65,34% H=10,32% N= 8,96%	92	21

(1).- PF=161-162 °C., (116).

(2).- Diesteres metílicos.

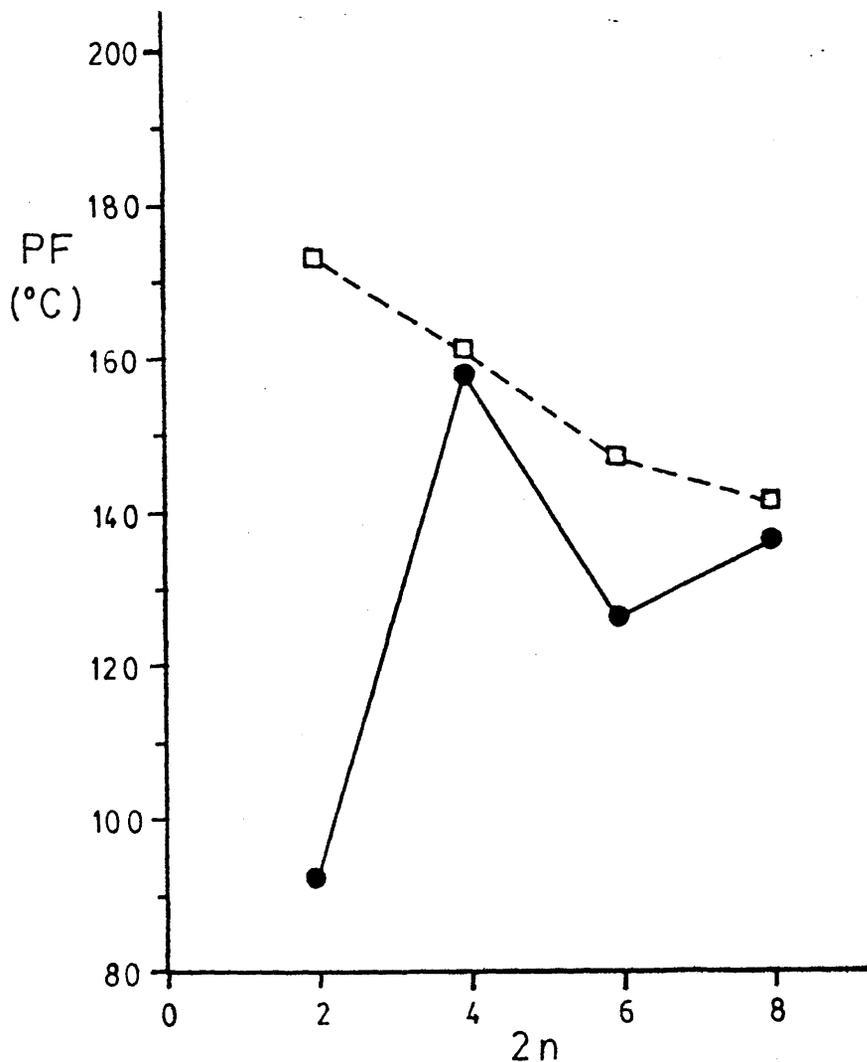
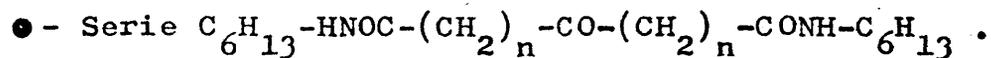
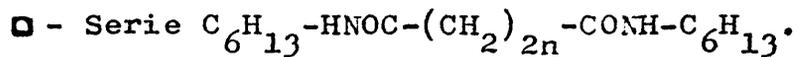


Fig. 3.- Puntos de fusión de los modelos moleculares derivados de n-hexilamina.



El no disponer de datos de puntos de fusión de las diamidas de la serie impar ($2n+1$) impide sacar conclusiones respecto del efecto de la sustitución de un grupo metileno por un grupo carbonilo sobre los puntos de fusión de las correspondien

tes diamidas, pero es de suponer que se produzca una elevación de los mismos como ocurre en los diácidos correspondientes. De todos modos es probable que la disminución del punto de fusión provocada por la introducción de un átomo de carbono más (el del grupo C=O) quede compensada en cierta medida por la polaridad del grupo carbonilo.

Como se aprecia en la figura 4, los espectros IR de las ceto-diamidas muestran la banda carbonílica (1.655-1.630 cm^{-1}) y la "banda II" (1.570-1.530 cm^{-1}) típicas de amidas N-sustituidas, y la banda de tensión carbonílica en cetonas, claramente diferenciable en todos los casos, a 1.700-1.675 cm^{-1} .

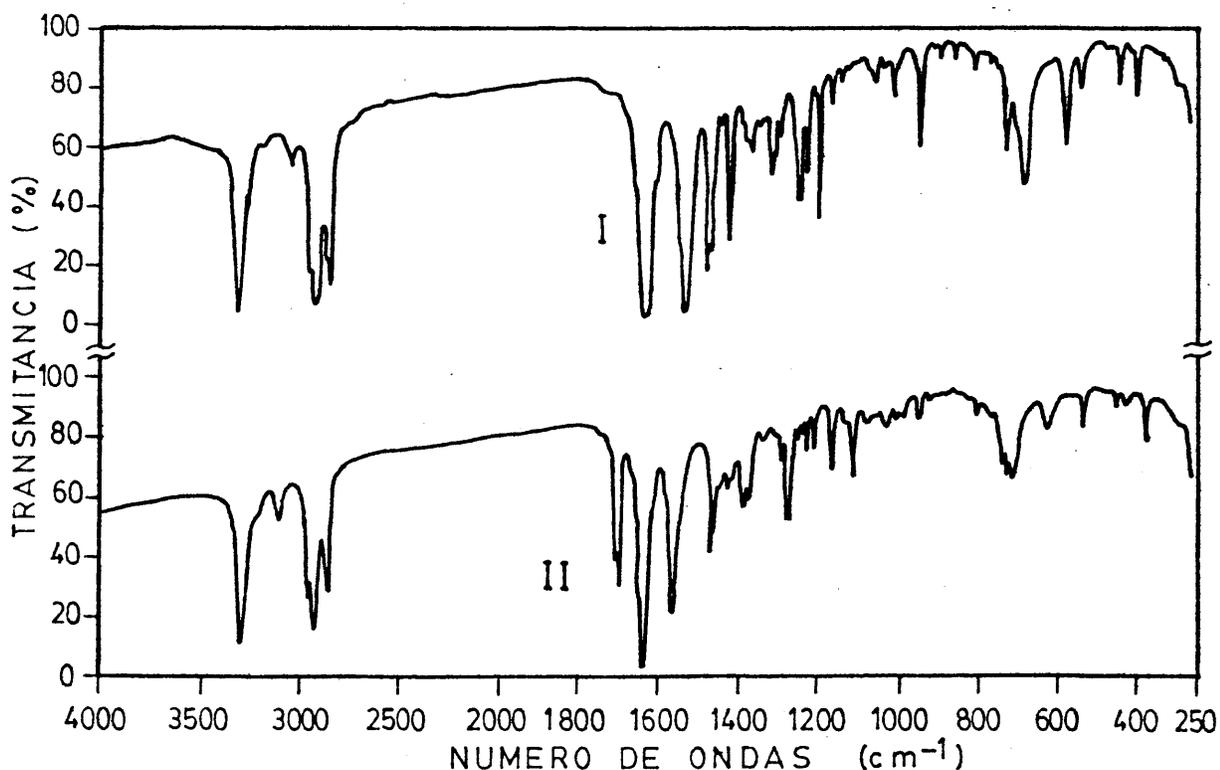


Fig. 4.- Espectros IR de modelos moleculares diamida.
I) N,N'-bis(n-hexil)-sebacamida.
II) N,N'-bis(n-hexil)-6-oxo-undecan-1,11-diamida.

También aparece una banda aguda muy característica entre 1.100 y 1.110 cm^{-1} , que ya se observó en los espectros de los ceto-diácidos y sus esteres metílicos y que no se observa en compuestos análogos no cetónicos. Dicha banda también aparece en los espectros de muchas cetonas alifáticas y puede tener cierto interés para la identificación de grupos cetónicos en caso de que la banda de tensión carbonílica esté oculta por otra banda similar de ácido, ester etc.

La diferencia más destacable entre los espectros de RMN de las diamidas y las ceto-diamidas obtenidas consiste, como se aprecia en la figura 5, en la aparición en los de estas últimas de la señal de los grupos metilénicos contíguos al grupo cetona ($-\text{CH}_2-\text{CO}-$) entre $2,1$ y $2,8$ unidades δ , según los casos, y claramente diferenciable en general aunque a veces puede coincidir con las de los grupos metileno contiguos a los grupos amida ($-\text{CH}_2-\text{CONH}-$).

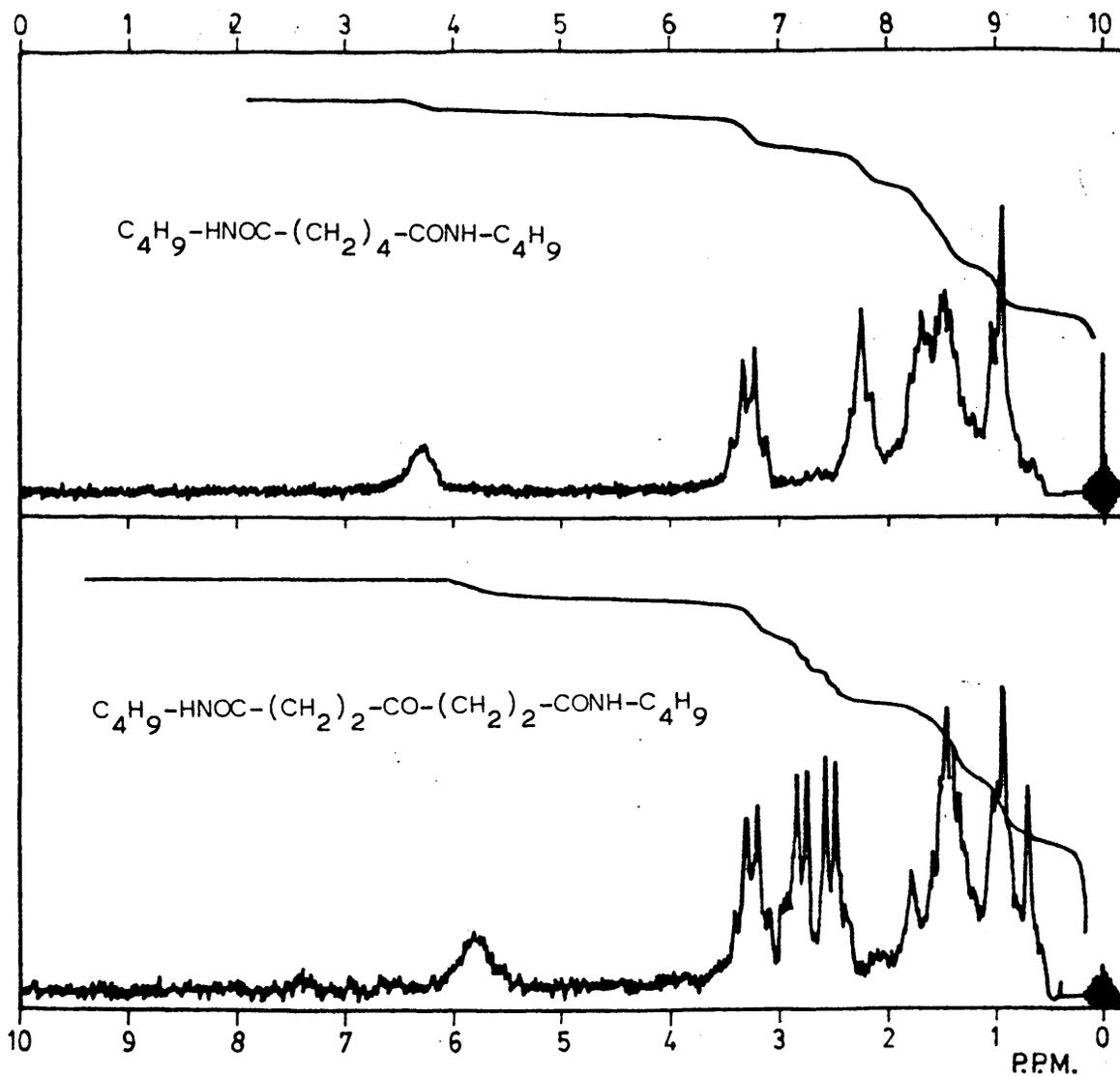


Fig. 5.- Espectros de RMN de dos modelos moleculares diamida ($CDCl_3$).

Como se observa en la figura 6, los espectros UV de los modelos no cetónicos presentan máximos de absorción a longitudes de onda inferiores a 230 nm., con extinciones bastante

elevadas, típicos de amidas, siendo prácticamente nula la absorción a longitudes de onda superiores a 250 nm. Sin embargo las ceto-diamidas de estructura similar presentan además otro máximo de absorción entre 276 y 282 nm., según los casos, con coeficientes de extinción menores (entre 16 y 180 l/mol.cm. para $c \sim 5 \cdot 10^{-3}$ mol/l.), típico de transiciones $n \rightarrow \pi^*$ en cetonas alifáticas, extendiéndose la absorción por encima de los 300 nm.

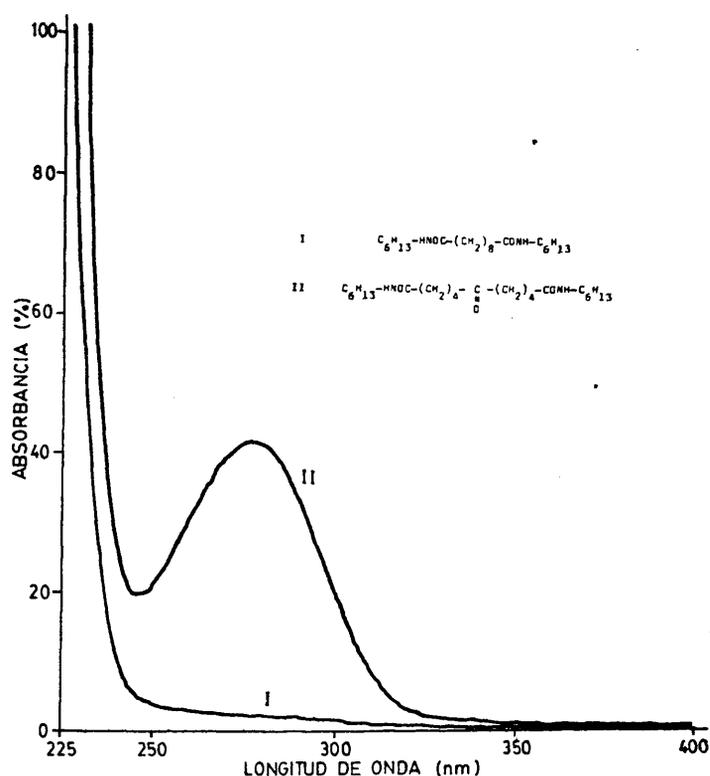


Fig. 6.- Espectros UV de dos modelos moleculares diamida.
($c = 1,3 \cdot 10^{-2}$ mol/l., en etanol)

Estos espectros se estudiarán más detenidamente en el tercer capítulo de la Memoria, en el que se expondrá la influencia de las diferentes absorciones de las diamidas y ceto-diami-

das sobre la fotodegradabilidad de las mismas.

Los resultados de estas experiencias previas con moléculas sencillas parecen confirmar la posibilidad de preparar poli-ceto-amidas alifáticas lineales por los métodos tradicionales y sencillos de policondensación en fundido. Los procesos de entrecruzamiento o bajo rendimiento por reacciones secundarias, que podrían verse favorecidas por la presencia del grupo cetónico, pueden ser obviadas operando en las condiciones adecuadas.

3.- POLIAMIDAS Y POLI-CETO-AMIDAS ALIFATICAS LINEALES.

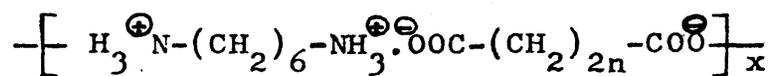
3.1.- Síntesis y caracterización.

Siguiendo el procedimiento más general para la preparación de poliamidas, se sintetizaron dos series de sales de amonio poliméricas (sales de nylon) por reacción de la hexametilén-diamina con los ceto-diácidos y los ácidos dicarboxílicos de longitud de cadena similar, mezclando disoluciones alcohólicas de los reactivos en cantidades equimoleculares (119).

En las tablas III y IV se muestran los puntos de fusión, rendimientos, análisis elementales y estructuras de las dos series obtenidas.

Tabla III

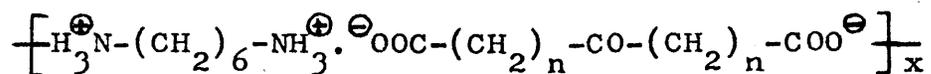
SALES DE NYLON A PARTIR DE HMDA Y
ACIDOS DICARBOXILICOS ALIFATICOS SIMETRICOS.



Código	n	ANALISIS Obtenido	ELEMENTAL Calculado	PF (°C)	Rendto. (%)
6,10	4	C=60,62% H=11,03% N= 8,56%	C=60,37% H=10,69% N= 8,79%	170	98
6,8	3	C=58,16% H=10,49% N= 9,65%	C=57,90% H=10,41% N= 9,64%	179	98
6,6	2	C=55,10% H=10,11% N=10,53%	C=54,93% H= 9,99% N=10,67%	185	68
6,4	1	C=51,50% H= 9,76% N=11,68%	C=51,26% H= 9,46% N=11,95%	195	99

Tabla IV

SALES DE NYLON A PARTIR DE HMDA Y
CETO-DIACIDOS ALIFATICOS SIMETRICOS.



Código	n	ANALISIS Obtenido	ELEMENTAL Calculado	PF (°C)	Rendto. (%)
6,5C05	4	C=59,06% H=10,16% N= 8,38%	C=58,96% H= 9,82% N= 8,09%	165	95
6,4C04	3	C=56,70% H= 8,98% N= 8,20%	C=56,57% H= 9,49% N= 8,79%	145	63
6,3C03	2	C=53,05% H= 8,53% N= 9,47%	C=53,77% H= 9,02% N= 9,64%	115	99
6,2C02	1	C=50,77% H= 9,68% N=10,46%	C=50,38% H= 8,39% N=10,68%	99	58

Las sales correspondientes a la primera serie, no cetónica, precipitaron instantáneamente al mezclar las disoluciones de los reactivos y se aislaron con altos rendimientos; los análisis elementales obtenidos se ajustan bien a los teóricos para las estructuras previstas y los puntos de fusión coinciden con los datos bibliográficos (119-121).

Las sales de amonio poliméricas correspondientes a la serie cetónica no se encuentran descritas en la bibliografía y fueron obtenidas con buenos rendimientos y perfectamente caracterizadas. Son, como las anteriores, sólidos cristalinos blancos, solubles en agua y con puntos de fusión definidos; precipitaron inmediatamente al mezclar las disoluciones alcohólicas de los reactivos, como las no cetónicas, excepto en el caso de la sal 6,5C05 que, debido a su mayor solubilidad, tuvo que ser aislada por enfriamiento de la disolución obtenida.

Como en el caso de los ácidos dicarboxílicos y los modelos moleculares diamida obtenidos, los puntos de fusión de las sales de nylon que contienen grupos cetónicos son sensiblemente inferiores a los de sus equivalentes no cetónicas, aproximándose entre sí los de ambas series a medida que crece la longitud de la cadena del ácido dicarboxílico.

Los espectros IR de todas estas sales de amonio poliméricas están de acuerdo con las estructuras esperadas. Como se aprecia en la figura 7, la presencia del grupo cetónico se manifiesta en la aparición de la banda de tensión carbonílica a 1.700 cm^{-1} y la banda no asignada a 1.100 cm^{-1} que no apare-

con en los espectros de las sales no cetónicas.

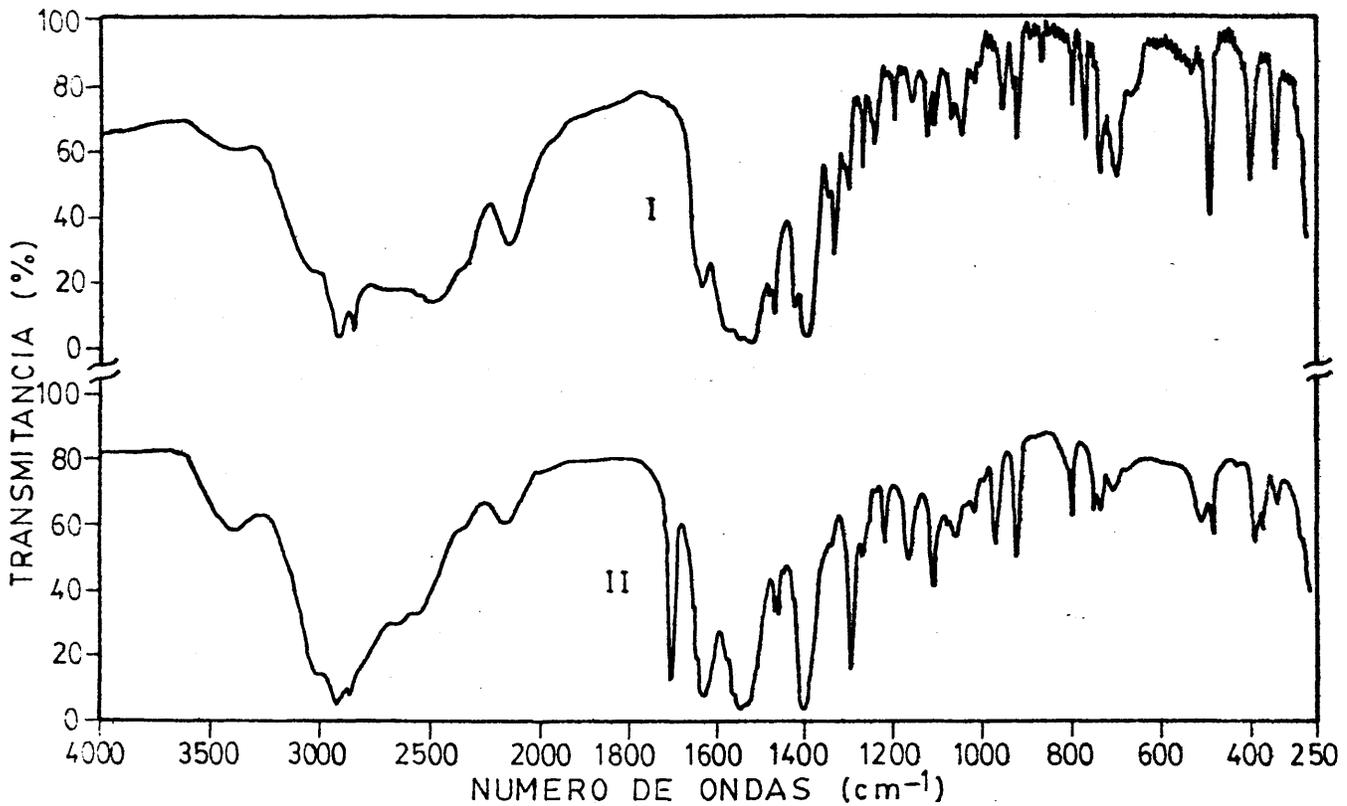


Fig. 7.- Espectros IR de sales de nylon. I) 6,10. II) 6,5C05.

Finalmente, y por el mismo procedimiento que las anteriores, se prepararon tres sales de nylon mixtas a partir de hexametilén-diamina y disoluciones de los ácidos sebácico y 6-oxo-undecan-1,11-dioico en diferentes proporciones. De esta forma se obtuvieron tres sales de nylon 6,10/6,5C05 con un 5, 10 y 30% inicial, en moles, de unidades cetónicas, que fueron perfectamente caracterizadas mediante las técnicas usuales.

Tabla V

SALES DE NYLON 6,10/6,5C05
A PARTIR DE HMDA
Y LOS ACIDOS SEBACICO Y 6-OXO-UNDECAN-1,11-DIOICO

Código	% inicial de unids. cetónicas (moles)	ANALISIS Obtenido	ELEMENTAL Calculado	PF (°C)	Rendto. (%)
6,10	0	C=60,62% H=11,03% N= 8,56%	C=60,37% H=10,69% N= 8,79%	170-2	98
6,10/6,5C05	5	C=59,71% H=10,58% N= 8,48%	C=60,30% H=10,64% N= 8,76%	170-1	88
6,10/6,5C05	10	C=59,70% H=10,55% N= 8,41%	C=60,22% H=10,60% N= 8,72%	169	85
6,10/6,5C05	30	C=59,56% H=10,28% N= 8,35%	C=59,93% H=10,42% N= 8,58%	163-4	86
6,5C05	100	C=59,06% H=10,16% N= 8,38%	C=58,96% H= 9,82% N= 8,09%	165	95

En la tabla V se reúnen las composiciones iniciales, análisis elementales, puntos de fusión y rendimientos con que se han obtenido estas sales mixtas, así como los de sus "homopolímeros" anteriormente sintetizados (sales de nylon 6,10 y 6,5C05). Se puede observar la concordancia entre los análisis obtenidos y los teóricos, lo cual confirma la introducción de las proporciones previstas de grupos cetónicos en dichas sales de nylon, hecho que también se refleja de alguna manera en la variación de sus puntos de fusión respecto de los de las sales 6,10 y 6,5C05.

Los rendimientos fueron buenos en todos los casos y los espectros IR presentan las mismas características apuntadas para las sales derivadas de los ceto-diácidos, aunque ahora la banda de tensión $C=O$ en cetonas varía en intensidad según la proporción de unidades cetónicas presentes.

Se confirma, por tanto, que los ceto-diácidos alifáticos simétricos presentan prácticamente la misma reactividad frente a la hexametilén-diamina, para la formación de sales de amonio poliméricas, que los ácidos dicarboxílicos alifáticos del mismo número de grupos metileno. En consecuencia se ha demostrado la posibilidad de introducir grupos carbonilo directamente en sales de amonio poliméricas.

Una vez sintetizadas las correspondientes sales de nylon se procedió a la etapa de policondensación. La obtención de poliamidas por deshidratación de sales de amonio poliméricas

se llevó a cabo mediante calentamiento de las mismas hasta fu sión y aumentando luego la temperatura por encima del punto de fusión del polímero final, operando siempre en corriente de ni trógeno. En todos los casos, al final de la reacción se hizo vacío en el tubo con el fin de completar la deshidratación.

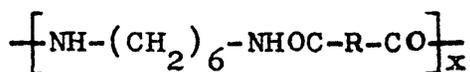
Para las sales no cetónicas se alcanzaron temperaturas de reacción de 250-280 °C. y los tiempos de reacción fueron de 2-4 horas, correspondiendo 1-2 horas a la etapa en que se hizo vacío en el tubo. Para las sales de nylon cetónicas los tiempos de reacción no superaron las 2 horas, correspondiendo 1 hora como máximo a la etapa de vacío, y siendo también inferiores las temperaturas máximas alcanzadas (170-195 °C).

Cabe señalar que tanto a partir de las sales de nylon no cetónicas como de las cetónicas 6,5C05 y 6,4C04 se obtuvieron polímeros esencialmente lineales, solubles y con puntos de fusión definidos, prácticamente incoloros aunque los cetónicos presentan una ligera coloración. En el caso de las sales 6,3C03 y 6,2C02 (derivadas de los ceto-diácidos de $n=2$ y $n=1$ respectivamente) se obtuvieron siempre polímeros entrecruzados, así como a partir de las sales 6,5C05 y 6,4C04 cuando las temperaturas de reacción superaron los 200 °C.

Una vez purificadas convenientemente, las poliamidas y poli-ceto-amidas obtenidas fueron caracterizadas mediante las técnicas usuales en Química Macromolecular. En la tabla VI se reúnen los análisis elementales, viscosidades intrínsecas, rendimientos y estructuras de las dos series.

Tabla VI

POLIAMIDAS Y POLI-CETO-AMIDAS
 POR FUSION DE LAS SALES DE NYLON.



Estructura -R-	Código	ANALISIS Obtenido	ELEMENTAL Calculado	Rendto. (%)	$[\eta]$ (1) (ml/g)
$-(\text{CH}_2)_8-$	6,10	C=66,73% H=10,07% N= 9,60%	C=68,04% H=10,70% N= 9,92%	95	20,0
$-(\text{CH}_2)_6-$	6,8	C=65,23% H= 9,44% N=10,35%	C=66,14% H=10,24% N=11,02%	95	34,8
$-(\text{CH}_2)_4-$	6,6	C=62,13% H= 8,66% N=11,59%	C=63,72% H= 9,73% N=12,39%	88	56,5
$-(\text{CH}_2)_2-$	6,4	C=57,17% H= 8,66% N=13,17%	C=60,60% H= 9,09% N=14,14%	44	14,7
$-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-$	6,5C05	C=64,29% H= 9,30% N= 8,50%	C=65,77% H= 9,68% N= 9,03%	90	12,4
$-(\text{CH}_2)_3-\text{CO}-(\text{CH}_2)_3-$	6,4C04	C=61,30% H= 8,93% N= 8,29%	C=63,82% H= 9,22% N= 9,93%	13	15,2
$-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-(\text{CH}_2)_2-$	6,3C03	C=61,08% H= 8,69% N=10,82%	C=61,42% H= 8,66% N=11,02%		Entrecruzada
$-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2$	6,2C02	C=57,83% H= 6,91% N=12,18%	C=58,40% H= 7,96% N=12,39%		Entrecruzada

(1).- Determinada en disolución al 1% en ácido fórmico del 85%,
 a 25,0 \pm 0,1 °C.

Se puede observar que las viscosidades son aceptablemente altas considerando que se trata de polímeros de condensación y los rendimientos fueron elevados en la mayoría de los casos. El bajo rendimiento obtenido para la poli-ceto-amida 6,4CO₄ se atribuye a la descomposición de la parte cetónica de la sal de nylon, lo cual está de acuerdo con el hecho de no haber sido posible la obtención de las poli-ceto-amidas 6,3CO₃ y 6,2CO₂, derivadas de los ceto-diácidos de n=2 y n=1 respectivamente. Estos resultados coinciden exactamente con los obtenidos en el estudio sobre modelos moleculares, pero hay que resaltar que los intentos para obtener estas dos poli-ceto-amidas a partir de la hexametilén-diamina y los ceto-diesteres metálicos correspondientes en estado fundido y en disolución de tetrahidrofurano o N,N-dimetil-acetamida, sin catalizador o utilizando como tal cloruro de litio o metóxido sódico, fueron igualmente infructuosos.

Todas las poliamidas y poli-ceto-amidas obtenidas, no entrecruzadas, son solubles en ácido fórmico, m-cresol y ácido trifluoracético, y solubles en caliente en N,N-dimetil-formamida, N,N-dimetil-acetamida y dimetil-sulfóxido, observándose un ligero aumento de solubilidad para las poli-ceto-amidas respecto de las poliamidas no cetónicas en todos los disolventes ensayados.

Con el fin de conseguir polímeros lineales a partir de todos los ceto-diácidos de la serie, se procedió a la síntesis de poliamidas, idénticas a las anteriormente descritas, a partir de hexametilén-di-isocianato y los ácidos dicarboxílicos y ceto-diácidos que se vienen utilizando. La ventaja de

este procedimiento estriba en la gran reactividad del grupo isocianato frente a hidrógenos activos, de modo que la reacción de di-isocianatos con ácidos dicarboxílicos se produce incluso a temperatura ambiente. De esta forma, utilizando un catalizador y temperaturas moderadas se evita la descomposición térmica de los monómeros cetónicos.

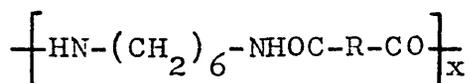
Como catalizador se empleó trietilamina y como disolvente inerte dioxano seco que, aunque no disuelve a las poliamidas de alto peso molecular, permite la obtención de pesos moleculares suficientemente elevados.

La síntesis de la serie de poliamidas no cetónicas se llevó a cabo a 60 °C., con tiempos de reacción comprendidos entre 24 y 67 horas. Las poli-ceto-amidas se prepararon a temperaturas comprendidas entre 25 y 60 °C., con iguales tiempos de reacción. En ambas series, la utilización de cantidades equimoleculares de los monómeros permitió la obtención de todos los polímeros previstos, esencialmente lineales, solubles, sin coloración y con puntos de fusión definidos.

Una vez aislados y convenientemente purificados, se caracterizaron mediante las técnicas convencionales. En la tabla VII se reúnen algunos resultados de caracterización junto a las estructuras de los polímeros y los rendimientos con que se han obtenido.

Tabla VII

POLIAMIDAS Y POLI-CETO-AMIDAS
A PARTIR DE ACIDOS DICARBOXILICOS Y HMDI



Estructura -R-	Código	ANALISIS Obtenido	ELEMENTAL Calculado	Rendto. (%)	$[\eta]$ (1) (ml/g)
$-(\text{CH}_2)_8-$	6,10	C=64,80% H=10,28% N=11,35%	C=68,04% H=10,70% N=9,92%	68	17,6
$-(\text{CH}_2)_6-$	6,8	C=63,37% H=9,35% N=13,19%	C=66,14% H=10,24% N=11,02%	54	16,5
$-(\text{CH}_2)_4-$	6,6	C=58,89% H=9,26% N=13,36%	C=63,72% H=9,73% N=12,39%	88	19,1
$-(\text{CH}_2)_2-$	6,4	C=56,92% H=9,00% N=14,66%	C=60,60% H=9,09% N=14,14%	84	52,6
$-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-$	6,5C05	C=65,02% H=9,61% N=10,74%	C=65,77% H=9,68% N=9,03%	95	30,9
$-(\text{CH}_2)_3-\text{CO}-(\text{CH}_2)_3-$	6,4C04	C=59,08% H=9,23% N=13,01%	C=63,82% H=9,22% N=9,93%	23	13,3
$-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-(\text{CH}_2)_2-$	6,3C03	C=58,04% H=9,01% N=14,28%	C=61,42% H=8,66% N=11,02%	76	12,6
$-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-$	6,2C02	C=56,91% H=8,61% N=14,52%	C=58,40% H=7,96% N=12,39%	21	11,0

(1).- Determinada en disolución al 1% en ácido fórmico del 85%,
a $25,0 \pm 0,1$ °C.

Como se observa en dicha tabla los rendimientos fueron elevados en las dos series, excepto para las poliamidas 6,4CO₄ y 6,2CO₂ debido a que fueron menores los tiempos de reacción; también se aprecia una menor viscosidad intrínseca para estos polímeros respecto de todos los demás.

Los análisis elementales se ajustan bastante bien a los calculados para la unidad estructural de los polímeros y las viscosidades intrínsecas resultaron del mismo orden de magnitud de las de los polímeros obtenidos por deshidratación de las sales de nylon, aunque al ser distintos los procedimientos empleados para su obtención, las distribuciones de pesos moleculares deben ser diferentes.

En cuanto a la solubilidad resultó exactamente igual en todos los casos a la observada para los polímeros obtenidos a partir de las sales de amonio poliméricas, y otro tanto se puede decir de los espectros de IR, UV y de RMN.

Los espectros IR de los polímeros obtenidos presentan las bandas típicas de amidas N-sustituidas, como son las bandas de tensión N-H a 3.340-3.300 y 3.090-3.060 cm^{-1} , la banda de tensión C=O a 1.635-1.630 cm^{-1} para los polímeros obtenidos por fusión de las sales de nylon y a 1.630-1.620 cm^{-1} para los obtenidos a partir de HMDI, y la "banda II" a 1.570-1.515 cm^{-1} , como se puede apreciar en los ejemplos reunidos en la figura 8.

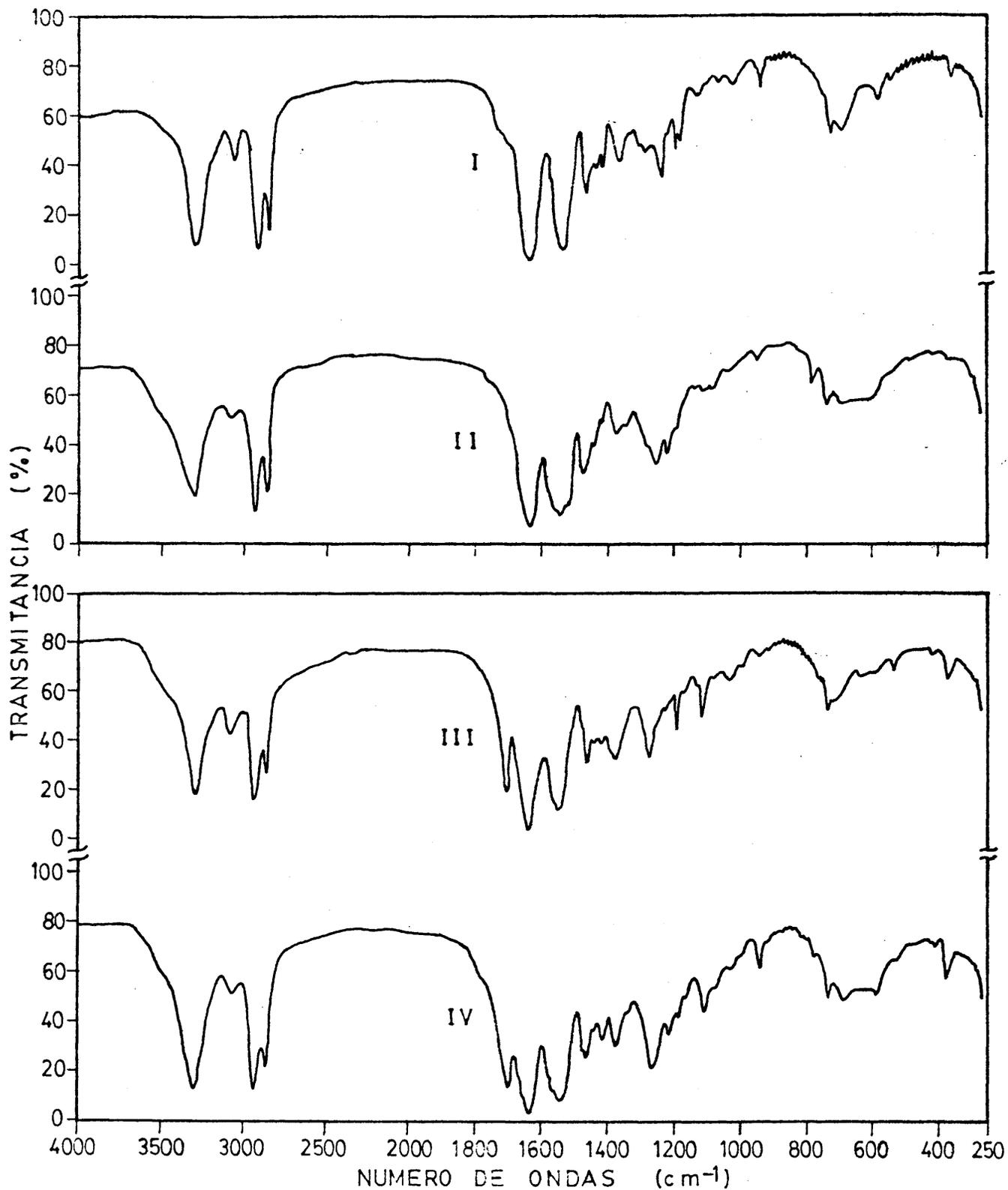


Fig. 8.- Espectros IR de poliamidas y poli-ceto-amidas.

- I) 6,10 por fusión de la sal de nylon.
- II) 6,10 a partir de HMDI.
- III) 6,5CO5 por fusión de la sal de nylon
- IV) 6,5CO5 a partir de HMDI.

Todas las poli-ceto-amidas se distinguen de las poli-amidas en la banda de tensión C=O en cetonas alifáticas (1.710-1.695 cm^{-1}) claramente diferenciable de la del carbonilo amídico, y en la banda aguda de 1.110-1.100 cm^{-1} que viene apareciendo en todos los derivados de los ceto-diácidos.

Respecto a los espectros IR de las poli-ceto-amidas entrecruzadas obtenidas por fusión de las sales de nylon cetónicas, aparecen en todos los casos las bandas típicas de amidas y se aprecia una disminución muy marcada, pero no total, de la banda de tensión del carbonilo cetónico si se compara con la banda correspondiente de las poli-ceto-amidas no entrecruzadas; esto permite suponer que los grupos cetónicos tienen algún papel en las reacciones de entrecruzamiento térmico de dichos polímeros.

Los espectros UV de las dos series de polímeros lineales obtenidas son muy similares a los de los correspondientes modelos moleculares. Las poliamidas presentan un máximo de absorción a longitudes de onda inferiores a 260 nm., con extinciones bastante elevadas, siendo prácticamente nula su absorbanza a partir de 290 nm. Sin embargo las poli-ceto-amidas, independientemente del método de síntesis, presentan un máximo de absorción u hombro hacia 280 nm., con absorbancias que se extienden por encima de los 300 nm., y extinciones características de transiciones $n \rightarrow \pi^*$ en cetonas, como se aprecia en la figura 9 para una pareja de polímeros.

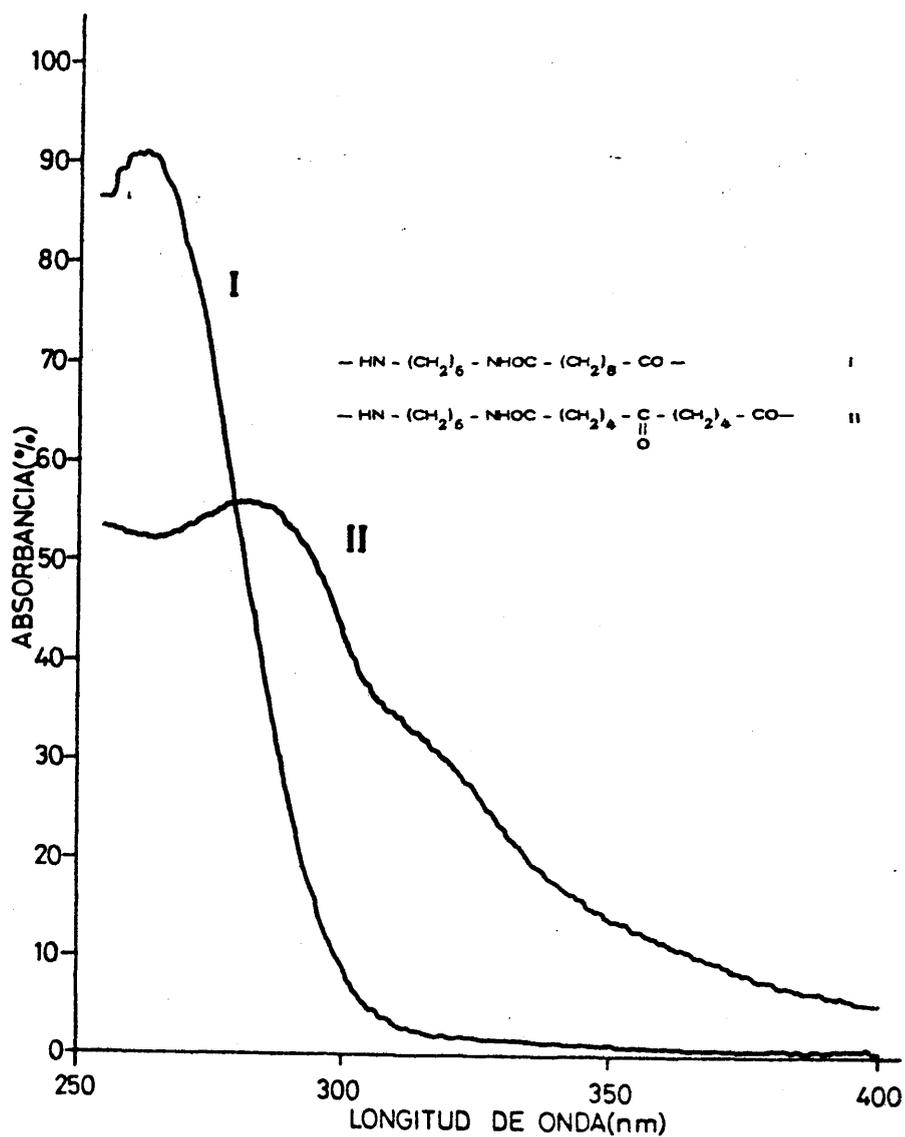


Fig. 9.- Espectros UV de dos poliamidas obtenidas por fusión de las sales de nylon, ($c=1,3 \cdot 10^{-2}$ g/l, en ácido fórmico del 85%).

Los espectros de RMN de los polímeros obtenidos por los dos procedimientos empleados, registrados en disolución de ácido trifluoracético, resultaron idénticos. Por otra parte, no se aprecian diferencias entre los espectros de las poli-ceto-amidas y las poliamidas no cetónicas debido a que, como se indi

có para los modelos moleculares, la señal de los protones de los grupos metileno contiguos al carbonilo cetónico puede coincidir con la de los protones de los grupos metileno contiguos a los carbonilos amídicos. De todas formas los espectros son muy similares a los de los modelos moleculares salvo pequeñas diferencias debidas al cambio de disolvente.

En resumen, los resultados del estudio de caracterización indican que se ha logrado la preparación de poliamidas alifáticas lineales en las que se han introducido grupos cetónicos procedentes de ceto-diácidos; dichos polímeros se han preparado mediante procedimientos convencionales de síntesis de poliamidas, tienen viscosidades del mismo orden de magnitud que las poliamidas análogas no cetónicas y responden a las mismas estructuras básicas independientemente del procedimiento empleado en su obtención.

Por último, y con objeto de disponer de una serie de poli-ceto-amidas de la misma estructura y diferentes proporciones de grupos carbonilo, se han empleado los dos procedimientos de síntesis de poliamidas anteriormente indicados para preparar unos copolímeros 6,10/6,5C05 con pequeñas proporciones de unidades cetónicas. Estos copolímeros pueden considerarse como poliamidas 6,10 modificadas, ya que es el componente presente en mayor proporción.

La poliamida 6,10 es una de las más utilizadas en aplicaciones como filme para envasado, y para modificarla se eligió la poli-ceto-amida 6,5C05 debido a que su unidad estructural tie

ne prácticamente la misma longitud que la de la poliamida 6,10, siendo por tanto la que introducirá menores modificaciones en las propiedades de esta última. Por otra parte, también se han tenido en cuenta la pequeña diferencia entre los puntos de fusión de las correspondientes sales de amonio poliméricas, la mayor estabilidad frente al calor del ceto-diácido en que la separación entre los grupos ácido y cetona es máxima ($n=4$) y el hecho de que la sal de nylon derivada de dicho ceto-diácido (6,5C05) es la que produce, por fusión, la poli-ceto-amida con mayor rendimiento.

En consecuencia, a partir de las sales de nylon 6,10/6,5C05 con diferentes proporciones de unidades cetónicas preparadas anteriormente, y por deshidratación de las mismas en fundido siguiendo el mismo procedimiento general utilizado en la síntesis de los homopolímeros, se preparó la serie de poliamidas modificadas prevista. La única diferencia en el método de preparación consistió en que, una vez obtenidos, los copolímeros se sometieron a una posterior condensación en estado sólido, como se describe en la parte experimental, con objeto de lograr pesos moleculares del orden de los que presentan las poliamidas comerciales.

También se preparó un copolímero en disolución a partir de hexametilén-di-isocianato y una mezcla de los ácidos sebácico y 6-oxo-undecan-1,11-dioico, siguiendo el otro procedimiento utilizado en la preparación de los homopolímeros correspondientes.

Tabla VIII

POLIAMIDAS 6,10/6,5C05
CON DISTINTAS PROPORCIONES DE UNIDADES CETONICAS

% inicial de unids. cetóni cas (moles)	Método de síntesis	ANALISIS Obtenido	ELEMENTAL Calculado	Rendto. (%)	[η] (ml/g)
5	F	C=66,85% H=10,08% N= 9,16%	C=67,96% H=10,58% N= 9,88%	87	80-90 ⁽¹⁾
10	F	C=67,02 H=10,28% N= 9,26%	C=67,84% H=10,53% N= 9,83%	97	85,7 ⁽²⁾
30	F	C=66,67% H= 9,85% N= 8,89%	C=67,35% H=10,33% N= 9,64%	95	80-90 ⁽¹⁾
30	D	C=62,67% H= 9,94% N=10,10%	C=67,35% H=10,33% N= 9,64%	83	24,3 ⁽³⁾

(1).- Valores estimados en m-cresol a 25 °C.

(2).- Determinado en disolución al 1% en m-cresol, a 25,0[±]0,1 °C.

(3).- Determinado en disolución al 1% en ac. fórmico del 85%, a 25,0[±]0,1 °C.

F = Deshidratación de la sal de nylon en fusión.

D = Reacción de ácidos dicarboxílicos con HMDI.

Una vez aislados y purificados, los copolímeros se caracterizaron mediante las técnicas usuales. En la tabla VIII se recogen algunos datos de estos copolímeros.

En dicha tabla se aprecia que los análisis elementales se ajustan apreciablemente a los teóricos para cada composición y los rendimientos fueron elevados y similares a los obtenidos para los homopolímeros. Los valores de la viscosidad intrínseca de los copolímeros obtenidos por fusión de las sales de nylon son del mismo orden que los de las poliamidas convencionales comerciales (80-90 ml/g en m-cresol) y muy superiores a los obtenidos para los homopolímeros, los cuales no sufrieron el proceso de policondensación en estado sólido una vez obtenidos. Este resultado indica la gran elevación de peso molecular que produce la policondensación en estado sólido y confirma la gran importancia de este proceso para conseguir pesos moleculares similares a los de los polímeros comerciales.

En cuanto a la viscosidad del copolímero obtenido en disolución, resultó del mismo orden de magnitud que las de los homopolímeros obtenidos por el mismo procedimiento.

Estas poliamidas modificadas resultaron solubles en los mismos disolventes que se indicaron para las poliamidas y poli-ceto-amidas y sus espectros IR y UV corresponden a las estructuras previstas, pues resultan en todo análogos a los de los homopolímeros de estructura similar. Como ejemplo, en la figura 10 se reproduce el espectro IR de una de las poliamidas modificadas obtenidas.

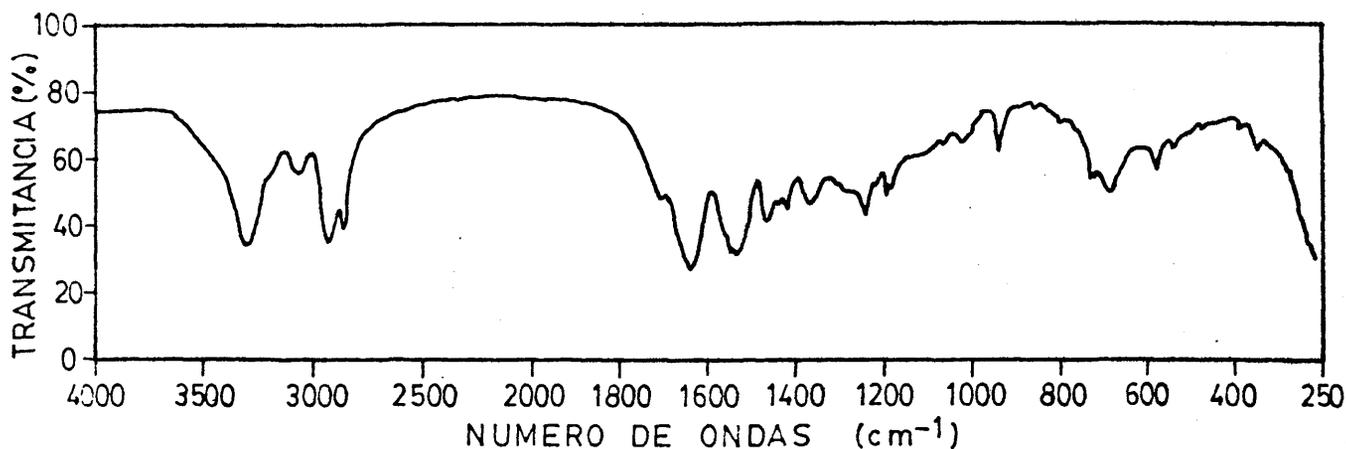


Fig. 10.- Espectro IR de la poliamida 6,10/6,5CO5 con un 30% inicial (en moles) de unidades cetónicas, obtenida por fusión de la correspondiente sal de nylon.

Los datos analíticos obtenidos indican que el grupo cetónico se ha introducido en estas poliamidas modificadas prácticamente en las mismas proporciones en que existía en las sales de nylon de partida o en las mezclas de monómeros, y no hubo pérdidas importantes de dichos grupos durante la policondensación por ninguno de los dos métodos empleados.

3.2.- Propiedades.

Una vez sintetizadas y caracterizadas las poliamidas, poli-ceto-amidas y poliamidas modificadas previstas, con objeto de estudiar el grado de modificación que produce la presencia del grupo cetónico sobre las propiedades de dichos polímeros,

se procedió al estudio comparado de sus propiedades más importantes.

En primer lugar se estudiaron las propiedades térmicas de todos los homopolímeros obtenidos, incluyendo también un polímero comercial con fines comparativos. En la tabla IX se reúnen los datos de puntos de fusión, T_m obtenidas por calorimetría diferencial (DSC) y temperaturas de degradación T_d obtenidas por análisis termogravimétrico (TGA).

Como se aprecia en dicha tabla, los puntos de fusión observados coinciden aceptablemente con las temperaturas de fusión (T_m) obtenidas por DSC. Las pequeñas diferencias existentes entre unos y otras se deben a que es relativamente difícil determinar la temperatura exacta a que funde un polímero por visión directa, así como a la posibilidad de aplicar distintos criterios para asignar la T_m por DSC. En este caso la T_m se ha tomado como la temperatura del pico de la banda endotérmica de fusión. Hay buena concordancia entre los valores correspondientes a los polímeros obtenidos por fusión de las sales de nylon y los de los obtenidos a partir de HMDI, y además todos los valores de puntos de fusión y T_m de las poliamidas no cetónicas coinciden con los descritos en la bibliografía para dichos polímeros (32,39, 120-122).

En la tabla IX se observa perfectamente que las poliaceto-amidas funden a temperaturas bastante inferiores a las que funden las poliamidas no cetónicas de longitud de cadena seme-

Tabla IX

PROPIEDADES TERMICAS
DE LAS POLIAMIDAS Y POLI-CETO-AMIDAS OBTENIDAS

Código	Método de síntesis.	PF (°C)	Tm (DSC) (°C)	Td (TGA) (°C)
6,10	F	215	227	455
6,8	F	220	236	438
6,6	F	250	265	421
6,4	F	252	268	307
6,10	D	218	225	356
6,8	D	230	230	352
6,6	D	252	265	349
6,4	D	275	290	327
6,6	Comercial	250	265	429
6,5C05	F	182	179	370
6,4C04	F	190	182	349
6,5C05	D	180	180	340
6,4C04	D	202	200	328
6,3C03	D	240	244	325
6,2C02	D	263	264	285
6,5C05 (E)	F	---	---	408
6,4C04 (E)	F	---	---	390
6,3C03 (E)	F	---	---	375
6,2C02 (E)	F	---	---	300

(E).- Polímero entrecruzado.

jante, y en ambas series los puntos de fusión van disminuyendo al aumentar el número de átomos de carbono del diácido que forma la poliamida, como consecuencia lógica de la disminución de la concentración de grupos amida en la macromolécula.

En la figura 11 se han representado los puntos de fusión de varias series de poliamidas lineales derivadas de la hexametilén-diamina y diferentes ácidos dicarboxílicos frente al número de grupos metileno presentes en la cadena de dichos ácidos. Se puede observar que los puntos de fusión de las poliaceto-amidas están comprendidos entre los de las series par e impar de poliamidas análogas no cetónicas y son superiores a los de las correspondientes poliamidas de la serie éter. Se deduce por tanto que:

- Al sustituir un grupo metileno de la cadena de una poliamida por un grupo cetona se produce un aumento de 10-40 °C en el punto de fusión de la misma.

- La introducción de un grupo cetónico en la cadena de una poliamida de la serie par produce una disminución en el punto de fusión de la misma, aunque no tan acusada como la que produce otro grupo metileno o un grupo éter debido a la polaridad del grupo carbonilo y a que no aumenta la flexibilidad de la cadena.

A la vista de estos resultados podemos suponer que la presencia de un grupo carbonilo en la unidad estructural de una poliamida produce efectos similares a los de un grupo sulfona.

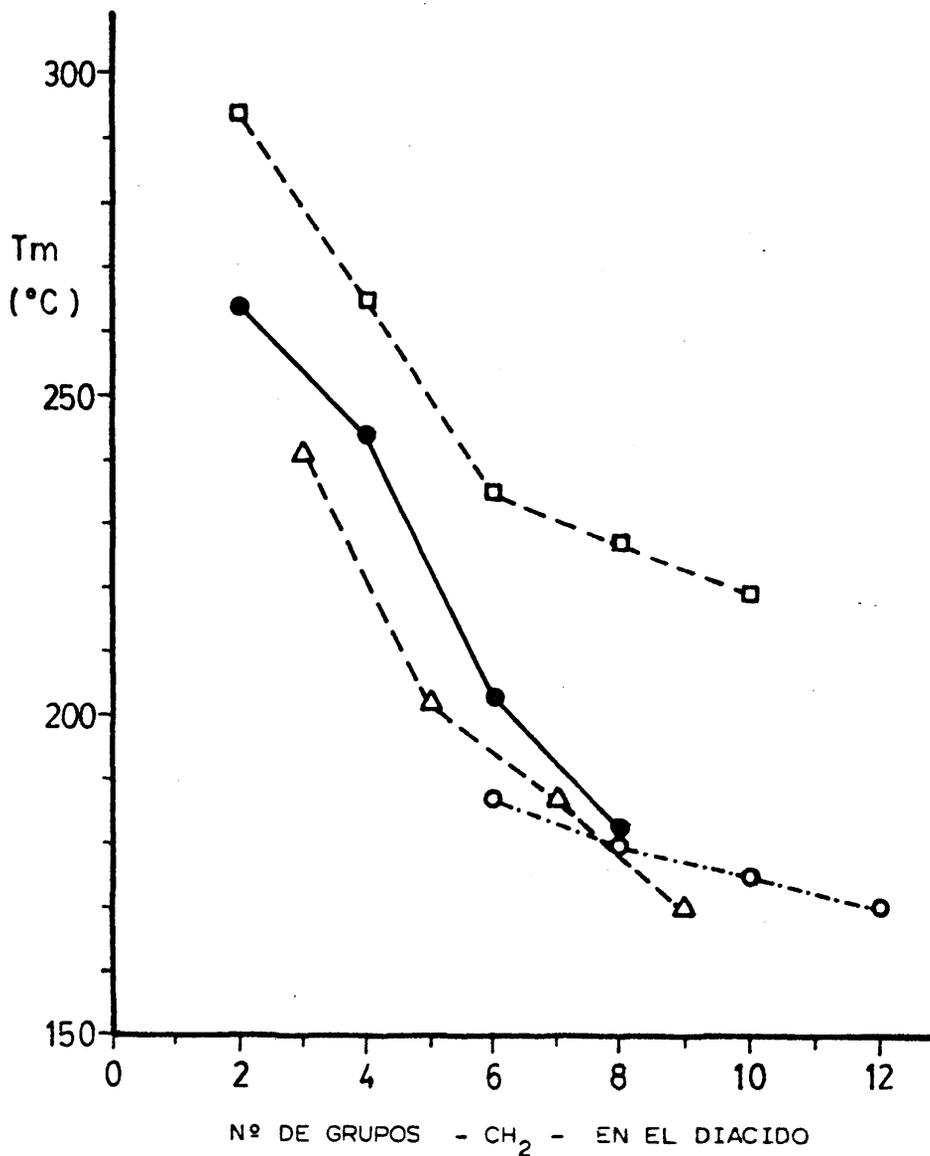
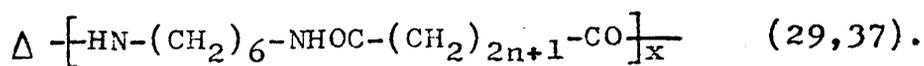
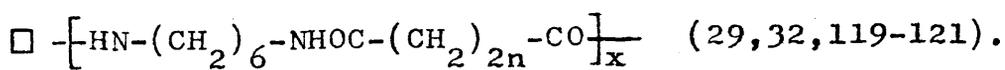
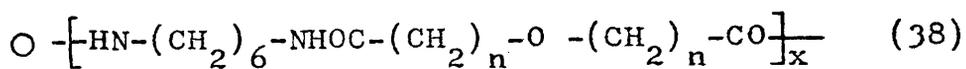
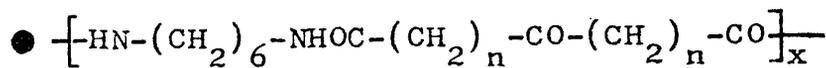


Fig. 11.- Puntos de fusión de poliamidas derivadas de HMDA.



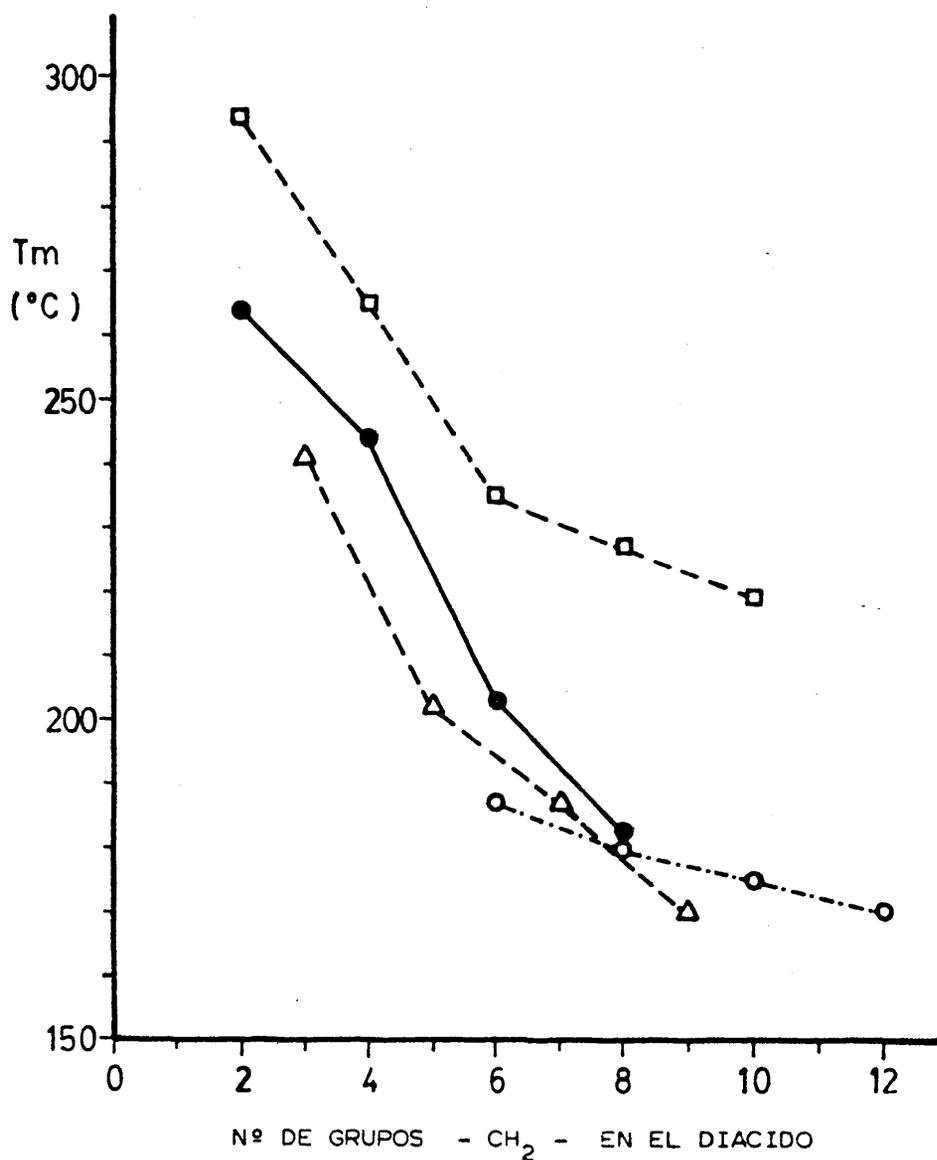
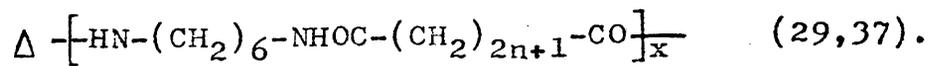
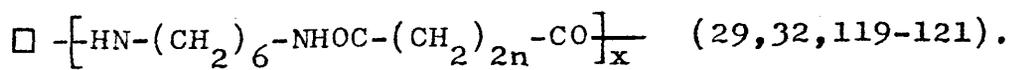
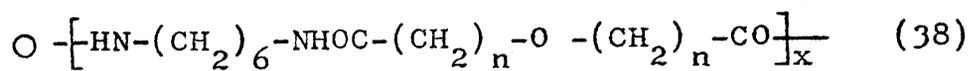
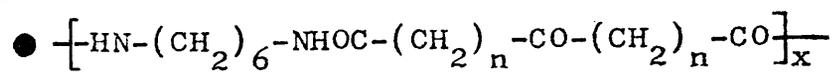


Fig. 11.- Puntos de fusión de poliamidas derivadas de HMDA.



Las temperaturas de degradación de las poliamidas obtenidas por fusión de las sales de nylon son, en general, bastante más elevadas que las correspondientes a las obtenidas a partir de HMDI, y otro tanto ocurre en las series cetónicas. Dicha temperatura se ha tomado como la temperatura a la cual el polímero ha perdido un 10% de su peso inicial en las condiciones en que se realizaron los análisis termogravimétricos y que se indican en la sección correspondiente.

Este comportamiento aparentemente anormal de las series obtenidas en disolución puede ser debido a la pérdida de disolvente, asociado a polímeros polares, que se produce a partir de 200 °C. según los termogramas. No parece que la causa de la menor resistencia térmica de los polímeros obtenidos en disolución sea debida a la existencia de ramificaciones o entrecruzamiento en los mismos, al menos en la serie no cetónica, porque la máxima velocidad de pérdida de peso se produce en todos los casos en el mismo intervalo de temperaturas, como muestran las curvas de las figuras 12 y 13.

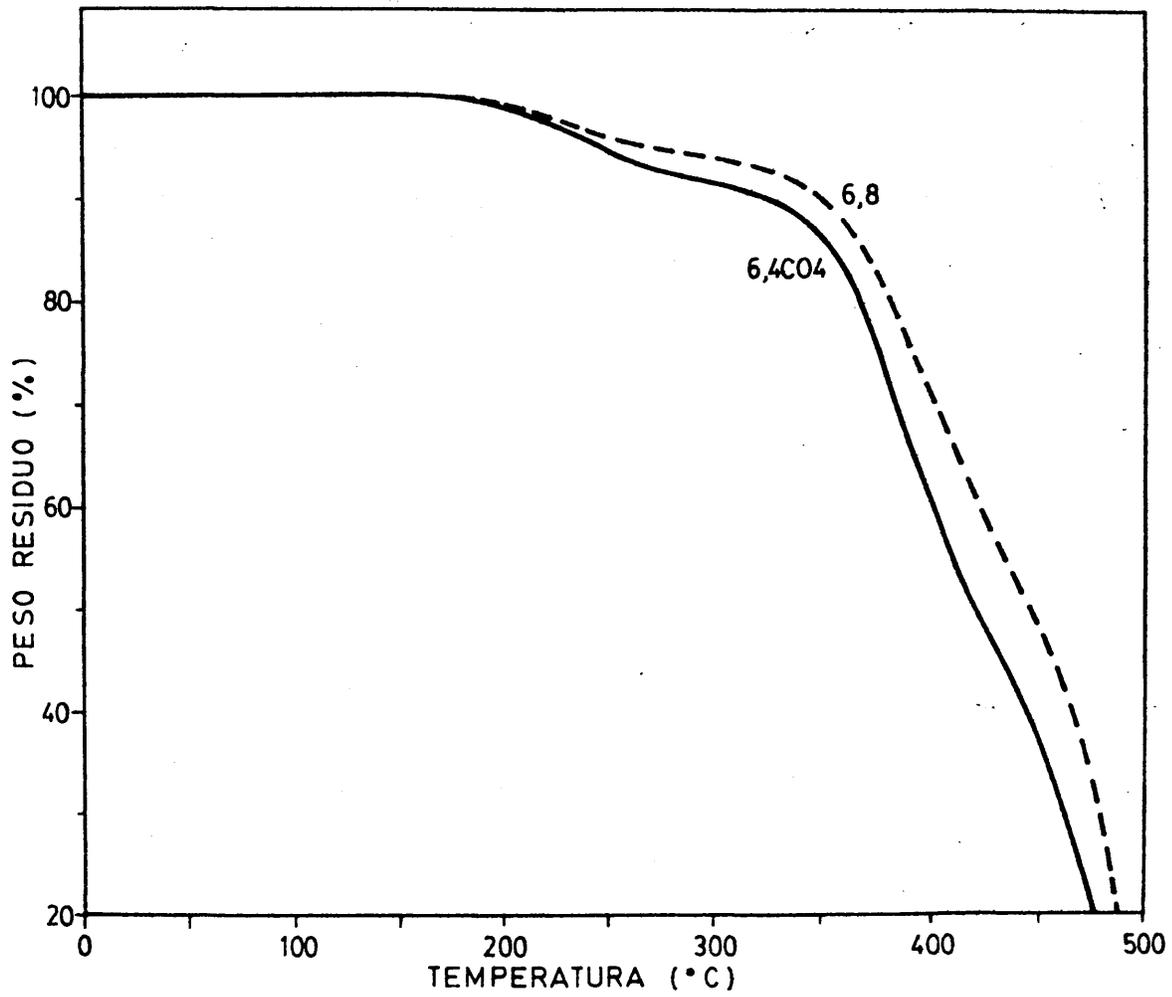


Fig. 12.- Termogramas de poliamidas y poli-ceto-amidas obtenidas a partir de HMDI.

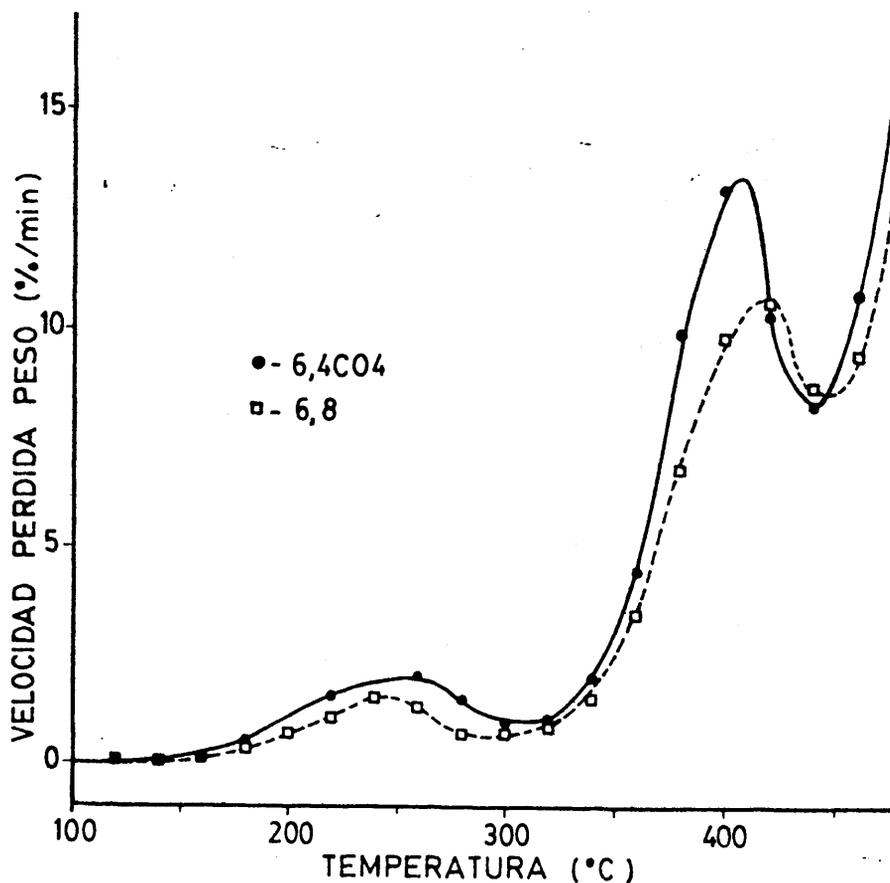


Fig. 13.- Curvas de velocidad de pérdida de peso frente a la temperatura obtenidas a partir de los termogramas, para una pareja de polímeros obtenidos a partir de HMDI.

Por otra parte, las temperaturas de degradación disminuyen a medida que disminuye la longitud de la cadena hidrocarbonada de diácido que forma la poliamida, como consecuencia lógica del consiguiente aumento en la concentración de grupos amida, ya que la degradación térmica de poliamidas en ausencia de oxígeno comienza por la rotura homolítica del enlace C-N del grupo amida.

La introducción del grupo carbonilo produce un aumento de inestabilidad térmica de la poliamida correspondiente respec

to de la no cetónica, pues sus temperaturas de degradación son inferiores; la Td es 85-90 °C, más baja para la serie obtenida por fusión de las sales de nylon y de 15-40 °C. para las poli-ceto-amidas obtenidas de HMDI, respecto a las correspondientes series no cetónicas.

Este aumento de inestabilidad se va acentuando también en las series cetónicas al disminuir la separación entre los grupos cetona y amida en el correspondiente ceto-diácido. La poli-ceto-amida 6,5C05 en la cual dicha separación es máxima, es la que presenta la mayor estabilidad térmica.

Las temperaturas de degradación de las poli-ceto-amidas entrecruzadas obtenidas por fusión de las sales de nylon, son superiores a las de las correspondientes poli-ceto-amidas no entrecruzadas, como corresponde al aumento de estabilidad térmica que se produce por el entrecruzamiento.

En las poliamidas lineales convencionales las temperaturas de transición vítrea (Tg) son del orden de 180-200 °C. inferiores a las temperaturas de fusión (39,123). La determinación de Tg en polímeros que pueden alcanzar grados de cristalinidad elevados presenta dificultades, que en nuestro caso se han visto incrementadas por el hecho de utilizar para las determinaciones muestras no fraccionadas. Por ello hemos seguido un método rápido para determinar la Tg de algunos de los polímeros obtenidos, como es la calorimetría diferencial (DSC) (124).

En la mayoría de los casos fue difícil la diferenciación del intervalo de Tg, posiblemente debido a que la influencia de los factores antes señalados se ha reflejado en la forma de las curvas, que en la mayor parte de los ensayos no mostraron claramente las típicas inflexiones debidas a la transición vítrea. De cualquier manera, los valores que se han podido determinar en la serie no cetónica (41-46 °C. para la poliamida 6,10, 47-50 °C. para la 6,8 y 56 °C. para la 6,6) coinciden bien con los datos que se pueden encontrar en la bibliografía (29,39,121, 122), con las naturales reservas al comparar valores procedentes de distintas fuentes y obtenidos por diversos procedimientos.

Para las poli-ceto-amidas los valores de Tg que se han determinado por DSC, son prácticamente idénticos para la serie obtenida por fusión y para la obtenida de HMDI, y se encuentran comprendidos entre 20 y 30 °C., es decir unos 20-30 °C. inferiores a los de las poliamidas no cetónicas, (21 °C. para la poli-ceto-amida 6,5C05, 22-24 °C. para las 6,4C04 y 6,3C03 y 31 °C. para la poli-ceto-amida 6,2C02), lo que lleva a la conclusión de que la introducción de grupos cetónicos en una poliamida produce una disminución apreciable de su temperatura de transición vítrea.

Con objeto de comprobar de alguna manera estos resultados, se determinó la Tg de algunos polímeros por otro procedimiento, que consiste en la medida de la variación de las propiedades eléctricas (constante dieléctrica y factor de pérdidas) de muestras de polímero con la temperatura, obteniéndose valores del orden de 50 °C. para las poliamidas y del orden de 25-35 °C.

para las poli-ceto-amidas, los cuales están en concordancia con los obtenidos por DSC.

A título de ejemplo, en la figura 14 se reproduce una curva de variación del factor de pérdidas con la temperatura que permite la determinación de la Tg del polímero.

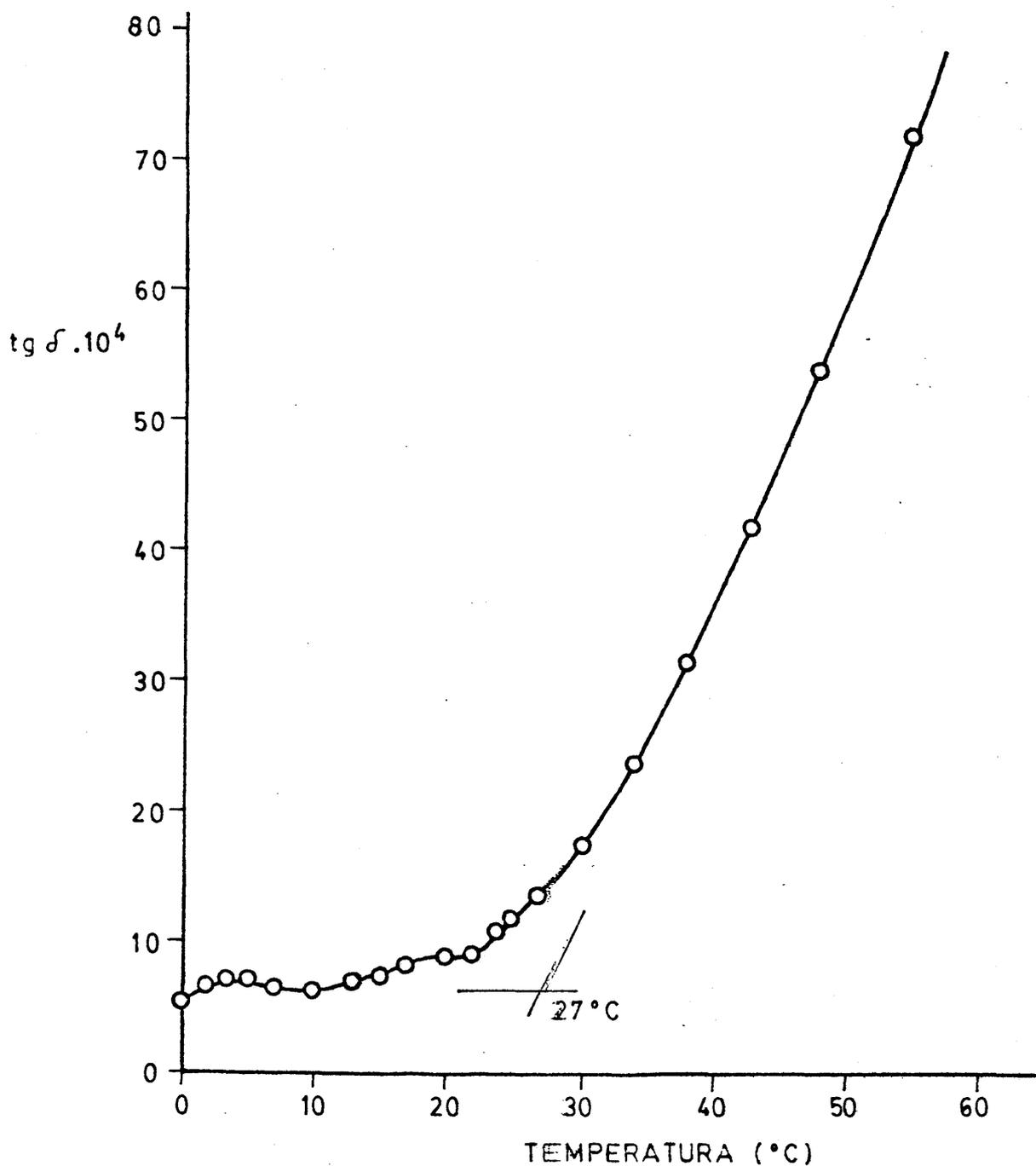


Fig. 14.- Determinación de la Tg de la poli-ceto-amida 6,5C05.

Tabla X

PROPIEDADES DE POLIAMIDAS Y POLI-CETO-AMIDAS ALIFATICAS

Código	Método de síntesis	Prop. eléctricas ϵ	$\text{tg } \delta \cdot 10^3$	Cristalinidad α	Agua absorbida (%)
6,10	F	2,60	0,27	0,37	8,6
6,8	F	2,71	0,54	0,32	9,4
6,6	F	2,90	1,10	0,32	13,3
6,4	F	6,81	2,20	0,34	28,9
6,10	D	3,10	1,00	0,26	8,2
6,8	D	3,29	1,10	0,23	9,6
6,6	D	2,79	0,99	0,28	12,2
6,4	D	3,97	2,10	0,27	16,6
6,6	Comercial	2,94	0,28	0,39	16,0
6,5C05	F	3,87	1,80	0,30	14,9
6,4C04	F	4,02	3,15	0,22	22,3
6,5C05	D	3,89	1,60	0,18	11,0
6,4C04	D	4,32	4,80	0,19	13,3
6,3C03	D	2,92	0,87	0,16	15,6
6,2C02	D	3,80	1,30	0,21	17,0

En la tabla X se reúne una serie de propiedades de las poliamidas y poli-ceto-amidas obtenidas que se discutirán a continuación.

Los valores encontrados para la constante dieléctrica (ϵ) y el factor de pérdidas ($\text{tg}\delta$) son semejantes a los bibliográficos para poliamidas alifáticas de este tipo ($\epsilon = 4$ ó > 4 , a 60 Hz.), (39,121). Tanto la constante dieléctrica como el factor de pérdidas parecen aumentar con la concentración de grupos amida en todas las series, tanto cetónicas como no cetónicas. Además las poli-ceto-amidas muestran valores superiores de ϵ y $\text{tg}\delta$ respecto a las correspondientes poliamidas no cetónicas, lo que indica que la presencia del grupo carbonilo produce un incremento en estos valores al introducir un elemento polar adicional en la estructura del polímero. Además el aumento de la capacidad de tomar agua del ambiente, juega también un papel importante sobre las propiedades eléctricas, y se manifiesta especialmente en los polímeros con mayor acumulación de grupos polares, es decir con cadenas alifáticas más cortas en la unidad estructural, y en las poli-ceto-amidas. Como veremos más adelante, la presencia del grupo carbonilo aumenta la capacidad de absorción de agua de un polímero y este efecto debe reflejarse por tanto en las propiedades eléctricas del mismo.

Todos los polímeros obtenidos son polímeros cristalinos, en el sentido de que dan difractogramas de rayos X más o menos definidos. Hay que tener en cuenta que estos polímeros no se han sometido a ningún proceso de cristalización antes de registrar sus difractogramas y que, una vez obtenidos, todos han sufrido el mismo proceso de purificación y los mismos tratamientos térmicos.

Los valores del grado de cristalinidad (α) se han de terminado a partir de las contribuciones relativas de las bandas amorfas y cristalinas al difractograma. Este no es un procedimiento muy riguroso para obtener la cristalinidad absoluta de un polímero, pero es satisfactorio para obtener un valor aproximado de la proporción de cristalinidad y estudiar las cristalinidades relativas de una serie de polímeros si se adopta para todos el mismo criterio. La principal dificultad estriba en la diferenciación de las bandas amorfas y cristalinas en el difractograma, ya que en el caso de poliamidas la banda amorfa principal se encuentra debajo de los picos cristalinos, lo que dificulta la evaluación de sus respectivas contribuciones (125-127).

Como se aprecia en la figura 15, los difractogramas de los polímeros obtenidos por fusión de las sales de nylon son idénticos en cuanto a forma y posición de los picos cristalinos a los de los polímeros obtenidos en disolución a partir de HMDI. Sin embargo la forma de los difractogramas de las poli-ceto-amidas es diferente de la de sus homólogos no cetónicos, así como la posición de los picos cristalinos.

En la tabla X se aprecia claramente que los polímeros obtenidos por fusión de las sales de nylon son, en general, algo más cristalinos que los obtenidos en disolución, y que las poli-ceto-amidas presentan valores de α ligeramente inferiores a las poliamidas no cetónicas. De alguna manera esta disminución de la cristalinidad también se vió reflejada en la mayor anchura de los picos de fusión en DSC para las poli-ceto-amidas.

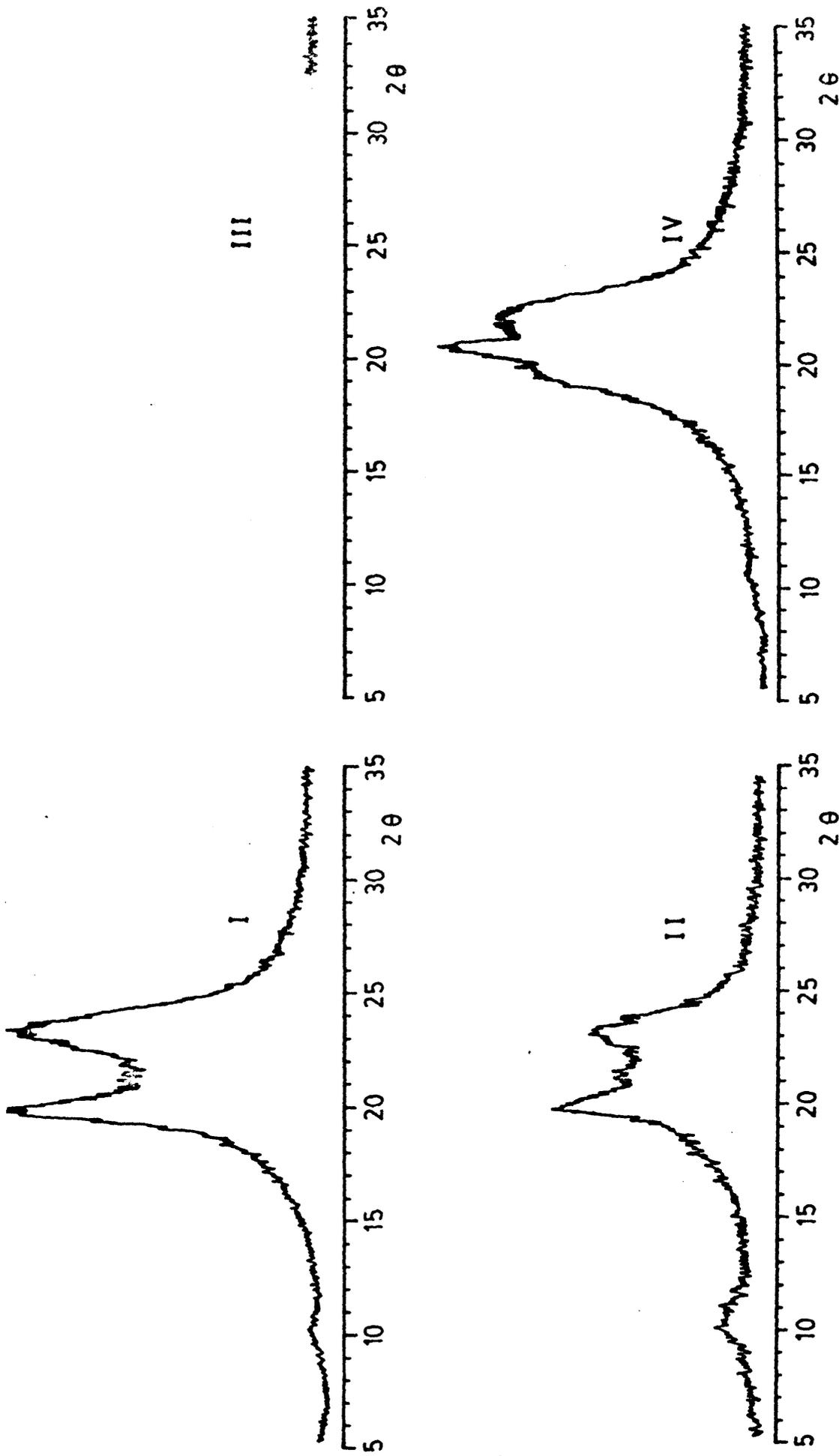


Fig. 15.- Difractogramas de poliamidas y poli-ceto-amidas.

I) 6,10 obtenida por fusión de la sal de nylon. II) 6,10 a partir de HMDI.

II) 6,5CO5 por fusión de la sal de nylon. IV) 6,5CO5 a partir de HMDI.

Pero, si tenemos en cuenta que las poliamidas alifáticas lineales derivadas de la HMDA y la serie impar de ácidos dicarboxílicos son prácticamente amorfas, se llega a la conclusión de que la sustitución de un grupo metileno por un grupo carbonilo en la cadena de una poliamida alifática produce un aumento apreciable en la cristalinidad de la misma. Este comportamiento está de acuerdo con el aumento de polaridad y posibilidad de formación de puente de hidrógeno producido por la presencia del grupo carbonilo, y también es perfectamente acorde con los valores de T_m encontrados para estos polímeros.

La capacidad de absorción de agua por un polímero es una propiedad que también está relacionada con la cristalinidad del mismo, puesto que siempre el polímero más cristalino es el que absorbe menos humedad. Sin embargo para polímeros de diferente composición química, es la estructura la que juega el papel más importante.

Así, se ha podido comprobar que las poli-ceto-amidas tienen mayor capacidad para absorber agua que las poliamidas no cetónicas, posiblemente debido a la mayor polaridad que introduce la presencia del grupo carbonilo en la macromolécula. En este sentido la separación existente entre los grupos polares parece ser el factor más importante, aumentando la absorción de agua al disminuir el número de grupos metileno que separan los grupos amida, o los grupos amida y cetona, en la unidad estructural del polímero, como se desprende de los valores de la tabla X y de la representación de la figura 16.

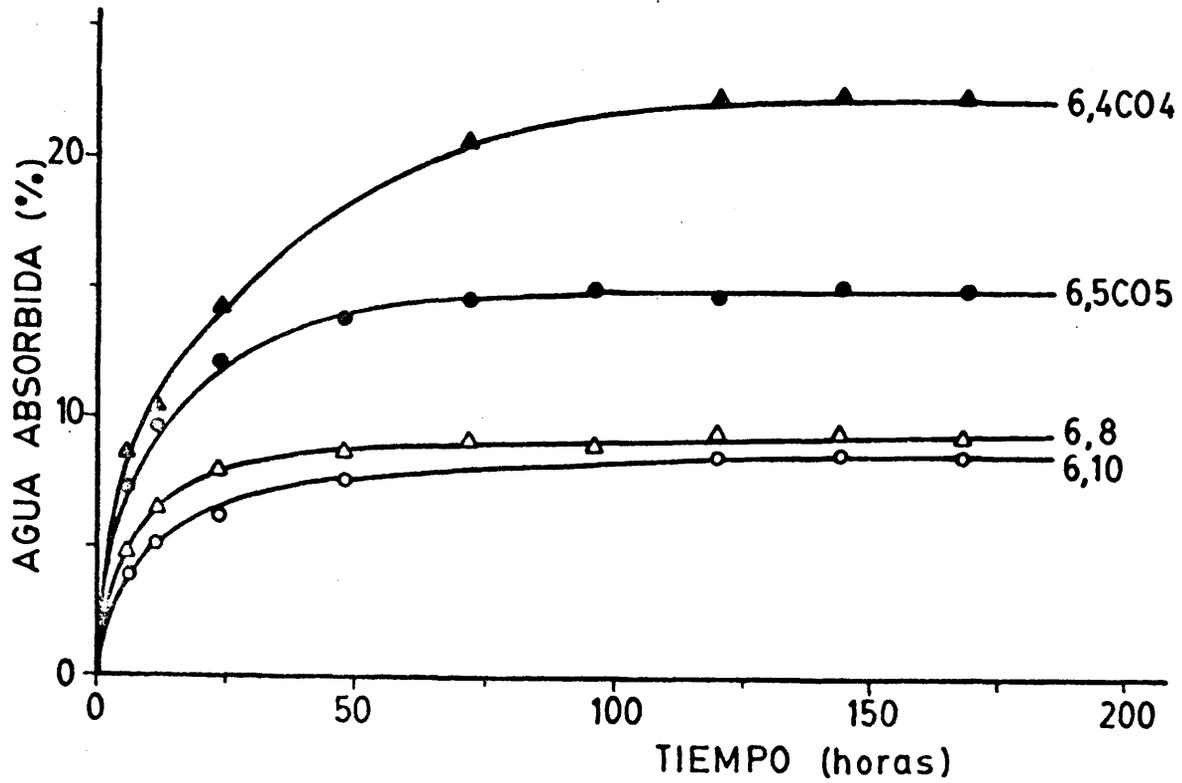


Fig. 16.- Absorción de agua de poliamidas y poli-ceto-amidas con el tiempo. (En atmósfera saturada de vapor de agua a temperatura ambiente).

Tanto las poliamidas como las poli-ceto-amidas forman filmes o películas por evaporación lenta de disoluciones en ácido fórmico o m-cresol. Las películas no son transparentes debido a la elevada cristalinidad de los polímeros, y son muy frágiles a causa de que los pesos moleculares no son muy elevados.

Si la evaporación del disolvente se realiza a temperaturas elevadas (≈ 150 °C.), las poli-ceto-amidas producen películas transparentes y coloreadas, que resultan totalmente insolubles en ácido fórmico y m-cresol. Evidentemente se ha producido un entrecruzamiento térmico que se puede atribuir a la presencia del grupo cetónico, ya que este fenómeno no se produjo a partir de las poliamidas no cetónicas en las mismas condiciones.

Por último, en la tabla XI se reúnen los valores obtenidos para las propiedades más importantes de las poliamidas 6,10 modificadas con diferentes proporciones de unidades cetónicas junto con los de sus correspondientes homopolímeros.

Además de los motivos ya expuestos, se eligieron los copolímeros 6,10/6,5C05 debido a que los homopolímeros 6,10 y 6,5C05 presentan las mayores cristalinidades y menores absorciones de humedad dentro de las series correspondientes, lo que induce a pensar que dichos copolímeros presentarán la mejor combinación de propiedades.

Tabla. XI

PROPIEDADES DE LAS POLIAMIDAS

6,10 , 6,5C05 y 6,10/6,5C05

Código	% inicial de unids. cetónicas (moles)	PF (°C)	Prop. eléctricas		Cristalinidad
			ϵ	$\text{tg } \delta \cdot 10^3$	α
6,10	0	225	2,60	0,27	0,37
6,10/6,5C05	5	218	3,65	0,46	
6,10/6,5C05	10	216	3,66	0,34	
6,10/6,5C05	30	206	3,95	0,73	
6,10/6,5C05	30 ⁽¹⁾	206	4,15	2,50	0,26
6,5C05	100	180	3,87	1,80	0,30

(1).- Copolímero obtenido a partir de HMDI y la correspondiente mezcla de diácidos, en disolución.

Como era de esperar, las poliamidas 6,10 modificadas presentan propiedades intermedias entre las de los homopolímeros correspondientes y que dependen de la proporción de grupos carbonilo presentes. Así los puntos de fusión tienen valores intermedios entre los de las poliamidas 6,10 y 6,5C05 y disminuyen al aumentar la proporción de unidades cetónicas; otro tanto puede decirse de las demás propiedades recogidas en la tabla XI,

cuyos valores se acercan a los de uno u otro homopolímeros según la proporción de la modificación introducida. En general no se observan grandes diferencias entre las propiedades de los polímeros obtenidos por uno u otro procedimientos.

La introducción de unidades cetónicas en la cadena polimérica modifica poco los valores de cristalinidad debido a la similar longitud de los dos tipos de unidades estructurales que forman los copolímeros. En cuanto a las propiedades térmicas, aunque no se ha realizado un estudio de los copolímeros obtenidos, cabe esperar resultados similares a los de las demás propiedades.

Las poliamidas 6,10 modificadas por introducción de grupos carbonilo en distintas proporciones (copolímeros 6,10/6,5C05 forman películas translúcidas (cristalinidad), algo coloreadas y de características similares a las obtenidas a partir de la poliamida 6,6 comercial mediante el mismo procedimiento. Dichas películas parecen tener buena flexibilidad y resistencia mecánica, aunque puede ser debido en parte a un efecto de plastificación por parte de posibles trazas de m-cresol. El aumento de la proporción de grupos cetónicos produce un aumento de coloración y disminuye la resistencia de las películas. De cualquier modo, sus propiedades mecánicas son muy superiores a las de las películas de las poli-ceto-amidas, a lo que también contribuye su mayor peso molecular.

En definitiva, del estudio comparado de las propiedades de poliamidas y poli-ceto-amidas se concluye que la presencia del grupo cetónico modifica apreciablemente la mayoría de las propiedades de los polímeros en que se ha introducido, aunque la variación no es muy drástica en ningún caso. En cuanto a los copolímeros, la introducción de pequeñas proporciones de unidades cetónicas (5-10%) apenas modifica las propiedades de la poliamida 6,10, mientras que la presencia de grupos carbonilo en mayor proporción produce copolímeros de propiedades similares a las de la poli-ceto-amida 6,5CO5. Por tanto, según el grado de modificación introducido es posible controlar las propiedades finales de estas poliamidas 6,10 modificadas.

CAPITULO II

POLI-CETO-URETANOS LINEALES

INTRODUCCION

Los poliuretanos son polímeros de condensación que, al igual que las poliamidas, se desarrollaron a partir de los años cuarenta (128-130) con fines casi exclusivamente de aplicación y han adquirido una gran importancia industrial.

Aunque en un principio se estudiaron las posibilidades de los poliuretanos lineales como materia prima para la obtención de fibras comparables a los "nylons", el desarrollo más espectacular de este tipo de polímeros se produjo mediante la utilización de intermedios poli-hidroxiclicos y di-isocianatos o poli-isocianatos en su preparación, para formar elastómeros (131,132), espumas (133), recubrimientos y adhesivos (134-136), aunque también se utilizan algunos polímeros lineales, termoplásticos, como compuestos para moldeo, fibras y adhesivos (135).

De los posibles métodos de síntesis de grupos uretano, en la preparación de poliuretanos se utiliza exclusivamente la reacción de grupos isocianato con grupos alcohólicos, la cual está perfectamente estudiada en cuanto a condiciones de reacción, mecanismos y cinética (136-141), de forma que se pueden obtener polímeros lineales de alto peso molecular a partir de monómeros difuncionales.

La polimerización puede llevarse a cabo en estado fundido, pero la gran tendencia de estos polímeros a degradarse con desprendimiento de CO_2 hace imposible la preparación por este procedimiento de poliuretanos de puntos de fusión iguales o superiores a 200 °C. (139, 140). Por tanto, en la mayoría de los casos estas reacciones se llevan a cabo en disolución con catalizadores, a altas o moderadas temperaturas, o bien mediante procedimientos a baja temperatura.

La ventaja de los procedimientos a baja temperatura o temperatura moderada es evidente dada la gran reactividad del grupo isocianato con todo tipo de hidrógenos activos, pues estas reacciones de polimerización son muy complicadas y pueden producirse gran cantidad de reacciones secundarias.

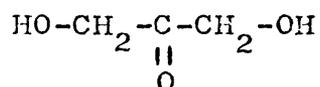
Los antecedentes bibliográficos sobre modificaciones de poliuretanos lineales por introducción de heteroátomos o grupos funcionales en la cadena macromolecular son muy escasos. De hecho, es escasa la bibliografía existente sobre poliuretanos lineales.

Las modificaciones más importantes que se han efectuado consisten, como en el caso de poliamidas, en la introducción de heteroátomos como oxígeno y azufre (-O-, -S-) (129, 142) o grupos funcionales como el grupo sulfona ($-\text{SO}_2-$) (140, 143, 144) en la cadena principal, o bien la introducción de grandes sustituyentes con uniones éter o grupos hidroxilo en cadenas laterales (145).

En la investigación sobre polímeros fotodegradables de condensación se ha obtenido una serie de poliuretanos lineales con enlaces oxima en la cadena polimérica principal, a partir de dioximas (HO-N=C-R-C=N-OH) y di-isocianatos, y se ha estudiado el papel de dichos enlaces sobre la fotodegradación de los polímeros que los contienen (146), pero no existe bibliografía sobre poliuretanos con grupos cetónicos en la cadena principal ni en cadenas laterales.

Todas estas modificaciones se han realizado, en general, mediante la utilización de monómeros que contienen ya esos grupos o heteroátomos, y son escasos los estudios que se han realizado sobre las propiedades de estos polímeros modificados respecto de los polímeros convencionales.

Para introducir el grupo cetónico en la cadena de poliuretanos lineales, el primer paso fue seleccionar el monómero más adecuado portador de dicho grupo, y como tal se eligió el único ceto-dialcohol alifático no ramificado fácilmente asequible, pues se trata de un producto comercial, y es la 1,3-dihidroxi—propanona o dihidroxi-acetona:



(DHA)

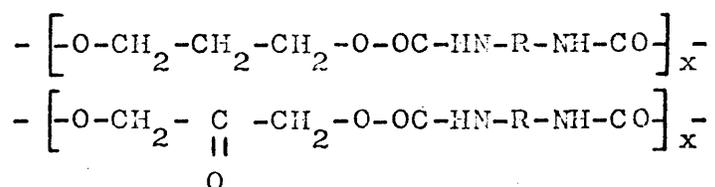
Como monómero no cetónico de la misma longitud de cadena se empleó el 1,3-propanodiol (PDL), y como di-isocianatos los más

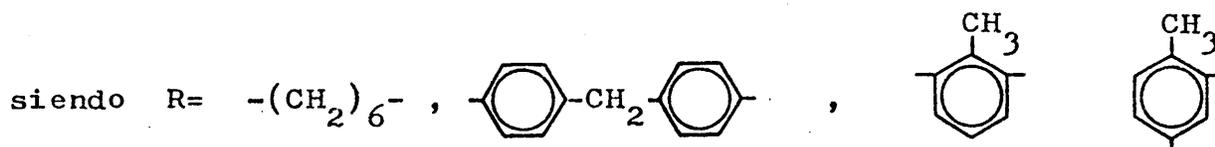
utilizados en la fabricación de poliuretanos, como son: Hexa-
metilén-di-isocianato (HMDI), 4,4'-di-isocianato de difenil-me-
tano (DIDFM) y las mezclas comerciales de 2,4- y 2,6-di-isocia-
nato de toluileno.

Dado que la 1,3-dihidroxi-propanona presenta dificulta
des en cuanto a su reactividad como glicol, como se comprobó
en nuestros laboratorios al intentar la síntesis de poli-ceto-
esteres a partir de dicho ceto-dialcohol y ácidos dicarboxíli-
cos o sus dicloruros, tanto en disolución como por policonden-
sación interfacial, resultados que fueron corroborados más tar-
de por J.E. Guillet al intentar sin éxito la introducción de gru-
pos cetónicos en el poli-(etilén-tereftalato) a partir de dicho
monómero (28), se decidió realizar las polimerizaciones a tempo
ratura moderada, en disolución y utilizando catalizadores.

La dihidroxi-acetona cristaliza en forma de dímero co-
mo un sólido blanco que funde a 80 °C., pero en disolución per
manece como monómero, por lo que efectuando la polimerización
en disolución se puede esperar la formación de los polímeros
previstos.

De esta manera se prepararán dos series de poliureta-
nos lineales que se diferenciarán en la presencia del grupo ce-
tónico y cuyas unidades estructurales son las siguientes:





La caracterización completa de estos polímeros y el estudio comparado de sus propiedades contribuirá al mejor conocimiento de las relaciones entre la estructura de los polímeros de condensación y sus propiedades últimas.

También aquí se realiza un estudio previo sobre modelos moleculares, utilizando reactivos monofuncionales, con el fin de determinar las mejores condiciones de reacción y teniendo en cuenta la reactividad de los monómeros y demás factores que influyen en la marcha de la misma, así como obtener una información útil para la posterior caracterización de los polímeros.

La parte experimental de este capítulo se describirá, por tanto, siguiendo las etapas que se indican a continuación:

- Síntesis y caracterización de modelos moleculares uretano y ceto-uretano.

- Síntesis de poliuretanos y poli-ceto-uretanos lineales de diferentes estructuras.

- Caracterización y estudio comparado de las propiedades más importantes de los polímeros obtenidos.

PARTE EXPERIMENTAL

1.- MATERIALES DE PARTIDA.

ALCOHOLES.

1-Propanol.- El producto comercial (F.E.R.O.S.A.) de intervalo de ebullición 96-98 °C. se purificó por destilación sobre gel de sílice anhidro.

1-Hidroxi-propanona.- Se utilizó hidroxacetona comercial (Fluka) de punto de ebullición 146 °C. d., sin purificación previa.

1,3-Propanodiol.- Producto comercial (Fluka) de punto de ebullición 214 °C.

1,3-Di-hidroxi-propanona.- Producto comercial puro (Fluka) de punto de fusión 80 °C. que se utilizó sin purificar.

ISOCIANATOS.

Isocianato de fenilo.- El producto comercial (F.E.R.O.S.A.) se purificó por destilación y se empleó siempre recién destilado.

4,4'-Di-isocianato de difenil-metano (DIDFM).- El producto comercial (Bayer) se purificó por destilación a presión reducida, recogién dose la fracción que destiló a 137-138 °C. y 0,1 mmHg.

Di-isocianato de toluileno.- Se utilizaron dos mezclas comerciales (Bayer) de 2,4- y 2,6-di-isocianato de toluileno con un 65% (T65) y un 80% (T80) de isómero 2,4- respectivamente, de intervalo de ebullición 246-247 °C., que se purificaron por destilación a presión reducida (p.e. 107-108 °C. a 3 mmHg).

Hexametilén-di-isocianato (HMDI).- El producto comercial (Fluka) líquido de intervalo de ebullición 82-85 °C., se purificó por destilación a presión reducida.

CATALIZADORES.

Trietilamina.- El producto comercial (F.E.R.O.S.A.) de intervalo de ebullición 88-90 °C. y especificación de pureza 99,5% se utilizó sin purificar.

Octoato de estaño.- Se utilizó el producto comercial suministrado por la firma Policastilla S.A.

DISOLVENTES

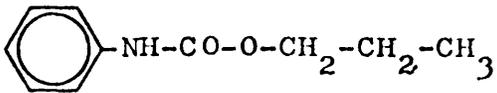
Como disolventes se utilizaron dioxano, N,N-dimetilformamida y N,N-dimetil-acetamida, los cuales fueron purifica-

dos según los procedimientos que se describen en el capítulo anterior.

2.- SINTESIS DE MODELOS MOLECULARES.

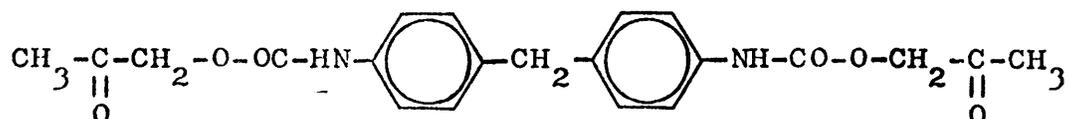
Para la síntesis de los modelos moleculares uretano y ceto-uretano se empleó la reacción de isocianatos con alcoholes o ceto-alcoholes, utilizando en cada caso al menos un reactivo monofuncional. Se han empleado dos procedimientos de síntesis: Por reacción directa y en disolución con catalizador (trietilamina). A continuación se describe un ejemplo de cada uno de ellos.

2.1.- Por reacción directa.

N-Fenil-carbamato de propilo.- 

En un matraz de 50 ml., con refrigerante de reflujo, tubo con cloruro cálcico anhidro a la salida y agitación magnética, se mezclaron 5,95 g. (0,05 moles) de isocianato de fenilo y 3,0 g. (0,05 moles) de 1-propanol. La reacción, muy exotérmica, comenzó inmediatamente y a los pocos minutos se obtuvo un sólido. Una vez frío se disolvió en éter sulfúrico y se cristalizó, aislándose 8,6 g. (96%) de un sólido cristalino blanco de p.f. 70 °C.

Análisis elemental.- Calculado para $C_{10}H_{13}NO_2$: C= 67,03% ; H= 7,26% ; N= 7,82%. Obtenido: C= 67,27% ; H= 7,04% ; N= 7,55%.

2.2.- En disolución con catalizador.4,4'-Bis (acetoni-oxi-carboxamido)-difeni- metano.-

En un aparato como el descrito en el apartado anterior se disolvieron 1,25 g. (0,005 moles) de 4,4'-di-isocianato de difeni- metano en 15 ml. de dioxano seco y sobre esta disolución vigorosamente agitada, se añadieron 0,74 g. (0,01 moles) de 1- hidroxipropanona y 0,1 g. de trietilamina. A los pocos minutos apareció una pequeña cantidad de precipitado blanco, y a conti- nuación la mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 3 ho- ras. Una vez a temperatura ambiente, el precipitado se eliminó por filtración y la disolución amarilla resultante se precipitó en éter sulfúrico, apareciendo gran cantidad de sólido, el cual se separó por filtración, se lavó con éter y se secó; una vez cristalizado en tolueno, se aislaron 1,2 g. (60%) de un sólido de p.f. 195 °C.

Análisis elemental.- Calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6$: C=63,3 H= 5,56% ; N= 7,03%. Obtenido: C= 63,47% ; H= 6,25% ; N= 7,54%.

3.- POLIMERIZACION.

Para la síntesis de poliuretanos y poli-ceto-uretanos lineales se ha empleado la reacción de di-isocianatos con 1,3-

propanodiol o 1,3-di-hidroxi-propanona, en disolución y catalizada por trietilamina u octoato de estaño; como disolventes se han empleado dioxano, N,N-dimetil-formamida y N,N-dimetil-acetamida. El procedimiento ha sido el mismo en todos los casos, independientemente del disolvente y catalizador utilizados, existiendo sólo pequeñas diferencias en cuanto a tiempo y temperatura de reacción. A continuación se describe un ejemplo que ilustra el procedimiento seguido.

Poli(2-oxo-propilén-hexametilén-dicarbamato), (Poliuretano VIII)

En un matraz de tres bocas, de 250 ml. de capacidad, al que se conectó un condensador de reflujo con tubo de cloruro cálcico a la salida, termómetro, entrada para nitrógeno seco y agitador, se preparó una disolución de 2,70 g. (0,03 moles) de 1,3-dihidroxi-propanona y 3 gotas de octoato de estaño en 100 ml. de N,N-dimetil-acetamida. Sobre esta disolución, vigorosamente agitada, se añadieron 5,04 g. (0,03 moles) de hexametilén-di-isocianato y la mezcla se mantuvo con agitación a 55-60 °C. durante 18 horas. Se obtuvo una disolución, de la cual se aisló el polímero mediante precipitación en éter sulfúrico. El sólido se separó por filtración, se lavó con metanol y éter sulfúrico y se purificó por extracción con metanol a reflujo en un aparato Soxhlet. Se aislaron 5,4 g. (70%) de un polímero que funde a 214 °C. y tiene una viscosidad intrínseca de $[\eta] = 37,0$ ml/g. (determinada a $25,0 \pm 0,1$ °C en N,N-dimetil-acetamida).

Análisis elemental.- Calculado para $C_{11}H_{18}N_2O_5$: C= 51,16% ; H= 6,98% ; N= 10,85%. Obtenido: C= 50,71% ; H= 6,99% ; N= 10,69%

4.- TECNICAS DE CARACTERIZACION Y DETERMINACION DE PROPIEDADES.

Para la caracterización de los modelos moleculares y polímeros obtenidos se han utilizado las mismas técnicas de análisis elemental, espectrografía IR, UV y de RMN que se describieron en el capítulo anterior. Los espectros UV de los modelos moleculares se registraron en disolución de etanol, y los de los polímeros en disolución de N,N-dimetil-acetamida o ácido fórmico. Los espectros de RMN se realizaron en disoluciones de cloroformo o dimetil-sulfóxido.

Los ensayos de solubilidad, los análisis termogravimétricos y calorimétricos y las medidas de las propiedades eléctricas se realizaron por los mismos procedimientos y aparatos que se especifican en el primer capítulo.

Las medidas de viscosidad de los polímeros se efectuaron sobre disoluciones al 1% en N,N-dimetil-acetamida, mediante un viscosímetro automático "VISCOMATIC MS" con dilución automática y registro de lectura de tiempos de caída. Se utilizó un capilar calibrado de 0,78 mm. de diámetro interno y las medidas se realizaron a $25,0 \pm 0,1$ °C. en un baño de agua termostatizado.

Las densidades de los polímeros obtenidos se calcularon a partir del peso y el volumen de comprimidos secos, de 13 mm. de diámetro y 1,3-1,7 mm. de espesor, obtenidos a partir de unos 200 mg. de polímero finamente dividido por prensado mediante una prensa hidráulica en una matriz apropiada y aplicando vacío al molde simultáneamente con objeto de eliminar el aire de la pastilla.

RESULTADOS Y DISCUSION.

Como paso previo a la preparación de poliuretanos con grupos cetónicos incorporados a la cadena principal del polímero, se estudió la obtención de una serie de modelos moleculares a partir de moléculas sencillas, monofuncionales y difuncionales, de estructura similar a la de los monómeros que se utilizarán en la fase de polimerización, empleando en cada caso al menos un reactivo monofuncional.

De esta forma, por reacción de isocianato de fenilo, 4,4'-di-isocianato de difenil-metano o hexametilén-di-isocianato con alcoholes primarios como 1-propanol, 1-hidroxi-propanona, 1,3-propanodiol y 1,3-dihidroxi-propanona, se sintetizó una serie de modelos moleculares uretano y ceto-uretano algunas de cuyas características y condiciones de obtención se resumen en la tabla XII.

Excepto las experiencias I y IV de la tabla, que se realizaron en masa a temperatura ambiente, las reacciones se llevaron a cabo en disolución de dioxano, con trietilamina como catalizador (excepto en la experiencia IX que se utilizó octoato de estaño), y a temperaturas moderadas. En la parte experimental se describen con detalle algunas de las experiencias más representativas.

Tabla XII

MODELOS MOLECULARES URETANO Y CETO-URETANO

Exp.	ESTRUCTURA		Condiciones		ANALISIS Obtenido	ELEMENTAL Calculado	PF (°C)	Rendto. (%)
	Isocia nato	Alco hol	de reacción Tiempo	Tª(°C)				
I	IF	1-PL	15 m.	20	C=67,27% H= 7,04% N= 7,55%	C=67,03% H= 7,26% N= 7,82%	70	96
II	IF	1-PL	3 h.	90	C=67,19% H= 7,00% N= 7,84%	C=67,03% H= 7,26% N= 7,82%	70	72
III	IF	HA	3 h.	20	C=62,21% H= 5,79% N= 7,22%	C=62,16% H= 5,70% N= 7,25%	106	14
IV	IF	PDL	20 h.	20	C=64,93% H= 5,70% N= 8,90%	C=64,97% H= 5,73% N= 8,92%	134	86
V	IF	DHA	20 h.	20	C=62,29% H= 5,07% N= 8,50%	C=62,19% H= 4,87% N= 8,53%	157	65
VI	DIDFM	1-PL	3 h.	90	C=67,96% H= 7,04% N= 7,71%	C=68,08% H= 7,07% N= 7,56%	108	77
VII	DIDFM	HA	3 h.	90	C=63,47% H= 6,25% N= 7,54%	C=63,30% H= 5,56% N= 7,03%	195	60
VIII	HMDI	1-PL	24 h.	90	C=58,13% H= 9,87% N= 9,94%	C=58,33% H= 9,72% N= 9,72%	98	54
IX	HMDI	HA	24 h.	70	C=53,29% H= 7,69% N= 9,07%	C=53,16% H= 7,59% N= 8,86%	121	35

1-PL = 1-Propanol.

HA = 1-Hidroxi-propanona.

PDL = 1,3-Propanodiol.

DHA = 1,3-Dihidroxi-propanona.

IF = Isocianato de fenilo.

DIDFM = 4,4'-Di-isocianato
de difenilmetano.HMDI = Hexametilén-di-isocia
nato.

Una vez aislados y purificados por cristalización en los disolventes adecuados, los modelos moleculares obtenidos fueron caracterizados mediante análisis elemental, determinación de puntos de fusión, espectrografía IR, UV y de RMN.

Como se observa en la tabla XII, los análisis elementales obtenidos concuerdan con los calculados para las estructuras propuestas y los rendimientos resultaron elevados en la mayoría de los casos.

Un vistazo a los puntos de fusión de los modelos moleculares permite observar que la sustitución de un grupo metileno por un grupo carbonilo produce un aumento apreciable del punto de fusión del modelo correspondiente, probablemente debido al incremento de polaridad producido en la molécula.

Los espectros IR de los modelos no cetónicos presentan, como más característica, la banda de tensión del grupo carbonilo en uretanos a $1.700-1.680 \text{ cm}^{-1}$.

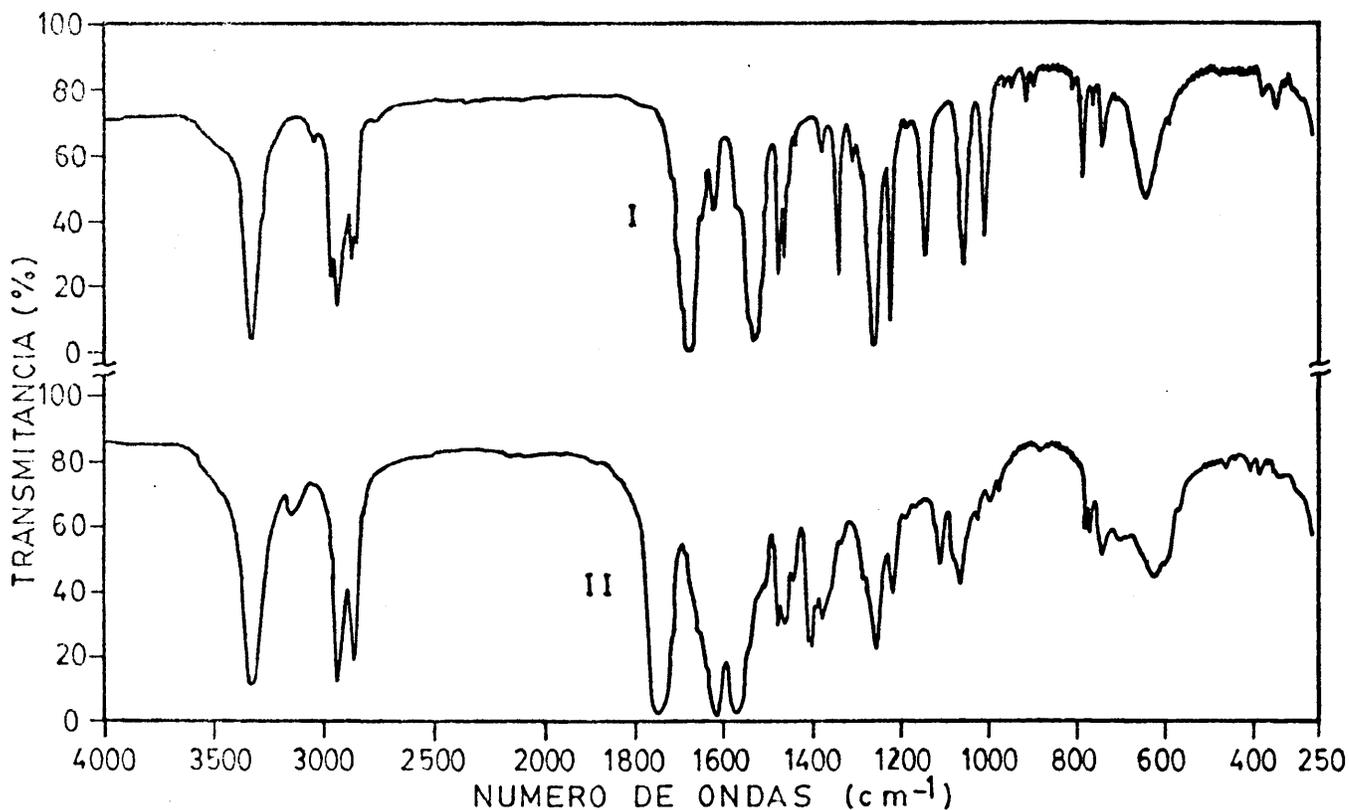
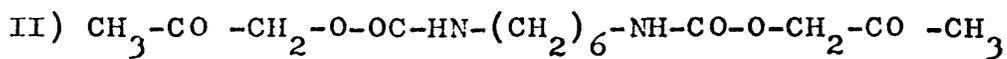
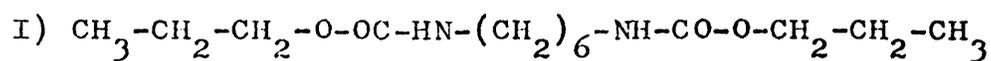


Fig. 17.- Espectros IR de modelos moleculares uretano.



Sin embargo, como se aprecia en la figura 17, los modelos que poseen grupos cetónicos presentan una banda de tensión carbonílica intensa a $1.750\text{-}1.725\text{ cm}^{-1}$ formada por la superposición de las bandas de tensión C=O en uretanos y en cetonas; dichas bandas aparece a 1.700 cm^{-1} en los espectros de la l-hidroxi-propanona, la dihidroxi-acetona y sus derivados, por lo que en los ceto-uretanos debe solaparse con la correspondiente

te al grupo uretano. Pero además se produce un desplazamiento de dicha banda hacia números de onda superiores, probablemente a causa de la gran proximidad existente entre los grupos cetona y uretano, solamente separados por un grupo metileno. Es oportuno recordar que un desplazamiento similar hacia números de on da superiores se observó en la banda carbonílica de las poli-ceto-amidas estudiadas en el primer capítulo; dicho desplazamiento era tanto mayor cuanto menor era la separación entre los grupos amida y cetona.

Las restantes bandas del espectro son prácticamente iguales para ambos tipos de modelos. Por tanto la presencia del grupo cetónico en los modelos uretano se puede detectar fácilmente por el desplazamiento de la banda carbonílica hacia números de onda superiores, así como por la aparición de determinadas bandas debidas a la presencia de dicho grupo, como la de 1.405 cm^{-1} típica de cetonas alifáticas que no aparece en los modelos no cetónicos.

En los modelos moleculares totalmente alifáticos, los espectros UV permiten detectar perfectamente la presencia del grupo cetónico. En la figura 18 se representan los espectros de los dos modelos alifáticos obtenidos, los cuales resultan en to do análogos a los de los modelos moleculares tipo diamida. En efecto, en el espectro correspondiente al ceto-uretano se distingue perfectamente la banda de absorción que aparece hacia 280 nm., típica de transiciones $n \rightarrow \pi^*$ en cetonas alifáticas, que no existe en el espectro del modelo no cetónico.

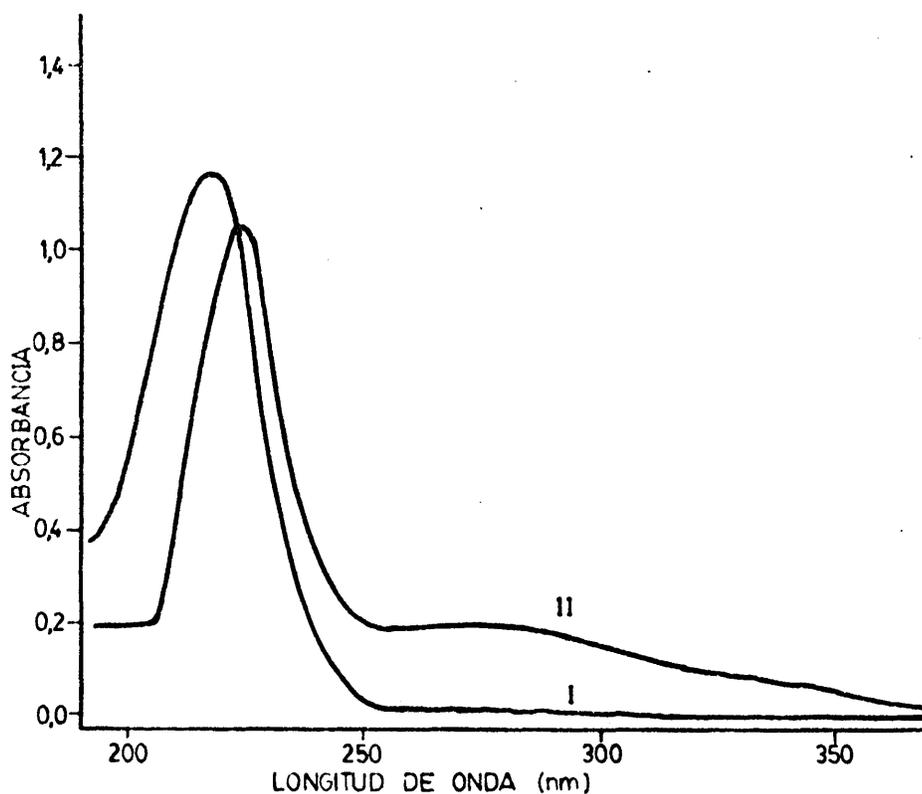
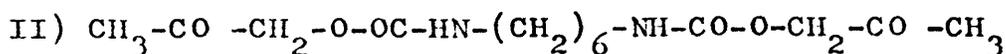
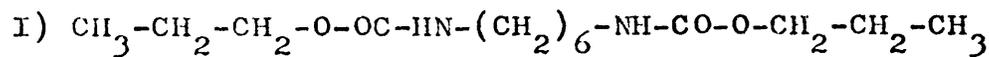


Fig. 18.- Espectros UV de modelos moleculares alifáticos.



(En etanol, $c = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/l).

En ambos casos aparece otra banda mucho más intensa hacia 230 nm. correspondiente a la absorción del grupo uretano. Conviene hacer notar que la absorbancia a longitudes de onda superiores a 280 nm. es prácticamente nula para el modelo no cetónico, mientras que tiene valores importantes en el caso del cet uretano.

En cuanto a los espectros UV de los modelos que posee

algún ciclo aromático, resultan más complicados que los anteriores y no se aprecian diferencias entre los dos tipos de modelos, pues la banda correspondiente al carbonilo cetónico se encuentra totalmente oculta por la banda, más intensa, de los anillos aromáticos que aparece hacia 260 nm., pero que se desplaza hacia longitudes de onda mayores y aumenta de intensidad debido a la sustitución en el anillo (147). En la figura 19 se reproducen los espectros de una pareja de dichos modelos.

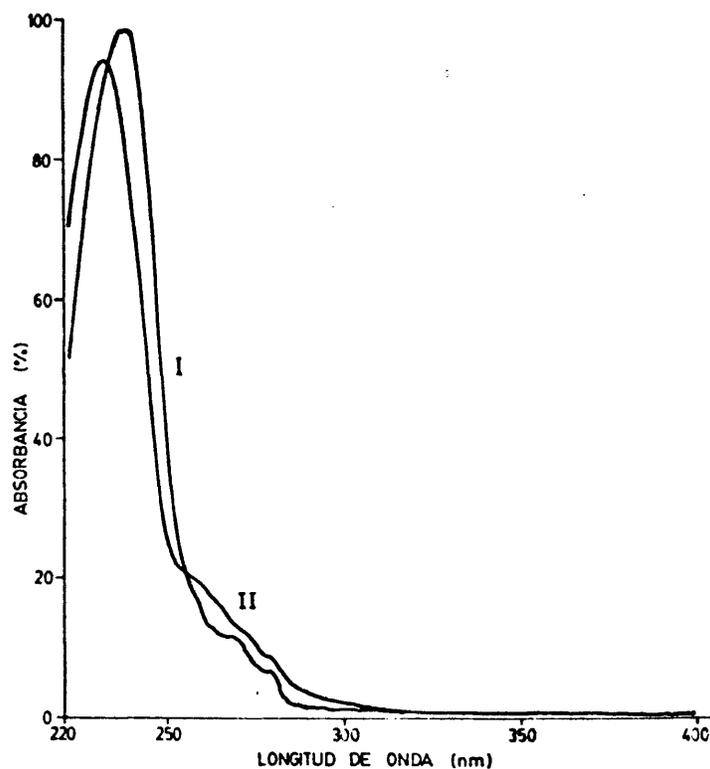
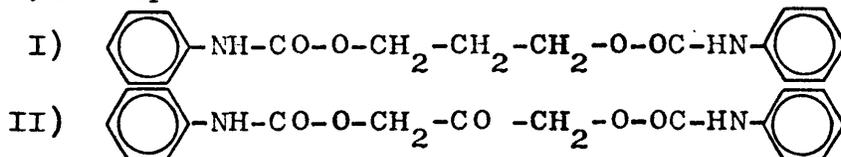


Fig. 19.- Espectros UV de modelos moleculares aromáticos.



(En etanol, $c = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l).

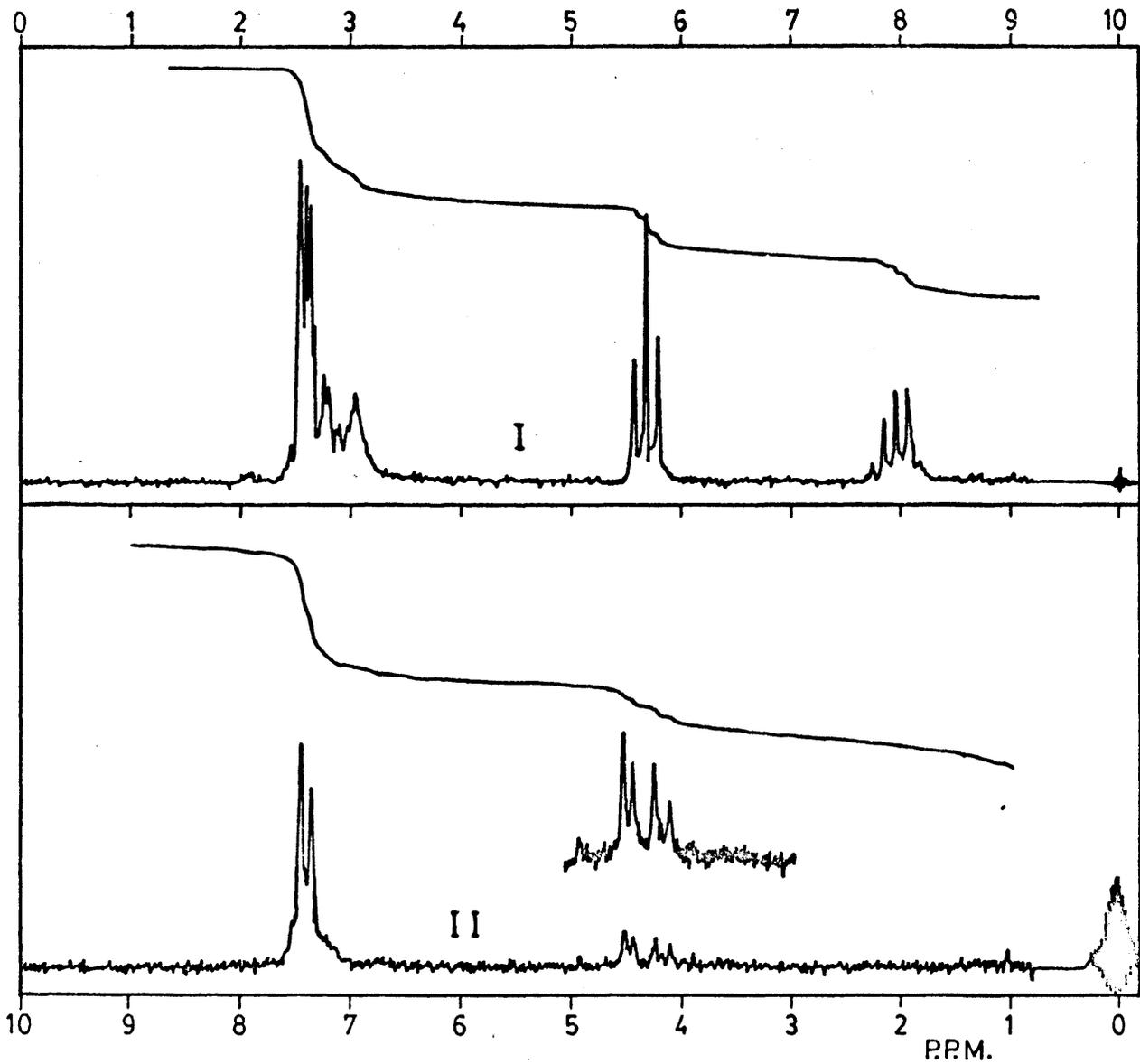
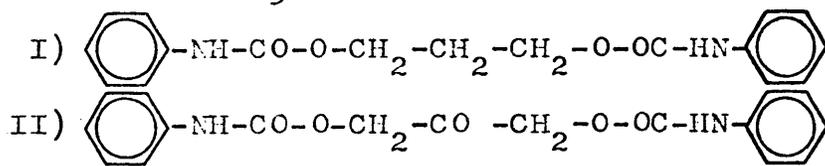


Fig. 20.- Espectros de RMN de modelos moleculares tipo uretano. (en CDCl_3).



La presencia del grupo cetónico en los modelos alifáticos y aromáticos se detecta más fácilmente por RMN, debido a la aparición de las bandas asociadas a los protones contiguos al grupo cetona, como los grupos metilo ($\text{CH}_3\text{-CO-R-}$) a 1,3-1,4 δ y los grupos metileno tipo $\text{-NH-CO-O-CH}_2\text{-CO-R-}$ cuya señal aparece entre 4,0 y 4,5 δ ; a veces esta última señal puede coincidir con la de los protones $\text{-NH-CO-O-CH}_2\text{-R-}$ que aparece a 4,0-4,2 δ . En la figura 20 se representan los espectros de dos modelos moleculares.

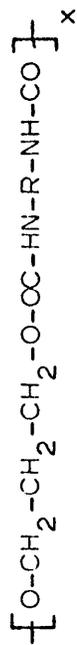
Superada la fase de síntesis y caracterización de modelos moleculares, en la que se logró la introducción de grupos cetona procedentes de ceto-alcoholes en moléculas sencillas tipo uretano, se procedió a la etapa de polimerización teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la preparación de modelos con respecto a las condiciones de reacción.

Así, por reacción de 1,3-propanodiol (PDL) o 1,3-dihidroxi-propanona (DHA) como monómero cetónico, con 4,4'-di-isocianato de difenil-metano (DIDFM), mezclas de 2,4- y 2,6-di-isocianato de toluileno (T65 y T80) y hexametilén-di-isocianato (HMDI) en proporciones equimoleculares, se prepararon las dos series de poliuretanos y poli-ceto-uretanos previstas. En las tablas XIII y XIV se reúnen las condiciones de preparación de todos estos polímeros así como algunos datos de los mismos.

Tabla XIII

POLIURETANOS A PARTIR DE DI-ISOCIANATOS Y

1,3-PROPANODIOL

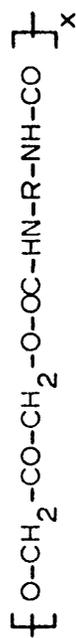


Polímero	Di-isocianato	Disolvte.	Catal.	Tiempo (horas)	Tª (°C)	ANALISIS ' Obtenido	ELEMENTAL Calculado	Rendto. (%)	[η] (ml/g)	(1)
I	DIDFM	Dioxano	Oct.Sn.	24	65	C=65,04% H= 5,70% N= 8,15%	C=66,26% H= 5,52% N= 8,59%	65	14,9	
II	T65	DMF	--	16	100	C=56,85% H= 5,98% N=11,06%	C=57,60% H= 5,60% N=11,20%	96	28,4	
III	T80	DMF	--	16	100	C=56,85% H= 5,96% N=11,08%	C=57,60% H= 5,60% N=11,20%	74	10,3	
IV	HMDI	DMAc	Oct.Sn.	24	60	C=53,24% H= 7,36% N=10,73%	C=54,10% H= 8,19% N=11,47%	88	27,8	

(1).- Determinada en DMAc a 25,0 ± 0,1°C.
 DMF.- N,N-Dimetil-formamida.
 DMAc.- N,N-Dimetil-acetamida.
 Oct. Sn.- Octoato de estaño.

Tabla XIV

POLI-CETO-URETANOS A PARTIR DE DI-ISOCIANATOS Y
1,3-DIHIIDROXI-PROPANONA



Polímero	Di-isocianato	Disolvente.	Catal.	Oct.Sn.	Tiempo (horas)	Tº (°C)	ANALISIS Obtenido	ELEMENTAL Calculado	Rendto. (%)	[η] (ml/g)	(1)
V	DIDFM	Dioxano		Oct.Sn.	24	65	C=64,46% H= 5,35% N= 8,43%	C=63,53% H= 4,70% N= 8,23%	41	30,9	
VI	T65	DMF		Oct.Sn.	16	60	C=51,26% H= 4,91% N= 9,72%	C=54,54% H= 4,57% N=10,60%	61	21,0	
VII	T80	DMAC		Oct.Sn.	16	70	C=50,44% H= 4,52% N=10,03%	C=54,54% H= 4,57% N=10,60	80	17,4	
VIII	HMDI	DMAC		Oct.Sn.	18	60	C=50,71% H= 6,99% N=10,69%	C=51,16% H= 6,98% N=10,85%	70	37,0	

(1).- Determinada en DMAC a 25,0 ± 0,1°C.

Hay que destacar que en las condiciones en que se llevaron a cabo las reacciones de polimerización no se ha observado un comportamiento anómalo de la dihidroxi-acetona, habiendo reaccionado siempre como un glicol normal.

Como se aprecia en las tablas XIII y XIV, la concordancia entre los análisis elementales obtenidos y los calculados para las unidades estructurales previstas, teniendo en cuenta que se trata de polímeros, permite asegurar que los polímeros sintetizados responden a las estructuras básicas esperadas, como confirman los resultados de los análisis espectrográficos. Además, los valores obtenidos para las viscosidades intrínsecas de los mismos están dentro del orden de magnitud que corresponde a polímeros de condensación.

Los espectros IR, aparte de no presentar bandas de isocianato, hidroxilo o éster, lo que confirma la pequeña contribución de los grupos finales por tratarse de polímeros de peso molecular relativamente elevado, son en todo similares a los obtenidos para los modelos moleculares correspondientes, detectándose la presencia del grupo cetona por el desplazamiento de la banda carbonílica hacia números de onda superiores y la aparición de la banda correspondiente al grupo $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{R}-$, hacia 1.405 cm^{-1} , como se puede comprobar en la figura 21.

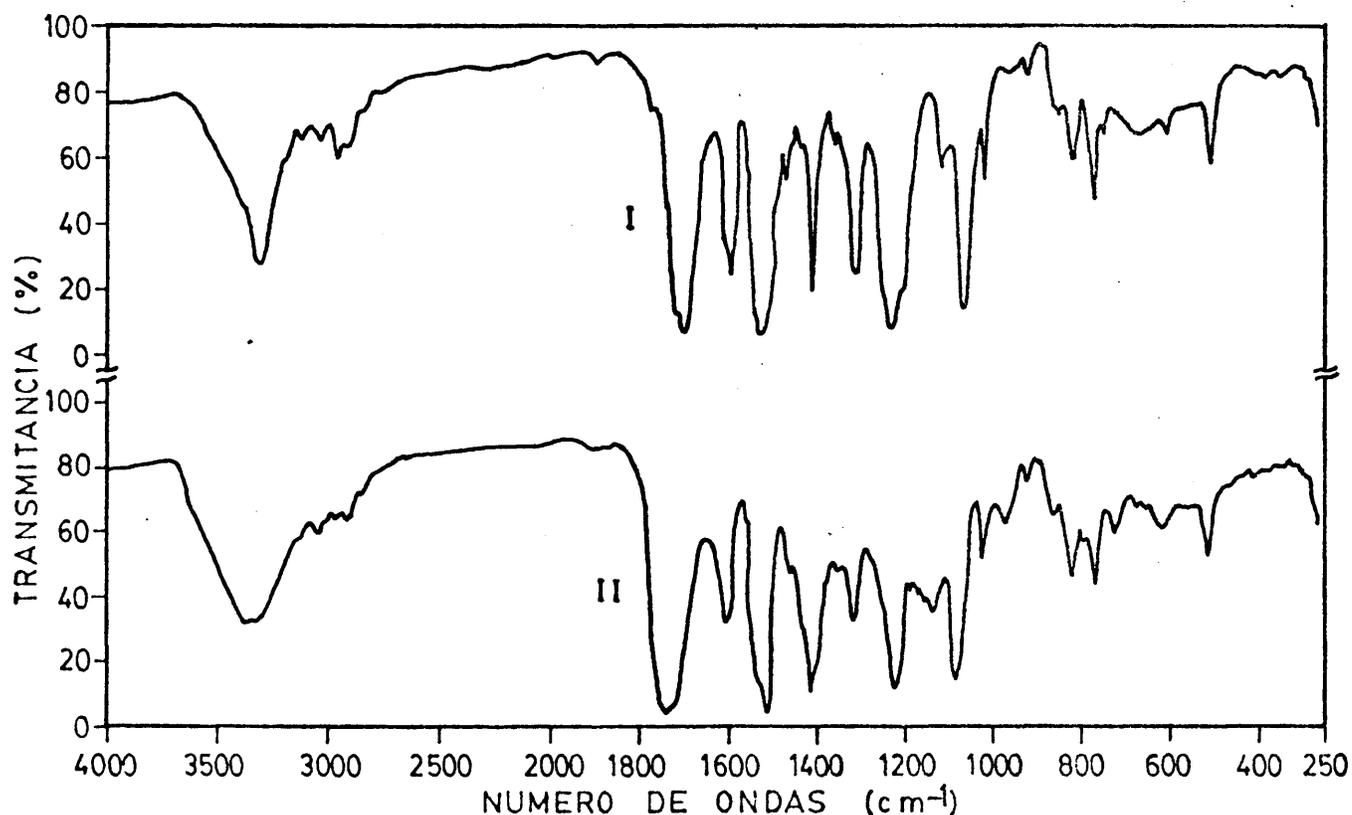
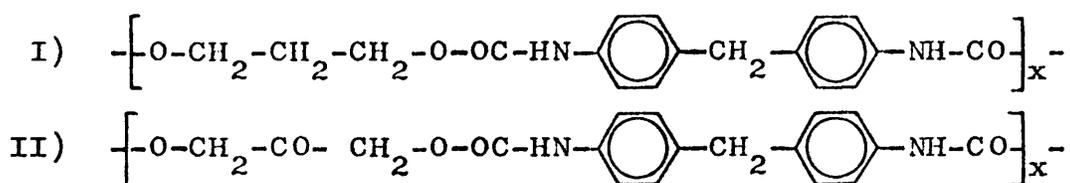


Fig. 21.- Espectros IR de una pareja de poliuretanos.



Otro tanto se puede decir respecto a los espectros UV y de RMN, como puede observarse en las figuras 22, 23 y 24, por lo que sigue siendo válido lo apuntado para los modelos moleculares, teniendo en cuenta en los de RMN los efectos debidos al cambio de disolvente que en este caso fue dimetil-sulfóxido.

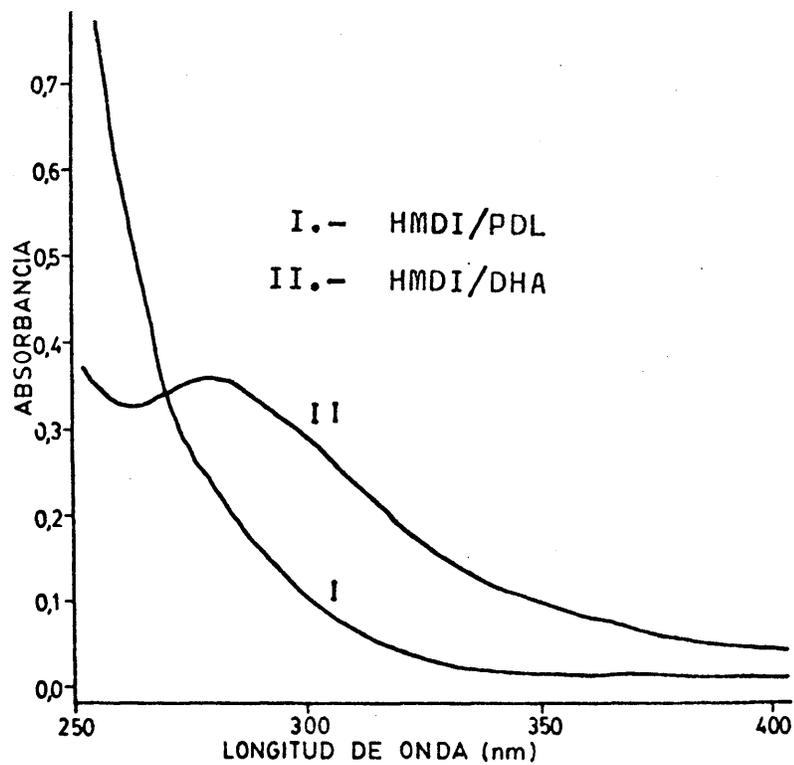


Fig. 22.- Espectros UV de los poliuretanos alifáticos.
(En ácido fórmico del 85%, $c = 1,5 \cdot 10^{-3}$ g/10 ml).

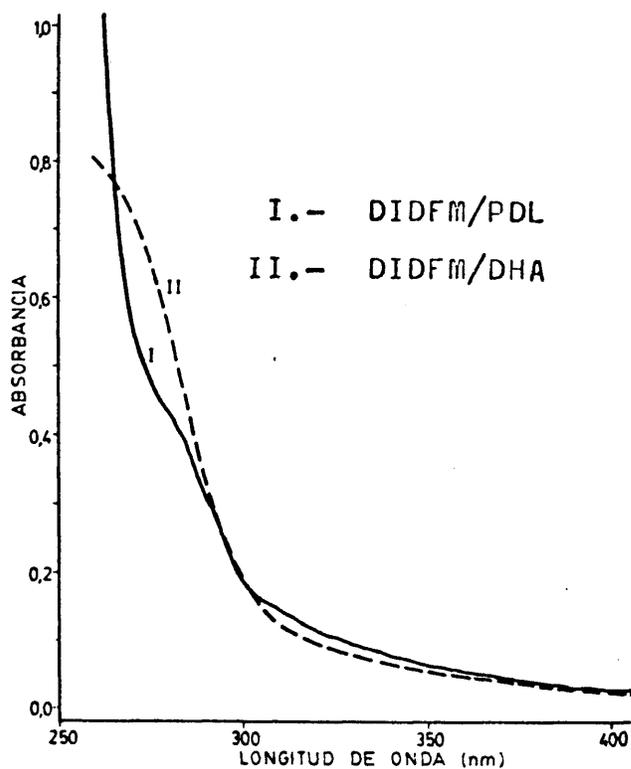


Fig. 23.- Espectros UV de dos poliuretanos aromáticos.
(En ácido fórmico del 85%, $c = 1,5 \cdot 10^{-2}$ g/10ml).

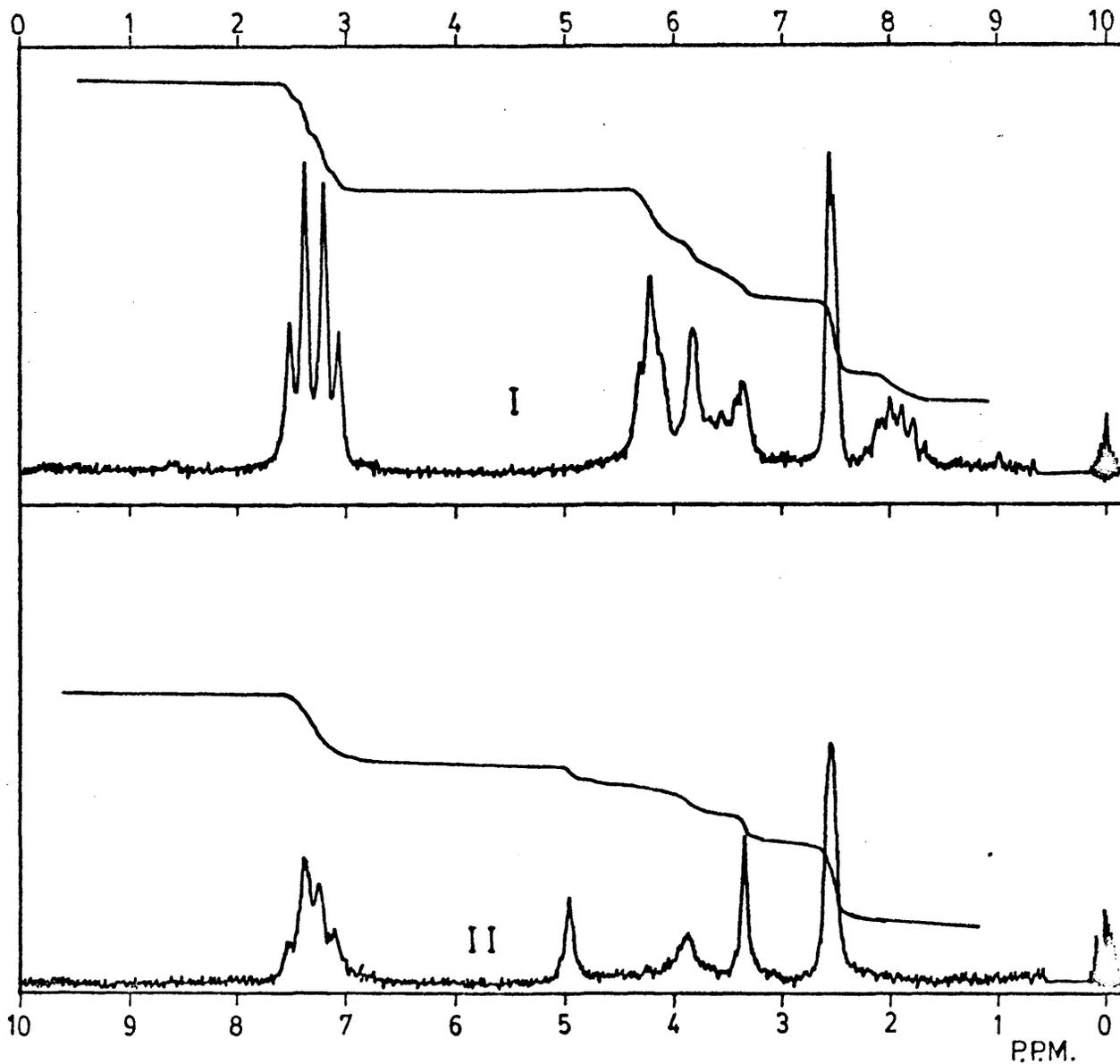
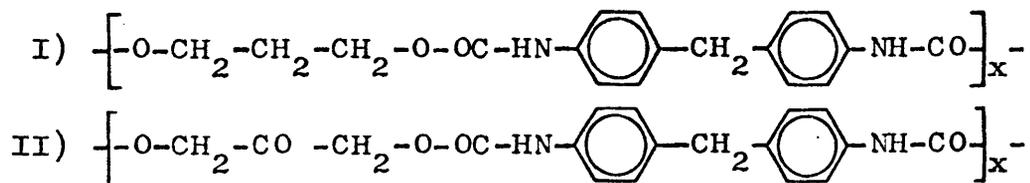


Fig. 24.- Espectros de RMN de una pareja de poliuretanos.



Unicamente conviene hacer notar que el desplazamiento de la banda a 260 nm. del benceno y el aumento de intensidad

de la misma, producidos como consecuencia de la sustitución en el anillo, observados en los espectros UV de los polímeros aromáticos, pueden explicar la gran inestabilidad a la luz UV de los poliuretanos derivados de di-isocianatos aromáticos observada por varios investigadores (136) y que hace de ese tipo de poliuretanos una de las familias de policondensados con mayor inestabilidad a la luz (148). Los espectros UV de estos polímeros y los modelos moleculares correspondientes se comentarán más detenidamente en el tercer capítulo.

La linealidad de los polímeros obtenidos se confirmó al resultar todos ellos solubles en disolventes polares, como N,N-dimetil-formamida, N,N-dimetil-acetamida, dimetil-sulfóxido y m-cresol. Los derivados del di-isocianato de toluileno y del hexametilén-di-isocianato son además solubles en ácido fórmico. La presencia del grupo cetónico no varía apreciablemente la solubilidad de estos polímeros.

El resto de las propiedades estudiadas de los polímeros obtenidos se reúnen en la tabla XV.

Tabla XV

PROPIEDADES DE LOS POLIURETANOS Y POLI-CETO-URETANOS

Polímero	Estructura	T _{reb.} (°C)	T _m (°C) (1) (DSC)	T _d (°C) (2) (TGA)	Densidad (g/ml)	Prop. eléctricas ε	tg δ . 10 ³
I	PDL-DIDFM	205-210	219	315	1,40	2,77	0,71
II	PDL-T65	130-140	-	301	1,29	3,00	0,28
III	PDL-T80	110-120	-	298	1,30	2,99	0,44
IV	PDL-HMDI	157-160	167 ⁽³⁾	297	1,22 ⁽⁴⁾	2,90	0,53
V	DHA-DIDFM	220-225	221	255	1,38	2,52	0,43
VI	DHA-T65	220-225	226	250	1,28	3,68	0,88
VII	DHA-T80	215-220	223	247	1,28	3,52	0,53
VIII	DHA-HMDI	-	214	205	1,24	3,02	0,42

(1).- En atmósfera de aire y a 10°C/min.

(2).- En atmósfera de nitrógeno y 20°C/min. (pérdida de peso del 10%).

(3).- T_m = 167-168°C. (129, 149).

(4).- d = 1,20 g/ml (149).

Comparando los valores obtenidos para las temperaturas de fusión (T_m) determinadas por calorimetría diferencial con los intervalos de reblandecimiento de los polímeros, se observa una buena concordancia de valores. En el caso del poli-ceto-uretano alifático no fué posible la determinación del intervalo de reblandecimiento por un método visual, pues el polímero parece no pasar al estado líquido antes de descomponerse.

La forma de los picos endotérmicos de fusión de los polímeros derivados del 4,4'-di-isocianato de difenil-metano parece indicar que se trata de polímeros bastante cristalinos, el derivado del 1,3-propanodiol y hexametilén-di-isocianato es muy cristalino, mientras que los derivados no cetónicos de los di-isocianatos de toluileno son totalmente amorfos, hasta el punto de que no presentan pico de fusión por lo que no fué posible determinar su T_m . Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por otros investigadores para poliuretanos similares sintetizados a partir de oxipropilénglicol (150).

Los poliuretanos pueden formar puentes de hidrógeno entre las cadenas, como las poliamidas, lo cual permite un cierto grado de cristalinidad si la regularidad estructural no dificulta el empaquetamiento (23). El hecho de haber utilizado mezclas de dos isómeros del di-isocianato de toluileno debe influir en la falta de cristalinidad de los poliuretanos derivados de las mismas.

Por el contrario, los diagramas obtenidos para los

poli-ceto-uretanos derivados del di-isocianato de toluileno presentan picos endotérmicos de fusión que indican cierto grado de cristalinidad. En general, los polímeros cetónicos obtenidos resultan algo más cristalinos que sus homólogos no cetónicos, por lo que parece ser que la presencia del grupo cetónico aumenta ligeramente la cristalinidad.

La curva obtenida por calorimetría diferencial para el poli-ceto-uretano totalmente alifático (polímero VIII) presenta un pequeño pico exotérmico sobre los 130-140 °C., y luego un pico endotérmico que podría ser de fusión a 214 °C., segundo de una descomposición rápida (desplazamiento brusco de la cuva hacia la zona exotérmica). Si se compara este valor de la temperatura de fusión con la temperatura de degradación del polímero (205 °C. para un 10% de pérdida de peso), se justifica que no haya sido posible la determinación del intervalo de fusión por el método visual.

La mayoría de los poli-ceto-uretanos se descomponen rápidamente a temperaturas superiores en unos 30 °C. a su punto de fusión, como demostraron las curvas obtenidas por DSC, con la excepción del derivado del hexametilén-di-isocianato.

Pese a las incidencias anteriores y a la vista de los resultados obtenidos, parece claro que la sustitución de un grupo metileno por un grupo carbonilo produce una elevación considerable del punto de fusión del poliuretano, como consecuencia de la polaridad del grupo carbonilo y de la posibilidad de que forme puentes de hidrógeno. Este resultado, análogo al

obtenido para los modelos moleculares, se observó también en las poliamidas.

Los resultados de los análisis termogravimétricos de los polímeros obtenidos muestran una mayor estabilidad térmica para los poliuretanos y poli-ceto-uretanos aromáticos respecto a los alifáticos, como era de esperar. También se observa que la presencia del grupo carbonilo produce una disminución considerable en la estabilidad térmica del polímero, pues las temperaturas de degradación (Td) de los poli-ceto-uretanos son inferiores en 50-85 °C. respecto de las de los poliuretanos correspondientes, como se aprecia en la tabla XV.

Los termogramas de los poli-ceto-uretanos son totalmente diferentes a los que presentan los poliuretanos no cetónicos, como se observa en el ejemplo de la figura 25.

Mientras que los poliuretanos no cetónicos se degradan bruscamente hacia 295-310 °C. y hacia los 350 °C. han perdido ya el 60% de su peso, los poli-ceto-uretanos sufren un primer proceso de degradación hacia los 225-250 °C perdiendo un 20-25% de su peso, y luego siguen degradándose lentamente de forma que a partir de los 320-330 °C. tienen mayor estabilidad que los no cetónicos. Estas diferencias se aprecian mejor en la figura 26, donde se representa la velocidad de pérdida de peso frente a la temperatura para los dos termogramas anteriores.

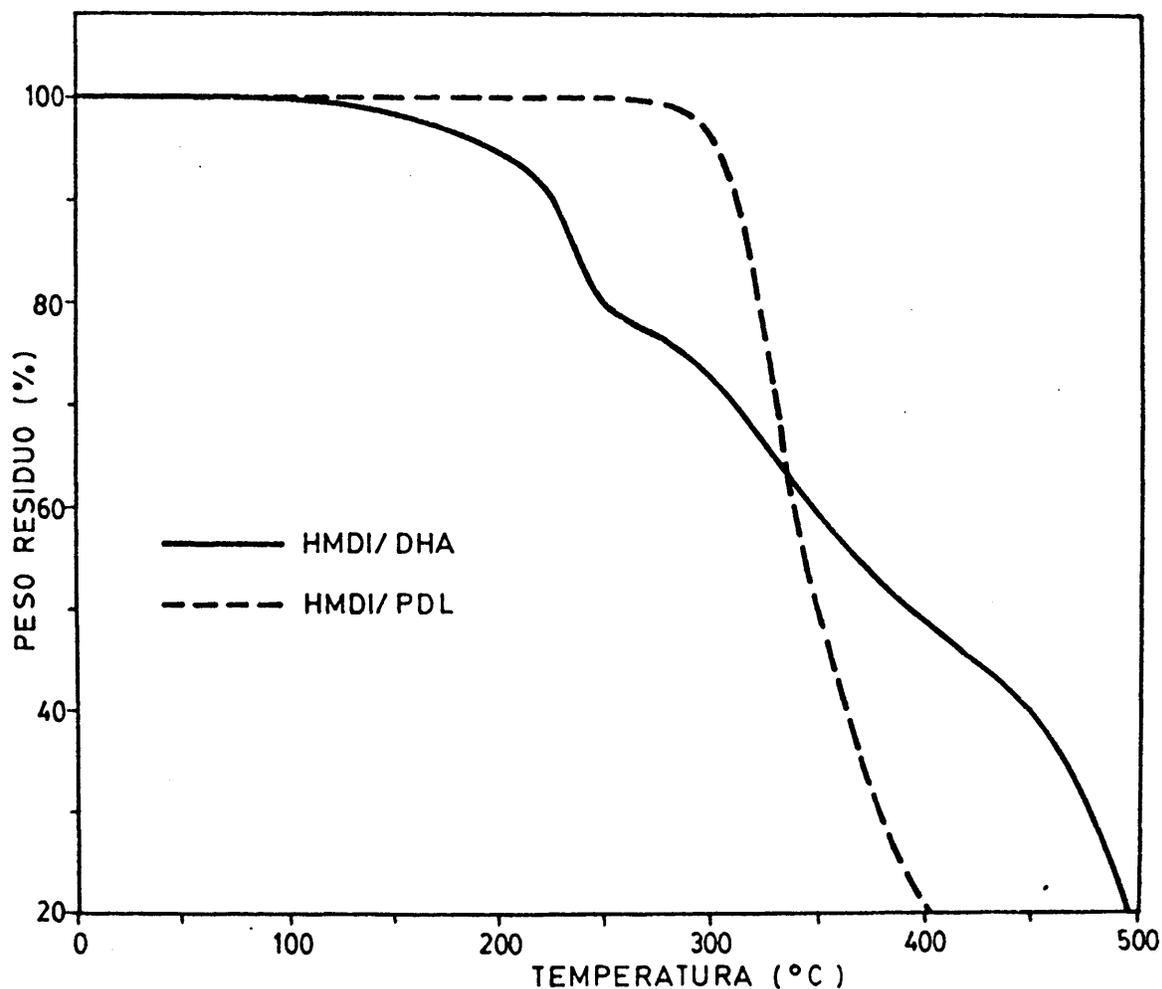


Fig. 25.- Termogramas de una pareja de poliuretanos.

La velocidad de pérdida de peso para el poli-ceto-ure-tano presenta un máximo entre 230 y 240 °C., mientras que es prácticamente nula en ese intervalo de temperaturas para el poliuretano no cetónico. A continuación aparece un máximo hacia

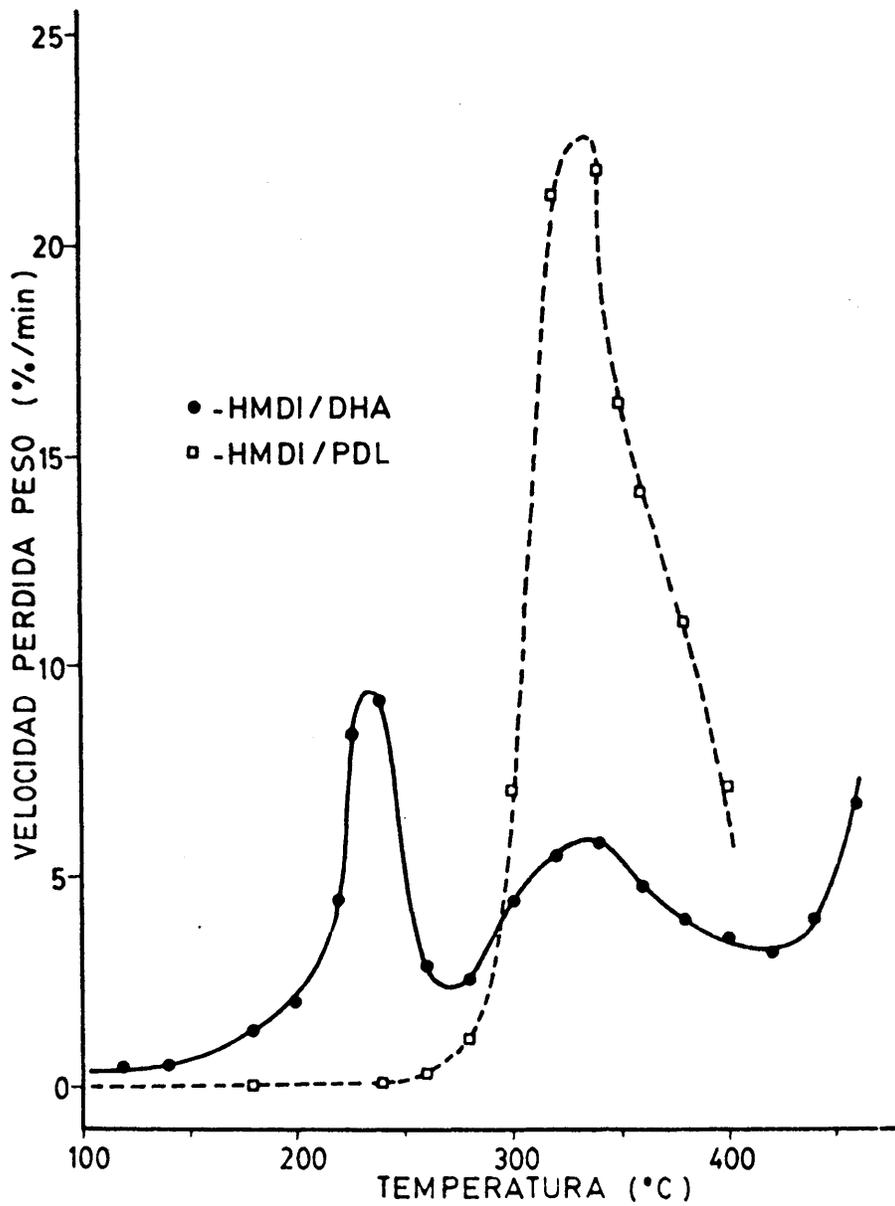


Fig. 26.- Curvas de velocidad de pérdida de peso frente a la temperatura obtenidas de los termogramas de la Fig. 25.

330 °C. para ambos polímeros, siendo mucho mayor en esta zona la velocidad de degradación del poliuretano no cetónico. Todos los polímeros obtenidos presentan un comportamiento similar al de los del ejemplo de las figuras 25 y 26 frente al análisis termogravimétrico.

Es evidente que la presencia del grupo carbonilo cetónico cambia totalmente el mecanismo de degradación térmica de los poliuretanos. La primera etapa de degradación, o primer salto brusco en el termograma de los poli-ceto-uretanos, se puede atribuir a un proceso de entrecruzamiento, lo que explicaría su mayor estabilidad a temperaturas elevadas. Como se indica más adelante, se ha comprobado que los poli-ceto-uretanos lineales obtenidos son susceptibles de sufrir un entrecruzamiento térmico a temperaturas no muy elevadas, lo que no ocurre con los poliuretanos análogos no cetónicos.

En la tabla XV se representan también las densidades obtenidas para los polímeros sintetizados así como sus propiedades eléctricas. Ambas series de polímeros presentan valores de densidad muy similares, y solamente en algún caso el valor obtenido para el poli-ceto-uretano es ligeramente superior al de su homólogo no cetónico, lo que estaría de acuerdo con el aumento de cristalinidad observado. Por otra parte, el valor encontrado para la densidad del polímero derivado del 1,3-propanodiol y hexametilén-di-isocianato ($d = 1,22 \text{ g/ml}$), coincide prácticamente con el obtenido para el mismo polímero por otros investigadores (149), lo que da ciertas garantías a los valores obtenidos por nuestro procedimiento.

Si se comparan las constantes dieléctricas de las dos series, se deduce que la presencia del grupo cetónico produce un aumento de la constante dieléctrica en la mayoría de los casos, siendo sin embargo los valores del mismo orden de magnitud (2,8-3,7) que los obtenidos para los poliuretanos no cetónicos, lo que también ocurre con el factor de pérdidas.

Por evaporación de disoluciones en N,N-dimetil-acetamida a temperaturas moderadas fué posible obtener filmes de todos los poliuretanos y poli-ceto-uretanos sintetizados. Los filmes de poliuretanos no cetónicos resultaron incoloros, transparentes y de gran flexibilidad, mientras que los poli-ceto-uretanos produjeron filmes ligeramente coloreados, también transparentes y de flexibilidad algo menor. Los polímeros de mayor cristalinidad, los totalmente alifáticos, dieron lugar a las películas menos transparentes, como era de esperar.

Una mayor separación entre los grupos cetona y uretano, mediante el empleo de un ceto-dialcohol de mayor longitud de cadena daría lugar probablemente a polímeros más flexibles, que también se podrían obtener por copolimerización disminuyendo el número de unidades cetónicas en la cadena polimérica.

Algunos filmes de poli-ceto-uretanos, procedentes de evaporar disoluciones de DMAc, resultaron insolubles al ser calentados durante 48 horas a 110-120 °C, en atmósfera de aire; los polímeros no cetónicos equivalentes, sometidos al mismo tratamiento, resultaron solubles y sólo en algún caso parcial

mente solubles, lo que parece indicar que en esas condiciones los polímeros sufren un proceso de entrecruzamiento térmico en el que indudablemente están implicados los grupos carbonilo de los poli-ceto-uretanos.

En resumen, se ha conseguido la introducción de grupos cetónicos en la cadena principal de poliuretanos lineales mediante un procedimiento convencional de síntesis de poliuretanos y a partir de un ceto-dialcohol. Estos polímeros no se encuentran descritos en la bibliografía y han sido perfectamente caracterizados, se han estudiado sus propiedades más importantes y, por comparación con las de polímeros no cetónicos de estructura similar, se han obtenido algunos resultados sobre los efectos producidos por la presencia de los grupos cetónicos.

CAPITULO III

ENSAYOS DE FOTODEGRADACION

INTRODUCCION

Todos los materiales plásticos sufren, en mayor o menor grado, una serie de procesos degradativos por exposición a las radiaciones solares y condiciones ambientales como humedad, calor, oxígeno, agentes erosivos naturales, organismos biológicos etc., que se traducen en una pérdida de las propiedades de los mismos (151-153). Este fenómeno se ha considerado indeseable por razones obvias, y el estudio de los mecanismos de estos procesos ha conducido al desarrollo de una eficaz tecnología de aditivos estabilizantes, así como a la síntesis de polímeros más estables (154,155).

Por otra parte, el problema de la eliminación de los residuos de materiales plásticos abandonados en la Naturaleza se intenta resolver acelerando de alguna manera los procesos degradativos naturales (156-162), y en concreto los procesos de fotodegradación como una de las soluciones más adecuadas (163).

La preparación de sistemas poliméricos fotodegradables se puede llevar a cabo por distintos procedimientos (16-20,157), pero probablemente la vía más directa y con menos problemas es la introducción de funciones químicas especialmente sensibles a la luz UV solar en la estructura de polímeros conocidos. En este trabajo se ha introducido la función cetona, cuya elección se justifica por los motivos que se exponen a continuación:

1.- Muchos de los estudios sobre el envejecimiento de los materiales plásticos concluyen que la fotodegradación de los mismos es debida en muchos casos a la presencia de grupos carbonilo e hidropéroxido en el polímero, procedentes de la oxidación del mismo durante su síntesis o procesado (18,153, 156,164-168).

2.- El grupo carbonilo actúa como receptor de la luz UV solar (cuya energía es suficiente para romper los enlaces químicos normales de las moléculas poliméricas), pero no absorbe la radiación visible (169-175) por lo que no produce efectos degradativos detrás de un vidrio normal de ventana. Por tanto dicho grupo es muy adecuado como agente sensibilizador de fotodegradación cuando forma parte de una cadena polimérica (175-177) y permite el almacenamiento y uso de estos materiales en ambientes interiores sin que sufran degradación.

3.- Los estudios sobre fotodegradación de poli-vinil-cetonas y sus modelos moleculares (21,22,69-71,74,78,178-188) demostraron que los mecanismos de fotodegradación de polímeros con grupos cetónicos son similares a los de las cetonas de bajo peso molecular (22,69-71), los cuales están perfectamente establecidos (178-181,189-194). De las posibles reacciones fotoquímicas de las cetonas alifáticas con, al menos, un átomo de hidrógeno sobre el carbono en γ , las más importantes desde el punto de vista de la fragmentación de la molécula son las siguientes:

fundidad de los mecanismos de las reacciones de fotodegradación.

Probablemente, el aspecto más original sea el haber trabajado sobre polímeros de condensación, pues, mientras que se ha estudiado de forma casi exhaustiva la fotodegradación de polímeros cetónicos de adición (27,73,74,78,186-188,196), apenas han aparecido publicaciones que describan la preparación y el estudio de la fotodegradación de policondensados con grupos carbonilo, y se refieren fundamentalmente a poliamidas y poliesteres con grupos carbonilo en cadenas laterales (21,23,28).

En cierto modo, estos antecedentes han constituido el punto de partida para el estudio de la fotodegradabilidad de las poliamidas y los poliuretanos sintetizados en este trabajo, aunque también ha sido de gran utilidad la información encontrada sobre policondensados no cetónicos pero fotodegradables por la presencia de otros grupos fotosensibles (146,197-199).

En varias de las publicaciones mencionadas, la fotodegradación se estudia a partir de modelos moleculares, idea que hemos incorporado ya que desde las primeras experiencias de síntesis se disponía de modelos moleculares adecuados. De esta forma, se ha pretendido estudiar primero el comportamiento de los modelos moleculares cetónicos y no cetónicos, y realizar después un estudio similar para las dos familias de poli-

condensados sintetizadas. El estudio dedicado a la fotodegradación de las poliamidas 6,10 modificadas tiene especial importancia práctica puesto que, si la introducción voluntaria de grupos carbonilo va a favorecer la descomposición por la luz, la velocidad de degradación del polímero podrá ser controlada mediante la proporción de grupos carbonilo introducidos y su disposición a lo largo de la cadena polimérica.

PARTE EXPERIMENTAL

1.- APARATO PARA IRRADIACIÓN EN DISOLUCION.

Como fuente de luz UV se utilizó una lámpara de vapor de mercurio de media presión OSRAM-HQL de 250 w., desprovista del bulbo exterior de vidrio, que emite radiaciones de longitudes de onda comprendidas entre 240 y 500 nm.

La lámpara va encerrada en una carcasa metálica de doble pared y refrigerada por agua, que tiene una rendija circular lateral de 2,5 cm. de diámetro por la que sale el rayo de luz que va a incidir sobre la muestra.

La célula de irradiación consiste en un cilindro de vidrio Pyrex de 50 ml. de capacidad, provisto de ventanas de vidrío Corex plano de 5 cm. de diámetro y 4 mm. de espesor, y va colocada a 20 cm. del foco luminoso. Lleva en su interior un agitador magnético recubierto de teflón, movido por un rotor magnético colocado debajo de la misma, y posee una boca que permite realizar la irradiación en atmósfera de aire y la extracción de muestras de la disolución contenida en ella. La célula va refrigerada por una soplante para mantener su temperatura uniforme y prácticamente constante.

Para la irradiación de disoluciones de polímeros se utilizó una célula igual que la anterior, acoplada directamente a un viscosímetro capilar cuyo diseño se describirá más adelante.

La distribución espectral de la lámpara utilizada se determinó en el Instituto de Optica del C.S.I.C., mediante un espectrógrafo de dispersión media y un microdensitómetro Joyce Loeb, y se reproduce en la figura 27.

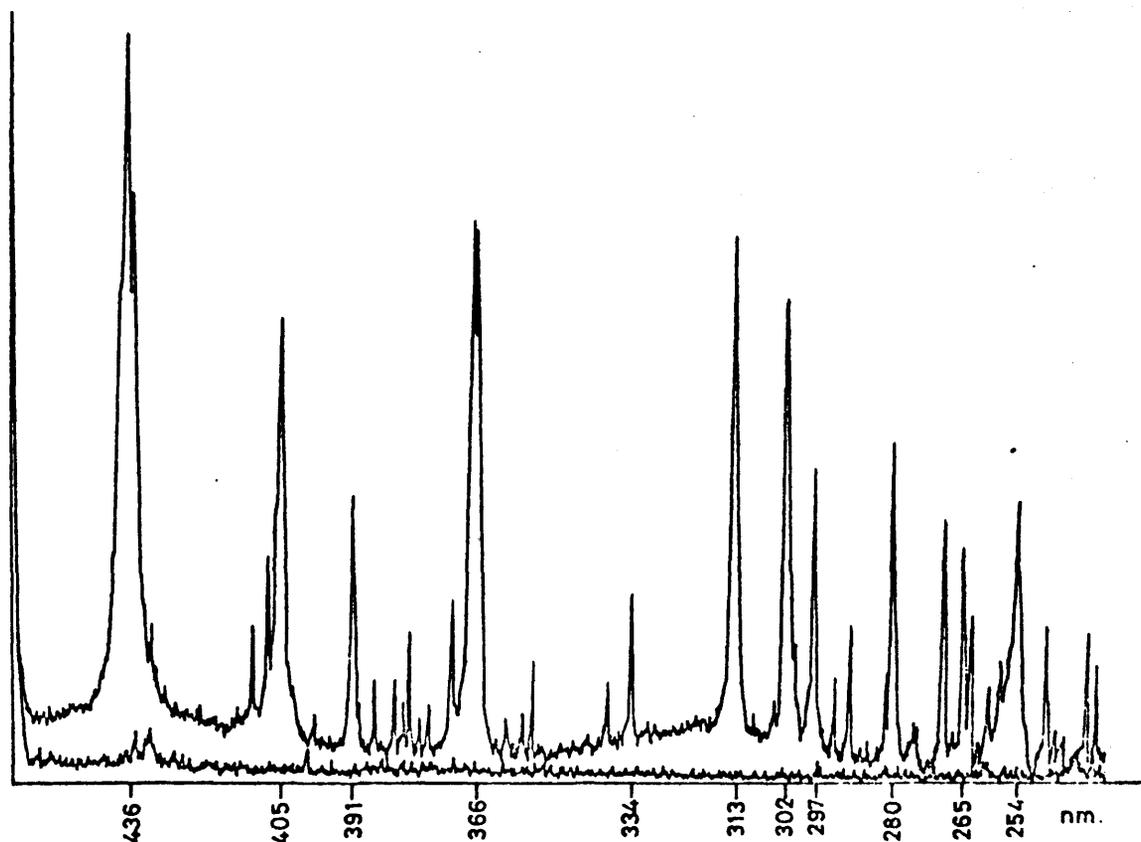


Fig. 27.- Distribución espectral de la lámpara OSRAM-HQL de 250 w.

Las ventanas de vidrio Corex de la célula de irradiación actúan como un filtro que permite simular las condiciones

de degradación bajo la luz solar directa. El espectro UV de dicho filtro, reproducido en la figura 28 junto con el de un vidrio de ventana de 3 mm. de espesor, muestra que es totalmente opaco a radiaciones de $\lambda \leq 272$ nm., deja pasar el 52% de la radiación de $\lambda = 280$ nm. y es prácticamente transparente para longitudes de onda superiores a 290 nm.

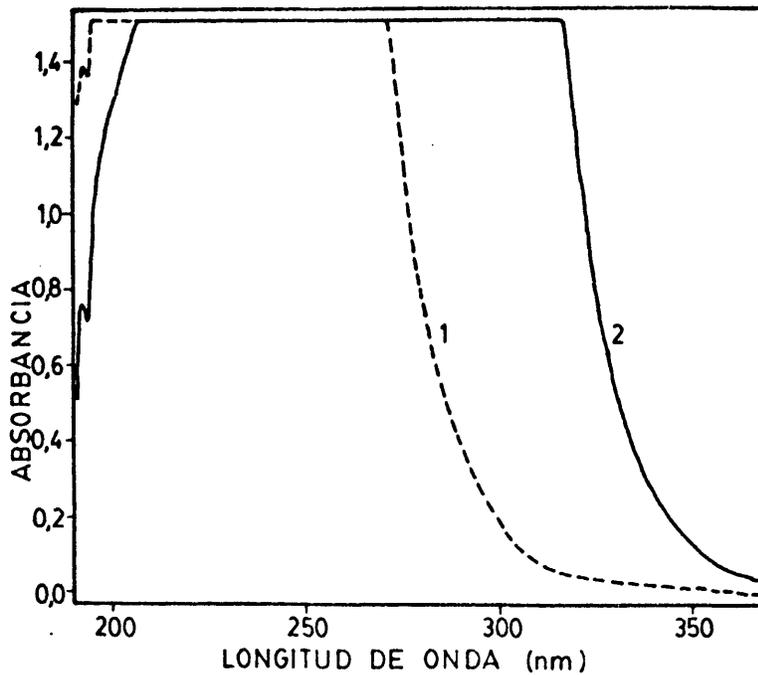


Fig. 28.- Espectros UV de: 1) Vidrio Corex de 4 mm. de espesor. 2) Vidrio plano de ventana de 3 mm. de espesor.

Según este espectro y la distribución espectral de la lámpara, se aprecia que el filtro sólo permite que incidan sobre la muestra radiaciones de $\lambda \geq 280$ nm., y sobre todo las más intensas de $\lambda = 302, 313$ y 366 nm., comprendidas todas ellas en la región UV solar (280-400 nm.), y que van a ser las más efectivas en la fotodegradación.

2.- APARATO PARA IRRADIACION EN ESTADO SOLIDO.

Para los ensayos de fotodegradación de películas sólidas de polímeros se utilizó una lámpara de vapor de mercurio de alta presión OSRAM-Ultra-Vitalux de 300 w. de potencia, la cual emite radiaciones similares a las que componen la luz solar.

La lámpara va colocada a 30 cm. por encima de una plataforma metálica giratoria sobre la que se colocan las muestras a irradiar, que pueden ir cubiertas o no con filtros de vidrio Corex como los descritos en el apartado anterior, y que se sujetan a la plataforma mediante un sistema de pinzas.

El aparato incluye un sistema de medida de tiempos de irradiación, la fuente de alimentación de la lámpara y el motor que hace girar la plataforma, así como un ventilador para evitar sobrecalentamientos. Todo el sistema va encerrado en una casa metálica de protección.

3.- IRRADIACION DE MODELOS MOLECULARES.

La irradiación de los modelos moleculares tipo diamida se efectuó sobre disoluciones filtradas de los mismos en alcohol etílico absoluto (Jaber), todas de la misma concentración ($5,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l), con agitación, a temperatura ambiente y en atmósfera de aire. En todos los ensayos se utilizó el mismo volumen de disolución (50ml.).

La descomposición se siguió por espectrografía UV, registrándose los espectros de las muestras en un espectrofotómetro UV-visible Beckman modelo ACTA-CIII, utilizando células de cuarzo de 1 cm. de camino óptico y el disolvente como referenci

4.- IRRADIACION DE POLIMEROS EN DISOLUCION.

Se ha efectuado sobre disoluciones de los mismos, cuyas concentraciones se indican en las secciones correspondientes, en el aparato de irradiación y la célula descritos en el apartado 1. Como disolventes se han utilizado ácido fórmico del 85% (Panreac) para las poliamidas, y N,N-dimetil-acetamida purificada para los poliuretanos.

La fotodegradación se siguió por medida de la viscosidad de las disoluciones a diferentes tiempos de irradiación, mediante un viscosímetro capilar de nivel suspendido cuyo diseño se reproduce en la figura 29.

El viscosímetro consta de un tubo capilar de 12,0 cm. de longitud y 0,5 mm. de diámetro interno, acoplado directamente a la célula de irradiación y coronado por una llave de cierre. El diseño del mismo permite la medida del tiempo de caída de la disolución sin necesidad de extraer muestras de la misma, merced a un depósito situado en la parte superior que permite el llenado del capilar y la esfera de medida mediante una simple inversión del viscosímetro.

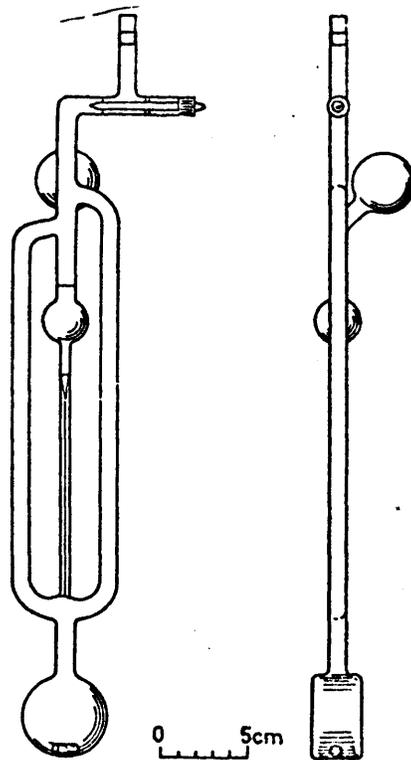


Fig. 29.- Esquema del viscosímetro y la célula de irradiación.

Las irradiaciones se realizaron sobre 50 ml. de disolución a temperatura ambiente, con agitación, en atmósfera de aire y manteniendo constante la superficie de irradiación en todos los casos. La medida de los tiempos de caída de las disoluciones se efectuó en un baño de agua termostatzado a $25,0 \pm 0,1$ °C.

5.- IRRADIACION DE POLIMEROS EN ESTADO SOLIDO.

Algunos de los polímeros obtenidos se han irradiado en forma de películas sólidas obtenidas por evaporación sobre placas de vidrio de disoluciones de los mismos. Como disolventes se utilizaron m-cresol o ácido fórmico para las poliamidas y N,N-dimetil-acetamida para los poliuretanos; cuando la solubilidad lo permitió, se emplearon disoluciones de hasta el 10% en sólido y de menor concentración para los polímeros menos solubles. La eliminación total del disolvente se completó en la mayoría de los casos mediante calentamiento a presión reducida.

Las películas se irradiaron en el aparato ya descrito, con o sin filtros, y para determinar su fotodegradabilidad relativa se han seguido criterios como rotura espontánea y pérdida de transparencia, y en otros casos rotura de la película frente a una flexión de 90°.

Algunas películas de poliuretanos se han irradiado en el aparato utilizado para ensayos en disolución, utilizando el filtro de vidrio Corex, y colocando los filmes en el lugar de la célula para disoluciones; la degradabilidad se determinó según los criterios anteriores.

RESULTADOS Y DISCUSION

1.- MODELOS MOLECULARES DIAMIDA Y CETO-DIAMIDA.

Como se indicó en el capítulo correspondiente, los espectros UV de las ceto-diamidas alifáticas obtenidas, registrados en etanol, muestran máximos de absorción hacia 280 nm. debidos a transiciones electrónicas $n \rightarrow \pi^*$ en grupos carbonilo cetónicos (200). Estos máximos no aparecen en los espectros de los modelos no cetónicos, cuya absorción en esa zona es prácticamente nula, mientras que en las ceto-diamidas la absorción se extiende por encima de los 300 nm.

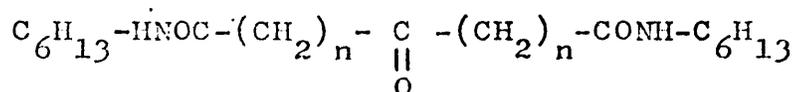
En la tabla XVI se reúnen los datos más importantes obtenidos de los espectros UV de las ceto-diamidas derivadas de n-hexilamina. Existe gran concordancia entre los valores obtenidos para los derivados de las dos aminas utilizadas, por lo que este estudio se limitó a la serie indicada.

Los modelos en que $n=4$, 3 y 2 presentan extinciones del mismo orden de magnitud que las de las cetonas alifáticas saturadas (201), mientras que las ceto-diamidas en que $n=1$ tienen extinciones bastante superiores, probablemente debido a que la separación mínima entre los grupos cetona y amida (un solo grupo metileno) puede afectar de alguna manera a la banda

de absorción incrementando su intensidad (202).

Tabla XVI

DATOS DE UV DE LAS CETO-DIAMIDAS N,N'-DISUSTITUIDAS DERIVADAS
DE n-HEXILAMINA



n	c ⁽¹⁾ (mol/l)	λ _{max.} (nm.)	ε _{max.} (1/mol.cm)	ΔE (n→π*) (Kcal/mol)
4	5,05 · 10 ⁻³	281	32	101,8
3	5,00 · 10 ⁻³	281	17	101,8
2	5,00 · 10 ⁻³	277	20	103,3
1	5,00 · 10 ⁻³	282	179	101,5

(1).- En etanol.

Los máximos de absorción aparecen a 281-282 nm., excepto para el caso en que n=2 que aparece a 277 nm. Este desplazamiento hacia el azul puede ser debido a un efecto de conjugación y ha sido observado en otros compuestos de estructura semejante (23).

Las diferencias de energía entre el estado fundamental y los estados excitados pueden calcularse fácilmente a partir de la longitud de onda del máximo de absorción, según la ley de Planck. De los valores obtenidos para los modelos estudiados se deduce que los niveles de energía fundamental y excitado π de las ceto-diamidas son similares a los de las cetonas alifáticas ($\lambda_{\text{max.}} \approx 280 \text{ nm.}$; $\Delta E_{n \rightarrow \pi^*} \approx 102 \text{ Kcal/mol}$), y la presencia de los grupos amida no altera de manera importante los niveles de energía del grupo carbonilo. Por tanto, cabe suponer que al irradiar estas ceto-diamidas se podrán producir las reacciones propias de las cetonas alifáticas, aun que puedan producirse otras reacciones fotoquímicas.

Respecto a las diamidas no cetónicas, al no presentar absorción apreciable en la región UV solar, no deben producir reacciones fotoquímicas al ser irradiadas con dichas longitudes de onda.

Los modelos se irradiaron en disolución alcohólica, como se describe en la parte experimental. El etanol resultó un disolvente adecuado por su facilidad para disolver todos los modelos y por no presentar absorción a longitudes de onda superiores a 240 nm. La variación del espectro UV de una ceto-diamida ($n=4$) con el tiempo de irradiación se reproduce en la figura 30.

Como se observa, la absorbancia del máximo de 281 nm. disminuye al aumentar el tiempo de irradiación, mientras que simultáneamente va aumentando la absorbancia de la banda de

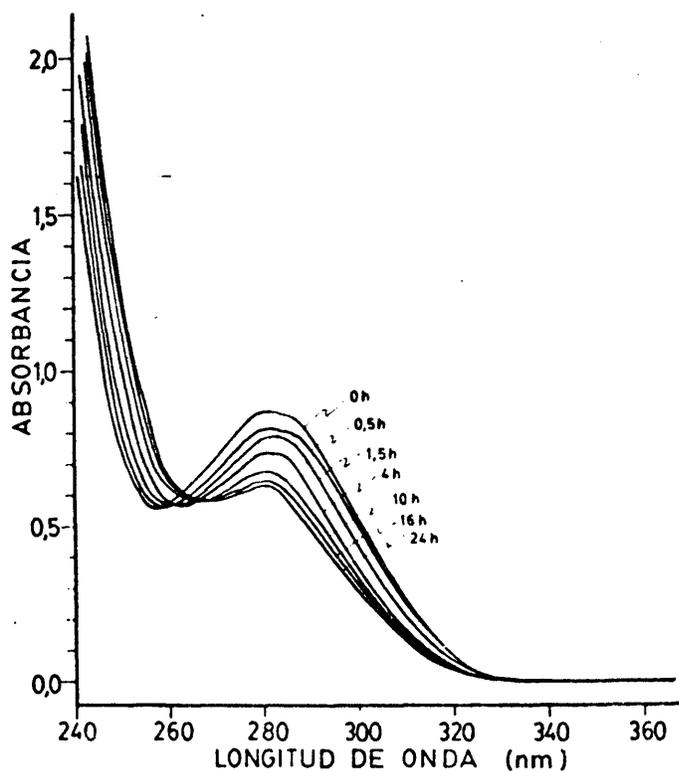


Fig. 30.- Variación del espectro UV de la N,N'-bis-(n-hexil)-6-oxo-undecan-1,11-diamida con el tiempo de irradiación.

$\lambda < 230$ nm. La disminución de la banda de 281 nm., típica del grupo cetónico, puede ser atribuida a la disminución de la concentración del modelo producida por la descomposición del mismo, siempre que los productos de reacción no absorban en esa zona. La variación de los espectros de los demás modelos cetónicos irradiados resultó en todo similar a la del ejemplo de la figura 30.

A partir de la absorbancia en el máximo de la curva para cada tiempo de irradiación (A_t) y la absorbancia de la di solución no irradiada (A_o) a la misma longitud de onda, se obtiene un valor de la descomposición relativa porcentual para cada tiempo de irradiación, que definimos como:

$$\%D_r = \frac{A_o - A_t}{A_o} \cdot 10^2$$

Sólamente en el caso de que los productos de reacción no presenten absorción en la región en que se miden las absor bancias, según la ley de Lambert-Beer y para la misma longitud de onda, la absorbancia sería proporcional a la concentración del modelo en cada momento y $\%D_r$ mediría realmente la descomposición del modelo a cada tiempo de irradiación respecto a la cantidad inicial.

Ignoramos si en este caso podemos aplicar la aproxima ción anterior ya que desconocemos la absorbancia de los pro ductos de reacción, pero consideramos que, en cualquier caso, los valores de $\%D_r$ pueden dar una idea aproximada de las des composiciones relativas de los diferentes modelos moleculares.

En la figura 31 se reproducen los resultados obtenidos en la irradiación de las ceto-diamidas derivadas de n-hexilamina.

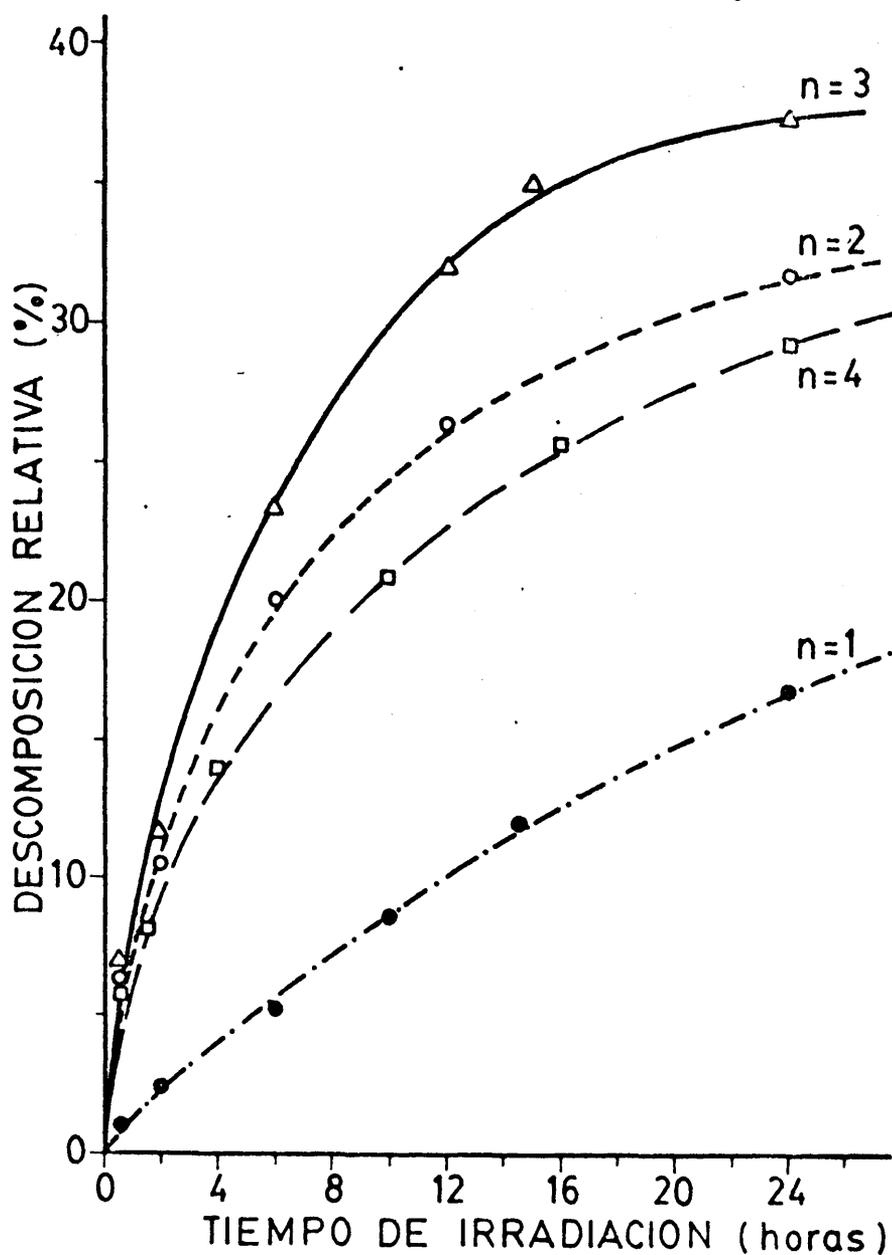


Fig. 31.- Descomposiciones relativas de las ceto-diamidas durante la irradiación con $\lambda = 280-400$ nm. (A partir de la absorbancia de disoluciones en etanol de $c = 5,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l, medida en el máximo de absorción).

Considerando las descomposiciones relativas ($\%D_r$) a las 24 horas de irradiación, el orden de inestabilidad para

estas ceto-diamidas es el siguiente: $n=3 > n=2 > n=4 > n=1$, que coincide con el orden de las correspondientes velocidades iniciales de descomposición, obtenidas como las pendientes de las tangentes a las curvas en el origen. Sin embargo el orden de las velocidades relativas de descomposición es exactamente el inverso a las 24 horas: $n=1 > n=4 > n=2 > n=3$.

El orden de inestabilidad obtenido para las ceto-diamidas coincide con el encontrado en el estudio de la fotólisis a 313 nm. de los ceto-diesteres metílicos de estructura similar (23), y concuerda con los resultados del estudio de la fotoquímica de las cetonas alifáticas, en el que se encontró que los rendimientos cuánticos de las reacciones de Norrish I y II tienen valores máximos para la di-n-propil-cetona ($n=3$) y valores menores al aumentar o disminuir la longitud de la cadena (179).

La mayor estabilización de las curvas cuanto mayor es la velocidad inicial de descomposición del modelo y el valor final de $\%Dr$, puede explicarse por la disminución de la concentración del mismo con la irradiación, o bien porque los productos de reacción absorban en esa zona, compensando la disminución de absorbancia producida por la descomposición. De hecho, se han detectado metil-cetonas entre los productos de fotólisis de los ceto-diesteres metílicos ya citados (23).

Según las estructuras de las ceto-diamidas, para los casos en que $n=4$ y $n=3$ se pueden producir las reacciones de

Norrish I y II como en las cetonas alifáticas, con formación de radicales libres y productos moleculares respectivamente, mientras que para $n=2$ deben producirse preferentemente reacciones tipo radical. Para $n=1$, además del proceso I, podría darse una reacción tipo II si se tiene en cuenta la existencia de un hidrógeno en γ con respecto al carbonilo (el del grupo amida), que daría una metil-cetona y un isocianato. Algunos de estos productos pueden absorber sin duda en la zona de los 280 nm.

En la irradiación de las diamidas no cetónicas en las mismas condiciones, los espectros resultaron prácticamente idénticos a las 0 horas y a las 24 horas de irradiación, lo que indica que los modelos no cetónicos no sufrieron una descomposición apreciable en dichas condiciones, y por tanto sólo los grupos cetona son los responsables de la escisión de la molécula.

De todo lo anterior se deduce que la mayor parte de los productos de fotodescomposición de las ceto-diamidas conservarán los grupos amida, aunque como las irradiaciones se realizaron en presencia de aire son posibles reacciones en las que intervenga el oxígeno dando otros productos de reacción, mediante la formación de radicales peróxido e hidroperóxido, co

mo se ha demostrado en algunos estudios de foto-oxidación de amidas N-sustituidas a $\lambda \approx 300$ nm. (203-205).

En conclusión, de este estudio sobre modelos moleculares se deduce que la presencia del grupo cetónico acelera con siderablemente la fotodescomposición de los modelos tipo diamida en condiciones similares a las de irradiación solar. La ve locidad de descomposición depende de la separación entre los grupos amida y cetona, siendo máxima para $n=3$; los mecanismos de descomposición más importantes deben ser similares a los de las cetonas alifáticas en las mismas condiciones y la mayoría de los productos de reacción deben de conservar los grupos ami da.

Probablemente todas las consideraciones anteriores sean extensibles a los polímeros de estructura similar, como se ha demostrado para otros tipos de polímeros y sus modelos moleculares correspondientes (21-23,179,206), aunque son necesarios estudios más profundos sobre los mecanismos de las reacciones implicadas en estos procesos.

2.- POLIAMIDAS Y POLI-CETO-AMIDAS.

Para el estudio de fotodegradación se eligieron las poliamidas y poli-ceto-amidas alifáticas lineales obtenidas a partir de hexametilén-di-isocianato y los ácidos dicarboxílicos y ceto-diácidos, cuyas estructuras se describieron en el capítulo correspondiente, ya que no fue posible la preparación de la serie completa por el procedimiento de policondensación en fusión.

Los espectros UV de las poliamidas y poli-ceto-amidas son en todo comparables a los de sus correspondientes modelos moleculares en cuanto a máximos de absorción y aspecto general de los mismos, con la única diferencia de que las poliamidas no cetónicas, aunque no presentan máximos de absorción hacia 280 nm., absorben ligeramente en esa zona y en algún caso la absorción no es nula a 300 nm., como se comentó en su momento. Por tanto cabe esperar que se produzca degradación en las poliamidas no cetónicas frente a la luz de 280-400 nm., aunque en mucho menor grado que en las poli-ceto-amidas.

Los ensayos de fotodegradación se efectuaron sobre disoluciones de los polímeros en ácido fórmico ($c=0,85 \cdot 10^{-2}$ g/ml), único disolvente de los mismos que no presenta una absorción significativa entre 280 y 400 nm., como se comprobó por espectrografía UV. Las irradiaciones se llevaron a cabo como se describe en la parte experimental y la degradación se siguió por medidas de viscosidad. Como paso previo, se comprobó que el tiempo de caída del disolvente no varía apreciable-

mente con la irradiación en las condiciones en que se llevó a cabo la misma.

Dada la imposibilidad, en nuestro caso, de hacer diluciones a cada tiempo de irradiación para calcular la viscosidad intrínseca de los polímeros, así como la inexistencia de ecuaciones viscosimétricas que relacionen la viscosidad intrínseca con el peso molecular para la mayoría de los polímeros sintetizados, la degradación de los mismos se ha seguido a partir

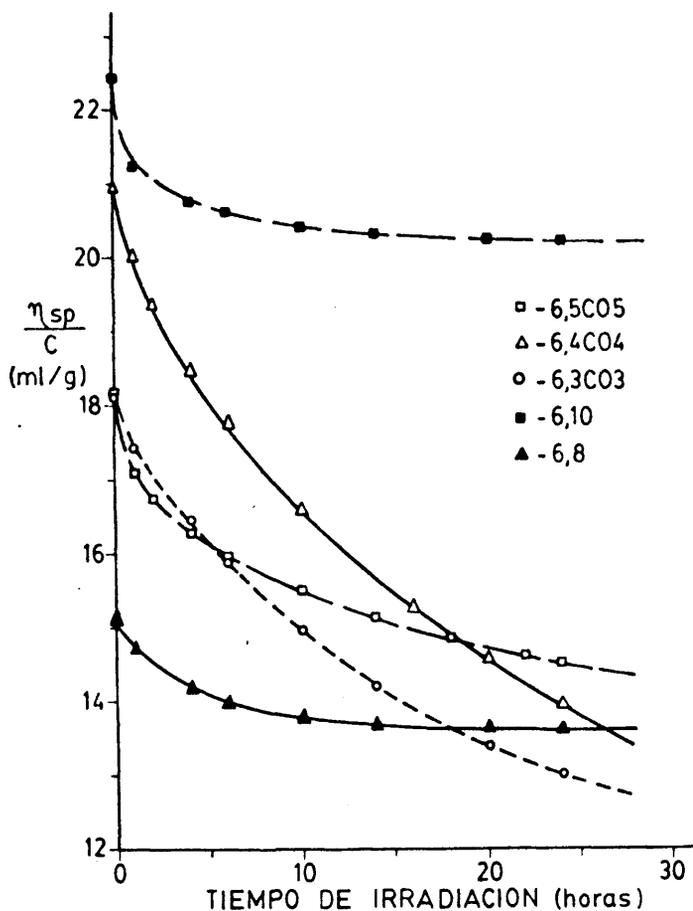


Fig. 32.- Variación de (η_{sp}/c) con la irradiación para disoluciones de diferentes polímeros a la misma concentración.

de las viscosidades específicas de disoluciones de la misma concentración para cada tiempo de irradiación. En la figura 32 se reproducen los resultados obtenidos en la irradiación de algunos de los polímeros ensayados.

Sin embargo, mediante estas curvas no se intuyen claramente las degradaciones relativas de los diferentes polímeros a causa de que las disoluciones tienen viscosidades iniciales diferentes, como consecuencia de las diferentes estructuras y pesos moleculares de los polímeros. Estas deficiencias se soslayan utilizando un nuevo término que se define como "degradación relativa porcentual", cuya expresión matemática sería:

$$\%D_r = \frac{(\eta_{sp})_o - (\eta_{sp})_t}{(\eta_{sp})_o} \cdot 10^2$$

Este término expresa la disminución (%) de la viscosidad de la disolución del polímero a cada tiempo de irradiación, respecto de la viscosidad de la disolución sin irradiar, para una concentración dada. El valor máximo que puede alcanzar el $\%D_r$ correspondería a un peso molecular del polímero tal que una posterior disminución del mismo no afectaría a la viscosidad de la disolución, esto significa que el polímero dejaría de comportarse como tal y estaría totalmente degradado, pero no implica que $\%D_r = 100$ para lo cual los tiempos de caída de la disolución y del disolvente deben ser iguales.

Representando $\%D_r$ frente al tiempo de irradiación,

todas las curvas parten del origen de coordenadas y son comparables cualesquiera que sean las viscosidades iniciales de las disoluciones. Este procedimiento para seguir la degradación de polímeros en disolución ha sido utilizado por varios investigadores (146), aunque a la hora de representar resultados se pueden emplear criterios diferentes.

Los resultados obtenidos en los ensayos de fotodegradación efectuados para las poliamidas y poli-ceto-amidas se reúnen en las figuras 33 y 34 respectivamente.

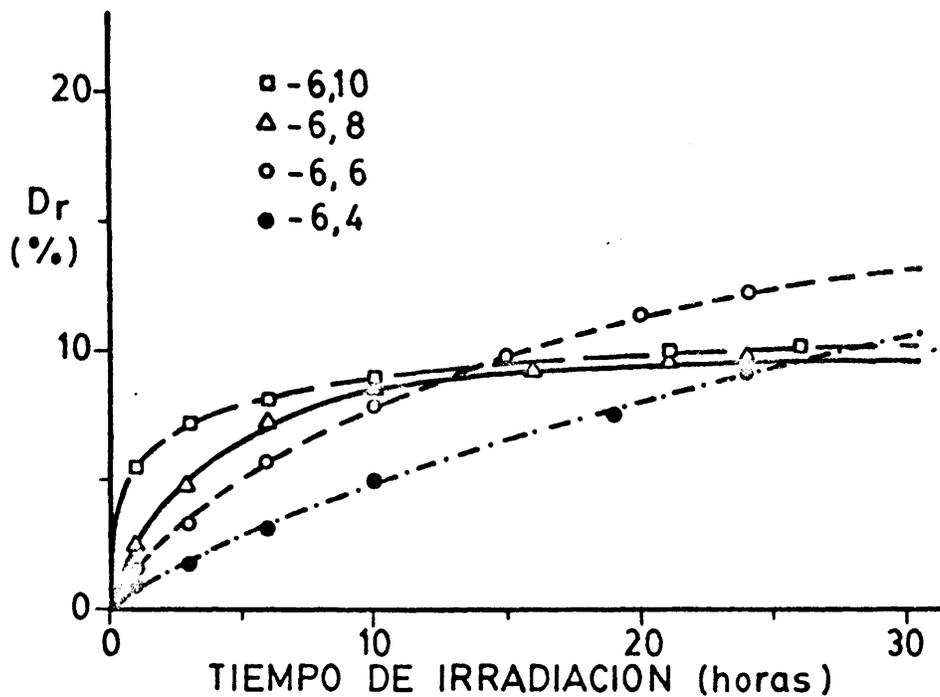


Fig. 33.- Degradación de poliamidas con la irradiación. ($\lambda = 280-400$ nm.; $c = 0,85 \cdot 10^{-2}$ g/ml en ácido fórmico).

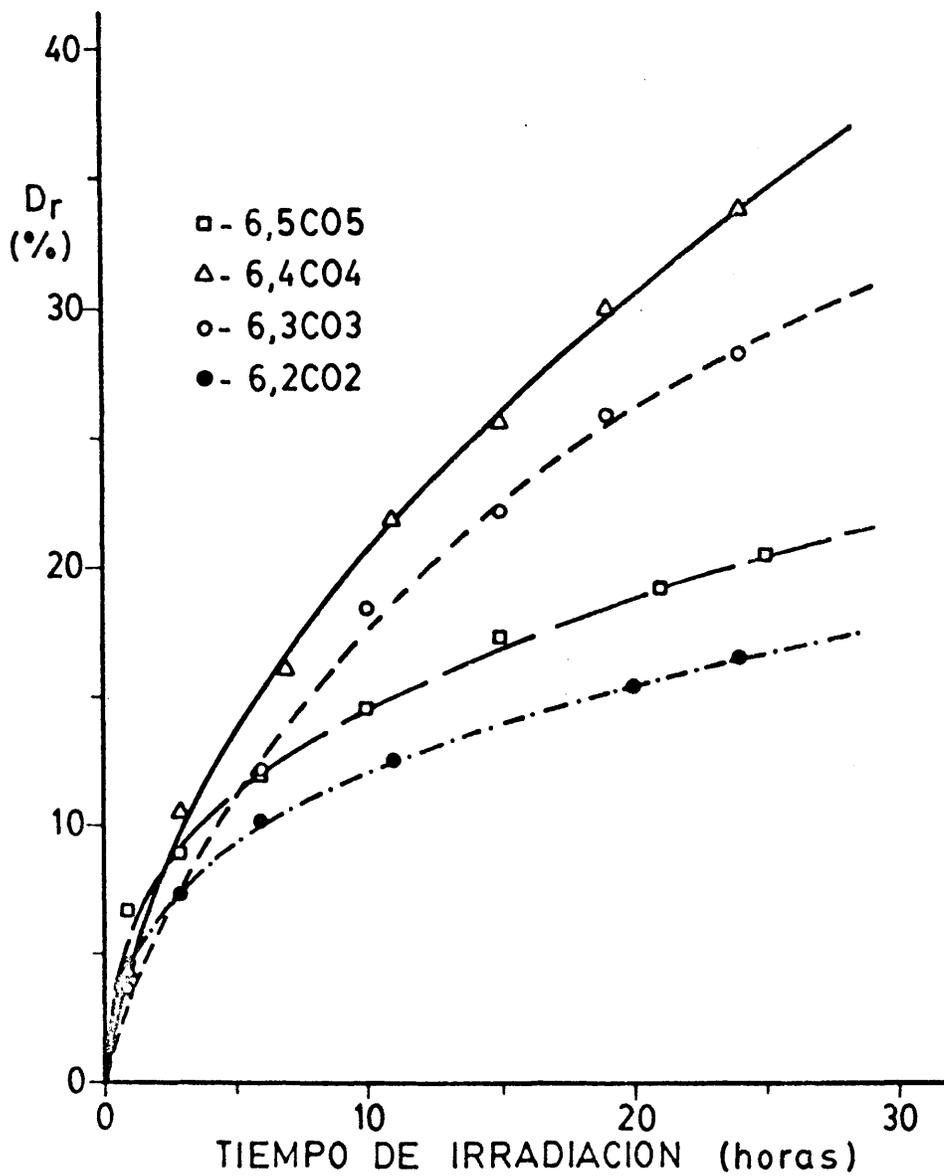


Fig. 34.- Degradación de poli-ceto-amidas con la irradiación ($\lambda = 280-400$ nm.; $c = 0,85 \cdot 10^{-2}$ g/ml en ácido fórmico).

Se aprecia perfectamente en dichas figuras que la degradación de las poli-ceto-amidas es considerablemente superior

en todos los casos a la de las poliamidas no cetónicas, como se esperaba de la presencia de los grupos carbonilo. Mientras que para las poliamidas convencionales todas las curvas son muy parecidas, las poli-ceto-amidas presentan curvas muy diferentes, lo que indica que la fotodegradabilidad de las mismas depende fundamentalmente de su estructura, esto es de la separación entre el grupo cetónico y los grupos amida (valor de n).

En este sentido, el orden de fotodegradabilidad de las diferentes estructuras, $n=3 > n=2 > n=4 > n=1$, coincide exactamente con el obtenido en el estudio de los correspondientes modelos moleculares, a pesar de los diferentes criterios seguidos en ambos casos, lo que parece indicar que los mecanismos de fotodegradación son análogos para los modelos moleculares y para los polímeros de la misma estructura.

Las curvas de fotodegradación de las poli-ceto-amidas no presentan una clara tendencia a la estabilización, como consecuencia de que los productos de degradación no influyen sobre la viscosidad de las disoluciones, al contrario de lo que sucedía con los modelos moleculares.

El constante decrecimiento de la viscosidad de las disoluciones con el tiempo de irradiación y la no aparición de productos insolubles durante la misma, indican la pequeña contribución de las reacciones de entrecruzamiento respecto a las de escisión de cadenas en la fotodegradación de los polímeros estudiados, lo cual puede tener importancia con vistas a un posterior ataque por microorganismos.

Como las irradiaciones se efectuaron en disolución de ácido fórmico y este disolvente puede producir una degradación de los polímeros en él disueltos, se consideró conveniente evaluar de alguna manera las contribuciones de ambos procesos, fotoquímico e hidrolítico, sobre las curvas de degradación obtenidas. Para ello se estudió la degradación de disoluciones de los polímeros en las mismas condiciones y por el mismo procedimiento que en los ensayos de fotodegradación, pero sin radiación UV. Los resultados obtenidos para las poliamidas y las poli-ceto-amidas se reproducen en las figuras 35 y 36 respectivamente.

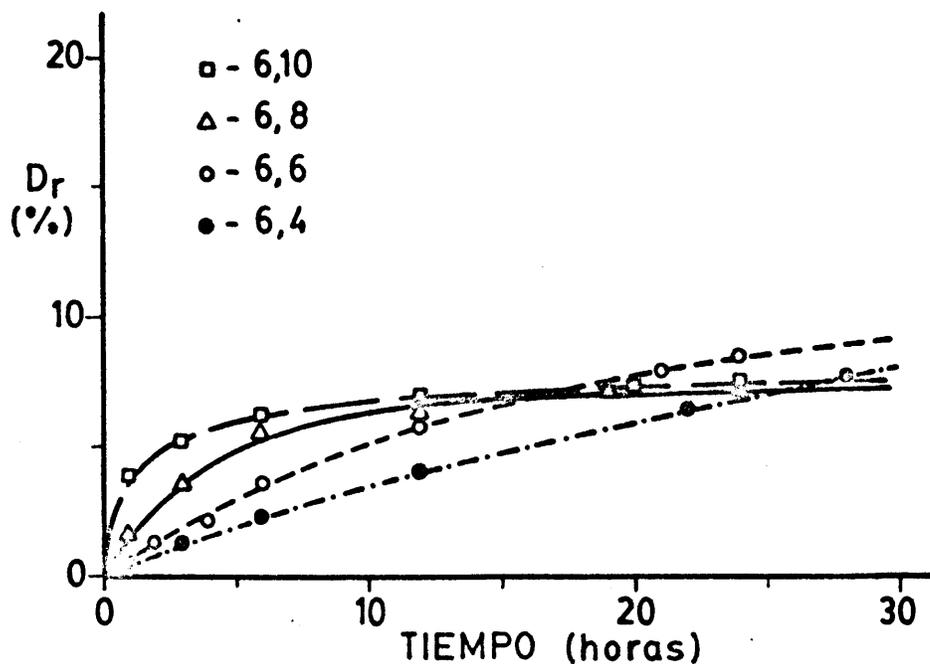


Fig. 35.- Contribución del disolvente a la degradación de las poliamidas. ($c = 0,85 \cdot 10^{-2}$ g/ml en ácido fórmico).

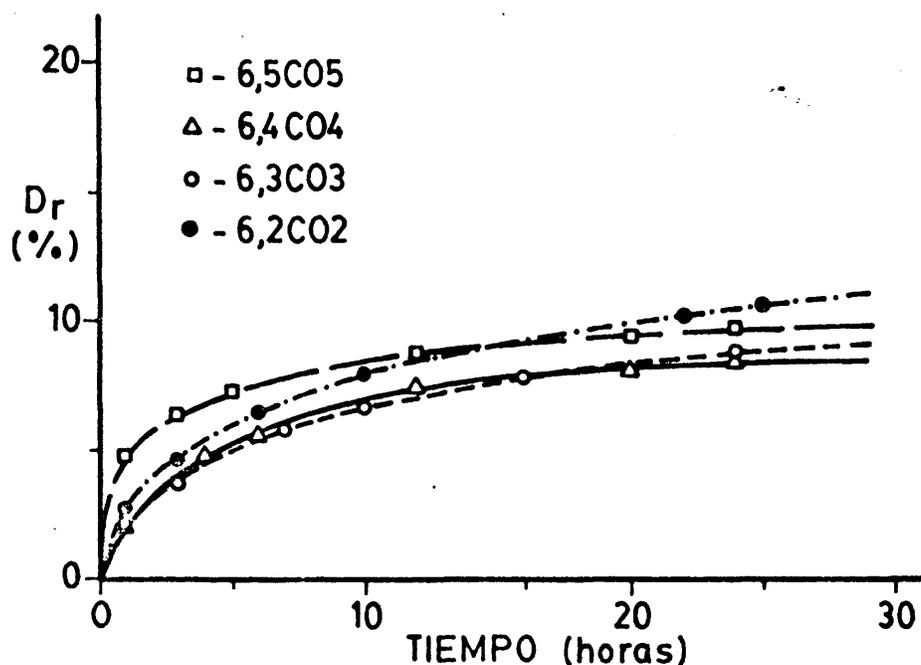


Fig. 36.- Contribución del disolvente a la degradación de las poli-ceto-amidas. ($c = 0,85 \cdot 10^{-2}$ g/ml en ac. fórmico).

Como era de esperar, la degradación producida por el disolvente es muy parecida en todos los casos e independiente de la presencia o no de los grupos cetónicos en el polímero, y alcanza valores de 7-10% a las 24 horas. Esto indica que las curvas de fotodegradación obtenidas no van a verse modificadas de manera importante al restar de cada una de ellas la curva correspondiente a la degradación producida por el disolvente. Las curvas resultantes se reproducen en la figura 37, en la que se aprecia que no han variado sustancialmente ni la forma de las curvas ni el orden de fotodegradabilidad de las poli-ceto-amidas, por lo que siguen siendo válidos los resultados indicados anteriormente.

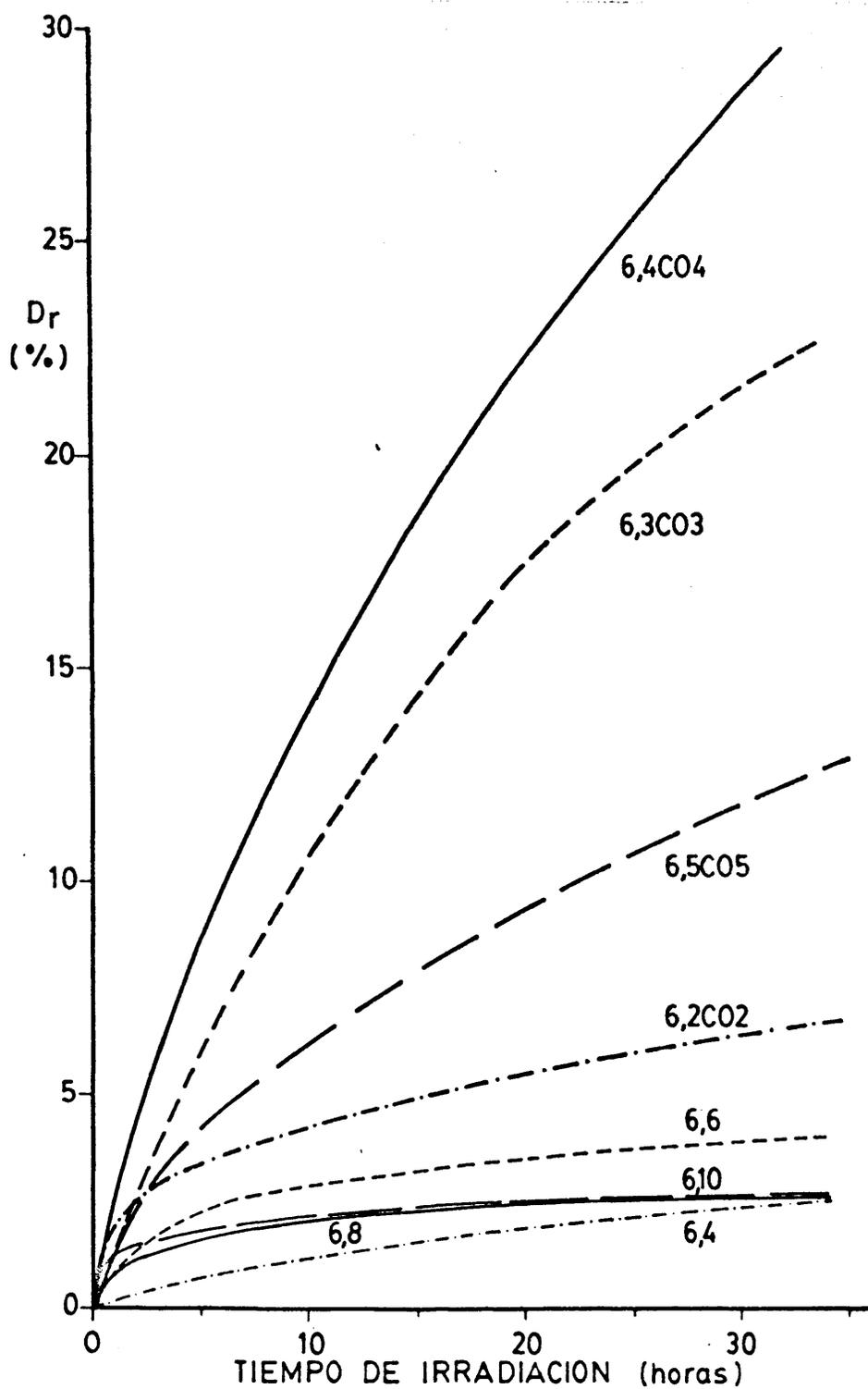


Fig. 37.- Fotodegradabilidad relativa de poliamidas y poli-ceto-amidas a $\lambda = 280-400$ nm. en disolución.

Se ha observado una cierta degradación de las poliamidas convencionales en las condiciones en que se realizaron los ensayos, como se preveía del estudio de sus espectros UV, pero su fotodegradabilidad es considerablemente inferior a la de las poli-ceto-amidas.

Los resultados de los estudios sobre polímeros con grupos carbonilo y sus modelos moleculares (23,179-194) indican que la fotodegradación de las poli-ceto-amidas debe iniciarse mediante escisiones de cadena según las reacciones de Norrish I y II, seguidas de procesos foto-oxidativos como los que se producen en la fotodegradación de las poliamidas convencionales (205-207), pues se ha comprobado la formación de radicales peróxido e hidroperóxido a partir de los productos de las reacciones de Norrish (79,208-211).

Los ensayos de fotodegradación efectuados sobre disoluciones de poliamidas y poli-ceto-amidas utilizando como filtro de la radiación de la lámpara un vidrio plano de ventana de 3,0 mm. de espesor, cuyo espectro se reprodujo en la figura 28, dieron como resultado curvas idénticas a las obtenidas en la degradación producida por el disolvente, por lo que en estas condiciones la contribución de la luz a la degradación fué nula, confirmándose que sólo la luz de longitudes de onda comprendidas entre 280 y 315 nm. produce la degradación de estos polímeros.

Por último se estudió la fotodegradación de las poliamidas 6,10 modificadas con diferentes proporciones de grupos

etónicos (6,10/6,5C05). La irradiación se llevó a cabo sobre películas sólidas de los polímeros, en atmósfera de aire, a temperatura ambiente y con radiaciones de la región UV solar. Como referencia se utilizó una película de poliamida 6,6 comercial y como criterio para determinar la degradabilidad se tomó el tiempo de exposición al que se produjo la rotura de la película a una flexión de 90°.

Los resultados obtenidos se reúnen en la tabla XVII,

Tabla XVII

FOTODEGRADACION DE PELICULAS DE
POLIAMIDAS MODIFICADAS

%		[n] (ml/g)	Espesor (mm)	Exposición para rotura a flexión (90°) (horas)	
inicial	de unids. cetónicas				
6,6	0	101,7 ⁽¹⁾	0,22	>300	
6,10/6,5C05	5	80-90 ⁽²⁾	0,20	70	
6,10/6,5C05	10	85,7 ⁽³⁾	0,24	46	
6,10/6,5C05	30	80-90 ⁽²⁾	0,20	102	

(1).- Comercial. La viscosidad se determinó en ac. fórmico a 25°C.

(2).- Estimada en m-cresol a 25°C.

(3).- Obtenida en m-cresol a 25°C.

en la que se observa que para películas de espesores similares, obtenidas de polímeros de pesos moleculares del mismo orden de magnitud, las poliamidas modificadas con grupos cetónicos se degradan mucho más rápidamente que la poliamida comercial no cetónica, siendo su fotodegradabilidad función de la cantidad de grupos cetónicos introducidos en el polímero, en el orden: 10% > 5% > 30%.

Este orden de inestabilidad está de acuerdo con el hecho de que a mayor cantidad de grupos cetónicos debe corresponder mayor inestabilidad, pero altas concentraciones de grupos carbonilo en el polímero hacen que la mayor parte de la radiación incidente sea absorbida por la superficie de la película, impidiendo la fotodegradación de las macromoléculas del interior de la misma, como han indicado otros investigadores (27).

Se ha comprobado, por tanto, que pequeñas proporciones de grupos cetónicos son suficientes para incrementar apreciablemente la fotodegradabilidad de las poliamidas convencionales, y que la velocidad de fotodegradación de estos materiales puede controlarse a partir de la estructura del polímero y la cantidad de grupos cetónicos introducidos, aunque en el caso de la fotodegradación de películas sólidas hay que tener en cuenta otros factores como la Tg del polímero, el espesor, la temperatura etc., aunque todavía no se ha determinado la influencia de todas estas variables.

3.- POLIURETANOS Y POLI-CETO-URETANOS LINEALES.

Como paso previo al estudio de la fotodegradabilidad de los poliuretanos y poli-ceto-uretanos lineales obtenidos, y como se hizo en el caso de las poliamidas, se realizó un estudio de los espectros UV de los modelos moleculares.

Como se indicó en el capítulo anterior, existen grandes diferencias entre los espectros de los modelos derivados de isocianatos alifáticos y aromáticos. Los modelos totalmente alifáticos presentan espectros en todo análogos a los de las diamidas de estructura similar, y la presencia del grupo cetónico se traduce en la aparición de la correspondiente banda a 282 nm.

Los modelos derivados de isocianatos aromáticos presentan una banda muy intensa a $\lambda < 250$ nm. ($\epsilon \approx 1,6 \cdot 10^4 - 4,0 \cdot 10^4$ l/mol.cm, para $c \approx 2,5 \cdot 10^{-5} - 5,0 \cdot 10^{-5}$ mol/l), y una serie de bandas más débiles entre 270 y 290 nm., entre las que se ha destacado en la tabla XVIII la correspondiente a $\lambda \approx 280$ nm. Bandas de absorción análogas aparecen en el espectro del N-fenil-carbamato de etilo (142).

Las elevadas intensidades de estas bandas están justificadas por la absorción de los anillos bencénicos, por el aumento en intensidad y desplazamiento de dichas bandas hacia longitudes de onda superiores debidos a la sustitución en el anillo y, en el caso de los modelos cetónicos, por la proximidad de dicho grupo a los grupos uretano (147). Estos efectos

Tabla XVIII

DATOS DE ESPECTROGRAFIA UV DE LOS
MODELOS MOLECULARES URETANO Y CETO-URETANO

Exp.	ESTRUCTURA		C ⁽¹⁾ (mol/l)	max. (nm)	max. (1/mol.cm)
	Isocianato	Alcohol			
I,II	IF	1-PL	5,0 .10 ⁻⁵	280	724
III	IF	HA	5,0 .10 ⁻⁵	278	950
IV	IF	PDL	5,0 .10 ⁻⁵	278	1.300
V	IF	DHA	5,0 .10 ⁻⁵	280	1.670
VI	DIDFM	1-PL	2,5 .10 ⁻⁵	285	2.000
VII	DIDFM	HA	2,5 .10 ⁻⁵	280	3.000
VIII	HMDI	1-PL	5,9 .10 ⁻³	---	-----
IX	IEMDI	HA	5,0 .10 ⁻³	282	40

(1).- En etanol absoluto.

pueden dar lugar a extinciones tan elevadas como las observadas y a grandes desplazamientos en algunos casos de disustitución, de forma que la banda $n \rightarrow \pi^*$ del grupo carbonilo suele quedar totalmente oculta.

Queda claro, pues, que en la mayoría de los casos es muy difícil la diferenciación de la banda del grupo cetónico, y

por ello no se realizó un estudio de fotodegradabilidad de los modelos uretano similar al efectuado con los modelos moleculares diamida.

Los espectros UV de los poliuretanos y poli-ceto-uretanos obtenidos son en todo análogos a los de sus modelos moleculares, con la particularidad de que presentan una absorbancia considerable a 300 nm., por lo que todos estos polímeros pueden sufrir procesos degradativos bajo irradiación UV solar.

Las irradiaciones se efectuaron sobre disoluciones de los polímeros en N,N-dimetil-acetamida ($c=0,85 \cdot 10^{-2}$ g/ml), y la degradación se siguió por medidas de viscosidad. El disolvente utilizado prácticamente no absorbe radiación a 280 nm., y además se comprobó que su tiempo de caída en el viscosímetro utilizado no varía apreciablemente con la irradiación durante el tiempo que duran los ensayos. Como en la irradiación de las poli-amidas, el procedimiento utilizado no permite el cálculo de las viscosidades intrínsecas de los polímeros a cada tiempo de irradiación, por lo que la degradación se evaluó a partir de las viscosidades específicas de las disoluciones.

Los resultados obtenidos se representan en la figura 38, en la que se aprecia que, aunque los poliuretanos sufren cierta degradación en estas condiciones, como se esperaba del estudio de sus espectros UV, los poli-ceto-uretanos se degradan mucho más rápidamente.

La disminución continua de los valores de la viscosi-

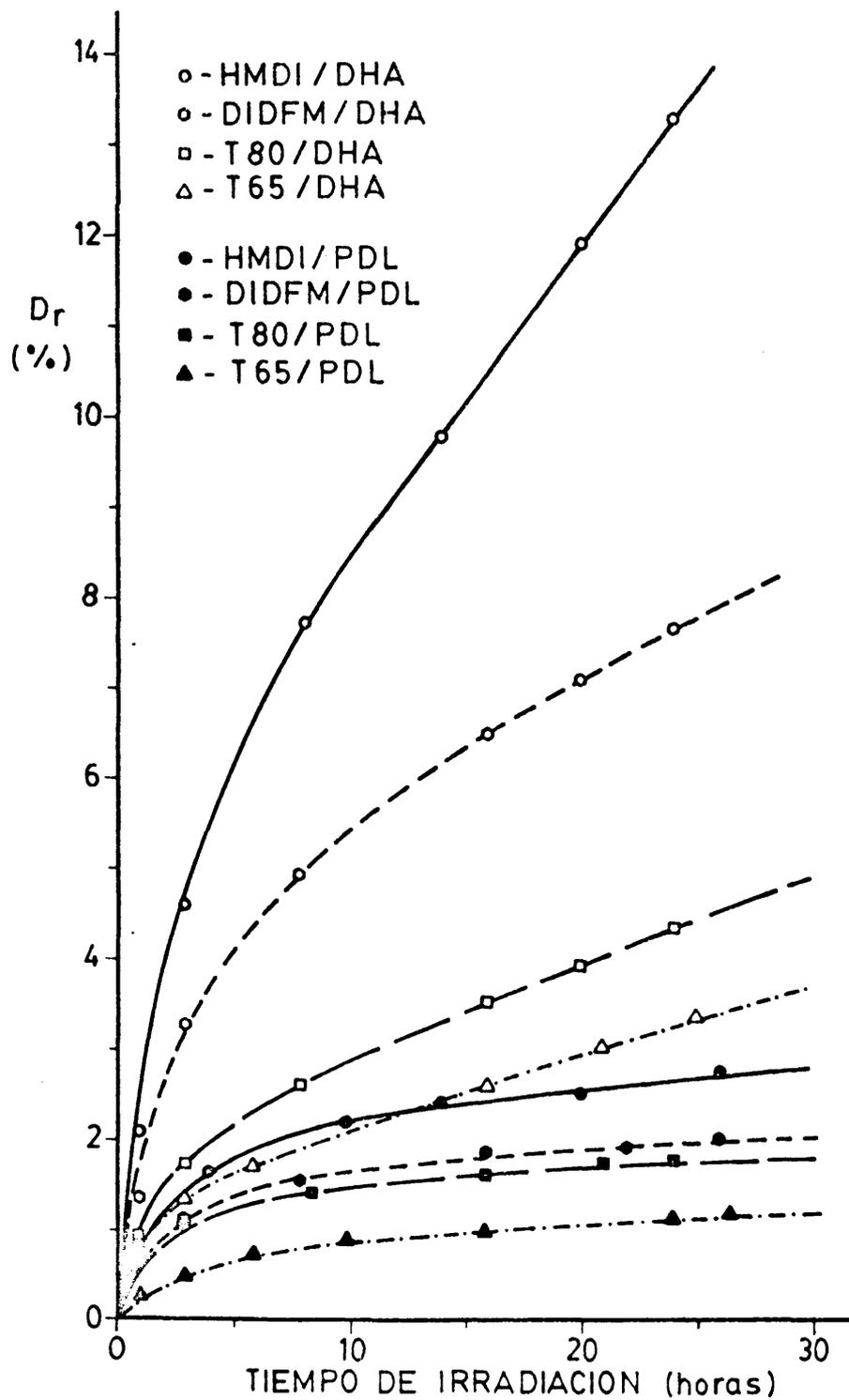


Fig. 38.- Degradación de poliuretanos y poli-ceto-uretanos con la irradiación. ($\lambda = 280-400$ nm.; $c = 0,85 \cdot 10^{-2}$ g/ml en N,N-dimetil-acetamida).

dad de las disoluciones con el tiempo de irradiación, indica la pequeña contribución de las reacciones de entrecruzamiento frente a las de excisión de cadenas en la fotodegradación de este tipo de polímeros.

La fotodegradabilidad de estos polímeros viene condicionada fundamentalmente por su estructura, y en especial por la presencia o no de grupos cetónicos. Dentro de las dos series el orden de inestabilidad es función de la estructura del diisocianato y resulta: HMDI > DIDFM > T-80 > T-65.

Este orden de inestabilidad concuerda con los resultados de otros investigadores para la fotodegradación de poliuretanos en ausencia de oxígeno (150), pero hay que tener en cuenta que nuestras experiencias se realizaron en disolución y, aunque en presencia de aire, la cantidad de oxígeno presente dentro del viscosímetro debe ser muy pequeña.

Los trabajos más recientes sobre fotodegradación de poliuretanos (150, 212-216) y modelos moleculares adecuados (142, 203, 204, 217) indican que ésta se produce por rotura de los enlaces C-O y C-N del grupo uretano, con formación de radicales libres, según mecanismos análogos a los de fotodegradación de poliamidas y poliésteres. En presencia de oxígeno se producen reacciones de foto-oxidación con formación de radicales peróxido e hidroperóxido. Nuestros resultados indican que la presencia de los grupos carbonilo debe tener un papel fundamental en la iniciación de la fotodegradación de los poli-ceto-uretanos, mediante reacciones similares a las de las cetonas alifáticas.

Según la estructura de los poli-ceto-uretanos obtenidos, solamente es posible la reacción de Norrish tipo I en lo que a escisiones de cadena se refiere, por lo que una mayor separación entre los grupos uretano y cetona, que permitiera la reacción tipo II, conduciría probablemente a polímeros con una mayor velocidad de fotodegradación.

El oscurecimiento de las disoluciones con el tiempo de irradiación, observado en nuestras experiencias, puede ser debido a la formación de compuestos azo, detectados por varios investigadores en la fotodegradación de poliuretanos (142,215).

Con objeto de comprobar los resultados obtenidos en disolución, se realizaron algunas experiencias sobre películas sólidas de los polímeros, obtenidas como se describe en la parte experimental. Las películas (espesor 0,05 mm) se irradiaron en atmósfera de aire a temperatura ambiente, y los critérios empleados para determinar su fotodegradabilidad fueron la rotura espontánea y la pérdida de transparencia, que si bien no son muy objetivos, ofrecen una información aproximada y práctica sobre la estabilidad a la luz de los diferentes polímeros.

Los resultados obtenidos se reúnen en la tabla XIX. Como en los ensayos en disolución, las películas de los poli-ceto-uretanos se degradan mucho antes que las de los poliuretanos de estructura similar, aunque el orden de inestabilidad respect a la estructura del di-isocianato resulta diferente, siendo en este caso: T-65 \gg T-80 > DIDFM > HMDI. Este orden concuerda con

Tabla XIX

FOTODEGRADACION DE PELICULAS DE
POLIURETANOS Y POLI-CETO-URETANOS

Polímero	ESTRUCTURA		Exposición para rotura espontánea (horas)
	Di-isocianato	Di-alcohol	
I	DIDFM	PDL	135
II	T65	PDL	90
III	T80	PDL	90
IV	HMDI	PDL	> 150
V	DIDFM	DHA	80
VI	T65	DHA	45
VII	T80	DHA	50
VIII	HMDI	DHA	102

la mayor inestabilidad observada para los polímeros derivados de los di-isocianatos aromáticos (136, 148, 150), de lo que se deduce que los resultados pueden ser diferentes según la cantidad de oxígeno presente y de las demás condiciones de los ensayos.

En la mayoría de los casos se observó una pérdida de transparencia en las películas durante la irradiación, poco apreciable o inexistente para los polímeros II, III y IV de la tabla, y un oscurecimiento de las películas obtenidas de los polímeros aromáticos. Todas las muestras se irradiaron durante 150 horas, al cabo de las cuales las películas más degrada-

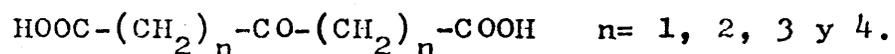
das (VI y VII) se convirtieron en un polvo oscuro al serles aplicado el menor esfuerzo mecánico.

Dos películas de igual espesor (0,1 mm) obtenidas de los poliuretanos derivados del 4,4'-di-isocianato de difenilmetano, se irradiaron en el aparato para ensayos en disolución utilizando el filtro de vidrio Corex. La correspondiente al polliceto-uretano (V), amarilla, transparente y flexible, perdió totalmente la transparencia y resultó extremadamente frágil a las 28 horas de irradiación, mientras que la del poliuretano no cetónico (I), incolora, transparente y muy flexible, no se vió afectada en absoluto a las 40 horas.

En definitiva, se ha comprobado que la sustitución de un grupo metileno por un grupo cetónico en la cadena de un poliuretano lineal produce un aumento considerable en su fotodegradabilidad, como demostraron las experiencias realizadas tanto en disolución como en estado sólido.

C O N C L U S I O N E S

1ª.- Modificando convenientemente los procedimientos de síntesis descritos en la bibliografía, se han preparado cuatro ceto-diácidos alifáticos simétricos de la serie



con buenos rendimientos y grado de pureza suficiente para su utilización como monómeros en policondensación.

2ª.- La condensación en estado fundido de dos aminas alifáticas primarias con los ceto-diácidos anteriores (o diésteres metílicos para $n= 1$ y $n= 2$) y los ácidos dicarboxílicos del mismo número de grupos metileno ($\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{2n}-\text{COOH}$, $n= 1, 2, 3$ y 4), ha permitido la preparación de cuatro series de modelos moleculares tipo diamida N, N' -disustituida, que se diferencian en la presencia del grupo cetónico y cuya caracterización ha aportado datos analíticos de indudable interés. Se ha obtenido información sobre la estabilidad de los ceto-diácidos y se ha confirmado la posibilidad de su utilización para la preparación de poli-ceto-amidas por fusión si $n \geq 3$.

3ª.- La preparación de sales de nylon cetónicas a partir de hexametilén-diamina y los cuatro ceto-diácidos se realizó en las mismas condiciones que la preparación de sales análogas a partir de los ácidos dicarboxílicos no cetónicos, habiéndose obtenido ambas series con buenos rendimientos.

De igual forma, se prepararon tres sales de nylon 6,10 modificadas con diferentes proporciones de grupos cetónicos (6,10/6,5C05) a partir de hexametilén-diamina y las mezclas diácido/ceto-diácido correspondientes, con buenos rendimientos.

Estas sales de nylon cetónicas, no descritas en la bibliografía, han sido perfectamente caracterizadas y se ha comprobado la presencia de grupos cetónicos en su estructura, lo que indica que la presencia de dicho grupo no modifica la reactividad de los ácidos dicarboxílicos para la formación de sales de nylon.

4^a.- Por deshidratación en estado fundido de las sales de nylon cetónicas derivadas de los cuatro ceto-diácidos, en condiciones similares a las de preparación de las poliamidas convencionales, se obtuvieron las correspondientes poli-ceto-amidas lineales de alto peso molecular. La presencia del grupo cetónico en la sal de nylon no limita las posibilidades de síntesis si $n \geq 3$. Para $n = 2$ y $n = 1$ se obtuvieron polímeros entrecruzados, confirmándose las previsiones del estudio sobre modelos moleculares.

La deshidratación por el mismo procedimiento de las sales de nylon modificadas 6,10/6,5C05 condujo a las correspondientes poliamidas con diferentes proporciones de grupos

cetónicos. Una posterior policondensación en estado sólido permitió alcanzar pesos moleculares similares a los de las poliamidas comerciales.

5ª.- Por reacción del hexametilén-di-isocianato con los cuatro ceto-diácidos y los ácidos dicarboxílicos no cetónicos del mismo número de grupos metileno, en disolución con catalizador, se consiguió la preparación de las dos series completas de poliamidas y poli-ceto-amidas lineales, de estructuras y pesos moleculares similares a las obtenidas por fusión, y que se diferencian por la presencia o no de grupos cetónicos, así como un copolímero 6,10/6,5CO5 a partir de una mezcla diácido/ceto-diácido.

6ª.- Este tipo de polímeros cetónicos no está descrito en la bibliografía. Todos los polímeros se prepararon con buenos rendimientos y su estructura y composición química se confirmaron a partir de los datos analíticos obtenidos en el estudio de los modelos moleculares. La presencia del grupo cetónico se puso en evidencia por comparación con las poliamidas análogas no cetónicas.

Mediante los dos procedimientos de síntesis utilizados es posible la preparación de poli-ceto-amidas así como la introducción de diferentes proporciones de grupos cetónicos en poliamidas convencionales, sin variar los procedimientos de policondensación.

7ª.- El estudio comparado de las propiedades de las poli-ceto-amidas y las poliamidas análogas no cetónicas ha permitido conocer que la introducción de un grupo cetónico en la cadena de una poliamida de la serie par da lugar a los siguientes efectos:

A) Disminución de las temperaturas correspondientes a los cambios físicos más importantes, que oscila entre 25-50 °C. para la Tm y entre 20-30 °C. para la Tg.

B) Disminución de la estabilidad térmica (Td por TGA) del orden de 40-100 °C., dependiendo esta diferencia del procedimiento de síntesis.

C) Aumento de la polaridad, que se manifiesta en un ligero aumento de solubilidad en disolventes polares, valores superiores de la constante dieléctrica y factor de pérdidas, y mayor capacidad de absorción de agua.

D) Ligera disminución del grado de cristalinidad del polímero.

E) Posibilidad de llegar a estructuras poliméricas tridimensionales por tratamiento térmico.

La sustitución de un grupo metileno de la cadena de una poliamida por un grupo cetónico, produce un aumento de 15-30 °C. en el punto de fusión de la misma.

Para los copolímeros el cambio de propiedades es función del grado de modificación introducido, obteniéndose copo

límeros de propiedades similares a las de las poliamidas convencionales para grados de modificación inferiores al 10% de unidades cetónicas.

8ª.- A partir de isocianatos alifáticos y aromáticos y 1-hidroxi-propanona, 1-propanol, 1,3-dihidroxi-propanona y 1,3-propanodiol, se prepararon cuatro parejas de modelos moleculares tipo uretano que se diferencian en la sustitución o no de un grupo metileno por un grupo cetónico. De los resultados de su síntesis y caracterización se obtuvo información para la preparación e identificación de poliuretanos y poli-ceto-uretanos lineales, confirmándose la posibilidad de introducir grupos cetónicos en la cadena principal de este tipo de polímeros.

9ª.- Por reacción de 1,3-dihidroxi-propanona o 1,3-propanodiol con di-isocianatos (hexametilén-di-isocianato, di-isocianato de toluileno y 4,4'-di-isocianato de difenil-metano), en disolución y a temperatura moderada, se obtuvieron dos series de poliuretanos lineales que se diferencian por la presencia o no del grupo cetónico en su unidad estructural. Los poli-ceto-uretanos obtenidos no están descritos en la bibliografía. La presencia del grupo carbonilo en el monómero di-hidroxílico no fue factor limitante para la obtención de polímeros con buen rendimiento y peso molecular elevado.

10ª.- El estudio comparado de las propiedades de los poliuretanos y poli-ceto-uretanos obtenidos ha permitido evaluar los efectos de la sustitución de un grupo metileno de la cadena de un poliuretano lineal por un grupo carbonilo sobre las propiedades del polímero, que se pueden resumir como:

A) Aumento en 20-100 °C. en las temperaturas de reblandecimiento y fusión.

B) Disminución de 50-80 °C. en la estabilidad térmica (Td por TGA), aunque a partir de 350 °C. la retención de peso es mayor en los poli-ceto-uretanos, sin duda debido a reacciones de entrecruzamiento.

C) Ligero aumento de la cristalinidad, que en algunos casos se refleja en un aumento de la densidad del polímero.

D) Valores ligeramente superiores para la constante dieléctrica y el factor de disipación, aunque las diferencias no son tan acusadas como en las poliamidas.

E) Posibilidad de entrecruzamiento por tratamiento térmico.

11ª.- La iniciación al estudio de la foto-degradación de los polímeros preparados, llevada a cabo sobre modelos moleculares, permitió conocer que existe relación entre las absorbancias en el UV y la posibilidad de descomposición por la luz de $\lambda = 280-400$ nm., al menos para los modelos diamida y uretanos alifáticos.

Se comprobó que mientras las diamidas no cetónicas permanecen inalteradas después de largos períodos de exposición, las ceto-diamidas se descomponen rápidamente, siendo su inestabilidad relativa función del número de grupos metileno que separan los grupos cetona y amida, en el orden siguiente: $n=3 > n=2 > n=4 > n=1$.

12ª.- El estudio de la degradación en disolución de poliamidas y poliuretanos por exposición a radiaciones similares a la luz UV solar, demostró que los polímeros cetónicos, tanto poliamidas como poliuretanos, se degradan mucho más rápidamente que los no cetónicos, tomando como criterio de medición del efecto degradativo la disminución del peso molecular.

Para las poli-ceto-amidas, el orden de inestabilidad coincide con el encontrado para los modelos moleculares ($n=3 > n=2 > n=4 > n=1$), y la fotodegradabilidad depende por tanto de la estructura del ceto-diácido de partida, mientras que para los poli-ceto-uretanos la inestabilidad es función del carácter alifático o aromático del di-isocianato.

La disminución continua de la viscosidad de las disoluciones con la exposición en todos los casos, indica la pequeña contribución de los procesos de entrecruzamiento frente a los de escisión de cadenas en la foto-degradación de estos polímeros.

13^a.-- Los ensayos de foto-degradación en estado sólido (películas) demostraron igualmente que la presencia de grupos cetónicos en la cadena de poliamidas y poliuretanos lineales produce un aumento considerable en la foto-degradabilidad de los mismos, que depende de la estructura química del polímero, del número de grupos cetónicos presentes en el caso de copolímeros y de las condiciones en que se realizan los ensayos.

En el caso de las poliamidas 6,10 modificadas, se ha comprobado que pequeñas proporciones de grupos cetónicos son suficientes para producir un aumento considerable en la foto-degradabilidad de estos polímeros frente a las poliamidas convencionales.

B I B L I O G R A F I A

BIBLIOGRAFIA

- 1.- D. Vorlander, Ann., 280, 167 (1894).
- 2.- S. Gabriel, T.A. Maass, Ber., 32, 1266 (1899).
- 3.- J. von Braun, Ber., 40, 1840 (1907).
- 4.- H. Staudinger, Ber., 53, 1073 (1920); 57, 1203 (1924).
- 5.- W.H. Carothers, G.J. Berchet, J. Am. Chem. Soc., 52, 5289 (1930).
- 6.- W.H. Carothers, J.W. Hill, J. Am. Chem. Soc., 54, 1566 (1932); 54, 1579 (1932).
- 7.- W.H. Carothers, Trans. Faraday Soc., 32, 39 (1936).
- 8.- "Collected Papers of W.H. Carothers", Vol. I of High Polymers Series, Interscience, New York (1940).
- 9.- W.H. Carothers, U.S. Pats. 2,071,250 (1937); 2,130,523 (1938); 2,130,947 (1938); 2,130,948 (1938).
- 10.- E.W. Spanagel, U.S. Pat. 2,163,636 (1939).
- 11.- J.A. Brydson, "Plastics Materials", Iliffe Books Ltd., London (1968).
- 12.- "New Linear Polymers", H. Lee, D. Stoffey, K. Neville, McGraw-Hill Inc., New York (1967).
- 13.- P.W. Morgan, Polymer Review Series, No. X, Interscience, John Wiley, New York (1965).

- 14.- M. Arroyo, Rev. Plast. Mod., 32, No. 245, 698 (1976).
- 15.- J. Brandrup, Plast. Univ., No. 4, 137 (1976).
- 16.- "Plastics and the Environment", J.J.P. Staudinger Ed., Hutchinson and Co. (Publishers) Ltd., London (1974).
- 17.- J.L. Acosta, R. Sastre, Rev. Plast. Mod., Anuario 1976, p. 291.
- 18.- "Photodegradation, Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers", B. Råmby, J.F. Rabek, John Wiley, London (1975).
- 19.- S. Sacharow, PRT Polymer Age, p. 105, March (1972).
- 20.- R. Sastre, J.L. Acosta, J. Fontán, Rev. Plast. Mod., 219, 1 (1974).
- 21.- J. Dhanraj, J.E. Guillet, J. Polym. Sci., Part. C., No. 23, 433 (1968).
- 22.- G.H. Hartley, J.E. Guillet, Macromolecules, 1, 165 (1968).
- 23.- P.I. Plooard, J.E. Guillet, Macromolecules, 5, 405 (1972).
- 24.- H. Takahashi, M. Sakuragi, M. Hasegawa, H. Takahashi, J. Polym. Sci., A-1, 10, 1399 (1972); Jap. Pat. 11, 397(1973).
- 25.- S. Kim, V.T. Stannett, R.D. Gilbert, J. Polym. Sci., Polym. Letters Ed., 11, 731 (1973).
- 26.- S.I. Hong, Journal of the Korean Society of Textile Engineers and Chemists, 10, 172 (1973); 11, 199 (1974).
- 27.- J.E. Guillet, E. Dan, Belg. Pats. 766,230 (1970); 776,161 (1970); Brit. Pat. 1,362,173 (1974).

- 28.- L. Alexandru, J.E. Guillet, J. Polym. Sci., 14, 2791 (1976)
- 29.- "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol. 10, p. 483, H.F. Mark, N.G. Gaylord Eds., Interscience, Wiley, New York (1969).
- 30.- I.C.I. Ltd., Brit. Pat. 562,370 (1944); Chem. Abstr., 40, 769 (1946).
- 31.- Brit. Pats. 487,734; 520,262.
- 32.- R. Hill, E.E. Walker, J. Polym. Sci., 3, 609 (1948).
- 33.- E. Ellery, Brit. Pat. 615,954 (1949); Chem. Abstr., 43, 5602 (1949).
- 34.- C.W. Bunn, J. Polym. Sci., 16, 323 (1955); 17, 159 (1955).
- 35.- W. Costain, Brit. Pat. 733,002 (1955); Chem. Abstr., 42, 16452 (1955).
- 36.- C.W. Stephens, J. Polym. Sci., 40, 359 (1959).
- 37.- V.V. Korshak, T.R. Frunze, "Synthetic Hetero-Chain Polyamides", Davey, Daniel and Co., New York (1964).
- 38.- K. Saotome, K. Sato, J. Polym. Sci., A-1, 4, 1303 (1966).
- 39.- "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol. 10, p. 527, H.F. Mark, N.G. Gaylord Eds., Interscience, Wiley, New York (1969).
- 40.- K. Sanui, Y. Kishimoto, N. Ogata, Polymer J., 2, No. 3, 422 (1971); 2, No. 6, 789 (1971).
- 41.- N. Ogata, K. Sanui, K. Okouchi, Polymer J., 5, 186 (1973).

- 42.- N. Ogata, Y. Hosoda, G. Suzuki, Polymer J., 6, No. 5, 412
(1974).
- 43.- N. Ogata, K. Sanui, Y. Hosoda, J. Polym. Sci., 14, 783
(1976).
- 44.- A. Bell, J.G. Smith, C.J. Kibler, J. Polym. Sci., 3, 19
(1965)
- 45.- D.G. Bannerman, E.E. Magat, "Polymer Processes", C.E.
Schildknecht Ed., Interscience, New York (1956).
- 46.-E.L. Wittbecker, Paper, Symp. Am. Chem. Soc., Minn-Section,
June (1953).
- 47.- H. Batzer, Makromol. Chem., 10, 13 (1953).
- 48.- V.E. Shashoua, W.M. Eareckson, J. Polym. Sci., 40, 343
(1959).
- 49.- M. Katz, J. Polym. Sci., 40, 337 (1959).
- 50.- Ver ref. 29, p. 392-414.
- 51.- A. Schiller, J.C. Petropoulos, C.S.H. Cheu, J. Appl. Polym
Sci., 8, 1699 (1964).
- 52.- E.K. Bolton, W. Kirk, U.S. Pat. 2,512,606 (1950).
- 53.- H. Doffin, W. Pungs, R. Gabler, Kunststoffe, 56, 542 (1966)
- 54.- W. Ziegenbein, Chem. Ber., 88, 1906 (1955).
- 55.- J.R. Lewis, R.J.W. Reynolds, Chem. Ind., 1951, 958.
- 56.- E.L. Wittbecker, R.C. Houtz, W.W. Watkins, Ind. Eng. Chem.,
40, 875 (1948).

- 57.- Ver ref. 39, p. 524.
- 58.- Brit. Pats. 579,462; 588,497.
- 59.- J.H. Whinfield, Nature, 158, 930 (1946).
- 60.- H. Staudinger, Helv. Chim. Acta, 8, 306 (1925).
- 61.- J. Furukawa, Makromol. Chem., 39, 243 (1960).
- 62.- G. Natta, J. Am. Chem. Soc., 82, 4742 (1960).
- 63.- R. Oda, S. Munemiya, M. Okano, Makromol. Chem., 43, 149 (1961).
- 64.- G. Natta, Makromol. Chem., 51, 148 (1962).
- 65.- G.F. Pregaglia, Gazz. Chim. Ital., 92, 488 (1962)
- 66.- G.F. Pregaglia, G. Pozzi, Chim. Ind. (Milán), 45, 160 (1963).
- 67.- C.T. Morgan, N.J.L. Megson, K.W. Pepper, Chem. Ind., 67, 885 (1938).
- 68.- H.J. Bach, U.S. Pat. 3,043,714 (1962).
- 69.- J.E. Guillet, R.G.W. Norrish, Proc. Roy. Soc., Ser. A, 233, 153 (1955).
- 70.- K.F. Wissbrun, J. Am. Chem. Soc., 81, 58 (1959).
- 71.- C. David, W. Demarteau, G. Geuskens, Polymer, 8, 497 (1967); 10, 21 (1969); 11, 61 (1970).
- 72.- F.J. Golemba, Ph. D. Thesis, University of Toronto (1970).
- 73.- Ger. Pats. 2,165,157 (1971); 2,316,689 (1971).

- 74.- Y. Amerik, J.E. Guillet, *Macromolecules*, 4, 375 (1971).
- 75.- J.E. Guillet, *Plastics Rubber Weekly*, 28 Jan., 1 (1972).
- 76.- A.C. Somersall, J.E. Guillet, *Macromolecules*, 5, 410 (1972)
- 77.- A.R. Lyons, *J. Polym. Sci., Part. D*, 251 (1972).
- 78.- F.J. Golemba, J.E. Guillet, *Macromolecules*, 5, 63 (1972);
5, 212 (1972).
- 79.- V. Pozzi, A.E. Silvers, L. Giuffrè, *J. Appl. Polym. Sci.*,
19, 923 (1975).
- 80.- Kodak Ltd., *Brit. Pat.* 1,128,795 (1968).
- 81.- M. Heskins, J.E. Guillet, *Macromolecules*, 1, 97 (1968).
- 82.- H.W. Bonner, *U.S. Pat.* 3,065,205 (1962).
- 83.- S.W. Shalaby, E.L. McCaffery, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, 14, No. 2, 1310 (1973).
- 84.- T. Koyama, M. Matsumura, T. Noguchi, *Jap. Pat.* 51,252 (1974); *Chem. Abstr.*, 81, 153059i (1974).
- 85.- S.D. Rou, M. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 3020 (1955).
- 86.- Y. Iwakura, K. Uno, T. Takiguchi, *J. Polym. Sci.*, 6, 3345 (1968).
- 87.- V.V. Korshak, S.V. Vinogradova, D.R. Tur, *USSR Pat.* 403, 705 (1973); *Chem. Abstr.*, 81, 78482 (1974).
- 88.- I. Goodman, J.E. McIntyre, *Brit. Pat.* 968,715 (1964).
- 89.- A.J. Conix, *Ind. Chim. Belge*, 22, 1457 (1957); *Ind. Eng. Chem.*, 51, 147 (1959).

- 90.- J.E. Guillet, Brit. Pat. 1,372,830 (1974); Brit. Pat. 1,362,363 (1974), Rapra Abstr., Vol. II, No. 44, 6424P (1974).
- 91.- Von Pechmann, Sidgwick, Ber., 27, 3817 (1904).
- 92.- English, J. Am. Chem. Soc., 63, 941 (1941).
- 93.- R. Adams, H.M. Chiles, C.F. Rassweiler, Org. Syntheses, Coll. Vol. I, 10 (1941).
- 94.- Sauer, J. Am. Chem. Soc., 69, 2444 (1947).
- 95.- Sorm, Coll. Czech. Chem. Commun., 12, 150 (1947); 14, 108 (1949).
- 96.- R.M. Lukes, G.I. Poos, L.H. Sarett, J. Am. Chem. Soc., 74, 1403 (1952).
- 97.- J.L. Copp, T.J.V. Findlay, Trans. Faraday Soc. , 56, 13 (1960).
- 98.- Aust. Pat. 182-708 (1953).
- 99.- R.S. Drago, R.L. Carlson, Inorg. Chem., 4, 15 (1965).
- 100.- S. Rajagopalan, P.V.A. Raman, Org. Syntheses, 25, 51(1945)
- 101.- J.R. Johnson, Org. Syntheses, Coll. Vol. III, 425 (1955).
- 102.- W. Marckwald, Ber., 20, 2813 (1887).
- 103.- "Handbook of Chemistry and Physics", C.D. Hodgman Ed., Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio (1958).
- 104.- D. Braun, H. Cherdrom, W. Kern, "Practicum der Makromolekularen Organischen Chemie", Heidelberg (1966).

- 105.- L.J. Durham, D.J. McLead, J. Cason, *Org. Syntheses*, 38, 38 (1958).
- 106.- L.F. Fieser, E.L. Martin, *Org. Syntheses*, Coll. Vol. II, 560 (1943).
- 107.- Robinson, *J. Chem. Soc.*, 2411 (1927).
- 108.- Hückel, Brinkelmann, *Ann.*, 441, 21 (1925).
- 109.- Hückel, Schluter, *Ber.*, 67, 2108 (1934).
- 110.- Kenner, Morton, *Ber.*, 72, 452 (1939).
- 111.- Mannich, *Ber.*, 74, 557 (1941).
- 112.- N.J. Leonard, W.E. Goode, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 5404 (1950).
- 113.- K. Saotome, K. Sato, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39, 480 (1966).
- 114.- Beilstein, 2, 727.
- 115.- B.S. Marks, G.C. Schweiker, *J. Polym. Sci.*, 43, 229 (1960)
- 116.- H.S. Koenig, C.W. Roberts, *J. Appl. Polym. Sci.*, 19, 1847 (1975).
- 117.- N. Ogata, Y. Hosoda, *J. Polym. Sci., Polym. Letters Ed.*, 12, 355 (1974).
- 118.- N. Ogata, Y. Hosoda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 13, 1793 (1975).
- 119.- D.D. Coffman, G.J. Berchet, W.R. Peterson, E.W. Spanagel, *J. Polym. Sci.*, 2, 306 (1947).

- 120.- K. Saotome, H. Komoto, J. Polym. Sci., A-1, 4, 1463 (1966)
- 121.- "Polymer Handbook", Second Edition, J. Brandrup, E.H. Immergut Eds., Wiley, New York (1975).
- 122.- R. Greco, L. Nicolais, Polymer, 17, 1049 (1976).
- 123.- A.V. Tobolsky, J. Polym. Sci., Polym. Symp., 2, 166 (1965)
- 124.- J.J. Kerney, E.C. Eberlin, J. Appl. Polym. Sci., 3, 47 (1960).
- 125.- L.W. Bunn, E.V. Garner, Proc. Roy. Soc. London, 189A, 39 (1947).
- 126.- P.H. Hermans, A. Weidinger, J. Polym. Sci., 4, 709 (1949)
- 127.- A. Muller, R. Pflinger, Kunststoffe, 50, 203 (1960).
- 128.- O. Bayer, W. Siefkin, L. Orthner, H. Schild, Ger. Pat. 728,981 (1942).
- 129.- O. Bayer, Angew. Chem., 59, 275 (1947).
- 130.- H.S. Rothrock, U.S. Pat. 2,282,827 (1942).
- 131.- O. Bayer, Rubber Chem. Technol., 23, 812 (1950).
- 132.- O. Bayer, Angew. Chem., 62, 57 (1959).
- 133.- A. Hochtlen, Kunststoffe, 42, 303 (1952).
- 134.- J.H. Saunders, K.C. Frisch, "Polyurethanes: Chemistry and Technology, Part. I", Vol. XVI of High Polymer Series, Interscience, New York (1962).
- 135.- J.A. Brydson, "Materiales Plásticos", p. 581, Instituto de Plásticos y Caucho (C.S.I.C.), Madrid, (1969).

- 136.- "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol.11, p. 506, H.F. Mark, N.G. Gaylord Eds., Interscience, New York (1969).
- 137.- J.J. Tazuma, H.K. Latourette, Paper, Am. Chem. Soc. Meet. Atlántic City, New York (1956).
- 138.- B.J. Aizner, K.C. Frisch, Ind. Eng. Chem., 51, 715 (1959)
- 139.- E.L. Wittbecker, M. Katz, J. Polym. Sci., 40, 367 (1959).
- 140.- D.J. Lyman, J. Polym. Sci., 45, 49 (1960).
- 141.- P.W. Morgan, "Condensation Polymers: By Interfacial and Solution Methods", Vol. 10 of Polymer Reviews, p. 261, H.F. Mark, E.H. Immergut Eds., Interscience, New York (1965).
- 142.- H.C. Beachell, I.L. Chang, J. Polym. Sci., A-1, 10, 503 (1972).
- 143.- R. Appel, H. Gerber, Ber.,91,1200 (1958).
- 144.- N. Onodera, Kogyo Kagaku Zasshi, 66, 478 (1963).
- 145.- C.G. Overberger, H. Aschkenasy, J. Am. Chem. Soc., 82, 4357 (1960).
- 146.- S.I. Hong, Journal of the Korean Society of Textile Engineers and Chemists, 12 (1973).
- 147.- C.N.R. Rao, "Espectroscopía Ultravioleta y Visible", Exe dra, No. 65, p. 78-101, Ed. Alhambra, Madrid (1970).
- 148.- "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol.14, p. 125, H.F. Mark, N.G. Gaylord Eds., Interscience, New York (1969).

- 149.- Y. Saito, S. Nansai, S. Kinoshita, *Polymer J.*, 3, 113 (1972).
- 150.- O.G. Tarakanov, L.V. Nevskji, V.K. Beljakov, *J. Polym. Sci., Part. C*, 23, 193 (1968).
- 151.- "Weatherability and Degradation of Plastics", S.H. Pinner Ed, Gordon and Breach, London (1966).
- 152.- "Weatherability of Plastic Materials", M.R. Kamal Ed., *Appl. Polym. Symp.*, Vol. 4 (1967).
- 153.- L. Reich, S.S. Stivala, "Elements of Polymer Degradation" McGraw-Hill, New York (1971).
- 154.- "Degradation and Stabilization", W.L. Hawkins, F.H. Winslow Eds., Interscience, New York (1964).
- 155.- "Polymer Stabilization", W.L. Hawkins Ed., Wiley, Interscience, New York (1972).
- 156.- "Plastics and the Environment", J.J.P. Staudinger Ed., Hutchinson and Co. Ltd., London (1974).
- 157.- V.Ya. Shlyapintokh, V.B. Ivanov, "Polymeric Materials with an Adjustable Rate of Degradation", *Plast. Massy*, No. 5, 15 (1975).
- 158.- C.J. Wessel, "Biodeterioration of Plastics", *SPE Trans.*, 4, 193 (1964).
- 159.- F. Rodríguez, *Chem. Technol.*, 409 (1971).
- 160.- H.M. Haldenwanger, "Biologische Zerstörung der Makromolekularen Werkstoffe", Springer Verlag, Berlin (1970).

- 161.- J.E. Potts, W.B. Ackart, W.D. Neegisch, "Biodegradability of Synthetic Polymers", Tech. Pap. Reg., Tech. Conf. Soc. Plast. Eng., Chicago Sect., Oct. (1972).
- 162.- A. Swartz, "Mikrobielle Korrosion von Kunststoffen in ihren Bestandteilen", Abh. dt. Akad. Wiss., Berl. Kl. Chem., Geol. U. Biol., 5, 1, 138pp (1963).
- 163.- J. Fontán, Rev. Plast. Mod., 206, 217 (1973).
- 164.- A.W. Proos, R.M. Black, J. Soc. Chem. Ind., London, 69, 113 (1950).
- 165.- R.C. Hirt, N.Z. Scarle, R.G. Schmidt, SPE Trans., 1, 21 (1961).
- 166.- A. Charlesby, R.H. Partridge, Proc. Roy. Soc., Ser. A, 283, 312 (1965).
- 167.- F.H. Winslow, A. Trozzolo, Macromolecules, 1, 99 (1968).
- 168.- D.J. Carlsson, D.M. Wiles, Macromolecules, 2, 587 (1969).
- 169.- J.G. Calvert. J.N. Pitts, "Photochemistry", Wiley, New York (1966).
- 170.- M. Mousseron-Canet, J.C. Mani, "Photochimie et Reactions Moleculaires", Dunod, Paris (1970).
- 171.- R.P. Wayne, "Photochemistry", Butterworths (1970).
- 172.- L. Pauling, "Nature of the Chemical Bond", Cornell University Press, Ithaca, New York (1960).
- 173.- F.S. Johnson, J. Meteorol., 2, 431 (1954).
- 174.- R.L. Koller, "Ultraviolete Radiation", 2nd. ed., Wiley, New York (1965).

- 175.- R.E.Barker, Photochem. Photobiol., 7, 275 (1968).
- 176.- Ger. Pats. 1,911,145 (1969); 2,158,379 (1970).
- 177.- J.E.Guillet, "Polymer and Ecological Problems", J.E. Guillet Ed., (1973).
- 178.- R.G.W.Norrish, Nature, 140, 195 (1937).
- 179.- G.H.Hartley, J.E.Guillet, Macromolecules, 1, 413 (1968).
- 180.- J.N.Pitts, D.R.Burley, J.C.Mani, A.D.Broadbent, J. Am. Chem. Soc., 90, 5900 (1968).
- 181.- G.Scott, Europ. Polym. J., 187, Aug. (1969).
- 182.- A.R.Schultz, J. Polym. Sci., 47, 267 (1960).
- 183.- F.H.Winslow, W.Matretek, A.H.Trozzolo, Polymer Preprints, 10(2), 1271 (1969).
- 184.- C.David, W.Demarteau, G.Geuskens, Europ. Polym. J., 6, 1397 (1970); 6, 1405 (1970).
- 185.- A.C.Somersall, J.E.Guillet, Macromolecules, 5, 410 (1972).
- 186.- I.Lukac, P.Hrdlovic, Z.Manasek, D.Bellus, J. Polym. Sci., A-1, 2, 69 (1971).
- 187.- M.Kato, Y.Yomeshige, D.Makromol. Chem., 164, 159 (1973).
- 188.- E.Dan, J.E.Guillet, Macromolecules, 6, 230 (1973).
- 189.- N.J.Turro, "Molecular Photochemistry", Benjamin, New York (1965).
- 190.- F.O.Rice, E.Teller, J. Chem. Phys., 6, 489 (1938).
- 191.- W.Davis, W.A.Noyes, J. Am. Chem. Soc., 60, 2153 (1947).
- 192.- R. Srinivasan, J. Am. Chem. Soc., 81, 5061 (1959).

- 193.- G.R.McMillan, J.G.Calvert, J.N.Pitts, J. Am. Chem. Soc., 86, 3602 (1964).
- 194.- N.Grassie, "Chemistry of High Polymer Degradation Processes", Interscience, New York (1955).
- 195.- N.C.Yang, D.D.H.Yang, J. Am. Chem. Soc., 80, 2913(1958).
- 196.- Jap. Pats. 30,789 (1973); 64,186 (1973).
- 197.- S.I.Hong, T.Kurosaki, M.Okawara, 20th. Annual Meeting of the Society of Polymer Science, Japan (1971).
- 198.- S.I.Hong, Sumyn Konghak Hoeji, 10, 172 (1973).
- 199.- S.I.Hong, S.W.Ko, Sumyn Konghak Hoeji, 11, 199 (1974).
- 200.- W.A.Noyes, G.P.Porter, J.E.Jolley, Chem. Rev., 56, 49 (1956).
- 201.- Ver ref. 147, p. 35.
- 202.- Ramart-Lukas, Bull, Soc. Chim., 51, 289, 965 (1932).
- 203.- W.H.Sharkey, W.E.Mochel, J. Am. Chem. Soc., 81, 3000 (1959).
- 204.- M.V.Lock, F.B.Sagar, Proc. Roy. Chem. Soc. London, 358 (1960).
- 205.- R.F.Moore, Polymer, 4, 493 (1963).
- 206.- "Aging and Stabilization of Polymers", p. 251, M.B. Neiman Ed., Consultants Bureau, New York (1965).
- 207.- N.S.Allen, J.F. McKellar, G.O. Phillips, J. Polym. Sci., Polym. Letters Ed., 12, 477 (1974).
- 208.- C.S.Foote, S.Wexler, J. Am. Chem. Soc., 86, 3880 (1964).
- 209.- T. Wilson, J. Am. Chem. Soc., 86, 2898 (1966).

- 210.- J.F.Heacock, F.B.Mallory, F.P.Gay, J. Polym. Sci., A-1, 6, 2921 (1968).
- 211.- Ver ref. 136, p. 760.
- 212.- C.S.Shollenberger, SPE Trans., 1, 32 (1961).
- 213.- A.A.Berlin, V.K.Beljakov, L.V.Nevskji, O.G.Tarakanov, Polym. Sci. USSR, 9A, 1888 (1967).
- 214.- V.K.Beljakov, A.A.Berlin, I.I.Bukin, V.A.Orlov, O.G. Tarakanov, Polym. Sci. USSR, 10-A, 700 (1968).
- 215.- H.Schultze, D.Makromol. Chem., 172, 57 (1973).
- 216.- Z.Osawa, E.L. Cheu, Y.Ogiwara, J. Polym. Sci., Polym. Letters Ed., 13, 535 (1975).
- 217.- F.B.Sagar, J. Chem. Soc., 13, 1965 (1961).

INDICE

	<u>Pág.</u>
INTRODUCCION	1
CAPITULO I: POLI-CETO-AMIDAS ALIFATICAS LINEALES.	
<u>Introducción</u>	9
<u>Parte experimental</u>	16
1.- Materiales de partida y compuestos inter medios	16
2.- Síntesis de ceto-diácidos	26
3.- Síntesis de modelos moleculares	35
4.- Síntesis de polímeros	37
5.- Técnicas de caracterización y determina ción de propiedades	43
<u>Resultados y discusión</u>	46
1.- Ceto-diácidos alifáticos simétricos	46
2.- Modelos moleculares diamida	50
3.- Poliamidas y poli-ceto-amidas alifáti- cas lineales	60
3.1.- Síntesis y caracterización	60
3.2.- Propiedades	80
CAPITULO II: POLI-CETO-URETANOS LINEALES.	
<u>Introducción</u>	101
<u>Parte experimental</u>	106
1.- Materiales de partida	106
2.- Síntesis de modelos moleculares	108
3.- Polimerización	109

4.- Técnicas de caracterización y deter- minación de propiedades	111
<u>Resultados y discusión</u>	112

CAPITULO III: ENSAYOS DE FOTODEGRADACION.

<u>Introducción</u>	137
<u>Parte experimental</u>	142
1.- Aparato para irradiación en disolu- ción	142
2.- Aparato para irradiación en estado sólido	145
3.- Irradiación de modelos moleculares	145
4.- Irradiación de polímeros en disolu- ción	146
5.- Irradiación de polímeros en estado sólido	148
<u>Resultados y discusión</u>	149
1.- Modelos moleculares diamida y ceto- diamida	149
2.- Poliamidas y poli-ceto-amidas li- neales	158
3.- Poliuretanos y poli-ceto-uretanos lineales	170
CONCLUSIONES	178
BIBLIOGRAFIA	186