

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Polimerización, comportamiento térmico y características
estructurales de N(10-N'-n-alkylcarbamoyl-n-decyl)
maleimidas**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Agustín Cao Armillas

DIRECTOR:

José Manuel Barrales Rienda

Madrid, 2015

T1
544
CAO

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE
(MADRID)

FACULTAD DE QUIMICAS



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5310318822

X-5-215342-6

POLIMERIZACION, COMPORTAMIENTO TERMICO Y CARACTERISTICAS ES-
TRUCTURALES DE N-(10-N^o-ALQUILCARBAMOIL-n-DECIL) MALEIMIDAS

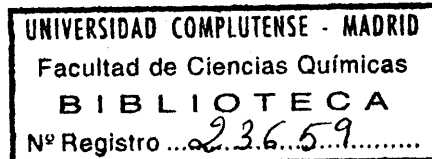
M E M O R I A

que presenta

AGUSTIN CAO ARMILLAS

para optar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS



Instituto de Plásticos y Caucho. C.S.I.C. MADRID.

Madrid, Marzo de 1979

Los trabajos correspondientes a esta Memoria han sido realizados en la Sección de Análisis y Caracterización de Polímeros del Instituto de Plásticos y Caucho de Madrid, del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, bajo la dirección del Dr. D. José Manuel Barrales-Rienda, Investigador Científico y del Dr. D. José González Ramos, Profesor de Investigación y Jefe de la citada Sección, a quienes expreso mi más sincero agradecimiento.

Agradezco asimismo a la Dirección del Instituto las facilidades concedidas durante la realización del mismo, y a la Subdirección General de Promoción de la Investigación por la concesión de una Beca de formación del Personal Investigador para su realización durante los años 1976, 1977 y 1978, y los meses de Enero, Febrero y Marzo de 1979.

Madrid, Marzo de 1979

Agradecimientos

Para la realización de parte de los trabajos de esta Memoria ha sido necesario utilizar técnicas de las que no se dispone en la Sección de Análisis y Caracterización de Polímeros. Se ha recurrido por tanto a otros Institutos del Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

Quiero por ello agradecer su colaboración durante la realización de las medidas a las siguientes personas:

Dr. D. J. A. Rausell Colom, Profesor de Investigación del Instituto de Edafología y Fisiología Vegetal por la realización de los diagramas de difracción de Rayos X a bajos ángulos.

Dr. D. José García Vicente, Profesor de Investigación del Instituto de Edafología y Fisiología Vegetal por la realización de los diagramas de difracción de Rayos X a altos ángulos.

Dr. D. Fernando Fernández Martín, Profesor de Investigación del Instituto de Productos Lácteos, por la puesta a nuestra disposición de un calorímetro diferencial programado Perkin-Elmer Modelo DSC-1B.

I N D I C E

	<u>Página</u>
<u>I. INTRODUCCION</u>	1
<u>a. Objetivos</u>	7
<u>b. Antecedentes</u>	10
<u>c. Estereoquímica de poli N-maleimidadas</u>	19
<u>II. SINTESIS DE MONOMEROS Y PRODUCTOS INTERMEDIOS</u>	26
<u>a. Introducción</u>	26
<u>b. Parte experimental</u>	30
<u>c. Síntesis de monómeros y productos intermedios</u>	32
Acido 11-ftalimidoundecanoico (I)	32
Cloruro del ácido 11-ftalimidoundecanoico (II)	35
N-(10-N'-etilcarbamoil-n-decil) ftalimida (III)	35
N-(10-N'-etilcarbamoil-n-decil) amina (IV)	45
Acido N-(10-N'-etilcarbamoil-n-decil) maleámico (V)	54
N-(10-N'-etilcarbamoil-n-decil) maleimida (VI) , , , ,	62
<u>III. POLIMERIZACION POR VIA RADICAL EN SOLUCION</u>	73
<u>a. Introducción</u>	73
<u>b. Técnicas experimentales</u>	74
1. Purificación de los reactivos	74
2. Técnica de alto vacío	74
3. Técnica de polimerización	75
4. Técnicas de caracterización	75
<u>c. Resultados experimentales</u>	78
<u>d. Cromatografía por exclusión en geles</u>	84

<u>IV. EMPAQUETAMIENTO EN ESTADO SOLIDO</u>	86
<u>a. Introducción</u>	86
<u>b. Parte experimental</u>	96
<u>c. Resultados experimentales</u>	101
<u>d. Discusión de resultados</u>	106
1. Poli N-(10-N _n -alquilcarbamoil-n-decil) maleimidias con cadenas laterales cristalizables	106
2. Determinación del tamaño de los cristalitos	113
3. Poli N-(10-N _n -alquilcarbamoil-n-decil) maleimidias que presentan orden de corto alcance pero no presentan cris- talinidad en las cadenas laterales	117
4. Densidades	122
4a. Factor de empaquetamiento	130
5. Estudio de la regularidad estructural por espectroscopia I.R.	133
<u>V. ESTUDIO DE LA CRISTALINIDAD EN CADENAS LATERALES MEDIANTE METODOS CALORIMÉTRICOS</u>	138
<u>a. Introducción</u>	138
<u>b. Parte experimental</u>	141
<u>c. Discusión de resultados</u>	146
<u>VI. TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA</u>	158
<u>a. Introducción</u>	158
<u>b. Parte experimental</u>	161
<u>c. Discusión de resultados</u>	163
<u>VII. POLI N-MALEIMIDAS COMO MEJORADORES DE ACEITES LUBRICANTES</u>	187
<u>a. Introducción</u>	187
<u>b. Método experimental</u>	194
<u>c. Resultados experimentales</u>	195

<u>VIII. RESUMEN Y CONCLUSIONES</u>	208
<u>Conclusiones</u>	211
<u>IX. BIBLIOGRAFIA</u>	214

I. INTRODUCCION

En los últimos años se están haciendo grandes avances en el estudio de polímeros que presentan estructuras ordenadas, en los que los elementos de la estructura mesogénica no están en la cadena principal como ocurre en las poliamidas aromáticas (1), sino en las cadenas laterales de los mismos (2)(3)(4). Este fenómeno conduce al desarrollo de una clase especial de polímeros organizados estructuralmente, es decir, macromoléculas con cadenas laterales que manifiestan un comportamiento mesomórfico. La estructura y propiedades de tales polímeros está determinada por la estructura y la naturaleza de los grupos laterales, que además depende de la naturaleza del propio monómero. A estos grupos se les suele denominar, por lo general, "mesomórficos" o "mesogénicos" aunque el monómero de partida pueda o no presentar mesomorfismo.

El fenómeno de formación de estructuras ordenadas en polímeros está directamente relacionado con el proceso de orden local en líquidos, en los que pueden existir agregados orientados de tamaño y formas variables. En caso de que la geometría de las moléculas sea tal que favorezca los contactos intermoleculares, en gran extensión, los dominios ordenados persistirán incluso a altos niveles de agitación térmica e incluso en el fundido isotrópico. En el caso de los n-alcanos se ha demostrado que existe un empaquetamiento aproximadamente hexagonal de las moléculas como cilindros rotacionales, incluso en estado fundido, aunque no exista una evidencia de un orden de largo alcance (5). Los diagramas de difracción de las n-parafinas que contienen átomos de bromo terminales dan un ángulo de difracción pequeño que puede ser debido al agrupamiento de estas moléculas (5). El agrupamiento u ordenación también se ha observado en alcoholes alifáticos (6) y en ácidos alifáticos (7).

La agregación en líquidos isotrópicos se debe a interacciones moleculares (8). La naturaleza ambifílica de todas las moléculas que se han mencionado es responsable de la formación de agregados ordenados, aunque el tamaño de tales agregados esté muy por debajo del tamaño de los dominios anisotrópicos que se observan en los cristales líquidos.

Recientemente De Vries (9) ha demostrado la existencia de estados pretransicionales o "cibotácticos" en las fases nemáticas de bajo peso molecular mediante el análisis de los diagramas de difracción de rayos X obtenidos con muestras orientadas de fluidos nemáticos.

La evidencia experimental de la existencia de agregados orientados en fases isotrópicas o nemáticas de moléculas anisotrópicas es cada vez mayor. La polimerización de tales moléculas hará que las partes anisotrópicas se aproximen lo más exactamente posible unas con otras, introduciendo restricciones orientacionales y reduciendo el movimiento debido a la agitación térmica. Por todo es lógico esperar que la polimerización de sistemas de este tipo debe promover el desarrollo de orden mesomórfico, aunque el orden en el polímero puede que no sea el mismo que el del monómero de donde procede.

Los polímeros con estructura en forma de peine son unas macromoléculas cuya unidad estructural está constituida de una forma general, por una larga cadena lateral n-alquílica, que va unida a la espina dorsal o cadena principal mediante un puente que hace de unión y en la mayoría de los casos suele ser a través de un grupo funcional, y en tercer lugar la unidad que forma parte de la espina dorsal propiamente dicha.

Por lo general a este tipo de macromoléculas se las considera como lineales desde el punto de vista de su estructura, ya que en realidad las cadenas laterales son relativamente cortas cuando se las compara con la cadena principal; manifiestan unas propiedades tan específicas que son

causa de que estas macromoléculas estén clasificadas como un tipo especial de polímeros.

El gran interés que se manifiesta actualmente por esta clase tan singular de macromoléculas y los diversos y tan variados estudios sistemáticos que se llevan a cabo sobre los mismos radican en varios aspectos fundamentales.

El primero está basado en el estudio comparado de la relación que existe entre estructura química y orden en general, ya que la preparación de macromoléculas en forma de peine con una estructura predeterminada, debido a las características del polímero, puede colaborar a introducirnos en el proceso de la cristalización y su íntima dependencia con la estructura química. Las macromoléculas en forma de peine tienen una capacidad intrínseca de ordenamiento dependiente de la presencia en las estructuras de tres tipos de unidades, por una parte la cadena principal, por otra las cadenas laterales y en tercer lugar la intercalación de grupos funcionales en la cadena lateral.

Los problemas de este tipo pueden estudiarse a partir de la selección de cadenas principales con una rigidez determinada, puentes de unión con una funcionalidad química prefijada y cadenas laterales con una longitud establecida. Desde este punto de vista, la posibilidad de controlar los distintos factores que influyen en el empaquetamiento permite al investigador determinar la influencia que juega cada uno de ellos en las propiedades de este tipo de macromoléculas.

Por todo esto, será posible controlar las propiedades que presenten tales polímeros simplemente suprimiendo en un sentido o aumentando en otro las contribuciones específicas de cada uno de los tres componentes indicados, así como además desarrollar nuevos tipos de polímeros con largas cadenas laterales que posean un determinado tipo de propiedades.

Ultimamente se ha podido añadir una cuarta variable estructural para el estudio de los polímeros en forma de peine (10). Se trata de la inserción o intercalación de grupos funcionales dentro de una cadena lateral n-alquilica con objeto de ver los efectos que su situación y sobre todo su naturaleza química tienen sobre las propiedades y el comportamiento de los mismos.

Es indudable que la síntesis y el estudio de las propiedades de los polímeros con estas características pueden resultar sumamente interesantes no solamente desde el punto de vista teórico, sino también desde el punto de vista práctico.

En general se puede afirmar que los polímeros en forma de peine son unos modelos muy útiles y adecuados para el estudio de estructuras y características conformacionales de los compuestos de bajo peso molecular, ya que la cadena principal juega el papel de un factor de restricción que en cierto modo puede disminuir el número de grados de libertad de las pequeñas moléculas. Este punto puede resultar interesante puesto que permite hacer estudios comparativos entre los polímeros y sus homólogos de bajo peso molecular, que darían información sobre las características específicas del estado polimérico.

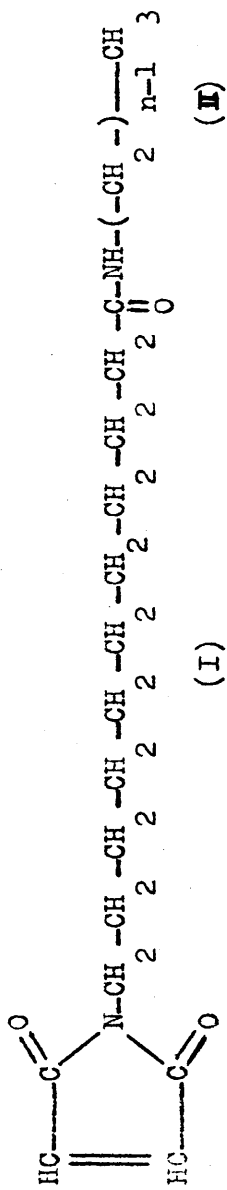
Para el presente estudio se ha seleccionado una serie de $K-(10-n-n$ -alquilcarbamoil- n -decil) maleimidias que poseen estructuras características de compuestos con largas cadenas laterales y por tanto reúnen todos los requisitos necesarios para realizar estudios con este tipo de polímeros. Las K -maleimidias dan lugar a polímeros cuya cadena principal está constituida por unidades 1,2-etilénicas incorporadas dentro de anillos de cinco miembros con fuertes impedimentos estéricos que determinan grandemente la configuración de la cadena principal.

En el presente estudio se ha considerado interesante la introducción

de un grupo funcional en la cadena n -alquílica. El mencionado grupo además de permitir la obtención de cadenas laterales más largas que las encontradas hasta el presente en la literatura facilita el estudio de la influencia del grupo amida en el comportamiento de las cadenas laterales y por lo tanto en el comportamiento global de este tipo de polímeros.

Las N -(10- N - n -alquilcarbamoil- n -decil) maleimidias tienen una estructura como la que se muestra en la Figura 1. Como se puede observar y con objeto de sistematizar su nomenclatura a lo largo de toda la Memoria, se ha denominado cadena metilénica interior a la que une el anillo de N -maleimida con el grupo amida (I) y cadena metilénica exterior(II) a la que comienza en dicho grupo amida y termina en un grupo metilo.

La división de la cadena lateral n -alquílica en dos partes, aparentemente de una forma arbitraria, viene justificada a efectos de su posterior estudio debido al distinto papel que juega cada parte en las propiedades de los polímeros. Así como se puede comprobar, aunque algunas propiedades están determinadas por la cadena metilénica en su conjunto, otras, sin embargo, dependen principalmente de la cadena exterior, jugando la interior el papel de puente de unión entre la exterior y la cadena principal.



$n = 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 \text{ y } 18.$

(I) = Cadena metilénica interior

(II) = Cadena metilénica exterior

Figura 1. Fórmula estructural de las N-(10-N'- \bar{n} -alquilcarbamoil-n-decil) maleimidadas.
Según la nomenclatura vigente de la I.U.P.A.C., un anillo de N-maleimida sustituida se denomina 1-k-pirrol-2,5-diona.

a. Objetivos

Los objetivos fundamentales que se presentan en esta Memoria son un intento de contribuir a la resolución de algunos de los problemas anteriormente indicados, aprovechando las oportunidades que ofrecen las poli n -maleimidias con largas cadenas laterales para el estudio de propiedades en relación con la estructura química.

En primer lugar se pretende estudiar el empaquetamiento en estado sólido de una serie como la que nos ocupa, que posee una cadena principal muy rígida y cadenas laterales algo flexibles, flexibilidad disminuida en este caso con respecto a la correspondiente a una cadena n -alquílica gracias a la inclusión del grupo amida en la misma.

Es interesante encontrar el efecto que ejerce sobre la cadena lateral de las poli n -maleimidias sustituidas la introducción de un grupo amida y como influiría sobre las características de cristalización de la cadena lateral. Si estos grupos pueden formar enlaces de hidrógeno continuos, la estabilidad de los cristalitas de la cadena lateral se incrementará. Por otra parte, la formación de tales estructuras eliminaría la simetría hexagonal de los cristalitas característicos de las cadenas laterales parafínicas.

Al mismo tiempo la falta de regularidad total de las cadenas principales condiciona en gran manera el comportamiento del compuesto, ya que estas cadenas no pueden dar lugar a estructuras cristalinas, por lo que actuarán como inhibidores de la cristalización.

Se tendrá por tanto que la cristalización, en caso de producirse, sería únicamente debida a las cadenas laterales y estaría altamente influida por el grupo amida, ya que este grupo dificulta en gran medida la movilidad de las cadenas. A este respecto también es de gran interés un estudio comparativo entre el empaquetamiento de las poli n -(n -alquil) maleimidias (11) y poli n -(fenil n -alquil) maleimidias (12) por un lado, y de las po-

li $N-(10-n\text{-alquiloxicarbonil-}n\text{-decil})$ maleimidias (13) por otro, con el de los compuestos cuya preparaci3n se describir3 en la presente memoria; ya que la diferencia entre las poli $N-(n\text{-alquil})$ maleimidias y las de la presente serie es debida unicamente a la presencia del grupo amida intercalado en la cadena de las poli $N-(10-N'n\text{-alquilcarbamoil-}n\text{-decil})$ maleimidias, y se diferencia en el grupo ester de las poli $N-(10-n\text{-alquiloxicarbonil-}n\text{-decil})$ maleimidias.

Es de sobra conocido que la movilidad molecular en polimeros est3 determinada por las caracteristicas de su estructura, por ejemplo, la presencia de ramificaciones y la posibilidad de rotaciones de los enlaces de la cadena principal y de las ramificaciones. Por esto, y con objeto de determinar hasta que grado afecta el aumento de longitud de los grupos laterales en las relajaciones de las cadenas principales y laterales, es por lo que se pretende en segundo lugar, el estudio de la influencia de las cadenas laterales flexibles sobre la relajaci3n de la cadena lateral.

Igualmente y en este mismo orden de cosas, se intenta poner de manifiesto la influencia que tiene el pasar de un compuesto con una cadena lateral $n\text{-alqu}ilica$, que es tipicamente no polar, a uno que contenga un grupo funcional tipicamente polar y poder decidir acerca de si la contribuci3n parcial de grupos funcionales a la transici3n vitrea total est3 o no determinada por la posici3n del grupo en la cadena principal o en la lateral (14).

Se persigue en tercer lugar un estudio comparativo de una serie de polimeros de este tipo como la formada por las poli $N-(n\text{-alquil})$ maleimidias, poli $N-(10-n\text{-alquiloxicarbonil-}n\text{-decil})$ maleimidias y las preparadas en esta memoria, poli $N-(10-N'n\text{-alquilcarbamoil-}n\text{-decil})$ maleimidias para ver la influencia que tiene su composici3n estructural y longitud de cadenas laterales sobre la viscosidad de aceites lubricantes. Este aspecto tiene un gran

interés desde el punto de vista industrial, ya que los polímeros con largas cadenas laterales tienen mucha aplicación como correctores del índice de viscosidad (15)(16)(17) en los mencionados aceites lubricantes; incluso ya hace algún tiempo se han utilizado algunas poli N-maleimidas y sus copolímeros (18) con estos mismos fines. Interesa por tanto, desde este punto de vista, la obtención de polímeros con una flexibilidad alta o media, y una baja temperatura de transición vítrea o relajaciones, que estarían determinadas por las cadenas laterales y por otra parte con la gran estabilidad térmica que dependería de las cadenas principales y que es bien conocida en todas las poli N-maleimidas (12)(19)(20)(21)(22)(23)(24)(25)(26)(27).

b. Antecedentes

Como se ha podido apreciar por los objetivos propuestos, el trabajo que se presenta en esta Memoria tiene como punto de arranque dos pilares fundamentales. Uno basado en la experiencia adquirida en esta línea de trabajo con las propias N-maleimidadas y una segunda a causa del interés que presentan los polímeros en forma de peine como ya se ha hecho notar anteriormente. Se pueden agrupar en dos apartados muy bien definidos: uno dedicado a las poli N-maleimidadas y otro dedicado a los polímeros con largas cadenas laterales de una forma general. Tanto en uno como en otro campo permanecen aún sin solucionar una serie de problemas, fundamentalmente porque los estudios que se han realizado no solamente no han sido exhaustivos, sino que en ningún caso han sido complementarios unos de otros.

Kaufman et al. (26) fueron los primeros en poner de manifiesto la existencia de un anillo de difracción considerablemente estrecho en el diagrama de difracción de rayos X, que equivale a un espaciado de aproximadamente 4.2 Å en los ésteres de polímeros derivados de los ácidos acrílico y metacrílico con alcoholes primarios de largas cadenas n-alquílicas.

Este espaciado era muy similar al encontrado para la modificación hexagonal en las parafinas, por lo que se sugirió que las largas cadenas laterales de estos polímeros podían empaquetarse en cristalitos de tipo parafínico, incluso si la cadena principal de la macromolécula no fuese estereoregular. Posteriormente Morosoff et al. (29) polimerizaron un monocristal de estearato de vinilo, encontrando que la orientación paralela de las moléculas de estearato de vinilo se mantiene durante el proceso de polimerización, que induce simplemente un ligero cambio en el empaquetamiento de estas cadenas conduciendo a una transición de la estructura monoclinica a la hexagonal.

Posiblemente las cadenas laterales parafínicas del poliestearato de vinilo rotan alrededor de su eje para adquirir una simetría cilíndrica. Tanto este tipo de problemas como otros de los polímeros en forma de peine permanecen, unos sin resolver y otros con soluciones incompletas difícilmente comprobadas, necesitando ambos ser investigados, sobre todo con la utilización de series homólogas, empleando principalmente las técnicas de difracción de rayos X y las calorimétricas.

En recientes investigaciones se ha puesto de manifiesto que las poli N-(n-alquil) maleimidias (11), poli N-(fenil) maleimida (19), poli N-(fenil-n-alquil) maleimidias (12), poli N-(10-n-alquiloxicarbonil-n-decil) maleimidias (13) y poli N-(fluorfenil) maleimidias (26), muestran en sus diagramas de difracción dos espaciados d_0 y d_1 que corresponden a dos tipos de órdenes de corto alcance, pertenecientes a la interacción de los grupos sustituyentes laterales entre sí y a la interacción intermolecular entre las cadenas principales. Los datos de rayos X y otros datos auxiliares han mostrado la existencia de una estructura que es genérica a todas estas poli N-maleimidias independientemente del tipo de sustituyente.

A partir de la información suministrada por las series señaladas más arriba, de tan variada estructura por lo que respecta al sustituyente, se ha podido establecer de una forma bastante precisa un modelo común para explicar la configuración, conformación y empaquetamiento en estado sólido mediante la utilización del mismo tratamiento en todos los casos. El comportamiento encontrado también ha sido confirmado con otros datos existentes en la literatura, que aunque muy escasos tienen la particularidad de que los sustituyentes del nitrógeno imídico son variables en polaridad y tamaño (30)(31)(32)(33)(34)(35). Tanto nuestros propios datos como los de otros autores señalados anteriormente nos han hecho llegar a la conclusión de que el anillo N-maleámico cuando polimeriza es capaz de conferir un cierto gra-

do de orden a las cadenas principales que podemos considerar que es típico de las mismas y casi asegurar con certeza que es muy independiente del tipo de polimerización empleado y que se debe únicamente a la forma y tamaño del mencionado anillo de cinco miembros.

Habiendo por tanto seleccionado la cadena principal y el punto de unión en función de lo que se ha indicado y debido a que esta selección de cadenas laterales convierte a las N-maleimidias, objeto de este estudio en macromoléculas en forma de peine, el segundo grupo de antecedentes habrá de referirse forzosamente a los polímeros en forma de peine en general aunque no posean una estructura de la cadena principal tan rígida como las de las poli N-maleimidias.

Una estructura mesomórfica en capas ha sido propuesta por Brownell y Feng (36) para polímeros que tienen cadenas laterales parafínicas de considerable longitud.

Entre los compuestos típicos de este tipo de macromoléculas están las series homólogas de poli α -olefinas (37), poli acrilatos de n-alquilo (38) (39)(40)(41)(42)(44), polivinil n-alquiléteres (38)(39)(43)(44), polivinil n-alquilesteres (38)(39)(43)(44) y poli p-n-alquilestirenos (45). Todas estas familias de macromoléculas tienen el denominador común de tener una cadena lateral n-parafínica que llega a ser dominante cuando el número n de metilenos se hace mayor de ocho. A veces el grupo lateral puede cristalizar sin dificultad. Por encima del punto de fusión suelen conservar un grado bastante considerable de orden y se forman estructuras de cristales líquidos en capas. Los monómeros correspondientes son isotrópicos en su estado fundido, con la excepción del oleato de vinilo que se ha encontrado que es mesomórfico (46)(47).

Este interesante grupo de polímeros que tienen grupos n-parafínicos

laterales ha sido revisado recientemente de una forma bastante exhaustiva por Flaté y Shibaev (2), quienes también han estudiado diferentes propiedades de estas estructuras en forma de peine (48)(49).

Los estudios realizados por encima del punto de fusión, mediante las técnicas de difracción de rayos λ y de electrones sobre los poli acrilatos de n-alquilo, polimetacrilatos de n-alquilo y los poliésteres de viniln-alquilo indican que aparecen dos espaciados importantes (50)(51). El primero, el espaciado a más altos ángulos, d' , que es independiente de la longitud del grupo lateral y solo depende muy ligeramente de la rigidez del puente de unión entre la espina dorsal del polímero y la parte alquílica del grupo lateral. El espaciado d' por lo general está situado entre 4.6 y 5.0 Å y se atribuye a la distancia entre los grupos laterales. El segundo espaciado d'' , aparece a ángulos pequeños y se incrementa de una forma regular con la longitud del fragmento parafínico de la cadena lateral. Este espaciado se atribuye a la distancia entre los planos o los estratos que sirven de confin a las espinas dorsales macromoleculares. De acuerdo con Flaté y Shibaev (2) esta variación de d'' con el número de átomos de carbono en la cadena lateral, n , se puede expresar para una gran variedad de polímeros en forma de peine por una ecuación lineal del tipo $d'' = d''_0 + a \cdot n$, donde d''_0 es el diámetro de la espina dorsal más el puente de unión y a da el incremento de la cadena lateral para cada grupo $-\text{CH}_2-$ adicional, y varía de 0.98 hasta 1.76. Ambos parámetros dependen grandemente del grado de flexibilidad de la cadena lateral alquílica, dependiendo además de la libre rotación de los enlaces $-\text{C}-\text{C}-$ que permite el puente de unión. Según Blumstein y Hsu(4) si la flexibilidad es alta, como en los poli acrilatos de n-alquilo o los poliésteres de vinil n-alquilo, la cadena lateral n-alquílica adopta un número de conformaciones en forma de "kink" que conduce a unacor-

tamiento global de d'' y valores de a mucho menores que $1.22 \overset{\circ}{\text{Å}}$ (para una conformación zig-zag extendida del $-C-C-$, $a=1.27 \overset{\circ}{\text{Å}}$). Para polímeros con una rigidez algo mayor, tal como los polimetacrilatos, el valor de a se hace igual a $1.27 \overset{\circ}{\text{Å}}$, indicando una conformación zig-zag del grupo lateral parafínico. Por lo general los valores de d'' están de acuerdo con un modelo en que las espinas dorsales están confinadas en capas separadas unas de otras a distancias aproximadamente iguales a la longitud de la cadena lateral. Un modelo para este tipo de orden es por tanto una disposición en capas de tipo esméctico de los ovillos estadísticos que forman la espina dorsal con una capa simple de los grupos laterales perpendicular a los planos de las láminas que contienen la espina dorsal.

En este punto será necesario introducir un breve comentario sobre poli n -maleimidadas no como tales sustancias, sino como polímeros en forma de peine.

El caso de polímeros en que el grupo n -alquílico está unido a la cadena principal a través de un puente polar sumamente rígido, como por ejemplo, en los esteres del ácido poli p -fenilmetacrílico, de los ácidos p - n -alcoxybenzoicos o las propias poli N -(n -alquil) maleimidadas, los valores de d'' y a son altos y por tanto parecen ser anómalos y corresponden a distancias considerablemente mayores de la longitud de un grupo lateral. Es posible que se formen dobles capas de los grupos laterales entre los planos laminares que contienen las cadenas principales, como en las formas bilaminares de los cristales de los compuestos ambifílicos de bajo peso molecular. En tales compuestos (esteres etílicos de los ácidos grasos, ácidos alifáticos normales, alcoholes, etc). Se forman estructuras en bicapas, de manera general para las moléculas que interaccionan fuertemente, y capas simples para las especies que interaccionan débilmente. También las capas pueden estar inclinadas. Así el estudio de los análogos de bajo pe-

so molecular de tales polímeros puede resultar muy instructivo. Flaté y Shibaev (2) al revisar los resultados con sustancias de bajo peso molecular ambifílicas y al compararlos con los resultados obtenidos con polímeros que tengan parte de su estructura con largas cadenas laterales, han establecido de una forma muy concluyente que la espina dorsal es un factor adicional para promover el orden en capas obtenido incluso con las poli-d-olefinas que no contienen grupos polares.

De esta forma y de los datos existentes en la literatura y de los propios con poli N-maleimidadas se puede establecer que la estructura de polímeros mesomórficos con cadenas alifáticas como sustituyentes laterales está caracterizada por un orden en capas de las cadenas laterales metilénicas.

Las diferentes familias de poli N-maleimidadas que han sido estudiadas hasta el presente en nuestra Sección, nos ofrecen diferentes posibilidades de empaquetamiento, y sobre todo de acuerdo con los espaciados obtenidos, deducir conclusiones sobre los antecedentes que estamos señalando, que en parte también se deben a otras familias que no son poli N-maleimidadas.

Así, por ejemplo, tenemos las poli N-(fenil n-alkil) maleimidadas (12) que forman una serie de seis miembros. Estas poli N-maleimidadas se empaquetan en el estado sólido con una estructura en dos capas. Por una parte favorecida por la estructura y disposición de los grupos aromáticos y por la cadena principal. En este caso, el espaciado d_0 entre grupos o cadenas laterales, en la mayoría de los miembros es de 4,88 Å. Los espesores de las capas son alrededor de 1,5-2,0 Å inferiores a la longitud molecular calculada a partir de modelos moleculares, lo que indica que existe una pequeña interpenetración de los grupos fenilo de una cadena con los otros de la otra cadena que forman parte de la misma capa. El modelo reproduce las densidades para los distintos miembros de la serie con un error menor del tres por ciento.

Las poli N-(10-n-alkiloxycarbonil-n-decil) maleimidadas (13), que tienen

una larga cadena lateral alifática con un grupo funcional ester intercalado, presentan en la serie de once miembros estudiada a altos ángulos dos tipos de espaciado, uno de alrededor de $4,17 \text{ \AA}$ típico de los cristales de la modificación hexagonal de las n-parafinas. En los términos mas bajos de la serie, aparece este máximo a una distancia de $4,60 \text{ \AA}$, que corresponde al empaquetamiento compacto de cilindros rotacionales que es típica de los cristales triclinicos del polietileno. Por el contrario, en los términos mas altos, además del espaciado a $4,17 \text{ \AA}$ tambien aparece simultaneamente un espaciado que corresponde a $3,80 \text{ \AA}$, que normalmente se asigna a la modificación ortorómbica del polietileno. Estos espaciados y el de empaquetamiento de las cadenas principales indican que esta serie se comporta de acuerdo con el modelo propuesto por Hsieh et al. (10). Las densidades calculadas con los espaciados obtenidos mediante difracción de rayos X concuerdan con las determinadas mediante flotación dentro del 12-14 por ciento. No se aprecia un cambio de conformación en la dependencia entre los espaciados con el número de grupos metilenos en la cadena lateral.

Existe un tercer tipo de comportamiento de este tipo de compuestos que es el representado por las poli N-(n-alkil) maleimidias (11), cuya cadena lateral es completamente alifática y en el presente caso está formada por nueve miembros. A altos ángulos, existe un único tipo de espaciado, cuyos valores van desde $4,64$ para los términos altos de la serie hasta $4,80 \text{ \AA}$ para los términos mas cortos. Este espaciado corresponde tambien a un espaciado próximo a los cilindros rotacionales. En esta serie si que se aprecia un cambio de conformación en la representación del espaciado encontrado a mas bajos ángulos en función del número de grupos metilenos en la cadena lateral.

En la parte dedicada a discusión de resultados así como al tratar del empaquetamiento se expondrán de una forma detallada algunos de los modelos a los que pertenecen los distintos grupos de poli N-maleimidias señaladas.

Recientemente Hsieh et al. (10) han estudiado una serie de poliacrilamidas de n-alquilo con un segundo grupo amida en la cadena lateral.

Se supone que las cadenas laterales parafínicas de este tipo de polímeros están libres de rotación alrededor de sus ejes para adquirir una simetría cilíndrica.

Por estudios termodinámicos de cristalización hechos por Jordan (38) (39), se llega a la conclusión de que son precisos en la cadena lateral de ocho a nueve grupos metilénicos, que se encuentran en estado amorfo, de tal forma que sólo parte de las cadenas laterales participa en la cristalización.

Se cree que las cadenas principales y la porción de cadenas laterales vecinas constituyen una fase desordenada, de tal forma que los cristalitas de la cadena lateral se disponen en láminas separadas por regiones amorfas con un desplazamiento de los cristalitas a lo largo de la dirección del eje de la fibra.

Se observa un espaciado de 4.17 \AA característico de los cristales de la modificación hexagonal de las parafinas. Además aparece un espaciado débil correspondiente a 3.75 \AA , que se asigna a la modificación ortorómbica del polietileno.

A veces hay un espaciado a 4.56 \AA , correspondiente a cilindros rotacionales que es característico de los cristales triclónicos del polietileno.

En la mayor parte de los casos se presentan además un segundo y un tercer orden.

Un grupo amida en la cadena lateral no se puede incorporar a los cristalitas de dicha cadena. Sin embargo, si un segundo grupo amida está próximo a la cadena principal del polímero, la cristalización de la cadena lateral tiene lugar a una longitud similar de la cadena lateral, como si

el grupo amida estuviera ausente.

Si un segundo grupo amida estuviera a cierta distancia de la espina dorsal, en una región que sería cristalina con cadenas laterales puramente parafínicas, la cristalización dependería de la longitud del residuo parafínico entre el grupo amida. Los residuos aromáticos, aunque sean mas cortos que los parafínicos, son mas eficaces estabilizando los cristalitas de la cadena lateral.

Un hecho muy importante de resaltar es que a partir de los espaciados se pueden hacer de entrada unas consideraciones muy interesantes para cualquier tipo de modelo, que nos sirve además como hipótesis de trabajo en el futuro desarrollo del modelo. Entre estas cabe tener en cuenta, si d_i es igual o se aproxima a $2L$, en donde L es la longitud extendida de la cadena lateral medida sobre modelos, las cadenas laterales estarán unas enfrente de las otras. Sin embargo, si d_i es mucho menor que $2L$, las cadenas laterales se van intercalando o bien su disposición es inclinada como ocurre en las formas beta de las sustancias de bajo peso moleculas una de cuyas partes de su estructura está formada por un fragmento parafínico.

c. Estereoquímica de poli N-maleimidas

Para iniciar el estudio de propiedades de poli N-maleimidas es de gran importancia el conocimiento de las posibles configuraciones estereoregulares de las mismas, ya que de ellas se puede obtener una mejor interpretación de los resultados experimentales.

Cuando se estudia la estereoquímica de un sistema de este tipo, se consideran sólo secuencias de dos unidades estructurales, basándonos en la consideración de la estereoquímica de la adición como ejemplo de polimerización de un monómero consigo mismo (52), en la que sólo la unidad terminal y el monómero que se adiciona intervienen en ella.

Las poli N-maleimidas tienen dos centros asimétricos por unidad estructural, presentando las siguientes configuraciones:

Treo, que tiene dos formas enantioméricas (d y l) con actividad óptica de signo opuesto, formando un racemato.

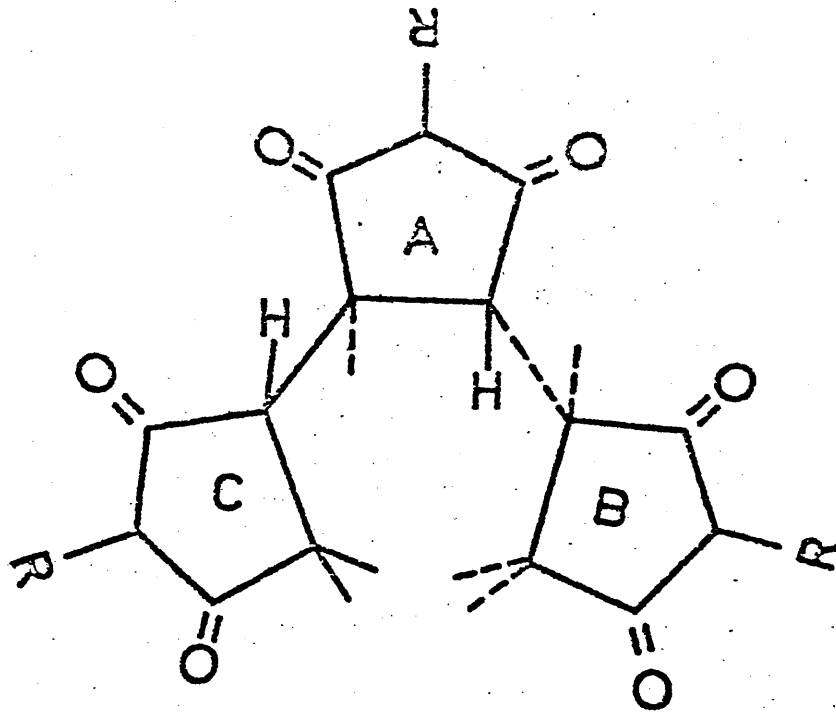
Eritro, da lugar a una forma meso (d-l), inactiva por compensación interna.

Las unidades monoméricas pueden adicionarse entre si de diez formas. No obstante, de ellas solamente seis pueden dar lugar a estructuras tácticas regulares (12).

Se han estudiado las estructuras mediante modelos moleculares con objeto de determinar la estabilidad relativa de las posibles configuraciones, así como las conformaciones más estables que adoptarían las mismas.

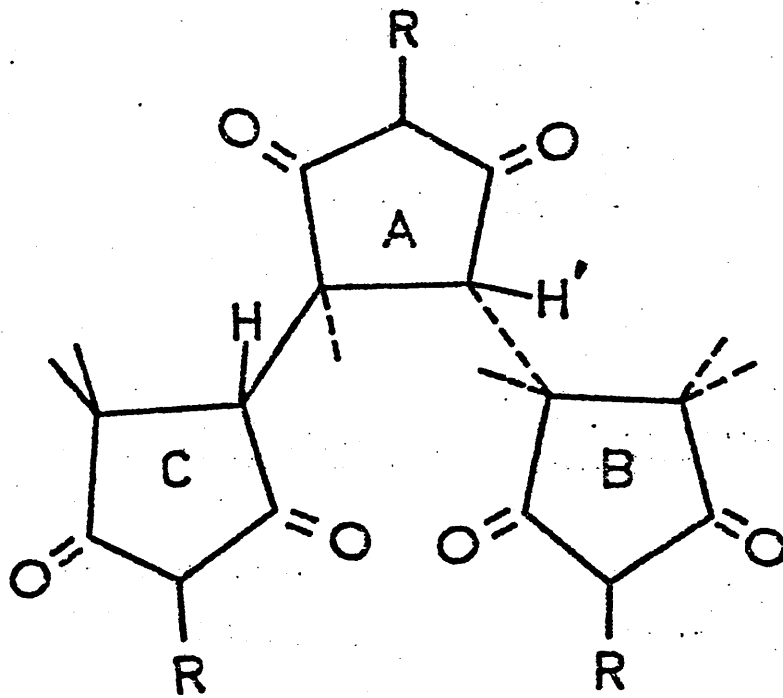
La configuración treo-di-isotáctica, Figura 2, se puede obtener a partir de las dos formas racémicas treo, formándose dos cadenas enantiómeras. La única rotación posible es a lo largo de los enlaces que unen entre si los anillos imídicos. Esto obliga a la cadena a adoptar forma de hélice 3/1.

La configuración treo-di-sindiotáctica, Figura 3, cuya forma es d-d l-l



Treo-di-isotáctica

Figura 2; Forma Treo-di-isotáctica



Treo-di-sindiotáctica

Figura 3. Forma Treo-di-sindiotáctica

constituida a partir de formas alternantes. Da lugar a una especie de escalera lineal con escalones alternantes a uno y otro lado de la misma.

La forma eritro-di-isotáctica, Figura 4, que se obtiene por unión de unidades d-l l-d. Es una configuración que se cierra por la formación de anillos, constituidos probablemente por tetrámeros.

La configuración eritro-di-sindiotáctica, Figura 5, que puede provenir tanto de formas d-l d-l como de l-d l-d, que son equivalentes. Debido al impedimento estérico entre los oxígenos imídicos, esta configuración es imposible de desarrollar más allá del trímero.

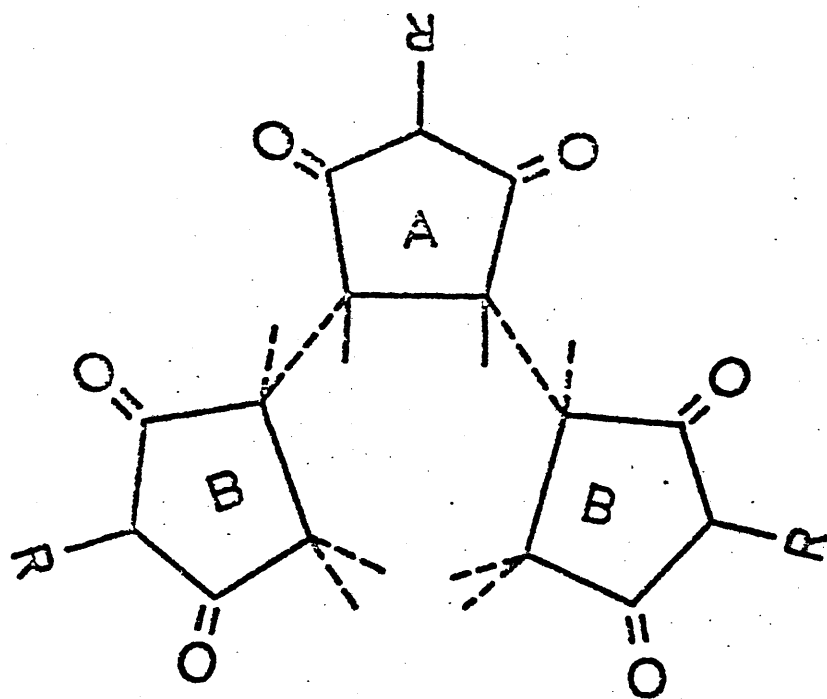
Según Schmitt y Schuerch (53), desde el punto de vista estérico predominan las unidades cis en este tipo de moléculas.

Desde el punto de vista de los mecanismos, es muy lógico pensar que los sustituyentes voluminosos alternen la apertura del doble enlace en las N-maleimidas, que tiene lugar en posición trans preferentemente, como ha indicado Cubbon (30) y se observa por modelos moleculares, ya que la apertura cis se ve muy desfavorecida por los impedimentos estéricos.

Según esto se pueden formar preferentemente tres tipos de polímeros:

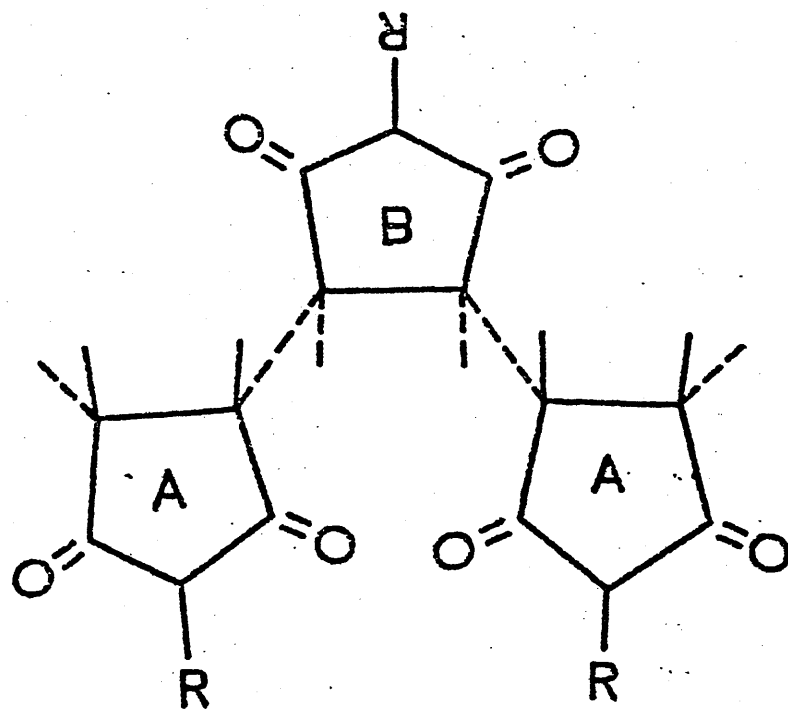
- 1) Treo-di-isotático: Todos los anillos imídicos están situados al mismo lado de la cadena principal.
- 2) Treo-di-sindiotático: Los anillos imídicos están en posiciones alternantes de la cadena principal.
- 3) Atático: Los anillos están distribuidos al azar en ambos lados de la cadena.

Además de estas tres formas, existen otras que no son completamente regulares de unidad en unidad, pero tienen regularidad cada dos unidades. Sin embargo nos debemos limitar a las más probables, es decir, las configuraciones treo y eritro, de una composición de secuencias sindiotáctica-



Eritro-di-isotático

Figura 4 . Forma Eritro-di-isotática



Eritro-di-sindiotático

Figura 5 Forma Eritro-di-sindiotática.

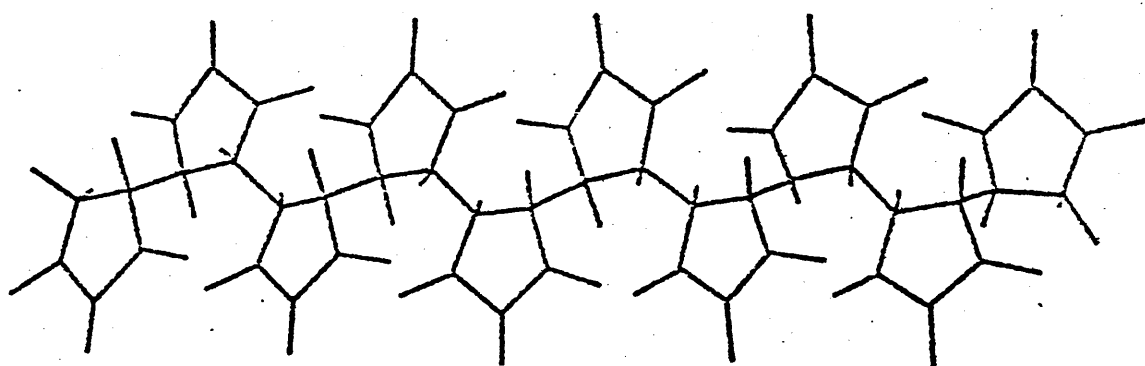
isotáctica, que se denominan treo-di-isotáctica-di-sindiotáctica y eritro-di-isotáctica-di-sindiotáctica.

De todas las posibles conformaciones estudiadas para las poli N-maleimidadas, solo pueden dar lugar a estructuras de tipo planar las siguientes: treo-di-sindiotáctica (Figura 6a), treo-di-isotáctica-di-sindiotáctica (Figura 6b) y la eritro-di-isotáctica-di-sindiotáctica (Figura 6c). No obstante las dos últimas configuraciones no favorecen la formación de estructuras muy laminares.

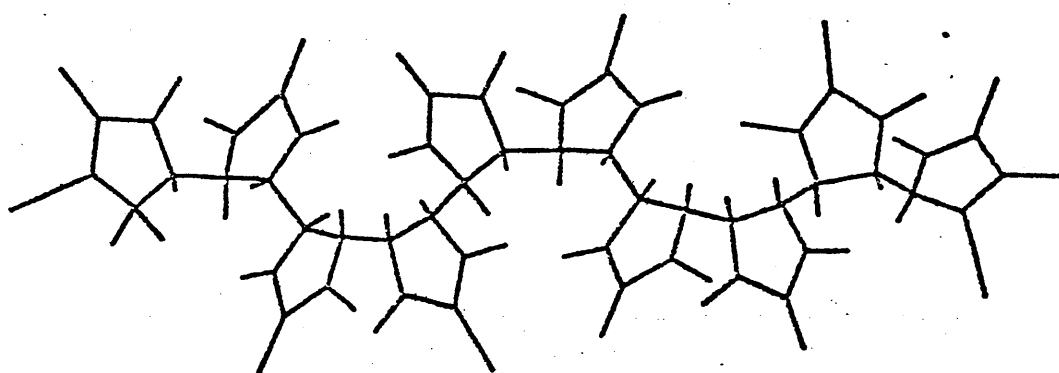
Las poli N-(10-N'-n-alkylcarbamoyl-n-decyl) maleimidadas, al igual que otras poli N-maleimidadas dan lugar a estructuras laminares. De todo esto se deduce que la configuración más probable es la treo-di-sindiotáctica, en la cual las cadenas principales están situadas en una conformación planar extendida y los sustituyentes están situados en forma regular y paralela a ambos lados de la espina dorsal.

Aunque la configuración treo-di-sindiotáctica sea la predominante, también debe haber algunas unidades de configuración atáctica, y también de las otras dos más regulares, treo-di-isotáctica-di-sindiotáctica y eritro-di-isotáctica-di-sindiotáctica.

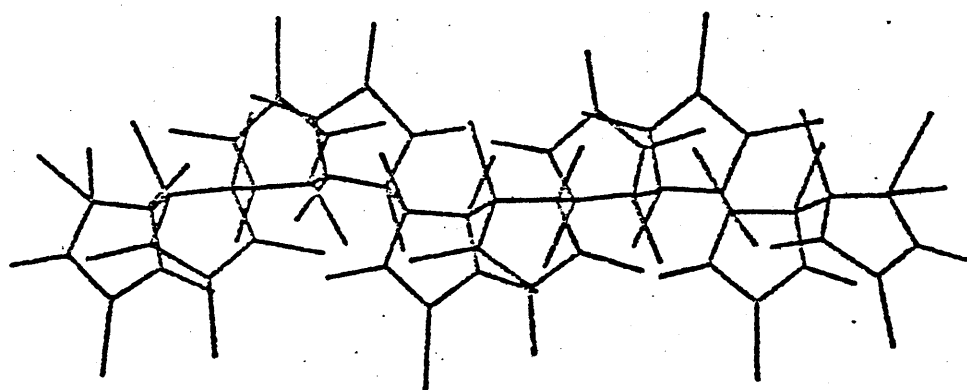
Vitovskaya et al. (54) han estudiado la conformación de la poli N-(n-butyl) maleimida tanto en disolución como en estado sólido mediante las técnicas de birrefringencia de flujo en solución y fotoelasticidad en filmes. El signo positivo de la anisotropía segmental efectiva encontrada, indica que para el caso particular de esta poli N-maleimida es más probable una estructura trans-planar que una conformación helicoidal $3/1$, como había sido propuesta por Cubbon (30), puesto que en este caso la anisotropía calculada debe ser negativa, contrariamente al valor positivo determinado experimentalmente y con el modelo de configuración extendida trans-planar. Es-



(a) Treo di-sindiotáctica



(b) Treo di-isotáctica-di-sindiotáctica



(c) Eritro di-isotáctica-di-sindiotáctica

Figura 6 Configuraciones de la cadena principal de las poli N-maleimidas. (a) Treo-di-sindiotáctica, (b) Treo-di-isotáctica-di-sindiotáctica y (c) Eritro-diisotáctica-di-sindiotáctica.

tos autores no pudieron explicar por completo el valor absoluto obtenido para la anisotropía. El alto valor de esta magnitud confirma también la gran rigidez estructural de las cadenas principales en este tipo de polímeros.

II. SINTESIS DE MONOMEROS Y PRODUCTOS INTERMEDIOS

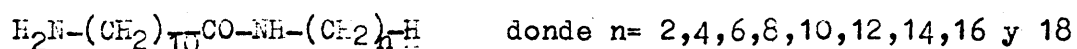
a. Introducción

Los métodos que se han empleado tradicionalmente en la síntesis de N-maleimidias se basan fundamentalmente en la deshidratación de ácidos N-maleámicos, ya sea por vía térmica (55)(56), o mediante agentes de deshidratación adecuados, tales como el pentóxido de fósforo (57)(58). Todos los procedimientos requieren trabajar en condiciones de temperatura muy extremas y normalmente conducen a muy bajos rendimientos, teniendo el inconveniente además de dar lugar a productos poliméricos que reducen bastante la proporción obtenida del producto deseado. Además se producen reacciones secundarias no deseables y la formación de productos de difícil separación. Otros métodos, como es el que parte del ácido málico y de aminas primarias (59), conducen también a rendimientos bajos. Actualmente, todos estos procedimientos se han desplazado por un método de obtención, que se desarrolló al principio para N-arilmaleimidias con grandes rendimientos, y sobre todo dando productos de alta pureza; es una síntesis en dos pasos y en condiciones muy suaves, en la que se obtienen N-arilmaleimidias a partir de anhídrido maleico y una amina aromática primaria (60). Este procedimiento ha sido aplicado también en el caso de las N-(n-alquil) maleimidias, dando lugar a rendimientos entre el 70 y el 90 por ciento (61). Igualmente en nuestro laboratorio se han sintetizado N-(10-n-alquiloxicarbonil-n-decil) maleimidias con rendimientos que son también bastante elevados (27).

El presente capítulo tiene por objeto describir la síntesis y caracterización de una serie de N-(n-alquil) maleimidias y de sus productos intermedios, que poseen un grupo amida en su estructura, para después utilizarlos en la formación de nuevos polímeros con características estructurales y propiedades físicas de gran interés.

En todos los casos se ha utilizado para sintetizar estos productos la reacción de Searle (60), que tiene lugar a partir del anhídrido maleico y una amina aromática, obteniéndose el ácido N-maleámico correspondiente como producto intermedio, el cual más tarde por ciclación intramolecular a través de la pérdida de una molécula de agua conduce a la N-maleimida con gran rendimiento, reduciéndose al mínimo la formación de productos secundarios.

La modificación introducida consiste en la utilización de aminas alifáticas que llevan un grupo amida en su cadena, y que son de la forma:



La síntesis de la serie de aminas se ha hecho de acuerdo con el método empleado por Sheehan et al. (62)(63) para preparar péptidos a partir de sus aminoácidos, con las modificaciones necesarias, según se muestra esquemáticamente en la Figura 7, de una forma general.

El ácido 11-ftalimidoundecanoico (I), se prepara a partir del ácido 11-aminoundecanoico por reacción con el anhídrido ftálico en solución de o-cresol durante 70 horas, a la temperatura de 210°C, lográndose como puede verse la protección del grupo amino.

El cloruro del ácido 11-ftalimidoundecanoico (II), se obtiene por un método tradicional para la síntesis de cloruros de ácido, por tratamiento con cloruro de tionilo en disolución de diclorometano, a 40°C, durante cuatro horas.

Las N-(10-N'-n-alquilcarbamoil-n-decil) ftalimidas (III), se sintetizan tratando el cloruro de ácido (II) con las n-alquilaminas correspondientes, en disolución de cloruro de metileno, en presencia de trietilamina, a temperatura ambiente, durante un tiempo de seis horas.

Por último, el desbloqueo del grupo amino para obtener las N-(10-N'-n-alquilcarbamoil-n-decil) aminas (IV), se consigue a partir de (III) e hi-

drato de hidracina en etanol, a 70°C , durante una hora.

Las aminas obtenidas se someten a síntesis de Searle (60), de acuerdo con el esquema que se indica en la Figura 7.

b. Parte experimental

Como técnicas generales de caracterización de los monómeros preparados, así como de sus productos intermedios se han empleado las usuales en análisis orgánico, tanto en lo referente a los análisis elementales cuantitativos, como a los métodos espectroscópicos.

Los análisis elementales de todos los productos obtenidos se realizaron en un Analizador Elemental Perkin-Elmer, Modelo 240. Los resultados para cada compuesto en particular figuran en el apartado correspondiente a su síntesis.

Los espectros de absorción de IR se registraron empleando un espectrógrafo de doble haz, Perkin-Elmer, Modelo 457, unas veces mediante la técnica de comprimidos de BrK, y otras entre cristales de ClNa , lo cual fue posible para compuestos que funden a temperaturas muy cercanas a la ambiente, o cuando se trata de líquidos.

Los espectros de RMN se han realizado con espectrógrafo Perkin-Elmer, Modelo R-10 de 60 MHz, con diversos disolventes dependiendo de la solubilidad de los productos:

CCl_4 , para algunas N-(10-N'-n-alquilcarbamoil-n-decil) ftalimidias de cadena corta.

CDCl_3 , para el ácido 11-ftalimidoundecanoico, algunas N-(10-N'-n-alquilcarbamoil-n-decil) ftalimidias, y las N-(10-N'-n-alquilcarbamoil-n-decil) maleimidias.

$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ para las N-(10-N'-n-alquilcarbamoil-n-decil) aminas y los ácidos N-(10-N'-n-alquilcarbamoil-n-decil) maleámicos.

Se utilizó en todos los casos tetrametilsilano (TMS) al 0.5% como referencia interna.

Los puntos de fusión (P.F.) se han determinado con una célula calorimétrica (DSC, Du Pont, Wilmington, Delaware) utilizando la técnica de aná-

lisis calorimétrico diferencial y con una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto, empleando atmósfera de nitrógeno.

c. Síntesis de monómeros y productos intermedios.

ACIDO 11-FTALIMIDOUNDECANOICO (I).

148.0 g (1.00 moles) de anhídrido ftálico pulverizado (Fanreac, S.A.) y 201.0 g (1.00 moles) de ácido 11-aminoundecanoico (Fluka A.G.) se disuelven en 750 ml de o-cresol (Kiser S.A.), recién destilado. La disolución se calienta en baño de aceite de silicona a 210°C, a reflujo, durante 70 horas. El matraz de reacción va provisto de refrigerante de reflujo y de un deamstark, con el objeto de ir separando el agua producida, y desplazar el equilibrio hacia la formación del producto deseado.

El cresol se elimina por destilación a presión reducida, y el producto de reacción se recristaliza de etanol-agua (1:5), quedando un polvo blanco-beige, que se extrae con cuatro porciones de eter de 500 ml cada una, se seca sobre cloruro cálcico, y el extracto se concentra evaporando el disolvente a presión reducida; el producto obtenido se disuelve en 500 ml de benceno y se precipita en 2000 ml de hexano, después de intensa agitación; por último se seca a vacío a 30°C, obteniéndose 303.5 g (r= 91.8 %), de un polvo blanco de P.F. = 43°C.

Análisis.-Calculado para $C_{19}H_{25}NO_4$ (331): C, 68.88 ; H, 7.55 ; N, 4.23. Encontrado: C, 68.69 ; H, 7.51 ; N, 4.25.

Espectro de IR (BrK), en cm^{-1} : 3060 (ν OH), 2910 (ν CH), 2850 (ν CH), 1760 (ν C=O de imida), 1700 (ν C=O de -COOH), 1610 (ν C=C), 1480 (ν C=C), 1465 (δ CH), 1435 (δ CH), 1395 (ν C-N-C) y γ CH), 1110 (ν C-N-C), 965 (γ OH), 720 (ρ (-CH₂)_n para n > 4), y 710 (o-disustitución). Figura 8.

Espectro de RMN, (CCl₄), en δ : 1.32 singlete (16 H, -(CH₂)₈), 2.35 triplete (2 H, -CH₂-COO-), 3.75 triplete (2 H, -CH₂-N<), 7.88 duplete (4 H, aromáticos). Figura 9.

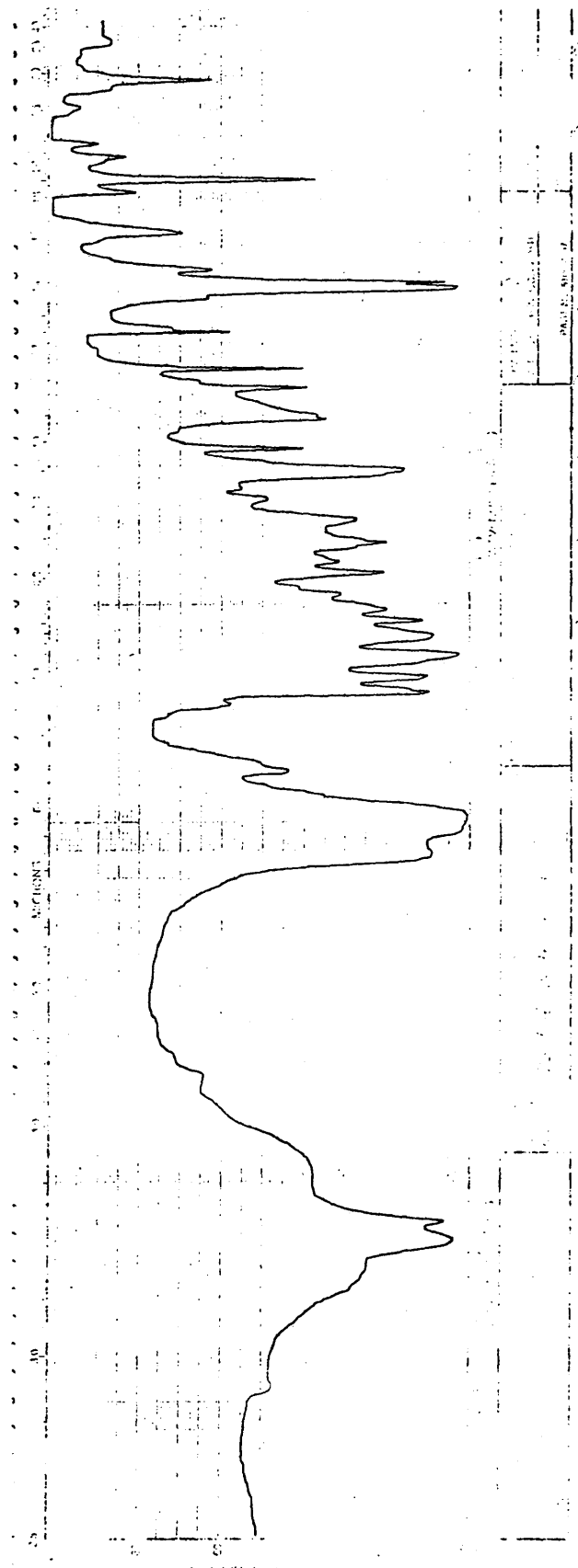


Figura 6. Espectro de absorción de IR del ácido 11-ftalimidoundecanoico.

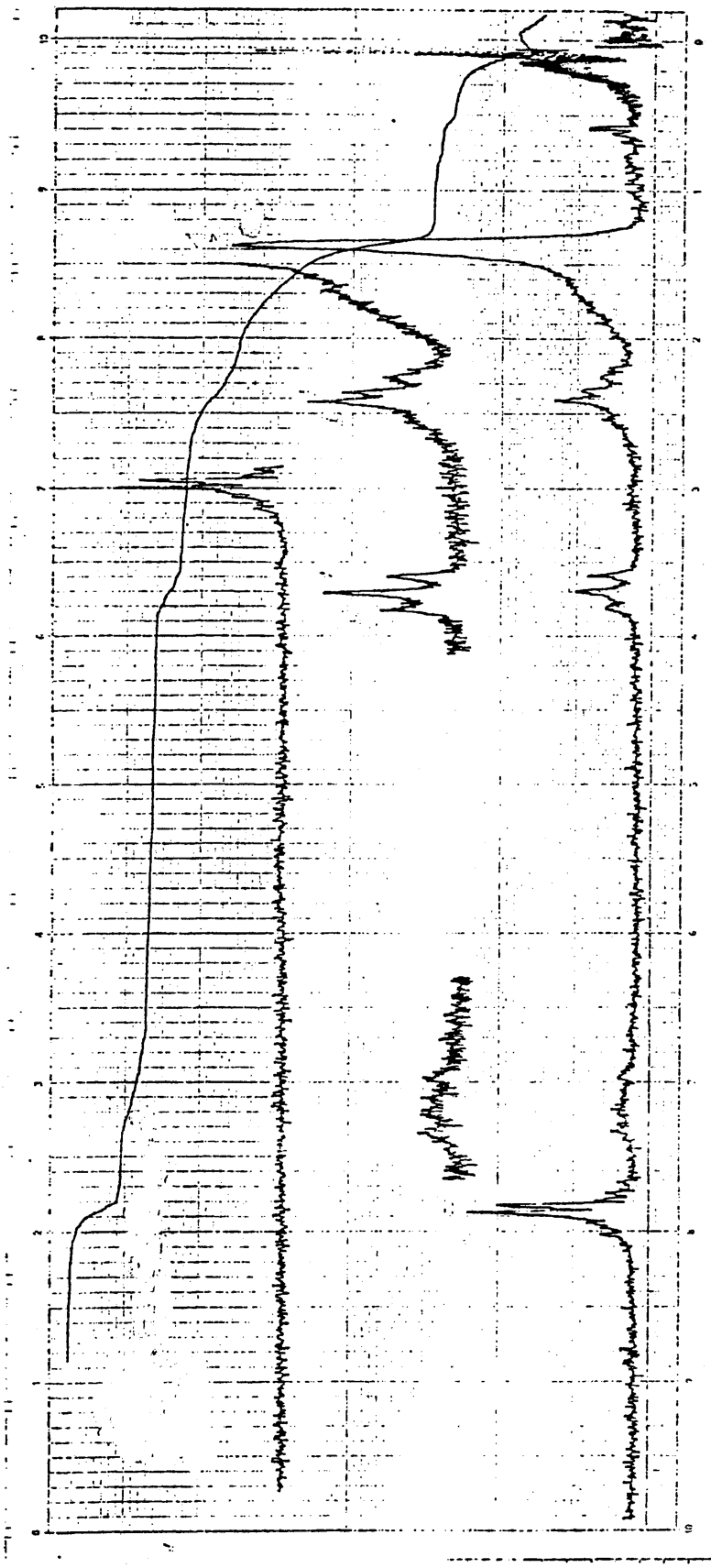


Figura 9. Espectro de RMN del ácido 11-ftalimidoundecanoico, en tetracloruro de carbono, utilizando TMS como referencia.

CLORURO DEL ACIDO 11-FTALIMIDOUNDECANOICO (II).

Sobre 300.0 g (0.906 moles) de ácido 11-ftalimidoundecanoico, disueltos en 750 ml de diclorometano, se van goteando a temperatura ambiente, con agitación, 297.0 g (2.520 moles) de cloruro de tionilo (Ferosa S.A.); después de la adición se calienta a 40°C durante 4 horas.

Se deja enfriar la masa de reacción a temperatura ambiente, y se elimina el exceso de cloruro de tionilo y el disolvente a presión reducida. El residuo de evaporación es un líquido muy viscoso de color caramelo, del que se obtienen en total 315.6 g (R= 99.7 %).

Análisis.—Espectro de IR (ClNa), en cm^{-1} : 3060 (ν CH), 2930 (ν CH), 2860 (ν CH), 1790 (ν C=O), 1755 (ν C=O de imida), 1710 (ν C=O), 1610 (ν C=C), 1590 (ν C=C), 1485 (ν C=C), 1465 (δ CH), 1435 (δ CH), 1395 (ν C-N-C) y γ CH), 720 (ρ (-CH₂)_n para n>4), 685 (C-Cl). Figura 10.

N-(10-N-ETILCARBAOIL-n-DECIL) FTALIMIDA (III).

9.7 ml (0.150 moles) de etilamina (BDH) y 24.3 ml (0.175 moles) de trietilamina (Ferosa), se disuelven en 150 ml de cloruro de metileno, y se enfría la disolución en baño de hielo a 0°C. Sobre ella, y con agitación magnética, se van goteando 52.6 g (0.150 moles) del cloruro del ácido 11-ftalimidoundecanoico, disueltos en 50 ml de diclorometano. Se deja reaccionando a esta temperatura durante dos horas, y más tarde a temperatura ambiente durante 4 horas más.

El disolvente se separa por destilación a presión reducida, y el residuo se lava con 200 ml de agua helada, se filtra, y posteriormente vuelve a lavarse con 500 ml de eter etílico. El producto se recristaliza de etanol, y se seca a vacío a 30°C, obteniéndose 53.6 g de un polvo blanco (R= 99.8 %), de P.F. = 38°C.

Análisis.—Calculado para C₂₁H₃₀N₂O₃ (358): C, 70.39 ; H, 8.39 ; N, 7.82.

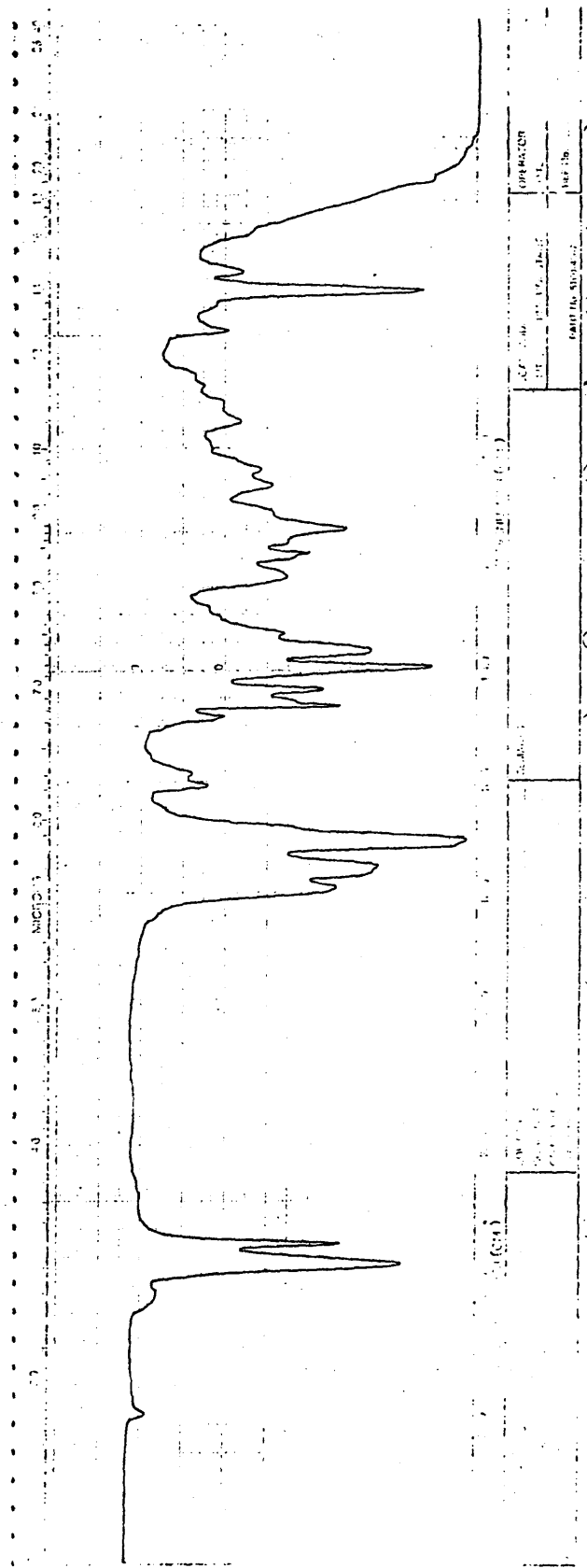


Figura 10. Espectro de absorción de IR del cloruro del ácido 11-ftalimidoundecanoico.

Encontrado: C, 70.35 ; H, 8.50 ; N, 7.89.

Espectro de IR (KNa), en cm^{-1} : 3310 (ν NH), 3090 (ν CH), 2930 (ν CH), 2860 (ν CH), 1765 (ν C=O), 1700 (ν C=O), 1640 (banda I, amida), 1615 (ν C=O), 1550 (banda II, amida), 1465 (δ CH), 1435 (δ CH), 1400 (ν C-N-C y γ CH), 1110 (ν C-N-C), 870 (γ CH en conjugación con C=O), 725 (ρ $(-\text{CH}_2-)_n$ para $n > 4$) y 695 (δ C=O).

Espectro de RMN, (CCl_4), en δ : 1.33 singlete (16 H, $(-\text{CH}_2-)_8$), 2.25 triplete (2 H, $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-$), 2.90 triplete (3 H, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 3.31 triplete (2 H, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-$), 3.70 triplete (2 H, $-\text{CH}_2-\text{N} <$), 6.10 banda ancha (1 H, $-\text{CO}-\text{NH}-$) y 7.85 duplete (4 H, aromáticos).

N-(10-N'-n-BUTILCARBAMOIL-n-DECIL) FTALIMIDA

10.25 g (0.150 moles) de butilamina (Jarlo Urba) y 24.3 ml (0.175 moles) de trietilamina (Merck S.A.), se disuelven en 200 ml de diclorometano, y se enfría la disolución en baño de hielo a 0°C . Sobre ella, con agitación magnética, se van goteando 52.6 g (0.150 moles) del cloruro del ácido 11-ftalimidoundecanoico, disueltos en 50 ml de cloruro de metileno. Se deja reaccionando a temperatura ambiente durante 6 horas.

El diclorometano se elimina por destilación a presión reducida, y el residuo se lava con 1500 ml de agua helada, y una vez separado por filtración, se lava de nuevo sobre el mismo filtro con cuatro porciones de 400 ml cada una de agua destilada, y una última con etanol-agua.

El producto se recrystaliza de etanol, y se seca a vacío a 40°C , obteniéndose 57.9 g (R=98.9%) de un polvo cristalino de color amarillo pálido de P.F. = 42°C .

Análisis.-Calculado para $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_3$ (386): C, 71.50 ; H, 8.81 ; N, 7.85. Encontrado: C, 71.22 ; H, 8.73 ; N, 7.02.

Espectro de IR (BrK) en cm^{-1} : 3310, 3070, 2920, 2850, 1765, 1700, 1635,

1610, 1540, 1465, 1435, 1395, 1110, 870, 720 y 690.

Espectro de RMN, (CCl_3D), en δ : 0.95 triplete (3 H, $-\text{CH}_3$), 1.32 singlete (20 H, $(\text{CH}_2)_8$ y $(-\text{CH}_2)_2$), 2.25 triplete (2 H, $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-$), 3.28 triplete (2 H, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-$), 3.75 triplete (2 H, $-\text{CH}_2-\text{N} <$), 5.65 Banda ancha (1 H, $-\text{CO}-\text{NH}-$) y 7.90 duplete (4 H, aromáticos).

N-(10-N'-n-HEXILCARBAMOIL-n-DECIL) FTALIMIDA

15.3 g (0.151 moles) de hexilamina (Fluka A.G.) y 24.3 ml (0.175 moles de trietilamina (Ferosa S.A.), se disuelven en 200 ml de diclorometano, y se enfría en baño de hielo a 0°C . Sobre ella, con agitación continua, se van goteando 52.6 g (0.150 moles) del cloruro del ácido 11-ftalimidoundecanoico, disueltos en 50 ml de diclorometano. Se deja reaccionando a temperatura ambiente durante 6 horas.

El cloruro de metileno se elimina por destilación a presión reducida, y el resto sólido se lava con 1000 ml de agua helada, y una vez separado por filtración, se lava de nuevo sobre el mismo filtro con cuatro porciones de 300 ml de agua destilada, y por último con etanol-agua.

El producto se recristaliza de etanol, y se seca a vacío a 40°C , obteniéndose 61.8 g (R = 99.2 %) de unos cristallitos de color beige claro de P. F. = 44°C .

Análisis.—Calculado para $\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_3$ (414): C, 72.44 ; H, 9.18 ; N, 6.76. Encontrado: C, 72.10 ; H, 9.19 ; N, 6.72.

Espectro de IR (BrK) en cm^{-1} : 3310, 2920, 2850, 11770, 1700, 1640, 1610, 1545, 1465, 1435, 1395, 1110, 870, 720, 690.

Espectro de RMN, (CCl_4), en δ : 0.91 triplete (3 H, $-\text{CH}_3$), 1.35 singlete (24 H, $(-\text{CH}_2)_8$ y $(-\text{CH}_2)_4$), 2.31 triplete (2 H, $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-$), 3.25 triplete (2 H, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-$), 3.70 triplete (2 H, $-\text{CH}_2-\text{N} <$), 5.80 banda ancha (1 H, $-\text{CO}-\text{NH}-$) y 7.85 duplete (4 H, aromáticos).

N-(10-N'-n-OCTILCARBAMOIL-n-DECIL) FTALIMIDA

19.5 g (0.151 moles) de octilamina (Fluka A.G.) y 14.3 ml (0.175 moles) de trietilamina (Ferosa S.A.) se disuelven en 200 ml de diclorometano, y se enfría en baño de hielo a 0°C. Sobre ella, y con agitación continua, se van goteando 52.6 g (0.150 moles) del cloruro del ácido 11-ftalimidoundecanoico disueltos en 50 ml de diclorometano. Se deja reaccionando a temperatura ambiente durante 6 horas.

Se elimina el cloruro de metileno por evaporación a presión reducida, y el residuo se lava con 1500 ml de agua helada, y una vez separado por filtración, se lava de nuevo con cuatro porciones de 400 ml de agua destilada cada una.

El producto se recristaliza de etanol y se seca a vacío a 40°C, obteniéndose 65.1 g (R= 97.7 %) de un polvo de color blanco de P.F. = 50°C.

Análisis.—Calculado para $C_{27}H_{42}N_2O_3$ (442): C, 73.20 ; H, 9.52 ; N, 6.34. Encontrado: C, 73.16 ; H, 9.55 ; N, 6.13.

Espectro de IR (BrK), en cm^{-1} : 3300, 3090, 2920, 2850, 1770, 1700, 1640, 1610, 1555, 1460, 1435, 1395, 1110, 870, 720 y 690.

Espectro de RMN, (CCl₃D), en δ : 0.90 triplete (3 H, -CH₃), 1.32 singlete (28 H, (8CH₂)₈ y (-CH₂)₆), 2.27 triplete (2 H, -CH₂-CO-NH-), 3.30 triplete (2 H, -CO-NH-CH₂-), 3.75 triplete (2 H, -CH₂-N<), 5.20 banda ancha (1 H, -CO-NH-) y 7.88 duplete (4 H, aromáticos).

N-(10-N'-n-DECILCARBAMOIL-n-DECIL) FTALIMIDA

15.7 g (0.100 moles) de decilamina (Fluka A.G.) y 24.3 ml (0.175 moles) de trietilamina (Ferosa S.A.), se disuelven en 150 ml de diclorometano, y se enfría en baño de hielo a 0°C. Sobre ella, con agitación continua se van goteando 34.8 g (0.100 moles) del cloruro del ácido 11-ftalimidoundecanoico, disueltos en 50 ml de cloruro de metileno. Se deja reaccionando

a temperatura ambiente durante 6 horas.

El disolvente se elimina por evaporación a presión reducida, y el producto que queda como residuo se lava con 1500 ml de agua helada, y después de separarlo por filtración, se vuelve a lavar con cuatro porciones de agua destilada de 400 ml cada una.

Se recristaliza de etanol, y se seca a 40°C, a vacío, obteniéndose 46.5 g (R = 98.9 %), de un polvo de color beige de P.F. = 53°C.

Análisis.-Calculado para $C_{29}H_{46}N_2O_3$ (470): C, 74.04 ; H, 9.78 ; N, 5.96. Encontrado: C, 73.90 ; H, 9.75 ; N, 6.03.

Espectro de IR (Brk) , en cm^{-1} : 3300, 3060, 2920, 2850, 1770, 1700, 1640, 1610, 1560, 1465, 1435, 1395, 1110, 870, 720, 690.

Espectro de RMN, (CCl_4), en δ : 0.91 triplete (3 H, $-CH_3$), 1.32 singlete (32 H, $(-CH_2-)_8$ y $(-CH_2-)_8$), 2.25 triplete (2 H, $-CH_2-CO-NH-$), 3.20 triplete (2 H, $-CO-NH-CH_2-$), 3.70 triplete (2 H, $+CH_2-N<$), 5.70 banda ancha (1 H, $-CO-NH-$) y 7.85 duplete (4 H, aromáticos).

N-(10-N'-n-DODECILCARBAMOIL-n-DECIL) FTALIMIDA

27.8 g (0.151 moles) de dodecilamina (Fluka A.G.), y 24.3 ml (0.175 moles) de trietilamina (Perosa S.A.), se disuelven en 200 ml de diclorometano comercial seco y destilado, y se enfría en baño de hielo a 0°C. Sobre ella, y con agitación continua, se van goteando 52.6 (0.150 moles) de cloruro del ácido 11-ftalimidoundecanoico, disueltos en 100 ml de cloruro de metileno. Se deja reaccionando a temperatura ambiente durante 6 horas.

El diclorometano se elimina por evaporación a presión reducida, y el residuo se lava con 1200 ml de agua helada, se filtra, y después vuelve a lavarse con 400 ml de agua destilada. El producto se recristaliza de etanol y se seca a vacío a 40°C, obteniéndose 74.5 g (R = 99.7 %) de un polvo de color beige claro de punto de fusión = 60°C.

Análisis.—Calculado para $C_{31}H_{50}N_2O_3$ (498): C, 74.70 ; H, 10.04 ; N, 5.62.

Encontrado: C, 74.71 ; H, 9.98 ; N, 5.48.

Espectro de IR (BrK), en cm^{-1} : 3310, 3060, 2910, 2840, 1760, 1695, 1635, 1610, 1530, 1460, 1430, 1400, 1110, 870, 720 y 690. Figura 11.

Espectro de RMN, (CCl_4), en δ : 0.91 triplete (3 H, $-CH_3$), 1.30 singlete (36 H, $(-CH_2-)_8$ y $(-CH_2-)_10$), 2.30 triplete (2 H, $-CH_2-CO-NH-$), 3.25 triplete (2 H, $-CO-NH-CH_2-$), 3.70 triplete (2 H, $-CH_2-N<$), 5.70 banda ancha (1 H, $-CO-NH-$) y 7.85 duplete (4 H, aromáticos). Figura 12.

N-(10-N'-n-TETRADECILCARBAMOIL-n-DECIL) FTALIMIDA

32.2 g (0.151 moles) de tetradecilamina (Fluka A.G.), y 24.3 ml (0.175 moles) de trietilamina (Perosa S.A.), se disuelven en 200 ml de diclorometano, y se enfría en baño de hielo a $0^\circ C$. Sobre ella, con agitación magnética se van goteando 52.6 g (0.150 moles) del cloruro del ácido 11-ftalimidoundecanoico, disueltos en 100 ml de cloruro de metileno. Se deja reaccionando a temperatura ambiente durante 6 horas.

El cloruro de metileno se elimina por evaporación a presión reducida, y se lava el residuo con 1200 ml de agua helada, y después de nuevo con seis porciones de agua destilada de 500 ml cada una, después de separarle por filtración. El producto se recristaliza de etanol, y se seca a vacío a $45^\circ C$, obteniéndose 76.9 g (R = 97.5 %) de un polvo de color blanco de P.F. = $66^\circ C$.

Análisis.—Calculado para $C_{33}H_{54}N_2O_3$ (526): C, 75.28 ; H, 10.26 ; N, 5.40. En-

contrado: C, 75.10 ; H, 10.32 ; N, 5.32.

Espectro de IR, (BrK), en cm^{-1} : 3305, 3070, 2920, 2850, 1765, 1700, 1635, 1610, 1540, 1460, 1430, 1395, 1110, 870, 720 y 690.

Espectro de RMN, (CCl_4), en δ : 0.92 triplete (3 H, $-CH_3$), 1.28 singlete (40 H, $(-CH_2-)_8$ y $(-CH_2-)_12$), 2.23 triplete (2 H, $-CH_2-CO-NH-$), 3.20 triplete (2 H, $-CO-NH-CH_2-$), 3.70 triplete (2 H, $-CH_2-N<$), 5.87 banda ancha (1 H, $-CO-NH-$) y 7.85 (4 H, aromáticos).

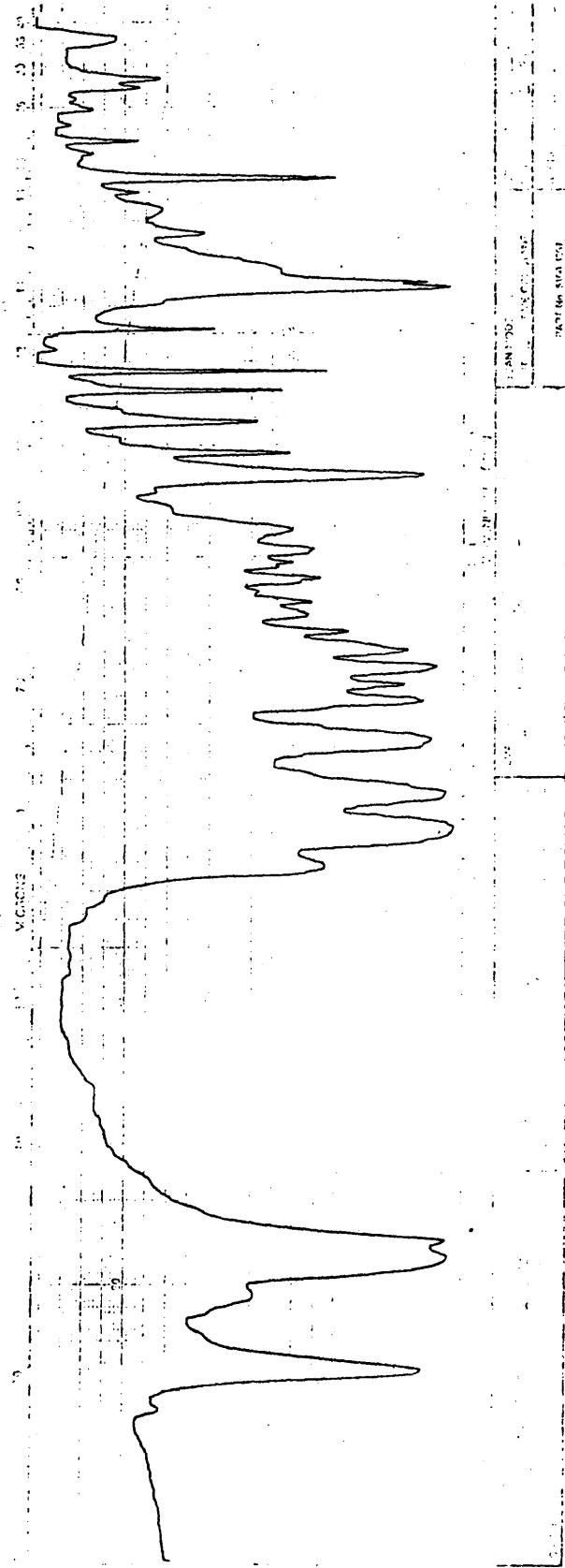


Figura 11. Espectro de absorción de IR de la N-(10-N-n-dodecylcarbamoyl-n-decil) ftalimida.

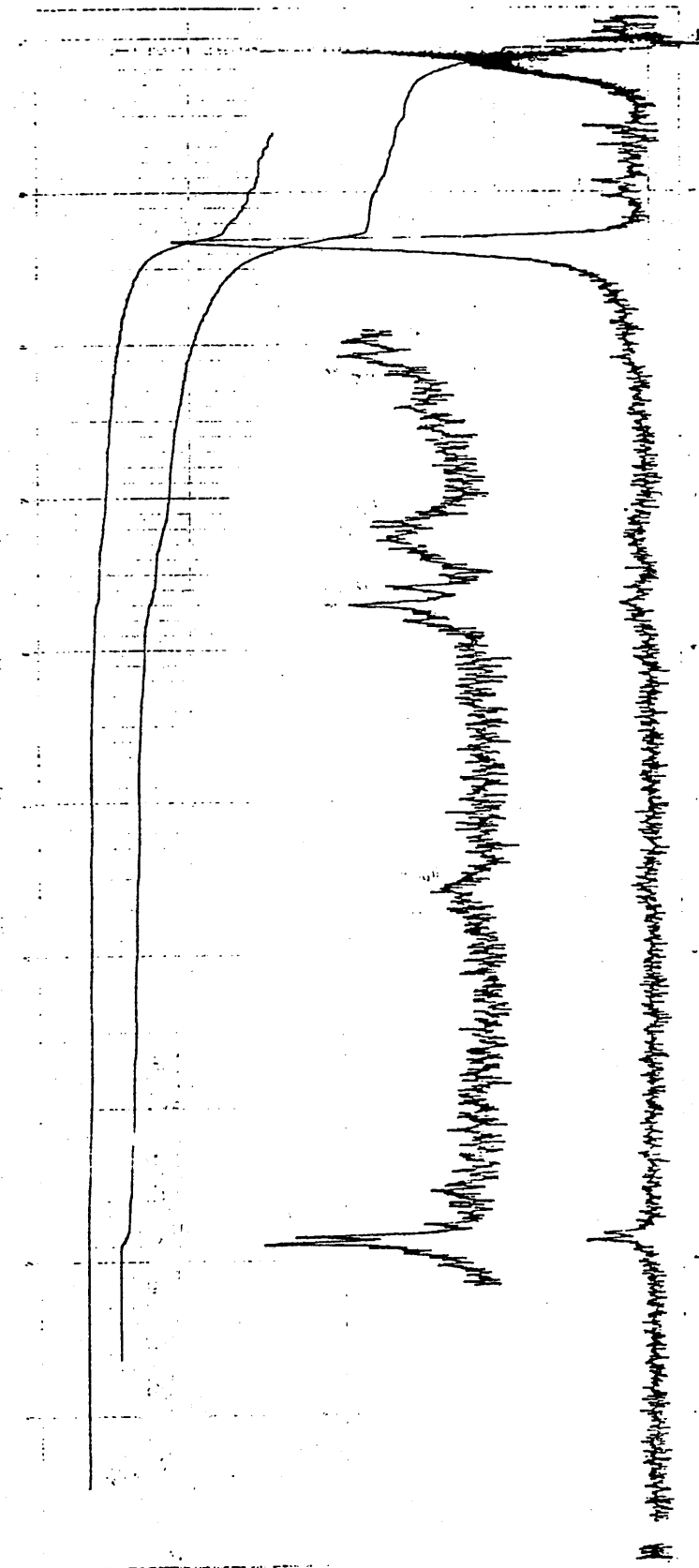


Figura 12. Espectro de RMN de la ^{13}C de la L-(10-N-n-dodecylcarbamoyl-n-decyl) ftalimida, en tetracloruro de carbono, utilizando TMS como referencia.

N-(10-N'-n-HEXADECILCARBAMOIL-n-DECIL) FTALIMIDA

36.2 g (0.150 moles) de hexadecilamina (Fluka A.G.) y 24.3 ml (0.175 moles) de trietilamina (Perosa S.A.), se disuelven en 200 ml de diclorometano, y se enfría la disolución en baño de hielo a 0°C. Sobre ella, y con agitación continua, se van goteando 52.6 g (0.150 moles) del cloruro del ácido 11-ftalimidoundecanoico, disueltos en 100 ml de cloruro de metileno. Se deja reaccionando a temperatura ambiente durante 6 horas.

El diclorometano se elimina por destilación a presión reducida, y el residuo se lava abundantemente con agua destilada y se filtra. El producto se recristaliza de etanol, y se seca a vacío a 40°C, obteniéndose 82.3 g (R = 99.6 %), de un sólido blanco pulverulento de P.F. = 69°C.

Análisis.—Calculado para $C_{37}H_{58}N_2O$ (554): C, 75.81 ; H, 10.47 ; N, 5.05. Encontrado: C, 75.70 ; H, 10.49 ; N, 5.12.

Espectro de IR (BrK), en cm^{-1} : 3310, 3040, 2920, 2850, 1765, 1695, 1635, 1610, 1540, 1465, 1435, 1400, 1115, 870, 720 y 690.

Espectro de RMN, (CCl_3D), en δ : 0.90 triplete (3 H, $-CH_3$), 1.30 singlete (44 H, $(-CH_2-)_8$ y $(-CH_2-)_14$), 2.25 triplete (2 H, $-CH_2-CO-NH-$), 3.27 triplete (2 H, $-CO-NH-CH_2-$), 3.76 triplete (2 H, $-CH_2-N<$), 5.65 banda ancha (1 H, $-CO-NH-$) y 7.90 duplete (4 H, aromáticos).

N-(10-N'-n-OCTADECILCARBAMOIL-n-DECIL) FTALIMIDA

40.4 g (0.150 moles) de octadecilamina (Fluka A.G.) y 24.3 g (0.175 moles) de trietilamina (Perosa S.A.), se disuelven en 500 ml de cloruro de metileno, y se introducen en baño de agua a la temperatura ambiente. Sobre ella, con agitación continua se van añadiendo 52.6 g (0.150 moles) de cloruro del ácido 11-ftalimidoundecanoico, disueltos en 50 ml de diclorometano. Se deja reaccionando a temperatura ambiente durante 6 horas.

Se elimina el disolvente de la masa de reacción por destilación a pre-

sión reducida, y el residuo se lava con abundante agua destilada, se filtra, y una vez seco, se vuelve a lavar con 1000 ml de eter etílico, y se seca a vacío a 40°C. A continuación se recrystaliza de etanol, y se seca a vacío, obteniéndose 78.5 g (R = 89.9 %) de un polvo blanco de P.F. = 75°C.

Análisis.-Calculado para $C_{37}H_{62}N_2O_3$ (582): C, 76.29 ; H, 10.65 ; N, 4.81.

Encontrado: C, 76.02 ; H, 10.85 ; N, 4.80.

Espectro de IR (BrK), en cm^{-1} : 3300, 3070, 2920, 2850, 1770, 1710, 1630, 1610, 1535, 1465, 1435, 1395, 1110, 870, 720 y 690.

Espectro de RMN, (CCl_3D), en δ : 0.92 triplete (3 H, $-CH_3$), 1.32 singlete (48 H, $(-CH_2-)_8$ y $(-CH_2-)_8$), 2.35 triplete (2 H, $-CH_2-CO-NH-$), 3.25 triplete (2 H, $-CO-NH-CH_2-$), 3.78 triplete (2 H, $-CH_2-N<$), 5.55 banda ancha (1 H, $-CO-NH-$) y 7.92 duplete (4 H, aromáticos).

N-(10-N-ETILCARBAMOIL-n-DECIL) AMINA (IV).

53.0 g (0.147 moles) de N-(10-N-etilcarbamoil-n-decil) ftalimida se disuelven en 700 ml de etanol. Sobre esta disolución se añaden gota a gota, con agitación continua, 15 ml de hidrato de hidracina, de 85% de pureza (Carlo Erba) (0.255 moles). Se calienta a reflujo durante una hora, y después se deja enfriar hasta llegar a temperatura ambiente. La disolución se concentra por evaporación del disolvente a presión reducida, quedando un sólido formado por la amina y ftaloilhidrazida; la masa de reacción se lava con 200 ml de benceno, se seca, y el producto se extrae con 2000 ml de cloroformo caliente, separando el producto secundario por filtración; el filtrado se concentra a presión reducida, quedando un sólido, que se recrystaliza de agua, formándose cristales de amina de color blanco, que se secan a vacío a 40°C, obteniéndose en total 17.3 g (R = 51.6 %), que tienen un punto de fusión de 54°C.

Análisis.-Calculado para $C_{13}H_{28}N_2O$ (228): C, 60.46 ; H, 12.28 ; N, 12.76.

Encontrado: C, 68.35 ; H, 12.21 ; N, 12.23.

Espectro de IR (BrK), en cm^{-1} : 3300 (ν NH), 2920 (ν CH), 2850 (ν CH), 1640 (banda I, amida), 1545 (ν NH y banda II, amida), 1475 (δ CH), 1430 (δ CH), 1390 (ν C-N-C y γ CH), 1350 (γ CH), 1100 (ν C-N-C), 720 (ρ -(-CH₂-)_n para n>4), 685 (δ C=O).

Espectro de RMN, (CD₃)₂SO, en δ : 1.28 singlete (16 H, (-CH₂-)₈), 2.25 triplete (2 H, -CH₂-CO-NH-), 2.57 triplete (2 H, H₂N-CH₂-), 2.82 triplete (3 H, -CO-NH-CH₂-CH₃), 2.96 triplete (2 H, -CO-NH-CH₂-), 4.36 singlete (2 H, -NH₂) y 8.05 banda ancha (1 H, -CO-NH-).

N-(10-N^o-BUTILCARBAMOIL-n-DECIL) AMINA

56.0 g (0.145 moles) de N-(10-N^o-butilcarbamoil-n-decil) ftalimida, se disuelven en 700 ml de etanol. Sobre ella se añaden, gota a gota, y con agitación continua, 15 ml de hidrato de hidracina, de 35% de pureza (Carlo Erba) (0.255 moles). Se calienta a reflujo durante una hora, y se deja enfriar hasta llegar a temperatura ambiente. Se concentra la disolución por evaporación del disolvente a presión reducida, quedando un sólido, constituido por la amina impurificada por ftaloilhidrazida. La masa de reacción se lava con 200 ml de benceno, se seca, y el producto se extrae con 2000 ml de cloroformo caliente, separando el producto secundario por filtración; el filtrado se concentra a presión reducida, quedando un sólido, que se recristaliza de agua, obteniéndose 32.5 g (R = 87.6 %) de agujas blancas agrupadas en masas cristalinas de amina, de P.F. = 58°C.

Análisis.-Calculado para C₁₅H₃₂N₂O(256): C, 70.31 ; H, 12.50 ; N, 10.94.

Encontrado: C, 70.24 ; H, 12.56 ; N, 11.00.

Espectro de IR (BrK), en cm^{-1} : 3300, 2920, 2860, 1640, 1540, 1475, 1435, 1395, 1370, 1095, 725 y 690.

Espectro de RMN, (CD₃)₂SO, en δ : 0.90 triplete (3 H, -CH₃), 1.20 singlete

(20 H, $(-\text{CH}_2-)_8$ y $(-\text{CH}_2-)_2$), 2.04 triplete (2 H, $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-$), 2.51 triplete (2 H, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-$), 2.98 triplete (2 H, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-$), 4.97 singlete (2 H, $\text{H}_2\text{N}-$) y 7.47 banda ancha (1 H, $-\text{CO}-\text{NH}-$).

N-(10-N^o-HEXILCARBAMOIL-n-DECIL) AMINA

60.0 g (0.145 moles) de N-(10-N^o-hexilcarbamoil-n-decil) ftalimida, se disuelven en 700 ml de etanol. Sobre ella se añaden gota a gota, y con agitación, 15 ml (0.255 moles) de hidrato de hidracina, de 85% de pureza (carlo Erba). Se calienta a reflujo durante una hora, y se deja enfriar hasta llegar a temperatura ambiente. La disolución se concentra por destilación del disolvente, quedando un sólido blanco formado por la amina y ftalilhidrazida. La masa de reacción se lava con 200 ml de benceno, se seca, y el producto se extrae con 2000 ml de cloroformo caliente, separando el producto secundario por filtración; el filtrado se concentra a presión reducida, quedando un sólido, que se recristaliza de agua, formándose cristales blancos de amina, en una cantidad de 31.0 g (R = 75.2%), que tienen un P.F. = 63^o C.

Análisis.-Calculado para $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}$ (284): C, 71.88 ; H, 12.68 ; N, 9.68. Encontrado: C, 71.76 ; H, 12.70 ; N, 9.54.

Espectro de IR (BrK) en cm^{-1} : 3300, 2920, 2850, 1630, 1535, 1475, 1435, 1395, 1370, 1095, 725 y 690.

Espectro de RMN, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, en δ : 0.88 triplete (3 H, $-\text{CH}_3$), 1.25 singlete (24 H, $(-\text{CH}_2-)_8$ y $(-\text{CH}_2-)_4$), 2.08 triplete (2 H, $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-$), 2.55 triplete (2 H, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-$), 2.89 triplete (2 H, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-$), 4.73 singlete (2 H, $-\text{NH}_2$) y 7.90 banda ancha (1 H, $-\text{CO}-\text{NH}-$).

N-(10-N^o-OCTILCARBAMOIL-n-DECIL) AMINA

64.0 g (0.145 moles) de N-(10-N^o-octilcarbamoil-n-decil) ftalimida, se disuelven en 300 ml de etanol. Sobre ellos se añaden, con agitación con-

tinua, gota a gota, 15 ml (0.255 moles) de hidrato de hidracina (Carlo Erba) de 85% de pureza. Durante la adición se observa una elevación de la temperatura de varios grados. Se calienta a reflujo durante una hora, y después se deja enfriar a temperatura ambiente. La disolución se concentra por evaporación del disolvente a presión reducida, quedando un sólido blanco constituido por la amina y ftaloilhidrazida. La masa de reacción se lava con 200 ml de benceno, se seca, y el producto se extrae con 2000 ml de cloroformo caliente, separando el producto secundario por filtración; el filtrado se concentra a presión reducida, quedando un sólido, que se recristaliza de etanol-agua (1:9), quedando unos cristales muy pequeños de amina de color blanco; el producto se seca en estufa a 30°C, obteniéndose 35.0 g (R = 77.5 %) de P.F. = 68°C.

Análisis.—Calculado para $C_{19}H_{40}N_2O$ (312): C, 73.08 ; H, 12.82 ; N, 8.97. Encontrado: C, 72.91 ; H, 13.00 ; N, 9.02.

Espectro de IR (BrK), en cm^{-1} : 3305, 2920, 2850, 1640, 1535, 1480, 1430, 1390, 1365, 1095, 725 y 690.

Espectro de RMN, $(CD_3)_2SO$, en δ : 0.87 triplete (3 H, $-CH_3$), 1.26 singlete (28 H, $(-CH_2-)_8$ y $(-CH_2-)_6$), 1.97 triplete (2 H, $-CH_2-CO-NH-$), 2.55 triplete (2 H, H_2N-CH_2-), 3.05 triplete (2 H, $-CO-NH-CH_2-$), 4.20 singlete (2 H, $-NH_2$) y 8.15 banda ancha (1 H, $-CO-NH-$).

N-(10-N'-n-DECILCARBAMOIL-n-DECIL) ANINA

46.0 g (0.098 moles) de N-(10-N'-n-decilcarbamoil-n-decil) ftalimida, se disuelven en 250 ml de etanol. Sobre ellos, y con agitación continua, se añaden gota a gota, 10 ml (0.170 moles) de hidrato de hidracina (Carlo Erba) del 85% de pureza. Después de calentar a reflujo durante una hora, se deja enfriar a temperatura ambiente, y la disolución se concentra por destilación del disolvente a presión reducida, quedando un sólido de color amarillo pálido.

lido que es una mezcla de la amina y de ftaloilhidrazida. La masa de reacción se lava con 200 ml de benceno, se seca, y el producto se extrae con 2000 ml de cloroformo caliente, separando el producto secundario por filtración; el filtrado se concentra a presión reducida, quedando un sólido, que se recrystaliza de etanol-agua (1:4), quedando unos pequeños cristales de amina, sin forma definida y de color blanco, que se secan en estufa a 80 °C obteniéndose 23.9 g (R = 70.3 %), de P.F. = 73 °C.

Análisis.-Calculado para $C_{21}H_{44}N_2O(340)$: C, 74.12 ; H, 12.94 ; N, 8.24. Encontrado: C, 74.02 ; H, 13.08 ; N, 8.20.

Espectro de IR (BrK), en cm^{-1} : 3300, 2920, 2850, 1635, 1540, 1475, 1435, 1390, 1370, 1095, 720 y 690.

Espectro de RMN, $(CD_3)_2SO$, en δ : 0.89 triplete (3 H, $-CH_3$), 1.27 singlete (32 H, $(-CH_2-)_8$ y $(-CH_2-)_8$), 1.99 triplete (2 H, $-CH_2-CO-NH-$), 2.50 triplete (2 H, H_2N-CH_2-), 3.10 triplete (2 H, $-CO-NH-CH_2-$), 4.25 singlete (2 H, $-NH_2$) y 8.20 banda ancha (1 H, $-CO-NH-$).

N-(10-N'-n-DODECILCARBANOIL-n-DECIL) AMINA

74.0 g (0.148 moles) de N-(10-N'-n-dodecilcarbanoil-n-decil) ftalimida, se disuelven en 700 ml de etanol. Sobre ellos, y con agitación continua, se añaden 15 ml de hidrato de hidracina (Carlo Erba) de 35% de pureza (0.255 moles). Se calienta a reflujo durante una hora, y después se deja enfriar a temperatura ambiente. El producto se separa por destilación del disolvente a presión reducida, quedando un sólido blanco formado por una mezcla de amina y ftaloilhidrazida. La masa de reacción se lava con 200 ml de benceno, se seca, y el producto se extrae con 2000 ml de cloroformo caliente, separando el producto secundario por filtración; el filtrado se concentra a presión reducida, quedando un sólido, que se recrystaliza de etanol-agua (1:2), quedando unos pequeños cristales de color blanco, que se secan en estufa a 80 °C, obteniéndose

dose 52.1 g (R = 95.8%) de P.F. = 78°C.

Análisis.—Calculado para $C_{23}H_{46}N_2O$ (368): C, 75.00 ; H, 13.05 ; N, 7.61. Encontrado: C, 74.86 ; H, 13.12 ; N, 7.59.

Espectro de IR (BrK), en cm^{-1} : 3300, 2920, 2850, 1635, 1545, 1470, 1425, 1390, 1370, 1060, 720 y 690. Figura 13.

Espectro de RMN, $(CD_3)_2SO$, en δ : 0.85 triplete (3 H, $-CH_3$), 1.23 singlete (36 H, $(-CH_2-)_8$ y $(-CH_2-)_9$), 1.95 triplete (2 H, $-NH-CO-CH_2-$), 2.54 triplete (2 H, H_2N-CH_2-), 2.95 triplete (2 H, $-CO-NH-CH_2-$), 4.15 singlete (2 H, H_2N-) y 8.0 banda ancha (1 H, $-CO-NH-$). Figura 14.

N-(10-N^o-tetradecilcarbamoil-n-decil) AFINA

76.0 g (0.144 moles) de N-(10-N^o-tetradecilcarbamoil-n-decil) ftalimida, se disuelven en 700 ml de etanol. Sobre ellos, con agitación continua, se añaden gota a gota, 15 ml (0.255 moles) de hidrato de hidracina (Carlo Erba) de 35% de pureza. Se calienta a reflujo durante una hora, y después se enfría a temperatura ambiente. Se separa el producto por evaporación del disolvente a presión reducida quedando un sólido blanco amarillento, mezcla de amina y ftaloilhidrazida. La masa de reacción se lava con 200 ml de benceno, se seca, y el producto se extrae con 2000 ml de cloroformo caliente, separando el producto secundario por filtración; el filtrado se concentra a presión reducida, quedando un sólido, que se recristaliza de etanol-agua (2:1), formándose abundantes cristales de color blanco de amina, que se secan a vacío a 50°C, obteniéndose 56.7 g (R = 99.8%) de P.F. = 83°C.

Análisis.—Calculado para $C_{25}H_{52}N_2O$ (396): C, 75.76 ; H, 13.25 ; N, 7.04. Encontrado: C, 75.72 ; H, 13.13 ; N, 7.07.

Espectro de IR (BrK), en cm^{-1} : 3300, 2920, 2850, 1635, 1535, 1475, 1435, 1395, 1365, 1120, 720 y 690.

Espectro de RMN, $(CD_3)_2SO$, en δ : 0.85 triplete (3 H, $-CH_3$), 1.23 singlete

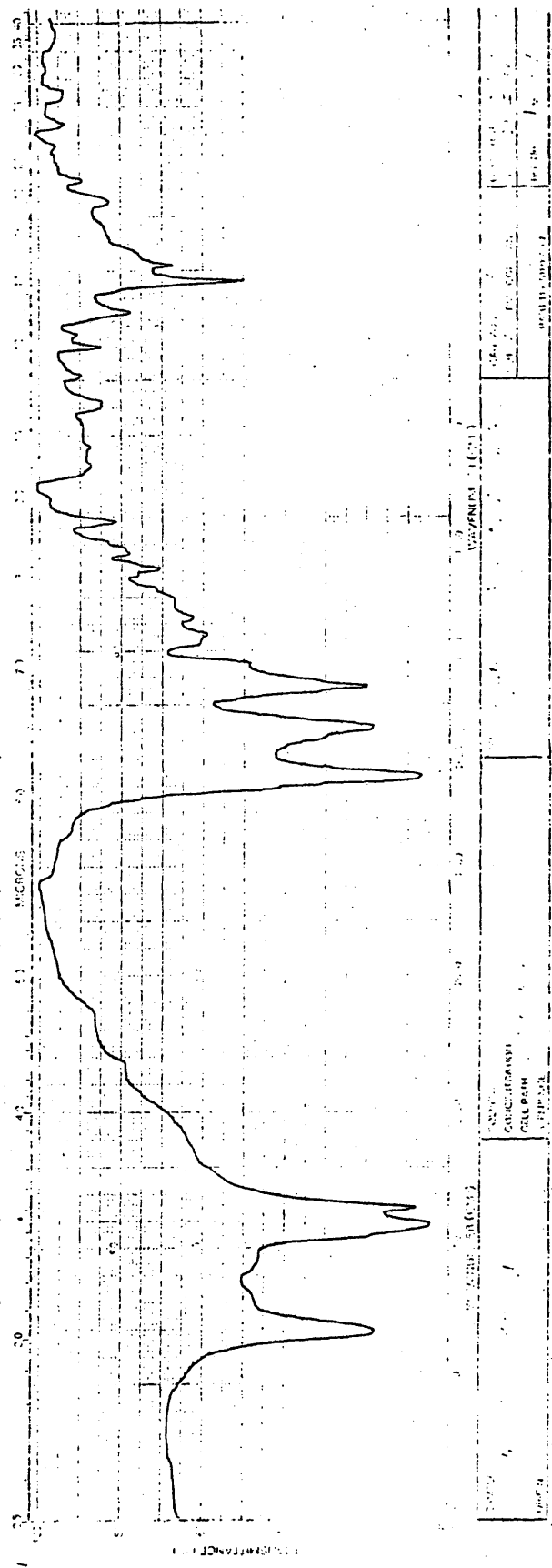


Figura 13. Espectro de absorción de IR de la N-(10-Nⁿ-dodecilcarbamoyl-n-decil) amina.

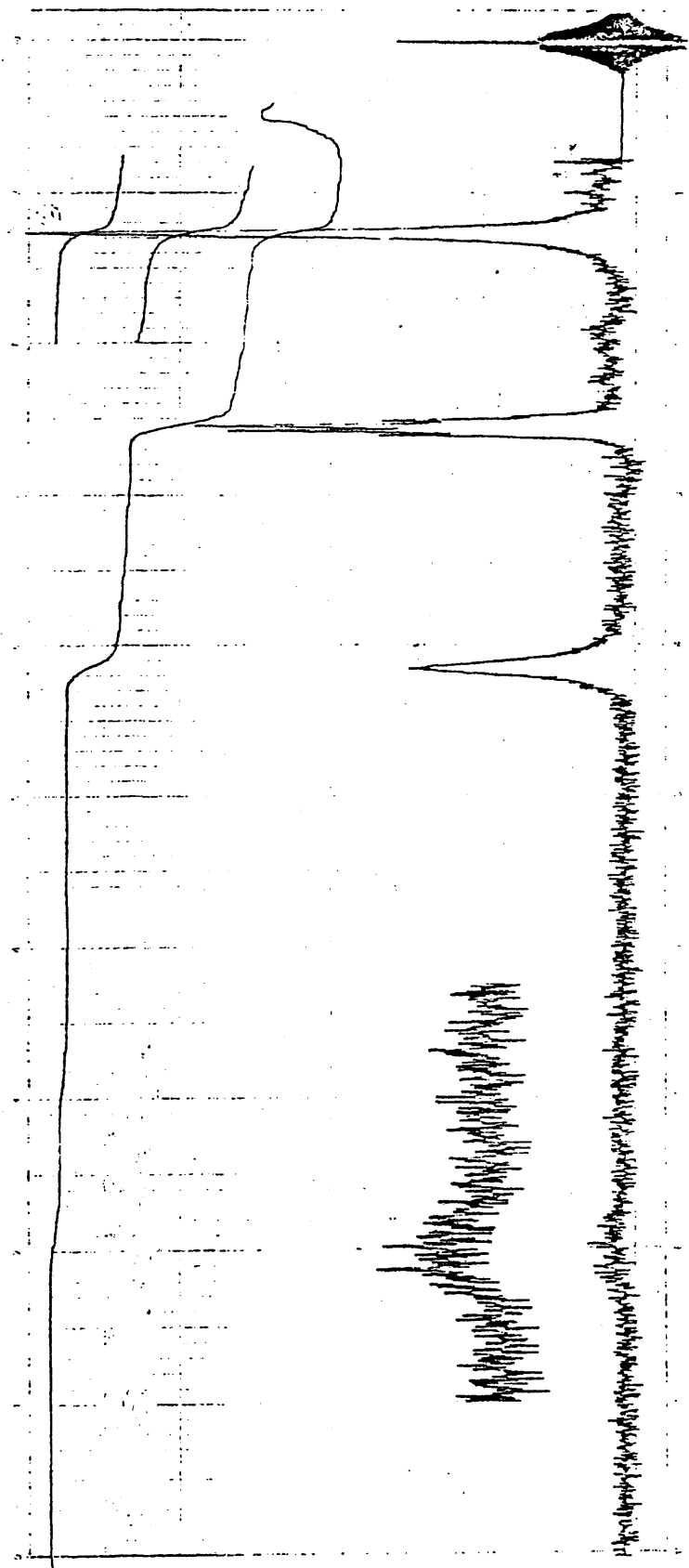


Figura 14. Espectro de RMN de la N-(10-N-dodecylcarbamoyl-n-decyl) amina, en hexadeuterio-dimetilsulfóxido, utilizando TMS como referencia.

(40 H, $(-\text{CH}_2-)_8$ y $(-\text{CH}_2-)_12$), 1.85 triplete (2 H, $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-$), 2.53 triplete (2 H, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-$), 2.95 triplete (2 H, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-$), 4.20 singlete (2 H, $-\text{NH}_2$), 7.72 banda ancha (1 H, $-\text{CO}-\text{NH}-$).

N-(10-N'-n-HEXADECILCARBAMOIL-n-DECIL) AMINA

80.0 g (0.144 moles) de N-(10-N'-n-hexadecilcarbamoil-n-decil) ftalimide, se disuelven en 700 ml de etanol. Sobre ellos se añaden, gota a gota y agitando, 15 ml de hidrato de hidracina (Carlo Erba) de 85% de pureza (0.255 moles). Se calienta a reflujo de etanol durante una hora, y se enfría la masa de reacción a temperatura ambiente. Se separa el producto por evaporación del disolvente a presión reducida, quedando un sólido blanco que es la amina impurificada por ftaloilhidrazida. La masa de reacción se lava con 200 ml de benceno, se seca, y el producto se extrae con 2000 ml de cloroformo caliente, separando el producto secundario por filtración; el filtrado se concentra a presión reducida, quedando un sólido, que se recristaliza de etanol-agua (1:4), obteniéndose unos cristalitas de amina de color blanco, que se secan a vacío a 60°C , en una cantidad de 58.5 g (R = 95.9%) de P.P. = 87°C .

Análisis.—Calculado para $\text{C}_{27}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}$ (424): C, 76.41 ; H, 13.21 ; N, 6.60. Encontrado: C, 76.25 ; H, 13.20 ; N, 6.54.

Espectro de IR (BrK), en cm^{-1} : 3305, 2920, 2850, 1635, 1535, 1465, 1435, 1395, 1370, 1110, 785, 690.

Espectro de RMN, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, en δ : 0.87 triplete (3 H, $-\text{CH}_3$), 1.23 singlete (44 H, $(-\text{CH}_2-)_8$ y $(-\text{CH}_2-)_14$), 1.96 triplete (2 H, $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-$), 2.52 triplete (2 H, $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$), 2.87 triplete (2 H, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-$), 4.62 singlete (2 H, $-\text{NH}_2$), 7.20 (1 H, $-\text{CO}-\text{NH}-$).

N-(10-N'-n-OCTADECILCARBAMOIL-n-DECIL) AMINA

76.0 g (0.131 moles) de N-(10-N'-n-octadecilcarbamoil-n-decil) ftalimida, se disuelven en 700 ml de etanol. Sobre ellos, se añaden gota a gota,

con agitación continua, 15 ml de hidrato de hidracina (Carlo Erba), de 85% de pureza (0.255 moles). Se calienta a reflujo durante una hora, y se enfría la masa de reacción a temperatura ambiente. Se concentra por evaporación del disolvente a presión reducida, quedando una mezcla de amina y ftaloilhidrazida. La masa de reacción se lava con 200 ml de benceno, se seca, y el producto se extrae con 2000 ml de cloroformo caliente, separando el producto secundario por filtración; el filtrado se concentra a presión reducida, quedando un sólido, que se recristaliza de agua, obteniéndose unos cristales blancos de amina, que se secan a vacío a 60°C, obteniéndose un total de 52.0 g (R = 87.8 %) de P.F. = 92°C.

Análisis.—Calculado para $C_{29}H_{60}N_2O$ (452): C, 76.77 ; H, 13.27 ; N, 6.19. Encontrado: C, 76.72 ; H, 13.40 ; N, 6.22.

Espectro de IR (BrK), en cm^{-1} : 3300, 2920, 2850, 1635, 1535, 1470, 1435, 1395, 1365, 1095, 785 y 690.

Espectro de RMN, $(CD_3)_2SO$, en δ : 0.86 triplete (3 H, $-CH_3$), 1.25 singlete (48 H, $(-CH_2-)_8$ y $(-CH_2-)_8$), 1.92 triplete (2 H, $-CH_2-CO-NH-$), 2.52 triplete (2 H, $-CH_2-NH_2$), 2.91 triplete (2 H, $-CO-NH-CH_2-$), 4.58 singlete (2 H, $-NH_2$), 7.64 banda ancha (1 H, $-CO-NH-$).

ACIDO N-(10-N-ETILCARBAOIL-n-DECIL) MALEAMICO (V).

6.96 g (0.071 moles) de anhídrido maleico (Ferosa S.A.), se disuelven en 50 ml de N,N-dimetilacetamida (Ferosa S.A.). Sobre esta disolución se añaden con agitación 16.0 g (0.070 moles) de N-(10-N-etilcarbaoil-n-decil) amina en 500 ml de N,N-dimetilacetamida. A continuación se calienta la masa de reacción a 80°C durante 21 horas, dejándola posteriormente enfriar a la temperatura ambiente. El producto se precipita sobre 2000 ml de agua helada, se filtra, y se lava sobre el mismo filtro con tres porciones de 250 ml cada una de agua destilada. Después se recristaliza de e-

tanol y se seca a vacío a 40°C, obteniéndose 18.0 g (R = 78.9%) de un sólido blanco de P.F. = 108°C.

Análisis.—Calculado para $C_{17}H_{30}N_2O_4$ (326): C, 62.58 ; H, 9.20 ; N, 8.59. Encontrado: C, 62.39 ; H, 9.32 ; N, 8.45.

Espectro de IR (BrK), en cm^{-1} : 3310 (ν NH), 3090 (ν CH), 3060 (ν CH), 2930 (ν CH), 2860 (ν CH), 1700 (ν C=O), 1625 (banda I, amida), 1525 (banda II, amida), 1465 (δ CH), 1410 (δ CH), 960 (γ CH), 870 (γ CH combinado con C=O), y 720 (ρ $(-CH_2-)_n$ para $n > 4$).

Espectro de RMN, $(CD_3)_2SO$, en δ : 0.86 triplete (3 H, $-CH_3$), 1.28 singlete (16 H, $(-CH_2-)_8$), 2.16 triplete (4 H, $-CO-NH-CH_2-$), 2.50 triplete (2 H, $-CH_2-CO-NH-$), 6.42 cuadruplete (2 H, $-CH=CH-$).

ACIDO N-(10-N^o-n-BUTILCARBAMOIL-n-DECIL) MALBAICO

11.6 g (0.118 moles) de anhídrido maleico (Perosa S.A.), se disuelven en 60 ml de N,N-dimetilacetamida (Perosa S.A.). Sobre ella se añade, con agitación, una disolución de 30.0 g (0.117 moles) de N-(10-N^o-n-butilcarbamoil-n-decil) amina, en 500 ml de N,N-dimetilacetamida. Posteriormente se calienta la masa de reacción a 80°C durante 22 horas y se deja enfriar. El producto de reacción se precipita sobre 2000 ml de agua helada, se filtra, y lava sobre el mismo filtro con tres porciones de agua destilada de 300 ml cada una. Después se seca a vacío a 40°C, obteniéndose 29.7 g (R = 71.7%), de un polvo blanco que se recristaliza de etanol, quedando unos cristales blancos de P.F. = 111°C.

Análisis.—Calculado para $C_{19}H_{34}N_2O_4$ (354): C, 64.41 ; H, 9.75 ; N, 7.91. Encontrado: C, 64.38 ; H, 9.82 ; N, 7.80.

Espectro de IR (BrK), en cm^{-1} : 3300, 3090, 3050, 2920, 2860, 1720, 1645, 1520, 1465, 1420, 960, 860, 720.

Espectro de RMN, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, en δ : 0.85 triplete (3 H, $-\text{CH}_3$), 1.28 singlete (20 H, $(-\text{CH}_2-)_8$ y $(-\text{CH}_2-)_2$), 2.05 triplete (4 H, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-$), 2.50 triplete (2 H, $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-$), 6.44 cuadruplete (2 H, $-\text{CH}=\text{CH}-$).

ACIDO N-(10-N^o-HEXILCARBAMOIL-N-DECIL) MALBAMICO

10.5 g (0.107 moles) de anhídrido maleico (Ferosa S.A.) se disuelven en 60 ml de N,N-dimetilacetamida (Ferosa S.A.). Sobre ella se añade, con agitación, una disolución de 30.0 g (0.106 moles) de N-(10-N^o-hexilcarbamoil-n-decil) amina, en 600 ml de N,N-dimetilacetamida. La masa de reacción se calienta a 30°C durante 22 horas, dejándola enfriar a continuación a temperatura ambiente. Se precipita el producto sobre 2000ml de agua helada, se filtra y lava con varias porciones de agua destilada. Se seca, y después se recristaliza de etanol, secándole a vacío a 40°C, obteniéndose 33.5 g (R = 95.1%) de un polvo blanco de P.F. = 113°C.

Análisis.-Calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_4$ (382): C, 65.97 ; H, 9.95 ; N, 7.33. Encontrado: C, 65.92 ; H, 10.04 ; N, 7.30.

Espectro de IR (BrK), en cm^{-1} : 3300, 3080, 3050, 2920, 2860, 1720, 1635, 1520, 1465, 1410, 1375, 960, 860 y 720.

Espectro de RMN, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, en δ : 0.85 triplete (3 H, $-\text{CH}_3$), 1.28 singlete (24 H, $(-\text{CH}_2-)_8$ y $(-\text{CH}_2-)_4$), 2.00 triplete (4 H, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-$), 2.55 triplete (2 H, $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-$), 6.44 cuadruplete (2 H, $-\text{CH}=\text{CH}-$).

ACIDO N-(10-N^o-OCTILCARBAMOIL-N-DECIL) MALBAMICO

12.7 g (0.129 moles) de anhídrido maleico (Ferosa S.A.) se disuelven en 60 ml de N,N-dimetilacetamida (Ferosa S.A.). Sobre ella se añaden 40.0 g (0.128 moles) de N-(10-N^o-octilcarbamoil-n-decil) amina disueltas en 400 ml de N,N-dimetilacetamida, y se calienta a 30°C durante 22 horas, dejándola enfriar posteriormente hasta temperatura ambiente. El producto se

precipita sobre 1500 ml de agua helada, y se lava varias veces con agua destilada. Se seca en estufa a 70°C , y se recristaliza de etanol, secándolo luego a vacío a 40°C , obteniéndose 45.0 g (R = 85.8%) de un polvo de color blanco de P.F. = 116°C .

Análisis.—Calculado para $\text{C}_{23}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_4$ (410): C, 67.32 ; H, 10.24 ; N, 6.03. Encontrado: C, 67.28 ; H, 10.31 ; N, 6.81.

Espectro de IR (BrK), en cm^{-1} : 3300, 3080, 3040, 2920, 2850, 1720, 1635, 1525, 1470, 1415, 1375, 960, 860 y 720.

Espectro de RMN, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, en δ : 0.87 triplete (3 H, $-\text{CH}_3$), 1.27 singlete (28 H, $(-\text{CH}_2-)_8$ y $(-\text{CH}_2-)_6$), 2.10 triplete (4 H, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-$), 2.54 triplete (2 H, $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-$), 6.45 cuadruplete (2 H, $-\text{CH}=\text{CH}-$).

ACIDO N-(10-N'-n-DECILCARBAMOIL-n-DECIL) MALEICO

13.8 g (0.141 moles) de anhídrido maleico (Perosa S.A.) se disuelven en 40 ml de N,N-dimetilacetamida (Perosa S.A.). Sobre ella se añaden 45.0 g (0.140 moles) de N-(10-N'-n-decilcarbamoil-n-decil) amina, disueltos en 200 ml de N,N-dimetilacetamida, y se calienta a 80°C durante 22 horas, dejándolo después enfriar a temperatura ambiente. Se precipita el producto sobre 2500 ml de agua helada, y se lava con cuatro porciones de 400 ml cada una de agua destilada. Se recristaliza de etanol, y se seca en estufa a 70°C , obteniéndose 43.4 g (R = 79.2%) de un polvo de color blanco de P.F. = 119°C .

Análisis.—Calculado para $\text{C}_{25}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_4$ (438): C, 68.49 ; H, 10.50 ; N, 6.33. Encontrado: C, 68.30 ; H, 10.71 ; N, 6.28.

Espectro de IR (BrK), en cm^{-1} : 3300, 3090, 3050, 2920, 2860, 1715, 1635, 1530, 1465, 1410, 1375, 955, 860 y 720.

Espectro de RMN, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, en δ : 0.87 triplete (3 H, $-\text{CH}_3$), 1.26 singlete (32 H, $(-\text{CH}_2-)_8$ y $(-\text{CH}_2-)_8$), 1.99 triplete (4 H, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-$), 2.55 triple-

te (2 H, $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-$), 6.39 cuadruplete (2 H, $-\text{CH}=\text{CH}-$).

ACIDO N-(10-N'-n-DODECILCARBAMOIL-n-DECIL) MALEICO

13.4 g (0.137 moles) de anhídrido maleico (Ferosa S.A.), se disuelven en 60 ml de N,N-dimetilacetamida (Ferosa S.A.). Sobre ella se añaden 50.0 g (0.136 moles) de N-(10-N'-n-dodecilcarbamoil-n-decil) amina, disueltos en 600 ml de N,N-dimetilacetamida, y se calienta a 80°C durante 22 horas, dejándole a continuación enfriar a temperatura ambiente. El producto se precipita sobre 2000 ml de agua helada, y se lava varias veces con agua destilada. Se recristaliza de etanol, y se seca a vacío a 40°C , obteniéndose 57.7 g (R = 91.1%) de un polvo blanco de P.F. = 122°C .

Análisis.-Calculado para $\text{C}_{27}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_4$ (466): C, 69.53 ; H, 10.73 ; N, 5.94. Encontrado: C, 69.48 ; H, 10.91 ; N, 5.91.

Espectro de IR (BrK), en cm^{-1} : 3300, 3090, 3050, 2920, 2850, 1715, 1635, 1530, 1470, 1410, 1375, 960, 860, 720. Figura 15.

Espectro de RMN, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, en δ : 0.85 triplete (3 H, $-\text{CH}_3$), 1.30 singlete (36 H, $(-\text{CH}_2-)_8$ y $(-\text{CH}_2-)_10$), 2.04 triplete (4 H, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-$), 2.54 triplete (2 H, $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-$), 6.45 cuadruplete (2 H, $-\text{CH}=\text{CH}-$). Figura 16.

ACIDO N-(10-N'-n-TETRADECILCARBAMOIL-n-DECIL) MALEICO

13.9 g (0.142 moles) de anhídrido maleico (Ferosa S.A.), se disuelven en 60 ml de N,N-dimetilacetamida (Ferosa S.A.). Sobre ella se añaden 56.0 g (0.141 moles) de N-(10-N'-n-tetradecilcarbamoil-n-decil) amina, disueltos en 600 ml de N,N-dimetilacetamida (Ferosa S.A.), y se calienta a 80°C durante 24 horas, dejándole después enfriar hasta llegar a la temperatura ambiente. El producto se precipita sobre 2000 ml de agua helada, y se lava con varias porciones de agua destilada. Se seca, y posteriormente se recristaliza de etanol, secándole después a vacío a 40°C , obteniéndose 64.5 g (R = 87.7%)

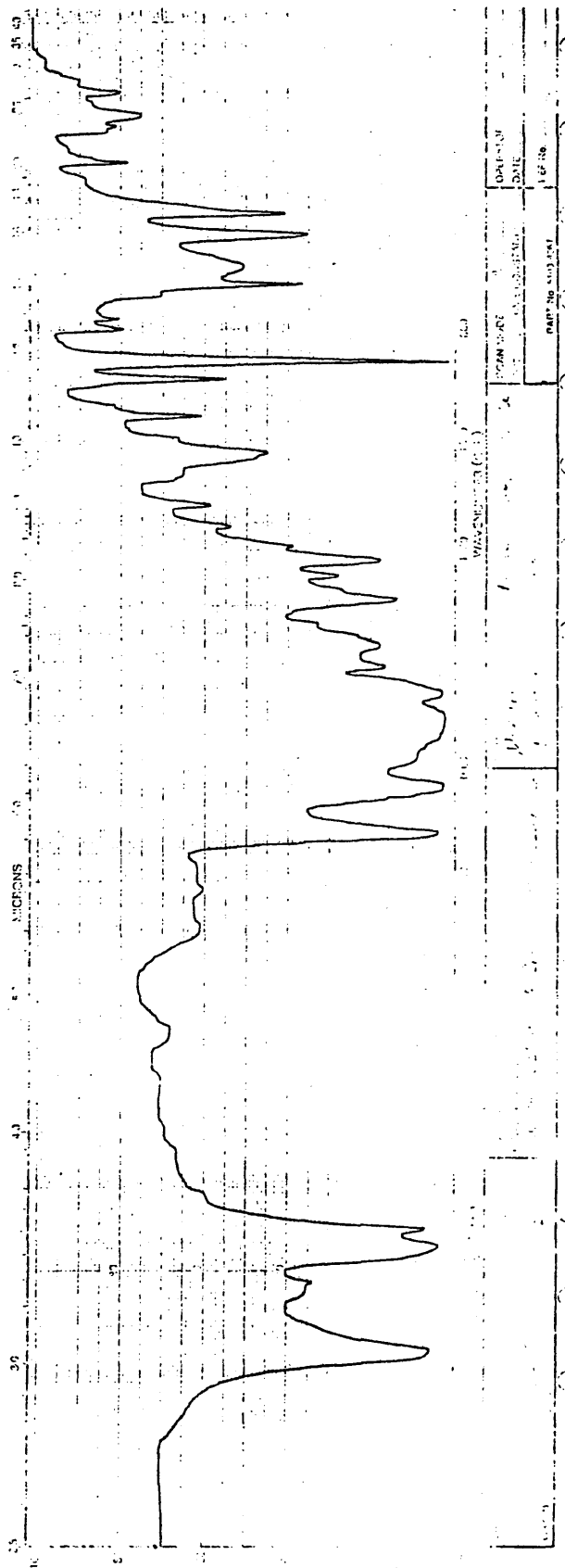


Figura 15. Espectro de absorción de IR del ácido N-(10-N-dodecylcarbamoyl-n-decil) maleámico.

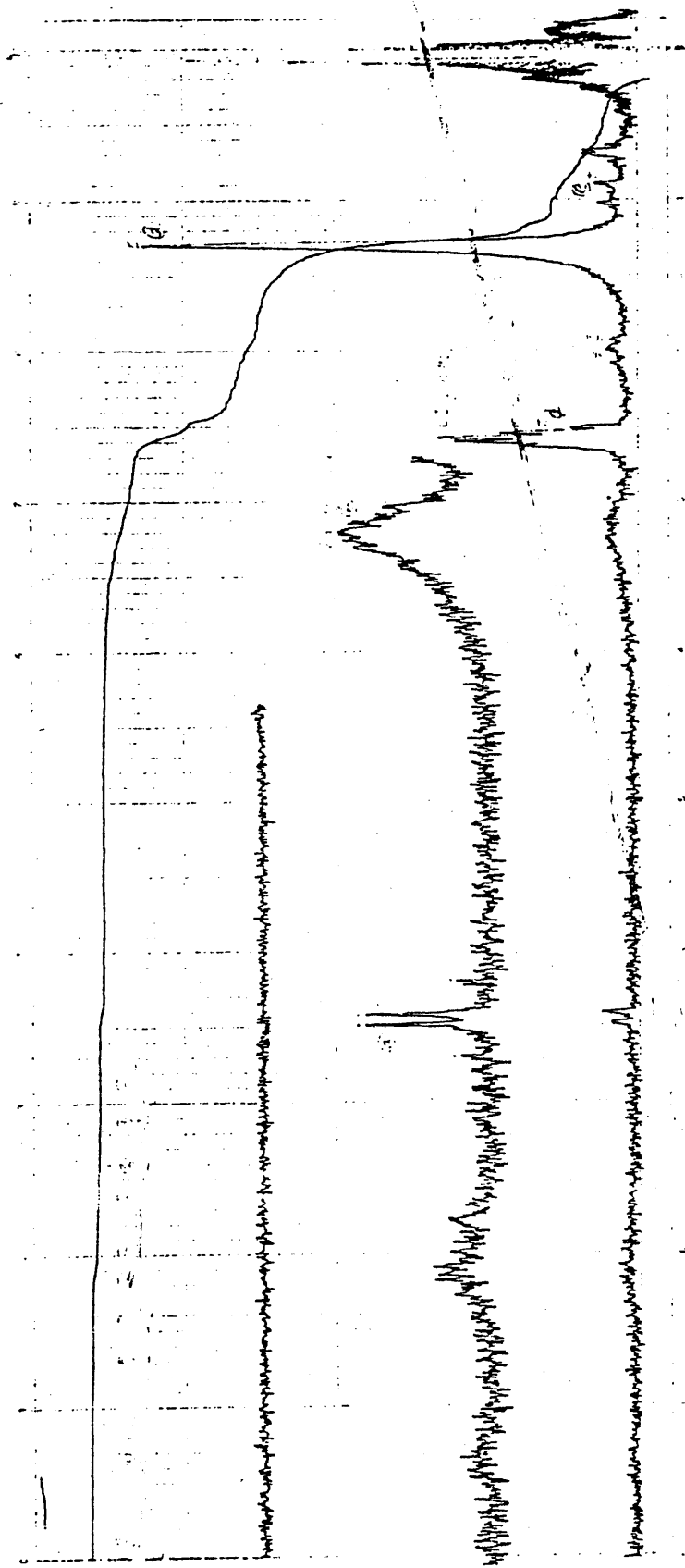


Figura 16. Espectro de RMN del ácido N-(10-N-dodecylcarbamoyl-n-decil) maleámico, en hexa-deuterodimetilsulfóxido, utilizando TMS como referencia.

de un polvo blanco de P.F. = 124°C.

Análisis.—Calculado para $C_{29}H_{54}N_2O_4$ (494): C, 70.44 ; H, 10.93 ; N, 5.66. Encontrado: C, 70.32 ; H, 11.02 ; N, 5.60.

Espectro de IR (BrK), en cm^{-1} : 3300, 3000, 3050, 2920, 2850, 1705, 1630, 1530, 1470, 1410, 1380, 960, 860 y 720.

Espectro de RM, $(CD_3)_2SO$, en δ : 0.85 triplete (3 H, $-CH_3$), 1.25 singlete (40 H, $(-CH_2-)_8$ y $(-CH_2-)_8$), 2.08 triplete (4 H, $-CO-NH-CH_2-$), 2.55 triplete (2 H, $-CH_2-CO-NH-$), 6.46 cuadruplete (2 H, $-CH=CH-$).

ACIDO N-(10-N-n-NOXADECILCARBAMOIL-n-DECIL) MALEAMICO

13.0 g (0.133 moles) de anhídrido málico (Perosa S.A.) se disuelven en 50 ml de N,N-dimetilacetamida (Perosa S.A.). Sobre ella se añaden 56.0 g (0.132 moles) de N-(10-N-n-noxadecilcarbamoil-n-decil) amina, disueltos en 500 ml de N,N-dimetilacetamida, y se calienta a 80°C durante 22 horas; más tarde se deja enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se precipita el producto sobre 2000 ml de agua helada, y se lava con cuatro porciones de 300 ml cada una de agua destilada. Posteriormente se recristaliza de etanol, y se seca a vacío a 40°C durante 24 horas, obteniéndose 31.2 g (R = 45.3%) de unos cristales blancos de P.F. = 128°C.

Análisis.—Calculado para $C_{31}H_{58}N_2O_4$ (582): C, 71.26 ; H, 11.11 ; N, 5.36. Encontrado: C, 71.30 ; H, 11.20 ; N, 5.34.

Espectro de IR (Br K), en cm^{-1} : 3310, 3090, 3050, 2920, 2860, 1715, 1635, 1530, 1470, 1420, 960, 860 y 720.

Espectro de RM, $(CD_3)_2SO$, en δ : 0.85 triplete (3 H, $-CH_3$), 1.25 singlete (44 H, $(-CH_2-)_8$ y $(-CH_2-)_8$), 2.10 triplete (4 H, $-CO-NH-CH_2-$), 2.54 triplete (2 H, $-CH_2-CO-NH-$), 6.30 cuadruplete (2 H, $-CH=CH-$).

ACIDO N-(10-N'-n-OCTADECILCARBAMOIL-n-DECIL) MALEAMICO

11.2 g (0.114 moles) de anhídrido maleico (Ferosa S.A.) se disuelven en 50 ml de N,N-dimetilacetamida (Ferosa S.A.). Sobre ella se añaden 51.5 g (0.113 moles) de N-(10-N'-n-octadecilcarbamoil-n-decil) amina, disueltos en 500 ml de N,N-dimetilacetamida, y se calienta a 80°C durante 22 horas, dejándole al final enfriar a temperatura ambiente. Se precipita el producto sobre 2000 ml de agua helada, y se lava con cuatro porciones de 300 ml cada una de agua destilada. Se recristaliza de etanol, y se seca a vacío a 40°C durante 24 horas, obteniéndose 30.5 g (R = 49.1%) de cristales blancos de P.F. = 130°C.

Análisis.—Calculado para $C_{33}H_{62}N_2O_4$ (550): C, 72.00 ; H, 11.27 ; N, 5.09. Encontrado: C, 71.90 ; H, 11.30 ; N, 5.20.

Espectro de IR (Brk), en cm^{-1} : 3310, 3090, 3050, 2920, 2850, 1715, 1635, 1530, 1470, 1420, 960, 860 y 720.

Espectro de RMN, $(CD_3)_2SO$, en δ : 0.85 triplete (3 H, $-CH_3$), 1.25 singlete (48 H, $(-CH_2-)_8$ y $(-CH_2-)_8$), 2.10 triplete (4 H, $-CO-NH-CH_2-$), 2.55 triplete (2 H, $-CH_2-CO-NH-$), 6.25 cuadruplete (2 H, $-CH=CH-$).

N-(10-N'-ETILCARBAMOIL-n-DECIL) MALEAMIDA (VI).

17.0 g (0.052 moles) del ácido N-(10-N'-n-otilcarbamoil-n-decil) maleámico, 5.31 g de acetato sódico anhidro, y 53.1 g (0.520 moles) de anhídrido acético (Panreac S.A.) se van calentando progresivamente hasta llegar a los 90°C, temperatura a la que se dejan reaccionando durante una hora. Se filtra la masa de reacción en caliente con el objeto de eliminar posibles productos secundarios, y se deja enfriar a temperatura ambiente. Se precipita sobre 1500 ml de agua helada, formándose un aceite, que por agitación intensa precipita como un polvo marrón claro, que se filtra, y lava varias veces se-

bre el mismo filtro con agua destilada. Se seca el producto, obteniéndose un polvo de color beige, que se recristaliza de hexano, llegándose a un total de 14.8 g (R = 87.6%), de cristales blancos, que se secan a vacío a 40°C, y que tienen un P.F. = 67°C.

Análisis.—Calculado para $C_{17}H_{28}N_2O_3$ (308): C, 66.23 ; H, 9.09 ; N, 9.09. Encontrado: C, 66.12 ; H, 9.18 ; N, 9.07.

Espectro de IR (BrK), en cm^{-1} : 3300 (ν NH), 3090 (ν CH), 2920 (ν CH), 2850 (ν CH), 1770 (ν C=O), 1700 (ν C=O), 1635 (banda I, amida), 1545 (banda II, amida), 1470 (δ CH), 1415 (ν C-N-C y γ CH), 1370 (γ CH), 1125 (ν C-N-C), 840 (γ CH conjugado con C=O), 720 (ρ (-CH₂)_n para n>4), 700 (δ C=O).

Espectro de RMN, (CDCl₃), en δ : 0.90 triplete (3 H, -CH₃), 1.28 singlete (16 H, (-CH₂)₈), 2.18 triplete (2 H, -CO-NH-CH₂-), 2.48 triplete (2 H, -CH₂-CO-NH-), 3.49 triplete (2 H, -CH₂-N<), 5.70 singlete (1 H, -CO-NH-), 6.78 singlete (2 H, -CH=CH-).

N-(10-N^on-BUTILCARBAMOIL-n-DECIL) MALEIMIDA

29.0 g (0.555 moles) del ácido N-(10-N^on-butylcarbamoil-n-decil) maleámico, 5.61 g de acetato sódico anhidro, y 56.1 g (0.550 moles) de anhídrido acético (Panreac S.A.), se van calentando poco a poco hasta llegar a los 90°C; se dejan reaccionando a esta temperatura durante una hora. Más tarde se deja enfriar la masa de reacción hasta llegar a la temperatura ambiente. Se precipita sobre 2000 ml de agua helada, formándose un sólido de color beige, que se filtra, y lava sobre el mismo filtro con varias porciones de agua destilada. Se seca el producto, y después se recristaliza de hexano, y se seca a vacío a 40°C, quedando unos cristales blancos, en una cantidad de 23.5 g (R = 83.7%), de P.F. = 82°C.

Análisis.—Calculado para $C_{19}H_{32}N_2O_3$ (336): C, 67.86 ; H, 9.52 ; N, 8.33. Encontrado: C, 67.60 ; H, 9.54 ; N, 8.40.

Espectro de IR (BrK), en cm^{-1} : 3300, 3090, 2920, 2850, 1765, 1700, 1640, 1545, 1470, 1415, 1370, 1125, 840, 720 y 700.

Espectro de RMN, (CDCl_3), en δ : 0.90 triplete (3 H, $-\text{CH}_3$), 1.30 singlete (20 H, $(-\text{CH}_2-)_8$ y $(-\text{CH}_2-)_2$), 2.14 triplete (2 H, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-$), 2.48 triplete (2 H, $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-$), 3.54 triplete (2 H, $-\text{CH}_2-\text{N} <$), 5.80 singlete (1 H, $-\text{CO}-\text{NH}-$), 6.75 singlete (2 H, $-\text{CH}=\text{CH}-$).

N-(10-N^o-n-HEXILCARBAMOIL-n-DECIL) MALSEIMIDA

37.5 g (0.098 moles) del ácido N-(10-N^o-n-hexilcarbamoil-n-decil) maleámico, 10.0 g de acetato sódico anhidro, y 100 g (0.980 moles) de anhídrido acético (Panreac S.A.) se van calentando progresivamente hasta llegar a 90°C ; se dejan reaccionando a esta temperatura durante una hora. La masa de reacción se deja enfriar después hasta que alcanza la temperatura ambiente. Se precipita sobre 2000 ml de agua helada, formándose un precipitado de color marrón, que se filtra y lava con agua destilada. Se seca en desecador de vacío a 40°C , obteniéndose un polvo de color beige claro, que se recristaliza de hexano, quedando 33.5 g (R = 93.8%) de unos cristales blancos de P.F. = 86°C .

Análisis.— Calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_3$ (364): C, 69.22 ; H, 9.89 ; N, 7.69. Encontrado: C, 69.41 ; H, 9.92 ; N, 7.75.

Espectro de IR (BrK), en cm^{-1} : 3300, 3090, 2920, 2850, 1765, 1695, 1635, 1540, 1465, 1415, 1370, 1125, 840, 720 y 700.

Espectro de RMN, (CDCl_3), en δ : 0.90 triplete (3 H, $-\text{CH}_3$), 1.30 singlete (24 H, $(-\text{CH}_2-)_8$ y $(-\text{CH}_2-)_4$), 2.10 triplete (2 H, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-$), 2.48 triplete (2 H, $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-$), 3.45 triplete (2 H, $-\text{CH}_2-\text{N} <$), 5.70 singlete (1 H, $-\text{CO}-\text{NH}-$), 6.77 singlete (2 H, $-\text{CH}=\text{CH}-$).

N-(10-N^o-n-OCTILCARBAMOIL-n-DECIL) MALSEIMIDA

21.5 g (0.05 moles) de ácido N-(10-N^o-n-octilcarbamoil-n-decil) maleá-

mico, 5.3 g de acetato sódico anhidro, y 53.0 g (0.520 moles) de anhídrido acético (Panreac S.A.) se van calentando poco a poco hasta llegar a 90°C; manteniendo esta temperatura durante una hora. Posteriormente se deja enfriar la masa de reacción hasta llegar a temperatura ambiente. Se precipita sobre 2000 ml de agua helada, formándose un precipitado de color marrón claro, que se filtra y lava varias veces con agua destilada. El producto se seca a vacío, quedando un polvo de color marrón muy claro, que se recristaliza de hexano, y después se seca a vacío a 40°C, obteniéndose 20.1 g (R = 98.5 %) de unas agujas blancas de P.F. = 88°C.

Análisis.—Calculado para $C_{23}H_{40}N_2O_3$ (392): C, 70.41 ; H, 10.20 ; N, 7.14. Encontrado: C, 70.20 ; H, 10.28 ; N, 7.26.

Espectro de IR (BrK), en cm^{-1} : 3300, 3090, 3050, 2920, 2850, 1760, 1700, 1630, 1540, 1465, 1415, 1370, 1120, 840, 720 y 700.

Espectro de RMN, ($CDCl_3$), en δ : 0.90 triplete (3 H, $-CH_3$), 1.30 singlete (28 H, $(-CH_2-)_8$ y $(-CH_2-)_6$), 2.10 triplete (2 H, $-CO-NH-CH_2-$), 2.50 triplete (2 H, $-CH_2-CO-NH-$), 3.46 triplete (2 H, $-CH_2-N<$), 5.55 banda ancha (1 H, $-CO-NH-$), 6.78 singlete (2 H, $-CH=CH-$).

N-(10-N'-n-DECILCARBAMOIL-n-DECIL) MALEÍMIDA

11.0 g (0.025 moles) del ácido N-(10-N'-n-decilcarbamoil-n-decil) maleámico, 2.5 g de acetato sódico anhidro, y 25.5 g de anhídrido acético (Panreac S.A.) (0.250 moles), se fueron calentando poco a poco hasta alcanzar los 90°C, dejándole a esta temperatura durante una hora. Posteriormente se deja enfriar la masa de reacción hasta llegar a la temperatura ambiente. Se precipita sobre 500 ml de agua helada, con agitación intensa, formándose un precipitado de color marrón, que se filtra y lava sobre el mismo filtro con agua destilada. El producto se recristaliza de hexano, y se seca en desecador de vacío a 40°C, obteniéndose 7.5 g (R = 71.4%) de unos cristales blancos de

P.F. = 88°C.

Análisis.—Calculado para $C_{25}H_{44}N_2O_3$ (420): C, 71.38 ; H, 10.54 ; N, 6.66. Encontrado: C, 71.22 ; H, 10.60 ; N, 6.60.

Espectro de IR (BrK), en cm^{-1} : 3300, 3090, 3050, 2920, 2850, 1760, 1695, 1630, 1535, 1465, 1410, 1370, 1125, 840, 720 y 700.

Espectro de RMN, ($CDCl_3$), en δ : 0.90 triplete (3 H, $-CH_3$), 1.28 singlete (32 H, $(-CH_2-)_8$ y $(-CH_2-)_8$), 2.08 triplete (2 H, $-CO-NH-CH_2-$), 2.48 triplete (2 H, $-CH_2-CO-NH-$), 3.42 triplete (2 H, $-CH_2-N<$), 5.65 singlete (1 H, $-CO-NH-$), 6.76 singlete (2 H, $-CH=CH-$).

N-(10-N^o-dodecilcarbamoil-n-decil) maleimida

56.0 g (0.120 moles) del ácido N-(10-N^o-dodecilcarbamoil-n-decil) maleámico, 12.24 g de acetato sódico anhidro, y 122.4 g (1.20 moles) de anhídrido acético (Panreac S.A.), se calientan poco a poco hasta alcanzar los 90°C, dejando la masa de reacción a esta temperatura durante una hora; posteriormente se deja enfriar hasta temperatura ambiente. Se precipita el producto sobre 2000 ml de agua helada, lavándole con agitación intensa, formándose un precipitado de color marrón claro, que se separa por filtración, y se lava sobre el mismo filtro con agua destilada. Se recristaliza de hexano, obteniéndose 43.5 g (R = 73.4%) de cristales de color beige claro de P.F. = 89°C.

Análisis.—Calculado para $C_{27}H_{48}N_2O_3$ (448): C, 72.32 ; H, 10.71 ; N, 6.85. Encontrado: C, 72.25 ; H, 10.80 ; N, 6.24.

Espectro de IR (BrK), en cm^{-1} : 3300, 3090, 3050, 2910, 2850, 1760, 1700, 1630, 1530, 1465, 1410, 1370, 1125, 840, 720 y 700. Figura 17.

Espectro de RMN, ($CDCl_3$), en δ : 0.90 triplete (3 H, $-CH_3$), 1.30 singlete (36 H, $(-CH_2-)_8$ y $(-CH_2-)_10$), 2.10 triplete (2 H, $-CO-NH-CH_2-$), 2.49 triplete (2 H, $-CH_2-CO-NH-$), 3.45 triplete (2 H, $-CH_2-N<$), 5.65 banda ancha (1 H, $-CO-NH-$), 6.80 singlete (2 H, $-CH=CH-$). Figura 18.

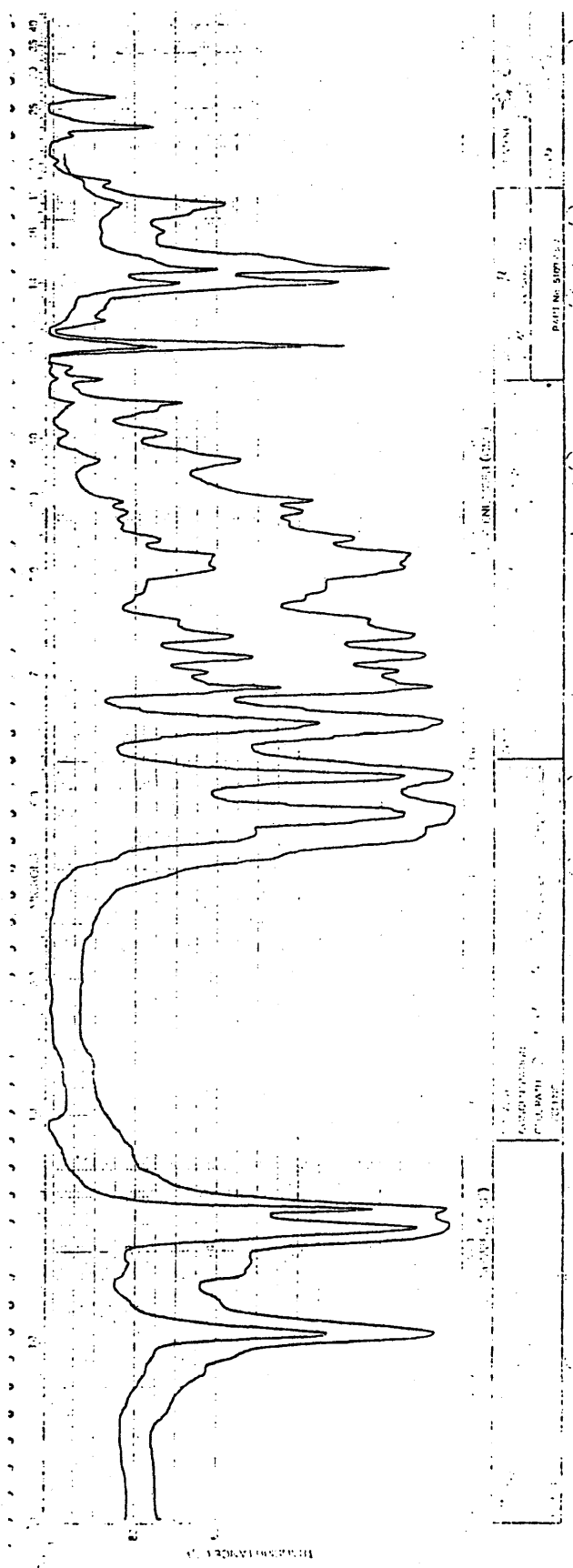


Figura 17. Espectro de absorción de IR de la N-(10-N-n-dodecylcarbamoyl-n-decil) maleimida.

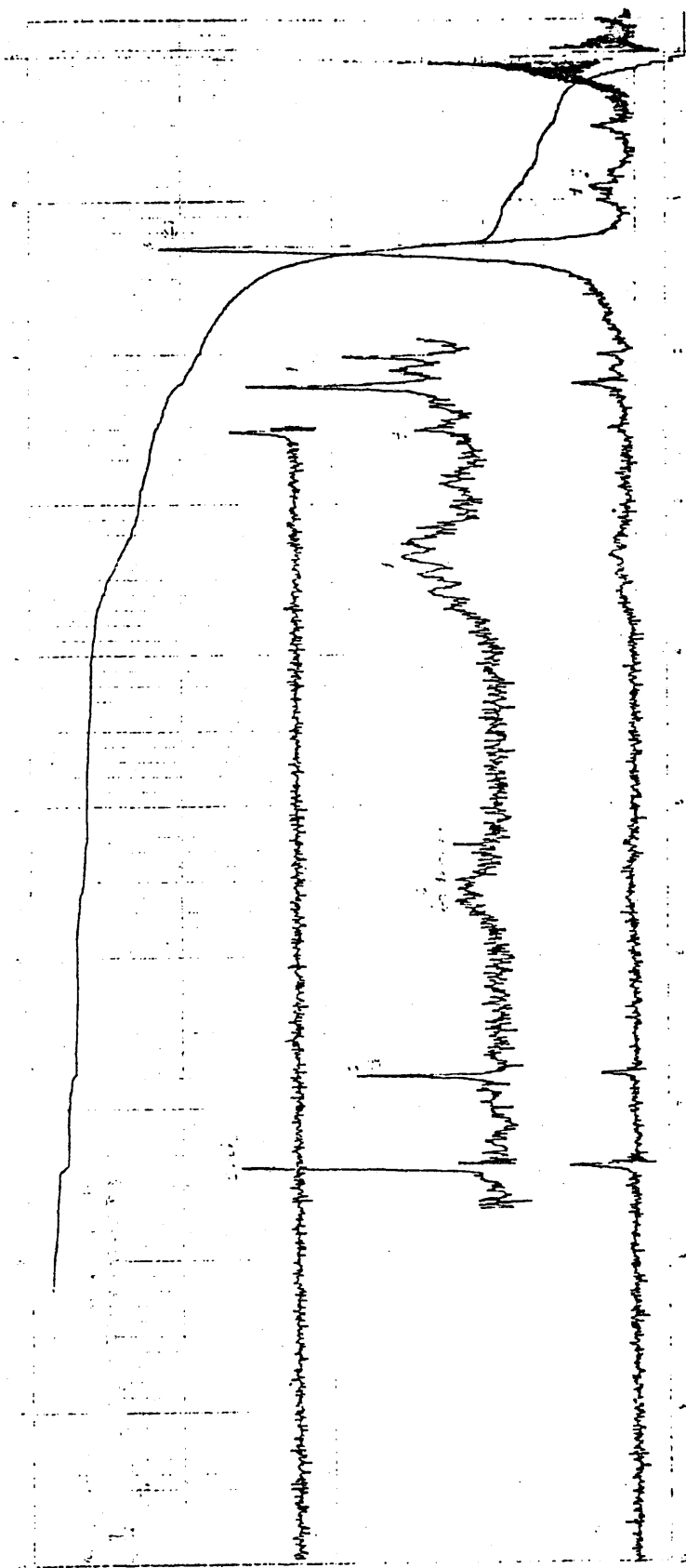


Figura 18. Espectro de RMN de la N-(10-N-dodecylcarbamoyl-n-decil) maleimida, en deuterio-cloroformo, utilizando TMS como referencia.

N-(10-N'-n-TETRADECILCARBAMOIL-n-DECIL) MALEIMIDA

62.0 g (0.125 moles) del ácido N-(10-N'-n-tetradecilcarbamoil-n-decil) maleámico, 16.8 g de acetato sódico anhidro y 168 g (1.40 moles) de anhídrido acético (Panreac S.A.) se van calentando poco a poco hasta llegar a los 90°C; se deja enfriar a temperatura ambiente. Se precipita el producto sobre 1500 ml de agua helada, formándose un precipitado de color marrón claro, que se filtra y lava con agua destilada. Se recristaliza de hexano, obteniéndose 59.0 g (R = 99.2%) de cristales de color beige claro de P.F. = 89°C.

Análisis.-Calculado para $C_{29}H_{52}N_2O_3$ (476): C, 73.11 ; H, 10.93 ; N, 5.93. Encontrado: C, 73.00 ; H, 11.02 ; N, 5.79.

Espectro de IR (BrK), en cm^{-1} : 3310, 3090, 2920, 2860, 1760, 1700, 1630, 1535, 1465, 1415, 1375, 1125, 840, 720 y 700.

Espectro de RMN, (CDCl₃), en δ : 0.90 triplete (3 H, -CH₃), 1.28 singlete (40 H, (-CH₂)₈ y (-CH₂)₁₂), 2.12 triplete (2 H, -CO-NH-CH₂-), 2.55 triplete (2 H, -CH₂-CO-NH-), 3.45 triplete (2 H, -CH₂-N<), 5.80 banda ancha (1 H, -CO-NH-), 6.76 singlete (2 H, -CH=CH-).

N-(10-N'-n-HEXADECILCARBAMOIL-n-DECIL) MALEIMIDA

29.0 g (0.055 moles) del ácido N-(10-N'-n-hexadecilcarbamoil-n-decil) maleámico, 5.61 g de acetato sódico anhidro, y 56.1 g (0.55 moles) de anhídrido acético (Panreac S.A.), se fueron calentando hasta llegar a los 90°C, dejándoles a esta temperatura durante una hora, y después se deja enfriar hasta temperatura ambiente. El producto resultante se precipita sobre 2000 ml de agua helada, formándose un precipitado de color marrón claro, que se filtra y lava con agua destilada. Se recristaliza de hexano, obteniéndose 23.5 g (R = 83.7%) de cristales de color beige claro de P.F. = 90°C.

Análisis.-Calculado para $C_{31}H_{56}N_2O_3$ (504): C, 73.81 ; H, 11.11 ; N, 5.55. Encontrado: C, 73.64 ; H, 11.28 ; N, 5.59.

Espectro de IR (BrK), en cm^{-1} : 3310, 3090, 2920, 2860, 1765, 1700, 1630, 1535, 1470, 1415, 1375, 1120, 840, 720 y 700.

Espectro de RMN, (CDCl_3), en δ : 0.90 triplete (3 H, $-\text{CH}_3$), 1.27 singlete (44 H, $(-\text{CH}_2-)_8$ y $(-\text{CH}_2-)_8$), 2.18 triplete (2 H, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-$), 2.50 triplete (2 H, $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-$), 3.42 triplete (2 H, $-\text{CH}_2-\text{N} <$), 5.85 banda ancha (1 H, $-\text{CO}-\text{NH}-$), 6.75 singlete (2 H, $-\text{CH}=\text{CH}-$).

N-(10-N'-n-OCTADECILCARBAMOIL-n-DECIL) MALEÍNIDA

25.0 g (0.046 moles) de ácido N-(10-N'-n-octadecilcarbamoil-n-decil) maleámico, 4.7 g de acetato sódico anhidro, y 47,0 g (0.46 moles) de anhídrido acético (Panreac S.A.), se van calentando progresivamente hasta llegar a 90°C , dejándole reaccionar a esta temperatura durante una hora; y más tarde se enfrió la masa de reacción hasta llegar a temperatura ambiente.

Se precipita sobre 2000 ml de agua helada, con agitación intensa, formándose, un precipitado de color marrón claro, que se filtra y lava sobre el mismo filtro con agua destilada, Se recristaliza de hexano, obteniéndose 20.5 g (R = 84.0%) de unos cristales blancos de P.F. = 90°C .

Análisis.—Calculado para $\text{C}_{33}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{O}_3$ (532): C, 74.44 ; H, 11.28 ; N, 5.26. Encontrado: C, 74.40 ; H, 11.30 ; N, 5.12.

Espectro de IR (BrK), en cm^{-1} : 3310, 3090, 2920, 2850, 1780, 1700, 1630, 1535, 1470, 1415, 1370, 1120, 840, 720 y 700.

Espectro de RMN, (CDCl_3), en δ : 0.87 singlete (3 H, $-\text{CH}_3$), 1.26 singlete (48 H, $(-\text{CH}_2-)_8$ y $(-\text{CH}_2-)_8$), 1.98 triplete (2 H, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-$), 2.42 triplete (2 H, $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-$), 3.35 triplete (2 H, $-\text{CH}_2-\text{N} <$), 5.65 banda ancha (1 H, $-\text{CO}-\text{NH}-$), 6.77 singlete (2 H, $-\text{CH}=\text{CH}-$).

En las Figuras 8, 10, 11, 13, 15 y 17, se muestran los espectros de absorción de infrarrojo (IR) del ácido 11-ftalimidoundecanoico, cloruro del ácido 11-ftalimidoundecanoico, N-(10-N'-n-dodecilcarbamoil-n-decil) ftalimida, N-(10-N'-n-dodecilcarbamoil-n-decil) amina, ácido N-(10-N'-n-dodecilcarbamoil-n-decil) maleámico y N-(10-N'-n-dodecilcarbamoil-n-decil) maleimida, respectivamente.

De la observación comparativa de los mismos se puede deducir lo siguiente: en el cloruro del ácido 11-ftalimidoundecanoico aparece una banda a 1790 cm^{-1} ($\nu \text{ C=O}$ de cloruro de ácido), que no presenta el ácido 11-ftalimidoundecanoico.

En la N-(10-N'-n-dodecilcarbamoil-n-decil) ftalimida, desaparecen las bandas de cloruro de ácido a 1790 cm^{-1} y de ácido a 1710 cm^{-1} ($\nu \text{ C=O}$), y aparecen otras a 3310 cm^{-1} ($\nu \text{ NH}$), 1635 (amida I) y 1530 (amida II), como consecuencia de la formación de un grupo amida.

En la N-(10-N'-n-dodecilcarbamoil-n-decil) amina, se aprecia la desaparición de las bandas a 3090 cm^{-1} ($\nu \text{ CH}$), 1760 y 1700 cm^{-1} ($\nu \text{ C=O}$ de imida), 1610 cm^{-1} ($\nu \text{ C=C}$) y 870 cm^{-1} ($\gamma \text{ CH}$ en conjugación con C=O), como consecuencia de la pérdida del grupo ftalimida.

En el ácido N-(10-N'-n-dodecilcarbamoil-n-decil) maleámico, se observa la aparición de bandas a 3090 cm^{-1} ($\nu \text{ CH}$), 3050 ($\nu \text{ NH}$), 1715 ($\nu \text{ C=O}$ de ácido), 960 ($\gamma \text{ OH}$) y 860 ($\gamma \text{ CH}$ combinado con C=O), debido a la formación del correspondiente producto, que presenta un grupo ácido y un doble enlace conjugado con dos carbonilos. La formación de un segundo grupo amida no se aprecia en el espectro por coincidencia de bandas.

En la N-(10-N'-n-dodecilcarbamoil-n-decil) maleimida, puede observarse la aparición de bandas a 1760 cm^{-1} ($\nu \text{ C=O}$ de imida), 1700 ($\nu \text{ C=O}$ de imida) y 700 ($\delta \text{ C=O}$), debido a la formación del ciclo de imida, y la desaparición de otras a 1715 ($\nu \text{ C=O}$ de ácido), 960 ($\gamma \text{ OH}$), al no existir grupo ácido en es-

te compuesto. Además la banda de γ CH conjugado con C=O, se desplaza de 860 a 835 cm^{-1} .

Por otra parte, los espectros de RMN que se muestran en las Figuras 9, 12, 14, 16 y 18, corresponden al ácido 11-ftalimidoundecanoico, N-(10-N'-n-dodecilcarbamoil-n-decil) ftalimida, N-(10-N'-n-dodecilcarbamoil-n-decil) amina, ácido N-(10-N'-n-dodecilcarbamoil-n-decil) maleámico y N-(10-N'-n-dodecilcarbamoil-n-decil) maleimida, respectivamente.

En ellos se pueden apreciar las siguientes particularidades:

En la N-(10-N'-n-dodecilcarbamoil-n-decil) ftalimida, aparecen picos a 0.91 triplete (3 H, $-\text{CH}_3$), 3.25 triplete (2 H, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-$) y 5.70 banda ancha ($-\text{CO}-\text{NH}-$).

En la N-(10-N'-n-dodecilcarbamoil-n-decil) amina, se observa la desaparición de los picos a 7.85 (protones aromáticos), triplete a 3.70 de $\text{CH}_2-\text{N} <$, y la aparición de una banda ancha a 4.15 debida a los protones de la amina.

En el ácido N-(10-N'-n-dodecilcarbamoil-n-decil) maleámico se puede observar la aparición de un cuadruplete a 6.45 de los protones etilénicos y la desaparición de la banda ancha de amina.

Por último, en la N-(10-N'-n-dodecilcarbamoil-n-decil) maleimida se observa con respecto al ácido, que el cuadruplete a 6.45 se transforma en un singlete a 6.80, y además a 3.45 aparece un triplete debido a $-\text{CH}_2-\text{N} <$.

III. POLIMERIZACION POR VIA RADICAL EN SOLUCION

a. Introducción

Las N-maleimidias polimerizan con facilidad cuando se utilizan iniciadores de tipo radical, como lo ponen de manifiesto los datos existentes en la bibliografía. La polimerización tiene lugar por adición a través del doble enlace de la molécula, que a su vez está afectada en cuanto a reactividad por estructuras iónicas de tipo imídico, tanto por la naturaleza y posición de los distintos sustituyentes, como por los efectos estéricos de las cadenas laterales del grupo imídico.

La experiencia existente en nuestro laboratorio sobre la polimerización de las N-maleimidias indica que estos compuestos dan lugar a polímeros con una estructura similar en todos los casos. Esta estructura se ha observado que es independiente, tanto de los sustituyentes del N de la maleimida (11)(12)(26), como de la técnica de polimerización empleada, ya sea radical en solución, en bloque, aniónica y mediante radiación gamma de Co^{60} (19)(26). La configuración que adopta la cadena polimérica parece que viene determinada en todos los casos por la forma y el tamaño del anillo de N-maleimida que logra conferir un cierto grado de orden a las cadenas principales.

Debido a que el método de obtención de las poli N-maleimidias no influye en la estructura de las mismas, es por lo que se escogió la polimerización vía radical, ya que es este el método más sencillo para polimerizar.

Por estudios previos se pudo determinar también, que la polimerización en bloque conduce a pesos moleculares más elevados que cualquier otra técnica, si bien la polidispersidad es grande; por ello se escogió la polimerización en disolución como medio más idóneo, ya que a pesar de reducir un poco el peso molecular, la distribución de las masas moleculares es mucho más estrecha.

b. Técnicas experimentales

1. Purificación de los reactivos

La síntesis y purificación de los reactivos y monómeros, así como la estimación de su pureza y constantes físicas, se describió detalladamente en la parte referente a la preparación de los monómeros.

El iniciador, 2, 2'-azobisisobutironitrilo (AIBN), (Fluka, A.G.) se purificó convenientemente mediante cristalización fraccionada a partir de metanol. Como el AIBN comienza a descomponerse a 60°C, su punto de fusión se determinó por calorimetría diferencial programada en un calorímetro Perkin-Elmer, Modelo DSC-1B a una velocidad de calentamiento de 8°C/minuto, encontrándose un valor de 104 ± 1°C.

El disolvente que se empleó fue el benceno (Merck, A.G.), que se purificó por las técnicas más usuales (64), recogiénolo en un matraz sobre hidruro cálcico. Su pureza fue comprobada por cromatografía gas-líquido y resultó ser superior al 99 %.

2. Técnica de alto vacío

Se ha utilizado una línea de alto vacío de tipo convencional compuesta por una bomba rotatoria de aceite (10⁻¹ a 10⁻² mm de Hg), difusora de mercurio (10⁻⁴ a 10⁻⁵ mm de Hg), trampas con nitrógeno líquido con el objeto de aislar entre sí las diversas partes de la línea, así como de todos aquellos accesorios necesarios para la transferencia del disolvente a la ampolla donde están monómero e iniciador en condiciones de destilación molecular.

El material de vidrio empleado se lavó con mezcla permangánica, después con agua oxigenada acidulada diluida, a continuación con agua destilada, y en último lugar con acetona destilada. Una vez que estuvo lavado el material se secó en estufa a 120°C durante 24 horas con el objeto de eliminar las trazas de agua y de disolventes.

3. Técnica de polimerización.

El procedimiento seguido para la obtención de las poli N-maleimidadas objeto del presente trabajo es en líneas generales el que se describe a continuación para la poli N-(10-N^o-n-dodecilcarbamoil-n-decil) maleimida.

En una ampolla de vidrio pyrex de 20 cm de longitud y de 15 cm de diámetro interno, con una boca esmerilada y un estrechamiento cerca de la misma, tratada como se describió anteriormente, se ponen 0.166 g (1.012 mmoles) de AIBN y además 10.0 g (22.32 mmoles) de N-(10-N^o-n-dodecilcarbamoil-n-decil) maleimida. Posteriormente se conecta la ampolla a la línea de alto vacío para eliminar de la misma las trazas de agua, humedad, aire, etc; se mantiene el vacío, y en la misma línea se le transfieren 22.5 ml de benceno bien seco y destilado recientemente, desde una probeta graduada y desgasificada, a la que previamente se había transferido.

La ampolla se desgasifica de nuevo, se cierra al soplete, se agita su contenido y se introduce en un termostato a $80 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ durante 144 horas. Se enfría la ampolla a -10°C , y su contenido se vierte sobre 500 ml de hexano caliente (60°C) con agitación continua. Se decanta el hexano, y se lava con tres porciones de 200 ml cada una del mismo disolvente caliente; por último se seca en una estufa de vacío, a 40°C durante 24 horas. El rendimiento obtenido es del 98.9 %.

Las restantes poli N-(10-N^o-n-alkilcarbamoil-n-decil) maleimidadas se obtuvieron en las condiciones que se indican en la Tabla I.

4. Técnicas de caracterización.

Para el análisis y caracterización de los polímeros obtenidos se han empleado las técnicas usuales ya descritas en el caso de los monómeros; pero además como métodos específicos para polímeros se han utilizado la viscosimetría y la cromatografía de exclusión en geles.

Tabla I. Condiciones de preparación y caracterización de una serie de poli N-(10-N'-n-alkil-carbamoil-n-decil) maleimidas obtenidas mediante polimerización radical en solución empleando AIBN como iniciador.

Compuesto	[M] (mol/l)	[AIBN] x 10 ² (mol/l)	T (°C)	t (horas)	R (%)	[η] [*] (ml/g)	V _e (ouentas)
PAMI 10-18	1,00	2,25	80	192	60,0	14,5	31
PAMI 10-16	1,00	2,25	80	192	81,0	13,2	31
PAMI 10-14	1,00	2,25	80	103	99,4	13,1	30
PAMI 10-12	1,00	2,25	80	144	98,9	12,2	30
PAMI 10-10	1,00	2,25	80	164	82,9	24,3	30
PAMI 10-8	1,00	2,25	80	164	94,0	16,2	29,5
PAMI 10-6	1,00	2,25	80	164	90,3	18,2	30
PAMI 10-4	1,00	2,25	80	96	83,4	19,8	30
PAMI 10-2	1,00	2,25	80	96	70,0	23,2	30

* Las viscosidades intrínsecas se determinaron en N,N-dimetilformamida a 30°C.

Las medidas de viscosidad de los polímeros se realizaron en N,N-dimetilformamida a 30°C empleando un viscosímetro capilar de nivel suspendido tipo Ubbelohde.

Los valores de las viscosidades intrínsecas, se obtuvieron por representación de los valores de η_{sp}/c frente a la concentración, C, y extrapolando a concentración cero, de acuerdo con la ecuación de Huggins (65).

c. Resultados experimentales.

Las condiciones empleadas y los resultados obtenidos en la polimerización radical de poli N-(10-Nⁿ-alquilcarbamoil-n-decil) maleimidadas en benceno utilizando AIBN como iniciador se indican en la Tabla I. En la séptima columna se dan los valores de las viscosidades intrínsecas medidas en disolución de N,N-dimetilformamida a 30°C.

En la Tabla II se muestran los valores correspondientes a los análisis elementales cuantitativos pertenecientes a los polímeros sintetizados, observándose una concordancia bastante buena entre los valores teóricos y los experimentales.

Las frecuencias de absorción de infrarrojo más características correspondientes a las poli N-(10-Nⁿ-alquilcarbamoil-n-decil) maleimidadas están representadas en la Tabla III. Comparando los espectros correspondientes a polímero y monómero se observa la desaparición de las bandas pertenecientes al doble enlace del ciclo de maleimida, lo cual se manifiesta por la ausencia de las bandas a 3090 cm^{-1} (ν CH) y a 840 cm^{-1} (γ CH conjugado con C=O).

En la técnica de RMN se aprecia así mismo la desaparición del singlete a $6.80\ \delta$ (2 H, -CH=CH-) en el espectro del polímero con respecto al monómero. En cuanto al resto de la estructura no se observa ningún otro cambio en el proceso de polimerización.

Por lo que se refiere a los valores de la viscosidad que se indican en la Tabla I se aprecia que en términos generales el peso molecular aumenta ligeramente al disminuir la longitud de la cadena lateral.

Tabla II. Análisis elemental cuantitativo de una serie de poli N-(10-N_n-alquilcarbamoil-n-decil) maleimidas obtenidas por polimerización radical en solución con AIBN como iniciador.

Compuesto	Unidad Estructural	Peso Molecular		% C	% H	% N
PAMI 10-18	C ₃₃ H ₆₀ O ₃ N ₂	532	calculado encontrado	74.44 74.32	11.28 11.42	5.26 5.34
PAMI 10-16	C ₃₁ H ₅₆ O ₃ N ₂	504	calculado encontrado	73.81 73.92	11.11 11.19	5.55 5.48
PAMI 10-14	C ₂₉ H ₅₂ O ₃ N ₂	476	calculado encontrado	73.11 73.04	10.93 10.98	5.88 5.72
PAMI 10-12	C ₂₇ H ₄₈ O ₃ N ₂	448	calculado encontrado	72.32 72.02	10.71 10.80	6.25 6.12
PAMI 10-10	C ₂₅ H ₄₄ O ₃ N ₂	420	calculado encontrado	71.38 70.84	10.54 10.60	6.66 6.50
PAMI 10-8	C ₂₃ H ₄₀ O ₃ N ₂	392	calculado encontrado	70.41 70.54	10.20 10.28	7.14 7.03
PAMI 10-6	C ₂₁ H ₃₆ O ₃ N ₂	364	calculado encontrado	69.22 69.03	9.89 10.00	7.69 7.65
PAMI 10-4	C ₁₉ H ₃₂ O ₃ N ₂	336	calculado encontrado	67.86 67.49	9.52 9.71	8.33 8.30
PAMI 10-2	C ₁₇ H ₂₈ O ₃ N ₂	308	calculado encontrado	66.23 65.98	9.09 9.26	9.09 8.99

Tabla III. Bandas de I.R. (cm^{-1}) características de los grupos funcionales de una serie de poli N-(10-N $^{\text{n}}$ -alquiloarbamoil-n-decil) maleimidas obtenidas mediante polimerización radical en solución de benceno utilizando AIBN como iniciador.

COMPUESTO	GRUPOS C=O	CADENA ALIFATICA	OTROS GRUPOS
PAMI 10-2 BrK	$\nu_{\text{C=O}}$ imida: 1765 $\nu_{\text{C=O}}$ amida: 1635 $\nu_{\text{C=O}}$ amida: 1540 $\nu_{\text{C=O}}$ imida: 1700 $\delta_{\text{C=O}}$ imida: 670	ν_{CH} en CH_2 { 2925 y CH_3 { 2855 δ_{CH} : 1465 y 1440 ρ_{CH} : 720	$\nu_{\text{N-H}}$: 3300 $\nu_{\text{C-O}}$: 1175 $\nu_{\text{C-N-C}}$: 1405 $\nu_{\text{C-N-C}}$: 1110
PAMI 10-4 BrK	$\nu_{\text{C=O}}$ imida: 1755 $\nu_{\text{C=O}}$ amida: 1645 $\nu_{\text{C=O}}$ amida: 1540 $\nu_{\text{C=O}}$ imida: 1705 $\delta_{\text{C=O}}$ imida: 670	ν_{CH} en CH_2 { 2930 y CH_3 { 2860 δ_{CH} : 1465 y 1440 ρ_{CH} : 725	$\nu_{\text{N-H}}$: 3300 $\nu_{\text{C-O}}$: 1180 $\nu_{\text{C-N-C}}$: 1405 $\nu_{\text{C-N-C}}$: 1105
PAMI 10-6 BrK	$\nu_{\text{C=O}}$ imida: 1765 $\nu_{\text{C=O}}$ amida: 1640 $\nu_{\text{C=O}}$ amida: 1545 $\nu_{\text{C=O}}$ imida: 1700 $\delta_{\text{C=O}}$ imida: 670	ν_{CH} en CH_2 { 2925 y CH_3 { 2855 δ_{CH} : 1465 y 1440 ρ_{CH} : 725	$\nu_{\text{N-H}}$: 3290 $\nu_{\text{C-O}}$: 1175 $\nu_{\text{C-N-C}}$: 1405 $\nu_{\text{C-N-C}}$: 1110
PAMI 10-8 BrK	$\nu_{\text{C=O}}$ imida: 1765 $\nu_{\text{C=O}}$ amida: 1645 $\nu_{\text{C=O}}$ amida: 1545 $\nu_{\text{C=O}}$ imida: 1690 $\delta_{\text{C=O}}$ imida: 670	ν_{CH} en CH_2 { 2925 y CH_3 { 2860 δ_{CH} : 1465 y 1440 ρ_{CH} : 725	$\nu_{\text{N-H}}$: 3290 $\nu_{\text{C-O}}$: 1190 $\nu_{\text{C-N-C}}$: 1410 $\nu_{\text{C-N-C}}$: 1105

Tabla III. (Continuación).

COMPUESTO	GRUPOS C=O	CADENA ALIFATICA	OTROS GRUPOS
PAMI 10-10 BrK	$\nu_{C=O}$ imida: 1765 $\nu_{C=O}$ amida: 1640 $\nu_{C=O}$ amida: 1545 $\nu_{C=O}$ imida: 1690 $\delta_{C=O}$ imida: 685	ν_{CH} en CH_2 { 2920 y CH_3 { 2860 δ_{CH} : 1460 y 1440 ρ_{CH} : 720	ν_{N-H} : 3290 ν_{C-O} : 1180 ν_{C-N-C} : 1405 ν_{C-N-C} : 1110
PAMI 10-12 BrK	$\nu_{C=O}$ imida: 1765 $\nu_{C=O}$ amida: 1640 $\nu_{C=O}$ amida: 1540 $\nu_{C=O}$ imida: 1700	ν_{CH} en CH_2 { 2920 y CH_3 { 2850 δ_{CH} : 1465 y 1440 ρ_{CH} : 720	ν_{N-H} : 3300 ν_{C-O} : 1190 ν_{C-N-C} : 1405 ν_{C-N-C} : 1110
PAMI 10-14 BrK	$\nu_{C=O}$ imida: 1765 $\nu_{C=O}$ amida: 1635 $\nu_{C=O}$ amida: 1545 $\nu_{C=O}$ imida: 1690 $\delta_{C=O}$ imida: 670	ν_{CH} en CH_2 { 2920 y CH_3 { 2860 δ_{CH} : 1465 y 1440 ρ_{CH} : 725	ν_{N-H} : 3300 ν_{C-O} : 1180 ν_{C-N-C} : 1405 ν_{C-N-C} : 1110
PAMI 10-16 BrK	$\nu_{C=O}$ imida: 1765 $\nu_{C=O}$ amida: 1640 $\nu_{C=O}$ amida: 1540 $\nu_{C=O}$ imida: 1700	ν_{CH} en CH_2 { 2920 y CH_3 { 2860 δ_{CH} : 1465 y 1440 ρ_{CH} : 720	ν_{N-H} : 3300 ν_{C-O} : 1180 ν_{C-N-C} : 1405 ν_{C-N-C} : 1115
PAMI 10-18 BrK	$\nu_{C=O}$ imida: 1770 $\nu_{C=O}$ amida: 1630 $\nu_{C=O}$ amida: 1530 $\nu_{C=O}$ imida: 1695	ν_{CH} en CH_2 { 2920 y CH_3 { 2855 δ_{CH} : 1470 y 1440 ρ_{CH} : 720	ν_{N-H} : 3310 ν_{C-O} : 1180 ν_{C-N-C} : 1405 ν_{C-N-C} : 1105

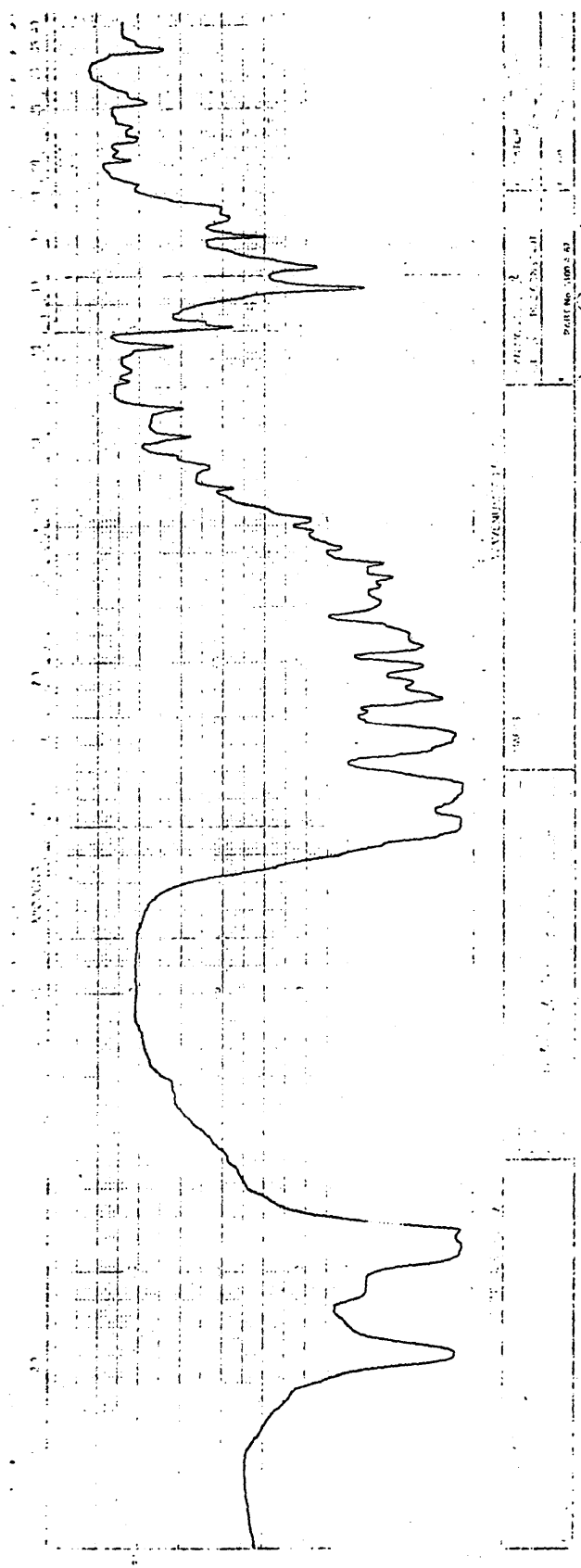


Figura 19. Espectro de absorción de IR de la poli N-(10-N-n-dodecylcarbamoyl-n-decil) maleimida.

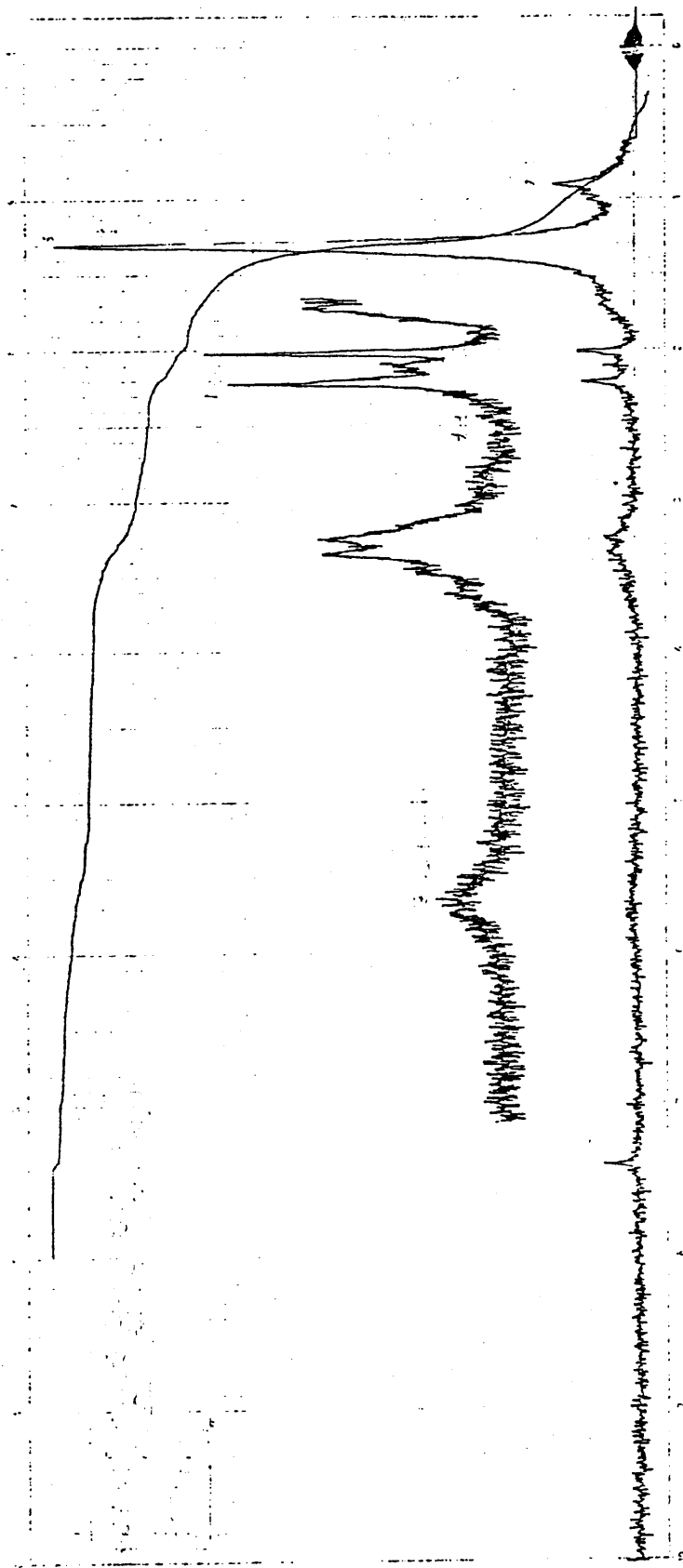


Figura 20. Espectro de RMN de la poli N-(10-N-n-dodecylcarbamoyl-n-decil) maleimida, en deuterocloroformo, utilizando TMS como referencia.

d. Cromatografía por exclusión en geles (GPC).

En la síntesis de polímeros en forma de peine, el aislamiento de los productos de polimerización mediante la separación del monómero se hace bastante difícil, debido a sus propiedades muy similares, lo cual determina que sus solubilidades y otras características dependan fundamentalmente de la cadena lateral, esto es especialmente problemático en el caso de los términos superiores de la serie.

Sin embargo, y debido a la sensibilidad de las técnicas que se van a emplear en la determinación de propiedades tales como transición vítrea (T_g), punto de fusión (T_m) y entalpía de fusión aparente (ΔH_u), etc., que se pueden ver grandemente afectadas y deprimirse bastante a causa de los efectos de dilución o de plastificación interna, debido a la presencia de pequeñas cantidades de monómero, oligómeros o pequeñas impurezas.

Por todo esto se debe poner el máximo cuidado en la separación de los polímeros, pero además es importante poseer la certeza de que están puros, lo cual puede determinarse por medio de alguna técnica muy sensible.

Para esto se ha utilizado una técnica químico-física muy reciente (66), que es la cromatografía en fase líquida mediante la exclusión en geles (GPC), que permite fraccionar las especies macromoleculares, determinar sus pesos moleculares promedio en número y peso, polidispersidad, y la distribución de la masa molecular, así como la presencia de sustancias extrañas al propio polímero.

En la aplicación de la técnica a este caso, basta una simple realización de un cromatograma sin más cálculos para dictaminar sobre la ausencia o presencia de monómero.

Todos los cromatogramas se han realizado con un cromatógrafo de exclusión en geles Waters Associates, Modelo 200 (Framingham, Massachusetts), a

25°C, utilizando THF como eluyente, a una velocidad de flujo de 1 ml/minuto.

Además se utilizaron cuatro columnas de estiragel de porosidades nominales: 10^3 , 10^4 , 10^5 y $3 \cdot 10^5$ Å; y unos patrones de poliestireno para referencia en el calibrado que presentan una distribución muy estrecha y han sido descritos en una publicación reciente (67).

La concentración de polímero inyectado fue de 2.0 mg/ml de THF. El volumen de elución, V_e , se calculó a intervalos de aproximadamente 5 ml (1 cuenta) partiendo desde el punto inicial de inyección hasta la aparición del pico correspondiente.

De la observación de los cromatogramas característicos de la serie estudiada, se aprecia en todos ellos la aparición de un pico único, con lo cual se puede tener la seguridad de haberse eliminado los monómeros y posibles impurezas. Además en los cromatogramas se ve que los picos son relativamente anchos, lo cual indica una distribución de masas más bien dispersa.

IV. EMPAQUETAMIENTO EN ESTADO SOLIDO

a. Introducción.

En los compuestos químicos que poseen cadenas parafínicas y son de bajo peso molecular se presentan en ocasiones muchas modificaciones cristalinas. A pesar de todo es bastante conocido (68)(69) el hecho de que estas sustancias pueden dividirse en dos grupos en función del tipo de empaquetamiento: aquellos compuestos que dan lugar a un empaquetamiento en dos capas, y aquellos otros que empaquetan en una capa.

Para aquellos compuestos que tienen grupos funcionales fuertemente polares y que además permitan interacciones entre sí (por ejemplo, los puentes de hidrógeno en alcoholes y ácidos, y las interacciones dipolo-dipolo en ésteres) el empaquetamiento en dos capas es el más estable. Las interacciones dipolo-dipolo de los ésteres son mucho más débiles que las de los ácidos y los alcoholes, y disminuyen conforme aumenta la longitud del sustituyente. Por este motivo, los ésteres metílicos de los ácidos grasos dan lugar a un empaquetamiento en dos capas, en tanto que los ésteres etílicos cristalizan en una sola capa. El empaquetamiento en una sola capa es característico de sustancias que presentan interacciones débiles entre sus extremos tales como les ocurre a las parafinas y a los ésteres etílicos.

Son posibles un gran número de modificaciones cristalinas que vienen permitidas por los empaquetamientos en una o dos capas de todos estos compuestos. De esta forma, en unos casos las moléculas se pueden situar ordenadas verticalmente y de forma perpendicular al plano que forman los grupos finales (formas α), mientras que en otros se situarán inclinados con respecto al plano que forman los grupos terminales (formas β). En la Figura 21 se incluye una representación esquemática de estos modelos.

Platé y otros (2)(48)(49), en sus estudios hechos con poliacrílatos de

Empaquetamiento en una capa Empaquetamiento en dos capas

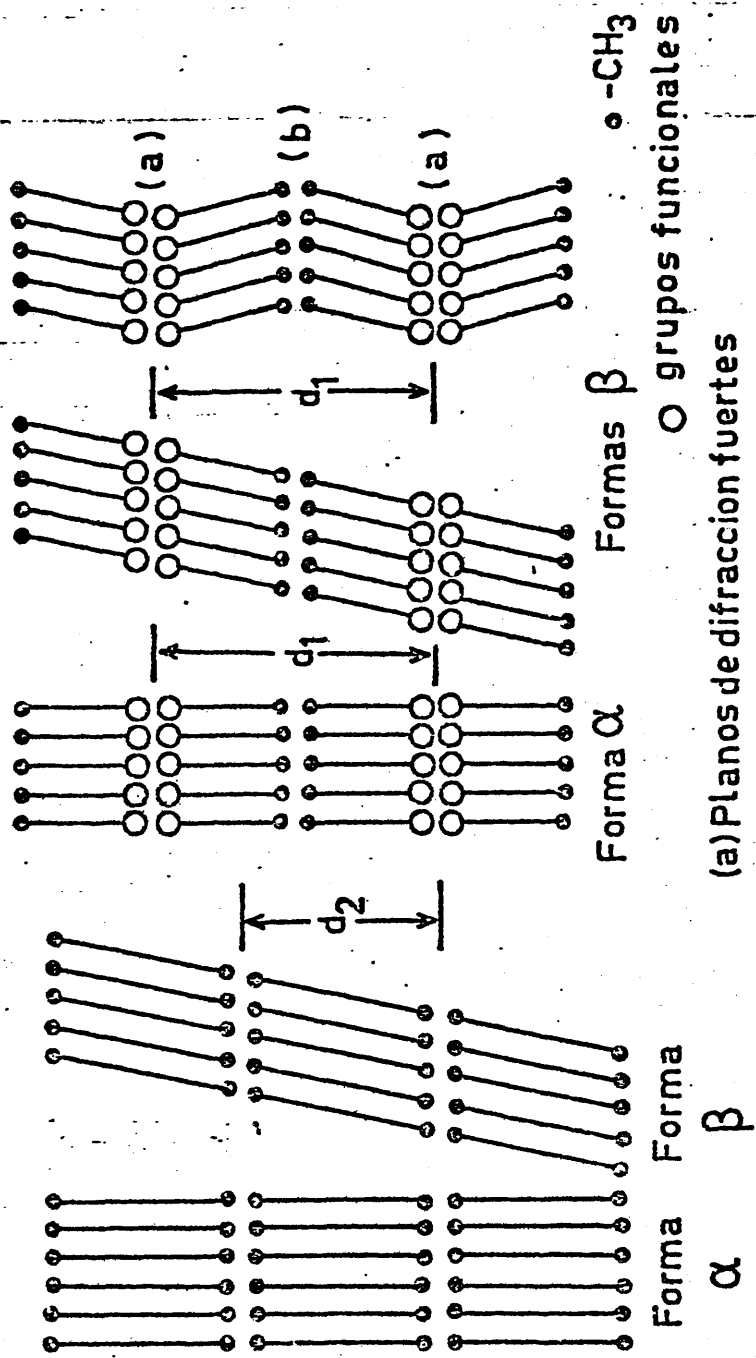


Figura 21. Empaquetamiento según los modelos de una capa y de dos capas para los compuestos de bajo peso molecular.

n-alcilo y polimetacrilatos de n-alcilo, de acuerdo con los resultados obtenidos han llegado a la conclusión de que son las cadenas laterales las que dan lugar a un empaquetamiento hexagonal (Figura 22), que es similar al de los compuestos parafínicos sencillos que cristalizan también en el sistema hexagonal. Según Platé y otros (2)(48)(49) el empaquetamiento hexagonal es independiente de la estereoregularidad de la espina dorsal del polímero.

La semejanza entre los compuestos sencillos y las cadenas laterales que presentan los polímeros en forma de peine ha llevado a los autores antes mencionados a proponer dos modelos de empaquetamiento para los polímeros de este tipo. Estos modelos, se llaman también de una capa y de dos capas, suponen que son las cadenas laterales las que controlan el empaquetamiento de estos polímeros, pero sin embargo es la cadena principal, la que a semejanza del grupo polar de los compuestos sencillos, controla si la molécula adopta el modelo de una o de dos capas. El espaciado obtenido por rayos X en el modelo de una capa corresponde a la longitud de una rama lateral, mientras que en el de dos capas corresponde a la longitud de dos ramas más la anchura de la cadena principal. Ambos modelos se representan esquemáticamente en la Figura 23.

Ailhaud, Gallot y Skoulios (70), dentro de este mismo aspecto, han propuesto un nuevo modelo de empaquetamiento para polímeros en forma de peine basado en el estudio de difracción de rayos X de polimetacrilato de n-octadecilo altamente sindiotáctico preparado por vía aniónica. Los mencionados autores (70) han encontrado dos espaciados mediante difracción de rayos X, uno a bajos ángulos, y otro a altos ángulos. El espaciado que obtienen a bajos ángulos corresponde precisamente a la longitud de la unidad monomérica completamente extendida, en tanto que el que han calculado a altos ángulos se corresponde con la forma polimórfica hexagonal de las parafinas (71). Igualmente por analogía con las moléculas sencillas como ocurre en el caso

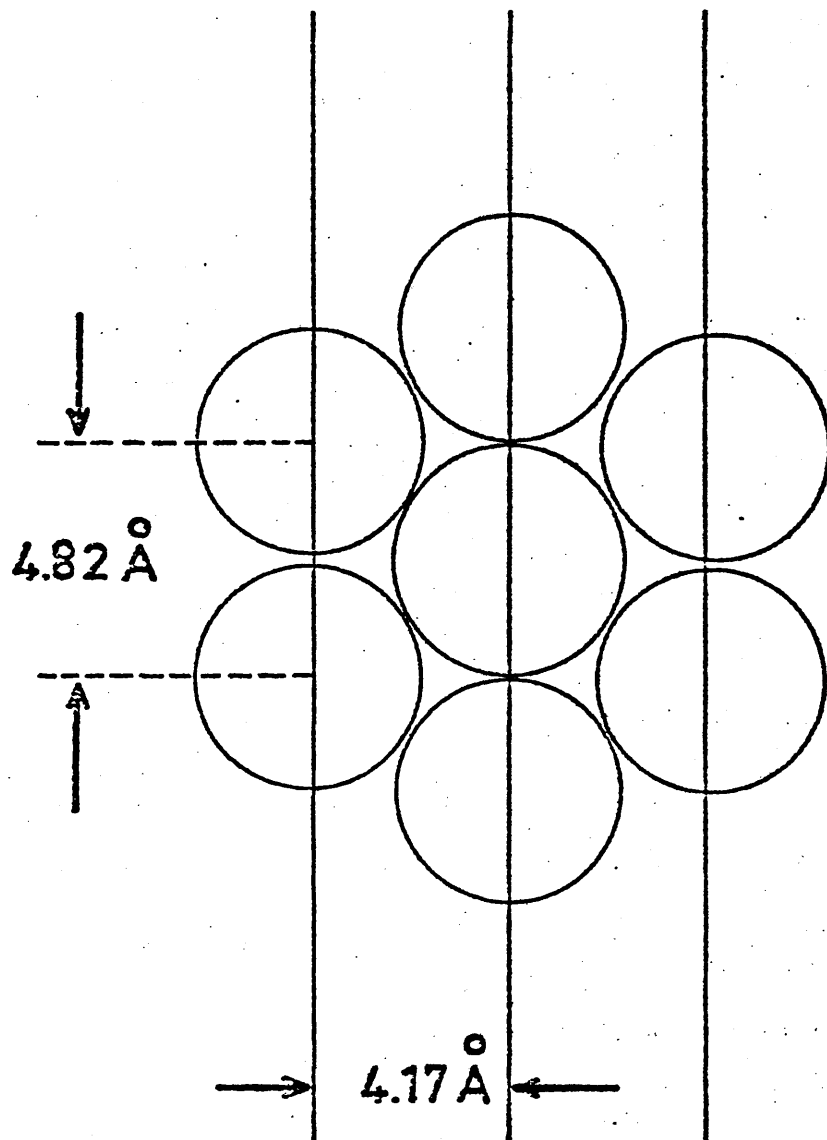


Figura 22. Empaquetamiento de las cadenas laterales según el modelo sugerido por Platé y Shibaev (2).

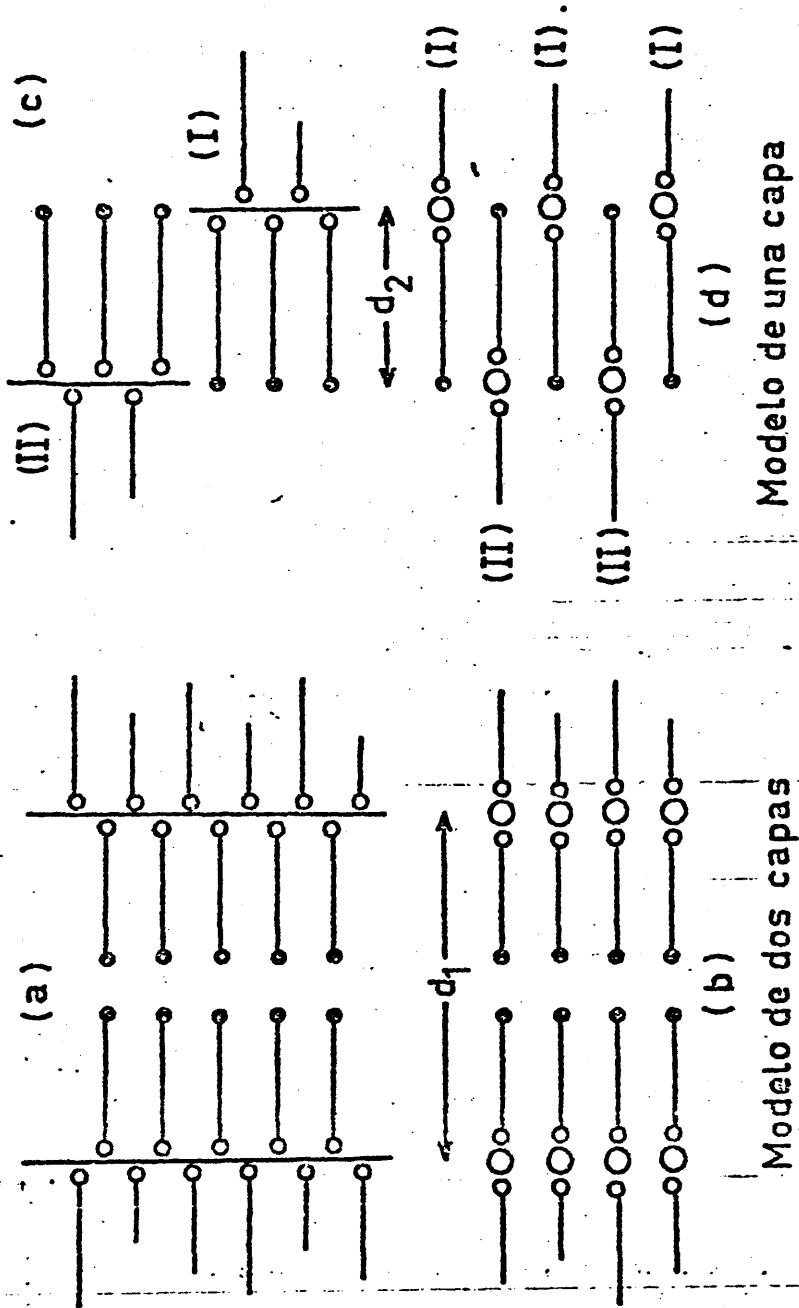


Figura 23. Esquema del empaquetamiento de las macromoléculas en forma de peine según Platé y Shibaev (2). (a) y (c) representan cadenas principales y laterales que están situadas en el plano del papel y (b) y (d) representan proyecciones de las cadenas principales perpendiculares al plano del papel y laterales paralelas al mismo. ○ representa la espina dorsal, ● puente de unión y ● grupo metilo terminal $-\text{CH}_3$.

de los jabones, los mismos autores (70) han propuesto un nuevo modelo de empaquetamiento, según el cual se intercalan entre sí las cadenas laterales en su totalidad con el objeto de dar lugar a un empaquetamiento hexagonal.

El espaciado mayor corresponde a la distancia entre dos cadenas principales cuyas cadenas laterales estuvieran intercaladas entre sí. Esto se indica en forma simplificada en la Figura 24. Con posterioridad, Hsieh, Post, Wilson y Morawetz (10), han estudiado una serie de polímeros con largas cadenas laterales, mediante difracción de rayos X, entre las cuales se incluía un polimetacrilato de *n*-octadecilo preparado por polimerización radical en solución con AIBN, y que por ello debe ser heterotáctico. En este caso el espaciado de difracción a bajos ángulos no coincidía con el que obtuvieron Ailhaud, Gallot y Skoulios (70), sino que su valor está comprendido entre el correspondiente a una cadena estirada y el que corresponde a dos cadenas. No obstante, el espaciado correspondiente a altos ángulos es de valores muy similares a los del modelo anterior.

Por todo lo que se ha explicado anteriormente, los autores que se indicaron (10) han propuesto un nuevo modelo que es el que se muestra en la Figura 25. En líneas generales el modelo coincide con el de Ailhaud, Gallot y Skoulios (70), pero sin embargo se presentan algunas diferencias fundamentales. De esta forma, en el de Hsieh y otros (10) se supone que únicamente una parte de la cadena lateral participa en la cristalización. Por ello, la cadena principal y las cadenas laterales estarán en una fase desordenada que rodeará a los cristalitas formados por la parte cristalizable de las cadenas.

Por todo lo expuesto, se ve que el empaquetamiento de polímeros que presentan largas cadenas laterales está lejos de haberse interpretado en todos sus aspectos. Por este motivo, se ha creído conveniente y de interés el estudio de este problema a partir de la serie de poli N -(10- N - n -alquilcarbamoyl- n -decil) maleimidas que presentan grandes ventajas, como son en primer

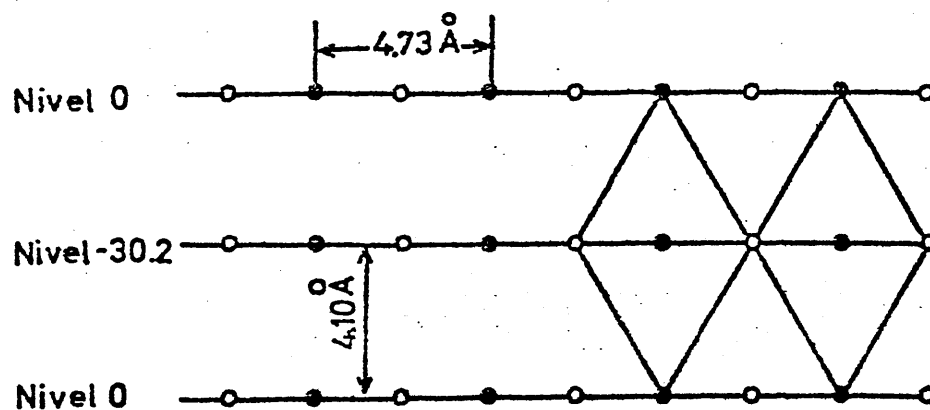
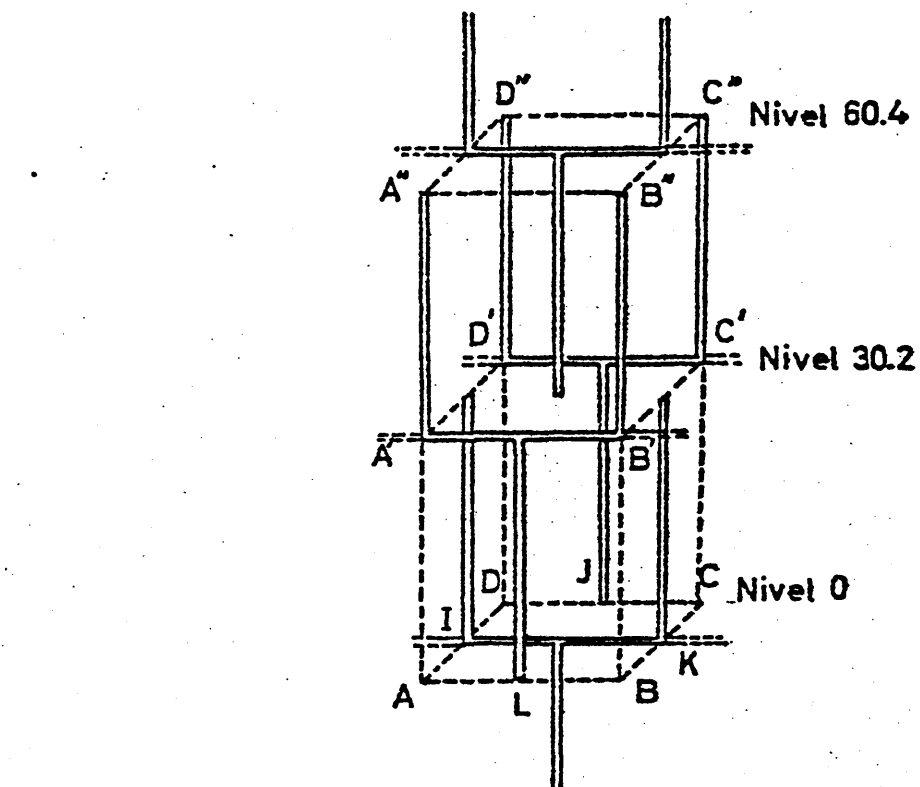
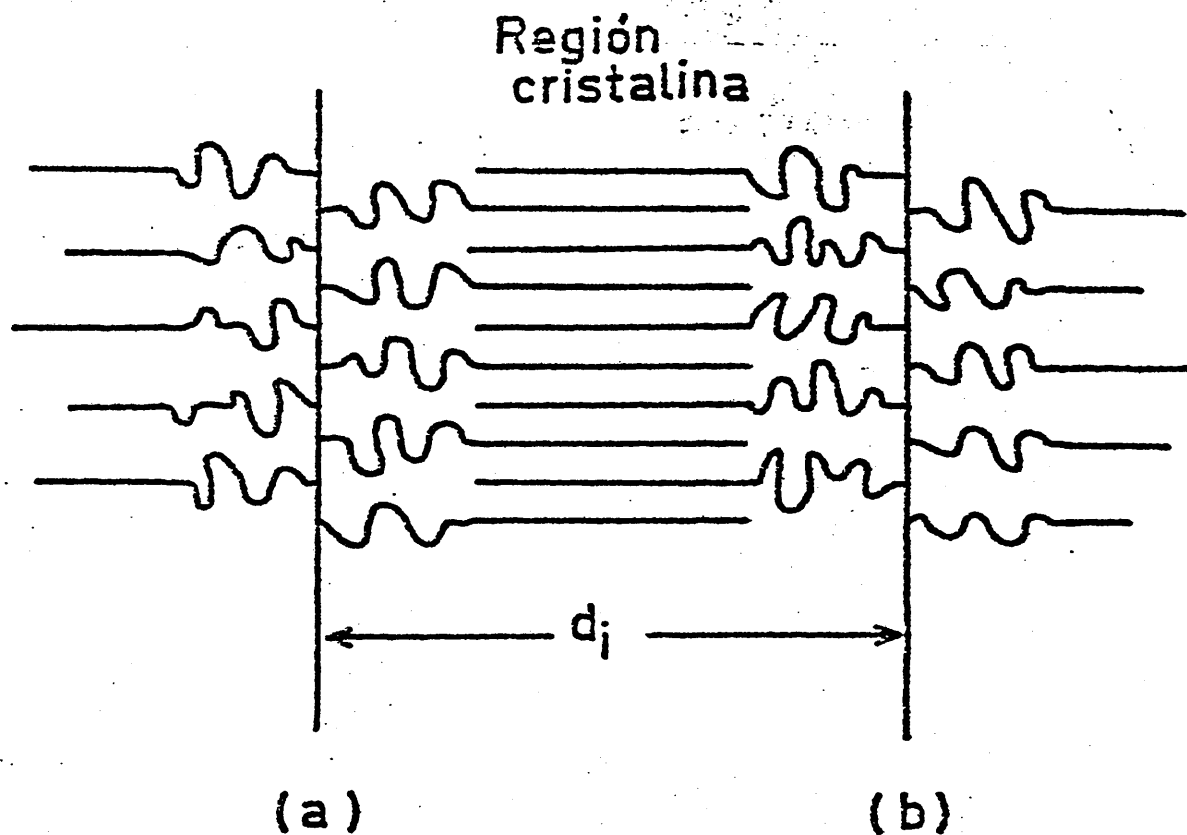


Figura 24. Modelo de empaquetamiento propuesto por Ailhaud, Gallot y Skoulios (70) para un polimetacrilato de n-octadecilo sindiotáctico.

- cadenas laterales que suben
- cadenas laterales que bajan



Modelo de Hsieh, Post, Wilson y Morawetz

Figura 25. Modelo de empaquetamiento según Hsieh, Post, Wilson y Morawetz (10). (a) y (b) representan cadenas principales situadas en distintos planos como se muestra en la Figura 22.

lugar el disponer de una serie homóloga completa de nueve miembros que tienen de dos a dieciocho átomos de carbono en la cadena lateral exterior, lo que permite un estudio desarrollado y lo más detallado posible de la influencia de la longitud de la cadena lateral, y en segundo lugar las características estructurales de estos compuestos:

En el caso de las amidas, las cadenas principales son muy rígidas y las laterales son poco flexibles, y permitirá comparada con series analizadas anteriormente el estudio de la variación de la cristalización con la naturaleza de la cadena.

Anteriormente ya se ha preparado y estudiado una serie de poli N-(10-n-alquilocarbonil-n-decil) maleimidas, observándose una diferencia de comportamiento según el número de grupos metilénicos de la cadena lateral (27).

Si la longitud de la cadena exterior varía desde $n = 14$ a $n = 22$, se presentan dos máximos de difracción. El máximo que aparece a valores más altos del ángulo de difracción corresponde a un espaciado prácticamente constante de 4.17 \AA , que es típico y característico de parafinas a temperatura próxima a la del punto de fusión, en las que se considera que existe un empaquetamiento en el sistema hexagonal. Las cadenas parafínicas se comportan en estos sistemas como cilindros rotacionales, en los cuales cada uno de ellos aparece rodeado de otros seis dando lugar a un empaquetamiento hexagonal de las cadenas laterales n-alquílicas. Igual que las parafinas y compuestos análogos, estos esteres empaquetan en una estructura hexagonal.

En esta estructura la distancia mínima entre dos cadenas próximas y contiguas es de 4.82 \AA , y como para dos cadenas laterales pertenecientes a unidades monoméricas contiguas, correspondientes a una conformación de cadena principal estirada la distancia máxima es de 2.54 \AA , es preciso que las cadenas se sitúen alternativamente a uno y otro lado de la cadena principal, y la configuración de la molécula debe ser preferentemente sindiotáctica.

Fero el empaquetamiento no se produce en toda la longitud de las cadenas laterales, sino que sólo parte de ellas participa en los cristalitas, siendo necesaria una longitud mínima de las cadenas laterales para que se produzca cristalización.

Por lo que se refiere a los espaciados correspondientes a bajos ángulos de difracción, aparecen un máximo que varía con la longitud de la cadena y que corresponde al espaciado entre cadenas principales del polímero. Las cadenas se encuentran parcialmente imbrincadas, dando lugar al empaquetamiento hexagonal sólo en sus extremos libres.

Se ha comprobado que tanto un grupo ester como un grupo amida en mitad de la cadena lateral, eliminan la simetría hexagonal de los cristalitas, hasta que se alcance la longitud mínima contada a partir de este.

En el caso de que la longitud de la cadena lateral no sea lo suficientemente larga (entre $n = 2$ y $n = 12$) no cristalizan, y tienen una estructura muy parecida a la que muestran los cristales líquidos con estructura nemática, que presenta como característica dos máximos de difracción.

b. Parte experimental.

Los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a altos ángulos de difracción se registraron en un difractómetro Phillips, Modelo PW 10-10, utilizando radiación K_{α} del Cu con filtro de Ni. Las condiciones en las que se trabajó fueron de 37 KV y 20 mA. Los difractogramas se han obtenido con unas rendijas de divergencia de 1.0° , de recepción de 1.0° y de dispersión de 0.1 mm; constante de tiempo 2, y velocidad del goniómetro de 2° cada minuto.

Los difractogramas de altos ángulos de difracción se realizaron entre 2 y 50, 2θ grados. La reproducibilidad de estos espaciados más bajos es de aproximadamente $\pm 0.1^{\circ}$ A. Difractogramas característicos de esta región pueden observarse en la Figura 26.

La forma de obtener las muestras necesarias para la obtención de estos difractogramas fue la siguiente: Mediante una pulverización muy fina en todos aquellos casos en los que fue posible. En aquellos polímeros que no se presentaban en estado pulverulento, se reblandecieron por calor y se introdujeron en la oquedad de un portamuestras dejando enfriar a continuación y obteniendo el difractograma de la correspondiente pastilla de 20x10x2 mm.

A bajos ángulos, los diagramas de difracción se realizaron con un generador Rigaku, Modelo RU 200, empleando radiación K_{α} del Cu con filtro de Ni. Las condiciones de medida para los máximos que aparecieron entre 1 y 2.5° , fueron las siguientes: divergencia $1/6^{\circ}$, recepción $1/2^{\circ}$, dispersión 0.1 mm, constante de tiempo 5, velocidad del goniómetro $1/4^{\circ}$ / minuto e intensidad 2×10^3 ; velocidad del registro 20. El segundo y tercer órdenes correspondientes a estos máximos, que aparecen sólo en los miembros más altos de la serie objeto de estudio, se midieron entre 2.5 y 8° en unas condiciones análogas a las anteriores.

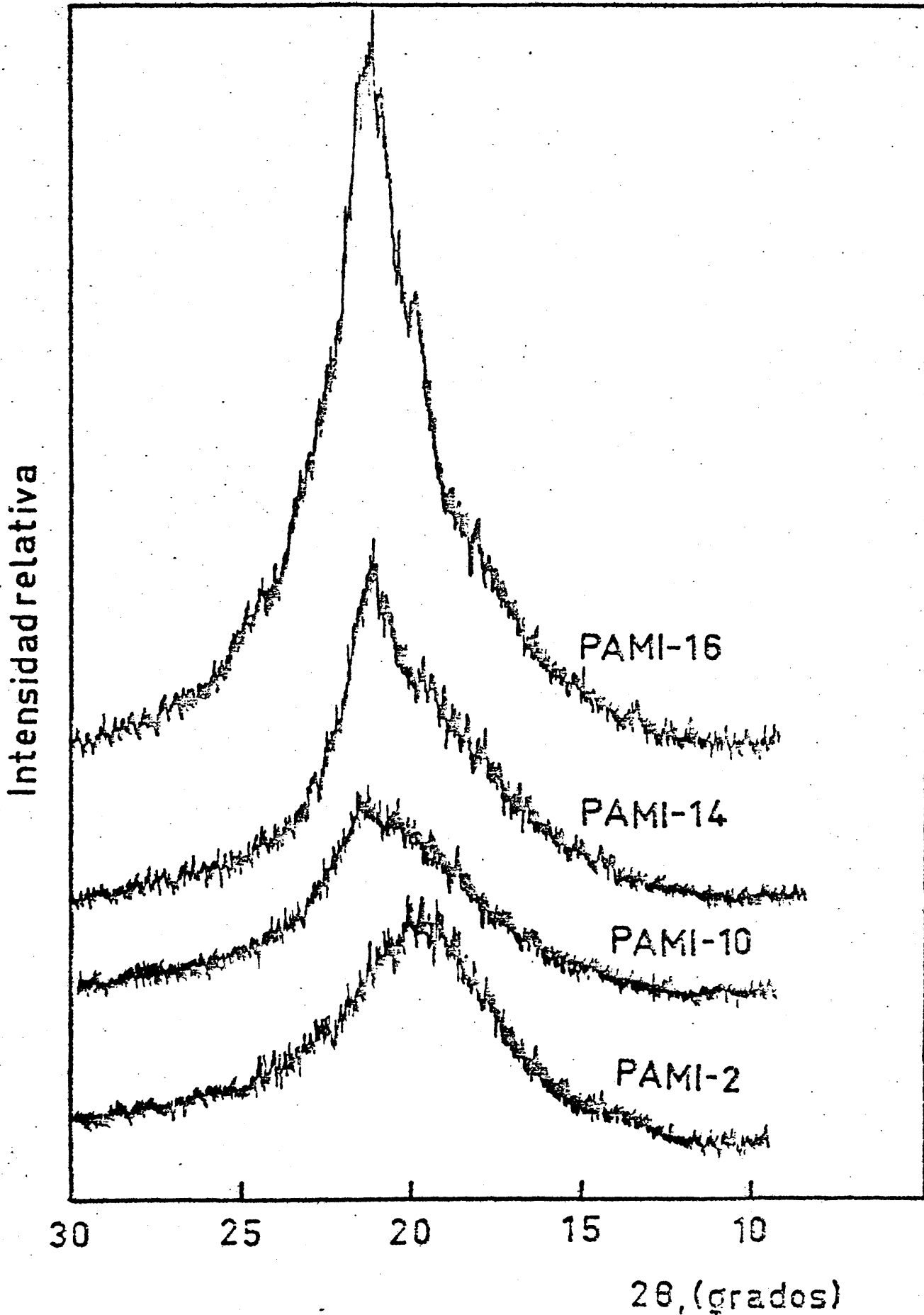


Figura 26. Diagramas de difracción de rayos X a altos ángulos para una serie de poli N-(10-N-n-alquilcarbamoil-n-decil) maleimidias.

Las muestras para la obtención de los diagramas de difracción de rayos X a bajos ángulos se obtuvieron por reblandecimiento de la muestra mediante calor sobre un porta de vidrio, y se dejaron enfriar muy lentamente, con el objeto de alcanzar un cierto grado de cristalinidad en todos aquellos miembros de la serie que la presenten. En otros casos se prepararon las muestras por evaporación a partir de disoluciones saturadas de polímero en o-cresol, sobre un porta de vidrio. Los depósitos formados fueron en casi todos los casos de un espesor uniforme. En cuanto a la reproducibilidad para estos espaciados, depende mucho de la zona en que se mide, y es aproximadamente de ± 2 Å en la primera región (1-2.5, 2θ grados) y de ± 1 Å en la segunda (2.5-8, 2θ grados). En la Figura 27 se muestran diagramas típicos de esta región de bajos ángulos.

Las condiciones instrumentales de la anchura experimental observada (B) de los picos de difracción a altos ángulos que son necesarios para el cálculo del tamaño de los agregados o cristalitas en los miembros de la serie que presentan cristalinidad, se realizaron utilizando cristales de naftaleno en forma de polvo muy fino como material patrón para la corrección de la anchura que es debida al dispositivo instrumental (b). Siendo la anchura media de los picos a 19.65 y 21.20 , 2θ grados, de 8.4×10^{-3} radianes para ambos casos.

Las densidades de los polímeros se determinaron utilizando un método de flotación. Para ello se prepararon láminas de los polímeros por reblandecimiento o fusión a vacío con el objeto de eliminar todas las burbujas de aire. Las láminas se introdujeron en probetas en las que se iba añadiendo disolución acuosa concentrada de nitrato sódico (Panreac S.A.). En el momento en que se alcanzó el equilibrio de las muestras entre la superficie y el fondo, o lo que es lo mismo, cuando la densidad de la muestra fue la misma que la de la disolución, se llenó el picnómetro con la disolución y se determinó

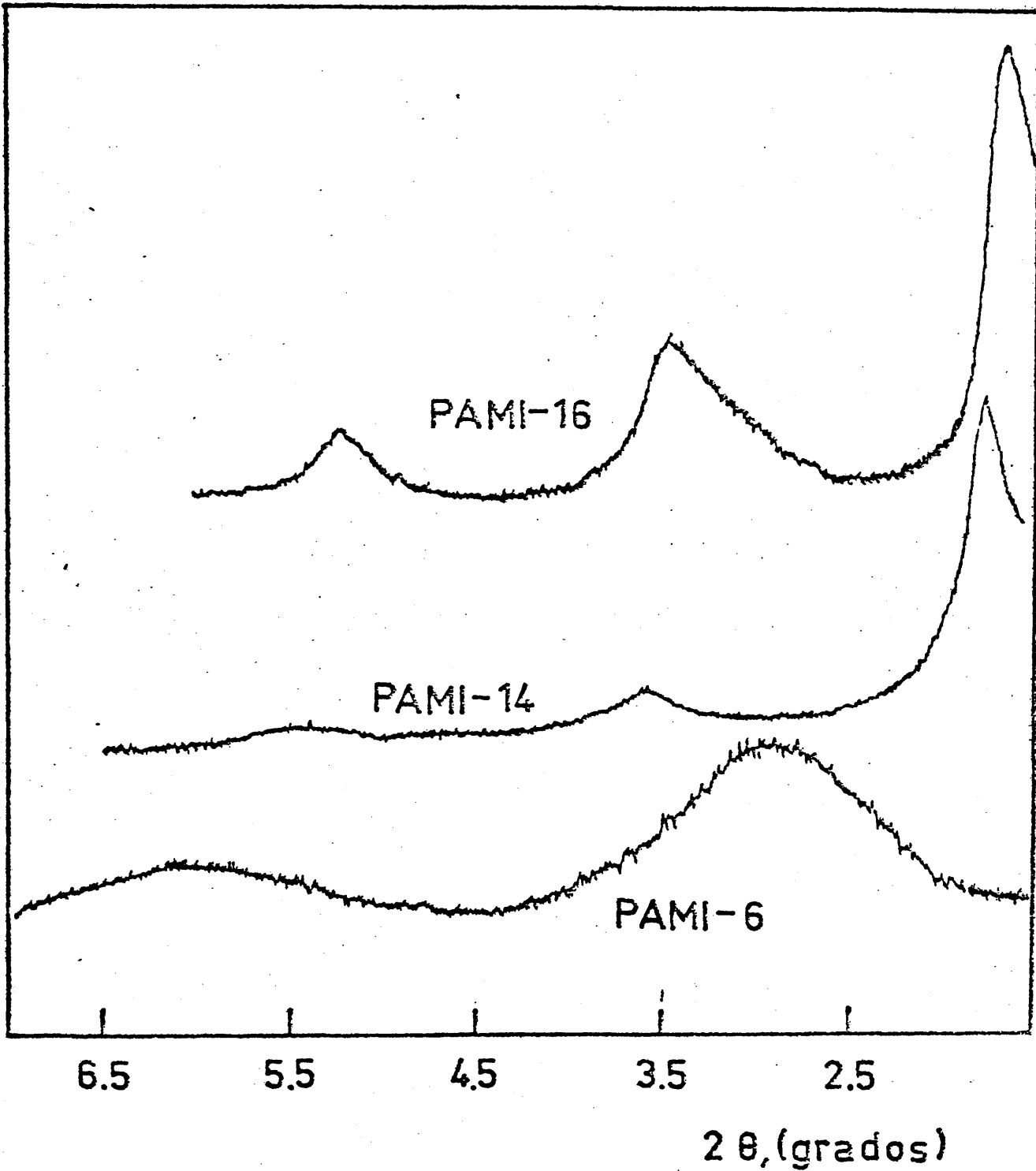


Figura 27. Diagramas de difracción de Rayos X a bajos ángulos de una serie de poli N-(10-N'-n-alquilcarbamoil-n-decil) maleimidias.

su densidad por pesada, para obtener de esta forma la densidad de cada una de las muestras.

Este método es de una considerable precisión, rapidez y simplicidad de medidas; muy superior al de algunos otros métodos usuales para la determinación de densidades para productos sólidos.

c. Resultados experimentales.

A partir de los diagramas de difracción de rayos X, que se muestran en las Figuras 26 y 27, se han obtenido los espaciados indicados en las Tablas números IV y V, por aplicación de la fórmula de Bragg:

$$2 d \text{ Sen } \theta = n \lambda \quad [1]$$

Todos los espaciados se han representado frente al número de metilenos de la cadena exterior en la Figura 28, con el objeto de poder compararlos, estudiarlos, y hacer una posterior y adecuada discusión de los mismos.

Como puede apreciarse, tanto en los valores numéricos de las Tablas ya indicadas, como de los representados gráficamente en la Figura 28, la longitud de la cadena n-alquílica exterior, da lugar a dos tipos distintos de comportamiento de esta serie de macromoléculas al ser estudiadas mediante difracción de rayos X en estado sólido. Las diferencias pueden observarse claramente por los valores de los espaciados obtenidos a altos ángulos. Cuando la longitud de la cadena n-alquílica exterior toma valores que oscilan entre 2 y 8 grupos metilénicos, se aprecia la aparición de un pico ancho, pero nítido a un valor de 2θ aproximadamente igual a 19.6° , que es prácticamente constante dentro del error experimental. En el caso de que la longitud de la cadena metilénica exterior vaya de 10 a 18 átomos de carbono, se presenta un máximo mucho mejor definido para $2\theta = 21.2^\circ$, que se mantiene también prácticamente constante para todos los miembros de la serie.

Como se ha indicado, la aplicación de la fórmula de Bragg, para los ángulos de difracción obtenidos, da lugar cuando $n = 1$ a valores de espaciados de 4.53 \AA y de 4.19 \AA respectivamente, como se muestra en las Tablas IV y V.

Las diferencias de los espaciados de difracción a altos ángulos indican

Tabla IV. Espaciados obtenidos mediante difracción de Rayos X de una serie de poli N-(10-N-n-
 alquilcarbamoil-n-decil) maleimidas que presentan cristalinidad en las cadenas laterales.

COMPUESTO	BAJOS ANGULOS				ALTOS ANGULOS			L zig-zag		
	d		d/2		d/3	d (hombro) (Å)	2θ		d _o (Å)	
	2θ	d(Å)	2θ	d(Å)						2θ
PAMI 10-18	1,52°	58,0 59,2(II) 57,6(III) $\bar{d} = 58,3$	2,97°	29,6	4,06°	19,2	3,75	21,2°	4,19	42,61
PAMI 10-16	1,65°	53,4 52,8(II) 53,4(III) $\bar{d} = 53,2$	3,35°	26,4	4,95°	17,8	3,75	21,2°	4,19	40,07
PAMI 10-14	1,81°	49,0 48,2(II) 48,9(III) $\bar{d} = 48,7$	3,66°	24,1	5,43°	16,3	3,75	21,2°	4,19	37,53
PAMI 10-12	1,99°	44,4 43,6(II) 44,4(III) $\bar{d} = 44,1$	4,01°	21,8	5,97°	14,8	3,75	21,2°	4,19	34,99

(II) Espaciado obtenido al multiplicar por dos el espaciado correspondiente al 2º orden.

(III) Espaciado obtenido al multiplicar por tres el espaciado correspondiente al 3º orden.

Tabla V. Espaciados obtenidos mediante difracción de rayos X de una serie de poli N-(10-N^o-alquilcarbamoil-n-decil) maleimidias que no presentan cristalinidad en las cadenas laterales.

COMPUESTOS	BAJOS ANGULOS				ALTOS ANGULOS		L zig-zag
	d		d/2		2θ	d ₀ (Å)	
	2θ	d(Å)	2θ	d(Å)			
PAMI 10-10	2,22°	39,8	4,05°	19,6	21,3°	4,17	31,95
PAMI 10-8	2,50°	35,4	5,08°	17,4	21,3°	4,17	29,41
PAMI 10-6	2,88°	30,6	5,80°	15,2	19,50°	4,55	26,87
PAMI 10-4	3,36°	26,2	6,80°	13,0	19,65°	4,52	24,33
PAMI 10-2	4,07°	21,7	-	-	19,75°	4,50	21,79

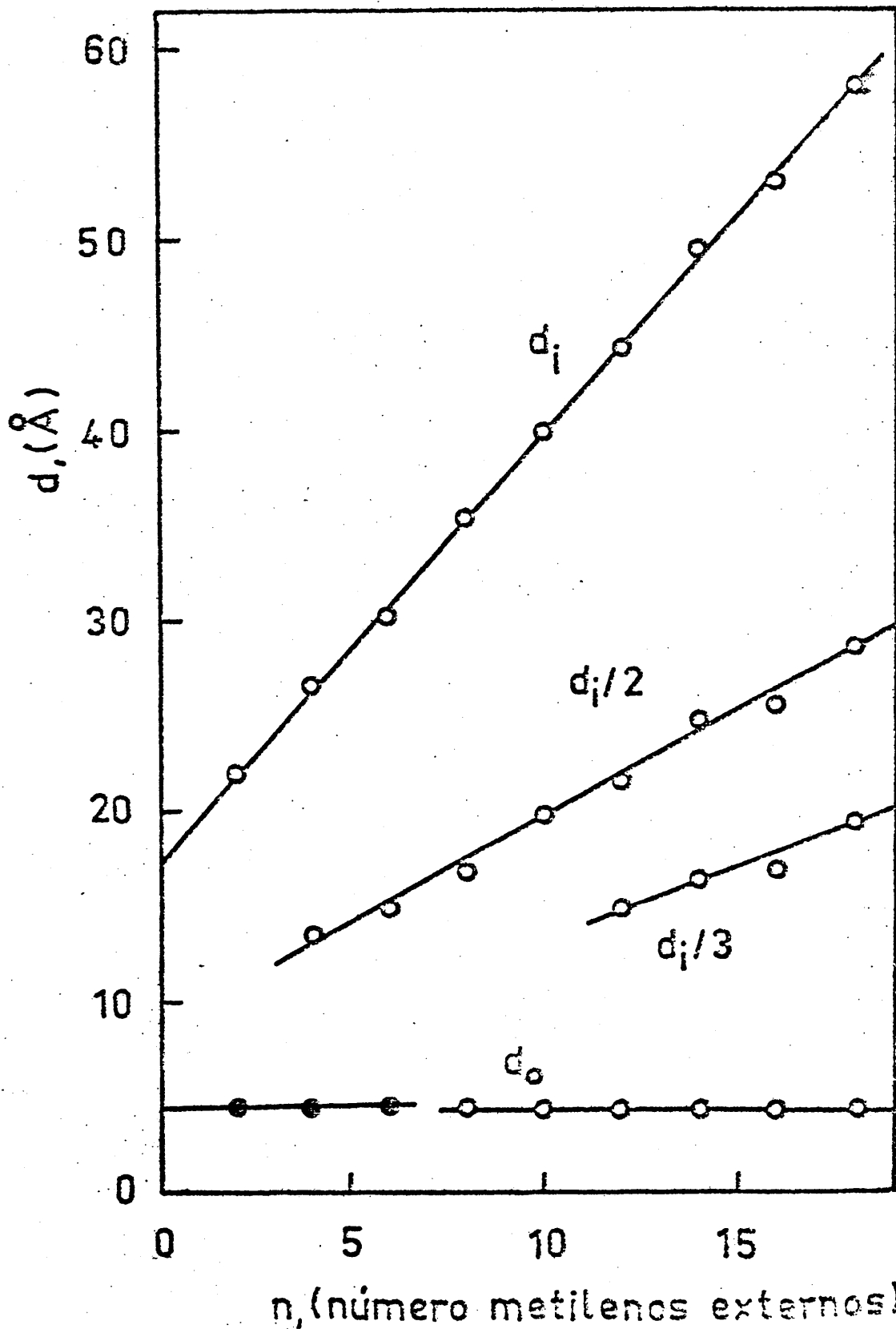


Figura 28. Representación de los espaciados de difracción de Rayos X obtenidos a altos y bajos ángulos, frente al número de metilenos de la cadena exterior para una serie de poli N-(10-N-n-alquilcarbamoyl-n-decil) maleimidadas.

que existen diferencias en el empaquetamiento en estado sólido de los dos grupos en que puede ser dividida la serie objeto de estudio. Por lo tanto, desde ahora, vamos a considerar dos series de compuestos, cuyas diferencias se reflejan con claridad, sobre todo en su forma y aspecto físico.

De esta manera, los compuestos que pertenecen a la serie con cadenas laterales largas (de 10 a 18 grupos metilénicos) son sólidos pulverulentos a temperatura ambiente, que como se verá en el correspondiente apartado de calorimetría diferencial programada presentan un punto de fusión y un grado de cristalinidad determinado. Sin embargo, los que pertenecen a la serie de cadenas laterales cortas (desde 2 hasta 10 grupos metilénicos) son blandos a temperatura ambiente. Todo esto justifica el estudio de ambas series por separado.

d. Discusión de resultados.

1. Poli N-(10-N^o-n-alkilcarbamoil-n-decil) maleimidias con cadenas laterales cristalizables.

La serie de poli N-(10-N^o-alkilcarbamoil-n-decil) maleimidias que tienen una longitud de cadena metilénica exterior que varía desde $n = 10$ hasta $n = 18$, presenta como se ha indicado anteriormente, unos valores de máximos de difracción que son distintos de los correspondientes a la serie de cadenas laterales más cortas. En los diagramas de difracción de las Figuras 26 y 27 se pueden apreciar dos máximos fundamentales, uno de ellos es el pico que aparece en la zona de altos ángulos de difracción que se mantiene a lo largo de toda la serie, y un segundo pico que se ve en la zona de bajos ángulos de difracción, que varía con la longitud de la cadena lateral, y que además presenta segundo y tercer orden, como se aprecia en la Tabla IV. El máximo que aparece a valores más altos del ángulo de difracción corresponde a un espaciado que es prácticamente constante de $4,19 \text{ \AA}$. El espaciado es característico de la serie de compuestos. De esta forma, las parafinas que cristalizan habitualmente en los sistemas rómbico y triclínico, presentan este espaciado cuando la temperatura de la muestra está muy próxima al punto de fusión, o bien en presencia de sustancias que dificultan la cristalización. En estas condiciones se considera que el empaquetamiento de las parafinas pertenece al sistema hexagonal (71). Las cadenas parafínicas se comportan, en este tipo de sistemas, como cilindros rotacionales, que se obtienen gracias a la facilidad de giro de las cadenas sobre si mismas como consecuencia de su propia agitación térmica cuando se encuentran a temperatura próxima a la del punto de fusión de la muestra, o porque al haber sustancias que restringen la cristalización, se aumentan las distancias entre cadenas contiguas, lo cual permite una mayor libertad de giro de las mismas.

Sobre el movimiento rotacional de este modelo (72)(73)(74), se han presentado varias teorías. Cada uno de los cilindros rotacionales estará a su vez rodeado por otros seis cilindros vecinos similares formados por otras cadenas contiguas.

El espaciado se ha observado en alcoholes, esterés etílicos y glicéridos de cadenas largas (75). También en ciertos tipos de polímeros con largas cadenas laterales, como los poliacrilatos de n-alquilo, polimetacrilatos de n-alquilo, polivinilesteres y poli n-alquil N-acrilamidas (10)(44)(76)(77), se ha sugerido un empaquetamiento hexagonal análogo al de las parafinas, o al de las cadenas laterales n-alquílicas.

De todo esto se puede deducir que las cadenas laterales de las poli N-(10-N^o-alquilcarbamoil-n-decil) maleimidadas dan lugar a un empaquetamiento hexagonal análogo al de las parafinas y compuestos similares. En este tipo de empaquetamiento, la cadena principal y los puentes de unión con las cadenas laterales, que en este caso podrían ser los anillos imídicos, serían las sustancias que dificultan o impiden la cristalización, según Platé y Shibaev, en tanto que los enlaces -CO-NH- pertenecientes al grupo amida permitirían la rotación alrededor de los ejes de las cadenas. Debido a los impedimentos de la cadena principal y a la posibilidad de rotación, se hace imposible la formación de un sistema cristalino más compacto análogo al de las parafinas.

Se puede confirmar en este caso por la aparición de un pico a $4,19 \text{ \AA}$, como se puede observar en la Figura 28 y en la Tabla IV, en los miembros superiores de la serie ($n = 10$ a $n = 18$). Este pico corresponde a la modificación ortorómbica del polietileno (78), y viene a indicar que cuando aumenta la longitud de la cadena y disminuye la influencia de la cadena principal y del grupo amida, su comportamiento empieza a ser muy similar al de las parafinas comenzando a cristalizar parte de las cadenas laterales en el sis-

tema ortorómbico. No obstante puede haber otras interpretaciones más complejas, que se tratarán más adelante.

El modelo hexagonal indicado anteriormente obliga a que la distancia mínima entre dos cadenas que se encuentran próximas y contiguas sea de $4.19 \times 2/\sqrt{3} = 4.84 \text{ \AA}$, lo que puede verse en la Figura 28. Como ocurre que la distancia máxima entre dos cadenas laterales que pertenecen a unidades monoméricas contiguas, que corresponde a una conformación de la cadena principal en zig-zag es de 2.54 \AA , es preciso que las cadenas laterales se sitúen alternativamente a ambos lados de la cadena principal. Por todo esto la molécula debe estar en una configuración que es preferentemente sindiotáctica.

En otra parte de esta memoria, referente a la estereoquímica, se ha realizado el estudio de estos polímeros, demostrándose que la configuración preferida es la *treo-di-sindiotáctica*, lo que facilita que estas poli *n*-maleimidias adopten el mencionado empaquetamiento hexagonal.

Como se ha indicado anteriormente, Ailhaud, Gallot y Skoulios (70) han desarrollado un modelo que explica el empaquetamiento hexagonal de los polímeros en forma de peine, que aparece en la Figura 24 de la página 92 según el cual las cadenas laterales que participan en una celdilla unidad provienen de varias de las cadenas principales y se intercalan entre sí.

Sin embargo, el mencionado empaquetamiento no se produce en estos compuestos en toda la longitud de sus cadenas laterales, sino que solamente una parte de estas cadenas participa en los agregados o cristalitos, que se han puesto también de manifiesto en el caso de varios polímeros con cadenas laterales, por Hsieh, Post, Wilson y Morawetz (10), siendo preciso que se alcance una longitud mínima de las cadenas laterales para que se produzca la cristalización. Esto se confirma en el caso nuestro, ya que las poli *N*-(10-*n*-alquilcarbamoil-*n*-decil) maleimidias de cadenas laterales más cortas

no presentan cristalinidad, sino que dan lugar a un espaciado mayor a altos ángulos, el cual corresponde a un empaquetamiento de las cadenas que puede considerarse pseudo-hexagonal, siendo necesario que se alcance una longitud crítica a partir de la cual empieza la cristalización de las cadenas laterales. Existe por ello una zona amorfa entre las cadenas principales y los cristalitos hexagonales, que está constituida por los grupos metilénicos más próximos a la cadena principal.

Este punto de vista está reforzado también por el hecho de que en los espaciados correspondientes a bajos ángulos de difracción, el máximo varía con la longitud de la cadena y corresponde al espaciado entre las cadenas principales del polímero. Por ello, el aumento de la longitud de cadena da lugar a dicho espaciado. Pero no obstante, como puede verse en la Tabla IV al contrario que en el caso de Ailhaud, Gallot y Skoulios (70), el espaciado es mayor que el que correspondería a una cadena completamente estirada (L_{zig-zag}), y también que el que corresponde a dos cadenas estiradas. Esto está de acuerdo con que las cadenas laterales no están intercaladas en su totalidad, sino que se encuentran parcialmente desplazadas dando lugar al empaquetamiento hexagonal tan sólo por sus extremos libres.

Las diferencias entre el caso del polimetacrilato de n-octadecilo de Ailhaud, Gallot y Skoulios (70) y el presente se deben atribuir a las diferencias de regularidad de la cadena principal. De tal forma que el polimetacrilato de n-octadecilo es completamente sindiotáctico, en tanto que en los polímeros objeto del presente estudio, la regularidad no es total. Las cadenas principales no estereoregulares impiden el empaquetamiento de los metilenos más próximos a la misma, por lo que es preciso que se alcance una longitud mínima para que se produzca la cristalización en las poli N-maleimidadas.

Para determinar que fracción de cadena lateral se encuentra intercalada con sus vecinas, es preciso determinar cual es la influencia del grupo

amida en la cristalinidad de las cadenas. Hsieh et al. (10) por estudio comparativo de poli N-acrilamidas con cadenas laterales n-alquílicas y de otras que poseen un segundo grupo amida en la cadena lateral n-alquílica, han demostrado que este segundo grupo amida impide la cristalización de las cadenas laterales, siendo por tanto preciso que se alcance una nueva longitud crítica para que pueda volver a producirse el empaquetamiento hexagonal. Así, de esta forma, la poli N-octadecilacrilamida presenta cristalinidad en las cadenas laterales, mientras que una poliacrilamida de estructura $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{H})$ no presenta cristalinidad, a pesar de ser de longitud mayor que la cadena lateral de la N-n-octadecilacrilamida.

El grupo amida que poseen las poli N-(10-n-n-alquilcarbamoil-n-decil) maleimidadas en mitad de las cadenas n-alquílicas elimina la simetría hexagonal de los componentes que constituyen los cristalitos, aunque puede dar lugar a puentes de hidrógeno que aumenten la cohesión entre cadenas. Por esto, la existencia de grupos amida en nuestras moléculas impide que se produzca el empaquetamiento hexagonal hasta que se alcance la longitud mínima contada a partir de este grupo.

En este caso, la longitud mínima es de 12 átomos de carbono de la cadena metilénica exterior, lo cual está de acuerdo con los datos que se encuentran normalmente para este tipo de polímeros, tanto mediante difracción por rayos X (10), como por calorimetría diferencial programada (39).

Como se aprecia en las Figuras 27 y 28 todos los compuestos estudiados muestran a bajos ángulos un pico que corresponde a la distancia que existe entre cadenas principales. En algunos casos, este pico muestra un segundo orden (como puede apreciarse en casi todos los diagramas de difracción de rayos X que se ven en la Figura 27 de la página 99), según la longitud de la cadena lateral. Esto indica con claridad la existencia de un orden de corto alcance que determina un empaquetamiento regular de las macromoléculas.

las para dar lugar a agregados que no pueden considerarse propiamente, ni cristalinos, ni amorfos. Este orden de corto alcance es de mayor interés para los polímeros de la serie que no presentan cristalinidad en las cadenas laterales, y en la parte correspondiente se discutirá con más detalle.

La cristalinidad parcial de las cadenas laterales influye en la estabilización de los agregados. Esto puede verse con claridad si se comparan los diagramas de la Figura 27, para PAMI 16, 14 y 6, representante este último de los pertenecientes a los polímeros de la serie que no presentan cristalinidad en las cadenas laterales. En estos últimos se observa tan sólo un segundo orden, que además tiende a hacerse más difuso que en los miembros de la serie de cadena más larga, los cuales presentan además un tercer orden que se hace más ancho a medida que se produce una disminución de la longitud de la cadena. Esto indica que se reduce la regularidad de los agregados y por ello el orden de corto alcance a medida que disminuye la longitud de la cadena exterior, y por lo tanto la posibilidad de interacción entre las cadenas metilénicas.

En conclusión puede decirse que la intercalación de las cadenas metilénicas entre si, debido a las fuerzas de interacción de Van der Waals, que mantienen las cadenas metilénicas unidas, favorece el mantenimiento de los espaciados entre cadenas principales. Las interacciones entre metilenos aumentan conforme se va incrementando la longitud de las cadenas metilénicas exteriores, con lo cual aumenta también la regularidad de los agregados. Este efecto es más ostensible cuando se produce la cristalización de las cadenas laterales, que tiene lugar la aparición de un tercer orden del pico correspondiente al espaciado entre cadenas principales.

De todo lo dicho anteriormente, se llega a un modelo para estos polímeros consistente en el empaquetamiento hexagonal de los extremos de las ca-

denas laterales, en tanto que para la parte más cercana a la cadena principal se mantiene en un estado desordenado.

El estado desordenado puede atribuirse a dos causas que son fundamentales:

1) La influencia del grupo amida, que impide que se produzca el empaquetamiento y por tanto dificulta la cristalización hasta cierta longitud de la cadena contada a partir del grupo funcional.

2) La falta de una estereorregularidad total de la cadena principal, que impide que los primeros grupos metilénicos de la cadena lateral formen un empaquetamiento cristalino.

La gran influencia de esta segunda causa se pone de manifiesto si se observa que en los casos en que se han obtenido polímeros de este tipo con cadenas completamente estereorregulares (70), participan en la cristalización todos los metilenos, incluso los de la cadena principal. No obstante, a pesar de la falta de regularidad de las cadenas principales, se observa que existe un cierto orden de corto alcance que da lugar a un empaquetamiento laminar de las macromoléculas en su conjunto, que es más o menos regular según la longitud de las cadenas laterales.

2. Determinación del tamaño de los cristalitas.

La dimensión media de los cristalitas, D , que componen un material pulverulento, está relacionada con la anchura de la banda de difracción de rayos X , según Scherrer (79), por la siguiente ecuación:

$$D = K \lambda / \beta \cos \theta \quad [2]$$

En donde K es una constante que tiene un valor próximo a la unidad y está relacionada con la forma del cristalito, y también con la forma en que β y D se han definido. La validez de esta ecuación de Scherrer ha sido confirmada más tarde por los trabajos de una serie de investigadores entre los que se puede mencionar a Laue (80), Patterson (81), Bragg (82), Warren (83) y muchos otros.

El parámetro β , debe distinguirse de la anchura B de la banda de difracción, que se determina de acuerdo con las condiciones experimentales. Por ello β se puede considerar como la anchura de la banda de difracción en el caso de que se excluya el ensanchamiento producido por el método experimental utilizado para su determinación. Ciertos autores definen a β como la anchura angular a la mitad del máximo de intensidad, mientras que para otros se trata del valor de β dado por la anchura integral propuesta por Laue (80) según:

$$\beta = \int I_{2\theta} \delta_{2\theta} / I_{\max} \quad [3]$$

Sin embargo, el significado que se le da a β , no afecta en ninguna forma a la ecuación [2], pero como es lógico, modifica el valor de K . Para que la ecuación de Scherrer (79), se pueda aplicar con acierto, es pre-

ciso que los valores de K sean correctos, y que β se pueda determinar con exactitud, a partir de las anchuras que se han determinado experimentalmente. Es preciso destacar, que las anchuras de los picos, tales como les ocurre a β y B , indican anchuras angulares que están medidas sobre el goniómetro, o lo que es lo mismo, en términos de $\Delta_{2\theta}$, más que de Δ_{θ}

Según Scherrer β se podía obtener a partir de la anchura experimental observada B , de un pico de difracción y sustrayéndole la anchura b , de un pico producido en unas condiciones geométricas similares por un material con un tamaño cristalino que está muy próximo a valores por encima de los 1000 Å, o sea:

$$\beta = B - b \quad [4]$$

No obstante, las anchuras β , B y b se refieren a bandas por irradiación de una longitud de onda única, que es la K_{α} del Cu filtrada con Ni. Se sabe que actualmente el postulado de Scherrer sobre la ecuación [4] en lo que afecta a la validez de la aditividad no se puede aplicar en forma generalizada.

La corrección del ensanchamiento instrumental se hace muy adecuadamente por un análisis convolucional a través de un análisis de transformada de Fourier de los perfiles de las bandas. Sin embargo, un análisis convolucional de los mismos requiere mucho tiempo, aparte de la complejidad, por lo que en este caso y debido a que no se precisa una extremada exactitud en la determinación de los tamaños de los cristales, sino simplemente que todos estos puedan ser comparados unos con otros, por ello se recurre a otros métodos más sencillos, porque aparte de no llevar demasiado tiempo son fácilmente realizables sin cálculos complejos.

Warren (84)(85) ha demostrado, que cuando dos de las funciones que se utilizan en el análisis convolucional son curvas gaussianas, las anchuras integrales pueden relacionarse en la forma siguiente:

$$B^2 = \beta + b^2 \quad [5]$$

o lo que es lo mismo, que el cuadrado de la anchura del pico observado es igual a la suma de los cuadrados de las anchuras del perfil de difracción puro y del perfil de ensanchamiento instrumental. Además existe un error muy pequeño si se aplica la ecuación de Warren que se indica con anterioridad a las anchuras de la mitad del máximo de intensidad de perfiles de tipo gaussiano.

El método de Warren da lugar a valores que son bastante satisfactorios de los tamaños relativos entre cristalitas, y conduce a valores que son relacionables, aunque las hipótesis más rigurosas sobre las que se basa la expresión [5] dan lugar a gran incertidumbre en lo que se refiere a tamaños absolutos de los cristales.

Desde luego es bastante improbable que tanto el perfil de difracción puro, como el perfil instrumental sean verdaderas curvas gaussianas en todos los casos sin duda es bien conocido el hecho de que el perfil instrumental que se obtiene en un espectrómetro automático de difracción de rayos X a causa de las características geométricas de difracción se desvía mucho de uno de tipo gaussiano (86)(87).

Tanto Lutz como Witnauer (88) han determinado el tamaño medio del cristallito para unas muestras de poliestearato de vinilo sin orientar, a partir de la anchura de las bandas. Este polímero también tiene forma de peine, y presenta una cristalinidad que es similar a las de las muestras que estamos estudiando en la presente Memoria.

Para la determinación de la serie de poli N-(10-N_n-alquilcarbamoil-n-decil) maleimidadas se empleó un espaciado de 4.19 Å (2θ = 21.2°). La constante de proporcionalidad K de la ecuación general [2] se supuso igual a 0.9 de acuerdo con lo recomendado por Klug y Alexander (89). Se utilizó la fórmula:

$$D = \frac{K \lambda}{\beta_{1/2} \times \cos \theta} = \frac{0.9 \times 1.54178 \times 57.3}{\beta_{1/2} \times \cos \theta} \quad [6]$$

El factor 57.3 se utiliza para convertir el valor de β_{1/2} de grados a radianes. β_{1/2} ha sido calculado a partir de la fórmula de Warren, corrigiendo la anchura instrumental.

3. Poli N-(10-Nⁿ-alquilcarbamoil-n-decil) maleimidadas que presentan orden de corto alcance pero no presentan cristalinidad en las cadenas laterales.

Las poli N-(10-Nⁿ-alquilcarbamoil-n-decil) maleimidadas con un número de grupos metilénicos en la cadena lateral exterior que está comprendido entre los valores de $n = 2$ y $n = 10$, presentan un comportamiento frente a los rayos X bastante diferente de los restantes polímeros de su serie correspondiente, como se puede apreciar en la Figura 27.

Estos polímeros presentan una cristalización parcial en el sistema hexagonal de sus cadenas laterales, y muestran una estructura en forma de capas que es muy similar a las capas esmécticas de los cristales líquidos; es suficiente recordar que aparecen segundo y tercer orden en sus diagramas de rayos X. Pero, si la longitud de la cadena lateral no es lo suficientemente larga (entre $n = 2$ y $n = 10$) no son capaces de cristalizar, y su estructura es un poco distinta. Dicha estructura viene a ser muy parecida a la de los cristales líquidos con estructura nemática, en la que se supone que la única restricción que se impone al grupo molecular es que tenga una orientación aproximadamente paralela con respecto a los ejes más largos de sus vecinos. Se puede suponer que las cadenas de las dos series de polímeros se ordenan de esta forma.

Como todos los compuestos que se encuentran en estado nemático, presentan dos máximos de difracción. Cuando se observan los diagramas de difracción de la Figura 28, se puede apreciar que el máximo de difracción más externo (el de más altos ángulos) es el mismo para todos los compuestos; mientras que el máximo de difracción interno disminuye de forma gradual a medida que aumenta la longitud de la cadena lateral exterior n-alquímica. El resultado viene a ser análogo al de Stewart y Morrow (90) para los alcoholes

alifáticos primarios de cadena lineal en estado líquido y al de Morrow (91) para los ácidos grasos en estado líquido. Los autores mencionados indican que este comportamiento se debe a la interacción entre cadenas paralelas muy próximas, y así da una medida de la distancia media entre moléculas adyacentes. El máximo interior viene determinado por la longitud de las moléculas, y el exterior por su sección.

La interpretación que proponemos para el máximo exterior y el máximo interior de difracción es la misma. Se pretende intentar calcular la distancia entre cadenas laterales n-alquílicas a partir de la posición del máximo exterior de difracción suponiendo varios modelos para las cadenas laterales.

Si se tiene un modelo de fibra, que está compuesto de cadenas paralelas con respecto a su eje principal, se puede emplear el modelo de varillas o cilindros para obtener una relación de la distancia entre cadenas con la posición del máximo principal de difracción en el plano ecuatorial.

Para agrupaciones del tipo descrito (92)(93) con una distancia r entre sus centros en el plano ecuatorial, en donde puede existir simetría cilíndrica; sobre ella Oster y Riley (92) han demostrado que:

$$I = \sum_m \sum_n F_m F_n J_0 \left(\frac{s}{r_{mn}} \right) \quad [7]$$

donde F_m y F_n son los factores de dispersión ecuatorial de los cilindros m y n , y J_0 es una función de Bessel de orden cero. La forma radial es análoga a la esférica de Debye (94) en el caso de cilindros; quedando la ecuación simplificada a:

$$I = F^2 [1 + J_0(s_r)] \quad [8]$$

En este caso particular, el máximo principal en $J_0(s_r)$ tiene lugar

cuando $S_r = 7$, con lo cual se obtiene:

$$2 d_{\text{Bragg}} \times 1.114 \text{ Sen } \theta = n \lambda \quad [9]$$

La expresión indica que el espaciado de Bragg que se obtiene de la posición del pico amorfo principal debe multiplicarse por 1.114 para obtener la distancia entre las cadenas.

De forma más generalizada y semejante al caso que tratamos, puede decirse que en todos aquellos casos de estructuras que presentan una fase nemática o esmética y que además no poseen una orientación determinada en forma preferente por las moléculas que la componen, sin duda un modelo asequible puede ser el desarrollado por De Vries (95), formado por un par de cadenas lineales y paralelas, con la única diferencia de que en este caso se permita a cada cadena ocupar cualquiera de las orientaciones posibles con la misma probabilidad. Sin duda no se tiene al alcance una expresión para este caso concreto, no obstante, se pueden obtener algunas soluciones al examinar la función de interferencia (96), puede decirse que equivale a una red recíproca promediada.

Si las moléculas son totalmente paralelas al eje c , los máximos de la función de interferencia formarán una serie de anillos concéntricos al eje c en un plano que pasa por el origen y que es perpendicular al eje c ; esta es la parte de la función de interferencia que determina el diagrama de difracción a lo largo del ecuador; la parte restante de la función es insignificante para el problema que se considera (95). Los máximos son bastante anchos en el plano, pero muy estrechos en dirección perpendicular. Cuando se permiten todas las orientaciones posibles de las cadenas, los máximos de la función de interferencia, que eran anillos, pasan a ser esferas alrededor

del origen, o más precisamente se hacen capas esféricas. El radio de cada esfera depende del radio del correspondiente anillo y del espesor del mismo perpendicular al plano que le contiene. Para cadenas de átomos muy largas, los anillos son muy delgados y el radio de la esfera se puede aproximar al radio del anillo correspondiente, de tal manera que la fórmula:

$$2 d \text{ Sen } \theta = 1.117 \lambda \quad [10]$$

es aún válida para el primer máximo a lo largo del ecuador. Para cadenas que son mucho más cortas, los anillos son más gruesos, por lo que el radio de la zona esférica es mayor que el radio del correspondiente anillo, y los máximos a lo largo del ecuador están alejados. En el caso límite, de una cadena que esté formada por un solo átomo, se llega de nuevo al caso de un par de átomos y la posición del primer máximo está dada por:

$$2 d \text{ Sen } \theta = 1.229 \lambda \quad [11]$$

Por ello el factor por el que debe ser multiplicado cada espaciado obtenido con la aplicación directa de la ecuación de Bragg, puede variar de 1.117 a 1.229, según la longitud de la cadena de los átomos.

Se puede apreciar por ello que tanto de un modelo como de otro se derivan factores de corrección para largas cadenas, para la obtención de los espaciados a partir de la expresión de Bragg, que son prácticamente iguales (1.117 o 1.114).

Desde un punto de vista menos teórico, Ovchinnikov et al. (97) han sugerido que el único parámetro seguro para el halo amorfo es la posición angular del máximo experimental en la curva de dispersión, y para moléculas muy simples y empaquetamientos que poseen alta simetría la posición de

$2\theta_{\max}$ corresponde con gran precisión al espaciado intermolecular promedio. Los mismos autores (97) han comparado las curvas de dispersión experimentales del polietileno cerca del punto de fusión y su transformada de Fourier y encuentran que el factor que debe utilizarse en la ecuación de Bragg para calcular el espaciado intermolecular es:

$$2 d \text{ Sen } \theta = 1.075 \lambda \quad [12]$$

Por todo lo dicho, este es otro factor que puede emplearse también para calcular los espaciados entre cadenas, ya que las nuestras se pueden considerar parafínicas o como cortas cadenas de polietileno. Puede observarse que también es muy próximo a los factores que se han deducido de los dos modelos teóricos mencionados con anterioridad.

Ya que las macromoléculas que forman los miembros de cadena más corta ($n = 2$ hasta $n = 10$) de la serie de poli N-(10-N'-n-alquilcarbamoil-n-decil) maleimidas, son siempre bastante largas, el factor apropiado debe estar muy próximo al valor de 1.117 según el segundo de los modelos; se podrá emplear el de 1.114 o el de 1.075. Por ello no se cometerán grandes errores, ni mayores que los experimentales, cuando se emplee alguno de estos factores para el cálculo de los espaciados que serán luego empleados en el cálculo de las densidades.

4. Densidades y factor de empaquetamiento.

En la Tabla VI se dan los valores de las densidades de las poli N-(10-N'-n-alkylcarbamoyl-n-decyl) maleimidas, determinadas por el método de flotación a 22°C, logrando un equilibrio de láminas de polímeros exentas de burbujas en disolución de nitrato sódico, y determinando picnométricamente la densidad de dicha disolución.

En la Figura 29 se representan los valores de las densidades experimentales frente al número de metilenos de la cadena exterior, observándose que conforme aumenta el número de estos, disminuye progresivamente la densidad.

Para el cálculo práctico de la densidad de la serie se ha supuesto que hay empaquetamiento compacto, en el que la cadena metilénica está rodeada de otras seis vecinas próximas, tomando como distancia de contacto entre cadenas metilénicas el espaciado d_0 modificado. Para los miembros de la serie que presentan cristalinidad $4.19 \times 2/\sqrt{3} = 4.84 \text{ \AA}$, y en los miembros de la serie desde $n = 2$ hasta $n = 10$, $d_0 \times 1.117$. Como acabamos de señalar, y como altura del paquete en ambos casos se tomó el valor del espaciado entre las cadenas principales d_i .

La fórmula empleada es la que se muestra a continuación:

$$d = \frac{FM_u}{N \cdot d_i \cdot (d_0 \cdot f)^2 \cdot \cos 30^\circ} \quad [13]$$

donde FM_u , es el peso molecular de la unidad estructural, N el número de Avogadro; d_i , es la distancia entre cadenas principales; d_0 , el espaciado correspondiente al máximo de difracción a altos ángulos aplicando la ecuación de Bragg, y $f = 2/\sqrt{3}$ para los miembros de la serie que presentan cristalinidad y $f = 1.117$ para los miembros de $n = 2$ hasta $n = 10$. El modelo se ha mostrado muy útil para el cálculo de las densidades de cristales líqui-

Tabla VI. Densidades experimentales medidas a 22°C, y calculadas según el modelo de empaquetamiento compacto propuesto para una serie de poli N-(10-N_n-alquilcarbamoil-n-decil) maleimidas, sintetizadas por polimerización radical en solución utilizando AIBN como iniciador.

COMPUESTO	d_{exp} (g/ml)	d_{calc} (g/ml)	$(d_{exp} - d_{calc}) / d_{exp} \times 100$
PAMI 10-18	1,026 ₃	0,746 ₉	27,2
PAMI 10-16	1,032 ₈	0,775 ₆	24,9
PAMI 10-14	1,037 ₀	0,782 ₀	24,6
PAMI 10-12	1,043 ₁	0,831 ₄	21,1
PAMI 10-10	1,046 ₈	0,863 ₇	17,5
PAMI 10-8	1,049 ₄	0,906 ₃	13,6
PAMI 10-6	1,052 ₁	0,925 ₀	12,1
PAMI 10-4	1,061 ₆	0,964 ₆	9,1
PAMI 10-2	1,075 ₇	1,077 ₁	0,1

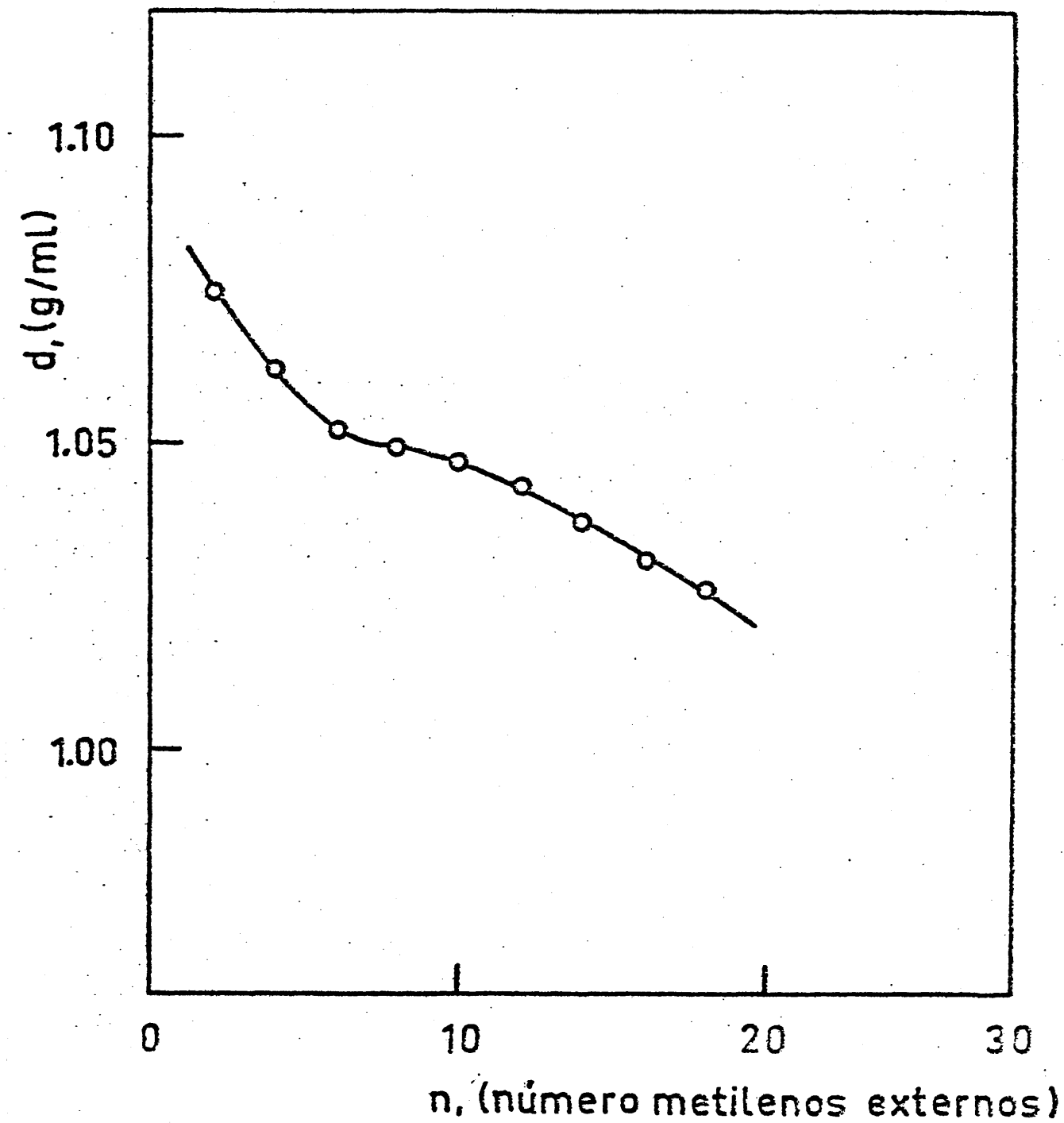


Figura 29. Representación de las densidades (g/ml) frente al número de metilenos de la cadena exterior (n), determinadas por el método de flotación para una serie de poli N -(10- N - n -alquilcarbamoil- n -decil) maleimidas.

dos, que incluso presentan grupos muy voluminosos en su estructura (9)(95).

Por ejemplo, en el caso de la poli N-(10-N-n-hexadecilcarbamoil-n-decil) maleimida, y de los demás miembros de la serie que presentan cristalinidad, la densidad se calcula en la forma siguiente:

$$d = \frac{504}{6,0225 \times 10^{23} \times 53,2 \times (4,838)^2 \times 0,8660 \times 10^{-24}} = 0,776 \text{ g/ml}$$

Los resultados para la serie completa se encuentran en la tercera columna de la Tabla VI. Como puede apreciarse facilmente, mediante las desviaciones que se indican en la cuarta columna, la concordancia entre los valores medidos experimentalmente y los calculados con el modelo no es aceptable desde ningún punto de vista. Por tanto es necesario llevar a cabo el cálculo suponiendo otro tipo de empaquetamiento de las cadenas laterales.

Hsieh et al. (10) al estudiar mediante difracción de rayos X la poli N-acrilil-5-aminopentanoico-N-n-decilamida (PAm0510) encontraron que además del espaciado a 4.17 Å aparecía una debil reflexión para un espaciado a 3.75 Å. Supusieron que este espaciado coincidía con el asignado por Turner-Jones (78) a la modificación ortorómbica del polietileno, por lo que pensaron que en el caso del compuesto indicado algunos de los cristalitos podían ser ortorómbicos, mientras que predominaba la fase hexagonal. Por el contrario en el caso de la PAm-10A (poli ácido N-acrilil-11-aminoundecanoico anilida), la reflexión a 4.17 Å fue muy débil, mientras que aparecía una reflexión fuerte a 4.56 Å. Este espaciado de acuerdo con Turner Jones (78), es característico de los cristales triclinicos del polietileno.

Chapman (101) al estudiar la correlación que existe sobre la aparición de una banda de tipo balanceo del -CH₂- en la región de 720 cm⁻¹ del espectro de compuestos cristalinos sencillos de largas cadenas y el tipo de empaquetamiento de estas cadenas después de encontrar una serie de correlaciones

entre empaquetamiento y espectro infrarrojo para los sistemas hexagonal, ortorómbico y triclínico (210). Encuentra otra clase que no es común, y probablemente única de otro tipo de celdilla descubierto por Vand et al. (211) en la estructura cristalina de la forma A del hexanoato de potasio, que es de tipo monoclínico. Esta forma difiere de otro tipo de celdillas en que los ejes de las cadenas no son todos paralelos y son diferentes de los planos en forma de zig-zag. Se pueden cruzar unos con otros en la misma capa de tal forma que los zig-zag de cadenas vecinas pueden fijarse más con otras. El espectro del hexanoato potásico en esta forma muestra solamente una banda única a 717 cm^{-1} , con una banda adicional muy débil a 737 cm^{-1} .

Igualmente un tipo parecido de espaciados correspondientes al 100 y 010 aparecen en algunos nylons, como por ejemplo, el caso típico del nylon 6-10 (212)(213). En el que los espaciados laterales de los cristales son 4.4 y 3.7 \AA .

Las estructuras cristalinas de las poliamidas pares sufren un cambio progresivo a medida que se aumenta la temperatura. Este comportamiento ha sido también ampliamente descrito en parte, en el caso de las poliamidas 6-6 y 6-10 (214)(215)(216). Así, a medida que se aumenta la temperatura, el empaquetamiento asimétrico en el plano basal de la celdilla triclínica evoluciona hacia un empaquetamiento hexagonal. Cuando se estudia la evolución de los dos principales espaciados 100 y 010 con la temperatura, a medida que esta crece convergen hacia un valor común. Son conocidas además las restricciones que imponen los grupos amida en los movimientos de los segmentos parafínicos.

Por tanto, a la vista de las consideraciones expuestas, así como de los resultados de los espaciados que se indican en las Tablas IV y V, densidades de la Tabla VI, y de los espectros de absorción de infrarrojo en la zona de $700-800 \text{ cm}^{-1}$, podemos suponer un modelo de empaquetamiento para los miem-

bros altos de la serie, desde $n = 12$ hasta $n = 18$ formado por una disposición ortorómbica (posiblemente monoclinica, aunque sería necesaria mucha más información de rayos X), en la cual los espaciados que aparecen a 4.19 y 3.75 Å se consideran como los dos espaciados de las cadenas laterales, y el tercero es el espaciado a altos ángulos que daría lugar la altura entre láminas. La densidad para estos compuestos puede ser calculada como sigue a partir de la expresión,

$$d = \frac{P M_u}{N \times d_1 \times d'_0 \times d''_0} \quad [13a]$$

en donde $P M_u$ es el peso molecular de la unidad estructural, N , el número de Avogadro, d_1 , es la distancia entre cadenas principales, y d'_0 y d''_0 los dos espaciados correspondientes al máximo de difracción y al hombro a altos ángulos aplicando la ecuación de Bragg.

Así por ejemplo, para el caso de la poli N-(10-N'-n-hexadecilcarbamoil-n-decil) maleimida y otros miembros de la serie comprendidos de $n = 12$ a $n = 18$, la densidad viene dada por,

$$d = \frac{504}{6.0225 \times 10^{23} \times 53.4 \times 3.75 \times 4.19 \times 10^{-24}} = 0.9974 \text{ g/ml}$$

Los resultados para estos cuatro miembros de la serie se encuentran en la tercera columna de la Tabla VIa. En este caso, la concordancia entre los valores medidos experimentalmente y los calculados con el modelo es bastante aceptable, sobre todo si se tiene en cuenta el tipo de datos sobre los que se han realizado estos cálculos.

Para la parte de cadena lateral de longitud más corta, es decir, para los miembros de la serie comprendidos entre $n = 2$ y $n = 6$, podemos suponer que el empaquetamiento tiene lugar de acuerdo con una disposición cuadrada

"quadratic array" que se emplea como una muy próxima a un empaquetamiento hexagonal para este tipo de sustancias, la densidad en este caso viene dada por:

$$d = \frac{P M_u}{N \times d_i \times d_o^2} \quad [13b]$$

Así, por ejemplo en el caso de la poli N-(10-N'-n-hexilcarbamoil-n-decil) maleimida y los miembros comprendidos entre n = 2 y n = 6, la densidad viene dada por,

$$d = \frac{364}{6.0225 \times 10^{23} \times 30.6 \times 4.55^2} = 0.9540 \text{ g/ml}$$

Naturalmente los miembros de la serie comprendidos entre n= 8 a n= 10, es decir los dosmiembros intermedios, es muy posible que participen de estructuras mixtas y por tanto el cálculo de sus densidades no sea adecuado ni correcto. Los resultados se han reunido en la Tabla VI a. Nuestra discusión del problema se ha centrado sobre tres series de datos, dos de tipo estructural, ya considerados y uno de tipo termodinámico que se considerará a continuación, amén de una serie de datos de tipo secundario. De los estructurales, uno ha sido la distancia entre planos para polímeros que forman una estructura esméctica d_i , y las distancias promedio entre grupos laterales d_o . El pico intenso de los diagramas de difracción y los máximos de segundo y tercer orden, son indicativos de una estructura de tipo esméctico laminar de largo alcance. El orden de largo alcance es producto de la interacción y orden de los grupos laterales. El proceso de orden de algunos de estos polímeros va mucho mas allá del orden de largo alcance y conduce a la cristalización de los grupos laterales. Por tanto, las estructuras de estos compuestos están caracterizadas por un empaquetamiento en capas como se muestra en la Figura 31. Las densidades que se muestran en la Tabla VI a están de acuerdo con el modelo y concuerdan con las calculadas dentro de los errores posibles.

Tabla VIa. Densidades experimentales medidas a 22°C, y calculadas según el modelo de empaquetamiento compacto propuesto para una serie de poli K-(10-K-n-alkylcarbamoyl-n-decil) maleimidas, sintetizadas por polimerización radical en solución utilizando AIBN como iniciador.

COMPUESTO	d_{exp} (g/ml)	d_{calc} (g/ml)	$(d_{exp} - d_{calc}) / d_{exp} \times 100$
PAMI 10-18	1,026 ₃	0,969 ₃	+ 5,55
PAMI 10-16	1,032 ₈	0,997 ₄	+ 3,42
PAMI 10-14	1,037 ₀	1,026 ₅	+ 1,00
PAMI 10-12	1,043 ₁	1,056 ₈	- 1,28
PAMI 10-10	1,046 ₈	—	—
PAMI 10-8	1,049 ₄	—	—
PAMI 10-6	1,052 ₁	0,9540	+ 9,32
PAMI 10-4	1,061 ₆	1,042 ₂	+ 1,82
PAMI 10-2	1,075 ₇	1,163 ₈	- 8,19

4a. Factor de empaquetamiento.

El empaquetamiento de una sustancia se puede expresar también de una forma cuantitativa por el llamado factor de empaquetamiento, que es la relación entre el volumen ideal de las moléculas y el verdadero volumen del agregado que forman estas moléculas.

El volumen ideal de las moléculas se calcula teóricamente (109)(110) de acuerdo con la estructura química de estas, a partir de los radios atómicos de Van der Waals con la condición de que todos los átomos se toquen entre sí con sus envolventes electrónicas.

El volumen verdadero de la sustancia se calcula a partir de la densidad experimental por la expresión $V = M / d$ (donde M es la masa molecular y d su densidad).

Si se denomina M a la masa molecular de la unidad estructural del polímero, y d_p a la densidad, el volumen real ocupado por un mol de unidades estructurales de polímero será $V_p = M / d_p = M \cdot \bar{V}_p$, donde \bar{V}_p es el volumen específico del polímero.

Si se considera que el volumen ideal de 1 mol de unidades de polímero es V_p' , el factor de empaquetamiento del polímero es $K_p = V_p' / V_p$. En la Tabla VII se dan los valores de los volúmenes molares experimental e ideal, estando estos últimos calculados a partir de los radios atómicos de Van der Waals tabulados por Bondi (110); los volúmenes específicos y los valores del factor de empaquetamiento se indican también en la Tabla. Como se puede apreciar los valores son intermedios entre los dados por Van Krevelen (109) para polímeros en estado fundido (0.62) y para los totalmente cristalinos (0.72), que son estados más desordenado y más ordenado, respectivamente que el estudiado en esta serie de poli N -(10- N - n -alquilcarbamoil- n -decil) maleimidias.

Se puede observar en la Tabla VII, que los valores del factor de empa-

Tabla VII. Volumen molar de la unidad estructural (V_p^*) calculado con los radios atómicos de Van der Waals, masa molecular (M), volumen específico (\bar{V}_p), volumen molar de la unidad estructural (V_p) y factor de empaquetamiento (K_p) para las poli N -(10- N - n -alquilcarbamoil- n -decil) maleimidias.

COMPUESTO	V_p^* (ml/mol)	M (g/mol)	\bar{V}_p (ml/g)	V_p (ml/mol)	$K_p =$ V_p^*/V_p
PAMI 10-18	350,7	532	0,974 ₄	518,4	0,68
PAMI 10-16	330,3	504	0,968 ₂	491,1	0,67
PAMI 10-14	309,9	476	0,964 ₃	459,0	0,67
PAMI 10-12	289,4	448	0,958 ₇	429,2	0,67
PAMI 10-10	268,9	420	0,955 ₃	401,2	0,67
PAMI 10-8	248,5	392	0,953 ₀	373,6	0,67
PAMI 10-6	228,0	364	0,950 ₄	345,9	0,66
PAMI 10-4	207,6	336	0,942 ₀	316,5	0,66
PAMI 10-2	187,1	308	0,929 ₆	286,3	0,65

quetamiento se mantienen prácticamente constantes, pero aumentan un poco al hacerlo el número de grupos metílenos de la cadena exterior n-alquílica, lo cual es un indicio de un aumento de la cristalinidad de los polímeros cuando se incrementa la longitud de su cadena lateral.

5. Estudio de la regularidad estructural por espectroscopía de IR.

Otra forma de estudiar el empaquetamiento de las cadenas laterales de los polímeros en forma de peine es a partir de los espectros de IR por analogía con el tipo de empaquetamiento de las parafinas y de algunos de sus derivados.

De esta forma, las bandas correspondientes a las vibraciones de las parafinas en el plano "rocking" varían en función del tipo de empaquetamiento, permitiendo determinar si la sustancia se encuentra en estado cristalino o amorfo, y en el primero de los casos saber en que sistema cristalizan (75) (98)(99).

En el caso de sistemas cristalinos ortorómbicos y triclínicos, especialmente en los primeros, hay una buena correlación entre la intensidad y la posición de la banda en la región de 720 cm^{-1} y el tipo de sistema (100)(101). Puede ser muy útil para predecir el tipo de empaquetamiento en hidrocarburos de cadena larga, y en largas cadenas cristalinas antes de proceder a un análisis más detallado por rayos X.

Se ha comprobado que un doblete observado en la región de 720 cm^{-1} en el espectro infrarrojo en compuestos de largas cadenas se puede correlacionar con un empaquetamiento ortorómbico, mientras que una banda única en esta región puede relacionarse con cadenas empaquetadas en los sistemas hexagonal o triclínico (48).

Se han estudiado sobre todo el polietileno y las n-parafinas, distinguiéndose muchas veces porque hay un singlete en el espectro en estado fundido y un doblete en estado cristalino. En estado sólido aparecen bandas a 721 y 730 cm^{-1} , pero al fundirlo desaparece la de 730 cm^{-1} , permaneciendo tan sólo la de 721 cm^{-1} (102). El doblete se atribuye a la interacción entre cadenas vecinas.

En el sistema hexagonal, aparece una banda intensa a 720 cm^{-1} como simplete, la causa es que las cadenas de este sistema cristalino tienen alrededores más simétricos que en el caso del sistema ortorómbico, siendo además la distancia entre cadenas análoga a la existente en el estado líquido.

En muchos trabajos se ha utilizado el doblete en la zona de 720 cm^{-1} , debido a que el componente de mayor frecuencia desaparece en una muestra no cristalina. La razón de intensidades de los dos componentes del doblete se ha correlacionado con el porcentaje de cristalinidad. Una banda a 720 cm^{-1} puede atribuirse a la existencia de un sistema cristalino hexagonal, mientras que la de 740 cm^{-1} se puede atribuir a un desdoblamiento, y por tanto a otro tipo de empaquetamiento distinto del hexagonal propuesto.

Para lograr la determinación del grado de cristalinidad por métodos infrarrojos, a las bandas de 1176 y 1050 cm^{-1} , no se las puede prestar una seria atención, puesto que obviamente conducirán a bajos niveles de cristalinidad.

Con la asignación de las bandas a las regiones cristalinas y amorfas se pueden utilizar los datos de infrarrojo para calcular niveles de cristalinidad para las muestras de distinta densidad, y se puede hacer por distintos métodos. Se supone que la densidad óptica de una banda cristalina es directamente proporcional a la fracción en peso del polímero que es cristalino (103)(104)(105)(106)(107)(108). Puede decirse que se cumple:

$$\log (I_o/I)_c = D_o = k_c (1 - \lambda) dl \quad [14]$$

Donde: D_o es la densidad óptica para la banda cristalina en una muestra dada; k_c es el coeficiente de extinción específico para un polímero totalmente cristalino; $1 - \lambda$, la fracción en peso del material que es cristalino.

Se pueden dar unas relaciones análogas para las bandas amorfas; pero se debe distinguir entre las orientaciones trans y gauche. Además existen otras bandas que son características de un sistema cristalino, que aparecen a 1894, 1178 y 1050 cm^{-1} ; así como otras a 1303, 1352 y 1368 cm^{-1} , que se asignan a un sistema amorfo (103), pero que han sido menos estudiadas, y por ello no se van a considerar dentro del presente apartado.

Con el objeto de evaluar las características estructurales de los polímeros objeto del presente estudio, las poli N-(10-Nⁿ-alquilcarbamoil-n-decil) maleimidadas, se procedió a medir las intensidades de las bandas obtenidas en el espectro infrarrojo a 720 y 745 cm^{-1} , calculando luego las intensidades ópticas y determinando después las correspondientes relaciones de densidades ópticas DO_{720} / DO_{745} .

Representando gráficamente los valores de DO_{720} / DO_{745} , frente al número de metilenos de la cadena lateral exterior, se obtiene una curva, que es la que aparece en la Figura 30, y que presenta las siguientes características:

a) En un primer tramo, en la zona comprendida entre $n = 2$ y $n = 14$, se observa que existe un incremento suave en la relación de las densidades ópticas. Esto puede deberse a un tipo de empaquetamiento distinto del hexagonal.

b) En una segunda zona, comprendida entre $n = 14$ y $n = 18$, se aprecia un fuerte incremento en la pendiente del tramo. Este comportamiento puede atribuirse a la existencia a partir de $n = 14$ de un sistema cristalino que es con toda probabilidad hexagonal o pseudo-hexagonal.

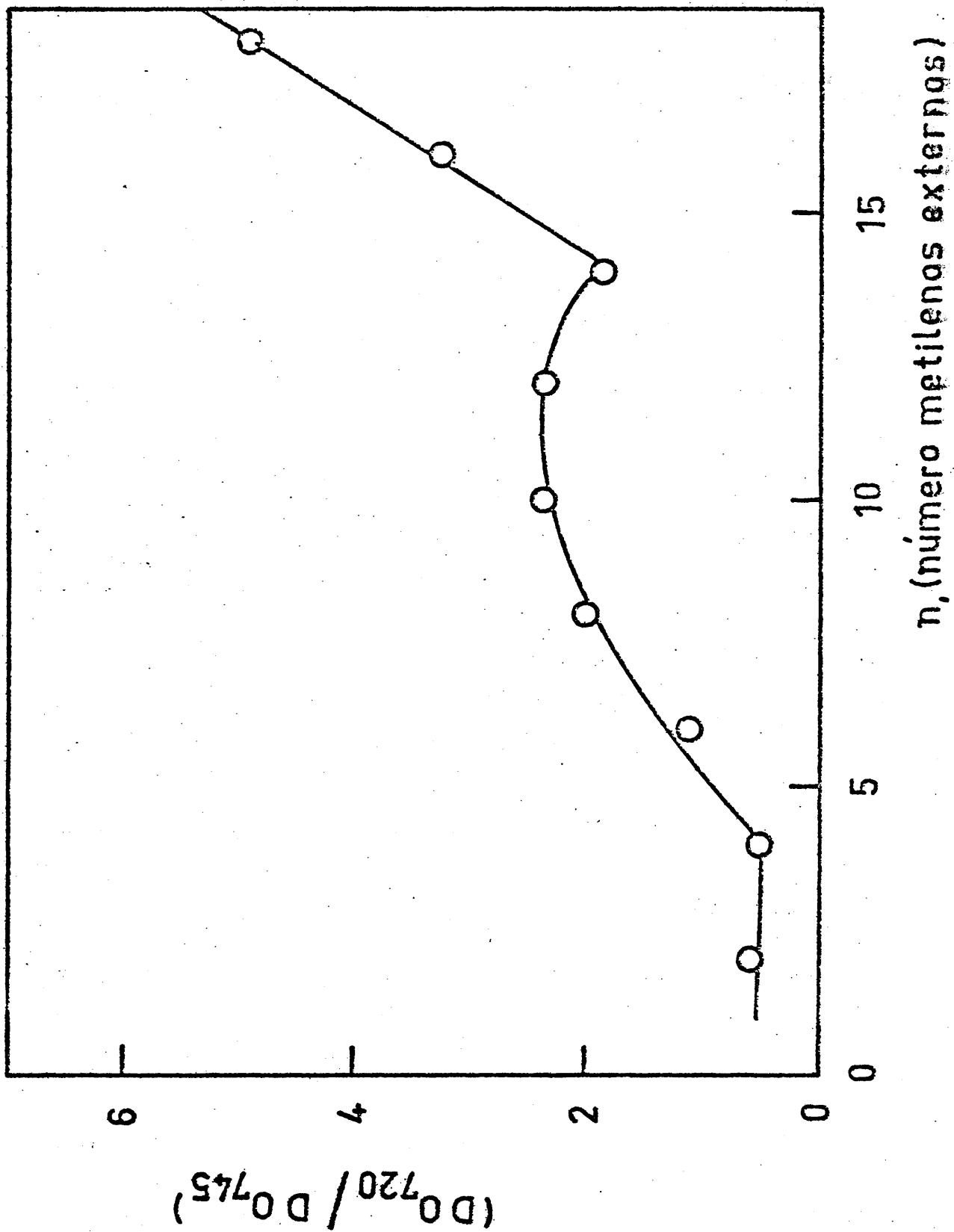


Figura 30. Representación de la relación entre las densidades ópticas medidas en las bandas que aparecen a 720 y 745 cm^{-1} en los espectros de IR de las poli N-(10-N'-n-alquilcarbamoil-n-decil) maleimidias.

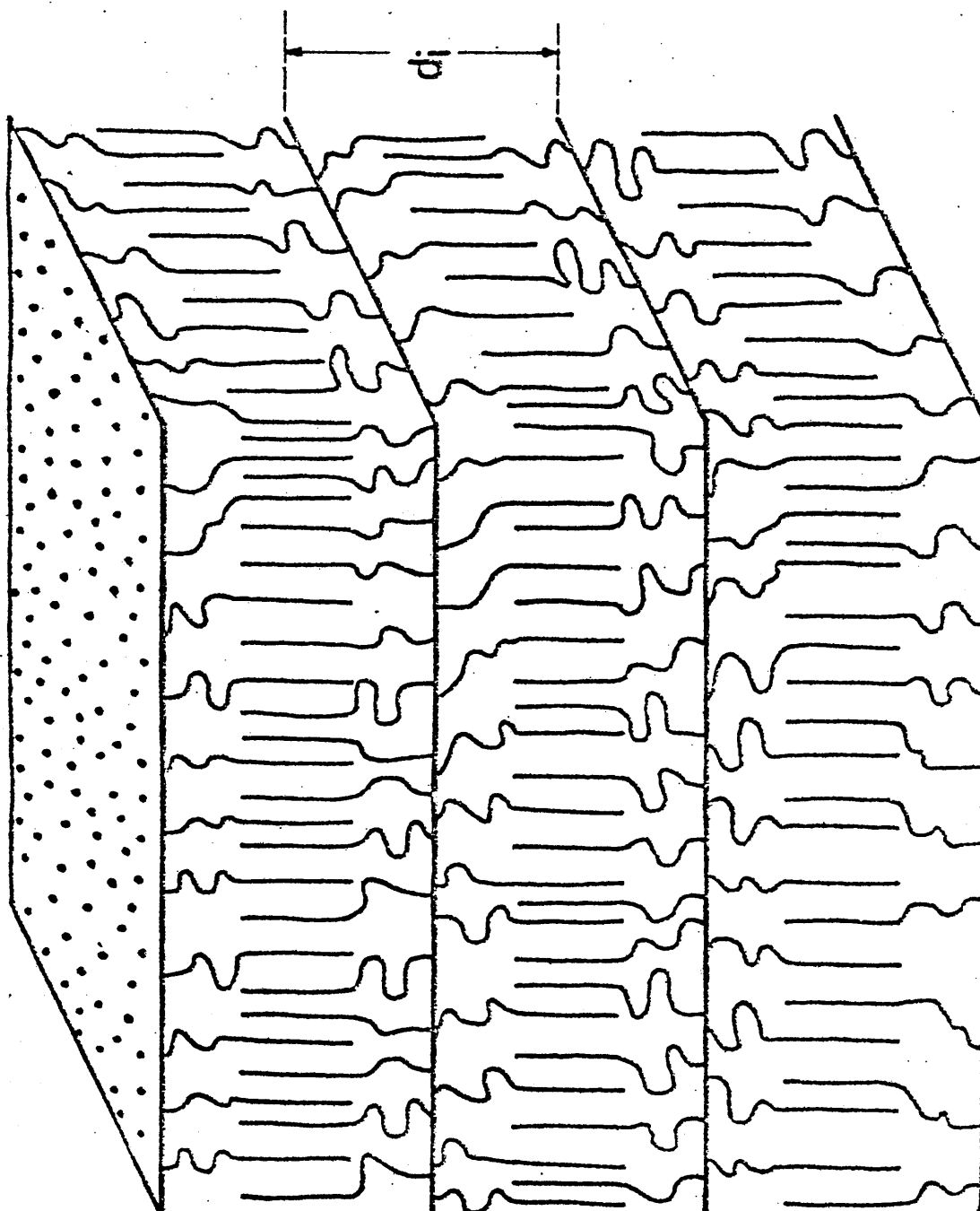


Figura 31. Modelo de empaquetamiento propuesto para las poli N-(10-N-n-alquilcarbamoyl-n-decil) maleimidias.

V. ESTUDIO DE LA CRISTALINIDAD EN CADENAS LATERALES MEDIANTE METODOS CALORIMETRICOS.

a. Introducción.

La calorimetría diferencial programada (DSC) es un instrumento muy adecuado para el estudio de la cristalinidad en polímeros. Hasta el momento actual, la mayoría de los estudios que se han llevado a cabo han sido hechos sobre polímeros lineales (111)(112)(113)(114), en tanto que el proceso de cristalización de los polímeros con largas cadenas laterales se ha desatendido un poco. A pesar de todo, algunos autores han estudiado las propiedades termodinámicas de varias series de polímeros de este tipo, aunque en líneas generales han reducido su estudio a la variación de las temperaturas de fusión en función de la longitud de la cadena lateral de la macromolécula (40)(43)(115).

En los últimos años Jordan et al. (38)(39)(116)(117)(118)(119) han estudiado de forma general las propiedades termodinámicas de polímeros de este tipo, y en forma particular se han dedicado a establecer la relación entre las propiedades termodinámicas y la cristalinidad en tres series de polímeros que presentan en su estructura largas cadenas laterales (39), y también en copolímeros de estos compuestos con monómeros que carecen de cadenas laterales n-alquílicas (38).

A partir de sus estudios, los autores indicados han llegado a la conclusión de que únicamente una parte de las cadenas laterales participa en la cristalización, mientras que las cadenas principales y una parte de las laterales se encuentran en estado amorfo. De igual forma que por estudios de difracción de rayos X, se ha encontrado por este procedimiento que es precisa una longitud crítica de la cadena lateral para que se produzca la cristalización. La mencionada longitud varía en función de la flexibilidad de

la cadena principal, siendo tanto mayor cuanto menor es la flexibilidad de dicha cadena principal, lo cual sugiere la existencia de un fenómeno de transporte, que es el que controla la cristalización. De esta forma, cuanto mayor sea la flexibilidad de la cadena, menor será el término de transporte, con lo que la longitud crítica de cristalización también será menor. De todas formas este aspecto debe ser considerado con todo detalle.

Las poli N-(10-n-alquiloxicarbonil-n-decil) maleimidadas (27) tienen respecto a lo dicho la ventaja de poseer un grupo ester que está intercalado en la cadena lateral, lo cual le da una gran flexibilidad. Del estudio de difracción de rayos X, se deduce que la cristalización no empieza hasta que no se llega a una longitud mínima crítica contada a partir del grupo ester, y no a partir de la cadena principal. Tanto el grupo ester, como el fragmento de cadena metilénica que está situada entre el mencionado grupo y la cadena principal juegan el papel de puente de unión entre la cadena principal y las cadenas laterales. Este puente, como consecuencia de la gran flexibilidad, debe eliminar casi en su totalidad las restricciones de la cadena principal a la cristalización de las cadenas laterales, lo cual permite determinar si la longitud mínima de cristalización está determinada por una barrera de energía insuperable antes de la cual se evita la nucleación y no se produce la cristalización, o bien si por otra parte resulta que este proceso está controlado por fenómenos de transporte en el fundido.

Por otra parte, las poli N-(10-N'n-alquilcarbamoil-n-decil) maleimidadas presentan también largas cadenas laterales n-alquílicas, pero en ellas existe un grupo amida intercalado en lugar de un grupo ester, lo cual implica una reducción en la flexibilidad de la cadena con respecto a los compuestos anteriores, y resulta de interés compararlo con las poli N-(10-n-alquiloxicarbonil-n-decil) maleimidadas. Contrariamente a estas últimas, en las maleimidadas que presentan grupo amida en la cadena lateral, deben existir ciertas

restricciones de la cadena principal sobre las cadenas laterales, que pueden influir sobre la longitud crítica de cristalización.

También puede resultar muy interesante el estudio comparativo entre las dos series anteriormente mencionadas y otras series de poli N-(n-alquil) maleimidas (11), anteriormente estudiadas en nuestro laboratorio, que se diferencian de las anteriores, bien sea por el número de grupos metilénicos que hay entre el grupo funcional y la cadena principal, o bien porque el puente de unión entre cadena lateral y cadena principal es de la misma naturaleza que la propia cadena principal. Se dispone, por tanto, de tres series de polímeros con cadenas laterales n-alquílicas, que presentan cadenas laterales y puentes de unión muy diferentes, lo que favorece la obtención de conclusiones acerca de la influencia de la estructura sobre la cristalización.

b. Parte experimental.

Las medidas de calorimetría diferencial programada se realizaron con un calorímetro diferencial programado Perkin-Elmer, modelo DSC-1 B, provisto de un accesorio de baja temperatura y enfriando con nitrógeno líquido.

En cuanto a las condiciones de medida empleadas fueron las siguientes: velocidad de barrido, $8^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$; selector de atenuación de $8\text{ mcal}/\text{segundo}$ y velocidad de registro $1\text{ pulgada}/\text{minuto}$.

Se encapsularon las muestras en cápsulas de líquidos, y se enfriaron a -100°C . Después se calentaron hasta llegar a una temperatura de cuarenta grados por encima del punto de fusión, a la velocidad de $8^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$. De nuevo se volvieron a enfriar las muestras a la misma velocidad hasta alcanzar otra vez los -100°C , calentándose después nuevamente, y empleándose esta segunda fusión para obtener los valores experimentales de la temperatura y de la entalpía de fusión que se han empleado posteriormente en la determinación de otros parámetros termodinámicos y estructurales. Mediante este método se ha logrado que todas las medidas llevadas a cabo sobre las muestras, se realizaran en idénticas condiciones de cristalización. Por ello, y aunque los valores que se han obtenido, no representan los valores de equilibrio, la obtención de los mismos en condiciones idénticas permite su comparación, y un análisis posterior como se indicará más adelante.

Para corregir las lecturas de temperatura se utilizaron una serie de patrones de elevada pureza, y de puntos de fusión perfectamente conocidos. Entre ellos se incluyen: indio metal, β -naftiletileter, azobenceno, bencilo, acetanilida y agua bidestilada. Los puntos de fusión de los patrones, y de todas las muestras que se analizaron se midieron siguiendo el criterio de las pendientes (120).

Las entalpías de fusión se midieron a partir de las áreas de las endo-

termas, utilizando una muestra de 6.2 mg de indio metal como patrón. Las áreas citadas se determinaron gravimétricamente. En todos los casos se observó que las endotermas de fusión fueron iguales dentro de los límites experimentales, a las exotermas de cristalización.

En la Figura 32 se muestra una serie de DSCgramas para algunos miembros de la serie de poli N-(10-N_n-alquilcarbamoil-n-decil) maleimidadas que presentan cristalinidad en las cadenas laterales. En la mencionada Figura 32, se muestra que se va produciendo un estrechamiento del máximo de fusión y un aumento del máximo de fusión a medida que va aumentando la longitud de la cadena lateral, lo que parece indicar un aumento de homogeneidad del tamaño de los cristalitos. Las endotermas de fusión no corresponden a la misma cantidad de muestra en todos los casos, y las cantidades se indican en la Figura 32.

Los valores experimentales de temperaturas, entalpías aparentes y entropías de fusión obtenidas a partir de estos DSCgramas se dan en la Tabla VIII. De igual forma en la Figura 33 se muestran los puntos de los máximos de cristalización y los puntos de fusión para las poli N-maleimidadas estudiadas dentro de la presente Memoria.

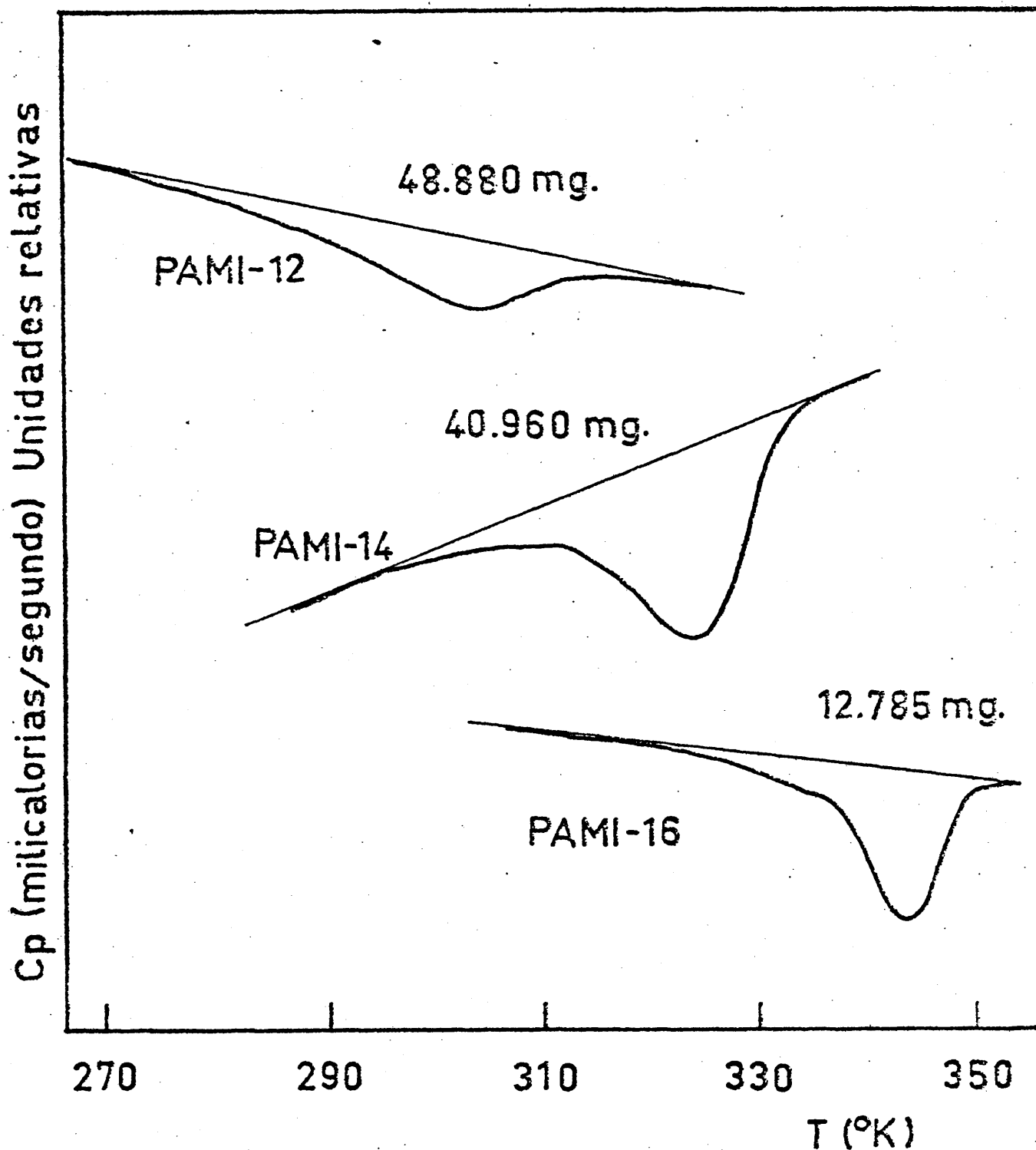


Figura 32. Representación de DSCgramas como función de C_p frente a T , indicando las temperaturas de fusión aparentes para algunos miembros de una serie de poli N -(10- N - n -alquilcarbamoil- n -decil) maleimidias que presentan cristalinidad en las cadenas laterales.

Tabla VIII. Representación de magnitudes termodinámicas, entalpías de fusión aparentes (ΔH_f), temperaturas de fusión (T_m) y entropías de fusión aparentes (ΔS_f) de una serie de poli N-(10-N_n-alquilcarbamoil-n-decil) maleimidias que presentan cristalinidad en las cadenas laterales.

COMPUESTO	ΔH_f (cal/g)	Peso Molecular (Unidad estructural) (g/mol)	ΔH_f (cal/mol)	T_m (K)	ΔS_f (cal/mol·K)
PAMI 10-18	9,050	532	4814,6	368	13,08
PAMI 10-16	6,450	504	3250,8	345	9,42
PAMI 10-14	3,750	476	1785,0	322	5,54
PAMI 10-12	1,100	448	492,8	304	1,62

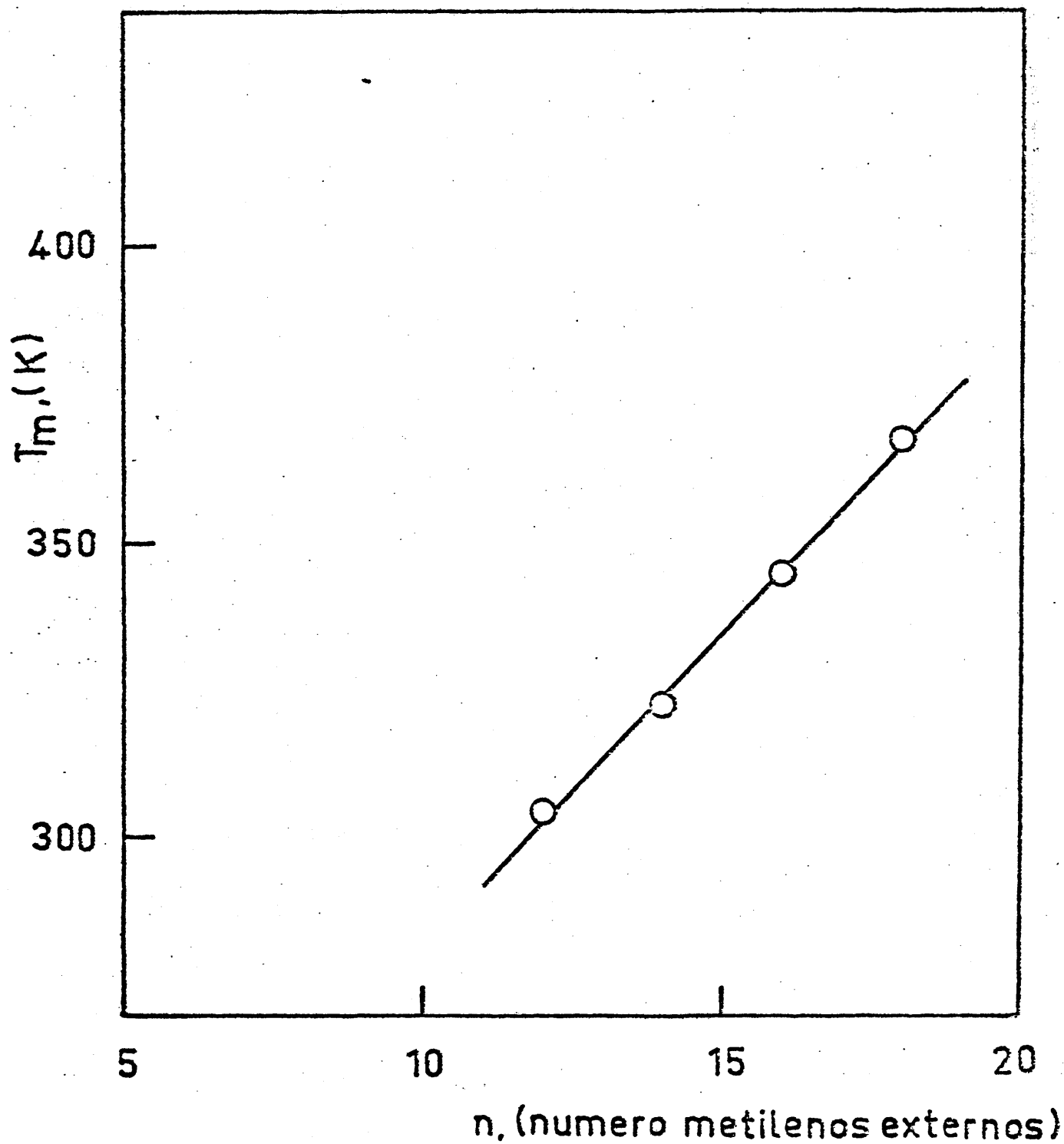


Figura 33. Representación de las temperaturas de fusión (T_m) frente al número de metilenos externos para una serie de poli N-(10-N-n-alquil-carbamoil-n-decil) maleimidadas que presentan cristalinidad en las cadenas laterales.

c. Discusión de resultados.

Existen varios métodos para la determinación del grado de cristalinidad en polímeros (121). Uno de estos métodos consiste en una estimación calorimétrica cuando se cumple la relación siguiente (122):

$$n_c = \Delta H_f / \Delta H_{f_0} \quad [15]$$

donde ΔH_f es el calor o entalpía de fusión, que puede determinarse experimentalmente por unidad estructural, y ΔH_{f_0} es la entalpía de fusión de una muestra que fuese cien por cien cristalina, determinación que se suele realizar mediante un método independiente y medidas calorimétricas con muestras que presentan grados diversos de cristalinidad. En términos generales, el valor de la magnitud indicada está muy mal establecida para la mayor parte de los polímeros que se conocen, y tan solo para el caso del polietileno se ha llegado a obtener de una forma precisa (123), sin que haya en la bibliografía valores sobre esta magnitud que sean discordantes. Normalmente su empleo ha resultado positivo, al llevar a cabo las comparaciones necesarias entre los parámetros que se han obtenido térmicamente y los que se han determinado mediante métodos dilatométricos de precisión.

En las poli N-(10-N \underline{n} -alquilcarbamoil-n-decil) maleimidias, la fase cristalina está formada solamente por una fracción de la parte más externa de las cadenas laterales, y que es constante para cada polímero, por lo cual, en este caso no puede determinarse el calor de fusión de una muestra completamente cristalina.

Tanto en el caso de estos compuestos, como en el de otros que se han encontrado en la literatura (10)(29)(76), se ha deducido por la técnica de difracción de Rayos X que las cadenas laterales de los polímeros en forma

de peine están ordenadas perpendicularmente al plano que forma la cadena principal dando lugar a una estructura hexagonal modificada que es similar a la adoptada por muchos n-alcanos cuando se encuentran unos grados por debajo de su punto de fusión (124). No obstante, tanto en parte de la serie que se estudia (n = 12 a 18 metilenos en la cadena exterior), como en algunos otros casos (10)(29), la forma cristalina se mantiene a cualquier temperatura por debajo del punto de fusión, por lo cual parece que es apropiado y razonable tomar como primera aproximación, que los datos de los calores de fusión para la forma hexagonal de los n-alcanos puedan representar la fracción cristalina de las cadenas laterales en los polímeros de que se trata en este estudio. La transición $\alpha_H \longrightarrow$ líquido ha sido estudiada muy ampliamente y analizada críticamente por Broadhurst (124).

De acuerdo con Flory y Vrij (125) las entalpías de fusión para las parafinas pueden representarse por una ecuación del tipo:

$$\Delta H_f \text{ (cal/mol)} = \Delta H_{f_e} + \alpha (n) \quad [16]$$

donde ΔH_{f_e} representa el valor de la entalpía debido a los grupos finales y α es la contribución de cada grupo metilénico a la entalpía total de fusión. El valor de α obtenido para la transición $\alpha_H \longrightarrow$ líquido de las parafinas es de 734.9 cal/mol de grupo $-\text{CH}_2-$, que es mucho menor que el que se ha encontrado en la transición del sistema ortorómbico al líquido ($\beta_0 \longrightarrow$ líquido), que presentan los n-alcanos más altos y el polietileno. En este caso se han considerado (125) 950 cal/mol de $-\text{CH}_2-$. Como en una parafina todos los metilenos participan en la cristalización, por el contrario de los polímeros que se están estudiando, se puede considerar de acuerdo con Jordan, que el calor de fusión de una parafina es el correspondiente al de

una muestra con el cien por cien de cristalinidad.

Por tanto se puede sustituir ΔH_f de la ecuación [16] por ΔH_{f_0} de la ecuación [15], con lo cual la fracción cristalina sería la siguiente:

$$x_c = [\Delta H_f(n) \times 14.026] / [\Delta H_{f_e} + \alpha(n)] \quad [17]$$

donde ΔH_f viene expresada en cal/g, la constante numérica que le multiplica es el peso molecular de la unidad metilénica, para convertir el valor de ΔH_f en cal/mol de $-\text{CH}_2-$, y n es el número de grupos metilénicos de la cadena exterior, incluyendo también el metilo terminal. ΔH_{f_e} se suele tomar como cero de acuerdo con los autores Broadhurst (124) y Jordan (39).

La cristalinidad presente en la cadena lateral exterior es solamente x_{cs} , que viene dada por:

$$x_{cs} = f \cdot x_c \quad [18]$$

donde f se define como:

$$f = \frac{\text{PM}_{\text{unidad estructural}}}{(\text{PM}_{\text{cadena lateral exterior}} - 1.008)} = \frac{\Delta H_f \text{ (cal/mol unidad)}}{\Delta H_f \text{ (cal/g)} (n) \times 14.026} \quad [19]$$

el número de grupos $-\text{CH}_2-$ cristalizados en la cadena lateral (n_c) es:

$$n_c = x_{cs} (n) = (x_c \cdot \text{PM}_{\text{unidad estructural}}) / 14.026 \quad [20]$$

y el número de metilenos amorfos restantes (n_a) es:

$$n_a = n - n_c \quad [21]$$

Los valores calculados según estas expresiones se dan en la Tabla IX.

Otro método para determinar la cristalinidad se obtiene al representar los valores de las entalpías de fusión de la serie frente al número de metilenos de la cadena exterior, que es una línea recta, expresada por:

$$\Delta H_f \text{ (cal/mol)} = C + k (n) \quad [22]$$

ecuación que es muy similar a la [16], especialmente si se observa que los valores obtenidos de $k = 721.6$ cal/mol de $-\text{CH}_2-$ y de $C = -8237$ cal/mol de unidad estructural, son muy parecidos a los de las parafinas según Jordan (39). La representación de la recta para el caso de los polímeros que nos ocupan se muestra en la Figura 34.

Cuando $\Delta H_f = 0$, es decir, cuando no se produce fusión, se puede decir que todos los grupos metilénicos se encuentran en estado amorfo, pudiéndose calcular el número de metilenos por debajo de los cuales no hay cristalinidad a partir del valor de la abscisa en el origen, o a partir de:

$$n'_a = \Delta H_{f_e} / k \quad [23]$$

donde n'_a se puede definir como la longitud crítica de la cadena lateral por debajo de la cual no existe manifestación aparente de la cristalinidad. Si se supone que el valor es constante a medida que va aumentando la longitud de la cadena lateral sin límite, la cristalinidad se puede expresar como:

$$x'_c = (n - n'_a) \times 14.026 / \text{PM} \quad \text{unidad estructural} \quad [24]$$

también en este caso el número de grupos metilénicos cristalizados es de:

Tabla IX. Estimación de la cristalinidad de las cadenas laterales para una serie de poli
 N-(10-N'-n-alkylcarbamoyl-n-decil) maleimidas.

COMPUESTO	Peso molecular unidad estructural	Peso molecular Cadena exterior	Cristalinidad x_c [17] x'_c [24]	f [19]	x_{cs} [18]	nº metilenos cristalinos n_c [20] n'_c [25]	nº metilenos amorfo n_a [21] n'_a [23]
PAMI 10-18	532	252,5	0,17 0,18	2,12	0,36	6,5 6,8	11,5 11,2
PAMI 10-16	504	224,4	0,12 0,13	2,26	0,27	4,3 4,8	11,7 11,2
PAMI 10-14	476	196,4	0,08 0,08	2,44	0,20	2,8 2,8	11,2 11,2
PAMI 10-12	448	168,3	0,02 0,03	2,66	0,05	0,6 0,8	11,4 11,2

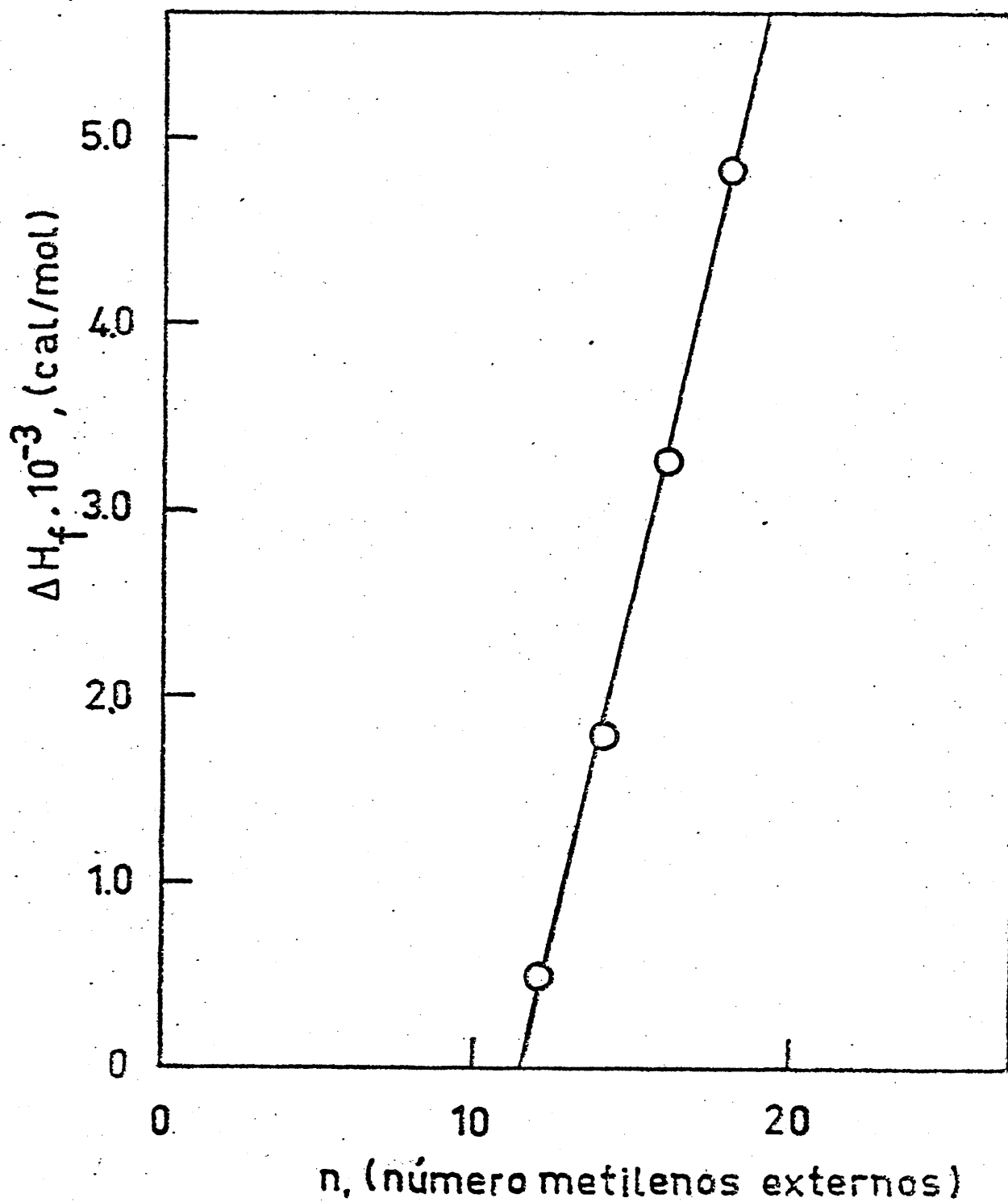


Figura 34. Representación de las entalpías de fusión (ΔH_f), obtenidas por DSC frente al número de metilenos externos para una serie de poli N-(10-N'-n-alkylcarbamoyl-n-decyl) maleimidas que presentan cristalinidad en las cadenas laterales.

$$n'_c = n - n'_a \quad [25]$$

Siempre que las hipótesis incluidas en las ecuaciones [17] y [24] sean válidas, ambos métodos deben conducir al mismo valor del grado de cristalinidad. Entonces se debe cumplir que:

$$x_c = x'_c \quad [26]$$

Los valores de ambos parámetros han sido tabulados en la Tabla IX . Los valores de x_c y x'_c que se presentan en las columnas cuarta y quinta de la Tabla IX.

Por todo esto puede decirse que la concordancia entre los valores de x_c y x'_c confirman la hipótesis de Jordan de que las entalpías de fusión de las parafinas en el sistema hexagonal se pueden utilizar como las de una muestra de polímero totalmente cristalino. Por otra parte, la concordancia confirma además la teoría de que únicamente deben utilizarse los metilenos de la cadena exterior a partir del grupo funcional para calcular n'_a y por ello x'_c en todos los polímeros.

Es de especial interés resaltar el hecho de que las cristalinidades obtenidas empleando las ecuaciones [17] y [24] , están reforzadas grandemente por el hecho de que los valores de los volúmenes específicos (densidades) que se dan en el Capítulo IV, en la Tabla VI , y que se representaron como densidades en la Figura 29, coinciden bastante bien con ellas; en la mencionada Figura 29, se puede apreciar el cambio de volumen específico en la serie a medida que crece el número de grupos metilénicos en la cadena n-alquílica exterior de las poli N-(10-N-n-alquilcarbamoil-n-decil) maleimidias.

Los polímeros en forma de peine presentan un valor que es anormalmente alto de energía interfacial debida al empaquetamiento de los grupos finales. La energía puede obtenerse a partir de la energía en el origen de una representación de las entalpías de fusión frente a la longitud de la cadena lateral de una serie homóloga de polímeros en forma de peine, es decir, coincide con el valor de k de la ecuación [22]

Esta energía está relacionada muy claramente con la necesidad de alcanzar una longitud mínima para que comience a producirse cristalización, como se puede observar cuando se comparan los valores para una serie de compuestos como se observa a continuación:

<u>Compuestos</u>	<u>ΔH_f (cal/mol) para $\alpha \dot{H} \rightarrow$ líquido</u>
n-alcanos (a)	- 2939.0
esteres etílicos (b)	- 4601.0
N-n-alquilacrilamidas (c)	- 3191.0
N-n-alquilacrilatos (c)	- 6831.0
poliesteres vinílicos (c)	- 7686.0
poli N-alquilacrilatos (c)	- 7271.0
poli N-alquilacrilamidas (c)	- 9262.0

(a) Datos de Broadhurst (124).

(b) Datos de Lutton (126).

(c) Datos de Jordan (118) y de Jordan et al. (39).

como puede apreciarse, el valor mínimo de la energía interfacial entre los obtenidos corresponde precisamente a los n-alcanos que terminan en grupos metilos. Su valor aumenta al hacerse mayor el volumen de los grupos extremos de la cadena para otras sustancias monoméricas. Cuando se produce la

polimerización de los compuestos sencillos, aunque no aumenta el volumen de los grupos finales, el valor de la energía interfacial aumenta aún más.

De lo dicho se deduce que el requerimiento energético para cristalizar es más alto en el caso de los polímeros que en el de los monómeros, lo cual influirá sin duda en la longitud crítica de cristalización de unos con respecto a otros.

Es muy interesante considerar en este punto la determinación de la influencia de los factores que controlan la cristalización sobre el valor de la energía interfacial. Se conoce con detalle según la teoría clásica de la nucleación (127)(128)(129), que la velocidad de formación homogénea de un núcleo estable viene controlada por dos procesos: el proceso de transporte de moléculas en la interfase sólido-líquido y el proceso de formación de un núcleo de un tamaño mínimo para que sea estable. El factor controlante a temperaturas ligeramente inferiores al punto de fusión es el proceso de nucleación. Por el contrario, a bajas temperaturas se hace importante el proceso de transporte, el cual es proporcional además a la viscosidad del fundido (127). Esto es importante sobre todo en polímeros a temperaturas muy próximas a las de transición vítrea.

Los compuestos objeto del presente trabajo son idóneos, por los motivos ya indicados, para el estudio de este problema, por lo cual hemos llegado a intentar relacionar de una manera cualitativa la longitud crítica de la cristalización y el valor de la energía interfacial con los dos factores ya señalados anteriormente.

La longitud crítica de cristalización de las cadenas laterales en polímeros en forma de peine varía mucho de unos casos a otros. En la parte siguiente se muestran algunos valores de esta longitud para distintos tipos de polímeros, calculadas mediante la fórmula [23] indicada anteriormente.

Polímero	número crítico de grupos $-\text{CH}_2-$
PAMI (Este trabajo)	11.2
PEMI (a)	8.7
poliacrilatos de n-alquilo (b)	9.2
poliesteres vinílicos (b)	9.3
poli N-n-alquilacrilamidas (b)	12.0

(a) Datos de J.I. González de la Campa (27).

(b) Datos de Jordan et al. (39).

Estos datos ponen de manifiesto la influencia de la cadena principal y de su flexibilidad sobre la longitud crítica de cristalización. De esta forma las poli N-(10-n-alquiloxicarbonil-n-decil) maleimidas (27), que presentan como se ha dicho la máxima flexibilidad debido a la estructura y longitud del puente de unión entre cadenas principales y laterales, tienen la menor longitud crítica de las sustancias que se están comparando. Las poli N-(10-N-n-alquilcarbamoil-n-decil) maleimidas, presentan cadenas principales más rígidas, como consecuencia de la presencia del grupo amida, por lo cual la longitud crítica es bastante alta. Los poliacrilatos de n-alquilo y los poliesteres vinílicos, que tienen cadenas principales y puentes de unión muy semejantes, empiezan a cristalizar cuando se alcanza para ellos la misma longitud en las cadenas laterales.

Por último, las poli N-n-alquilacrilamidas, cuyas cadenas principales son más rígidas debido a la presencia del grupo amida, son aquellos compuestos que presentan una mayor longitud crítica. Por lo que se refiere a las poli N-(n-alquil) maleimidas (11), se puede indicar que la cadena principal es más rígida que las mencionadas, y no presentan cristalinidad, ni siquiera en el miembro de la serie con 18 átomos de carbono en la cadena lateral n-alquílica.

Como puede apreciarse, a igualdad de cadenas laterales la longitud crítica varía con la composición de las cadenas principales. Cuanto mayor sea la flexibilidad de las cadenas principales menor es la longitud de cadena que es necesaria para la cristalización. Esto indica que dicha longitud no aparece relacionada con la energía libre que es necesaria para formar un núcleo cristalino estable, porque esta energía sería igual para todos los casos, sino que está relacionada con el término de transporte, que dependería de las restricciones a que de lugar la cadena principal en el movimiento de las laterales.

Es de gran importancia a este respecto el estudio de la relación entre T_m y T_g para este tipo de polímeros, ya que como hemos indicado el factor de transporte es el que controla la cristalización cuando nos encontramos en las proximidades de T_g . Si se comparan los datos de Jordan (118) sobre los poliacrilatos de *n*-alquilo y las poli *N*-*n*-alquilacrilamidas con los obtenidos para las poli *N*-(10-*n*-alquiloxycarbonil-*n*-decil) maleimidias, se observa que las diferencias entre T_m y T_g en el punto que corresponde a la longitud crítica de cristalización son máximas para el caso de las maleimidias con grupo ester, seguidas por los poliacrilatos de *n*-alquilo, las poli *N*-(10-*N*-*n*-alquilcarbamoil-*n*-decil) maleimidias y las poli *N*-*n*-alquilacrilamidas. El hecho de que entre las dos últimas existan diferencias más pequeñas, que coincide con una mayor longitud crítica y un valor mayor de energía interfacial, indican con claridad que las dificultades de nucleación en los polímeros con largas cadenas laterales se deben a la existencia de una barrera energética para el transporte molecular, y no a la necesidad de una dimensión crítica para la nucleación.

El valor excesivamente alto de la energía interfacial parece ser que es debido a las dificultades para la difusión molecular cuando se acerca a la temperatura de transición vítrea. El factor determinante de la longitud

de cadena requerida para una nucleación efectiva parecen ser las restricciones al movimiento de las cadenas laterales, impuestas por la rigidez de las cadenas principales.

Se pueden hacer algunas consideraciones acerca de los valores obtenidos para las entropías de fusión de las poli N-(10-N'-n-alquilcarbamoil-n-decil) maleimidadas, y que se recogen en la Tabla VIII; puede observarse que se corresponden bastante bien con los de poli N-n-alquilacrilamidas, calculados por Jordan et al. (39), que presentan el mismo número de metilenos en la cadena lateral exterior n-alquílica. Esto está en bastante buen acuerdo con la estructura que presentan ambos tipos de polímeros, ya que tienen un grupo amida en la cadena lateral, que reduce su flexibilidad de una forma similar en los dos casos, teniendo una longitud crítica de cristalización parecida.

Si se comparan las entropías de fusión de nuestros polímeros con otros que tienen cadenas laterales más flexibles, por poseer grupos funcionales que reducen su rigidez, se observa que para aquellos que tienen el mismo número de metilenos en la parte exterior de la cadena lateral, las poli N-(10-N'-n-alquilcarbamoil-n-decil) maleimidadas, presentan valores de entropías de fusión más bajas que polímeros similares con un grupo ester en la cadena lateral.

VI. TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA.

a. Introducción.

La inserción de un grupo lateral dentro de la espina dorsal de un polímero afecta profundamente a sus propiedades físicas. En el caso de que el grupo sea fuertemente polar, los movimientos de la cadena estarán restringidos por las interacciones intermoleculares. Si el grupo es voluminoso o la configuración del mismo permite repulsiones polares intramoleculares, la cadena estará dificultada internamente en su movimiento. Sin embargo, si el grupo que se inserta es flexible y se une a la cadena principal por medio de enlaces sencillos, debido a la disminución de las interacciones moleculares entre las cadenas principales, esta se vuelve más flexible (119). La mencionada flexibilidad está más acusada cuando el grupo insertado es un alquilo, y tanto más cuanto mayor es la longitud de dicho grupo (14)(45)(130). No obstante, se ha podido observar que una inversión aparente en el efecto anterior cuando las cadenas laterales alcanzan una cierta longitud que viene a ser la misma para todos los polímeros estudiados (14)(119)(130)(131), con independencia de su cadena lateral, y que se produce cuando la longitud de la cadena es mayor de 8 carbonos, o en algunos casos más, se atribuye a interacciones que son debidas (14)(40)(119)(132) a entrecruzamientos secundarios resultantes de la cristalinidad de las cadenas laterales.

La disminución de la T_g con el aumento de longitud de la cadena lateral, y por tanto con el número de metilenos, está relacionada con el aumento del número de enlaces flexibles en la molécula. El efecto del aumento de flexibilidad sobre la temperatura de transición vítrea no es lineal, sino que tiende a un valor asintótico, como puede observarse en todas las series estudiadas hasta ahora (14)(45)(130), y como se va a discutir más adelante.

En el caso de las amidas, los grupos alquilos aumentan la flexibilidad,

mientras que por la formación de puentes de hidrógeno se llega a perder libertad conformacional. La elevada energía cohesiva de las amidas puede ayudar a la plastificación interna en mezclas mecánicas, puede en caso de copolímeros oponerse a la flexibilidad al introducir entrecruzamientos (119).

Los estudios realizados por Gordon y Taylor (133), Mandelkern (134) y Wood (135) sobre temperaturas de transición vítrea en copolímeros concluyen que cada homopolímero contribuye a la T_g total con el valor de su temperatura de transición vítrea, según su fracción en peso dentro del copolímero.

Si todas estas relaciones cuantitativas que han sido desarrolladas para copolímeros se pueden aplicar también a homopolímeros en los que se han introducido cadenas laterales de distinta estructura química, esto permitirá la predicción de los valores correspondientes de la temperatura de transición vítrea.

Es necesario considerar a los polímeros con largas cadenas laterales como copolímeros que están formados de una parte por las cadenas principales y los puentes de unión, y de otra por las cadenas metilénicas. Esto permitirá a partir de los valores de T_g de una serie homóloga de longitudes variables de cadena lateral, obtener la T_g del polietileno, que es un valor límite alcanzado cuando la longitud de la cadena lateral creciera indefinidamente.

Tanto Grievesson (136), como Faucher y Koleske (137), y también Barton y Lee (138), han realizado estudios sobre el tipo de extrapolaciones propuesto, empleando tanto polímeros lineales, como otros con largas cadenas laterales, llegando a distintos resultados dependiendo mucho del tipo de polímero utilizado. Estas diferencias no se han podido explicar satisfactoriamente por el momento, aunque se intentó en varias ocasiones (116)(136)(137)(138).

De acuerdo con los resultados existentes en la literatura, así como

de las explicaciones tentativas que se han dado, existen dos tipos de problemas que tratar sobre la transición vitrea de las poli N-(10-N'n-alquil-carbamoil-n-decil) maleimidadas y que deben ser resueltos. Por un lado se debe tratar la influencia de la cristalinidad sobre la T_g , para estos polímeros en forma de peine, y por otro la relación entre T_g y estructura de las cadenas laterales n-alquílicas. Ambos problemas se estudiarán por separado dentro del presente Capítulo.

b. Parte experimental.

Las temperaturas de transición vítrea, T_g , de los polímeros en estado sólido se midieron en un calorímetro diferencial programado Du Pont Thermal Analyzer Modelo 900 (Wilmington, Delaware), al que se le ha acoplado una célula calorimétrica. La célula se enfrió con nitrógeno líquido en todos los casos, empezando las medidas a la temperatura de -100°C . Las medidas se hicieron a distintas velocidades de calentamiento (5.0, 10.0, 15.0 y 20.0 $^\circ\text{C}/\text{minuto}$), para obtener la temperatura de transición vítrea por extrapolación de los valores obtenidos a las diversas velocidades utilizadas.

Para determinar los valores de las temperaturas de transición vítrea obtenidas a partir de las experiencias realizadas por calorimetría diferencial programada, se puede tomar cualquiera de los diversos criterios que existen en la literatura; Shultz y Gendron (139) han resumido todas las posibilidades de evaluar la T_g , y según ellos se pueden tomar los valores siguientes:

Temperatura inicial (T_i) y temperatura final (T_f) de la transición, que son difíciles de determinar con precisión, debido al pequeño ángulo que forman las curvas con las tangentes inicial y final.

T_{inf} , o temperatura en el punto de inflexión. La temperatura de intersección de la tangente inicial con la tangente trazada a través del punto de inflexión (T_u) y la de intersección de la tangente final con la tangente trazada a través del punto de inflexión (T_w), presentan el mismo problema que las temperaturas inicial y final.

Finalmente se puede considerar la temperatura en el punto medio de la línea trazada entre T_u y T_w , que se denomina $T_{1/2}$.

Más recientemente Barrales kienda, González Ramos y Sánchez Chaves (140) han puesto de manifiesto que existe una excelente concordancia entre los va-

lores de la temperatura de transición vitrea determinadas dilatométricamente y las que se determinan a partir de medidas a diversas velocidades de calentamiento y extrapolación a velocidad de calentamiento nula, cuando se toma el valor de la T_g medida en el punto medio. Por todo ello se tomó $T_{1/2}$ para los cálculos de T_g , localizándole por las tangentes antes y después de los cambios de dq/dT con T . En términos prácticos hay un buen precedente para tomar este criterio (141) y también buenos argumentos de naturaleza teórica que le apoyan (142).

c. Discusión de resultados.

En la Figura 35 se han representado una serie de DSCgramas para el caso de la poli N-(10-N'-etilcarbamoil-n-decil) maleimida obtenidos a varias velocidades de calentamiento, que es un ejemplo del trabajo realizado para todos los miembros de la serie.

Para determinar el valor de T_g comparable al que se obtiene a condiciones estáticas se han extrapolado los valores de las transiciones vítreas a velocidad de calentamiento nula. Para ello se han utilizado los valores de T_g de acuerdo con Wrasidlo (143), ya que la linealidad, y su extrapolación es mejor que representar directamente los valores de T_g frente a la velocidad de calentamiento. En la Figura 36 se representa una de estas extrapolaciones para el caso de la poli N-(10-N'-etilcarbamoil-n-decil) maleimida. Los valores de T_g a velocidad de calentamiento nula ($R_H \longrightarrow 0$), y los de las pendientes de la representación de $\log T_g$ frente a R_H ($\Delta \log T_g / \Delta R_H$) se obtuvieron mediante un ajuste por mínimos cuadrados de primer grado, a partir de los valores obtenidos para las distintas velocidades de calentamiento.

Los valores de las temperaturas de transición vítrea para las poli N-(10-N'-n-alkilcarbamoil-n-decil) maleimidias se muestran en la Tabla X. Igualmente en la Figura 37 se han representado los valores de T_g frente al número de grupos metilénicos de la cadena exterior para todos los miembros de la serie. Como puede observarse en la mencionada Figura 37, el comportamiento de la serie es similar, disminuyendo la T_g conforme va aumentando el número de metilenos de la cadena lateral externa.

La relación entre T_g y el número de metilenos no es lineal observándose que la influencia de los grupos metilénicos disminuye a medida que aumenta la longitud de la cadena. De esta forma, la representación de T_g frente al número de metilenos no da lugar a una recta, sino a una curva cuya pen-

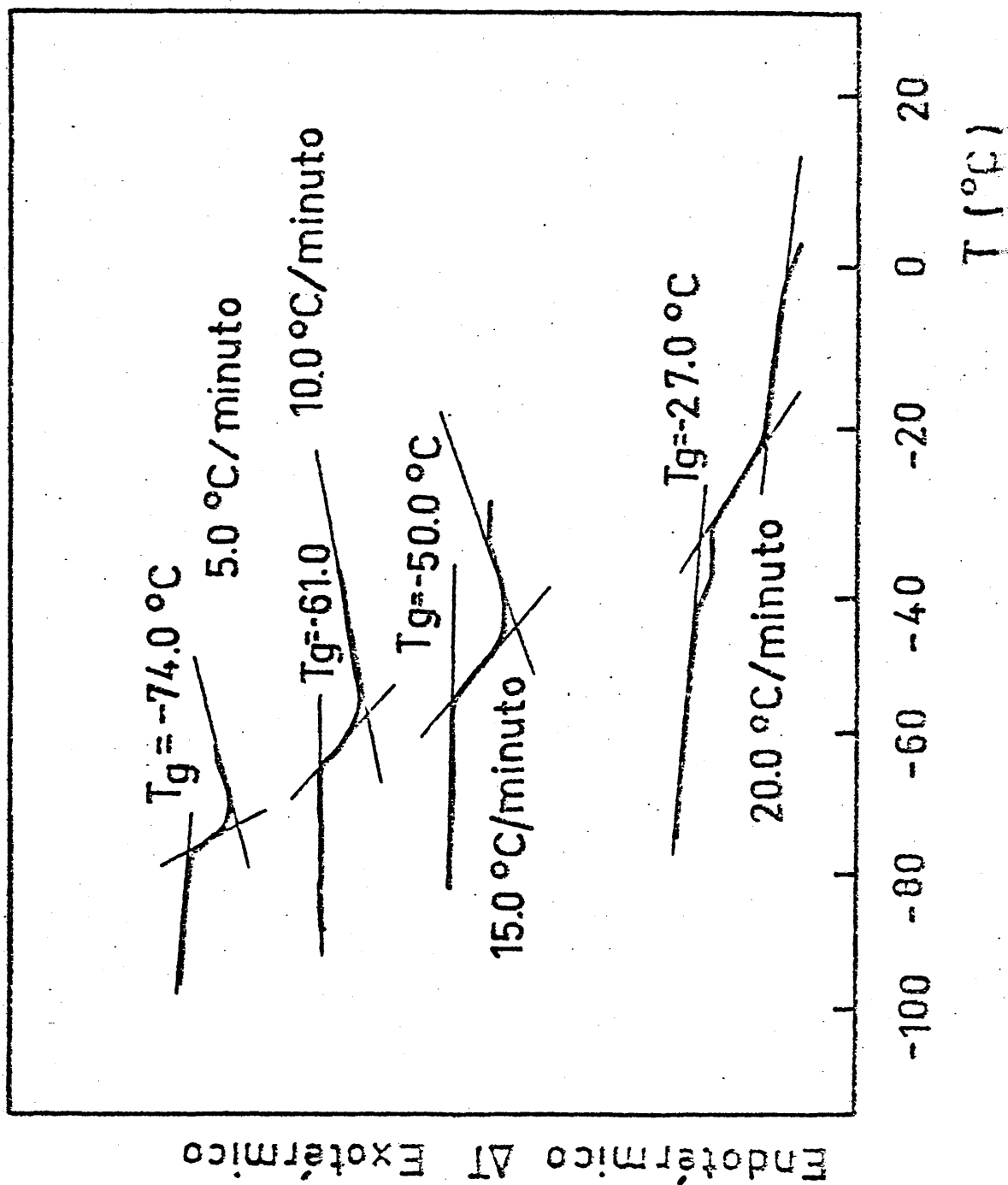


Figura 35. Representación de los DSCgramas como una función de ΔT frente a T , indicando las temperaturas de transición vítreas aparentes a distintas velocidades de calentamiento de poli N-(10-N-etilcarbamoyl-n-decil) maleimida.

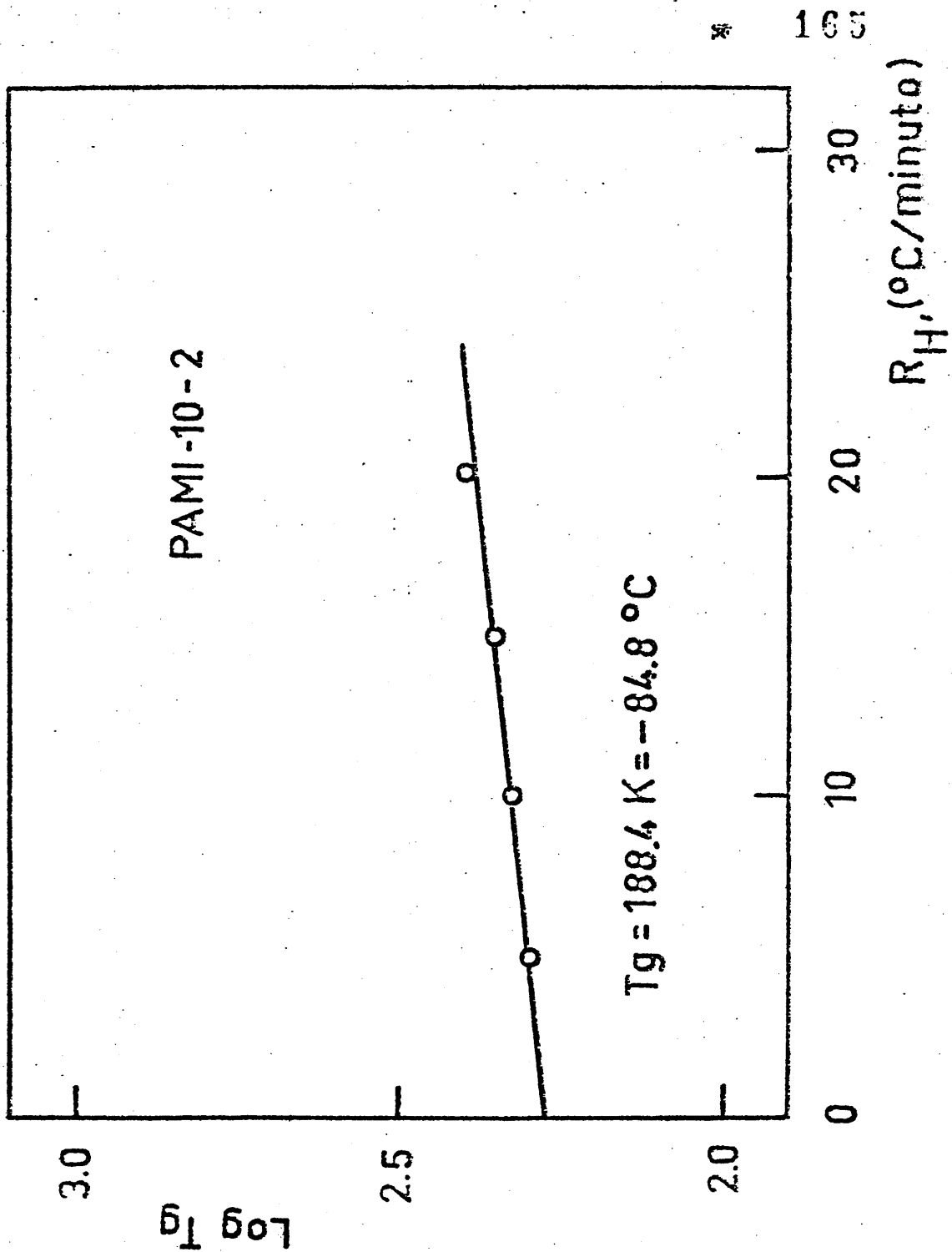


Figura 36. Representación de la temperatura de transición vítrea aparente ($\log T_g$) frente a la velocidad de calentamiento R_H ($^\circ\text{C}/\text{minuto}$) para la poli N-(10-N-etilcarbamoil-n-decil) maleimida. Los círculos representan valores tomados en el punto medio.

calentamiento, extrapoladas a velocidad de calentamiento nula ($R_H \rightarrow 0$), y contenidos totales y de la cadena exterior en grupos metilénicos, para las poli N-(10-N'-n-alkylcarbamoyl-n-decyl) maleimidas.

COMPUESTO	-CH ₂ - (total) (%)	-CH ₂ - (cadena exterior) (%)	T _g (1/2) (K)				T _{gRH} → 0 (K)	$\frac{\Delta \log T_g}{\Delta R_H} \cdot 10^3$
			R _H = 5	R _H = 10	R _H = 15	R _H = 20		
PAMI 10-18	73.68	47.37	178.5	208.2	233.7	241.2	156.7	2.84
PAMI 10-16	72.22	44.44	175.2	202.2	220.2	230.2	159.8	2.10
PAMI 10-14	70.59	41.18	178.7	203.7	222.2	246.2	162.2	1.68
PAMI 10-12	68.75	37.50	188.2	221.2	236.2	265.2	165.9	1.95
PAMI 10-10	66.67	33.33	180.2	213.2	238.2	260.2	165.9	1.95
PAMI 10-8	64.24	28.57	189.2	213.7	239.2	272.2	167.8	1.85
PAMI 10-6	61.53	23.07	189.2	210.7	235.2	264.2	173.8	1.67
PAMI 10-4	58.33	16.67	196.7	214.2	233.7	243.2	181.9	1.37
PAMI 10-2	54.55	9.09	199.2	212.2	223.2	246.2	188.4	0.97

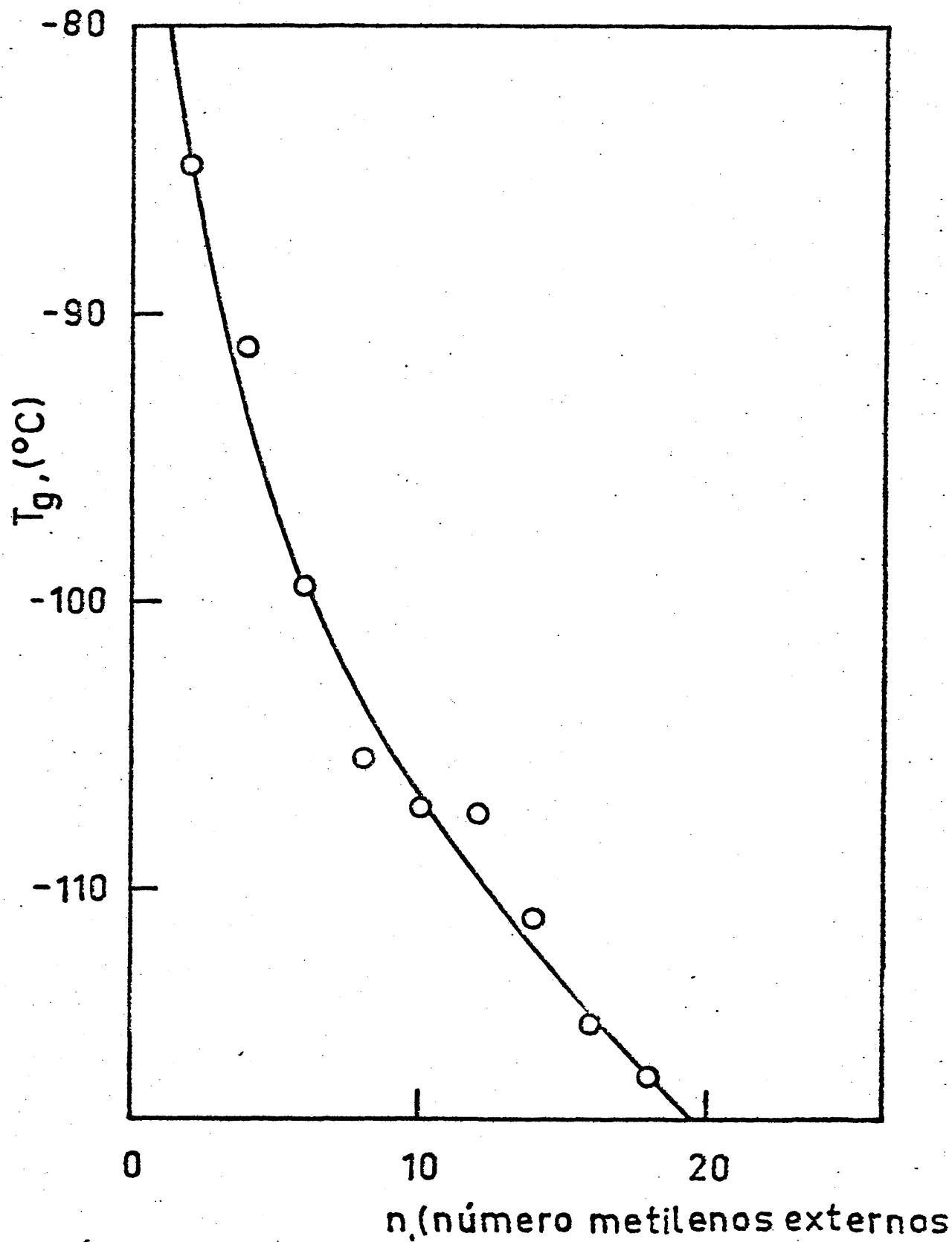


Figura 37. Representación de la temperatura de transición vítrea como función del número de metilenos externos de una serie de poli N-(10-N $^{\underline{n}}$ -alquilcarbamoil- \underline{n} -decil) maleimidias.

diente disminuye.

En primer lugar, se observa el hecho de que por nuestras experiencias calorimétricas no se ha podido apreciar más que una transición vítrea en cada muestra. Como los valores obtenidos no se ajustan a los correspondientes a la T_g del polietileno puro, que viene a ser de 195 ± 10 K (-78°C), es por lo que cabe pensar en otro tipo de transición. En la actualidad ya se conocen una gran cantidad de datos que muestran la existencia de otros tipos de transiciones a valores por debajo de T_g . Entre estos diversos tipos se encuentran los movimientos de la cadena lateral en forma general, que son muy variados y dependen de la naturaleza de la misma.

La causa de estos movimientos según Boyer (144) puede estar en :

- 1) Grupos esteres en los poliacrilatos y polimetacrilatos de n-alquilo (145)(146).
- 2) Grupos esteres en los polivinileteres de n-alquilo (147).
- 3) Rotación de los grupos metilo en el polipropileno, y de una forma general de grupos n-alquilo en poli α -olefinas (148)(149)(150)(151)(152).

Primeramente, Schell, Simha y Aklonis (153) han estudiado las transiciones múltiples de polivinil n-alquileteres, encontrando que hay una transición vítrea principal, T_g , que disminuye conforme aumenta la longitud de la cadena hasta que se alcanza un determinado número de átomos de carbono en la cadena lateral. En poli n- α -olefinas (154) y en polimetacrilatos de n-alquilo (155)(156) se ha encontrado también este comportamiento, considerándose que se debe a un incremento en la movilidad de las cadenas principales, como consecuencia de la presencia de cadenas laterales flexibles, es decir, debido a la existencia de un fenómeno de plastificación. En este caso podría aplicarse la ecuación de Gordon-Taylor-Wood (133)(135).

En las poli N-(n-alquil) maleimidias se ha encontrado una transición similar (140); por aplicación de la indicada ecuación de Gordon-Taylor-Wood

(133)(135). Se ha llegado a la obtención de la temperatura de transición vítrea del polietileno (195 ± 10 K).

La segunda transición vítrea que han encontrado Schell, Simha y Aklonis (153), y que denominan $T_{gg}^{(1)}$ muestra con respecto a la longitud de una cadena lateral el mismo comportamiento que el presentado por la primera transición T_g . La transición debe ser causada por movimientos de la cadena lateral similares a los que ha propuesto Boyer (144), y que ya se indicaron con anterioridad.

La tercera transición encontrada por Schell et al. (153), es independiente de la longitud de la cadena y tiene un valor de unos 100 K, debe ser atribuida según Slichter y Mandell (148) a la rotación de un grupo metilo alrededor de su enlace; y se le denomina con la notación de $T_{gg}^{(2)}$.

En las poli N-(10-n-alquiloxycarbonil-n-decil) maleimidadas la transición medida experimentalmente se puede considerar similar a la segunda transición encontrada por Schell et al. (153), tanto en lo que hace referencia a su comportamiento, como en cuanto al intervalo de temperatura en el que se ha encontrado (27). El movimiento de la cadena lateral en este caso ha de atribuirse a la rotación alrededor del enlace éter del oxígeno y de la larga cadena metilénica a partir de dicho enlace, de tal forma que el enlace -C-O- permite el movimiento de la cadena lateral con independencia de la cadena principal. En este caso, la cadena lateral exterior se comportaría como una estructura polimetilénica lineal.

Las poli N-(10-N'-n-alquilcarbamoil-n-decil) maleimidadas presentan en su cadena lateral un grupoamida, que como es bien conocido es poco flexible, restringiendo un poco los movimientos de la cadena lateral; no obstante, si se considera tan sólo la parte de cadena contada a partir del grupo amida, es decir de la cadena exterior, se podrían comparar con las transiciones térmicas del polietileno de una forma análoga. Por todo lo expuesto, es necesario

hacer algunos comentarios sobre la transición vítrea del polietileno con el objeto de poder observar y conocer cual de ellas puede ser asignada en nuestro caso a las encontradas para la serie de polímeros que estamos estudiando.

Sobre la transición vítrea del polietileno existe una gran controversia en la literatura. No obstante, Boyer (157) ha propuesto una interesante hipótesis que parece reconciliar los distintos puntos de vista. Se hace la suposición de que hay una doble transición vítrea para el polietileno semicristalino cristalizado en bloque; una de ellas, la más baja, $T_g(L)$, que equivale a la T_g principal y es la corriente en polímeros amorfos, y otra más alta $T_g(U)$, que varía con la cristalinidad (158)(159); siendo sus orígenes los segmentos en forma de lazo, plegamientos de cadenas y segmentos en formas entrelazadas. La tercera forma es la relajación clásica, T_γ , del polietileno. La última de ellas se ha establecido en forma definitiva (158)(159), y es de $T_g = 145 \pm 10 \text{ K } (-128^\circ\text{C})$.

A partir de los datos calorimétricos de Stehling y Mandelkern (158), se puede confirmar la asignación de la transición γ del polietileno como una transición vítrea primaria que es fácilmente detectable en muestras que no presentan un índice de cristalinidad elevado.

Por todo lo visto en resultados procedentes de otros autores, y de los obtenidos de nuestros polímeros, se puede concluir que cuando las cadenas laterales están separadas de las principales por enlaces flexibles, muestran una transición que es prácticamente independiente de las cadenas principales. El valor de esta transición se aproxima en todos los casos a la transición γ del polietileno como se demostrará posteriormente.

Además de la transición vítrea principal, hay también otras transiciones menores o transiciones secundarias. Cuando se presentan este tipo de transiciones se designan de mayor a menor temperatura por las sucesivas letras del alfabeto griego: β, γ, δ , y así sucesivamente (160).

Así, de esta forma, en el PMMA se produce una relajación mecánica que se ha atribuido a reorientaciones del grupo lateral alquilo, y que es con toda probabilidad similar al mecanismo propuesto de la transición γ del polietileno para los miembros más altos de la serie (146)(161)(162)(163).

Según Schatzki (164), la transición γ está causada por la rotación impedida de un segmento. Por otra parte, la transición sólo ocurrirá si algunos sustituyentes de la cadena están dentro del cilindro engendrado por el giro de los cuatro átomos de carbono del segmento. Las ideas expuestas en este trabajo pueden extenderse a cadenas que contienen heteroátomos. Para las poli α -olefinas con cadenas laterales no ramificadas, los picos que deben distinguirse son los de -100°C , -140°C y -170°C . El pico de -140°C puede asignarse a la rotación alrededor del enlace C-C inmediatamente adyacente a la cadena principal. El pico a -170°C se debe al enlace C-C separado de la cadena lateral de tal forma que no presenta impedimento estérico (posiblemente del grupo etilo terminal). El pico a -100°C (T_{γ}) sólo aparece en los homólogos más altos de la serie.

Heijboer (160) indica que la T_{γ} se debe a un movimiento interno dentro de la cadena lateral del polímero, sin interacciones con la cadena principal. Son ejemplos típicos de estos movimientos internos los radicales R del grupo $-\text{COOR}$ en los polimetacrilatos.

Otra causa posible es la rotación de un grupo lateral alrededor del enlace que le une a la cadena principal. El grupo lateral se mueve de forma rígida, y su rotación no tiene porqué ser completa.

Schell, Simha y Aklonis (153) observaron en los polivinilalquileteres dos transiciones a temperatura inferior a la de transición vítrea: $T_{\text{gg}}^{(1)}$ que está influenciada por la cadena lateral, y $T_{\text{gg}}^{(2)}$ que no depende de la longitud de dicha cadena lateral. Cuando la temperatura de transición aumenta, es porque la longitud de la cadena lateral corresponde a un n-octi-

lo; en tanto que la cristalización de la cadena lateral no ocurre hasta el polivinildecileter. La cristalización de la cadena lateral actuará como un entrecruzamiento físico y alcanzará la T_g .

Aunque no hay primer orden cristalino en el punto de fusión del poliviniloctileter, las cadenas laterales están ordenadas probablemente en alguna extensión; esta estructura regular puede actuar también como un entrecruzamiento físico que produce un incremento de la T_g .

$T_{gg}(1)$ disminuye conforme aumenta la longitud de la cadena lateral hasta el n-octilo. $T_{gg}(2)$ se ha observado ampliamente y se considera como un proceso de relajación en la cadena lateral. Su posición es prácticamente independiente de la longitud de la cadena lateral y la magnitud es relativamente grande y comparable con la transición l-g. Un movimiento adecuado de la cadena lateral implicaría la rotación del oxígeno alrededor de la unión éter de la cadena principal. La transición $T_{gg}(2)$ se asigna al movimiento de rotación del grupo carbometoxi impedido por el grupo metilo de la cadena principal (155), como se ha comprobado por medidas dieléctricas por Deutsch, Hoff y Keddish (145).

La $T_{gg}(1)$ depende de la flexibilidad de la cadena lateral y es posiblemente un movimiento de tipo manivela alrededor de la cadena principal como describe Boyer (144) y propone Schatzki (165) para el polietileno.

La localización de la temperatura de transición vítrea del polietileno ha sido materia de discusión durante bastante tiempo (144)(164). El tema ha sido revisado en profundidad por Boyer (157). Por extrapolación de temperaturas de transición vítrea de copolímeros de etileno se obtienen valores comprendidos entre -120 y -80°C . Por dilatometría del polietileno, se llega a valores entre -65 y -120°C , y aunque todavía no se ha determinado con exactitud, Boyer obtiene -93°C utilizando una extrapolación de volumen libre; además de estos se han encontrado otros muchos valores de

temperaturas de transición vítrea.

En general se está de acuerdo con que una base molecular de la transición vítrea corresponde a la libertad de movimiento cooperativo de largo alcance en la región amorfa, que se pone de manifiesto por una dispersión en el módulo mecánico. El polietileno sólo muestra una mayor dispersión a bajas temperaturas, que es la llamada transición γ (-105°C a 100 cps). Se observa una dispersión mecánica a la temperatura de transición γ , apreciándose en todos los copolímeros y homopolímeros conteniendo grupos metilenos en la cadena principal, donde $n \geq 4$. La temperatura de dispersión es esencialmente independiente de la composición.

Estos movimientos deben ser posibles sin necesitar comportamiento cooperativo de largo alcance de las cadenas amorfas puesto que la transición ocurre 50°C e incluso más, por debajo de la transición vítrea de los copolímeros. El único tipo de mecanismo que satisface estas necesidades parece ser la rotación impedida de un segmento en forma de manivela. Por otra parte, la transición ocurrirá solo si algunos de los sustituyentes de la cadena están dentro del cilindro formado por cuatro átomos de carbono. Esto ocurre sólo en polímeros con largas cadenas laterales, en las que el grupo funcional tenga poca movilidad.

En la mayor parte de las series homólogas formadas por la adición de grupos metilenos, tiene lugar un mínimo de T_{γ} en los polímeros que presentan cadenas laterales que contienen de 7 a 14 grupos metilenos, dependiendo su posición precisa del resto de la estructura del polímero. En general, la unidad repetitiva parece favorecer una cadena lateral más larga antes de alcanzar el mínimo, posiblemente ayude a prevenir la asociación molecular entre cadenas laterales adyacentes (166).

Los resultados muestran que al aumentar la longitud de la cadena lateral desde el éster metílico en adelante, el proceso de reblandecimiento se

desplaza hacia temperaturas más bajas (167). Este hecho ha sido observado por otros autores (168)(169), y atribuido a la reducción de las fuerzas cohesivas entre las cadenas, logrando aumentar su separación de la cadena principal. También es importante la forma que tenga la cadena principal, para una separación creciente no será necesario dirigir la flexibilidad de la cadena lateral a temperaturas más bajas. Por lo que se refiere al máximo secundario, al aumentar la longitud de la cadena lateral de los esteres, el proceso β tiende a diferenciarse menos, y finalmente a desaparecer.

Los grupos voluminosos tienden a suprimir la flexibilidad, y de esta forma el proceso γ por impedimento estérico.

Farrow, Mc Intosh y Ward (170) han estudiado los fenómenos de transición en polialquiléntertalatos. En ellos se encuentran tres transiciones: α , β y γ ; α corresponde al punto de fusión, β es la transición vítrea. La transición γ está relacionada con movimientos en la parte alifática de la cadena mientras que la transición β está asociada con el enlace carbonilo-alquilo. La transición γ está restringida a movimientos intramoleculares muy pequeños, mientras que la transición β está asociada a un cambio configuracional.

La transición γ está relacionada con movimientos en la parte alifática de la cadena, y la transición β con movimientos y rotación del enlace grupo carbonilo-grupo alquilo. Se ha sugerido esta interpretación por la similitud entre la transición γ en estos polímeros y en el polimetileno, donde está asociada con el movimiento de segmentos de grupos CH_2 , y el hecho de que la transición vítrea tiene lugar a temperaturas que parecen consistentes con otros datos.

Dammont y Kwei (163) han encontrado para sus polibisfenol A diglicil-eter- α - ω -diaminas una T_g de -125°C , característica del polietileno, que se debe probablemente a los últimos cinco átomos de carbono.

Se ha tratado de relacionar la T_g con el número de unidades metilénicas que hay en la espina dorsal del polímero. En una revisión hecha por Schatki (164) se llega a la conclusión de que la transición γ tendrá lugar en todos los polímeros de estructura $[(-CH_2-)_n-R-]$ si $n \geq 4$. El proceso molecular asociado con esta dispersión puede visualizarse como una rotación impedida de un segmento de cadena alrededor de dos enlaces colineares en forma de manivela. El tamaño del grupo R y la flexibilidad del enlace entre $(-CH_2-)_n$ y $-R-$, puede ejercer una influencia sobre el movimiento del grupo $(-CH_2-)_n$.

Cuando R es $-O-CO-\phi-CO-O-$, tiene lugar para $n \geq 6$, mientras que para los poliésteres lineales, $n = 3$ o 4 , debido a la mayor flexibilidad de las uniones eter. Cuando se trata de polímeros entrecruzados, como ocurre en el caso de las resinas epoxi entrecruzadas con etiléndiamina, se ha llegado a una T_g de $-200^\circ C$, mientras que para las lineales es de $-125^\circ C$, como en el caso de la estructura $-O-(-CH_2-)_n-O-$.

Sobre la suposición de que el enlace por puente de hidrógeno de los grupos amida de los nylons interfiere bastante sobre la propagación de la relajación a lo largo de la cadena principal de los polímeros, puede apoyarse también el caso de los polímeros que vamos a estudiar.

Con objeto de conocer la contribución del grupo metileno a la temperatura de transición vítrea de los polímeros, Barton y Lee (138) han propuesto un método, basado en que la mayor parte de los homopolímeros se pueden tratar como copolímeros ideales, en los cuales las unidades de monómero son los grupos estructurales del homopolímero los que forman la unidad repetitiva. Un grupo estructural, en general, se considera como el segmento de polímero más pequeño capaz de una oscilación torsional independiente con respecto a sus vecinos más próximos.

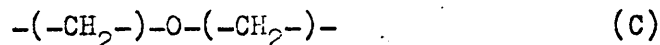
Para relacionar todo esto para una gran variedad de polímeros es esencial que los vecinos de cada grupo particular sean invariables, y que los

grupos sean clasificados de esta manera.

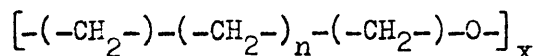
Barton y Lee (138) han considerado una serie de polieteres, que comprenden los siguientes tipos de metilenos,



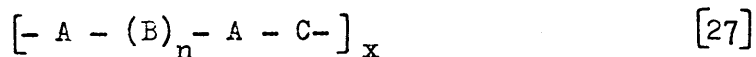
y un tipo de grupo eter,



que se pueden designar por A, B y C respectivamente, y el primer miembro de la serie, el polioximetileno, contiene un grupo del tipo $-\text{O}-(\text{-CH}_2\text{-})-\text{O}-$, designado en este caso por D. La estructura de un polióxido, cuya unidad estructural se expresa por la fórmula general,



se puede escribir como:



Mediante el análisis de una gran cantidad de polímeros se ha llegado a la siguiente ecuación que puede emplearse con una considerable precisión para relacionar la transición vítrea con la estructura (171)(172):

$$T = \frac{\sum_i n_i T_i}{\sum_i n_i} \quad [28]$$

en esta ecuación n_i representa el número de grupos de tipo i en la unidad estructural y T_i un parámetro aditivo de temperatura que está asociado al grupo i. Cuando esta expresión se aplica a la estructura 27, nos conduce a la ecuación siguiente:

$$(n + 3) T_G = (2 T_A + T_C) + n T_B \quad [29]$$

en donde $(2T_A + T_C)$ es una constante para cada serie determinada. De una representación lineal de $(n+3) T_\gamma$ frente a n para una serie de polieteres, polioxietileno, polioxitrimetileno y polioxitetrametileno han conducido a Barton y Lee (138) empleando los datos de Faucher y Koleske (137) a un valor de T_γ de 140 K, que corresponde con T_B , para un grupo metileno con metilenos vecinos. Este resultado está de acuerdo con la T_g obtenida por Faucher y Koleske (137) empleando el método de Grievesson (136) del contenido porcentual en grupos metilenos de 138 K.

Una segunda aproximación del método de Barton y Lee (138) consiste en considerar que todos los grupos metilenos son equivalentes, de tal forma que $T_A = T_B = T_D = T_B$, la T_g del polioximetileno se puede medir y tenemos que, para la estructura $[-(-CH_2-)_m-O-]_x$ puede escribirse la ecuación:

$$(m + 1) T_g = T_C + m T_B \quad [30]$$

La representación de $(m + 1) T_g$ frente a m , les dio a Barton y Lee el valor de T_B , que fue de 140.2 K, que no difiere apenas del valor T_B según la primera aproximación.

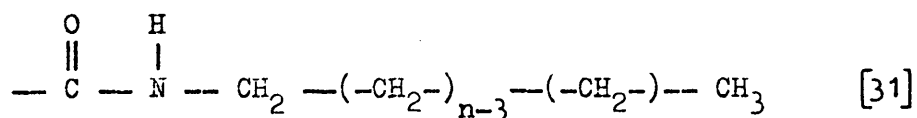
Como se puede apreciar cuando se trata de polímeros lineales los valores de T_γ que se obtienen tanto de aplicar la primera como la segunda aproximación de Barton y Lee (138), no difieren apreciablemente de los que se obtienen al emplear el tratamiento de Grievesson (136) de la extrapolación a contenido cien por cien de grupos metilenos.

No obstante, en el caso de polímeros con largas cadenas laterales, como los estudiados en la presente Memoria no puede aplicarse el método de

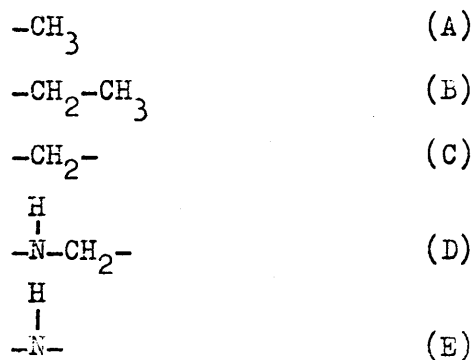
Grievesson (136), sin embargo cualquiera de las dos aproximaciones de Barton y Lee (138) pueden ser utilizados conduciendo a resultados bastante relacionables.

Por todo ello para las poli N-(10-N'-n-alquilcarbamoil-n-decil) maleimidias se ha aplicado el método de Barton y Lee (138), haciendo otra aproximación que consiste en considerar solamente la parte de la cadena lateral que está situada a partir del grupo funcional, es decir, como se describe a continuación.

Si consideramos la parte más externa de la unidad estructural de estos compuestos, que se indica en la Figura 1, se tiene que:



Si designamos a los diferentes tipos de grupos por:



La estructura se puede escribir resumidamente como:



Si se hace la misma aproximación que Barton y Lee (138), se tiene que se cumple: $T_B = T_C = T_D$; se puede escribir finalmente al utilizar la expresión [28] que

$$(n + 1) T = (T_A + T_E) + (n - 1) T_C \quad [33]$$

Una representación de los valores de T_γ que se dan en la Tabla X; al representar $(n+1) T$ frente a $(n-1)$ para toda la serie como se ve en la Figura 38, conduce a una línea recta, de la cual se obtiene un valor de la pendiente $T_C = 151.2 \text{ K}$, que corresponde con la T_γ para el grupo metileno y por tanto con la T_γ del polietileno.

Con objeto de no introducir posibles confusiones, en la nomenclatura empleada se ha conservado la utilización del número n que incluye metilenos y grupo metilo de cada cadena lateral.

Con el propósito de generalizar el método de obtención de la transición T_γ que se propone en este trabajo, a partir de series homólogas con cadenas laterales parafínicas se hace necesario un análisis de los pocos datos existentes en la literatura para este tipo de sustancias.

En la Figura 39 se han representado los datos de las poli N -(10- n -alquiloxycarbonil- n -decil) maleimidias (173) tomando siete miembros de la serie homóloga se obtiene una buena aproximación, y representando, de la pendiente se obtiene el valor de $T_\gamma = 148.9 \text{ K}$. En la Figura 40 se han representado los datos de polimetacrilatos de n -alquilo (155). En la Figura 41 los poli n -alquilviniléteres (153) y finalmente en la Figura 42 las poli α -olefinas (154). Los valores obtenidos para cinco series estudiadas se han recogido con fines comparativos en la Tabla XI.

Como puede apreciarse en dicha Tabla, los valores obtenidos para T_γ por extrapolación de la serie homóloga para los cinco tipos de polímeros considerados, coinciden bastante bien con los valores dados en la literatura para la T_γ del polietileno, empleando métodos como la expansión diferencial (L-T) (154), la pérdida dinámica (V-T, DSC) (158), o LAXS (174). Esto pone de ma-

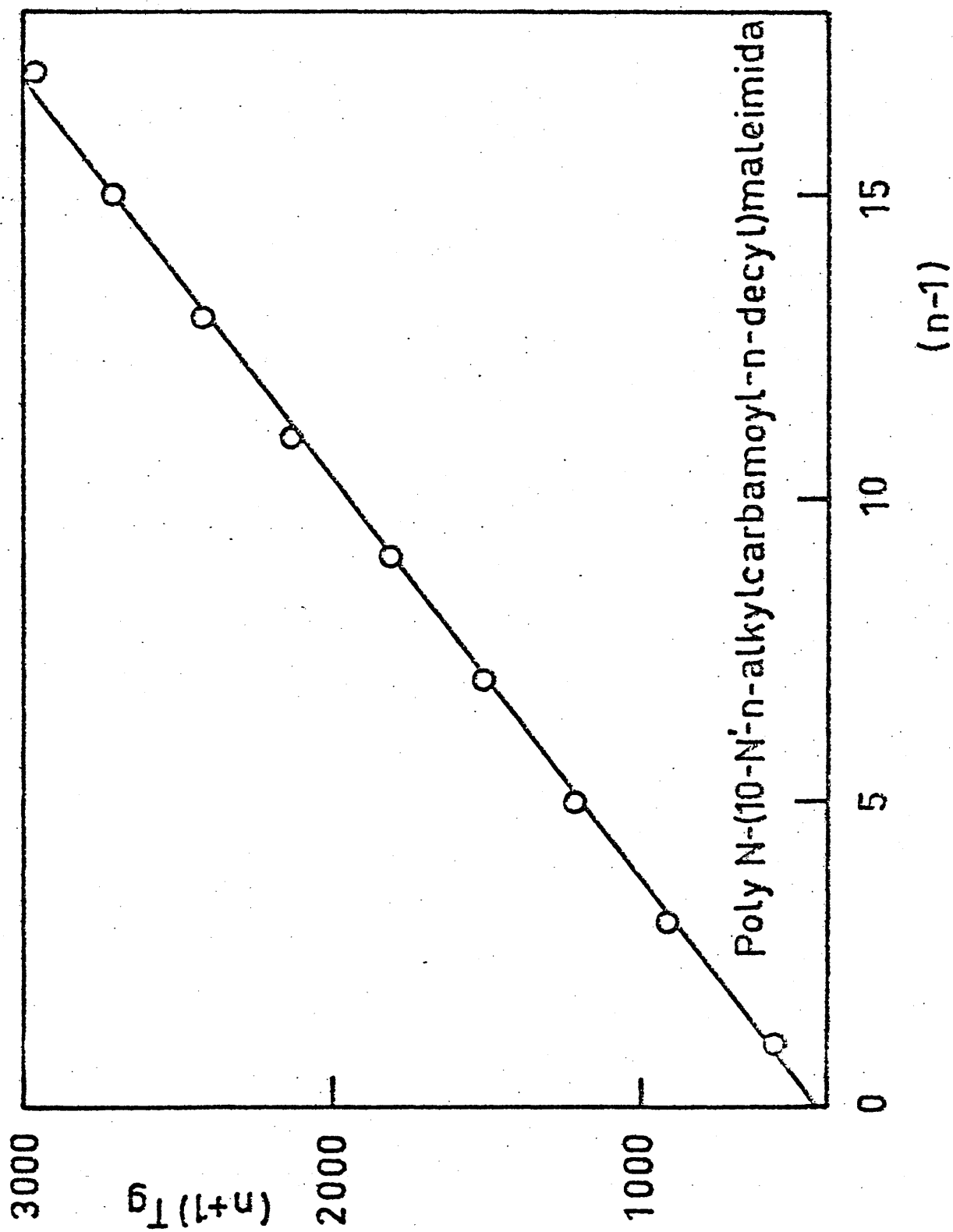


Figura 38. Representación de $(n+1) T_g$ frente a $(n-1)$ para una serie de poli N-(10-N'-n-alkylcarbamoil-n-decyl) maleimidias. n es el número de metilenos externos.

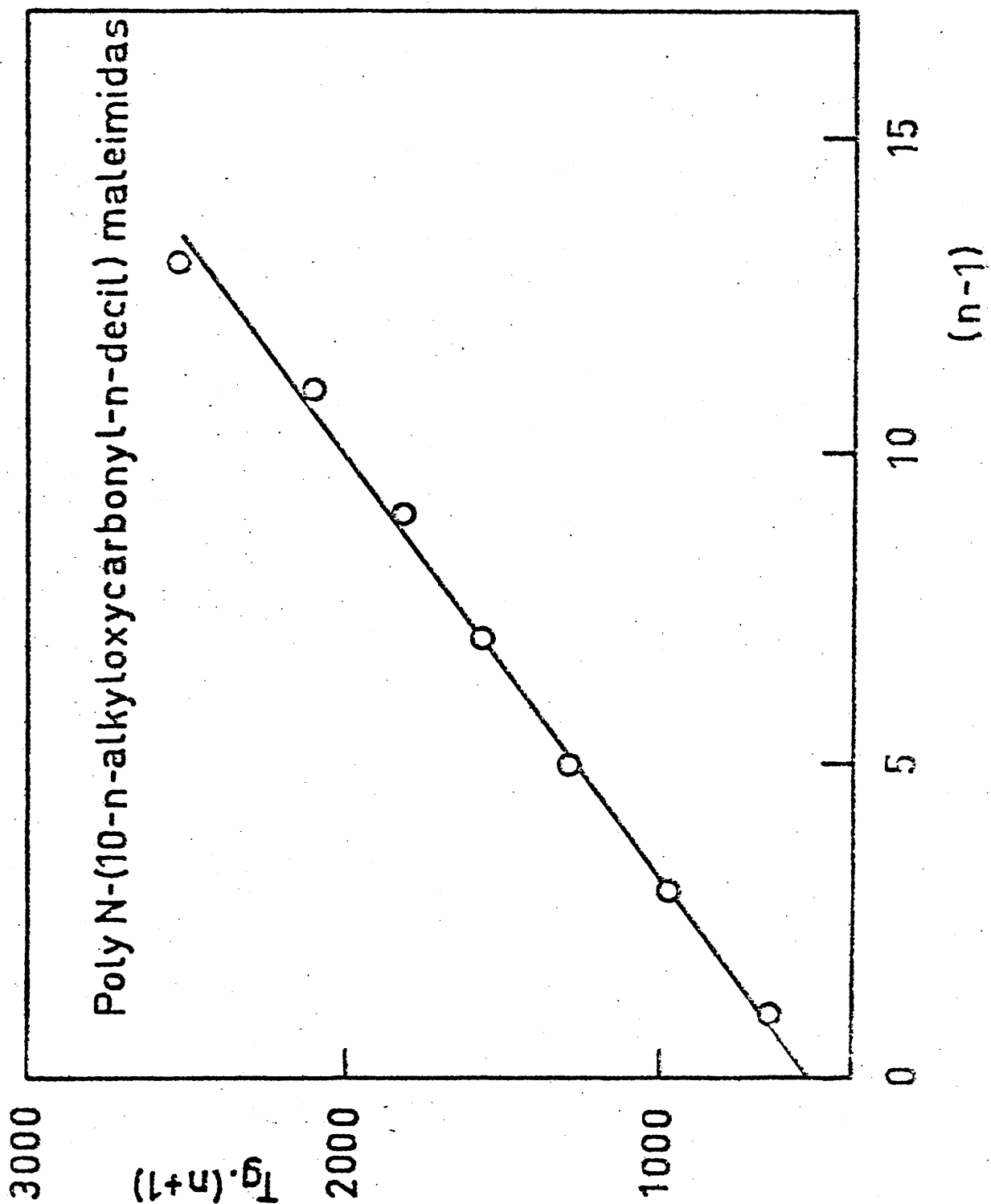


Figura 39. Representación de $(n+1) T_g$ frente a $(n-1)$ para una serie de poli N-(10-n-alquilocarbonil-n-decil) maleimidas. n es el número de metilenos externos.

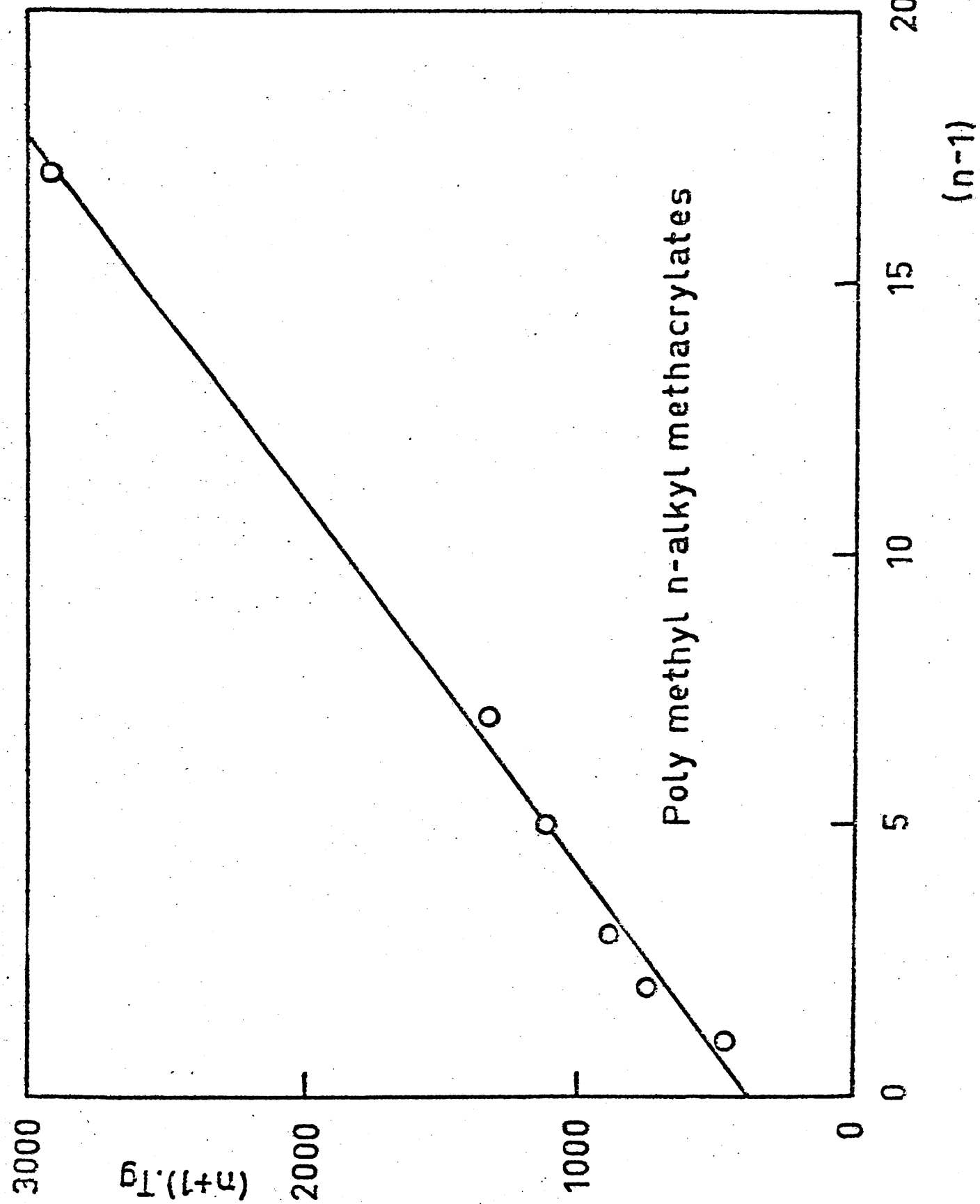


Figura 40. Representación de $(n+1) T_g$ frente a $(n-1)$ para una serie de poli-metacrilatos de n-alkilo. n es el número de metilenos externos.

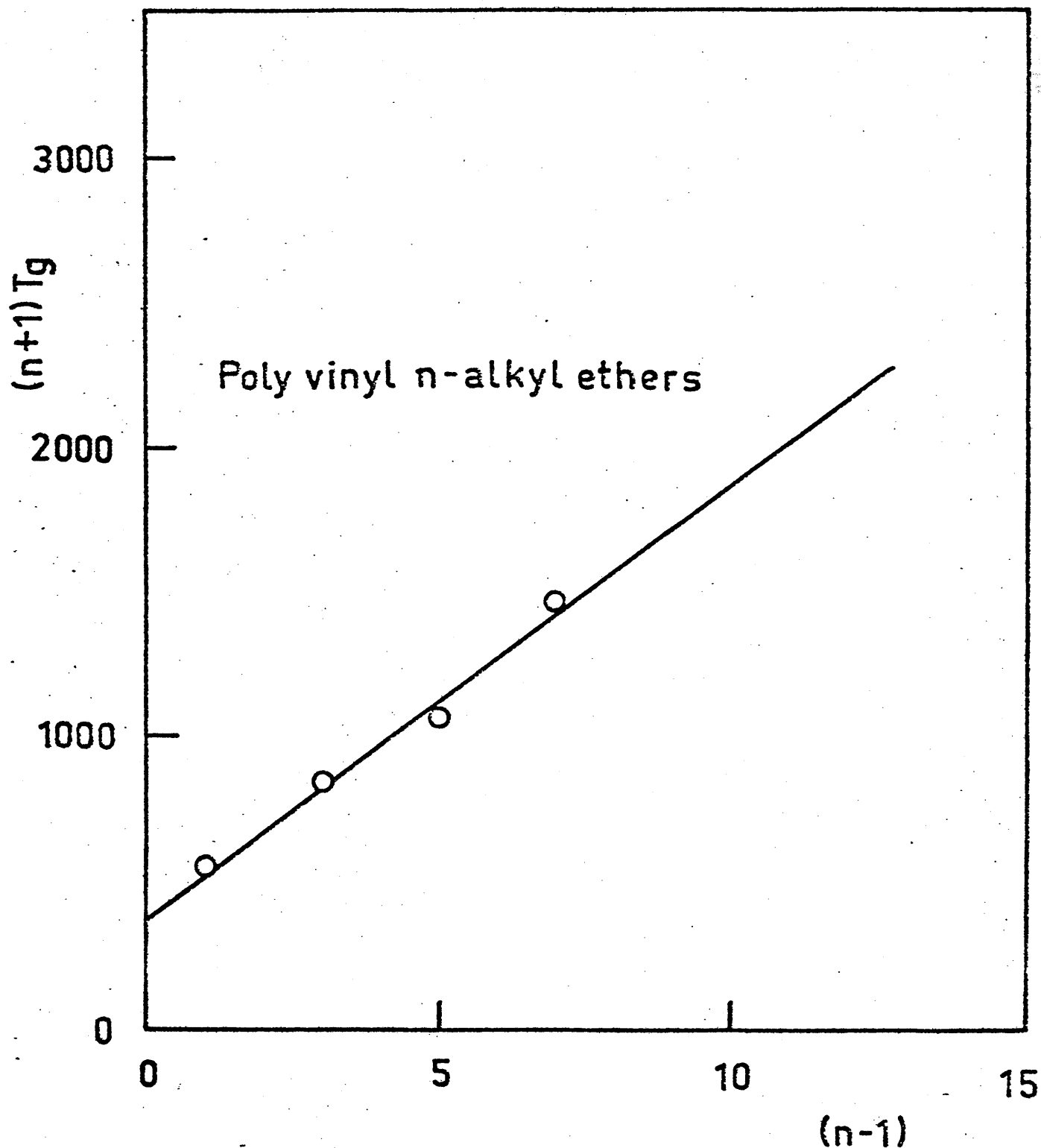


Figura 41. Representación de $(n+1) T_g$ frente a $(n-1)$ para una serie de polivinil n-alquiléteres. n es el número de metilenos externos.

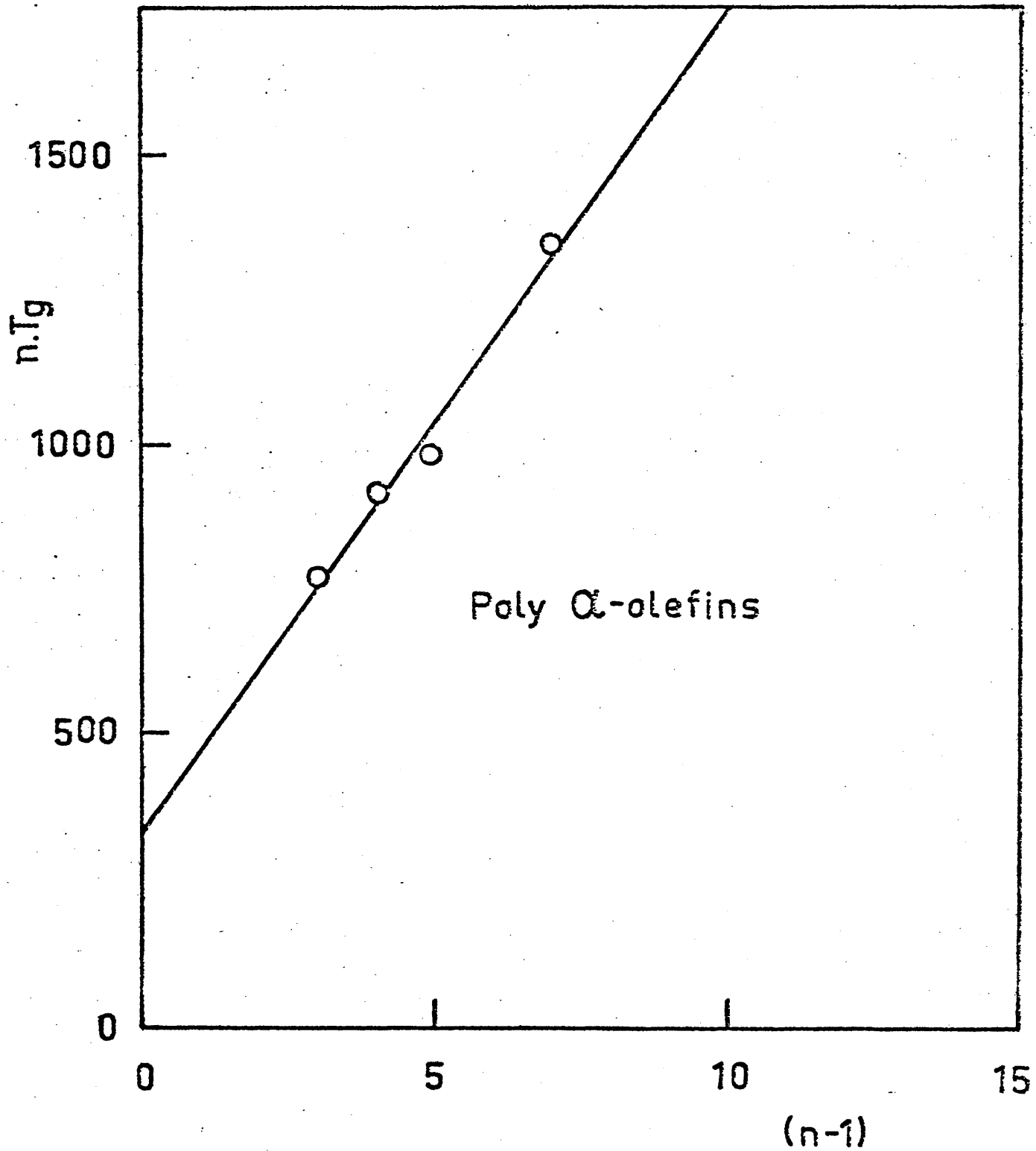


Figura 42. Representación de $n T_g$ frente a $(n-1)$ para una serie de poli α -olefinas. n es el número de grupos metilenos.

Tabla XI. Valores de T_g (K) obtenidos a partir de varias series de polímeros que presentan cadenas laterales parafínicas. Se indican además el método por el que se ha obtenido, el número de polímeros de la serie homóloga que se han considerado y las referencias bibliográficas.

COMPUESTOS	METODO	Nº HOMOLOGOS	T_g (K)	Ref.	Datos Ref.
Poli N-(10-N'-n- <u>alquil-carbamoil-n-decil</u>) maleimidias	Extrapolación serie homóloga	9	151.2	Este trabajo	Este trabajo
Poli N-(10-n- <u>alquiloxi-carbonil-n-decil</u>) maleimidias	Extrapolación serie homóloga	7	148.9	Este trabajo	(173)
Poli metacrilatos de n- <u>alquilo</u>	Extrapolación serie homóloga	6	147.1	Este trabajo	(155)
Poli n- <u>alquilviniléteres</u>	Extrapolación serie homóloga	4	148.6	Este trabajo	(153)
Poli α - <u>olefinas</u>	Extrapolación serie homóloga	4	140.9	Este trabajo	(154)
Polietileno	Expansión diferencial (L-T)	—	148.2 151.2	(154)	
Polietileno	Pérdida dinámica V-T DSC	—	143.2	(158)	
Polietileno	LAXS	—	148.2	(174)	

nifiesto que el método descrito en el presente Capítulo es válido y conduce a resultados bastante satisfactorios, con errores que se encuentran siempre dentro de los límites experimentales.

VII. POLI N-MALEIMIDAS COMO MEJORADORES DE ACEITES LUBRICANTES

a. Introducción.

Durante la fase propiamente dicha de lubricación de un motor, el aceite lubricante puede estar sometido a variaciones de temperatura del orden de 200°C. De aquí se deduce la tendencia existente desde hace mucho tiempo a utilizar aceites cuya variación de viscosidad en relación con la temperatura quede reducida al mínimo (175).

Las características que debe tener un aceite lubricante para motores son:

a) No debe ser demasiado viscoso a bajas temperaturas, para evitar que se produzcan pérdidas por frotamiento.

b) Tampoco debe ser demasiado fluido a las temperaturas de utilización, para que no haya un desgaste excesivo.

Como generalmente se quiere obtener un aceite que reúna ambas condiciones, se deduce que debe tener un elevado índice de viscosidad.

La primera solución que se adoptó fue la de mezclar un aceite base lo suficientemente fluido con otro pesado tipo Bright-Stock. No obstante, existen dos inconvenientes para los motores, que son la facilidad de formación de depósitos carbonosos y la imposibilidad de preparar aceites base ligeros y pesados por refinado en condiciones que resulten económicamente aceptables. Para resolver esta dificultad, se recurre a incorporar a los aceites base fluidos, los llamados mejoradores de índice de viscosidad, que han permitido la obtención de los denominados aceites multigrados. La función de estos aditivos es limitar las variaciones de viscosidad del aceite en función de la temperatura. Sus pesos moleculares son mucho más elevados que los del aceite base (10.000 a 20.000 frente a 300 de un SAE-30).

Un aditivo de índice de viscosidad es un producto que añadido en peque-

ñas concentraciones a un aceite, mejora sus propiedades reológicas, es decir, sus características de movilidad, pero sin modificar en manera desfavorable las demás propiedades esenciales, como la estabilidad térmica y química, ni interferir con los restantes aditivos presentes en el aceite. Esta modificación de las propiedades reológicas del aceite puede caracterizarse por:

— Un espesamiento del aceite a cualquier temperatura.

— Un espesamiento del aceite que es más pronunciado a temperaturas altas, lo que produce un notable aumento del índice de viscosidad.

Los aditivos de índice de viscosidad deben responder a las siguientes características generales:

a) Estabilidad a la oxidación y ausencia de acción corrosiva. En general la mayor parte de los aditivos son estables a la oxidación y no producen acción corrosiva.

b) Estabilidad térmica. Los aditivos no suelen sufrir una degradación térmica apreciable a las temperaturas normales de funcionamiento del motor, con tal de que el iniciador de polimerización se elimine totalmente.

c) Compatibilidad con los restantes aditivos presentes en el aceite, condición que suele darse generalmente.

Durante los últimos treinta y cinco años, la mayor aplicación industrial que se ha encontrado para homopolímeros y copolímeros que tienen largas cadenas laterales lineales ha sido como mejoradores del índice de viscosidad en aceites lubricantes (176)(177)(178)(179). En estas aplicaciones, para producir aceites lubricantes multigrado, se añaden pequeñas cantidades (1-5 % en peso) de aditivo polimérico a los aceites lubricantes ligeros de naturaleza parafínica o nafténica para incrementar su viscosidad y regular la cristalización. Los mejoradores del índice de viscosidad (IV) reducen el coeficiente de temperatura de tal forma que se logra que la viscosidad del

aceite base no sea excesiva a bajas temperaturas (0°F). Las películas de aceite proporcionan una buena lubricación del motor a temperaturas de servicio próximas a 210°F (98.9°C) manteniendo viscosidades más altas que el aceite sólo, a tales temperaturas.

Los mejoradores del índice de viscosidad deben ser solubles en los aceites lubricantes apolares, ya sean parafínicos o nafténicos, al menos en el rango de temperaturas entre -30°C y 100°C . Consecuentemente, se utilizan las cadenas de polímero que contienen segmentos con gran cantidad de grupos metilénicos tanto en la cadena principal como en las cadenas laterales, sobre todo en el caso de aceites parafínicos.

De esta forma, los copolímeros y homopolímeros que tienen largas cadenas laterales se han estudiado mucho en estas aplicaciones. En las patentes más antiguas que hay en la literatura (176)(179)(180) se han incluido varias series homólogas de polímeros atácticos: polimetacrilatos (181)(182)(183), poliácridatos (184)(185)(186), poliésteres vinílicos (187)(188), poliésteres málicos (189)(190), poliésteres alílicos (191)(192), poli n-alquilestirenos (193) y poliisobutilenos (194), además de poli n-alquilmacrilatos sindiotácticos (195). Se han estudiado continuamente modificaciones a estos sistemas y se han investigado recientemente muchas estructuras nuevas, incluyendo copolímeros de butadieno, etileno, poliésteres y copolímeros en bloque de caucho etileno-propileno (196)(197). Algunas formulaciones de polímeros empleadas en la actualidad incorporan cantidades relativamente pequeñas (176) de algunas unidades de comonomeros polares, tales como metacrilato de dietilaminoetilo, vinilpiridina (198), o vinilpirrolidona (199), que sirven para evitar la precipitación de ciertos detergentes poliméricos no acuosos, con el objeto de prevenir la formación de depósitos. A pesar de la intensidad y variedad de la investigación que se ha realizado sobre estos aditivos mejoradores, solo hay dos tipos distintos, copolímeros de poliiso-

butileno (200) y de polimetacrilato (201), que se estén usando fundamentalmente durante los últimos treinta y cinco años. Sin embargo se pueden utilizar también en pequeñas cantidades, copolímeros de poliacrilatos de n-alkilo y polialquilestirenos (176).

Como agentes mejoradores del índice de viscosidad y mejoradores del punto de congelación se emplean más los copolímeros que los homopolímeros (176). Para una mayor eficacia como mejoradores del índice de viscosidad, la longitud de la cadena lateral se mantiene alrededor de los 8 átomos de carbono, para los mejoradores del punto de congelación la longitud se incrementa de 12 a 14 átomos de carbono (176).

Aunque se han hecho grandes progresos para determinar las estructuras más favorables para aumentar los valores de índice de viscosidad, se ha prestado poca atención a la utilización de los parámetros termodinámicos para describir su comportamiento (202). Los primeros aditivos y más eficaces que se han empleado son aquellos cuyo peso molecular oscila entre 10.000 y 20.000.

Los aditivos de índice de viscosidad pueden actuar preferentemente en una de las formas siguientes:

- 1) Por espesamiento, aumentando la viscosidad del aceite.
- 2) Mejorando el índice de viscosidad, produciendo un espesamiento limitado.

Estos dos efectos dependen tanto del tipo de aditivo elegido, de su peso molecular y su concentración en el aceite, como de la naturaleza del aceite base. Para estudiar estos efectos, se debe evaluar el incremento del índice de viscosidad, y su variación a diversas temperaturas. El aumento de viscosidad a una temperatura dada se caracteriza por la viscosidad específica μ_{sp} mediante la fórmula:

$$e = \mu_{sp} = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0} \quad [34]$$

donde μ = viscosidad cinemática absoluta del aceite con el aditivo de viscosidad; μ_0 = viscosidad cinemática absoluta del aceite base a la misma temperatura.

La relación entre las viscosidades específicas a 98.9°C y a 37.8°C expresa el efecto espesante producido por el aditivo para toda la escala de temperaturas, es decir:

$$Q = \frac{e_{98.9^\circ\text{C}}}{e_{37.8^\circ\text{C}}} \quad [35]$$

Según el valor de Q se pueden distinguir los casos siguientes:

$Q > 1$. El aditivo mejora sobre todo el índice de viscosidad, ya que el efecto espesante a 98.9°C es superior al de 37.8°C.

$Q = 1$. Es el caso de un aditivo ideal, que ejerce el mismo efecto espesante a las dos temperaturas.

$Q < 1$. El aditivo actúa más que nada como espesante, ya que el efecto a 37.8°C es superior al de 98.9°C.

El efecto producido de índice de viscosidad está limitado por los siguientes parámetros:

a) La naturaleza del aceite base: El aceite base influye sobre el aditivo con su poder disolvente. Este efecto debe ser lo suficientemente intenso como para que no se separen las fases a cualquier temperatura. No obstante, el poder disolvente no debe ser total (203), hasta el punto de producir una disolución en el aceite, pero constituida por un sistema puramente monofásico. El aditivo debe estar en una disolución formada por un sistema en dos fases, una de las cuales está finamente dispersa. La solubilidad del a-

ditivo en el aceite aumenta con la temperatura pero se debe limitar.

Pueden distinguirse los tres tipos de disolventes siguientes:

— Mal disolvente: tiene poco poder disolvente para el polímero y produce escaso espesamiento a bajas temperaturas, pero más importante a temperaturas altas ($Q > 1$).

— Buen disolvente: tiene gran poder disolvente para el polímero; el espesamiento es notable a bajas temperaturas, pero pequeño a elevadas ($Q < 1$).

— Disolvente neutro: produce espesamiento nulo o pequeño, que permanece invariable con la temperatura ($Q = 1$).

b) La concentración del aditivo: El efecto espesante o la viscosidad a una determinada temperatura aumenta de forma sensiblemente lineal con la concentración del aditivo; y el aumento del índice de viscosidad pasa por un valor máximo para una concentración relativamente pequeña de aditivo.

c) El peso molecular del aditivo: A igualdad de concentración el polímero que tiene mayor peso molecular es el que produce mayor aumento en el índice de viscosidad de la solución.

d) La constitución del polímero (efecto de las cadenas laterales): En el caso de polimetacrilatos y poliácrilatos, el efecto espesante aumenta con la longitud de la cadena lateral.

El cambio del índice de viscosidad con la temperatura en los polímeros está relacionado con el cambio de las dimensiones no perturbadas con la temperatura. Los requisitos de los aceites minerales solamente serán satisfechas por aquellas macromoléculas que tengan un coeficiente positivo de las citadas dimensiones. Es decir, el tamaño del ovillo molecular aumentará al crecer la temperatura (204).

En anteriores trabajos se ha indicado que ciertas poli N-(n-alquil) maleimidadas añadidas en pequeñas cantidades elevan el índice de viscosidad del aceite base; de 78 a 88 (18), aumenta el índice de viscosidad la adición de

un 0.25 % de poli (n-octadecil) maleimida.

En el presente capítulo se trata de estudiar la posible aplicación de las poli N-maleimidas modificadas en su cadena lateral con grupos ester o amida, y compararlos con los de cadena lateral n-alquílica.

b. Método experimental.

Las medidas de viscosidad se realizaron en un viscosímetro Höppler, que se basa en la caída libre de una esfera en el seno de un líquido; la esfera experimenta un movimiento de rodadura y de deslizamiento en un tubo cilíndrico lleno del líquido a ensayar.

Se utilizó un viscosímetro Colora, con un diámetro interno de tubo de 1.5936 cm, y una distancia entre las marcas inicial y final de 10 cm. En todas las medidas se empleó una esfera de acero, con las características siguientes: Densidad a 20°C = 8.137912 g/ml; peso = 16.1887 g; diámetro = 1.5604 cm; constante $K = 0.093236 \text{ cP} \times \text{cm}^3 / \text{g} \times \text{seg}$.

Los valores de viscosidad cinemática se determinaron de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$V_c = \frac{V_d}{\delta_2} = \frac{K (\delta_1 - \delta_2) t}{\delta_2} \quad [36]$$

donde: V_c = viscosidad cinemática; V_d = viscosidad dinámica; K = constante de la esfera en $\text{cP} \times \text{cm}^3 / \text{g} \times \text{seg}$; δ_1 = densidad de la esfera en g/ml; δ_2 es la densidad del aceite en g/ml y t = tiempo de caída de la bola.

c. Resultados experimentales.

Como aceite base para realizar las medidas se empleó un aceite tipo SAE-30 de naturaleza parafínica, que presenta las siguientes características: punto de inflamación (ASTM D-93) = 218; punto de anilina (ASTM D-611) = 108.5; densidad a 21.5°C (ASTM D-1480) = 0.8829 g/ml; viscosidad cinemática (ASTM D-445) = 110.9 cSt a 37.8°C; 15.0 cSt a 98.9°C; índice de viscosidad (ASTM D-2270) = 105.

La densidad del aceite se determinó por picnometría, a diversas temperaturas, obteniéndose la variación de densidad con la temperatura, según se muestra en la Figura 43. Los datos de viscosidad que se obtuvieron para el aceite se indican en la Tabla XII.

Se representó la viscosidad cinemática frente a la temperatura, obteniéndose una curva, que se muestra en la Figura 44, de la que se obtienen los valores siguientes: V_c a 37.8°C = 128.0 cSt ; V_c a 98.9°C = 14.0 cSt.

A partir de estos valores, y de acuerdo con la norma ASTM D-2270 se determinó el índice de viscosidad de Dean y Davis, que resulta ser 106, muy próximo al indicado en las características del aceite, de 105.

Se hicieron medidas de viscosidad cinemática para el aceite con distintas proporciones de varias poli N-maleimidadas, que presentan cadenas laterales n-alquílicas, o bien tienen en su estructura grupos ester o amida.

Los valores de viscosidad cinemática obtenidos son como los de la Tabla XIII, observándose grandes variaciones de unos con respecto a otros. Estos valores experimentales de viscosidad cinemática se representaron gráficamente frente a la temperatura, llegándose a curvas como las que se indican en la Figura nº 45 observándose que se aprecia un aumento de viscosidad al incrementarse el tanto por ciento de aditivo en el aceite; siendo el aumento más acusado a bajas temperaturas, aunque proporcionalmente menos pronuncia-

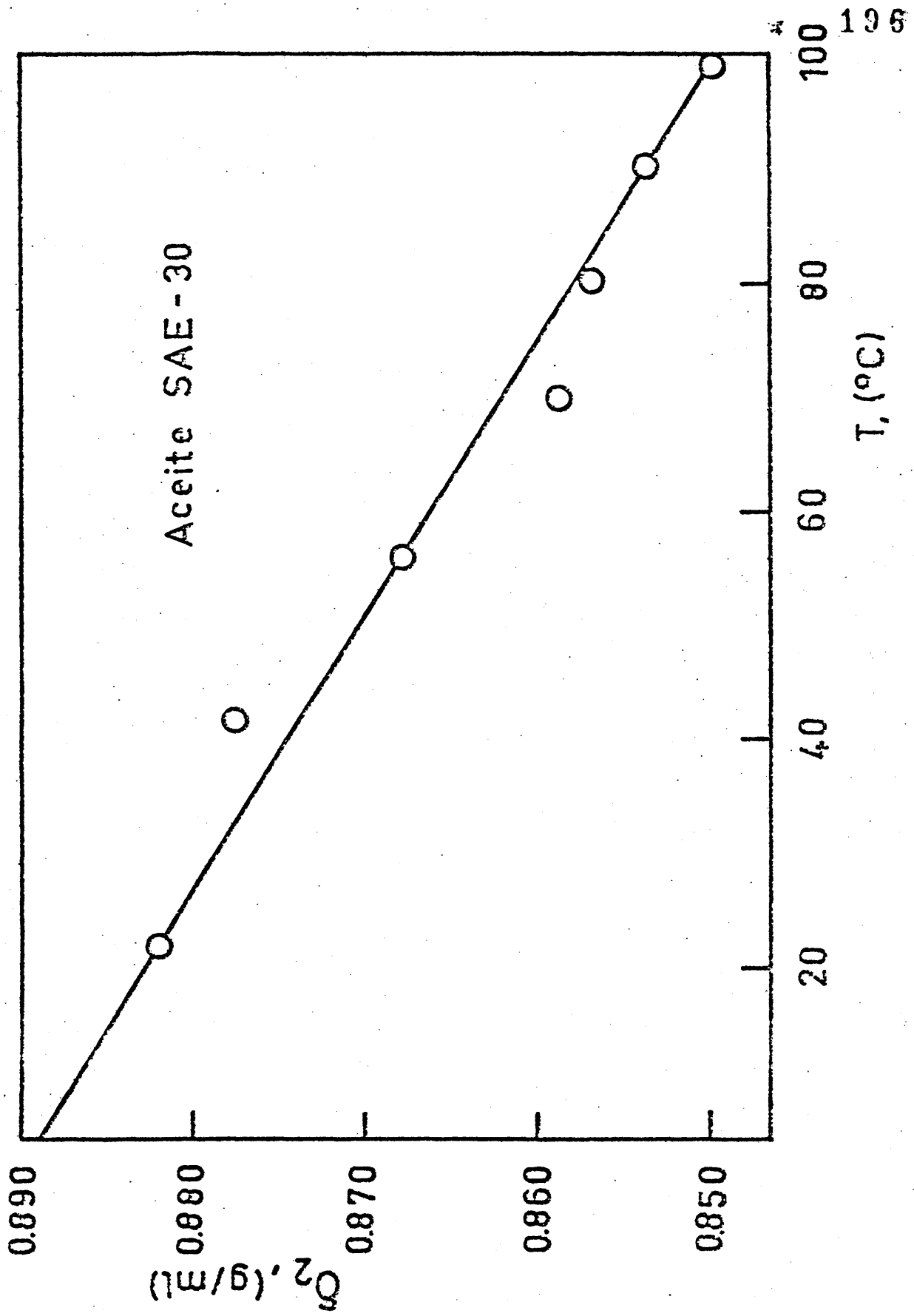


Figura 43. Variación de la densidad (g/ml) con la temperatura para un aceite SAE-30, utilizado como base para las medidas de viscosidad cinemática.

Tabla XII. Tiempo de caída de la esfera (\bar{t}), densidad del aceite (δ_2), diferencias entre la densidad de la esfera y el aceite ($\delta_1 - \delta_2$) y viscosidad cinemática (V_c) para el aceite base utilizado en las medidas de viscosidad.

T (°C)	\bar{t} (seg)	δ_2 (g/ml)	$\delta_1 - \delta_2$ (g/ml)	V_c (cSt)
100	17,1	0,8497	7,2882	13,68
90	23,8	0,8520	7,2859	18,98
80	33,8	0,8580	7,2799	26,74
70	43,7	0,8620	7,2759	34,39
60	63,3	0,8662	7,2717	49,55
50	90,5	0,8703	7,2676	70,46
40	151,8	0,8744	7,2635	117,57
30	251,2	0,8786	7,2593	193,51
24	392,2	0,8810	7,2569	301,21

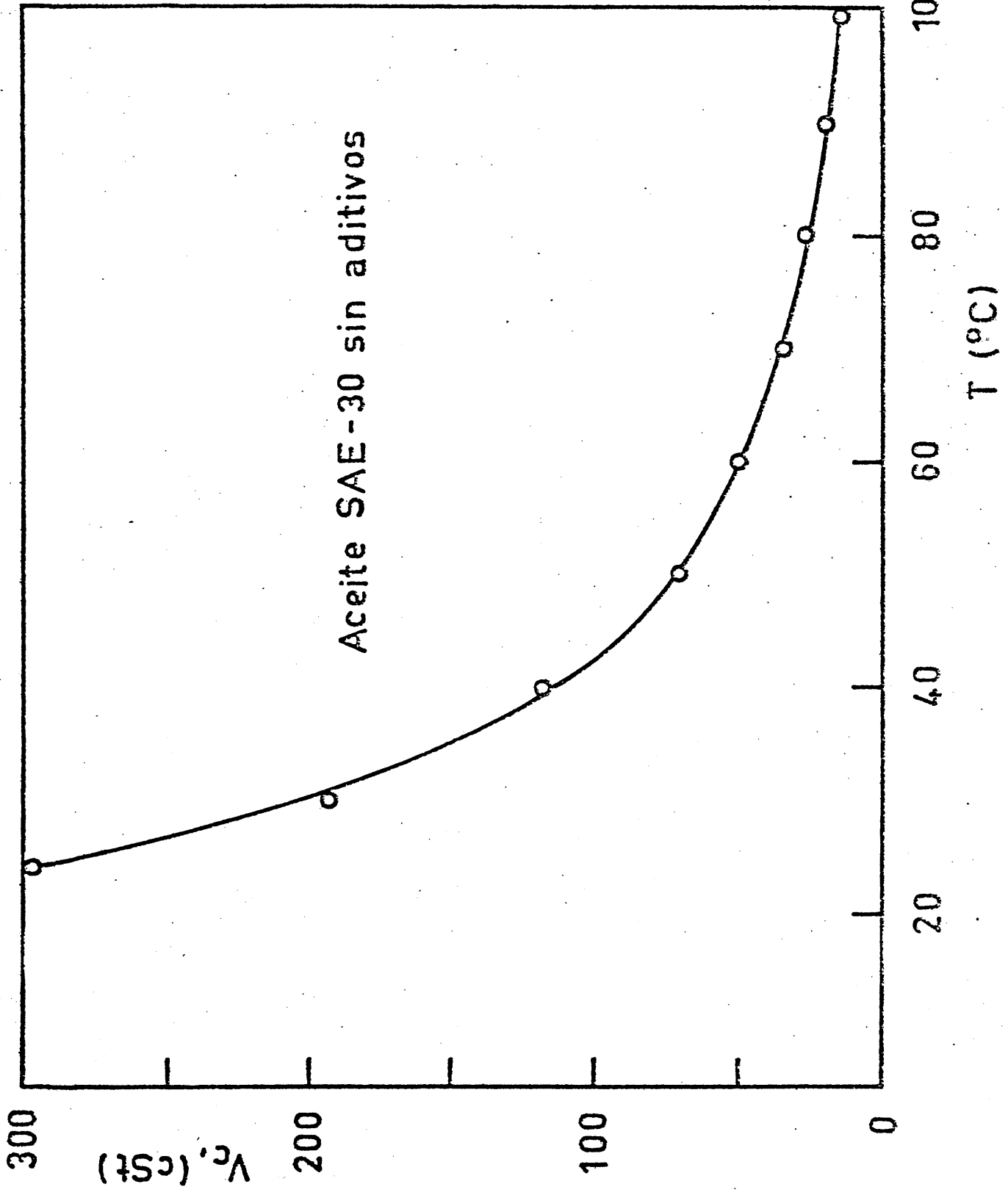


Figura 44. Variación de la viscosidad cinemática con la temperatura para el aceite base SAE-30 de naturaleza parafínica.

Tabla XIII. Tiempo de caída de la esfera (\bar{t}), densidad de la disolución (δ_2), diferencias entre la densidad de la esfera y la disolución ($\delta_1 - \delta_2$) y viscosidad cinemática (V_c) para el aceite base con un 1 % de poli N-(10-N \bar{n} -tetradecilcarbamoil-n-decil) maleimida.

T (°C)	\bar{t} (seg)	δ_2 (g/ml)	$\delta_1 - \delta_2$ (g/ml)	V_c (cSt)
100	24,7	0,8497	7,2882	19,75
90	43,25	0,8520	7,2659	33,25
80	66,5	0,8580	7,2799	52,61
70	99,1	0,8620	7,2759	77,99
60	167,2	0,8662	7,2717	130,88
50	247,5	0,8703	7,2676	192,69
40	342,4	0,8744	7,2635	265,19
30	464,5	0,8786	7,2593	357,82
24	571,6	0,8810	7,2569	438,99

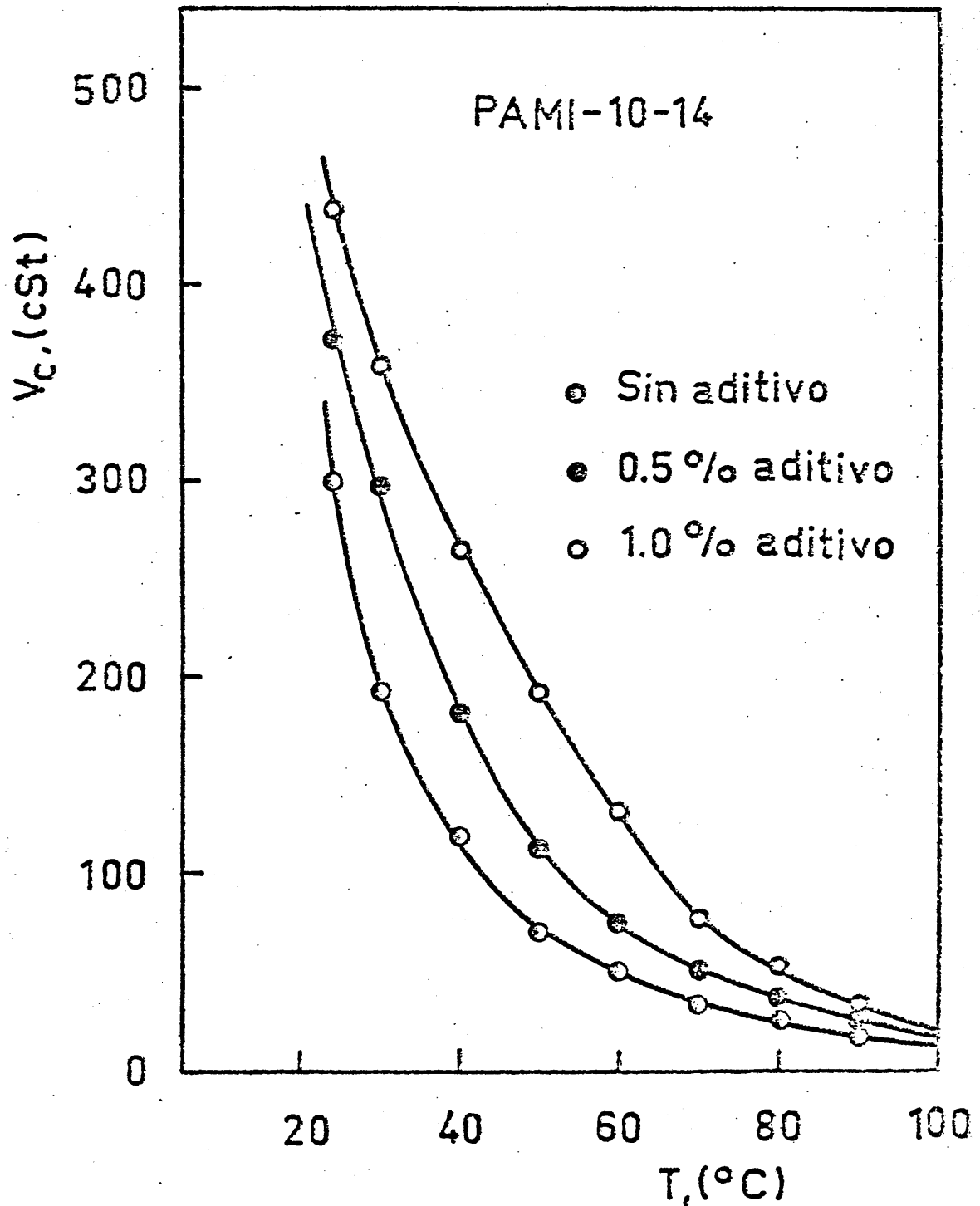


Figura 45. Variación de la viscosidad cinemática para el aceite base al que se le han adicionado un 0.5 % y un 1.0 % de poli N-(10-N-n-tetradecilcarbamoil-n-decil) maleimida.

do que cuando se trata del aceite solo.

De las curvas anteriores se obtuvieron los valores de viscosidad cinemática a 37.8°C y a 98.9°C, los cuales nos permiten determinar el índice de viscosidad de Dean y Davis (IV), de acuerdo con la norma ASTM D-2270 (205), así como el efecto espesante (Q) para el aceite con distintos aditivos a dos concentraciones diferentes.

El índice de viscosidad de un aceite se obtuvo al principio determinando su viscosidad a 100°F (37.8°C) y 210°F (98.9°C), junto con la viscosidad a 100°F para dos patrones que tengan la misma viscosidad a 210°F que el aceite que se está estudiando. A los patrones se les asignan valores de índices de viscosidad de 0 y 100, respectivamente. Se aplica la ecuación:

$$IV = (S_1 - V) / (S_1 - S_2) \times 100 \quad [37]$$

donde S_1 es la viscosidad del patrón de índice de viscosidad menor, V es la desconocida, todas a 100°F. Los patrones se seleccionaron entre los aceites de mayor y menor coeficiente de viscosidad-temperatura conocidos en la fecha en que se definió (1929). Los índices de viscosidad de los aceites actuales son mucho mayores que aquellos de los patrones originales. Pero debido a su naturaleza empírica (177)(178) y a la complejidad del comportamiento reológico de disoluciones diluidas de polímeros (206)(207), el método no es cuantitativo, y especialmente para valores altos de índice de viscosidad, no es correcto.

El método descrito en la norma ASTM está basado en la ecuación empírica de Walther (208), que precisa que la viscosidad η en centiStokes se represente como $\log^2 (\eta + a)$ frente a $\log T$; donde a es 0.8. En el método standard, las viscosidades experimentales para muestras desconocidas se representan sobre gráficas standard hechas con este objeto, ordinariamente a las mis-

mas temperaturas usadas para el índice de viscosidad. Las pendientes menores (pendientes ASTM) corresponden a los coeficientes de temperatura-viscosidad más bajos; y los diagramas suelen ser lineales. Este método se basa más en los principios fundamentales que sobre el índice de viscosidad, es claramente empírico y su uso puede conducir a predicciones erróneas cuando se usa en un rango de temperaturas demasiado amplio.

Ambos métodos dependen de la viscosidad del aceite base; cuanto menor es su viscosidad, mayor es el cambio en su pendiente ASTM y en el índice de viscosidad (176)(177)(178). En consecuencia, deben fijarse viscosidades a algunas temperaturas para lograr una comparación de los distintos sistemas. Además, las viscosidades deben ser magnitudes considerables a altas temperaturas (próximas a 210°F) para proporcionar lubricación al motor, pero poseer la suficiente fluidez a baja temperatura (alrededor de 0°F) para no producir tensión de cizalla. Para satisfacer todas estas necesidades, la SAE (Society of Automotive Engineers) ha creado un sistema de clasificación de los aceites multigrados. Se añade el suficiente polímero a un aceite base ligero (de baja viscosidad) como para proporcionar rangos de viscosidad fijos (SAE 20, 30, 40, etc.) a 210°F (98.9°C), la viscosidad aumenta con el número SAE y con la cantidad de polímero añadido. A partir de la viscosidad obtenida a 0°F , el aceite se clasifica de nuevo. La viscosidad a 0°F se obtiene por extrapolación en el diagrama ASTM, a través de las viscosidades determinadas a 100°F (209). Las viscosidades específicas a 0°F determinan la clasificación por el número de Winter (W).

No obstante, y a pesar de las dificultades expuestas anteriormente, para el cálculo de los índices de viscosidad del aceite base, y del mismo aceite con distintas proporciones de aditivos, hemos seguido en nuestro tratamiento la norma ASTM D-2270 (205).

Según esta norma, y para aceites de índice de viscosidad inferiores a 100, se deducen las siguientes ecuaciones:

$$L = 0.8353 Y^2 + 14.67 Y - 216$$

$$D = 0.6669 Y^2 + 2.82 Y - 119$$

$$H = 0.1684 Y^2 + 11.85 Y - 97$$

[38]

$$D = L - H$$

donde : L = viscosidad cinemática en cSt a 40°C de un aceite de IV=0, que tiene la misma viscosidad cinemática a 100°C que el aceite cuyo índice de viscosidad se está calculando. Y = viscosidad cinemática en cSt a 100°C de un aceite cuyo índice de viscosidad se está calculando. H = viscosidad cinemática en cSt a 40°C de un aceite de índice de viscosidad 100, con la misma viscosidad cinemática a 100°C que un aceite cuyo índice de viscosidad se está calculando.

El valor del índice de viscosidad en función de los parámetros definidos viene dado por la expresión:

$$IV = (L - U) / (L - H) \times 100 = (L - U) / D \times 100 \quad [39]$$

Para aceites de índice de viscosidad mayores de 100, hay que tener en cuenta las siguientes expresiones:

$$H = 0.1684 Y^2 + 11.85 Y - 97$$

$$IV = (\text{antilog } N - 1) / 0.00715 + 100$$

[40]

donde $N = (\log H - \log U) / \log Y$.

El caso que nos ocupa es el de un aceite de índice de viscosidad

mayor de 100, y por ello utilizamos los valores obtenidos a partir de las expresiones [40].

Los valores de estos parámetros están recogidos en la Tabla XIV, donde se indican además los valores de los correspondientes índices de viscosidad de Dean y Davis (209). En la Tabla XV, se dan los valores de viscosidad absoluta, aumento de viscosidad y viscosidad específica, a 37.8°C y 98.9°C para el aceite con distintas proporciones de aditivos, así como los valores del efecto espesante (Q) y del índice de viscosidad (IV) obtenidos a partir de los datos de viscosidad.

A la vista de los resultados obtenidos se pueden hacer las siguientes consideraciones:

La poli N-(10-N^o-n-butylcarbamoil-n-decil) maleimida (PAMI 10-4) es un buen aditivo, ya que ejerce un efecto espesante parecido a las dos temperaturas, efecto que además es moderado. El índice de viscosidad se eleva en 14 unidades, y no varía prácticamente con la concentración, lo cual indica que una pequeña cantidad es suficiente para mejorar el índice de viscosidad del aceite base.

La poli N-(10-N^o-n-tetradecylcarbamoil-n-decil) maleimida (PAMI 10-14) actúa fundamentalmente como espesante del aceite, ya que el efecto a 37.8°C es superior al de 98.9°C, especialmente a baja concentración; por el contrario el índice de viscosidad a baja concentración no varía, y a alta concentración se reduce en 18 unidades, lo cual es un problema y no resulta muy conveniente como aditivo. La causa de este cambio de propiedades debe ser el aumento de la longitud de la cadena, como ocurre también en el caso de poliacrilatos y polimetacrilatos de n-alquilo.

La poli N-tetradecilmaleimida (PMI 14) a baja concentración ofrece un efecto espesante mínimo y a alta concentración es grande. A baja concentración, el índice de viscosidad se eleva en 11 unidades, y a mayor concentra-

Tabla XIV. Parámetros empleados en la determinación del índice de viscosidad de Dean y Davis para un aceite SAE-30 con distintas poli N-maleimidas como aditivos. (según la norma ASTM D-2270).

MEZCLAS	U	Y	L	D	H	I.V.
ACEITE	128,0	14,0	263,3	128,0	135,4	106
+0,5% de PAMI 10-4	171,5	19,5	471,3	250,2	221,1	120
+1,0% de PAMI 10-4	182,0	20,5	515,3	277,1	238,4	120
+0,5% de PAMI 10-14	201,0	19,0	449,9	237,3	212,7	105
+1,0% de PAMI 10-14	282,0	21,0	538,4	291,3	247,1	88
+1,0% de PMI 14	142,0	16,5	350,3	178,1	172,3	117
+2,0% de PMI 14	180,0	18,5	429,0	224,7	204,3	111
+1,0% de PEMI 10-14	140,0	17,6	392,7	203,0	189,7	124
+2,0% de PEMI 10-14	149,0	18,0	408,6	212,4	196,2	122

Tabla XV. Influencia de la adición de distintos tipos de poli N-maleimidas sobre el índice de viscosidad (I.V.) de un aceite SAE-30.

M e z c l a s	Viscosidad absoluta		Aumento de viscosidad		Viscosidad específica		Q	I.V.
	37.8 °C (cst)	98.9 °C (cst)	37.8 °C (cst)	98.9 °C (cst)	37.8 °C (cst)	98.9 °C (cst)		
	128.0	14.0	----	----	-----	-----		
Aceite								106
+ 0.5 % de PAMI 10-4	171.5	19.5	43.5	5.5	0.340	0.393	1.156	120
+ 1.0 % de PAMI 10-4	182.0	20.5	54.0	6.5	0.422	0.464	1.099	120
+ 0.5 % de PAMI 10-14	201.0	19.0	73.0	5.0	0.570	0.357	0.626	105
+ 1.0 % de PAMI 10-14	282.0	21.0	154.0	7.0	1.203	0.500	0.415	88
+ 1.0 % de PMI 14	142.0	16.5	14.0	2.5	0.109	0.179	1.642	117
+ 2.0 % de PMI 14	180.0	18.5	52.0	4.5	0.406	0.321	0.791	111
+ 1.0 % de PEMI 10-14	140.0	17.6	12.0	3.6	0.094	0.257	2.734	124
+ 2.0 % de PEMI 10-14	149.0	18.0	21.0	4.0	0.164	0.285	1.738	122

PAMI = Poli N-(10-N'-n-alkilcarbamoil-n-decil) maleimida

PMI = Poli N-(n-alkil) maleimida

PEMI = Poli N-(10-n-alkiloxicarbonil-n-decil) maleimida

Q = Efecto espesante y I.V. = Índice de viscosidad

ción tan solo en 5 unidades; se trata de un buen aditivo mejorador del índice de viscosidad cuando se utiliza en concentraciones del 1 %, y puede emplearse como espesante en concentraciones del 2 %.

En cuanto a la poli N-(10-n-tetradeciloxycarbonil-n-decil) maleimida (PEMI 10-14), tanto a altas como a bajas concentraciones aumenta considerablemente el índice de viscosidad, de 16 a 18 unidades. El espesamiento tiene valores bajos, siendo algo menor a bajas concentraciones, lo cual indica que produce un espesamiento considerable. De todos los aditivos estudiados es el que produce un mejor efecto como mejorador del índice de viscosidad del aceite.

De todo lo dicho anteriormente, puede concluirse que las poli N-maleimidias son unos buenos mejoradores del índice de viscosidad de aceites lubricantes, y pueden tener importantes aplicaciones dentro de este campo, siempre que cumplan una serie de requisitos que se exigen a este tipo de aditivos, y que en el futuro se estudiarán con más detalle.

VIII. RESUMEN Y CONCLUSIONES

El trabajo de la presente Memoria se refiere fundamentalmente al estudio de una serie de polímeros en forma de peine, las poli N-(10-Nⁿ-alquilcarbamoil-n-decil) maleimidadas, tanto en los aspectos de síntesis, como en los de caracterización, conformación en el estado sólido, comportamiento térmico, y posibles aplicaciones dentro del campo de los aceites lubricantes minerales.

Con anterioridad se han estudiado polímeros con largas cadenas laterales, del tipo poliacrilatos de n-alquilo, polimetacrilatos de n-alquilo, poli N-n-alquilacrilamidas, poli N-nalquilacrilatos, y otros muchos. Entre ellos se encuentran las poli N-maleimidadas, que han sido objeto de estudio en nuestro laboratorio durante los últimos años; entre ellas se han sintetizado y estudiado las poli N-(n-alquil), poli N-(fenil), poli N-(fenilalquil) y poli N-(10-n-alquiloxicarbonil-n-decil) maleimidadas. En este trabajo se ha escogido la serie de poli N-(10-Nⁿ-alquilcarbamoil-n-decil) maleimidadas, con el objeto de encontrar el efecto que ejerce la introducción de un grupo amida sobre la cadena lateral de las poli N-maleimidadas sustituidas, y de compararlas con otros polímeros similares.

En primer lugar se ha procedido a la síntesis y caracterización de los monómeros, las N-(10-Nⁿ-alquilcarbamoil-n-decil) maleimidadas, proceso laborioso en seis pasos, pero con buen rendimiento, que se explica esquemáticamente en la Figura 7. Los monómeros se caracterizaron mediante las técnicas de espectroscopía infrarroja y de resonancia magnética nuclear, así como por análisis elemental cuantitativo.

A continuación se procedió a la polimerización por vía radical en solución de benceno, a 80°C, con AIBN como iniciador, llegándose a las poli N-(10-Nⁿ-alquilcarbamoil-n-decil) maleimidadas, que se precipitaron, después

se purificaron, y por último se secaron a vacío. Los polímeros se caracterizaron con las mismas técnicas que los monómeros, y además determinando sus viscosidades intrínsecas y obteniendo sus correspondientes cromatogramas por exclusión en geles.

Con objeto de conocer el empaquetamiento de nuestras poli N-maleimidadas, se hicieron los correspondientes diagramas de difracción de rayos X a altos y a bajos ángulos, obteniéndose los valores de los espaciados correspondientes a su estructura. También dentro de este campo se determinaron las densidades experimentales de los polímeros mediante un método de flotación; por otro lado se determinaron también las densidades a partir de los valores de los espaciados obtenidos por rayos X. Se calcularon además los factores de empaquetamiento de las poli N-maleimidadas, a partir de los volúmenes ideal (calculado teóricamente), y real (determinado a partir de las densidades experimentales).

Otra forma de estudiar el empaquetamiento de las cadenas laterales de estos polímeros en forma de peine es mediante la espectroscopía infrarroja. Se ha determinado la variación de la relación de densidades ópticas a 720 y 745 cm^{-1} , que nos da una idea del sistema cristalino al que pertenecen.

Para estudiar la cristalinidad de las poli N-(10-N_n-alquilcarboxiln-decil) maleimidadas, se han empleado métodos calorimétricos. Por calorimetría diferencial programada se han determinado los valores de las entalpías y entropías de fusión, así como los puntos de fusión para aquellos miembros de la serie que presentan cristalinidad en las cadenas laterales. A partir de los datos de entalpías de fusión se han determinado el grado de cristalinidad, y la longitud crítica de cristalización, que viene a corresponder bastante bien con la de las poli N-n-alquilacrilamidas estudiadas por Jordan, lo cual es razonable, teniendo en cuenta que ambas poseen un grupo amida en las cadenas laterales.

Igualmente se midieron las temperaturas de transición vítrea de los polímeros en estado sólido, por calorimetría diferencial programada. La variación de los valores de T_g frente al número de metilenos de la cadena exterior se ajusta bastante bien a la que cabía esperar.

Estos datos se han utilizado para obtener la T_g del polietileno por representación de $(n+1) T_g$ frente a $(n-1)$, de cuya pendiente se llega al valor de 151.2 K, que está en buen acuerdo con los valores dados en la literatura. Para generalizar el método que se propone en este trabajo, se ha realizado una representación análoga para otras series homólogas con cadenas laterales parafínicas, como son: poli N-(10-n-alquiloxycarbonil-n-decil) maleimidias, poli metacrilatos de n-alquilo, poli n-alquilviniléteres y poli α -olefinas, llegándose en todos los casos a valores comprendidos entre 140.9 y 151.2 K, que corresponden bastante bien con los obtenidos en determinaciones de la T_g del polietileno.

Por último se ha estudiado una posible aplicación de las poli N-(10-n-n-alquilcarbamoil-n-decil) maleimidias y otras poli N-maleimidias, como aditivos mejoradores del índice de viscosidad de aceites lubricantes minerales; para ello se han determinado los valores de viscosidad cinemática para un aceite SAE-30 de naturaleza parafínica, conteniendo cantidades de 0.5 a 2.0 por ciento de varias poli N-maleimidias, tanto de cadena lateral totalmente metilénica, como de otras que presentan un grupo amida o éster en la mencionada cadena. A partir de estos valores se han determinado el índice de viscosidad y el espesamiento, estudiando la influencia de los aditivos. En general se observa una importante mejora en el índice de viscosidad, y se aprecia que el mejor efecto se logra cuando la cadena lateral tiene un grupo éster, pero también es considerable para los polímeros que presentan un grupo amida.

CONCLUSIONES

1ª) Se ha preparado una serie de N-(10-N'-n-alquilcarbamoil-n-decil) maleimidias mediante una adaptación de la síntesis de Searle a partir de anhídrido maleico y los nueve primeros miembros pares de la serie homóloga de N-(10-N'-n-alquilcarbamoil-n-decil) aminas, para dar lugar a los correspondientes ácidos N-(10-N'-n-alquilcarbamoil-n-decil) maleámicos, que por ciclación intramolecular conducen a las respectivas N-(10-N'-n-alquilcarbamoil-n-decil) maleimidias.

Las aminas de partida se prepararon empleando el ácido 11-amino-undecanoico como producto base, cuyo grupo amino se bloqueó en forma de ftalimida; después se hizo reaccionar el cloruro de este ácido con las correspondientes aminas alifáticas primarias, para dar las amidas respectivas. Por último se destbloqueó el grupo amino con hidrato de hidracina.

Los monómeros e intermedios se han aislado y caracterizado, analizando los datos suministrados por las diversas técnicas; se ha establecido, de una forma comparativa, la asignación inequívoca de sus características estructurales, ya que este tipo de compuestos y sus intermedios no aparecen descritos en la literatura.

Se ha demostrado que las N-(10-N'-n-alquilcarbamoil-n-decil) maleimidias son capaces de polimerizar radicalmente a través del doble enlace. Esta capacidad disminuye ligeramente al aumentar la longitud de las cadenas laterales, como puede apreciarse por comparación de los valores de viscosidad intrínseca. Los polímeros han quedado caracterizados por las técnicas usuales.

2ª) Los estudios de difracción de rayos X conducen a la existencia de un empaquetamiento laminar en capas en el estado sólido. Este empaque-

tamiento, que no puede ser atribuido a un orden cristalino, indica la existencia de un orden de corto alcance. La configuración prevista para la cadena principal en dicho empaquetamiento coincide con la considerada como posible a partir de estructuras con modelos moleculares. Los espaciados correspondientes a la distancia entre cadenas laterales permite delimitar en dos grupos claramente definidos y uno intermedio, la serie objeto de estudio. Dos de estos grupos presentan unicamente orden de corto alcance ($n = 2$ hasta $n = 10$, donde $n =$ número de metilénos de la cadena exterior), mientras que el otro grupo está caracterizado por la presencia de un determinado grado de cristalinidad en las cadenas laterales ($n = 12$ hasta $n = 18$). Los volúmenes específicos y el factor de empaquetamiento vienen a confirmar prácticamente de una forma cuantitativa el modelo propuesto.

3^a) De las entalpías aparentes de fusión y puntos de fusión para los compuestos de la serie comprendidos entre $n = 12$ hasta $n = 18$ determinados mediante calorimetría diferencial programada, se ha llegado a unos resultados de los que se puede concluir que solamente algunos grupos metilénicos participan en el proceso de cristalización. La longitud crítica que se precisa para mantener un núcleo cristalino estable tiene un valor que es de alrededor de 12 átomos de carbono.

Los DSCgramas muestran que la distribución de tamaño de los cristallitos se hace mucho más estrecha a medida que la cadena lateral se hace más larga.

4^a) Los estudios llevados a cabo sobre la temperatura de transición vítreas nos permiten concluir que mediante el método propuesto en esta Memoria, obtener por extrapolación la T_g del polietileno, considerando que la cadena metilénica exterior es independiente del resto de la molécula,

llegándose a valores que están bastante de acuerdo con los dados en la literatura.

Además el método se ha generalizado para otras series homólogas de polímeros con largas cadenas laterales parafínicas, llegándose por extrapolación a valores similares de $T\gamma$ para el polietileno.

5^a) Las poli N-maleimidias pueden utilizarse como aditivos de aceites lubricantes minerales, como se concluye de las medidas de viscosidad cinemática realizadas y de la determinación de los índices de viscosidad de Dean y Davis, observándose un importante incremento en estos valores.

Este efecto es más considerable cuando hay un grupo ester en la cadena lateral, pero también es importante cuando en la cadena metilénica hay intercalado un grupo amida. Las poli N-(alquil) maleimidias también mejoran el índice de viscosidad, pero no tanto como cuando existe un grupo funcional dentro de la cadena.

IX. BIBLIOGRAFIA

- (1) J. PRESTON, Polym. Eng. Sci., 15, 199 (1975).
- (2) N. A. PLATE and V. P. SHIBAEV, J. Polym. Sci., Macromol. Rev., 8, 117 (1974).
- (3) V. P. SHIBAEV and N. A. PLATE, Vysokomol. Soedin., 19 A, 923 (1977): Polym. Sci. USSR, 19, 1065 (1977).
- (4) A. BLUMSTEIN and E. C. HSU, en "Liquid Crystalline Order in Polymers". Editor A. BLUMSTEIN. Academic Press. New York. pag. 105 (1978).
- (5) A. Z. GOLIK, A. F. SKRSHEVSKY and I. I. ADAMENKO, Zh. Strukt. Khim., 8, 105 (1967).
- (6) G. W. STEWART and R. M. MORROW, Phys. Rev., 30, 232 (1927).
- (7) R. M. MORROW, Phys. Rev., 31, 10 (1928).
- (8) Y. I. FRENKEL, en "Kinetic Theory of Liquids". Akad. Navk. SSSR. Moscow. 1945.
- (9) A. DE VRIES, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 10, 219 (1970).
- (10) H. W. S. HSIEH, B. POST, G. E. WILSON, Jr., and H. MORAWETZ, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 14, 1241 (1976).
- (11) J. M. BARRALES-RIENDA, M. SANCHEZ CRAVES and J. GONZALEZ RAMOS, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., accepted for publication.

- (12) J.M. BARRALES-RIENDA y M. SANCHEZ CHAVES, Rev. Plást. Mod. (Madrid), 267, 335 (1978).
- (13) J.I. GONZALEZ DE LA CALPA y J.M. BARRALES-RIENDA, paper to be presented before the IUPAC 26th International Symposium on Macromolecules to be held in the city of Mainz (Federal Republic of Germany). September 17-21, 1979.
- (14) S.S. ROGERS and L. MANDELKERN, J. Phys. Chem., 61, 985 (1957).
- (15) C.V. SMALLHEER and R. K. SMITH, "Lubricant Additives". The Lezins-Hiles Co., Cleveland, OHIO (1967), págs. 7-8.
- (16) D. A. WAS, Shell Internationale Research Maatschppij N.V., Netherland. Appl. 6.812.167. March 4, 1969.
- (17) R. D. A. LIPMAN, Geigy, A.G., Fr. Pat. 1.564.812. April 25, 1969.
- (18) J.J. GIAMMALIA, U.S. Pat. No. 2.669.555. February 16, 1954.
- (19) J.M. BARRALES-RIENDA, J. GONZALEZ RAMOS y M. SANCHEZ CHAVES, Europ. Polym. J., 13, 129 (1977).
- (20) S. MATSUI and H. AIDA, Polymer (London), 17, 199 (1976).
- (21) S. MATSUI and H. AIDA, Kobunshi Kagaku, 30, 1 (1973).
- (22) M. URUSHIZAKI, A. IKEGAMI, T. MIYASHITA and H. AIDA, Kobunshi Kagaku, 29, 321 (1972).
- (23) M. URUSHIZAKI, H. AIDA and S. MATSUI, Kobunshi Kagaku, 27, 474 (1970).
- (24) M. SHUICHI and H. AIDA, Kobunshi Kagaku, 28, 330 (1971).
- (25) J.M. BARRALES-RIENDA and J. GONZALEZ RAMOS, J. Polym. Sci., Part C, Polymer Symposia, 42, 1249 (1973).
- (26) J.M. BARRALES-RIENDA, J. GONZALEZ RAMOS y M. SANCHEZ CHAVES, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., en prensa.
- (27) J. I. GONZALEZ DE LA CALPA. Tesis Doctoral. Facultad de Químicas. Univer

sidad Complutense. Madrid. 27 de Abril de 1978.

- (28) H.S. KAUFMAN, A. SACHER, T. ALFREY, JR. and I. FANKUCHEN, J. Am. Chem. Soc., 70, 3147 (1978).
- (29) N. MOROSOFF, H. MORAWETZ and B. POST, J. Am. Chem. Soc., 87, 3035 (1965).
- (30) R.C.P. CUBBON, Polymer (London), 6, 419 (1965).
- (31) M. YAMADA, I. TAKASE and N. KOUTOU, J. Polym. Sci., Part B, Polymer Letters, 6, 883 (1968).
- (32) H. YAMAKITA and H. HAYAKAWA, Kogyo Kagaku Zasshi, 72, 2122 (1969).
- (33) H. YAMAGUCHI and Y. MINOURA, J. Polym. Sci., Part A-1, 8, 929 (1971).
- (34) V.S. IVANOV and N.N. VERETNNIKOV, Vest. Leningrad Univ. Khim., 16, 125 (1971).
- (35) F.J. BALTA-CALLEJA, J. GONZALEZ RAMOS and J. M. BARRALES-RIENDA, Kolloid. Z.Z. Polymere, 250, 478 (1972).
- (36) D. BROWNAWELL and I.M. FENG, J. Polym. Sci., 60, S 19 (1961).
- (37) A. TURNER-JONES, Makromol. Chem., 71, 1 (1964).
- (38) E.F. JORDAN, JR., B. ARTYMYSHYN, A. SPECA and A.N. WRIGLEY, J. Polym. Sci., Part A-1, 9, 3349 (1971).
- (39) E.F. JORDAN, JR., D. W. FELDEISEN and A.N. WRIGLEY, J. Polym. Sci., Part A-1, 9, 1835 (1971).
- (40) S.A. GREENBERG and T. ALFREY, JR., J. Am. Chem. Soc., 76, 6280 (1954).
- (41) C.E. REHBERG and C.H. FISCHER, J. Am. Chem. Soc., 66, 1203 (1944).
- (42) R. H. WILEY and G.M. BRAUER, J. Polym. Sci., 3, 647 (1948).
- (43) W.S. FORT, J. E. HANSEN, E.F. JORDAN, JR., T.J. DIETZ and D. SWLEN,

- J. Polym. Sci., 7, 207 (1951).
- (44) V. P. SHIBAEV, B.S. PETRUKHIN, YU. A. ZUBOV, N. A. PLATE and V. A. KARGIN, Vysokomol. Soedin., A 10, 216 (1968).
- (45) G. C. OVERBERGER, C. FRAZIER, J. MANDELMAN and H. F. SMITH, J. Amer. Chem. Soc., 75, 3326 (1953).
- (46) Y. B. AMERIK and B. A. KRENTSEL, J. Polym. Sci., Part C, 16, 1383 (1967).
- (47) A. FARINHA-MARTINS, C. R. Acad. Sci., Ser. B, 268, 1731 (1969).
- (48) N. A. PLATE and V. P. SHIBAEV, Vysokomol. Soedin., 13 A, 410 (1971). Polym. Sci. USSR, 13, 466 (1971).
- (49) N. A. PLATE, V. P. SHIBAEV and R. V. TAL'ROZE, en "Advances in Polymer Science". Editor Z.A. ROGOVIN, Translated Edited by D. Slutzkin John Wiley, New York. pags. 118-149. Israel Program for Scientific Translations Jerusalem. Israel. 1974. Halsted Press.
- (50) V. P. SHIBAEV, B. S. PETRUKHIN and Y. A. ZOUBOV, Symp. Macromol. Chem. USSR, 17th. Moscow. Preprints. pag 77 (1969).
- (51) N. A. PLATE, V. P. SHIBAEV and B. S. PETRUKHIN, Vysokomol. Soedin, B13, 757 (1971).
- (52) C. SCHUERCH, J. Polym. Sci., 40, 533 (1959).
- (53) G. J. SCHMITT and C. SCHUERCH, J. Polym. Sci., 49, 287 (1961).
- (54) M. G. VITOVSKAYA, V. N. TSVETKOV, L. I. GODUNOVA and T. V. SHEREMETEVA, Vysokomol. Soedin., 9 A, 1682 (1967); Polym. Sci. USSR, 9, 1893 (1967)
- (55) L. E. COLEMAN, Jr., J. F. BORK and H. DUNK, Jr., J. Org. Chem., 24, 135 (1959).
- (56) L. H. FLETT and W. H. GARDNER, en "Maleic Anhydride Derivatives", John Wiley, New York, 1952, pag. 106.
- (57) R. ANSCHUTZ and R. WIRTZ, Ann., 239, 137 (1887)

- H. ANSCHUTZ, Ber. 20, 3214 (1887)
- (58) D. H. MARRIAN, J. Chem. Soc., 1515 (1949).
- (59) R. LUKES AND M. FERGAL, Coll. Czech. Chem. Comm., 27, 1387 (1962).
- (60) N. E. SEARLE, U. S. Patent. 2.444.536, July 6, 1948. Chem. Abstr., 42, 7340 (1948). Corrected September 21, 1948.
H. W. ARNOLD and N. E. SEARLE, U. S. Patent. 2.462.835, L 949, Chem. Abstr., 43, 4421 (1949).
- (61) J. GONZALEZ RAMOS, J. M. BARRALES-RIENDA and M. SANCHEZ CHAVES, Anales Quim. (Madrid), 73, 139 (1977).
- (62) J. C. SHEEHAN and V. S. FRANK, J. Am. Chem. Soc., 71, 1856 (1949).
- (63) J. C. SHEEHAN, D. W. CHAPMAN, R. W. ROTH, J. Am. Chem. Soc., 74, 3822 (1951).
- (64) "Technique of Organic Chemistry". Vol II. Editors, A. WEISSBERGER, E. S. FROSCHAUER, J. A. RIDDICH and E. E. TOOPS, Jr. "Organic Solvents". Second Edition. Interscience. New York (1955).
- (65) M. L. EUGGINS, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2716 (1942).
- (66) J. C. MOORE, J. Polym. Sci., A 2, 836 (1964).
- (67) Z. GRUBISIC-GALLOT, L. MARAIS and H. BENOIT, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 14, 959 (1976).
- (68) F. D. GUNSTONE, Chem. Ind., 1, 84 (1964).
- (69) T. MALKIN, J. Chem. Soc. (London), 2796 (1931).
- (70) H. AILHAUD, Y. GALLOT et A. SKOULIOS, C. R. Acad. Sci. Paris, Serie C, 267, 139 (1968).
- (71) A. MULLER, Proc. Roy. Soc. (London), 138 A, 514 (1932).

- (72) J. D. HOFFMAN and C. P. SMYTH, J. Amer. Chem. Soc., 72, 171 (1950).
- (73) Y. KATIUCHI, J. Phys. Soc. Japan, 6, 313 (1951).
- (74) D. CHAPMAN and G. S. WHITTINGTON, Trans. Faraday Soc., 60, 1369 (1964).
- (75) D. CHAPMAN, en "The structure of Lipids by Spectroscopic and X-Rays Techniques". Methuen. London. 1965.
- (76) N. A. PLATE, V. P. SHIBAEV, B. S. PETRUKHIN and V. A. KARGIN, J. Polym. Sci., C 23, 37 (1968).
- (77) V. P. SHIBAEV, B. S. PETRUKHIN, N. A. PLATE and V. A. KARGIN, Vysokomol. Soedin., 12 A, 7140 (1970); Polym. Sci. USSR, 12, 160 (1970).
- (78) A. TURNER-JONES, J. Polym. Sci., 62, S-53 (1962).
- (79) P. SCHERRER, Göttinger Nachrichten, 2, 98 (1918).
- (80) M. VON LAUE, Z. Krist., 64, 115 (1926).
- (81) A. L. PATTERSON, Phys. Rev., 49, 884 (1936).
- (82) W. L. BRAGG, en "The Crystalline State". Vol I. General Survey. Bell and sons. London. pag 189. 1919.
- (83) B. E. WARREN, Z. Krist., 99, 448 (1938).
- (84) B. E. WARREN and J. BISCOE, J. Amer. Ceram. Soc., 21, 49 (1938).
- (85) B. E. WARREN, J. Appl. Phys., 12, 375 (1941).
- (86) L. ALEXANDER, J. Appl. Phys., 19, 1068 (1948).
- (87) L. ALEXANDER, J. Appl. Phys., 21, 126 (1960).
- (88) D. A. LUTZ and L. P. WITNAUER, J. Polym. Sci., Polymer Letters, 2, 31 (1964).

- (89) H. P. KLUG and L. E. ALEXANDER, en "X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and amorphous materials". John Wiley= New York. pag 491. 1954.
- (90) G. W. STEWART and R. M. MORROW, Phys. Rev., 30, 232 (1927).
- (91) R. M. MORROW, Phys. Rev., 31, 10 (1928).
- (92) G. OSTER and D. P. RILEY, Acta Cryst., 5, 272 (1952).
- (93) L. E. ALEXANDER and E. R. MICHALIK, Acta Cryst., 12, 105 (1959).
- (94) P. DEBYE, Ann. Physik., 46, 809 (1915).
- (95) A. DE VRIES, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 11, 361 (1970).
- (96) R. W. JAMES, en "The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays". Bell and sons. London. 1958.
- (97) YU. K. OVCHINNIKOV, YE. M. ANTIPOV, G. S. MARKOVA and K. F. BAKBEV, ~~Ma-~~ kromol. Chem., 177, 1567 (1976).
- (98) M. AVRAM and GH. D. MATEESCU, en "La Spectroscopie Infrarouge et ses Applications en Chimie Organique". Dunod= Paris. 1970.
- (99) D. CHAPMAN, en " Biological Membranes. Physical Fact and Function". Academic Press. New York. 1968.
- (100) P. J. HENDRA, H. P. JOBIC and N. HOLLAND-MORITZ. Polymer Letters, Vol 13. John Wiley and sons Ed. pags 365-366. 1975.
- (101) D. CHAPMAN, J. Chem. Soc. (London), 4489 (1957).
- (102) S. L. AGGARWAL and O. J. SWECTING, Chem. Revs, 67, 665 (1957).
- (103) T. OKADA and L. MANDELKERN., Journal. Polym. Sci., Part A-2, 5, 239 (1967).
- (104) R. G. J. MILLER and M. J. WILLIS, J. Polymer. Sci., 19, 485 (1956).

- (105) L. C. TOBIN and M. J. CARRANO , J. Polymer Sci., 24, 93 (1957).
- (106) H. HENDUS and G. SCHRELL, Kunststoffe, 51, 69 (1960).
- (107) T. W. WILLIAMS, H. MATSUO and M. DOLE, J. Am. Chem. Soc., 80, 2595 (1958).
- (108) J. B. NICHOLS, J. Appl. Phys., 25, 840 (1954).
- (109) D. W. KREVELEN, en "Properties of polymers. Correlation with chemical structure". Elsevier. Amsterdam. 1972.
- (110) A. BONDI, en "Physical properties of Molecular Crystal, Liquids and Glasses". John Wiley. New York. 1968.
- (111) B. KE, en "Differential Thermal Analysis", Chapter IX in Newer Methods of Polymer Characterization. Editor B. KE. Interscience. New York. 1964.
- (112) M. DOLE, Fortschr. Hochpolym. Forsch., 2, 221 (1960).
- (113) E. M. BARRALL, II and J. F. JOHNSON, "Instrumentation, Techniques and Applications of Differential Thermal Analysis". Chapter I. P. K. Slade, Jr. and L. T. Jenkins Editors. Thermal Analysis. Vol I of Techniques and Methods of Polymer Evaluation. Marcel Dekker. New York. 1966.
- (114) B. WUNDERLICH, en "Differential Thermal Analysis". Chapter VIII en Physical Methods in Chemistry, Vol I. Techniques of Chemistry. Part 5. A. Weissberger and B. W. Rossiter Editors. Interscience. New York. 1971.
- (115) R. H. WILEY and G. M. BRAUER, J. Polym. Sci., 3, 647 (1948).
- (116) E. F. JORDAN, Jr., J. Polym. Sci., Part A-1, 9, 3367 (1971).
- (117) E. F. JORDAN, Jr., G. R. RISER, E. ARTYMYSHYN, J. W. PENSABENE and A. N. WRIGLEY, J. Polym. Sci., Part A-2, 10, 1657 (1972).
- (118) E. F. JORDAN, Jr., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 10, 3347 (1972).
- (119) E. F. JORDAN, Jr., G. R. RISER, W. E. PARKER and A. N. WRIGLEY, J. Polym. Sci., Part A-2, 4, 975 (1966).

- (120) E. PELLA, J. Thermal Anal., 3, 229 (1971).
- (121) M. J. RICHARDSON, Br. Polym. J., 1, 132 (1969).
- (122) M. DOLE, J. Polym. Sci., Part C, Polymer Symposia, 18, 57 (1967).
- (123) F. A. QUINN, Jr. and L. MANDELKERN, J. Amer. Chem. Soc., 80, 3178 (1958).
R. K. SHARMA and L. MANDELKERN, Macromolecules, 3, 758 (1970).
- (124) M. G. BROADHURST, J. Res. Nat. Bur. Stand., 66 A, 241 (1962).
- (125) P. J. FLORY and A. VRIJ, J. Amer. Chem. Soc., 85, 3548 (1963).
- (126) E. S. LUTTON, in "Fatty Acids". K. S. Markley, Editor. 2nd Edition. Part 3. Interscience. New York. 1967. pag 2588-2589.
- (127) L. MANDELKERN, en "Crystallization of Polymers". Mc Graw-Hill. New York. 1964. Pag. 215-290.
- (128) D. TURNBULL and J. C. FISHER, J. Chem. Soc., 17, 71 (1949).
- (129) D. TURNBULL and R. L. CORMIA, J. Chem. Phys., 34, 820 (1961).
- (130) C. E. REHBERG and C. H. FISHER, Ind. Eng. Chem., 40, 1429 (1948).
- (131) G. NATTA, F. DANUSSO and G. MORAGLIO, J. Polym. Sci., 25, 119 (1957).
- (132) E. S. KAUFMAN, A. SACHER, T. ALPELY, Jr., and I. FANKUCHER, J. Amer. Chem. Soc., 70, 3147 (1948).
- (133) M. GORDON and J. S. TAYLOR, A. Appl. Chem., 2, 493 (1952).
- (134) L. MANDELKERN, G. M. MARTIN and F. A. QUINN, Jr., J. Res. Nat. Bur. Stand., 58, 137 (1957).
- (135) L. A. WOOD, J. Polym. Sci., 28, 319 (1958).
- (136) E. M. GRIEVESON, Polymer (London), 1, 499 (1960).

- (137) J. A. FAUCHER and J. V. KOLESKE, *Polymer (London)*, 9, 45 (1968).
- (138) J. M. BARTON and W. A. LEE, *Polymer (London)*, 9, 603 (1968).
- (139) A. R. SHULTZ and B. M. GENDRON, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A-8, 175 (1974).
- (140) J. M. BARRALES-RIENDA, J. GONZALEZ RAMOS and M. SANCHEZ CHAVES, *Brit. Polym. J.*, 9, 6 (1977).
- (141) H. WILSKI, *Kolloid. Z.*, 210, 37 (1966).
- (142) S. STRELLA, *J. Appl. Polym. Sci.*, 7, 569 (1963).
- (143) W. WRASIDLO, *J. Polym. Sci., Part A-2*, 10, 1719 (1972).
- (144) R. F. BOYER, *Rubber Chem. Tech.*, 36, 1303 (1963).
- (145) K. DEUTSCH, E. A. HOFF and W. REDDISH, *J. Polym. Sci.*, 13, 565 (1954).
- (146) E. A. HOFF, D. W. ROBINSON and A. H. WILLBOURN, *J. Polym. Sci.*, 18, 161 (1955).
- (147) K. SCHMIEDER and K. WOLF, *Kolloid Z.*, 134, 149 (1953).
- (148) W. P. SLICHTER and E. R. MANDELL, *J. Appl. Phys.*, 29, 1438 (1958).
- (149) T. MUUS, N. G. Mc CRUM and E. C. Mc GREW, *SPE J.*, 15, 368 (1959).
- (150) A. E. WOODWARD, J. A. SAUER and R. A. WALL, *J. Chem. Phys.*, 30, 854 (1959).
- (151) J. A. SAUER, A. E. WOODWARD and N. FUSCHILLO, *J. Appl. Phys.*, 30, 1488 (1959).
- (152) W. P. SLICHTER, *Makromol. Chem.*, 34, 67 (1959).
- (153) W. J. SCHELL, R. SIMHA and J. J. AKLONIS, *J. Macromol. Sci. Chem.*, Part A-3 (7), 1297 (1969).

- (154) M. L. DANNIS, J. Appl. Polym. Sci., 1, 121 (1959).
- (155) R. A. HALDON and R. SIMHA, J. Appl. Phys., 39, 1890 (1968).
- (156) J. LAL and G. S. TRICK, J. Polym. Sci., Part A-2, 4559 (1964).
- (157) R. F. BOYER, *Plastics and Polymers*, 41, 15 (1973).
- (158) F. C. STEHLING and L. MANDELKERN, *Macromolecules*, 3, 242 (1970).
- (159) R. F. BOYER, J. Polym. Sci., Part C, Polymer Symposia, 50, 189 (1975).
- (160) J. HEIJBOER, *Intern. J. Polymeric. Mater.*, 6, 11 (1977).
- (161) R. A. HALDON and R. SIMHA, *Macromolecules*, 4, 340 (1968).
- (162) S. MATSUOKA, Y. ISHIDA, C. J. ALOISIO, *Bull. Am. Phys. Soc.*, 12, 299 (1967).
- (163) F. R. DAMMONT and T. K. KWEEI, J. Polym. Sci., Part A-2, 6, 457 (1968).
- (164) T. F. SCHATZKI, *Polym. Preprint. Am. Soc. Div. Polym. Chem.*, 6, 646 (1965).
- (165) T. F. SCHATZKI, *J. Polymer Sci.*, 57, 496 (1962).
- (166) W. A. LEE, J. Polym. Sci., Part A-2, 8, 555 (1970).
- (167) E. A. W. HOFF, D. W. ROBINSON and A. H. WILLBOURN, *J. Polym. Sci.*, 16, 161 (1955).
- (168) J. W. C. CRAWFORD, *J. Soc. Chem. Ind.*, 68, 201 (1949).
- (169) C. G. OVERBERGER and H. MARK, *Proceedings of International Symposium on Macromolecular Chemistry, Turin (1954)*. Ed. Interscience.
- (170) G. FARROW, J. Mc INTOSH and I. M. WARD, *Makromol. Chem.*, 38, 147 (1960).
- (171) W. A. LEE and D. O' MAHONY, Ministry of Technology, Royal Aircraft Es-

tablissement, Tech. Rep. No. 66292 (1966).

- (172) J. M. BARTON, W. A. LEE and D. O'MAHONY, Ministry of Technology Royal Aircraft Establishment, Tech. Rep. No. 67298 (1967).
- (173) J. M. BARRALES-RIENDA, J. I. GONZALEZ DE LA CAMPA and J. GONZALEZ RAMOS, paper to be presented before the 20th Microsymposium on "MICROCALORIMETRY OF MACROMOLECULES" to be held in the city of Prague (Czechoslovakia) on July 16-19, 1979.
- (174) E. W. FISCHER and F. KLOOS, J. Polym. Sci., Part B, Polym. Letters., 8, 685 (1970).
- (175) A. SCHILLING, en "Les huiles pour moteurs et le graissage des moteurs", Vol I. Ed. Interciencia. Madrid, 1965. Pag. 59-68.
- (176) L. E. COLEMAN, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol 9. N. M. Bikales, H. F. Mark, N. G. Gaylod, Editors. Wiley, New York, 1968. Pág 842.
- (177) W. T. STEWART and F. A. STUART, in "Advances in Petroleum Chemistry and Refining", Vol. VII. K. A. Kobe and J. J. Mc Ketta, Jr., Editors. Interscience, New York, 1963, Pags. 3-64.
- (178) W. A. ZISMAN and C. M. MURPHY, in "Advances in Petroleum Chemistry and Refining", Vol. II. K. A. Kobe and J.J. Mc Ketta, Jr., Editors. Interscience, New York, 1959, pags. 49-124.
- (179) V. KALISCHEVSKY and K. A. KOBE, in "Petroleum Refining with Chemicals". Elsevier, New York, 1956, pags. 522-660.
- (180) V. KALISCHEVSKY, Pet. Refiner, 28, 125 (1949).
- (181) H. T. NEHER and C. S. HOLLANDER, U. S. Pat. No. 2.114.233. (1938).
- (182) W. L. VAN HORNE, L. V. N. BAUER and H. T. NEHER, U.S. Pat. No. 2.600.451. (1952).
- (183) H. T. NEHER, L. V. N. BAUER and W. L. VAN HORNE, U.S. Pat. No. 2.600.422. (1952).
- (184) M. R. FENSKE and G. H. CUMMINGS, U.S. Pat. No. 2.407.954. (1946).

- (185) A. J. REVUKAS, U.S. Pat. No. 2.486.493. (1949).
- (186) A. H. POPKIN, U.S. Pat. No. 2.604.453. (1952).
- (187) C. WULFF and M. BREUERS, U.S. Pat. No. 2.020.714. (1935).
- (188) L. V. N. BAUER, W. L. VAN HORNE and H. T. NEHER, U.S. Pat. No. 2.600.385. (1952).
- (189) T. S. TUTWILER, J. C. MUNDAY and D. T. ROGERS, U.S. Pat. 2.580.053 (1951).
- (190) W. L. VAN HORNE, L. V. N. BAUER and H. T. NEHER, U.S. Pat. No. 2.600.449. (1952).
- (191) W. L. VAN HORNE, L. V. N. BAUER and H. T. NEHER, U.S. Pat. No. 2.600.447. (1952); U.S. Pat. No. 2.600.446. (1952); U.S. Pat. 2.600.448 (1952); U.S. Pat. No. 2.600.382. (1952).
- (192) H. T. NEHER, W. L. VAN HORNE and L. V. N. BAUER, U.S. Pat. No. 2.600.421. (1952); U.S. Pat. No. 2.600.419 (1952).
- (193) L. M. WELCH, U.S. Pat. No. 2.651.628. (1953).
- (194) M. OTTO, F. MILLER, A. J. BLACKWOOD and G. H. B. DAVIS, Oil Gas J., 33 (No. 26), 98 (1934).
- (195) J. E. FIELDS and E. H. MOTTUS, U.S. Pat. No. 3.304.260. (1967).
- (196) M. W. RANNEY, in "Synthetic Lubricants", Noyes Data Corp., Park. Ridge, N. J., 1972.
- (197) M. W. RANNEY, in "Lubricant Additives", Noyes Data Corp., Park. Ridge, N. J., 1973.
- (198) C. B. BISWELL, W. E. CATLIN, J. F. FROMING and G. B. ROBBINS, Ind. Eng. Chem., 47, 1598 (1955).
- (199) L. V. N. BAUER, U.S. Pat. No. 3.147.222. (1964).
- (200) R. M. THOMAS, J. C. ZIMMER, L. E. TURNER, R. ROSEN and P. K. FROLICH,

- Ind. Eng. Chem., 32, 299 (1940).
- (201) W. L. VAN HORNE, Ind. Eng. Chem., 41, 952 (1949).
- (202) J. H. RAMSER, Ind. Eng. Chem., 41, 2053 (1949).
- (203) W. A. ZISMAN, in "Presents problems and future trends in lubrication. Industrial and Engineering Chemistry", 45, 1406 (1953).
- (204) E. F. JORDAN, Jr., S. SMITH, Jr., R. E. KOOS, W. E. PARKER, B. ARTYMY-SHYN and A. N. WRIGLEY, Journ. Appl. Polym. Sci., 22, 1509 (1978).
- (205) Method for calculating Viscosity Index. ASTM. Standards on Petroleum Products and Lubricants. D-2270.
- (206) T. G. FOX, S. GRATCH and S. LOSHAEK, in "Rheology", Vol. 1. F.H. Eirich, Editor. Academic Press, New York, 1956. Pags. 431-493.
- (207) G. C. BERRY and T. G. FOX, Fortschr. Hochpolym. Forsch., 5, 261 (1968).
- (208) I. C. WALTHER, Erdoel V. Teer, 4, 510 (1928).
- (209) Norma ASTM D-2602-72 (1972).
- (210) D. CHAPMAN, en "The Structure of Lipids by Spectroscopic and X-Rays Techniques". Methuen. London. 1965. Pág. 266.
- (211) V. VAND, T. R. LOMER and A. LANG, Acta Cryst., 2, 214 (1949).
- (212) W. P. SLICHTER, J. Polym. Sci., 35, 77 (1958).
- (213) C. W. BUNN and E. V. GARNER, Proc. Roy. Soc. (London), A189, 39 (1947).
- (214) C. S. FULLER, W. O. BAKER and N. R. PAPE, J. Am. Chem. Soc., 62, 3275 (1940).
- (215) W. P. SLICHTER, J. Appl. Phys., 26, 1099 (1955).
- (216) R. BRILL, J. Prakt. Chem., 161, 49 (1943).