

00347

3

24



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

Handwritten notes

ESTUDIO DE POLIIMIDAS AROMATICAS BASADAS EN 4,4'-DIHIDROXI-3,3'-(HEXAFLUOROISOPROPILIDEN) DIANILINA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE MAESTRO EN CIENCIAS (CIENCIA DE MATERIALES) PRESENTA: Q.I. CLAUDIA ELIZABETH GUTIERREZ WING

DIRECTOR DE TESIS: DR. RICARDO VERA GRAZIANO



MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Con todo cariño y respeto a mis padres,

Horacio y Juventina,

de quienes siempre he recibido apoyo, confianza, consejos, cariño y más...

**A mis hermanos**

**Tere, Ligia, Horacio, Héctor, Enrique, Fernando y Flor**

**A mis tíos**

**Jorge y Juanita**

**A mis primos**

**Hi-an y Ching**

Al Dr. Ricardo Vera y al Dr. Dmitri Likhatchev,  
por la dirección y asesoramiento durante el desarrollo de esta investigación.

A los sinodales

Dr. Victor Castaño,  
Dr. Roberto Salcedo,  
Dr. Joaquín Palacios,  
Dr. Roberto Olayo,  
Dra. Larissa Alexandrova,  
por su dedicación en la revisión y sugerencias realizadas para el mejoramiento  
de este trabajo.

A la Q. Carmen Vázquez y al Q. Miguel A. Canseco,  
por su valiosa colaboración en la realización de los análisis térmicos.

Al I. Q. Alfredo Maciel,  
por su apoyo en la realización de pruebas mecánicas.

Al Dr. Roberto Escudero,  
por el uso de las instalaciones del Laboratorio de Síntesis, donde se llevó a  
cabo el desarrollo experimental de esta investigación.

A la Dra. Mirna Estrada,  
por su apoyo desde el inicio de mi trabajo de tesis.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales,  
lugar donde se desarrollo esta investigación.

A mis amigos de siempre,  
aunque se encuentran lejos, han estado presentes desde el principio

A mis compañeros, amigos y a todas las personas que me apoyaron durante mi estancia en el Instituto de Investigaciones en Materiales, y a aquellos que de alguna manera colaboraron en el desarrollo de este trabajo.

En especial a Alex,  
por el apoyo, paciencia, sugerencias, por todo, gracias

## INDICE

<b>Introducción.</b>	<b>1</b>
<b>CAPITULO I</b>	
<b><u>POLIIMIDAS AROMATICAS</u></b>	
<b>I.1.- Generalidades</b>	
i.1.1.- Importancia, Propiedades y Clasificación de las Poliimidas Aromáticas	<b>5</b>
<b>I.2.- Métodos Convencionales de Síntesis</b>	
I.2.1.- Poliimidas por Condensación	<b>8</b>
I.2.1.1.- Síntesis de Poliimidas Aromáticas en Dos Etapas	<b>9</b>
I.2.1.2.- Síntesis de Poliimidas Aromáticas en Una Etapa	<b>12</b>
<b>I.3.- Avances en poliimidas aromáticas hidroxiladas</b>	
I.3.1.- Importancia y trabajos recientes de Poliimidas Aromáticas Hidroxiladas.	<b>13</b>
I.3.2.- Importancia de la diamina 4,4'-dihidroxi-3,3'-(hexafluoro- isopropilideno) dianilina (D-6F-OH) y avances sobre sus Poliimidas Aromáticas.	<b>15</b>
<b>CAPITULO II</b>	
<b><u>DESARROLLO EXPERIMENTAL</u></b>	
<b>II.1.- Materiales</b>	<b>19</b>
<b>II.2.- Técnicas de Síntesis</b>	<b>20</b>
II.2.1.- Síntesis en dos etapas	<b>21</b>
II.2.2.- Síntesis en una etapa	<b>23</b>
II.2.3.- Preparación de Polibenzoxazol	<b>24</b>
II.2.4.- Preparación de Compuestos Modelo	<b>25</b>

<b>II.3.- Análisis de Productos</b>	
II.3.1.- Viscosidad Inherente	26
II.3.2.- Solubilidad	26
II.3.3.- Pruebas Mecánicas	27
II.3.4.- Espectroscopía de Infrarrojo	27
II.3.5.- Análisis Térmico	27

### **CAPITULO III**

#### **RESULTADOS Y DISCUSION**

<b>III.1.- Síntesis de las Poliimidas</b>	<b>30</b>
<b>III.2.- Peso Molecular y Propiedades Mecánicas</b>	<b>31</b>
<b>III.3.- Estructura Química de las Poliimidas Obtenidas</b>	<b>35</b>
<b>III.4.- Solubilidad</b>	<b>37</b>
<b>III.5.- Propiedades Térmicas</b>	<b>40</b>

### **CAPITULO IV**

<b>Conclusiones.</b>	<b>53</b>
<b>Bibliografía.</b>	<b>57</b>

## INTRODUCCION

En todas las áreas relacionadas con el campo de los materiales continuamente se buscan innovaciones y mejoras que puedan proveer mayor funcionalidad y comodidad en su utilización, y los polímeros no son una excepción.

Entre los polímeros resalta una familia de materiales que por sus propiedades especiales se distingue del resto, estas son las poliimidas. Las poliimidas son polímeros que contienen el grupo imida (-CO-NR-CO-) en su cadena principal, ya sea en forma heterocíclica o lineal. Sin embargo, las poliimidas aromáticas heterocíclicas (como se detallan en el Capítulo I) son las de mayor utilización, y siguen cobrando gran importancia tanto a nivel industrial como tecnológico, debido a las propiedades que las caracterizan como son: estabilidad térmica y oxidativa, propiedades mecánicas y dieléctricas relevantes, resistencia a la radiación, y otras que se discuten en el cuerpo de este trabajo.

Pero actualmente la utilización de dichos materiales se encuentra restringida a aplicaciones de alto rendimiento en forma de películas y recubrimientos, como en la industria aeroespacial, aislantes eléctricos, recubrimientos para partes de motor, cintas para impresoras de alta velocidad, en donde se exigen altas temperaturas sin pérdida de propiedades mecánicas, entre otras. Esto se debe a que las mismas características del material que hasta hoy se ha elaborado, hacen difícil su procesamiento para convertirlo en producto terminado, pero sería un gran avance tecnológico poder extender el uso de estos hacia otras áreas donde resultaría interesante y beneficioso el tener dichas características.

## INTRODUCCION

En todas las areas relacionadas con el campo de los materiales continuamente se buscan innovaciones y mejoras que puedan proveer mayor funcionalidad y comodidad en su utilizacion, y los polimeros no son una excepcion

Entre los polimeros resalta una familia de materiales que por sus propiedades especiales se distingue del resto, estas son las poliimidas. Las poliimidas son polimeros que contienen el grupo imida (-CO-NR-CO-) en su cadena principal, ya sea en forma heterociclica o lineal. Sin embargo, las poliimidas aromaticas heterociclicas (como se detallan en el Capitulo I) son las de mayor utilización, y siguen cobrando gran importancia tanto a nivel industrial como tecnologico, debido a las propiedades que las caracterizan, como son: estabilidad térmica y oxidativa, propiedades mecánicas y dieléctricas relevantes, resistencia a la radiación, y otras que se discuten en el cuerpo de este trabajo

Pero actualmente la utilización de dichos materiales se encuentra restringida a aplicaciones de alto rendimiento en forma de peliculas y recubrimientos, como en la industria aeroespacial, aislantes eléctricos, recubrimientos para partes de motor, cintas para impresoras de alta velocidad, en donde se exigen altas temperaturas sin perdida de propiedades mecánicas, entre otras. Esto se debe a que las mismas características del material que hasta hoy se ha elaborado, hacen difícil su procesamiento para convertirlo en producto terminado, pero seria un gran avance tecnologico poder extender el uso de estos hacia otras areas donde resultaria interesante y beneficioso el tener dichas características

diversificando sus aplicaciones hacia áreas como microelectrónica, óptica, electrónica, fotorresistencia, etc

Así pues, se hace necesario un estudio profundo de estos materiales poliméricos y una revisión de lo que hasta hoy se ha hecho en relación a ellos, con el fin de conocer las rutas de síntesis y las propiedades que estas determinan en el material, la relación entre su estructura y propiedades, etc., en resumen, explotar toda posibilidad para proponer poliimidas con buenas propiedades fisicoquímicas y de procesamiento, para hacerlas aplicables a usos como los antes mencionados

Existen dos clasificaciones principales de poliimidas de acuerdo a su método de síntesis<sup>1</sup>: Primero, las poliimidas por condensación, de las cuales las poliimidas aromáticas heterocíclicas con cadena de estructura lineal son las representativas de toda la familia de poliimidas debido a su gran aplicación práctica en un amplio intervalo de temperaturas, es en éstas en las que se centra este estudio, y se identifican como poliimidas aromáticas solamente (PI). La otra clasificación corresponde a poliimidas por adición, que resultan de la poliadición de oligómeros de imida con grupos terminales insaturados (como acetilénicos, norborneno, maleimida, entre otros), produciendo sistemas tridimensionales alifáticos conteniendo cicloimidas. Estas empezaron a desarrollarse en los 70's, una década después que las poliimidas aromáticas por condensación, con el fin de superar los problemas de procesamiento (insolubilidad e infusibilidad) que ocasionaban estas. No tienen la misma aplicación que las PI's debido al tipo de propiedades que poseen. Este método de obtención de poliimidas por adición tiene ciertas limitaciones que nos impiden obtener materiales con las propiedades óptimas de las poliimidas aromáticas, por lo que no se tratarán aquí

En este trabajo se presenta un estudio de las rutas de síntesis más comunes para la preparación de poliimidas aromáticas, haciendo las respectivas comparaciones entre las propiedades que cada metodología, ya optimizada, proporciona en cuanto a estructura química, peso molecular, solubilidad (como un parámetro que se refiere a procesamiento), propiedades mecánicas, y otras que proporcionen información de la utilidad que puede tener el material. Con el desarrollo de esta investigación se pretende sintetizar poliimidas aromáticas fácilmente procesables y con posibilidades de funcionalizarlas adecuadamente según corresponda.

Todo el estudio experimental se realizó tomando como base al monómero que denominamos 4,4'-dihidroxi-3,3'-(hexafluoroisopropilideno) diamina (D-6F-OH) cuyo nombre oficial reconocido por la IUPAC es 2,2-bis(3-amino-4-hidroxifenil)hexafluoropropano, diamina que posee características muy interesantes debido al grupo hexafluoropropano y al sustituyente oxhidrilo, que además de facilitar la policondensación en algunos casos, retienen en el polímero propiedades beneficiosas que nos conducen a lograr las metas planteadas anteriormente.

Por lo anterior, se plantearon los siguientes objetivos específicos para conducir esta investigación:

- a) Obtener poliimidas de alto peso molecular y buenas propiedades mecánicas, basadas en la diamina D-6F-OH.
- b) Las poliimidas que se sintetizan, además de poseer las características anteriores, deben ser solubles, para facilitar su procesamiento, para lo cual se ha utilizado D-6F-OH.

**CAPITULO I**

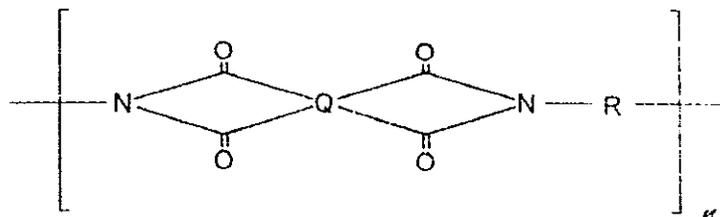
**POLIIMIDAS AROMATICAS**

## 1.1.- Generalidades.

### 1.1.1 - *Importancia, propiedades y clasificación de las Polímidas Aromáticas.*

Varios años atrás, en 1920, se inició el estudio moderno de los polímeros con el trabajo de Herman Straudinger<sup>2</sup>, y paulatinamente con el desarrollo de la ciencia y la tecnología, estos materiales se han ido diversificando y mejorando, haciéndose más funcionales, útiles e incluso indispensables. Pero no es sino hasta mediados de este siglo que se centró e intensificó el estudio de éstos sobre una clase muy especial llamada *polímidas aromáticas* (PI) también conocidas como poliarimidias o poliarilenimidias<sup>3</sup> (que como se menciona en la introducción, corresponde este nombre a las poliimidias aromáticas heterocíclicas lineales).

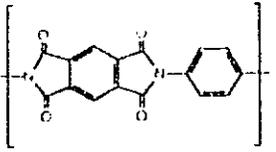
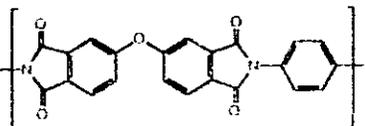
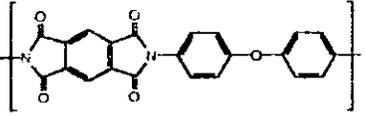
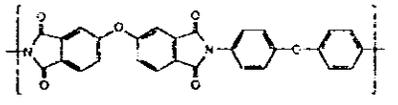
Las PI han atraído una gran atención debido a la estabilidad térmica y oxidativa<sup>4</sup> que presentan en balance con sus propiedades mecánicas, dieléctricas<sup>4</sup> y otras que sobresalen del resto de los polímeros e incluso de otro tipo de poliimidias. Esta clase responde a su nombre por la estructura característica que presentan, y que consiste en una imida heterocíclica contenida en cada unidad repetitiva de la cadena polimérica principal como se muestra a continuación, donde Q y R son grupos aromáticos.



Estos grupos Q y R son determinantes en las propiedades particulares de cada poliimida, es decir, la estructura química de Q y R se puede variar modificando consecuentemente las propiedades específicas del material. Así, la combinación del ciclo imida y los grupos aromáticos Q y R proporciona diferentes características como las siguientes<sup>3</sup>. Puede o no haber transiciones de fase y ablandamiento a temperaturas inferiores a la de descomposición del material; puede haber transición a un estado altamente viscoelástico en un intervalo pequeño de temperaturas, algunas poliimiditas son frágiles a temperatura ambiente y a altas temperaturas, mientras que otras retienen flexibilidad a temperaturas bastante reducidas; muchas son solubles en disolventes orgánicos y otras solo se disuelven en ácido sulfúrico.

Sin embargo, hasta ahora todas se distinguen por características esenciales, como son<sup>1,3,5</sup>: gran estabilidad térmica, oxidativa y a la radiación, resistencia mecánica elevada<sup>1</sup> y son buenos aislantes.

Las poliimiditas aromáticas pueden clasificarse de varias formas y una de ellas es según su estructura, es decir, según la estructura de los grupos Q y R que contenga la cadena polimérica principal, si hay grupos puente en estas estructuras o no. Se define grupo puente ( $X = \text{CO}; \text{O}; \text{CH}_2; \text{C}(\text{CF}_3)_2$ , entre otros) como un conjunto de átomos entre anillos aromáticos (Ar) cuya función es permitir una mayor movilidad y libre rotación a los segmentos de la cadena polimérica. Se representa el grupo puente del modo siguiente: Ar - X - Ar. Así, dependiendo de la presencia y posición de X en las PI's, se distinguen cuatro grupos con propiedades fisicoquímicas distintas<sup>3</sup>.

GRUPOS	ESTRUCTURA EJEMPLO	PROPIEDADES DEL MATERIAL
I	<p>Q y R aromáticos totalmente</p> 	<p>Rigido y frágil</p> <p>Se descompone antes de alcanzar la temperatura de fusión</p> <p>No soluble</p>
II	<p>Q tiene grupos puente que permiten cierta rotación en la cadena.</p> <p>R es aromático totalmente</p> 	<p>Frágil,</p> <p>la temperatura de fusión está cerca de la de descomposición, por lo que es difícil determinarla</p> <p>Semi-rigido</p> <p>No soluble</p>
III	<p>R tiene grupos puente que permiten movilidad a la cadena</p> <p>Q es aromático totalmente</p> 	<p>Tena...</p> <p>no posee un intervalo definido de temperatura de ablandamiento, pues depende de los sustituyentes Q y R al igual que la solubilidad</p>
IV	<p>Q y R tienen grupos puente, permitiendo una gran movilidad a la cadena polimérica</p> 	<p>Flexible a temperatura ambiente</p> <p>Posee un intervalo definido de temperatura de ablandamiento</p> <p>Son los de menor densidad</p> <p>Generalmente solubles en disolventes orgánicos</p>

Clasificación de Poliimidas Aromáticas Lineales según su estructura

Como se observa de la tabla anterior, las PI's como clase, tienden a ser insolubles en la mayoría de los disolventes, principalmente los grupos I, II y algunos materiales correspondientes al grupo III. Esta insolubilidad junto con las altas temperaturas de ablandamiento que poseen (grupos I, II y algunas del grupo III), han ocasionado que dichos materiales sean difíciles de procesar, limitando el área de aplicación. El único tipo de poliimidas aromáticas que presenta temperaturas de fusión menores a la descomposición y solubilidad en algunos disolventes orgánicos es el grupo IV y algunos ejemplos del grupo III.

Por lo anterior, se explica por qué la fabricación de películas, recubrimientos y otros perfiles a partir de PI's requieren de ciertos procesos elaborados<sup>6</sup>, y los principales se detallan a continuación.

## **1.2.- Métodos Convencionales de Síntesis.**

### *1.2.1.- Poliimidas por Condensación<sup>3</sup>*

Generalmente son polímeros preparados por síntesis en dos etapas, via un polímero intermediario soluble y por tanto procesable. Los intentos iniciales para preparar poliimidas aromáticas a partir de los monómeros iniciales directamente, resultaron un fracaso, en el mejor de los casos se obtuvieron únicamente polvos de poliimida no procesables<sup>7</sup>. La primera ruta de síntesis exitosa que permitió la obtención de PI's de alto

peso molecular fue descrita por Endrey en 1962 y en subsecuentes patentes de Du Pont. Esta primera ruta corresponde a las poliimidas por condensacion, y consta de dos etapas. El objeto de realizar la sintesis en dos etapas es poder moldear de manera conveniente al prepolimero formado en la primera etapa, y terminar de procesarlo posteriormente ya en su forma final en la segunda etapa, obteniendo una poliimida. Con esto se reduce el problema de procesamiento que se presentaba anteriormente.

#### **1.2.1.1.- Sintesis de Poliimidas Aromáticas en Dos Etapas.**

**Obtención del Prepolimero<sup>3,7</sup>** En la primera etapa se realiza una acilación de diaminas aromáticas con dianhidridos aromáticos a bajas temperaturas (temperatura ambiente) en disolventes polares, apróticos como N-metil pirrolidona, dimetilacetamida o dimetilformamida, con lo que se obtiene el ácido poliámico (APA), que es soluble, fácil de fundir y de alto peso molecular, a excepción de los ácidos poliámicos fluorados y/o de monómeros con cierto impedimento estérico. Los monómeros se añaden en proporción estequiométrica (ver Figura 1.1) cuando su grado de pureza es alto, pero convencionalmente se utiliza un ligero exceso de dianhidrido, pues este es susceptible a hidrólisis, y cuando esto sucede hay una contribución a la pérdida de la estequiometría del sistema. El intermediario obtenido en la primera etapa es fácilmente hidrolizable, requiere sellarse y preservarse a 0°C. Con el producto de esta primera etapa se pueden producir las películas que se utilizarán en su forma final, después de una reacción de ciclodeshidratación.

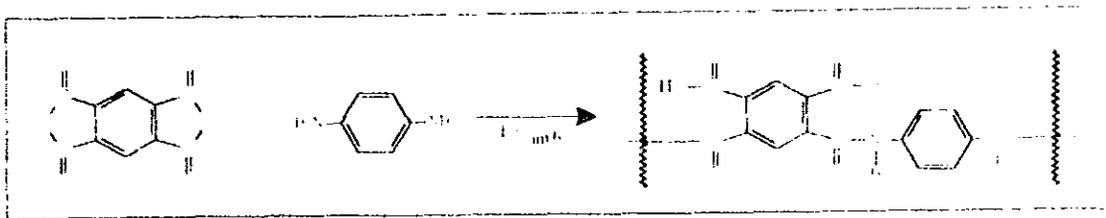


Figura 1.1 Obtencion de APA

La segunda etapa consiste en la ciclodeshidratacion del ácido poliamico para la obtención de la poliimida final, no fundible e insoluble generalmente. Esta segunda etapa resulta de gran importancia para lograr una mejor estabilidad termica e hidrolitica. Puede realizarse por via térmica o bien, por via química.

**Imidación Térmica** - Una vez moldeado el prepolimero en su forma final, se realiza su ciclodeshidratación o imidación en fase sólida a temperaturas de aproximadamente 300 °C durante algunas horas con vacío. Con este tratamiento inicialmente se volatiliza una gran parte del disolvente remanente y paulatinamente se va desprendiendo agua de reacción que resulta de la ciclización del grupo amida y el grupo ácido (ver figura 1.2). La ciclización continúa hasta llegar a la etapa en la que el material se ha vuelto tan rígido, se ha restringido tanto la movilidad de los segmentos poliméricos y la libre rotación del enlace amida, que se detiene la reacción al imposibilitarse una conformación apropiada para la imidación, y comienza a degradarse térmicamente el polímero rompiéndose los enlaces de los grupos que no ciclizaron los enlaces amídicos<sup>3,8</sup>. Esta ruptura de enlaces ocasiona una disminución del peso molecular que tenía el prepolimero, y aunque ésta es reversible, ya no es posible mantener el peso molecular<sup>22,23</sup> inicial durante todo el proceso<sup>7</sup>. Esta es una de las

desventajas principales de imidación por vía térmica, pues el material que se obtiene es bastante frágil

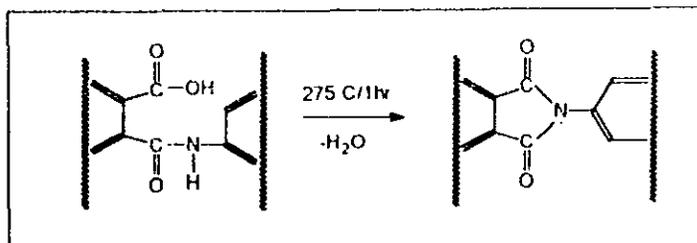


Figura 1.2. Obtención de imida por ciclodeshidratación térmica de APA.

**Imidación Química<sup>3,7</sup>.**- A diferencia de imidación térmica, este proceso se realiza a temperatura ambiente, en solución; se utiliza una mezcla que contiene una amina terciaria, generalmente piridina, y un anhídrido como agente deshidratante, por ejemplo anhídrido acético. Este tipo de imidación consiste en añadir a la solución de APA, la mezcla de imidación bajo agitación constante del sistema, todo a temperatura ambiente; o bien, una vez elaboradas las películas de APA, se sumergen en la mezcla de imidación durante algunas horas. Posteriormente se somete a las muestras a un tratamiento térmico a 250-300 C por algunos minutos. Mediante este método de imidación en solución, donde las condiciones de reacción no son tan drásticas, el peso molecular ya no se ve afectado por la pérdida de movilidad de los segmentos de la cadena polimérica, y esto representa ya una ventaja con respecto a imidación térmica, pues se puede obtener así un material menos frágil.

Sin embargo este método de síntesis por policondensación, aunque permite producir poliimidas con estabilidad térmica óptima, muestra problemas de procesamiento tanto por los subproductos volátiles que despiden durante la formación de la poliimida final como por su gran insolubilidad, lo que implica moldear al producto final antes de la reacción de imidación.

#### **1.2.1.2.- Síntesis de Poliimidas Aromáticas en Una Etapa.**

Otro método recientemente reportado que se incluye en esta clasificación es la síntesis por policondensación en una etapa. Es aplicable a poliimidas solubles en disolventes fenólicos y muy útil para monómeros perfluorosustituídos, electrónicamente difíciles de reaccionar o con impedimento estérico. En contraste con la síntesis en dos etapas, aquí sí se pueden obtener polímeros con alto peso molecular. Esta síntesis se realiza por calentamiento de la diamina y el dianhidrido en el disolvente (fenólico por ejemplo), manteniendo en reflujo durante algunas horas. Algunos de los disolventes utilizados son *p*-clorofenol, *m*-cresol, nitrobenceno,  $\alpha$ -cloronaftaleno o N-metil pirrolidona<sup>7</sup>. La diferencia entre este método y el que fracasó en un principio<sup>7</sup> es que en la síntesis en una etapa la reacción ya no procede en estado sólido como antes, además, con este tipo de monómeros el polímero resultante es soluble en algunos disolventes, fenólicos principalmente, pudiendo así procesar a la poliimida

Estos tres métodos de síntesis son los más generales para la obtención de poliimidas aromáticas y se esquematizan en la figura (2.1) del Capítulo II.

Como se aprecia, las propiedades excepcionales de las poliimidas propiciarían una gran aplicación en diversas áreas, por ejemplo Resinas matrices para materiales compuestos, esmaltes para cables, películas, recubrimientos para amortiguación electrónica, películas delgadas para capas dieléctricas en aparatos electrónicos y empaquetamiento<sup>9</sup>, microelectrónica, ingeniería aeroespacial, en fin, en varios campos de tecnología especializada que requieran materiales poliméricos de alto rendimiento<sup>10</sup>. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, debido a sus características tan especiales, resulta difícil el procesamiento de poliimidas aromáticas para ciertas aplicaciones así como su funcionalización de acuerdo al uso que se requiera. Hacia el mejoramiento de estas condiciones se encontraron algunos trabajos, y se resumen a continuación en I.3.

### **I.3.-Avances en Poliimidas Aromáticas Hidroxiladas**

#### ***I.3.1.-Importancia y trabajos recientes de Poliimidas Aromáticas Hidroxiladas.***

En 1993 Moy y McGrath<sup>10</sup> publicaron un artículo sobre poliimidas aromáticas hidroxiladas a partir de derivados de 4,6-diamino resorcinol. En 1994 Yoshiyuki, *et al.* informaron la obtención de las mismas pero a partir de derivados de 2,4-diaminofenol<sup>11</sup>. Estos son dos de los pocos trabajos que se han realizado en torno a

polímidas aromáticas con 1 o 2 grupos hidroxilo por unidad repetitiva. La importancia de polímidas con este tipo de sustituyentes, es que prometen una buena opción para su funcionalización, sin embargo, sus métodos de síntesis que se han establecido hasta ahora resultan bastante complicados y algo tardados, ya que se requiere partir de derivados de los monómeros iniciales debido a la baja estabilidad de estos en su forma pura.

Algunas de las ventajas que representa la gran concentración de grupos hidroxifenólicos en estos polímeros es que proveen potencialmente ciertas propiedades interesantes y útiles, como por ejemplo: temperaturas de transición vítrea razonables, solubilidad en disolventes orgánicos y bases acuosas fuertes, y un alto grado de adsorción de agua, todo esto debido a los puentes de hidrógeno que se forman. Esta última propiedad puede ofrecer algunas oportunidades de aplicación en el área de membranas<sup>10</sup>. Además estos grupos hidroxifenólicos en principio sirven como sitios reactivos para sustitución de otros grupos, como por ejemplo, cromóforos para óptica no lineal o para sustitución por otras cadenas.

Otros trabajos encaminados en la misma dirección se basan en una diamina fluorada con la siguiente estructura:

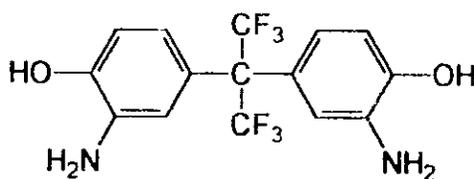


Figura 1.3. D-6F-OH

Su nombre es 4,4'-dihidroxi-3,3'-(hexafluoroisopropilideno)dianilina o 2,2-bis(3-amino-4-hidroxifenil)hexafluoropropano (abreviatura D-6F-OH), y las polimidas (abreviatura PI-6F-OH) obtenidas de esta diamina tienen la siguiente estructura general

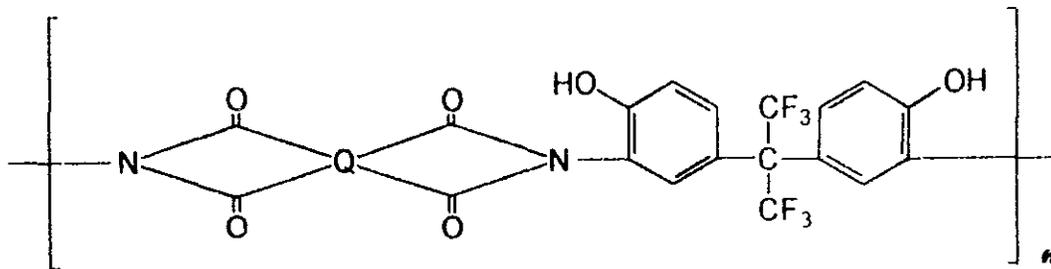


Figura 1.4. PI-6F-OH

### 1.3.2.- Importancia de la diamina D-6F-OH y avances sobre sus Polimidas Aromáticas.

De esta poliimida se conocen varios trabajos en diferentes revistas la mayoría de ellos provienen del grupo de Omote *et al.*<sup>12, 13</sup> de 1989 a 1993, otro en 1989 de D.N.Khanna *et al.*<sup>14</sup> y por último en 1994, uno de Ho *et al.*<sup>15</sup> Las ventajas que ofrece la utilización de este monómero son un gran avance en el estudio de las poliimidas, pues contienen además del grupo sustituyente OH, la presencia del grupo hexafluoroisopropilideno (6F), lo que en conjunto les imparte las siguientes características

1.- Mejoramiento y facilidad de procesamiento debido a la presencia de Flúor que además de estabilidad, también incrementa la solubilidad;

2 - Diversificación y funcionalización del material según se requiera debido a la presencia de un sitio fácil de sustitución, como lo es el grupo OH.

3.- Este monómero D-6F-OH, es estable en condiciones normales, por lo que se pueden emplear rutas de síntesis convencionales, es decir, no se hace necesario emplear condiciones especiales ni tratamientos al monómero antes de la policondensación. Esto representa una ventaja con respecto a los dos trabajos previos, mencionados anteriormente<sup>10,11</sup>

Esta estructura ofrece una gran perspectiva de avance en cuanto a la utilización de poliimidas aromáticas, sin embargo, en los trabajos reportados hasta ahora sólo se han obtenido polímeros de bajo peso molecular, con viscosidades inherentes de  $\eta_{sp} \leq 0.5$  dL/g, posiblemente debido a la ruta de síntesis empleada: polimerización en dos etapas, en la que la segunda etapa procede vía imidación térmica, y esta es una limitante para lograr altos pesos moleculares<sup>3,7</sup>. Por lo tanto, el material obtenido presenta propiedades mecánicas muy pobres. La única aplicación que hasta ahora se le ha dado es en forma de película soportada en un sustrato, pues ésta es muy frágil. Escasamente se ha trabajado la ruta de síntesis en una etapa a altas temperaturas con la D-6F-OH, y los pesos moleculares obtenidos tampoco son muy altos<sup>10-14</sup>.

Estos son los trabajos que se conocen con relación a este monómero, sin embargo en ninguno de ellos se describen detalladamente las propiedades características del polímero resultante, las que se han informado están enfocadas únicamente hacia el área de fotorresistencia<sup>15</sup>, pero aun existen varias características como peso molecular,

comportamiento térmico, solubilidad del material con base a su estructura química, etc  
cuya información al respecto es insuficiente, y es en lo que se enfoca este trabajo

**CAPITULO II**

**DESARROLLO EXPERIMENTAL**

## II.1.- Materiales.

1.- La 4,4'-dihidroxi-3,3'-(hexafluoroisopropiliden) dianilina -(D-6F-OH)- (proporcionada por el Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica Karpov, Rusia), se purificó por recristalización con n-propanol y después fue sublimado a 240°C y 10<sup>-6</sup> mm Hg, para producir al monómero grado polimérico con p.f.= 247°C. El resto de los materiales se adquirió de Aldrich Chemical Corp. El dianhidrido 1,2,4,5-bencentetracarboxílico (Dianhidrido piromelítico -PM-) se sublimó dos veces a 245°C y 10<sup>-4</sup> mm Hg, obteniéndose al monómero con p.f. = 287°C. El anhídrido 4,4'-oxidiftálico (ODPA) se recristalizó de una solución en anhídrido acético y se sublimó a 200°C y 10<sup>-4</sup> mm Hg para obtener al monómero con p.f. = 221 °C. El dianhidrido 3,3',4,4'-benzofenontetracarboxílico -BZPH- se purificó por sublimación a una pureza del 98%. El anhídrido ftálico se obtuvo del proveedor con una pureza del 99+% y se utilizó directamente. El 2-Aminofenol se obtuvo del proveedor con una pureza del 99% y se utilizó directamente. Todos los disolventes se obtuvieron del mismo proveedor Aldrich Chemical Corp.: N-metil-2-pirrolidona (NMP), N,N-dimetilformamida (DMF) y N,N-dimetilacetamida (DMAc), todos anhidros y con agente secante, pureza del 99+ %. Disolventes fenólicos: p-clorofenol (p-CF), m-cresol (m-CR); y nitrobenceno (NB), pureza del 99+ %. Tetrahidrofurano (THF) anhidro, con una pureza del 99.9%. Otros disolventes utilizados: Dioxano, Acetato de Etilo, Acrilonitrilo, Cloroformo, Acetona, Metil-Etil-Cetona (MEK), Metanol (MeOH), Etanol (EtOH).

## II.2.- Técnicas de Síntesis.

Las rutas de síntesis más generales para poliimidas aromáticas son tres, como se mencionó en el primer capítulo y se representan en el siguiente esquema de acuerdo a los materiales empleados en este estudio:

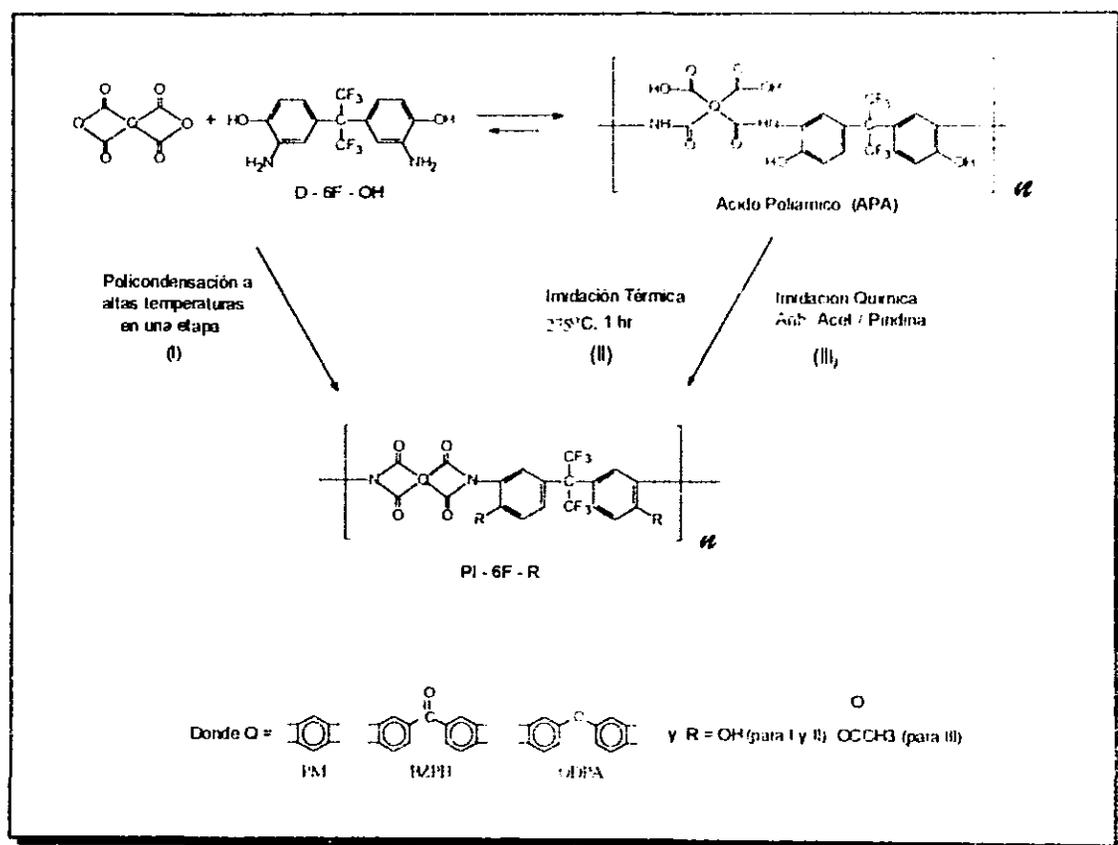


Figura 2.1 Rutas Generales de Síntesis

Las PI's obtenidas se representan de la siguiente manera

- a) Mediante la ruta (I) y (II) con los dianhidridos PM, BZPH, ODPA: PM-PI-OH, BZPH-PI-OH: ODPA-PI-OH respectivamente

b) Mediante la ruta (III) con los mismos dianhidridos que en (a) PM-PI-Ac, BZPH-PI-Ac, ODP-PI-Ac respectivamente

## II. 2. 1.- Síntesis en dos etapas

El reactor utilizado para este tipo de polimerización fue, matraz bola de una boca acoplado a un sistema de agitación magnético.

A) En la primera etapa de síntesis se produce un prepolimero conocido como ácido poliámico (APA) (ver Figura 1.1). Dicha etapa consiste en lo siguiente: A temperatura ambiente, se prepara en el matraz una solución de la diamina en DMF, NMP o en THF, que posteriormente se enfría a 0°C. Con agitación constante se añade una cantidad estequiométrica del dianhidrido, y la temperatura de la solución aumenta paulatinamente hasta llegar a temperatura ambiente. Una vez que se han disuelto ambos monómeros, se mantiene la reacción en agitación durante cinco horas. La solución de ácido poliámico resultante, que tiene aproximadamente una concentración del 25% en peso, se guarda a una temperatura de 0°C.

B) La segunda etapa de policondensación en que se produce la imidación del prepolimero puede conducirse ya sea por vía térmica, o bien, por vía química. Para el estudio de la

poliimida resultante de esta segunda etapa, se elaboraron algunas películas, como se indica más adelante

El equipo que se utilizó para la preparación de películas es el siguiente: Placas de vidrio de 10 X 20 cm, moldes de acero inoxidable, sujetadores de acero inoxidable, estufa de vacío marca Cole-Parmer, modelo 207370, bomba de vacío marca Alcatel, modelo OME 5 S.

*Imidación Térmica.*- En la placa de vidrio perfectamente limpia, se forma una película de ácido poliámico usando los moldes del espesor deseado, y se somete a una temperatura de 60°C, bajo vacío de  $10^{-4}$  mm Hg durante 5 horas. Con este tratamiento se producen películas transparentes que se despegan cuidadosamente de la placa de vidrio, y se colocan en los sujetadores de acero. Nuevamente se someten a un tratamiento térmico, pero ahora a temperaturas de 275°C en vacío durante una hora y media, esto es con el objeto de llevar a cabo la ciclodeshidratación y producir la poliimida deseada.

*Imidación Química:* Esta es la otra vía para producir la poliimida aromática a partir del APA. Primero se prepara una mezcla de imidación con anhídrido acético y piridina (1:1 en volumen). Esta mezcla se añade al prepolímero tomando como base cinco unidades de anhídrido acético por cada unidad repetitiva en el prepolímero. Se mantiene el sistema bajo agitación durante 24 horas a temperatura ambiente. De esta solución se preparan películas sobre las placas de vidrio con los moldes del espesor deseado, cuidando en todo caso la limpieza del equipo y materiales utilizados, se secan las películas a 150°C, en vacío de  $10^{-4}$

mm Hg, durante 5 horas. Después de esto se separan las películas de la placa de vidrio y se colocan en los sujetadores de acero, nuevamente se someten a temperaturas altas de 275 °C y vacío de  $10^{-6}$  mm Hg, durante una hora. Así se logran las películas de la polimida deseada.

## **II. 2. 2.- Síntesis en una Etapa.**

Para la policondensación a altas temperaturas en una etapa se utilizó el siguiente material: Matraz de tres bocas, de fondo redondo, al que se le adaptó un condensador, un agitador mecánico, y una entrada para flujo constante de nitrógeno. Parrilla de calentamiento, y baño de aceite de silicón. Para la producción de películas se utilizó el mismo equipo que el descrito para la policondensación por dos etapas.

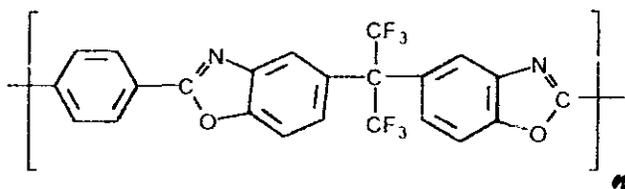
En este proceso se adicionan la diamina y el dianhidrido en cantidades estequiométricas, junto con el disolvente fenólico seleccionado (m-CR, NB, p-CF), dentro del matraz de reacción. Con agitación mecánica constante y en el baño de aceite de silicón, se eleva la temperatura hasta la ebullición del disolvente y se mantiene el sistema en reflujo durante tres horas.

Para la producción de películas se prepara el material calentando las placas de vidrio y los moldes de acero a 140-150°C. Con la solución resultante de la reacción en caliente, se preparan películas con los moldes deseados en las placas de vidrio, todo en

caliente. Después se secan las películas a 150°C y 10<sup>-6</sup> mm Hg durante 48 horas. El disolvente fenólico residual se extrae con benceno caliente, durante 5 horas. De aquí, ya se tienen las películas de poliimida, que posteriormente se colocan en los sujetadores de metal y se someten a 275°C durante una hora bajo vacío de 10<sup>-6</sup> mm Hg.

### II. 2. 3.- Preparación de Polibenzoxazol.

Se preparó polibenzoxazol con la siguiente estructura mediante el proceso de síntesis en dos etapas:



En la primera etapa se mezcló D-6F-OH y Cloruro de tereftaloilo en NMP, obteniéndose una solución al 25% en peso del prepolimero poli(o-hidroxibenzamida), a temperatura ambiente y se hicieron algunas películas en placas de vidrio. En la segunda etapa se secaron las películas a 60°C en vacío durante 5 horas convirtiendo al producto final en polibenzoxazol (PBO-6F) por ciclodeshidratación térmica a 350°C durante una hora en vacío de 10<sup>-6</sup> mm de Hg.

## **II. 2. 4.- Preparación de Compuestos Modelo.**

Después de haber analizado térmicamente los materiales producidos, se observó un comportamiento bastante interesante en la poliimida, entre los 300-400°C, como se detalla en el punto III.5. del Capítulo III. Con el objeto de entender y estudiar ese fenómeno con mayor facilidad, se elaboraron algunos compuestos modelo con anhídrido ftálico, D-6F-OH, PM, 2-Aminofenol como se discute en el siguiente capítulo. El método que se siguió fue el correspondiente a la policondensación en dos etapas con imidación química. Los sistemas que se experimentaron fueron los siguientes:

<u>AMINA</u>	<u>ANHIDRIDO</u>	<u>DISOLVENTE</u>
D-6F-OH	FTALICO	DMF
2-AMINOFENOL	FTALICO	DMF
2-AMINOFENOL	PM	DMF

## **II.3.- Análisis de Productos.**

II.3.1.- Viscosidad Inherente.

II.3.2.- Solubilidad.

II.3.3.- Pruebas Mecánicas.

II.3.4.- Espectroscopía de Infrarrojo

II.3.5.- Análisis Térmico.

Para estudiar los materiales producidos, se realizaron los siguientes análisis

**II.3.1 - Determinación de viscosidad inherente** como una medida equivalente de peso molecular. Para la determinación de viscosidades se prepararon soluciones diluidas de la polimida producida, con una concentración de 0.5 g/dl de N,N-dimetilformamida, y se determinaron las viscosidades en un viscosímetro Ubbelohde con temperatura controlada de 25°C. La temperatura se controló en un baño de agua marca Techne, Temp unit modelo TU-16D.

Para determinar los valores de viscosidad inherente<sup>21</sup> se aplicó la siguiente fórmula

$$\eta = (\ln \eta_r) / C$$

Donde,

$$\eta_r = t/t_0 = \text{Viscosidad relativa}$$

$$\eta = \text{Viscosidad Inherente (dL/g)}$$

$$t_0 = \text{Tiempo de flujo del disolvente (seg)}$$

$$t = \text{Tiempo de flujo de la solución polimérica (seg)}$$

$$C = \text{Concentración de cada solución (g/dL)}$$

**II.3.2.- Solubilidad.** A 0.2 g de muestra se añadieron 0.8 g de disolvente, quedando una concentración del 20% en peso. La mezcla se mantuvo bajo agitación durante tres horas. Si después de este periodo no se disolvió la muestra, se añadió 1 g más de disolvente hasta

lograr una concentración del 10% y así se mantuvo el sistema durante 24 horas. La solubilidad en disolventes fenólicos se realizó a la temperatura de ebullición del mismo.

**II.3.3 - Pruebas Mecánicas** El equipo utilizado para analizar las propiedades mecánicas en los materiales fue una máquina Instron, Modelo 111, equipado con procesador de datos. Se tomaron 5 muestras de cada material, con dimensiones de 5 X 20 mm, los cuales se sometieron a tracción con una velocidad de 1mm por minuto. Con esto se determinó el módulo de Young (E), la elongación a la ruptura ( $\epsilon_r$ ) y la resistencia a la tensión ( $\tau_t$ ). A cada muestra se le realizó un análisis termogravimétrico previo para determinar la presencia de volátiles (monómero, solventes, etc.) que pudieran crear un efecto plastificante, que se vería reflejado en las propiedades mecánicas. En ningún caso se detectó la presencia de volátiles.

**II.3.4.- Espectroscopía de Infrarrojo** El equipo utilizado fue un Espectrómetro de Infrarrojo FT-IR Nicolet Modelo 510P. Se tomaron espectros en el intervalo de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  a todas las películas formadas y a los compuestos modelo sintetizados. Esto se realizó con el objeto de determinar las estructuras y cambios en las mismas, de cada una de las poliimidas obtenidas, antes y después de los tratamientos a los que se sujetaron.

**II.3.5.- Análisis Térmico** El equipo utilizado para realizar los análisis térmicos fue un analizador termogravimétrico de alta resolución marca DuPont, modelo TGA -2950. Todas las muestras obtenidas se sometieron al análisis térmico bajo las siguientes condiciones:

velocidad de incremento de temperatura de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , tanto en atmósfera de aire como en atmósfera de nitrógeno, por razones que se discuten en el siguiente capítulo

**CAPITULO III**

**RESULTADOS Y DISCUSION**

### III.1.- Síntesis de las Poliimidas.

Para establecer las condiciones óptimas de reacción para cada ruta sintética, se variaron algunos parámetros como los que a continuación se mencionan

Se sabe que la síntesis de poliimidas en dos etapas es bastante sensible a la estequiometría de los monómeros que se utilizan<sup>3,7</sup>, y generalmente es posible obtener altos pesos moleculares del prepolímero en la primera etapa sólo utilizando materiales excesivamente puros, por lo tanto, esto puede representar una limitante en el peso molecular que se logre obtener. Convencionalmente se reporta el uso de un pequeño exceso de dianhídrido para incrementar el peso molecular del ácido poliámico, y sin embargo, en este trabajo se varió la cantidad de dianhídrido desde el punto estequiométrico, hasta un exceso del 3% en peso, obteniéndose los mayores valores de viscosidad inherente en el prepolímero, 0.7 dL/g, cuando se utilizó la cantidad exacta de dianhídrido, aunque la diferencia no fue muy grande, pues en promedio se obtuvieron viscosidades inherentes de 0.3 a 0.6 dL/g, valores semejantes a los reportados en trabajos previos<sup>14,15</sup>. En esta etapa, la diferencia entre este trabajo basado en D-6F-OH y los reportados anteriormente es que los monómeros aquí utilizados se purificaron rigurosamente con sublimación a vacío de  $10^{-6}$  mm de Hg. Los disolventes que rindieron los mejores resultados fueron NMP y DMF.

Por lo mismo, se propone que el peso molecular moderado de los APA's producidos a partir de la D-6F-OH por los métodos convencionales en dos etapas se encuentra limitado por la naturaleza de dicha diamina. El efecto involucrado puede ser el posible apantallamiento del grupo reactivo amino por el grupo polar OH en posición orto a

NH<sub>2</sub>, y el impacto del grupo puente (6F) que como es conocido, reduce la reactividad de los monómeros en las reacciones de condensación entre las diaminas y los dianhidridos aromáticos (ver figura 3.1.). Igualmente para la policondensacion a altas temperaturas en una etapa, se encontró que los mejores disolventes fueron Nitrobenceno y p-Clorofenol, y que la temperatura óptima de reacción fue la de ebullición del disolvente. Después de haber optimizado las tres rutas experimentadas, descritas en el capítulo anterior, se determinaron las propiedades de las poliimidas obtenidas y se presentan a continuación

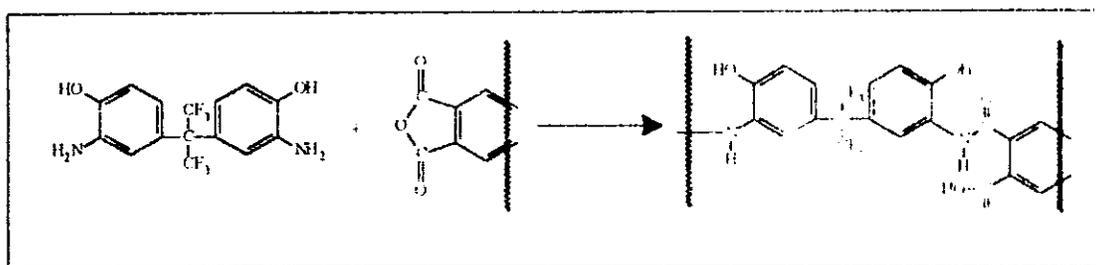


Figura 3.1. Acilación de D-6F-OH por un dianhidrido

### III.2.- Peso molecular y Propiedades Mecánicas

Como ya se mencionó en el capítulo anterior, el peso molecular de las poliimidas producidas se conoce con base en la viscosidad inherente.

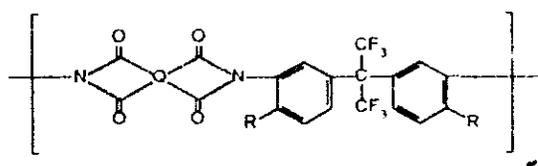
El peso molecular del prepolimero obtenido por síntesis en dos etapas aunque no fue muy alto, resultó suficiente para elaborar películas flexibles e incoloras. Pero, como era de esperarse, la imidación térmica en la segunda etapa, rinde poliimidas ligeramente amarillas-transparentes, con los pesos moleculares más bajos de este estudio, a juzgar por la

viscosidad inherente alcanzada, que es la menor de todas, ver Tabla I. Es tan drástico el tratamiento térmico con el que se realiza la ciclodeshidratación en estado sólido que paulatinamente se va dificultando la movilidad en los grupos que participan en la imidación del prepolimero, viéndose afectado el peso molecular del polímero. Además, las propiedades mecánicas del material que se obtiene por este método no son fácilmente medibles. La película es tan frágil que con el mínimo esfuerzo se fraccionan en las manos, imposibilitando así la medición de sus propiedades mecánicas.

En la policondensación por dos etapas mediante la vía química, se observó un incremento notable en la viscosidad inherente, Tabla I, y en conjunto con los datos obtenidos de propiedades mecánicas ( $E$ ,  $\tau_f$ ,  $\epsilon_f$ )<sup>25</sup> de las películas transparentes de poliimidas que se produjeron, se infiere que su peso molecular es mayor que el de las obtenidas por el método de imidación térmica. Debido a que la ciclodeshidratación se realiza en solución a temperatura ambiente, no se presentan los problemas de movilidad molecular como en el proceso de imidación térmica. En apoyo a lo anterior, cabe mencionar que las películas obtenidas por este método resultaron suficientemente resistentes para el manejo y medición apropiada de sus propiedades mecánicas.

Es conocido que por el método de policondensación en dos etapas no hay retención del peso molecular durante el proceso de imidación térmica<sup>3</sup>. Sin embargo, por imidación química a temperatura ambiente la viscosidad lograda fue siempre mayor y esto se puede atribuir al efecto por solvente que se produce mediante esta vía y que permite mayor libertad de rotación en los enlaces de los sustituyentes que participan en la formación de la

**Tabla 1. Viscosidad Inherente y Propiedades Mecánicas de las Poliimidas producidas con base en D-6F-OH y los diferentes dianhidridos**



Q	Ruta Sintética	R	$\eta_{inh}^a$ dl/g	Modulo de Young (E) GPa	Resisten- cia a la Tensión ( $\tau_f$ ) MPa	Elonga- ción a la Ruptura ( $\epsilon_f$ ) %
PM	Imidación Térmica de APA	OH	0.5	-	-	frágil
	Imidación Química de APA	Ac	0.9	1.7	137	8
	Policondensación una etapa <sup>b</sup>	OH	-	-	-	-
BZPH	Imidación Térmica de APA	OH	0.4	-	-	frágil
	Imidación Química de APA	Ac	0.7	1.2	116	12
	Policondensación una etapa	OH	1.8	1.5	129	25
ODPA	Imidación Térmica de APA	OH	0.4	-	-	frágil
	Imidación Química de APA	Ac	0.8	1.1	109	7
	Policondensación una etapa	OH	1.5	1.3	119	18

(a)  $\eta_{inh}$  se determinó en soluciones en DMF con concentración de 0.5 g/dL a 25° C. para producto de imidación térmica se utilizó la fracción soluble

(b) El polímero precipitó de la solución durante la polimerización.

cicloimida, facilitando así la ciclodeshidratación. En la imidación térmica no se observa este efecto, ya que en las condiciones tan drásticas de temperatura, el disolvente que permanecía en la película antes de imidizar se volatiliza mucho antes de finalizar la ciclodeshidratación, y a medida que avanza la reacción, la Tg del polímero va aumentando y como consecuencia el movimiento molecular se reduce deteniendo la reacción<sup>7,8</sup>

Respecto al tercer método de síntesis de policondensación a altas temperaturas en una etapa, tal como se reporta en la literatura<sup>3,7</sup>, se ha extendido a monómeros difíciles de polimerizar por la vía de dos etapas, tal es el caso del monómero D-6F-OH. Como se muestra en la Tabla 1, esta ruta sintética aporta la poliimida hidroxilada con el mayor peso molecular y por lo tanto las mejores propiedades mecánicas. En cuanto a estructura, las poliimidadas obtenidas por este método son similares a las producidas en dos etapas con imidación térmica, siendo la diferencia más importante el peso molecular. Es de esperarse que dichas propiedades aumenten significativamente al mejorar la técnica de producción de películas, ya que al evitar defectos, se reduce la concentración de esfuerzos que promueven fallas prematuras en el material. Mediante este método de policondensación no fue posible obtener poliimidadas de alto peso molecular basadas en PMDA debido a que el producto precipita conforme avanza la reacción, debido a que el producto no es soluble en disolventes fenólicos.

### III.3.- Estructura Química de las Poliimidas Aromáticas Obtenidas.

Durante la síntesis de poliimidas por la vía química de policondensación en dos etapas se observó un efecto bastante interesante, como se mencionó en el capítulo anterior. En la segunda etapa de síntesis, durante la ciclodeshidratación del prepolímero con anhídrido acético y piridina, se detectó lo que parece ser una esterificación<sup>26, 28</sup> del grupo OH de la fracción D-6F-OH con el anhídrido acético, produciéndose en el polímero una sustitución del H por el grupo CO-CH<sub>3</sub> (ver Figura 2.1). Este efecto se apoya en los espectros de infrarrojo que se obtuvieron de las estructuras producidas por los tres métodos y con los tres dianhídridos diferentes que ahora se discuten. El análisis por espectroscopia al infrarrojo para los materiales obtenidos por vía térmica o por policondensación en una etapa refleja la presencia de una banda ancha, (figura 3.2), alrededor de los 3200 y 3600 cm<sup>-1</sup>, que es típica para una vibración (O-H) del hidrógeno enlazado al oxígeno en el grupo OH. Sin embargo, los espectros de infrarrojo de los tres sistemas obtenidos por imitación química no poseen esta banda, por lo que se puede inferir que hay una esterificación de la poliimida en esta posición; más evidencias de esterificación no se han podido determinar con este método, ya que la región que corresponde a vibraciones del carbonilo del éster (1730-1750 cm<sup>-1</sup>) se encuentra encubierta por la banda característica de Imida I (ver Tabla IV). Otras bandas (figura 3.3) referentes a vibraciones del grupo (Ar-O-C)-Ar = grupo aromático- en la región de los 1100 - 1250 cm<sup>-1</sup> son difíciles de identificar, ya que en esta región predominan las bandas correspondientes al flúor (C-F). El resto de las bandas características se presentan en la Tabla IV de este mismo capítulo. A continuación se presentan algunas

graficas de los espectros de infrarrojo para polimidas basadas en BZPH y D-6F-OH que muestran las bandas antes mencionadas (para los otros dianhidridos las bandas características son similares)

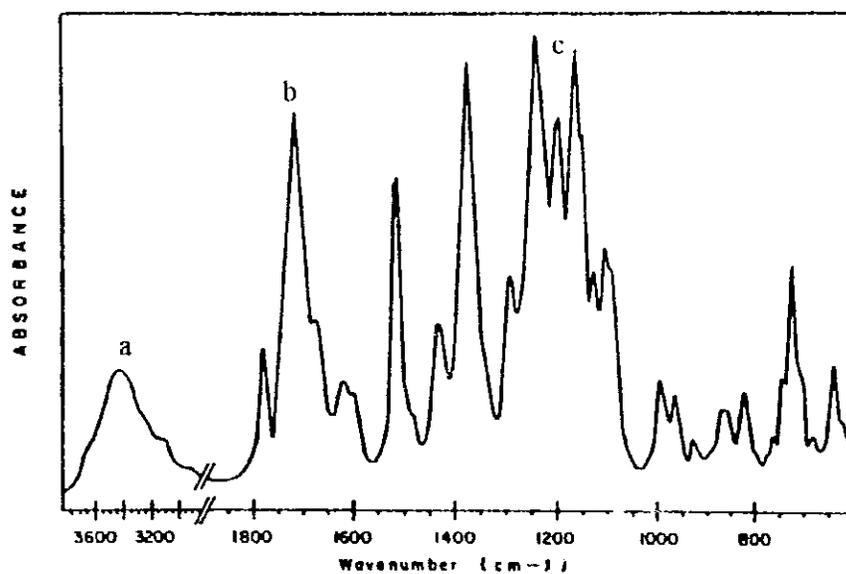


Figura 3.2. Espectro de Infrarrojo de BZFH-PI-OH obtenido por Imidación Térmica: a)  $\nu$  (O-H); b) Imida I; c)  $\nu$  (C-F).

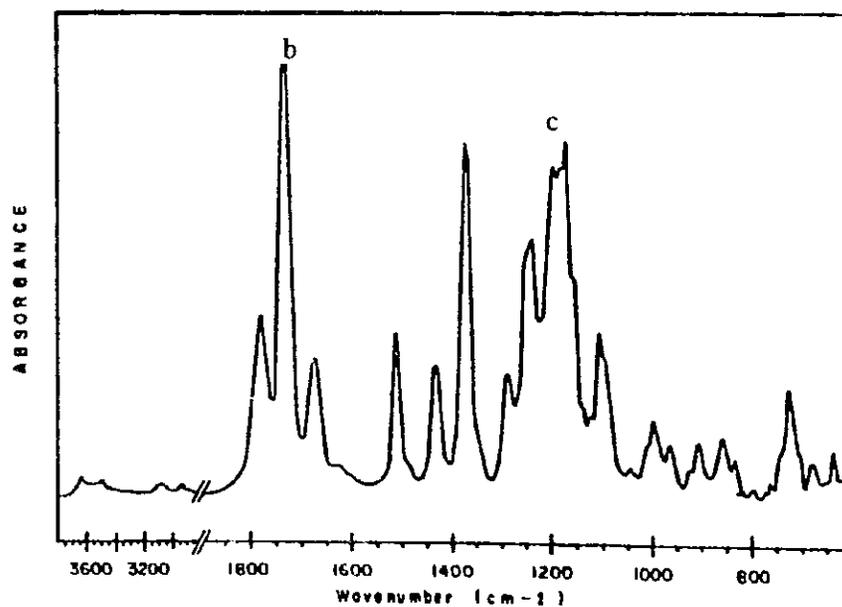


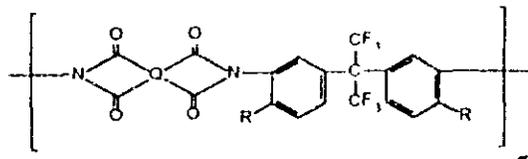
Figura 3.3. Espectro de Infrarrojo de BZPH-PI-Ac obtenido por Imidación Química. b) Imida I; c)  $\nu$  (C-F).

#### III.4.- Solubilidad.

Continuando con el análisis de los materiales, se observó un efecto en la solubilidad que se atribuye a la diferencia en la estructura química que se obtiene a partir de cada método de síntesis y al peso molecular. Analizando los resultados de solubilidad en la Tabla II, se puede observar una relación entre la solubilidad y la estructura química de cada polímero. La solubilidad del material esterificado tiene un incremento con respecto a la poliimida obtenida por vía térmica y por síntesis en una etapa. Este efecto se puede explicar por la presencia de un sustituyente más voluminoso en la cadena polimérica, el que conduce a una reducción de la densidad por efecto de un volumen libre mayor, y de menores interacciones intercadena, lo que finalmente resulta en una mejor solvatación, efecto que no ocurre en el caso de poliimidas con sustituyente oxhidrilo, pues éste además de ser más pequeño, produce puentes de hidrógeno entre grupos polares de las cadenas adyacentes, dificultando la solvatación. Además de estas interacciones puede haber entrecruzamiento químico durante la imidación térmica en estado sólido; sin embargo, la intensidad de absorción  $\nu$  (OH) no varía mucho hasta los 300°C, indicando que hasta estas temperaturas, tales reacciones se llevan a cabo en pequeña escala.

Como se observa en la Tabla II, la PI-6F-Ac con BZPH u ODPa es soluble en varios disolventes orgánicos a temperatura ambiente; sin embargo, con PM aunque se presenta una menor solubilidad, por su rigidez con respecto a los otros dianhidridos, es soluble en disolventes fenólicos y esto representa ya un avance, pues las PI-6F-OH no lo

Tabla II. Solubilidad de las poliimidas obtenidas en base a D-6F-OH y los diferentes dianhidridos, donde R = OH ó Ac.<sup>a, b</sup>



Disolvente	PM		BZPH		ODPA	
	OH	Ac	OH	Ac	OH	Ac
DMF (DMAc, NMP)	PS	MS	S	MS	S	MS
p-Clorofenol <sup>c</sup> (m-Cresol, Nitrobenzeno)	NS	S	S	S	S	S
Acetona o MEK	PS	S	S	MS	S	MS
MeOH o EtOH	NS	PS	SW	S	SW	S
THF o Dioxano	NS	S	PS	MS	PS	MS
Acetato deEtilo	NS	S	SW	S	SW	S
Acilonitrilo	NS	PS	PS	MS	PS	MS
Cloroformo	NS	S	NS	MS	NS	MS

(a) Las poliimidas con R =OH se obtuvieron a partir de policondensación en una etapa, para poliimidas de BZPH y ODPA en una etapa  $\eta_{inh} = 1.5$  dl/g ; para PM se utilizó el polímero que precipitó de la reacción. Las poliimidas con R = Ac, se produjeron mediante policondensación en dos etapas vía imidación química.

(b) NS = No soluble; SW = Hinchado; PS = Parcialmente soluble; S = Soluble hasta una concentración del 10 % en peso a temperatura ambiente durante 24 hrs, MS = Muy soluble, a concentraciones mayores a 25 % en menos de una hora a temperatura ambiente.

(c) En disolventes fenólicos la solubilidad se examinó a la temperatura de ebullición del disolvente

son. Esto se debe obviamente a la sustitución de OH por Ac, el cual no produce puentes de hidrógeno.

Además de la diferencia en estructura química, otro efecto que influye en estas diferencias de solubilidad es el peso molecular moderado que se obtiene por la vía de imidación química.

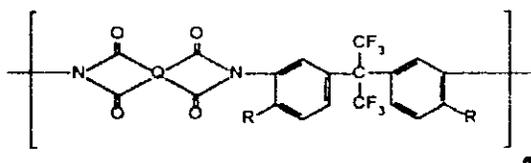
Las diferencias de solubilidad entre las poliimidas con oxhidrilos obtenidas por una etapa y dos etapas con imidación térmica, se atribuyen a la posible reticulación química durante esta última, donde se pueden distinguir dos fracciones en el producto obtenido, una fracción soluble, que es de bajo peso molecular, y otra fracción insoluble, que resulta de la posible reticulación del material, siendo los disolventes efectivos los mismos.

Cabe destacar que el producto obtenido por la ruta de una etapa con BZPH y ODPa fue completamente soluble en disolventes amídicos o en cetonas, a pesar del mayor peso molecular logrado; se disuelven fácilmente en disolventes fenólicos a la temperatura de ebullición, y son parcialmente solubles en varios disolventes orgánicos a temperatura ambiente (ver Tabla II). Pero, la poliimida basada en PM, más rígida que las anteriores, es insoluble y por lo tanto no es apropiada para policondensación en una etapa. La solubilidad de todas las PI-6F-OH decrece al ser calentadas a temperaturas arriba de 275 °C.

### III.5.- Propiedades Térmicas.

Las temperaturas de transición vítrea, Tg, de las poliimidas sintetizadas no pudieron ser obtenidas con claridad por medio de DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido), posiblemente por los motivos que se discuten adelante. Pero estas propiedades como Tg y temperaturas de descomposición al 10% de pérdida de peso, ya han sido estudiadas anteriormente (Ho, Lee, Lin)<sup>15</sup> y a continuación se reproducen parcialmente en la Tabla III.:

**Tabla III. Propiedades Térmicas de algunas Poliimidas obtenidas a partir de D-6F-OH y diferentes Dianhidridos. \***



POLIMERO		Tg (°C) <sup>a</sup>	Temperatura de descomposición (°C) <sup>b</sup>	
Q	R		Aire	Nitrógeno
PM	OH	353	443	447
BZPH	OH	335	476	471
BTDA	OH	304	473	471
ODPA	OH	293	483	445

\* Valores obtenidos de referencia (Ho, Lin, Lee)<sup>15</sup>

<sup>a</sup>Tg determinada por DSC en Nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 10°C/min

<sup>b</sup>Temperatura de 10% de pérdida de peso por TGA a una velocidad de calentamiento de 10°C/min

Como se muestra en la Tabla III las temperaturas de descomposición térmica son mayores en aire, excepto con PM, lo que aparentemente es una contradicción ya que la descomposición en nitrógeno generalmente ocurre a temperaturas mayores que en atmósfera de aire, debido a que en esta es de esperarse una degradación influida por reacciones de termooxidación. Se compararon los termogramas reportados en el artículo citado<sup>15</sup> (figura 3.4) y los obtenidos en este estudio por TGA (figura 3.5), observándose en ambos el mismo comportamiento; tal como se muestra adelante en la Tabla VI, donde se presentan las temperaturas de descomposición.

Al analizar los termogramas de TGA obtenidos en atmósfera de nitrógeno, se observa, antes de la descomposición del polímero, un "escalón" entre los 300 y 400°C. La pérdida de peso que se presenta en este intervalo de temperatura quizás se encuentre sobre la región en la que se localiza la Tg de estas poliimidas, dificultando así su determinación. La temperatura del escalón depende de la estructura del dianhidrido y del tipo de grupo R. A 460°C la curva de pérdida de peso se vuelve prácticamente horizontal. La degradación térmica del polímero se observa a temperaturas situadas alrededor de los 500°C, donde inicia la segunda etapa de pérdida de peso en el termograma.

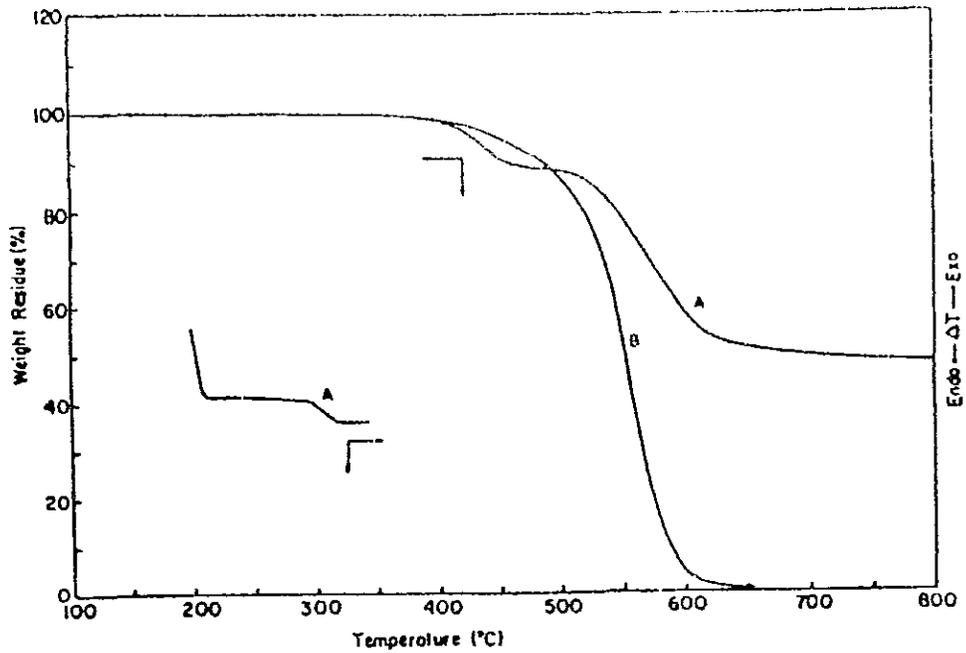


Figura 3.4 Curvas TGA y DSC para el compuesto 4 BAPAF/6FDA (BZPH-PI-OH en este trabajo) medido con una velocidad de calentamiento de 10°C/min: A) en Nitrógeno, B) en aire

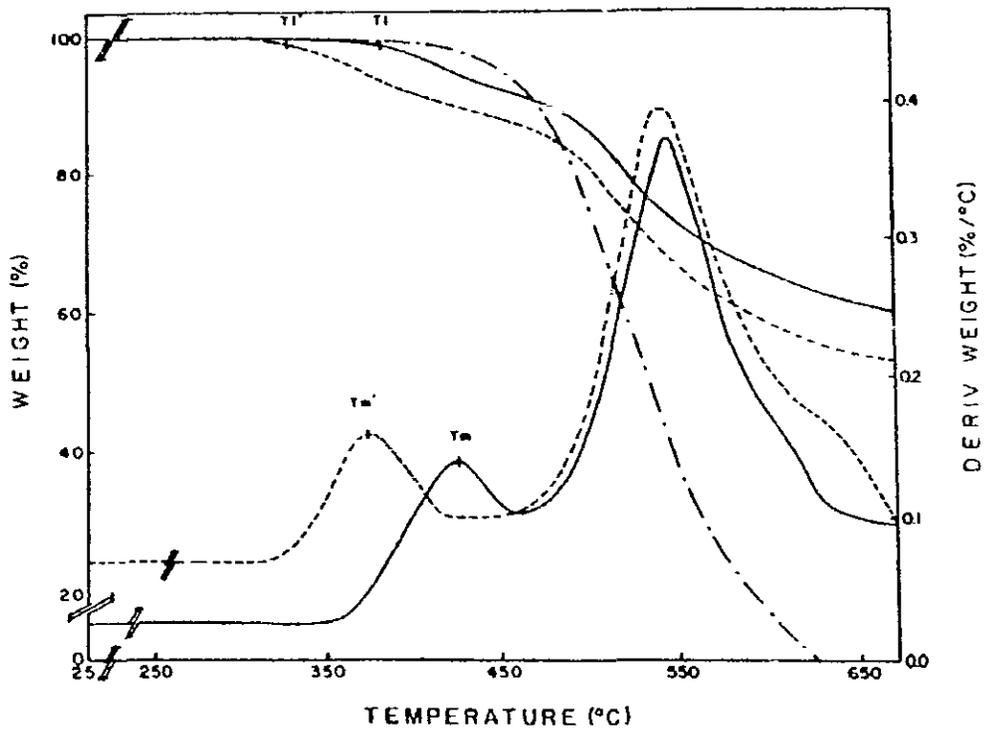
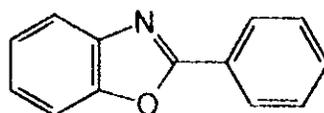


Figura 3.5 TGA de BZPH-PI-OH (—) y BZPH-PI-Ac (---) a una velocidad de calentamiento de 5°C/min: (—) y (---) en Nitrógeno y BZPH-PI-OH (— · —) en aire  
 $\delta T_i = T_i - T_i'$ ;  $\delta T_m = T_m - T_m'$

Para entender el comportamiento térmico de las muestras las poliimidas obtenidas se sometieron a un tratamiento térmico a 425°C con vacío de 10<sup>-6</sup> mm de Hg durante una hora. Esto con el fin de estudiar las alteraciones en el polímero por efecto térmico en la región de temperatura de 300 a 400°C, y así explicar su comportamiento en ausencia de atmósfera oxidativa. Analizando posteriormente estas muestras por espectroscopia al infrarrojo, se observaron algunas bandas nuevas y otras que desaparecían después de este tratamiento, principalmente las correspondientes a imida. Se identificó cada banda, ya fuera nueva o desaparecida, es decir, antes y después del tratamiento, presentándose los resultados en la Tabla IV (Figura 3.6 y 3.7). Se registró una disminución en intensidad bastante notable en la banda comprendida entre 3200 y 3600 cm<sup>-1</sup> para todas las PI-6F-OH. El resto del espectro se modificó de una manera similar para PI-6F-OH y para PI-6F-OAc, obteniéndose bandas nuevas muy similares a las de benzoxazoles aromáticos.

Se comparó al espectro del polímero obtenido después del tratamiento térmico con el espectro de referencia correspondiente a Fenil-Benzoxazol (espectro Aldrich No. 31056-5 CAS 833-50-1), cuya estructura es semejante al ciclo que se propuso para el polímero mencionado arriba y que es la siguiente:



Las bandas de Infrarrojo características para este material son las siguientes 3073.9, 1555.9, 1451.0, 1242.1, 1097.8, 1051.7, 807.1, 742.5, 689.2 cm<sup>-1</sup>

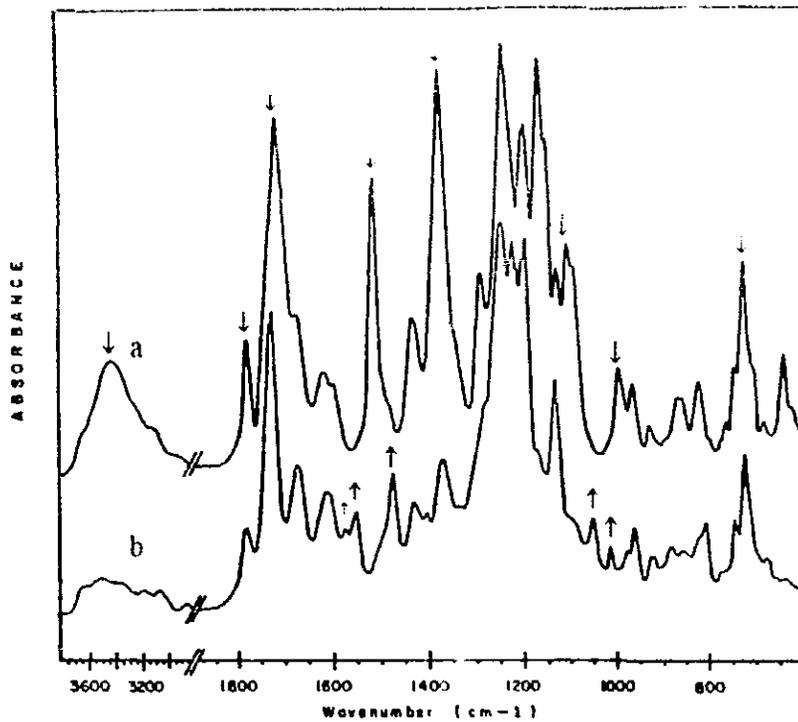


Figura 3.6. Espectro de Infrarrojo de BZPH-PI-OH (a) antes y (b) después del Tratamiento Térmico  
 (↑) Bandas que aparecen; (↓) Bandas que desaparecen

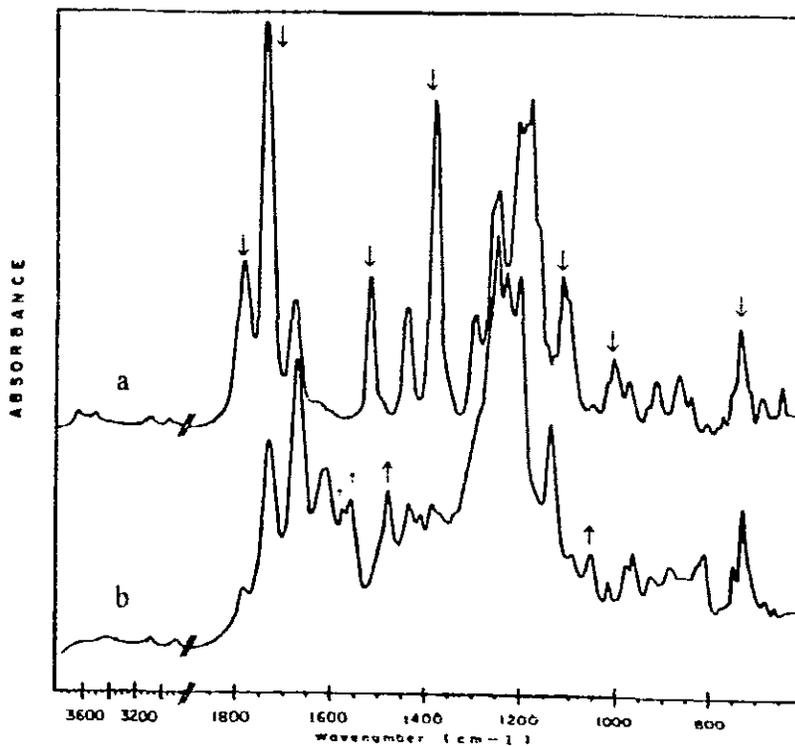


Figura 3.7. Espectro de Infrarrojo de BZPH-PI-Ac (a) antes y (b) después del Tratamiento Térmico  
 (↑) Bandas que aparecen; (↓) Bandas que desaparecen.

**Tabla IV. Cambios en el Espectro de Infrarrojo después del Tratamiento Térmico a 425 °C en vacío durante una hora, efectuado a la Poliimida basada en BZPH y D-6F-OH "**

Polímero antes del Tratamiento Térmico, $\text{cm}^{-1}$	Después del Tratamiento Térmico $\text{cm}^{-1}$	Origen Probable de la Banda
3400 (s. br)	3500 (w. br)	$\nu$ (O-H) <sup>a</sup>
1782 (m)	1784 (sh)	$\nu$ (C=O) en fase
1736 (vs)	1733 (m)	} imida I $\nu$ (C=O) Fuera de fase
1619 (w) <sup>b</sup>	1617 (m)	C=N estiramiento de benzoxazol (oxazol I) <sup>15,20</sup>
no	1577 (sh)	} Bandas características de benzoxazol (oxazol II) <sup>15,18</sup>
no	1556 (m)	
1512 (m)	no	$\nu$ (19:1) de anillo fenil sustituido
1480 (sh) <sup>b</sup>	1479 (m)	banda característica de benzoxazol aromático <sup>18</sup>
1375 (vs)	1386 (w)	$\nu$ (CNC) axial imida II
1108 (m)	no	$\nu$ (CNC) transversal imida III
no	1054 (m)	Ar-O-C estiramiento de benzoxazol aromático <sup>15,20</sup>
no	810 (m)	deformación del anillo de benzoxazol <sup>15,20</sup>
726 (m)	726 (w)	$\nu$ (CNC) flexión fuera del plano, imida IV

a - vs - muy fuerte -; s - fuerte; m - mediana; w - débil; br - ancha. sh - hombro.

b - esta banda sólo está presente en BZPH-PI-OH, y no en BZPH-PI-Ac.

Además, se comparó el espectro de infrarrojo obtenido del polibenzoxazol que se sintetizó como estándar, con el producto de imidación química con base en PM

después del tratamiento térmico, identificando las bandas características de benzoxazol en ambos (figura 3.8). Estos resultados sugieren que el proceso térmico conduce a la formación de un copolímero de benzoxazol con imida residual.

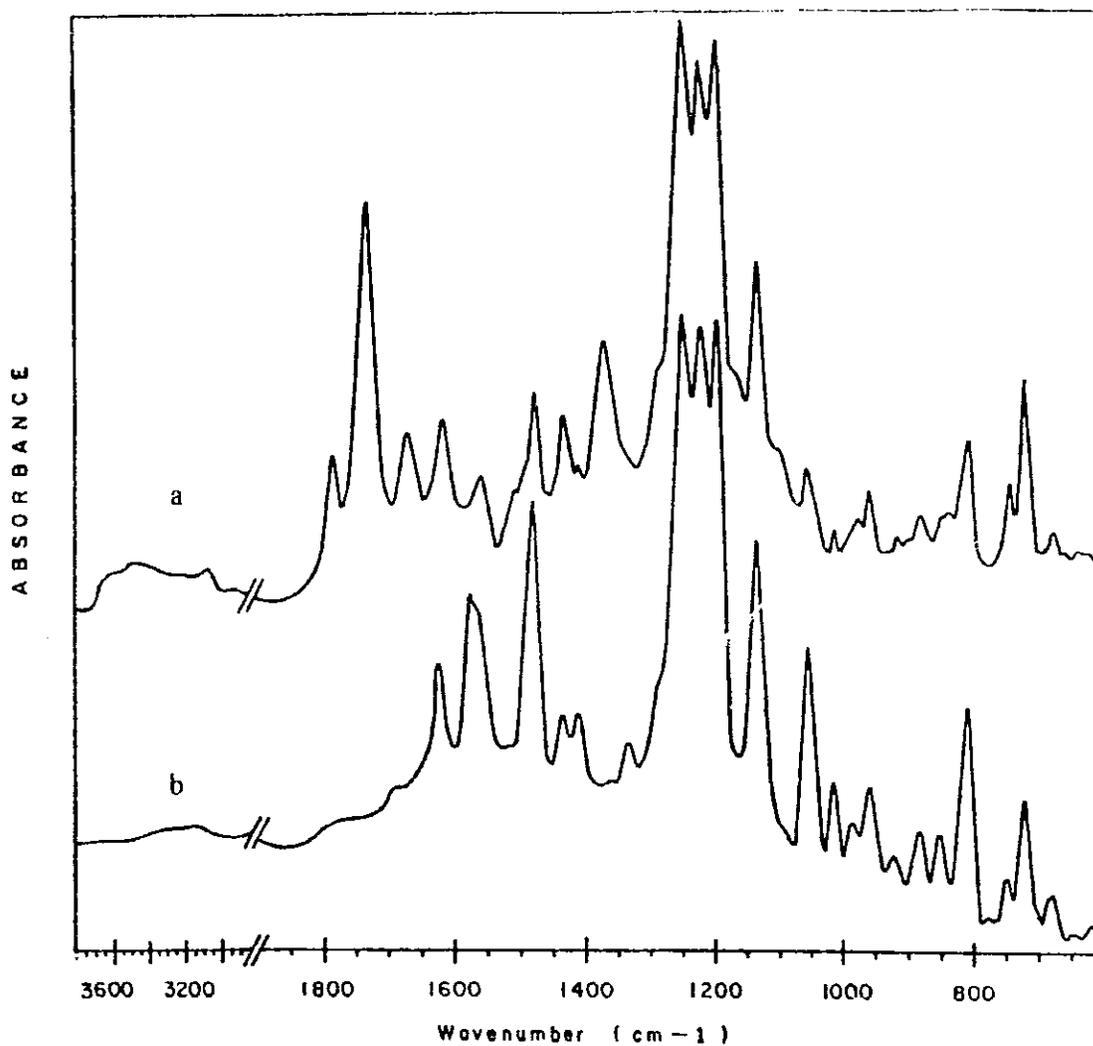
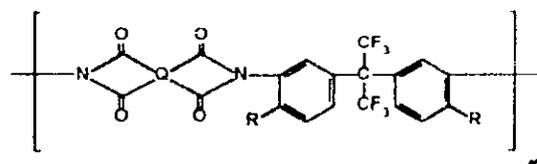


Figura 3.8. Espectro de Infrarrojo de (a) PMDA-Pi-Ac después del Tratamiento Térmico, (b) PBO-6F.

En la Tabla V se encuentran las temperaturas obtenidas en este estudio para el reordenamiento mencionado

**Tabla V. Temperaturas de reordenamiento en Poliimidas Aromáticas basadas en D-6F-OH y los diferentes dianhidridos. <sup>a</sup>**



POLIMERO		$T_i^b$	$\delta T_i^c$	$T_m^b$	$\delta T_m^d$
Q	R	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$
PM	OH	397	- 72	448	- 70
	Ac	325		378	
BZPH	OH	385	- 63	427	- 51
	Ac	322		376	
ODPA	OH	379	- 65	422	- 49
	Ac	314		373	

a.- Determinación por TGA a una velocidad de calentamiento de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  en atmósfera de nitrógeno.

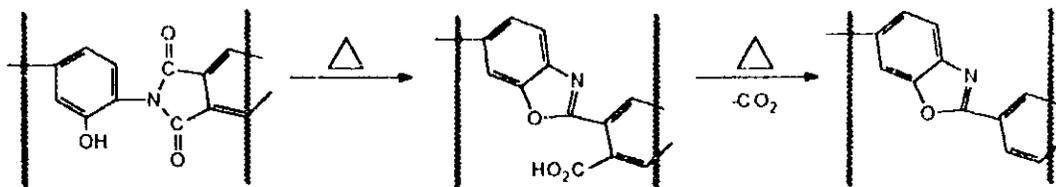
b.-  $T_i$  es la temperatura de inicio de reordenamiento y  $T_m$  es la temperatura en el máximo del DTA en el reordenamiento (ver figura 3.5).

c.- Diferencia de  $T_i$  entre las poliimidas con  $R = \text{OH}$  y  $R = \text{Ac}$ :  $\delta T_i = (T_i)_{R=\text{OH}} - (T_i)_{R=\text{Ac}}$

d.- Diferencia de  $T_m$  entre las poliimidas con  $R = \text{OH}$  y  $R = \text{Ac}$ :  $\delta T_m = (T_m)_{R=\text{OH}} - (T_m)_{R=\text{Ac}}$

I. Kardash y Pravednikov publicaron en 1967, un trabajo<sup>16</sup> acerca del reordenamiento que sufre el ciclo imida y el sustituyente en posición orto (cuando este es un grupo OH) en la poli(3,3'-dihidroxi-4,4'-difenileno) piromelitimida al someterla a altas

temperaturas, y efectivamente, la estructura resultante que reportan es benzoxazol. El mecanismo propuesto para la obtención de esta estructura es



Por los datos anteriores, se propone que después del tratamiento térmico a 425°C y vacío intenso durante una hora la pérdida de peso no se debe a la descomposición térmica del polímero, sino que ocurre un reordenamiento de la estructura de la poliimida, transformando el ciclo imida y el sustituyente (tanto OH como Ac) en posición orto con respecto al N en un ciclo benzoxazol, con la respectiva descarboxilación.

La conversión de imida a benzoxazol en poliimidas que contienen los sustituyentes, como en este caso los sustituyentes R (OH y Ac), está restringida por la insuficiente movilidad de las cadenas poliméricas, fenómeno que se requiere para reestructurar los heterociclos, y por reacciones secundarias que son muy favorecidas en estas temperaturas. Sin embargo de los experimentos aquí presentados, se observa un efecto en la temperatura del “escalón”, que llamaremos *temperatura de reordenamiento*, y que se ve influida por el grupo sustituyente que se encuentra en posición orto con respecto a la posición del nitrógeno: Al modificar el grupo sustituyente OH por Ac, la *temperatura de reordenamiento* se desplaza a menores temperaturas, efecto que se puede apreciar en los termogramas basados en la poliimida con BZPH (Figura 3.5) Esto es lo que llamaremos

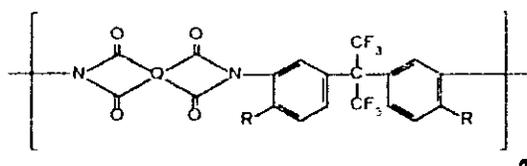
efecto del grupo saliente. Por lo tanto, se puede hablar de un *reordenamiento* o una transformación dentro de la cadena de poliimida hacia otro heterociclo (una estructura estable que en este caso es benzoxazol, a una temperatura inferior a la de descomposición del polímero). La conversión se hace más efectiva con el sustituyente Ac, como se puede deducir de la Tabla V, donde las diferencias de temperatura  $\delta T_m = (T_m)_{R-OH} - (T_m)_{R-Ac}$ .  $\delta T_m = (T_m)_{R-OH} - (T_m)_{R-Ac}$  para este fenómeno varían de 49 a 72 °C.

De esta manera se explica que la descomposición térmica en nitrógeno, como indica la evidencia experimental, ocurra a temperaturas mayores que en atmósfera de aire (Tabla VI).

Para las poliimidias PI-6F-OR, el reordenamiento hacia (poliimida-benzoxazol) parece ocurrir también en atmósfera de aire, sin embargo, la temperatura de degradación termooxidativa se encuentra muy cercana a la de reordenamiento, y resulta complicado analizar ambas reacciones por separado. Este caso se observa mejor en PI-6F-OAc, pues el reordenamiento ocurre a temperaturas más bajas que con PI-6F-OH. Es posible obtener una pequeña cantidad de benzoxazol durante la imidación térmica del ácido poliámico a 275-300°C, su espectro de infrarrojo (ver Figura 3.2 y Tabla IV) muestra la banda característica de benzoxazol a 1620 cm<sup>-1</sup>, la cual no se presenta en muestras obtenidas a temperatura ambiente por imidación química, que parece ser más selectiva.

ESTA TESIS NO PUEDE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

**Tabla VI. Temperatura de Descomposición Térmica de las Poliimidas Aromáticas sintetizadas en base a D-6F-OH y los diferentes dianhidridos, después de Envejecimiento en vacío a 425 °C durante 1 hora.**



POLIMERO		Temperatura de Pérdida de Peso por TGA. °C			
Q	R	Aire		Nitrógeno	
		5%	10%	5%	10%
PM	OH	466	493	496	517
	Ac	465	490	504	521
BZPH	OH	495	514	502	522
	Ac	473	496	502	519
ODPA	OH	486	498	506	515
	Ac	480	490	510	525

Se intentó verificar esta reacción en compuestos modelo sintetizados de acuerdo a las condiciones y materiales mencionados en el Capítulo II, obteniéndose N,N'-2-hidroxifenil piromelitimida; 2,2-bis(3-ftalimida-4-hidroxifenil)hexafluoropropano. 2-hidroxifenil-N-ftalimida. Estos compuestos se sometieron a análisis térmico por TGA, de donde se deduce que sus temperaturas de descomposición se encuentran por debajo de la que podría ser la *temperatura de reordenamiento*. A pesar de no haber obtenido los resultados deseados en estos compuestos modelo, se recomienda seguir el estudio sobre ellos hasta lograr compuestos modelo con temperaturas de descomposición más elevadas a

la que podría ser la *temperatura de reordenamiento*, esto con el objeto de reproducir y aprovechar este fenómeno térmico que se observa en materiales con características semejantes a las presentadas en este trabajo, como lo es la transformación de su estructura en función de la temperatura y de los sustituyentes que contengan

De estos estudios, y por medio de los espectros de infrarrojo que se muestran en las Figuras 3.6 (b) y 3.7(b) , se determina que a partir de las poliimidas con dos estructuras químicamente diferentes, el acetilado y el hidroxilado, se puede obtener la misma estructura final de benzoxazol después del tratamiento térmico, bajo las condiciones antes reportadas

**CAPITULO IV**

**CONCLUSIONES**

**BIBLIOGRAFIA**

## CONCLUSIONES

Después de haber estudiado las tres rutas de síntesis más generales para la preparación de poliimidas aromáticas basadas en la 4,4'-dihidroxi-3,3'-(hexafluoroisopropilideno) dianilina (PI-6F-OH), se concluye que

1.- Con el proceso de policondensación a altas temperaturas en una etapa se obtienen PI-6F-OH con viscosidades inherentes de 1.5 y 1.8, las mayores en este estudio, así como los valores más elevados en  $E$ ,  $\epsilon_f$  y  $\tau_f$ ; por lo que se propone la policondensación a altas temperaturas en una etapa, como el método más adecuado para la elaboración de poliimidas aromáticas con alto peso molecular, basadas en D-6F-OH y con las mejores propiedades mecánicas.

2.- Comparando al proceso de policondensación en dos etapas por vía térmica con los otros dos métodos de síntesis aquí estudiados, se concluye que el primero no es un método adecuado para la síntesis de PI-6F-OH de alto peso molecular.

3.- Mediante la policondensación en dos etapas por vía química, se obtienen poliimidas de mayor peso molecular que por vía térmica, ya que el medio de reacción facilita la imidación y movilidad del material, efecto que ayuda a mantener el peso molecular del prepolímero. Este método permite elaborar películas autosoportadas y medir sus propiedades mecánicas, a diferencia del método de imidación térmica.

Sin embargo, pese a los logros que se pudieron obtener de peso molecular en policondensación por dos etapas, el método presenta una limitación de pesos moleculares debido al posible efecto de apantallamiento del grupo polar OH en posición orto al grupo reactivo amino, y al efecto del grupo (oF), que disminuye la reactividad de los monómeros en este tipo de policondensación<sup>7</sup>, ambos presentes en la D-6F-OH en que se basa este estudio

4 - Las propiedades mecánicas de las películas basadas en los dianhidridos 3,3',4,4'-benzofenontetracarboxílico y el 4,4'-oxidifáltico mostraron un ligero aumento en propiedades al ser sintetizadas por vía química en policondensación por dos etapas, pero las mejores propiedades se lograron por la ruta de síntesis en una etapa a temperaturas elevadas. Sin embargo, con las poliimidas basadas en PM sólo fue posible obtener películas autoportadas mediante la policondensación en dos etapas por vía química, pues hacerlo en una etapa fue imposible debido a la insolubilidad de la poliimida en disolventes fenólicos

5.- Partiendo de los mismos monómeros, es posible obtener poliimidas aromáticas con estructura química diferente, dependiendo de la ruta sintética que se seleccione. Así, en este trabajo se obtuvo la poliimida acetilada, sintetizada por policondensación en dos etapas por vía química; además, se obtuvo la poliimida hidroxilada tanto por policondensación en una etapa a altas temperaturas como por imidación térmica en policondensación por dos etapas. Esto muestra que es posible funcionalizar a la poliimida hidroxilada en la posición del OH, de acuerdo al uso que se requiera

6 - La solubilidad de las poliimidas depende tanto de la estructura química como de la ruta sintética. Mediante la policondensación en una etapa y por imitación térmica se obtienen cualitativamente los mismos resultados, presentándose en esta última una menor solubilidad debida a la reticulación química del polímero. En las poliimidas esterificadas, obtenidas por imitación química, se observa una fuerte influencia de la estructura química en la solubilidad, aumentando notablemente en disolventes comunes en comparación con las otras poliimidas hidroxiladas obtenidas por vía térmica o por policondensación en una etapa. Este incremento en solubilidades con respecto a lo reportado en trabajos previos conduce a establecer que el proceso de fabricación de estos materiales se puede mejorar, pues ya no será necesario partir del prepolímero para la elaboración del producto final, sino que ahora parece posible sintetizarlos en un sólo paso, permitiendo procesarlos para obtener directamente el producto terminado.

7.- A temperaturas entre 300 y 400 °C en atmósfera de nitrógeno ocurre un rearrreglo en las poliimidas aromáticas obtenidas, que conduce a la formación de estructuras tipo benzoxazol. Se propone como explicación un reordenamiento, es decir, un reacomodo entre el ciclo imida con el sustituyente en la posición orto, en concordancia con lo encontrado por Kardash, *et al.* Lo novedoso con respecto a ese trabajo, es que en esta tesis se encontró que el comportamiento térmico de las poliimidas obtenidas es fuertemente dependiente del grupo sustituyente. Para ciertos grupos sustituyentes tales como el grupo acetato que se analizó en este trabajo, se puede llevar a cabo el *reordenamiento* a temperaturas inferiores a la

temperatura en que inicia la descomposicion del polimero, en tanto que con el grupo (OH) la temperatura de reordenamiento esta más cercana a la temperatura de descomposicion

La importancia de este fenómeno es la posibilidad de obtener otros heterociclos que hasta hoy son difíciles de lograr debido a que su temperatura de formacion, se encuentra cercana a la temperatura de descomposición del polimero

8 - Se concluye que antes de la descomposición de la poliimida en atmósfera de nitrógeno se obtiene una estructura estable de benzoxazol, por lo que se propone que la temperatura de descomposición del material se sitúa a temperaturas superiores a las de reordenamiento

9.- Con base en los resultados obtenidos, se concluye finalmente que los objetivos planteados para esta investigación se han cubierto satisfactoriamente, ya que se logró sintetizar poliimidadas de alto peso molecular, con buenas propiedades mecánicas y solubles, para facilitar su procesamiento.

Adicionalmente, cabe mencionar que con este trabajo se hace una nueva aportación a la ciencia de los polimeros, y que corresponde a lo concluido en los puntos 1 y 7. Hecho que condujo a un artículo que fue aceptado por el Journal of Applied Polymer Science

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 12, John Wiley & Sons Inc. (N. Y., 1989)
- 2.- David J. Williams, Polymer Science and Engineering, Prentice-Hall Inc (Englewood Cliffs, New Jersey, 1971).
- 3.- M.I. Bessonov, M. M. Koton, V. V. Kudryavtsev, L. A. Laius, Polyimides, Thermally Stable Polymers; Consultants Bureau. (N. Y., 1987).
- 4.- Marie-Florence Grenier-Loustalot, Frederic Joubert, Philippe Grenier Mechanisms and Kinetics of the Polymerization of Thermoplastic Polyimides I Study of the Pyromellitic Anhydride/Aromatic Amine System, *J. Polym. Sci. A*, **29**, 1649-1660 (1991)
- 5.- H. Ishida, M. T. Huang; Molecular Level Study of the Crystallization of a Thermoplastic Polyimide by Infrared Spectroscopy; *J. Polym. Sci. B*, **32**, 2271-2282 (1994)
- 6.- Hayes, Richard A.; Highly Soluble Aromatic Polyimides, Patente No. 4851505 E I Du Pont de Nemours and Company; Hockessin, DE (Delaware). U S, Julio 5 de (1989)
- 7.- C. E. Sroog; Progress in Polyimide Science; **16**, 561-694, 1991, Pergamon Press, Great Britain.
- 8.- Shun-ichi Numata, Koji Fujisaki, Noriyuki Kinjo, Studies on Thermal Cyclization of Polyamic Acids; Technical Conference on Polyimides. (Ellenville, N. Y., 1982)
- 9.- P. D. Murphy, R. A. Di Pietro, C. J. Lund, and W. D. Weber, Nitrogen-15 Solid State NMR Studies on the Cure and Degradation of Polyimide Films under Temperature and Humidity Stress, *Macromol.*, **27**, 279-286, 1994
- 10.- T. M. Moy, J. E. McGrath; Synthesis of Hydroxyl-Containing Polyimides Derived from: 4,6-Diamino-resorcinol Dihydrochloride and Aromatic Tetracarboxylic Dianhydride. *J. Polym. Sci. A*; **32**, 1903-1908 (1994)
- 11.- Yoshiyuki Oishi, Mika Shirasaki, Masa-Aki Kakimoto, Yoshio Imai, Synthesis and Properties of Hydroxyl-Containing Aromatic Polyimides from Trimethylsilylated 2,4-Diaminophenol and Aromatic Tetracarboxylic Dianhydrides; *J. Polym. Sci. A*, **31**, 293-296 (1993)

- 12 - Toshihiko Omote, Ken'ichi Koseki, Tsuguo Yamaoka, Fluorine-Containing Photoreactive Polyimides 6 Synthesis and Properties of a novel Photoreactive Polyimide Based on Photoinduced Acidolysis and the Kinetics for its Acidolysis *Macromol.*, **23**, No 22 (1990)
- 13 - Toshihiko Omote, Hideaki Mochizuki, Ken'ichi Koseki, Tsuguo Yamaoka, Fluorine-Containing Photoreactive Polyimides 7 Photochemical Reaction of Pendant 1,2-Naphthoquinone Diazide Moieties in Novel photoreactive Polyimides, *Macromol.*, **23**, No. 22 (1990).
- 14 - D N. Khanna, W H. Mueller, New High Temperature Stable Positive Photoresists Based on Hydroxy Polyimid and Polyimides Containing the Hexafluoroisopropylidene (6-F) linking group *Polym. Eng. Sci.*, **29**, No 14 (1989)
- 15.- Bang-Chuin Ho, Yeh-Sen Lin, Yu-Der Lee, Synthesis and Characteristics of Organic Soluble Photoreactive Polyimides, *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 1513-1524 (1994)
- 16.- I E. Kardash, A. N. Pravednikov; (Fiz-Khim Inst. Im Karpova, Moscow) *Vysokomol. Soedin* ; **Ser B 9(12)**, 873-6 (1967)
- 17.- I. Ye Kardash, A. Ya Ardashinov, V. S Yakubovich, G I. Braz, A. Ya Yabkubovich, A. N Pravednikov; *Vysokomol Soedin. A 9*, 1914 (1967)
- 18.- P Bassigana, C. Cogrossi, M. Gandino, Estudios de Espectros de Absorción en el Infrarrojo de los Derivados del Ciclo Tiazólico y Oxazólico Investigación sobre el Enlace C=N. *Spectrochim. Acta*; **19**, 1855 (1963)
- 19.- G F. L. Ehlers, K. R. Fisch, W R Powell; Thermal Degradation of Polymers with Phenylene Units in the Chain IV. Aromatic Polyamides and Polyimides *J. Polym. Sci., Symp.*; **43**, 55 (1973)
- 20.- M. Bruma, F. Mercer, B. Schulz, R. Dietel, W. Newmann, *Polymer for Advanced Technologies*; **5**, 535 (1994)
- 21.- Joseph A. Prane, Introduction to Polymer and Resins, Federation Series on Coatings Technology
- 22.- Encyclopedia of Polymer Science and Engineering; Vols. 10 y 4; John Wiley & Sons Inc ; (N. Y., 1989).
- 23.- Paul J. Flory; Principles of Polymer Chemistry; Cornell University Press, Ithaca, (N. Y., 1953)
- 24.- George Odian; Principles of Polymerization; John Wiley & Sons, Inc , (N. Y., 1981).

- 25 - H. W. Hayden, W. G. Moffatt, J. Wulff, Ciencia de los Materiales, Vol. 3, Editorial LIMUSA, (Mexico, 1978)
- 26 - R. J. Fessenden, J. S. Fessenden, Química Orgánica, Grupo Editorial Iberoamericana, (Mexico, 1982)
- 27 - Morrison & Boyd, Química Orgánica, 3<sup>ra</sup> Ed., Allyn & Bacon, Inc., (1973)
- 28 - Robert W. Lenz, Organic Chemistry of Synthetic High Polymers, John Wiley & Sons, Inc., (1973)