
4. RESULTADOS

Los resultados se presentan en seis secciones con un breve resumen de los objetivos alcanzados y principales conclusiones. Se adjuntan a continuación los artículos que se han derivado y que se encuentran publicados o en prensa. El artículo contiene los resultados experimentales referentes a los objetivos propuestos.

4.1. Poliesteramidas secuenciales basadas en glicina, dioles y diácidos: poliestерificación térmica frente a la poliamidación interfacial. Caracterización de polímeros conteniendo unidades rígidas.

4.2. Comparación de los resultados de degradación entre poliesteramidas derivadas de 1,4-butanodiol, ácido sebácico y α -aminoácidos, y poliésteres relacionados.

4.3. Estudio de la degradabilidad de poliesteramidas derivadas de los α -aminoácidos glicina y L-alanina, conteniendo una proporción variable de grupos amida y éster.

4.4. Estudio de la degradabilidad de poliesteramidas relacionadas con los nylons y los poliésteres alifáticos 6 10 y 12 10.

4.5. Estudio de compuestos modelo de poliesteramidas regulares derivadas de glicina y unidades de tereftálico u oxálico.

4.6. Estudio de la estructura cristalina de los poliésteres 6 10 y 12 10.

4.1. Poliesteramidas secuenciales basadas en glicina, dioles y diácidos: poliesterificación térmica frente a la poliamidación interfacial. Caracterización de polímeros conteniendo unidades rígidas.

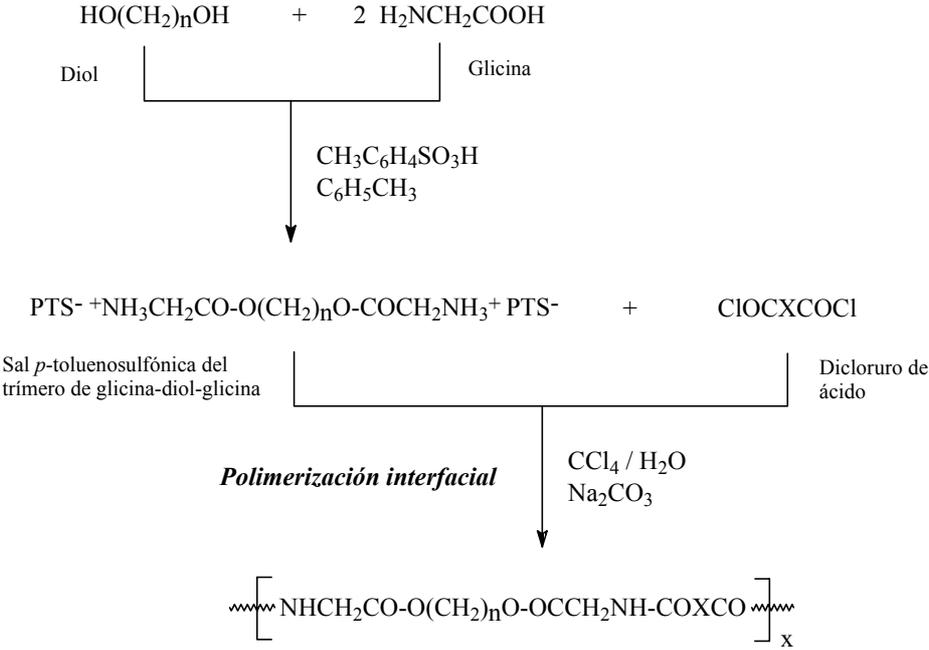
El desarrollo de poliesteramidas derivadas de α -aminoácidos naturales constituidos por glicina y L-alanina ha sido uno de los objetivos recientes de investigación en nuestro laboratorio. Los resultados obtenidos han puesto de manifiesto las potenciales aplicaciones comerciales de estas poliesteramidas como polímeros biodegradables, dado su comportamiento frente a enzimas como papaina y proteinasa K, y su baja citotoxicidad, que ha sido comprobada mediante ensayos de adherencia y proliferación celular.^{45e}

Hasta el momento los estudios realizados se han referido a poliesteramidas alifáticas, donde la cadena molecular es de naturaleza flexible. La temperatura de transición vítrea de éstos polímeros es consecuentemente baja aunque superior a los poliésteres relacionados. En este trabajo, nuestro objetivo consistió en obtener poliesteramidas con unidades rígidas, derivadas de compuestos aromáticos o constituidos por grupos oxalamida, para mejorar las propiedades térmicas.

Por otra parte, siempre se había empleado un método de polimerización basado en una polimerización interfacial (*Esquema 1*). La misma presenta múltiples factores difíciles de controlar y parece inadecuada al emplear dicloruros hidrolizables (oxálico, succínico, ...). Un segundo objetivo ha correspondido al desarrollo de un nuevo proceso de síntesis, basado en una poliesterificación térmica (*Esquema 2*).

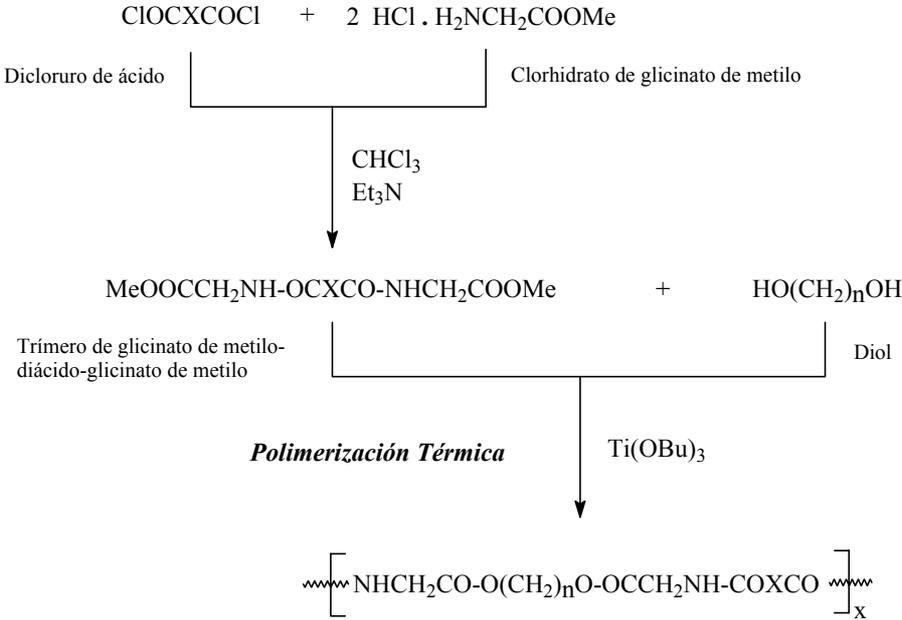
Los resultados obtenidos indican que la inclusión de unidades rígidas, como el tereftálico o el oxálico, da lugar a polímeros con elevadas temperaturas de fusión y temperaturas de transición vítrea superiores a 25°C. En general, las temperaturas de descomposición son superiores en más de 100°C a la temperatura de fusión, por lo que estas poliesteramidas son estables, y podrían ser fácilmente procesadas a partir del fundido. Las buenas propiedades térmicas, y el peso molecular adecuado de las poliesteramidas derivadas de tereftálico u oxálico permitieron la obtención de fibras a partir del fundido y de películas por evaporación de disoluciones concentradas en hexafluoroisopropanol. En un futuro podría abordarse el estudio de la estructura cristalina de estos polímeros.

Esquema 1



X : C₆H₄, (CH₂)_m, con m = 0, 2, 8
n : 2, 4, 6, 12

Esquema 2



X : C₆H₄, (CH₂)_m, con m = 0, 2, 8
n : 2, 4, 6, 12

Los polímeros se denominaran indicando las iniciales del aminoácido (G para glicina), del diol (E para etilenglicol, B para butanodiol, H para hexanodiol y D para el dodecanodiol), del aminoácido y el número de carbonos metilénicos del dicarboxilo alifático (0 para el oxálico, 2 para el succínico y 8 para el sebácico) o la inicial T para el derivado de tereftálico. Por ejemplo, PGBG8 es el polímero de secuencia glicina-butanodiol-glicina-sebacoilo y PGBGT es el polímero con la secuencia glicina-butanodiol-glicina-tereftálico.

Respecto a la degradabilidad de los nuevos polímeros frente a enzimas, debemos indicar que las poliesteramidas constituidas por oxálico o tereftálico, se degradan más lentamente que los polímeros relacionados derivados de diácidos alifáticos. Hay que indicar, sin embargo, que los polímeros derivados de butanodiol presentan aún una degradabilidad remarcable. La mayor hidrofiliidad de estos polímeros y quizás la mayor solubilización de los fragmentos constituidos por butanodiol podrían ser la explicación para esta alta degradabilidad. La observación indicada está de acuerdo con la elevada degradabilidad comprobada en polímeros comerciales, como el BIONOLLE[®] y el BAK[®], que son también derivados del diol mencionado.

4.1.1. “Sequential Poly(ester amide)s Based on Glycine, Diols and Dicarboxylic Acids: Thermal Polyesterification Versus Interfacial Polyamidation. Characterization of Polymers Containing Stiff Units”.

Asín, L.; Armelin, E.; Montané, J.; Rodríguez-Galán, A.; Puiggali, J.

J. Polym. Sci. Polym. Chem. **2001**, 39, 4283-4293.

4.2. Comparación de los resultados de degradación entre poliesteramidas derivadas de 1,4-butanodiol, ácido sebácico y α -aminoácidos, y poliésteres relacionados.

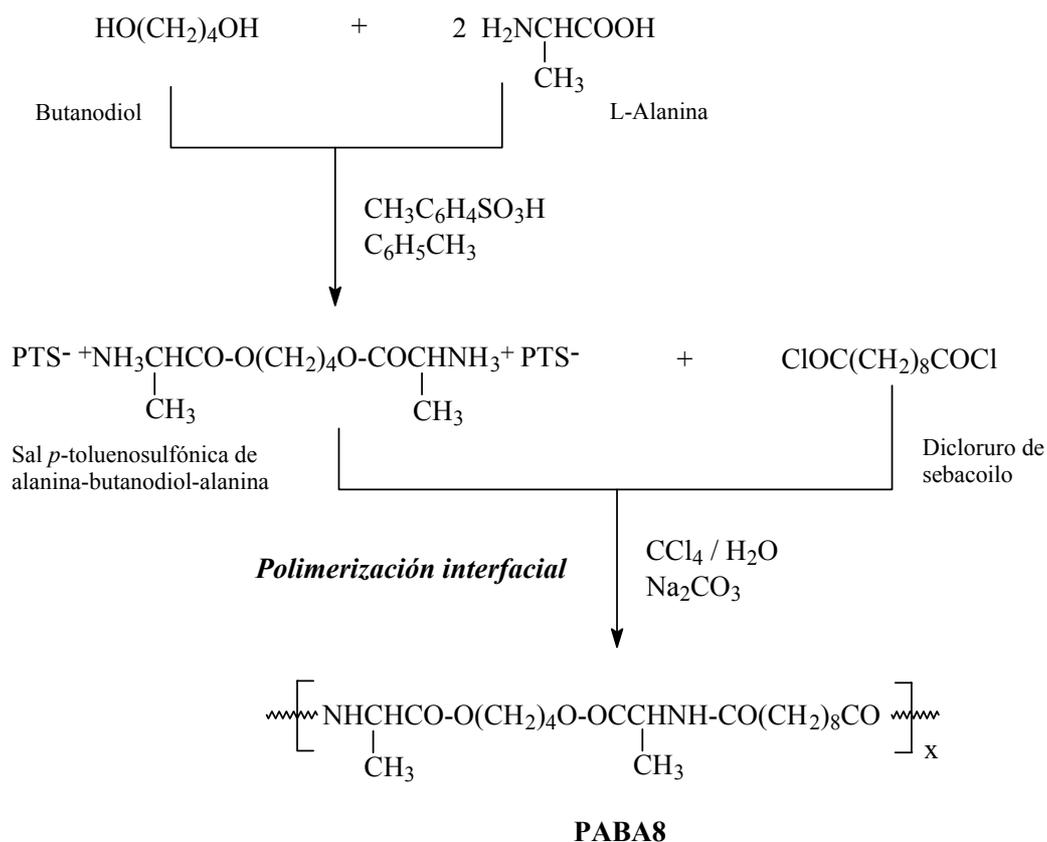
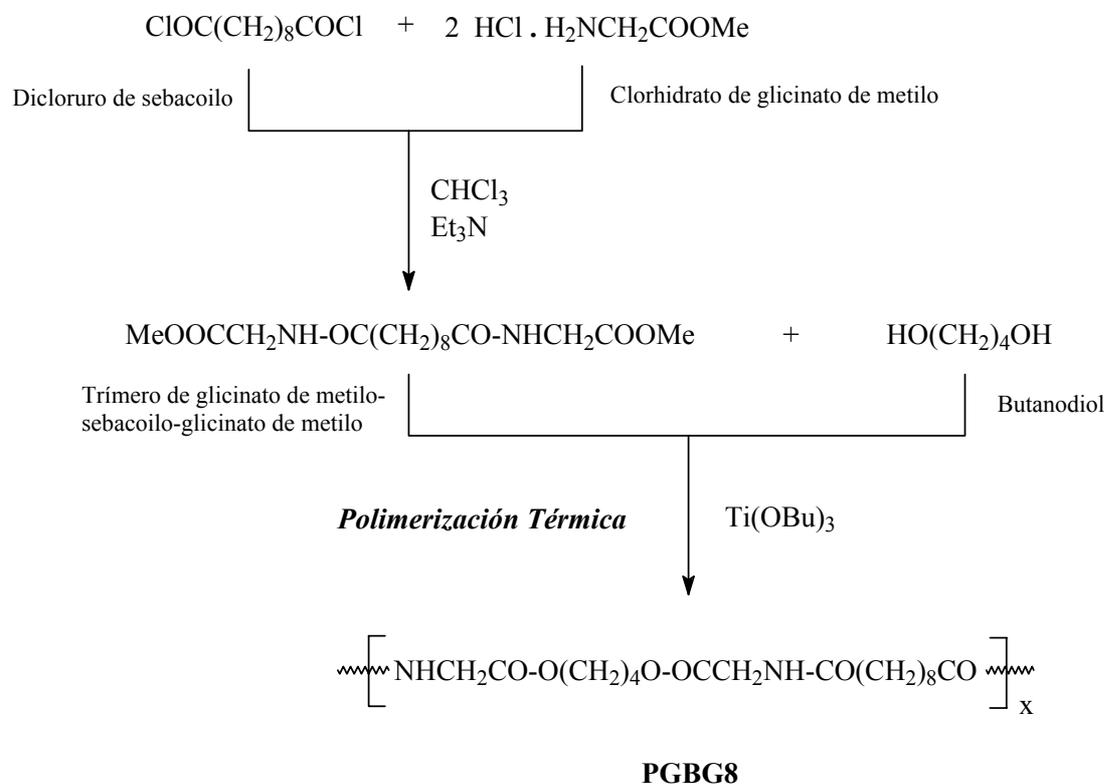
La reciente comercialización de polímeros biodegradables como el poliéster BIONOLLE[®] y la poliesteramida BAK[®] nos ha motivado a estudiar poliesteramidas con una estructura química próxima, en el sentido de que incorporan también unidades de butanodiol.^{3,9}

Las nuevas poliesteramidas sintetizadas son derivadas concretamente de butanodiol, ácido sebácico y glicina (PGBG8) o L-alanina (PABA8). Se mantiene la denominación abreviada indicada en el apartado anterior (en el caso de polímeros derivados de alanina se utiliza la inicial A). Los polímeros derivados de alanina se han sintetizado siguiendo el método de polimerización interfacial (*Esquema 3*) debido a que resulta compleja la obtención del éster metílico de la alanina requerido como materia prima en la poliesterificación térmica. En cambio para la poliesteramida derivada de glicina se ha empleado el segundo procedimiento (*Esquema 4*). El comportamiento durante la degradación y las propiedades térmicas de los nuevos polímeros fueron evaluadas y comparadas con la de los poliésteres 4 10 y 6 10 relacionados. Estos derivan del mismo diácido y del mismo diol (poliéster 4 10) o de un diol que da lugar a un contenido similar de metilenos en la unidad repetitiva (poliéster 6 10).

En los dos casos las temperaturas de fusión de estas poliesteramidas fueron mucho más elevadas que las de los poliésteres, debido a la formación de puentes de hidrógeno entre los grupos amida. Sin embargo, la inclusión de α -aminoácidos reduce la cristalinidad del polímero, siendo este efecto más acusado al aumentar el tamaño del grupo lateral.

Las dos poliesteramidas estudiadas se degradan mucho más rápidamente, por vía hidrolítica y en un medio enzimático proteolítico, que los poliésteres 4 10 y 6 10. Por otro lado, los poliésteres mostraron una mayor degradabilidad al utilizar esterasas como medio enzimático.

Respecto a la influencia del aminoácido debemos resaltar que los polímeros derivados de alanina son más degradables, debido a su menor cristalinidad y su mayor especificidad frente a los enzimas ensayados.

Esquema 3:Esquema 4:

4.2.1. “Comparative Degradation Data Between Polyesters and Related Poly(ester amide)s Derived from 1,4-Butanediol, Sebacic Acid and α -Amino Acids”.

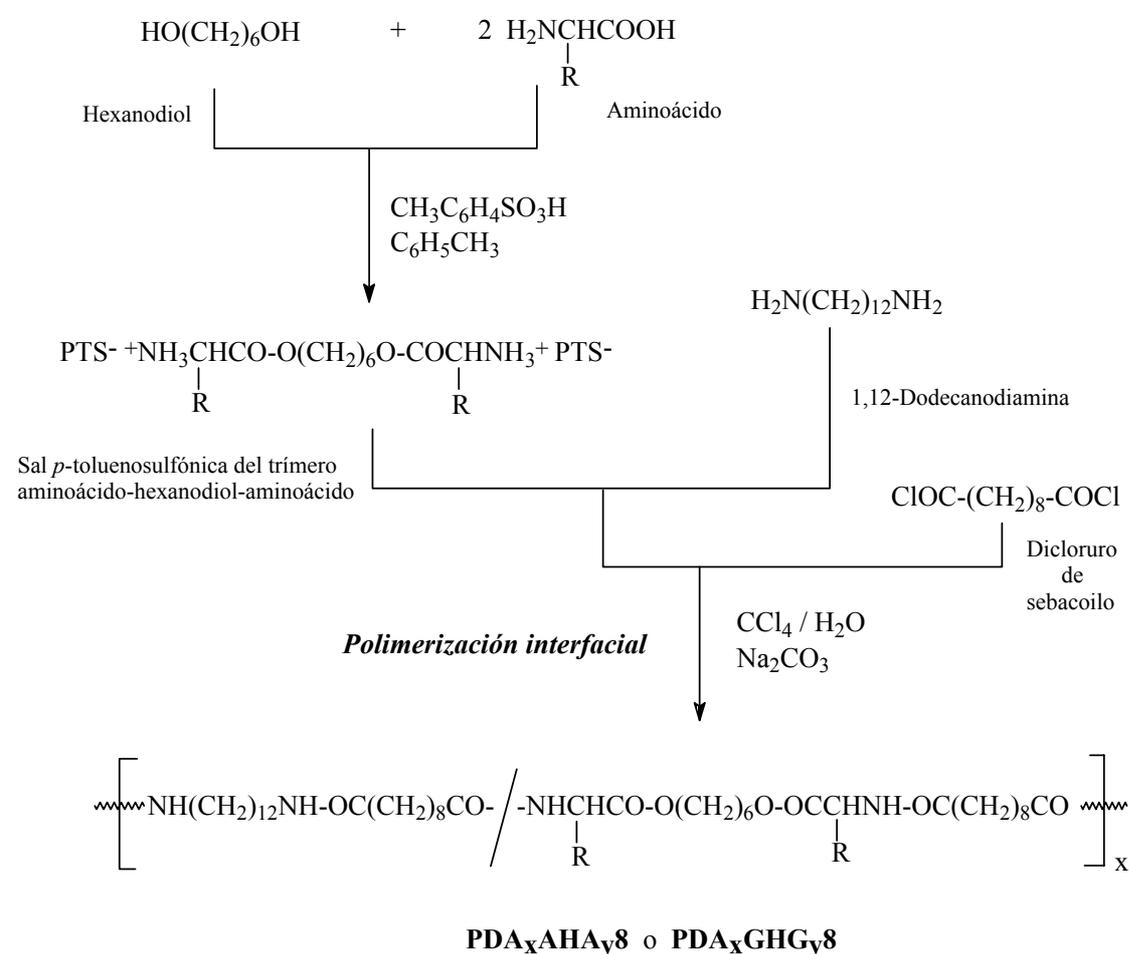
Montané, J.; Armelin, E.; Asín, L.; Rodríguez-Galán; A.; Puiggali, J.

J. Appl. Polym. Sci. (in press).

4.3. Estudio de la degradabilidad de poliesteramidas derivadas de los α -aminoácidos glicina y L-alanina, conteniendo una proporción variable de grupos amida y éster.

Los trabajos sobre poliesteramidas derivadas de α -aminoácidos han puesto de manifiesto que estas sustancias naturales aumentan la susceptibilidad a la degradación de los polímeros sintéticos. En este trabajo nos hemos propuesto estudiar como afectan a las propiedades térmicas y a la degradación la presencia del α -aminoácido y la proporción de grupos amida y éster en el copolímero.

Esquema 5:



Dos series de poliesteramidas derivadas de glicina y L-alanina fueron sintetizadas interfacialmente (Esquema 5) variándose la proporción de grupos amida y éster al utilizar distintas mezclas de 1,12-dodecanodiamina y la diamina de secuencia $\text{H}_2\text{NCH(R)COO(CH}_2)_6\text{OCOCH(R)NH}_2$ que incluye las unidades del α -aminoácido considerado. Las interacciones fuertes de puentes de hidrógeno pueden

mantenerse en estado sólido en los copolímeros estadísticos resultantes, ya que el número de átomos en la cadena principal de las dos aminas son iguales. Los espectros de infrarrojo de los polímeros resultantes demostraron este hecho al presentar bandas intensas y únicas correspondientes a la vibración de tensión del grupo NH (Amida A).

Los estudios de calorimetría diferencial de barrido mostraron que la temperatura de fusión aumenta conforme lo hace la relación entre los grupos amida y éster. Las temperaturas de fusión de los polímeros derivados de L-alanina, así como las cristalinidades, estimadas por contribución de grupos, fueron muy inferiores a los correspondientes polímeros de la serie constituida por unidades de glicina. Factor que puede explicarse si admitimos que el grupo lateral $-CH_3$ de la alanina dificulta el empaquetamiento entre las cadenas moleculares. Por otra parte, este grupo lateral disminuye también la flexibilidad de la cadena y por tanto la temperatura de transición vítrea es ligeramente superior respecto a la de los copolímeros de glicina de composición análoga.

En las dos series se pueden observar picos de fusión asociados a los homopolímeros, característicos de una secuencia en bloques; y picos adicionales, indicativos de una distribución estadística.

Todos los copolímeros son bastante estables térmicamente y podrían ser procesados a partir del fundido. Ésta estabilidad aumenta cuando se reduce la proporción de aminoácido.

La degradación hidrolítica de las nuevas poliesteramidas transcurre muy lentamente pero con una velocidad constante. Enzimas proteolíticos como la papaína y la proteinasa K degradan ambas series de poliesteramidas. La velocidad de degradación depende claramente de la proporción de aminoácido y de su naturaleza. En este sentido, los polímeros derivados de L-alanina son los que resultan más fácilmente degradables.

4.3.1. “Study on the Degradability of Poly(ester amide)s Derived from the α -Amino Acids Glycine and L-Alanine Containing a Variable Amide/Ester Ratio”.

Armelin, E.; Paracuellos, N.; Rodríguez-Galán, A.; Puiggali, J.

Polymer **2001**, 42, 7923-7932.

4.4. Estudio de la degradabilidad de poliesteramidas relacionadas con los nylons y poliésteres alifáticos 6 10 y 12 10.

Los estudios con poliesteramidas derivadas de α -aminoácidos realizados hasta el momento, demuestran su susceptibilidad a la degradación enzimática aunque estén constituidas por dioles y diácidos con un elevado número de grupos metileno. Desde un punto de vista de síntesis, el empleo de dicloruros de ácido estables a la hidrólisis mejora el peso molecular de los polímeros preparados por polimerización interfacial, por lo que las poliesteramidas derivadas de ácido sebácico han sido ampliamente estudiadas.

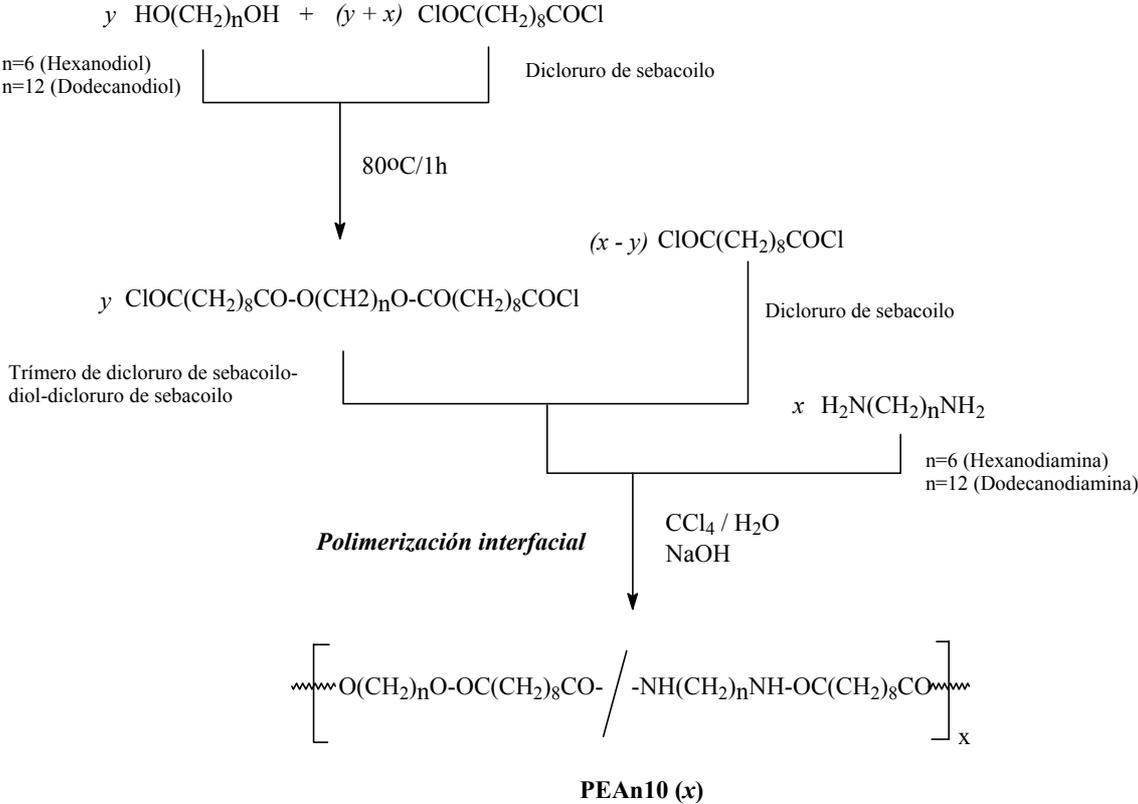
A efectos comparativos se ha creído oportuno efectuar el estudio de poliesteramidas relacionadas, pero sin la presencia de las unidades de α -aminoácidos. De esta forma, poliesteramidas con proporciones variables de grupos amida y éster se han preparado a partir del dicloruro de sebacoilo y mezclas de hexanodiol/hexanodiamina (PEA610), o dodecanodiol/dodecanodiamina (PEA1210). La degradabilidad, las propiedades térmicas y las propiedades mecánicas han sido evaluadas para estas nuevas series de poliesteramidas. Por último, todos los resultados han sido comparados con los respectivos homopolímeros puros: el *nylon* 6 10 y el poliéster 6 10 para el caso de las PEA610, y el *nylon* 12 10 y el poliéster 12 10 para la PEA1210. Las nuevas poliesteramidas han sido preparadas según el *Esquema* 6 donde x indica la proporción de grupos $\text{CONH}/(\text{CONH} + \text{COO})$ presentes en el polímero.

La proporción molar de grupos amida se mantuvo en todas las poliesteramidas superior a 0.5, puesto que en caso contrario, se obtendría en la primera etapa de síntesis una proporción no negligible de oligómeros con grupos terminales hidroxílicos y por tanto no reactivos en la segunda fase.

Todos los copolímeros fueron obtenidos con alto rendimiento por polimerización interfacial y con pesos moleculares suficientemente adecuados para obtener fibras y películas a partir del material fundido.

El comportamiento térmico de las nuevas poliesteramidas es bastante complejo, sin embargo, en todos los casos se observaron temperaturas de fusión características de las poliamidas relacionadas (*nylon* 6 10 y 12 10). Consecuentemente, éstas poliesteramidas pueden ser empleadas en un intervalo de temperatura más amplio que los poliésteres correspondientes (poliéster 6 10 y 12 10).

Esquema 6:



La velocidad de degradación hidrolítica dependió de la proporción de grupos amida y de la naturaleza de los monómeros, aumentando al disminuir la proporción indicada y aumentando también con la hidrofiliidad, de la misma. Por otro lado, estas nuevas poliesteramidas no fueron susceptibles a la degradación enzimática. Ésta estabilidad frente a enzimas proteolíticos contrasta con los resultados obtenidos anteriormente con las poliesteramidas derivadas de α -aminoácidos.

4.4.1. “Study on the Degradability of Poly(ester amide)s Related to Nylons and Polyesters 6 10 or 12 10”.

Armelin, E.; Franco, L.; Rodríguez-Galán, A.; Puiggali, J.

Macrom. Chem. Phys. **2002**, 203, 48-58.

4.5. Estudio de compuestos modelo de poliesteramidas regulares derivadas de glicina y unidades de tereftálico u oxálico.

Con el presente trabajo se pretende aportar datos estructurales de moléculas modelo que pueden servir, en trabajos posteriores, como punto de partida para la resolución estructural de las nuevas poliesteramidas derivadas del ácido tereftálico o del oxálico. De esta forma se han escogido los modelos $\text{H}_3\text{CO-COCH}_2\text{NH-COC}_6\text{H}_4\text{CO-NHCH}_2\text{CO-OCH}_3$ (GTG) y el $\text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO-NHCH}_2\text{CO-O(CH}_2)_6\text{O-COCH}_2\text{NH-COC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ (GHG) como fragmentos representativos de la poliesteramida constituida de glicina, hexanodiol y ácido tereftálico (PGHGT).

Tras varios ensayos de cristalización se obtuvieron por difusión de vapor monocristales prismáticos del modelo GTG (dimensiones: $0,20 \times 0,10 \times 0,05 \text{ mm}^3$) aptos para difracción (Figura 34a). La molécula cristaliza en una solución de H_2O :2-propanol (proporción en volumen 91:9 y de concentración $3,6 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) que se equilibra con un depósito de agua que actúa como precipitante.

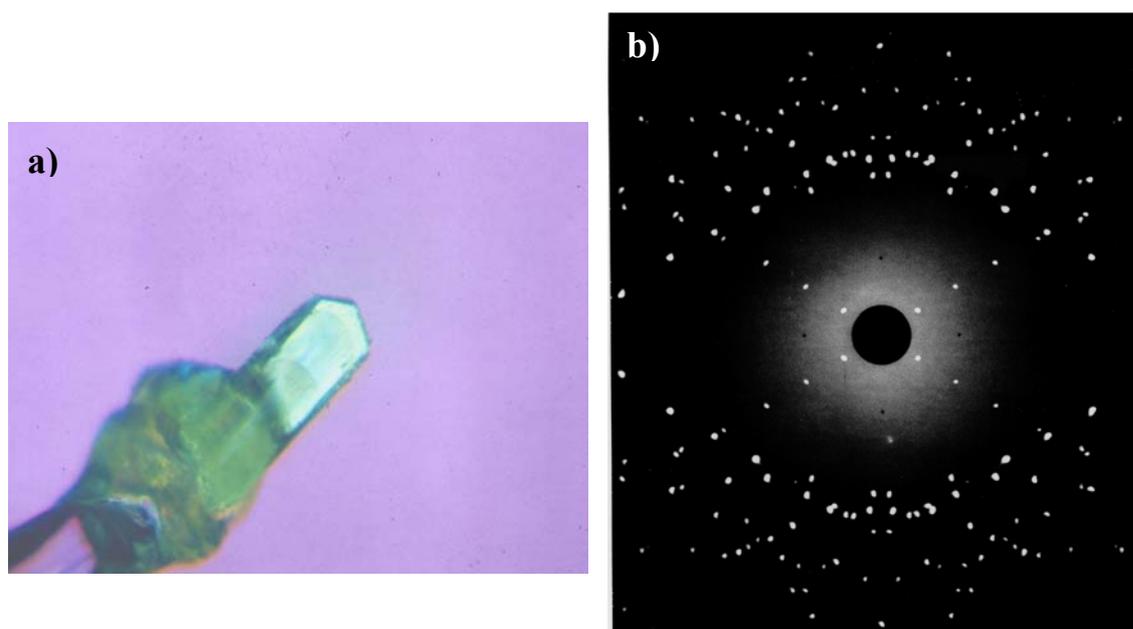


Figura 34. a) Fotografía del monocristal GTG obtenido por difusión de vapor. b) Foto de difracción del cristal GTG obtenida a partir de la rotación alrededor del ángulo φ (0 - 360°).

La recogida de datos se realizó a temperatura ambiente tal como se describe detalladamente en Materiales y Métodos (sección 3.4.3.2.) partiendo inicialmente de 25 reflexiones medidas en el diagrama de difracción registrado en una cámara polaroid (Figura 34b). El cristal es bastante estable frente a la radiación dado que las intensidades de control no variaron durante la recogida. Siendo

innecesario efectuar las correcciones de absorción y del decaimiento en la etapa de reducción de datos, realizándose únicamente las correcciones de Lorentz y de polarización. En la recogida de datos se obtuvo una celda monoclinica de parámetros $a = 8,99 \text{ \AA}$, $b = 4,98 \text{ \AA}$, $c = 16,79 \text{ \AA}$, y $\beta = 90,9^\circ$.

La estructura se resolvió por métodos directos utilizando el programa SHELXS-97⁹² y el afinamiento se realizó por el método de los mínimos cuadrados implementado en el programa SHELXL-97.⁹² Los datos del afinamiento y cristalográficos se muestran en el artículo (sección 4.5.1). El afinamiento anisotrópico para todos los átomos distintos del hidrógeno e isotrópico para los átomos de hidrógeno convergió a un factor R del 6,9% para 1029 reflexiones con $F^2 > 2\sigma(F^2)$.

La molécula resulta centrosimétrica y consecuentemente los ángulos de torsión de sus dos mitades son iguales, pero de signo opuesto. Los residuos de glicina adoptan unos ángulos de torsión próximos a los encontrados en la estructura de la poliglicina II. La conformación molecular se caracteriza también por un giro cercano a 27° del plano constituido por el grupo amida respecto al plano definido por el anillo aromático. Esta desviación de una geometría planar (favorecida por la energía de resonancia del sistema conjugado) puede explicarse en base a dos factores: a) el impedimento estérico entre los átomos de hidrógeno y oxígeno del grupo amida con los átomos de hidrógeno del anillo aromático; b) el establecimiento en el cristal de enlaces de hidrógeno intermoleculares entre los grupos amida de cadenas adyacentes. El empaquetamiento cristalino se caracteriza por el grupo espacial $P12_1/a1$, formándose los puentes de hidrógeno con una geometría habitual y según una única dirección. Las moléculas que interaccionan se disponen paralelamente y sin ningún desplazamiento según su eje molecular. Por contra un eje helicoidal binario relaciona las dos moléculas de la celdilla unitaria que no se encuentran enlazadas por puentes de hidrógeno. Los anillos aromáticos de las mismas adoptan una disposición casi perpendicular con una desviación de 5.13 \AA entre los centros de los mismos.

La molécula GHG fue muy difícil de cristalizar, debido seguramente a la cantidad elevada de grupos flexibles presentes. Tras realizar varias pruebas de cristalización con diferentes disolventes y precipitantes, se obtuvieron cristales por evaporación lenta en una disolución de dioxano:dimetilsulfóxido (proporciones en volumen 8:1 y concentración $5,0 \text{ mg.mL}^{-1}$). Los cristales obtenidos fueron aciculares de dimensiones muy reducidas ($0,60 \times 0,05 \times 0,01 \text{ mm}^3$), siendo imposible la recogida de datos suficientes para resolver su estructura cristalina (*Figura 35*). Únicamente se pudieron determinar los parámetros cristalinos que correspondieron a una celdilla monoclinica de dimensiones $a = 9.80 \text{ \AA}$, $b = 9.42 \text{ \AA}$, $c = 28.13 \text{ \AA}$ y $\beta = 91.9^\circ$.

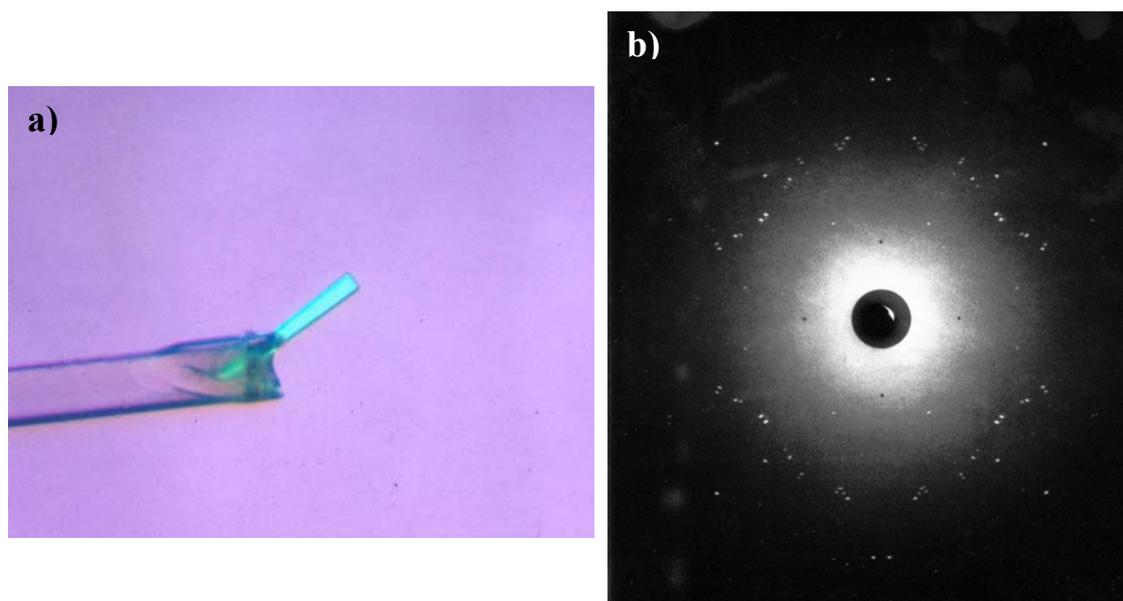


Figura 35. a) Fotografía del monocristal GHG obtenido por evaporación lenta del disolvente. b) Foto de difracción del cristal GHG obtenida a partir de la rotación alrededor del ángulo φ (0-360°).

La molécula $\text{H}_3\text{CO-COCH}_2\text{NH-COCO-NHCH}_2\text{CO-OCH}_3$ (GOG), se utilizó como fragmento representativo de las poliesteramidas derivadas del ácido oxálico y glicina. Un monocristal de dimensiones $0,24 \times 0,14 \times 0,12 \text{ mm}^3$ se obtuvo por difusión de vapor a partir de una solución de $\text{CHCl}_3:\text{CCl}_4$ (proporción en volumen 56:44 y de concentración de $2,54 \text{ mg. mL}^{-1}$) que se equilibra con un depósito de $\text{CHCl}_3:\text{CCl}_4$ al 54% en CCl_4 que actúa como precipitante (Figura 36).

La recogida de datos, la resolución y el afinamiento se efectuó siguiendo el mismo procedimiento empleado en el caso del primer modelo (GTG). En la recogida se obtuvo una celdilla monoclinica de parámetros: $a = 10,41 \text{ \AA}$, $b = 4,76 \text{ \AA}$, $c = 11,68 \text{ \AA}$, y $\beta = 108,2^\circ$. No hubo decaimiento de las intensidades de control por lo que el cristal fue estable a la radiación y no se requirió efectuar las correcciones pertinentes.

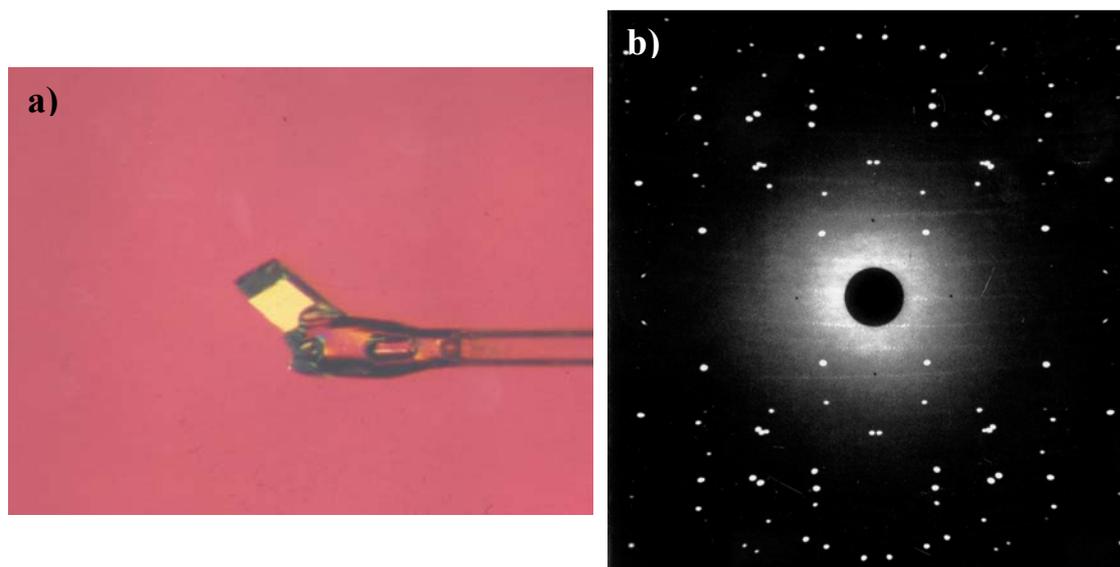


Figura 36. a) Fotografía del monocristal GOG obtenido por evaporación lenta del disolvente. b) Foto de difracción del cristal GOG obtenida a partir de la rotación alrededor del ángulo φ ($0-360^\circ$).

El afinamiento dio un índice de acuerdo R del 5,7% para 880 reflexiones con $F^2 > 2\sigma(F^2)$ indicando una buena concordancia entre las intensidades medidas y las intensidades calculadas.

La conformación molecular se caracteriza por una geometría planar de los grupos éster y oxalamida y unos ángulos de torsión de los residuos de glicina similares a los característicos de la estructura de la poliglicina II.⁵³ La estructura cristalina presenta como hecho más significativo la formación de una compleja red bidimensional de puentes de hidrógeno. Debe resaltarse que los mismos se establecen entre los grupos amida y éster de cadenas vecinas. Esta observación está de acuerdo con cálculos teóricos¹⁰⁰ que demuestran unas energías similares para las interacciones amida-amida y amida-éster.

4.5.1. “*N,N*-Bis(methoxycarbonylmethyl)terephthalamide”.

Armelin, E.; Escudero, E.; Campos, L.; Puiggalí, J.

Acta Cryst. **2001**, C57, 172-173.

4.5.2. “*N,N*-Bis(methoxycarbonylmethyl)oxalamide”.

Armelin, E.; Urpí, L.; Solans, X.; Puiggalí, J.

Acta Cryst. **2001**, C57, 932-933.

4.6. Estudio de la estructura cristalina de los poliésteres 6 10 y 12 10.

Los poliésteres alifáticos han adquirido un gran interés debido a sus aplicaciones en el campo de la biomedicina. Un grupo destacado de los mismos está constituido por los derivados de hidroxiácidos como el polihidroxibutirato, los copolímeros de los ácidos glicólico y láctico o la policaprolactona. Sin embargo, los poliésteres producidos por condensación de dioles y diácidos han recibido una menor atención, seguramente debido a los reducidos pesos moleculares obtenidos en las síntesis iniciales y a sus bajas prestaciones tanto térmicas como mecánicas. La utilización de nuevos catalizadores y agentes de acoplamiento ha permitido superar algunas de estas limitaciones de forma que algunos productos han sido recientemente comercializados.

Los estudios estructurales realizados hasta el momento son escasos, pero revelan algunas características interesantes. Los poliésteres adoptan conformaciones extendidas únicamente cuando existe un elevado número de grupos metileno entre sus grupos éster. Las celdillas unitarias contienen en estos casos dos segmentos moleculares y suelen ser monoclinicas u ortorrómbicas. Sin embargo, no se ha efectuado hasta el momento ningún refinamiento estructural que permita determinar la orientación azimutal de las cadenas y su desplazamiento relativo.

En este trabajo se estudian los poliésteres 6 10 y 12 10 por ser representativos de los dos tipos de celdillas indicadas y disponer asimismo de un elevado contenido en grupos metileno. Los diagramas de rayos X de fibra (*Figura 37*) permiten determinar los parámetros cristalinos de ambos polímeros: $a = 5.44 \text{ \AA}$, $b = 7.30 \text{ \AA}$, $c = 22.0 \text{ \AA}$, $\beta = 113.3^\circ$ (poliéster 6 10), y $a = 4.88 \text{ \AA}$, $b = 7.44 \text{ \AA}$, $c = 29.9 \text{ \AA}$ (poliéster 12 10). Destacan las extinciones sistemáticas $h0l$ con $h + l$ impar (poliéster 6 10) y $0kl$ con $k + l$ impar (poliéster 12 10) que implican la existencia de planos diagonales n con una disposición respectivamente perpendicular a los ejes cristalográficos b y a .

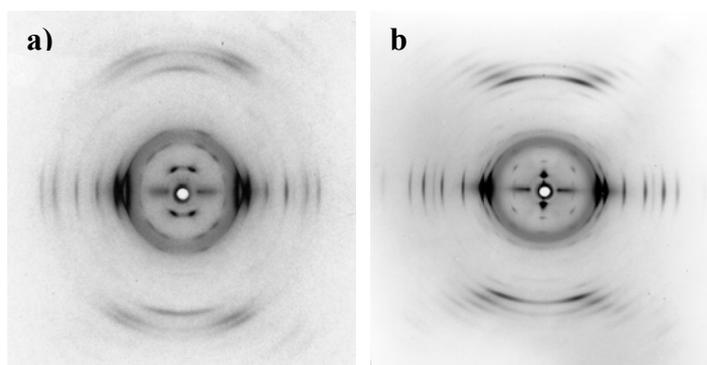


Figura 37. Diagramas de difracción de rayos X de fibras: a) poliéster 6 10 y b) poliéster 12 10.

Los polímeros dan lugar a cristales lamelares con las estructuras anteriormente mencionadas cuando cristalizan a partir de disoluciones diluidas (0.01 %) en *n*-hexanol y temperaturas cercanas a 50 °C. Estos cristales tienen espesores variables, entre 80 y 115 Å, dependiendo de la temperatura de cristalización, y unas dimensiones que pueden alcanzar varias micras (Figura 38). Morfológicamente, aparecen como hexágonos distorsionados y con frecuentes dislocaciones helicoidales. La orientación de los diagramas de difracción de electrones (*hk*0) respecto a la morfología indica que {010} y {110} corresponden a las caras de crecimiento (Figura 39). La decoración con polietileno (Figura 40) demuestra unívocamente la sectorización de los cristales lamelares y un plegamiento molecular que tiene lugar según las direcciones [100] y [110].

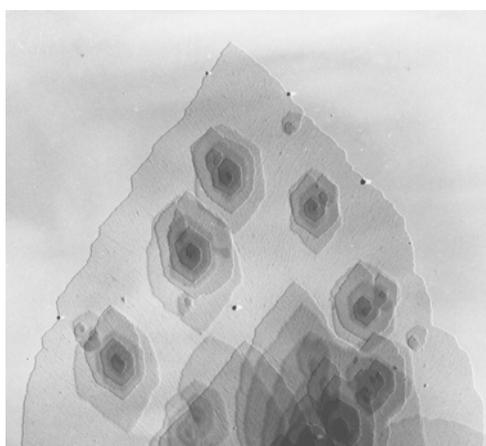


Figura 38. Cristales lamelares del poliéster 6 10. Magnificación: x 6000.



Figura 39. Diagrama de difracción de electrones (*hk*0) característico de los poliésteres estudiados.

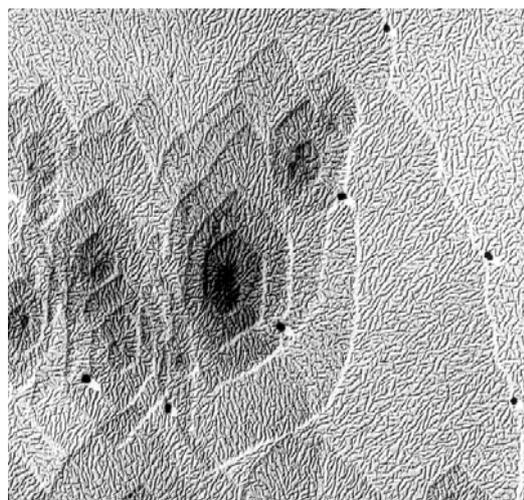


Figura 40. Lamelas del poliéster 6 10 decoradas con polietileno. Magnificación: x 12000.

Los modelos moleculares (*Figura 41*) muestran una orientación de los segmentos poliméricos similar al polietileno, sin embargo, son notorias las consecuencias que se derivan del plano diagonal anteriormente citado sobre el plegamiento molecular. De esta forma, éste puede tener lugar mediante los segmentos polimetilénicos en los sectores $\{010\}$, pero necesariamente debe involucrar un grupo éster en las direcciones $[110]$ ya que si no se obtendrían unidades derivadas de hidroxiácidos que son inexistentes en los polímeros estudiados.



Figura 41. Empaquetamiento molecular (grupo espacial $P12_1/n1$) del poliéster 6 10.

4.6.1. "Structure of Poly(hexamethylene sebacate)".

Armelin, E.; Casas, M.T.; Puiggali, J.

Polymer **2001**, 42, 5695-5699.

4.6.2. “Crystalline Structure of Poly(dodecamethylene sebacate). Repercussions on the Lamellar Folding Surfaces”.

Armelin, E.; Almontassir, A.; Franco, L.; Puiggalí, J.

Macromolecules, **2002**, 35, 3630-3635.