

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Estructura en estado sólido y propiedades térmicas de Poli N-
(5-n-alkiloxycarbonil-n-pentil) y N-(n-alkiloxycarbonil-
metil) maleimidias**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

José María Mazon Arechederra

DIRECTOR:

José Manuel Barrales Rienda

Madrid, 2015

**«ESTRUCTURA EN ESTADO SOLIDO Y PROPIEDADES TERMICAS
DE POLI N-(5-n-ALQUILOXICARBONIL-n-PENTIL)
Y N-(n-ALQUILOXICARBONIL-METIL) MALEIMIDAS»**

Director

J. M. BARRALES-RIENDA

Investigador Científico

Instituto de Plásticos y Caucho

C. S. I. C.

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Químicas

Departamento de Química Física

1981

A mis padres y hermanos, y

A Lucia y Eduardo.

Los trabajos correspondientes a esta Memoria, han sido realizados en la Unidad Estructural de Investigación de Análisis 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 Unidad, a quienes expreso mi más sincero agradecimiento.

Agradezco asimismo a la Dirección del Instituto las facilidades concedidas durante la realización de la misma, y al Consejo Superior de Investigaciones Científicas, por la concesión de una Beca de Formación del Personal Investigador durante los cursos académicos 1978-79, 1979-80 y 1980-81,

Y a todas aquellas personas que de alguna forma han prestado su ayuda, y sin cuya colaboración no habría sido posible la realización de este trabajo.

Madrid, Noviembre de 1981.

AGRADECIMIENTOS.

Para la realización de parte de los trabajos de esta Memoria, ha sido necesario utilizar técnicas de las que no se disponen en la Unidad Estructural de Investigación de Análisis de Polímeros. Se ha recurrido, por tanto, a otros Institutos de dentro y de fuera del Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

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

Prof. Dr. D. Jesús Morcillo Rubio, Catedrático de la Facultad de Químicas (U.C. de Madrid) y Prof. Dr. D. Antonio Hernanz, Adjunto de la U.N.E.D., por la puesta a nuestra disposición de una célula para IR, de altas y bajas temperaturas, R.I.I.C.

Dres. D^a Covadonga Rodríguez Pascual y D. José Antonio Raussell Colom, Profesores de Investigación del Instituto de Edafología y Fisiología Vegetal (C.S.I.C.), por la realización de los diagramas de difracción de rayos X a bajos y a altos ángulos.

D^a María del Carmen Díaz Reyes y D. Roberto Paseiro de Ciria, del Instituto Nacional para la Calidad en la Edificación, del Ministerio de Obras Públicas y Urbanismo, por la puesta a nuestra disposición de un equipo de análisis térmico diferencial Du Pont 990 con célula de DSC.

D. José Manuel Prieto Hernandez, del Instituto de Química Orgánica General (C.S.I.C.), por la realización de los análisis elementales orgánicos, y a las Srta. María Dolores Casado Lopez y Sra. D^a. Mercedes Plaza Ramirez, del Instituto de Química - Orgánica General, por la obtención de los espectros de resonancia magnética nuclear, RMN.

INDICE

	Página
I. <u>INTRODUCCION</u>	1
II. <u>ANTECEDENTES Y OBJETIVOS</u>	3
III. <u>SINTESIS DE MONOMEROS Y PRODUCTOS INTERMEDIOS</u> ...	8
III.1 <u>Introducción</u>	8
III.2 <u>Parte experimental</u>	13
III.3 <u>Síntesis de monómeros y productos intermedios</u>	14
III.3.1 <u>Síntesis de N-(<u>n</u>-alquilocarbonil-metil) maleimidias</u>	14
III.3.1.1 Acido N-(carboxi-metil) maleámico (Ia).....	14
III.3.1.2 N-(carboxi-metil) maleimida (Ib).....	15
III.3.1.3 N-(<u>n</u> -alquilocarbonil-metil) maleimidias(Ic).....	16
III.3.1.3a N-maleimidias líquidas.....	16
III.3.1.3b N-maleimidias sólidas.....	18
III.3.2 <u>Síntesis de N-(5-<u>n</u>-alquilocarbonil-<u>n</u>-pentil) maleimidias</u> ...	22
III.3.2.1 Acido N-(5-carboxi- <u>n</u> -pentil) maleámico (IIa).....	22
III.3.2.2 N-(5-carboxi- <u>n</u> -pentil) maleimida (IIb).....	28
III.3.2.3 N-(5- <u>n</u> -alquilocarbonil- <u>n</u> -pentil) maleimidias (IIc).....	33
III.3.2.3a N-maleimidias líquidas.....	34
III.3.2.3b N-maleimidias sólidas.....	34
IV. <u>POLIMERIZACION RADICAL INICIADA EN BLOQUE</u>	44
IV.1 <u>Introducción</u>	44
IV.2 <u>Técnicas experimentales</u>	45
IV.2.1 <u>Purificación de los reactivos</u>	45
IV.2.2 <u>Técnica de alto vacio</u>	45

	Pagina
IV.2.3 <u>Técnica de polimerización</u>	45
IV.2.4 <u>Técnicas de caracterización</u>	46
IV.3 <u>Resultados experimentales</u>	46
IV.3.1 <u>Poli N-(<u>n</u>-alquilocarbonil-metil) maleimidas</u>	46
IV.3.2 <u>Poli N-(5-<u>n</u>-alquilocarbonil-<u>n</u>-pentil) maleimidas</u>	50
IV.4 <u>Cromatografía por exclusión en geles</u>	61
V. <u>ORDEN EN EL ESTADO SOLIDO</u>	65
V.1 <u>Introducción</u>	65
V.1.1 <u>Antecedentes</u>	66
V.1.2 <u>Objetivos</u>	66
V.2 <u>Parte experimental</u>	67
V.2.1 <u>Difracción de rayos X</u>	67
V.2.1.1 <u>Preparación de las muestras</u>	67
V.2.1.2 <u>Altos ángulos de difracción</u>	68
V.2.1.3 <u>Bajos ángulos de difracción</u>	68
V.2.2 <u>Determinación de densidades</u>	69
V.2.3 <u>Espectroscopia de absorción en infrarrojo</u>	69
V.2.3.1 <u>Temperatura ambiente</u>	69
V.2.3.2 <u>Bajas y altas temperaturas</u>	69
V.3 <u>Discusión de los resultados</u>	70
V.3.1 <u>Difracción de rayos X</u>	70
V.3.1.1 <u>Poli N-(<u>n</u>-alquilocarbonil-metil) maleimidas</u>	77
V.3.1.2 <u>Poli N-(5-<u>n</u>-alquilocarbonil-<u>n</u>-pentil) maleimidas</u>	82

	Pagina
V.3.1.3 Orden de las Poli N-(n'-n-alquilocarbonil-n'-alquil) maleimidias.....	83
V.3.2 <u>Densidades y factor de empaquetamiento</u>	92
V.3.2.1 Poli N-(-n-alquilocarbonil-metil) maleimidias	96
V.3.2.2 Poli N-(5-n-alquilocarbonil-n-pentil) maleimidias.....	96
V.3.3 <u>Estudio de la regularidad estructural por espectroscopia de IR a temperatura ambiente</u>	99
V.3.3.1 Poli N-(-n-alquilocarbonil-metil) maleimidias	101
V.3.3.2 Poli N-(5-n-alquilocarbonil-n-pentil) maleimidias.....	101
V.3.4 <u>Estudio de la dependencia con la temperatura de la banda de absorción de IR a 725 cm.⁻¹</u>	110
V.3.4.1 Poli N-(-n-alquilocarbonil-metil) maleimidias	111
V.3.4.2 Poli N-(5-n-alquilocarbonil-n-pentil) maleimidias.....	115
VI. <u>ESTUDIO DE LA CRISTALINIDAD EN CADENAS LATERALES. TEMPERATURAS Y ENTALPIAS DE FUSION.</u>	129
VI.1 <u>Introducción</u>	129
VI.1.1 <u>Antecedentes</u>	129
VI.1.2 <u>Objetivos</u>	130
VI.2 <u>Parte experimental</u>	131
VI.2.1 <u>Técnica calorimétrica diferencial de barrido (DSC)</u> ,	131
VI.2.2 <u>Técnica refractométrica</u>	132
VI.3 <u>Resultados experimentales</u>	132
VI.3.1 <u>Poli N-(-n-alquilocarbonil-metil) maleimidias</u>	132
VI.3.2 <u>Poli N-(5-n-alquilocarbonil-n-pentil) maleimidias</u>	133

VI.4	<u>Discusión de los resultados</u>	140
VI.4.1	<u>Cálculo de las entropías de fusión aparentes</u>	140
VI.4.2	<u>Estimación de la cristalinidad de las cadenas laterales</u>	143
VI.4.3	<u>Temperatura de fusión límite de la modificación hexagonal en cadenas laterales</u>	152
VI.4.4	<u>Extrapolación del número de metilenos crítico en una serie homóloga hipotética de poli N-(-n-alkiloxycarbonil) maleimidadas</u>	157
VI.4.5	<u>Influencia de la cadena principal y del puente de unión sobre el número crítico de metilenos</u>	159
VI.4.6	<u>Discrepancias entre los n_c obtenidos por calorimetría diferencial programada (DSC) y difracción de rayos X a temperatura ambiente</u>	169
VII.	<u>TRANSICIONES TERMICAS DE SEGUNDO ORDEN</u>	173
VII.1	<u>Introducción</u>	173
VII.1.1	<u>Antecedentes</u>	173
VII.1.2	<u>Objetivos</u>	175
VII.2	<u>Parte experimental</u>	176
VII.2.1	<u>Calorimetría diferencial programada (DSC)</u>	176
VII.2.2	<u>Técnica refractométrica</u>	177
VII.3	<u>Resultados experimentales</u>	178
VII.3.1	<u>Poli N-(-n-alkiloxycarbonil-metil) maleimidadas</u>	178
VII.3.2	<u>Poli N-(5-n-alkiloxycarbonil-n-pentil) maleimidadas</u>	182

	Pagina
VII. 4 <u>Discusión de los resultados</u>	182
VII. 4.1 <u>Consideraciones teóricas acerca de la influencia de la longitud de la cadena lateral sobre las transiciones térmicas secundarias y su aplicación a las PEMIS 01 y PEMIS 05</u>	182
VII. 4.2 <u>Transiciones sub-T_g y la temperatura y del polietileno</u>	197
VII. 4.2.1 <u>Poli N-(5-n-alkiloxycarbonyl-n-pentyl) maleimides</u>	197
VIII. <u>ESTABILIDAD TERMICA, CINETICA DE LA DEGRADACION</u>	208
VIII. 1 <u>Introducción</u>	208
VIII. 1.1 <u>Antecedentes</u>	208
VIII. 1.2 <u>Objetivos</u>	209
VIII. 2 <u>Parte experimental</u>	209
VIII. 2.1 <u>Técnica termogravimétrica</u>	209
VIII. 2.2 <u>Tratamiento de los datos experimentales</u>	210
VIII. 3 <u>Discusión de los resultados</u>	211
VIII. 3.1 <u>Método de Mac Callum y Tanner</u>	211
VIII. 3.1.1 <u>Poli N-(n-alkiloxycarbonyl-methyl) maleimides</u>	212
VIII. 3.1.2 <u>Poli N-(5-n-alkiloxycarbonyl-n-pentyl) maleimides</u>	212
VIII. 3.1.3 <u>Poli N-(10-n-alkiloxycarbonyl-n-decyl) maleimides</u>	217
VIII. 3.2 <u>Efecto de la velocidad de calentamiento</u>	217
VIII. 3.2.1 <u>Poli N-(n-alkiloxycarbonyl-methyl) maleimides</u>	218
VIII. 3.2.2 <u>Poli N-(5-n-alkiloxycarbonyl-n-pentyl) maleimides</u>	222
VIII. 3.2.3 <u>Poli N-(10-n-alkiloxycarbonyl-n-decyl) maleimides</u>	222

	Pagina
VIII.3.3 <u>Efecto de la energia de activación con el número de metilenos</u>	225
IX. <u>CONCLUSIONES</u>	231
X. <u>BIBLIOGRAFIA</u>	236

I. INTRODUCCION.

En el momento actual aun permanecen sin ser aclarados una serie de aspectos estructurales y otros referentes al comportamiento en estado sólido de los polímeros en forma de peine. El área de este tipo tan característico de polímeros ha sido medianamente estudiado, en el sentido de que no se han hecho estudios totalmente sistemáticos, sino que en la mayoría de los casos, éstos se han realizado sobre una sola propiedad empleando además series incompletas, quedando reducido a muy pocos casos el estudio de las propiedades en función del número de metilenos de la cadena lateral n-alquílica. Ello ha llevado a la no apreciación, de una forma evidente, de los efectos estructurales sobre las propiedades potencialmente observables cuando aumenta la longitud de la cadena lateral.

Independientemente de lo indicado, tampoco se ha estudiado los efectos que tienen sobre todo tipo de propiedades, la intercalación, naturaleza y tamaño de un grupo funcional en la cadena lateral, no existiendo, en el mismo sentido, información acerca de la influencia de la situación de este grupo en la misma.

En general, pero particularmente en el caso de propiedades térmicas de los polímeros en forma de peine, para relacionar sus propiedades físicas con su estructura es muy necesario llegar a elucidar de una forma directa la naturaleza y extensión de las contribuciones separadas de las dos partes que componen la unidad estructural, es decir, la espina dorsal propiamente dicha, y el sustituyente n-alquílico de la misma, en las que se pueden considerar como parametros controlantes:

La flexibilidad de la cadena principal y

La longitud de la cadena lateral n-alquílica.

Esta particularidad de los polímeros en forma de peine, se manifiesta claramente en la aparición de un mínimo al relacionar la dependencia-

de la temperatura de transición vítrea con el número de grupos metílenos en la cadena lateral. Hasta el presente, parece ser que los polímeros - con partes largas ó voluminosas de la espina dorsal, dentro de la unidad repeticional, favorecen la aparición del mínimo a valores más altos de n , es decir, a una longitud más larga de la cadena lateral; iniciándose la - cristalización a partir del momento en que éste ha sido alcanzado. Tam - poco ha sido estudiada la influencia de grupos funcionales sobre la apari - ción del citado mínimo, y mucho menos, el efecto que puede tener su si - tuación a través de la cadena lateral n -alquílica.

Desde el punto de vista estructural, tampoco se ha establecido de u - na forma clara ni definitiva, como afectan al empaquetamiento en estado - sólido, la intercalación de grupos funcionales así como, su situación en - la cadena lateral n -alquílica.

Al analizar la temperatura de transición γ de polímeros en forma de peine, hay que pensar en los tipos de movimiento posibles que se pueden dar en estas macromoléculas por debajo de su temperatura de transición - vítrea. Muy recientemente se han postulado dos formas posibles, una de - de rotación de la cadena lateral alrededor del enlace que le une a la ca - dena principal y otro, que es un movimiento interno del grupo lateral sin interacción con la cadena principal y que utiliza como medio para llevar - a cabo dicho movimiento un grupo que tiene fácil rotación (1).

II. ANTECEDENTES Y 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-maleimidadas con largas cadenas laterales para el estudio de propiedades en relación con la estructura química.

Para resolver los problemas que se han planteado, se van a seleccionar dos series homologas de polímeros en forma de peine, de once miembros cada una, las poli N-(n -alquilocarbonil-metil) maleimidadas y las poli N-(5- n -alquilocarbonil- n -pentil) maleimidadas. Aparte de lo indicado, y desde otro punto de vista, las mismas también, van a ofrecer la oportunidad de que los resultados que se vayan a obtener puedan ser comparados y analizados, no solamente entre sí, sino conjuntamente con otras dos series homólogas de este tipo de familias de polímeros en forma de peine estudiadas en este laboratorio con anterioridad, tanto desde el punto de vista del empaquetamiento, como desde el punto de vista de sus propiedades térmicas:

Las poli N-(n -alquil) maleimidadas. Las investigaciones hechas acerca de esta serie homóloga, que comprende los nueve primeros miembros pares, tanto estructurales como térmicas, temperatura de transición vítrea (2),... se han efectuado en función del número de grupos metílenos de la cadena lateral n -alquílica.

Estas poli N-maleimidadas no contienen ningún grupo funcional éster, $-CO-O-$, en la cadena lateral, pero presentan similitudes con las dos series homólogas objeto de estudio, a saber:

Presentan una espina dorsal bastante rígida debido al anillo pentacíclico N-maleámico y,

La cadena lateral está unida a la cadena principal a través del

átomo de nitrógeno del anillo N-maleámico.

La segunda serie homóloga de polímeros en forma de peine estudiada en este laboratorio está constituida por los miembros pares de las poli N-(10-n-alquilocarbonil-n-decil) maleimidadas, para $2 \leq n \leq 22$. Todos los miembros de esta serie poseen la característica común de diez grupos metilenos entre el grupo funcional ester y el átomo de nitrógeno, que actúa de puente de unión entre la cadena principal y la cadena lateral. Esta familia ha sido objeto, al igual que la anterior, de estudios muy detallados estructurales (3) y de las principales propiedades térmicas (4).

Por todo lo que antecede se ha planificado el trabajo de la presente Memoria de acuerdo con las siguientes directrices. En primer lugar, y teniendo en cuenta los conocimientos disponibles sobre la estructura y la síntesis acerca de poli N-maleimidadas, en el sentido de que la cadena principal de las mismas es bastante estereorregular, se cree conveniente continuar con esta cadena principal para poder comparar los nuevos datos que se obtengan con los ya existentes de las poli N-(n-alquil) maleimidadas y de las poli N-(10-n-alquilocarbonil-n-decil) maleimidadas. Desde un segundo punto, es muy interesante investigar, porque aún no se ha hecho, de que forma interviene un puente de unión sobre las propiedades y sobre todo su situación.

Resulta conveniente encontrar el efecto que ejercerá sobre la cadena lateral de las poli N-maleimidadas sustituidas la posición del grupo ester y, como influirá sobre las características de cristalización de la cadena lateral. La aproximación del grupo ester a la cadena principal determinará, en un sentido ó en otro, la estabilidad de los cristalitos de la cadena lateral y por tanto, su variación de la estructura hexagonal, característica de los cristales parafínicos.

Al mismo tiempo, la falta de regularidad total de la cadena principal condiciona en gran manera el comportamiento del compuesto, ya que ésta no

puede dar lugar a estructuras cristalinas, por lo que actuará como inhibidora de la cristalización. Se tendrá por tanto, que la cristalización, en caso de producirse, será únicamente debida a las cadenas laterales y estará altamente influenciada por el grupo ester, dado que favorece en gran medida la movilidad de las cadenas. A este respecto, también es de gran relevancia un estudio comparativo entre el empaquetamiento de las poli N-(-n-alquil) maleimidias y poli N-(fenil-n-alquil) maleimidias por un lado, y de las poli N-(10-n-alkiloxycarbonil-n-decil) maleimidias por otro, con el de los compuestos cuya preparación y algunas de sus propiedades más características se describirán en la presente Memoria. No cabe duda que la diferencia entre las poli N-(-n-alquil) maleimidias y las de las presentes series homólogas será debida a la presencia del grupo ester en la cadena lateral, diferenciándose en la posición del mismo con respecto a las poli N-(10-n-alkiloxycarbonil-n-decil) maleimidias.

Es de sobra conocido, que la movilidad molecular en polímeros está determinada por las características de su estructura, por ejemplo, la presencia de ramificaciones y la posibilidad de rotación de la cadena principal y de las ramificaciones. Por esto, y con objeto de determinar hasta que punto el aumento de longitud de los grupos laterales afecta a las relaciones de la cadena principal y de las cadenas laterales, es por lo que se pretende en segundo lugar, el estudio de la influencia de las cadenas laterales flexibles sobre la temperatura de transición vítrea de estos polímeros, que poseen cadenas principales rígidas. Igualmente, y en este mismo orden de cosas, se intentará poner de manifiesto la influencia de la polaridad del grupo ester y, poder decidir acerca de si la contribución de los grupos funcionales a la transición vítrea, está ó no determinada por la posición del mismo en la cadena lateral.

A la vista de lo indicado anteriormente de forma esquemática, se ha pensado en las poli N-(-n-alkiloxycarbonil-metil) maleimidias y las poli N-(5-n-alkiloxycarbonil-n-pentil) maleimidias, tanto por el espaciamiento del

grupo funcional como por la disponibilidad de los aminoácidos 6-aminocaproico y aminoacético para la primeras etapas de la síntesis como, para la posterior creación del sustituyente n-alquílico. Concretamente se tiene puesta a punto una técnica con altos rendimientos, para la preparación de esta clase tan singular de monómeros. En la Figura 1 se ha hecho una representación esquemática de la unidad estructural de las poli N-(5-n-alquiloxicarbonil-n-pentil) maleimidias (PEMIS 05). Una vez que hayan sido sintetizados los monómeros, así como sus productos intermedios, se hará necesaria la identificación estructural, tanto para ellos mismos, como para que los datos, que se obtengan, sean aplicados a la determinación de la estructura de los polímeros, que se obtendrán a partir de los correspondientes monómeros mediante una técnica apropiada de polimerización.

El estudio de las propiedades que se pretende llevar a cabo, como se ha dejado entrever en la introducción de la presente Memoria, se realizará bajo dos aspectos:

En lo que respecta al establecimiento de la estructura en estado sólido y

En lo referente a las propiedades térmicas, tanto de aquellas de las que se derivan parámetros termodinámicos relacionables con otros datos estructurales, como las asociadas a los parámetros cinéticos que rigen el proceso de degradación térmica, con el fin de poner de manifiesto una vez más la influencia, tanto de la longitud de la cadena lateral n-alquílica, como de la situación del grupo funcional sobre la estabilidad térmica relativa.

III. SINTESIS DE MONOMEROS Y PRODUCTOS INTERMEDIOS.

III.1 Introducción.

Los métodos que se han empleado tradicionalmente en la síntesis de N-maleimidias se basan en la deshidratación de los correspondientes ácidos N-maleámicos, ya sea por vía térmica (5)(6) ó mediante agentes de deshidratación adecuados, como puede ser el pentóxido de fósforo (7)(8), ó sus haluros (9). Menos frecuentemente, se ha recurrido a la alquilación del átomo de nitrógeno de la N-maleimida (10). Otro procedimiento emplea directamente la reacción del anhídrido maleico con aminas primarias a -- temperaturas por encima de 160 °C, utilizando cloruro de tionilo como ca talizador (11). Todos estos procedimientos requieren trabajar en condicio nes de temperaturas muy extremas, y normalmente conducen a rendimien tos muy bajos, teniendo además el serio inconveniente de dar lugar a pro ductos secundarios, de naturaleza polimérica, no deseables, que reducen en una considerable proporción el rendimiento del producto deseado.

No hace mucho se han descrito algunas N-(hidroxi-alquil) maleimidias (12), obtenidas por ciclación térmica de los correspondientes ácidos N-ma leámicos. Por otra parte las isomaleimidias, que son poco estables y se isomerizan fácilmente a las correspondientes maleimidias, se han obtenido por deshidratación de los respectivos ácidos maleámicos en frío (9)(13) - (14)(15)(16)(17).

Recientemente se han obtenido aril maleimidias (18) a partir del cor respondiente ácido N-aril maleámico, obtenido éste por reacción del anhi drido maleico con el respectivo aminoácido en ácido acético glacial a tem peratura inferior a 35 °C, con un rendimiento del 99%. Finalmente, se obtuvo la N-aril maleimida mediante ciclación térmica, en ácido acético glacial, del correspondiente ácido N-maleámico.

Existe en la literatura de patentes un método general de obtención, -

que conduce a muy altos rendimientos y sobre todo, dando productos de alta pureza. Es una síntesis en dos pasos en condiciones muy suaves (19). La reacción tiene lugar a partir del anhídrido maleico y una amina primaria en cloroformo, obteniéndose el correspondiente ácido N-maleámico. La N-maleimida se obtiene por la ciclación intramolecular del ácido N-maleámico a través de la pérdida de una molécula de agua, utilizando el acetato sódico anhidro como agente deshidratante y el anhídrido acético como medio de suspensión de la masa de reacción. La fase final de la segunda etapa requiere el vertido del contenido del reactor sobre agua-hielo, obteniéndose un aceite de color pardo endurecible con el tiempo, de cuya recristalización se obtiene la maleimida. Este procedimiento ha sido aplicado en el caso de las N-(n-alquil) maleimidias (20) y de las N-(10-n-alquiloxycarbonil-n-decil) maleimidias (21), con rendimientos del orden del 70 y 90 %.

La utilización de la síntesis de Searle, para la obtención de las correspondientes N-maleimidias, N-(carboxi-metil) maleimida y N-(5-n-carboxi-n-pentil) maleimida, punto de partida de las dos series homólogas de polímeros objeto del estudio de esta Memoria, condujo a rendimientos muy pobres. La causa de los mismos está en la fase final de la segunda etapa (vertido de la masa de reacción en agua-hielo), ya que como se ha comprobado posteriormente, ambas N-maleimidias son solubles en agua, mientras que para el caso de la N-(10-carboxi-n-decil) maleimida, ésta al ser insoluble en agua, permitió la utilización del citado método.

Rich et al. (22) han utilizado los ácidos N-maleoilaminos, usados en esta Memoria como punto de partida para ambas series, a base de soluciones a reflujo de los correspondientes ácidos N-maleámicos y trietil amina en tolueno ó benceno. Las conversiones para las N-(carboxi-metil) maleimida y N-(carboxi-n-pentil) maleimida fueron del 46 y 45 % respectivamente, inferiores a las obtenidas en la presente memoria.

Simultáneamente, Keller y Rudinger (23) propusieron una síntesis al -

ternativa a la anterior, mediante la reacción de la N-(metoxicarbonil) maleimida con el aminoácido pertinente (glicina ó ácido 6-aminocaproico) en solución acuosa de CO_3HNa inicialmente a 0°C , para después subir la temperatura. Los rendimientos fueron del 60%. Posteriormente, Buttler y Zampini (24) hicieron una modificación del método anteriormente citado, consistente en la adición de la N-(metoxicarbonil) maleimida a una solución acuosa de cantidades equimoleculares de NaOH y CO_3HNa y del aminoácido, a 0°C . Los resultados para el caso concreto de la N-(carboximetil) maleimida fueron del 60%.

Las dos síntesis mencionadas no se aplicaron en la presente Memoria, debido a que las condiciones experimentales no fueron establecidas de una forma satisfactoria. Ligeras variaciones del pH, por encima de 8,5, conducen a la inversión parcial de la reacción y por tanto, a una disminución del rendimiento. Además hay que tener en cuenta, que estas síntesis están pensadas para la obtención de pequeñas cantidades, insuficientes para las necesidades de esta Memoria.

Por otro lado, los compuestos, objeto del presente trabajo, tienen además, la notoriedad de poseer un grupo ester en la cadena lateral n-alquílica, por lo que se plantea la introducción suplementaria del mismo, con la dificultad adicional que ello supone. Por todo lo cual, para el presente estudio, se ha elegido el método que conduce a la síntesis de una sola N-maleimida, común para toda la serie, y a la posterior esterificación de ésta a través del grupo ácido.

Los métodos usuales de esterificación de ácidos carboxílicos con alcoholes no se pueden utilizar en nuestro caso debido a sus limitadas aplicaciones (25)(26), pues estos métodos no son efectivos en el caso de compuestos que contienen grupos funcionales sensibles a los ácidos. Así, si los utilizáramos para nuestros propositos, conducirían inevitablemente a la polimerización de adición del doble enlace 1,2-etilénico, debido a las extremadas temperaturas y, sobre todo, a los largos tiempos de reacción

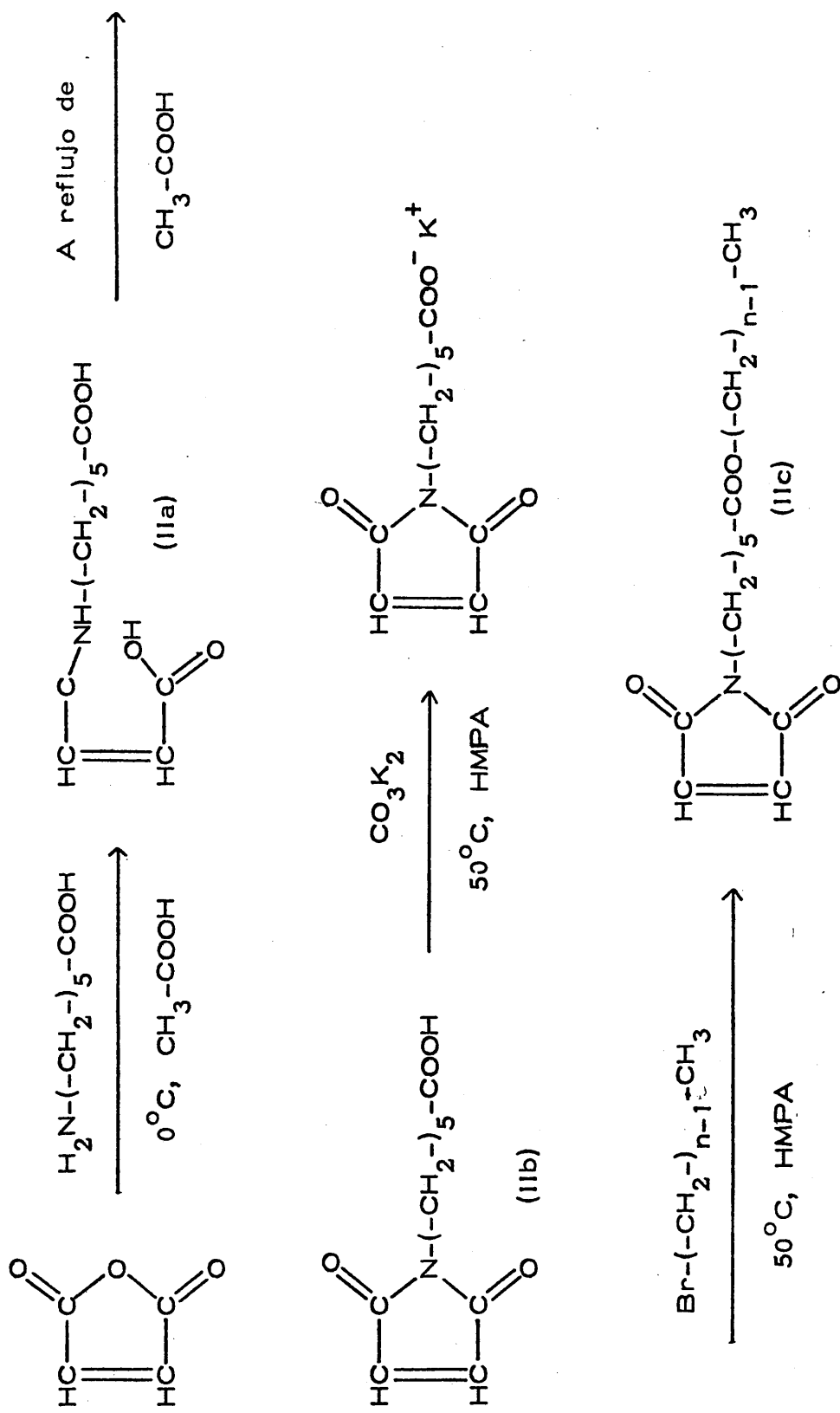
que se requieren.

La esterificación a partir del cloruro de ácido (27) conduce a rendimientos muy bajos debido a la desaparición casi total del doble enlace, ya que el ClH formado en la reacción se adiciona a dicho doble enlace. Otros métodos más elaborados, tales como reacciones de ácidos carboxílicos con diazoalcanos (26) ó con 1-alkil-3-p-tolil triaceno (28), están restringidos en la práctica exclusivamente a preparaciones de metil, etil y propil ésteres.

Utilizando, tanto disolventes polares (29)(30), como no polares (31) - (32), se han realizado alquilaciones rápidas y casi cuantitativas de sales de ácidos carboxílicos con haluros orgánicos muy reactivos. Con haluros menos reactivos, se han utilizado algunas veces, con éxito, los disolventes apróticos muy polares (33)(34), y ultimamente se han introducido y desarrollado reacciones de alquilación de sales carboxílicas (35)(36) utilizando hexametilfosfotriamida (HMPA) como disolvente, como un método rápido y cuantitativo de preparar ésteres con rendimientos muy superiores a los métodos clásicos.

A partir de lo expuesto, se ha seleccionado un método de síntesis en el que se combinan la síntesis de Miyadera y Kosower (12) y la esterificación de ácidos n-carboxílicos en HMPA. El método se muestra en la Figura 2.

Como contraíón de las sales de los ácidos n-carboxílicos se ha empleado el K^+ , por ser sus derivados más frecuentes que los de Cs^+ , cuyo efecto sobre la velocidad de reacción es más favorable (37). La sal se obtuvo mediante reacción del ácido n-carboxílico con carbonato potásico. No se utilizó hidróxido potásico, mejor reactivo dada su basicidad, debido a la gran labilidad del grupo imida ante el ataque de las bases fuertes, que conduce a la apertura del ciclo con la consiguiente reconversión de la N-maleimida en el ácido N-maleámico (38). De todas formas, -



$n = 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20$ y 22

Figura 2 . Esquema general de la síntesis de las N-(5-n-alquilocarbonyl-n-pentil) maleimidias mediante deshidratación térmica y ciclación en ácido acético glacial y posterior alquilación con bromuros de n-alquilo.

13

como se verá en la síntesis de las N-(n-alquilocarbonil-metil) maleimidas (EMIS 01), la concentración de carbonato potásico es crítica para impedir dicha reconversión. Para el caso de las N-(5-n-alquilocarbonil -n-pentil) maleimidias (EMIS 05), tal requisito no es a tener en cuenta. Como agentes alquilantes se utilizaron bromuros de n-alquilo comerciales (Fluka A.G.), excepto los bromuros de eicosano y docosano, que fueron sintetizados previamente a partir de los alcoholes correspondientes, con rendimientos cuantitativos, a diferencia de lo encontrado hasta ahora en la bibliografía (39)(40), empleando el método utilizado en la síntesis de los bromuros de n-alquilo de cadena corta (41).

III.2 Parte experimental.

A continuación se citan las técnicas generales, de normal uso en análisis orgánico, para la caracterización de los monómeros y sus productos intermedios.

Los análisis elementales orgánicos de todos los productos se realizan en un analizador elemental Perkin-Elmer, modelo 240.

Los espectros de absorción de Infrarrojo se registraron empleando un espectrógrafo de doble haz, Perkin-Elmer, modelo 457, empleando en unos casos la técnica de comprimidos de BrK (2-3 mg por 100 mg de BrK) y en otros, cristales de BrK, en especial para el caso de los compuestos que funden a temperaturas muy cercanas al ambiente, ó cuando se trata de líquidos.

Los espectros de RMN se han realizado en un espectrógrafo de 90 MHz, Varian Associates, modelo EM 390, con los siguientes disolventes: $(CD_3)_2SO$ (dimetil sulfóxido deuterado) para los ácidos N-maleámicos y las N-maleimidias, C_6D_6 (benceno deuterado) y CCl_4 (tetracloruro de carbono deuterado) para las N-(n-alquilocarbonil-metil) maleimidias, las N-(5-n-alquilocarbonil-n-pentil) maleimidias y sus polímeros, utilizando en todos los casos TMS (tetrametilsilano) al 0,5% como referencia inter-

na.

Los puntos de fusión (P.F.) se han determinado en una célula calorimétrica (D.S.C.), Du Pont, modelo 990, empleando la técnica de análisis calorimétrico diferencial, a una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

III. 3 Síntesis de monómeros y productos intermedios.

III. 3. 1 Síntesis de N-(n-alquilocarbonil-metil) maleimidias.

III. 3. 1. 1 Acido N-(carboxi-metil) maleámico(la).

Se disuelven 49,03 g. (0,500 moles) de anhídrido maleico (Panreac S.A.) en 100 ml. de ácido acético glacial (Jaber S.A.) y a la solución se añaden lentamente y bajo rigurosa agitación (300 R.P.M.) 36,43 g. (0,485 moles) de glicina (Panreac S.A.) disueltos en 550 ml. del ácido acético glacial. Dado que la reacción es muy exotérmica, es preciso enfriar exteriormente el reactor con un baño de agua-hielo. A medida que progresa la reacción aparece en el medio un polvo blanco, el ácido en cuestión. La etapa final consiste en calentar durante dos horas a $30-35^{\circ}\text{C}$. El contenido del reactor, se filtra, se seca y se recrystaliza de alcohol etílico. Se obtiene un polvo blanco de fusión 185°C .

Análisis elemental: $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5\text{N}$ (173.1)

Calculado: C, 41,63%; H, 4,08%; N, 8,09%.

Hallado : C, 41,70%; H, 4,00%; N, 7,90%.

Espectro de IR (Brk) en cm^{-1} :

3315 (VNH), 3062 (VCH de $-\text{CH}=\text{CH}-$), 2935 (VCH), 2850 (VCH), 2750, 2620 y 2550 ($-\text{OH}$ asociados), 1720 y 1680 ($\text{VC}=\text{O}$ de $-\text{COOH}$), 1622 (banda I de amida), 1555 ($\text{VC}=\text{C}$), 1520 (banda II de amida), 1410 (γCH de $-\text{CH}_2-\text{CO}-$), 1240 ($\text{VC}-\text{O}$), 880 (γCH en conjugación con grupos $\text{C}=\text{O}$).

Espectro de RMN ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$), referencia TMS, en δ (ppm.) :

3,89 doblete (2H, $-\text{CH}_2-$), 6,33 cuádruplete (2H, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 9,14 triple-

te (1H, -NH-) y 12,76 (2H, -COOH).

III. 3. 1. 2 N-(carboxi-metil) maleimida. (Ib).

En un reactor Quickfit de 1000 ml. con tres bocas, con agitador, refrigerante de reflujo, termómetro, calefacción y corriente de nitrógeno - gas (N-52, SEO S. A.), se ponen 83,96 g. (0,485 moles) del ácido N-(carboxi-metil) maleámico (Ia) en 500 ml. de ácido acético glacial (Jaber - S. A.).

Se empieza a elevar la temperatura despacio, transcurriendo una hora hasta llegar a la temperatura de reflujo del ácido acético (118-120°C). Se toma este instante como tiempo cero de reacción, aunque han de pasar tres horas más para que la masa de reacción se torne transparente.

Se ha seguido la reacción por I. R. mediante la variación de la relación D. O. 855 cm.⁻¹ / D. O. 880 cm.⁻¹ versus tiempo de reflujo, obteniéndose una curva que presenta un máximo a t_r = 9 horas. Mediante sucesivas extracciones en ciclohexano (Panreac S. A.)-acetato de etilo (Carlo-Erba S. P. A.) (2:1) y de eter etílico (Carlo-Erba S. P. A.) se obtuvo un polvo blanco de punto de fusión 108°C. El rendimiento para el máximo t_r = 9 horas fue del 55,3% (46,43 g.), valor medio resultante de seis experiencias.

Análisis elemental: C₆H₅O₄N (155,11)

Calculado: C, 46,46%; H, 3,25%; N, 9,03%.

Hallado : C, 46,40%; H, 3,20%; N, 9,00%.

Espectro de IR (BrK) en cm.⁻¹ :

3450 (VOH), 3115 (VCH de -CH=CH-), 2935 (VCH), 2860 (VCH), 2700-2500 (-OH asociados), 1780 (VC=O, imida), 1750 (VC=O, de ácido), 1700 (VC=O, imida), 1580 (VC=C), 1450 (δCH), 1400 (γCH de CH₂-CO), 1200 (VC-O), 1165 (VC-N-C), 855 (γCH en conjugación con grupos C=O), 700 (δ C=O, imida).

Espectro de RMN ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$), referencia TMS, en δ (ppm) :
 4,09 singlete (2H, $-\text{CH}_2-$), 7,02 singlete (2H, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 8,62 (1H, $-\text{COOH}$).

III.3.1.3 N-(n-alquilocarbonil-metil) maleimidias. (Ic).

En un reactor de doble camisa de 250 ml. se disuelven 13,19 g. (0,085 moles) de N-(carboxi-metil) maleimida (Ib) en 85 ml. de hexametileno fosfotriamida (HMPA) (Fluka A.G.). A continuación se añaden 6,23 g. (0,045 moles) de CO_3K_2 (E. Merck A.G.) disueltos en 15 ml. de agua destilada. Después de 24 horas a temperatura ambiente toda la masa de reacción adquiere color amarillo claro, y se añaden 0,17 moles de n-alquilo-bromo (Fluka A.G.) y se continúa la reacción, durante 48 horas más, a 45°C , excepto para el caso del bromoetano (P.E. = $37-38^\circ\text{C}$), en que la temperatura de reacción se fijó a 28°C .

Hay que resaltar que la elección adecuada de las temperaturas y de la concentración del CO_3K_2 no han sido hechas al azar, pero dentro de unos límites como se indica en la Tabla I.

III.3.1.3a N-maleimidias líquidas.

Transcurridas las 48 horas de la adición del bromuro de n-alquilo, se procede al vertido del contenido del reactor sobre 500 ml. de agua-hielo acidulada con 5 ml. de ClH 12N, adquiriendo todo el conjunto una fuerte coloración amarillenta y se deja agitando durante 24 horas. A continuación, se efectúa la extracción con cuatro porciones de éter etílico (Carlo-Erba S.P.A.) de 100 ml. cada una. La fase etérea se lava con agua destilada hasta que las aguas madres del lavado den pH neutro, se seca con SO_4Na_2 anhidro (Panreac S.A.), se filtra y se concentra a vacío, obteniéndose un líquido viscoso de color amarillento. Los rendimientos oscilaron entre el 66,26 y 88,9%.

Tabla I. Determinación de los parámetros críticos, temperatura y concentración de CO_3K_2 , para la síntesis de una serie homóloga de N-(n-alquiloxicarbonil-metil) maleimidias.

N-maleimida, moles	CO_3K_2 , moles	Temperatura (1ª etapa), K	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Br}$, moles	Temperatura (2ª etapa), K	Color de la disolución	Resultados
0,085	0,085	323, 2	0,170	323, 2	rojo	se invierte la reacción
0,085	0,085	293, 2	0,170	293, 2	rojo(pptado)	no hay pro- ducto
0,085	0,045	293, 2	0,170	293, 2	amarillento	muy poco producto
0,085	0,045	293, 2	0,170	323, 2	amarillento	producto

III. 3. 1. 3b N-maleimidias sólidas.

Para las N-(n-alquilocarbonil-metil) maleimidias para $n \geq 16$, el contenido del reactor se vierte en 500 ml. de agua-hielo acidulada en 5 ml. de ClH 12N, observandose la formación de un precipitado de color amarillo. Dicho color no desaparece por agitación. A continuación, toda la masa de reacción se lleva a un embudo de decantación y se procede a su extracción con éter etílico (3x150 ml.) (Carlo-Erba S. P. A.). La solución eterea se concentra en rotavapor, y se obtiene un sólido de color amarillo-lento-blanquecino, al que se añade más éter etílico. La nueva solución eterea se lava con agua destilada hasta que las aguas madres den pH neutro. Seguidamente se filtra, y el filtrado resultante se recrystaliza en n-heptano a 0°C. Los rendimientos oscilaron entre el 78,9 y 96,8%.

En las Figuras 3, 4 y 5 se muestran los espectros de absorción de IR del ácido N-(carboxi-metil) maleimida, la N-(carboxi-metil) maleimida y la N-(n-octadeciloxycarbonil-metil) maleimida respectivamente. El estudio de los tres espectros permite ver como las bandas del ácido N-maleámico correspondientes a ν_{NH} (3315 cm.^{-1}), las bandas I amida (1622 cm.^{-1}) y II amida (1555 cm.^{-1}) desaparecen al obtenerse la N-(carboxi-metil) maleimida, resultante de la ciclación intramolecular del ácido N-(carboxi-metil) maleámico, por pérdida de una molécula de agua. Así en el espectro de dicha N-maleimida tienen lugar las siguientes apariciones:

Banda correspondiente al grupo imidico (1780 cm.^{-1}).

Banda correspondiente a γ CH etilénico en conjugación con los grupos C=O (855 cm.^{-1}).

Y finalmente la asignación de $\delta_{C=O}$, perteneciente al ciclo pentagonal (700 cm.^{-1}).

La posterior esterificación del grupo ácido del extremo de la cadena de la N-(carboxi-metil) maleimida, resultante al obtener el monomero, da

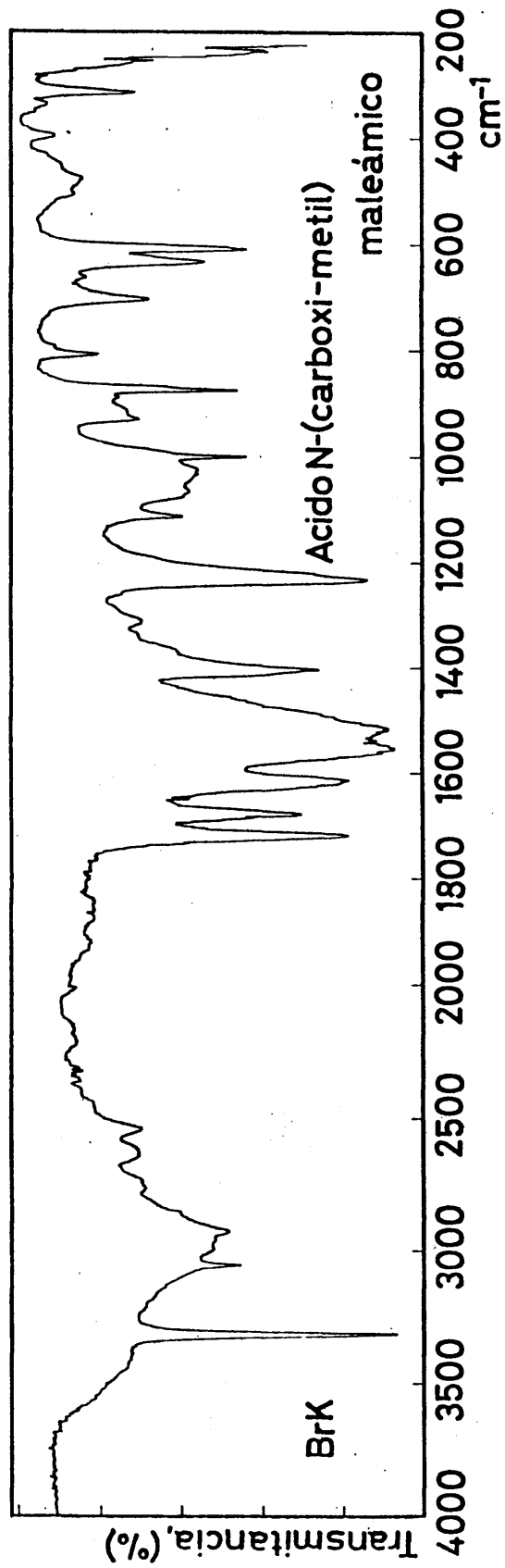


Figura 3. Espectro de absorción de IR del ácido N-(carboxi-metil) maleámico.

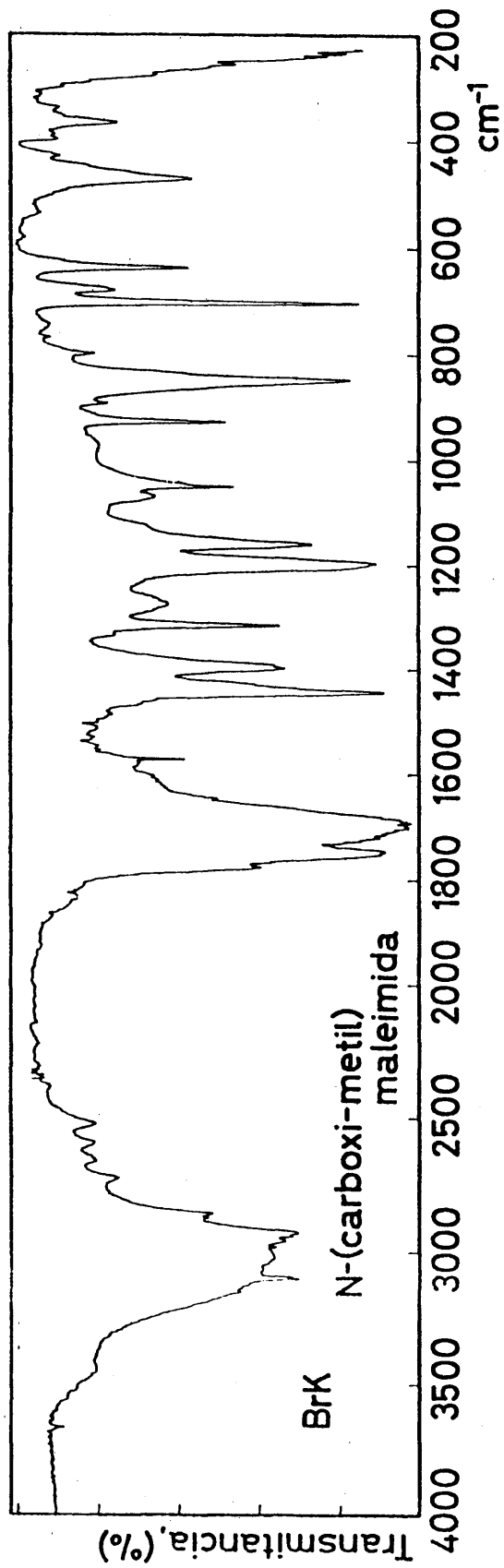


Figura 4. Espectro de absorción de IR de la N-(carboxi-metil) maleimida.

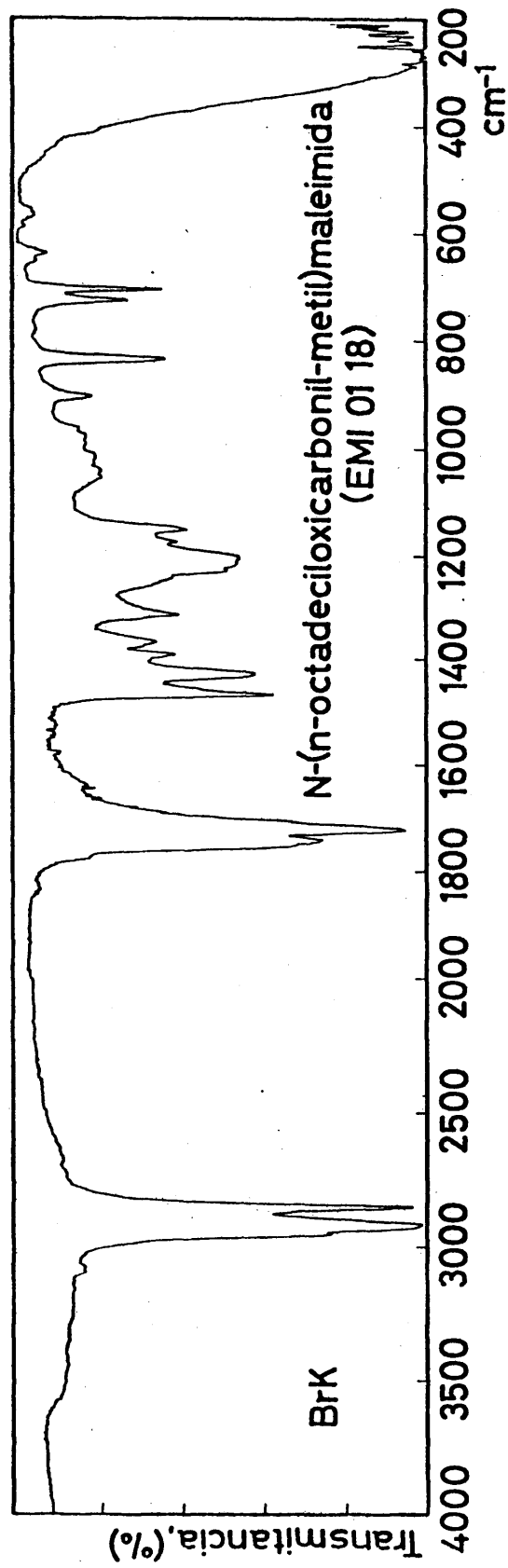


Figura 5. Espectro de absorción de IR de la N-(n-octadecyloxycarbonyl-metil) maleimida (EMI 01-18).

lugar a un desdoblamiento de la banda relativa a $\text{VC}=\text{O}$, debido a la desaparición del grupo carboxílico y a la formación del grupo éster que da origen a una banda a 1745 cm.^{-1} y a la aparición de una banda a 720 cm.^{-1} ($\rho(-\text{CH}_2-)$, para $n \geq 4$). El resto de las bandas no sufren variaciones apreciables en esta última fase de la reacción.

Todo lo anterior queda ratificado en los espectros de RMN, que se muestran en las Figuras 6, 7 y 8. En efecto, en el espectro del ácido N-(carboxi-metil) maleámico se observan dos dobletes debido al acoplamiento entre sí de los protones etilénicos. Igualmente se observan, un pico ancho debido al protón del grupo amida y un doblete por efecto del grupo metilénico contiguo al grupo amida. Al producirse la ciclación, en la N-(carboxi-metil) maleimida, los protones etilénicos se hacen equivalentes, lo que se refleja en el espectro por la desaparición de los dobletes, correspondientes a estos mismos protones en el ácido N-maleámico, y por la aparición de un singlete a $7,02 \text{ ppm}$. Por otra parte, al esterificarse la N-(carboxi-metil) maleimida desaparece el pico perteneciente al protón del grupo ácido, surgiendo, a su vez, un pico debido a los protones pertenecientes a la parte externa de la cadena.

Las Tablas II y III corresponden a las asignaciones de los espectros IR y RMN respectivamente de todos los compuestos de la serie homóloga de las N-(n -alquilocarbonil-metil) maleimidias.

III. 3. 2 Síntesis de N-(5- n -alquilocarbonil- n -pentil) maleimidias.

III. 3. 2. 1 Acido N-(5- n -carboxi- n -pentil) maleámico. (IIa).

Se disuelven $31,58 \text{ g.}$ ($0,322 \text{ moles}$) de anhídrido maleico (Panreac - S. A.) en 150 ml. de ácido acético glacial (Jaber S. A.) y a la solución se añaden lentamente y bajo rigurosa agitación (300 R. P. M.), $39,39 \text{ g.}$ ($0,300 \text{ moles}$) de ácido 6-aminocaproico (Fluka A. G.) disueltos en 150 ml. de ácido acético glacial. Al igual que en el caso de la síntesis del ácido

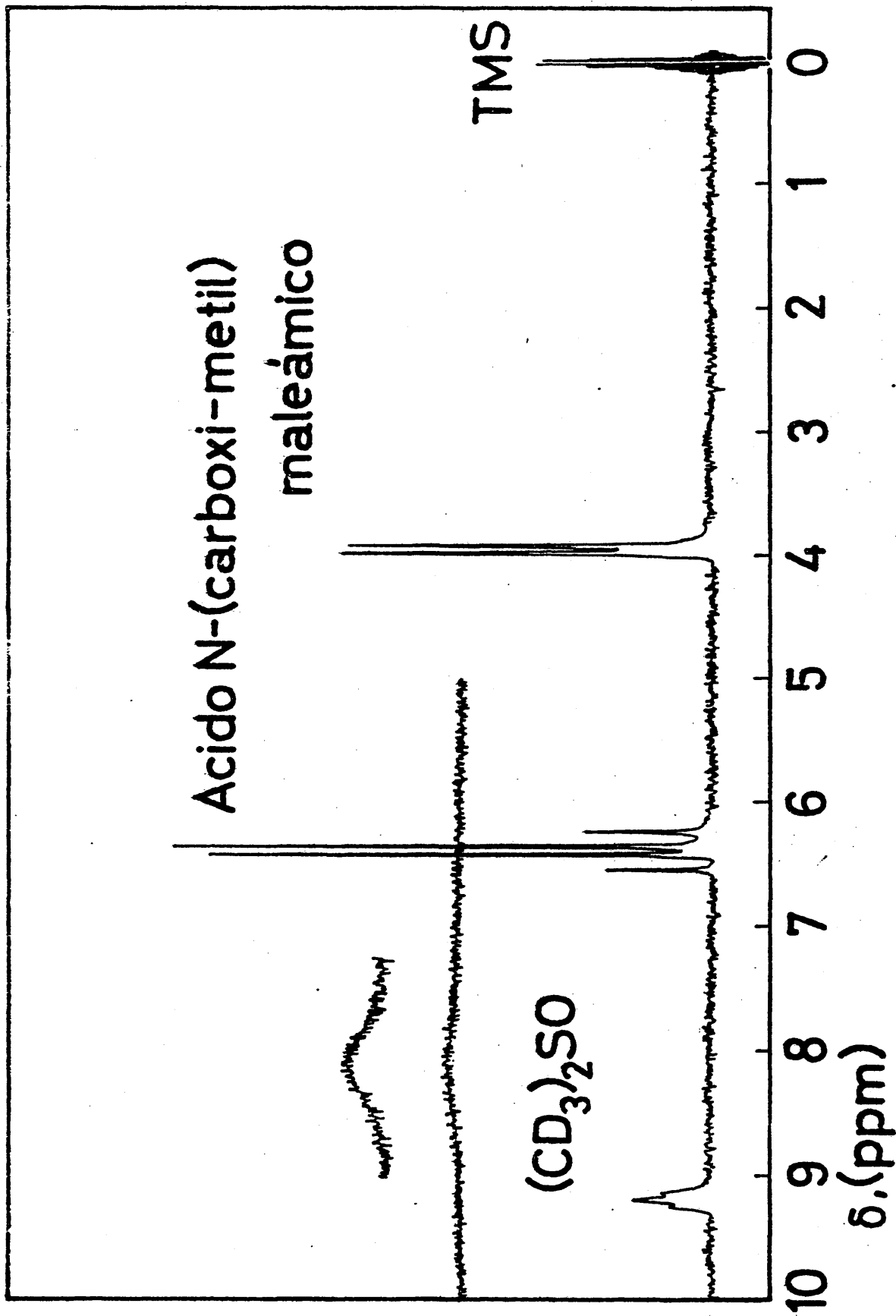


Figura 6. Espectro de RMN del ácido N-(carboxi-metil) maleámico en dimetilsulfóxido deuterado, utilizando TMS como referencia.

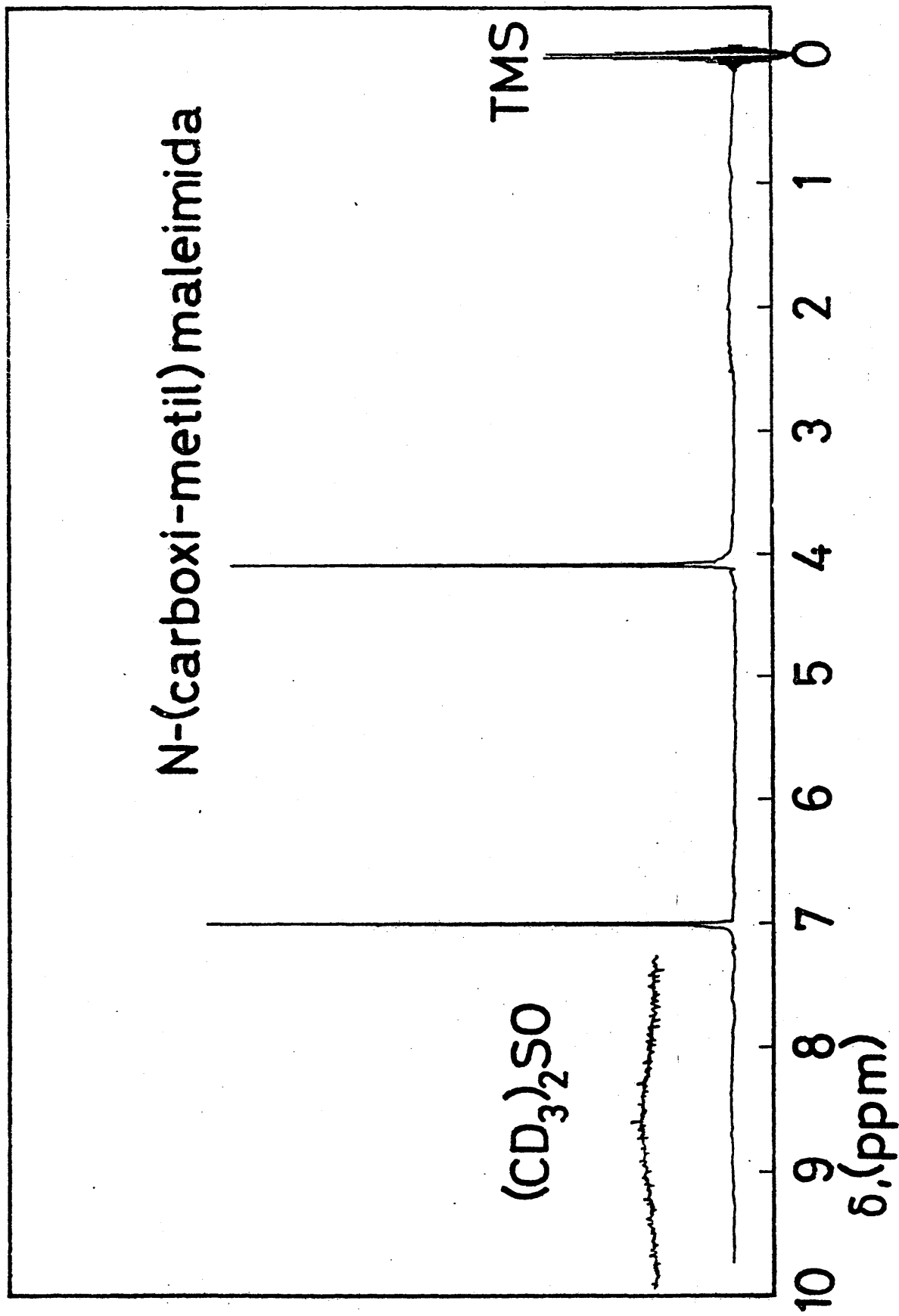


Figura 7. Espectro de RMN de la N-(carboxi-metil) maleimida en dimetilsulfóxido, utilizando TMS - como referencia.

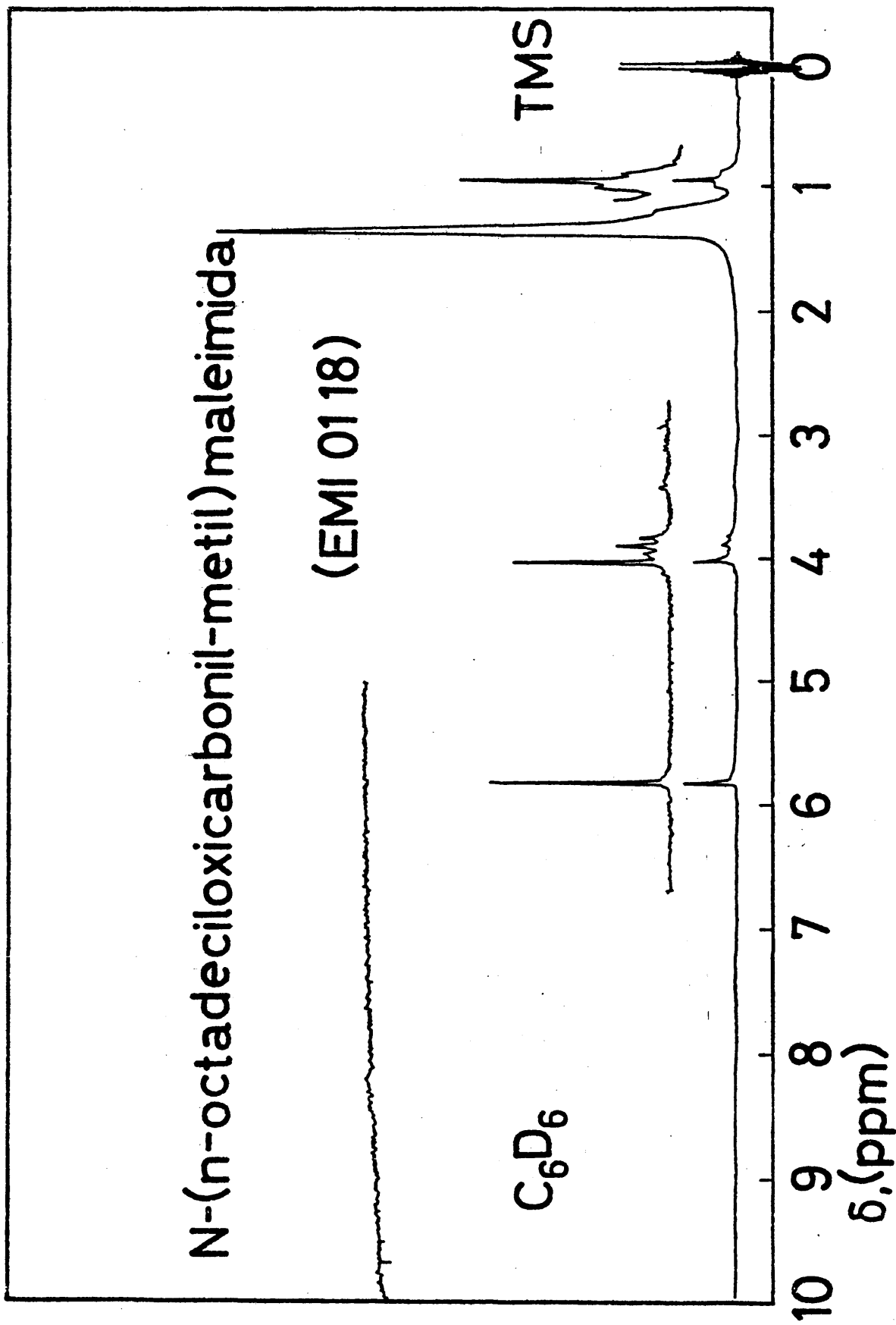


Figura 8. Espectro de RMN de la N- (-n-octadeciloxycarbonil-metil) maleimida en benceno deuterado , utilizando TMS como referencia.

Tabla II.- Bandas de absorción de I, R, de una serie homóloga de N-(n-alkiloxycarbonil-metil) maleimidas, utilizando cristales de BrK para $n \leq 14$ y pastillas de BrK para $n \geq 16$. Las bandas de absorción están expresadas en cm^{-1} .

Compuesto.	$\nu_{\text{as}}^{\text{as}}(\text{CH}), -\text{CH}=\text{CH}-$	$\nu_{\text{as}}^{\text{as}}(\text{CH}), -\text{CH}_3$	$\nu_{\text{as}}^{\text{as}}(\text{CH}), -\text{CH}_2-$	$\nu_{\text{R}}^{\text{R}}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$	$\nu_{\text{S}}^{\text{S}}(\text{CH}), -\text{CH}_3$	$\nu(\text{C}=\text{O})$ maleimida.	$\nu(\text{C}=\text{O})$ ester.	$\nu(\text{C}=\text{O})$ maleimida.	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\delta^{\text{as}}(\text{CH}), -\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$	$\delta^{\text{R}}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$	$\delta^{\text{S}}(\text{CH}), -\text{CH}_3$	$\delta^{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$	$\nu_{\text{as}}^{\text{as}}\text{C}-\text{O}-\text{C}$	$\nu_{\text{S}}^{\text{S}}\text{C}-\text{O}-\text{C}$	$\nu_{\text{C}-\text{N}-\text{C}}$	$\gamma(\text{CH}), -\text{CH}-\text{C}=\text{O}$	$\rho(-\text{CH}_2-)_n, n \geq 4$	$\delta^{\text{C}=\text{O}}, \text{imida.}$
EMI 01-22	3120	2970	2930	2900	2860	1775	1745	1722	1580	1470	1432	1395	1370	1225	1180	1130	840	730	705
EMI 01-20	3120	2970	2920	2900	2860	1775	1745	1725	1580	1470	1432	1395	1370	1225	1180	1130	840	728	705
EMI 01-18	3110	2970	2930	2900	2860	1775	1745	1725	1580	1470	1432	1395	1370	1225	1180	1130	840	728	705
EMI 01-16	3110	2970	2930	2900	2860	1775	1745	1725	1580	1470	1430	1395	1370	1225	1170	1130	838	728	705
EMI 01-14	3110	2970	2930	2900	2860	1775	1745	1725	1580	1470	1432	1395	1370	1225	1170	1130	838	728	705
EMI 01-12	3110	2970	2930	2900	2860	1775	1745	1725	1580	1470	1430	1395	1370	1225	1170	1130	838	728	705
EMI 01-10	3110	2970	2930	2900	2860	1775	1745	1722	1580	1470	1430	1395	1370	1225	1170	1130	838	728	705
EMI 01-08	3110	2970	2930	2900	2860	1775	1745	1722	1580	1470	1430	1395	1370	1225	1170	1128	838	730	705
EMI 01-06	3110	2970	2940	2900	2860	1775	1745	1722	1580	1470	1430	1395	1370	1225	1170	1130	838	730	705
EMI 01-04	3110	2970	2940	2900	2860	1775	1745	1722	1580	1470	1430	1395	1370	1225	1170	1130	838	735	705
EMI 01-02	3110	2970	2940	2900	2860	1775	1745	1720	1580	1470	1430	1395	1370	1225	1170	1130	838	738	705

*: $\delta_{\text{as}}^{\text{as}}(\text{CH}), -\text{CH}_3; \delta(\text{CH}), -\text{CH}_2-\text{OOC}-; \delta(\text{CH}), -\text{CH}_2-$ y $\delta(\text{CH}), -\text{CH}_2-\text{N}-$

Tabla III. Datos de RMN de una serie homóloga de N-(n-alkiloxycarbonil-metil) maleimidas, en benceno a 60 °C, utilizando TMS como referencia interna.

Compuesto.	T, 3H, -CH ₃	S, 40H, -CH ₂ -	S, 36H, -CH ₂ -	S, 32H, -CH ₂ -	S, 28H, -CH ₂ -	S, 24H, -CH ₂ -	S, 20H, -CH ₂ -	S, 16H, -CH ₂ -	S, 12H, -CH ₂ -	S, 8H, -CH ₂ -	S, 4H, -CH ₂ -	S, -, - - - -	T, 2H, -COO-CH ₂ -	S, 2H, -N-CH ₂ -	S, 2H, -CH=CH-	
EMI 01-22	0,90	1,35											3,88	3,99	5,82	
EMI 01-20	0,90		1,34										3,88	3,99	5,82	
EMI 01-18	0,90			1,32									3,84	3,99	5,78	
EMI 01-16	0,90				1,32								3,88	3,99	5,84	
EMI 01-14	0,90					1,30							3,86	3,99	5,80	
EMI 01-12	0,90						1,28						3,88	3,99	5,84	
EMI 01-10	0,90							1,25					3,88	3,99	5,84	
EMI 01-08	0,88								1,16				3,88	3,99	5,89	
EMI 01-06	0,81									1,11			3,87	3,99	5,86	
EMI 01-04	0,81										1,08		3,88	3,99	5,86	
EMI 01-02	0,80												---	3,88	3,99	5,86

N-(carboxi-metil) maleámico, la exotermicidad de la reacción obliga a refrigerar las paredes del reactor con un baño de agua-hielo. La reacción finaliza con un ligero calentamiento (30-35°C) por espacio de dos horas. El producto después de filtrado y secado se recristaliza en alcohol etílico. Se obtiene un polvo blanco de punto de fusión 167,5°C.

Análisis elemental: $C_{10}H_{15}O_5N$ (229,2)

Calculado: C, 52,39%; H, 6,59%; N, 6,11%.

Hallado : C, 51,94%; H, 6,85%; N, 6,55%.

Espectro de IR (BrK) en cm^{-1} :

3310 (VNH), 3058 (VCH de -CH=CH-), 2955 (VCH), 2870 (VCH), 1710 y -1685 (VC=O de -COOH), 1622 (banda I de amida), 1550 (VC=C), 1510 (banda II de amida), 1465 (δ CH), 1405 (γ CH de CH_2 -CO-), 1190 (VC-O), 880 (γ CH en conjugación con grupos C=O), 740 (ρ (-CH₂-)_n, para n ≥ 4).

Espectro de RMN ((CD₃)₂SO), referencia TMS, en δ (ppm.):

1,46 multiplete (6H, -CH₂-), 2,28 triplete (2H, -CH₂-COO), 3,25 cuadruplete (2H, -CH₂-N), 6,32 y 6,53 dobletes (2H, -CH=CH-), 9,21 (1H, -NH-), 13,66 singlete (2H, -COOH, -COOH).

III. 3. 2. 2 N-(5-carboxi-n-pentil) maleimida. (IIb).

En un reactor Quickfit de 500 ml. con tres bocas, con agitación, refrigerante de reflujo, termómetro, calefacción y con corriente de nitrógeno gas (N-52, SEO S. A.) se ponen 68,84 g. (0,300 moles) del ácido N-(5-carboxi-n-pentil) maleámico (IIa) en 500 ml. de ácido acético glacial (Jaber S. A.).

Se inicia un progresivo calentamiento desde temperatura ambiente hasta llegar a la temperatura de reflujo del disolvente (118-120°C), cuyo tiempo empleado es de una hora, momento en que el ácido N-(5-carboxi-n-pentil) maleámico (IIa) se disuelve, quedando toda la masa de reacción transparente. Se toma este instante como tiempo cero de la reacción.

La ciclación se ha seguido por IR mediante la variación de la relación D.O. 840 cm^{-1} / D.O. 880 cm^{-1} , como se muestra en la Figura 9, en donde se presentan algunos espectros obtenidos a diferentes tiempos de reacción. En la figura 10 se ha hecho una representación de la mencionada relación de densidades ópticas frente al tiempo de reacción, obteniéndose un máximo a $t_r = 9$ horas, valor que coincide con el de la otra N-maleimida sintetizada.

El aspecto final del medio es una disolución transparente de color amarillo. El residuo obtenido, beige claro, por evaporación del disolvente a vacío, se somete a sucesivas extracciones de n-hexano (Panreac S.A.) en caliente, obteniéndose un polvo blanco de punto de fusión 82°C . El rendimiento para el máximo $t_r = 9$ horas fue del 65,3% (44,85 g.), valor medio resultante de seis experiencias.

Los rendimientos de las N-maleimidas en el proceso de ciclación no son elevados, debido a que después de la extracción queda un residuo de color marrón oscuro. En ambos se hicieron espectros IR de dichos residuos, observándose la desaparición del doble enlace, lo que indica que se ha producido polimerización. Ello hace pensar que, de acuerdo con la Figura 10, y por comparación con los modelos teóricos concentración / tiempo de reacción para reacciones consecutivas (en serie) y competitivas (en paralelo) según Levenspiel (42), el mecanismo por el que transcurren ambas reacciones es el que se indica en la Figura 11, para el compuesto (III) a partir del (II). Debe también tenerse en cuenta que en el medio de reacción se pueden producir el homopolímero del ácido N-maleámico, hecho muy poco probable, dado que los ácidos N-maleámicos polimerizan más difícilmente que las N-maleimidas, y sobre todo la formación de copolímeros a partir de ambos productos monoméricos.

El hecho de que el valor de $(t_r)_{\text{máximo}}$ coincida en ambos casos, viene a significar que el proceso intramolecular de pérdida de agua viene gobernado solo exclusivamente por las condiciones experimentales y no por

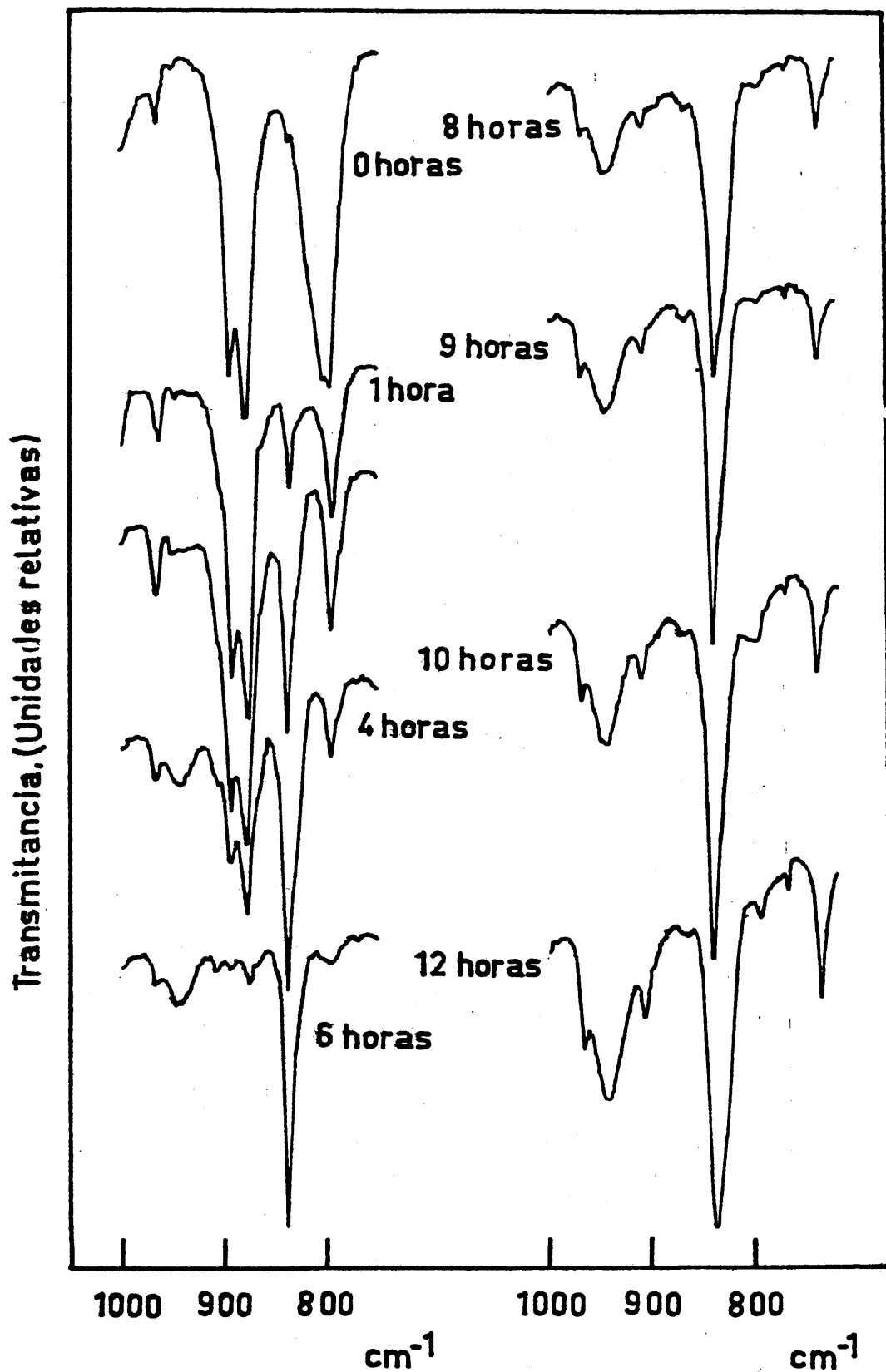


Figura 9. Evolución de las bandas a 840 y 880 cm^{-1} con el tiempo de reacción, para la ciclación intramolecular del ácido N-(5-carboxi-n-pentil) maleámico.

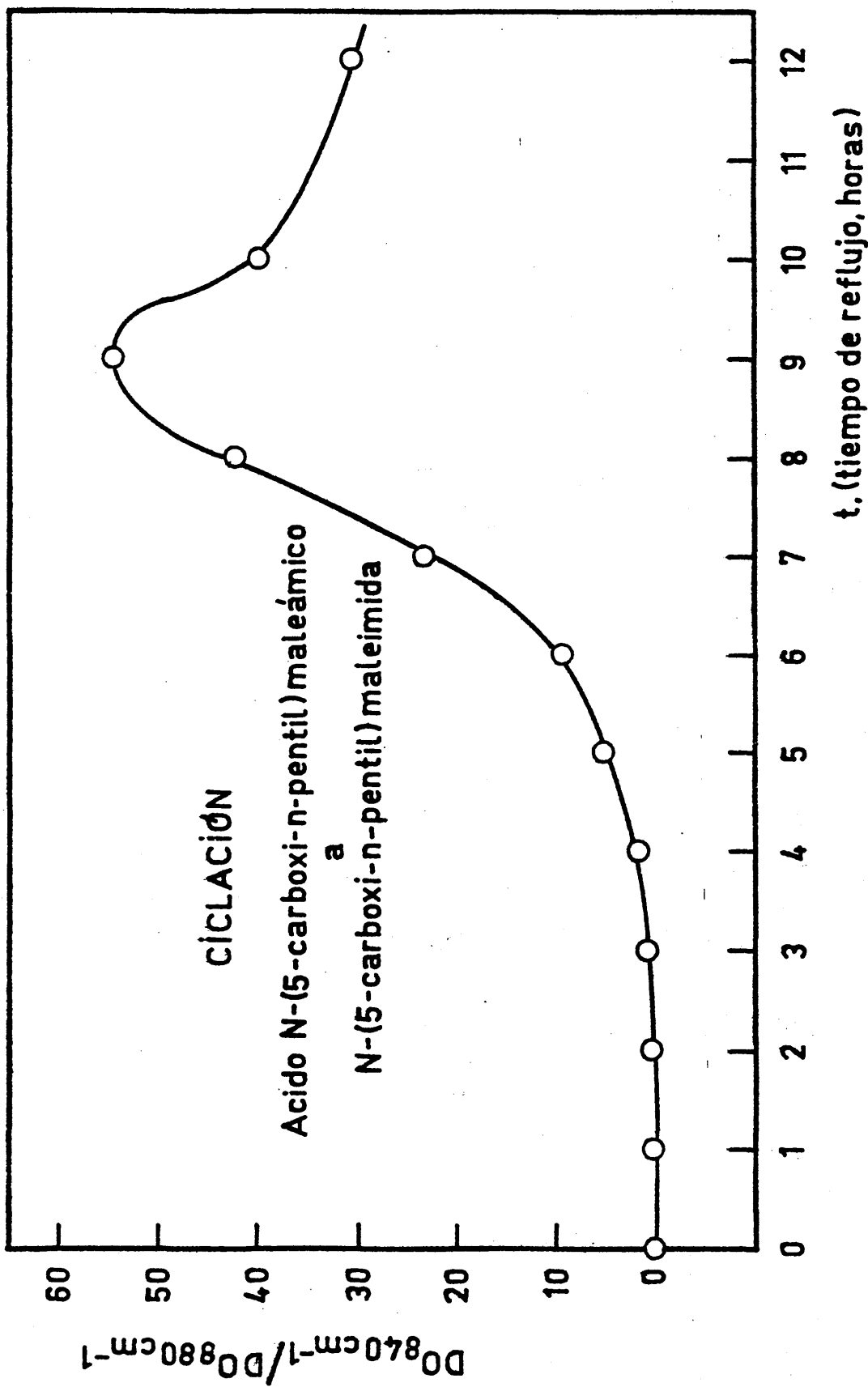


Figura 10. Representación de la variación de la relación de densidades ópticas $D.O. 840 \text{ cm.}^{-1} / D.O. 880 \text{ cm.}^{-1}$, frente al tiempo de reacción, para la ciclación intramolecular del ácido N-(5-carboxi-n-pentil) maleámico.

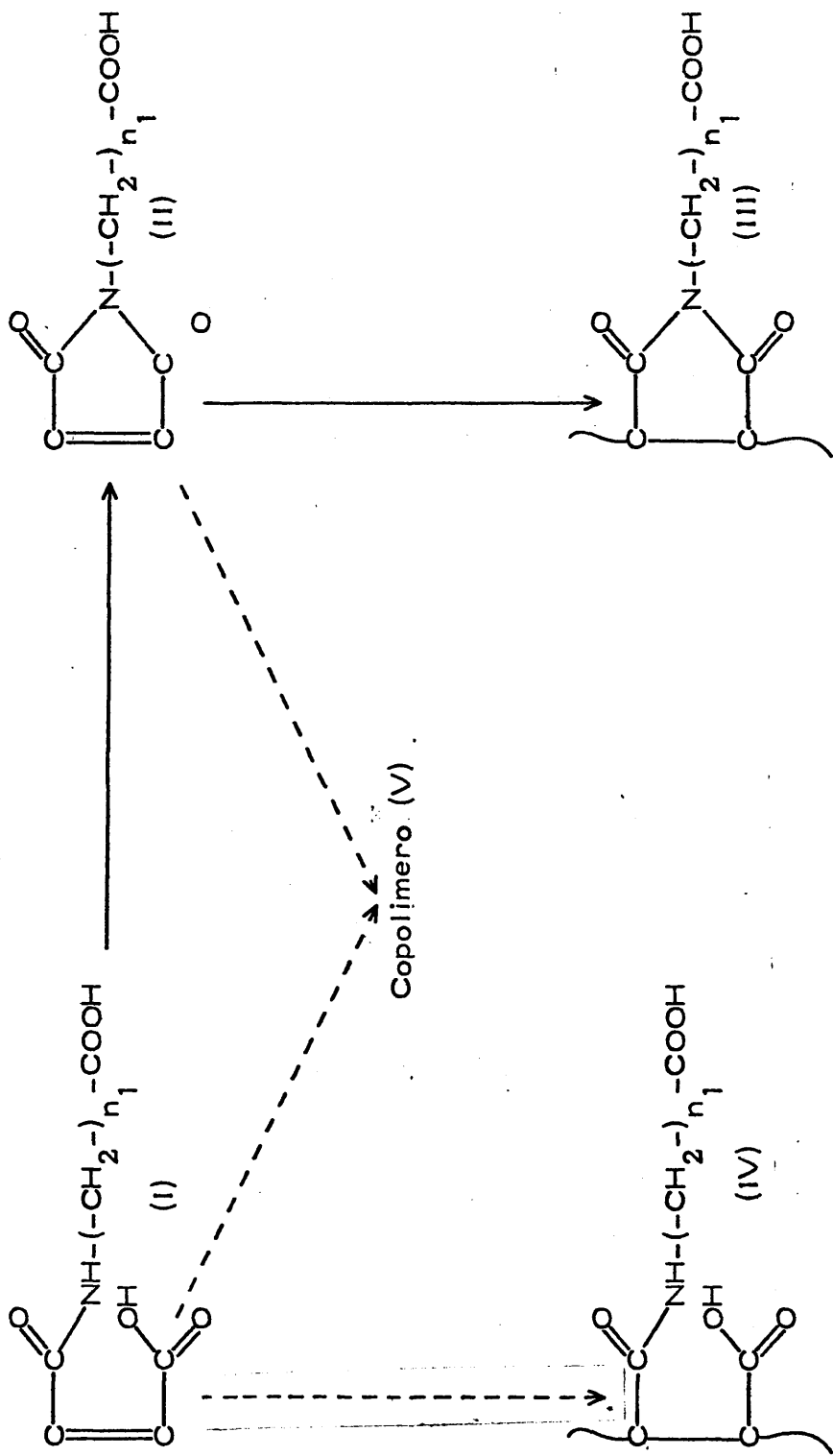


Figura 11. Mecanismo de reacciones sucesivas y recurrentes de ciclación, polimerización y copolimerización, para explicar las curvas de conversión encontradas en la preparación de las $N-(n_1\text{-carboxi-}n_1\text{-alkyl})\text{maleimides}$ (siendo $n_1 = 1$ para Ib y $n_1 = 5$ para IIb).

la estructura química del correspondiente ácido N-maleámico. En cuanto a la diferencia de rendimientos observada, esta cabe ser atribuida al propio proceso de extracción.

Análisis elemental: $C_{10}H_{13}O_4N$ (211, 2)

Calculado: C, 56,86%; H, 6,20%; N, 6,63%.

Hallado : C, 56,80%; H, 6,45%; N, 6,91%.

Espectro de IR (BrK) en cm^{-1} :

3450 (VOH), 3095 (VCH de $-CH=CH-$), 2955 (VCH), 2850 (VCH), 1710 y 1690 (VC=O de ácido e imida), 1448 (δ CH), 1410 (γ CH de CH_2-CO y de $VC-N-C$), 1180 (VC-O), 1150 (VC-N-C), 840 (γ CH en conjugación con grupos C=O), 740 ($\rho(CH_2)_n$, para $n \geq 4$), 700 ($\delta C=O$).

Espectro de RMN ($(CD_3)_2SO$), referencia TMS, en δ (ppm.):

1,47 multiplete (6H, $-CH_2-$), 2,20 triplete (2H, $-CH_2-COO-$), 3,42 triplete (2H, $-CH_2-N$), 7,03 singlete (2H, $-CH=CH-$) y 12,0 singlete (1H, $-COOH$).

III. 3. 2. 3 N-(5-n-alkiloxycarbonil-n-pentil) maleimidas. (IIc).

En un reactor de doble camisa, se disuelven 12,66 g. (0,06 moles) de N-(5-carboxi-n-pentil) maleimida (IIb) en 85 ml. de hexametilenfosotriamida (Fluka A.G.). A continuación, se añaden 8,73 g. (0,06 moles) de CO_3K_2 (E. Merck A.G.) disueltos en agua destilada. Después de 24 horas de reacción a $45^\circ C$, el medio adquiere un color rojizo oscuro, y se añaden 0,12 moles de n-alkilbromo (Fluka A.G.) y se continúa la experiencia durante 48 horas más a $45^\circ C$, excepto para el caso del bromoetano (P.E. de $37-38^\circ C$), en que para la segunda etapa de la reacción, la temperatura se bajó a $28^\circ C$.

Notese que en esta serie las condiciones de temperatura y concentración de CO_3K_2 no son críticas, en contraposición a las de la serie anterior.

III. 3. 2. 3a N-maleimidias líquidas.

Finalizada la reacción, el contenido del reactor se proyecta sobre 500 ml. de agua-hielo acidulada con 10 ml. de ClH 12N. El conjunto adquiere una coloración rosa oscuro. Se agita hasta que la disolución toma un color beige. Después de efectuada la extracción con cuatro porciones de éter etílico (Carlo-Erba S. P. A.) de 100 ml., la fase eterea se lava con agua destilada hasta que las aguas madres del lavado den pH neutro, para a continuación secar con SO_4Na_2 anhidro (Panreac S. A.), filtrar y concentrar a vacío, obteniéndose un líquido viscoso de color anaranjado. los rendimientos oscilaron entre el 70 y 90%.

III. 3. 2. 3b N-maleimidias sólidas.

Las N-(5- \underline{n} -alquiloxycarbonil- \underline{n} -pentil) maleimidias, tal que $n \geq 16$, sufren el mismo tratamiento que el descrito en el apartado III. 3. 1. 3b, con las diferencias de que la coloración rosa, observada al formarse el precipitado, desaparece tras veinte y cuatro horas de agitación, obteniéndose al final un sólido de color blanquecino. Los rendimientos oscilaron entre el 81, 63 y 83, 20%.

Los espectros del ácido N-(5-carboxi- \underline{n} -pentil) maleámico (IIa), de la N-(5-carboxi- \underline{n} -pentil) maleimida (IIb) y de la N-(5- \underline{n} -octadeciloxycarbonil- \underline{n} -pentil) maleimida quedan reflejados en las Figuras 12, 13 y 14 respectivamente.

La pérdida de una molécula de agua, por ciclación intramolecular del ácido N-(5-carboxi- \underline{n} -pentil) maleámico (IIa) conlleva la desaparición de las bandas correspondientes a VNH (3310 cm.^{-1}), las bandas I amida (1622 cm.^{-1}) y II amida (1510 cm.^{-1}), resultando la N-(5-carboxi- \underline{n} -pentil) maleimida, apareciendo en su espectro tres nuevas bandas pertenecientes al grupo imídico ($1710-1690 \text{ cm.}^{-1}$), a γCH etilénico en conjugación con los grupos carbonilo C=O (840 cm.^{-1}) y a la banda $\delta \text{ C=O}$ del ciclo pentagonal formado (700 cm.^{-1}).

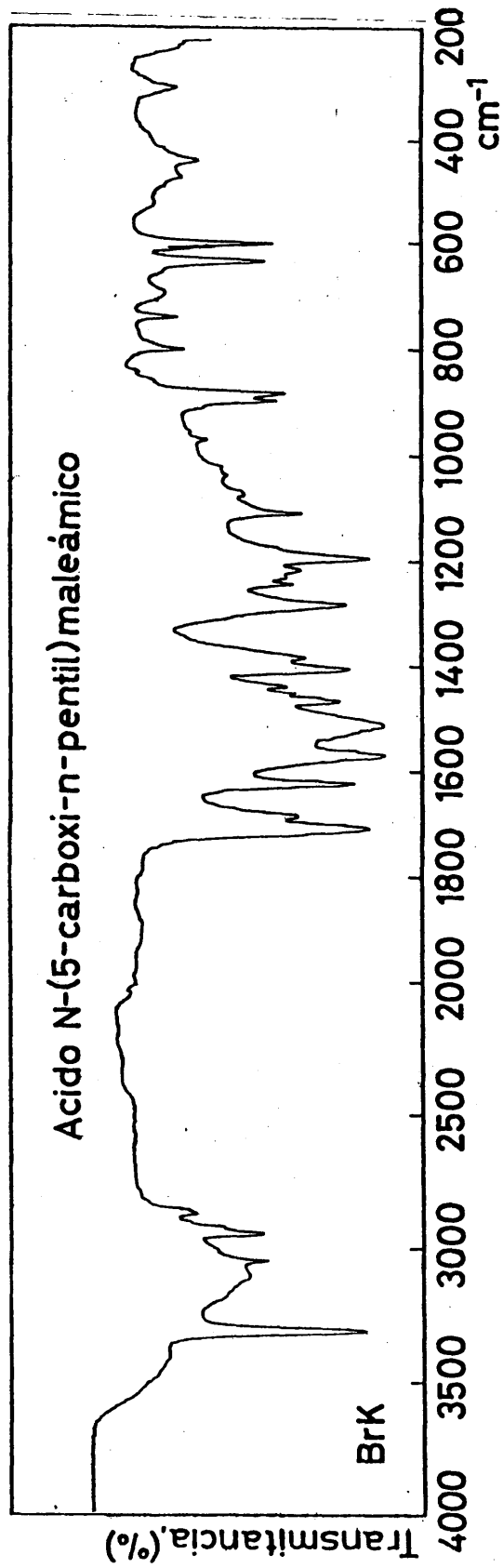


Figura 12. Espectro de absorción de IR del ácido N-(5-carboxi-n-pentil) maleámico.

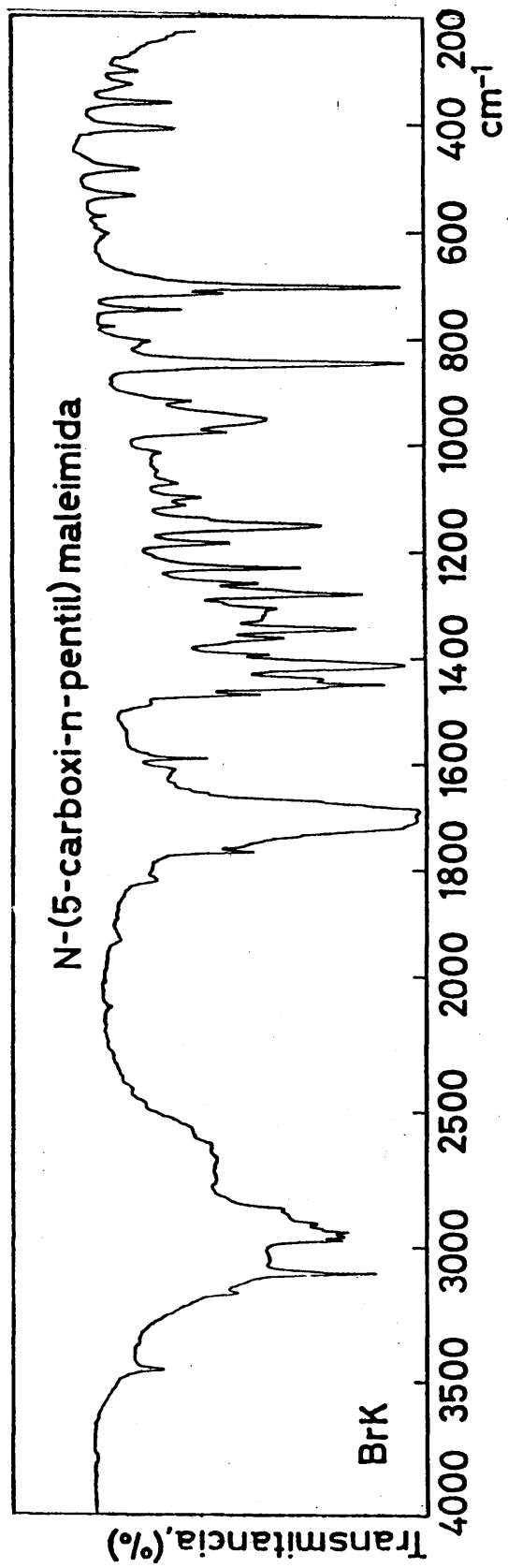


Figura 13. Espectro de absorción de IR de la N-(5-carboxi-n-pentil) maleimida.

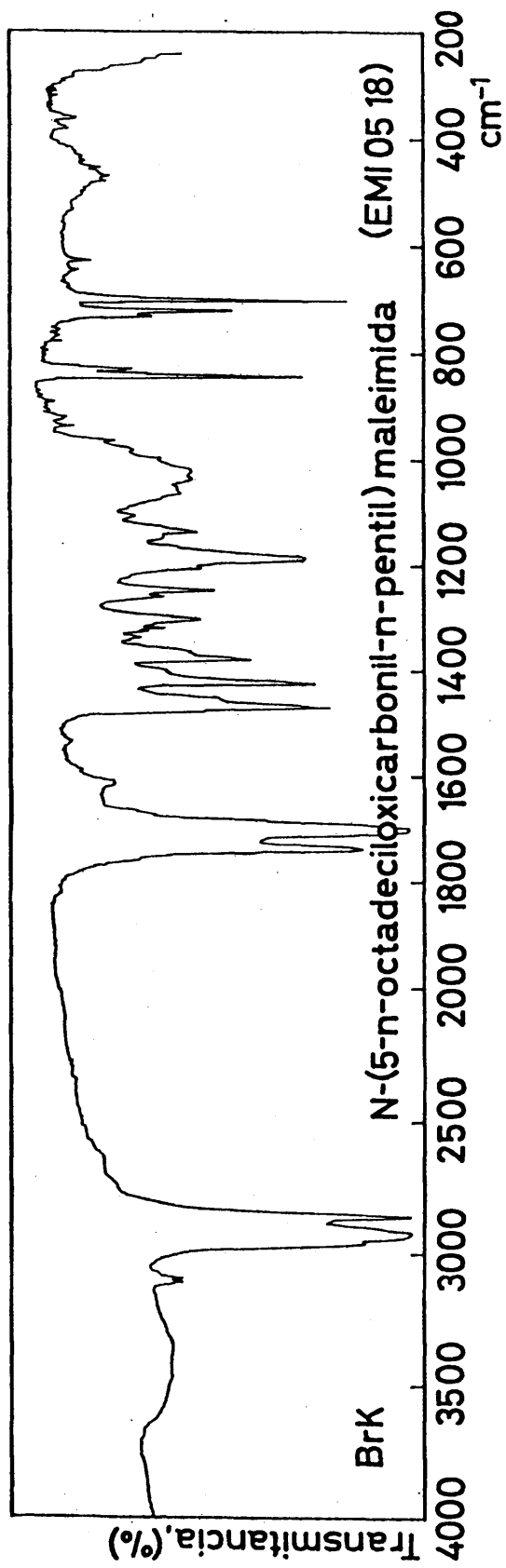


Figura 14. Espectro de absorción de IR de la N-(5-n-octadeciloxicarbonil-n-pentil) maleimida.

En el proceso de esterificación, última etapa para la consecución del monómero, únicamente tiene lugar el desdoblamiento de la banda relativa a C=O, a consecuencia de la desaparición del grupo carboxílico -COOH y de la formación del grupo ester que da lugar a la banda de 1736 cm.^{-1} . El resto del espectro IR no sufre cambios sensibles.

Los espectros de RMN, Figuras 15, 16 y 17, abundan en el mismo sentido, por lo que su repetición se considera innecesaria. Sobre este aspecto puede consultarse el apartado III.3.1.3b.

Las Tablas IV y V reproducen los valores dados a las distintas asignaciones de los espectros IR y RMN respectivamente, para todos los miembros de la serie homóloga de las N-(5-n-alkyloxycarbonyl-n-pentil) maleimidas.

A partir de lo expuesto, se demuestra que la síntesis de los monómeros ha transcurrido en condiciones satisfactorias y de acuerdo con el modelo propuesto.

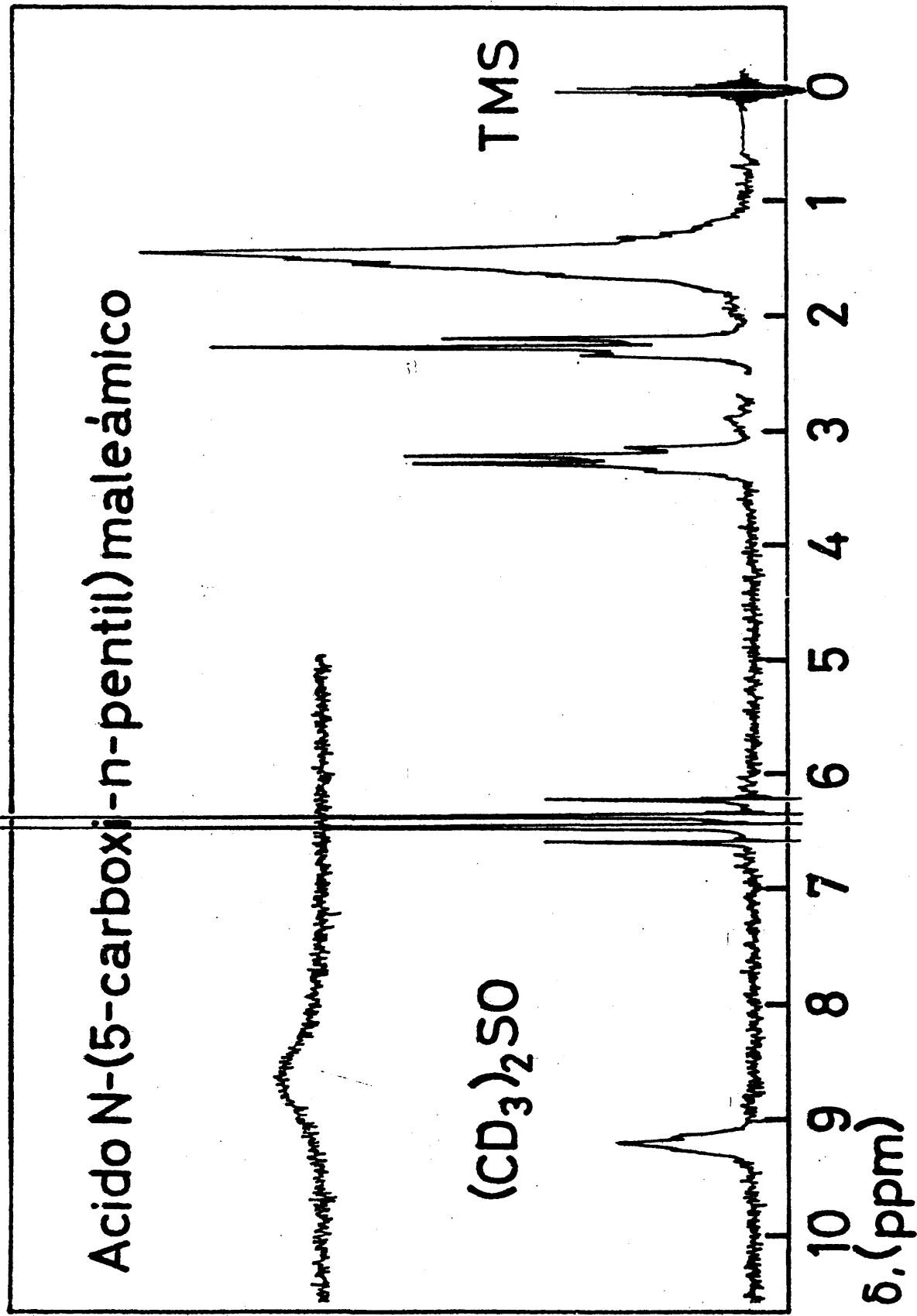


Figura 15. Espectro de RMN del ácido N-(5-carboxi-n-pentil) maleámico en dimetilsulfóxido, utilizando - TMS como referencia.

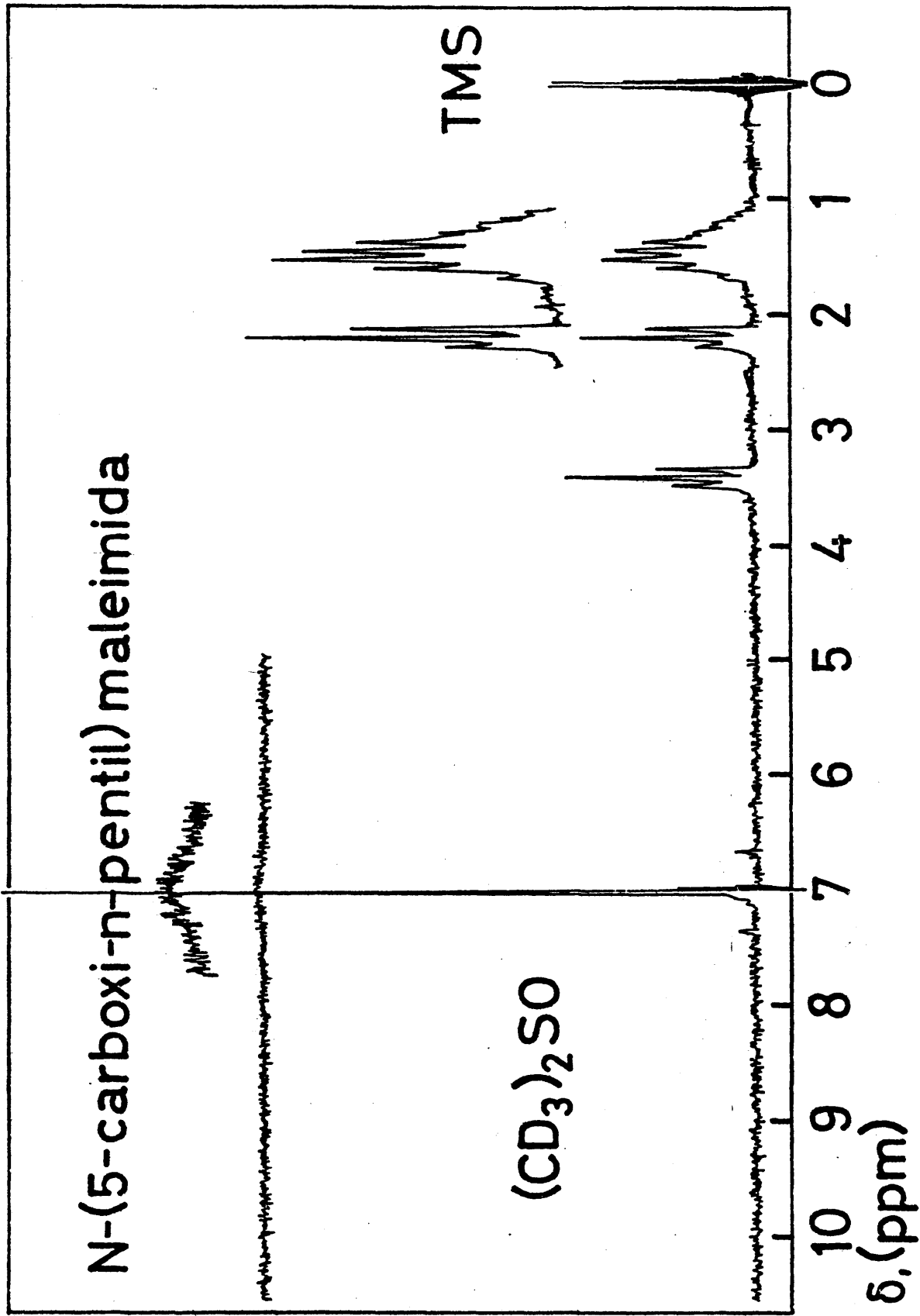


Figura. 16. Espectro de RMN de la N-(5-carboxi-n-pentil) maleimida en dimetilsulfóxido deuterado, utilizando TMS como referencia.

N-(5-n-octadeciloxycarbonil-n-pentil)
maleimida

(EMI 05 18)

CCl_4

TMS

10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0
 δ , (ppm)

Figura 17. Espectro de RMN de la N-(5-n-octadeciloxycarbonil-n-pentil) maleimida en tetracloruro de carbono, utilizando TMS como referencia.

Tabla IV.- Bandas de absorción de I.R. de una serie homóloga de N-(5-n-alkoxycarbonil-n-pentil) mal-
leimidadas, utilizando cristales de BrK para $n \leq 14$ y pastillas de BrK para $n \geq 16$. Las bandas -

de absorción están expresadas en cm^{-1} .

Compuesto.	ν_{as}^2 (CH), -CH=CH	ν_{as}^2 (CH), -CH ₃	ν_{as}^2 (CH), -CH ₂ -	$\nu_{\text{R-CH}_2\text{-C=O}}$	ν_{as}^2 (CH), -CH ₃	ν (C=O) malimida.	ν (C=O), ester y malimida.	$\nu_{\text{C=O}}$	δ (CH) *	δ_{S}^2 (CH), -CH ₂ -C=O	$\delta_{\text{R-CH}_2\text{-C=O}}$	δ_{S}^2 (CH), -CH ₃	ν_{as}^2 C-O-C	ν_{S}^2 C-O-C	$\nu_{\text{C-N-C}}$	$\gamma_{\text{CH, CH-C=O}}$	ρ (-CH ₂) ⁿ , n 4	$\delta_{\text{C=O}}$, imida.
EMI 05-22	3100	2960	2930	2900	2860	1735	1705	1580	1470	1440	1410	1375	1245	1175	1105	835	720	700
EMI 05-20	3100	2960	2930	2900	2860	1735	1705	1580	1470	1440	1410	1375	1245	1175	1105	830	720	700
EMI 05-18	3100	2960	2920	2900	2860	1735	1705	1580	1470	1440	1410	1375	1245	1175	1105	840	720	700
EMI 05-16	3100	2960	2927	2900	2858	1735	1705	1580	1470	1440	1410	1375	1245	1175	1105	828	722	700
EMI 05-14	3100	2960	2925	2900	2858	1735	1705	1580	1470	1440	1408	1370	1245	1175	1105	830	722	700
EMI 05-12	3100	2960	2920	2900	2858	1735	1705	1580	1470	1440	1410	1370	1245	1175	1105	830	725	700
EMI 05-10	3100	2960	2920	2900	2860	1740	1700	1580	1470	1440	1410	1370	1245	1175	1105	830	725	700
EMI 05-08	3100	2960	2920	2900	2860	1740	1700	1580	1470	1440	1410	1370	1245	1175	1105	835	725	700
EMI 05-06	3100	2960	2935	2900	2860	1735	1705	1580	1470	1440	1410	1370	1245	1175	1105	835	730	700
EMI 05-04	3100	2960	2938	2900	2870	1735	1705	1580	1470	1440	1410	1370	1245	1175	1105	835	735	700
EMI 05-02	3100	2960	2938	2900	2870	1735	1705	1580	1470	1440	1410	1370	1245	1175	1105	835	740	700

*: δ_{as} (CH), -CH₃; δ_{S} (CH), -CH₂-O-C=O; δ (CH), -CH₂- y δ_{S} (CH), -CH₂-N

IV. POLIMERIZACION RADICAL INICIADA EN BLOQUE.

IV.1 Introducción.

Las N-maleimidias polimerizan en general facilmente mediante iniciadores de tipo radical, teniendo lugar a traves del doble enlace 1,2 etilénico de la molécula, que a su vez se verá afectado, en cuanto a reactividad, por las estructuras iónicas del grupo imídico en razón de la naturaleza y posición de los distintos sustituyentes y de los efectos debidos a impedimentos estéricos.

La experiencia existente sobre la polimerización de N-maleimidias indica que estos compuestos dan lugar en todos los casos a polímeros con una estructura similar. Dicha estructura es independiente, tanto de los sustituyentes del nitrógeno del anillo de la N-maleimida, como de los métodos de polimerización empleados, radical, en solución, aniónica y mediante radiación gamma de Co^{60} (43)(44). La configuración adoptada parece estar determinada en todos los casos por el tamaño y la forma del anillo de la N-maleimida, que es capaz de conferir un cierto grado de orden a las cadenas principales de las distintas N-maleimidias obtenidas, pudiendose considerar como típico de las mismas.

Por todo lo dicho, se ha creido conveniente la utilizacion de la polimerización radical como el método mas sencillo para la obtención de los polímeros.

Si bien, la polimerización en disolución conduce a distribuciones más estrechas y de menor peso molecular en relación con la polimerización en bloque, se ha elegido ésta última técnica basandonos en que se obtienen mayores rendimientos, lo cual supone una gran ventaja, sobre todo a la hora de la obtención de los respectivos monómeros, ya que éstos no solamente necesitan una elaborada serie de reacciones sucesivas, sino que su obtención no se puede hacer en cantidades muy grandes.

IV.2 Técnicas experimentales.

IV.21 Purificación de los reactivos.

Los métodos de síntesis y purificación de los reactivos ó monómeros, así como sus constantes físicas, han sido descritos en la parte, relativa a esta Memoria, dedicada a la descripción de la preparación de los monómeros.

El iniciador, el 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN) (Fluka A.G.), fué purificado mediante cristalización fraccionada empleando metanol (E. Merck A.G.) como disolvente.

IV.2.2 Técnica de alto vacio.

Se ha empleado una línea de alto vacio de tipo convencional, compuesta por una bomba rotatoria de aceite (10^{-1} - 10^{-2} mm. de Hg), difusora de mercurio (10^{-4} - 10^{-5} mm. de Hg) y recipientes con nitrógeno líquido, con objeto de aislar entre sí las diversas partes de la línea.

El material de vidrio utilizado, se lavó con mezcla permangánica, agua oxigenada y acidulada con ácido sulfúrico, a continuación con agua destilada, y por último, con acetona destilada. Finalmente se secó en estufa a 120°C durante 24 horas, a fin de eliminar las trazas de agua.

IV.2.3 Técnica de polimerización.

Las secuencias llevadas a cabo en la polimerización para la obtención de las poli N-maleimidadas de la presente Memoria, son las que a continuación se detallan para el caso de la N-(5-n-octadeciloxycarbonil-n-pentil) - maleimida:

En una ampolla de vidrio pyrex de 20 cm. de longitud y 15 mm. de diámetro interior, provista de junta esmerilada y cuello de estrechamiento, se introducen 0,4 g. (2.44×10^{-3} moles) de AIBN (Fluka A.G.) y 20 g.-

($4,31 \times 10^{-2}$ moles) de la N-maleimida. A continuación, se conecta la ampolla a la línea de vacío por espacio tres horas, con el fin de eliminar trazas de humedad, aire, ... Se cierra la ampolla con soplete, se agita su contenido y se introduce en un baño termostático a $78 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Transcurridas 72 horas de tiempo de polimerización, se abre la ampolla y su contenido se vierte en un erlenmeyer de 250 ml. Seguidamente se procede a una extracción con metanol en frío, al objeto de eliminar monómero, fragmentos del catalizador y especies de bajo peso molecular, ... Por último se seca el polímero en estufa a vacío a 30°C durante el tiempo necesario hasta pesada constante. El rendimiento resultó ser del 61,5%.

IV.2.4 Técnicas de caracterización.

Para el análisis y caracterización de los polímeros se han utilizado, además de las técnicas empleadas en el caso de los monómeros, técnicas específicas de polímeros, como es la cromatografía de exclusión en geles.

IV.3 Resultados experimentales.

IV.3.1 Poli N-(-n-alquilocarbonil-metil) maleimidias.

Los resultados de la polimerización en bloque, iniciada por vía radical, utilizando AIBN como iniciador se muestran en la Tabla VI. Como ejemplo ilustrativo de la serie se incluyen los espectros de IR y RMN relativos a la poli N-(-n-octadeciloxycarbonil-metil) maleimida en las Figuras 18 y 19 respectivamente.

Análisis elemental: $\text{C}_{24}\text{H}_{41}\text{O}_4\text{N}$ (407,6).

Calculado: C, 70,72%; H, 10,14%; N, 3,44%.

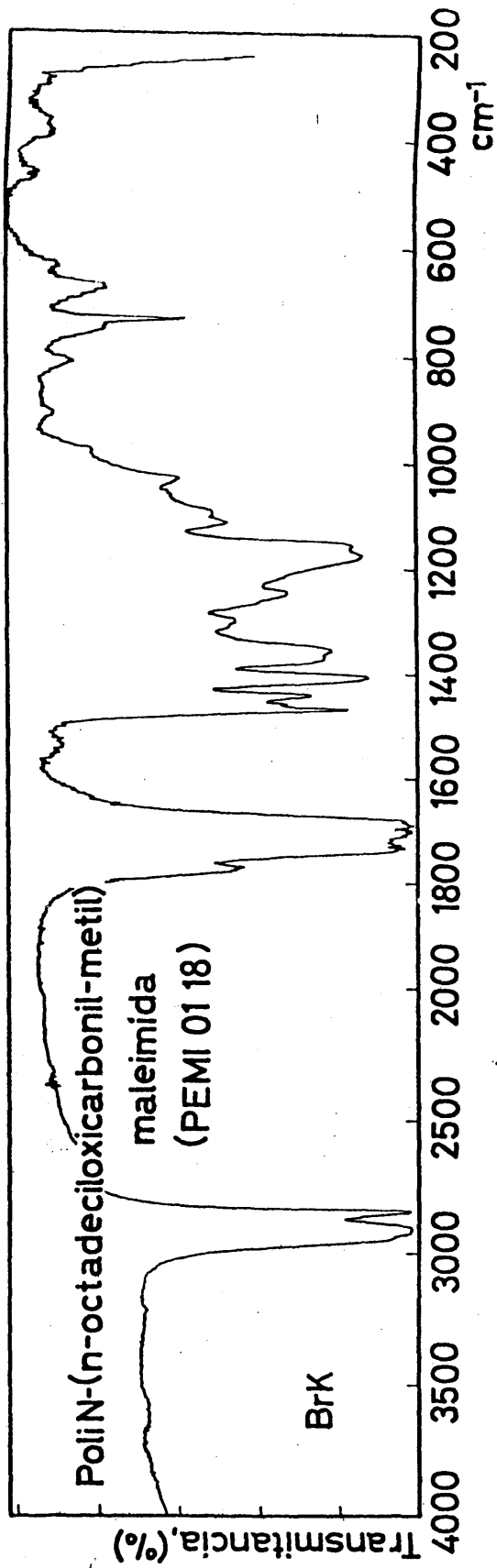
Hallado : C, 70,94%; H, 10,06%; N, 3,59%.

Espectro de IR (BrK) en cm^{-1} :

2965 (ν_{as} (CH), $-\text{CH}_3$), 2930 (ν_{as} (CH), $-\text{CH}_2-$), 2880 (ν_{R} - CH_2 -CO), -

Tabla VI. Condiciones de preparación y caracterización de una serie homóloga de poli N-(n-alquilo) xicarbonil-metil) maleimidas obtenidas mediante polimerización radical en bloque utilizando AIBN como iniciador.

Compuesto	M (g.)	AIBN (g.)	T (°C)	t (h.)	R (%)
PEMI 01-22	22,06	0,48	80	96	59,74
PEMI 01-20	20,02	0,42	80	96	51,01
PEMI 01-18	23,86	0,51	80	96	57,82
PEMI 01-16	26,06	0,55	80	96	64,17
PEMI 01-14	23,70	0,49	80	96	41,18
PEMI 01-12	30,54	0,63	80	96	53,41
PEMI 01-10	25,06	0,52	80	96	60,00
PEMI 01-08	17,53	0,37	80	96	56,90
PEMI 01-06	10,08	0,21	80	96	66,50
PEMI 01-04	11,96	0,26	80	96	59,67
PEMI 01-02	12,27	0,27	80	96	53,20



Figur 18. Espectro de absorción de IR de la poli N-(n-octacediloxycarbonyl-metil) maleimida (PEMI 01-18).

Poli N-(n-octadeciloxicarbonil-metil) maleimida
(PEMI 01 18)

C_6D_6

TMS

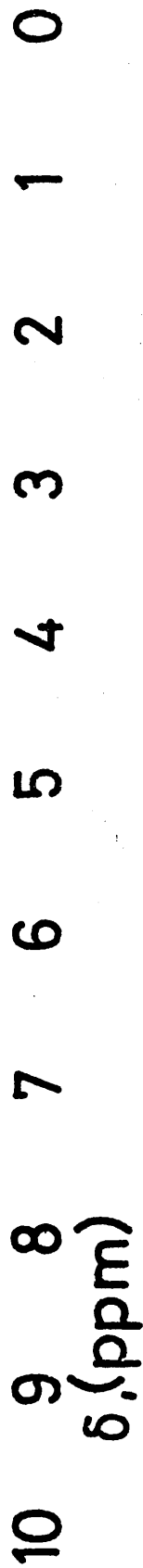


Figura 19. Espectro de RMN de la poli N-(n-octadeciloxicarbonil-metil) maleimida en benceno deutera do utilizando TMS como referencia.

2860 ($\nu_s(-CH-)$, $-CH_2-$), 1780 ($\nu C=O$, maleimida), 1745 ($\nu C=O$, ester) -
 1710 ($\nu C=O$, maleimida), 1470 ($\delta_{as}(CH)$, $-CH_3$; $\delta_s(CH)$, $-CH_2-O-C=O$; -
 $\delta(CH)$, $-CH_2-$ y $\delta_s(CH)$, $-CH_2-N=$), 1425 ($\delta_s(CH)$, $-CH_2-C=O$, -
 1400 ($\delta R-CH_2-CO$), 1365 ($\delta_s(CH)$, $-CH_3$), 1330 ($\nu N-CH_2-CO$), -
 1215 ($\nu_{as} C-O-C$), 1180 ($\nu_s C-O-C$), 1130 ($\nu C-N-C$), 728 ($\rho(-CH_2-)_n$, $n \geq 4$)
 , 660 ($\delta C=O$, imida).

Espectro de RMN (C_6D_6), referencia TMS, en δ (ppm.):

0,90 triplete (3H, $-CH_3$), 1,33 singlete (32H, $(-CH_2-)_n$), 4,00 (2H, -
 $-CO-O-CH_2-$), 4,00 (2H, $=N-CH_2-$).

En la Figura 18 se presenta el espectro de absorción de IR pertenece a la poli N-($-n$ -octadeciloxycarbonil-metil) maleimida. De su comparación con la figura relativa al monomero (ver Figura 5) se observa la desaparición del doble enlace del anillo de la N-maleimida, puesto de relieve por la pérdida de las bandas correspondientes a dicho doble enlace, presentes a 3110 ($\nu_{as}(CH)$, $-CH=CH-$), 1580 ($\nu C=C$) y 838 (γCH , en conjugación con los grupos $c=O$). Esta desaparición queda confirmada en RMN por la ausencia del singlete a 5,78 (2H, $-CH-CH-$) en el espectro del polímero con respecto al del monómero, como se aprecia en las Figuras 8 y 19 respectivamente. El resto de la estructura monomérica no muestra variación alguna al polimerizar.

Las Tablas VII, VIII y IX muestran los datos de los miembros de esta serie concernientes al análisis elemental, espectros de IR y de RMN, respectivamente.

IV. 3. 2 Poli N-(5-n-alquiloxicarbonil-n-pentil) maleimidias.

La Tabla X recoge todo lo concerniente a la polimerización en bloque, iniciada por vía radical, para esta serie. A continuación, como ejemplo ilustrativo de la serie, se incluyen los espectros de IR y RMN relativos a la poli N-(5-n-octadeciloxycarbonil-n-pentil) maleimida en las Fi-

ti) maleimidas obtenidas mediante polimerización radical en bloque, utilizando AIBN como iniciador.

Compuesto	Unidad estructural	Peso Molecular	Valores	%C	%H	%N
PEMI 01-22	$C_{28}H_{49}NO_4$	463, 7	calculado hallado	72, 53 72, 44	10, 65 10, 93	3, 02 3, 00
PEMI 01-20	$C_{26}H_{45}NO_4$	435, 6	calculado hallado	71, 68 72, 21	10, 41 10, 81	3, 22 2, 70
PEMI 01-18	$C_{24}H_{41}NO_4$	407, 6	calculado hallado	70, 72 70, 94	10, 14 10, 06	3, 44 3, 59
PEMI 01-16	$C_{22}H_{37}NO_4$	379, 5	calculado hallado	69, 62 70, 41	9, 83 9, 96	3, 69 3, 41
PEMI 01-14	$C_{20}H_{33}NO_4$	351, 5	calculado hallado	68, 34 68, 61	9, 46 9, 99	3, 99 3, 89
PEMI 01-12	$C_{18}H_{29}NO_4$	323, 4	calculado hallado	66, 84 66, 89	9, 04 9, 49	4, 33 4, 57
PEMI 01-10	$C_{16}H_{25}NO_4$	295, 4	calculado hallado	65, 06 65, 82	8, 53 9, 15	4, 74 4, 99
PEMI 01-08	$C_{14}H_{21}NO_4$	267, 3	calculado hallado	62, 90 62, 80	7, 92 8, 57	5, 24 4, 92
PEMI 01-06	$C_{12}H_{17}NO_4$	239, 3	calculado hallado	60, 24 60, 79	7, 16 7, 60	5, 85 5, 45
PEMI 01-04	$C_{10}H_{13}NO_4$	211, 2	calculado hallado	56, 87 57, 15	6, 20 7, 04	6, 63 6, 75
PEMI 01-02	$C_{08}H_{09}NO_4$	183, 2	calculado hallado	52, 46 52, 60	4, 95 5, 05	7, 65 7, 48

Tabla VIII. Bandas de absorción de IR de una serie homóloga de Poli N-(-n-alkiloxycarbonil-metil) maleimidas, utilizando pastillas de Brk. Los valores de las bandas de absorción están expresados en cm^{-1} .

Compuesto.	ν_{as}^2 (CH), -CH ₃	ν_{as}^2 (CH), -CH ₂ -	ν^2 R-CH ₂ -C=O	ν^2 (CH), -CH ₂ -	ν (C=O) maleimida.	ν (C=O) ester.	ν (C=O) maleimida.	ν (C=O)	δ_{CH_2} *	ν_{as}^2 (CH), -CH ₂ -C=O	ν_{as}^2 (CH), -CH ₂ -C=O	$\delta_{\text{R-CH}_2\text{-C=O}}$	$\delta_{\text{N-CH}_2\text{-C=O}}$	ν_{as}^2 C-O-C	ν^2 C-O-C	ν^2 C-N-C	ρ (-CH ₂) ⁿ , n \geq 4	δ (C=O), imida.
PEMI 01-22	2970	2930	2890	2855	1780	1750	1710	1470	1470	1422	1395	1365	1330	1210	1180	1130	728	660
PEMI 01-20	2960	2930	2890	2860	1780	1745	1710	1470	1470	1422	1395	1365	1330	1215	1180	1130	725	660
PEMI 01-18	2965	2930	2890	2860	1780	1750	1715	1470	1470	1430	1395	1365	1330	1215	1180	1130	728	660
PEMI 01-16	2965	2930	2890	2860	1780	1750	1715	1470	1470	1430	1400	1365	1330	1215	1180	1130	728	660
PEMI 01-14	2965	2930	2890	2860	1780	1750	1715	1470	1470	1430	1395	1365	1330	1215	1180	1130	728	660
PEMI 01-12	2965	2930	2890	2860	1780	1750	1715	1470	1470	1430	1395	1365	1330	1215	1180	1130	728	660
PEMI 01-10	2965	2930	2890	2860	1780	1750	1715	1470	1470	1430	1395	1365	1330	1215	1180	1130	728	660
PEMI 01-08	2960	2940	2890	2855	1780	1745	1705	1470	1470	1425	1395	1365	1330	1215	1180	1130	728	660
PEMI 01-06	2960	2940	2890	2860	1780	1745	1705	1470	1470	1425	1395	1365	1330	1215	1170	1130	728	660
PEMI 01-04	2970	2940	2890	2860	1780	1745	1710	1470	1470	1425	1395	1365	1330	1220	1170	1130	728	660
PEMI 01-02	2990	2950	2890	2860	1780	1745	1710	1470	1470	1425	1400	1365	1330	1220	1170	1130	728	660

*: δ_{as} (CH), -CH₃; δ (CH), -CH₂-OOC-; δ (CH), -CH₂- y δ_{s} (CH), -CH₂-N

Tabla IX. Datos de RMN de una serie homóloga de Poli N-(-n-alkiloxycarbonil-metil) maleimidas, en benceno a 60 °C, utilizando TMS como referencia interna.

Compuesto.	T, 3H, -CH ₃	S, 40H, -CH ₂ -	S, 36H, -CH ₂ -	S, 32H, -CH ₂ -	S, 28H, -CH ₂ -	S, 24H, -CH ₂ -	S, 20H, -CH ₂ -	S, 16H, -CH ₂ -	S, 12H, -CH ₂ -	S, 8H, -CH ₂ -	S, 4H, -CH ₂ -	S, -, - - - -	M, 2H, -COO-CH ₂ -	M, 2H, -N-CH ₂ -
PEMI 01-22	0,90	1,34											3,93	4,00
PEMI 01-20	0,90		1,33										3,93	4,00
PEMI 01-18	0,90			1,32									4,00	4,00
PEMI 01-16	0,91				1,32								4,00	4,00
PEMI 01-14	0,91					1,31							4,00	4,00
PEMI 01-12	0,92						1,29						4,00	4,00
PEMI 01-10	0,92							1,27					4,00	4,00
PEMI 01-08	0,93								1,26				4,00	4,00
PEMI 01-06	0,89									1,20			4,00	4,00
PEMI 01-04	0,84										1,32		4,00	4,00
PEMI 01-02	0,83											---	4,00	4,00

Tabla X. Condiciones de preparación y caracterización de una serie homóloga de poli N-(5-n-alkyl-loxicarbonil-n-pentil) maleimidas obtenidas mediante polimerización radical en bloque utilizando AIBN como iniciador.

Compuesto	M (g.)	AIBN (g.)	T (°C)	t (h.)	R (%)
PEMI 05-22	24,51	0,51	78	72	63,81
PEMI 05-20	26,21	0,57	78	72	52,55
PEMI 05-18	20,00	0,40	78	72	61,48
PEMI 05-16	15,00	0,30	78	72	60,79
PEMI 05-14	10,00	0,20	78	89	56,88
PEMI 05-12	25,00	0,50	78	89	61,63
PEMI 05-10	20,00	0,40	60	97	49,80
PEMI 05-08	17,93	0,38	60	97	50,18
PEMI 05-06	15,00	0,30	78	72	55,23
PEMI 05-04	8,50	0,17	78	88	48,60
PEMI 05-02	11,00	0,22	78	88	40,27

guras 20 y 21, respectivamente.

Análisis elemental: $C_{28}H_{49}O_4N$ (463, 7)

Calculado: C, 72, 53%; H, 10, 65%; N, 3, 02%.

Hallado : C, 72, 33%; H, 10, 50%; N, 3, 20%.

Espectro de IR (BrK) en cm^{-1} :

2960 (ν_{as} (CH), $-CH_3$), 2940 (ν_{as} (CH), $-CH_2-$), 2900 (ν_{R-CH_2-CO}), -
2850 (ν_s (CH), $-CH_2-$), 1770 ($\nu_{C=O}$, maleimida), 1740 ($\nu_{C=O}$, ester), -
1685 ($\nu_{C=O}$, maleimida), 1470 (δ_{as} (CH), $-CH_3$; δ_s (CH), $-CH_2-O-C=O$ -
 δ (CH), $-CH_2-$ y δ_s (CH), $-CH_2-N=$), 1440 (δ_s (CH), $-CH_2-C=O$), -
1408 (δ_{R-CH_2-CO}), 1370 (δ_s (CH), $-CH_3$), 1242 (ν_{as} C-O-C), -
1175 (ν_{C-O-C}), 1108 (ν_{C-N-C}), 728 (ρ ($-CH_2-$)_n, $n \geq 4$), 660 ($\delta_{C=O}$, imi-
da).

Espectro de RMN (C_6D_6), referencia TMS, en δ (ppm):

0,90 triplete (3H, $-CH_3$), 1,33 singlete (38H, $(-CH_2-)_3$, $(-CH_2-)_{16}$), -
2,20 triplete (2H, $-CH_2-COO-$), 3,40 triplete (2H, $-CH_2-N$), 3,92 triple-
te (2H, $-CH_2-OOC-$).

La contrastación de las Figuras 20 (PEMI 05-18) y 14 (EMI 05-18) re-
frendan la desaparición del doble enlace, apoyada a su vez en las figuras
de RMN correspondientes al polímero (Figura 21) y al monómero (Figura -
17).

Las Tablas XI, XII y XIII recogen los resultados del análisis elemen-
tal y de los espectros de IR y de RMN, respectivamente, de los miembros
restantes de la serie.

Se puede afirmar, por tanto, que para esta serie (PEMIS 05) y para
la descrita anteriormente (PEMIS 01), la polimerización por adición se ha
desarrollado como era de prever, por apertura del doble enlace y adición
de la unidad monomérica.

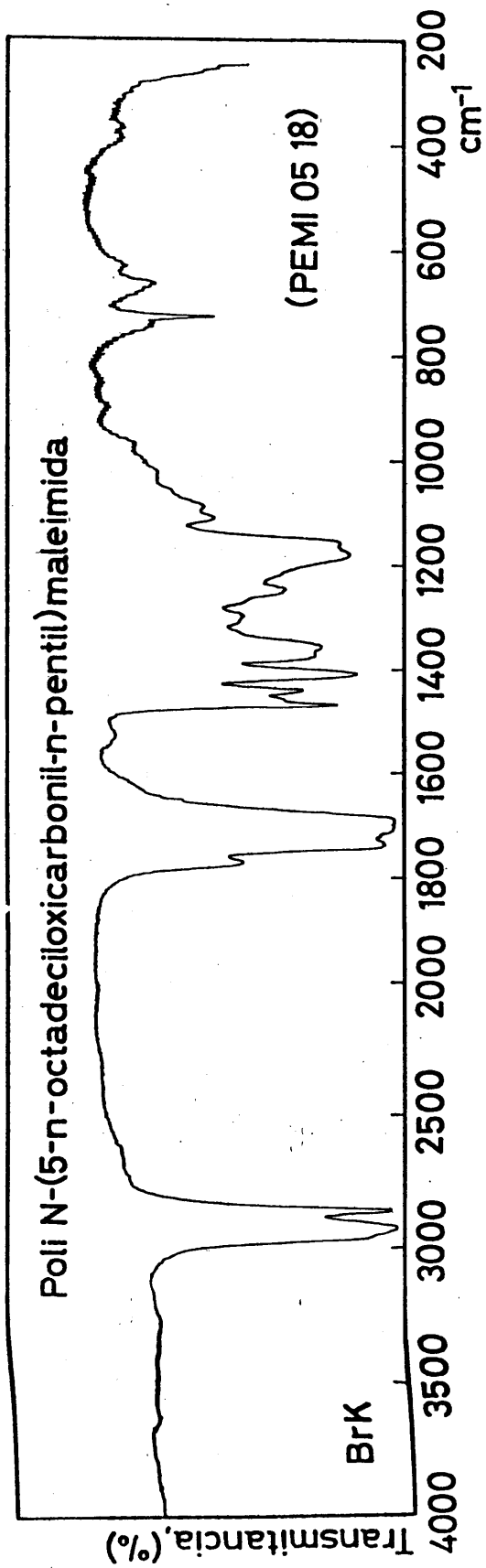


Figura 20. Espectro de absorción de IR de la poli N-(5-n-octadecyloxycarbonyl-n-pentil) maleimida (PEMI 05-18).

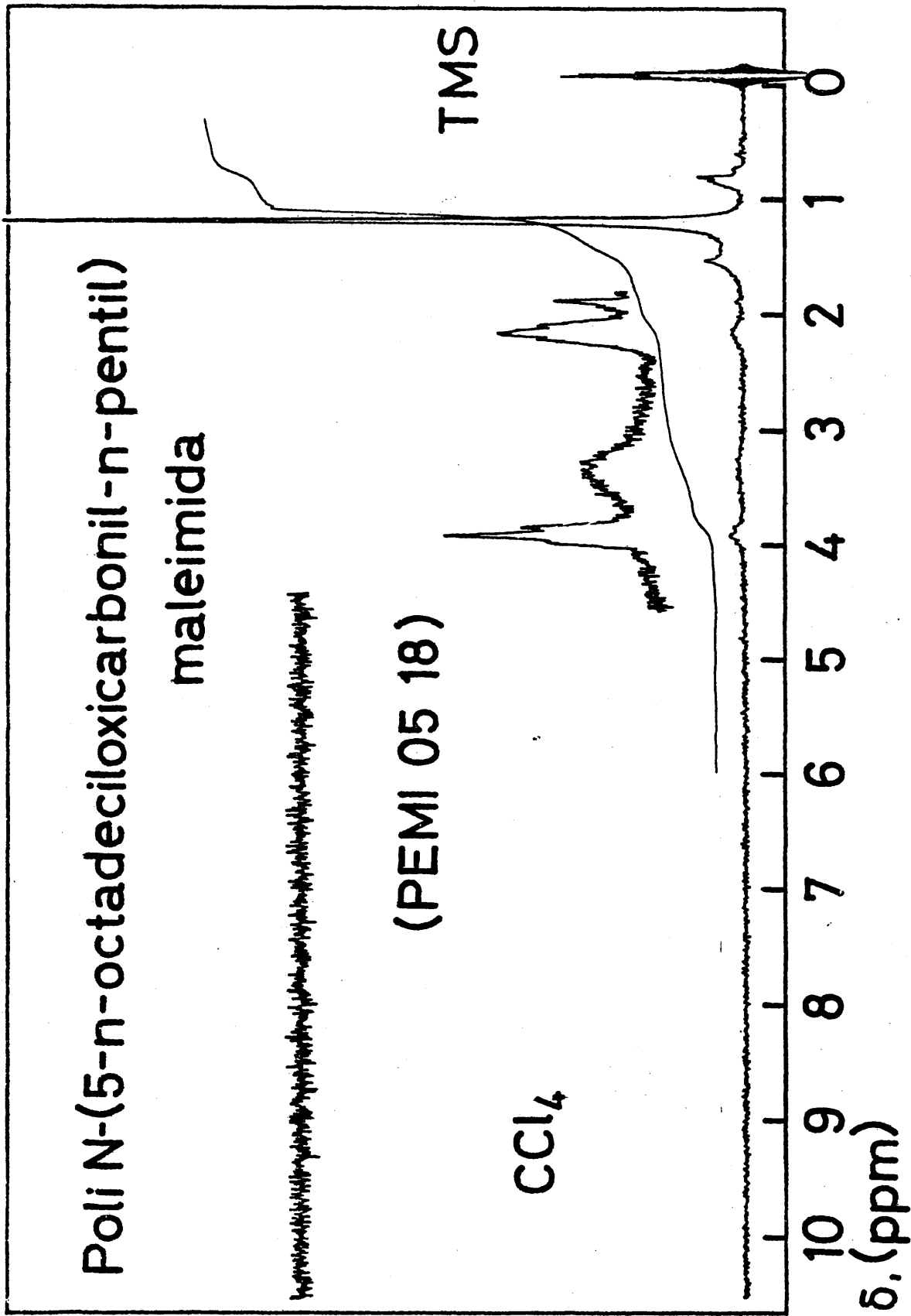


Figura 21. Espectro de RMN de la poli N-(5-n-octadeciloxycarbonil-n-pentil) maleimida en tetracloruro de carbono, utilizando TMS como referencia.

til maleimidas obtenidas mediante polimerización ra ica en bloque, utilizando Al N como -
 iniciador.

Compuesto	Unidad estructural	Peso Molecular	Valores	%C	%H	%N
PEMI 05-22	$C_{32}H_{57}NO_4$	519, 8	calculado hallado	73, 94 73, 88	11, 05 11, 61	2, 69 2, 36
PEMI 05-20	$C_{30}H_{53}NO_4$	491, 7	calculado hallado	73, 27 73, 79	10, 86 11, 29	2, 85 3, 13
PEMI 05-18	$C_{28}H_{49}NO_4$	463, 7	calculado hallado	72, 53 72, 29	10, 65 10, 26	3, 02 3, 01
PEMI 05-16	$C_{26}H_{45}NO_4$	435, 6	calculado hallado	71, 68 71, 33	10, 41 11, 18	3, 22 3, 18
PEMI 05-14	$C_{24}H_{41}NO_4$	407, 6	calculado hallado	70, 72 70, 19	10, 14 10, 93	3, 44 3, 65
PEMI 05-12	$C_{22}H_{37}NO_4$	379, 5	calculado hallado	69, 62 70, 28	9, 83 9, 83	3, 69 3, 70
PEMI 05-10	$C_{20}H_{33}NO_4$	351, 5	calculado hallado	68, 34 68, 97	9, 46 9, 52	3, 99 3, 82
PEMI 05-08	$C_{18}H_{29}NO_4$	323, 4	calculado hallado	66, 84 66, 67	9, 04 9, 07	4, 33 4, 42
PEMI 05-06	$C_{16}H_{25}NO_4$	295, 4	calculado hallado	65, 06 65, 61	8, 53 9, 17	4, 74 4, 83
PEMI 05-04	$C_{14}H_{21}NO_4$	267, 3	calculado hallado	62, 90 62, 61	7, 92 8, 08	5, 24 5, 26
PEMI 05-02	$C_{12}H_{17}NO_4$	239, 3	calculado hallado	60, 24 60, 01	7, 16 7, 56	5, 85 5, 86

Tabla XIII. Datos de RMN de una serie homóloga de Poli N-(5-n-alkiloxycarbonil-n-pentil) maleimidas, en benceno a 60 °C, utilizando TMS como referencia interna.

Compuesto.	T, 3H, -CH ₃	S, 46H, -CH ₂ -	S, 42H, -CH ₂ -	S, 38H, -CH ₂ -	S, 34H, -CH ₂ -	S, 30H, -CH ₂ -	S, 26H, -CH ₂ -	S, 22H, -CH ₂ -	S, 18H, -CH ₂ -	S, 14H, -CH ₂ -	S, 10H, -CH ₂ -	S, 6H, -CH ₂ -	T, 2H, -CH ₂ -COO-	T, 2H, -N-CH ₂ -	T, 2H, -COO-CH ₂ -	
PEMI 05-22	0,90	1,35											2,20	3,54	4,06	
PEMI 05-20	0,89		1,33										2,18	3,40	4,06	
PEMI 05-18	0,90			1,33									2,20	3,43	4,03	
PEMI 05-16	0,91				1,32								2,20	3,50	4,02	
PEMI 05-14	0,90					1,32							2,20	3,50	4,06	
PEMI 05-12	0,92						1,32						2,20	3,52	4,06	
PEMI 05-10	0,93							1,29					2,22	3,50	4,06	
PEMI 05-08	0,92								1,28				2,24	3,50	4,05	
PEMI 05-06	0,90									i, 28			2,25	3,54	4,06	
PEMI 05-04	0,90										1,32		2,22	3,50	4,02	
PEMI 05-02	0,90												1,35	2,20	3,55	4,06

IV.4 Cromatografía por exclusión en geles.

En la síntesis de polímeros en forma de peine el aislamiento de los productos de polimerización es muy difícil, a causa de las propiedades del monómero y del polímero, en lo referente a sus cadenas parafínicas, que son muy parecidas y por ende los parámetros de solubilidad para ambos vendrán gobernados preferencialmente por el carácter de la rama n-alquílica. Este efecto se verá notablemente incrementado, sobre todo, para los términos más altos de la serie.

Por ello, y con objeto de disponer de muestras lo más puras posible, y libres de monómeros, es necesaria la comprobación, mediante alguna técnica muy sensible, de la inexistencia de monómeros y otros productos, como pueden ser restos de AIBN y sus fragmentos de descomposición, en los polímeros, comprobación que demostrará que la técnica de aislamiento ha sido llevada a cabo correctamente.

Este control es una condición indispensable, puesto que en los estudios que se van a realizar con estas muestras acerca de propiedades tales como puntos de fusión (T_m), entalpías de fusión aparentes (ΔH_u), transiciones vítrea (T_g), gamma (T_γ), ..., pueden verse enormemente deprimidas a causa de los efectos de dilución o plastificación que pueden sufrir los polímeros, aparte de las contribuciones propias en un sentido ó- en otro de las sustancias consideradas como impurezas, como consecuencia de la presencia de proporciones relativamente pequeñas de monómero, productos oligoméricos, otras especies de bajo peso molecular, ...

La cromatografía en fase líquida mediante la exclusión en geles es una técnica químico-física relativamente reciente (45), que posibilita el fraccionar con rapidez y exactitud las sustancias macromoleculares y obtener sus pesos moleculares promedio en número y en peso, su polidispersidad y en especial tener una idea bastante precisa en lo relativo a las distribuciones de masas moleculares y la presencia de sustancias ajenas al pro

pio polímero. En el caso de que se trata, un simple cromatograma, sin necesidad de ningún otro tipo de determinación, cálculo, ..., suministra los datos necesarios y suficientes en lo que se refiere a la ausencia ó presencia de monómero en el mismo.

Para la obtención de los cromatogramas de GPC se ha empleado un cromatografo por exclusión en geles Waters Associates, modelo 200, a 24°C , utilizando tetrahidrofurano (THF) (BASF A.G.) como eluyente a una velocidad de flujo de aproximadamente 1 ml./minuto. Todo el equipo se encuentra ubicado en una habitación termostatzada a $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$. Se ha hecho uso de un juego de cuatro columnas de estiragel de porosidades nominales, 10^3 , 10^4 , 10^5 y 3×10^5 Å. Los patrones de poliestireno, utilizados como referencia en el calibrado, presentan una distribución muy estrecha y han sido descritos en una reciente publicación (46).

En las muestras utilizadas, la concentración de polímero inyectado fué del orden de 2,0 mg./ml. de THF. El volumen de elución, V_e , se calcula a intervalos de 5ml. (una cuenta), partiendo del punto inicial de inyección hasta la aparición del pico correspondiente. En las Figuras 22 y 23 se muestran los cromatogramas de GPC para los miembros de las series poli N-(n-alquilocarbonil-metil) maleimidias y poli N-(5-n-alquilocarbonil-n-pentil) maleimidias, respectivamente. Estos no representan valores para cantidades iguales de polímero inyectado. Los cromatogramas que se presentan refuerzan nuestro punto de vista de que durante el proceso de extracción para el aislamiento de los polímeros, todo el monómero ha sido eliminado. Como se puede apreciar los cromatogramas son relativamente anchos, lo que indica una distribución no muy estrecha de masas.

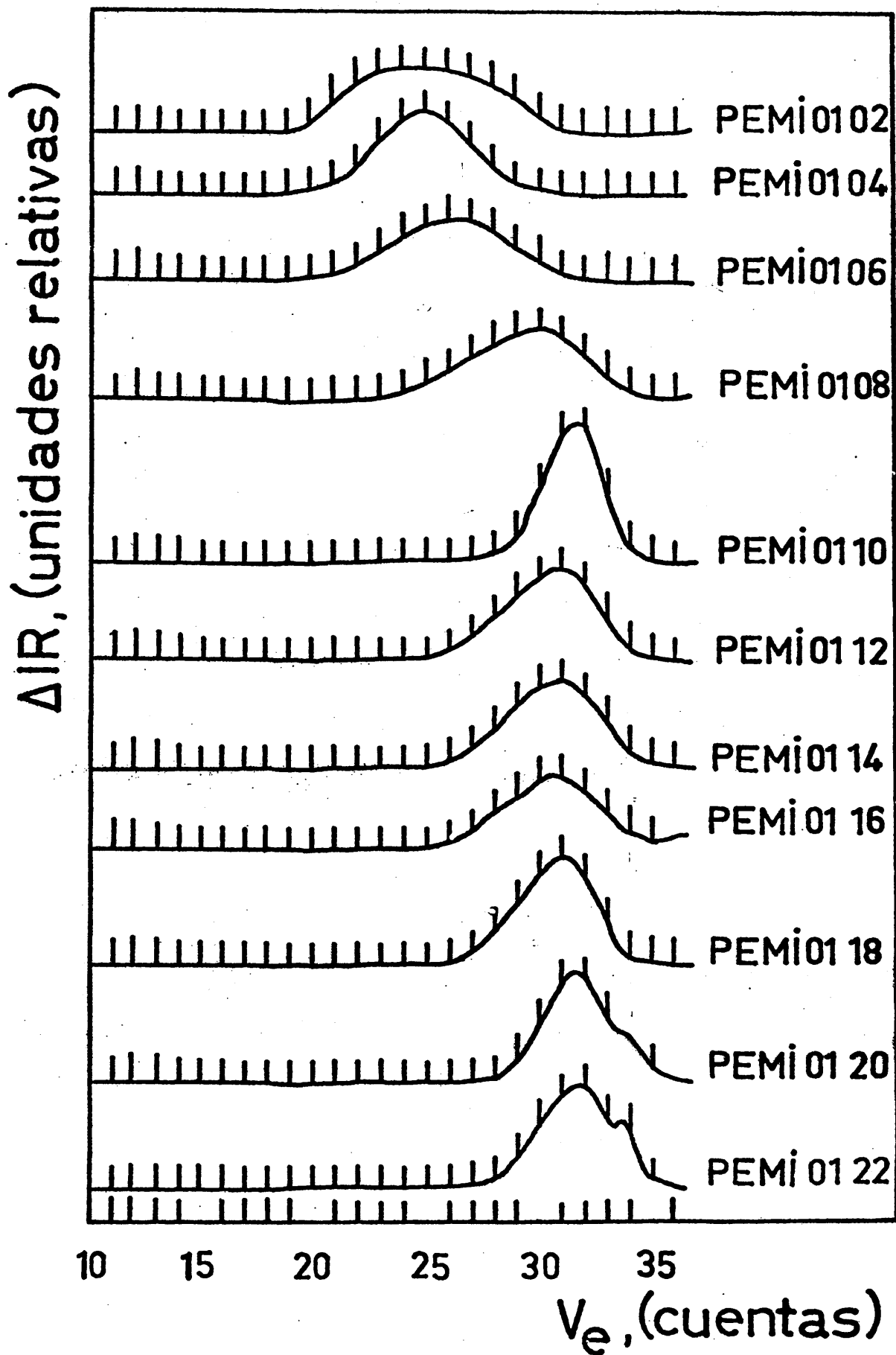


Figura 22. Cromatogramas de GPC para una serie homogénea de las PEMIS 01.

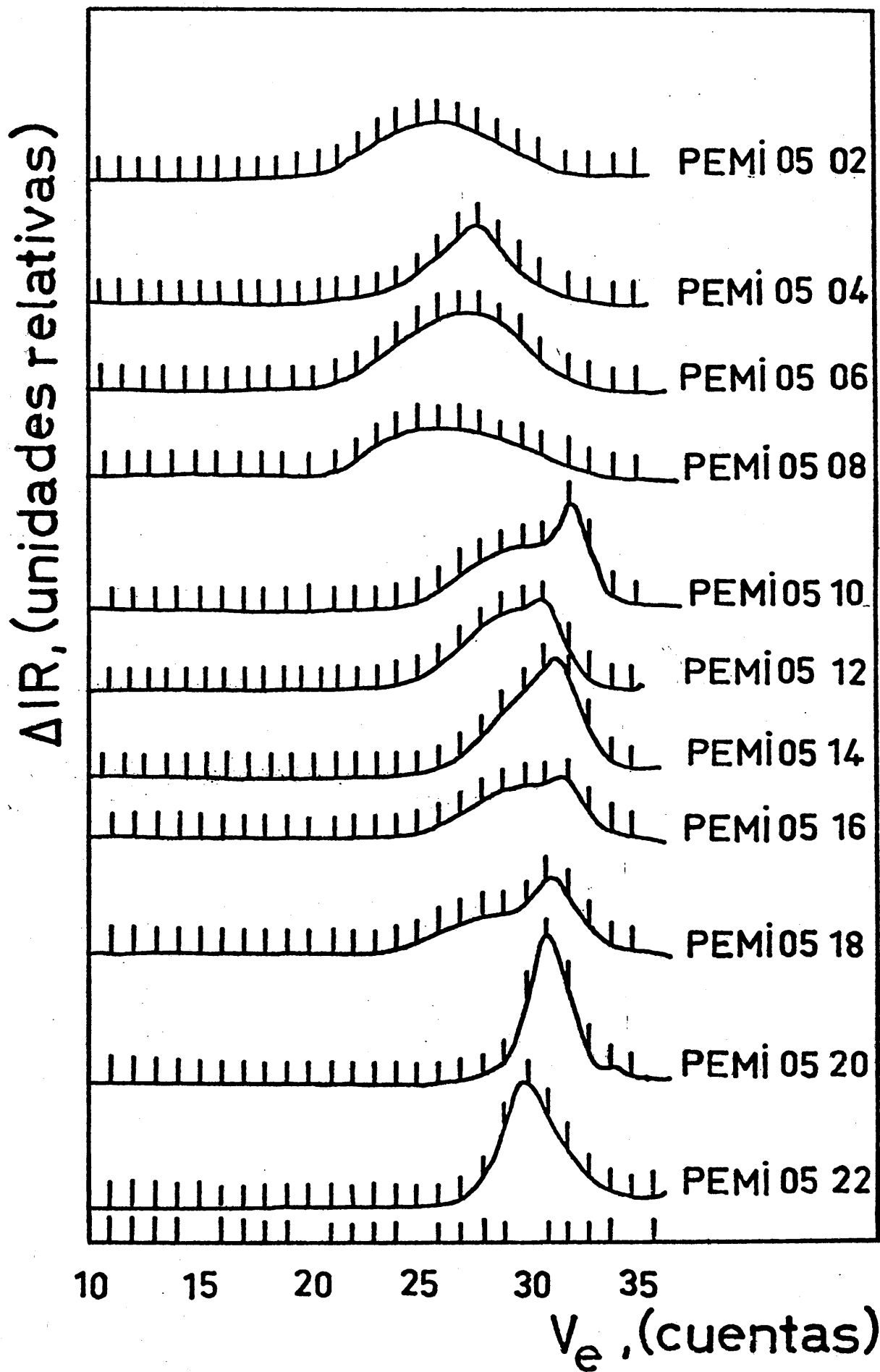


Figura 23. Cromatogramas de GPC para una serie homogénea de las PEMIS 05.

V. ORDEN EN EL ESTADO CRISTALINO.

V.1 Introducción.

Recientemente se ha puesto de manifiesto que un buen número de sistemas poliméricos pueden presentar un comportamiento mesomórfico (47) - (48). Hsu, Clough y Blumstein (49) lo han dividido en dos grandes grupos, uno que agrupa a aquellos sistemas macromoleculares con estructura laminar (esméctica), el otro, constituido por los que tienen estructura de tipo direccional (nemática). En el grupo primero, la cadena principal de la molécula se encuentra en un plano, mientras que los grupos sustituyentes laterales están dispuestos perpendicular ó inclinadamente con relación a los planos formados por las cadenas principales. Estos grupos pueden estar dispuestos en una mono ó doble capa (50). En ambos casos, los grupos laterales *n*-alquílicos, individualmente, son paralelos entre si. En el grupo segundo (nemático), las cadenas principales no están enteramente dispuestas en capas, pero los grupos laterales se mantienen paralelos, especialmente cuando su longitud es suficientemente larga.

Ailhaud, Gallot y Skoulios (51) propusieron un modelo de empaquetamiento de polímeros en forma de peine basado en un estudio de difracción de rayos X de un poli (*n*-octadecil) metacrilato altamente sindiotáctico, preparado por polimerización aniónica. Estos autores (51) encontraron dos espaciados, uno a bajos ángulos y el otro a altos ángulos de difracción. El espaciado a bajos ángulos corresponde a la longitud de la cadena lateral completamente extendida, mientras que el obtenido a altos ángulos corresponde a la forma polimórfica hexagonal de los *n*-alcanos (52). Por analogía con los compuestos de bajo peso molecular, v.g. jabones, glicéridos, estos autores (51) propusieron un nuevo modelo de empaquetamiento, según el cual las cadenas laterales se intercalan completamente, dando lugar a un empaquetamiento hexagonal.

Posteriormente, Hsieh, Post, Wilson y Morawetz (53), utilizando tam

bien la técnica de difracción de rayos X, estudiaron una serie de polímeros en forma de peine con largas cadenas laterales y de cadenas principales que no eran completamente estereorregulares. Uno de ellos era el poli (n -octadecil) metacrilato. En este caso el espaciado a bajos ángulos de difracción se encontraba entre el correspondiente a la longitud de una sola cadena extendida y el resultante de dos. Sin embargo, el espaciado a altos ángulos de difracción coincide con el del modelo citado anteriormente. Estos autores han propuesto un modelo (53) muy similar al de Ailhaud et al. (51), pero con la diferencia de que solamente una parte de la cadena lateral participa en la inserción. Por tanto, la cadena principal y una parte de la cadena lateral están en una fase desordenada, que rodearán la zona constituida por la parte de cadenas laterales capaces de estar cristalizadas.

V. 1.1 Antecedentes.

La falta de estudios detallados del empaquetamiento en estado sólido de polímeros en forma de peine, ha llevado a Gonzalez de la Campa y Barrales-Rienda a emprender el problema con una serie homóloga de poli N-(10- n -alquilocarbonil- n -decil) maleimidias (PEMIS 10) (3).

Esta serie ha presentado básicamente dos ventajas; el disponer de una serie homóloga completa, que ha permitido un estudio exhaustivo de la longitud de la cadena lateral, y el hecho de que estos compuestos tienen una cadena principal rígida y cadenas laterales muy flexibles, que ha facilitado, sin gran dificultad, ver la influencia de ambos tipos de estructura sobre la cristalización.

V. 1.2 Objetivos.

La flexibilidad de la cadena lateral en la serie homóloga de las poli N-(10- n -alquilocarbonil- n -decil) maleimidias viene incrementada por la

presencia del grupo ester, situado a una distancia de diez unidades metilénicas de la cadena principal. Por tanto cabe preguntarse, ¿que sucederá si el grupo ester se aproxima a la cadena principal? Esta pregunta, - con todas sus implicaciones, solo puede contestarse sometiendo al estudio de difracción de rayos X las dos series mencionadas en el capítulo IV, - poli N-(n-alquilocarbonil-metil) maleimidadas (PEMIS 01) y poli N-(5-n-alquilocarbonil-n-pentil) maleimidadas (PEMIS 05). Su estudio nos va a permitir:

1.- Como se manifiesta la cristalinidad, dentro de cada serie, y en el conjunto de las tres series PEMIS 01, PEMIS 05 y PEMIS 10, frente a la enorme flexibilidad del grupo ester y su posición en la cadena lateral.

2.- La validez del empaquetamiento en estado sólido de la serie homóloga PEMIS 10 para las series PEMIS 01 y PEMIS 05, y su extrapolación cuando el grupo ester está a distancia cero de la cadena principal, - cuya aproximación pudiera ser la de la serie homóloga de las poli N-(n-alquil) maleimidadas (20), PMIS.

3.- El efecto de la longitud total de la cadena lateral de las tres series con grupo ester y de la serie homóloga de las PMIS en la densidad y el factor de empaquetamiento.

4.- Y el empaquetamiento de las cadenas laterales a partir de los espectros de IR, por analogía con el tipo de empaquetamiento de las parafinas y de algunos de sus derivados.

V.2 Parte experimental.

V.2.1 Difracción de rayos X.

V.2.1.1 Preparación de las muestras.

Las muestras se obtuvieron mediante evaporación de una disolución - concentrada del polímero en benceno (E. Merck A.G.) sobre un porta de los empleados en microscopía óptica. A continuación se dejaron, durante seis horas, sometidos a la acción de la corriente de nitrógeno gas N-48- (SEO S.A.) en un secador de bandejas. Después, se introdujeron en estufa a 100°C durante una hora, para seguidamente, dejarlas enfriar lentamente a razón de 10°C/hora. El resultado final fue una deposición uniforme del polímero sobre el porta de dimensiones 40 x 20 x 1 mm.

V.2.1.2 Altos ángulos de difracción.

Los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a altos ángulos de difracción se registraron en un difractómetro Philips, modelo - PW 1130/00, empleando radiación Cu/K α con filtro de níquel. Las medidas se realizaron entre 2 y 30, 2 θ grados, siendo las condiciones de trabajo 40 Kv. y 40 mA.; con unas rendijas de divergencia 1,0°; de recepción - 1,0° y de dispersión 0,1 mm.; sensibilidades 1 x 10³, 4 x 10³ y 2 x 10²; atenuación 2 x 3; nivel inferior 4,0; ventana 2,0; alto voltaje 6-10; voltaje 1625 V.; constante de tiempo 1 segundo; velocidad de goniómetro 2°/minuto y velocidad del registro 20 mm./minuto. La reproductibilidad fue aproximadamente de 0,1 Å.

V.2.1.3 Bajos ángulos de difracción.

A bajos ángulos, los diagramas de difracción se midieron en un difractómetro Philips, modelo PW 1010/30, empleando también la radiación de Cu/K α con filtro de níquel. Las medidas se realizaron entre 1,5 y 10 2 θ grados, siendo las condiciones de trabajo 40 Kv. y 20 mA., con unas rendijas de divergencia 1/6°; de recepción 1,0° y de dispersión 0,1 mm; sensibilidades 2 x 10³ y 1 x 10³; constante de tiempo 8 segundos, velocidad de goniómetro 1/4°/minuto y velocidad de papel 300 mm./hora. La reproductibilidad fue de 0,1 Å.

V.2.2 Determinación de densidades.

Las densidades de los polímeros fueron determinadas por el método de flotación a 25°C. Se prepararon tiritas de polímero por moldeo de los polímeros después de su reblandecimiento ó fusión a vacío, a fin de eliminar las burbujas. Estas tiritas se introdujeron en probetas conteniendo agua destilada, a la que se fue añadiendo solución concentrada de nitrato sódico (Panreac S.A.). Cuando las muestras se situaron a mitad de camino entre el fondo de la probeta y el nivel de la solución, la densidad se calculó por pesada. Los valores obtenidos, son en consecuencia, valores medios para las tiritas más representativas y homogéneas. El error de las medidas es inferior a $\pm 0,001$./ml. Este método es de considerable precisión, amén de su simplicidad y rapidez, así como, con mucho, muy superior a otros métodos utilizados para la determinación de densidades de muestras sólidas.

V.2.3 Espectroscopia de absorción de infrarrojo.

V.2.3.1 Temperatura ambiente.

Los espectros de absorción de IR se han obtenido, tanto a temperatura ambiente como a bajas temperaturas, con la ayuda de un espectrógrafo de doble haz Perkin-Elmer, modelo 457. En el caso de las muestras analizadas a temperatura ambiente, se prepararon sobre cristales de CINa, en las mismas condiciones experimentales que las empleadas para la obtención de las muestras con destino al análisis por difracción de rayos X.

V.2.3.2 Bajas y altas temperaturas.

Para la realización de estos espectros, se ha utilizado el espectrógrafo de doble haz Perkin-Elmer, modelo 457, y una célula comercial de altas y bajas temperaturas marca R.I.I.C. (London, England). En todos los casos, la escala de abscisas sufrió una expansión de 2,5 veces. En general se empleó la técnica de comprimidos de BrK (2 mg. por 100 mg. de BrK)

, salvo en los casos de las muestras poco cristalinas y de las amorfas, - que se examinaron como filmes preparados mediante reblandecimiento en - tre cristales de BrK, preparados mediante presión de los mismos.

En ambos casos, los espectros se registraron en orden decreciente - de temperaturas, es decir, desde el estado fundido hacia bajas temperatu - ras. La precisión de las medidas de las longitudes de onda puede estar - comprendida dentro de un error de $\pm 5 \text{ cm.}^{-1}$.

En la presente Memoria se ha empleado el IR para estudiar la estruc - tura cristalina de las cadenas laterales n-alquílicas de unas series homó - logas de PEMIS 01 y PEMIS 05 en función de la temperatura entre -140 y 80°C .

V.3 Discusión de los resultados.

V.3.1 Espectros de difracción de rayos X.

Para el cálculo de los espaciados correspondientes a los máximos de difracción de cada diagrama se ha utilizado la fórmula de Bragg,

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad [5.1]$$

siendo n: número entero denominado orden de reflexión (nuestro caso, - n:1), λ : la longitud de onda de los rayos X ($\text{Cu}/\text{K}\alpha = 1,5405$); d, el es - paciado interplanar entre planos atómicos con otros sucesivos en la estruc - tura ordenada y θ , el ángulo entre el plano atómico y los rayos incidente y reflejado.

En las Figuras 24, 25, 26 y 27 se hallan los diagramas de difracción - de rayos X de las series PEMIS 01 y PEMIS 05 respectivamente. Los es - pacios, calculados a partir de la ecuación [5.1], para sendas series - están indicados en las Tablas XIV y XV. Para cada serie, los espacia - dos se han representado de forma conjunta (en la Figura 28, la serie - PEMIS 01 y en la Figura 29, la serie PEMIS 05) con fines ilustrativos -

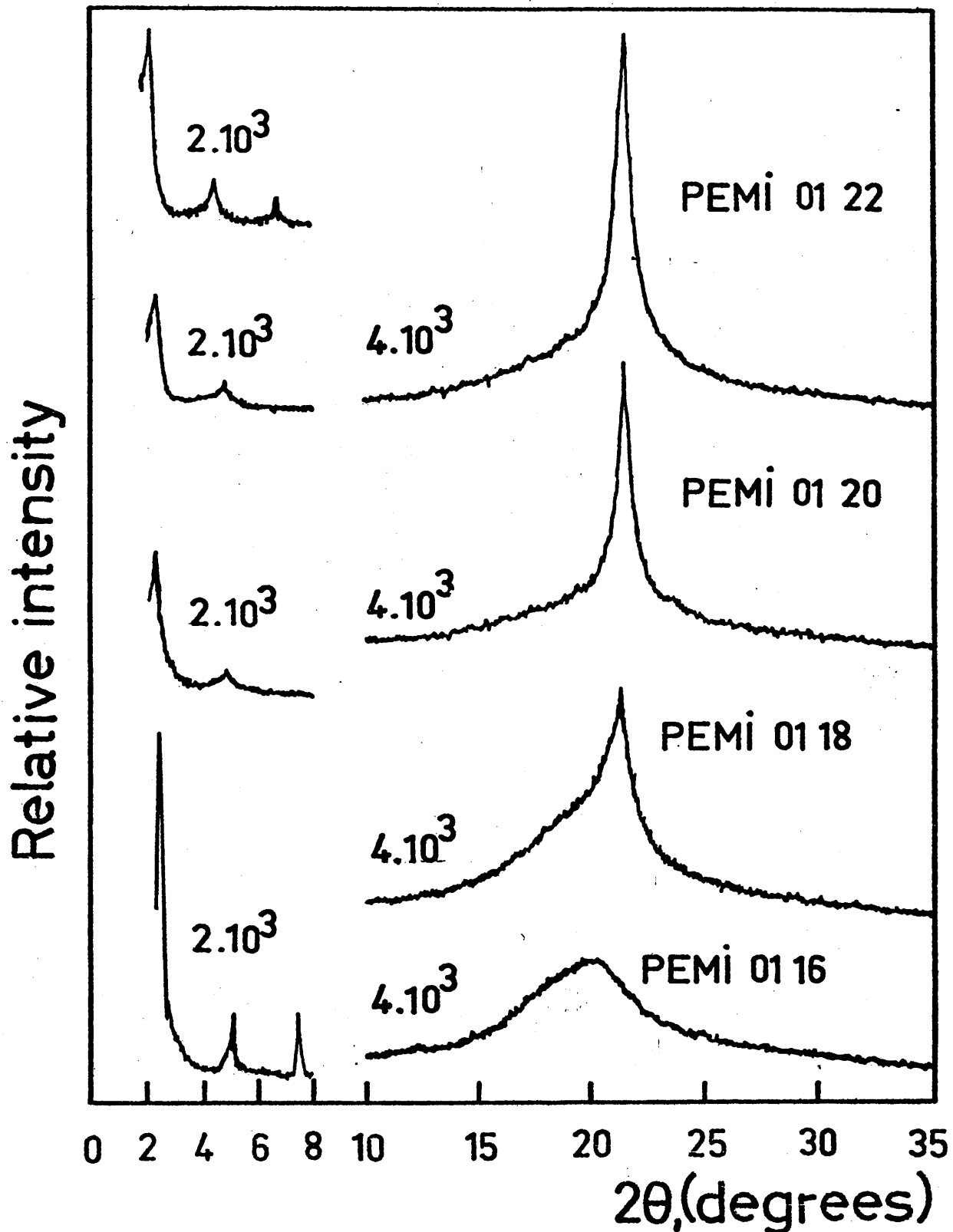


Figura 24. Diagramas de difracción de rayos X a bajos y a altos ángulos de una serie de PEMIS 01 con cristalinidad en las cadenas laterales.

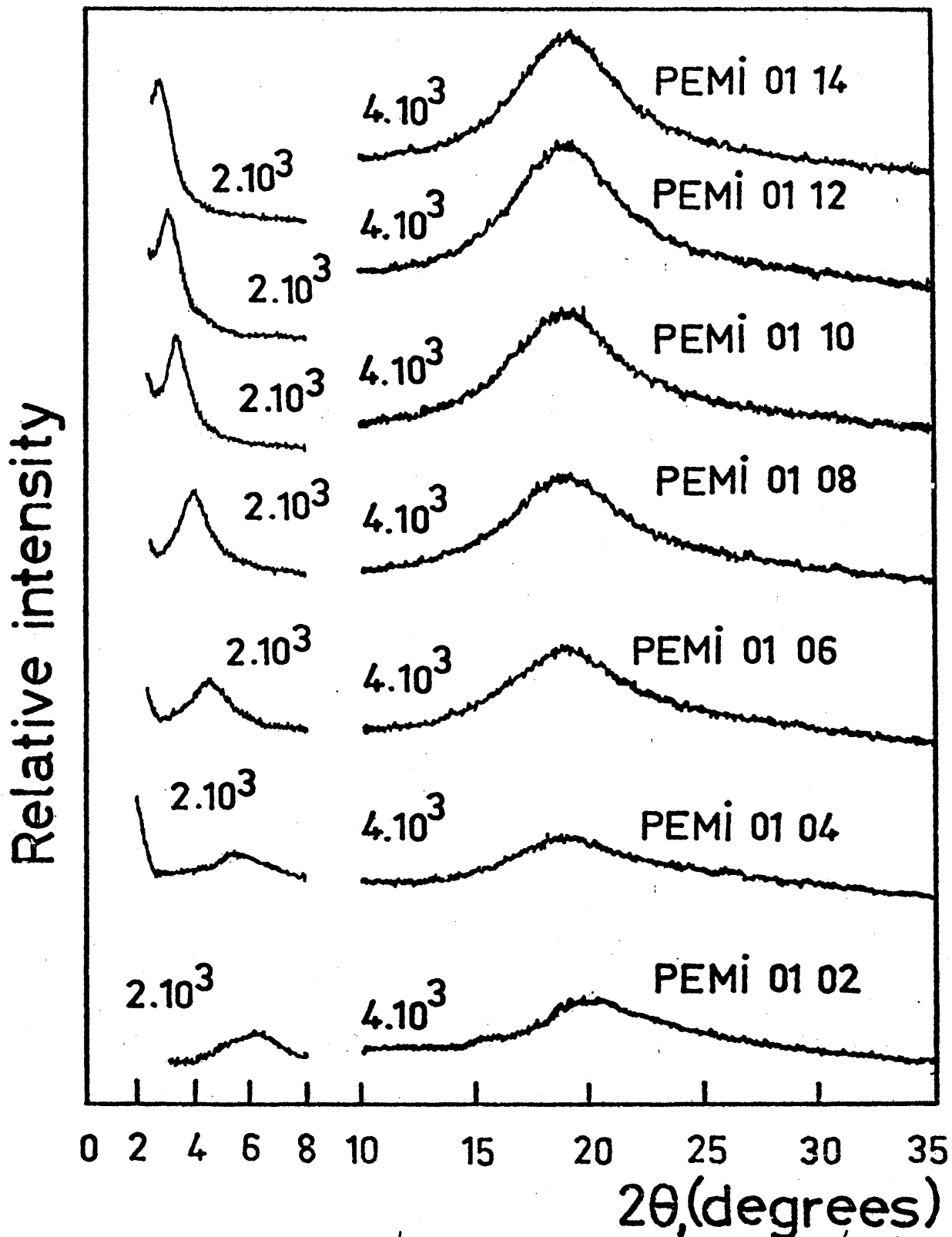


Figura 25. Diagramas de difracción de rayos X a bajos y a altos ángulos de una serie de PEMIS 01 sin cristalinidad en las cadenas laterales.

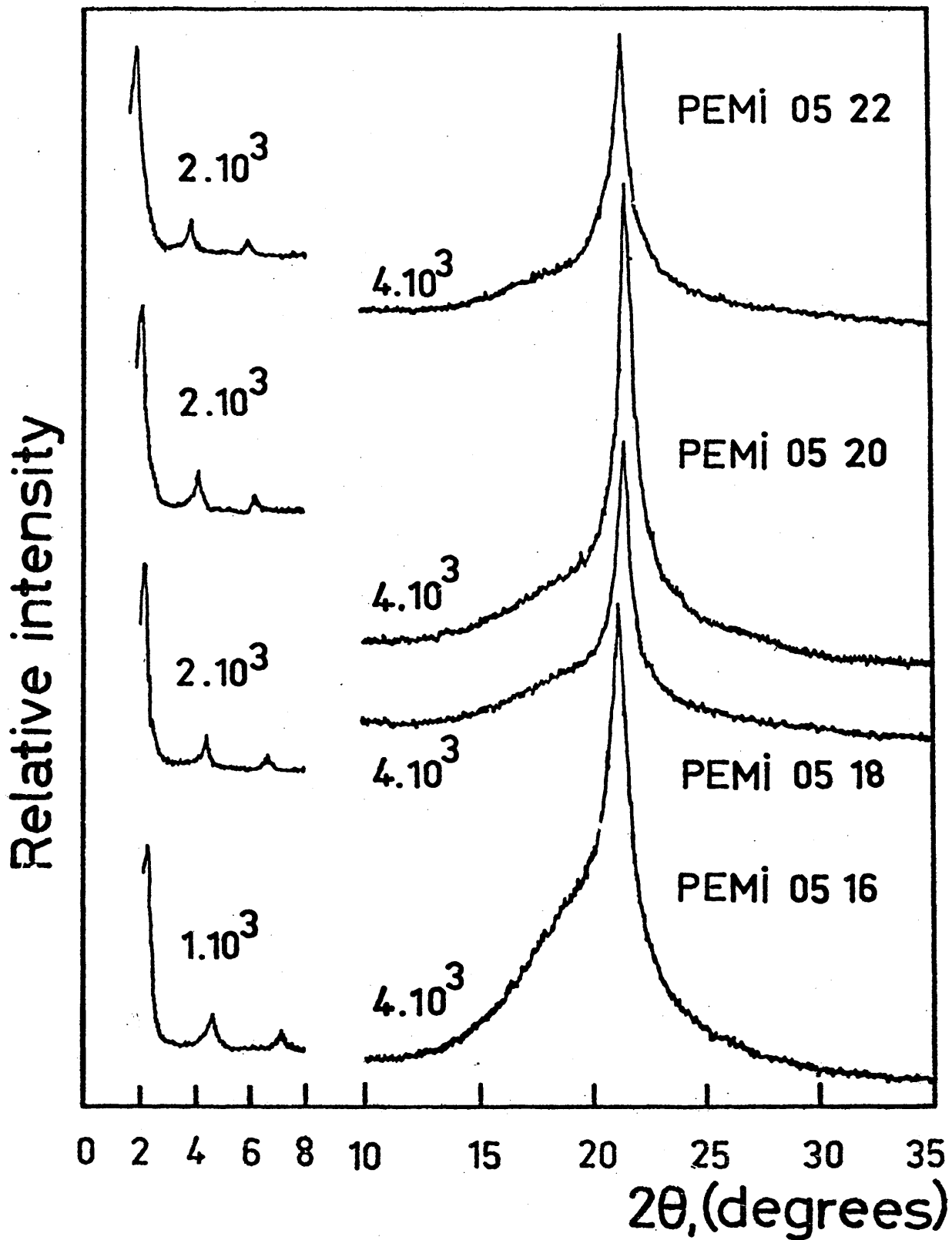


Figura 26. Diagramas de difracción de rayos X a bajos y a altos ángulos de una serie de PEMIS 05 con cristalinidad en las cadenas laterales.

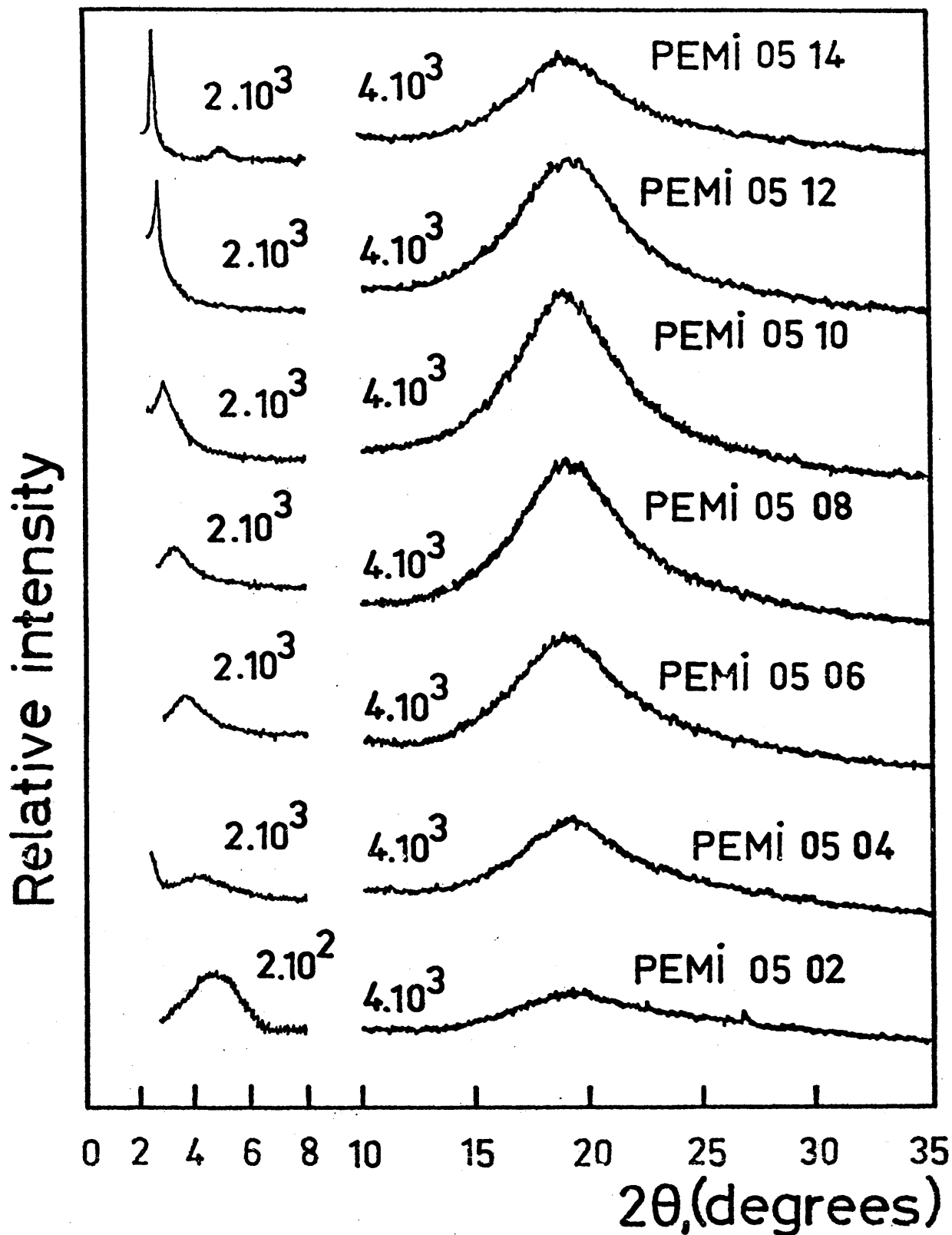


Figura 27. Diagramas de difracción de rayos X a bajos y a altos ángulos de una serie de PEMIS 05 sin cristalinidad en las cadenas laterales.

Tabla XIV. Espaciados obtenidos mediante difracción de rayos X, a bajos ángulos y altos ángulos, de una serie homóloga de poli N-(n-alquiloiloxicarbonil-metil) maleimidadas.

COMPUESTO.	ALTOS ANGULOS		B A J O S					A N G U L O S		
	2θ	$d_o, (A)$	2θ	$d_1, (A)$	2θ	$d_1/2, (A)$	2θ	$d_1/3, (A)$		
PEMI 01-22	21, 50	4, 13	2, 05	43, 06	4, 30	20, 53	6, 50	13, 59		
PEMI 01-20	21, 40	4, 15	2, 20	40, 13	4, 55	19, 40	6, 90	12, 80		
PEMI 01-18	21, 30	4, 17	2, 32	38, 05	4, 70	18, 78	7, 10	12, 44		
PEMI 01-16	20, 50	4, 33	2, 50	35, 31	4, 85	18, 20	7, 32	12, 07		
PEMI 01-14	19, 00	4, 67	2, 70	32, 69	-----	-----	-----	-----		
PEMI 01-12	19, 00	4, 67	2, 96	29, 82	-----	-----	-----	-----		
PEMI 01-10	19, 00	4, 67	3, 25	27, 16	-----	-----	-----	-----		
PEMI 01-08	19, 00	4, 67	3, 68	23, 99	-----	-----	-----	-----		
PEMI 01-06	19, 00	4, 67	4, 10	21, 53	-----	-----	-----	-----		
PEMI 01-04	19, 00	4, 67	5, 00	17, 66	-----	-----	-----	-----		
PEMI 01-02	19, 00	4, 67	5, 61	15, 75	-----	-----	-----	-----		

Tabla XV. Espaciados obtenidos mediante difracción de rayos X, a bajos ángulos y altos ángulos, - de una serie homóloga de poli N-(5-n-alquiloxicarbonil-n-pentil) maleimidadas.

Compuesto.	ALTOS ANGULOS		B A J O S				A N G U L O S		
	2θ	$d_o, (A)$	2θ	$d_i, (A)$	2θ	$d_i/2, (A)$	2θ	$d_i/3, (A)$	
PEMI 05-22	21, 45	4, 14	1, 99	44, 36	3, 92	22, 52	5, 92	14, 92	
PEMI 05-20	21, 45	4, 14	2, 08	42, 44	4, 16	21, 22	6, 20	14, 24	
PEMI 05-18	21, 45	4, 14	2, 25	39, 23	4, 45	19, 84	6, 65	13, 28	
PEMI 05-16	21, 20	4, 18	2, 35	37, 56	4, 66	18, 95	7, 04	12, 54	
PEMI 05-14	19, 00	4, 67	2, 60	33, 95	5, 05	17, 48	-----	-----	
PEMI 05-12	19, 00	4, 67	2, 75	32, 09	-----	-----	-----	-----	
PEMI 05-10	19, 00	4, 67	3, 00	29, 42	-----	-----	-----	-----	
PEMI 05-08	19, 00	4, 67	3, 32	26, 59	-----	-----	-----	-----	
PEMI 05-06	19, 00	4, 67	3, 70	23, 86	-----	-----	-----	-----	
PEMI 05-04	19, 00	4, 67	4, 10	21, 53	-----	-----	-----	-----	
PEMI 05-02	19, 00	4, 67	4, 60	19, 19	-----	-----	-----	-----	

y comparativos, y con objeto de su posterior discusión.

Basandonos en los valores de los espaciados a altos ángulos, las Figuras 28 y 29 ponen de manifiesto el hecho de que cuando la longitud de la cadena lateral externa alcanza un valor crítico, n_c , distinto para cada serie, estas familias macromoleculares presentan la característica común, de poner de manifiesto dos tipos de comportamiento diferentes.

1.-Cuando $n < n_c$ se observa la aparición de un pico de difracción ancho no difuso, que se mantiene practicamente constante, dentro de los errores experimentales de medida para los miembros de cada serie que cumplen con esta condición.

2.-Cuando $n \geq n_c$ aparece un máximo de difracción bien definido y desarrollado, tambien constante para los miembros restantes; los no incluidos en el apartado 1.

Estas diferencias en los espaciados de difracción a altos ángulos indican la existencia de diferencias en el empaquetamiento en el estado sólido de los dos grupos en que pueden ser divididas las dos series objeto de estudio. Por tanto, desde este punto de vista, consideraremos, dentro de cada serie homóloga, dos grupos de compuestos, cuyas diferencias ya se reflejan claramente a simple vista, sobre todo en su estado morfológico. Así los compuestos para $n \geq n_c$, son sólidos pulverulentos a temperatura ambiente, que como se verá en el apartado relativo a la calorimetría diferencial, presentan un punto de fusión y un grado de cristalinidad determinados. Por el contrario, los compuestos restantes ($n < n_c$) son blandos y pagajosos al ambiente.

Todo lo dicho justifica ampliamente, dentro de cada serie homóloga, el estudio por separado de los citados grupos en estado sólido.

V.3.1.1 Poli N-(-n-alkiloxycarbonil-metil) maleimidias.

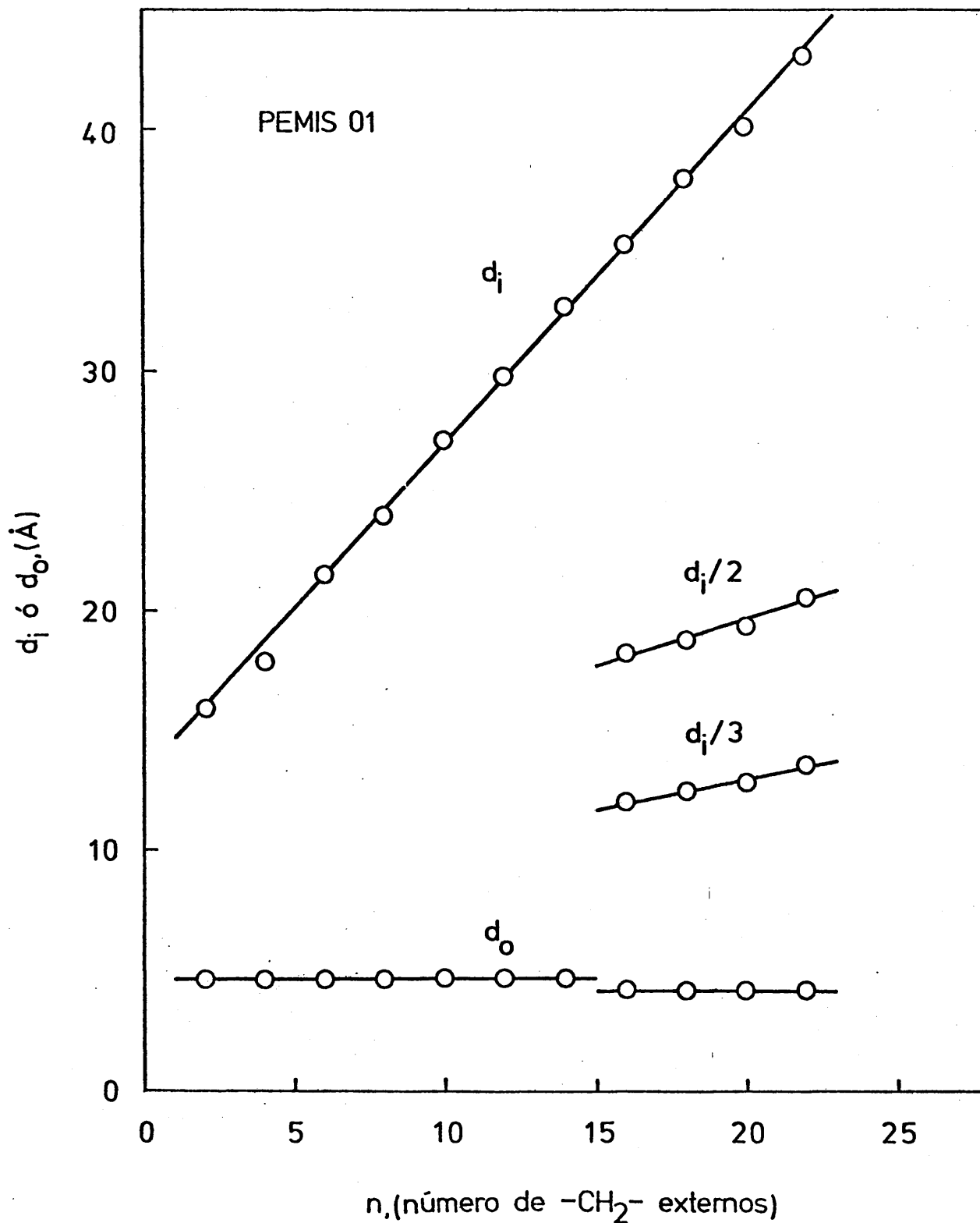


Figura 28. Representación de los espaciados de difracción de rayos X obtenidos a altos y bajos ángulos, frente al número de $-\text{CH}_2-$ de la cadena exterior, para una serie homóloga de PEMIS 01.

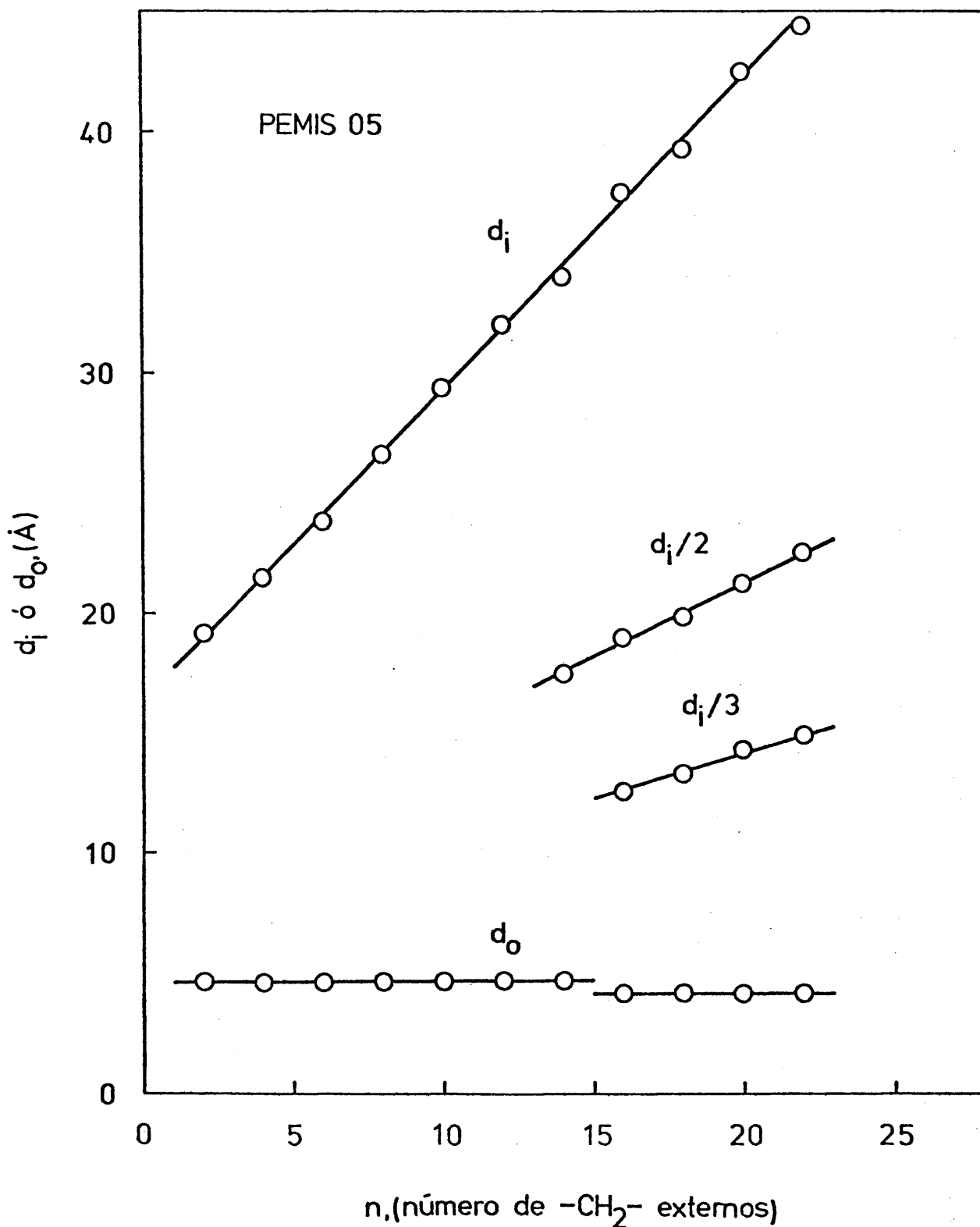


Figura 29. Representación de los espaciados de difracción de rayos X obtenidos a altos y bajos ángulos, frente al número de $-CH_2-$ de la cadena exterior para una serie homóloga de PEMIS 05.

Esta serie presenta su $n_c = 16$. Por tanto, para $2 \leq n < 16$, presentan orden de corto alcance pero no evidencian cristalinidad, mientras que para $n \geq 16$, la PEMIS 01 presentan cristalinidad en las cadenas laterales.

A partir de los diagramas de la Figuras 24, se pueden observar dos máximos fundamentales, un pico que aparece en la zona de altos ángulos de difracción que se mantiene constante y un segundo pico que aparece en la zona de bajos ángulos de difracción, variable con la longitud de la cadena lateral sustituyente y que además presenta un segundo y tercer ordenes, como se comprueba en la Tabla XIV.

El máximo que aparece a altos ángulos, corresponde a un espaciado prácticamente constante de $4,17 \text{ \AA}$, típico de las parafinas cuando la temperatura de la muestra esta muy cercana al punto de fusión, ó bien cuando la cristalización se lleva a cabo en presencia de sustancias que la dificultan. El empaquetamiento de los n-alcanos en estas condiciones se ha considerado perteneciente al sistema hexagonal (52), es decir, las cadenas parafínicas se comportan como cilindros rotacionales, dispuestos en una ordenación hexagonal. Este espaciado se ha observado en otros compuestos de bajo peso molecular sencillos (alcoholes, ésteres glicéridos, glicéridos con largas cadenas) (54), así como también, en ciertos tipos de polímeros en forma de peine con largas cadenas laterales, como los poli (-n-alquil) acrilatos, poli (-n-alquil) metacrilatos, poli (-n-alquil) vinil esterés y poli (-n-alquil) acrilamidas (50)(53).

La presencia de un segundo pico de difracción, a bajos ángulos, con sus correspondientes segundo y tercer ordenes debe ser atribuido a la distancia entre las cadenas principales. Este segundo pico se mueve hacia ángulos mas bajos a medida que crece el sustituyente n-alquílico. Esto indica un orden de largo alcance que determina el regular empaquetamiento de las macromoléculas en su conjunto. Por otra parte, la interpenetración de las secuencias metilénicas de las cadenas laterales debe ayu

dar a mantener el espaciado entre las cadenas principales. Un aumento de la longitud de las cadenas laterales intensifica la regularidad de los agregados.

Hemos visto que las PEMIS 01, para $n \geq 16$, presentan una cristalización parcial en las cadenas laterales en el sistema hexagonal, mostrando una estructura en forma de capas muy similar a las capas esmécticas de los cristales líquidos (segundo y tercer ordenes de difracción). Sin embargo si la longitud de la cadena lateral no es suficientemente larga ($2 \leq n < 16$) no son capaces de cristalizar y muestran una estructura algo diferente. Esta es muy parecida a la que muestran los cristales líquidos con estructura nemática, en donde la única restricción que se impone a la agrupación de las moléculas es la de que éstas tengan una orientación más o menos paralela con respecto a sus vecinos. El concepto aquí aplicado de paralelo es con respecto a los ejes más largos de las moléculas, suposición que se va a extender, en nuestro caso, a las cadenas laterales de las PEMIS 01, así como a las de las PEMIS 05.

Recordemos que en moléculas sencillas no existe una orientación preferente de las cadenas y que el único hecho de relevancia es la presencia de dos máximos de difracción, característica de todo estado nemático. Efectivamente todos los miembros de este grupo, como se aprecia en la Figura 25, muestran dos máximos bien definidos. El más externo d_o , que no se ve influenciado por los grupos laterales, presenta en todos los casos un valor muy próximo a $4,67 \text{ \AA}$, valor muy próximo al obtenido para las poli α -olefinas, poli ($-n$ -alquil) acrilatos y poli ($-n$ -alquil) vinil ésteres, $4,6-4,7 \text{ \AA}$, y ligeramente inferior al obtenido para los poli ($-n$ -alquil)metacrilatos, $4,8-5,0 \text{ \AA}$, todos ellos para $n < 18$ (55)(56). Estos valores de d_o , según Platé y Shibaev (50), son análogos al máximo de difracción de los diagramas de difracción de rayos X de fundidos amorfos de polietileno y parafinas lineales, y vienen determinados por la interacción de los grupos metilenos de las cadenas laterales (57) (58).

El valor del segundo máximo de difracción d_1 , en cambio depende de la longitud de la cadena lateral, incrementándose a medida que ésta crece. Esta variación de d_1 indica que hay un aumento de la separación de la cadena principal a medida que crece el número de metilenos en la cadena lateral. Por otro lado, la anchura y la forma simple de los máximos son indicativos de diagramas de difracción de sustancias no cristalinas, lo que coincide con el hecho de la ausencia de puntos de fusión y la presencia de transiciones de segundo orden, como se verá más adelante en el apartado correspondiente.

V.3.1.2 Poli N-(5-n-alkiloxycarbonil-n-pentil) maleimidas.

Esta serie homóloga presenta su $n_c = 15$. Hay que indicar que la PE_{MI} 05-14 presenta un valor intermedio de d_0 entre el correspondiente a las sustancias polímeros que no presentan cristalinidad y aquellas que sí. La razón de ello está en que las medidas de difracción de rayos X se efectuaron a 20°C, y que la PEMI 05-14 tiene su punto de fusión de 22°C mostrando por tanto, un comportamiento intermedio entre los dos grupos citados. A la vista de lo escrito, cuando $2 \leq n < 15$ presentan orden de corto alcance (no cristalinidad) y cuando $n \geq 15$ las PEMIS 05 tienen cristalinidad en las cadenas laterales.

Al igual que en la serie anterior, se observan dos máximos fundamentales en las PEMIS 05 con cadenas laterales cristalizables, bien definidos en tamaño y forma, según se puede ver en la Figura 26.

El máximo más externo, d_0 , no está influenciado por los grupos laterales y presenta un valor igual a 4,18 Å, de cuyo significado ya se ha tratado en el apartado V.3.1.1

El máximo más interno (a más bajo ángulo de difracción), d_1 , acompañado de sus correspondientes segundo y tercer órdenes, depende fuertemente de la longitud de los grupos laterales. Esto posibilita la idea de -

un empaquetamiento regular de las macromoléculas

Las PEMIS 05 tal que $n < 15$ muestran su no capacidad de cristalización y la característica de toda estructura nemática, como también se ha indicado de una forma muy esquemática en el apartado V.3.1.1, es decir, el máximo más externo, d_o , es insensible a la variación de la longitud de la cadena lateral, con un valor de $4,67 \text{ \AA}$, y el máximo más interno, d_i , es dependiente de la longitud de la cadena n -alquílica, siendo un indicio de la separación entre las cadenas principales. En la Figura 27 se han representado los diagramas de difracción de este grupo.

V.3.1.3 Orden de las poli N-(n -alquiloxycarbonil- n -alquil) maleimidias

El estudio de difracción de rayos X de una serie homóloga de las poli N-(10- n -alquiloxycarbonil- n -decil) maleimidias, PEMIS 10, (3) da un resultado análogo al obtenido para las dos series citadas anteriormente. El valor de n_c para esta serie homóloga es de 14 grupos metilenos.

La única diferencia ostensible se produce en el grupo de PEMIS 10 para $n < 14$ en donde el valor de d_i va acompañado de un segundo orden. Ello hace pensar que la mayor longitud de la cadena n -alquílica interior (diez metilenos) produce un efecto de largo alcance, aunque no lo suficientemente fuerte como para rebajar el valor crítico de n , por efecto de la presencia del grupo ester, cuya flexibilidad e influencia sobre la cristalinidad son indudables. Hsieh et al (53) han demostrado mediante el estudio comparativo de poli N-acrilamidas con cadenas laterales n -alquílicas y otras que poseían un segundo grupo en la cadena n -alquílica, que este segundo grupo funcional impedía la cristalización de las cadenas laterales, siendo necesario que se alcanzara de nuevo la longitud crítica de cristalización a partir del segundo grupo amida para que se volviera a producir el empaquetamiento hexagonal. De esta forma, la poli N-(n -octadecil) acrilamida presentaba cristalinidad en las cadenas laterales, mientras que

una poli-acrilamida con estructura $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CCNH}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CCNH}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{H})$ no presentaba cristalinidad, a pesar de su mayor longitud.

A la vista de la Tabla XVI, la longitud de la cadena lateral n-alquílica no influye en el número crítico de metilenos necesarios para que se ponga de manifiesto la cristalinidad, ó dicho de otro modo, parece razonable suponer que el grupo ester en las PEMIS n', elimina al igual que el grupo amida, la posible simetria hexagonal a que pudieran dar lugar los metilenos de la cadena n-alquílica interior.

Por tanto, la existencia de grupos ester en nuestras moléculas impide que el empaquetamiento hexagonal se produzca hasta que se alcance la longitud mínima contada a partir de éste. Los datos de n_c tabulados concuerdan con los datos encontrados habitualmente para este tipo de polímeros, tanto mediante difracción de rayos X, como por calorimetria diferencial programada (62).

Presuponemos, finalmente, que las cadenas laterales de las PEMIS n' tienen un empaquetamiento hexagonal, similar al propuesto por Hsieh et al. mostrado en la Figura 30, en donde la cadena principal y los puentes de union proporcionados por los anillos imídicos, actuarán como factores que restringen la cristalización ó la impiden, mientras que el grupo ester facilitará la rotación de las cadenas laterales. Todos ellos en su conjunto imposibilitan la formación de un sistema cristalino más compacto, similar a los que se producen en las parafinas. Según el modelo propuesto, la distancia mínima entre dos cadenas adyacentes es $4,17 \text{ \AA} \times 2/3 = 4,82 \text{ \AA}$ y dado que la distancia máxima entre dos cadenas laterales pertenecientes a unidades monoméricas contiguas en la conformación de la cadena principal en zig-zag estirada es de $2,54 \text{ \AA}$, es necesario que las cadenas laterales se situen alternativamente a ambos lados de la cadena principal.

Con la serie homóloga de las poli N-(fenil-n-alquil) maleimidias Barrales-Rienda et al. (59) han hecho un estudio de modelos moleculares, encon

Tabla XVI. Número de metilenos críticos necesarios para que se ponga - de manifiesto la cristalinidad en tres series homólogas de la familia de las poli N-(n'-n-alquilocarbonil-n'-alquil) maleimidas (PEMIS n').

Serie homóloga	Numero de grupos $-CH_2-$ en la parte interior de la cadena lateral n-alquilica	n_c , número de metilenos críticos.
PEMIS 01	1	16
PEMIS 05	5	15
PEMIS 10	10	14

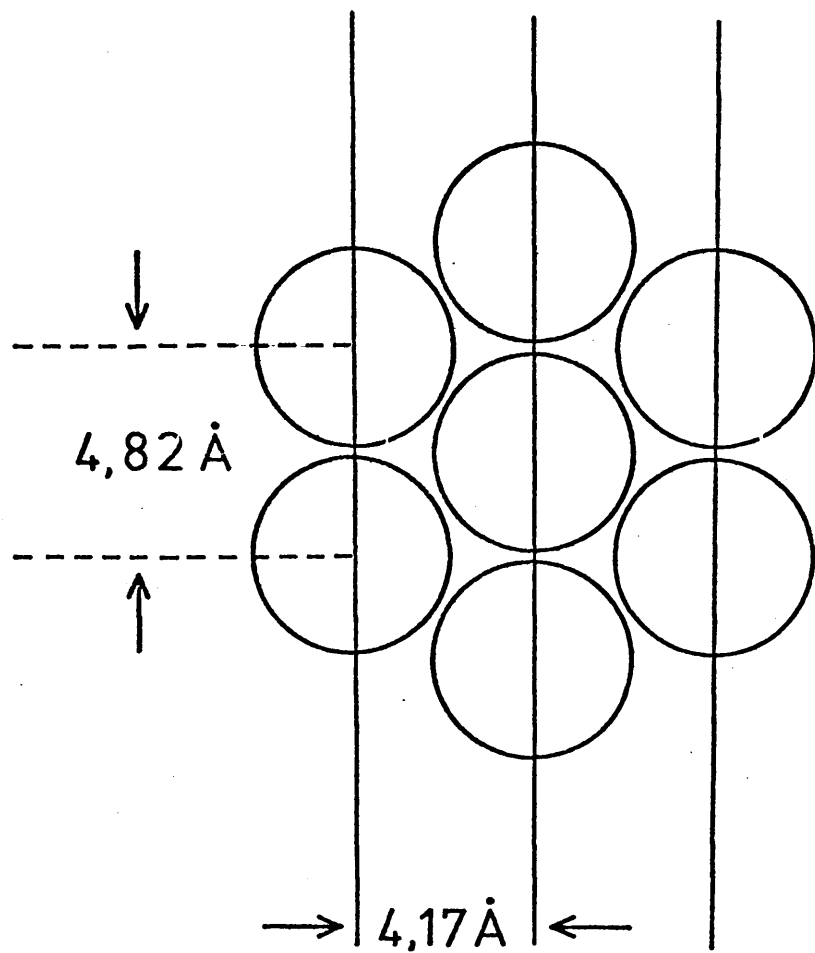


Figura 30. Modelo de empaquetamiento hexagonal presentado por las cadenas laterales de las PEMIS n' cristalinas.

trando como formas más probables para configuraciones zig-zag planas, la treo-di-sindiotáctica, la treo-di-isotáctica-sindiotáctica y la eritro-di-isotáctica-sindiotáctica. Estas dos últimas formas no favorecen la formación de estructuras laminares puesto que aunque planas, la sustitución de los sustituyentes no está fijada una respecto a la otra a 180° .

Por consiguiente, en principio podemos suponer como más probable la existencia de una conformación del tipo treo-di-sindiotáctica para las PE_{MIS} n' (la cadena principal se encuentra en configuración planar extendida y los sustituyentes están situados de una forma regular y paralela sobre ambos lados de la espina dorsal de la macromolécula). Vitokaya et al (60) abundan en el mismo sentido al estudiar la conformación de la poli N-(n-butyl) maleimida tanto en estado sólido como en disolución, mediante las técnicas de fotoelasticidad en filmes y birrefringencia de flujo en solución.

Como se mencionó en la introducción, el modelo de Ailhaud, Gallot y Skoulios (51) muestra que las cadenas laterales que participan en la cristalización provienen alternativamente de las cadenas principales, intercalándose entre sí; mientras que en el modelo de Hsieh et al (53) solamente una porción de cada una de las cadenas laterales n-alquílicas se intercala y participa en la cristalización.

El uso, en la presente Memoria de series homólogas de PEMIS n', ha permitido confirmar este último modelo cuando la cadena principal no es estereorregular, ya que los miembros de cada serie para $n < n_c$, aunque no cristalizan, dan lugar a un espaciado mayor a altos ángulos, correspondiente a un empaquetamiento de las cadenas que se puede denominar pseudohexagonal.

Ahora bien, según se desprende de las Tablas XIV y XV y de otros datos (3), a diferencia del modelo de Ailhaud et al. (51), los espaciados a bajos ángulos son mayores que aquellos que corresponderían a una cadena completamente estirada ($L_{\text{zig-zag}}$) e inferiores a los correspondientes a -

dos cadenas estiradas. Esto confirma que las cadenas laterales no están intercaladas en su totalidad ni completamente separadas, sino que se encuentran imbrincadas dando lugar al empaquetamiento hexagonal solo por sus extremos, según puede verse en la Figura 31.

A estas alturas conviene hacer una discusión conjunta, necesaria para sacar algunas conclusiones de acuerdo con los objetivos que se propusieron en la introducción de la presente Memoria. Para ello es necesario utilizar todos los datos disponibles hasta la fecha de las diversas series de poli N-(n -alquil) maleimidas estudiadas, a saber, las PMIS (61), las PEMIS 10 (3) y las series de la presente Memoria, las PEMIS 01 y las PEMIS 05. Para ello se ha hecho una representación conjunta del espaciado d_i que corresponde a la separación entre laminas, mostrada en la Figura 31. Esta representación de d_i frente a n , número de metilenos externos, se muestra en la Figura 32. En primer lugar se aprecia una dependencia lineal en las diversas series, variando la pendiente muy suavemente de una serie a otra. Las diferencias encontradas no pueden ser tomadas como suficientes para explicar un cambio en la forma de empaquetamiento de las cadenas laterales. Dado que esta representación no pone de manifiesto la influencia del grupo ester ni la de la cadena interior de grupos metilenos, se ha recurrido a una representación mucho más realista como es la de la Figura 33. En ella se han representado los espacios de rayos X a bajos ángulos frente al número total de grupos de la cadena lateral, es decir, número de metilenos internos y externos más los dos grupos correspondientes al grupo ester, $-C O- -O-$. De esta nueva representación se deduce que todos estos polímeros tienen básicamente la misma estructura, en otras palabras, la separación entre los planos que forman las cadenas principales es función directa en todos los casos de la longitud de la cadena lateral, independientemente de si contiene un grupo ester, y en el caso de que existiera, de su exacta situación dentro de la cadena lateral. Por tanto, se puede concluir que la separación entre -

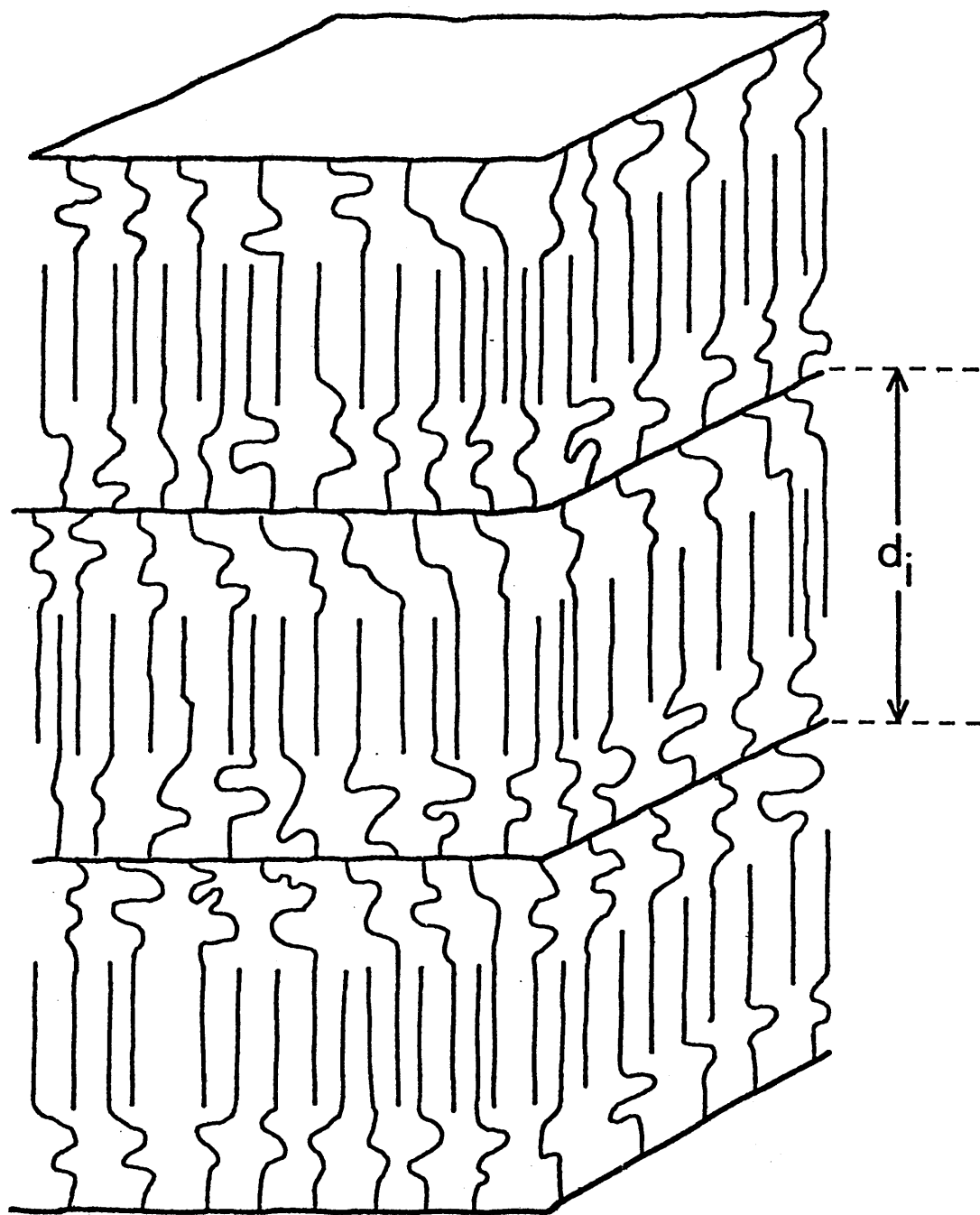


Figura 31. Modelo de empaquetamiento propuesto para las poli N-(n-alquilo)loxycarbonil-metil) maleimidias (PEMIS 01) y las poli N-(5-n-alquilo)loxycarbonil-n-pentil) maleimidias (PEMIS 05).

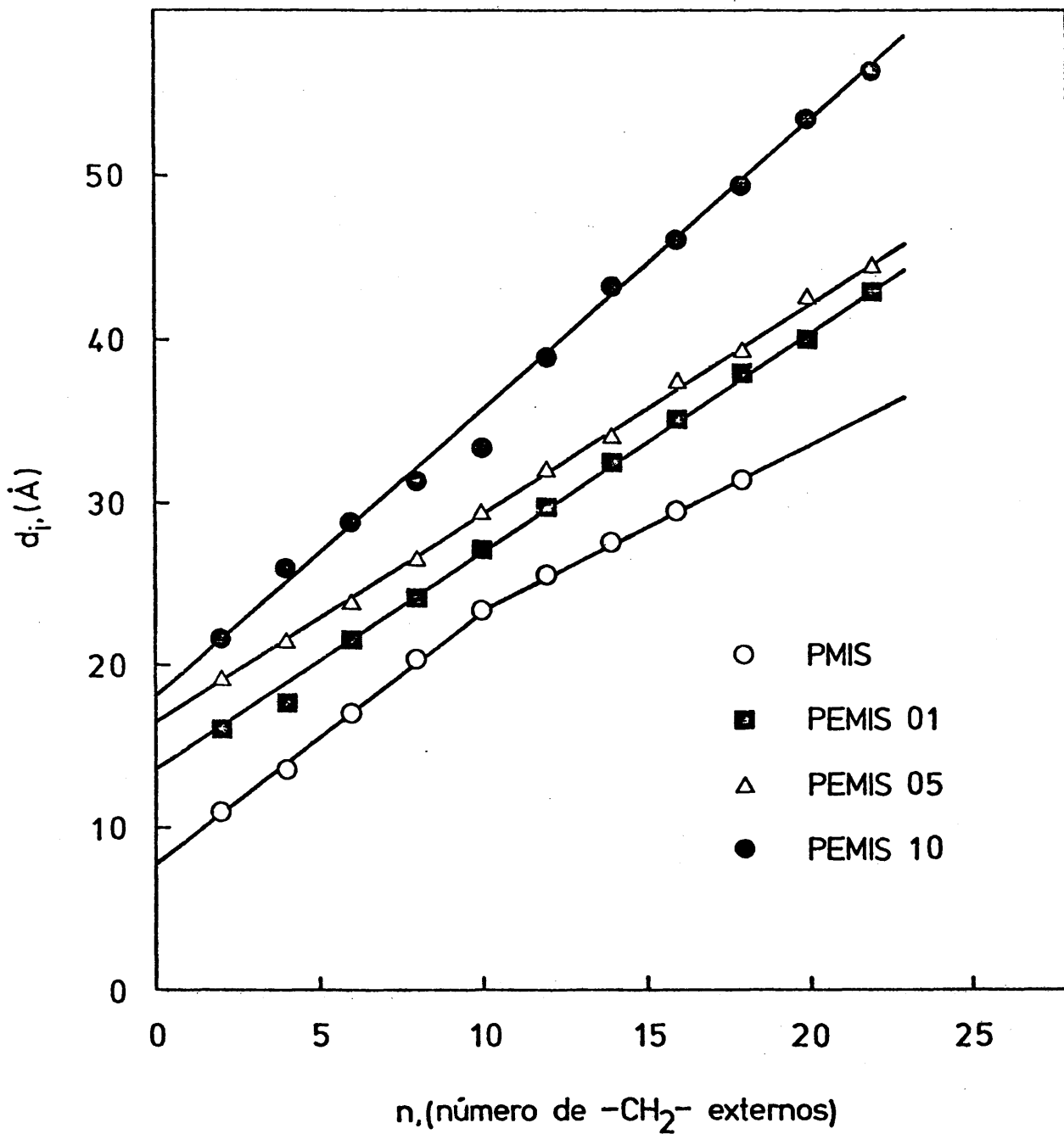
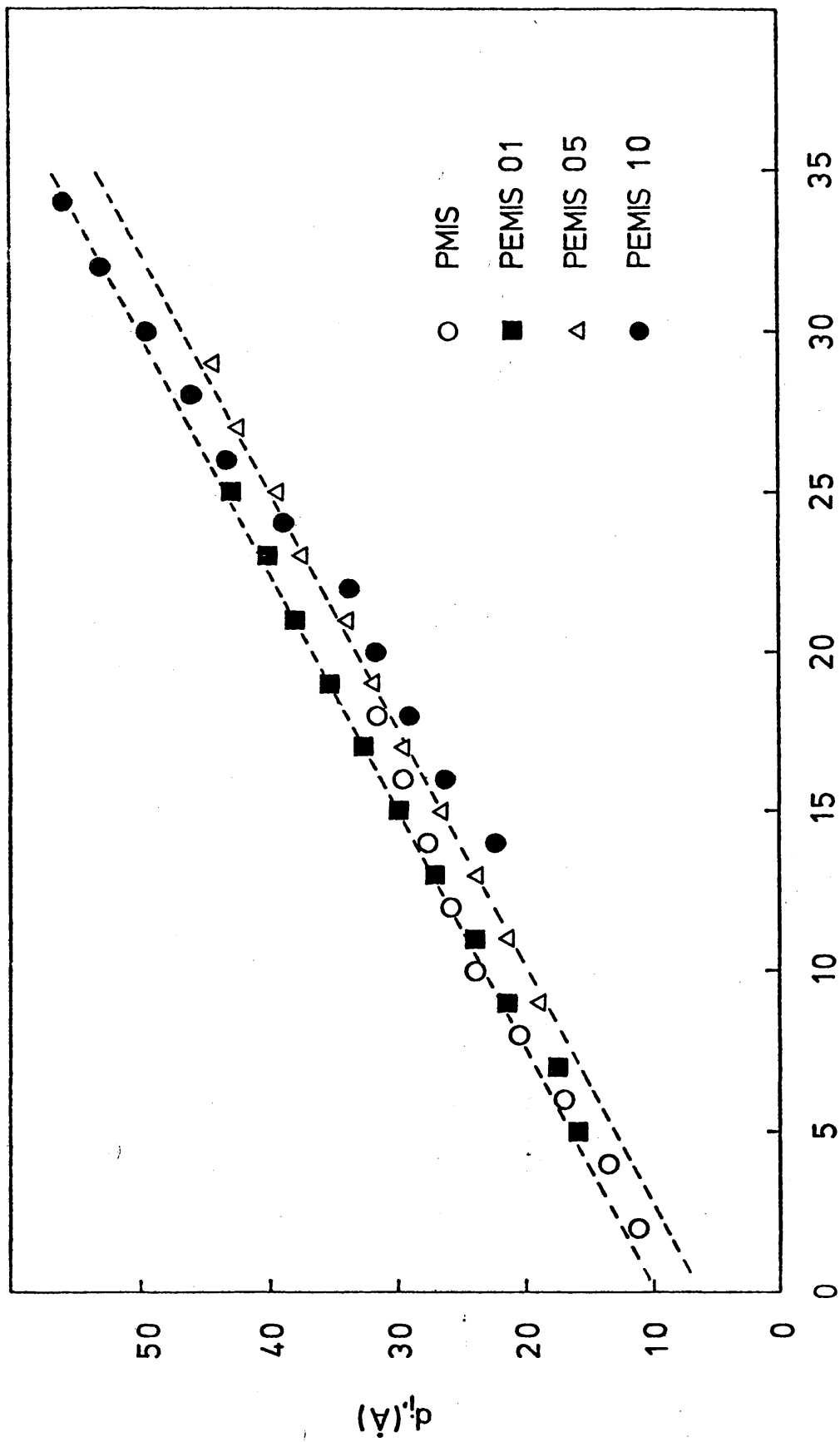


Figura 32. Espaciados de difracción de rayos X a bajos ángulos en función del número de grupos metilenos en la cadena exterior de una serie formada por cuatro series homólogas de poli N-maleimidadas con cadenas laterales n-alquílicas.



n' , (número de $-\text{CH}_2-$ + $-\text{CO}-$ + $-\text{O}-$)

Figura 33. Espaciados de difracción de rayos X a bajos ángulos, en función del número de metilenos - de la parte exterior e interior, más los correspondientes al grupo ester $-\text{CO}-$ y $-\text{O}-$ de - cuatro series homólogas de poli N-maleimidadas con cadenas laterales n-alquílicas.

láminas está condicionada en primer lugar, por la naturaleza de la espina dorsal, común a las cuatro series, y en segundo lugar, por la longitud - total de la cadena lateral n-alquílica tanto si tiene como si no grupos funcionales intercalados, así como de su situación relativa con respecto a la cadena principal.

V.3.2 Densidades y factor de empaquetamiento.

Los resultados experimentales de las densidades medidas mediante el método de flotación a 25°C para ambas series homólogas se han reunido - en la Tabla XVII y representado en las Figuras 34 y 35, respectivamente.

El concepto de volumen libre en macromoléculas está íntimamente relacionado con el concepto de empaquetamiento en sustancias (63). El empaquetamiento de una sustancia puede ser expresado cuantitativamente por el llamado "factor de empaquetamiento", que es la relación entre el volumen ideal de las moléculas con respecto al volumen verdadero del compuesto - formado por estas moléculas.

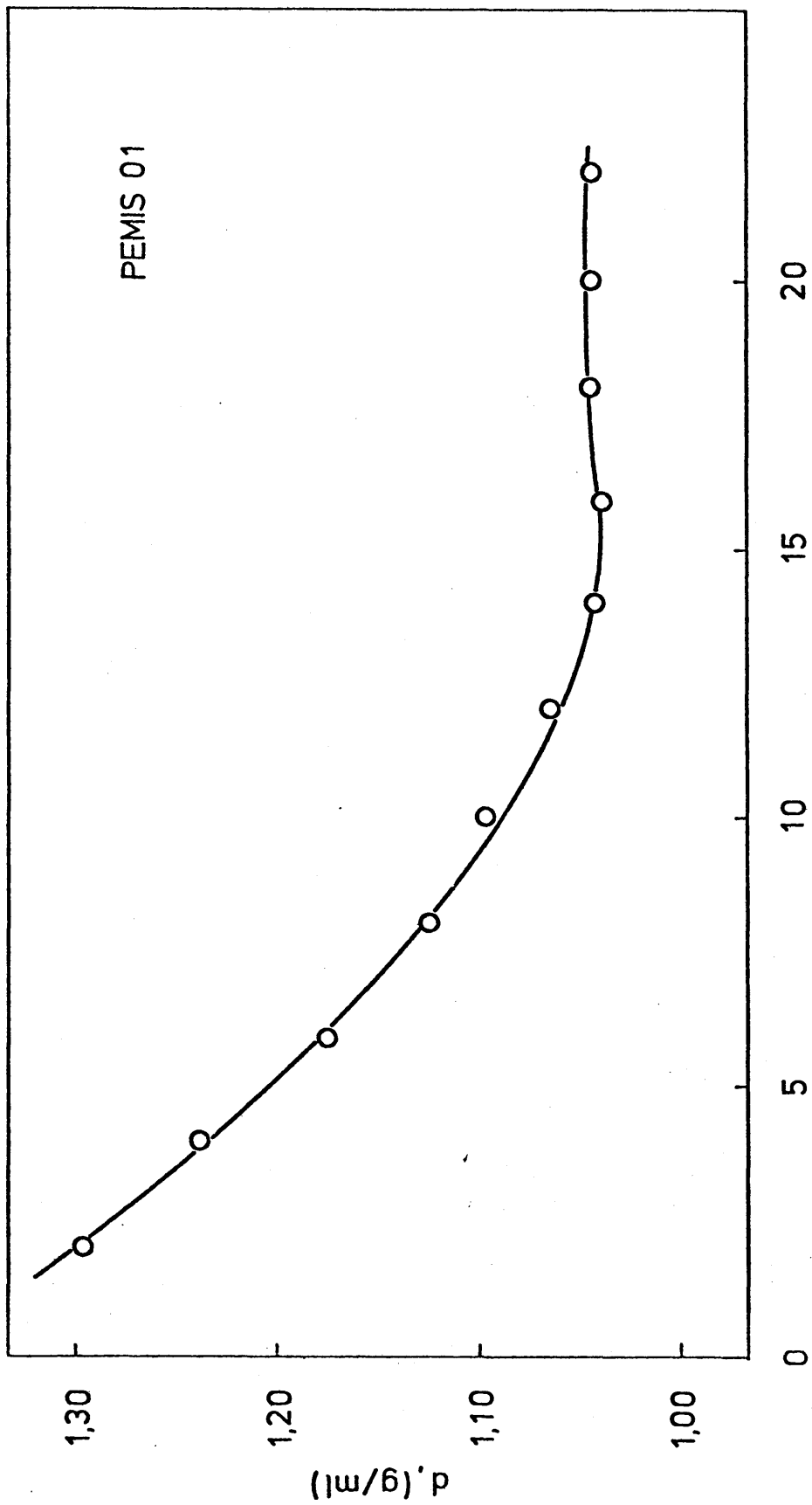
El volumen ideal de las moléculas se calcula teóricamente (64)(65), de acuerdo con la constitución química de la molécula, a partir de los radios atómicos de Van der Waals de la molécula y con la condición de que todos los átomos se tocan entre sí con sus envolventes electrónicas.

El volumen verdadero de la sustancia se calcula a partir de la densidad experimental por la expresión $V = M/d$ (siendo M la masa molecular y d su densidad). Si se designa la masa molecular de la unidad estructural del polímero por M y la densidad del mismo por d_p , el volumen real ocupado por un mol de unidades estructurales de polímero será $V_p = M/d_p = M \bar{V}_p$, en donde \bar{V}_p es volumen específico del polímero.

Si se considera que el volumen ideal de un mol de unidades de polímero es V'_p , entonces el factor de empaquetamiento del mismo vendrá dado

Tabla XVII. Densidades experimentales medidas mediante el método de flotación a 25°C de dos series homólogas de Poli N-(n-alquilo xicarbonil-metil) y N-(5-n-alquilo xicarbonil-n-pentil) maleimidas.

Compuesto.	$d_{exp.}$ (g/ml)	Compuesto.	$d_{exp.}$ (g/ml)
PEMI 01-22	1,0450	PEMI 05-22	1,0508
PEMI 01-20	1,0448	PEMI 05-20	1,0490
PEMI 01-18	1,0446	PEMI 05-18	1,0555
PEMI 01-16	1,0390	PEMI 05-16	1,0513
PEMI 01-14	1,0430	PEMI 05-14	1,0337
PEMI 01-12	1,0651	PEMI 05-12	1,0379
PEMI 01-10	1,0985	PEMI 05-10	1,0644
PEMI 01-08	1,1251	PEMI 05-08	1,0778
PEMI 01-06	1,1746	PEMI 05-06	1,1140
PEMI 01-04	1,2388	PEMI 05-04	1,1430
PEMI 01-02	1,2970	PEMI 05-02	1,2109



n , (número de $-CH_2-$ externos)

Figura 34. Variación de la densidad (g./ml), obtenida por el método de flotación, en función del número de metilenos de la cadena exterior para una serie homóloga de PEMIS 01.

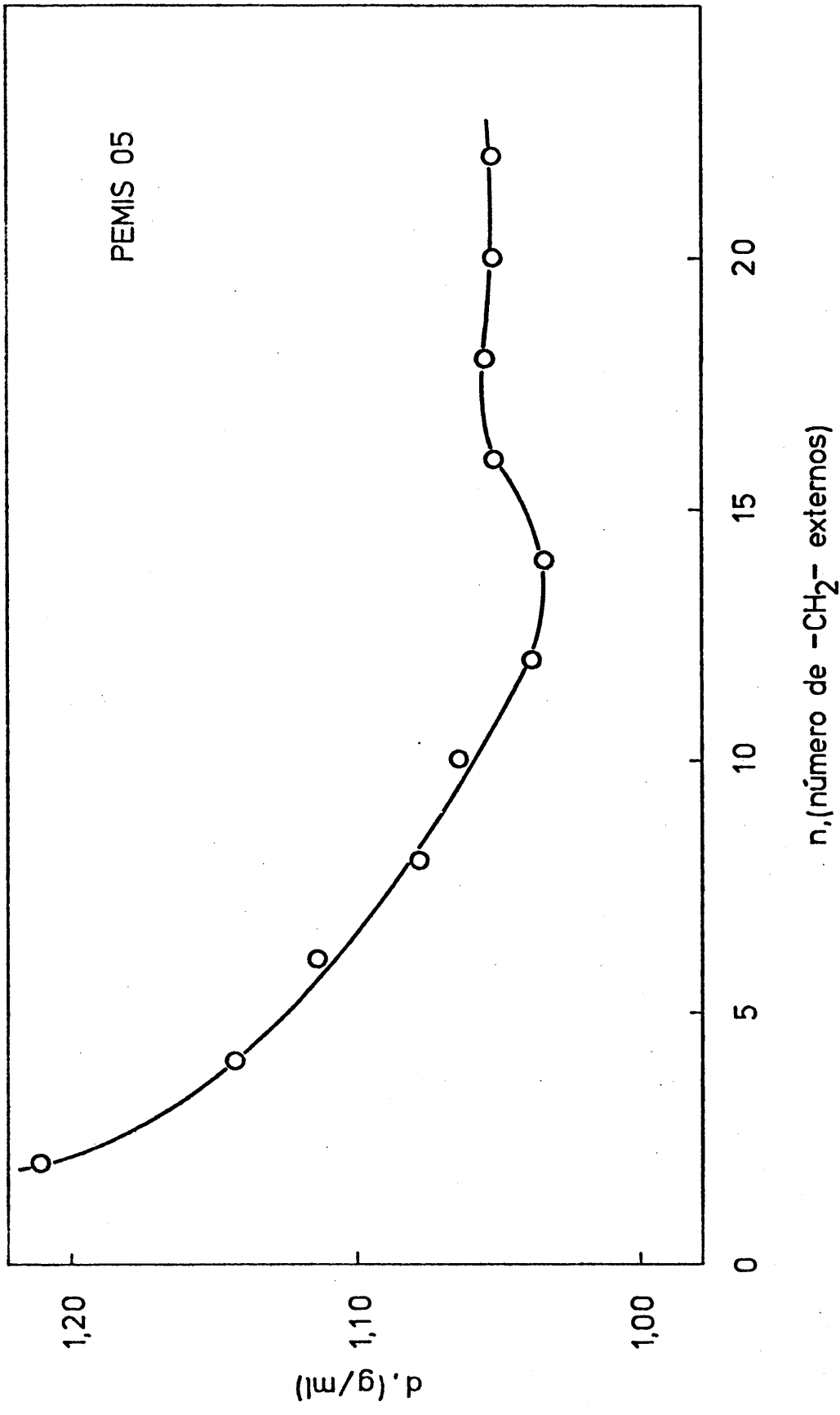


Figura 35. Variación de la densidad (g./ml), obtenida por el método de flotación, en función del número de metilenos de la cadena exterior para una serie homóloga de PEMIS 05.

do finalmente por la expresión $K_p = V'_p / V_p$.

V.3.2.1 Poli N-(n-alkiloxycarbonil-metil) maleimidas.

En la Figura 34 se hallan representadas las densidades relativas de las PEMIS 01 obtenidas a 25°C frente al número de metilenos de la cadena n-alkílica externa. Se observa que la densidad relativa disminuye conforme aumenta la longitud de la cadena lateral, hasta llegar a un valor crítico $n = 16$, que coincide con el obtenido por difracción de rayos X, a partir del cual la densidad relativa muestra un ligero aumento. Dicho aumento es producido por el mayor ordenamiento de las cadenas laterales (cristalinidad), haciendo desaparecer la posible asintoticidad de la curva, que se hubiera producido de no existir el empaquetamiento hexagonal, al ir aumentando progresivamente el tamaño de la cadena lateral.

En la Tabla XVIII se dan los valores de los volúmenes molares experimental y calculado según la estructura química a partir de los radios atómicos de Van der Waals tabulados por Bondi (64), los volúmenes específicos y los valores del factor de empaquetamiento. De dicha tabla se desprende que los valores del K_p son intermedios entre los dados por Van Krevelen (65) para los polímeros en estado fundido (0,62) y para los totalmente cristalinos (0,72), estados más desordenados y ordenados respectivamente que el estudiado en esta serie homóloga.

V.3.2.2 Poli N-(5-n-alkiloxycarbonil-n-pentil) maleimidas.

Las densidades relativas de la serie homóloga de las PEMIS 05, obtenidas a 25°C, por el método de flotación, se hallan representadas en la Figura 35. La forma de la curva es análoga a la de la serie anterior con la salvedad de que el valor crítico aparece a $n = 15$, también coincidente con el obtenido por difracción de rayos X.

En la Tabla XIX están tabulados los valores de los volúmenes molares

Tabla XVIII. Volumen molar de la unidad estructural (V'_p) (basado en los radios atómicos de Van der Waals), masa molecular (M), volumen específico ($\bar{V}_p = 1/d$), volumen molar de la unidad estructural ($V_p = \bar{V}_p M$) y el factor de empaquetamiento ($K_p = V'_p/V_p$) para una serie homóloga de Poli N-(n -alquilocarboxil-metil) maleimidas.

Compuesto.	V'_p (ml/mol)	M (g/mol)	\bar{V}_p (ml/g)	V_p (ml/mol)	K_p
PEMI 01-22	295, 2	463, 7	0, 9569	443, 7	0, 67
PEMI 01-20	274, 8	435, 6	0, 9571	417, 0	0, 66
PEMI 01-18	254, 3	407, 6	0, 9573	390, 2	0, 65
PEMI 01-16	233, 8	379, 5	0, 9625	365, 3	0, 64
PEMI 01-14	213, 4	351, 5	0, 9588	337, 0	0, 64
PEMI 01-12	192, 9	323, 4	0, 9389	303, 7	0, 64
PEMI 01-10	172, 5	295, 4	0, 9103	268, 9	0, 64
PEMI 01-08	152, 0	267, 3	0, 8888	237, 6	0, 64
PEMI 01-06	131, 5	239, 3	0, 8514	203, 7	0, 65
PEMI 01-04	111, 1	211, 2	0, 8072	170, 5	0, 65
PEMI 01-02	90, 6	183, 2	0, 7710	141, 2	0, 64

Tabla XIX. Volumen molar de la unidad estructural (V'_p) (basado en los radios atómicos de Van der Waals), masa molecular (M), volumen específico ($\bar{V}_p = 1/d$), volumen molar de la unidad estructural ($V_p = \bar{V}_p M$) y el factor de empaquetamiento ($K_p = V'_p/V_p$) para una serie homóloga de Poli N-(5-n-alkiloxycarbonyl-n-pentil) maleimidas.

Compuesto.	V'_p (ml/mol)	M (g/mol)	V_p (ml/g)	V_p (ml/mol)	K_p
PEMI 05-22	336, 2	519, 8	0, 9517	494, 7	0, 68
PEMI 05-20	315, 7	491, 8	0, 9533	468, 8	0, 67
PEMI 05-18	295, 2	463, 7	0, 9474	439, 3	0, 67
PEMI 05-16	274, 7	435, 6	0, 9512	414, 3	0, 66
PEMI 05-14	254, 3	407, 6	0, 9674	394, 3	0, 64
PEMI 05-12	233, 8	379, 5	0, 9635	365, 6	0, 64
PEMI 05-10	213, 4	351, 5	0, 9395	330, 2	0, 65
PEMI 05-08	192, 9	323, 4	0, 9278	300, 1	0, 64
PEMI 05-06	172, 4	295, 4	0, 8977	265, 2	0, 65
PEMI 05-04	152, 0	267, 3	0, 8749	233, 9	0, 65
PEMI 05-02	131, 5	239, 3	0, 8258	197, 6	0, 67

experimental y calculado, los volúmenes específicos y los valores del factor de empaquetamiento, intermedios entre 0,62 (polímeros en estado fundido) y 0,72 (polímeros totalmente cristalinos).

Según se desprende de las Tablas XVIII y XIX, los valores del factor de empaquetamiento se mantienen prácticamente constantes en los miembros amorfos de cada serie, pero aumentan a medida que crece el número de metilenos cristalizables de la cadena lateral. No obstante, en función de la parte desordenada, los valores obtenidos nunca llegan a alcanzar los correspondientes a polímeros cristalinos en el sentido convencional.

Análogo comportamiento, presenta la serie homóloga de las PEMIS 10, en todo lo dicho anteriormente, siendo su n crítico igual a 14.

V.3.3 Estudio de la regularidad estructural por espectroscopia de IR a temperatura ambiente.

La espectroscopia de IR es una herramienta útil para el estudio de la regularidad estructural del modelo que se está proponiendo, al compararlo con el empaquetamiento de las parafinas y sus derivados. Así, las bandas correspondientes a las vibraciones "rocking" de dichas parafinas en el plano varían en función del empaquetamiento, permitiendo determinar el estado en que se encuentran, e incluso el sistema de cristalización (54). Así por ejemplo, se ha encontrado que el sistema ortorrómbico da lugar a dos bandas a 720 y 730 cm.^{-1} atribuidas a las interacciones entre cadenas laterales (66)(67); en cambio en el sistema hexagonal solo aparece una sola banda a 720 cm.^{-1} , indicando que solo hay un tipo de interacción entre las cadenas laterales, esto es, las cadenas tienden a ser iguales. Esta banda no solo aparece en los n -alcanos (cristalización en el sistema hexagonal), sino también en el estado fundido e incluso en disolución (68)(69). Ejemplo de este tipo, es el caso del polietileno que presenta dos bandas en estado sólido, quedando reducida a una sola (721 cm.^{-1}) en

el estado fundido (70).

Todas las poli N-(n'-n'-alquilocarbonil-n'-alquil) maleimidadas, PEMIS - n' (n' = 1, 5 y 10), evidencian una sola banda a $720 \pm 5 \text{ cm.}^{-1}$, que indica - que esta banda no es suficiente para establecer un empaquetamiento hexagonal, contrariamente a las indicaciones de otros autores (50), quedando - su utilidad reducida unicamente a excluir la existencia de otros tipos de - empaquetamiento (ortorrombico ó monoclinico). Sin embargo en los alcanos , al pasar del estado líquido al empaquetamiento hexagonal, se observa - un apreciable incremento en la intensidad de la banda a 720 cm.^{-1} (68). Es - te incremento puede ser atribuido a la mayor interacción entre cadenas en el estado cristalino con el consiguiente aumento en las fuerzas intermoleculares (50)(60)(68).

Los espectros de IR de nuestros polimeros, además de la citada banda a $720 \pm 5 \text{ cm.}^{-1}$, presentan otra a 745 cm.^{-1} que podría asignarse a un empaquetamiento diferente del hexagonal ó pseudohexagonal propuesto. Ahora bien, las poli N-(fluor-fenil) maleimidadas (44), carentes de cadenas metilénicas, tienen también la banda a 745 cm.^{-1} con las mismas características de tamaño e intensidad a las de las series homologas de las PEMIS n'. De donde, dicha banda debe atribuirse a la propia estructura del restoimidico (71).

De una forma general, en poliimidadas aromáticas, cuando se produce - la ciclación a partir de sus correspondientes ácidos poliámicos aparecen tres bandas bien características debidas al anillo imídico creado, como - son las de 1780, 1725 y 725 cm.^{-1} . En las poli N-maleimidadas, objeto de la presente Memoria, PEMIS 01 y PEMIS 05, al llevarse a cabo la ciclación aparece en todos los casos una agrupación similar, pero lógicamente desplazada, debido a la naturaleza de los sustituyentes, y al producirse la polimerización, debido a que el anillo imídico forma parte de la espina dorsal de la macromolécula.

V.3.3.1 Poli N-(n-alkiloxycarbonil-metil) maleimidias.

En la Figura 36 se dan los espectros de absorcion de IR de la serie homóloga de las PEMIS 01 a 25°C en la región de 700-800 cm^{-1} . Mientras en los miembros más bajos de la serie, la banda de 728 cm^{-1} es muy debil, a medida que aumenta la longitud de la cadena lateral se hace más ostensible, presentando la máxima absorcion en los miembros más altos. La banda a 745 cm^{-1} no presenta variación alguna a lo largo de toda la serie homóloga.

En la Figura 37 se han representado el cociente de densidades ópticas relativas a las bandas que aparecen a 728 cm^{-1} y 745 cm^{-1} ($D.O._{728}/D.O._{745}$) frente al número de grupos metilenos de la cadena lateral externa. De dicha representación encontramos dos tipos de comportamiento, puesto de manifiesto por el hecho de que los polímeros se agrupan en dos rectas de distinta pendiente, que se cortan para $n = 16$.

En la recta de menor pendiente se encuentran los polímeros amorfos. Cuando se alcanzan los 16 grupos metilenos en la cadena exterior, tiene lugar un proceso de cristalización parcial que se traduce en un fuerte aumento en la intensidad de la banda a 728 cm^{-1} , siendo el causante de la recta de mayor pendiente, que agrupa a los terminos de esta serie que presentan cristalización en la cadena lateral.

Los resultados obtenidos por IR concuerdan con los datos de difracción de rayos X.

V.3.3.2 Poli N-(5-n-alkiloxycarbonil-n-pentil) maleimidias.

La región de 700-800 cm^{-1} de los espectros de absorcion de IR de los miembros de esta serie homóloga puede verse en la Figura 38; de las intensidades a 725 cm^{-1} y 745 cm^{-1} se ha calculado la relacion $D.O._{725}/D.O._{745}$ y representado en la Figura 39 en función de n , números de metilenos externos.

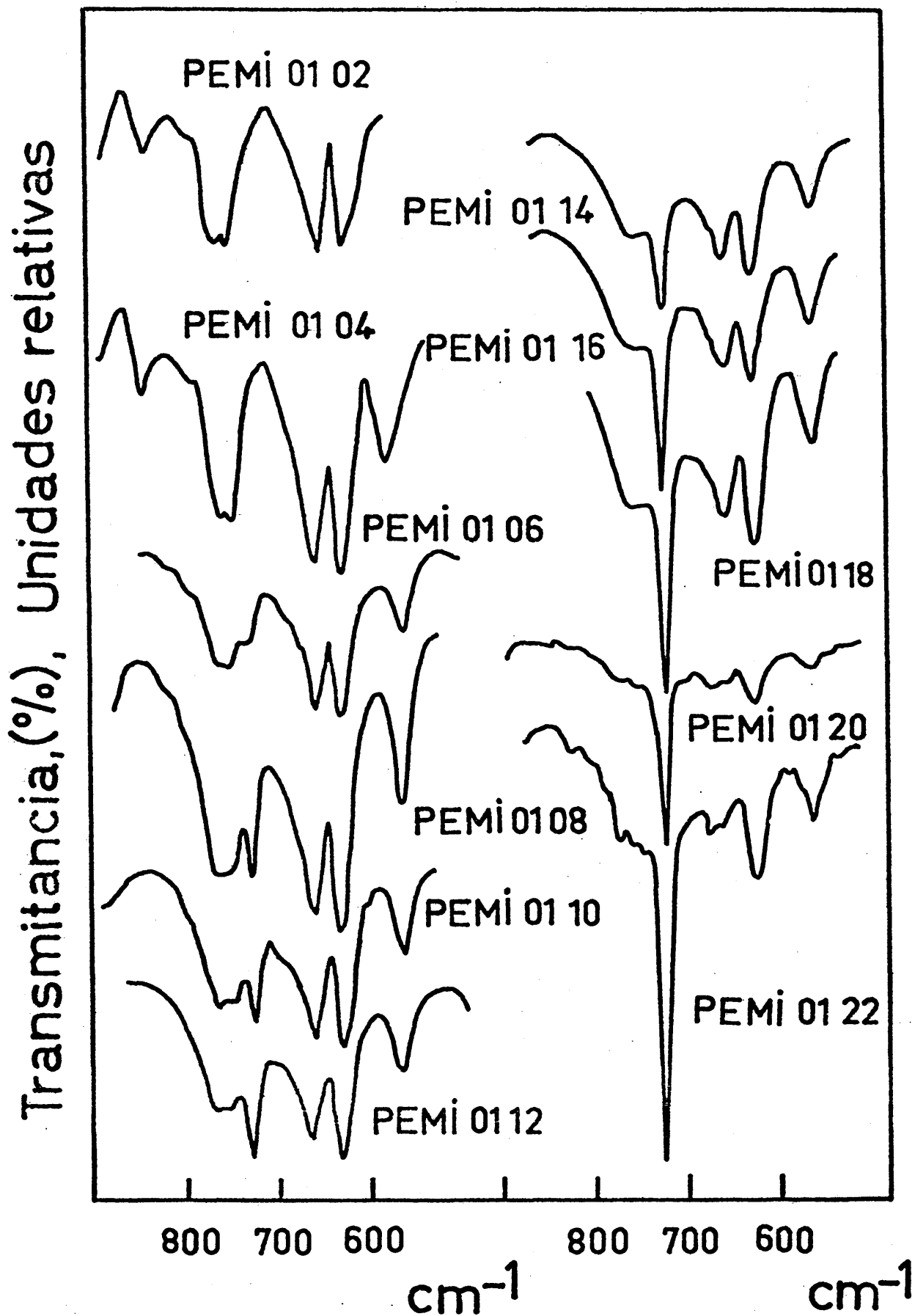


Figura 36. Espectros de absorción de IR en la región de 800-600 cm^{-1} realizados a temperatura ambiente, de una serie homóloga de PEMIS 01

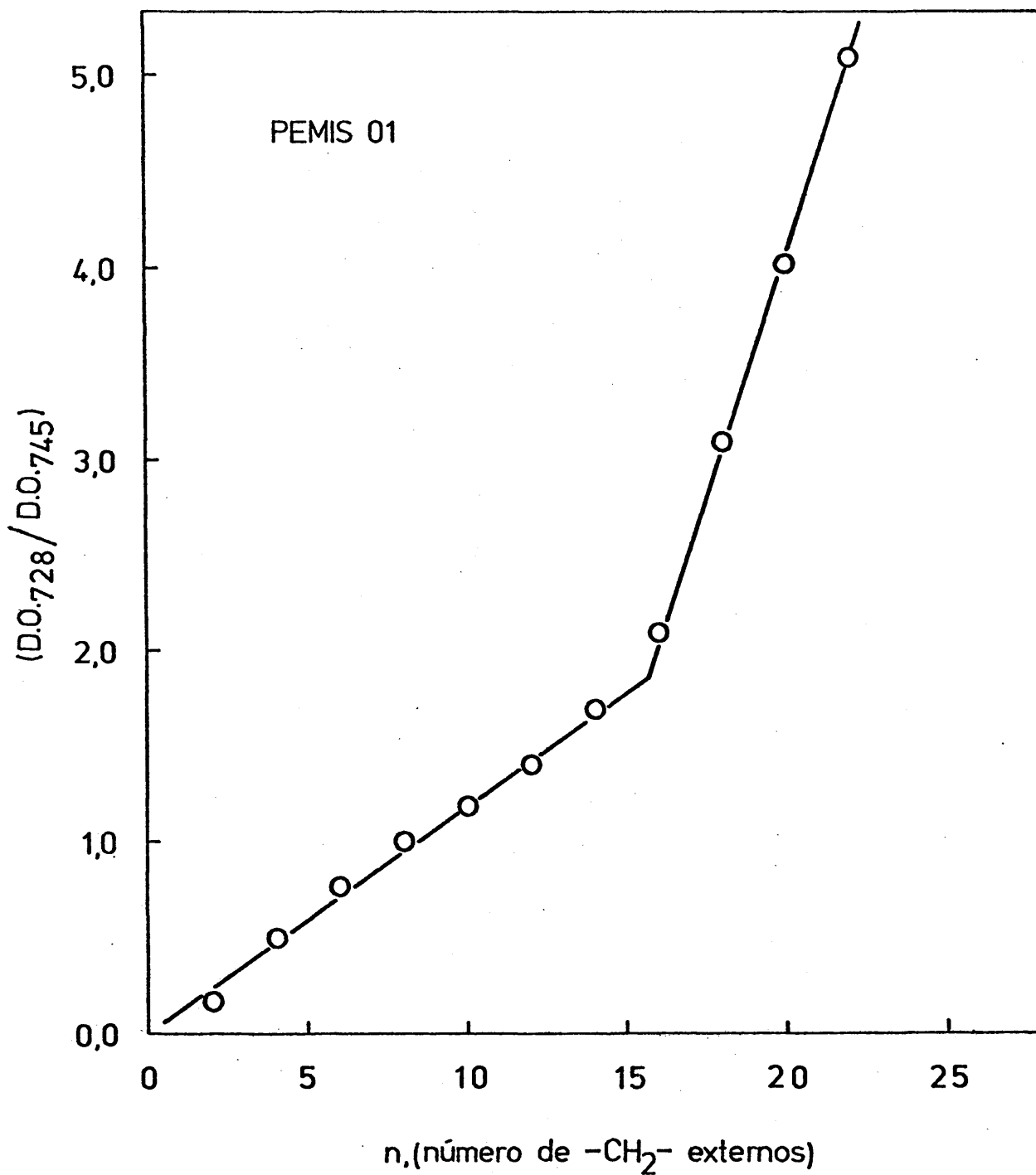


Figura 37 Representación de la relación de densidades ópticas $D.O._{728}/D.O._{745}$, en función del número de metilenos de la cadena exterior, para una serie homóloga de poli N-(n-alquiloxicarbonil-metil) maleimidas (PEMIS 01).

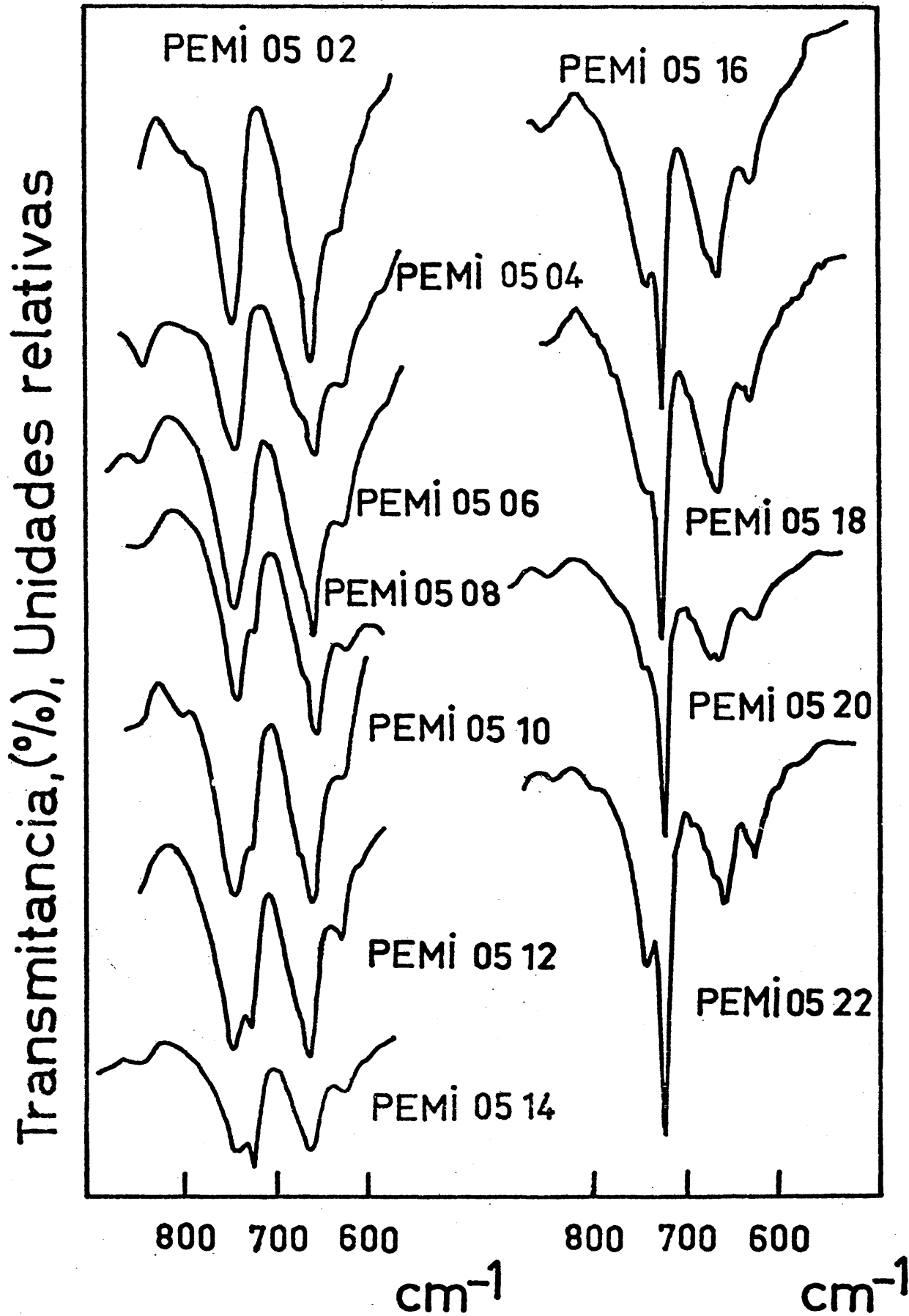


Figura 38. Espectros de absorción de IR en la región de 800-600 cm^{-1} realizados a temperatura ambiente, de una serie homóloga de PEMIS 05.

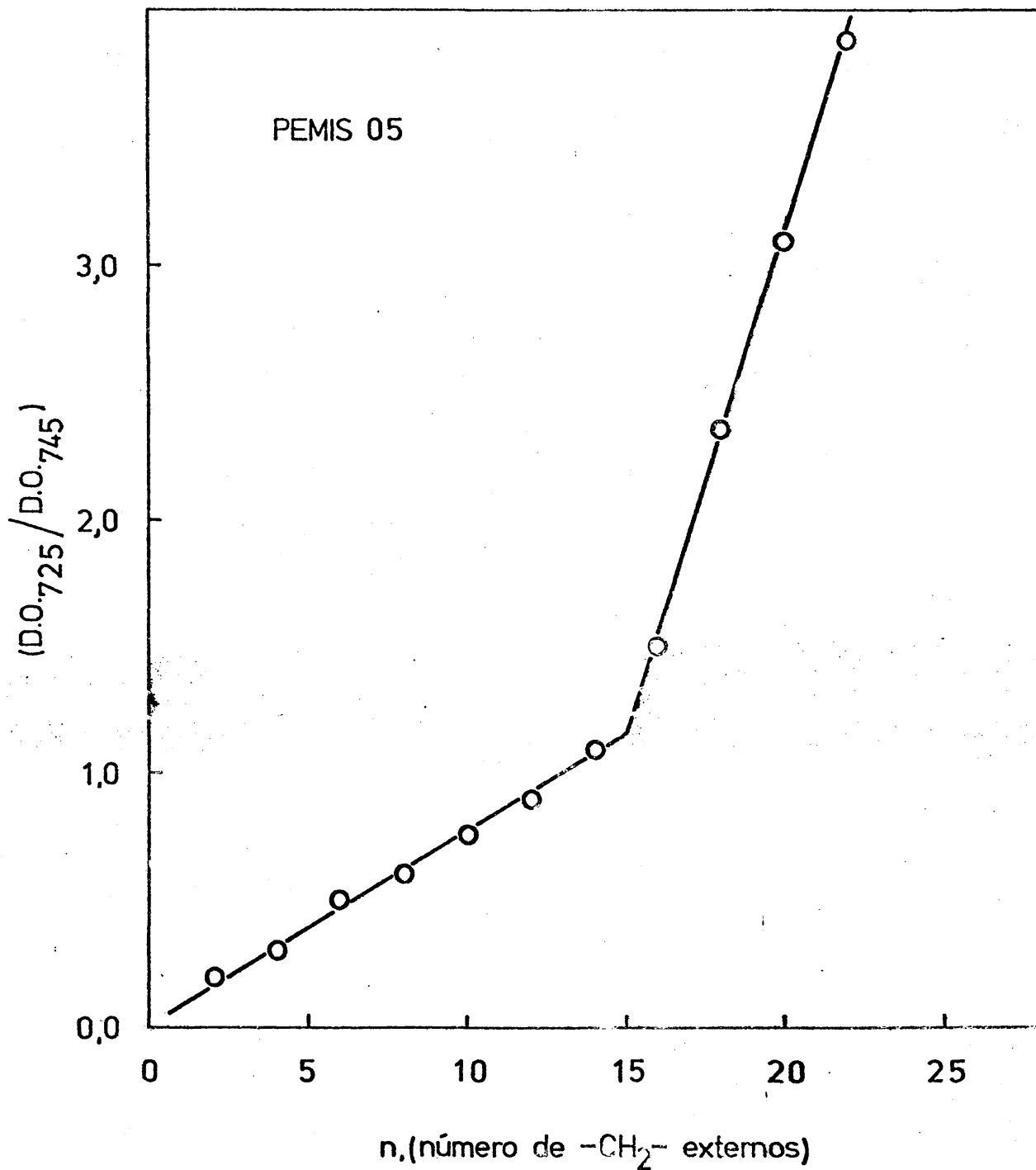


Figura 39. Representación de la relación de densidades ópticas $D.O._{725} / D.O._{745}$, en función del número de metilenos de la cadena exterior, para una serie homóloga de poli N-(5-n-alquiloxicarbonyl-n-pentil) maleimidias (PEMIS 05).

Esta serie presenta un comportamiento análogo a la serie de las PEMIS 01, con la salvedad de que las rectas, que agrupan a los miembros - amorfos y con cristalinidad en la cadena lateral se cortan para $n=15$, indicando que todos los miembros con número de metilenos externos inferior a 15 son amorfos (recta de menor pendiente); el resto, con cadenas cris-talizables, constituyen la recta de mayor pendiente.

Los resultados también están en consonancia con los datos derivados del estudio de difracción de rayos X. Cabe hacer notar que los terminos más altos de ambas series homologas, PEMIS 01 y PEMIS 05, no mues tran en los respectivos diagramas de rayos X un hombro ó reflexión débil para un espaciado de $3,75 \text{ \AA}$, este último presente en la poli N-(10-n-do cosiloxicarbonil-n-decil) maleimida.

De los resultados que se han expuesto hasta el momento podemos ha cer unas consideraciones interesantes con los dos tipos de representacio nes que se van a presentar a continuación.

En la Figura 40 se ha hecho una representación conjunta de las densi dades medidas experimentalmente mediante el método de flotación para las cuatro series de poli N-maleimidadas que se vienen considerando en la dis cusión conjunta de los resultados. En esta Figura se ha representado la densidad frente al número total de $-\text{CH}_2-$, tanto de la cadena interior como de exterior, junto con $-\text{CO}-$ y $-\text{O}-$, provenientes del grupo ester. De esta forma se puede ver si tiene algún efecto la situación de este grupo ester $-\text{CO}-\text{O}-$ cuando se le cambia de situación dentro de la cadena lateral. Así por ejemplo, las PEMI 10-08, PEMI 05-13 y PEMI 01-17 tienen la misma composición química por lo que respecta a su contenido en C, H, N y O, sin embargo en cada una de ellas el grupo ester está desplazado de una con respecto a la otra. Esta situación diferente no se traduce en un cambio apreciable de la densidad ya que las tres tienen la misma densidad con variaciones típicas, que oscilan solamente dentro de los límites admiti

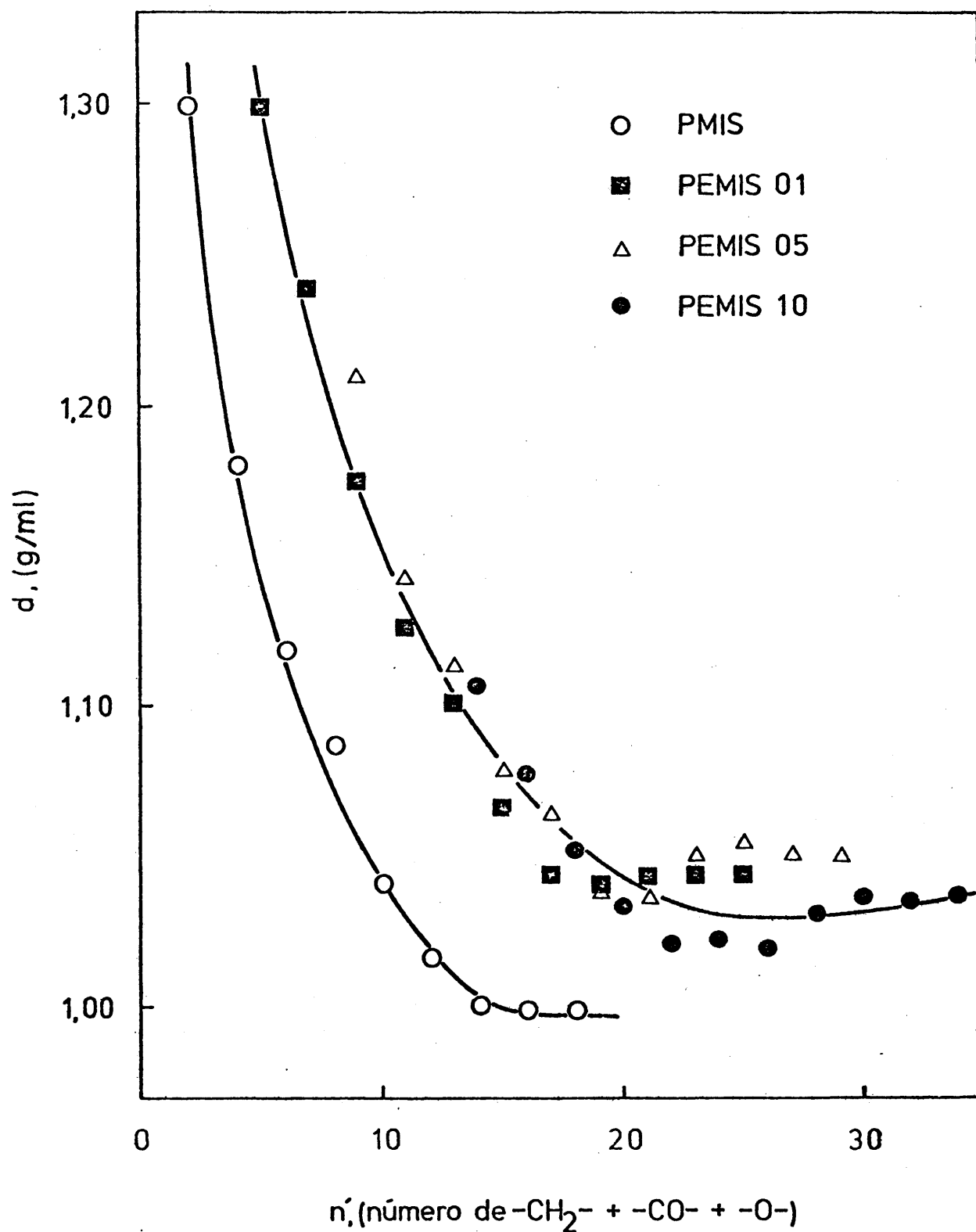
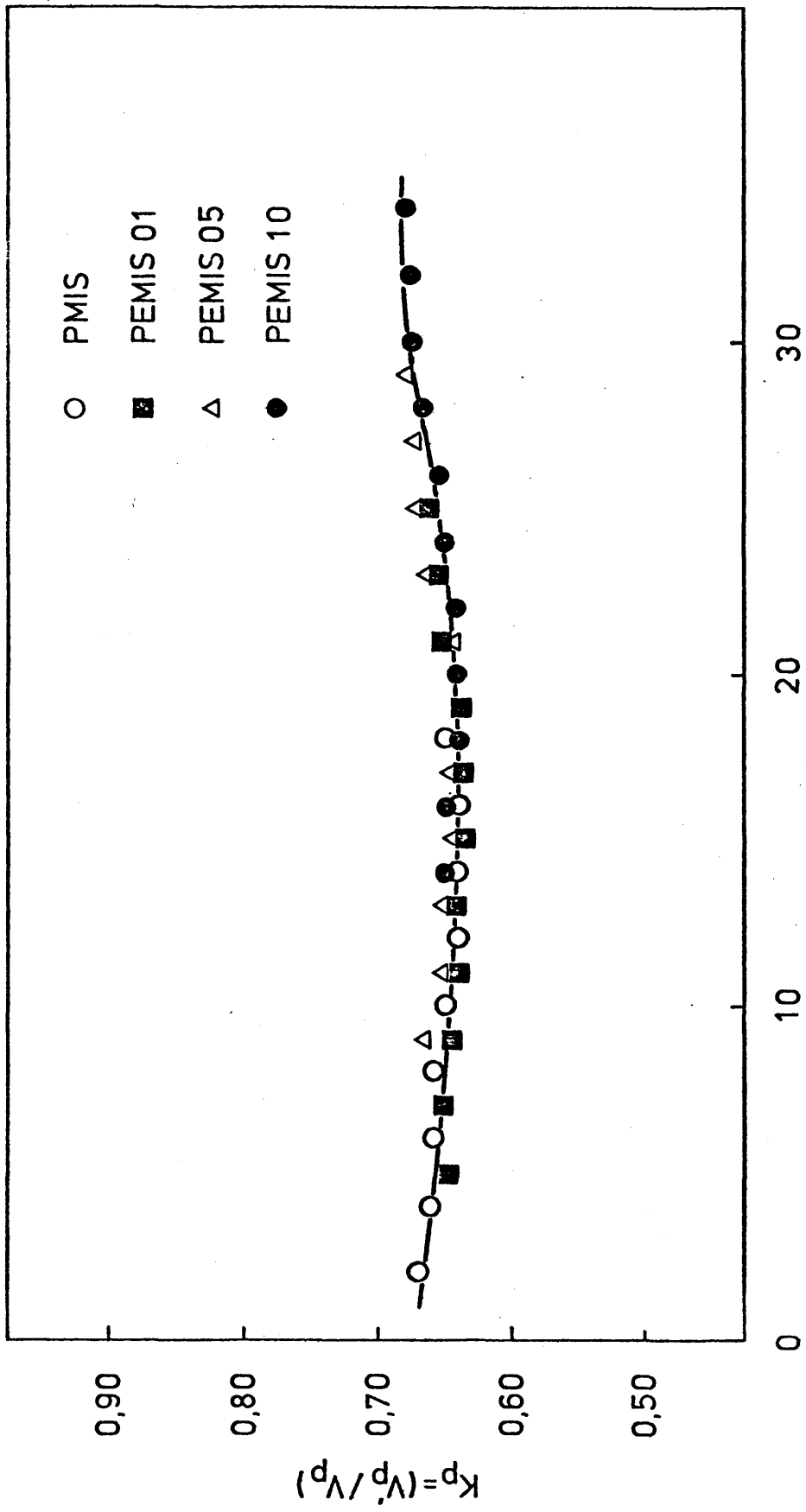


Figura 40. Representación conjunta de las densidades medidas experimentalmente mediante el método de flotación para las cuatro series homólogas de poli N-maleimidas (PEMIS n' y PMIS).

dos para este tipo de medidas. Por tanto todo esto pone de manifiesto que estas sustancias se empaquetan de una forma parecida, es decir en el mismo tipo de sistema, como ya se ha visto en el caso de las cadenas laterales n -alquílicas.

Sin embargo la situación con las poli N -(n -alquil) maleimidadas a primera vista, como se puede apreciar en la misma Figura 40, parece ser algo diferente. Evidentemente es diferente y las diferencias que se aprecian son de muchos ordenes del limite de error. No obstante, hay que tener en cuenta que las poli N -(n -alquil) maleimidadas no poseen grupos éster $-CO-O-$, por lo que la contribución correspondiente por grupo químico a la densidad total debe ser algo menor, como efectivamente se aprecia en la ya mencionada Figura 40. De todas formas, se puede hacer el tipo de comparación que se desea corrigiendo este efecto, sin más que hacer uso del factor de empaquetamiento, con lo que las densidades son en cierta forma corregidas por las diferencias de grupos químicos. Efectivamente, en la Figura 41, se ha hecho una representación del factor de empaquetamiento en función de la cantidad total de grupos $-CH_2-$ internos y externos y de $-CO-$ y $-O-$, es decir, lo mismo que se ha hecho en la Figura 40 para el caso de las densidades. Como se puede ver todos los miembros de las cuatro series homólogas de las poli N -maleimidadas caen sobre una misma línea que es practicamente recta. Este hecho está indicando y confirmando en primer lugar, que todas estas poli N -maleimidadas empaquetan de una forma parecida tanto entre series homólogas diferentes como dentro de una misma serie. En segundo lugar, que el tamaño del grupo éster es suficientemente diferente como para poder introducir diferencias que al menos con las técnicas utilizadas en esta Memoria no son capaces de poner en evidencia. Y la tercera conclusión, posiblemente tan importante como la primera, es que la cadena principal es capaz de impartir un orden semejante, por no decir igual, a la cadena lateral, independientemente de la situación del grupo éster en la misma.



n , (número de $-CH_2-$ + $-CO-$ + $-O-$)

Figura 41. Representación de los factores de empaquetamiento, en función del número de metilenos de la parte exterior e interior, más los correspondientes al grupo ester $-CO-$ y $-O-$, de cuatro series homogéneas de poli N-maleimidadas con cadenas laterales n-alcílicas.

V.3.4 Estudio de la dependencia con la temperatura de la banda de absorción de IR a 725 cm.^{-1} .

La dependencia de la banda del espectro de absorción de IR a 725 cm.^{-1} con la temperatura ha sido empleada desde hace mucho tiempo como medio de análisis de formas polimórficas en sustancias sencillas orgánicas que contienen secuencias largas de grupos metilénicos en su estructura, como pueden ser las parafinas, los jabones, los glicéridos, ..., (54).

Los estudios del doblete $720/730 \text{ cm.}^{-1}$ en el polietileno y en las parafinas lineales han puesto de manifiesto que es debido a la interacción entre los modos de vibración de balanceo de cadenas vecinas en el cristal junto con la contribución del material amorfo (72). Cuando se comparan los datos experimentales de IR y de difracción de rayos X, se demuestra (73) que el doblete es característico de las cadenas polimetilénicas que se encuentran en la forma ortorrómbica mientras que otras estructuras cristalinas dan un singlete alrededor de 720 cm.^{-1} . Entre estas cabe destacar la triclínica y la hexagonal.

La banda de infrarrojo a 720 cm.^{-1} ha sido también usada para determinar el tipo de empaquetamiento de las cadenas laterales de los polímeros en forma de peine (50). En los primeros trabajos sobre estos polímeros se supuso, sin suficiente conocimiento, que este empaquetamiento era enteramente similar al presentado por las parafinas lineales y el polietileno, es decir, ortorrómbico. Posteriores estudios llevados a cabo con diversas técnicas mostraron que el empaquetamiento de las cadenas laterales era en efecto hexagonal (50). Así por ejemplo, el polivinil estearato (74) muestra un empaquetamiento hexagonal en las cadenas laterales parafínicas, desde temperatura ambiente hasta -196°C . Anteriormente se había demostrado (75), que aún en la polimerización en estado sólido de un monocristal de estearato de vinilo se produce la transformación de la subceldilla ortorrómbica del monomero a la subceldilla hexagonal de las cadenas -

laterales del polímero. Recientemente, se ha obtenido el mismo resultado en la polimerización en estado sólido de multicapas de vinil estearato (76).

El único ejemplo conocido hasta la fecha de polímeros en forma de -peine con cadenas laterales empaquetadas en red cristalina ortorrómbica es la de las poliolefinas isotácticas del tipo de estructura II (es decir, -cristalizadas a partir del estado fundido por enfriamiento lento (77). Mientras que estos últimos pierden la estructura ortorrómbica a temperaturas próximas a la temperatura de fusión (78), aquellos que poseen la estructura hexagonal, la mantienen, incluso por encima de la temperatura de fusión.

En lo que sigue se va a describir lo que ha resultado del estudio de la dependencia con la temperatura, en el intervalo de $+80$ a -145°C , de la banda de IR a 725 cm.^{-1} para las dos series homólogas de las poli N-(n -alquilocarbonil-metil) maleimidias y las poli N-(5- n -alquilocarbonil- n -pentil) maleimidias que presentan cristalinidad.

V. 3. 4. 1 Poli N-(n -alquilocarbonil-metil) maleimidias.

La dependencia de la banda de infrarrojo a 728 cm.^{-1} en función de la temperatura para las distintas PEMIS 01 con cristalinidad en las cadenas laterales, se halla reflejada en las Figuras 42, 43 y 44. A temperatura ambiente (25°C) la banda es única y casi simétrica. Esta simetría se mantiene desde temperatura ambiente hasta temperaturas ligeramente superiores a la temperatura de fusión. Sin embargo a medida que desciende la temperatura aparece un desdoblamiento de la banda a 728 cm.^{-1} , convirtiéndose en las de mayor longitud de la cadena lateral, es decir, las PEMIS 01-22 y 01-20, en un pico perfectamente diferenciado a 735 cm.^{-1} . En el resto, PEMI 01-18, PEMI 01-16, y PEMI 01-14, el desdoblamiento queda reflejado en un hombro a -145°C .

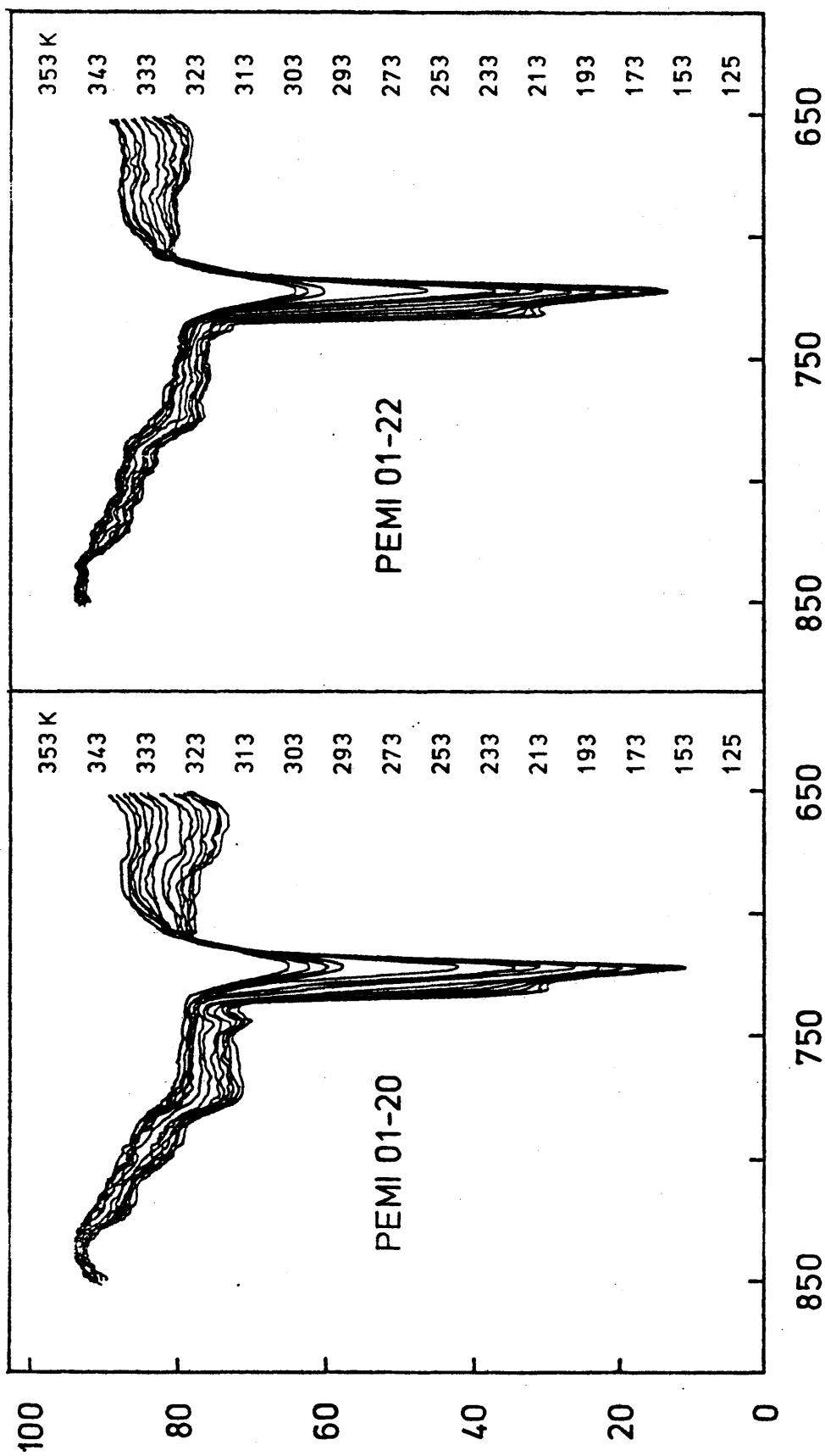


Figura 42. Dependencia de la banda de absorción de Infrarrojo a 728 cm.^{-1} , en función de la temperatura, para las PEMIS 01-22 y 01-20, con cristalinidad en las cadenas laterales n-alcúli cas.

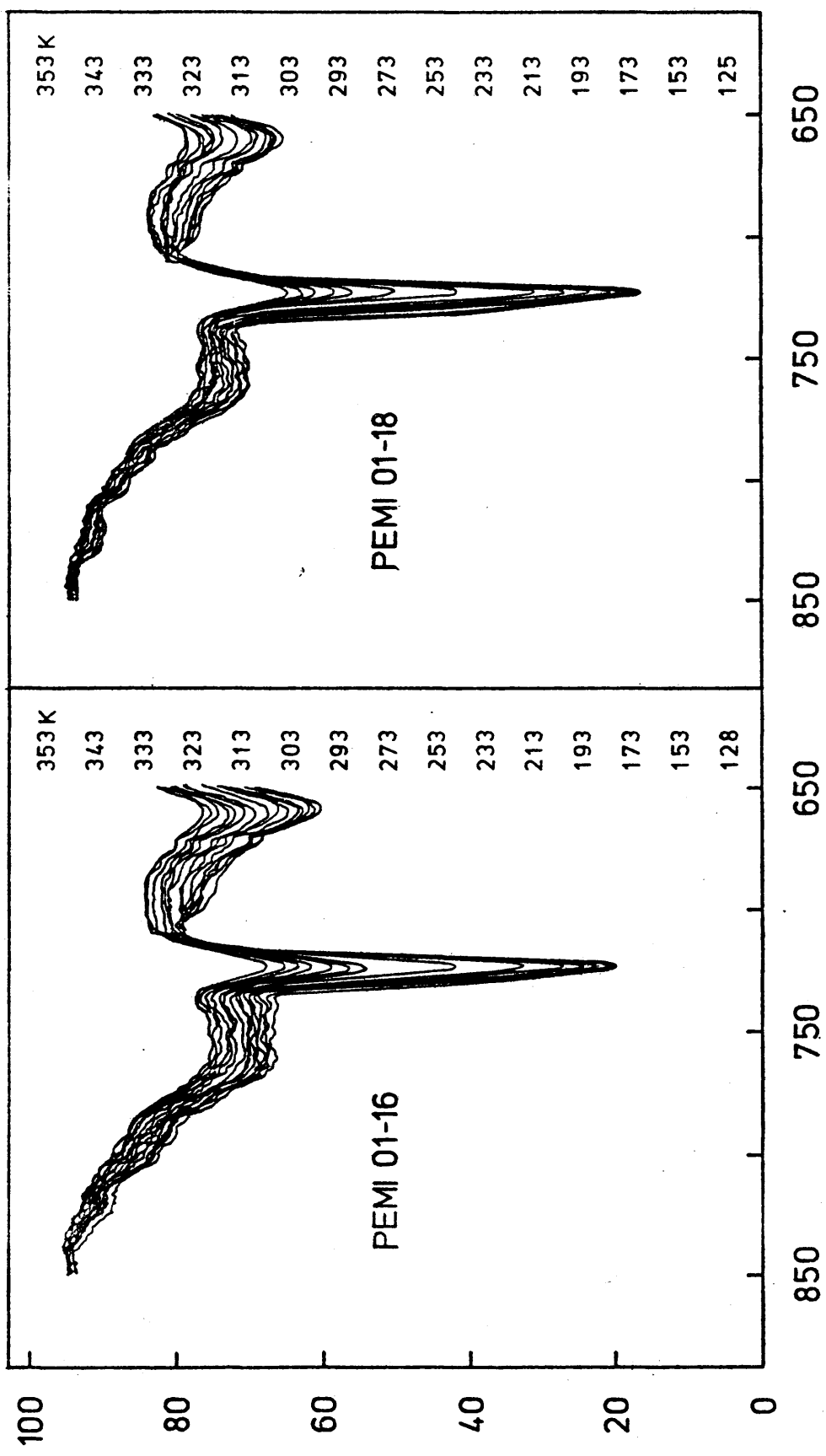


Figura 43. Dependencia de la banda de absorción de Infrarrojo a 728 cm.^{-1} , en función de la temperatura, para las PEMIS 01-18 y 01-16, con cristalinidad en las cadenas laterales n-alquíli cas.

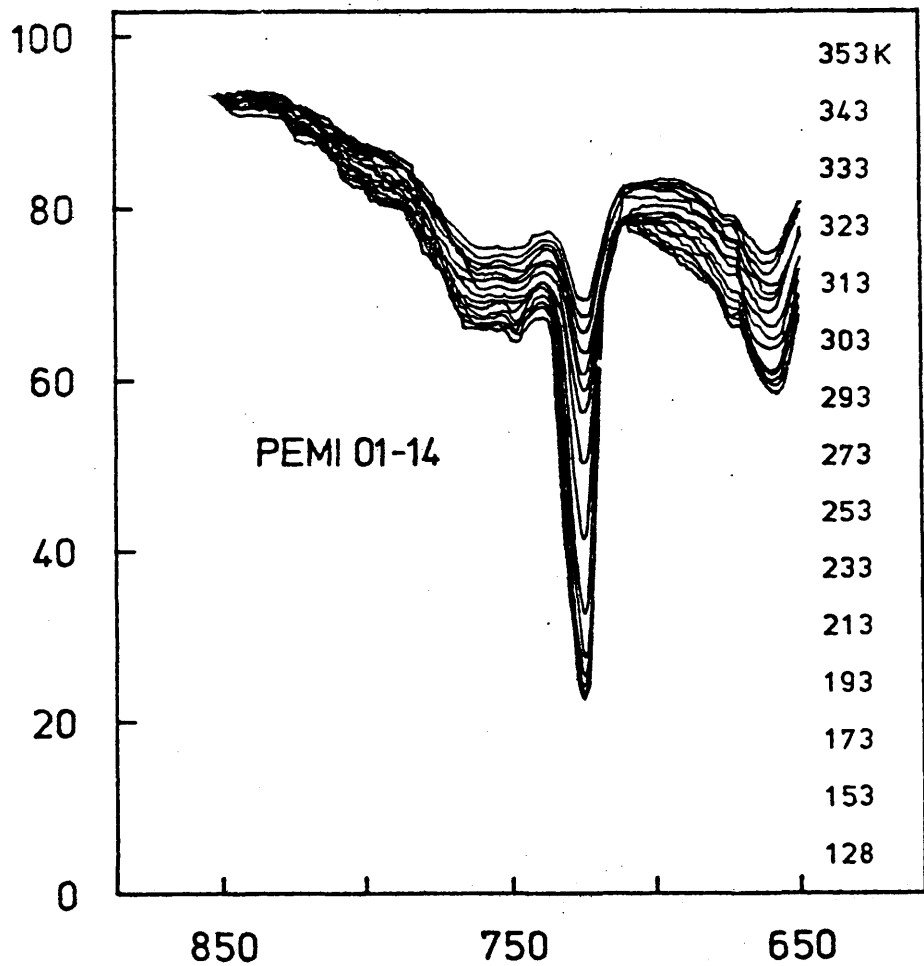


Figura 44. Dependencia de la banda de absorción de infrarrojo a 728 cm^{-1} ; en función de la temperatura, para la PEMI 01-14, con cristalinidad en las cadenas laterales n-alquílicas.

V.3.4.2 Poli N-(5-n-alkyloxycarbonyl-n-pentil) maleimidas.

Para los miembros cristalinos de esta serie homóloga, la influencia de la temperatura sobre la banda de IR a 725 cm.^{-1} puede verse en las Figuras 45, 46 y 47. Mientras los miembros con menos cristalinidad, PE-MI 05-12 y PEMI 05-14, a -145°C presentan un hombro a 735 cm.^{-1} solapado con la banda de 725 cm.^{-1} , el hecho de aumentar la longitud de la cadena lateral externa se traduce en la transformación del hombro en un pico más definido, cuya intensidad es menor que la de la banda de 725 cm.^{-1} .

Los espectros de IR en la zona de estudio de las poli N-(n'-n-alkyloxycarbonyl-n'-alkil) maleimidas, además de las citadas bandas presentan otra a 745 cm.^{-1} que podría atribuirse a un empaquetamiento diferente del hexagonal. Ahora bien, como se ha dicho anteriormente, las poli N-(fluor-fenil) maleimidas (44), carentes de cadenas metilénicas, tienen también la banda a 745 cm.^{-1} con las mismas características de tamaño e intensidad a las de las series homologas PEMIS 01 y PEMIS 05, en cuestión. De donde dicha banda debe ser originada por la propia estructura del restoimidico (71). Esta banda de 745 cm.^{-1} se ha tomado como referencia interna para el cálculo de la relación de densidades ópticas.

Aparte de lo que se ha indicado hasta ahora acerca de la existencia de un hombro, de un segundo pico, ... conviene hacer una estimación un poco más cuantitativa aprovechando las estimaciones que se pueden hacer sobre las bandas.

En la Figura 48 se ha representado la relación de densidades ópticas de $D.O._{725 \text{ cm.}^{-1}} / D.O._{745 \text{ cm.}^{-1}}$ para los miembros cristalinos de la serie homóloga de las PEMIS 05. En esta Figura se incluye también el miembro PEMI 05-10, el cual cuando se analiza mediante calorimetría diferencial programada no manifiesta en la traza de DSC ninguna endoterma, ó al menos no es fácilmente detectable. Sin embargo, cuando esta estimación

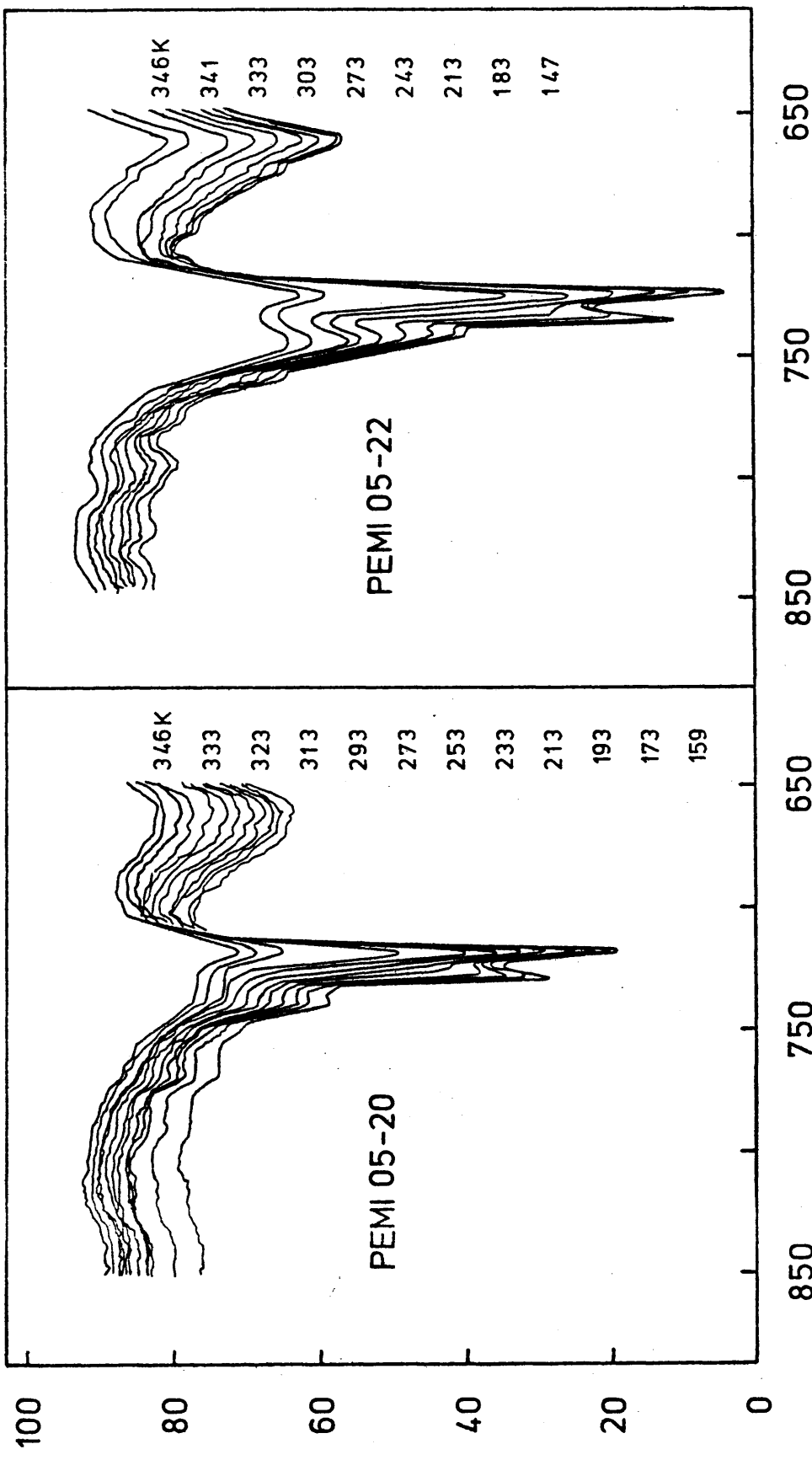


Figura 45. Dependencia de la banda de absorción de infrarrojo a 725 cm^{-1} , en función de la temperatura, para las PEMs 05-22 y 05-20, con cristalinidad en las cadenas laterales n-alquílicas.

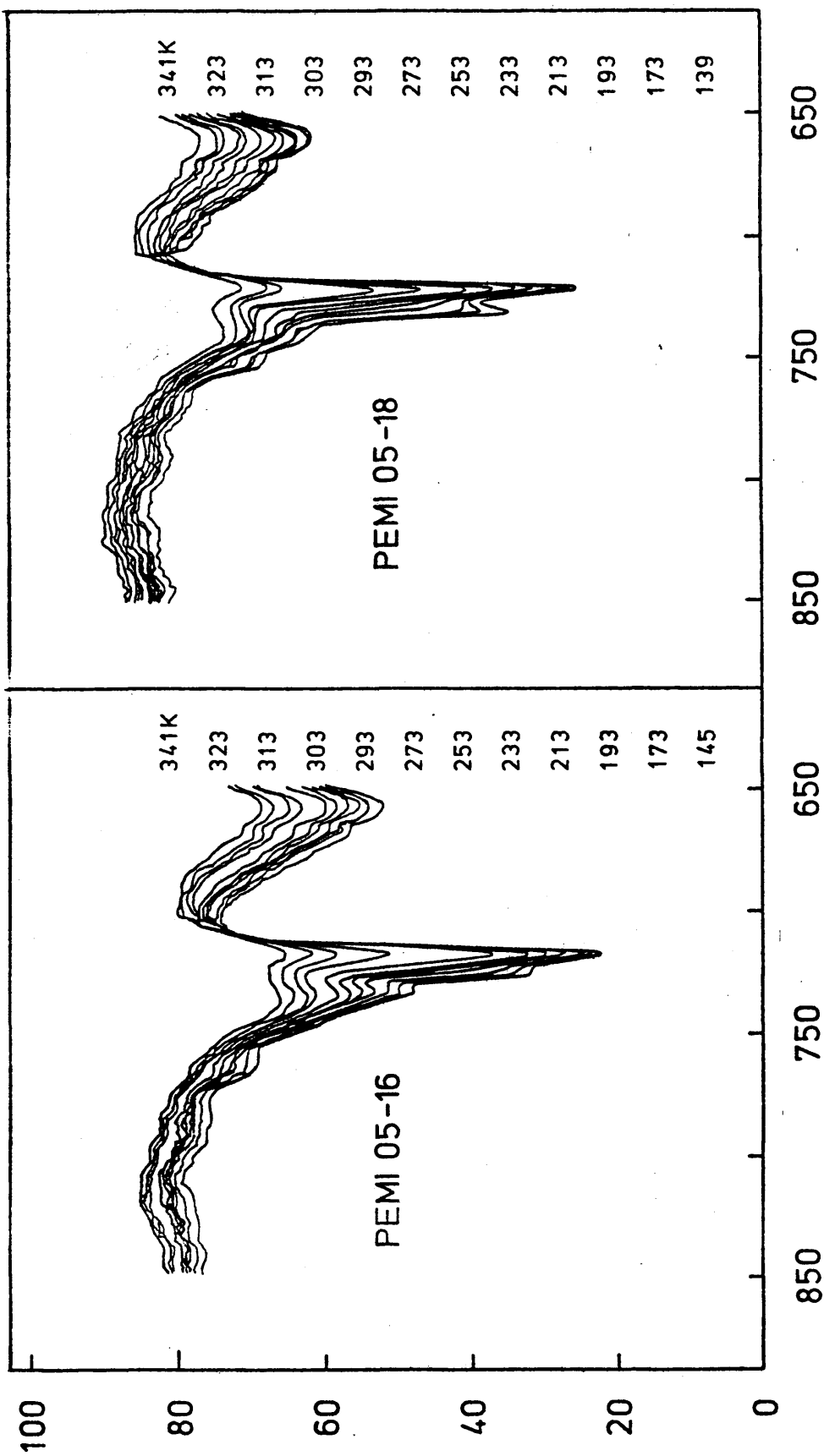


Figura 46. Dependencia de la banda de absorción de infrarrojo a 725 cm.^{-1} , en función de la temperatura, para las PEMIS 05-18 y 05-16, con cristalinidad en las cadenas laterales n-alcilij cas.

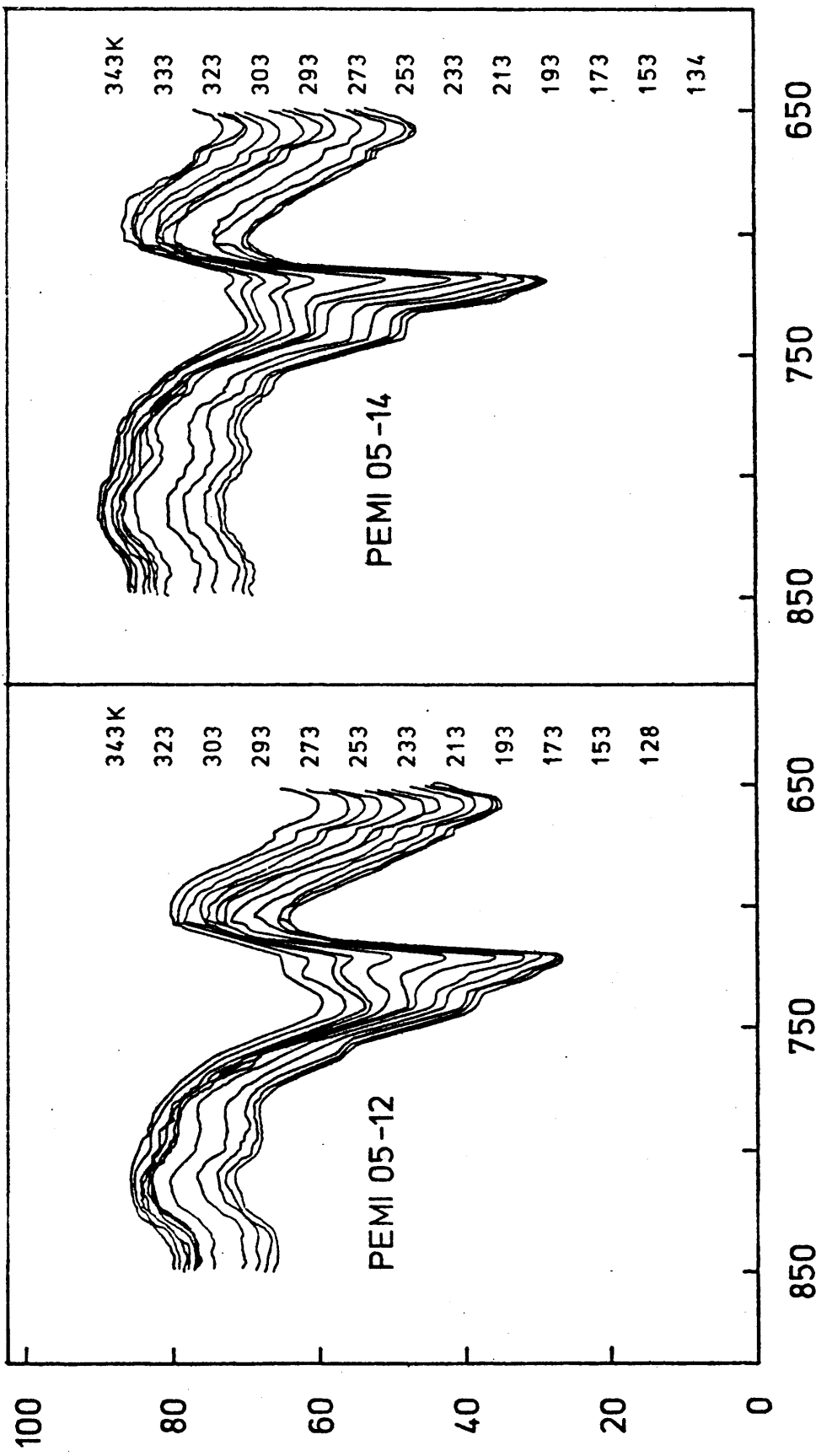


Figura 47. Dependencia de la banda de absorción de infrarrojo a 725 cm^{-1} , en función de la temperatura, para las PEMIS 05-14 y 05-12, con cristalinidad en las cadenas laterales n-alcúil cas.

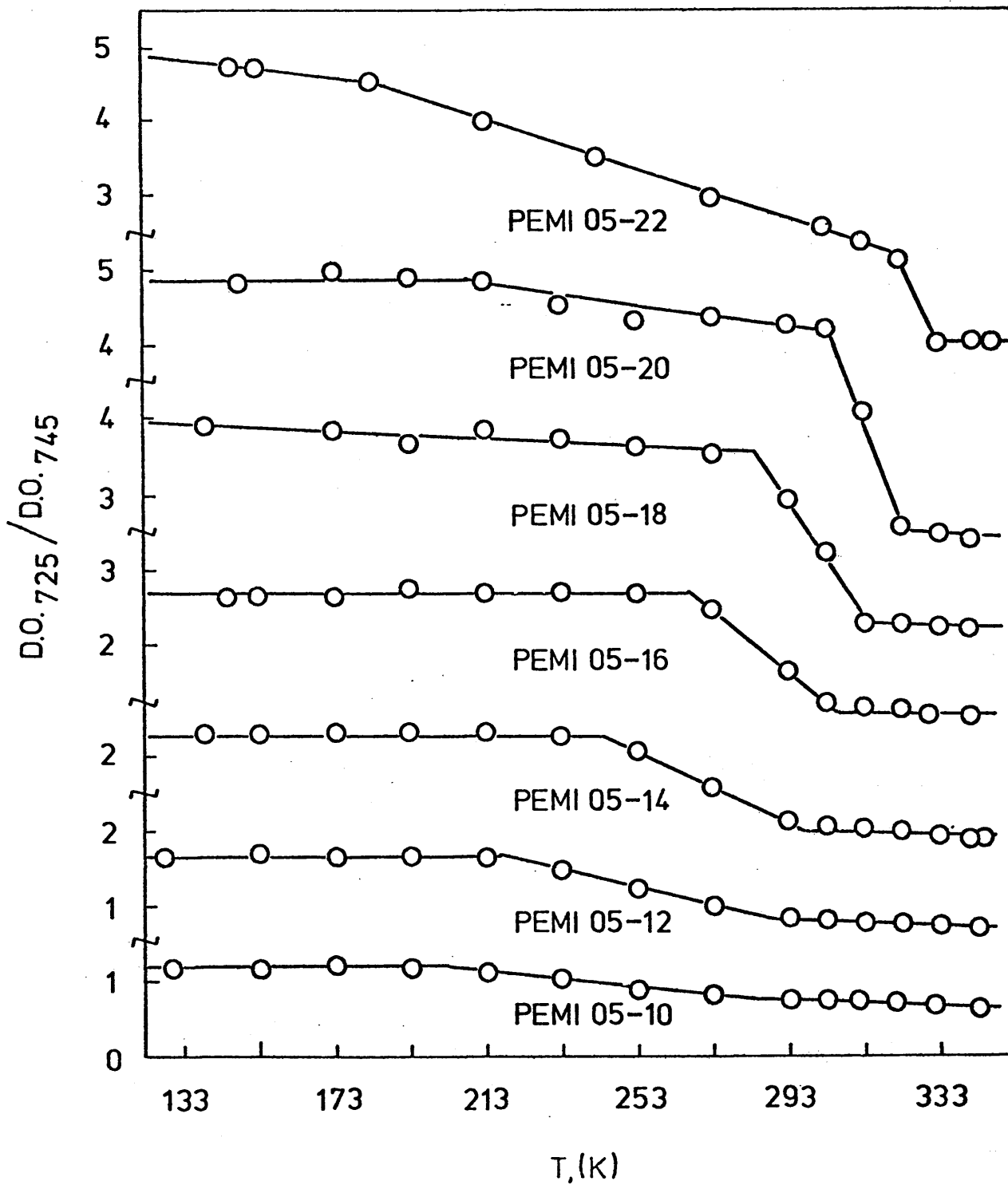


Figura 48. Representación de la relación de densidades ópticas $D.O. 725 / D.O. 745$, en función de la temperatura, para la PEMI 05-10 (amorfa) y los miembros cristalinos de la serie de las PEMIS 05.

se hace a partir de las entalpias aparentes de fusión, teniendo en cuenta los miembros con más alto número de metilenos en la cadena lateral, es decir, al representar ΔH_f frente a n , se obtiene que $\Delta H_f \rightarrow 0$ cuando $n = 11, 6$. Por todo esto, este miembro se debe considerar como totalmente amorfo y por tanto carente de cristalinidad a cualquier temperatura, si suponemos, como parece ser lo más admitido, que una única banda a 720 cm.^{-1} es característica de una considerable cristalinidad debida a una forma cristalina hexagonal. Efectivamente, a medida que aumenta el número de metilenos externos, aumenta la cristalinidad al pasar del miembro PE-MI 05-10 al compuesto polimerico PEMI 05-22, como puede apreciarse por la cuantía del salto, al compararse las relaciones de las densidades ópticas a -140°C con las de a $+80^\circ\text{C}$. Por otro lado, todas las PEMIS 05 - cristalinas, una vez fundidas muestran la misma relación, lo cual es lógico, dado que todas están con sus cadenas laterales en estado fundido.

Cuando se representa en la Figura 49 las temperaturas inicial, T_i , y final, T_f , del salto en función del número de $-\text{CH}_2-$ externos se obtienen dos buenas correlaciones. Estas, contempladas desde otro punto de vista, guardan una íntima relación tanto con el punto de fusión T_m de cada polímero, como con su entalpia de fusión aparente ΔH_f ; lo primero por T_f , y lo segundo por la diferencia $T_i - T_f$, inversamente proporcional a ΔH_f , como se verá en el apartado correspondiente a las transiciones térmicas.

De esta forma, se ha establecido y confirmado, que al menos de una forma semicuantitativa, la banda a 725 cm.^{-1} puede relacionarse sin ningún riesgo con la presencia de estructuras hexagonales. Resumiendo, se puede decir, que a la vista de la Figura 48, mientras la PEMI 05-10, el último polímero de la serie, aún amorfo, muestra un débil salto, el resto, cristalinos, presentan un salto perfectamente definido, cuyo intervalo de existencia se hace más estrecho a medida que aumenta el número de metilenos en la parte externa de la cadena lateral n -alquílica.

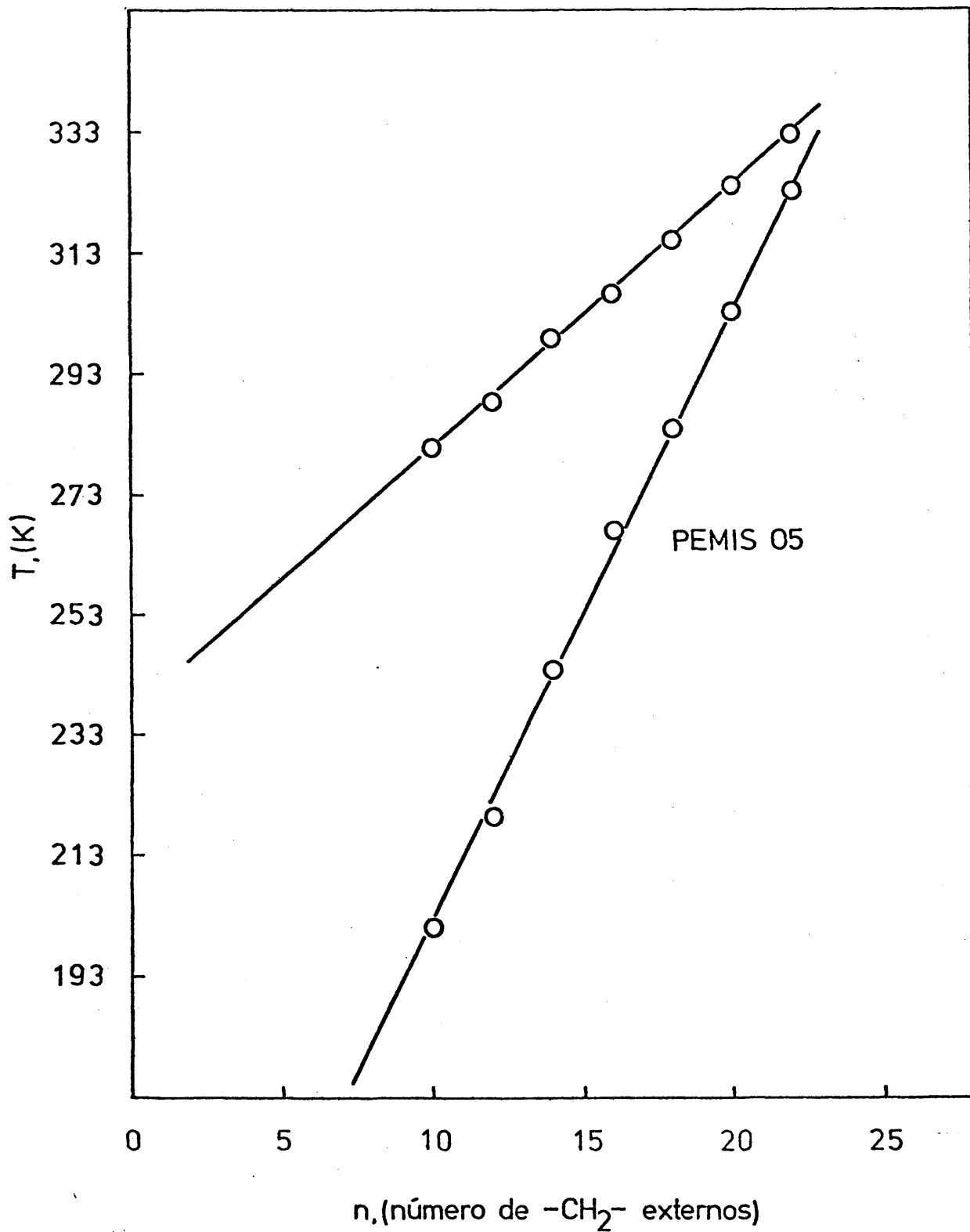


Figura 49. Representación de las temperaturas inicial, T_i , y final, T_f , del salto, en función del número de metilenos externos, para la PE MI 05-10 y los miembros cristalinos de la serie de las PEMIS 05.

La forma hexagonal, correspondiente al máximo empaquetamiento de varillas cilíndricas, fué puesto de manifiesto por Muller (52) que encontró que, en el diagrama de polvo de rayos X de ciertos hidrocarburos de cadena larga, había solamente un fuerte pico a cortos espaciados alrededor de $4,12 \text{ \AA}$. Postuló que, en este tipo de subceldilla, la rotación de la cadena hidrocarbonada tiene lugar a lo largo de su eje. Esto fue confirmado posteriormente por Vand (79).

La razón de la presencia de una sola banda a 720 cm.^{-1} puede explicarse si se tiene en cuenta que las cadenas en esta subceldilla están en un medio más simétrico que en la subceldilla ortorrómbica. Las cadenas en la subceldilla hexagonal tienden a ser equivalentes, tal que hay únicamente una cadena por subceldilla y por tanto, podrá esperarse (80) una sola componente de cada vibración fundamental. Además, aparte de consideraciones simétricas, la distancia de la forma hexagonal es prácticamente la misma en el estado líquido. Esto explica que el máximo a 725 cm.^{-1} persista aún en el estado fundido en las PEMIS 01 y 05 estudiadas.

Quizás la parte más conflictiva de esta discusión, y tal vez la que pueda ser menos fácilmente explicada, sea la asignación de la banda de IR a 735 cm.^{-1} , no porque no se pueda explicar con los datos disponibles, sino más bien porque estos son un poco insuficientes, sobre todo en lo que respecta a la difracción de rayos X a bajas temperaturas. En otras palabras, se dispone de datos de absorción de IR y de DSC a bajas temperaturas, pero no de difracción de rayos X.

El hecho de que al descender la temperatura, aparezca un hombro en unos casos y un pico en otros, perfectamente definido, como puede verse para el caso de las PEMIS 05 en las Figuras 45, 46 y 47, a 735 cm.^{-1} junto con el de a 725 cm.^{-1} , no puede ser explicado en principio por una transición del tipo $\alpha_H \text{ --- } \beta_O$ (hexagonal --- ortorrómbico). En efecto, los estudios de DSC (calorimetría diferencial programada), que se verán más ade

lante, han puesto de manifiesto la inexistencia de este tipo de transiciones isofásicas, al menos en las condiciones experimentales empleadas, detectándose únicamente lo que parece ser un transición del tipo α_H --- I (hexagonal --- líquido). En este sentido, la representación de las entalpías molares de fusión aparentes de la mencionada manifestación térmica, ΔH_f , frente a n , número de metilenos de la cadena exterior, da lugar a una línea recta de pendiente 796,9 cal/mol de $-\text{CH}_2-$ para las PEMIS 01, y de 765,7 cal/mol de $-\text{CH}_2-$ para las PEMIS 05, cuyos valores son muy próximos al obtenido para la transición α_H --- I (hexagonal --- líquido) exhibida por los n -alcanos, 735 cal/mol de $-\text{CH}_2-$ según Broadhurst (81) y, al de 777 cal/mol de $-\text{CH}_2-$, valor medio dado por Jordan (62) para los polímeros en forma de peine por él estudiados.

Sin embargo, es necesario hacer dos tipos de observaciones. Por un lado, ni las medidas de DSC de las PEMIS 01 y PEMIS 05, ni las de González de la Campa et al. (4) de las PEMIS 10, y ni las más recientes de Benedetti et al. (82) acerca de las de poli (n -octadecil) etileno y poli (n -octadecil) óxido de etileno que a pesar de encontrar el desdoblamiento en infrarrojo, prueba según ellos de la transición ortorrómbica --- hexagonal, no se aprecia un efecto térmico a través de la calorimetría diferencial programada que se pueda asociar con esta pretendida transformación (ortorrómbica --- hexagonal). Por otro lado, en las parafinas lineales con un número de átomos de carbono de alrededor de 22 se puede ver esta transición mediante DSC. No obstante, en medidas llevadas a cabo recientemente por Fernández-Martín et al. (83) sobre unas muestras de poli N- (n -octadecil) maleimida, PMI 18, sometidas a una historia térmica y velocidades de calentamiento adecuadas, se ha demostrado que es posible llevar a cabo una separación mediante DSC de dos efectos térmicos perfectamente diferenciados, que muy bien pudieran ser atribuidas a la secuencia de β_0 --- α_H --- I. Estos estudios van a ser continuados con otras poli N-maleimidadas con un número de 18, 20 y 22 metilenos en la parte ex

terna de la cadena lateral n-alquílica.

Por tanto, no se puede desechar totalmente la hipótesis de la existencia de una estructura ortorrómbica a baja temperatura, mientras no pueda ser confirmada mediante medidas de difracción de rayos X a bajas temperaturas. Tampoco, en favor de todo esto, se puede presentar como un dato excluyente de la transición $\beta_o \rightarrow \alpha_H$, el asignar el valor de $\Delta H_f = -760$ cal/mol de $-\text{CH}_2-$ exclusivamente a la existencia de la estructura hexagonal, pues como se puede apreciar claramente en la Figura 50, al representar los datos tabulados de Schaerer et al. (84) y Broadhurst (81), se obtienen unos valores de 551 cal/mol de $-\text{CH}_2-$ para $20 < n < 30$, de 665 cal/mol de $-\text{CH}_2-$ para $10 < n < 20$, y de 773 cal/mol de $-\text{CH}_2-$ para $30 < n < 40$. De la representación de $\Delta H_f + \Delta H_t$ ($\beta_o \rightarrow \alpha_H \rightarrow I$) frente a n, se obtienen unos valores de 895 cal/mol de $-\text{CH}_2-$ para miembros de n par, y de 913 cal/mol de $-\text{CH}_2-$ para los miembros de n impar; valores estos, no muy alejados de los correspondientes a los encontrados hasta ahora con una serie de familias de polímeros en forma de peine, recogidos en la Tabla XXVI con otros fines comparativos, en donde se encuentran valores tan distintos, dispares, que van desde 733,7 a 829,5 cal/mol de $-\text{CH}_2-$.

Se recuerda, que al hacer el estudio de rayos X a temperatura ambiente para las dos series homologas PEMIS 01 y 05, se ha encontrado que los polímeros con cristalinidad, presentan un único máximo en la zona de altos ángulos, de valor $2\theta = 21.5$ grados, que corresponde a un espaciado de $4,18 \text{ \AA}$. Dada la inexistencia de un pico u hombro a $3,7 \text{ \AA}$, se ha descartado la posibilidad de estructuras ortorrómbicas a temperatura ambiente. Sin embargo, Gonzalez de la Campa y Barrales-Rienda (3) en el caso de la poli N-(10-n-docosiloxicarbonil-n-decil) maleimida (PEMI 10-22) han encontrado este hombro en los diagramas de difracción de rayos X a temperatura ambiente.

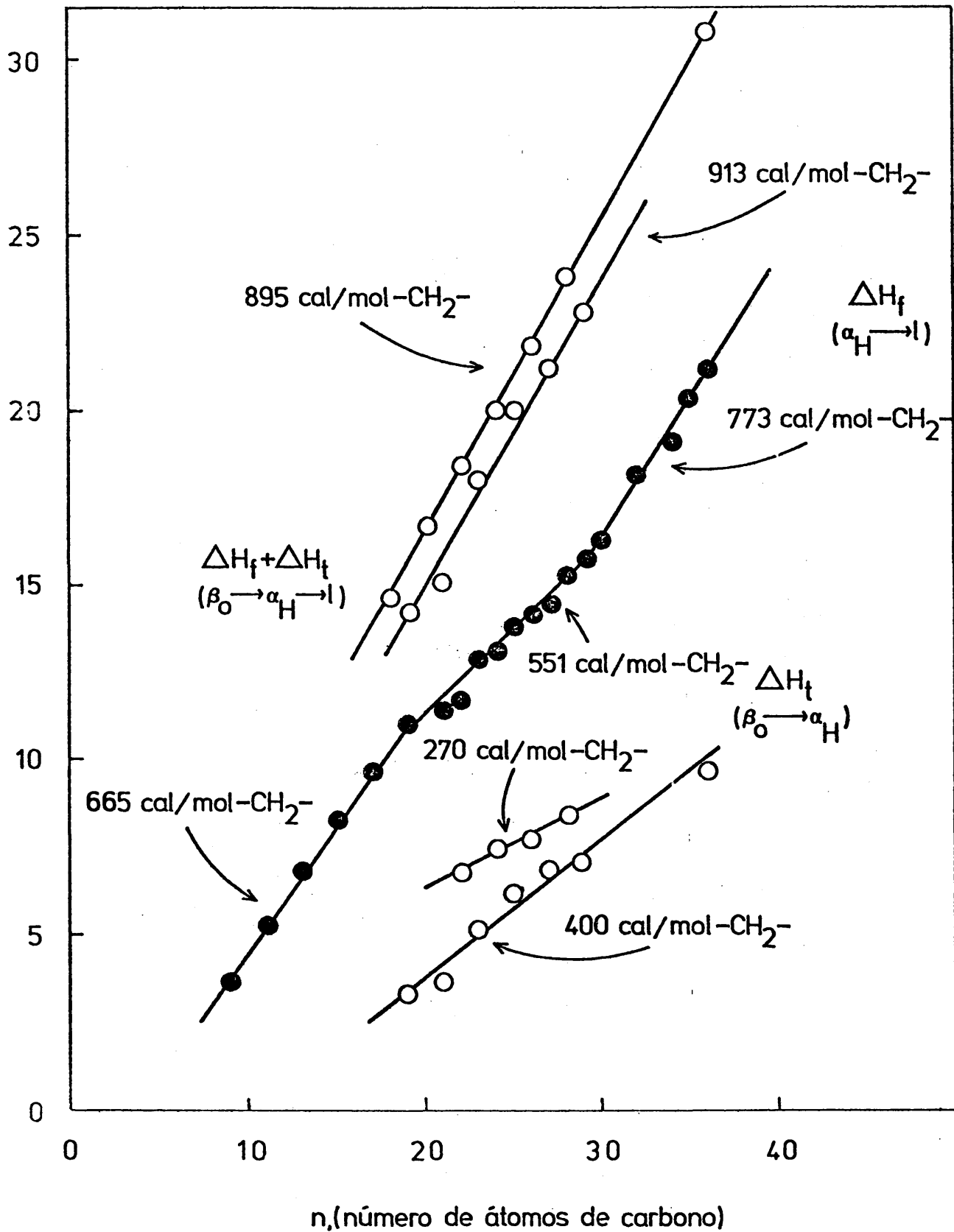


Figura 50. Representación de los datos de Schaerer et al. (84) y Broadhurst (81), de las entalpias de fusión de n-alcenos.

Recientemente, se han hecho estudios de IR a baja temperatura de un poliestearato de vinilo comercial (82), presentando un pronunciado hombro a 731 cm.^{-1} . Los estudios de rayos X de Shibaev et al. (74) a esta misma temperatura, del mismo compuesto, hacen referencia, en la zona de altos ángulos, únicamente al pico correspondiente a $4,19 \text{ \AA}$, estando ausentes los espaciados correspondientes a los sistemas ortorrómbico ($3,7 \text{ \AA}$) y triclinico ($4,55$; $3,47$ y $2,58 \text{ \AA}$).

A la vista de lo dicho, se puede decir que aunque no se tienen datos totalmente contradictorios, tampoco de los existentes se pueden alcanzar conclusiones definitivas, por lo que es factible presentar, como otra posible causa del desdoblamiento a baja temperatura de la banda a 725 cm.^{-1} , el que en estas condiciones, el paralelismo entre las varillas cilíndricas del modelo hexagonal se pierda en cierta forma, produciéndose una distorsión de los segmentos que constituyen las cadenas laterales, lo que podría dar lugar a un desdoblamiento de la ya mencionada región. Ello implicaría que los diagramas de difracción de rayos X no serían muy diferentes, y por tanto, no tendrían porque detectarse efectos térmicos significativos a los ya encontrados por la técnica de DSC. Este razonamiento podría ser la solución de compromiso entre todos los resultados experimentales. Sin embargo, es necesario admitir la idoneidad de más experimentación en los tres aspectos con que puede resolverse el problema, rayos X, DSC e IR a bajas temperaturas y condiciones térmicas establecidas.

Para finalizar, solo un brevísimo comentario a la representación de la variación de la relación de $D.O. 735 \text{ cm.}^{-1} / D.O. 745 \text{ cm.}^{-1}$ con la temperatura, efectuada para la serie homóloga de las PEMIS 05 en la Figura 51. En ella se aprecia, que el miembro más bajo de los que se presentan, la PEMI 05-10, no muestra ningún salto, lo que indica que no hay transición, cualquiera que sea la responsable de este pico a 735 cm.^{-1} , y que los saltos relativos a las demás PEMIS 05 son mucho menores que -

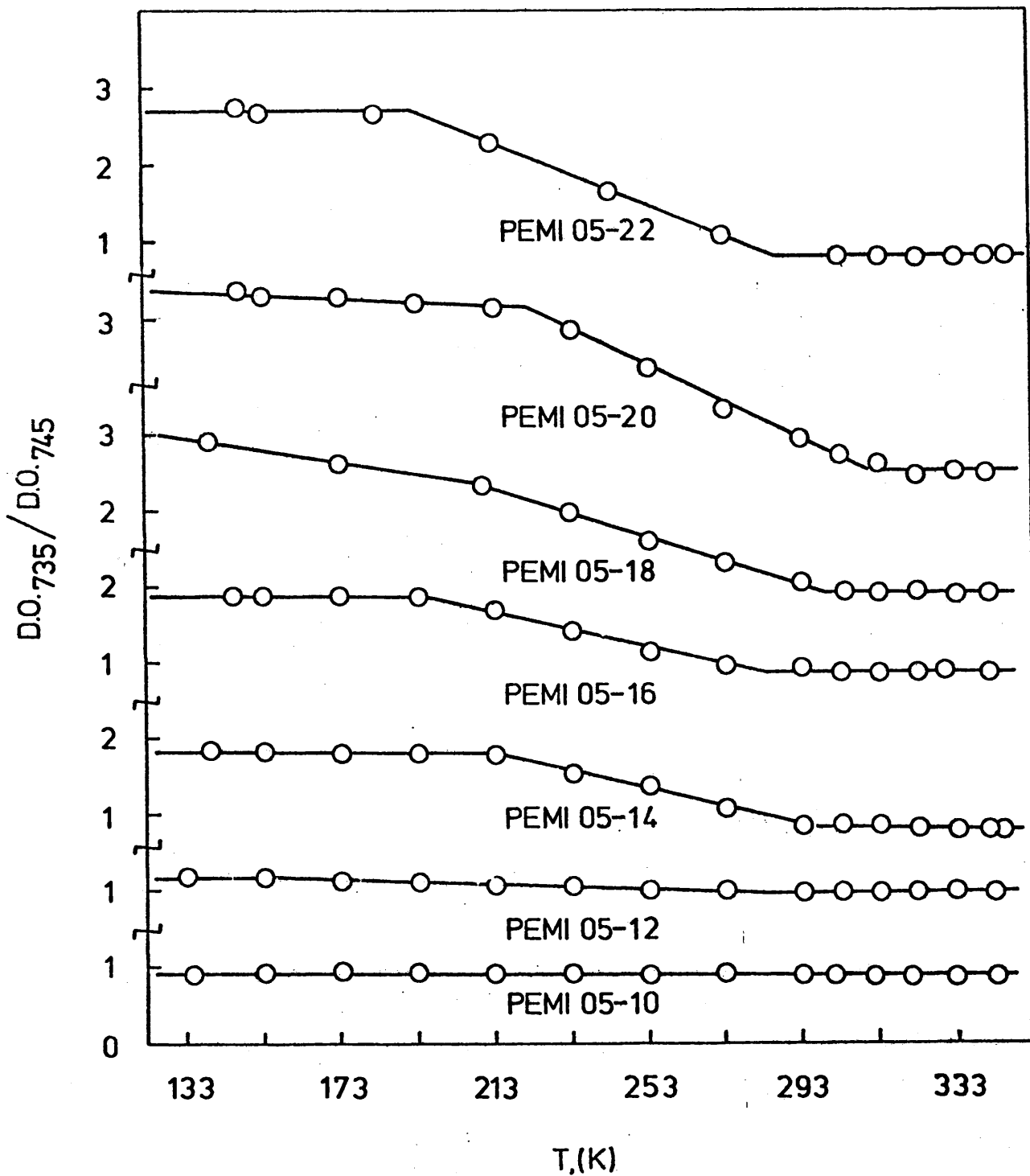


Figura 51. Representación de la relación de densidades ópticas $D.O.735/D.O.745$ en función de la temperatura, para la PEMI 05-10 (amorfa) y los miembros cristalinos de la serie de las PEMIS 05.

los de la Figura 48. Por todo ello, no sería extraño que esta dependencia también puede ser explicada por la última causa indicada para explicar el desdoblamiento, es decir, la existencia de zonas distorsionadas ó no alineadas paralelamente, en las cadenas laterales, a bajas temperaturas. En este sentido, Chapman (66) ha señalado que hay un tipo de estructura, nada usual, descubierto por Vand, Lomar y Lang (85) en la estructura cristalina de la forma A del hexanoato de potasio. Esta estructura difiere de otras subceldillas en que los ejes de las cadenas, que difieren de las de los planos en zig-zag, no son todos paralelos, cruzándose unos con otros en la misma capa por lo que los zig-zag de cadenas vecinas se fijan unos con otros. El espectro de absorción de IR del hexanoato de potasio, en esta forma cristalina, muestra solamente una única banda a 717 cm.^{-1} , con una banda adicional más débil a 737 cm.^{-1} .

VI. ESTUDIO DE LA CRISTALINIDAD EN CADENAS LATERALES. - TEMPERATURAS Y ENTALPIAS DE FUSION.

VI. 1 Introducción.

El estudio de la cristalinidad y propiedades en polímeros, ha sido posible, principalmente, gracias a la calorimetría diferencial programada (DSC). La atención prestada por los investigadores a esta técnica, ha estado orientada, en la mayoría de los casos, a estudios sobre polímeros lineales (86)(87)(88)(89), quedando el proceso de cristalización tan característico de los polímeros con largas cadenas laterales, relegado a cotas de escaso interés, y aún cuando se hubieran estudiado las propiedades termodinámicas de ciertas series de este tipo de polímeros, únicamente se han limitado al estudio de la variación de las temperaturas de fusión en función de la longitud de la cadena lateral (90)(91)(92).

VI. 1. 1 Antecedentes.

No obstante, cabe destacar la labor realizada por Jordan et al. (62)-(93)(94)(95)(96)(97), que han sido los únicos hasta la fecha, que han estudiado de una forma más profunda las propiedades termodinámicas de este tipo de polímeros, al tratar de relacionar éstas con la cristalinidad en tres series de polímeros, poli N-(-n-álquil) acrilatos, poli N-(-n-álquil) acrilamidas y poli (vinil) ésteres de longitudes de cadena lateral comprendidas entre 12 y 22 átomos de carbono (62), y de copolímeros de este tipo de compuestos con monómeros que no presentan cadenas laterales n-álquílicas (93).

Los citados autores, llegan a sugerir, como conclusión de estos estudios, que solamente una parte de las cadenas laterales participa en la cristalización, en tanto que la cadena principal y el resto de la cadena lateral se encuentran en estado amorfo, siendo además necesario, que se alcance una longitud crítica en las cadenas laterales, constante para cada

serie homóloga, para que se produzca dicha cristalización; lo cuál está de acuerdo con los estudios de difracción de rayos X disponibles en la literatura. Esta longitud crítica varía en función de la flexibilidad de la cadena principal, siendo mayor cuanto menor es la flexibilidad de la cadena principal, lo que parece indicar la existencia de un fenómeno de transporte que controlaría la cristalización. Así, cuanto mayor fuera la flexibilidad de la cadena, menor sería el término de transporte, y en consecuencia, la longitud crítica de cristalización sería menor. A pesar de todo, este es un aspecto que requiere ser considerado en detalle.

VI. 1. 2 Objetivos.

Las PEMIS 01, PEMIS 05 y PEMIS 10 presentan la característica de poseer un grupo éster intercalado en la cadena lateral que le da una gran flexibilidad. Además, como se ha podido comprobar por el estudio de difracción de rayos X, la cristalización no comienza hasta que se alcanza la longitud mínima contada a partir del éster y no a partir de la cadena principal. El hecho de disponer de tres series homólogas que se diferencian entre sí en la longitud de dicho puente de unión, nos va a permitir la evaluación de, como y en que medida, se produce la eliminación, parcial ó total, de las restricciones de la cadena principal a la cristalización de las cadenas laterales, lo que ayudará a deducir si la longitud mínima de cristalización está determinada por una alta energía antes de dicha longitud crítica, que impide la nucleación, ó si por el contrario, es el fenómeno de transporte en el fundido el que controla la cristalización.

Otro aspecto interesante será el estudio comparativo entre las tres series de poli N-(n -alquiloxicarbonil- n' -alquil) maleimidias y la serie homóloga de poli N-(n -alquil) maleimidias estudiadas anteriormente en este laboratorio (61). La diferencia entre ambos grupos estriba en que en la última serie el puente de unión entre la cadena principal y la cadena late

nal forma parte de la primera, lo que permitirá ver la influencia de la rigidez de la cadena principal sobre las propiedades de las cadenas laterales. Tendremos por tanto, dos grupos de polímeros con cadenas laterales n-alquílicas, pero con puentes de unión muy diferentes, lo que permitirá la obtención de conclusiones acerca de la influencia de estos factores en la cristalización.

VI.2 Parte experimental.

VI.2.1 Técnica calorimétrica diferencial de barrido (DSC).

Las medidas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se llevaron a cabo con un calorímetro diferencial de barrido Du Pont, modelo 990, con un accesorio de baja temperatura y nitrógeno líquido como agente refrigerante.

Las condiciones de medida utilizadas fueron las siguientes: velocidad de barrido $5^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, selector de sensibilidad $10 \text{ mcal}/\text{seg.}$, escala del registro $10^{\circ}\text{C}/\text{cm.}$

Las muestras se encapsularon en capsulas de aluminio, y para cada homopolímero se utilizaron dos muestras de diferente peso. Todas las muestras sufrieron el mismo tratamiento: una vez introducidas en la célula DSC se enfriaron desde temperatura ambiente hasta -100°C , para después calentar a $5^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ hasta una temperatura superior en 40°C al punto de fusión correspondiente a cada muestra. A continuación, se volvió a enfriar la muestra hasta -100°C y se calentó de nuevo, utilizando la segunda fusión para obtener los valores experimentales de la temperatura y la entalpía de fusión, que posteriormente se han empleado en los cálculos para la determinación de otras magnitudes termodinámicas y estructurales. Obviamente este procedimiento ha permitido que todas las medidas obtenidas sean comparables, al haber sido sometidas todas las muestras a condiciones idénticas de cristalización, aunque los valores obtenidos no represen

ten valores de equilibrio.

El final de la curva de fusión fue tomada como la temperatura de fusión en todos los experimentos, en parte porque el procedimiento dió el valor más regular a medida que la longitud de la cadena lateral variaba. La desaparición del último rastro de cristalinidad es el criterio normal de fusión de equilibrio (98), pero dadas las velocidades de calentamiento-empleadas, el equilibrio solo se consiguió en primera aproximación.

Las lecturas de temperatura se corrigen utilizando una serie de patrones de elevada pureza y punto de fusión perfectamente conocido. Estos patrones incluyen, indio metal, ácido estearico, ácido laurico y agua bidestilada. Los puntos de fusión de los patrones de todas las muestras analizadas se midieron siguiendo el criterio arriba citado.

Las entalpías de fusión se midieron a partir de las áreas de las endotermas, utilizando como referencia una muestra de 28,90 mg. de indio-metal. Las mencionadas áreas se determinaron gravimetricamente.

VI. 2. 2 Técnica refractométrica.

Las muestras, investigadas a partir de los datos calorimétricos, fueron sometidas a la técnica refractométrica, calentandolas desde temperatura ambiente a una velocidad de 1°C cada treinta minutos. Normalmente no se produjo ningún cambio en el índice de refracción hasta cinco minutos más tarde. Concretamente estas transiciones fueron consideradas como puntos de fusión muy cercanos a las que se obtuvieran a velocidades tan lentas como las empleadas normalmente en dilatometría. Consideradas de esta forma, fueron utilizadas en la serie de cálculos que se indicarán posteriormente.

VI. 3 Resultados experimentales.

VI. 3. 1 Poli N-(-n-alkiloxycarbonil-metil) maleimidas.

En la Figura 52, se muestran los DSCgramas correspondientes a los miembros de una serie homóloga de poli N-(n-alquilocarbonil-metil) maleimidias que presentan cristalinidad en las cadenas laterales. Como se puede apreciar, los picos que se muestran, manifiestan una paulatina agudización del área de fusión y un aumento del punto de fusión, como consecuencia lógica tanto de un aumento del tamaño como de la homogeneidad de los cristalitos. Las endotermas no corresponden a igual cantidad de muestra en todos los casos.

En la Tabla XX, se han recogido los datos de las temperaturas de fusión, obtenidas tanto calorimetricamente como por refractometría que se indicaran más adelante. Como se aprecia fácilmente, los correspondientes a los datos refractométricos son ligeramente más altos. Una representación de ambos grupos de datos ha sido realizada en la Figura 53.

Los datos refractométricos, incluidos en la Tabla XX, se han obtenido de la discontinuidad que tiene lugar al representar el índice de refracción, n_D , en función de la temperatura, como puede verse en la Figura 54.

A partir de las entalpías de fusión aparentes, determinadas a partir de las endotermas de la Figura 52, y de las temperaturas de fusión, obtenidas refractometricamente, se han calculado las entropías de fusión $\Delta S_f = \Delta H_f / T_m$. Todos estos datos se encuentran incluidos en la ya mencionada Tabla XX.

VI. 3. 2 Poli N-(5-n-alquilocarbonil-n-pentil) maleimidias.

Los DSCgramas correspondientes a los miembros cristalinos de esta serie homóloga están recogidos en la figura 55, mostrando el progresivo estrechamiento del máximo de fusión y aumento del punto de fusión, cuyos valores son inferiores a los obtenidos por refractometría, como se puede constatar en la Tabla XXI, y en la representación conjunta de los mismos,

Cp, (milicalories/second), Relative units

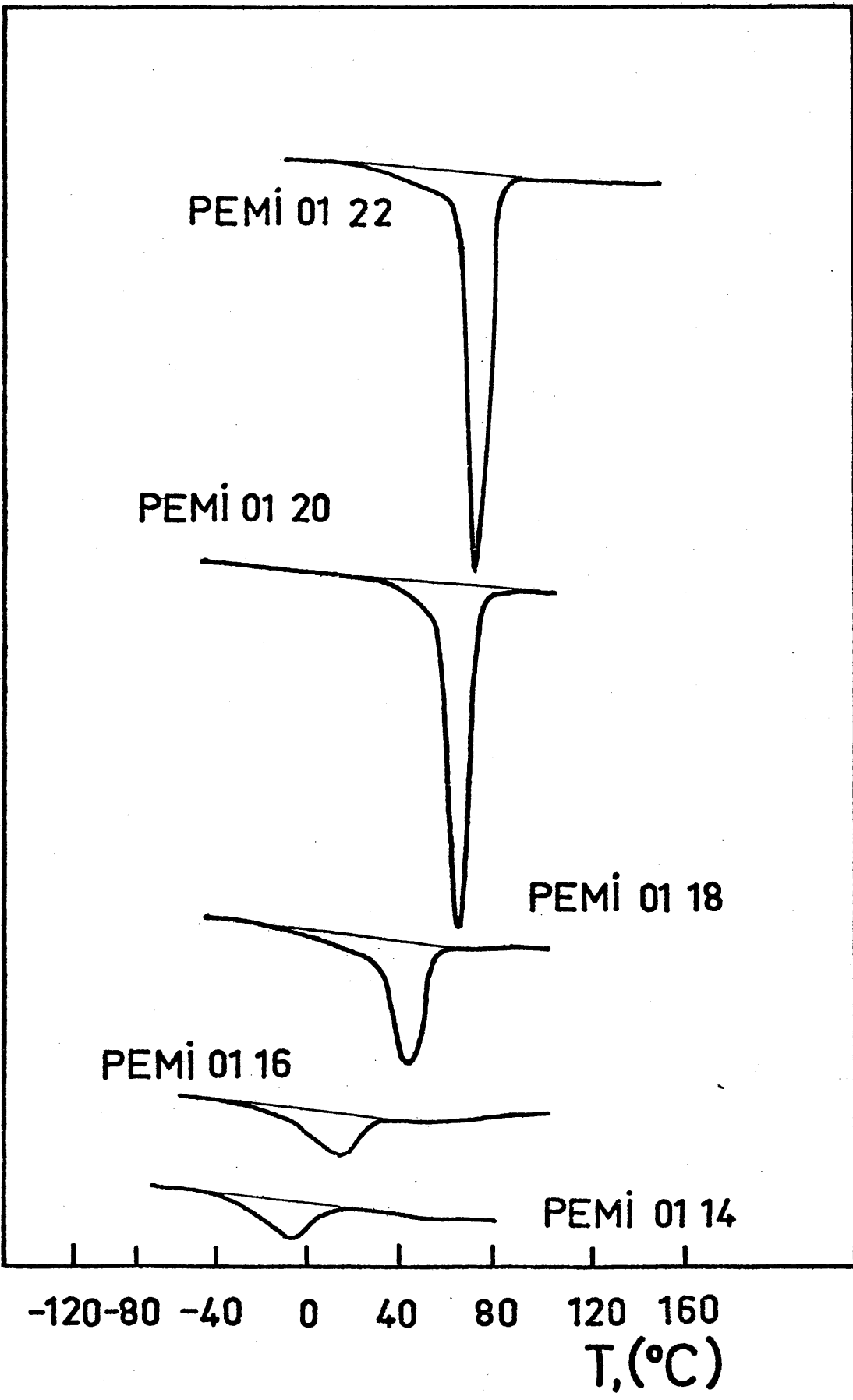


Figura 52. Representación de los DSCgramas como una función de Cp frente a T indicando las temperaturas de fusión aparentes para una serie de PEMIS 01 con cristalinidad en las cadenas laterales.

Tabla XX. Representación de las magnitudes: entalpías de fusión aparentes (ΔH_f), temperaturas de fusión obtenidas por DSC y refractometría (T_m), y entropías de fusión aparentes (ΔS_f) de una serie homóloga de poli N-(n-alquiloxicarbonil-metil) maleimidas que poseen cristalinidad en las cadenas laterales.

Compuesto.	ΔH_f (cal/g)	PM unidad estructural	ΔH_f (cal/mol)	T_m , (K)		ΔS_f cal/mol K
				DSC	refractometría	
PEMI 01-22	18, 38	463, 7	7351, 58	346, 7	345, 2	21, 30
PEMI 01-20	13, 60	435, 6	5924, 60	337, 2	336, 2	17, 62
PEMI 01-18	9, 63	407, 6	3924, 15	320, 2	323, 2	12, 14
PEMI 01-16	5, 74	379, 5	2177, 06	290, 2 (a)	303, 7	7, 19
PEMI 01-14	3, 57	351, 5	1256, 29	268, 2 (b)	289, 2	4, 34

(a). 303, 2 K al final de la fusión.

(b). 289, 2 K al final de la fusión.

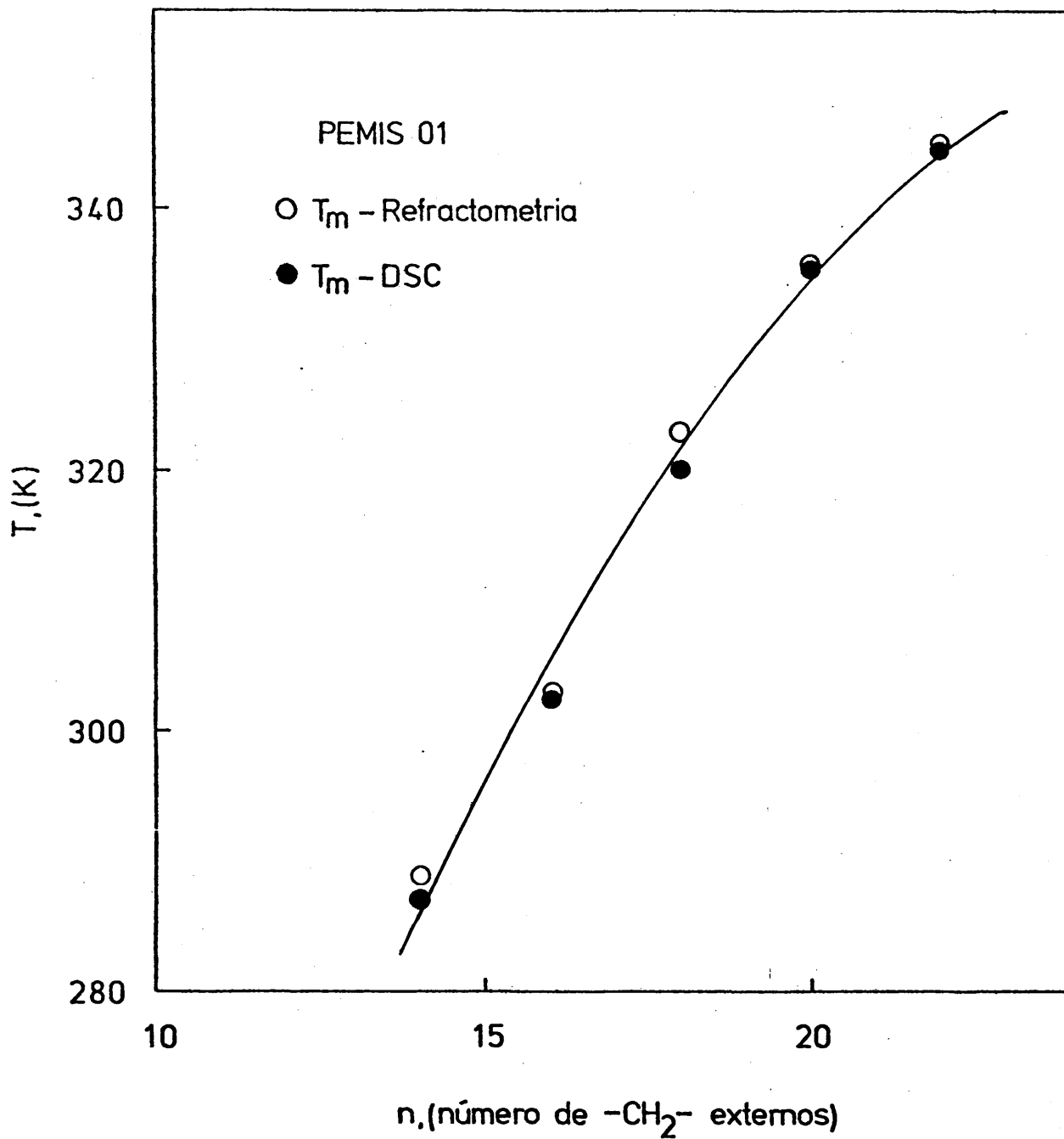


Figura 53. Representación de las temperaturas de fusión aparentes (T_m), obtenidas por refractometria y por DSC, frente al número de metilenos de la cadena exterior para una serie de poli N-(n-alkyloxycarbonyl-metil) maleimidias que presentan cristalinidad en las cadenas laterales.

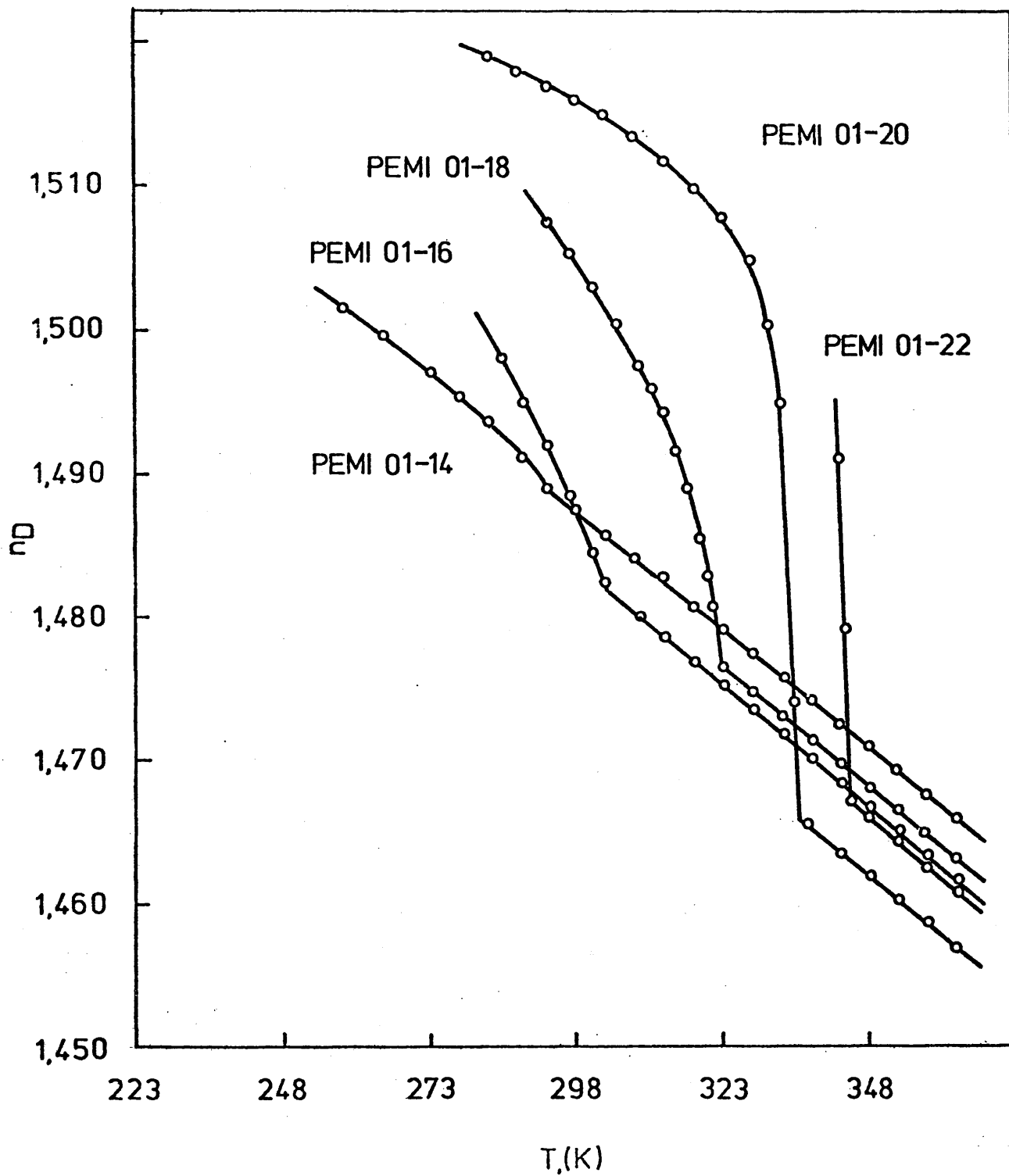


Figura 54. Representación de la variación del índice de refracción, n_D , con la temperatura para una serie de poli N-(n-alquilocarboxil-metil) maleimidadas con cristalinidad en las cadenas laterales.

C_p (milicalories/second), Relative units

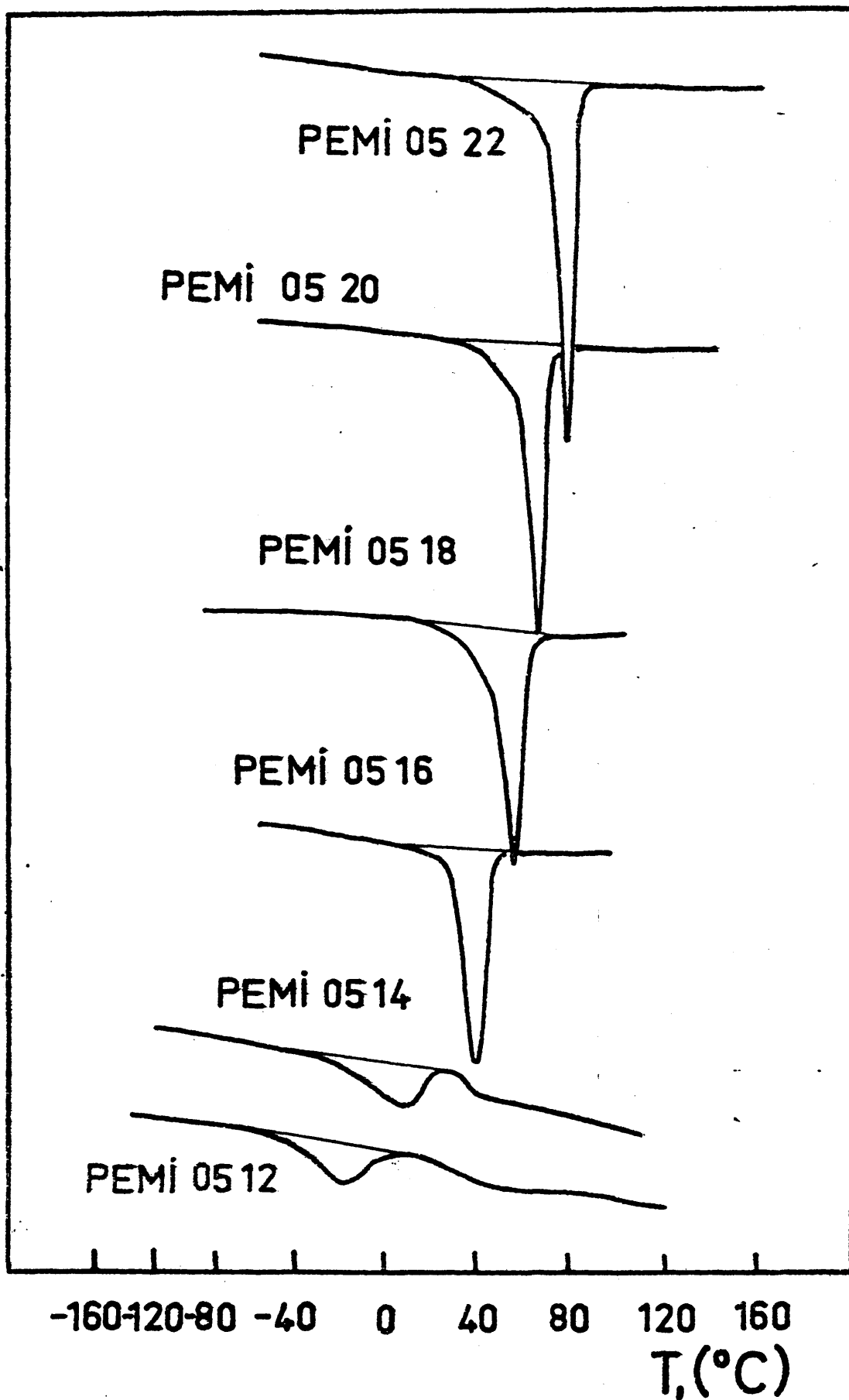


Figura 55. Representación de los DSCgramas como una función de C_p frente a T , indicando las temperaturas de fusión aparentes para una serie de PEMIS 05, con cristalinidad en las cadenas laterales.

Tabla XXI. Representación de las magnitudes: entalpías de fusión aparentes (ΔH_f), temperaturas de fusión obtenidas por DSC y refractometría (T_m), y entropías de fusión aparentes (ΔS_f) de una serie homóloga de poli N-(5-n-alquiloxycarbonil-n-pentil) maleimidas que poseen cristalinidad en las cadenas laterales.

Compuesto.	ΔH_f (cal/g)	PM unidad es tructural	ΔH_f (cal/mol)	T_m , (K)		ΔS_f cal/mol K
				DSC	refractometría	
PEMI 05-22	15, 63	519, 8	8122, 32	348, 5	350, 7	23, 16
PEMI 05-20	13, 34	491, 7	6557, 33	338, 2	339, 2	19, 23
PEMI 05-18	9, 64	463, 7	4468, 75	326, 9	328, 2	13, 62
PEMI 05-16	7, 49	435, 6	3263, 04	313, 8	315, 2	10, 35
PEMI 05-14	5, 18	407, 6	2112, 60	283, 2 (a)	295, 2	7, 16
PEMI 05-12	-----	379, 5	-----	-----	273, 2 (b)	-----

(a). 294, 2 K al final de la fusión. (b). No hay criterio experimental suficiente para decidir si es T_m ó T_g

realizada en la Figura 56. Esto es debido, como ya se ha mencionado, a que el método de refractometría es mucho más realístico que la técnica de calorimetría diferencial programada, tanto por el efecto de la velocidad de calentamiento como por la propia definición del punto de fusión.

En la Figura 57 se presentan los datos refractométricos de esta misma serie, que se han obtenido, como en el caso de las PEMIS 01, a partir de la discontinuidad obtenida en la representación del índice de refracción, n_D , en función de la temperatura.

Empleando las entalpías de fusión aparentes, obtenidas de la Figura 55, y las temperaturas de fusión de origen refractométrico, se han obtenido las entropías de fusión ΔS_f , incluidas en la Tabla XXI.

VI.4 Discusión de los resultados.

VI.4.1 Cálculo de las entropías de fusión aparentes.

Las entropías de fusión fueron calculadas a partir de la conocida relación:

$$\Delta S_f = \Delta H_f / T_m \quad [6.1]$$

en el supuesto que la transición del fundido, T_m , sea el verdadero punto de fusión de equilibrio, y que el calor de fusión represente a la fase cristalina completa (97). Mientras que los puntos de fusión obtenidos por refractometría pueden considerarse como valores de equilibrio, los encontrados por calorimetría no. Consecuentemente, las entropías calculadas a partir de medidas de DSC, llevarán implícito mayor error que aquellas basadas en refractometría. Por ello, para el cálculo de las entropías de fusión se utilizarán las temperaturas deducidas por refractometría.

Con todo esto, una representación de ΔS_f frente a n , número de átomos de carbono, debe dar una relación lineal, al menos dentro del estrecho intervalo de n estudiado, ya que según Flory y Vrij (99), esta línea

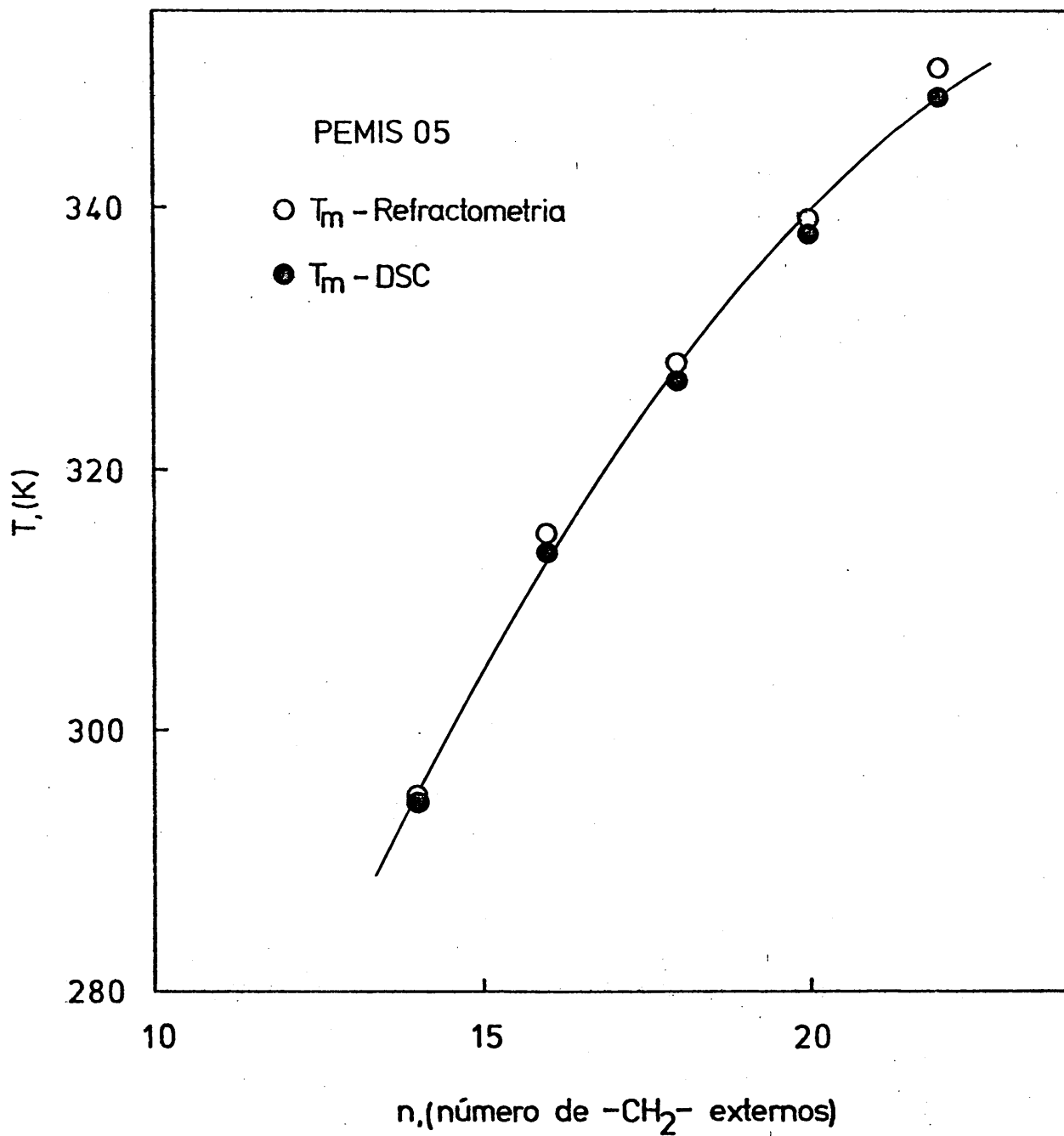


Figura 56. Representación de las temperaturas de fusión aparentes (T_m), obtenidas por refractometría y por DSC, frente al número de metilenos de la cadena exterior para una serie de poli N-(5-n-alquilocarbonil-n-pentil) maleimidadas que presentan cristalinidad en las cadenas laterales.

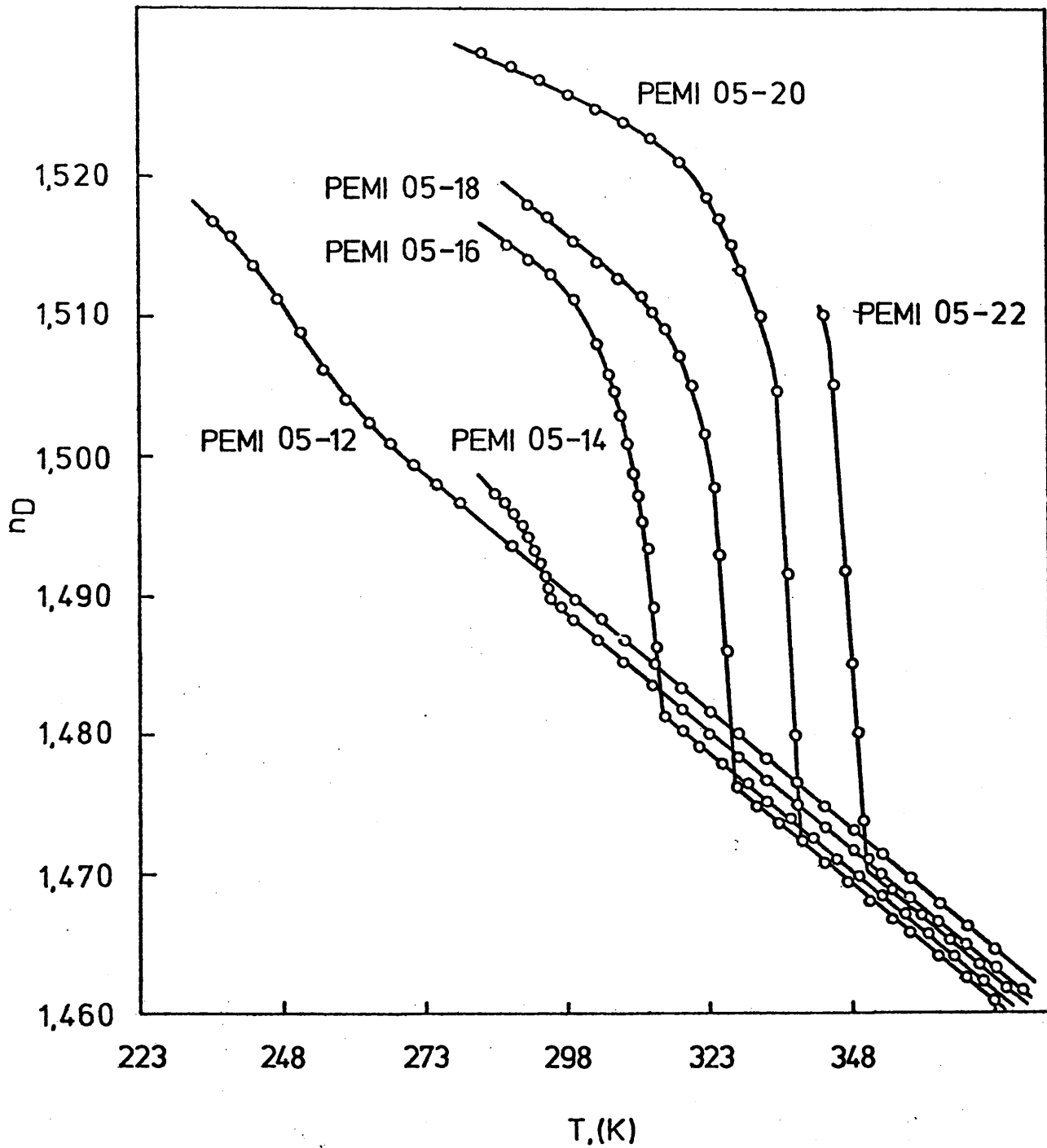


Figura 57. Representación de la variación del índice de refracción, n_D , con la temperatura para una serie de poli N-(5-n-alquilocar-bonil-n-pentil) maleimidias con cristalinidad en las cadenas la terales.

ridad se observa normalmente para correlaciones de entalpia ó entropia - frente a longitud de cadena en estrechos intervalos de n. Dichas relaciones responden a ecuaciones polinómicas de primer grado:

$$\Delta H_f \text{ (cal/mol.)} = \Delta H_{fe} + \alpha(n) \quad [6.2]$$

$$\Delta S_f \text{ (cal/mol-grado)} = \Delta S_{fe} + \beta(n) \quad [6.3]$$

Los factores α y β representan la contribución de cada grupo metilénico suplementario al calor y entropia de fusión respectivamente. Las constantes ΔH_{fe} y ΔS_{fe} , reflejan las contribuciones de los finales de cadena a los respectivos cambios de entalpia y entropia.

En el caso de la ecuación [6.2], su representación, ΔH_f versus n, - permitirá obtener el valor de n para el cual $\Delta H_f = 0$, ó sea, el número - crítico de grupos metilenos insuficiente para posibilitar la formación de - estructuras ordenadas (100).

Una representación de los valores de ΔS_f , calculados a partir de los valores ΔH_f y T_m , tomados de las Tablas XX, XXI y XXII, se ha llevado a cabo en la Figura 58. En el caso de las poli N-(-n-alquilocarbonil-metil) maleimidias (PEMIS 01), el valor de β , representante de la contribución de cada grupo metilénico suplementario a la entropia de fusión, resultó ser de 2,22 cal/mol.K-CH₂-, valor determinado por ajuste de mínimos cuadrados. Para las PEMIS 05, un cálculo análogo al anterior, dió un valor para β de 2,05 cal/mol.K-CH₂-. Estos valores, junto con él de las PEMIS 10, $\beta = 2,02$ cal/mol.K-CH₂-, nos permiten escribir la siguiente secuencia:

$$\text{PEMIS 10} < \text{PEMIS 05} < \text{PEMIS 01} \quad [6.4]$$

VI.4.2 Estimaciones de la cristalinidad de las cadenas laterales.

Existen varios métodos para la determinación del grado de cristalinidad en polímeros lineales (100).

Tabla XXII. Representación de las magnitudes: entalpías de fusión aparentes (H_f), temperaturas de fusión obtenidas por DSC y refractometría (T_m), y entropías de fusión aparentes (S_f) de una serie homóloga de poli N-(10-n-alquiloxicarbonil-n-decil) maleimidas que poseen cristalinidad en las cadenas laterales.

Compuesto.	ΔH_f (cal/g)	PM unidad es tructural	ΔH_f (cal/mol)	T_m , (K)		ΔS_f (cal/mol K)
				DSC	refractometría	
PEMI 10-22	16, 70	590, 0	9852, 0	339	340, 2	28, 98
PEMI 10-20	14, 93	562, 0	8390, 1	330	339, 2	24, 74
PEMI 10-18	12, 66	533, 1	6756, 5	321	331, 2	20, 40
PEMI 10-16	10, 86	505, 9	5495, 1	312	324, 2	16, 95
PEMI 10-14	7, 13	477, 8	3848, 2	297	312, 2	12, 33
PEMI 10-12	4, 24	449, 7	2357, 3	275	298, 2	7, 90

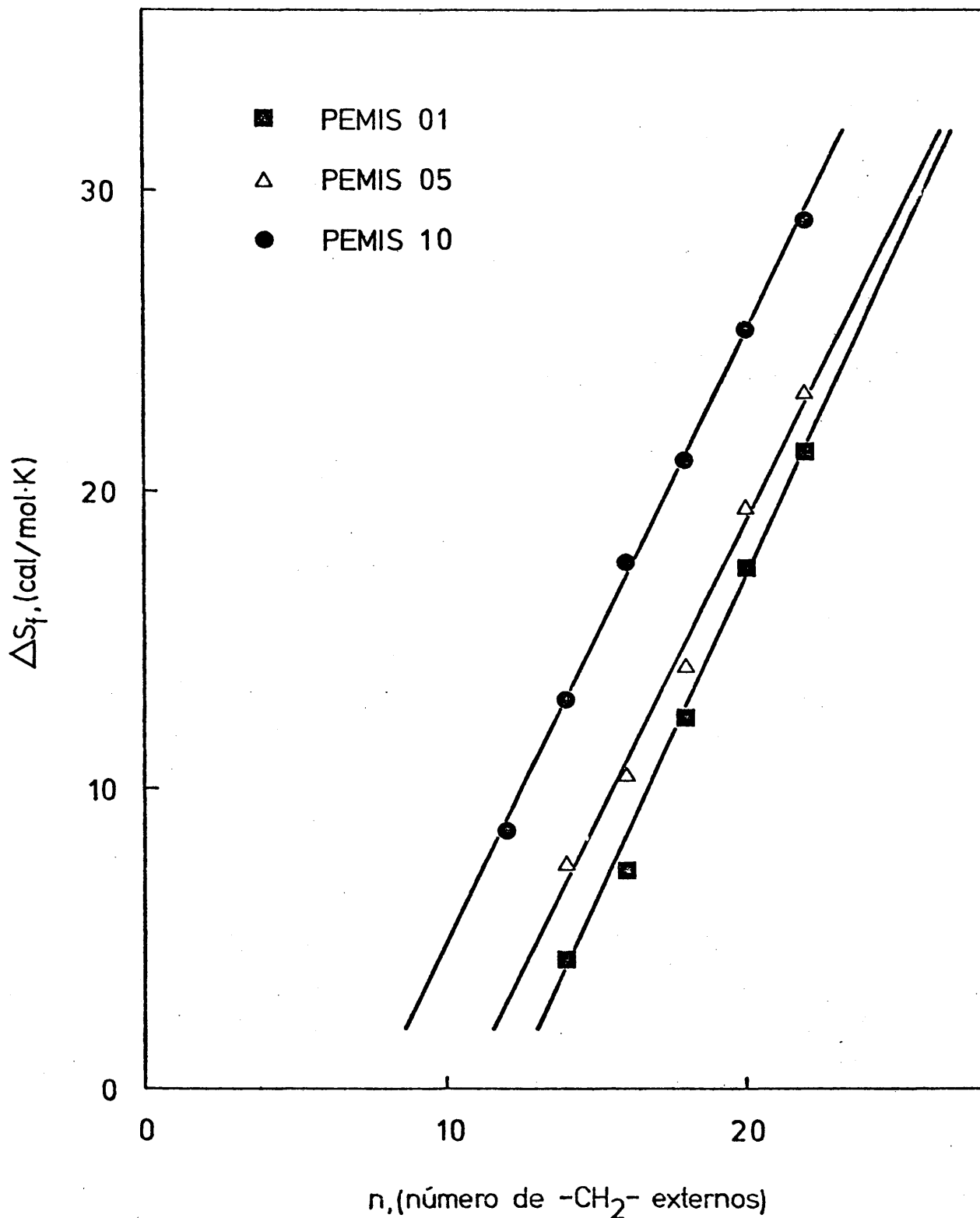


Figura 58. Representación de las entropías de fusión (S_f), obtenidas por DSC y refractometría, frente al número de metilenos externos para las series de PEMIS 01, PEMIS 05 y PEMIS 10 que presentan cristalinidad en las cadenas laterales.

Uno de ellos, consiste en que la cristalinidad puede ser estimada calorimetricamente cuando se puede emplear la siguiente relación (102):

$$X_c = \Delta H_f / \Delta H_{fo} \quad [6.5]$$

donde ΔH_f , es el calor ó entalpia de fusión por unidad estructural determinada calorimetricamente, y ΔH_{fo} , el calor de fusión para una muestra 100 % cristalina, cuya determinación se realiza a partir de un método independiente y medidas calorimétricas con muestras de diversos grados de cristalinidad. Normalmente este valor está muy mal establecido para la casi totalidad de los polímeros, con la única excepción del polietileno, del cual se ha conseguido determinar ΔH_{fo} , de una forma más adecuada y precisa (103), puesto de manifiesto por la ausencia de valores discordantes sobre su magnitud en la literatura.

Llegados a este punto, es necesario hacer resaltar que, en este tipo de sistemas poliméricos en forma de peine, unicamente una fracción de la cadena lateral, constante para cada polímero, contribuye al desarrollo de la fase ordenada, por lo que el calor de fusión de una muestra completamente cristalina no puede determinarse en este caso.

La difracción de rayos X, tanto para el caso de las diferentes poli-N-maleimidas estudiadas, como para el poli (vinil) estearato (100)(75), los poli (-n-alquil) acrilatos (100) y, probablemente los poli (-n-alquil) metacrilatos, han demostrado que las cadenas laterales de los polímeros en forma de peine, están ordenados perpendicularmente al plano que forma la cadena principal formando una estructura hexagonal modificada, similar a la que adoptan muchos n-alcanos, unos grados por debajo de su punto de fusión (81). Sin embargo, tanto en parte de las PEMIS n', como en otros pocos casos (53), esta forma cristalina persiste a cualquier temperatura por debajo del punto de fusión. Por este motivo, parece apropiado y razonable tomar como una 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 estos polímeros. La transición $\alpha_H \rightarrow I$, ha sido ampliamente estudiada y analizada críticamente por Broadhurst (81).

De acuerdo con Flory y Vrij (99), las entalpías de fusión para las parafinas pueden representarse según una ecuación lineal del tipo:

$$\Delta H_f (\text{cal/mol}) = C + K(n) \quad [6.6]$$

en donde C, representa el valor de la entalpia debido a los grupos finales y K, la contribución de cada grupo metilénico a la entalpia de fusión. El valor de α obtenido para la transición $\alpha_H \rightarrow$ líquido de las parafinas es de 734,9 cal/mol $-\text{CH}_2-$ (81), inferior al encontrado para la transición del sistema ortorrómbico al líquido ($\beta_O \rightarrow$ líquido), que presentan los n-alcanos más altos hasta el polietileno. En este caso se ha considerado el valor de 950 cal/mol $-\text{CH}_2-$. Dado que en una parafina, al contrario que en los compuestos estudiados en la presente Memoria, todos los metilenos de la cadena participan en la cristalinidad, de acuerdo con Jordan (90), el calor de fusión de una parafina se puede considerar como el correspondiente al de una muestra 100% cristalina.

Se puede por tanto, sustituir ΔH_{fo} de la ecuación 6.5 por ΔH_f de la ecuación 6.6, con lo que la fracción cristalina queda así:

$$X_c = (\Delta H_f (n) 14,026) / (C + K(n)) \quad [6.7]$$

en donde ΔH_f viene expresado en cal/g. La constante numérica es el peso molecular de una unidad metilénica, con el fin de convertir el valor de ΔH_f en cal/mol $-\text{CH}_2-$, y n es el número de grupos metilenos de la cadena exterior, incluyendo el grupo terminal. C se ha considerado cero en este caso porque los datos de interés son los cambios entálpicos de corto intervalo asociados con la fusión de cada grupo metileno, criterio este, también adoptado por Broadhurst (81) y Jordan (62).

La cristalinidad presente únicamente en la cadena exterior X_{cs} , es:

$$X_{CS} = f \cdot X_c \quad [6.8]$$

en donde f queda definido como,

$$f = \frac{\text{PM unidad estructural}}{\text{PM cadena lateral externa} - 1,026} = \frac{\Delta H_f (\text{cal/mol. unidad})}{\Delta H_f (\text{cal/g})(n) 14,026} \quad [6.9]$$

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

$$n_c = X_{CS} \cdot n = f \cdot X_c \cdot n = \frac{\Delta H_f (\text{cal/mol. unidad})}{734,9 (\text{cal/mol.} - \text{CH}_2 -)} \quad [6.10]$$

y por tanto, el número de metilenos amorfos, n_a , sera:

$$n_a = n - n_c \quad [6.11]$$

Un segundo método, para la determinación de la cristalinidad se basa en el hecho, mencionado anteriormente, de que la representación de los valores de las entalpias de fusión frente al número de metilenos da lugar a una línea recta, linealidad observada, según Flory y Vrij (99), para intervalos de n cortos,

$$\Delta H_f (\text{cal/mol.}) = \Delta H_{fe} + \alpha(n) \quad [6.12]$$

ecuación muy similar a la expresión [6.6].

Cuando $\Delta H_f = 0$, esto es, cuando se produce la fusión, se puede decir que todos los grupos metilenos se encuentran en estado amorfo, es decir, el número de metilenos por debajo de los cuales no existe aparente cristalinidad es,

$$n'_a = \Delta H_{fe} / \alpha \quad [6.13]$$

Si se supone que este valor es constante a medida que aumenta, sin límite, la longitud de la cadena lateral, la cristalinidad puede venir expresada como:

$$X'_c = (n - n'_a) \cdot 14,026 / \text{PM. unidad estructural} \quad [6.14]$$

Igualmente en este método, el número de grupos metilenos cristalizados es de:

$$n'_c = n - n'_a \quad [6.15]$$

Si las suposiciones intrínsecas a las ecuaciones [6.7] y [6.14] son correctas, ambos métodos deben conducir al mismo grado de cristalinidad, en otras palabras,

$$X_c = X'_c \quad [6.16]$$

Hay que poner de relieve, que las cristalinidades obtenidas por Greenberg y Alfrey (91) para los poli(-n-alquil) acrilatos y los poli(-n-alquil)-metacrilatos, a partir de medidas de volúmenes específicos, así como los obtenidos por Jordan (62) para las tres series, poli(-n-alquil) acrilatos, poli(-n-alquil) acrilamidas y poli(vinil) ésteres, mediante calorimetría, y por Gonzalez de la Campa para las poli N-(10-n-alquiloxicarbonil-n-decil) maleimidias (3) también con medidas calorimétricas, empleando ambos métodos, son plenamente coincidentes.

La buena concordancia entre los valores de X_c y X'_c , confirman que es válida la suposición hecha por Jordan (62), de que las entalpías de fusión de las parafinas en el sistema hexagonal se pueden utilizar como las de una muestra de polímero totalmente cristalina.

En el caso de las poli N-(n-alquiloxicarbonil-metil) maleimidias, una representación de ΔH_f frente a n , número de $-\text{CH}_2-$ externos, Figura 59, conduce a una línea recta cuya pendiente y ordenada en el origen son $\alpha = 796,9 \text{ cal/mol } -\text{CH}_2-$ y $\Delta H_{fe} = -10.217,6 \text{ cal/mol}$ respectivamente. Si estos datos se introducen en la ecuación [6.13], se obtiene un valor de n'_a de 12,82 metilenos, por debajo de los cuales no existe cristalinidad aparente. Los dos métodos empleados para la estimación de la cristalinidad de las PEMIS 01, en las cadenas laterales, se han reunido en la Tabla XXIII. En ésta puede observarse claramente que X_c y X'_c concuerdan

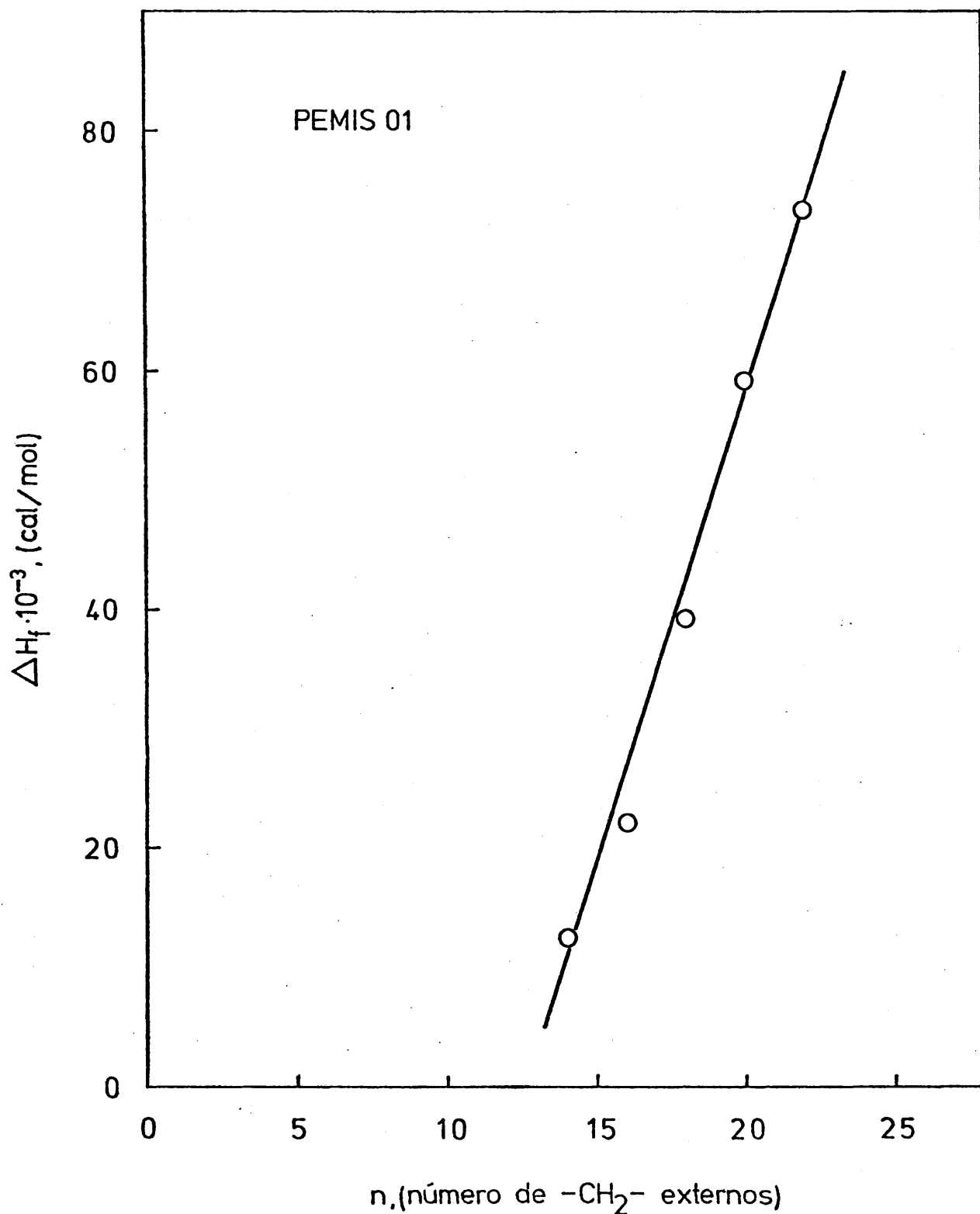


Figura 59. Representación de las entalpías de fusión aparentes (ΔH_f), obtenidas mediante DSC, en función del número de metilenos externos para una serie de poli N-(-n-alquiloxycarbonil-metil)maleimidias que presentan cristalinidad en las cadenas laterales.

Tabla XXIII. Estimación de la cristalinidad de las cadenas laterales para una serie homóloga de poli N-(n-alquilo)carbonil-metil maleimidas.

Compuesto.	PM unidad es tructural	PM cadena exterior	Cristalinidad		f, [6.9]	$X_{CS'}$ [6.8]	nº de metilenos cristalinos		nº de metilenos amorfos	
			X_c [6.7]	X'_c [6.14]			n_c [6.10]	n'_c [6.15]	n_a [6.11]	n_a [6.13]
PEMI 01-22	463, 7	308, 59	0, 35	0, 28	1, 30	0, 45	10, 00	9, 18	12, 00	12, 82
PEMI 01-20	435, 6	280, 54	0, 26	0, 23	1, 55	0, 40	8, 06	7, 18	11, 94	12, 82
PEMI 01-18	407, 6	252, 49	0, 18	0, 18	1, 61	0, 30	5, 34	5, 18	12, 66	12, 82
PEMI 01-16	379, 5	224, 43	0, 11	0, 12	1, 69	0, 19	2, 96	3, 18	13, 04	12, 82
PEMI 01-14	351, 5	196, 38	0, 07	0, 05	1, 79	0, 12	1, 71	1, 18	12, 29	12, 82

dentro de los límites marcados por el error experimental.

De igual manera, la aplicación de las ecuaciones [6.12] y [6.13] a los datos de las poli N-(5-n-alquilocarbonil-n-pentil) maleimidadas, cuya representación se ha hecho en la Figura 60, proporciona unos valores de $\alpha = 765,7 \text{ cal/mol } -\text{CH}_2-$, $\Delta H_{fe} = -8877,6 \text{ cal/mol}$ y $n'_a = 11,59$, inferiores comparativamente en relación a los correspondientes valores de la serie homóloga de las PEMIS 01, y de cuyo significado se tratará más adelante.

El desarrollo numérico del cálculo de la cristalinidad queda resumido en la Tabla XXIV, de cuya observación se deduce que X_c y X'_c concuerdan satisfactoriamente.

VI.4.3 Temperatura de fusión límite de la modificación hexagonal en cadenas laterales.

Desde hace mucho se sabe, gracias al trabajo de Garner et al. (104)-(105)(106)(107)(108), y a publicaciones de trabajos posteriores (109)(110), que los puntos de fusión de cadenas n-alquílicas convergen en un valor común, cuando la cadena carbonacea se hace infinitamente larga. En definitiva, este punto de fusión correspondería a un cristal compuesto de cadenas completamente extendidas de polimetileno lineal. La relación entre T_m y n , suponiendo la linealidad tanto de la entalpia, como de la entropía, tiene la forma:

$$T_m = (\Delta H_{fe} + n)/(\Delta S_{fe} + n) = T_{m_0} (n + a)/(n + b) \quad [6.17]$$

en donde $T_{m_0} = \alpha/\beta$ para $n \rightarrow \infty$ es la llamada temperatura límite, y a y b son dos constantes. Dicha ecuación solamente se puede aplicar a cristales de la misma geometría.

Mientras es ampliamente reconocido que la linealidad de la entalpia frente a n se cumple (99)(111), no lo es así para la entropía (99), aún -

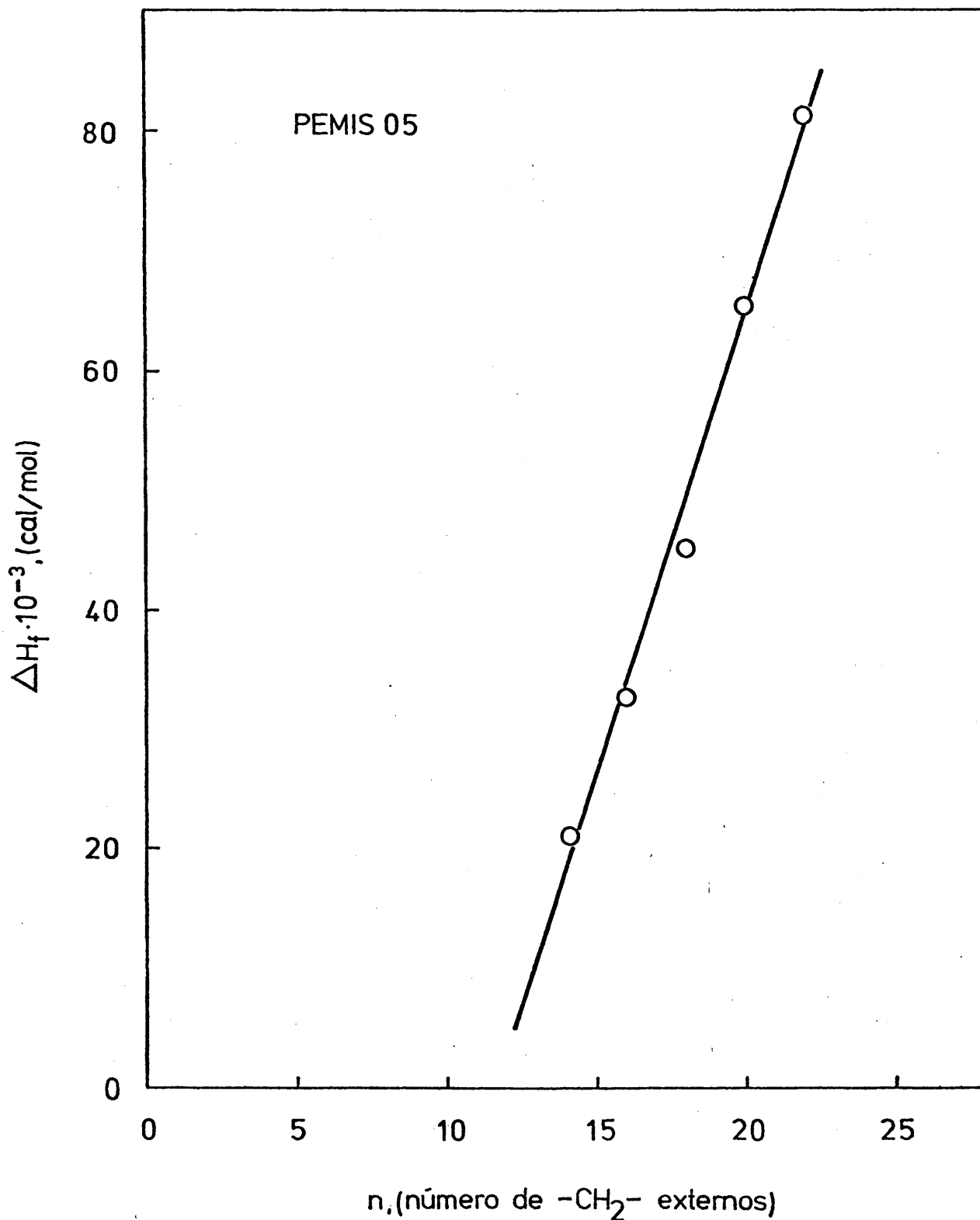


Figura 60. Representación de las entalpías de fusión aparentes (ΔH_f), obtenidas mediante DSC, en función del número de metilenos externos para una serie de poli N-(5-n-alquiloxycarbonil-n-pentil)maleimidias que presentan cristalinidad en las cadenas laterales.

Tabla XXIV. Estimación de la cristalinidad de las cadenas laterales para una serie homóloga de poli N-(5-n-alkyloxycarbonil-n-pentil) maleimidas.

Compuesto.	PM unidad es tructural	PM cadena exterior	Cristalinidad		f, [6.9]	X _{CS'} [6.8]	nº de metilenos cristalinos		nº de metilenos amorfos	
			X _{C'} [6.7]	X _{C'} [6.14]			n _{C'} [6.10]	n _{C'} [6.15]	n _{a'} [6.11]	n _{a'} [6.13]
PEMI 05-22	519, 8	308, 59	0, 30	0, 28	1, 68	0, 50	11, 05	10, 41	10, 95	11, 59
PEMI 05-20	491, 7	280, 54	0, 25	0, 24	1, 75	0, 45	8, 92	8, 41	11, 08	11, 59
PEMI 05-18	463, 7	252, 49	0, 18	0, 19	1, 84	0, 34	6, 08	6, 41	11, 92	11, 59
PEMI 05-16	435, 6	224, 43	0, 14	0, 14	1, 94	0, 28	4, 44	4, 41	11, 56	11, 59
PEMI 05-14	407, 6	196, 38	0, 10	0, 08	2, 08	0, 22	2, 87	2, 41	11, 13	11, 59
PEMI 05-12	379, 5	168, 32	-----	0, 01	-----	-----	-----	0, 41	-----	11, 59

cuando para la dependencia de la temperatura con T_{m_0} no haya sido tenida en cuenta, pues de haberse hecho, habría que haber introducido un término de corrección, basado en la consideración de la entropía de destrucción del empaquetamiento de la capas (111), pero su adopción requiere un buen número de datos experimentales (112). No obstante, a pesar de estas deficiencias, la ecuación [6.17], puede ser precisa en un amplio intervalo del espectro experimental, y dará puntos de fusión inferiores en solamente algunos grados, para valores de n grandes. Debido a que la información de temperaturas de fusión de la modificación hexagonal para amplios intervalos de n , es relativamente escasa, con excepción de los datos de los n -alcanos (81), la ecuación fue aplicada a las temperaturas de fusión obtenidas refractométricamente, incluidas en las Tablas XX, XXI y XXII, pertenecientes a las PEMIS 01, PEMIS 05 y PEMIS 10, respectivamente.

Los valores de los parámetros T_{m_0} , a y b , fueron obtenidos por un ajuste de mínimos cuadrados, quedando recogidos en la Tabla XXV. Como se puede apreciar fácilmente, los valores de T_{m_0} , para cada una de las tres series estudiadas coincide con el valor de 408,0 K determinado a partir de las temperaturas de transición T_m , de la fase hexagonal al líquido ($\alpha_H \rightarrow$ líquido) recogidas por Broadhurst (81). Es de señalar que Jordan (96) ha obtenido el mismo valor para el caso de los poli N-(n -alquil) acrilatos.

A pesar de que la temperatura límite para el empaquetamiento hexagonal es hipotética, dado que no se conoce polimetileno hexagonal, el valor de 408K se acerca al predicho por la extrapolación de las curvas de energía libre de fusión-temperatura obtenidas para los n -alcanos con estructura hexagonal (112).

Este mismo procedimiento ha sido utilizado por Broadhurst (111) y Flory y Vrij (99) para la obtención de la temperatura de fusión en equili

Tabla XXV. Valores de los parámetros determinados mediante ajuste de mínimos cuadrados en la ecuación de Broadhurst (81) para los puntos de fusión, T_m , determinados refractométricamente, en tres series homólogas de poli N-(n-alquit) maleimidas con grupo funcional intercalado.

Serie homóloga	T_{m_0} , (K)	a	b
PEMIS 10	406,0	-3,85	-0,79
PEMIS 05	408,0	-7,76	-5,53
PEMIS 01	408,0	-8,29	-5,72

brio de la forma ortorrómbica del polietileno a partir de los datos de los n-alcanos.

La gran diferencia, entre los datos que se extrapolan del polietileno y los calculados con la ecuación de Flory y Vrij (99), y los equivalentes a un sistema hexagonal como él que se presenta en los polímeros en forma de peine, es que en los primeros no se alcanza la temperatura en equilibrio de peso molecular infinito, y en los segundos, tanto la temperatura obtenida por extrapolación de datos de n-alcanos, moléculas libres comparadas con las cadenas laterales n-alquílicas de los polímeros en forma de peine al estar éstas últimas restringidas en uno de sus extremos, como la obtenida por las PEMIS n , coinciden casi completamente.

En la Figura 61 se ha hecho una representación de los valores de T_m en función del número de metilenos externos de la cadena lateral n-alquílica, n , para las tres series homólogas de poli N-maleimidadas, PEMIS 01, PEMIS 05 y PEMIS 10, obtenidos refractométricamente y los calculados según los valores de los parámetros derivados del ajuste de mínimos cuadrados.

La principal conclusión que se puede deducir de la Figura 61, es que los datos refractométricos son los que mejor representan el comportamiento de la cadena lateral en el proceso de fusión $\alpha_H \rightarrow l$ (hexagonal \rightarrow líquido), de acuerdo con lo ya indicado para este tipo de medidas. Como conclusión secundaria, se puede decir que es posible su utilización para la estimación de T_m en un intervalo, relativamente amplio, de valores de n , número de $-CH_2-$ de la cadena lateral n-alquílica, con una precisión bastante razonable.

VI.4.4 Extrapolación del número de metilenos crítico en una serie homóloga hipotética de poli N-(n-alkiloxycarbonil) maleimidadas.

El disponer de tres series, que se diferencian en la longitud de la -

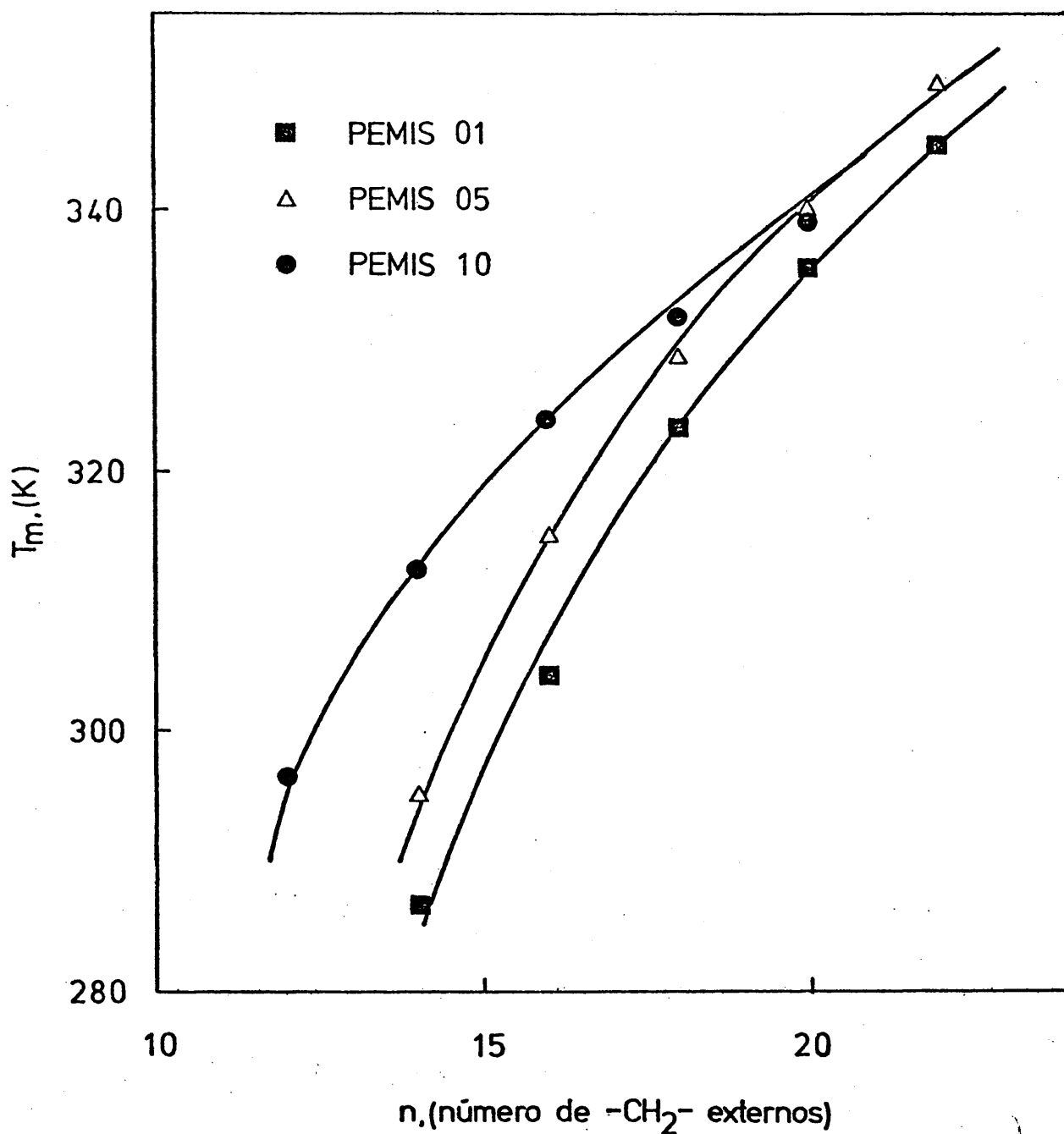


Figura 61. Representación de los valores de T_m en función del número de metilenos externos, n , para las tres series de PEMIS 01, PEMIS 05 y PEMIS 10 con cristalinidad en las cadenas laterales, obtenidos refractométricamente y los calculados (—) según los valores de los parámetros derivados del ajuste de mínimos cuadrados de la ecuación de Broadhurst (81).

cadena lateral interna, nos va a permitir el cálculo del número crítico de metilenos de la serie homóloga de poli N-(-n-alkiloxycarbonil) maleimidadas, ó sea, una serie que no presentaría ningún metileno entre la cadena principal y el grupo ester.

En efecto, de las representaciones de ΔH_{fe} y α versus n' , número de metilenos de la cadena lateral interna, en la Figura 62, se obtienen dos líneas rectas, cuyas respectivas ordenadas en el origen son:

$$\Delta H_{fe n \rightarrow 0} = -10.699,1 \text{ cal/mol unidad} \quad [6.18]$$

$$\alpha_{n \rightarrow 0} = 797,61 \text{ cal/mol unidad } -\text{CH}_2- \quad [6.19]$$

Introduciendo estos valores en la ecuación [6.13], se obtiene que el valor de n'_a es de 13,4 metilenos.

Por otro lado, la representación de ΔS_{fe} en función de n' , en la Figura 63, permite obtener que el valor de ΔS_{fe} para esta serie es de 2,34 cal/mol K $-\text{CH}_2-$, valor coincidente con el del polietileno (98) y del mismo orden que el de las poli N-(-n-alkil) maleimidadas.

VI.4.5 Influencia de la cadena principal y del puente de unión sobre el número crítico de metilenos.

Los polímeros en forma de peine presentan un valor anormalmente alto de la entalpia ΔH_{fe} por la contribución de grupos finales, como se aprecia en la Tabla XXVI. De la comparación de las columnas 1 y 3 de la misma, se observa que esta energía está claramente relacionada con la necesidad de que se alcance una longitud mínima para que se produzca la cristalización.

Presenta interés en este punto, la determinación de la influencia de los factores que controlan la cristalización sobre el valor de la energía-

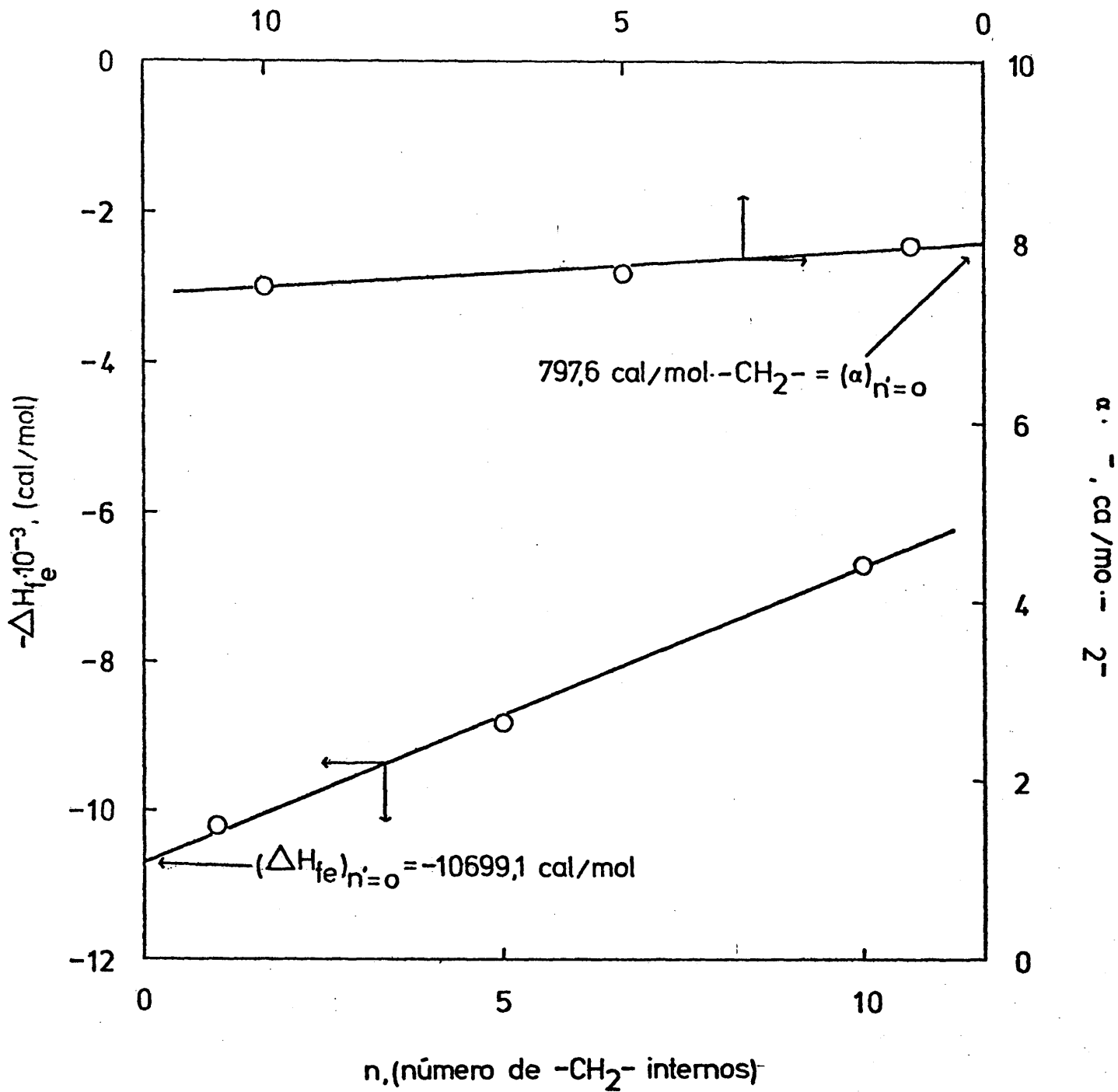


Figura 62. a) Representación del coeficiente α en función del número de metilenos de la cadena interior de las tres series homólogas de PEMIS 01, PEMIS 05 y PEMIS 10.

b) Representación de ΔH_{fe} en función del número de metilenos de la cadena interior correspondientes a las tres series homólogas de PEMIS 01, PEMIS 05 y PEMIS 10.

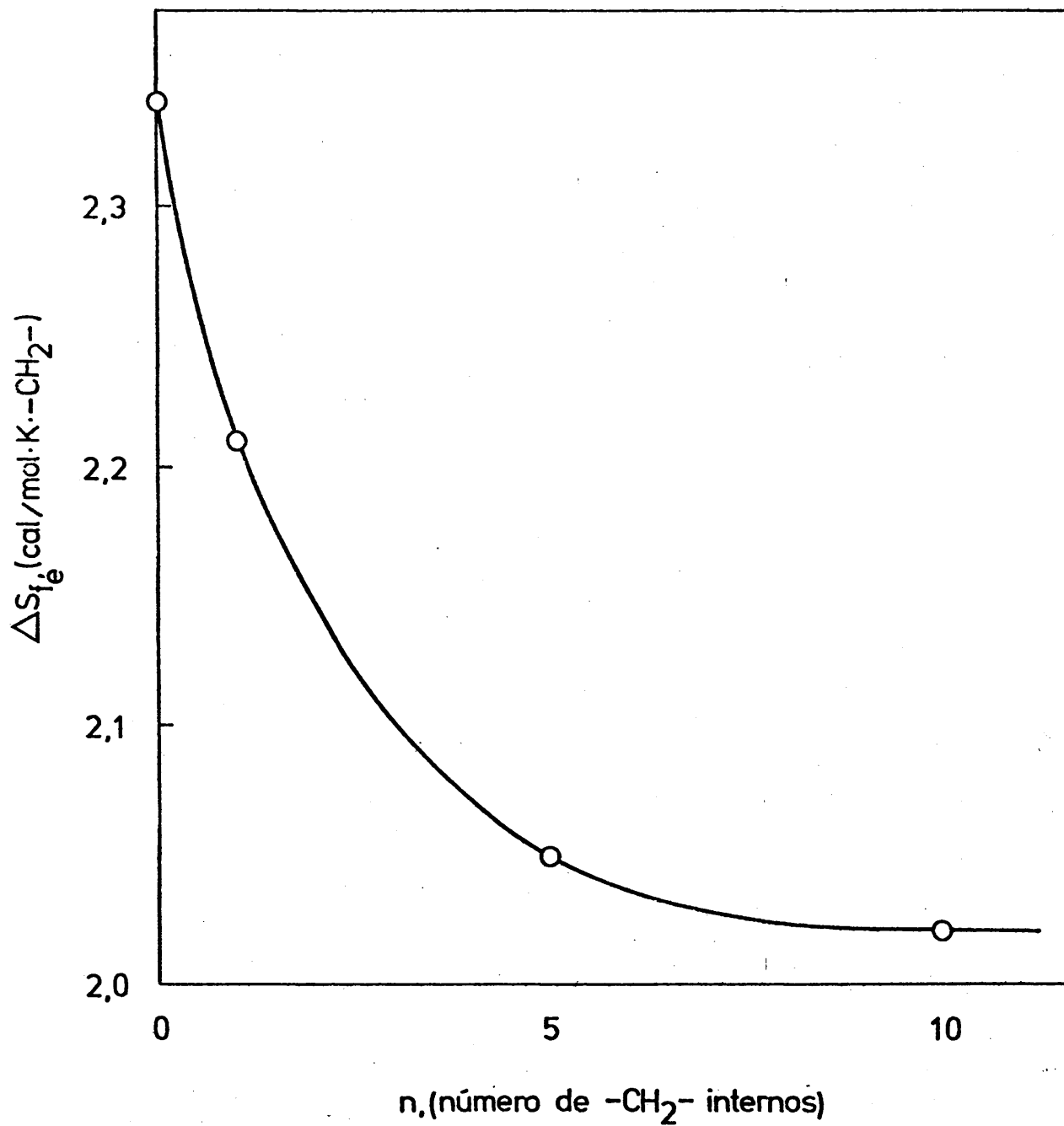


Figura 63. Representación, en función del número de metilenos internos, de los valores de ΔS_{fe} correspondientes a las PEMIS 01, PEMIS 05 y PEMIS 10, para la extrapolación del relativo a la serie PEMIS 00.

Tabla XXVI. Representación de las magnitudes: ΔH_{fe} y α de la expresión [6.12] y, n'_a de la expresión [6.13] para distintas familias de polímeros en forma de peine.

Serie homóloga.	ΔH_{fe} (cal/mol)	α (cal/mol-CH ₂ -)	n'_a (b)	Ref.
poli (1- <u>n</u> -alquil etil) óxidos	-5503, 1	733, 7	7, 5	115
poli (1- <u>n</u> -alquil etilenos)	-6236, 8	733, 7	8, 5	115
PEMIS 10	-6676, 9	752, 2	8, 9	4
poli (- <u>n</u> -alquil) acrilatos	-7271, 0	791, 6	9, 2	62
poliesteres vinílicos	-7686, 0	829, 5	9, 3	62
poli N-(- <u>n</u> -alquil) maleimidias	-8206, 4	766, 6	10, 7	116
PEMIS 05	-8877, 6	765, 6	11, 6	esta Memoria
poli N-(- <u>n</u> -alquil) acrilamidias	-9262, 0	774, 8	12, 0	62
PEMIS 01	-10217, 6	796, 9	12, 8	esta Memoria
PEMIS 00	-10699, 1 (a)	797, 6 (a)	13, 4 (a)	esta Memoria

(a). Valores estimados mediante extrapolación de los datos de las PEMIS 01, PEMIS 05 y PEMIS 10,

(b). $n'_a = n_c$

interfacial.

Según la teoría clásica de nucleación (98)(113)(114), la velocidad de formación homogénea de un núcleo estable está controlada por dos procesos; el proceso de transporte de las moléculas en la interfase sólido-fluido y el proceso de formación de un núcleo de un tamaño mínimo para que sea estable, siendo la temperatura el indicador de quién es el proceso dominante. Así, mientras a temperaturas ligeramente inferiores al punto de fusión el proceso de nucleación es el factor controlante, a bajas temperaturas el proceso de transporte, proporcional a la viscosidad del fundido (98), es el que controla. Esto último es especialmente importante en polímeros a temperaturas muy próximas a la de la transición vítrea.

La idoneidad de nuestros compuestos, por las razones ya indicadas, para el estudio de este problema nos ha inducido a intentar relacionar, de una manera cualitativa la longitud crítica de cristalización y el valor de la energía interfacial con los factores señalados.

La longitud crítica para iniciar la cristalización de las cadenas laterales en polímeros en forma de peine, varía de unos compuestos a otros, a la vista de los datos de la Tabla XXVI. Estos demuestran la influencia de la cadena principal y del puente de unión sobre la longitud crítica de cristalización. Una representación de ΔH_{fe} frente a n'_a ha sido hecha en la Figura 64, evidenciando la existencia de una relación casi lineal entre ambas series de parámetros.

De la comparación de los poli (-n-alquil) etilenos con las poli N-(-n-alquil) maleimidadas, resulta evidente que la mayor rigidez de la cadena principal conduce a un valor de n_c mayor, es decir, que a igualdad de cadenas laterales, la longitud crítica depende evidentemente de la rigidez de la cadena principal. Esto es indicativo de que dicha longitud no está relacionada con la energía necesaria para formar un núcleo cristalino estable, ya que esta energía sería igual para todos los casos, sino con el

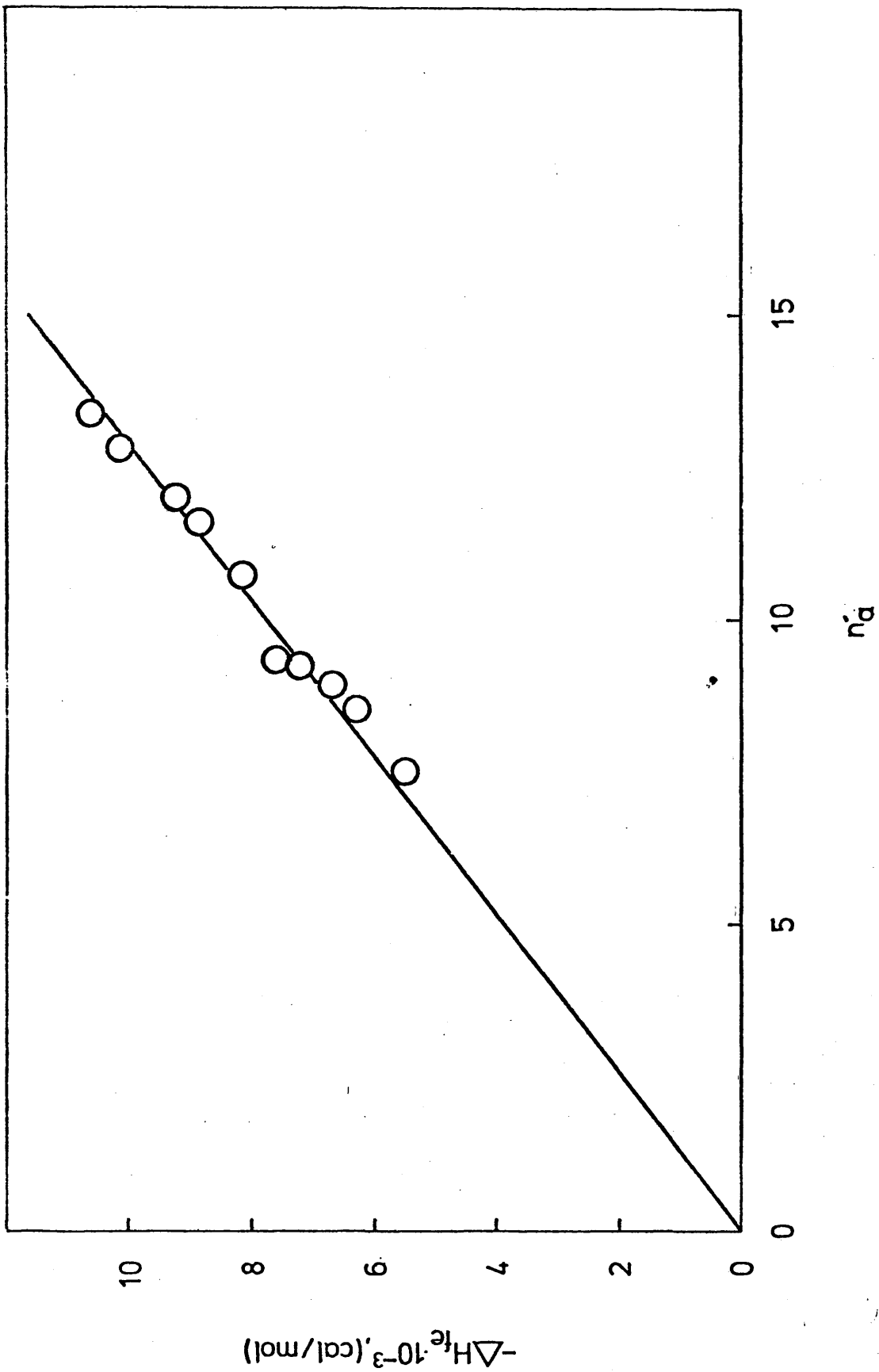


Figura 64. Representación de ΔH_{fe} , de la expresión [6.12], en función del valor de n'_a , de la expresión [6.13], para las distintas familias de polímeros en forma de pelne.

termino de transporte, que dependerá de las restricciones que ocasione - la cadena principal al movimiento de las cadenas laterales.

En cuanto a la influencia del puente de unión, hay que distinguir dos casos:

caso a. A igualdad de distancia de la cadena principal, el efecto sobre n_c viene dado por la naturaleza de la flexibilidad del puente de unión, como se muestra de una forma esquemática en la Figura 65 en donde se comparan las series en función de la flexibilidad y el número n_c .

caso b. A igualdad de puente de unión introducido, su distancia respecto a la cadena principal es el factor decisivo. Así, para las PEMIS 10, es suficiente diez grupos metilenos para anular el efecto de la rigidez de la cadena principal, siendo su comportamiento, respecto de n_c , semejante - al que presentan los poli (- n -alquil) acrilatos y los poli (vinil) ésteres.

A medida que la cadena interior disminuye el efecto de la cadena principal se deja sentir, haciendo que n_c aumente. Las PEMIS 05 presentan un n_c intermedio entre las poli (- n -alquil) maleimidadas y las poli (- n -alquil) acrilamidas, y sus respectivos n_c son rebasados por el de las PEMIS 01.

Anteriormente, se ha calculado para las PEMIS 00 que el valor de n_c sería de 13,40 grupos metilenos, muy superior al de las poli N-(- n -alquil) maleimidadas. Sin embargo, dicho valor calculado es consistente, pues la diferencia entre sendos n_c críticos es de 2,70 metilenos, valor que concuerda con los 2,81 metilenos adicionales para que haya posibilidad de fase ordenada, cuando se sustituye el grupo -O- de los poli (- n -alquil) acrilatos por el grupo -NH- para dar lugar a las poli N-(- n -alquil) acrilamidas.

A su vez, de la comparación de las PEMIS 10 con las poli N-(- n -alquil) maleimidadas resultan dos hechos muy interesantes:

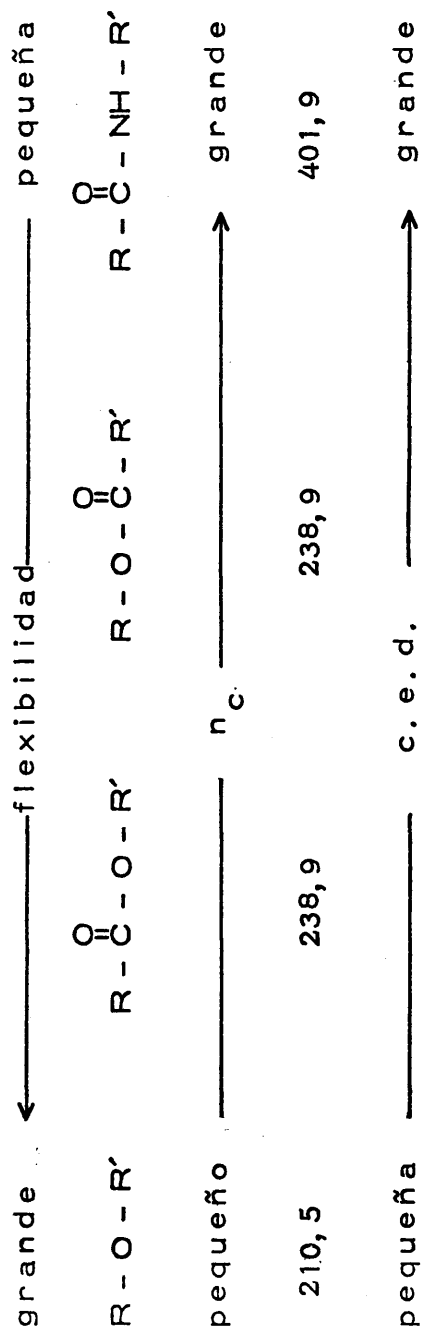


Figura 65. Influencia de la flexibilidad del puente de unión entre la cadena principal y la cadena lateral n-alquílica en polímeros en forma de peine sobre el número de metilenos críticos n_c necesarios para iniciar la cristalización en la misma. R representa la cadena principal y R' la serie homóloga de grupos metilenos exteriores al puente de unión. Las densidades de energía cohesiva, c. e. d., se han calculado mediante contribución de grupos.

1. El grupo ester, situado en la cadena lateral, no puede estar incorporado en los cristalitos que se forman en la misma. Este hecho queda además refrendado al representar los calores de fusión de las cuatro series de poli N-maleimidadas frente a n_t , número de metilenos internos (n') y externos (n) más los grupos $-CO-$ y $-O-$, en la Figura 66. En efecto toda paralela al eje de abscisas determina unos valores de n_t para cada serie, tales que sus correspondientes valores de n , número de metilenos externos, coinciden. Este hecho pone una vez más de manifiesto, la confirmación de la teoría de que únicamente se deben utilizar los metilenos de la cadena exterior, a partir del grupo ester para calcular n'_a y por tanto X_c en los presentes compuestos.

En este punto es de especial interés resaltar que las cristalinidades obtenidas están fuertemente reforzadas con los valores de los volúmenes específicos (densidades) (Tablas XVIII y XIX del capítulo V), en donde se puede apreciar el cambio del volumen específico (densidad) a medida que crece el número de metilenos en la cadena lateral n-alquílica exterior.

2. La otra observación, es que si el grupo ester está a una distancia constante de la cadena principal, la cristalización dependerá de la longitud de la cadena parafínica exterior al mencionado grupo funcional.

Ahora se hace necesario sacar conclusiones acerca de la influencia de la situación del grupo ester sobre la cristalización, especialmente con relación al número de metilenos que son necesarios para iniciarla. Cuando se hace una representación de las entalpías de fusión, ΔH_f , de las cuatro series homólogas, en que se están basando las conclusiones acerca de la estructura, en función del número total de grupos metilenos tanto de la cadena interior como exterior más el grupo ester, como se ha hecho en la Figura 66, se observa claramente que no existe una relación directa entre el número total de grupos y el necesario para iniciar la cristalización, por lo que, en principio, cabe pensar que en este caso, esta propiedad termodinámica y las que dependen ella, pueden estar influenciadas tan

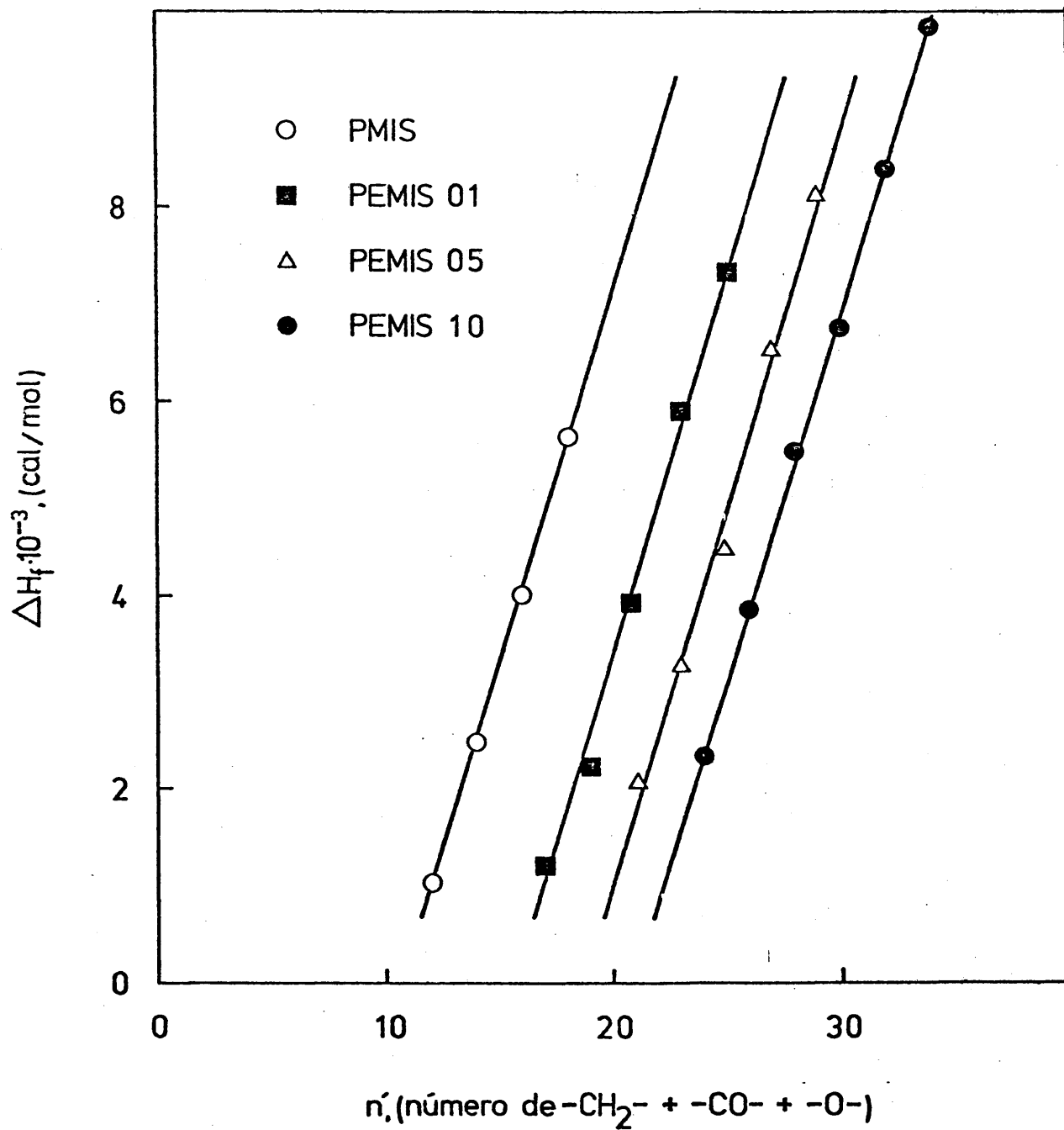


Figura 66. Calores de fusión aparentes, H_f , en función del número de metilenos de la parte exterior e interior, más los correspondientes al grupo éster $-CO-$ y $-O-$ de cuatro series homólogas de poli N-maleimidadas con cadenas laterales n-alquílicas.

to por la existencia del grupo ester en la cadena lateral, como por su posición relativa con respecto a la cadena principal. Estos efectos se hacen más patentes al representar ΔH_f en función del número de metilenos externos. Efectivamente, de la Figura 67, se obtiene la siguiente secuencia de los n_c , número de $-\text{CH}_2-$ críticos, para las distintas poli N-maleimidas,

$$\text{PEMIS 10} > \text{PMIS} > \text{PEMIS 05} > \text{PEMIS 01}$$

$$(n_c = 8, 9) \quad (n_c = 10, 7) \quad (n_c = 11, 6) \quad (n_c = 12, 8)$$

Al comparar la secuencia formada por las PEMIS 10, 05 y 01, se aprecia que un mayor número de metilenos internos entre el grupo ester y la cadena principal favorece el que la cristalización se inicie con un número menor de metilenos en la cadena exterior. Por el contrario, cuando se comparan las PMIS, PEMIS 05 y PEMIS 01, se constata que el hecho de que el grupo ester este más cerca de la cadena principal, se traduce en un impedimento de la cristalización, al ser necesario un mayor número de metilenos externos.

No obstante, la diferencia de metilenos críticos entre ellos, no es tan grande como cabría de esperar, en otras palabras, el grupo ester controla la aparición de la cristalinidad y su situación tiene un efecto sobre la misma algo menor de lo esperado.

VI. 4. 6 Discrepancias entre los n_c obtenidos por calorimetría diferencial programada (DSC) y difracción de rayos X a temperatura ambiente.

Por lo que respecta a las diferencias encontradas en cuanto a la longitud crítica necesaria para que se produzca cristalinidad, según el método empleado, difracción de rayos X y DSC, hay que señalar que a la temperatura ambiente de 20°C , a la que se han hecho las medidas de los diagramas de difracción de rayos X, aquellos compuestos que tienen su T_m

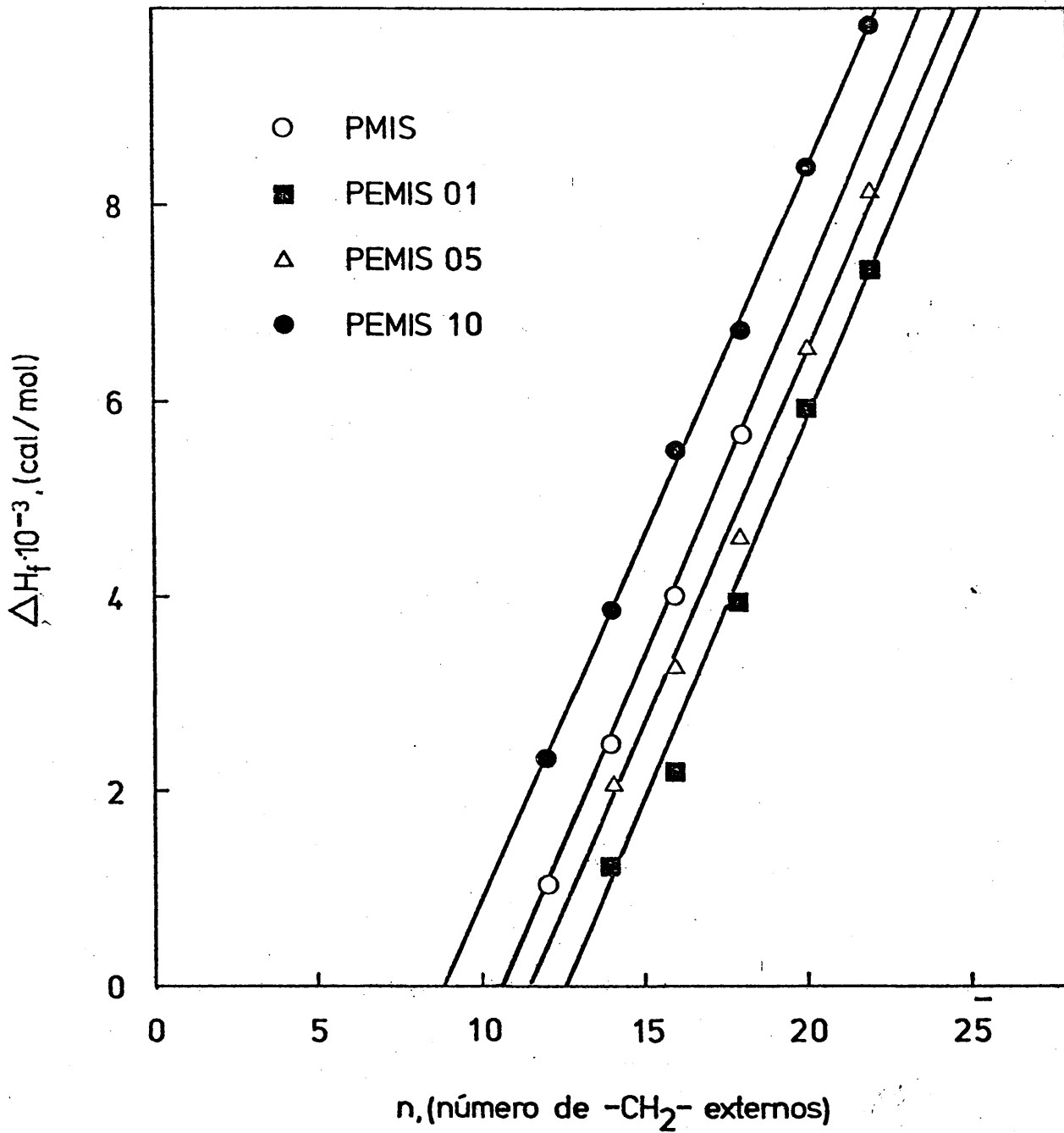


Figura67. Calores de fusión aparentes, H_f , en función del número de metilenos externos de la cadena lateral de cuatro series homólogas de poli N-maleimidias con cadenas laterales n-alquílicas.

por debajo, tendrán su parte cristalina en estado fundido, y no darán lugar al espaciado correspondiente al empaquetamiento hexagonal. En la T a b l a X X V I I se muestran los valores de los n_c obtenidos por los dos métodos para las distintas PEMIS n' , en donde se observa, que la diferencia $n_{c(R. X)} - n_{c(DSC)}$ es la misma para las PEMIS 01 y 05, y distinta con respecto a la hallada para las PEMIS 10.

Tabla XXVII. Comparación de los valores del número de metilenos críticos, obtenido mediante datos de calorimetría diferencial programada (DSC) y difracción de rayos X a temperatura ambiente, para tres series homólogas de poli N-(n-alquil)-maleimidas con grupo funcional intercalado.

Serie homóloga	n_c (DSC)	n_c (rayos X)
PEMIS 10	8, 9	14
PEMIS 05	11, 59	15
PEMIS 01	12, 82	16

VII. TRANSICIONES TERMICAS DE SEGUNDO ORDEN.

VII.1 Introduccion.

El efecto de un cambio en la estructura química en series homólogas de polímeros ha sido estudiada por algunos autores (117)(118)(119)(120)(121), sin embargo, solamente se prestó una gran atención en la determinación de la T_g y la única conclusión alcanzada fue de que la introducción de una nueva unidad en la estructura, implica un cambio en la T_g . A veces, se puede presentar el problema de conocer la transición vítrea de un polímero, que se descompone antes de que ésta última sea alcanzada, ó, que no se puede determinar con las técnicas experimentales existentes. Estos problemas, se pueden resolver en parte, con la técnica de diluyentes y -extrapolar a concentracion nula.

No obstante, en algunos casos, se puede encontrar, mediante la técnica de plastificación interna, la T_g como el caso limite de una serie homóloga. En los polimeros en forma de peine, el efecto del diluyente queda -reemplazado mediante la inserción de una cadena lateral flexible a través de un enlace químico.

VII. 1. 1 Antecedentes.

En el caso de las poli N-(-n-alkyl) maleimidas, se han encontrado relaciones cuantitativas que se pueden emplear para predecir cambios en la T_g (2), y especialmente para estimar T_g de poli N-maleimidas en general. Todo consiste en suponer que la transición vítrea se puede estimar como un caso límite de una serie en que el último ó el primer miembro es el -polietileno y considerando todo como una serie de copolimeros de etileno a la que se aplica la extrapolación de Gordon-Taylor-Wood (122)(123). A este respecto, conviene indicar, como ha señalado Boyer (124) con la presentación de una amplia variedad de argumentos basados en datos experimentales, que la T_g del polietileno amorfo obtenida, está de acuerdo con

los valores de Illers (125) y Maurer (126), así como con los propios estimados (127), pero no con los de otros autores (128). Además de todo esto, se puede indicar que Miller (129), también, ha estimado la T_g del polietileno, considerando la viscosidad de los n-alcenos y la extrapolación a peso molecular infinito. Ultimamente, Boyer (130) ha llegado a la conclusión, de una forma definitiva, de que la T_g del PE debe valer alrededor de -195 ± 10 K.

Desde hace mucho tiempo, y aún en el momento actual, existe una gran discusión acerca de la naturaleza y determinación de la transición γ del polietileno (PE). La mayor y probablemente gran dificultad que se presenta y se encuentra, es el hecho de que el PE siempre es un sólido altamente cristalino que debe ser enfriado al estado vítreo, y que a menudo, los métodos usuales para la estimación de la temperatura de transición vítreo, suministran unos datos experimentales, que en muchos casos, no suelen ser nada satisfactorios.

La mayoría de los polímeros existentes con grupos metilenos $-\text{CH}_2-$, tanto en la cadena principal como en la cadena lateral, de los polímeros en forma de peine, muestran en sus espectros dinámicos, además del pico correspondiente a la transición vítreo, uno ó dos más. Un gran número de estos picos se deben a la fase amorfa y ocurren a temperaturas por debajo de la temperatura de transición vítreo, T_g . Estos, a menudo, reciben el nombre de transiciones vítreas secundarias, así como una serie de denominaciones sinónimas tales como, transiciones β , transiciones γ , y dispersiones secundarias ó relajaciones. A pesar de todo ello, el mecanismo molecular adecuado al que son debidas, permanece todavía sin haber sido clarificado lo suficiente como para considerar resuelto el problema, dado que no está todavía claro en que extensión, las cadenas laterales vecinas y la cadena principal cooperan localmente en este movimiento.

VII. 1.2 Objetivos.

Uno de los objetivos de este capítulo es estudiar el efecto de la longitud de la cadena lateral n-alquílica sobre la temperatura de transición vítrea de los polímeros en forma de peine de la presente Memoria, así como de aplicarles una ecuación semi-empírica, para la predicción de la temperatura de transición vítrea, T_g , de los polímeros en forma de peine a partir de la dependencia de esta magnitud con el número de metilenos de la cadena lateral n-alquílica.

En esta memoria, también, se trata de predecir la T_g ($-\text{CH}_2-$), empleando una ecuación semi-empírica recientemente propuesta (1) que originalmente lo fue, para predecir la temperatura de transición vítrea de copolímeros y extendida posteriormente a polímeros en forma de peine, suponiendo que estos polímeros son copolímeros de la cadena principal y el polietileno. Dicha expresión establece una relación entre la temperatura T y el número de enlaces sencillos de la cadena lateral n-alquílica.

Las relajaciones mecánicas y las transiciones que ocurren en polímeros en forma de peine, en el intervalo de temperaturas 100-180 K, se han estudiado bastante ampliamente desde un punto de vista relativo. Sin embargo, solo unos pocos sistemas se han estudiado sistemáticamente. En este mismo intervalo, los polímeros en forma de peine, presentan dos picos de pérdida, que han sido asignados a relajaciones γ . El mecanismo molecular preciso que dé lugar a estas relajaciones, no obstante, no ha podido ser establecido de una forma definitiva. Aún así, éstos han sido explicados por los diferentes autores, basándose en los diversos tipos de movimientos de la cadena lateral.

Heijboer (131), ha presentado, no hace mucho, un análisis crítico de los diferentes tipos de picos de pérdida secundarios. Dos de estos tipos, de hipótesis mecánicas sobre polímeros en forma de peine, implican movimientos moleculares bien definidos y localizados en las cadenas latera

les.

En algunos polímeros en forma de peine, a medida que crece la longitud de la cadena lateral, aparece la cristalinidad. Cuando esto ocurre, la posición de la transición de la cadena lateral puede incrementarse muy - marcadamente. Un ejemplo de estas restricciones cristalinas sobre la movilidad de las ramas laterales es el corrimiento hacia arriba de la T_g de las poli N-(10- n -alquilocarbonil- n -decil) maleimidas (PEMIS 10) (3).

La temperatura a la que se observa la transición vítrea primaria, en polímeros completamente amorfos, varía con la frecuencia de medida de acuerdo con la ecuación de WLF (132)(133). Desde este mismo punto de vista, las transiciones secundarias, generalmente, tienen una dependencia con la temperatura según una ecuación de Arrhenius en un amplio intervalo de frecuencias (128)(131).

VII.2 Parte experimental.

Para la determinación de las transiciones vítreas y las transiciones secundarias se han empleado, indistintamente, tanto la calorimetría diferencial programada (DSC) como la refractometría.

VII.2.1 Calorimetría diferencial programada (DSC).

Esta técnica ha sido descrita en esta Memoria con anterioridad al ser aplicada en la determinación de otras propiedades térmicas características de las series homólogas que se vienen considerando.

Todas las medidas realizadas, se llevaron a cabo a diferentes velocidades de calentamiento (10,0; 15,0; 20,0 y 25,0 °C/min.) con objeto de obtener la temperatura de transición vítrea a velocidad de calentamiento nula, mediante la extrapolación de los valores obtenidos a las diversas velocidades empleadas.

Para la determinación de los valores de la temperatura transición vítrea, T_g , se ha escogido el criterio de tomar como valor de la T_g el correspondiente al punto medio, $T_g(1/2)$, de la línea que queda limitada por las tangentes antes y después de los cambios de C_p con T . Existe un buen precedente para tomar este criterio en la práctica (134) y además, muy buenos argumentos, de tipo teórico, para hacerlo (135).

VII.2.2 Técnica refractométrica.

Hace ya algún tiempo, que Wiley y Brauer (136)(137) y Aubrey y Barnatt (138) describieron una técnica refractométrica para la determinación de las transiciones de segundo orden de una serie de polímeros cuyas transiciones tienen lugar entre 0 y 75°C . Por su facilidad de ejecución y exactitud en su localización, esta técnica, en nuestro caso, puede presentar ciertas ventajas.

Las determinaciones refractométricas, para cada uno de los polímeros, se han hecho sobre filmes montados entre los cristales de un refractómetro de Abbe. Las muestras, que no son cristalinas a temperatura ambiente, son algo pegajosas y al ser colocadas en el refractómetro dan una línea neta que divide los campos claro y oscuro del refractómetro. Esta línea, en la gran mayoría de los casos, es muy similar a la que se observa en el caso de los líquidos y permite leer con suma facilidad, alcanzándose lecturas con un límite de error de $\pm 0,0002$ divisiones.

Para el control de la temperatura, se ha empleado un termostato de circulación, marca Haake, modelo F-3S, que a su vez llevaba acoplado un ultra criostato marca Colora, modelo KT40S, utilizado como fuente de frío en el caso de las medidas realizadas a temperaturas próximas o por debajo del ambiente. Se han empleado tres líquidos de circulación en el termostato, etanol para bajas temperaturas, agua para temperaturas medias y etilenglicol para las más altas.

Con el dispositivo descrito, se llega a controlar la temperatura, en la mayoría de los casos, con una precisión mayor de $\pm 0,005^{\circ}\text{C}$. La determinación de la misma se ha realizado con un termómetro digital marca - Hewlet and Packard, modelo 2804 A, con el que se pueden apreciar cambios de temperatura de hasta $\pm 0,001^{\circ}\text{C}$. Esta sonda va incorporada en una zona de medida muy próxima a los prismas del refractómetro y directamente inmersa en el circuito de termostatación.

La forma de hacerse las medidas fue la siguiente: un vez depositado el polímero entre los cristales del refractómetro, éste se calentó 40°C por encima de su punto de reblandecimiento, para seguidamente enfriar el sistema lo más rápidamente posible, hasta -40°C . A esta temperatura se mantuvo el sistema por espacio de dos horas, pasadas las cuales, se iniciaron las medidas a razón de 1°C cada treinta minutos.

VII.3 Resultados experimentales.

VII.3.1 Poli N-(n-alquiloxycarbonil-metil) maleimidias.

En la Figura 68, se han representado las variaciones del índice de refracción, n_D , en función de la temperatura, para los miembros de la serie homóloga de las poli N-(n-alquiloxycarbonil-metil) maleimidias que no presentan cristalinidad en las cadenas laterales. La temperatura de transición vítrea, de cada uno de los polímeros, viene determinada por la temperatura que resulta del punto de intersección de las dos rectas en que se agrupan los índices de refracción.

En la Tabla XXVIII quedan recogidos los datos refractométricos de T_g . Si se hace una representación de las temperaturas de transición vítreas (Tabla XXVIII) y de las temperaturas de fusión aparentes (Tabla XX del capítulo VI), se obtiene la Figura 69, en donde se puede ver como el valor de la T_g disminuye al aumentar la longitud de la cadena lateral. La parte

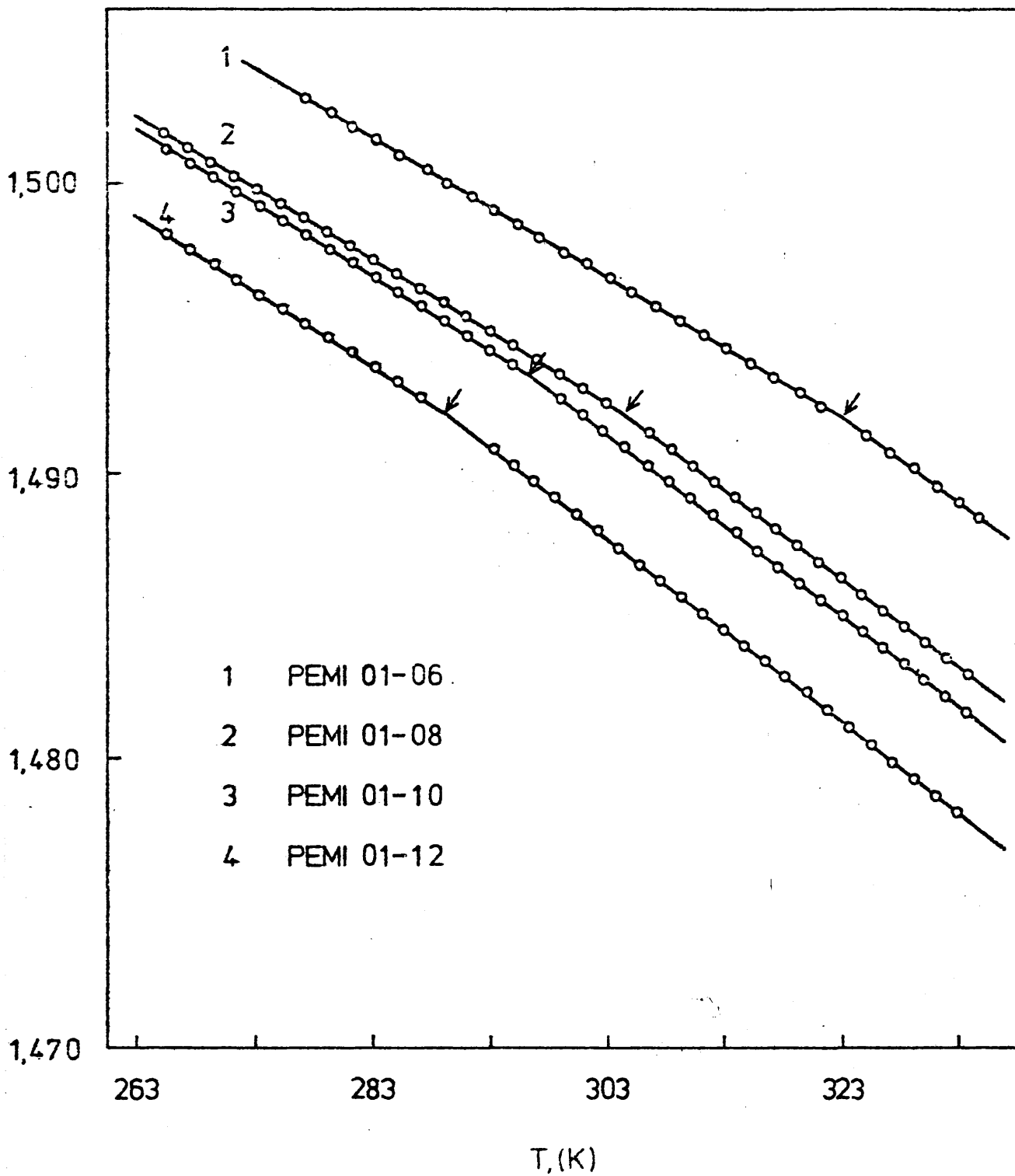


Figura 68. Representación de la variación del índice de refracción, n_D , con la temperatura para una serie de poli N-(n-alquiloicar**bonil**-metil) maleimidadas sin cristalinidad en las cadenas laterales.

Tabla XXVIII. Temperaturas de transición vítrea, T_g , medidas mediante la técnica refractométrica, de dos series homólogas de poli N-(n-alquilocarbonil-metil) y N-(5-n-alquilocarbonil-n-pentil) maleimidias.

Compuesto.	T_g , (K)
PEMI 01-12	289, 2
PEMI 01-10	293, 1
PEMI 01-08	304, 5
PEMI 01-06	323, 2
PEMI 01-04	357, 2
PEMI 01-02	394, 2

Compuesto.	T_g , (K)
PEMI 05-10	275, 2
PEMI 05-08	277, 2
PEMI 05-06	287, 7
PEMI 05-04	296, 2
PEMI 05-02	308, 7

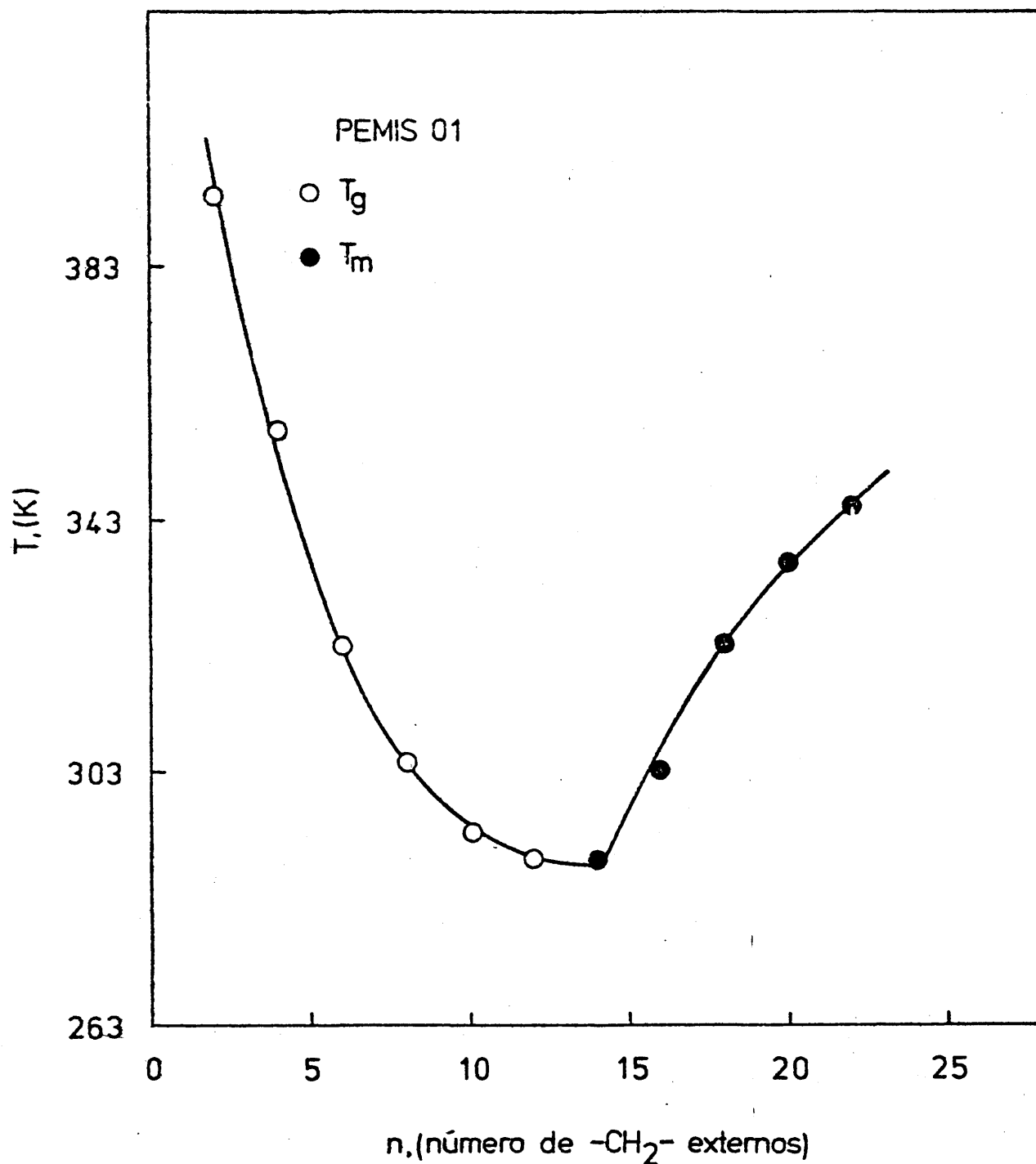


Figura 69. Representación de las temperaturas de transición vítreas, (T_g), y de las temperaturas de fusión aparentes, (T_m), obtenidas - por refractometría, frente al número de metilenos externos de la cadena lateral para una serie homóloga de poli N-(n-alqui loxicarbonil-metil) maleimidias.

derecha de la curva, a la vista de los datos refractométricos y de DSC - del capítulo VI, se puede relacionar con un aumento del punto de fusión - T_m , que con un aumento de la transición vítrea.

VII. 3. 2 Poli N-(5-n-alkyloxycarbonyl-n-pentil) maleimidas.

Para los miembros de la serie homóloga de las poli N-(5-n-alkyloxi-carbonyl-n-pentil) maleimidas sin cristalinidad en las cadenas laterales, se ha medido la variación del índice de refracción frente a la temperatura. - Los resultados, análogos a los de las PEMIS 01, se han representando en la Figura 70. Las intersecciones de cada dos rectas, es decir, las T_g es tan recogidas en la Tabla XXVIII.

En la Figura 71, se ha efectuado la representación de las temperaturas de transición vítreas (XXVIII) y de las temperaturas de fusión aparentes (Tabla XXI del capítulo VI), análoga a la de las PEMIS 01, con la diferencia de que la parte derecha de la curva comienza cuando $n = 12$ metilenos, valor que coincide dentro del error experimental, con los 11,59 - metilenos obtenidos en el capítulo VI. En cambio para el caso de las PEMIS 01, este tiene lugar a $n = 12,82$ metilenos, algo diferente de los 14 - obtenidos de la Figura 69.

VII. 4 Discusión de los resultados.

VII. 4. 1 Consideraciones teóricas acerca de la influencia de la longitud de la cadena lateral sobre las transiciones térmicas secundarias y su aplicación a las PEMIS 01 y PEMIS 05.

En los polimeros vinílicos, ya está bien establecido que la introducción de un grupo que no sea polar en su cadena lateral, tiende a disminuir tanto el punto de fusión, como la temperatura de transición vítrea. - La mayoría de las observaciones provienen de la sustitución de anillos aromáticos, aunque, también existe un número menor de referencias sobre

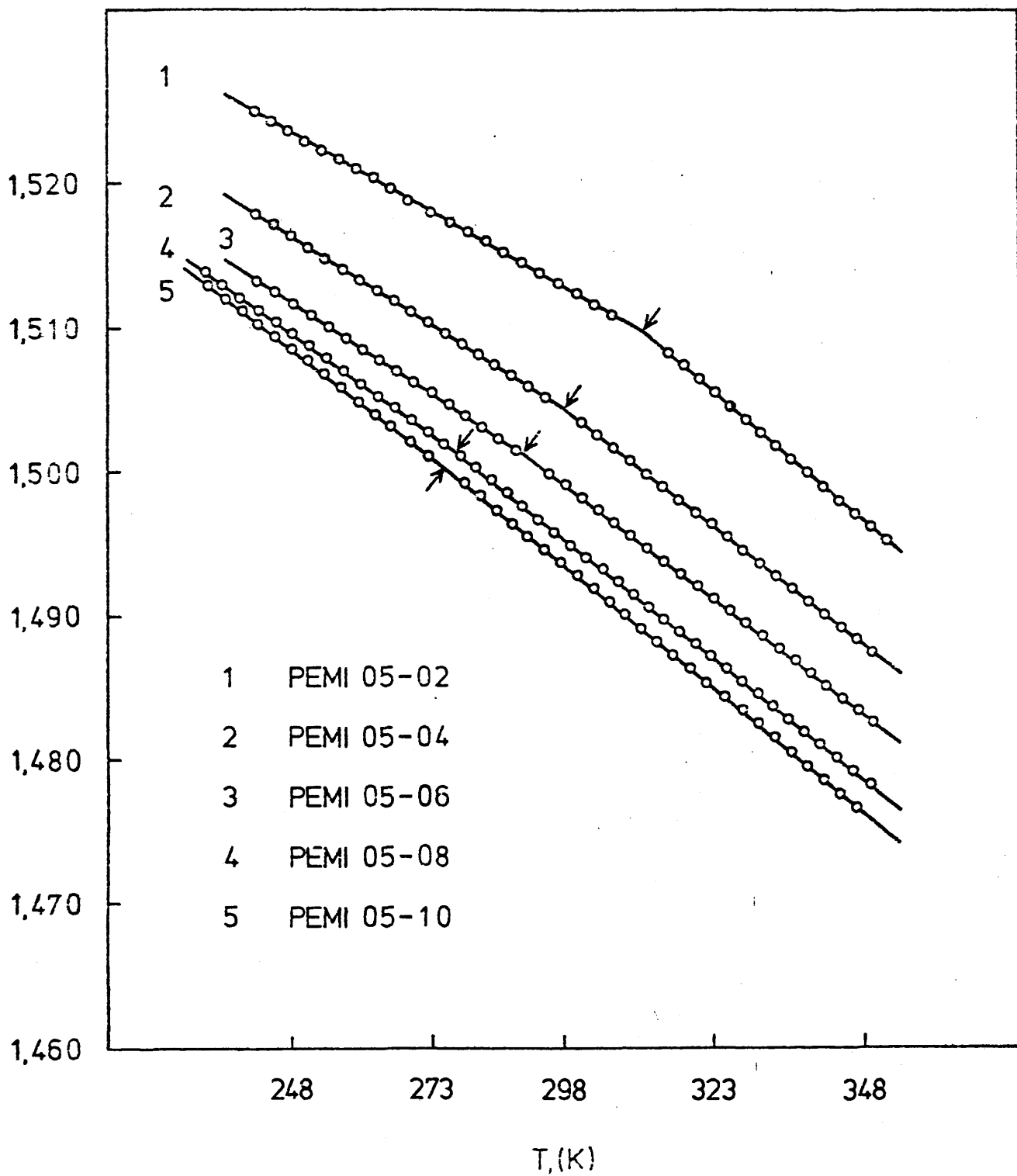


Figura 70. Representación de la variación del índice de refracción, n_D , con la temperatura para una serie de poli N-(5- n -alquiloxicar**bonil**- n -pentil) maleimidadas sin cristalinidad en las cadenas laterales.

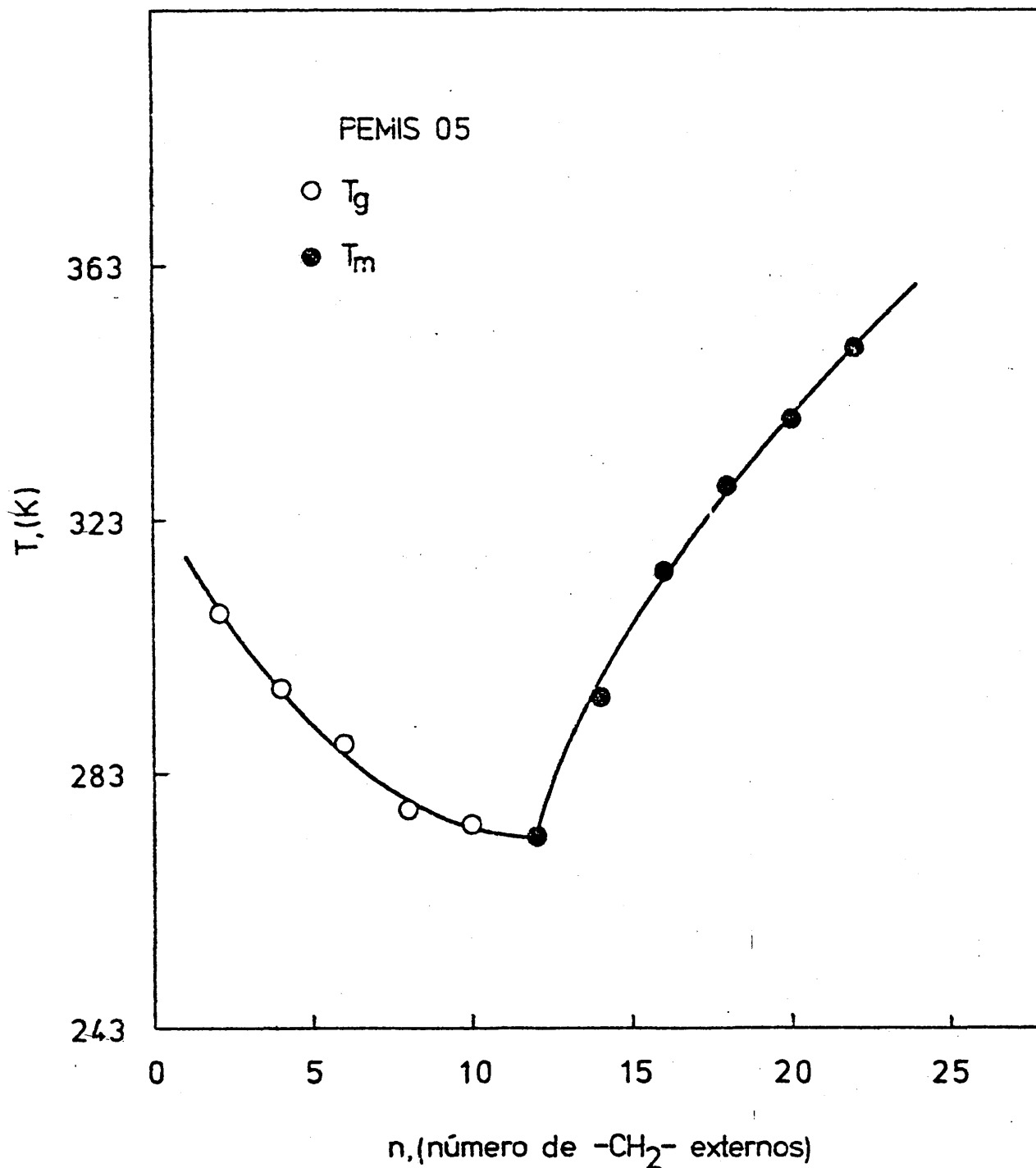


Figura 71. Representación de las temperaturas de transición vítreas, (T_g), y de las temperaturas de fusión aparentes, (T_m), obtenidas por refractometría, frente al número de metilenos externos de la cadena lateral para una serie homóloga de poli N-(5-n-alqui-xicarbonil-n-pentil) maelimidas.

el efecto de largas ramificaciones de estos sustituyentes.

No hace mucho tiempo (117)(118)(119)(120)(121), se ha estudiado, aunque muy incompletamente, el efecto del cambio de la estructura química en series homólogas sobre la transición vítrea, haciendo hincapié principalmente en la determinación de la T_g y su variación con la longitud de la cadena lateral. La principal y posiblemente, la única conclusión alcanzada fue que la introducción de una nueva unidad, se traduce en un cambio en su correspondiente temperatura de transición vítrea. La cuantía y la variación de la T_g con la composición, dentro de la unidad estructural, se puede predecir a partir de un conocimiento relativo de la naturaleza química y estérica de la nueva unidad que se inserta, pero sin olvidar el efecto que esta unidad adicional puede tener sobre la configuración total del polímero, como ocurre realmente en los copolímeros, en donde cada una de las unidades monoméricas tiene una contribución parcial específica a la temperatura de transición vítrea total, de acuerdo con su propia transición vítrea y su fracción en peso en el copolímero.

El presente apartado, se dedica a estudiar el efecto de la longitud de la cadena lateral n -alquílica sobre las transiciones vítreas de las poli N -(n -alquilocarbonil-metil) maleimidadas (PEMIS 01) y poli N -(5 - n -alquilocarbonil- n -pentil) maleimidadas (PEMIS 05). Para este tratamiento, se pueden seguir dos caminos diferentes o aproximaciones.

El primero, que no es el que se sigue en el presente trabajo, consiste en la adopción de ecuaciones que relacionan la temperatura de transición vítrea con parámetros aditivos de la temperatura de transición vítrea de cada uno de los grupos constituyentes. Estos parámetros pueden ser considerados de diferentes formas, es decir, por simple aditividad o bien teniendo en cuenta la influencia de los grupos vecinos. Con estos criterios, se han hecho una serie de aproximaciones tanto en un sentido como en otro (122)(123)(139)(140)(141)(142)(143)(144)(145)(146)(147)(148)(149)

(150)(151). Este tipo de tratamiento no tiene en cuenta una serie de factores de especial interés, como pueden ser la estereorregularidad y sobre todo la cristalinidad.

El segundo tipo de aproximación, que es el que se va a seguir en la presente Memoria, consiste en la propuesta de relaciones entre la temperatura de transición vítrea y el número de grupos metilenos en la cadena lateral n-alquílica. Los intentos llevados a cabo en este sentido son muy escasos y están restringidos al llevado a cabo muy recientemente por Reimschuessel (152).

En la mayoría de las series homólogas de polímeros en forma de peine, que se forman mediante la adición de grupos metilenos, así como las que se muestran en las Figuras 69 y 71 correspondientes a las series homólogas estudiadas en el presente trabajo y cuyas transiciones vítreas han sido determinadas mediante refractometría, tiene lugar un mínimo en la representación de la T_g frente al número de metilenos n , de $-\text{CH}_2-$ en las cadenas que contienen de 7 a 14 grupos metilenos. La situación de este mínimo depende del resto de la estructura del polímero. De una forma general, se puede decir que una unidad repeticional larga ó voluminosa en la espina dorsal parece favorecer que el mínimo se alcance a una más larga longitud de la cadena lateral, impidiendo posiblemente la asociación molecular entre las cadenas laterales adyacentes, en otras palabras, mediante el impedimento de la cristalización. Evidentemente, y sin confirmación hasta el presente, la situación de grupos funcionales dentro de la cadena lateral n-alquílica y su distribución a través de la misma también, deben de ser factores controlantes del mismo. De una forma esquemática, el efecto que se está describiendo se ha representado para las dos series, objeto de estudio, en las Figuras 69 y 71, como ya se ha señalado. De estas Figuras se puede llegar a la obtención de la dependencia, de una forma generalizada, de la temperatura de transición vítrea con el incremen

to de la longitud de la cadena lateral n-alquílica.

También, se ha encontrado por diferentes autores (90)(117)(118)(119) - (153)(154)(155)(156), que la flexibilidad de una cadena polimérica se encuentra particularmente aumentada cuando el sustituyente de la misma es un grupo n-alquílico. Este efecto, en series homólogas aumenta proporcionalmente a medida que crece la longitud de la cadena. Sin embargo, a menudo, como se ha indicado anteriormente en esta Memoria, se ha observado un efecto inverso aparente en este fenómeno cuando las cadenas laterales contienen más de ocho ó diez átomos de carbono (117)(118)(119)(154)(156), lo cual se ha atribuido por algunos autores (117)(157)(158)(159) a una especie de entrecruzamiento físico secundario, fácilmente explicable, si se tiene en cuenta la cristalización de las cadenas laterales. No obstante, ya se puede afirmar con toda seguridad que la parte derecha de la curva, como ya se ha dicho, a la vista de las medidas refractométricas, puede relacionarse con un aumento del punto de fusión T_m , que con un aumento de la transición vítrea.

La ecuación que se propone en la presente Memoria para describir este comportamiento ha sido desarrollada recientemente por Barrales-Rienda y Mazon-Arechederra (160), que a diferencia con la de Reimschuessel (152), no emplea el peso molecular de la unidad monomérica, M , de cada uno de los miembros de la serie, sino el número de grupos metílicos $-CH_2-$, n , que contiene la cadena lateral n-alquílica, la temperatura de transición vítrea crítica, $T_g(n_c)$ y la transición vítrea $T_g(0)$ cuando $n = 0$.

Entonces, bajo estas consideraciones, los distintos efectos presentes en la parte izquierda de las curvas de las Figuras 69 y 71, es decir, $T_g(n)$ para $n < n_c$, se pueden englobar en una ecuación diferencial del tipo de,

$$\frac{dT_g(n)}{dn} = -K \cdot \frac{(T_g(0) - T_g(n_c))^2}{T_g(0) - T_g(n)} \cdot \frac{n_c}{(n_c - n)^2} \cdot e^{-\frac{n}{n_c - n}} \quad (7.1)$$

en donde, K es una constante que incluye efectos que no se han tenido en cuenta.

Esta ecuación satisface la condición de que cuando $n = n_c$, se cumple que $dT_g(n)/dn = 0$, es decir, el punto en que tiene lugar el mínimo de la representación. La integración de la ecuación [7.1], conduce a la siguiente expresión:

$$(T_g(0) - T_g(n))^2 = (T_g(0) - T_g(n_c))^2 \cdot (1 - e^{-\frac{n}{n_c - n}}) \quad (7.2)$$

para la que es necesario que se cumpla que $K = 1/2$ y con las condiciones de que cuando $n = 0$, $T_g(n) = T_g(0)$, y cuando $n = n_c$, $T_g(n) = T_g(n_c)$.

Para la aplicación de la expresión [7.2], es necesario determinar los valores de $T_g(0)$, n_c y $T_g(n_c)$.

Con objeto de obtener $T_g(0)$, se pueden considerar las transiciones vítreas de las dos series objeto del estudio, como pertenecientes a series homólogas de copolímeros, cuyos primeros miembros de las series son los respectivos homopolímeros sin cadena lateral, ó bien la unidad monomérica sin sustituir, y el polietileno (PE) como miembro límite de las mismas. Si se supone, que la transición vítrea de un copolímero es una relación lineal de su composición en peso, en especial para bajos contenidos en uno de los homopolímeros, no tendría que esperarse ni la aparición de un máximo ni de un mínimo en la representación de la T_g frente a la composición del copolímero, de acuerdo con la ecuación de Gordon-Taylor-Wood - (122)(123),

$$T_g = \frac{(T_{g1} - (KT_{g2} - T_{g1})C_2)}{(1 - (1 - K)C_2)} \quad (7.3)$$

en donde, T_g es la temperatura de transición vítrea del copolímero, T_{g1} y T_{g2} son las temperaturas de transición vítreas de los respectivos homopolímeros, constituyentes, C_2 es la fracción en peso del componente 2 en el copolímero y K es una constante característica de cada sistema de copolímeros y que según Wood (123), puede adoptar valores por debajo y por encima de la unidad.

Es evidente que esta ecuación debe dar el valor de T_g del PE, cuando la fracción en peso del mismo tiende a uno, además del valor de la constante K . En el caso de que se suponga que $K = 1$, la expresión [7.3] adquiere la forma,

$$T_g = T_{g1} - (T_{g2} - T_{g1})C_2 \quad (7.4)$$

o sea una recta.

Una representación, de este caso particular de la ecuación de Gordon-Taylor-Wood, para las poli N-(n -alquilocarbonil-metil) maleimidadas se ha hecho en la Figura 72. En esta representación se aprecian dos hechos fundamentales. Primero que el valor extrapolado para $C_2 = 1.0$, es mucho más bajo que el que corresponde a la T_g del PE, y en segundo lugar, que no todos los puntos de la representación quedan situados sobre la misma recta, en otras palabras, la ecuación [7.4] no es adecuada para la representación de los datos de las poli N-(n -alquilocarbonil-metil) maleimidadas. Por todo esto, lo que se ha hecho es representar los datos de la expresión [7.3] hasta conseguir el mejor ajuste. Este se ha logrado con el valor de $K = 1,85$. Una representación de este ajuste se ha e-

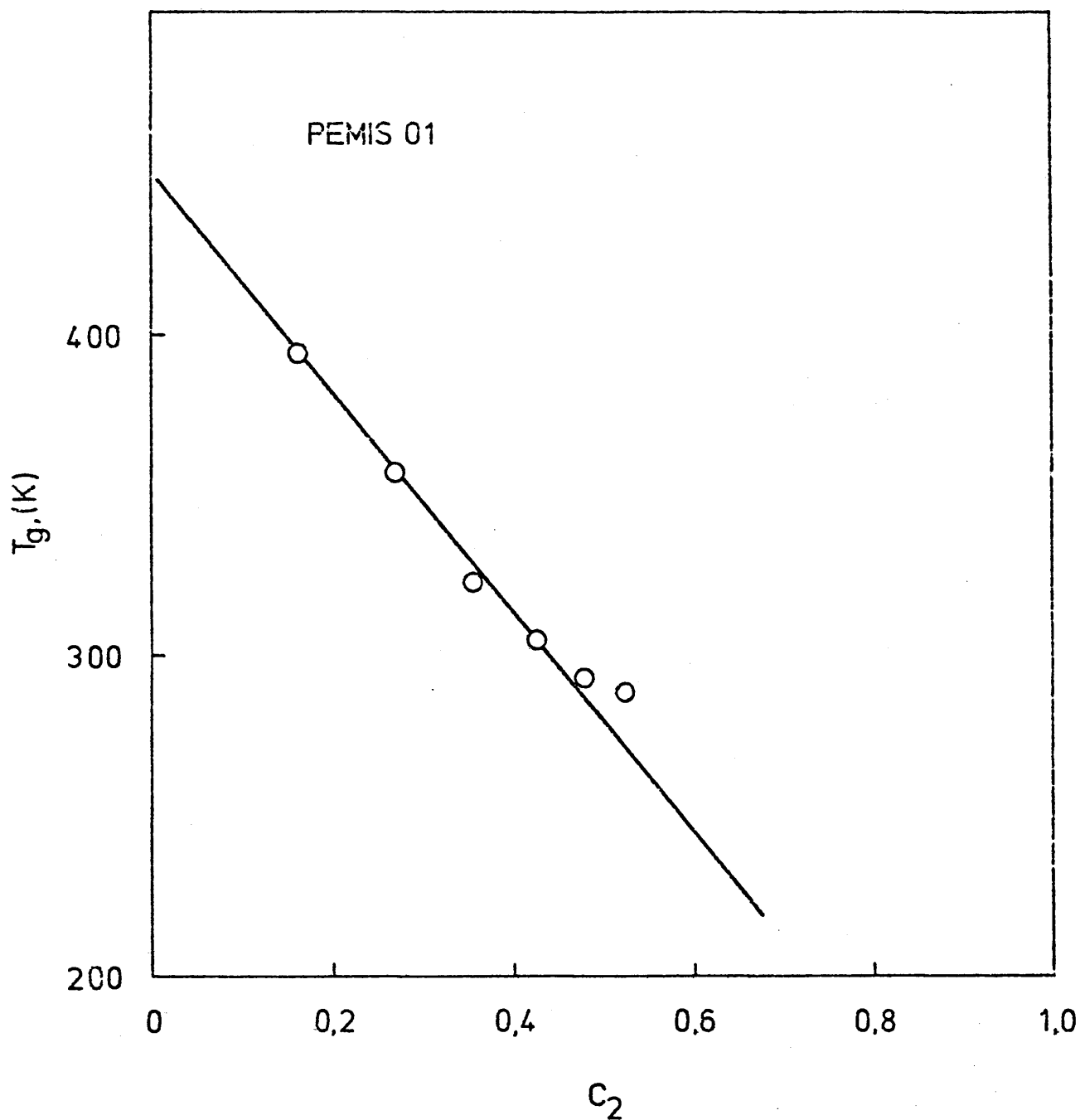


Figura 72. Representación del caso particular de la ecuación de Gordon-Taylor-Wood para $K = 1$, aplicado a las poli N-(n-alquiloxi carbonil-metil) maleimidadas sin cristalinidad en las cadenas laterales.

fectuado en la Figura 73 empleando los datos experimentales de la Tabla XXVIII, obteniéndose un valor de $T_g(0) = 460\text{ K}$ para esta serie.

De la misma manera, se ha llevado a cabo la representación de los datos de T_g de las poli N-(5- n -alquilocarbonil- n -pentil) maleimidadas en la Figura 74. En este caso sin embargo, se obtiene una buena correlación cuando se emplea la expresión [7.4]. El valor extrapolado de $C_2 = 1$ para la T_g del PE es aproximadamente de 200 K que concuerda bastante bien con el estimado por Boyer (124). El valor de $T_g(0)$ para la serie PEMIS 05 resulta ser de 326 K.

Conviene no olvidar, que cuando se trata de transiciones vítreas, y sobre todo en series homólogas, los datos existentes en la literatura, suelen presentar, en general, un cierto grado de dispersión en determinados miembros de la serie. Naturalmente este efecto tiene que manifestarse tanto en los valores de los terminos con $n = 0$, $T_g(0)$, como con los de $n = n_c$, $T_g(n_c)$. En el primer caso, este efecto puede ser corregido, ya que al aplicar la extrapolación que suministra la ecuación de Gordon-Taylor-Wood (122)(123), el efecto de dispersión de algunos de los datos queda corregido.

Aplicar el mismo criterio en el caso de n_c no es posible, puesto que de momento, no se dispone de un artificio para la selección de un valor mucho más lógico, corregido de errores experimentales, siempre que se tenga presente la parte derecha de las curvas de las Figuras 69 y 71.

Sin embargo, existe un método muy preciso, basado en medidas térmicas, para conocer el número mínimo de grupos metilenos necesario para iniciar la cristalización, que podría ser utilizado como criterio muy aceptable. Según se ha visto en el capítulo VI, de la representación de ΔH_f frente al número de metilenos de la cadena lateral, se obtiene una relación lineal, que permite calcular los valores de n_c para las dos series objeto de la Memoria. Los n_c , así obtenidos, resultaron ser de 12,82 me

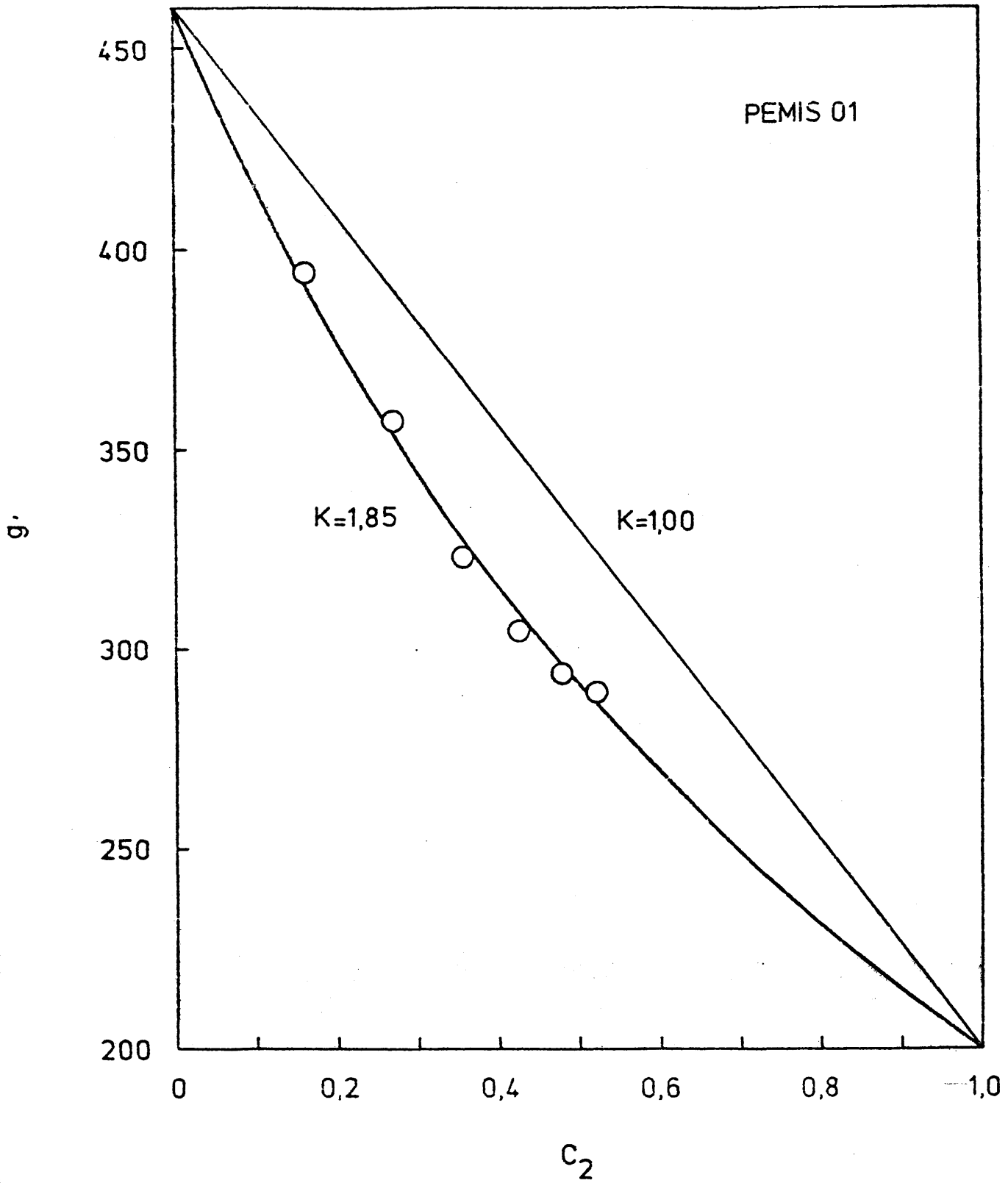


Figura 73. Representación del mejor ajuste de la ecuación general de - Gordon-Taylor-Wood a los datos de T_g de las poli N-(-n-alqui loxicarbonil-metil) maleimidias sin cristalinidad en las cadenas la terales.

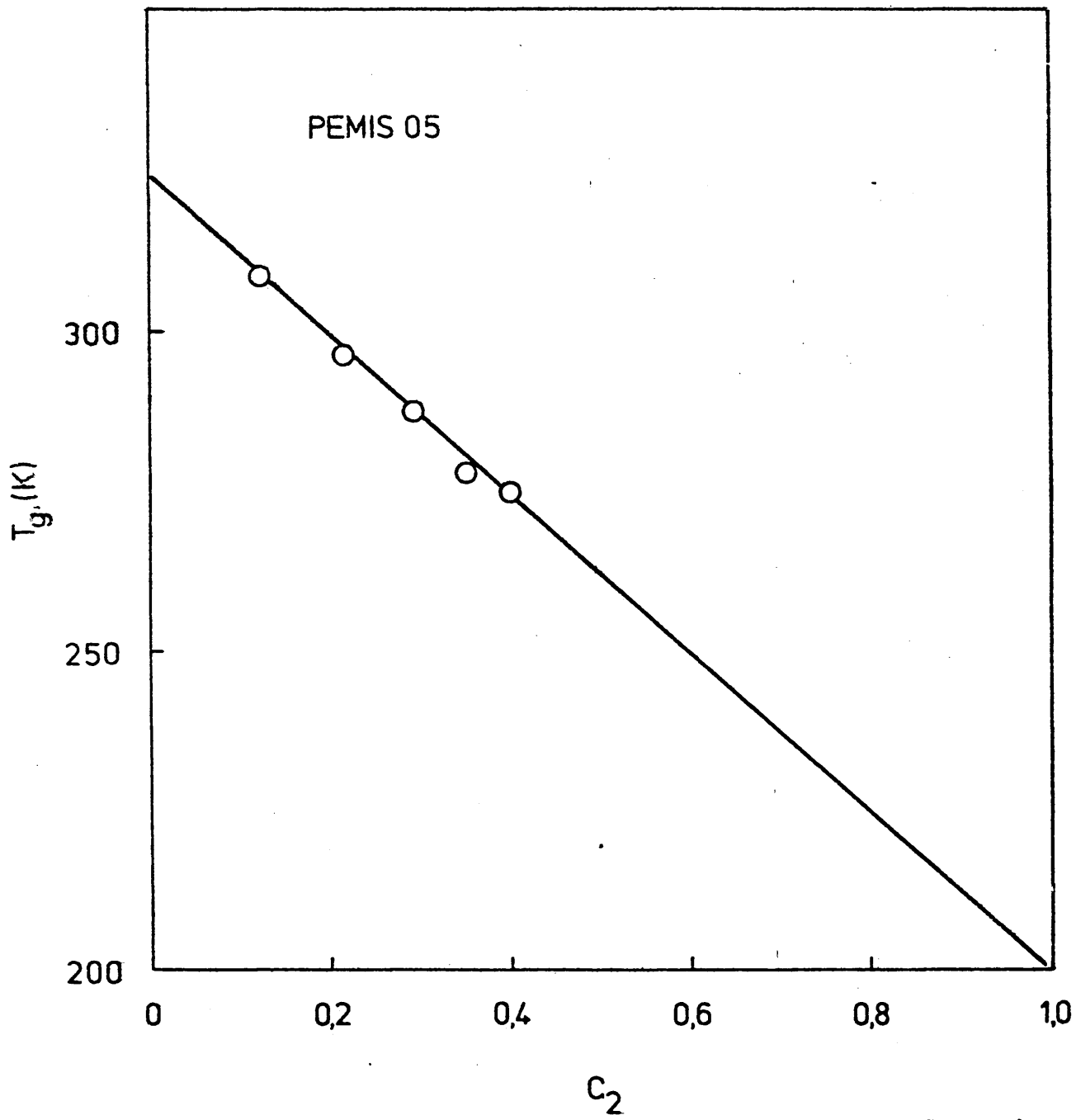


Figura 74. Temperaturas de transición vítreas de una serie homóloga de poli N-(5-n-alquilocarbonil-n-pentil) maleimidias (PEMIS 01), empleadas como serie homóloga de copolímeros de etileno para estimar la transición vítrea, T_g , del polietileno.

tilenos para la serie de las PEMIS 01 y 11, 59 metilenos para la de las - PEMIS 05.

La expresión de Gordon-Taylor-Wood (122)(123), empleada para subsanar las indeterminaciones que se han indicado en la estimación de $T_g(0)$, - no puede aplicarse al valor de $T_g(n_c)$. Por ello, se señala un tipo de caluculo que se ha empleado con buen número de datos experimentales (160). Paara llevarlo a cabo, se ha supuesto que la ecuación de partida, [7.1] es - completamente valida, y que el valor de $T_g(0)$, estimado mediante la apliu-cación de la expresión [7.3] también lo es, así como el valor de n_c , seu-gún los datos experimentales. Con éllo, solo queda la obtención de un vaulor promediado de $T_g(n_c)$, sin más que sustituir parejas de valores de T_g y n y los estimados de $T_g(0)$ y n_c , en la expresión [7.2], obteniendo en cada caso el correspondiente $T_g(n_c)$. De áquellos que resulten menos disu-persos se obtiene un valor promedio. Con este tratamiento numérico, nou-cabe duda, que se obtendrán los datos más cercanos a los experimentales y que el error estandar cuadrático medio será mínimo.

Los valores de $T_g(n_c)$, fueron de 288,2 K para las PEMIS 01 y de - 273,2 K para las PEMIS 05. Por otro lado, para los valores de n_c , obteu-nidos por calorimetría, se hallaron sus respectivas T_g a partir de las Fiu-guras 69 y 71, resultando ser plenamente coincidentes con las halladas - por el calculo anteriormente mencionado.

Finalmente, con los valores de $T_g(0)$, estimados de la Figura 73 para las PEMIS 01, y de la Figura 74 para las PEMIS 05, así como con los - demás parámetros, es decir, $T_g(n_c)$ y n_c , se han calculado las curvas de las Figuras 75 y 76, pertenecientes a las PEMIS 01 y PEMIS 05 respectiu-vamente. En ambos casos se han obtenido buena concordancia entre los vaulores experimentales y los calculados con la ecuación [7.2], hecho que - demuestra su propia validez así como, las de las suposiciones empleadas en su obtención.

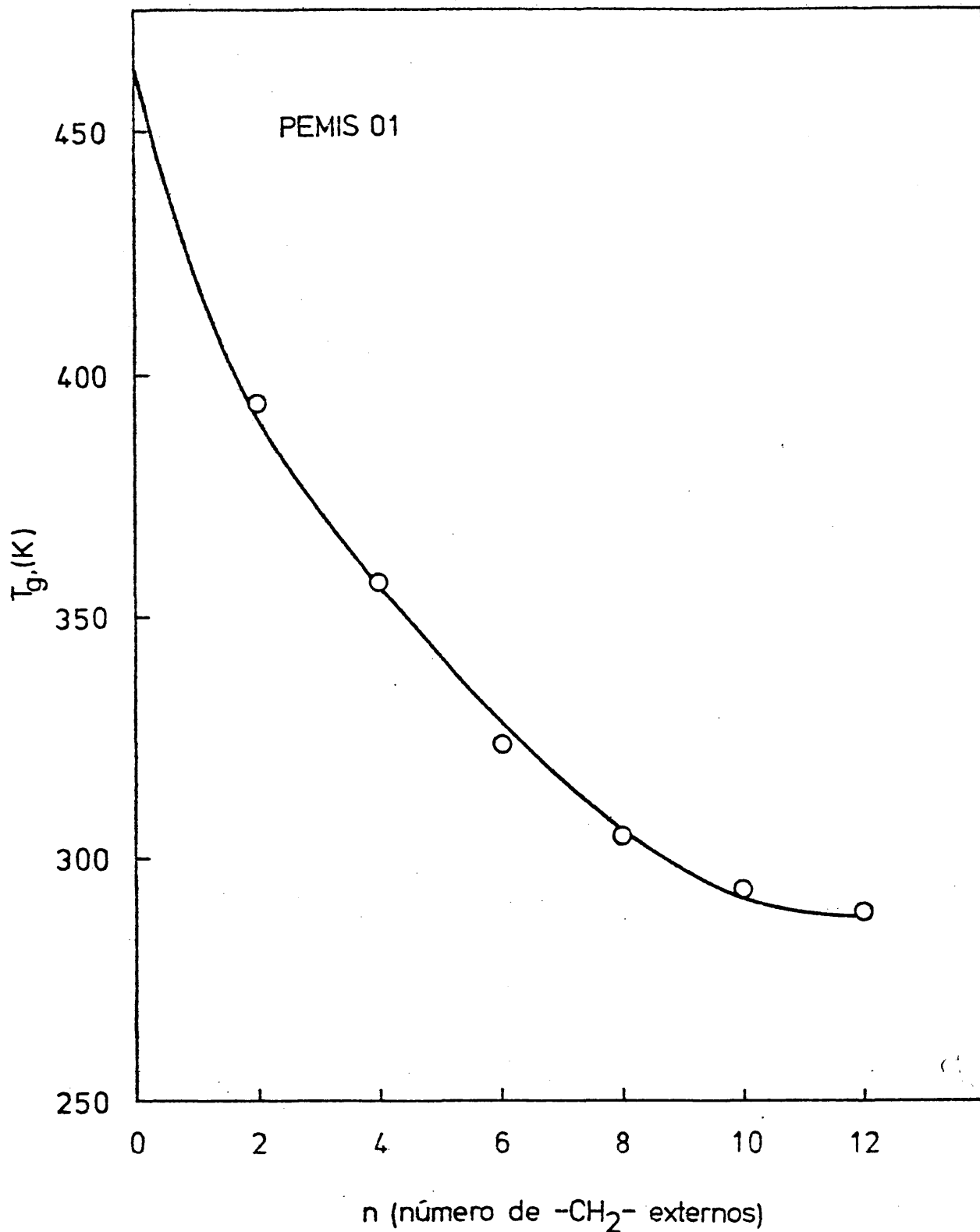


Figura 75. Representación de los valores de T_g obtenidos por refractometría y de los calculados (—) según la expresión [7.2] para una serie de poli N-(n -alkyloxycarbonyl-metil) maleimidas sin cristalinidad en las cadenas laterales.

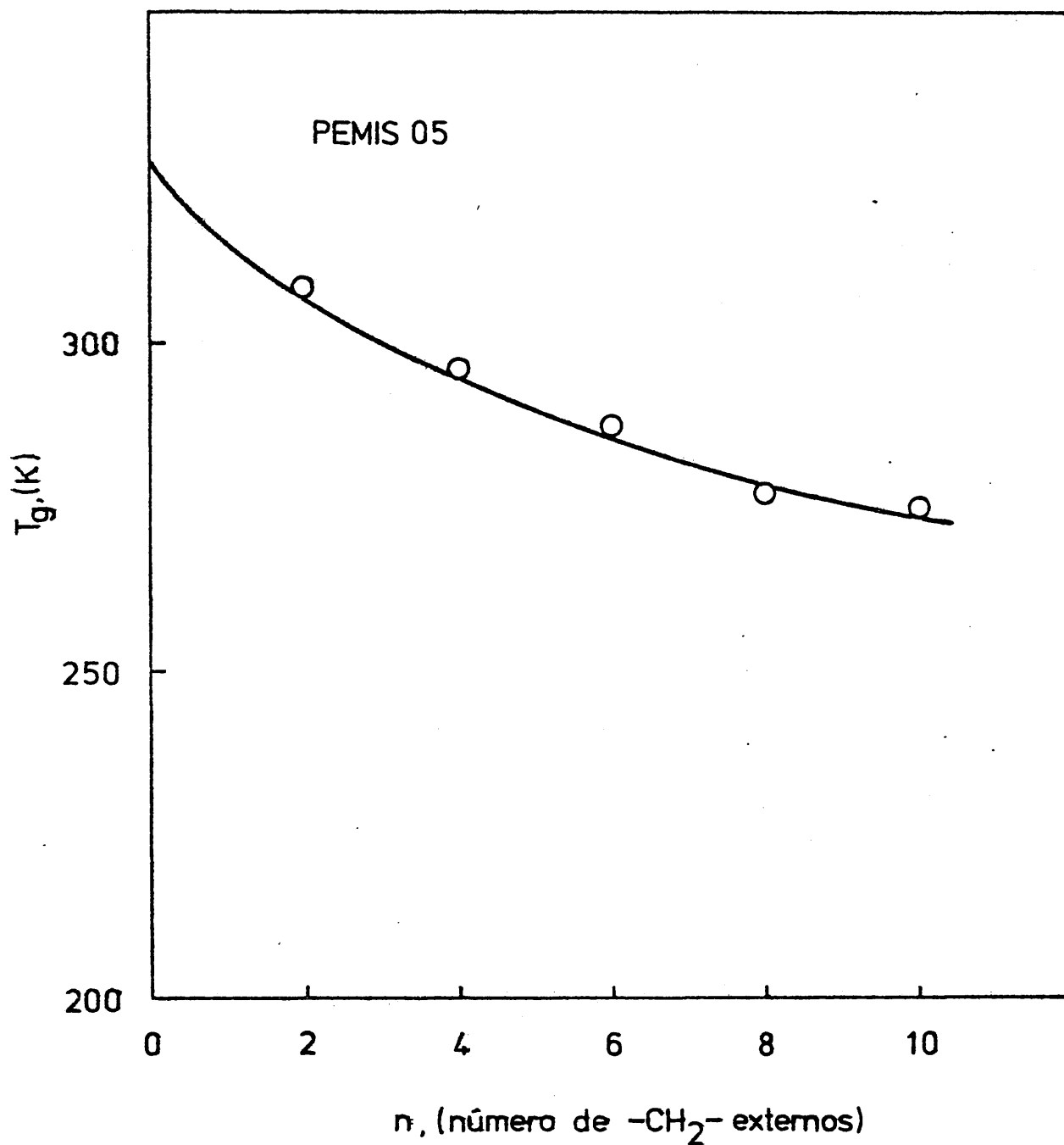


Figura 76. Representación de los valores de T_g obtenidos por refractometría y de los calculados (—) según la expresión [7.2] para una serie de poli N-(5- \underline{n} -alquiloxicarbonil- \underline{n} -pentil) maleimidas sin cristalinidad en las cadenas laterales.

VII. 4. 2 Transiciones sub- T_g y la temperatura y del polietileno.

VII. 4. 2. 1 Poli N-(5-n-alkiloxycarbonil-n-pentil) maleimidas.

En la Figura 77 se muestran unas curvas de DSC típicas de las transiciones térmicas sub- T_g de la PEMI 05-08 obtenidas a diferentes velocidades de calentamiento. Los valores correspondientes a $T_g(1/2)$, criterio adoptado como en el caso de la transición vítrea, $T_g(134)(135)$, se incluyen en la Tabla XXIX. En la Figura 78 se ha hecho una representación de \log sub- T_g frente a la velocidad de calentamiento R_H , con el fin de obtener los correspondientes valores a velocidad de calentamiento nula. Estas representaciones son completamente lineales. Las velocidades de calentamiento empleadas son de 10, 0; 15, 0; 20, 0 y 25 °C/minuto. Como se puede apreciar en la Figura 77, el tamaño y forma del cambio de capacidad calorífica en esta región, para la PEMI 05-08 es muy similar a la correspondiente en la región de la transición γ del polietileno de baja cristalinidad estudiado por Stehling y Mandelkern (128) e Illers (161), y con la traza endotérmica que aparece cerca de 130 K encontrada por Lang et al. (162) en el polióxido de etileno templado.

En la Figura 79, se ha efectuado una representación de los valores de la sub- T_g de la Tabla XXIX frente al número de grupos metilenos externos de la cadena lateral n-alkílica. De una forma cualitativa se puede señalar que existe un cambio al pasar de los miembros amorfos de la serie a los cristalinos. Esta transición, pone una vez más de manifiesto la influencia de la cristalinidad sobre este tipo de transiciones en el caso de poli N-maleimidas con cadenas laterales n-alkílicas (4)(116). El cambio que se manifiesta en la zona amorfa de sub- T_g con n es también típico de otras muchas propiedades de los polímeros en forma de peine.

Estos valores tan bajos, que se han encontrado de la sub- T_g , no coinciden con los valores típicos de la transición vítrea secundaria de los polímeros en forma de peine, tales como los poli(-n-alkil) metacrilato

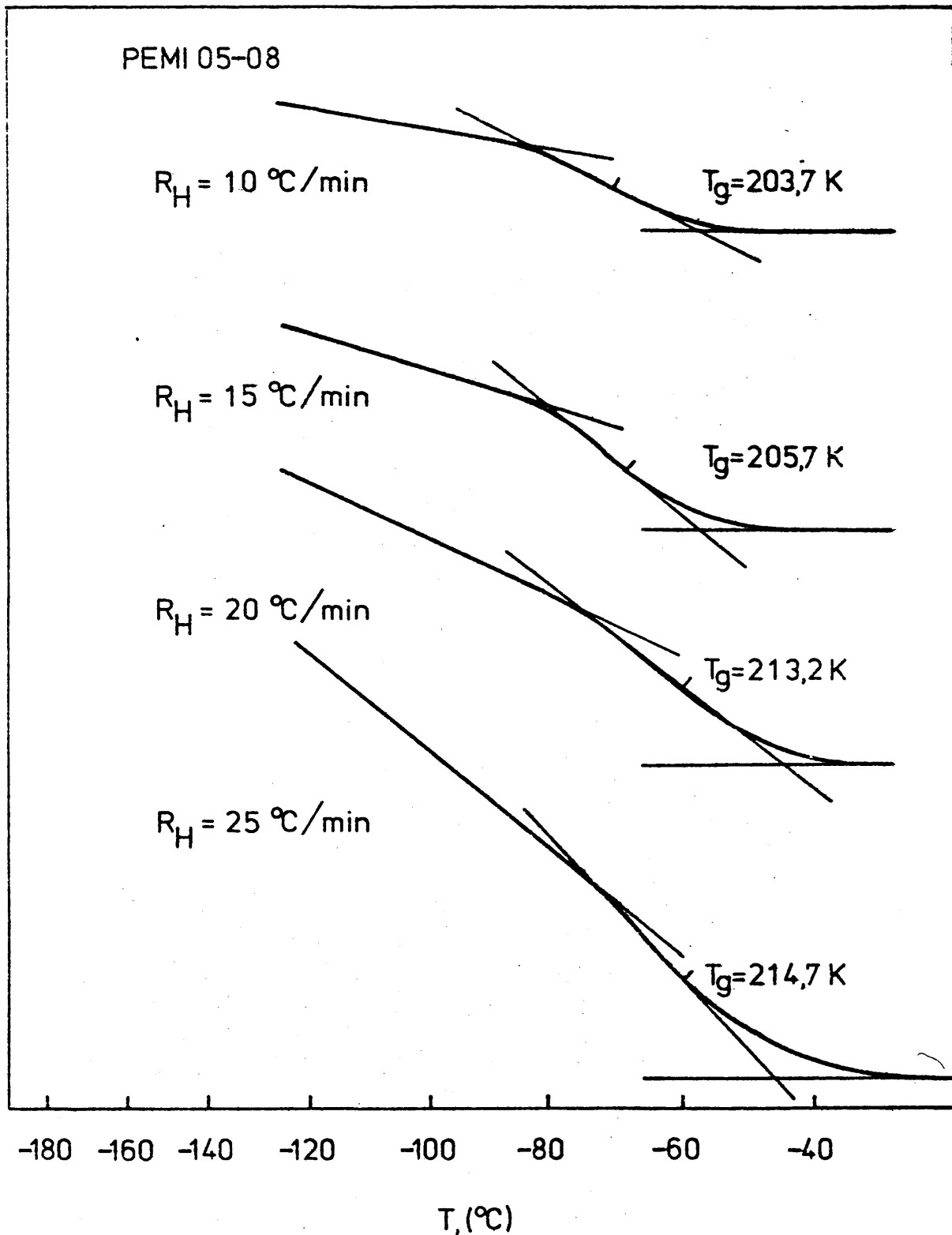


Figura 77. Trazas del análisis térmico diferencial a bajas temperaturas, obtenidas a diferentes velocidades de calentamiento de la - PEMI 05-08, para la determinación de la sub- T_g . Para su localización, se ha adoptado el criterio del punto medio, sub- $T_g = T_{1/2}$

Tabla XXIX. Valores de las transiciones vitreas ($T_y = T_y(1/2)$) (K), obtenidas a diversas velocidades de calentamiento, extrapoladas a velocidad de calentamiento nula ($R_H \rightarrow 0$), y con tenidos totales y de la cadena exterior en grupos metilénicos de una serie homóloga de poli N-(5-n-alquilocarbonil-pentil) maleimidas (PEMIS 05).

Compuesto.	-CH ₂ - totales (%)	-CH ₂ - externos (%)	$T_y(1/2), (K)$				$T_y R_H \rightarrow 0$	$\frac{\Delta \ln T_y}{R_H} \times 10^3$
			$R_H=10$	$R_H=15$	$R_H=20$	$R_H=25$		
PEMI 05-22	73,05	59,56	146,2	158,3	167,7	178,7	127	5,93
PEMI 05-20	71,52	57,26	149,2	158,2	167,7	176,2	132	5,10
PEMI 05-18	69,79	54,67	163,2	172,5	182,0	193,0	144	5,10
PEMI 05-16	67,85	51,75	168,2	172,2	175,2	178,6	160	2,00
PEMI 05-14	65,63	48,43	185,2	196,2	205,7	219,0	162	5,20
PEMI 05-12	63,10	44,62	189,2	200,2	210,2	221,2	167,5	5,10
PEMI 05-10	60,15	40,19	183,2	190,2	194,2	196,2	174	2,38
PEMI 05-08	56,70	35,01	203,7	205,7	213,6	214,2	191	1,90
PEMI 05-06	52,57	28,83	207,2	212,2	213,2	215,7	205,	0,88
PEMI 05-04	47,61	21,37	221,2	222,2	224,7	225,4	218	0,65
PEMI 05-02	41,45	12,14	241,2	244,7	244,7	244,7	241,5	0,28

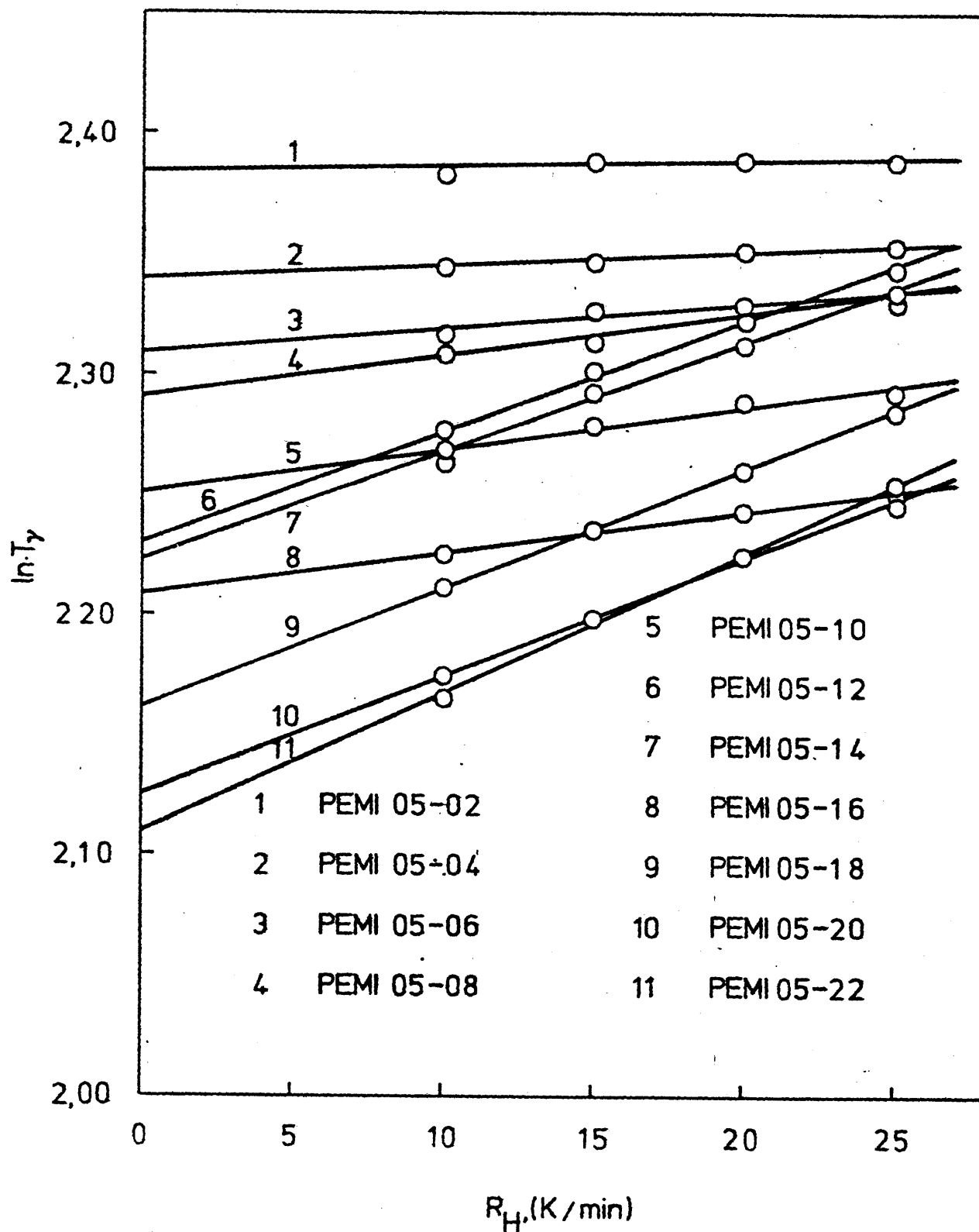


Figura 78. Representación de las temperaturas de transición sub- T_g aparentes frente a la velocidad de calentamiento (R_H , K/minuto) para una serie homologa de PEMIS 05. La ordenada en el origen, representa el valor corregido de sub- T_g por efecto de la velocidad.

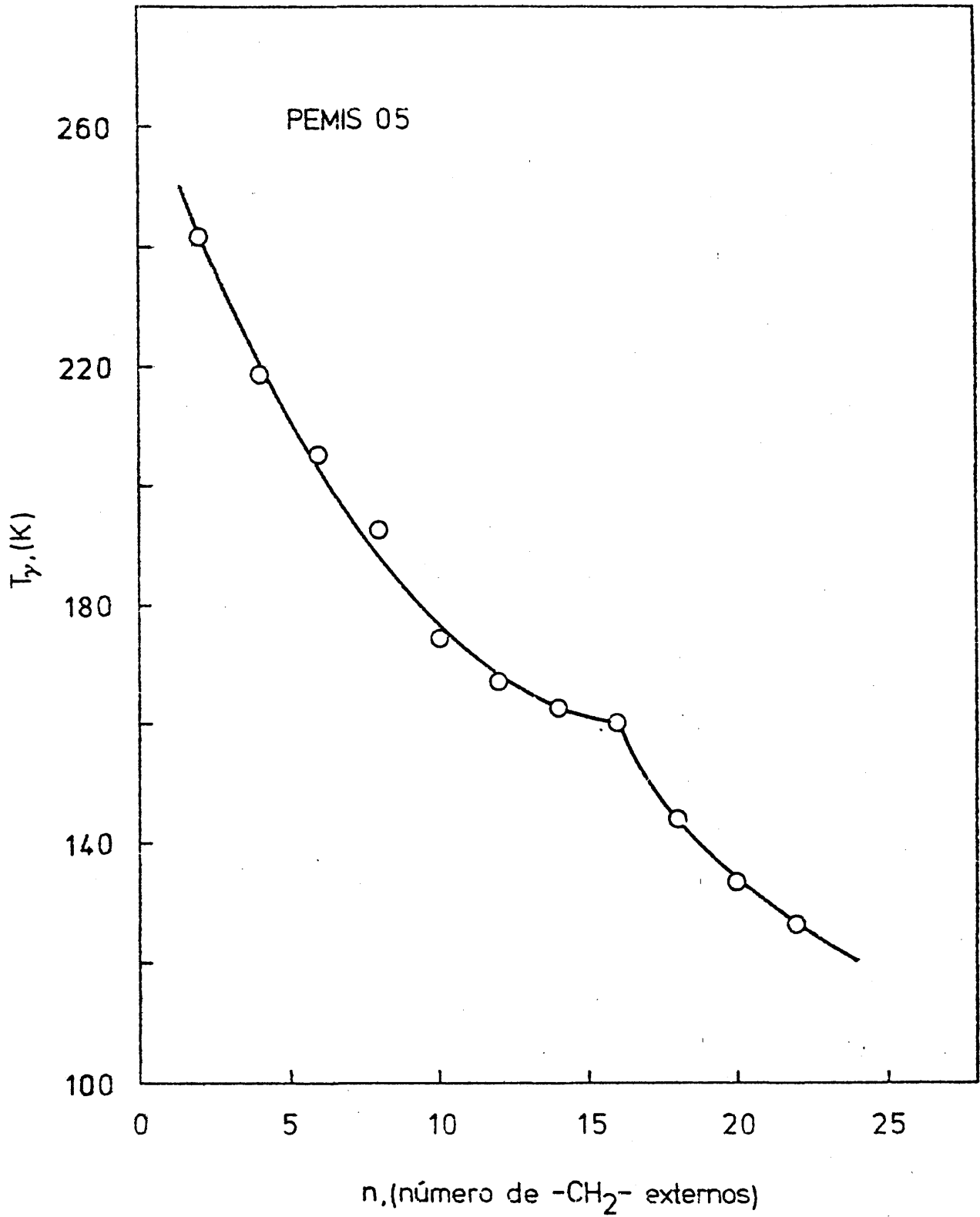


Figura 79. Representación de los valores de las sub-T_g en función del número de metilenos externos de la cadena lateral para una serie homogénea de poli N-(5-n-alkyloxycarbonyl-n-pentil) maleimidas.

tos (117)(163), poli (-n-alquil) vinil éteres (164), poli (-n-alquil) acrilatos (90)(154), pero especialmente con las poli N-(-n-alquil) maleimidias (4)(116) y no se puede explicar simplemente por la más alta flexibilidad que puede conferir el grupo ester -CO-O- situado en la cadena lateral n-alquílica - de esta serie homóloga de las PEMIS 05.

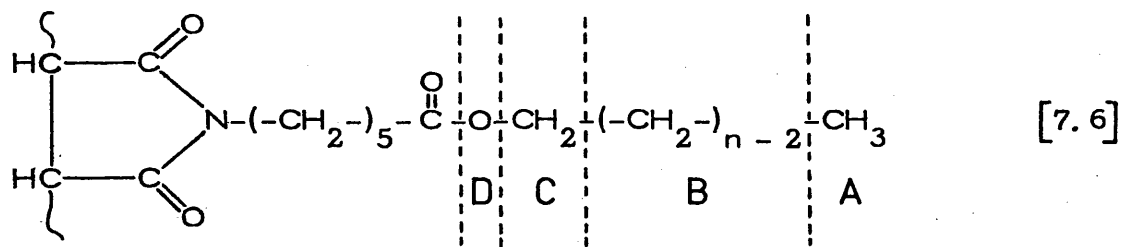
Barrales-Rienda y Gonzalez de la Campa (4) han propuesto recientemente un método para la estimación de la temperatura de transición γ del grupo -CH₂- del polietileno (PE) empleando datos experimentales de temperaturas de transición γ de varias y diversas series homólogas amorfas de polímeros en forma de peine con largas cadenas laterales n-alquílicas, teniendo en cuenta la estructura química de las mismas. Para ello, los citados autores han considerado que las temperaturas de transición γ de la cadena lateral de los polímeros en forma de peine satisface la relación empírica,

$$T_{\gamma} = \frac{\sum_i n_i T_{\gamma_i}}{\sum_i n_i} \quad [7.5]$$

donde, n_i representa el número de grupos químicos capaces de sufrir oscilaciones torsionales independientes, movimientos de la cadena lateral ó reagrupamientos conformacionales y T_{γ_i} , sus respectivas temperaturas de transición γ .

De esta forma, al representar $T_{\gamma} \sum_i n_i$ frente al número de grupos metilénos se debe de obtener una línea recta. La pendiente que se obtiene al aplicar el método de minimos cuadrados es $T_{\gamma}(-CH_2-)$, que corresponde a la transición γ de los grupos metilenos.

Las poli N-(5-n-alquiloxycarbonil-n-pentil) maleimidias (PEMIS 05),



constituyen un grupo de polímeros en forma de peine en donde se puede presentar un movimiento del tipo C de Heijboer, es decir, un tipo de rotación del grupo lateral alrededor del mismo, sin interacción con la cadena principal. Aparte de las poli N-(n'-alquilocarbonil-n'-alquil) maleimidadas que presentan esta rotación interna en R del grupo -COOR, existe otro caso típico como es la serie homóloga de los poli (-n-alquil) metacrilatos.

Las PEMIS 05 comprenden un grupo terminal metilo -CH₃, dos tipos de grupos metilenos en la parte externa de la cadena lateral n-alquílica, -CH₂-CH₂-CH₂- y -O-CH₂-CH₂-, y un grupo éter del tipo, -CO-O-CH₂-. Estos grupos se denotan respectivamente por A, B, C y D, como se muestra en la fórmula [7.6].

Si los grupos metilenos B y C se consideran que son equivalentes, entonces la T_γ de las PEMIS 05, de acuerdo con la expresión [7.5], puede escribirse como,

$$(n+1) T_{\gamma} = (T_{\gamma}(D) + T_{\gamma}(A)) - (n+1) T_{\gamma}(B) \quad [7.7]$$

en donde, como en el caso de las PEMIS 10 y poli (-n-alquil) metacrilatos, (T_γ(D) + T_γ(A)) es una constante.

Una representación de (n+1) T_γ frente a (n-1) para ocho miembros de la serie, empleando los valores de T_γ de cada uno de ellos, indicados en la Tabla XXIX, se ha llevado a cabo en la Figura 80. La representación es completamente lineal y la pendiente calculada por el método de m_i

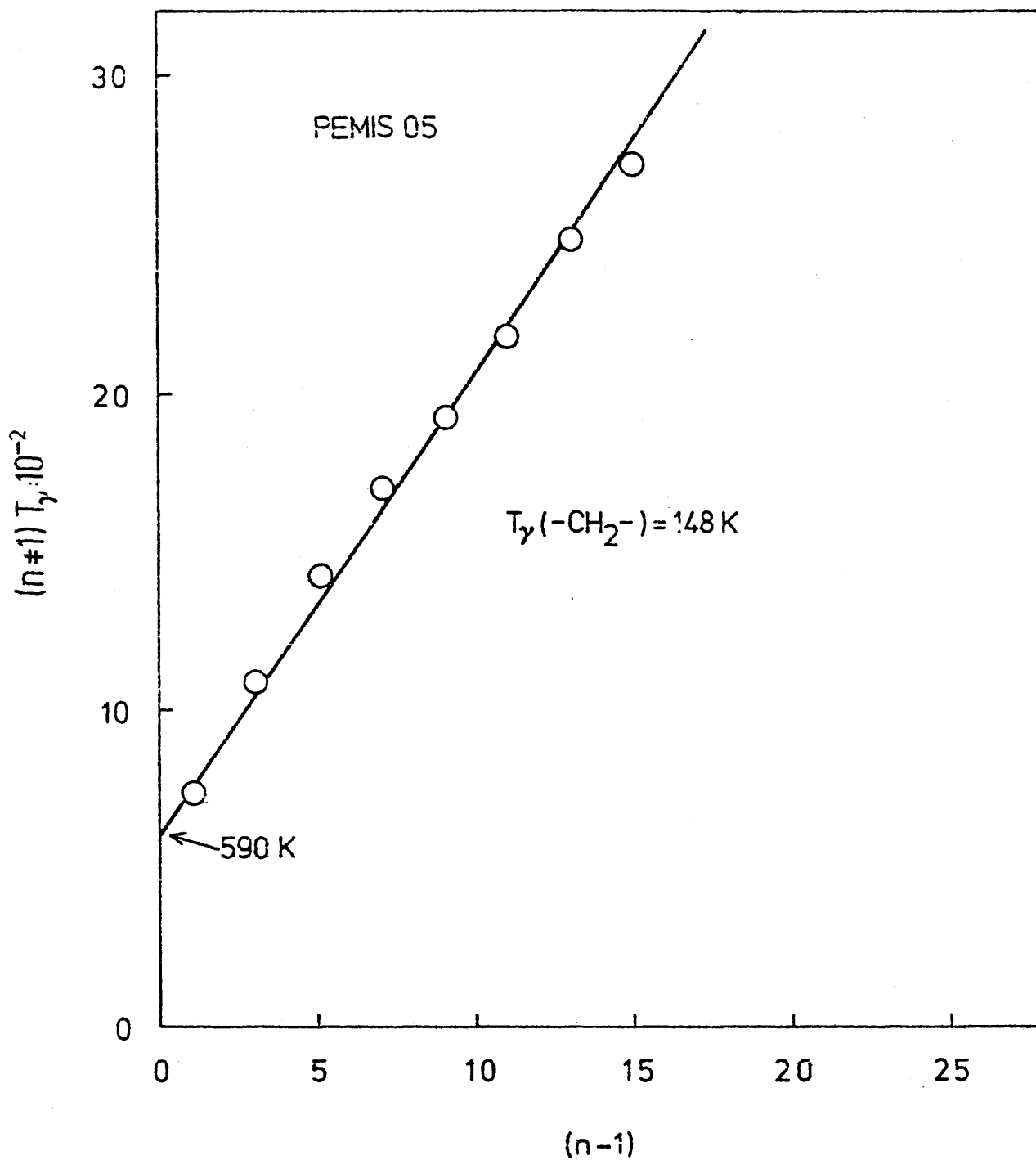


Figura 80. Dependencia de $(n-1) T$ con el número de metilenos de la parte externa de la cadena lateral n -alquílica para las poli N -(5- n -alquilocarbonil- n -pentil) maleimidias.

mentos cuadrados es 148,0 K, que es la T_γ para un grupo metileno $-\text{CH}_2-$ con grupos metilenos vecinos. Este valor coincide con los datos de T_γ del polietileno (4).

De todas las series homólogas de polímeros en forma de peine sometidas a este tratamiento, las poli N-(- n -alquil) maleimidadas, los poli (- n -alquil) vinil éteres, las poli α -olefinas, los poli (- n -alquil) metacrilatos y las poli N-(10- n -alquiloxicarbonil- n -decil) maleimidadas, unas presentan el tipo B y otras el tipo C de movimientos de Heijboer (131).

El tipo B es la rotación del grupo lateral alrededor del enlace de unión con la cadena principal. El grupo o la cadena lateral se mueve solidariamente y su rotación no es necesariamente completa, pareciéndose a una transición de una posición de equilibrio a otra. La deformación de los enlaces de valencia adyacentes, fuerza a la cadena principal a participar ligeramente en el movimiento de la cadena lateral. Este movimiento lo presentan las tres series citadas en primer lugar.

En cambio, las PEMIS 10 y los poli (- n -alquil) metacrilatos presentan el movimiento de C de Heijboer, movimiento de rotación de la cadena lateral sin participación de la cadena principal. Si efectivamente, el modo de movimiento que se ha supuesto en estas dos series obedece al tipo C de Heijboer (131), es decir a través de un enlace $-\text{COOR}$, cuando se representan conjuntamente las series PEMIS 05 y PEMIS 10 en la Figura 81, todos los puntos caen en una recta. Este resultado permite sacar algunas conclusiones.

El movimiento de las cadenas laterales en ambas series puede considerarse que tiene, en principio, una misma génesis y por tanto obedece a la misma relación empírica que se indica en la expresión [7.7]. En ambos casos la cadena lateral se ha considerado a partir del grupo ester, sin embargo, en un caso está unida a la cadena principal a través de diez grupos metilenos, y en el otro la mitad, o sea, cinco grupos metilenos. En-

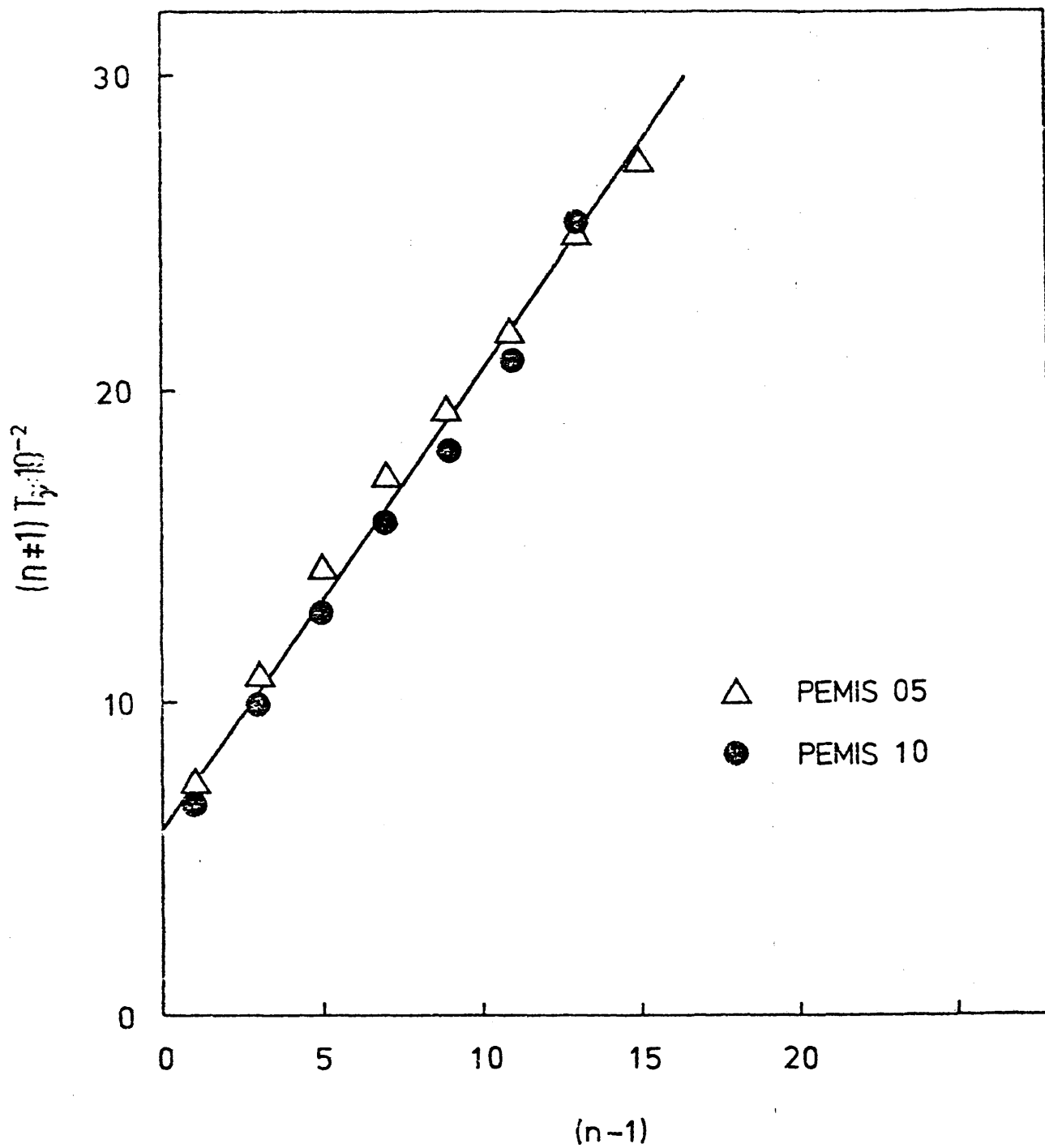


Figura 81. Representación conjunta de la dependencia de $(n-1)T$ en función del número de grupos metileno de la parte externa de la cadena lateral n -alquílica para las poli N-(5- n -alquiloxi carbonil- n -pentil) maleimidias (PEMIS 05) y las poli N-(10- n -alquiloxicarbonil- n -decil) maleimidias (PEMIS 10).

207

el caso de los poli (n-alquil) metacrilatos, que no se han representado, - existe una pequeña desviación. Esto hace que pensar, que al estar el - grupo -COOR unido directamente a la cadena principal en los poli (n-al- quil) metacrilatos, puede que exista una pequeña cooperación de la cadena principal, pero naturalmente mucho más pequeña que en el caso de los mo vimientos del tipo B, en donde hay una participación evidente de la misma.

VIII. ESTABILIDAD TERMICA. CINETICA DE DEGRADACION.

VIII. 1 Introducción.

El análisis termogravimétrico programado es muy útil en la determinación de la estabilidad térmica relativa y el estudio de la descomposición térmica de polímeros, con el fin de tener idea de su comportamiento frente al calor, en especial cuando se aplica a series homólogas dentro de una familia de polímeros.

Hoy en día se tiende a la determinación de los parámetros cinéticos que controlan el proceso de descomposición térmica: la energía de activación (E_a), el factor preexponencial y el orden de reacción, que son los que en última instancia indican cuantitativamente la estabilidad térmica de aquél.

VIII. 1.1 Antecedentes.

En los últimos años, han sido publicados algunos trabajos sobre la estabilidad térmica de poli N-(n -alquil) maleimidas y poli (aril) maleimidas (165)(166)(167)(168)(169)(170)(171)(43)(44)(59) y poli N-(10- n -alquiloxicarbonil- n -decil) maleimidas (PEMIS 10) (172). En cada una de ellas la estabilidad térmica ha sido estudiada bajo diferentes puntos de vista. Por lo general, los métodos empleados, tanto isotérmicos como termogravimétricos, conducen a valores muy parecidos de los parámetros que rigen la degradación de un material macromolecular (173). No obstante, el procedimiento termogravimétrico posibilita la determinación de los parámetros que controlan la degradación en un tiempo más corto que los procedimientos isotérmicos, que además necesitan de un mayor número de experiencias, con las restricciones, de que deben efectuarse en unos intervalos de temperaturas y condiciones experimentales, tales que puedan obtenerse datos precisos.

VIII. 1.2 Objetivos.

El procedimiento termogravimétrico programado ha sido escogido en primera instancia por las razones expuestas, reforzada la decisión por el hecho de que para la determinación de los parámetros cinéticos se ha utilizado un método relativamente sencillo, como es el de Mac Callum y Tanner (174), puesto que la cinética de la degradación, en principio, parece ser relativamente simple.

Por tanto, con la ayuda de la aproximación de Mac Callum y Tanner (174), se va a estudiar la cinética de degradación térmica de las siguientes series: poli N-(n-alquiloxycarbonil-metil) maleimidias (PEMIS 01), poli N-(5-n-alquiloxycarbonil-n-pentil) maleimidias (PEMIS 05) y poli N-(10-n-alquiloxycarbonil-n-decil) maleimidias (PEMIS 10), con objeto de:

1. Poner de manifiesto el efecto de la longitud de la cadena lateral exterior, dentro de cada serie homóloga.
2. Estudiar la influencia de la cadena lateral n-alquílica interior de las tres series homólogas mencionadas.

VIII. 2 Parte experimental.

VIII. 2.1 Técnica termogravimétrica.

Las cinéticas de degradación de las tres series homólogas de polímeros, fueron llevadas a cabo en un sistema termogravimétrico Perkin-Elmer, Modelo TGS-2, en conexión con el microprocesador Sistema 4, unidad de control del conjunto. El termopar se colocó un milímetro por debajo de la capsula en cuyo interior se alojó la muestra.

Las muestras, perfectamente secas, de 7-9 mg de peso, fueron sometidas al T.G.A. a velocidades de calentamiento de 5,0; 10,0; 20,0; y 40,0 °C/min. desde temperatura ambiente hasta 750 °C, haciéndose pasar simultáneamente una corriente de nitrógeno gas N-48 (SEO S.A.) a través-

del interior del sistema con un flujo medio de 5,0 ml/segundo. Terminado el T.G.A., el residuo de cada experimento fue quemado en contacto con el aire a 800 °C hasta que la capsula de la muestra quedó de nuevo limpia.

El módulo de registro gráfico, Perkin-Elmer modelo 056, fue ajustado para registrar directamente los cambios de tanto por ciento en peso de muestra original en función de la temperatura:

VIII.2.2 Tratamiento de los datos experimentales.

Aunque se ha constatado, en base a las evidencias encontradas en la literatura, que la precisión de los métodos integrales (ver Doyle (175), Coats y Redfern (176), Zsako (177)) es mayor que aquélla del método diferencial (Freeman y Carroll (178)) y métodos aproximados (Van Krevelen (179), Horowitz y Metzger (180), Berlin y Robinson (181), Richet y Vallet (182)), la desviación estandar relativa de los parámetros obtenidos por los métodos integrales en la estimación de los datos cinéticos de las reacciones en estado sólido es de alrededor del 5-10%, dependiendo del valor de la fracción reaccionante. A pesar de esto, la aproximación de Mac Callum y Tanner (174) da resultados que son los que mas se aproximan a los datos de Zsako.

La aproximación de Mac Callum y Tanner es:

$$\log F(c) = \log AE/\beta R - 0,48 E^{0,44} - (0,45 - 0,22E)/T 10^{-3} \quad [8.1]$$

La forma de $F(c)$ depende del orden de reacción y la cantidad de residuo inactivo. $F(c)$ ha sido evaluado por Mac Callum y Tanner en función del orden de reacción, n . Para el valor de $n = 1$, la función $F(c)$ adquiere la siguiente forma:

$$F(c) = \ln(1/(1-c)) \quad [8.2]$$

donde A y E son el factor pre-exponencial y la energía de activación respectivamente de la ecuación de Arrhenius,

$$K = A e^{-E/RT} \quad [8.3]$$

siendo R, la constante de los gases (1,987 cal/K mol); T, la temperatura absoluta (K) y β , la velocidad de calentamiento (dT/dt) (K/segundo).

Es conveniente y necesario hacer notar, que para facilitar la determinación de los parámetros, y por razones de tipo práctico, se emplean grados de conversión fraccionales, definiendo $1 - c$ como (W_a/W_a^0) y c la conversión fraccional. W_a^0 es el peso inicial de material activo y W_0 es el peso total al comienzo de la degradación.

Por tanto, si el logaritmo decimal de la adecuada función $F(c)$ es representada frente a $1/T$ de acuerdo con la expresión [8.1], la energía de activación, E_a , y el factor pre-exponencial, A, podrán ser calculados.

VIII.3 Discusión de los resultados.

VIII.3.1 Método de Mac Callum y Tanner.

Los termogramas primarios, obtenidos a las velocidades de calentamiento indicadas en el apartado "VIII.2.1 Técnica termogravimétrica", para las tres series estudiadas muestran, en terminos generales la típica forma sigmoidal característica de la descomposición de muchos compuestos macromoleculares. Los treinta y tres polímeros, once por cada serie, se degradan de forma continua mostrando un solo escalón, que se mantiene incluso a bajas velocidades de calentamiento, evidenciando con ello, la no existencia de otro proceso preferente y simultaneo a altas temperaturas.

En las tres series, PEMIS 01, PEMIS 05 y PEMIS 10, se ha aplicado la ecuación [8.1], supuesto un orden de reacción $n = 1$. Por tanto pa

ma que la hipótesis supuesta se convierta en tesis, la representación de $-\ln \ln(1/(1-c))$ frente a $1/T$ debe dar una línea recta, de cuya pendiente y ordenada se calcularán los parámetros cinéticos de la energía de activación, E_a , y el factor pre-exponencial, A .

VIII.3.1.1 Poli N-(n-alquilocarbonil-metil) maleimidias.

En la Figura 82 se muestran los termogramas primarios de la degradación térmica de tres poli N-(n-alquilocarbonil-metil) maleimidias, las poli N-(n-octil), poli N-(n-tetradecil) y poli N-(n-eicosiloxicarbonil-metil) maleimidias, respectivamente. Las relaciones lineales que se obtienen tanto para estos tres miembros de la serie, como para los demás, señalan que la reacción transcurre con el orden supuesto de $n = 1$. Los coeficientes de correlación lineal oscilaron entre 0,997 y 0,999. De estas representaciones se han calculado los valores de los respectivos parámetros de E_a y A , recogidos en la Tabla XXX.

VIII.3.1.2 Poli N-(5-n-alquilocarbonil-n-pentil) maleimidias.

En la Figura 83 se muestran los termogramas primarios de la degradación térmica de tres poli N-(5-n-alquilocarbonil-n-pentil) maleimidias, PEMI 05-06, PEMI 05-08 y PEMI 05-18. Las relaciones lineales obtenidas en estos tres polímeros como en los demás miembros de la serie homóloga, indican que el orden de reacción supuesto, $n = 1$, es correcto. Hay que hacer notar, que en esta serie se observan ligeras desviaciones para muy altas conversiones, en donde indudablemente el modelo de degradación térmico supuesto no puede ser aplicable, y por ello, no es nada excepcional que no se cumpla. En efecto, esto no tiene importancia alguna sobre los parámetros a determinar, al no existir dudas sobre los valores obtenidos, tanto a bajas como a medias y altas conversiones, donde los coeficientes de correlación lineal oscilaron entre 0,998 y 0,999. Los parámetros cinéticos de esta serie, E_a y A , están en la Tabla XXXI.

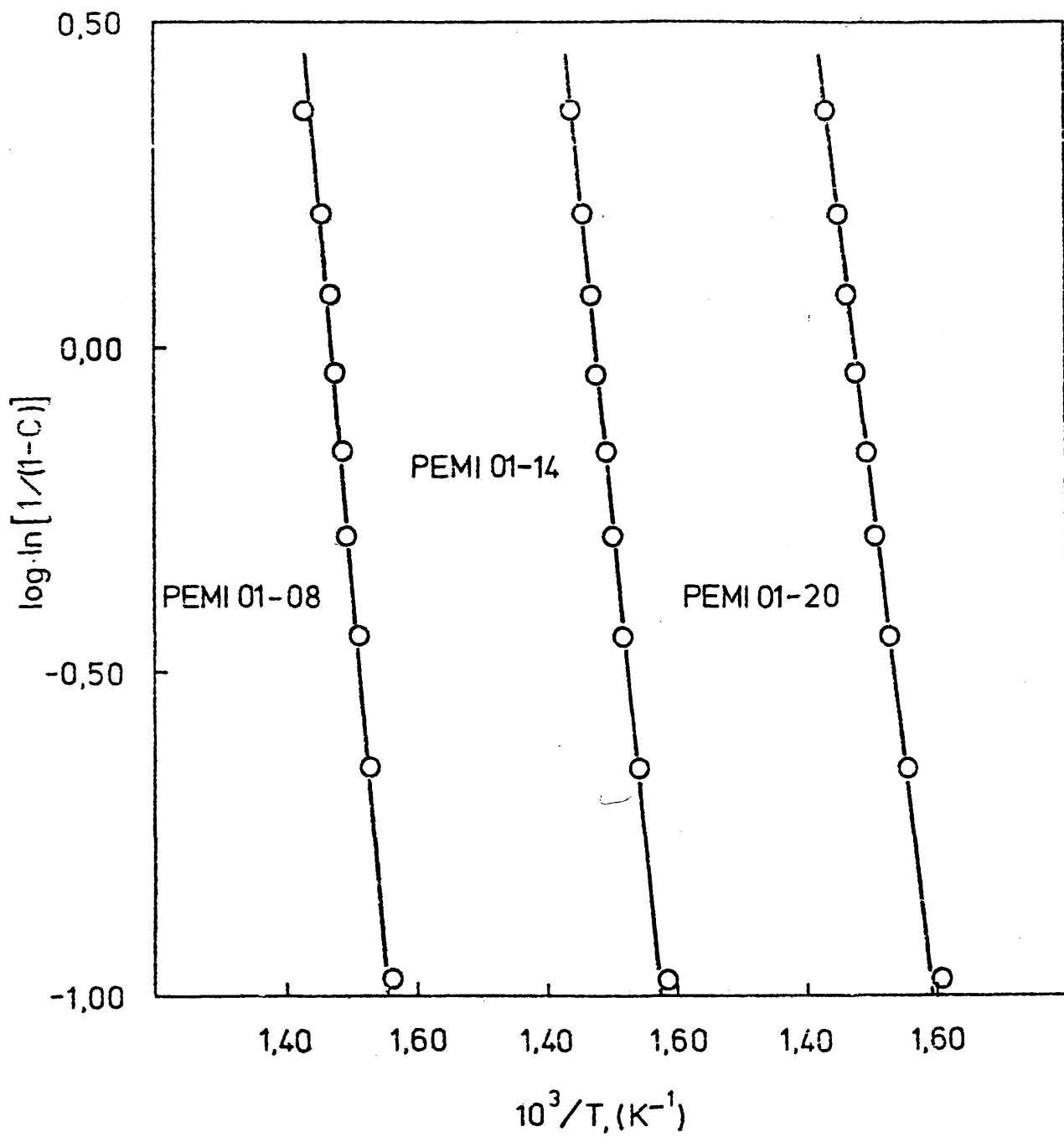


Figura 82. Representación de $\log(\ln 1/(1-c))$ frente a $1/T$, según la ecuación de Mac Callum y Tanner (174) de la degradación térmica programada a $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$ en atmósfera de nitrógeno de poli N-(-n-etil, -n-tetradecil y -n-eicosiloxicarbonil-metil) maleimidas.

Tabla XXX. Valores de la energía de activación, E_a , y del factor de frecuencia, A , de la degradación térmica programada correspondiente a una serie homóloga de poli N-(n -alquiloxicarbonyl-metil) maleimidias (PEMIS 01).

Compuesto.	E_a , (Kcal/mol)	A , (seg ⁻¹)
PEMI 01-22	31, 72	$1, 35 \cdot 10^8$
PEMI 01-20	35, 05	$1, 99 \cdot 10^9$
PEMI 01-18	40, 99	$1, 83 \cdot 10^{11}$
PEMI 01-16	40, 17	$1, 51 \cdot 10^{11}$
PEMI 01-14	43, 57	$1, 64 \cdot 10^{12}$
PEMI 01-12	48, 12	$6, 06 \cdot 10^{13}$
PEMI 01-10	51, 32	$6, 82 \cdot 10^{14}$
PEMI 01-08	54, 46	$7, 39 \cdot 10^{15}$
PEMI 01-06	57, 53	$9, 66 \cdot 10^{16}$
PEMI 01-04	61, 62	$2, 32 \cdot 10^{18}$
PEMI 01-02	64, 50	$5, 16 \cdot 10^{18}$

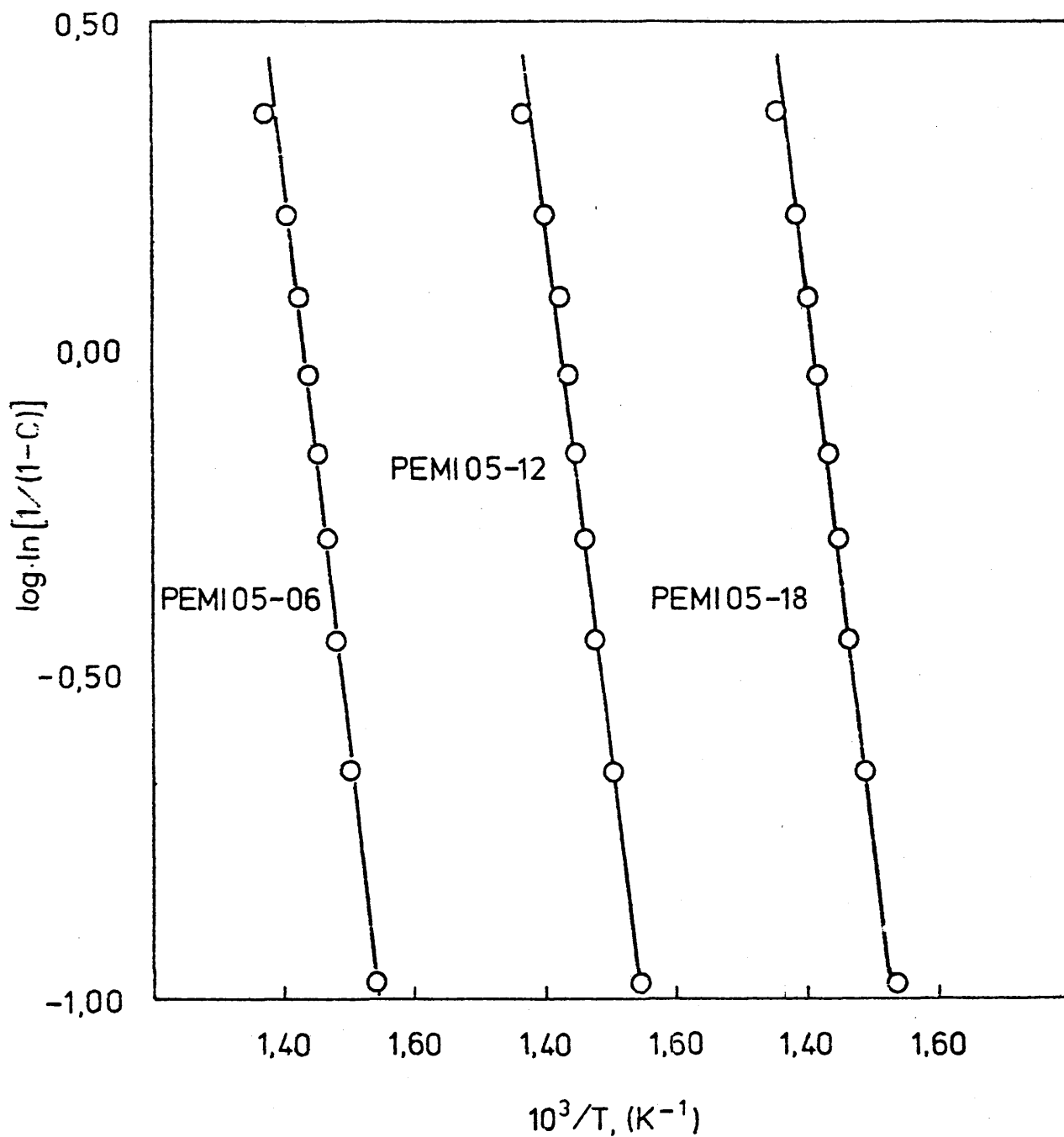


Figura 83. Representación de $\log (\ln 1/(1-c))$ frente a $1/T$, según la ecuación de Mac Callum y Tanner (174) de la degradación térmica programada a $10^{\circ}C/minuto$ en atmósfera de nitrógeno de poli N-(5n-hexil, -n-dodecil y -n-octadeciloxycarbonil -n-pentil) maleimidadas.

Tabla XXXI. Valores de la energía de activación, E_a , y del factor de frecuencia, A , de la degradación térmica programada correspondiente a una serie homóloga de poli N-(5- n -alquiloxycarbonyl- n -pentil) maleimidas (PEMIS 05).

Compuesto.	E_a , (Kcal/mol)	A , (seg ⁻¹)
PEMI 05-22	35, 14	$5, 53 \cdot 10^8$
PEMI 05-20	35, 40	$8, 75 \cdot 10^8$
PEMI 05-18	35, 19	$7, 22 \cdot 10^8$
PEMI 05-16	36, 44	$2, 47 \cdot 10^9$
PEMI 05-14	34, 80	$6, 17 \cdot 10^8$
PEMI 05-12	38, 75	$1, 33 \cdot 10^8$
PEMI 05-10	38, 44	$1, 05 \cdot 10^{10}$
PEMI 05-08	40, 25	$4, 47 \cdot 10^{10}$
PEMI 05-06	40, 89	$8, 33 \cdot 10^{10}$
PEMI 05-04	38, 46	$9, 50 \cdot 10^9$
PEMI 05-02	42, 41	$1, 96 \cdot 10^{11}$

VIII. 3. 1. 3 Poli N-(10-n-alkiloxycarbonil-n-decil) maleimidias.

En la Figura 84 se pueden observar las representaciones de la degradación térmica de tres poli N-(10-n-alkiloxycarbonil-n-decil) maleimidias, PEMIS 10-04, 10-12 y 10-20 respectivamente. Las relaciones lineales de derivadas de estos tres ejemplos como de los demás miembros de la serie corroboraron, al igual que las dos series anteriores, que la suposición de orden $n = 1$ satisface a las degradaciones efectuadas. Aquí también, se observaron ligerísimas variaciones para muy altas conversiones, de nula importancia sobre los parámetros determinados, cuya relación figura en la Tabla XXXII.

VIII. 3. 2 Efecto de la velocidad de calentamiento.

Se ha creído conveniente el estudio del efecto de la velocidad de calentamiento en la determinación de los parámetros cinéticos. Para ello se han sometido todas las muestras a velocidades de 5, 0; 10, 0; 20, 0 y 40, 0 °C/minuto, resultando que las curvas se desplazan hacia valores de temperatura mayores al crecer el valor de la velocidad de calentamiento, de acuerdo con lo predicho por la teoría cinética (183).

VIII. 3. 2. 1 Poli N-(n-alkiloxycarbonil-metil) maleimidias.

La Figura 85 pertenece a las degradaciones de la PEMI 01-10 a las diferentes R_H . Todas ellas poseen la misma forma sigmoidal. Los termogramas primarios comienzan a perder lentamente, pero de una forma continuada a partir de 180 °C. Entre 308 y 330 °C, la velocidad de pérdida de peso, $-1/W_0(dW/dt)$, aumenta en el mismo sentido que lo hace la temperatura, alcanzando el máximo en las proximidades del 0,50 (W/W_0), para después decrecer durante el último periodo de calentamiento, quedando un residuo del 10%, independiente de R_H .

La representación de E_a frente R_H de la Figura 86, muestra que la

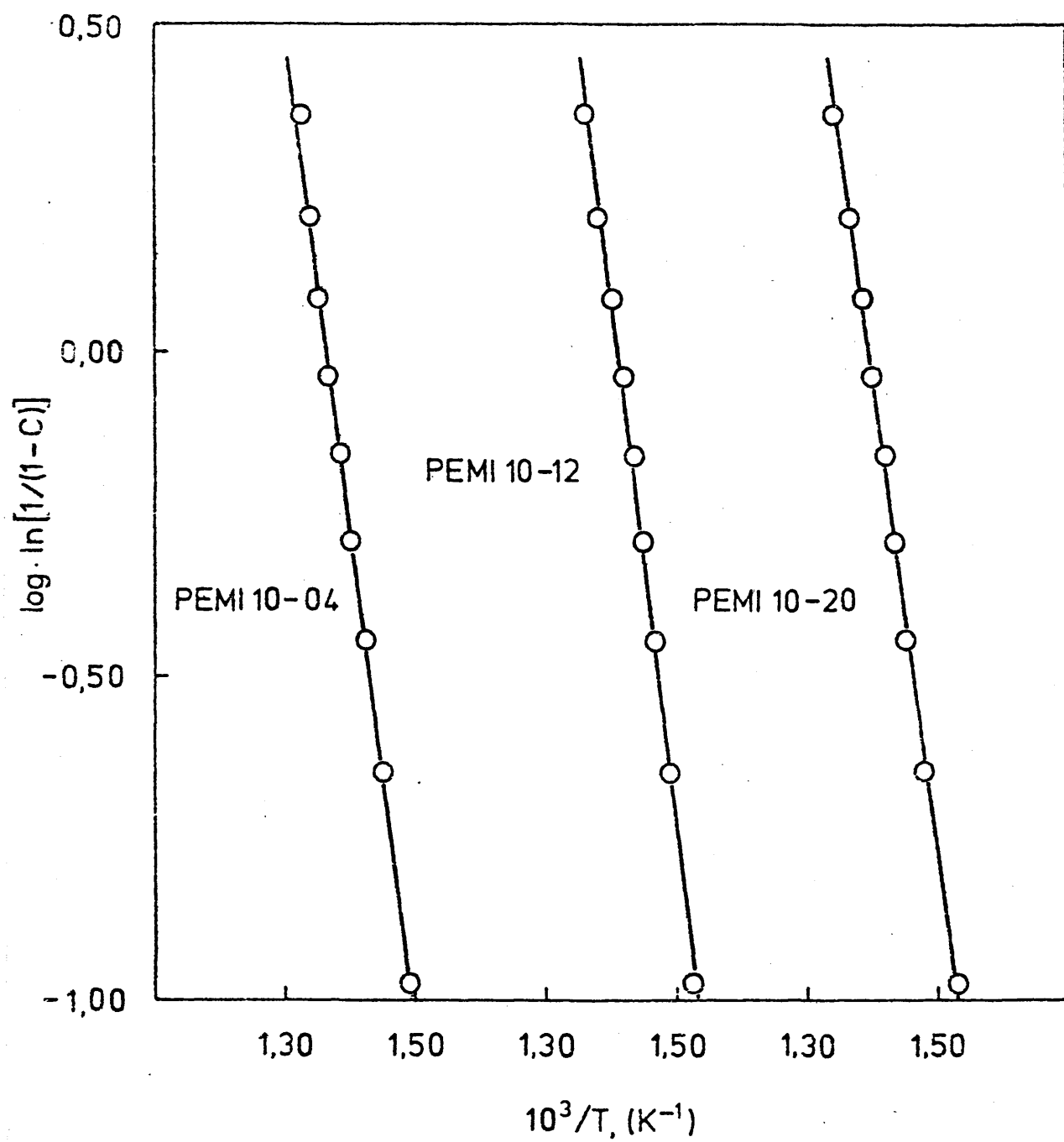


Figura 84. Representación de $\log (\ln 1/(1-c))$ frente a $1/T$, según la ecuación de Mac Callum y Tanner (174) de la degradación térmica programada a $10^{\circ}C/\text{minuto}$ en atmósfera de nitrógeno de poli N-(10-n-butil, -n-dodecil y -n-eicosiloxicarbonil-n-decil) maleímidas.

Tabla XXXII. Valores de la energía de activación, E_a , y el factor de frecuencia, A , de la degradación térmica programada correspondiente a una serie homóloga de poli N-(10- n -alquiloxycarbonyl- n -decil) maleimidias (PEMI 10).

Compuesto.	E_a , (Kcal/mol)	A , (seg ⁻¹)
PEMI 10-22	29,44	$8,96 \cdot 10^6$
PEMI 10-20	30,89	$2,01 \cdot 10^7$
PEMI 10-18	30,18	$9,93 \cdot 10^6$
PEMI 10-16	33,05	$1,13 \cdot 10^8$
PEMI 10-14	34,15	$2,18 \cdot 10^8$
PEMI 10-12	35,00	$5,76 \cdot 10^8$
PEMI 10-10	34,74	$4,97 \cdot 10^8$
PEMI 10-08	36,61	$1,94 \cdot 10^9$
PEMI 10-06	35,34	$4,89 \cdot 10^8$
PEMI 10-04	34,42	$1,60 \cdot 10^8$
PEMI 10-02	32,72	$4,78 \cdot 10^7$

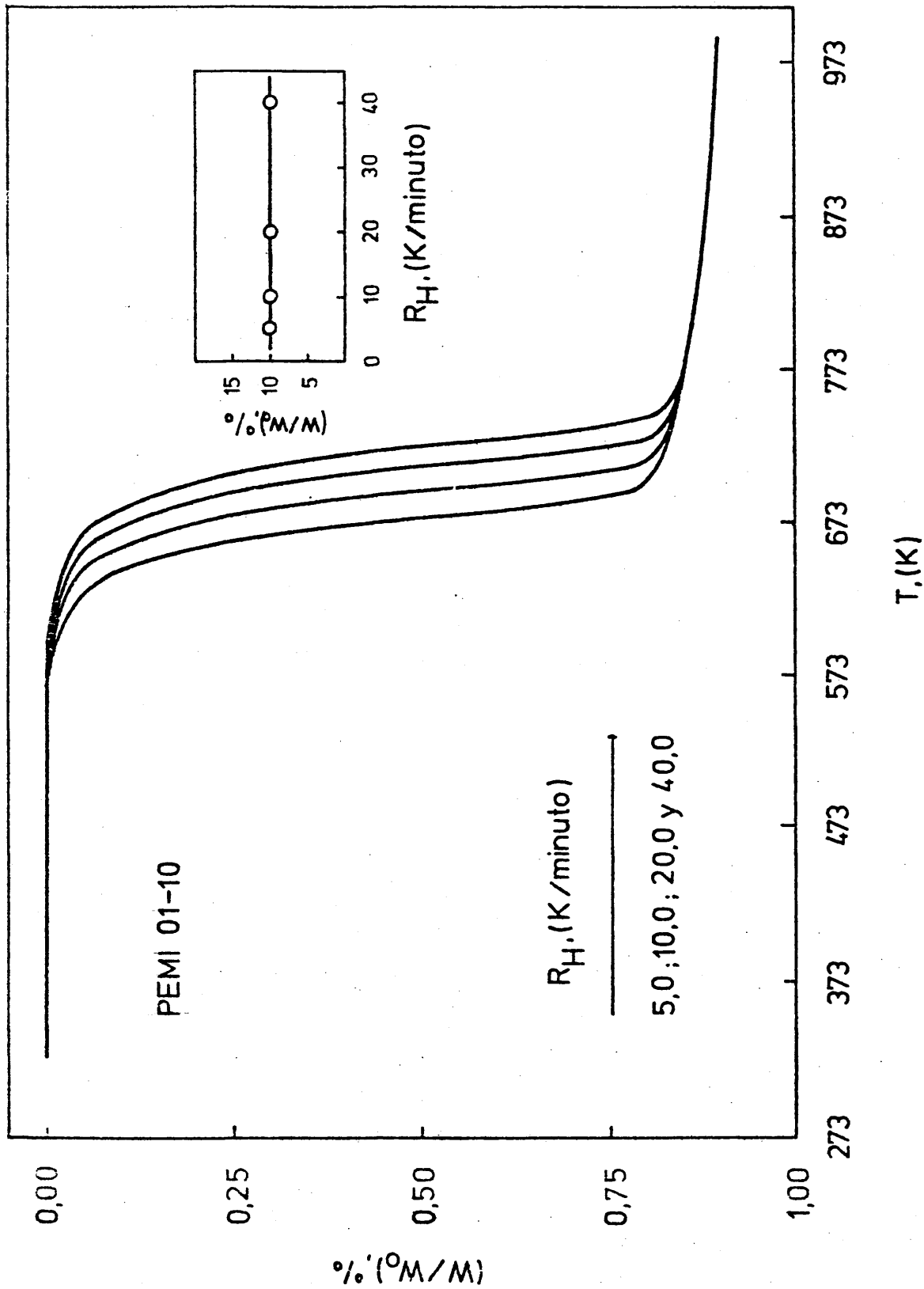


Figura 85. Termogramas primarios obtenidos en atmósfera de nitrógeno a distintas velocidades de calentamiento de una poli N-(n-deciloxycarbonil-metil) maleimida.

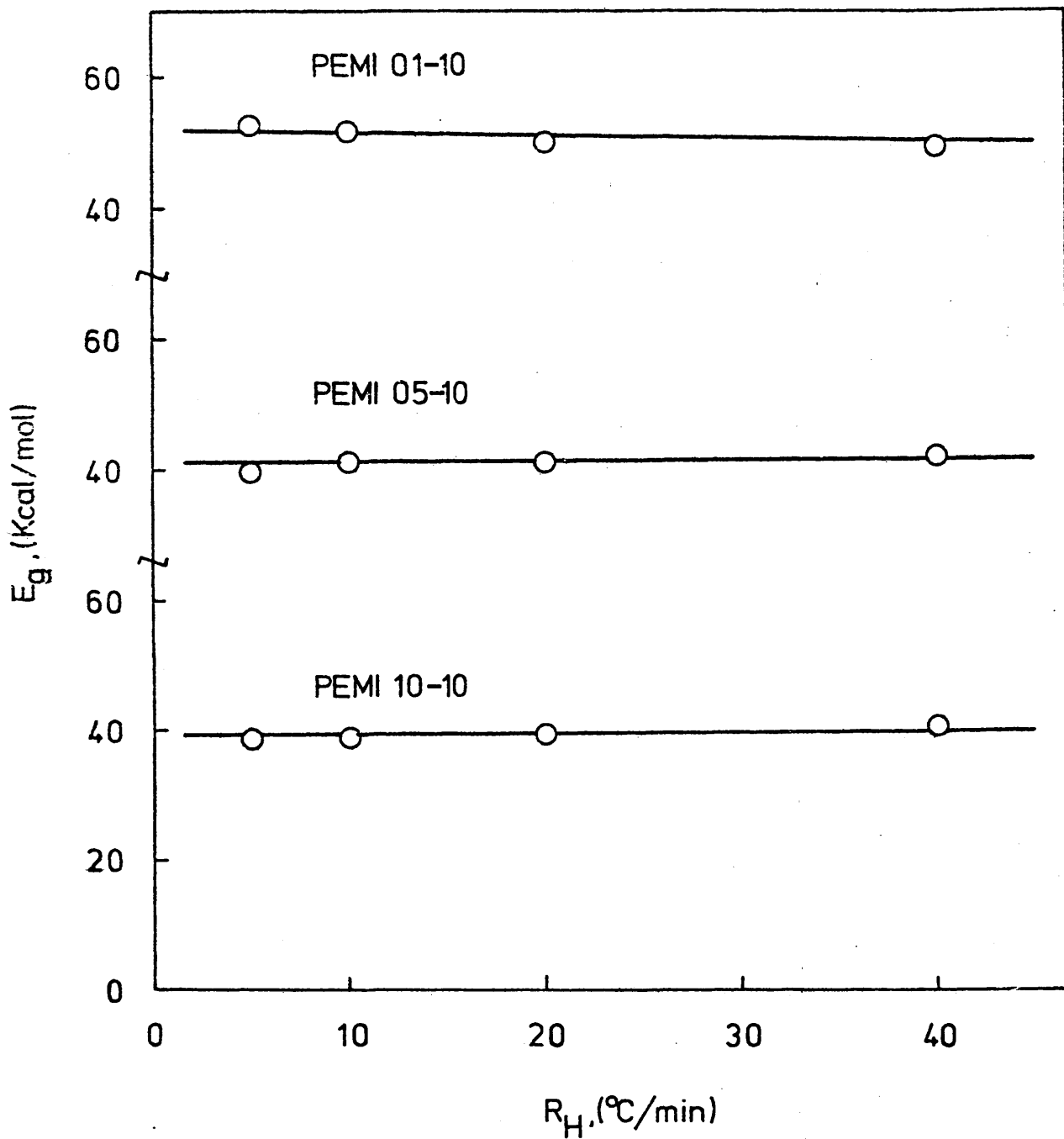


Figura 86. Representación de la energía de activación, E_a , en función de la velocidad de calentamiento, R_H , para las poli N-(n-decilo xicarbonil-metil) maleimida (PEMI 01-10), poli N-(5-n-deciloxi carbonil-n-pentil) maleimida (PEMI 05-10) y poli N-(10-n-decilo xicarbonil-n-decil) maleimida (PEMI 10-10).

influencia de la última sobre la primera no es significativa. Todos los demás miembros de la serie homóloga presentan igual comportamiento.

VIII. 3. 2. 2 Poli N-(5-n-alkiloxycarbonil-n-pentil) maleimidas.

Los termogramas primarios de la poli N-(5-n-deciloxy-carbonil-n-pentil) maleimida, Figura 87, comienzan a perder lentamente peso a partir de -180°C . Entre 298 y 338°C la velocidad de pérdida de peso aumenta, alcanzando el máximo en las proximidades del $0,40$ (W/W_0), para decrecer después, quedando un residuo que es dependiente de R_H en muy ligera medida.

La representación de E_a versus R_H , Figura 86, indica que la dependencia entre ambas apenas es de notar. El resto de los miembros de esta serie muestran semejante comportamiento.

VIII. 3. 2. 3 Poli N-(10-n-alkiloxycarbonil-n-decil) maleimidas.

Los termogramas primarios de la poli N-(10-n-deciloxy-carbonil-n-pentil) maleimida, Figura 88, inician la pérdida lenta de peso a partir de -2110°C . Entre 330 y 366°C , la velocidad de pérdida de peso aumenta ostensiblemente, teniendo lugar el máximo cerca del $0,38$ (W/W_0), para disminuir a continuación, quedando un residuo que es ligeramente dependiente de R_H .

La interdependencia entre E_a y R_H , Figura 86, al igual que en las dos series anteriores, no es de relevancia. Los demás polímeros de la serie siguen el mismo comportamiento.

Por todo ello, en lo referente al efecto de la velocidad de calentamiento sobre los parámetros cinéticos, se puede concluir que aquel no es significativo, y que por tanto, la elección de $R_H = 10^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ para el estudio del apartado siguiente ha sido correcta.

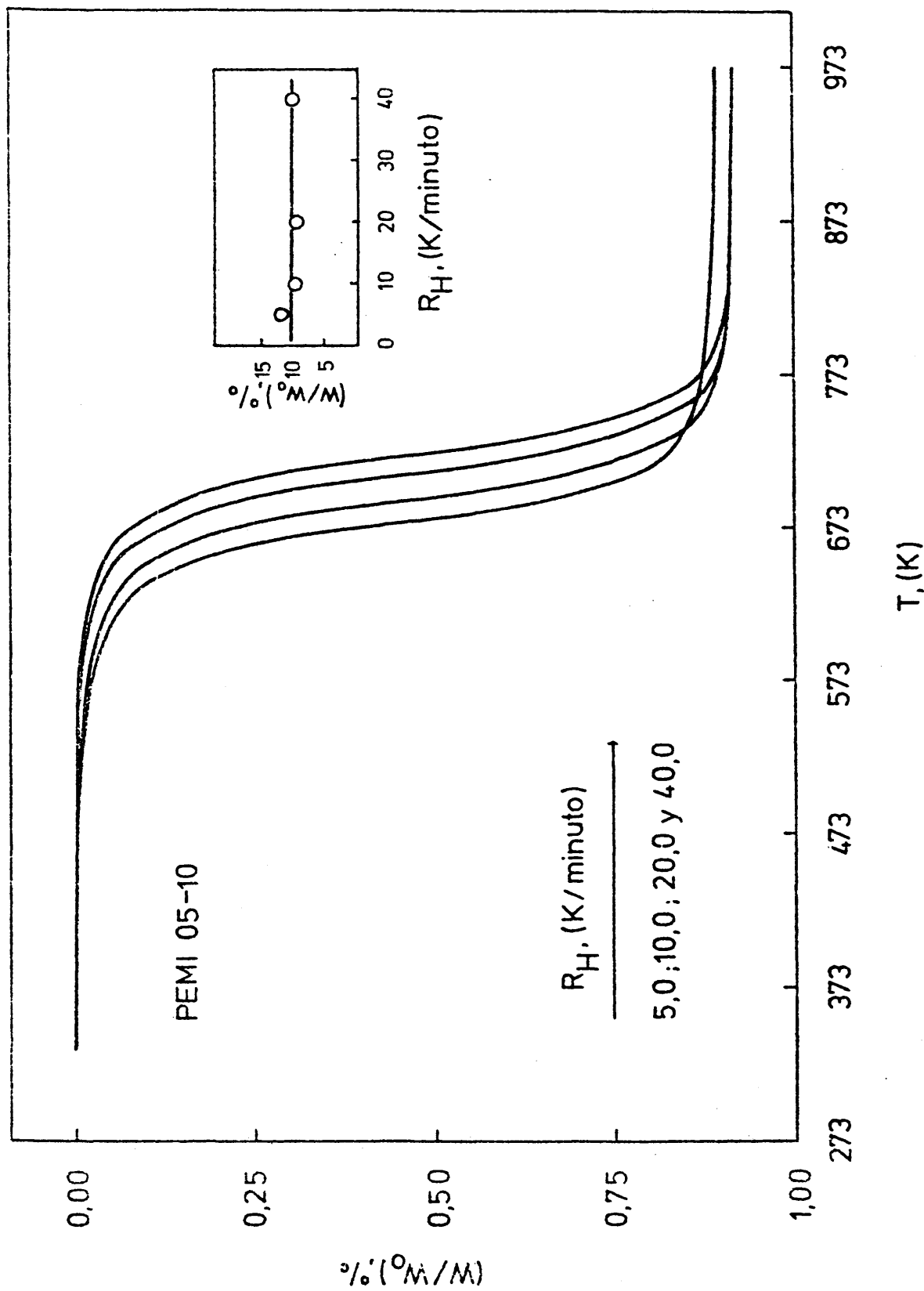


Figura 87. Termogramas primarios obtenidos en atmósfera de nitrógeno a distintas velocidades de calentamiento de una poli N-(5-n-deciloxicarbonyl-n-pentil) maleimida.

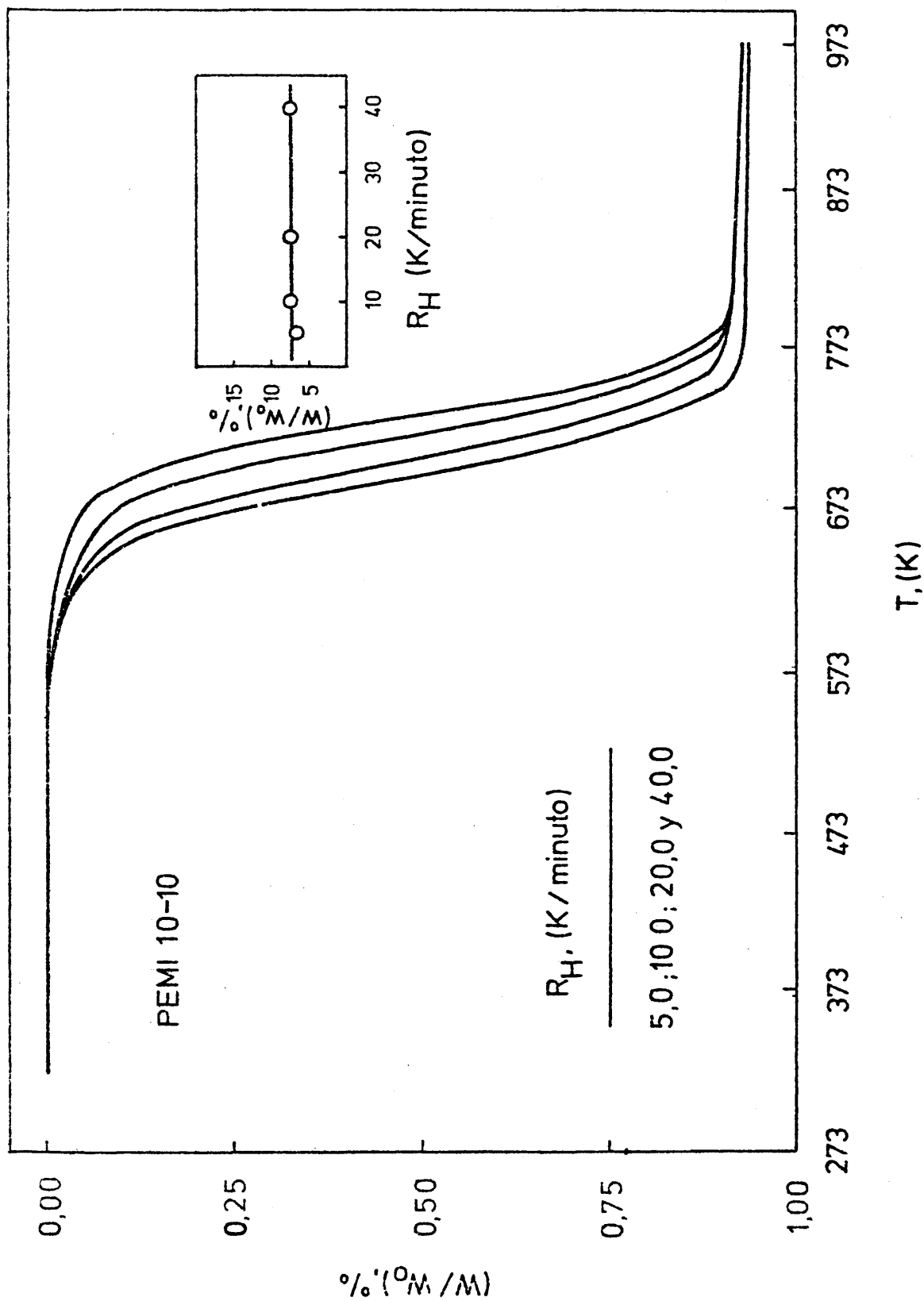


Figura 88. Termogramas primarios obtenidos en atmosfera de nitrogeno a distintas velocidades de calentamiento de una poli N-(10-n-deciloxicarbonil-n-decil) maleimida.

VIII.3.3 Efecto de la energía de activación con el número de metilenos.

La representación de la energía de activación en función del número de $-CH_2-$ externos para cada una de las tres series estudiadas, Figuras 89, 90 y 91, pone de manifiesto que existe una dependencia lineal descendiente con el aumento de la cadena lateral externa. La pendiente de las mismas disminuye con la longitud de la cadena interior.

Por último, se va a hacer una comparación sobre todo en lo que respecta a energías de activación, E_a , y su relación con la estructura y la longitud de la cadena lateral n -alquílica. Para ello, se ha efectuado una representación de la energía de activación frente al número de grupos totales de la cadena lateral, es decir, la suma de los metilenos internos, externos más dos grupos metilenos, equivalencia establecida para el grupo éster, Figura 92, correspondientes a las tres series homólogas de las PEMIS 01, PEMIS 05 y PEMIS 10. Así mismo en la misma, se han introducido los datos relativos a las Poli N-(- n -alquil) maleimidias (184) con fines comparativos. A resulta de ellos, cabe destacar:

i. La inclusión del grupo éster en la cadena lateral da lugar a una igual dependencia dentro de la serie de la energía de activación con la longitud de aquélla, efecto inexistente en el caso de la serie homóloga de las poli N-(- n -alquil) maleimidias.

ii. La posición del grupo éster en la cadena lateral, o lo que es igual, la distancia del mismo a la cadena principal da lugar a un decremento en la energía de activación entre cada dos unidades consecutivas dentro de cada serie homóloga, decremento que disminuye al alejarse el grupo funcional éster dentro de la cadena lateral con respecto a la cadena principal.

iii. Para una longitud equivalente de cadena lateral se cumple,

$$E_a \text{ PEMIS 01} > E_a \text{ PEMIS 05} > E_a \text{ PEMIS 10}$$

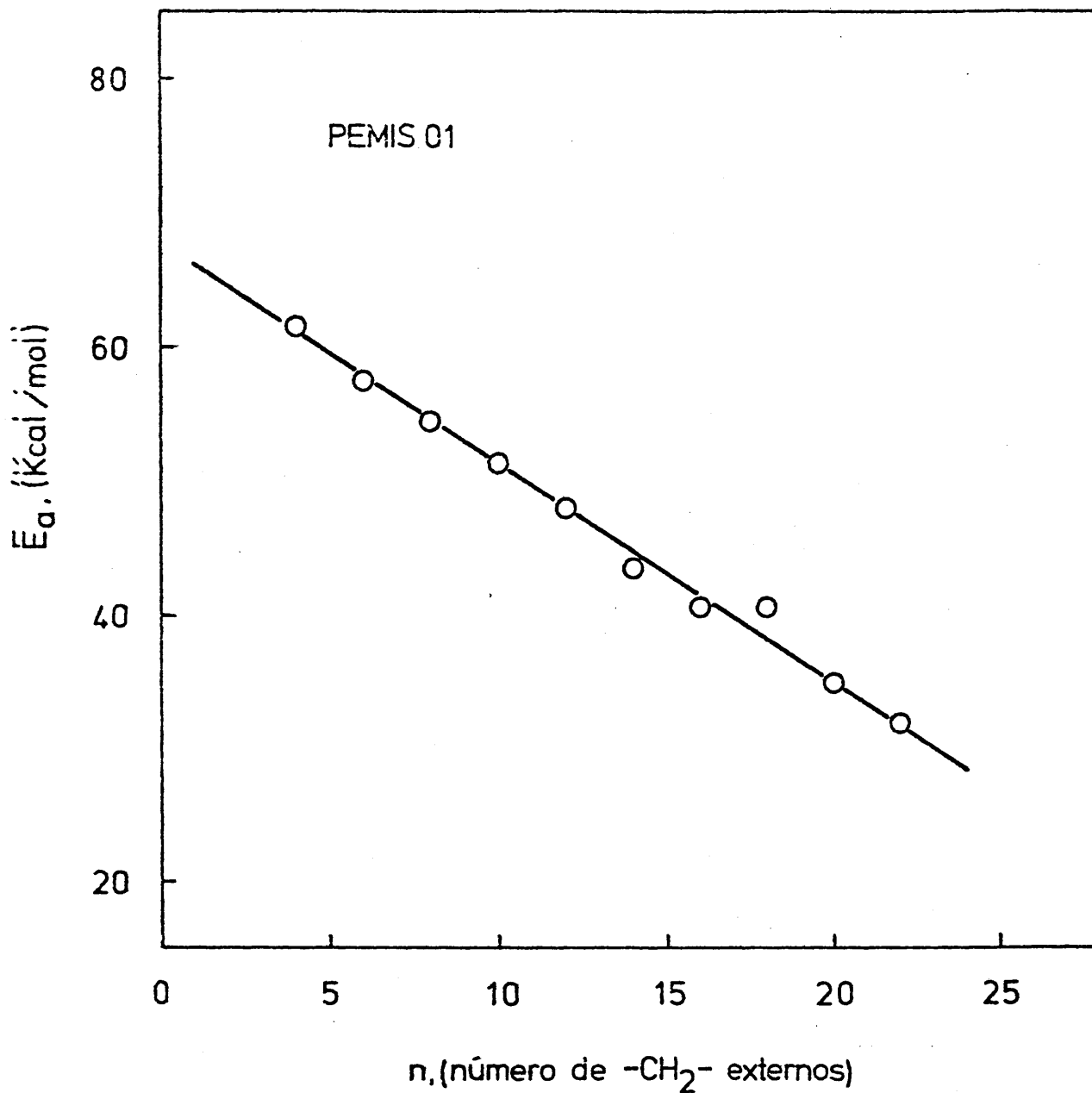


Figura 89. Representación de la energía de activación, E_a , en función del número de metilenos $-CH_2-$ de la cadena lateral externa n -alquílica en la degradación térmica programada de una serie homóloga de poli N-(- n -alquiloxycarbonyl-metil) maleimidas.

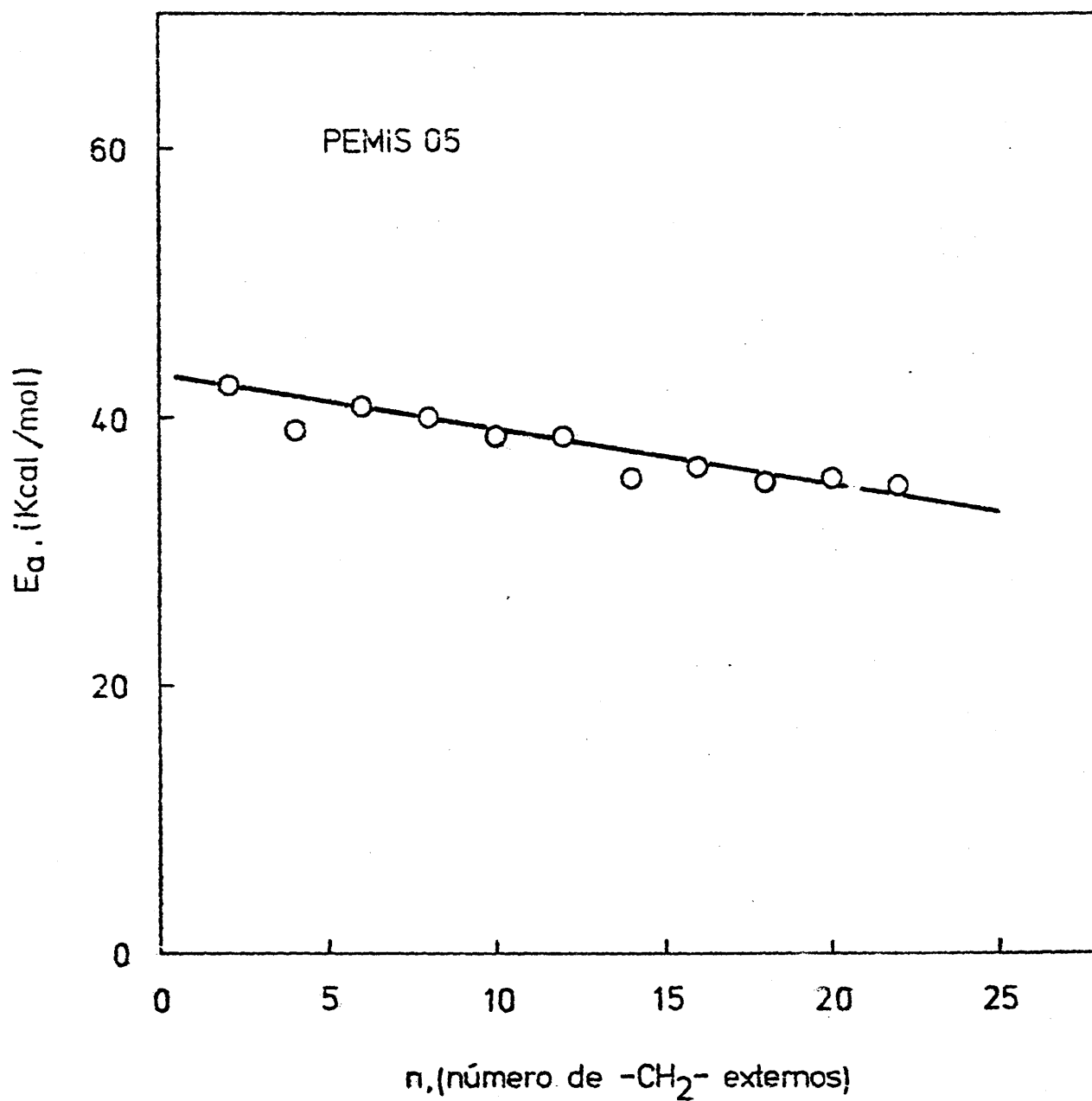


Figura 90. Representación de la energía de activación, E_a , en función del número de metilenos $-CH_2-$ de la cadena lateral externa n -alquílica en la degradación térmica programada de una serie homóloga de poli N-(5- n -alquilocarbonil- n -pentil) maleimidas.

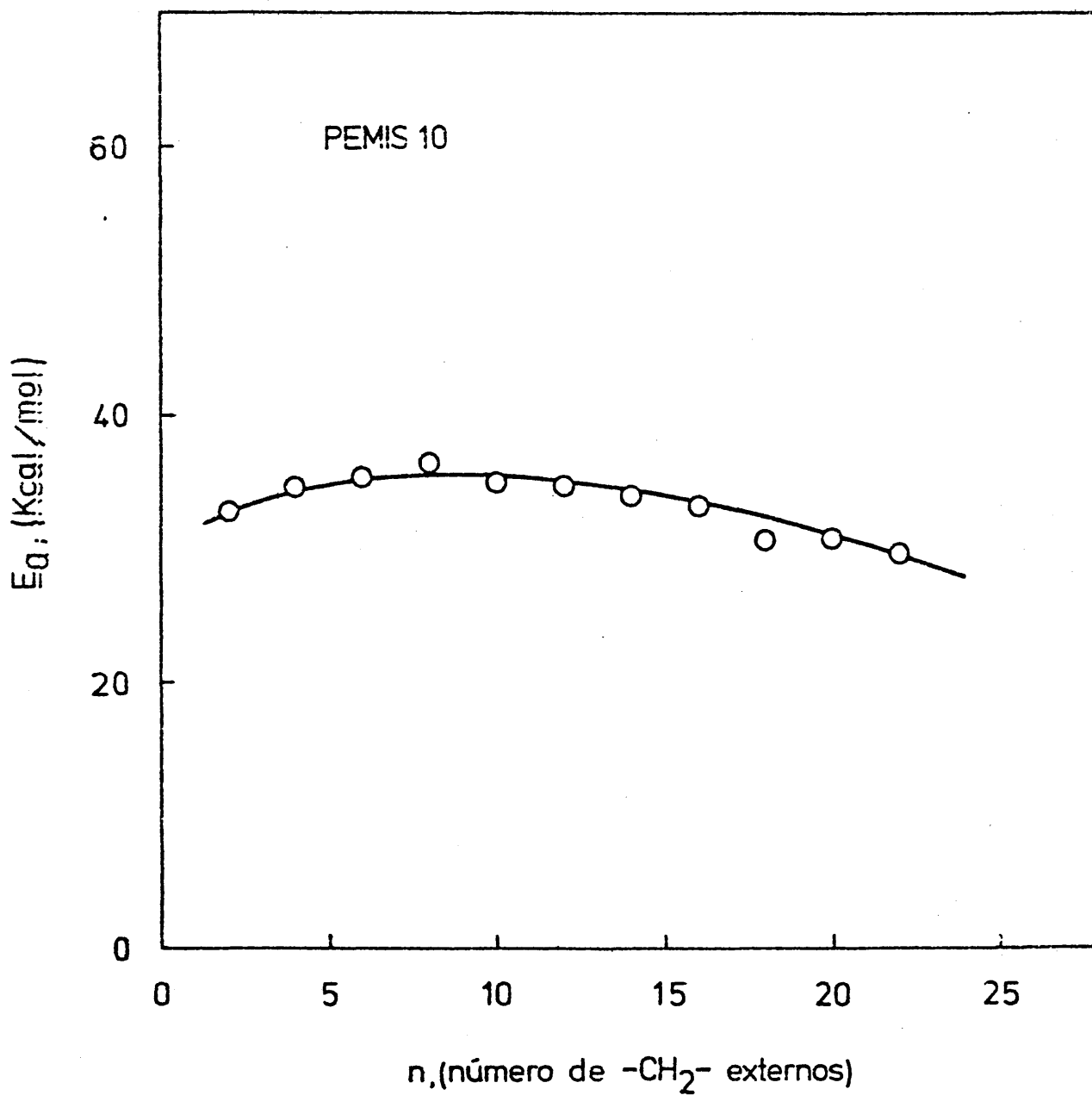
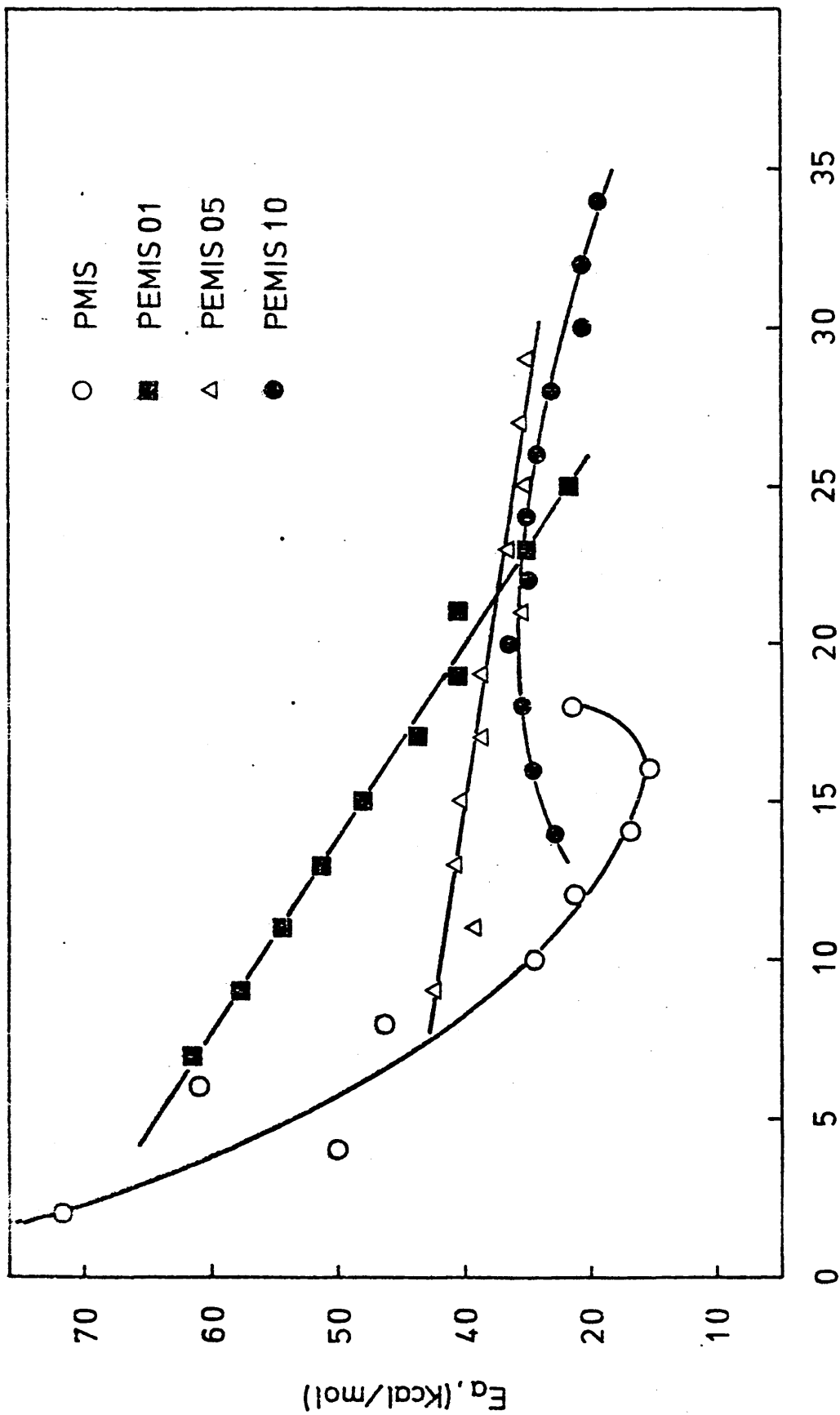


Figura 91. Representación de la energía de activación, E_a , en función - del número de metilenos $-CH_2-$ de la cadena lateral externa - n -alquílica en la degradación térmica programada de una serie homóloga de poli N-(10- n -alkyloxycarbonyl- n -decil) maleimidas.



n , (número de $-\text{CH}_2-$ + $-\text{CO}-$ + $-\text{O}-$)

Figura 92. Representación de la energía de activación, E_a , frente al número de grupos totales de la cadena lateral, $-\text{CH}_2-$ + $-\text{CO}-$ + $-\text{O}-$, de cuatro series homólogas de poli N-maleimidas con cadenas laterales n-alquílicas.

iv. Para $n \geq 22$, las energías de activación muestran una concordancia, que es prácticamente del orden de error de las medidas experimentales.

IX. CONCLUSIONES.

1ª. -Se han preparado dos series homólogas de N-(n-alquiloxicarbonil-metil) y N-(5-n-alquiloxicarbonil-n-pentil) maleimidadas a partir de las respectivas N-(carboxi-metil) y N-(5-carboxi-n-pentil) maleimidadas, a través de la esterificación de la sal potásica del grupo ácido del extremo de la cadena n-alquílica de dichas N-maleimidadas con una serie homóloga de bromuros de n-alquilo. Las N-(carboxi-metil) y N-(5-carboxi-n-pentil) maleimidadas se obtuvieron mediante unas adaptaciones de las síntesis de Seearle y Miyadera y Kosower, en una sola etapa partiendo del anhídrido maleico y de los ácidos aminoacético y 6-aminohexanoico, para dar lugar a las correspondientes N-maleimidadas. Los rendimientos, hallados en todos los casos, fueron altos. Todos los compuestos, incluidos los intermedios, se caracterizaron mediante los métodos usuales de análisis y técnicas espectroscópicas.

2ª. -Ambas series homólogas de N-(n-alquiloxicarbonil-metil) y N-(5-n-alquiloxicarbonil-n-pentil) maleimidadas han sido polimerizadas mediante vía radical en bloque a través del doble enlace 1,2-etilénico. De forma general, se ha observado que la capacidad para polimerizar disminuye ligeramente a medida que aumenta la longitud de la cadena lateral n-alquílica. Los polímeros se caracterizaron empleando las mismas técnicas utilizadas para los monómeros, así como todas aquellas características de las sustancias macromoleculares. Todos los productos manifiestan estructuras químicas idénticas y típicas, con variaciones específicas de series homólogas de polímeros en forma de peine.

3ª. -Los estudios de los diagramas de difracción de rayos X han puesto en evidencia la existencia de un empaquetamiento laminar en capas en el estado sólido. Este empaquetamiento, que no puede ser atribuido a

un orden cristalino, indica la existencia de un orden de corto alcance dentro de las láminas. La configuración prevista para la cadena principal en el empaquetamiento concuerda con la establecida a partir de consideraciones sobre modelos moleculares.

Los espaciados correspondientes a la distancia entre cadenas laterales ofrecen la oportunidad de establecer dos grupos claramente definidos en las dos series estudiadas. En la serie de las poli N-(n-alquilocarbonil-metil) maleimidadas un primer grupo (desde $n = 2$ hasta $n = 14$, donde n = número de metilenos de la cadena exterior) presenta orden de corto alcance, mientras un segundo (desde $n = 16$ hasta $n = 22$) está caracterizado por la presencia de un determinado grado de cristalinidad en las cadenas laterales. En la serie de las poli N-(5-n-alquilocarbonil-n-pentil) maleimidadas, ambos grupos tienen lugar entre $n = 2$ y $n = 14$ para el de corto alcance, y desde $n = 16$ hasta $n = 22$ para el de la cristalinidad.

En ambos casos, los volúmenes específicos y el factor de empaquetamiento vienen a corroborar, de modo singular, el modelo propuesto.

4ª. -En el grupo compuesto por las poli N-(n-alquilocarbonil-metil) maleimidadas, desde $n = 14$ hasta $n = 22$, y por las poli N-(5-n-alquilocarbonil-n-pentil) maleimidadas, desde $n = 12$ hasta $n = 22$, se han hallado las entalpías aparentes de fusión y los puntos de fusión. Los resultados obtenidos, demuestran que solamente algunos grupos metilénicos de la cadena n-alquílica lateral participan en la cristalización. Los DSCgramas muestran que la distribución del tamaño de los cristalitos formados entre las capas se hace más estrecha a medida que crece el número de metilenos en la cadena lateral, y que la longitud crítica requerida para mantener un núcleo cristalino estable tiene un valor de aproximadamente 13 átomos de carbono en el caso de las PEMIS 01, y de 12 grupos metilenos para las PEMIS 05. La magnitud de la contribución de cada $-CH_2-$ a los calores de fusión, indica que la modificación cristalina hexagonal

parafínica prevalece en estos polímeros, de acuerdo con los datos suministrados por los estudios de difracción de rayos X.

5ª.-La situación del grupo ester intercalado tiene una influencia sobre el empaquetamiento, que opera en dos sentidos. Por una parte, referente a la distancia entre láminas, ó lo que es equivalente, entre cadenas principales, su posición no tiene un efecto apreciable a bajos ángulos, salvo las diferencias propias del error de las medidas experimentales. En efecto, cuando se representan estos espaciados en función del número total de metilenos internos más los externos más los dos correspondientes al grupo ester, de cuatro series de PMI, PEMIS 01, PEMIS 05 y PEMIS 10, todos los puntos se sitúan en una misma región.

Por el contrario, en el caso de los espaciados a altos ángulos, la cristalización está controlada, en una gran medida, por la localización del citado grupo funcional dentro de la cadena lateral n-alquílica, hecho que se ha comprobado por la relación existente entre el número de metilenos críticos de la cadena exterior para iniciar la cristalización (n_c) y el número total de los metilenos en la cadena interior de la misma.

6ª.-De los espectros de IR realizados tanto a altas como a bajas temperaturas y del estudio de las relaciones de densidades ópticas $D.O._{725 \text{ cm.}}^{-1}/D.O._{745 \text{ cm.}}^{-1}$ y $D.O._{735 \text{ cm.}}^{-1}/D.O._{745 \text{ cm.}}^{-1}$, junto con los datos suministrados mediante difracción de rayos X a altos ángulos y de calorimetría diferencial programada, se puede concluir, que el desdoblamiento que tiene lugar en la región del espectro de IR de 700 a 800 cm.^{-1} , puede ser explicado sin necesidad de admitir una transición $\beta_0 \rightarrow \alpha_H$ (ortorrómbico \rightarrow hexagonal), sino por una de dos, ó bien, a que el paralelismo entre las varillas cilíndricas del modelo hexagonal se pierde en cierta medida, produciéndose una distorsión de los segmentos que constituyen las cadenas laterales; ó bien, por la existencia de otra subceldilla

en la que los ejes de las cadenas que difieren de los planos en zig-zag, no son todos paralelos, sino que se cruzan unas con otras en la misma capa, por lo que los zig-zag de las cadenas vecinas se fijan unos con otros. En realidad, para nuestros propósitos, ambas hipótesis pueden ser equivalentes ó complementarias, según se considere.

7ª.-Las transiciones vítreas de segundo orden, T_g , de las series de las poli N-(n-alquiloxicarbonil-metil) y de las poli N-(5-n-alquiloxicarbonil-n-pentil) maleimidadas, han sido utilizadas, mediante la aplicación de la teoría de Gordon-Taylor-Wood, para la estimación de la transición vítrea del polietileno como miembro límite de las citadas series homologas. El valor obtenido, $T_g = 200 \pm 5$ K en ambos casos, suponiendo $K = 1,85$ y $K = 1,0$ respectivamente, se ha determinado por extrapolación. Estos valores de T_g para el polietileno están completamente de acuerdo con él determinado con las poli N-(n-alquil) maleimidadas y con otros, determinados recientemente por otros autores con diferentes métodos.

8ª.-Tanto las temperaturas de transición vítreas, T_g , de las poli N-(n-alquiloxicarbonil-metil), como de las poli N-(5-n-alquiloxicarbonil-n-pentil) maleimidadas, han sido relacionadas con el número de grupos metílenos de la parte exterior de la cadena lateral aplicando una ecuación semi-empírica, recientemente propuesta por Barrales-Rienda y Mazon-Archederra, que relaciona la temperatura de transición vítrea de la cadena principal, $T_g(0)$, el número de metilenos críticos (n_c) para iniciar la cristalización en la cadena lateral y la temperatura de transición vítrea a esa longitud crítica de la cadena n-alquílica, $T_g(n_c)$.

9ª.-Mediante medidas de calorimetría diferencial programada, realizadas a bajas temperaturas, ha sido posible poner de manifiesto una temperatura de transición sub- T_g , que depende de la velocidad de calentamiento.

to y de la longitud de la cadena lateral, así como de la cristalinidad de la misma en el caso de los miembros cristalinos de la serie homóloga de las poli N-(5-n-alquilocarbonil-n-pentil) maleimidias (PEMIS 05). Estos valores distan mucho de ser típicos datos relativos a temperaturas de transiciones vítreas de polímeros en forma de peine y no pueden ser explicadas por la gran flexibilidad introducida, por el grupo ester, en la cadena lateral. Por é^llo, se ha sugerido que estas transiciones son similares a la transición atribuida a movimientos de segmentos de la cadena lateral, encontrados en otros polimeros con secuencias de grupos $-CH_2-$ en su estructura. Esta suposición ha sido verificada al hacer uso de una representación, recientemente propuesta por Barrales-Rienda y Gonzalez de la Campa, para la estimación de la T_g del PE a partir de este tipo de transiciones, presentes en polímeros en forma de peine. El valor de T_g ($-CH_2-$) para el PE coincide muy bien, con los valores de la T_g del PE, determinados por otros autores mediante los más variados procedimientos.

10^a. -La estabilidad térmica de las poli N-(n-alquilocarbonil-metil) y poli N-(5-n-alquilocarbonil-n-pentil) maleimidias está influenciada, tanto por la longitud de la cadena lateral, como por la situación dentro de la misma del grupo funcional ester, lo que, pone de manifiesto, una vez más, la importancia en estos casos de la cadena lateral n-alquílica en el proceso global de descomposición.

X. BIBLIOGRAFIA.

- (1). - J.M. BARRALES-RIENDA and J.I. GONZALEZ de la CAMPA,
J. Macromol. Sci. -Phys., B 18, 619 (1980).
- (2). - J.M. BARRALES-RIENDA, J. GONZALEZ RAMOS and M. SANCHEZ
CHAVES, Br. Polymer J., 9, 6 (1977).
- (3). - J.I. GONZALEZ de la CAMPA and J.M. BARRALES-RIENDA,
J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 18, 1919 (1980).
- (4). - J.I. GONZALEZ de la CAMPA, J.M. BARRALES-RIENDA and J. GON
ZALEZ RAMOS, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 18, 2197 (1980).
- (5). - L. E. COLEMAN, Jr., J. F. BORK and H. DUNN, Jr.,
J. Org. Chem., 24, 135 (1959).
- (6). - L. H. FLETT and W. H. GARDNER, "Maleic Anhydride Derivatives".
John Wiley. 1952, pag. 106.
- (7). - R. ANSCHUTZ and R. WIRTZ, Ann. 239, 137 (1887).
R. ANSCHUTZ, Ber., 20, 3214 (1887).
- (8). - D. H. MARIAN, J. Chem. Soc., 1515 (1949).
- (9). - M. R. HARGREAVES, J. G. PRITCHARD and H. R. DAVE,
Chem. Rev., 70, 439 (1970).
- (10). - A. L. SCHWART and L. M. LEVNER,
J. Org. Chem., 39, 21 (1974).
- (11). - R. LUKES and M. PERGAL,
Coll. Czech. Chem. Comm., 27, 1387 (1962).
- (12). - T. MIYADERA and E. M. KOSOWER,
J. Med. Chem., 15, 534 (1972).
- (13). - M. SUZANNE COMBRISSEON, J. P. LAUTIE and M. OLOMUCKI,
Bull. Soc. Chim. France, 2769 (1975).

- (14). - C. K. SAUERS,
J. Am. Chem. Soc., 95, 6792 (1973).
- (15). - G. V. BOYD,
Chem. Comm., 1147 (1969).
- (16). - T. P. PYRIADI and H. J. HARWOOD,
J. Org. Chem., 36, 821 (1971).
- (17). - H. RUBINSTEIN and J. E. SKARBEK,
J. Org. Chem., 36, 3372 (1971).
- (18). - C. ELORRIAGA, E. FERNANDEZ ALVAREZ and O. NIETO LOPEZ,
Anales Quim., 75, 317 (1979).
- (19). - N. E. SEARLE, U. S. Patent, 2.444.536, July 6, 1948; Chem. Abst.
42, 7340 (1948); Corrected September 21, 1948.
N. E. SEARLE and H. W. ARNOLD, U. S. Patent, 2.462.835; Chem.
Abst. 43, 4421 (1949).
- (20). - J. GONZALEZ RAMOS, J. M. BARRALES-RIENDA y M. SANCHEZ
CHAVES, Anales Quim., 73, 139 (1977).
- (21). - J. I. GONZALEZ de la CAMPA, J. M. BARRALES-RIENDA y J. GON -
ZALEZ RAMOS, Anales Quim., Serie A, 77, 158 (1981).
- (22). - D. H. RICH, P. D. GESELLCHEN, A. TONG, A. CHEUNG and C. K. -
BUCKNER, J. Med. Chem., 18, 1004 (1975).
- (23). - O. KELLER and J. RUDINGER,
Helv. Chem. Acta, 58, 531 (1975).
- (24). - G. B. BUTLER and A. ZAMPINI,
J. Macromol. Sci. - Chem., A11, 491 (1977).
- (25). - E. K. EURANTO, "The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters". -
Editor, S. Patai, Interscience. New-York 1969. Chap 11.

- (26). - W.W. CHRISTIE, "Topics in Lipid Chemistry". Editor F. D. Gunstone. London, 1972. Vol. 3. Chap. 5.
- (27). - J. I. GONZALEZ de la CAMPA. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad Complutense de Madrid. 27 de Abril de 1978.
- (28). - E. H. WHITE, A. A. BAUM and D. E. EITEL. "Organic Syntheses". Collect. vol. 5. John Wiley. New-York. 1973. pag. 797.
- (29). - J. J. JARUZELSKI, U.S. Patent, 3.048.600. Aout 7, 1962.
- (30). - K. C. TSOU, S. R. SANDLER and A. T. ASTRUP, U.S. Patent, 3.069.459, December 18, 1962.
- F. C. WHITMORE, E. D. WHITTLE and B. R. HARRIMAN,
J. Am. Chem. Soc., 61, 1585 (1939).
- (31). - E. H. VOLWILER and E. B. VLIET,
J. Am. Chem. Soc., 43, 1672 (1921).
- (32). - I. D. THARP, H. A. NOTTORE, C. H. HERR, T. B. HOOVER, R. B. WAGNER, C. A. WEISGERBER, J. P. WILKINS and F. C. WHITMORE,
Ind. Eng. Chem., 39, 1300 (1947).
- (33). - H. NORMANT and T. CUVIGNY,
Bull. Soc. Chim. France, 1866 (1966).
- (34). - L. C. MITCHEL,
J. Am. Oil Chem. Soc., 49, 281 (1972).
- (35). - P. E. PFEFFER, T. A. FAGLIA, P. A. BARR, I. SCHELMELTZ and L. S. SIEBERT, Tetrahedron Lett., 4063 (1972).
- (36). - J. E. SHAW, D. C. KURNERTH, and J. I. SHERRY,
Tetrahedron Lett., 689 (1973).
- (37). - P. E. PFEFFER and L. S. SILBERT,
J. Org. Chem., 41, 1373 (1976).

- (38). - M. K. HARGREAVES, J. G. PRITCHARD and H. R. DAVE,
Chem. Rev., 70, 439 (1970).
- (39). - E. E. REID, J. R. RUHOFF and R. E. BURNETT,
Org. Syn. Coll., vol 2, 246 (1943)
- (40). - A. I. VOGEL,
J. Chem. Soc., 636 (1943).
- (41). - O. KAMM and C. S. MARVEL,
Org. Syn. Coll., vol. 1, 25 (1941).
- (42). - O. LEVENSPIEL, "Chemical Reaction Engineering", 2nd. Edition. -
John Wiley. New-York. 1974.
- (43). - J. M. BARRALES-RIENDA, J. GONZALEZ RAMOS and M. SANCHEZ -
CHAVES, Europ. Polym. J., 13, 129 (1977).
- (44). - J. M. BARRALES-RIENDA, J. GONZALEZ RAMOS and M. SANCHEZ -
CHAVES, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 17, 81 (1979).
- (45). - J. C. MOORE,
J. Polym. Sci., Part A-2, 836 (1964).
- (46). - Z. GRUBISIC-GALLOT, L. MARAIS and H. BENOIT,
J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 14, 959 (1976).
- (47). - "Mesomorphic Order in Polymers and Polymerization in Liquid Crysta
lline media". A. Blumstein, Editor, Am. Chem. Soc. Symp. Ser. No 74,
American Chemical Society, Washington, D. C., 1978.
- (48). - A. BLUMSTEIN, "Liquid Crystalline Order in Polymers". A. Blums
tein, Editor, Academic Press. New-York, 1978.
- (49). - E. C. HSU, S. B. CLOUGH and A. BLUMSTEIN,
J. Polym. Sci., Polym. Lett., 15, 545 (1977).
- (50). - N. A. PLATE and V. P. SHIBAEV,
J. Polym. Sci. Macromol. Rev., 8, 117 (1974).

- (51). - H. AILHAUD, Y. GALLOT and A. SKOULIOUS,
C.R. Acad.Sci., Ser. C, 267, 139 (1968).
- (52). - A. MULLER,
Proc.R.Soc., London. Ser. A, 138, 514 (1932).
- (53). - H.W.S.HSIEH, B.POST, G.E.WILSON, Jr., and H.MORAWETZ,
J.Polym.Sci., Polym.Phys.Ed., 14, 1241 (1976).
- (54). - D. CHAPMAN, "The Structure of Lipids by Spectroscopy and X-Rays
Techniques". Methuen, London, 1965.
- (55). - N. A. PLATE, V. P. SHIBAEV and B. S. PETRUKHIN,
Vysokomol. Soedin., B-13, 757 (1971).
- (56). - V. P. SHIBAEV, B. S. PETRUKHIN and YU. A. ZUBOV, 17th. Symposium
Macromol. Chem. USSR, Preprints p. 77. Moscow, 1969.
- (57). - G. W. STEWART,
Phys. Rev., 31, 174 (1928).
- (58). - B. E. WARREN,
Phys. Rev., 44, 969 (1933).
- (59). - J. M. BARRALES-RIENDA and M. SANCHEZ CHAVES,
Rev. Plast. Mod., 267, 335 (1978).
- (60). - M. G. VITOVSKAYA, V. N. TSYETKOV, L. I. GODUNOVA, P. N. LAU -
RENKO and T. V. SHEREMETEVA, Vysokomol. Soedin., 12A, 1974
(1970); Polym. Sci. USSR., 9, 1893 (1967).
- (61). - M. SANCHEZ CHAVES. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Uni
versidad Complutense de Madrid. 14 de Mayo de 1975.
- (62). - E. F. JORDAN, Jr., D. W. FELDEISEN and A. M. WEIGLEY,
J. Polym. Sci., Part A-1, 9, 1835 (1971).
- (63). - A. TAGER, "Physical Chemistry of Polymers". MIR. Moscow, 1972.

- (64). - A. BONDI, "Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses". John Wiley. New-York. 1968.
- (65). - D.W. VAN KREVELEN, "Properties of Polymers. Correlation with Chemical Structure". Elsevier. Amsterdam. 1972.
- (66). - D. CHAPMAN,
J. Chem. Soc., 4489 (1957).
- (67). - L. J. BELLAMY, "The Infra-Red Spectra of Complex Molecules", 2nd. ed. Methuen, London, 1958. p. 28.
- (68). - R. A. DURIE and R. J. HARRISON,
Spectrochim. Acta, 18, 1505 (1962).
- (69). - R. G. SNYDER,
J. Mol. Spectrosc., 4, 411 (1960).
- (70). - S. L. AGGARVAL and D. J. SWACTING,
Chem. Rev., 57, 665 (1967).
- (71). - C. E. SROOG, A. L. ENDREY, S. V. ABRAMO, C. E. BERR, W. M. EDWARDS and K. L. OLIVIER, J. Polym. Sci., Part A, 3, 1373 (1965).
- (72). - R. S. STEIN and G. B. B. M. SUTHERLAND,
J. Chem. Phys., 20, 370 (1953).
- (73). - R. S. STEIN and G. B. B. M. SUTHERLAND,
J. Chem. Phys., 22, 1993 (1954).
- (74). - V. P. SHIBAEV, B. S. PETRUKHIN, YU. A. ZUBOV, N. A. PLATE and V. A. KARGIN, Vysokomol. Soedin., A 10, 216 (1968).
- (75). - N. MOROSOFF, H. MORAWETZ and B. POST,
J. Am. Chem. Soc., 87, 3035 (1965).
- (76). - V. ENKELMANN and J. B. LANDO,
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 15, 1843 (1977).

- (77). - A. TURNER JONES,
Makromol. Chem., 71, 1 (1964).
- (78). - K. HOLLAND-MORITZ, E. SAUSEN and P. D. HUMMEL,
Colloid & Polym. Sci., 254, 976 (1976).
- (79). - V. VAND,
Acta Cryst., 6, 797 (1953).
- (80). - M. C. TOBIN,
J. Chem. Phys., 23, 891 (1955).
- (81). - M. G. BROADHURST,
J. Res. Nat. Bur. Stand., 66A, 241 (1962).
- (82). - E. BENEDETTI, D. VERGAMINI, V. COIRO, F. ANDRUZZI and D. L. MA
GAGNINI, IUPAC, Preprints, vol. 2, 429. International Symposium -
on Macromolecules. 7-12 Sept. 1980, Florence. Italy.
- (83). - F. FERNANDEZ MARTIN, C. ROMERO GALICIA y J. M. BARRALES-
RIENDA, resultados no publicados.
- (84). - A. A. SCHAERER, C. J. BUSSO, A. E. SMITH and L. B. SKINNER,
J. Am. Chem. Soc., 77, 2017 (1955).
- (85). - V. VAND, T. R. LOMER and A. R. LANG,
Acta Cryst., 2, 214 (1949).
- (85). - B. KE, "Differential Thermal Analysis", Chapter 9 in Newer Methods
of Polymer Characterization. B. Ke, Editor. Interscience. New-York.
1964.
- (87). - M. DOLE,
Fortschr. Hochpolym. Forsch., 2, 221 (1960).
- (88). - E. M. BARRALL, II and J. F. JOHNSON, "Instrumentation, Techniques
and Applications of Differential Thermal Analysis". Chapter 1. -

P. E. Slade Jr. and L. T. Jenkins Editors. Thermal Analysis vol. 1 of Techniques and Methods of Polymer Evaluation. Marcel Dekker. New-york. 1966.

- (89). - B. WUNDERLICH, "Differential Thermal Analysis". Chapter 8 in A. Weissberger and B. W. Rossiter Editors. Physical Methods in Chemistry. Vol. 1 Techniques of Chemistry Part 5. Interscience. - New-York. 1971 .
- (90). - R. H. WILEY and G. M. BRAUES,
J. Polym. Sci., 3, 647 (1948).
- (91). - S. A. GREENBERG and T. ALFREY Jr.,
J. Am. Chem. Soc., 76, 6280 (1974).
- (92). - W. S. PORT, J. E. HANSEN, E. F. JORDAN Jr., T. J. DIETZ and -
D. SWERN, J. Polym. Sci., 7, 207 (1951).
- (93). - E. F. JORDAN Jr., B. ARTYMYOHYN, A. SPECA and A. N. WRIGLEY,
J. Polym. Sci., Part A-1, 9, 3349 (1971).
- (94). - E. F. JORDAN Jr.,
J. Polym. Sci., Part A-1, 9, 3367 (1971).
- (95). - E. F. JORDAN Jr., G. R. RISER, B. ARTYMYOHYN, J. W. PENSABENE
and A. N. WRIGLEY, J. Polym. Sci., Part A-2, 10, 1657 (1972).
- (96). - E. F. JORDAN Jr.,
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 10, 3347 (1972).
- (97). - E. F. JORDAN Jr., G. R. RISER, W. E. PARKER and A. N. WRIGLEY,
J. Polym. Sci., Part A-2, 4, 975 (1966).
- (98). - L. MANDELKERN, "Crystallization of Polymers", Mc Graw-Hill, 1964
pp. 20.-37; pp. 38-73; pp. 117-145; 215-290.
- (99). - P. J. FLORY and A. VRIJ,
J. Am. Chem. Soc., 85, 3548 (1963).

- (100). - N. A. PLATE, V. P. SHIBAEV, B. S. PETRUKHIN and V. A. KARGIN,
in Macromolecular Chemistry, Tokyo-Kyoto, 1968 (J. Polym. Sci., -
Part C, 23), I. Sakurada and S. Okamura, Editors. Interscience,
New-York. 1968. pp. 37-44.
- (101). - M. J. RICHARDSON,
Br. Polym. J., 1, 132 (1969).
- (102). - M. DOLE, in "The Meaning of Crystallinity in Polymers"(J. Polym. Sci.,
18, 1967). F. D. Price, Ed. Interscience. New-York. 1967. p. 57.
- (103). - F. A. QUINN and L. MANDELKERN,
J. Am. Chem. Soc., 80, 3178 (1958).
- R. K. SHARMA and L. MANDELKERN,
Macromolecules, 3, 758 (1970).
- (104). - W. E. GARNER, F. C. MADDEN and J. E. RUSHBROOKE,
J. Chem. Soc., 2491 (1926).
- (105). - W. E. GARNER, and J. E. RUSHBROOKE,
J. Chem. Soc., 1359 (1927).
- (106). - W. E. GARNER and A. M. KING,
J. Chem. Soc., 1849 (1927).
- (107). - W. E. GARNER, K. VAN BIBBER and A. M. KING,
J. Chem. Soc., 1533 (1931).
- (108). - A. M. KING and W. E. GARNER,
J. Chem. Soc., 1449 (1934).
- (109). - E. S. LUTTON, in "Fatty Acids". K. S. Markley Ed. 2nd. Edition,
Part 3, Interscience. 1967. pp. 2583-2641.
- (110). - A. R. UBBELHODE, "Melting and Crystal Structure". Clarendon -
Press. Oxford. 1965. pp. 118-134.

- (111). - M. G. BROADHURST,
J. Chem. Phys., 36, 2578 (1962).
- (112). - C. M. L. ATKINSON and M. J. RICHARDSON,
Trans. Faraday Soc., 65, 1749 (1969).
- (113). - D. TURNBOLL and J. C. FISHER,
J. Chem. Soc., 17, 71 (1949).
- (114). - D. TURNBOLL and R. L. CORMIA,
J. Chem. Phys., 34, 820 (1961).
- (115). - P. L. MAGAGNINI, D. LUPINACCI, F. COTROZZI and F. ANDRUZZI,
Makromol. Chem., Rapid Comm., 1, 557 (1980).
- (116). - C. ROMERO GALICIA. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad Complutense de Madrid. 1981.
- (117). - S. S. ROGERS and L. MANDELKERN,
J. Phys. Chem., 61, 985 (1957).
- (118). - F. A. BOVEY, J. F. ABERE, G. B. RATHMENN and C. L. SANDBERG,
J. Polym. Sci., 15, 520 (1955).
- (119). - G. C. OVERBERGER, C. FRAZIER, J. MANDELMAN and H. F. SMITH,
J. Am. Chem. Soc., 75, 3326 (1953).
- (120). - G. S. KOLESNIKOV and G. M. POGOSYAN,
Zh. Obshch. Khim., 27, 3009 (1957).
- (121). - C. E. REHBERG, W. FAUCETTE and C. H. FISHER,
J. Am. Chem. Soc., 66, 1723 (1944).
- (122). - M. GORDON and J. S. TAYLOR,
J. Appl. Chem. (London), 2, 493 (1932).
- (123). - L. A. WOOD,
J. Polym. Sci., 28, 319 (1958).

- (124). - R. F. BOYER,
Macromolecules, 6, 288 (1977).
- (125). - K. H. ILLERS,
Kolloid. Z. Z. Polymere, 190, 16 (1963).
- (126). - J. J. MAURER,
Rubber Chem. Technol., 38, 979 (1965).
- (127). - R. F. BOYER,
Rubber Chem. Technol., 36, 1303 (1963).
- (128). - F. C. STEHLING and L. MANDELKERN,
Macromolecules, 3, 242 (1970).
- (129). - A. A. MILLER,
J. Polym. Sci., Part A-2, 6, 249 (1968).
- (130). - R. F. BOYER,
J. Macromol. Sci., Phys. B 9, 187 (1974).
- (131). - J. HEIJBOER,
Intern. J. Polym. Mat., 6, 11 (1977).
- (132). - J. D. FERRY, "Viscoelastic Properties of Polymers". John Wiley. -
New-York. 1961. p. 215.
- (133). - N. G. MC GRUM, B. E. READ, and G. WILLIAMS, "Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids". John Wiley. New-York. 1967
p. 130.
- (134). - H. WILSKI,
Kolloid. Z., 210, 37 (1966).
- (135). - S. STRELLA,
J. Appl. Polym. Sci., 7, 569 (1963).
- (136). - R. H. WILEY,
J. Polym. Sci., 2, 10 (1947).

- (137). - R. H. WILEY and G. M. BRAUER,
J. Polym. Sci, 3, 455 (1948).
- (138). - D. W. AUBREY and A. BARNATT,
J. Polym. Sci., Part A-2, 6, 241 (1968).
- (139). - M. GORDON and J. S. TAYLOR,
Rubber Chem. Technol., 26, 323 (1953).
- (140). - L. MANDELKERN, G. M. MARTIN and F. A. QUINN,
J. Res. Nat. Bur. Stand., 58, 137 (1957)
- (141). - T. G. FOX,
Bull. Am. Phys. Soc., 1, 123 (1956).
- (142). - E. A. DI MARZIO and J. H. GIBBS,
J. Polym. Sci., 40, 121 (1959).
- (143). - A. J. MAREI, I. V. KOKITYANSKII and V. V. SAMOLETOVA,
Soviet. Rubber Technol. (English Translation), 19, 1 (1960).
- (144). - R. A. HAYES,
J. Appl. Polym. Sci., 5, 318 (1961).
- (145). - G. KANIG,
Kolloid. Z., 190, 1 (1963).
- (146). - W. F. BARTOE,
S. P. E. Trans., 4, 98 (1964).
- (147). - W. E. WOLSTENHOLME,
Polym. Eng. Sci., 8, 142 (1968).
- (148). - W. A. LEE,
J. Polym. Sci., Part A-2, 555 (1970).
- (149). - R. G. BEAMAN,
J. Appl. Polym. Sci., 9, 3945 (1965).

- (150). - J. M. BARTON and W. A. LEE,
Polymer (London), 9, 602 (1968).
- (151). - H. G. WEYLAND, P. J. HOFTYZER and D. W. VAN KREVELEN,
Polymer, (London), 11, 79 (1970).
- (152). - H. K. REIMSCHUESSEL
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 17, 2447 (1979).
- (153). - L. E. NIELSEN, "Mechanical Properties of Polymers". Reinhold. -
New-York. 1962. pp. 11-30.
- (154). - C. E. REHBERG and C. H. FISHER,
Ind. Eng. Chem., 40, 1429 (1948).
- (155). - M. L. DANNIS,
J. Appl. Polym. Sci., 1, 121 (1959).
- (156). - G. NATTA, F. DANUSSO and G. MORAGLIO,
J. Polym. Sci., 25, 119 (1957).
- (157). - S. A. GREENBERG and T. ALFREY,
J. Am. Chem. Soc., 76, 6280 (1954).
- (158). - H. S. KAUFMAN, A. SACHER, T. ALFREY and I. FANKUCHEN,
J. Am. Chem. Soc., 70, 3147 (1948).
- (159). - W. S. PORT, J. E. HANSEN, E. F. JORDAN Jr., J. J. DIETZ and D. -
SWERN, J. Polym. Sci., 7, 207 (1951).
- (160). - J. M. BARRALES-RIENDA y J. M. MAZON-ARECHEDERRA,
Rev. Plast. Mod., (para ser publicado).
- (161). - K. H. ILLERS,
Colloid. and Polymer Sci., 252, 1 (1974).
- (162). - M. C. LANG, C. NOEL and A. P. LEGRAND,
J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 15, 1319 (1977).

- (163).- R. A. HALDON and R. SIMHA,
J. Appl. Phys., 39, 1890 (1968).
- (164).- J. LAL and G. S. TRICK,
J. Polym. Sci., Part A-2, 2, 4559 (1964).
- (165).- S. MATSUI and H. AIDA,
Polymer (London), 17, 199 (1977).
- (166).- S. MATSUI and H. AIDA,
Kobunshi Kagaku, 30, 1 (1973).
- (167).- S. MATSUI and H. AIDA,
Kobunshi Kagaku, 28, 330 (1971).
- (168).- M. URUSHIZAKI, A. IKEGAMI, T. MIYASHITA and H. AIDA,
Kobunshi Kagaku, 29, 331 (1972).
- (169).- M. URUSHIZAKI, H. AIDA and S. MATSUI,
Kobunshi Kagaku, 27, 474 (1970).
- (170).- J. M. BARRALES-RIENDA and J. GONZALEZ RAMOS,
J. Polym. Sci., Polym. Symposia, 42, 1249 (1973).
- (171).- M. URUSHIZAKI, H. AIDA M. SHIMAZUKI, Y. FUJII, K. ONIZUKA -
and S. NOMURA, Fukui Daigaku Kogakubo Kenkyo Hokoku, 24, 135
(1976).
- (172).- J. I. GONZALEZ de la CAMPA, J. M. BARRALES-RIENDA and J. GON
ZALEZ RAMOS, Rev. Plast. Mod., 284, 173 (1980).
- (173).- F. FARRE-RIUS and G. GUIOCHON,
Bull. Soc. Chim., France, 455 (1965).
- (174).- J. R. MAC CALLUM and J. TANNER,
Europ. Polym. J., 6, 1033 (1970).
- (175).- C. D. DOYLE,
J. Appl. Polym. Sci., 6, 639 (1962).

- (176). - A.W. COATS and J. P. REDFERN,
Nature, 201, 68 (1964).
- (177). - J. ZSAKO,
J. Phys. Chem., 72, 2406 (1968).
- (178). - E. S. FREEMAN and B. CARROL,
J. Phys. Chem., 62, 394 (1958).
- (179). - D.W. VAN KREVELEN, C. VAN HEERDEN and F. HUNTJENS,
Fuel, 30, 253 (1951).
- (180). - H.H. HOROWITZ and G. METZGER,
Anal. Chem., 35, 1464 (1963).
- (181). - A. BERLIN and R. J. ROBINSON,
Anal. Chim. Acta, 27, 50 (1962).
- (182). - A. RICHER and P. VALLET,
Bull. Soc. Chim., France, 148 (1953).
- (183). - H. L. FRIEDMAN,
J. Polym. Sci., Part C, Polymer Symposia, 6, 183 (1965).
- (184). - M. SANCHEZ CHAVES y J. M. BARRALES-RIENDA,
Rev. Plast. Mod., 289, 51 (1980).