

---

## **5.CONCLUSIONES**

A continuación se resumen las principales conclusiones derivadas de este trabajo. La numeración hace referencia a los siete objetivos propuestos inicialmente.

- 1.1. El método de poliesterificación térmica utilizado para preparar las poliesteramidas de secuencia  $\text{-HNCH}_2\text{CO-O(CH}_2)_n\text{O-COCH}_2\text{NH-COXCO-}$  presenta claras ventajas respecto al método de polimerización interfacial. A partir de este método se obtienen poliesteramidas con elevado rendimiento y un mayor peso molecular que por el método de polimerización interfacial, por lo que es posible obtener fibras y películas directamente del material fundido.
- 2.1. La presencia de unidades rígidas (grupos tereftaloilo y oxaloilo) aumenta la temperatura de fusión de estos polímeros respecto a las poliesteramidas alifáticas relacionadas. Además las temperaturas de transición vítrea son muy superiores ( $87^\circ\text{C}$  para el PGBGT y  $52^\circ\text{C}$  para el PGBG0) a las de los derivados de ácidos dicarboxílicos alifáticos (próximas a  $0^\circ\text{C}$ ). Las nuevas poliesteramidas son fácilmente procesadas y pueden tener mejores propiedades mecánicas que las poliesteramidas alifáticas análogas.
- 2.2. Las poliesteramidas derivadas de tereftálico o de oxálico son susceptibles a la degradación enzimática por acción de enzimas proteolíticos debido a la presencia del  $\alpha$ -aminoácido. Los polímeros que más se degradan son los que contienen butanodiol en su composición.
- 3.1. Las poliesteramidas alifáticas derivadas de butanodiol (PGBG8 y PABA8) pueden ser obtenidas con altos rendimientos, y con unos pesos moleculares adecuados para la obtención de fibras.
- 3.2. Éstos polímeros muestran temperaturas de fusión muy superiores a las de los poliésteres alifáticos análogos 4 10 y 6 10 y tienen una buena estabilidad térmica.
- 3.3. Las dos nuevas poliesteramidas se degradan más rápidamente que los poliésteres relacionados en medios hidrolíticos y en medios enzimáticos de carácter proteolítico. El polímero que contiene L-alanina (PABA8) posee velocidades de degradación superiores a la del derivado de glicina debido a su menor cristalinidad y/o a la mayor especificidad de los enzimas ensayados hacia las unidades de L-alanina. La presencia del butanodiol es otro factor que acelera la degradación de ambos polímeros, al conferir un cierto carácter hidrofílico.

- 4.1. Poliesteramidas derivadas de glicina y L-alanina con diferentes proporciones de grupos amida/éster pueden prepararse fácilmente mediante un proceso que consta únicamente de dos etapas de síntesis. La composición real de los polímeros resultantes es similar a la composición inicial de monómeros en la mezcla de reacción de acuerdo con los datos de  $^1\text{H-RMN}$ . Los datos de espectroscopía infrarroja indican que los puentes de hidrógeno pueden establecerse correctamente en cada serie, al emplear comonómeros/diaminas de igual longitud aunque químicamente distintas ( $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}_2$  y  $\text{NH}_2\text{CH}(\text{R})\text{COO}(\text{CH}_2)_6\text{OOCCH}(\text{R})\text{NH}_2$ ).
- 4.2. Las poliesteramidas que contienen L-alanina poseen temperaturas de fusión inferiores a las derivadas de glicina y son menos cristalinas. Todas las poliesteramidas estudiadas son térmicamente estables y presentan una temperatura inicial de descomposición muy por encima de la de fusión. Al aumentar la proporción de grupos amida se incrementa la temperatura de fusión del polímero.
- 4.3. La degradación hidrolítica transcurre de forma lenta pero constante. La degradación enzimática con proteasas demuestra una vez más una alta especificidad de estas enzimas hacia las unidades de L-alanina. La velocidad de degradación depende de la naturaleza del aminoácido, y también, de la proporción de grupos amida/éster.
- 5.1. Las poliesteramidas alifáticas relacionadas con los nylons y poliésteres 6/10 o 12/10 pueden obtenerse mediante polimerización interfacial con elevado rendimiento y peso molecular.
- 5.2. El comportamiento térmico es complejo debido al amplio intervalo de fusión observado, sin embargo, en todos los casos se aprecian los picos de fusión característicos de las poliamidas relacionadas. Estos polímeros son térmicamente estables en un rango de temperaturas más amplio que los poliésteres y pueden ser procesados a partir del estado fundido.
- 5.3. La degradación hidrolítica transcurre muy lentamente dependiendo de la proporción de grupos amida y de la naturaleza de los monómeros. La disminución de la primera y el aumento en la hidrofobicidad se traduce en un incremento en la degradabilidad del material. Por otro lado estas poliesteramidas no se degradan en medios enzimáticos de carácter proteolítico tal y como lo hacen las poliesteramidas constituidas por  $\alpha$ -aminoácidos.
- 6.1. Los resultados obtenidos en el estudio estructural de compuestos modelo pueden permitir profundizar en el estudio de poliesteramidas relacionadas ya que permiten describir las preferencias conformacionales de algunos segmentos del polímero.

- 
- 6.2. En los dos modelos resueltos (GTG y GOG), el residuo de glicina adopta la conformación característica de la estructura de la poliglicina II ( $\Psi \approx -145^\circ$  y  $\varphi \approx 77^\circ$ ).
- 6.3. En el compuesto modelo GTG el empaquetamiento cristalino está caracterizado por el establecimiento de puentes de hidrógeno según una única dirección, mientras que en el compuesto GOG se observa un empaquetamiento inusual. Los puentes de hidrógeno se establecen entre los grupos oxalamida y éster formando una red bidimensional.
- 7.1. El poliéster 6 10 cristaliza según un sistema monoclinico (grupo espacial  $P12_1/n1$ ) y adopta una conformación ligeramente distorsionada respecto a la conformación all-trans. La orientación azimutal de las cadenas poliméricas es similar a la del polietileno ya que los segmentos polimetilénicos minimizan la influencia de los grupos éster. Los cristales lamelares están sectorizados y presentan diferentes orientaciones de plegamiento lamelar. Adicionalmente, se deduce que deben existir plegamientos constituidos por grupos metileno o éster en los distintos sectores de crecimiento. Estos cambios en la superficie lamelar son una consecuencia del empaquetamiento molecular, es decir, de los distintos desplazamientos entre cadenas vecinas que se producen en los planos de plegamiento 110 y 010.
- 7.2. Los datos de difracción de fibra y de cristal simple del poliéster 12 10 indican que éste adopta una celdilla ortorrómbica conteniendo dos segmentos moleculares. Los cristales lamelares están sectorizados y presentan un plegamiento regular. De esta forma, las cadenas moleculares se pliegan predominantemente a lo largo de las direcciones cristalográficas [110] y [100] en los sectores respectivos {110} y {010}. Las dos moléculas de la celdilla unitaria se hallan relacionadas mediante un plano de deslizamiento diagonal y por tanto se hallan desplazadas según la dirección de la cadena molecular por un valor de  $c/2$ . Al igual que en el poliéster 6 10, ésta simetría presenta importantes repercusiones en la geometría del plegamiento molecular. De esta forma, este debe producirse a través de los grupos metileno en la dirección [100] donde las cadenas moleculares no se hallan desplazadas. Por el contrario, los grupos éster deben estar involucrados en los plegamientos existentes en las direcciones donde las cadenas se hallan desplazadas según el valor  $c/2$  mencionado anteriormente.