

116
2el.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
F.A.C. DE QUIMICA

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE POLIIMIDAS
AROMATICAS BASADAS EN
4,4'-DIAMINOTRIFENILMETANO

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A
MARIA GEORGINA ORTIZ GALLARDO



MEXICO, D. F.

1997

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Jurado asignado:

Presidente: Prof: García Saiz José María
Vocal: Prof: Guzmán de las Casas Carlos
Secretario: Prof: Likhatchev Dmitri
1er suplente: Prof: Uresti Maldonado Marco Antonio
2do suplente: Prof: Cassaigne Hernández María del Rocío

Sitio donde se desarrolló el tema:

Instituto de Investigaciones en Materiales, U.N.A.M.

Departamento de Polímeros


Dr. Dmitri Likhatchev
Asesor del Tema


Dra. Larissa Alexandrova
Supervisor Técnico


María Georgina Ortiz Gallardo
Sustentante

A Dios por permitirme vivir.

Con amor y respeto a mis padres, Jorge y Margarita. Gracias por todo el cariño y apoyo que me han brindado siempre.

A Liz y Victor quienes siempre han estado a mi lado. Soy muy feliz de tenerlos como hermanos.

Como reconocimiento a mis abuelos y tíos, gracias por la ayuda que siempre he recibido de ustedes. La mejor familia que pude haber tenido.

Con cariño a todos mis primos, especialmente a Roxana, Ariadna y Eréndira.

A la Q. Rosa Luz Cornejo R, gracias por ayudarme en todo lo que estuvo a su alcance. La mejor maestra que encontré en la facultad.

Agradecimientos:

Al Dr. Dmitri Likhatchev y Dra. Larissa Alexandrova, por la ayuda y asesoramiento que me brindaron para la realización del presente trabajo

Al Dr. Ricardo Vera Graziano por darme la oportunidad de participar en el grupo que dirige

Al Dr. Luis Felipe del Castillo y al Maestro Carlos Guzmán de las Casas por sus sugerencias y el tiempo que me dedicaron para el mejoramiento del presente trabajo

A la Q. Carmen Vázquez, al Q. Miguel A. Canseco y al Dr. Jesús Valdés por su colaboración en la realización de los análisis térmicos, de infrarrojo y ultravioleta

A los M. en C. Elena Basuik y Rubén Gaviño por su participación en el trabajo con las pruebas de RMN

A la IQ Leticia Baños y al IQ Alfredo Maciel por el tiempo invertido en la realización de los análisis por rayos X y pruebas mecánicas.

A la QFB Araceli Ordoñez. por su apoyo y por ayudarme a cultivar la parte interior de mi ser

A Lety, Alex, Carlos y Emilio mi gratitud por su ayuda que tan amablemente me proporcionaron

A mis amigas de la Facultad Lulú, Bibiana, Susana y Cristina, con quienes compartí muchas experiencias inolvidables.

A todos mis compañeros de clase

A todas las personas del Instituto de Investigaciones en Materiales que me apoyaron durante el desarrollo de la tesis.

Gracias a la Universidad Nacional Autónoma de México.

A mi segunda casa, la Facultad de Química

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I	
POLIIMIDAS AROMÁTICAS	
1. Generalidades	
1.1. Poliimidas aromáticas como polímeros de alto rendimiento	6
1.2. Clasificación de las poliimidas aromáticas lineales	13
1.3. Métodos de síntesis para poliimidas aromáticas lineales	21
1.3.1. Policondensación en dos pasos	21
1.3.1.1. Síntesis del ácido poliámico	23
1.3.1.2. Imidación térmica de ácido poliámico	25
1.3.1.3. Imidación química de ácido poliámico	29
1.3.2. Ruta de policondensación en un paso a alta temperatura	34
1.4. Poliimidas aromáticas basadas en 4,4'-diaminotriifenilmetano	37

CAPÍTULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1. Materiales	41
2.2. Síntesis del monómero 4,4'-diaminotrifenilmetano (DA-TPM)	45
2.3. Síntesis de polímeros	49
2.3.1. Síntesis de poliimidas por policondensación en dos pasos	49
2.3.2. Síntesis de poliimidas por policondensación en un paso a alta temperatura	52
2.4. Técnicas de análisis utilizadas	54
2.4.1. Viscosidad inherente	54
2.4.2. Espectroscopia de Infrarrojo, Resonancia Magnética Nuclear y Ultravioleta	55
2.4.3. Análisis térmico	56
2.4.4. Análisis termomecánico	56
2.4.5. Solubilidad	56
2.4.6. Pruebas mecánicas	57
2.4.7. Rayos X	57

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. 4,4'-Diaminotrifetilmetano	58
3.1.1. Simulación del monómero 4,4'-diaminotrifetilmetano	60
3.2. Síntesis de polímeros	65
3.2.1. Imidación térmica de ácido poliámico en estado condensado	66
3.2.2. Imidación química de ácido poliámico	71
3.2.3. Policondensación en paso a alta temperatura	77
3.3. Comparación de las PI-TPM obtenidas por imidación química de ácido poliámico y policondensación en un paso a alta temperatura	84
3.4. Comparación de las PI-TPM y las películas comerciales de alto rendimiento	96

CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES	99
---------------------	-----------

APÉNDICE	102
-----------------	------------

REFERENCIAS	103
--------------------	------------

INTRODUCCIÓN

La ciencia de los materiales es el área cuyo desarrollo es crítico para las técnicas modernas que continuamente demandan materiales que satisfagan sus necesidades. Por tal motivo es de primera instancia buscar mejoras e innovaciones que conduzcan a un mayor crecimiento en esta área

Los polímeros de alto rendimiento han causado un gran impacto dentro de las tecnologías más avanzadas debido a que retienen sus propiedades útiles, bajo condiciones severas de trabajo. Entre éstos podemos mencionar a la familia de las poliimidas aromáticas, la cual ha sido recibida con amplia aceptación en la industria moderna. Estos polímeros tienen la capacidad de mantener sus excelentes propiedades térmicas, mecánicas y dieléctricas, sobre un intervalo de temperaturas extremadamente extenso de -269 a 400°C . También presentan estabilidad a la oxidación, resistencia a prácticamente todos los tipos de radiaciones y sustancias orgánicas.

Las poliimidas representan aproximadamente el 40% de los materiales poliméricos resistentes a temperaturas tan altas como 300°C , que se comercializan en la actualidad. Se fabrican películas de alto rendimiento, barnices, fibras, espumas, adhesivos, polvos moldeables y recubrimientos para laminados. Algunas de sus aplicaciones se pueden encontrar en la industria aeroespacial, eléctrica, automotriz, petroquímica, de la transportación y microelectrónica.

Se han usado como soportes para circuitos impresos y flexibles, aislantes en cables y máquinas eléctricas, membranas permeables a gases y empaques. Además recientemente se han utilizado dentro del sector médico en marcapasos para el corazón

El nombre de esta gran familia de poliheteroarilenos se debe al grupo cíclico imida.



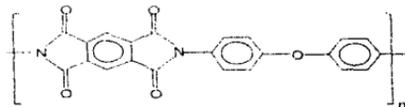
el cual se une con unidades aromáticas para dar macromoléculas lineales o tridimensionales. La estructura de dichas unidades afecta de manera determinante a las propiedades del polímero final.

Las poliimidas aromáticas lineales, PI, son las más importantes y representativas de esta familia, ya que poseen la mayor resistencia térmica y química que los demás tipos de estos poliheteroarilenos.

Los primeros intentos por preparar poliimidas aromáticas fueron hechos por T. Bogert y R. Renshaw en 1908 al mezclar directamente los monómeros iniciales. Como resultado obtuvieron polvos infundibles e insolubles en disolventes orgánicos y por lo tanto no procesables

Un progreso importante en este campo lo inició Du Pont en la segunda mitad de la década de los cincuentas. Gracias al desarrollo de la ruta de síntesis por policondensación en dos pasos, por el que se obtiene un prepolímero soluble en disolventes orgánicos. El primer paso elimina los problemas de procesabilidad que se tenían anteriormente y permite moldear de manera conveniente el prepolímero. En el segundo paso se obtiene la polimida final fácilmente moldeable por tratamiento térmico o químico. Hasta el momento esta es la ruta más utilizada en la práctica industrial, para la producción de las películas comerciales de polimida de alto rendimiento.

Du Pont es líder mundial en el área de las polimidas, fabrica y comercializa en el mercado internacional desde 1961 la película de alto rendimiento *Kapton*[®], cuyas propiedades térmicas y mecánicas son excelentes. En este hecho se basa el exitoso desempeño que ha tenido esta estructura dentro de la industria por sus cuantiosas aplicaciones prácticas



Estructura del *Kapton*[®]

La procesabilidad del *Kapton*[®] es difícil como consecuencia de su insolubilidad en disolventes orgánicos.

Hubo otras compañías quienes también entraron al mercado de las PI's con sus productos. Tales son los casos de las películas *Novax*® de Mitsubishi; *Upilox*® de Ube Industries y *Appical*® de Kanegafuchi Chemical Industries. De tal forma que para 1995 el volumen de las ventas anual fue de aproximadamente 150 millones de dolares. Cabe señalar que el precio de dichos productos es elevado, su costo es cercano a 180USD/Kg, lo que representa una desventaja, una disminución en el precio repercutiría notablemente en el rendimiento en algunas aplicaciones.

Para el futuro se considera un gran mercado potencial para las PI's en industrias como la microelectrónica, electrooptica, aeroespacial y automotriz. Por tal motivo las poliimidas aromáticas ha sido objeto de estudios intensos, en los que se ha trabajado exhaustivamente por encontrar nuevas y mejores propiedades y aplicaciones que satisfagan las necesidades del vertiginoso desarrollo del mercado. Prueba fehaciente de esto se observa en el número de publicaciones que giran en torno a las PI's. Tan solo en 1995 se encuentran aproximadamente 1500 artículos provenientes de diferentes partes del mundo incluyendo a México.

En este trabajo se presenta un estudio de las rutas de síntesis alternativas para la preparación de poliimidas aromáticas. Se comparan las propiedades que cada técnica aporta al material, en cuanto a estructura química, peso molecular, solubilidad (como un parámetro de procesamiento), propiedades mecánicas y dieléctricas. Así mismo se discuten las ventajas y desventajas que involucra cada una de las rutas de síntesis.

Los objetivos que se persiguen en el presente estudio son:

- a) Estudiar la posibilidad de producir en óptimas condiciones la nueva familia de poliimidas aromáticas basadas en el monómero 4,4'-diaminotriifenilmetano (DA-TPM), cuyas características de rendimiento y procesabilidad estén balanceadas adecuadamente
- b) Analizar mediante métodos espectroscópicos la estructura química de las poliimidas sintetizadas.
- c) Estudiar las propiedades térmicas y mecánicas de las diferentes poliimidas obtenidas a partir de las rutas alternativas de síntesis.

CAPÍTULO I
POLIIMIDAS AROMÁTICAS

1. GENERALIDADES

1.1. Polímidas aromáticas como polímeros de alto rendimiento

La introducción de nuevos materiales poliméricos que pueden sustituir a la madera, el vidrio, la cerámica, el acero, el aluminio etc en varias de sus aplicaciones: dió origen a la gran industria de los polímeros de consumo que incluyen gomas sintéticas y plásticos de ingeniería.

Estos polímeros ofrecieron una serie de ventajas sobre los materiales tradicionales: como elasticidad, buenas propiedades mecánicas y aislantes, ligereza, resistencia a la corrosión, disponibilidad de materias primas, fácil procesabilidad y sobre todo bajos costos de producción.

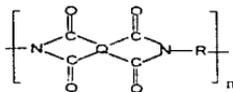
Sin embargo con el desarrollo acelerado de las técnicas modernas, continuamente se requieren polímeros que puedan funcionar en aplicaciones muy específicas en donde las propiedades útiles de los plásticos de ingeniería no son suficientes. Para satisfacer esta necesidad han sido desarrollados los polímeros especiales.

Los polímeros especiales tienen propiedades¹, que los hacen adecuados para aplicaciones que requieran una función específica.

Algunas de las funciones típicas que presentan son: fotopolarizabilidad, fotorresistividad y óptica no lineal, que se aprovechan en aplicaciones de optoelectrónica; piezo y piroelectricidad que se utilizan en aplicaciones eléctricas y electrónicas; permeación selectiva para membranas de separación y adhesivos para matrices de compuestos avanzados.

Muchas de estas aplicaciones requieren un material que además de tener una función específica, la conserve bajo condiciones críticas como: temperaturas elevadas, ataques de sustancias químicas agresivas, exposición a diferentes tipos de radiación o impactos mecánicos severos durante su fabricación y explotación. Los polímeros que mantienen sus propiedades útiles bajo estas condiciones se conocen como polímeros de alto rendimiento.

Dentro de los polímeros de alto rendimiento se encuentran las poliimidias aromáticas lineales. PI, cuya importancia es relevante en el sector industrial²⁻³. Estas presentan en su estructura el heterociclo imida, generalmente constituido de 5 ó 6 miembros, y en combinación con fragmentos aromáticos que están conectados entre sí a través de la imida, forman la cadena polimérica principal. Su estructura fundamental se muestra en el esquema 1.



Esquema I.

Q y R son fragmentos aromáticos que se refieren a los monómeros iniciales quienes normalmente son dianhidridos de ácidos tetracarboxílicos y diaminas aromáticas. Los ejemplos particulares de Q y R se presentan en la Tabla 1 de la sección 1.2.

La presencia de la imida y los fragmentos aromáticos en las unidades repetitivas determinan las propiedades generales²⁻⁵ de toda la familia como lo son: alta estabilidad térmica y oxidativa, alta resistencia a las sustancias químicas agresivas y a radiaciones ionizantes, buenas propiedades dieléctricas y mecánicas aún cuando están expuestas a temperaturas elevadas.

En aspectos térmicos se tiene que la resistencia de las PI's es trascendental! Han sido expuestas por estrechos periodos de tiempo a temperaturas tan altas como 400°C, después de lo cual manteneri todavía sus propiedades mecánicas con un nivel aceptable. También se ha reportado que cuando se exponen por periodos prolongados de tiempo (hasta un año) a 300°C, no se observa afectación significativa en sus propiedades.

Los usos a temperaturas elevadas solo está restringido por la correspondiente temperatura de descomposición termoquímica. Para muchas de ellas la pérdida del 5% de peso en aire se encuentra en un intervalo de temperatura que está comprendido entre 430-575°C* (ver tabla 1 de la sección 1.2).

En la figura 1.1 se muestran únicamente los polímeros de alta resistencia térmica y las temperaturas de uso continuo a las que han sido expuestas, así como el año en el que entraron al mercado.

En la clasificación norteamericana las PI's están incluidas en la clase C-H¹, que como se observa claramente, es la de mayor resistencia térmica.

PC Policarbonato	PAA Pol(acido parabenico)	PEEK Pol(eter cetona)
PI Polimida	PES Pol(eter sulfona)	PE Pol(eter imida)
PEN Pol(etilen naitalato)	POZ Poloxazolo	PAP Polarato
PAI Polamida imide	PHY Polhidantona	PCU Polaurona

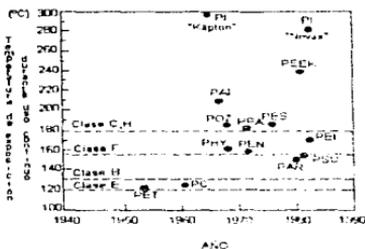


Figura 1.1. Evolución de las películas de alto rendimiento

Las PI's predominan sobre todas estas clases de polímeros e incluso sobre algunos metales. Prueba de esto se encuentra en el siguiente ejemplo.

Dentro de los estándares norteamericanos existe una prueba llamada "Zero Strength Temperature" (Temperatura de Esfuerzo Cero). La prueba consiste en someter a una película de espesor estandarizado a la penetración de una varilla metálica, con un incremento de presión (20psi) y temperatura constante por un tiempo de 5 seg. (Du Pont Zero Strength Temperature Test)⁹.

Para la película de poliéster Mylar el resultado de la prueba fue cercana a 240°C y para la película de poliimida Kapton el valor de esta prueba está a temperaturas que van de 750 a 800°C. Superó incluso a películas de aluminio de igual espesor cuyo valor correspondiente de Temperatura de Esfuerzo Cero se encuentra en un intervalo de 550-600°C.⁶

En el análisis de la capacidad para retener sus propiedades a temperaturas bajas, también se muestra la superioridad de las PI's sobre los polímeros de ingeniería. Las poliimidas todavía conservan un buen nivel de flexibilidad, incluso a temperaturas criogénicas como -269°C, cuando prácticamente todos los demás polímeros orgánicos se convierten en materiales muy frágiles. Motivo por el cual las PI's son tan bien aceptadas para aplicaciones prácticas.

Con lo anterior se concluye que las PI's, poseen el intervalo más amplio de temperaturas de operación de todos los polímeros orgánicos, que va desde -269 hasta 400°C.

La resistencia química de las PI's es excelente, resisten prácticamente a todas las sustancias químicas. No las destruye ninguno de los disolventes orgánicos, hidrocarburos, aceites calientes o ácidos diluidos; solamente pueden ser disueltas en ácidos minerales concentrados y álcalis fuertes.

Las PI's son extremadamente estables bajo altas dosis de radiaciones que destruirían a los plásticos convencionales de ingeniería. Ellas mantienen niveles aceptables en sus propiedades, durante su exposición bajo haces de electrones, protones, neutrones, rayos gama y luz ultravioleta. Por mencionar un ejemplo, está reportado²⁻⁴ que cuando una película de Kapton se somete a radiaciones por electrones en dosis de $0.5-1.0 \times 10^4$ Mrad, solo se observa un ligero cambio de color, sin pérdida en sus propiedades mecánicas.

Las propiedades dieléctricas que presentan a temperatura ambiente son del mismo orden que para muchos polímeros de ingeniería,⁷⁻⁸ sus valores de resistividad son de 10^{14} ohmcm. Sin embargo las PI's se distinguen por mantener en buenas condiciones sus propiedades aislantes en el amplio intervalo de temperaturas de servicio que ofrecen, lo cual para los polímeros de ingeniería es inaccesible.

De la estructura que tienen las polímidas aromáticas lineales dependen sus buenas propiedades mecánicas²⁻⁵, las cuales son sumamente fuertes y resistentes.

Las películas de polimida isotrópicas han superado en propiedades de tensión a las películas orientadas uniaxial y/o biaxialmente de la mayoría de los polímeros de consumo. Esto demuestra la preponderancia de las PI's al respecto, ya que sus propiedades mecánicas están por encima de las de los polímeros de ingeniería.

El excelente balance de propiedades fisicoquímicas que poseen, cubre ampliamente los requerimientos de industrias modernas en muchas aplicaciones específicas, en donde los polímeros de ingeniería no funcionan.

1.2. Clasificación de las poliimidas aromáticas lineales

Junto con las propiedades generales que poseen la PI's, también encontramos una extensa variedad de propiedades termomecánicas.

Después de 35 años de intensas investigaciones se han llegado a desarrollar alrededor de 500 poliimidas aromáticas lineales, como resultado de las numerosas combinaciones que se han efectuado entre dianhidridos de ácidos tetracarboxílicos y diaminas aromáticas. La estructura de estos fragmentos aromáticos, determina las características termomecánicas particulares de la poliimida correspondiente.

Dependiendo de la estructura que tengan Q y R algunas de las PI's no experimentan transiciones de fase. Otras pasan fácilmente a estado viscoelástico en un reducido intervalo de temperaturas. Algunas son frágiles a temperatura ambiente y otras retienen flexibilidad en temperaturas criogénicas.

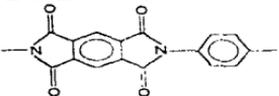
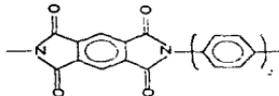
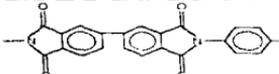
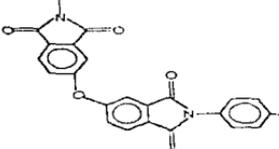
Aunque todas las poliimidas aromáticas contienen en su cadena principal la ciclo imida y los fragmentos aromáticos Q y R, la diferencia en sus propiedades es consecuencia de la existencia, tipo y posición dentro de los fragmentos aromáticos, de una articulación que permite la libre rotación entre cada uno de estos fragmentos. En el caso particular de las PI's se ha llamado a esta articulación "*grupo puente*".

Los más comunes de ellos son: -O-; -CH₂- ; -CO-. En algunas ocasiones se incorporan anillos aromáticos que forman una clase de grupo puente especial.

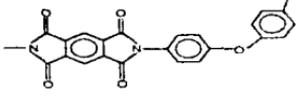
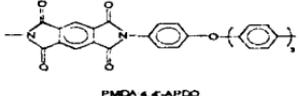
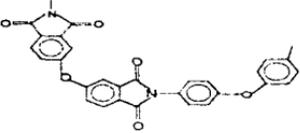
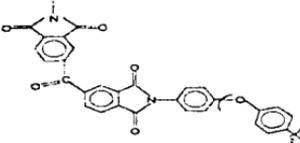
La existencia y posición del grupo puente en los fragmentos aromáticos Q y R de cada unidad repetitiva, ha servido como un principio básico en la clasificación² de las PI's, que se dividen en cuatro grupos con propiedades termomecánicas diferentes.

En la **Tabla 1**, se muestran ejemplos de PI's que representan a los cuatro grupos y también se incluyen valores de algunas de sus propiedades termomecánicas como: temperatura de transición vítrea, (T_g); temperatura de fusión, (T_m), pérdida del 5% de peso en aire por TGA, (τ_{5%}); módulo de tensión, E_o; esfuerzo de tensión a la ruptura, (σ_B); y elongación a la ruptura, (ε_B).

Tabla 1.- Propiedades termomecánicas de las poliimidas aromáticas lineales

Grupo	Estructura del Polímero Abreviación*	Propiedades Térmicas			Propiedades Mecánicas		
		T _g °C ^a	T _m °C ^a	t _{5%} °C	E ₀ GPa	σ _B MPa	ε _B %
A	 PMDA PPD	(702)	(1027)	572	10-14		Fragil
	 PMDA Bz	(577)	(857)	500	7-12	155	2
B	 BPDA PPD	(477)	(697)	480	9.6	252	15.9
	 ODDPA PPD	(412)	(642)	487	6.5	150	5

Continuación de la tabla 1.

C	 <p>PMDA-ODA</p>	377-399	(592)	477	3.5	160	40-100
	 <p>PMDA-4,4'-APDO</p>	327	(532)	427	3.6	140	60
D	 <p>OOPA-ODA</p>	270	427	457	3.2	160-200	50-100
	 <p>BTDA-APB4-1,4</p>	235	-	430	2.8	160	15

* Los valores entre paréntesis fueron calculados teóricamente.

* El nombre químico de las poliimidas se ha simplificado por cuestiones prácticas. Se identifican por las abreviaturas de los monómeros de donde provienen, es decir la BPDA-PPD es la poliimida sintetizada a partir del dianhidrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico (BPDA) y la p-fenilén diamina (PPD).

Fuente: referencias 2 y 4

Como se puede observar, las macromoléculas de PI's que pertenecen al grupo A sólo pueden permanecer en conformación de varilla. No existe la posibilidad de que formen ángulos entre cada uno de los fragmentos de la cadena, por lo cual les es imposible la libre rotación. La cadena es completamente lineal, el único movimiento posible en los fragmentos son las vibraciones torsionales. En contraste con los polímeros de ingeniería que pueden tener una serie de conformaciones. Esta es la razón por la cual exhiben temperaturas de transición vítrea sumamente elevadas, llegan a ser hasta de 600-700°C.

Incluso se inicia la descomposición termoquímica antes de alcanzarlas, lo que ha impedido que los valores reportados en la literatura hallan sido obtenidos por los métodos tradicionales.

Las temperaturas de fusión y transición vítrea pertenecientes a este grupo se calcularon teóricamente a través de sus valores de entropía y después fueron confirmados por una técnica especial basada en el calentamiento por impulso de las muestras.²⁹

Entre las propiedades mecánicas de este grupo se observa que presentan los valores más altos de todos los tipos de poliimidas para módulo de Young, hasta 8 KGPa. Sin embargo son frágiles. Estas PI's son insolubles en disolventes orgánicos, excepto cuando se utilizan monómeros voluminosos especialmente sintetizados. Se han reportado casos en los se obtuvieron poliimidas aromáticas flexibles pertenecientes al grupo A, por la optimización de los métodos de síntesis.^{10,11}

El grupo B que está representado por las PI's que contienen uno o varios "grupos puente" en el fragmento del dianhidrido, ya tienen la posibilidad de formar ángulos dentro de la cadena. Empero la libre rotación de los segmentos está impedida por las fuertes interacciones intramoleculares causadas por los fragmentos heteroaromáticos, por lo que sus características termomecánicas son muy parecidas a las del grupo A.

Las cadenas de las PI's del grupo B no son completamente rígidas, muestran flexibilidad restringida y también presentan descomposición termoquímica antes de alcanzar su temperatura de transición vítrea. Aunque sus valores de Tg son menores a las del grupo A, tienen que calcularse. Tampoco son solubles en disolventes orgánicos.

El grupo C es el más representado dentro del mercado de las poliimidas. Está formado por las que contienen "grupo puente" dentro del fragmento aromático de la diamina. La energía rotacional para estos grupos puente es de tan sólo 5-7 Kcal/mol²⁴, lo que permite la existencia de una variedad de conformaciones para estas macromoléculas. La geometría primaria de estas cadenas es de zigzag, pero por la libre rotación en los ángulos que forman pueden existir en forma de elipsoides, casi al igual que los polímeros convencionales. La principal diferencia entre ellos es la longitud de la parte rígida en la unidad repetitiva, que es más grande en las PI's.

Las poliimidas que corresponden al grupo C tienen un buen balance de propiedades termomecánicas, las T_g de éstas, pueden ser determinadas por los métodos tradicionales. Solo algunas son solubles en disolventes orgánicos. Se utilizan en la industria moderna como películas de alto rendimiento. A este grupo corresponden las estructuras de las películas comerciales de *Kapton*[®], *Apical*[®] y *Novax*[®].

El grupo D contiene "grupo puente" en ambos fragmentos aromáticos y forma ángulos en la cadena que dan origen a una infinidad de conformaciones, debidas a que el giro libre entre ellos no está impedido. Estas PI's son menos duras y resistentes que las de los otros grupos. Sus propiedades termomecánicas se asemejan a las del grupo C, pero a diferencia de estas pueden fundirse, lo que abre la posibilidad de tener materiales termoplásticos.

De la gran variedad que ofrece la familia de las PI's, es posible encontrar la adecuada para una aplicación específica; las que pertenecen a los grupos A y B brindan la estabilidad térmica más alta. Sin embargo no deja de existir el inconveniente que se encuentra en su procesabilidad.

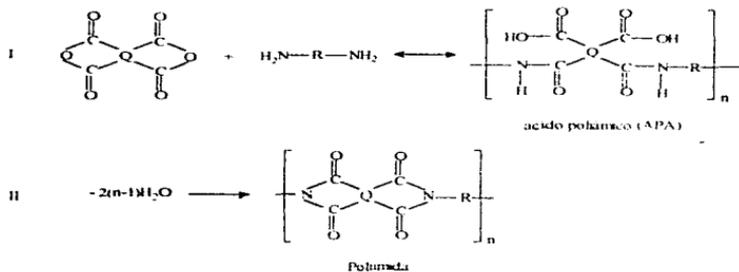
Las poliimidas aromáticas cuyas estructuras corresponden a los grupos C y D son las más aceptadas en la industria moderna, ya que muestran un óptimo balance de propiedades mecánicas y térmicas. Por tal motivo se utilizan en una variedad de aplicaciones prácticas y representan un singular atractivo para su estudio. En el presente trabajo se pretende buscar estructuras que nos lleven a tener un buen balance en rendimiento y procesabilidad.

1.3. Métodos de síntesis para poliimidas aromáticas lineales

Las excelentes propiedades termoquímicas de las poliimidas aromáticas lineales se vuelven inhabilitadas al considerar el factor procesabilidad. La difícil procesabilidad de las poliimidas representa un gran problema que repercute directamente en el proceso de síntesis. A consecuencia de esto, los métodos comunes que se utilizan para obtener los polímeros convencionales, son inadecuados para la producción de las PI's. Por tal motivo fue necesario desarrollar métodos especiales de síntesis para poliimidas de alto rendimiento, que resolvieran el problema de procesabilidad.

1.3.1. Policondensación en dos pasos

El primer método exitoso de síntesis que solucionó en gran medida el procesamiento de las poliimidas fue la policondensación en dos pasos^{2-5,12}, cuyo esquema general se muestra en el esquema II.



Esquema II

El primer paso de este método involucra la síntesis de un intermediario procesable, comúnmente llamado ácido poliámico (APA)^{2-5,12}, quien es la clave del éxito que ha tenido este método. El prepolímero, dado que es soluble en disolventes orgánicos, tiene la ventaja de poderse fabricar en la forma requerida: películas, fibras, espumas o recubrimientos. Una vez que el intermediario se ha sintetizado se somete a un tratamiento de secado, que tiene por objeto retirar el disolvente y de esta forma pasar el prepolímero a estado condensado.

Fabricado en la forma en la que va a ser utilizada la poliimida, se lleva a cabo el segundo paso. Este consiste en ciclodeshidratar el ácido poliámico a la poliimida final. En la química de las poliimidas esta reacción particular recibe el nombre de imidación. La imidación del APA, puede ser inducida térmicamente (Imidación Térmica), al calentar el prepolímero en 300°C, o bien químicamente (Imidación química), usando agentes deshidratantes tales como anhídridos de ácidos carboxílicos en combinación con catalizadores que frecuentemente son aminas terciarias.

1.3.1.1. Síntesis del ácido poliámico

El ácido poliámico se forma por la acilación de una diamina aromática a través de un dianhidrido de ácido tetracarboxílico, mediante una sustitución nucleofílica, en donde la amina como nucleófilo ataca al átomo de carbono con hibridación sp^2 del grupo carbonilo^{2,3}.

La reacción se efectúa a temperatura ambiente. Los disolventes óptimos para esta síntesis son los apróticos y polares. Entre los usados más frecuentemente se encuentran N-metilpirrolidona (NMP), N-dimetilacetamida (DMAc), y dimetilformamida (DMF)^{2,5,12}.

El peso molecular del ácido poliámico depende de la exactitud de la estequiometría de los monómeros iniciales. De acuerdo con la ecuación de Flory¹³ el grado de policondensación promedio, X_n , para los tipos de monómeros A-A y B-B está dada por la ecuación 1:

$$X_n = \frac{1+r}{2r(1-p) + 1+r} \quad ; r \leq 1$$

Ecuación 1

Donde: $r = NA/NB$ (número inicial de grupos funcionales A/ número inicial de grupos funcionales B) P es la fracción de grupos A que han reaccionado en una etapa dada de la reacción. Esta regla requiere que la pureza de los monómeros y el disolvente sea extremadamente alta.

Una pequeña variación en la proporción estequiométrica de los reactivos (alrededor del 1%), puede ocasionar un descenso notable en el peso molecular del prepolimero resultante.

Debido a la gran reactividad del dianhidrido, algunas veces es útil emplear un ligero exceso de este monómero (1-3%), para compensar las posibles pérdidas por hidrólisis debidas a trazas de agua que se encuentren en el disolvente.

Las soluciones de ácido poliámico son hidrolíticamente inestables y su peso molecular decrece con el tiempo^{7-4,6,12}. Por tal motivo es de suma importancia obtener pesos moleculares altos, que puedan garantizar los PI's con buenas propiedades mecánicas.

La solución de APA que se obtiene puede ser utilizada inmediatamente o después de algún período de tiempo para darle forma al prepolímero. Para conservar el peso molecular inicial de las soluciones que no se utilizan al término de la reacción, se guardan en atmósfera seca y a bajas temperaturas que van de -30 a 0°C

1.3.1.2 Imidación térmica de ácido poliámico

Un método fácil de convertir el prepolímero a la poliimida final, es a través de la imidación térmica de ácido poliámico. Este paso requiere el calentamiento gradual del APA, hasta obtener la poliimida final.

Al considerar que no todas las poliimidas son solubles en disolventes orgánicos, es muy conveniente tener el prepolímero fabricado en la forma que será utilizada la poliimida y además en estado condensado.

Al inicio del calentamiento, en temperaturas que están alrededor de 90°C, se volatiliza el disolvente remanente. La ciclodeshidratación se efectúa arriba de 115°C en donde hay desprendimiento de agua de reacción.

Está reportado que para obtener las máximas conversiones, es necesario elevar la temperatura hasta 300°C y mantenerla de 30-60min²⁻⁵. Sin embargo las investigaciones hechas sobre este proceso indican que no se han alcanzado conversiones del 100%. El máximo rendimiento que puede ser obtenido por este método es del 92-99%^{2,3,14}.

Esta limitación se debe a un efecto que para éstos polímeros se ha llamado interrupción cinética^{2,4,14}. Se encontró que la imidación térmica de ácido poliámico en estado condensado procede en dos etapas: una rápida y otra lenta¹⁵ (ver figura 1.3).

La primera etapa está considerada como una reacción de primer orden. La segunda etapa generalmente después de conversiones del 30-40%, la constante de reacción es variable y decrece continuamente con el incremento del grado de imidación.

Conforme se extiende la ciclización se va formando un copolímero de APA-PI. La temperatura de transición vítrea reportada para el APA está alrededor de 200°C. Por este motivo la primera etapa de la reacción transcurre en estado viscoelástico¹⁶. Sin embargo, a medida que aumenta el número de ciclos imida, también se incrementa la rigidez en la cadena debido a que la poliimida presenta Tg más elevada que el ácido poliámico.

En este momento, debido a las altas Tg's de las poliimidas, el copolímero pasa a estado de vidrio en donde es muy difícil concluir con la imidación. Entonces comienza a degradarse térmicamente el polímero al romperse los enlaces de los grupos que no ciclizaron¹³.

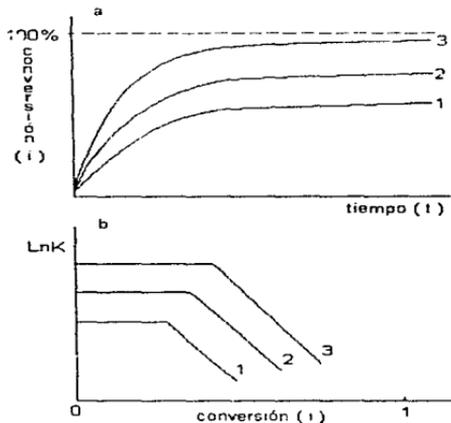


Figura 1.3. Representación esquemática de la cinética de la imidación térmica de ácido poliámico en estado condensado a tres temperaturas T_1 , T_2 y T_3 , en donde $T_3 > T_2 > T_1$. (a) Isotermas de imidación. (b) Constante de velocidad, K, como una función de la conversión (i) a T_1 , T_2 y T_3 .²⁻⁴

El efecto de interrupción cinética repercute directamente en la inestabilidad hidrolítica del APA, por dar lugar a la existencia de unidades residuales de ácido ámico que se consideran como "defectos".

Su presencia en concentraciones del 1-8% en la poliimida final reduce notablemente su estabilidad hidrolítica. Esto es más evidente para las poliimidas de los grupos A y B, que poseen altas Tg's (ver Tabla 1), y por lo tanto es más difícil la movilidad de las cadenas poliméricas en la etapa final de la imidación.²

4.18

Otra característica importante de la imidación térmica en estado condensado es el decremento parcialmente reversible del peso molecular en temperaturas de 100-225°C, debido a la reacción de depolimerización¹⁷

Es importante señalar que el grado de depolimerización depende de la flexibilidad de la cadena. Para las PI's que tienen conformación de varilla es más pronunciado el efecto y la pérdida del peso molecular es irre recuperable. De tal forma que las películas que resultan de estas PI's se destruyen durante el proceso o en el mejor de los casos se obtienen películas sumamente frágiles.

En contraste, para las PI's de cadena relativamente flexible, grupos C y D, el peso molecular que se pierde en el primer paso de la imidación se recupera hasta en un nivel aceptable que garantiza buenas propiedades mecánicas. Esto sucede en temperaturas que están por arriba de 225°C y se debe a la movilidad de las cadenas y grupos terminales

En las PI's del grupo C la descomposición de los grupos o-carboxicarboxamida hacia el dianhidrido y la diamina inicial es tan solo del 1-2%, a diferencia de las pertenecientes a los grupos A y B en donde la descomposición está por arriba del 10% mol.^{2-4,18}

Con lo anterior se concluye que la imidación térmica en estado condensado, es exitosa para la producción de poliimidas aromáticas lineales cuyas cadenas sean flexibles.

La ventaja de este método es la facilidad técnica con la que puede ser realizado. No obstante tiene problemas, las drásticas condiciones bajo las que se realiza traen como consecuencia el efecto de interrupción cinética, el decremento del peso molecular inicial del ácido poliámico y además la imposibilidad para sintetizar las PI's de los grupos A y B.

1.3.1.3. Imidación química de ácido poliámico

Los problemas que presenta la imidación térmica del ácido poliámico fueron resueltos en gran medida con el desarrollo de un método alternativo de síntesis, llamado imidación química de ácido poliámico^{2-4,12}. Desde mediados de los ochentas, en la práctica industrial se ha puesto mucha atención en este método.

El ácido poliámico puede ser convertido a poliimida por tratamiento con mezclas de deshidratantes como anhídridos de ácidos carboxílicos y catalizadores que frecuentemente son aminas terciarias (Mezcla de Imidación).

A diferencia de la imidación térmica, este método puede ser realizado en temperaturas ambiente. Es efectiva para PI's solubles e insolubles en disolventes orgánicos^{19,2}

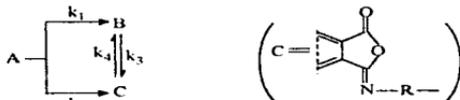
Esta técnica consiste en añadir a la solución de APA, la mezcla de imidación, generalmente constituida por anhídrido acético en combinación con piridina, β -picolina o isoquinolina. La mayoría de las veces, la reacción se realiza a temperatura ambiente, no hay necesidad de controlarla. Incluso se ha reportado que la imidación se ha efectuado entre temperaturas de 0 - 80°C. El tiempo normalmente requerido para la reacción va desde 10-30 hrs

El procedimiento típico para la imidación de prepolímeros insolubles consiste en sumergir la película o fibra de ácido poliámico seco, en la mezcla de imidación, en temperaturas y por periodos de tiempo como los ya mencionados. La inmersión del prepolímero en la mezcla de imidación causa en este una hinchazón que aumenta su volumen interno, permitiendo una mayor difusión y movilidad de las moléculas del agente deshidratante y del catalizador. Después de que se ha completado la imidación, las películas se someten a un secado para el retiro del disolvente. Un calentamiento adicional a temperaturas por arriba de 250° y durante 1-3hr, ayuda a eliminar eficazmente el disolvente residual.

Por este método de imidación en donde las condiciones no son tan drásticas, el peso molecular inicial del prepolímero se mantiene²⁰. Esta característica tan importante de la imidación química ha permitido incrementar la elasticidad de todas las poliimidas que se sintetizan por este método en comparación con sus prototipos de imidación térmica. Este efecto es más notorio para las poliimidas de los grupos A y B obtenidas por la imidación química, que han mostrado alargamientos a la ruptura del 100%.¹⁰ Estas mismas poliimidas solo han presentado alargamientos del 4% cuando son sintetizadas por la imidación térmica.

Por este método es posible obtener PI's de los grupos A y B con buen nivel de propiedades mecánicas. En la literatura se encuentran ejemplos de ellas como lo son poli(4,4'-difenilén piromelitimida) y poli(parafenilén piromelitimida).¹⁰ Lo anterior representa una ventaja muy importante con respecto a la imidación térmica.

Sin embargo la imidación química también tiene sus inconvenientes. Estudios previos de este método han encontrado que la imidación está acompañada por la formación de un isómero llamado comúnmente isoimida,²⁻⁴ que se encuentra en equilibrio con la imida. (Ver esquema III).



Esquema III

donde: A = unidad de ácidoámico

B = imida

C = isoimida

La dirección que tome la reacción hacia B o C, depende del contenido y propiedades de la mezcla de imidación. Los anhídridos de ácidos fuertes como el trifluoroacético, favorecen la formación de la isoimida. Debido al equilibrio que existe entre esta última y la imida, la formación de cadenas constituidas únicamente por ciclos imida resulta difícil.

Cuando se utiliza anhídrido acético en combinación con piridina, isoquinolina, β -picolina etc, se obtienen rendimientos que van del 88-90% de poliimida^{20,21}

No se han reportado mezclas que eliminen la formación de isoimida, siempre aparece en concentraciones que van del 10-13%.

La isoimida es susceptible de ataques nucleofílicos y también puede ser hidrolizada fácilmente a ácido poliámico. Por esta razón es también considerada como "defecto"; porque afecta notablemente a la estabilidad térmica e hidrolítica de las poliimidas.^{21, 24, 2, 4}

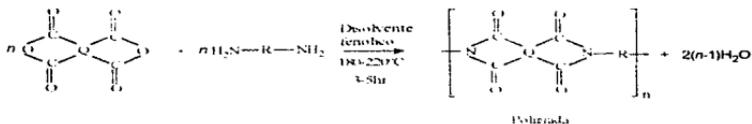
La concentración de la isoimida en la poliimida final puede ser minimizada por isomerización térmica a temperaturas de 300-400°C.²¹ Sin embargo esta reacción está regida por una interrupción cinética similar a la que presenta la imidación térmica de ácido poliamico.¹⁷

Aún cuando este método tiene ventajas sobre la imidación térmica ya que permite utilizar una amplia variedad de combinaciones de monómeros, sintetizar cualquier clase de poliimida, incluyendo a las de los grupos A y B, con buenas propiedades mecánicas y estabilidad térmica óptima. Presenta la desventaja de formar "defectos" en la cadena.

Este método de síntesis se usa desde 1985 para la producción de la película de alto rendimiento Novax de Mitsubishi Kasei.^{1, 4}

1.2.2 Ruta de policondensación en un paso a alta temperatura

Las poliimididas aromáticas solubles en disolventes orgánicos, así como las que provienen de monómeros con grupos impedidos estéricamente, pueden ser preparadas mediante la policondensación en un paso a alta temperatura.^{13,26,27} Su esquema se muestra en el esquema IV.



Esquema IV

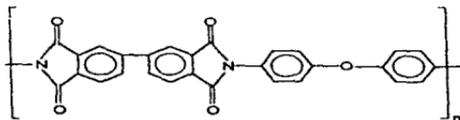
Al igual que en la ruta de dos pasos, la poliimida se obtiene por la reacción entre dianhidridos de ácidos tetracarboxílicos y diaminas aromáticas. Se requieren temperaturas que van de 180 a 220°C y disolventes fenólicos a reflujo tales como, *p*-cresol, nitrobenzeno, *o*-clorofenol etc. Las unidades de ácido ámico o isoimida que se presenten, no sobreviven al medio de la reacción. Esto es debido a que la imidación ocurre simultáneamente con la propagación de la cadena.

El grado máximo de imidación probablemente alcanzado por la policondensación en una etapa a alta temperatura es del 100% y no da lugar a ningún "defecto de sitio".^{7-4,14,28}

El método consiste en poner los monómeros a reaccionar en disolución, bajo atmósfera inerte y con sistemas de calentamiento que eleven la temperatura hasta 180-220°C. La reacción se mantiene en agitación bajo estas condiciones por un intervalo de tiempo comprendido entre 3-5hrs, después de las cuales se tiene poliimida en disolución. Lo que prosigue a la síntesis es darle la forma deseada a la poliimida y secarla para retirar el disolvente remanente, que la mayoría de las veces tiene altos puntos de ebullición. Esto implica que el secado sea a temperaturas mayores de 250°C y con alto vacío.

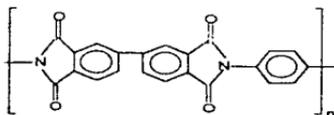
La facilidad tecnológica de esta ruta solo esta restringida por la solubilidad en disolventes orgánicos de la poliimida a obtener.

Por este método se produce industrialmente la película *Upilex® R* de Industrias Ube.¹⁴



Estructura del *Upilex® R*

En la literatura está reportado que Industrias Ube produce dos diferentes tipos de películas de poliimida, *Upilex R*® y *Upilex S*®, por la policondensación en una etapa a alta temperatura.³ Sin embargo también se describe que la estructura que corresponde al *Upilex*® S, es insoluble en disolventes orgánicos.³ Por tal motivo es ilógico pensar en la síntesis de un paso para esta poliimida. Se piensa que es muy factible que sea obtenida por la ruta de dos pasos.



Estructura del *Upilex*® S

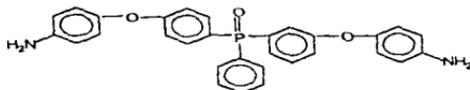
De cualquier forma es interesante pensar en la combinación entre un método cuyo desarrollo experimental es fácil y económico y una pareja de monómeros que prometa una poliimida con óptimo balance en rendimiento y procesabilidad.

1.4. Poliimidas aromáticas basadas en 4,4'-diaminotrifenilmetano

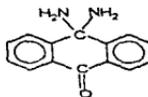
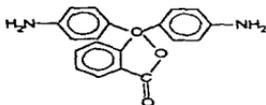
Con la finalidad de mejorar los problemas de insolubilidad e infusibilidad de las poliimidas se ha trabajado continuamente tanto en el mejoramiento de métodos especiales de síntesis como en el desarrollo de monómeros que puedan ser transformados en poliimidas con aplicaciones prácticas.

Una forma de incrementar la posibilidad de obtener poliimidas solubles en disolventes orgánicos, ha sido la incorporación de grupos laterales a lo largo de la cadena principal provenientes de monómeros con grupos voluminosos.

En la literatura se les ha llamado a las poliimidas con esta característica "*cardo poliimidas*". Ejemplos de ellas se muestran en el esquema V.^{2,3}



BAPPO



Esquema V

En varios estudios se ha reportado la síntesis de poliimidas a partir de monómeros voluminosos que presentan buena solubilidad en disolventes orgánicos y una combinación de propiedades termomecánicas interesantes.²⁶

Sin embargo la síntesis de los monómeros implica materias primas de costo elevado y procedimientos muy complicados para su obtención. Esto limita las posibilidades de que sean utilizados en la síntesis de poliimidas.

Por tal motivo es necesario buscar monómeros que puedan ser sintetizados fácilmente, a partir de materias primas disponibles y de costo accesible. Y que además permitan producir poliimidas con buenas propiedades que las hagan útiles en aplicaciones prácticas. Esto representaría una ventaja económica muy importante en la síntesis de las PI's

Un monómero con las características descritas anteriormente es el 4,4' diaminotrifenilmetano, cuya síntesis es muy sencilla y proviene de materias primas disponibles

La poliimida resultante de este monómero promete poseer un óptimo balance en propiedades termomecánicas, rendimiento y procesabilidad

El único intento por producir poliimidas aromáticas basadas en 4,4'-diaminotrifenilmetano fue descrito por Koton et al en 1980²⁹. Los resultados de este trabajo fueron poliimidas frágiles e insolubles en disolventes orgánicos provenientes de la imidación térmica de ácido poliámico. El poco éxito que tuvo esta estructura pudo deberse a que se aplicó un método de síntesis inapropiado para obtener la poliimida correspondiente

El presente trabajo propone retomar la estructura del 4,4'-diaminotrifenilmetano para estudiar la viabilidad de obtener una nueva familia de poliimidas basada en esta estructura. Mediante rutas alternativas de síntesis como lo son la imidación química de ácido poliámico y la policondensación en un paso a alta temperatura.

Por lo anterior se han planteado los objetivos siguientes:

- a) Estudiar la posibilidad de producir en buenas condiciones y con alto nivel de propiedades termomecánicas, la nueva familia de poliimidas basada en 4,4'-diaminotriphenilmetano y varios dianhidridos aromáticos, aplicando los métodos alternativos de síntesis

- b) Analizar la estructura química de las poliimidas que resultan de la imidación química de ácido poliámico y policondensación en un paso a alta temperatura; haciendo énfasis en la presencia y concentración de defectos de sitio en la cadena mediante técnicas espectroscópicas.

- c) Estimar la consecuencia que ocasionan los defectos de sitio en la estabilidad de las propiedades térmicas y mecánicas de las poliimidas resultantes.

- d) Estudiar la solubilidad de las poliimidas sintetizadas por las dos diferentes rutas

CAPITULO II
DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

Los materiales utilizados en la experimentación se presentan en las tablas 2.1, 2.2 y 2.3. En la primera se encuentran los reactivos utilizados en la síntesis del monómero 4,4'-diaminotrifetilmetano. En la segunda están los reactivos empleados para la síntesis de los polímeros. Finalmente en la tercera tabla se encuentran los disolventes utilizados como medios de reacción y otros más que se ocuparon para la purificación de los monómeros.

Tanto los reactivos como los disolventes fueron adquiridos de Aldrich Chemical Corp. y Chriskev Corp. (USA). En las tablas se indica el método de purificación que se utilizó en los reactivos y disolventes que requerían un mayor grado de pureza que el ofrecido por el proveedor.

Tabla 2.1. Reactivos utilizados para la síntesis del monómero 4,4'-diaminotrifetilmetano. (DA-TPM)

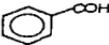
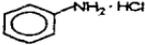
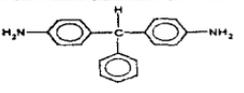
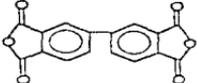
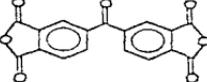
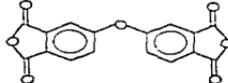
Compuesto	Método de purificación	T _f (T _{eb})
 Anilina	Destilado en vacío a 87°C y 20mmHg	(184)
 Benzaldehído	Se usó directo de proveedor Pureza: 99+%	(178-179)
 Hidrocloruro de anilina	Se usó directo de proveedor Pureza: 97%	196-198

Tabla 2.2. Reactivos empleados en la síntesis de polímeros.

Compuesto	Método de purificación	T _r (T _g)
 <p data-bbox="150 243 367 295">4,4'- Diaminotrifetilmetano (DA-TPM)</p>	<p data-bbox="398 181 792 222">Recristalizado en benceno y sublimado a 110°C y 10⁻⁴ Torr.</p>	<p data-bbox="813 181 916 202">124-125</p>
 <p data-bbox="150 393 367 450">dianhidrido 3,3',4,4'- bifeniltetracarboxílico (BPDA)</p>	<p data-bbox="450 331 740 367">Se usó directo de proveedor Pureza: 99.5%</p>	<p data-bbox="839 331 880 352">300</p>
 <p data-bbox="139 549 388 606">dianhidrido 3,3',4,4'- benzofenontetracarboxílico (BTDA)</p>	<p data-bbox="450 502 740 538">Se usó directo de proveedor Pureza: 98%</p>	<p data-bbox="839 502 880 523">225</p>
 <p data-bbox="145 709 388 745">anhidrido 4,4'oxidifáltico (ODPA)</p>	<p data-bbox="450 657 740 694">Se usó directo de proveedor Pureza: 99+%</p>	<p data-bbox="818 657 911 678">226-227</p>

Continuación de la Tabla 2.2

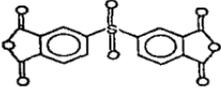
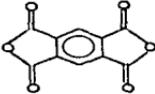
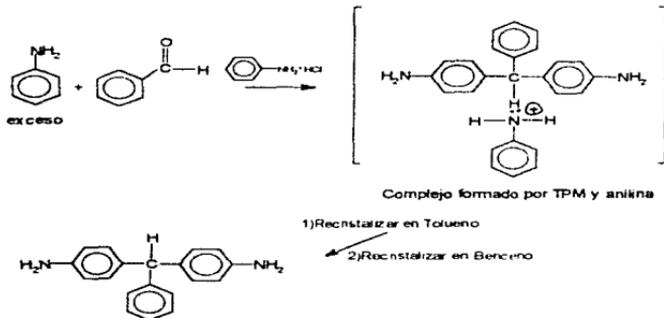
 <p>dianhidrido-3,3',4,4' difeniilsulfonetetracarboxílico (DSDA)</p>	Se usó directo de proveedor Pureza: 99+%	287-288
 <p>dianhidrido 1,2,4,5- bencentetracarboxílico (dianhidrido piromelítico) (PMDA)</p>	Recristalizado de anhídrido acético y sublimado a 10^{-5} Torr y 245-250°C.	284-285

Tabla 2.3. Disolventes utilizados en la síntesis de los polímeros.

Disolvente	Método de purificación	T _m , °C
Anhidrido acético (Ac ₂ O)	Se usó directo de proveedor Pureza: 99+%	138
Anhidrido trifluoroacético (TFAc ₂ O)	Se usó directo del proveedor Pureza: 99+%	39.5-40
Benceno	Se usó directo del proveedor Pureza: 99+%	80
Cloroformo	Se usó directo del proveedor Pureza: 98%	61
Dioxano	Se usó directo del proveedor Pureza: 99%	101-102
Hexano	Se usó directo del proveedor Pureza: 95+%	68-69
1-Metil 2-pirrolidone (NMP)	Secado y destilado con CaH ₂ , se almacenó en la oscuridad sobre BaO	202-204
N,N'-Dimetilformamida (DMF)	Secado y destilado con CaH ₂ , se almacenó en la oscuridad sobre BaO	153
Nitrobenzono (NB)	Se usó directo del proveedor Pureza: 99+%	210-211
Tetracloruro de carbono	Se usó directo del proveedor Pureza: 99+%	76-77
Tetrahidrofurano (THF)	Se usó directo del proveedor Pureza: 99+%	66
4,4'- Tetrametiletiléndiamina (TMDA)	Se usó directo del proveedor Pureza: 99%	120-122

2.2. Síntesis del monómero 4,4'-diaminotrifenilmetano (DA-TPM)

El esquema de síntesis para el monómero 4,4'-diaminotrifenilmetano se muestra a continuación:



Esquema VI.

A un matraz de tres bocas de fondo redondo se le adaptó un refrigerante y una entrada para flujo de nitrógeno. En este se pusieron 100ml (1.097mol) de anilina, 12ml (0.1180mol) de benzaldehído y 1.67g (0.0128mol) de hidrocloreuro de anilina como catalizador. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación y con flujo de nitrógeno constante. Se calentó mediante un baño de glicerina hasta temperaturas de 130-140°C durante hora y media.

La solución resultante de la reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente sin suspender el flujo de nitrógeno. Se observó la formación de un precipitado en la solución.

El precipitado obtenido se filtró y se lavó repetidas veces con una mezcla de etanol-agua. El producto fue secado en vacío (10^{-4} Torr).

El análisis hecho al precipitado por TGA (ver figura 2.1), indicó que se trataba de un complejo formado por DA-TPM y anilina. La estructura de dicho complejo se muestra en el esquema VI.

Este complejo que resulta como producto no puede ser utilizado en la reacción de policondensación, debido a que la anilina compite con el DA-TPM en la acilación. Por esta razón es necesario destruir el complejo formado. Para esto se recristaliza repetidas veces el producto en tolueno.

Al recrystallizar, el complejo anterior se elimina, pero se forma otro con tolueno. El nuevo complejo formado tampoco es bueno para la policondensación, porque afecta a la estequiometría de la reacción. Para eliminarlo es necesario recrystallizar con benceno.

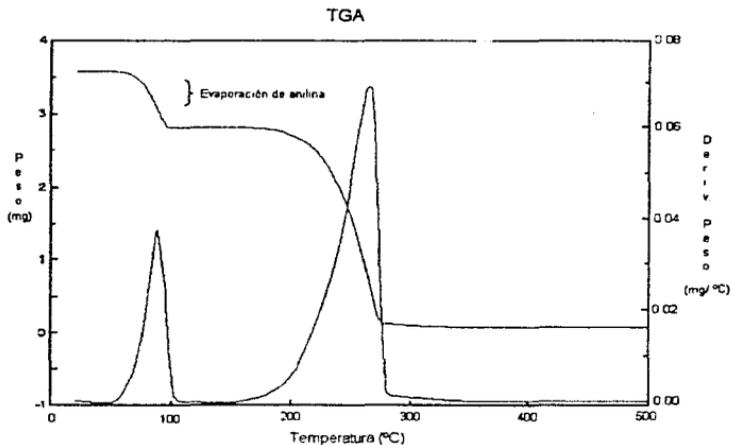


Figura 2.1. TGA del complejo que forma la DA-TPM y la anilina.

Finalmente el producto se seca en vacío (10^{-4} Torr) y a una temperatura de 95°C por 8-10hrs. Con este tratamiento se destruye el complejo formado con benceno y se obtiene el monómero 4,4'-diaminotrifilmetano, grado polimérico con punto de fusión de $124\text{-}125^{\circ}\text{C}$.

La confirmación de la estructura del monómero se efectuó por Resonancia Magnética Nuclear. (Figura 2.2).

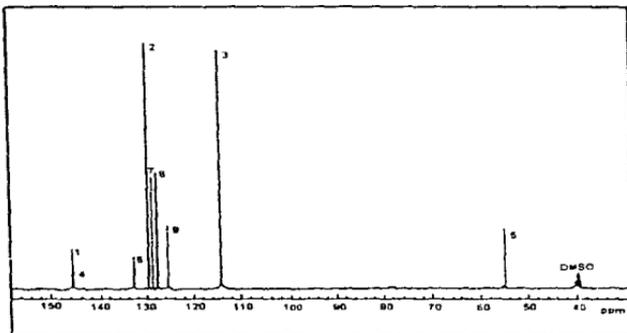
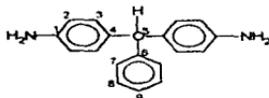
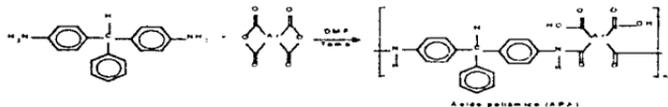


Figura 2.2 Espectro de RMN del DA-TPM

2.3. Síntesis de polímeros

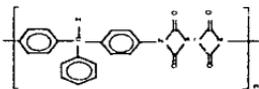
2.3.1. Síntesis de poliimida por policondensación en dos pasos

La segunda etapa de la síntesis de la poliimida puede ser realizada en dos formas diferentes, éstas se presentan en el siguiente esquema de reacción.

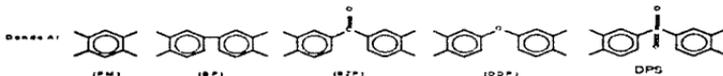


Ácido poliámico (PAA)

Disolución térmica
en ácido caproico
375-380°C
Polimerización térmica
en ácido caproico
(25°C 24hrs. Ar_1O_1TMDA)



Polímero (P-ATM)



Debido a la semejanza que existe en el desarrollo experimental de la síntesis, cuando se emplea cualquiera de los anteriores dianhidridos, se tomó como ejemplo al piromelítico (PMDA) para ilustrar la síntesis.

Síntesis de ácido poliámico (APA)

Se preparó una disolución con 2.24g (0.008mol) de 4,4'-diaminotriphenilmetano en 20ml de NMP a 0°C. A esta disolución se le agregaron 1.78g (0.008mol) de dianhidrido piromelítico y se mantuvo en agitación durante 4hrs a 25°C. Al término de la reacción se observó una solución viscosa color violeta con la cual fueron elaboradas las películas.

La elaboración de las películas de los polímeros se realizó de la siguiente manera: sobre una placa perfectamente limpia se vierte un poco de solución y se extiende con la ayuda de barras de acero inoxidable. Las películas se secan en vacío (25 mmHg) a 80°C durante 3hrs. Posteriormente se someten a un segundo secado en vacío alto (10^{-6} Torr) hasta que presenten peso constante.

Para IR se hicieron películas delgadas (5 μ m) y gruesas (50 μ m) para los análisis térmicos y mecánicos.

- **Imidación térmica**

La película de ácido poliámico en estado condensado se calentó a 300°C durante media hora. Después de este tratamiento térmico tenemos una película de poliimida color amarillo.

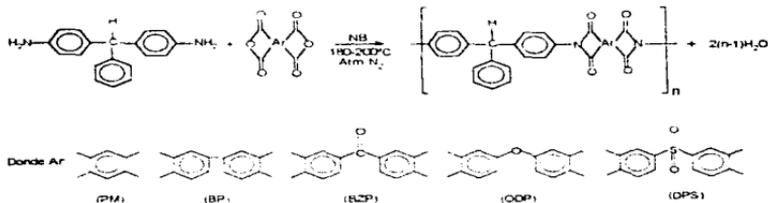
- **Imidación Química**

Las películas de ácido poliámico totalmente secas se sumergieron en la mezcla de imidación constituida por $\text{Ac}_2\text{O/TMEDA/Tolueno}$ (1:2:4.5) y se mantuvieron en ella durante 24-30hrs a 25°C.

Al término de la reacción se tenían películas de poliimida de color amarillo. Estas fueron retiradas de la mezcla de imidación para hacerles una extracción con tolueno y retirarles el disolvente remanente. Después fueron colocadas en unos sujetadores metálicos para secarlas en vacío (25mmHg) a 275°C durante 5hrs. Posteriormente se sometieron a un segundo secado en vacío alto (10^{-1} Torr) a temperatura ambiente hasta que las películas presentaron peso constante.

2.3.2. Síntesis de poliimidas por policondensación en un paso a alta temperatura

La obtención de poliimidas por la ruta de un paso se muestra en el siguiente esquema de síntesis.



El desarrollo experimental de esta síntesis también se ilustra con el dianhidrido pirromelítico (PMDA).

Para realizar esta síntesis se utilizó un matraz de bola con tres bocas, una de ellas se utilizó para adaptar un condensador, en otra de las bocas se colocó una entrada de flujo de nitrógeno y la tercera fue utilizada para agregar los reactivos al matraz.

Se preparó una disolución con 2.24g (0.008mol) de 4,4'-diaminotriphenilmetano en 30ml de nitrobenzeno. A esta disolución se le agregaron 1.78g (0.003mol) de dianhidrido piromelítico y se mantuvo en agitación durante un período de 5hrs manteniendo la temperatura en el intervalo de 180-200°C. Desde el inicio de la reacción la disolución se mantiene en atmósfera de nitrógeno. Al finalizar el tiempo de reacción se observó una solución amarilla, que se dejó enfriar a 60°C para hacer las películas.

Se vertió un poco de poliimida en solución, sobre una placa de vidrio y se extendió con la ayuda de una barra de acero inoxidable para controlar el espesor de la película que se hace.

Las películas se sometieron a un secado en vacío alto (10^{-6} Torr) hasta que su peso se mantuvo constante. Después de este tratamiento las películas se retiran de las placas de vidrio y se colocan en unos sujetadores metálicos. Estas se calientan a 275°C durante tres horas y en vacío de (25 mmHg).

2.4. Técnicas de análisis utilizadas

2.4.1 Viscosidad inherente

La viscosidad inherente (η_{inh}), se empleó como una medida equivalente del peso molecular del ácido poliámico y poliimida sintetizados por uno y dos pasos. Para las determinaciones se prepararon soluciones del polímero en DMF en concentraciones de 0.5g/dL a 25°C. Solo para la poliimida basada en BPZ, η_{inh} fue determinada en una solución de nitrobenceno con 0.5g/dL a 50 °C. Las mediciones se realizaron en un viscosímetro tipo Ubbelohde.

Para mantener constante la temperatura de las disoluciones se empleó un termostato marca Techne modelo TU-16D.

La fórmula utilizada para calcular la viscosidad inherente fue la siguiente:¹³

$$\eta_{inh} = (\ln \eta_r) / C$$

donde:

η_{inh} =Viscosidad inherente, dL/g

$\eta_r = t/t_0$ = Viscosidad relativa

C= Concentración de cada solución, g/dL

t= Tiempo de flujo de la solución polimérica, seg

t_0 = Tiempo de flujo del disolvente, seg

2.4.2. Espectroscopia de Infrarrojo, Resonancia Magnética Nuclear y Ultravioleta

La confirmación de la estructura química de los compuestos modelo y los polímeros se llevó a cabo mediante las técnicas de espectroscopia de infrarrojo (IR), resonancia magnética nuclear (RMN) y ultravioleta (UV)

Para el análisis de IR, los espectros de las muestras se corrieron en un intervalo de 600 a 4000 cm^{-1} a temperatura ambiente y en un espectrómetro de infrarrojo FT-IR Nicolet Modelo 510P. Para los compuestos modelo se prepararon pastillas con bromuro de potasio y para los polímeros películas de 5 μm

Para las pruebas de ^{13}C RMN de los polímeros se utilizó un equipo de resonancia magnética nuclear marca Varian, modelo Unity 300. Las muestras se corrieron a una frecuencia de 300 Mhz para ^1H y 75 Mhz para ^{13}C . se utilizó como línea de referencia interna la de TMS. Se empleó como disolvente DMF deuterada

Los espectros de ^{13}C RMN de estado sólido fueron obtenidos por el desacoplamiento de protones en un espectrofotómetro RMN Variant Unity Plus 300 a 75.47MHz. Se emplearon aproximadamente 300 mg de cada muestra, en forma de película.

Los espectros de ultravioleta de algunos de los polímeros se corrieron en un espectrofotómetro de UV-Visible SHIMADZU modelo UV-3101PC. Para este análisis se prepararon películas de 1 μ m sobre placas de cuarzo y se corrieron en un intervalo de 190-600nm.

2.4.3. Análisis Térmico

Para la realización de este análisis se utilizó un analizador termogravimétrico de alta resolución marca Du Pont modelo TGA-2950. Los análisis se realizaron en atmósfera de nitrógeno, a una velocidad de calentamiento de 5°C/min.

2.4.4. Análisis termomecánico

Este tipo de análisis fue realizado en un analizador termomecánico, Modelo TMA2940 TA Instruments. Las muestras se corrieron en atmósfera de nitrógeno, a 5°C/min y 0.1N de fuerza. Las dimensiones de las muestras empleadas fueron 13x4x0.05mm.

2.4.5. Solubilidad

Esta medida nos permite conocer la procesabilidad del polímero. Las pruebas de solubilidad se realizaron siguiendo el procedimiento siguiente: a 0.2g de muestra se le añadieron 0.8 g de disolvente, se mantuvo en agitación durante 3hrs. Si la muestra no se disolvía, se agregaba disolvente hasta alcanzar una concentración del 10% de polímero. En este caso se mantenía en agitación por 24 hrs

2.4.6. Pruebas mecánicas

Para analizar las propiedades mecánicas de los materiales sintetizados se empleo una máquina Instron, Modelo 111. Se tomaron cinco muestras de cada material de 30x9x0.005 mm. Las muestras se sometieron a tracción con una velocidad de 1mm por minuto.

2.4.7. Rayos X

El análisis realizado por esta técnica se efectuó en un Difractómetro de polvos Siemens D500, a 35kV, 30mA y bajo radiación de Cu K α . Se empleó el Software Diffrac AT 3.0. Las dimensiones de las muestras utilizadas fueron de 35x25x0.05 mm.

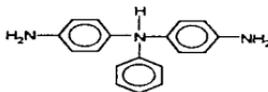
CAPÍTULO III
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. 4,4'-Diaminotrifenílmetano

El único trabajo que ha reportado el empleo del monómero 4,4'-diaminotrifenílmetano en la síntesis de poliimidas es el publicado por Koton et al en 1980.²⁹ Él probó entonces la síntesis de las poliimidas: poli(trifenílmetano piromelitimida), PM-TPM, y la poli(trifenílmetano oxidiftalimida), ODP-TPM. Los resultados que obtuvo fueron insatisfactorios. Las poliimidas resultaron insolubles en disolventes orgánicos y sumamente frágiles. Sus propiedades físico-químicas no fueron lo suficientemente buenas como para despertar interés y dar seguimiento a esa investigación.

El intenso desarrollo que han tenido las poliimidas durante los últimos 15 años, ha traído consigo nuevas alternativas de síntesis. El estudio de las rutas diferentes a la imidación térmica de ácido poliámico, que utilizó Koton en su investigación, permite pensar que el poco éxito que tuvieron inicialmente las poliimidas basadas en DA-TPM fue consecuencia del empleo de un método inadecuado de síntesis.

La aseveración anterior se soporta en los resultados de los trabajos publicados por Vasilenko³⁰ y Oishi³¹, quienes sintetizaron poliimidas basadas en el monómero N,N'-diaminotrifenílamina (DA-TPA), cuya estructura es muy similar a la del DA-TPM, solo que de síntesis mucho más complicada.



Estructura del N,N'-diaminotrifenilamina (DA-TPA).

Las rutas que ellos emplearon para producir sus poliimidas, fueron la imidación química de ácido poliámico³¹ y la policondensación de un paso a alta temperatura,³² respectivamente.

Las poliimidas sintetizadas fueron solubles en disolventes orgánicos y además presentaron nivel aceptable de propiedades mecánicas. Lo anterior, aunado a la similitud que existe entre las estructuras del DA-TPM y DA-TPA, muestra de manera convincente que los resultados obtenidos por Koton, fueron consecuencia del uso de un método inadecuado para producir poliimidas basadas en el monómero 4,4'-diaminotrifenilmetano.

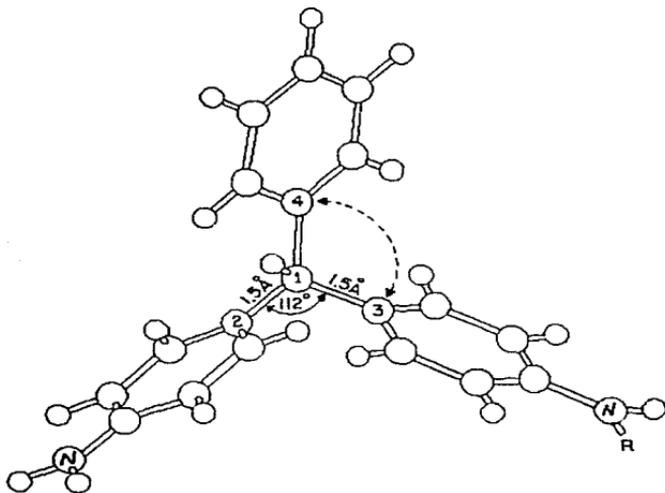
Por tal motivo es válido retomar la estructura del DA-TPM para estudiar la viabilidad de producir una nueva familia de poliimidas, procesables y con buenas propiedades mecánicas, resultado de la utilización de los métodos alternativos de síntesis: la imidación química de APA y la ruta de un paso.

3.1.1. Simulación del monómero 4,4'-diaminotriifenilmetano

Uno de los factores más importantes que influyen en la de procesabilidad de las poliimidas, es la movilidad del grupo puente, porque dependiendo del giro libre que tenga podrá favorecer a la solubilidad de la correspondiente poliimida.

Por este motivo es conveniente estudiar previamente este parámetro para estimar la posibilidad de obtener poliimidas basadas en DA-TPM solubles. Para esto se realizó un estudio teórico de la molécula del 4,4'-diaminotriifenilmetano y un compuesto modelo de la cadena polimérica basado en una monoamida y ácido tereftálico (Ver figura 3.1).

Primero se realizó la minimización completa de las moléculas con el método de mecánica molecular MMX-89. La estructura se optimizó mediante el método semiempírico de orbitales moleculares AM1. La simulación fue realizada en una supercomputadora Cray en el software UniChem desarrollado por Cray Research Inc.



R = H; -CO-Ph-COOH

Fig. 3.1. Estructura del DA-TPM y compuesto modelo.

Los parámetros estructurales y las barreras rotacionales del átomo central de carbono fueron calculados tanto para el DA-TPM como para el compuesto modelo. Esto con la finalidad de estimar los posibles obstáculos que impedirían la rotación interna de los fragmentos de la cadena polimérica, y del grupo puente característico de este monómero.

Los datos que se obtuvieron muestran que el átomo central de carbono en la molécula del DA-TPM tiene hibridación sp^3 y por consiguiente una estructura piramidal. Los valores calculados para los ángulos de los carbonos C_1 , C_2 , y C_3 se muestran en la figura 3.1.

La barrera rotacional del anillo lateral alrededor del carbono central del DA-TPM fue de 5.89 Kcal/mol. Para el caso del compuesto modelo este mismo valor se incrementó a 6.39 Kcal/mol. Ambos valores están dentro del intervalo de 5-7 Kcal/mol característico de los grupos puente que forman cadenas flexibles de poliimidas del tipo C, (ver tabla 2.1), basadas en diaminas convencionales como 4,4'-diaminodifenilmetano o 4,4'-diaminodifenilóxido.³⁰⁻³²

Los resultados obtenidos teóricamente para DA-TPM, están acorde con los datos experimentales concernientes a la flexibilidad de las cadenas de poliimida basadas en N,N'-diaminotrifetilamina. Para esta poliimida la flexibilidad de equilibrio, σ , fue calculada anteriormente por la ecuación II:³²

$$\sigma = A^{1/2} / A_e^{1/2}$$

donde: A es el valor experimental del segmento de Kuhn
A_e es el valor teórico para el mismo segmento, calculado para el caso de la rotación libre alrededor de enlaces virtuales.

Ecuación II

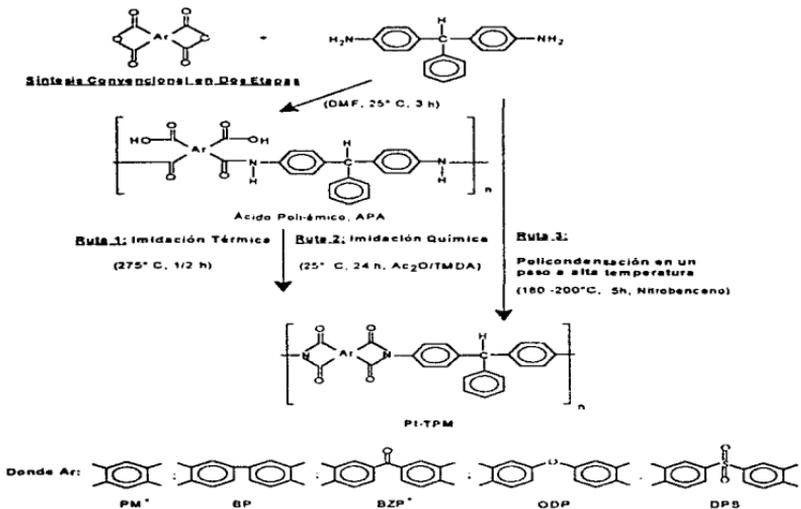
Los valores de σ obtenidos son menores a 1.1, lo cual indica que el obstáculo para la libre rotación interna de las macrocadenas es mínima. Varias de estas poliimidadas presentaron buena solubilidad en 1,1,2,2-tetracloroetano y solventes amida.³¹

El efecto pendiente causado por el anillo aromático lateral de las moléculas DA-TPM y DA-TPA permite incrementar la solubilidad de las poliimidadas correspondientes. Este efecto aunado al volumen del anillo lateral hará que las interacciones intermoleculares disminuyan y por lo tanto obtener materiales menos densos.³²

Por las observaciones anteriores basadas en los resultados de los cálculos teóricos y los estudios previos realizados a la molécula del DA-TPA, se concluye que el DA-TPM es un monómero promisorio para la obtención de PI's con buenas propiedades mecánicas y procesables.

3.2. Síntesis de polímeros

Para tener un estudio completo de las PI-TPM, fueron empleadas las tres rutas de síntesis. Éstas se muestran en el esquema VII.



*PM y BZP usados en las tres rutas de síntesis; BP, ODP y DPS-solamente en la policondensación en un paso.

Esquema VII

3.2.1. Imidación térmica de ácido poliámico en estado condensado

La síntesis de las PI-TPM efectuada por la imidación térmica de APA, se llevó a cabo mediante el calentamiento de las películas de ácido poliámico a 275°C y durante 1/2 hr, tal como está indicado en el esquema VII. En esta parte del estudio se emplearon las poliimidadas PM-TPM y BZP-TPM.

Las películas de PI-TPM producidas fueron sumamente frágiles. En el mejor de los casos se obtuvieron películas defectuosas autosoportadas, que con la más mínima presión se destrozaban. La aplicación de esta ruta de imidación, produjo los mismos resultados que los obtenidos por Koton.²⁹

La explicación más probable a las características insatisfactorias de éstas películas es que bajo las drásticas condiciones, en las que se realiza la imidación térmica, es muy factible que se presente la pérdida de peso molecular que muchas veces es irrecuperable en las poliimidadas.²⁻⁴

La confirmación de la estructura química se realizó mediante espectroscopía de infrarrojo FTIR y ¹³C RMN de estado sólido. En la figura 3.2 se muestra el espectro de FTIR para la poliimida BZP-TPM, en el cual se ilustran de forma general las bandas, características de las poliimidadas.

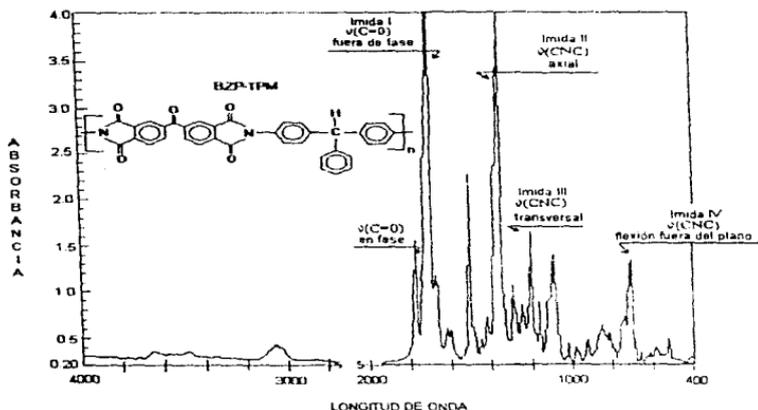


Fig 3.2. Espectro de IR para la poliimida BZP-TPM

Del espectro se observan las siguientes bandas:

- Imida I: ν (C=O) en fase y fuera de fase a 1782 y 1721 cm^{-1} respectivamente.
- Imida II: ν (CNC) axial a 1383 cm^{-1}
- Imida III: ν (CNC) transversal a 1107 cm^{-1}
- Imida IV: ν (CNC) fuera del plano a 722 cm^{-1}

Para el espectro particular de la BZP-TPM se observa que cerca de 1670 cm^{-1} está situada la banda que corresponde al carbonilo de la benzofenona.

A continuación se presenta el espectro de ^{13}C RMN de estado sólido (Fig 3.3) que corresponde a la poliimida BZP-TPM.

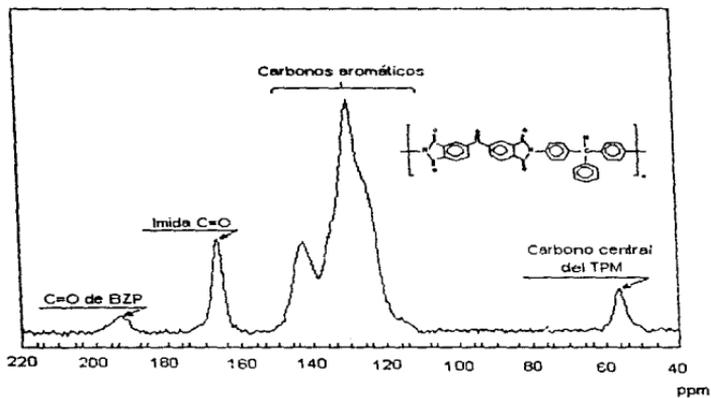


Figura 3.3. Espectro de ^{13}C RMN de estado sólido de la poliimida BZP-TPM.

Como se puede ver la resonancia del carbonilo de la imida, ocurre alrededor de 165 ppm. El pico correspondiente al carbono central del DA-TPM esta localizado en 56 ppm. Los carbonos aromáticos muestran dos picos anchos en la región de 120-150 ppm, particularmente para la BZP-TPM se observa una señal para el carbonilo de la benzofenona en 193 ppm.

La conversión de ácido poliámico a poliimida, que en la literatura se ha llamado grado de imidación (i),^{2,5} fue seguido por el método de FTIR desarrollado en trabajos anteriores.¹⁵ Este método está basado en la normalización de la intensidad de la banda imida IV localizada a 722cm^{-1} , mediante la banda de referencia situada alrededor de 1010cm^{-1} que corresponde a una estructura aromática. La elección de esta banda se debe a que su intensidad no sufre cambios durante el proceso de imidación, solamente depende de el espesor de la película que se utiliza.

De acuerdo a la literatura las conversiones máximas, cercanas al 100%, se obtienen por el calentamiento del precursor a 300°C durante 0.5-1hr. En estas condiciones fueron tratadas 10 muestras, de cuyos espectros se obtuvo la intensidad de las bandas imida IV y referencia. El valor de la relación $I^{\text{máx}}(\nu_{722}) / I^{\text{ref}}(\nu_{1010})$ fue prácticamente constante. Se utilizó como estándar para calcular la conversión.

El grado de imidación, i , fue calculado por la siguiente ecuación:

$$i = \frac{I^{EXP}(v_{722}) / I(v_{1010})}{I^{MAX}(v_{722}) / I^{REF}(v_{1010})} \times 100$$

Donde:

$I^{MAX}(v_{722})$ = Intensidad máxima de la banda imida IV a $\sim 722 \text{ cm}^{-1}$;

$I^{EXP}(v_{722})$ = Intensidad obtenida experimentalmente la banda imida IV a $\sim 722 \text{ cm}^{-1}$;

$I(v_{1010})$ = Intensidad de la banda de referencia, imida III a $\sim 1010 \text{ cm}^{-1}$.

La optimización de las condiciones de la imidación térmica de ácido poliámico, mostró que con un tratamiento de $\sim 275^\circ\text{C}$, durante media hora es suficiente para que las poliimidas alcancen el máximo grado de imidación. Esto fue confirmado por la desaparición completa de las bandas características del prepolímero y por los valores de i , que fueron indistinguibles de los obtenidos a 300°C . Un calentamiento más prolongado de las muestras, a temperaturas mayores, no incrementó el grado de imidación. Los respectivos espectros de FTIR, no presentaron cambios cualitativos ni cuantitativos.

Se probó la solubilidad de las poliimidas obtenidas y solo fueron solubles en ácido sulfúrico concentrado, lo cual pone de manifiesto la difícil procesabilidad que presentan las PI-TPM que son sintetizadas por esta ruta

Por la fragilidad que mostraron éstas películas, no fueron aceptadas para pruebas mecánicas.

3.2.2 Imidación química de ácido poliámico

La imidación química de APA consiste en convertir el ácido poliámico a poliimida final mediante una mezcla deshidratante, generalmente constituida por un anhídrido de ácido tetracarboxílico y una amina terciaria como catalizador. La imidación se realizó sumergiendo las películas de ácido poliámico en la mezcla de imidación a temperatura ambiente y durante 24-30 hrs. (ver esquema VII).

Los dianhidridos con los que se trabajó fueron los mismos que los empleados en la imidación térmica: PMDA y BZPH.

La mezcla de imidación más frecuentemente usada en los trabajos publicados es la formada por anhídrido acético y piridina (50/50% vol). Por lo cual, en las primeras pruebas realizadas para convertir las películas de ácido poliámico a poliimida, fue utilizada esta formulación en la mezcla de imidación. La piridina disolvió parcialmente al prepolímero formado, dañando su superficie. Por consiguiente las películas resultantes de esta mezcla fueron opacas, quebradizas y presentaban defectos serios en su superficie.

Para resolver el problema que causó la piridina, se optó por buscar un catalizador sustituyente con menor poder disolvente, para esto fue necesario reformular la mezcla de imidación. Después de la optimización se encontró que el uso de la amina terciaria, N,N'-tetrametiletilén diamina (TMEDA) como catalizador era adecuado. Cabe señalar que no se conocen todavía trabajos que incluyan esta amina en la imidación química para la síntesis de PI-TPM.

La mezcla de imidación desarrollada especialmente permitió conversiones completas de ácido poliámico a poliimida, al igual que en la mezcla convencional, cuando las películas de ácido poliámico eran sumergidas en la mezcla de imidación entre 24-30hr a temperatura ambiente. La TMEDA no disuelve al prepolímero, solo lo hincha permitiendo mayor difusión de la mezcla. De esta forma se obtuvieron películas autosoportadas, transparentes y sin defectos en su superficie.

La confirmación de la estructura química y el seguimiento de la conversión de las poliimidadas obtenidas por esta ruta se realizó mediante las técnicas de espectroscopia FTIR y RMN de estado sólido. Los espectros que se obtuvieron presentaron el mismo aspecto que los pertenecientes a las poliimidadas de imidación térmica (ver figuras 3.2 y 3.3). Las señales características de las poliimidadas fueron observadas en la misma posición y con la misma forma o intensidad. Esto indica que ambas rutas producen poliimidadas con estructura semejante. El grado de imidación, i , fue prácticamente del 100%.

Un resultado impactante fue el descubrir que las PI's sintetizadas por imidación química fueron solubles, aún cuando se sabe que poseen la misma estructura y grado de imidación que las poliimididas obtenidas por imidación térmica.

En la tabla 3.2 se muestran éstos resultados de solubilidad.

Tabla 3.2. Solubilidad de las poliimididas sintetizadas por imidación química.

Polimero	DMF	NMP	THF	C ₂ H ₄ Cl ₂	NB*	p-cloro- fenol*	m- cresol*
BZP-TPM	s	s	s	s	s	s	s
PM-TPM	s	s	s	s	s	s	s

s=Soluble

* Se usó calentamiento 100-150°C

De la tabla se observa que las PI-TPM fueron solubles en THF, dicloroetano disolventes amidicos y bajo calentamiento a 100-150°C en disolventes fenólicos. Lo cual indica que la insolubilidad reportada anteriormente de las PI TPM²⁹ no es una propiedad inherente de éstas, es causa del método inadecuado por el que son sintetizadas.

La solubilidad de las PI-TPM producidas por imidación química de APA, se debe en gran medida a las condiciones suaves bajo las que ocurre la ciclización. En cambio en la imidación térmica de APA las condiciones de imidación son tan drásticas que es muy probable que se presente entrecruzamiento y se produzcan poliimididas insolubles.

Los disolventes fenólicos en los que se utilizó calentamiento, prometen ser candidatos promisorios para ser utilizados en la policondensación en un paso a alta temperatura.

La solubilidad de las PI-TPM obtenidas por imidación química de ácido poliámico, permitió caracterizarlas por RMN de estado líquido. El espectro de ^{13}C RMN de la poliimida BZP-TPM (ver figura 3.4) mostró 18 señales correspondientes a los carbonos poliméricos esperados.

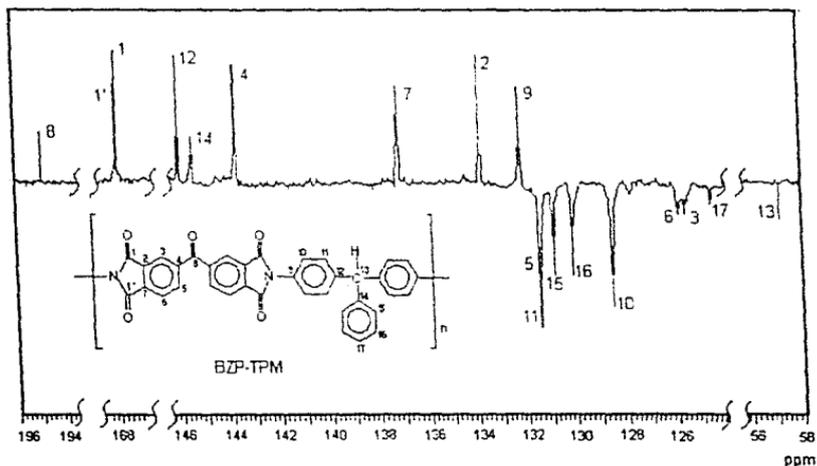


Figura 3.4. Espectro de ^{13}C RMN de estado líquido de la poliimida BZP-TPM.

Todas las bandas observadas fueron estrechas. Los carbonilos de la ciclo imida se presentan como un duplete a 168 ppm. La resolución del método permitió la separación de las bandas que identifican las dos posiciones diferentes (meta y para) de éstos con respecto al grupo puente $-CO-$.

La señal de este último en el espectro de la BZP-TPM se localizó en 195 ppm. La resonancia del carbono central del fragmento del trifenilmetano se ubica en 57 ppm. Finalmente las señales correspondientes a los carbonos aromáticos se aprecian como un conjunto de 14 bandas estrechas situadas entre 124 y 146 ppm.

Las poliimidas de imidación química de APA exhibieron buenas propiedades térmicas y un nivel aceptable de propiedades mecánicas. Tal como se muestra en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Propiedades térmicas y mecánicas de las poliimidas sintetizadas por imidación química.

Polimero	η_{inh} (dL/g)	Módulo de Young (GPa)	Esfuerzo a la tensión (MPa)	Elonga- ción a la ruptura (%)	T_g °C	Temperatura de pérdida en peso por TGA, °C			
						Aire		N ₂	
						5%	10%	5%	10%
BZP-TPM	1.1	1.3	135	45	288	457	482	506	531
PM-TPM	1.4	1.8	158	28	375	505	529	538	564

Los valores de elongación a la ruptura, esfuerzo a la tensión y temperatura de transición vítrea para las poliimidas de la tabla 3.1 son comparables a los valores correspondientes a las mismas propiedades de las poliimidas basadas en N,N'-diaminotriifenilamina³¹. La ventaja importante de las PI-TPM es la disponibilidad del monómero.

Los valores reportados por TGA indican que la descomposición térmica de éstos polímeros inicia arriba de los 400°C, dentro del intervalo correspondiente a las poliimidas de los grupos C y D (ver tabla 1).

Los resultados obtenidos de la síntesis por imidación química de ácido poliámico conducen a las siguientes aseveraciones:

- La imidación química de ácido poliámico fue utilizada por primera vez en este trabajo para la producción de PI-TPM, como ruta alternativa de síntesis, lo cual permitió obtener poliimidas solubles y con propiedades térmicas y mecánicas aceptables.
- Por los resultados que se han presentado se deduce que la insolubilidad y fragilidad de las PI-TPM no son propiedades inherentes de las poliimidas y que el fracaso que inicialmente tuvieron²⁹ se debió al uso de un método inadecuado de síntesis.

- El uso de la N,N'-tetrametiletilén diamina como catalizador permitió conversiones completas de APA a poliimida, en las mismas condiciones de temperatura y tiempo de reacción que la mezcla convencional que utiliza piridina. La ventaja de utilizar TMEDA es que resuelve el problema de disolución de las películas de precursor. Las poliimidadas que se obtienen son transparentes y con nivel aceptable de propiedades mecánicas.
- Debido a la solubilidad de las poliimidadas sintetizadas por imidación química de APA en disolventes fenólicos, se utilizó la policondensación en un paso a alta temperatura para la síntesis de PI-TPM. Los resultados obtenidos se discuten en la siguiente sección.

3.2.3. Policondensación en un paso a alta temperatura

En los antecedentes del área de las poliimidadas no se encuentran trabajos relacionados, ni previos en los que se reporte la utilización de la policondensación en un paso para producir poliimidadas basadas en DA-TPM. El único trabajo cercano que se encontró fue el publicado por Oishi³¹, en donde se sintetizaron poliimidadas basadas en N,N'-diaminotrifenilamina (DA-TPA), como la poli(trifenilamina piromelitimida) por la ruta de un paso. No obstante los datos de ese trabajo no se encuentran sistematizados.

Se realizaron diversas pruebas para la síntesis de las poliimidas BZP-TPM y PM-TPM con las que se había estado trabajado en las rutas anteriores. Se probó la síntesis en NB, p-clorofenol y m-cresol variando las condiciones de reacción como temperatura, tiempo y concentración. En el desarrollo experimental de este método no hay necesidad de dosificar los monómeros que se utilizan en estado sólido durante la síntesis, (a diferencia de la ruta de dos pasos), ya que éstos solo se colocan en un matraz y mediante el calentamiento de la mezcla de reacción se obtiene la poliimida. Esta es una ventaja técnica muy importante sobre la imidación química de APA, ya que elimina el paso de la síntesis del prepolímero y los problemas que implica la mezcla de imidación.

Las mejores condiciones de reacción que se encontraron indicaron que los pesos moleculares más elevados se obtiene son cuando la reacción se efectúa en nitrobenzono con concentraciones del 10-15% de sólidos, entre 180 y 200°C, durante 4-5 horas y con atmósfera de nitrógeno.

Las poliimidas que se prepararon por la policondensación en un paso, se solubilizaron desde que se encontraban en el seno de la reacción, no precipitaron aún cuando la temperatura de la disolución descendía.

Lo anterior conduce a remarcar una observación muy importante. Al tener la poliimida en solución, es posible hacer películas directamente de ella, a diferencia de la ruta de dos pasos en la cual se tiene que fabricar primero la película del precursor para después convertirla en poliimida. Esta observación muestra la facilidad técnica con la que puede ser desarrollada la policondensación en un paso, lo que representa una gran ventaja sobre la imitación química de APA.

Se observó que el método de síntesis no es tan sensible a la estequiometría de la reacción ^{2,4} A diferencia de la ruta convencional de dos pasos, en la cual la pureza de los reactivos y la exactitud en la estequiometría de la reacción constituyen los factores básicos para obtener precursores con pesos moleculares altos. Por esto fue posible utilizar otros dianhidridos, incluso de reactividad más baja que el PMDA y BZPH. Las formas estructurales de los nuevos dianhidridos probados se muestran en el esquema VII

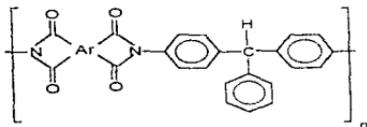
La estructura química de las poliimidadas obtenidas por la policondensación en un paso fue confirmada por FTIR y RMN. Los espectros obtenidos presentaron aspecto idéntico a los de imitación térmica y química de ácido poliámico. Ver ejemplos en las figuras 3.2 y 3.3. El grado de imitación alcanzado por esta ruta fue cercano al 100%, como lo indicaron los espectros de FTIR.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Las PI-TPM fueron solubles en disolventes orgánicos al igual que las sintetizadas por imidación química de APA. Por lo cual también fue posible caracterizarlas por RMN de estado líquido. Los espectros correspondientes presentaron un aspecto idéntico a los que anteriormente se habían obtenido por imidación química de ácido poliámico.

En la Tabla 3.3 se resumen algunas de las propiedades mecánicas y térmicas de todas las poliimidas sintetizadas por un paso

Tabla 3.3. Propiedades mecánicas de las PI-TPM sintetizadas por policondensación en un paso a alta temperatura



Ar	η_{inh} g/dl	Prop. Mecánicas			Prop. Térmicas			
		E _m GPa	σ_{br} MPa	ϵ_{br} %	Pérdida en peso por TGA, °C			
					Aire		N ₂	
					5%	10%	5%	10%
PM	1.5	2.0	164	38	502	524	530	556
BP	0.6	1.8	150	42	498	516	525	541
BZP	1.2	1.5	138	70	463	488	509	536
ODP	1.1	1.4	134	58	459	476	502	538
DPS	0.8	1.6	107	35	431	457	492	519

* η_{inh} fue determinada en una disolución de nitrobenzoceno a 0.5g/dl y 50° C.

Las películas obtenidas superaron ligeramente en propiedades mecánicas a las sintetizadas por imitación química de ácido poliámico. Sobre todo se observa esta diferencia en los valores más altos de viscosidad inherente y por consiguiente en propiedades mecánicas aventajando las PI-TPM obtenidas por un paso. En cuanto a propiedades térmicas los valores para ambas fueron comparables, también para éstas poliimidas la descomposición térmica inicia arriba de los 400°C.

La variación de los dianhidridos en la síntesis, permitió integrar una familia constituida por poliimidas con cadenas de flexibilidad variable. Se observó que mediante el cambio en la estructura de la poliimida, era posible controlar la temperatura de transición vítrea.

Se realizaron análisis termomecánicos (TMA) en todas las PI-TPM para observar la variación de la T_g con la estructura. Las curvas obtenidas se muestran en la figura 3.5. Los resultados del TMA muestran que el comportamiento de las PI-TPM está acorde con la clasificación ofrecida por Bessonov² (ver tabla 1). A las poliimidas más rígidas les corresponden las T_g 's más elevadas y éstas decrecen conforme aumenta la flexibilidad en la cadena. El orden descendiente de las T_g 's que presentaron las poliimidas es el siguiente: PM>BP>DPS>BZP>ODP.

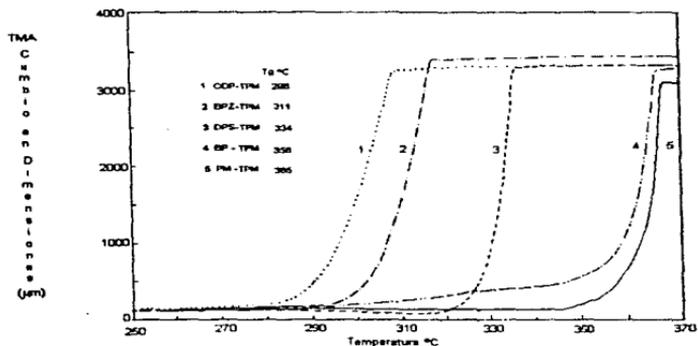


Figura 3.5. Curvas termomecánicas de las PI-TPM.

La inclusión de grupos puente en el fragmento del dianhidrido dió como resultado poliimidas tan flexibles, que por su valor de T_g , se acercan a las poliimidas termoplásticas. Esto permite pensar en tener una nueva alternativa; PI-TPM termoplásticas.

Por otra parte, el poder controlar el valor de T_g , representa una ventaja importante, que permite cubrir los requerimientos de las aplicaciones prácticas de las PI-TPM.

3.3. Comparación de las PI-TPM obtenidas por imidación química de ácido poliámico y policondensación en un paso a alta temperatura.

Tanto en el aspecto práctico como en el académico, resulta muy útil conocer los factores que controlan las propiedades de las poliimidas, para así poder diseñar una síntesis adecuada que permita producir poliimidas con las características requeridas.

De los trabajos anteriores^{32,33} se sabe que los parámetros más importantes responsables de las propiedades mecánicas son

- el peso molecular
- la estructura supramolecular
- los posibles entrecruzamientos.

Con éstos parámetros ya han sido comparadas las PI-TPM sintetizadas por la imidación térmica y química de ácido poliámico,³⁴ pero no esta última y la policondensación en un paso.

Tanto la imidación química de APA como la ruta de un paso muestran resultados similares en propiedades térmicas, sin embargo se aprecian pequeñas diferencias en propiedades mecánicas, especialmente en los valores de esfuerzo de tensión a la ruptura, como se observa en las tablas 3.1 y 3.3 de la sección 3.2.

Un fenómeno inesperado se presentó en las películas de poliimida provenientes de la imitación química de APA. Estas en un principio fueron flexibles y resistentes. Sin embargo, conforme transcurrió el tiempo se observó que perdían sus propiedades útiles y se volvían frágiles, incluso llegaron a compararse con las películas obtenidas por imitación térmica de APA. También se observó que cambiaban de color, pasando de amarillo a rojo oscuro.

Las películas de las poliimidias sintetizadas en un paso fueron superiores en este aspecto, conservaron sus propiedades mecánicas estables, aún al estar expuestas por periodos prolongados de tiempo al aire y la humedad. Esta tendencia fue verificada por el seguimiento del comportamiento del peso molecular en función del tiempo. Para ello se tomaron determinaciones de viscosidad inherente desde que estuvo recién sintetizada la poliimida hasta 220 días después de ello. En la figura 3.6 se presentan los resultados que se obtuvieron para la poliimida PM-TPM.

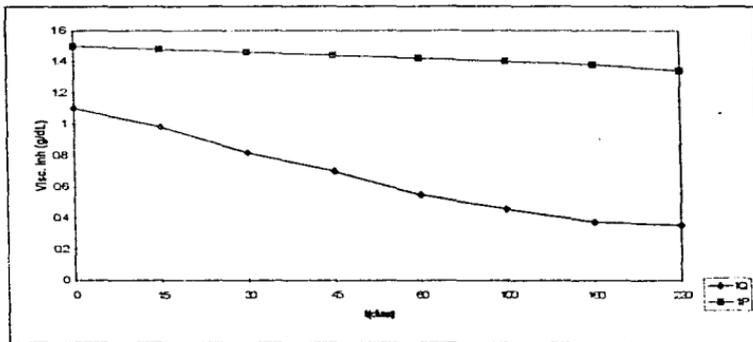
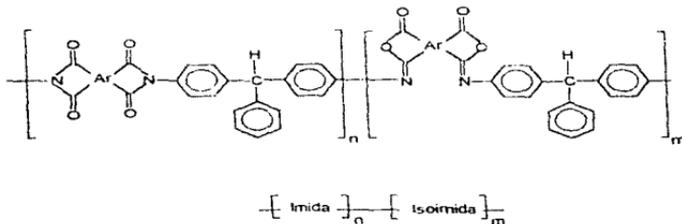


Figura 3.6. Variación del peso molecular de la PM-TPM en función del tiempo.

De la gráfica se observa que las poliimidas sintetizadas por imidación química de APA pierden peso molecular conforme transcurre el tiempo. Para las obtenidas por la policondensación en un paso esto no sucedió, el peso molecular se mantuvo casi constante, la variación que se presentó fue mínima.

La razón mas probable de la pérdida del peso molecular de las PI-TPM provenientes de la imidación química de APA, es la presencia de defectos tipo isoimida en la cadena de la poliimida (ver esquema VIII). Estos defectos son inevitables en el proceso de imidación, debido a que existen en equilibrio con la imida.²⁻⁴ Las isoimidas son entidades muy reactivas y susceptibles de ataques nucleofílicos por parte de las aminas terminales, por lo tanto es muy factible que provoquen la ruptura de las cadenas y por consiguiente se reduzca el peso molecular de la poliimida.

De la literatura se sabe que la síntesis en un paso, no dá lugar a la formación de éstos defectos estructurales en la cadena de la poliimida, por las condiciones bajo las que se realiza la reacción.²⁻⁴ Las poliimidas sintetizadas en un paso prácticamente están formadas por unidades imida.



Estructura de las PI-TPM sintetizadas por imidación química de ácido poliámico

Esquema VIII

En el estudio espectroscópico realizado por FTIR y RMN no se detectó ninguna diferencia notable entre los espectros de las poliimidaz sintetizadas por ambas rutas,³² probablemente por la sensibilidad de las técnicas empleadas. Se optó por utilizar la espectroscopia en el ultravioleta para detectar la concentración presente de isoimida en las PI-TPM obtenidas por imidación química de APA.

Las isoimidaz absorben en la región comprendida entre los 350 y 450nm, en longitudes de onda mayores (alrededor de 60-80 nm) que las imidaz y por lo tanto pueden ser identificadas.³⁴

Las muestras de PI-TPM sintetizadas por imidación química y un paso se corrieron desde 600 hasta 190 nm. Los espectros correspondientes a la poliimida PM-TPM, se muestran en la figura 3.7.

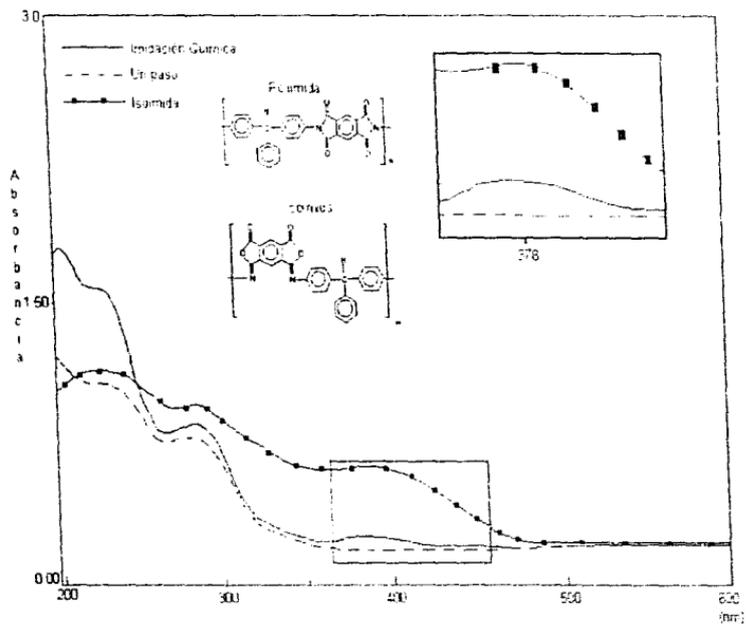


Figura 3.7. Espectros de UV para la PM-TPM y su correspondiente isomía

Cualitativamente se observa que el espectro de la poliimida sintetizada por imidación química de APA y un paso son casi iguales. Solo se aprecia una pequeña, pero importante diferencia. La poliimida obtenida por imidación química presenta un máximo de absorvancia situado en ~375 nm, que no se percibe en la poliimida proveniente de la ruta de un paso.

Para asignar el origen de esta absorción se preparó la correspondiente isoimida de la PM-TPM (ver figura 3.7). Para ello, la película de ácido poliámico fue tratada en en anhídrido trifluoroacético durante 24 hrs, después de las cuales se tenía una película de isoimida con su característico color rojo intenso. Su espectro también se presenta en la figura 3.7

Por la posición del máximo a 378 nm que presenta la isoimida, se ratifica que la absorción que exhibe la poliimida sintetizada por imidación química de APA, es consecuencia de la presencia de isoimida en concentraciones menores al 10%.

Las poliimidias que llevan este defecto, susceptible de ataques nucleofílicos, podrán sufrir fácilmente la ruptura de sus cadenas y por lo tanto reducir su peso molecular. Este proceso se verá acelerado, sobre todo cuando la poliimida esté expuesta a la humedad del medio ambiente que causa la hidrólisis de la isoimida.

De la literatura se sabe que la isoimida reduce el orden de las cadenas,^{2,4} por lo que se recurrió a hacer análisis termomecánicos y de estructura supramolecular para observar la influencia que este efecto causa en las PI-TPM sintetizadas por ambas rutas

Se compararon dos parejas de poliimidas, PM-TPM y ODP-TPM, mediante análisis de TMA. Se utilizaron muestras por quintuplicado para obtener una Tg promedio y confiable. El resultado del estudio se muestra en la figura 3.8.

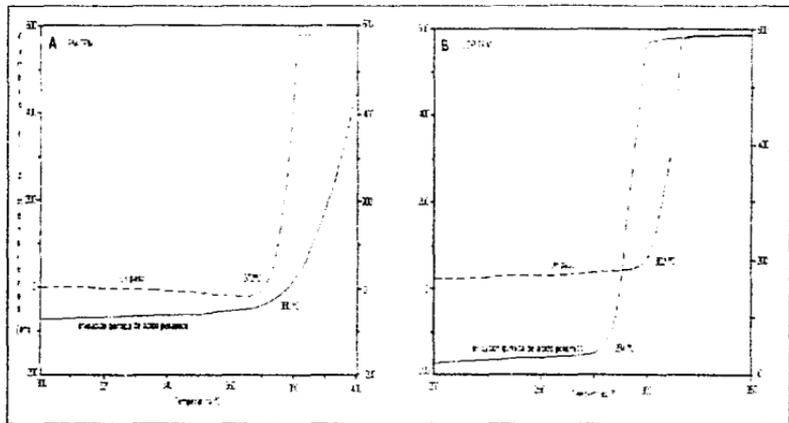


Fig. 3.8 Curvas termomecánicas de la poliimida PM-TPM.

En la figura 3 8(A) se encuentran las curvas obtenidas de la PM-TPM. Se observa que para la poliimida sintetizada por imidación química de APA, la transición ocurre en 380 °C, casi diez grados más que para su prototipo obtenido por la policondensación en un paso. Esta última tiene transición brusca, tal como lo indica la forma de su curva y presenta transición en 372°C.

En el caso de las poliimidas ODP-TPM fig 3 8(B), a la sintetizada por imidación química de APA le corresponde una Tg de 284 °C, dieciocho grados menos que la obtenida por un paso, cuya temperatura de transición vítrea ocurre a 302°C. Ambas curvas tienen la misma forma que indica una transición brusca.

El comportamiento diferente que presentaron las dos parejas de poliimidas PM-TPM y ODP-TPM, puede ser consecuencia de la presencia de isoimida en las PI-TPM obtenidas por imidación química de APA, detectada por la espectroscopia en el ultravioleta.

Arriba de los 350°C, las isoimidas existentes pueden interaccionar con las aminas terminales que resultan de la ruptura de cadenas y por lo tanto formar entrecruzamientos y ramificaciones. Por consiguiente la forma de la curva de la PM-TPM obtenida por la imidación química de APA, esta en acorde con las que corresponden a los sistemas ramificados y/o con bajo nivel de entrecruzamiento.

En lo que respecta a la pareja ODP-TPM el fenómeno de desorden que causa la isoimida está bien ilustrado. El proceso de entrecruzamiento no se activa debido a que la Tg de la ODP-TPM está por abajo de la temperatura crítica.

El efecto de desorden que causa la isoimida en la estructura supramolecular fue estudiado mediante rayos X.

En la figura 3.9 se reproducen los refractogramas correspondientes a la poliimida PM-TPM, sintetizada por imidación química de APA y policondensación en un paso

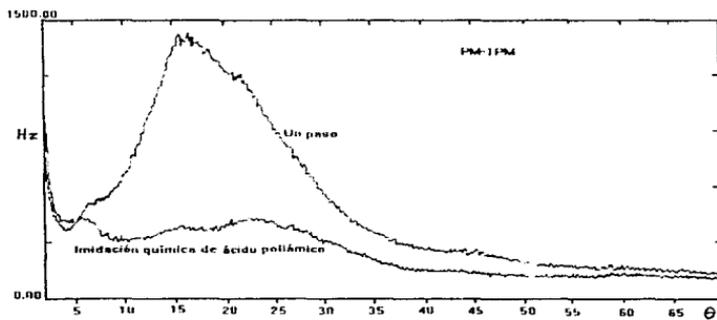


Figura 3.9. Difractograma de Rayos X para la poliimida PM-TPM.

Los difractogramas muestran que la PM-TPM obtenida por imidación química de APA, es menos ordenada que la sintetizada en un paso. Sin embargo, al calentar las mismas muestras a 300°C durante una hora, se observó en los correspondientes difractogramas que las PI-TPM provenientes de la imidación química de ácido poliámico, presentan el mismo ordenamiento que el que inicialmente mostraron las PI-TPM provenientes de un paso.

De la literatura se sabe que la causa de este fenómeno se debe al proceso de isomerización en el que las isoimidas pasan a imidas²⁻⁴. La concentración de isoimida puede ser minimizada por tratamiento térmico en temperaturas de 300-400°C. Después del cual en las poliimidas solo quedan isoimidas en concentraciones menores al 3% y por lo tanto es factible que las poliimidas puedan elevar su nivel de orden.

Las conclusiones a las que se llega de la comparación de las PI-TPM sintetizadas por imidación química de ácido poliámico y la policondensación en un paso son las siguientes:

- Las PI-TPM sintetizadas por imidación química de APA pierden sus propiedades térmicas y mecánicas. Este efecto se debe a la pérdida del peso molecular de las PI-TPM causada por las isoimidas que se encuentran en sus estructuras y que son susceptibles a hidrolizarse. Estos defectos se presentan en concentraciones menores al 10%, como fue confirmado por la espectroscopia en el UV.

- Las isoimidas son responsables del desorden de la estructura supramolecular y pueden causar ramificaciones y entrecruzamientos.
-
- La policondensación en un paso a alta temperatura no permite la formación de defectos isoimida por las condiciones mediante las que se realiza la síntesis. Las poliimidas resultantes de esta ruta son estables en propiedades térmicas y mecánicas. Su estructura supramolecular es más ordenada que las obtenidas por la imidación química de ácido poliámico.

3.4. Comparación de las PI-TPM y las películas comerciales de alto rendimiento.

De la familia formada por las poliimidas basadas en DA-TPM, existe un particular interés en la PM-TPM, debido a que se encontró que los valores de sus propiedades térmicas y mecánicas son comparables con los pertenecientes a las películas comerciales de poliimida de alto rendimiento.

Como ya se ha mencionado en el mercado existen cuatro poliimidas cuyos nombres comerciales son: *Kapton*[®], *Novax*[®], *Upilex*[®] y *Appical*[®]. En la tabla 3.4 se muestran los valores correspondientes a las propiedades térmicas y mecánicas de la TPM-PM y éstas películas comerciales.

Tabla 3.4. Tabla comparativa de propiedades de la PM-TPM y de las películas comerciales de alto rendimiento.^a

Nombre	Kapton HN (Du Pont)	Novax (Mitsubishi)	Upilex (Ube Industries)		PM-TPM
			Tipo R	Tipo S	
Estructura	PMDA-ODA	PMDA-ODA/3,3'- dimetil benzidina	BPDA- ODA	BPDA- PPD	PMDA- TPM
Propiedades Mecánicas (23°C):					
Módulo de tensión (GPa)	2.5	<u>6.9</u>	2.6	6.2	2.0
Tensión a 5% elongación (MPa)	90	<u>207</u>	83	180	85
Resistencia a la tensión (MPa)	231	<u>324</u>	172	276	164
Elongación a la ruptura (%)	72	40	<u>130</u>	30	38
Propiedades Térmicas:					
Temp. transición vítrea, T _g (°C)	360-410 ^b	350	285	<u>> 500</u>	375
Pérdida de peso en aire, 5% (°C)	510	545	450	<u>550</u>	502
Pérdida de peso en N ₂ , 5% (°C)	543	575	490	<u>585</u>	530
Solubilidad en disolventes orgánicos	No	No	<u>Si</u>	No	<u>Si</u>

a - espesor de las películas 25 mm

De la tabla se observa que las propiedades mecánicas y térmicas de la PM-TPM son inferiores a las que presenta el *Kapton*[®], *Novax*[®] y *Upilex*[®] S. Sin embargo éstas poliimidas comerciales son producidas por la ruta de síntesis en dos pasos, implicando elaborados procesos.

Se sabe que la película *Upilex*[®]R se fabrica por la ruta de un paso. La estructura de esta poliimida pertenece al tipo D de la clasificación general (ver tabla 1). Por lo cual es muy importante compararla con la PM-TPM que se sintetizó en este trabajo.

En propiedades térmicas hay preponderancia por parte de la PM-TPM, su T_g supera por casi 100°C a la que exhibe *Upilex*[®]R. Las propiedades mecánicas de ambas poliimidias son del mismo orden.

Finalmente es importante señalar que si bien no se tienen los suficientes recursos para comparar económicamente a esta pareja, se puede esperar un resultado positivo debido a que el PMDA tiene un menor costo que el BPDA. Esto aunado a la disponibilidad del DA-TPM, hacen a la poliimida PM-TPM promisoría para aplicaciones prácticas.

CAPÍTULO IV
CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en el desarrollo del presente trabajo se concluye que:

- Se obtuvo una nueva familia de poliimidas aromáticas basadas en el monómero 4,4'-diaminotrifetilmetano y varios dianhidridos, mediante el empleo de las tres rutas de síntesis. Las PI-TPM obtenidas se compararon en términos de solubilidad, propiedades fisicoquímicas y térmicas.
- La insolubilidad de las PI-TPM que fue reportada por Koton,²⁹ no es una propiedad inherente de estas, es el resultado del empleo de un método inapropiado de síntesis -la imidación térmica de ácido poliámico.- Bajo las drásticas condiciones de temperatura en las que se realiza esta imidación, se forman entrecruzamientos que provocan poliimidas insolubles.

- La imidación química de ácido poliámico y la policondensación en un paso a alta temperatura se utilizaron por primera vez para sintetizar PI-TPM. Las poliimidas presentaron grado de imidación i , prácticamente del 100%. Se obtuvieron PI-TPM solubles en disolventes orgánicos a diferencia de las que resultan de la imidación térmica de ácido poliámico. Además las PI-TPM exhibieron nivel aceptable de propiedades térmicas y mecánicas.
- La policondensación en un paso a alta temperatura es preferible para la síntesis de PI-TPM por la ventajas que tiene sobre la imidación química de ácido poliámico las cuales son:

a) Accesibilidad técnica.

b) Producción de PI-TPM con pesos moleculares más elevados que los obtenidos por la imidación química de APA y por lo tanto propiedades mecánicas superiores.

c) Confiere alta homogeneidad a la estructura química de las poliimidas, debido a que no permite la formación de defectos tipo isoimida. Razón por la cual las PI-TPM obtenidas por esta ruta, son estables cuando se exponen a períodos prolongados en el aire y la humedad. En contraste con las PI-TPM sintetizadas por la imidación química de ácido poliámico, quienes pierden sus propiedades útiles con el tiempo.

- Las propiedades térmicas y mecánicas de la poliimida PM-TPM sintetizada por un paso son comparables con las que exhiben las poliimidas comerciales de alto rendimiento. La disponibilidad de los monómeros con los que se produce la PM-TPM pueden representar una ventaja económica, que permita competir con la única poliimida comercial sintetizada por la policondensación en un paso a alta temperatura: *Uplex R*® de Ube Industries.

APÉNDICE

ABREVIATURAS

AM1	Austin Model 1
APA	Acido poliámico
DA-TPM	4,4'-diaminotrifenilmetano
DMAc	N,N-dimetilacetamida
DMF	N,N-dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
IR	Espectroscopía de infrarrojo
NMP	1-Metil-2-pirrolidona
PI-TPM	Poliimidas aromáticas basadas en 4,4'- diaminotrifenilmetano
RMN	Resonancia magnética nuclear
Tg	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
TMA	Análisis termomecánico
TMEDA	N,N,N',N'-Tetrametiletiléndiamina
TMS	Tetrametil silicio
$T_{5\%}$	Pérdida del 5% de peso en aire por TGA
σ_B	Esfuerzo de tensión a la ruptura
ϵ_B	Elongación a la ruptura

REFERENCIAS

1. Research & development review report No. 29. *Evaluation on highly heat-resistant films*. Nippon Chemtec Consulting Inc Japan, **1985**
2. M.I. Bessonov, M.M. Koton, V. V. Kudryavtsey, L. A. Laius; *Polyimides. Thermally Stable Polymers*, Consultants Bureau. (N. Y., **1987**)
3. C. E. Sroog; *Prog Polym Sci.*, **1991**, 16,561
4. D. Likhatchev and R. Vera-Graziano. In *Polymeric Materials Encyclopedia* J. C. Salamone Ed., 1st de., CRC Press Boca Ratón, Fl., 8,6275. (**1996**)
5. St. Clair, A. K., St. Clair, T. L. In *Polyimides: Synthesis and Characterization*; Mittal, N., Ed.; Plenum: New York, **1984**
6. C. E. Sroog, *J Polym Sci.*, **1965**, A-3, 1996, 1373-1390
7. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons Inc. (N.Y. **1989**).
8. *Plastics engineering*, R.J.Crawford. 2nd Edition Queen's University, Belfast, UK Pergamon Press. **1987**.
9. Bessonov, M. Y.; Kuznetsov, N.P.; Koton, M.M. *Vysokomol. Soed. (Polym Sci. USSR)*, **1978**, A20(2), 347, Rudakov, A.P.
10. Likhatchev, D. Yu., Arzhakov, M. S et al. *Vysokomol. Soed. (Polym Sci USSR)*, **1985**, B27(10), 723.
11. Likhatchev, D. Yu.; Chvalun, S. N. et al. *Polym Sci. USSR*, **1991**, 33(9), 1885.

12. Adrova, N. A.; Koton, M. M.; Moskwina, E. M. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*. (Engl. Transl.), **1965**, 165(5), 1171.
13. Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*; 1st ed., Cornell University: Ithaca, New York, **1953**.
14. Hariss, F. W.; Hsu, S. L. C. *High. Perf. Polym.*, **1989**, 1,3
15. Kardash, Y. Ye; Likhatchev, D. Yu. et al. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* (trans. to Engl.), **1984**, 277(4), 903.
16. Laius, L. A.; Bessonov, M. Y.; Florinskii, F. S. *Vysokomol. Soed. (Polym. Sci. USSR)*, **1971**, A13(9), 2006.
17. Dine-Hart, R.A.; Wrigth, W. W. *J Appl. Polym. Sci.*, **1967**, 11, 609.
18. Laius, L. A.; Tsapovetskii, M. Y.; *In Polyimides: Synthesis and Characterization*; Mittal, M.; De.; Plenum: New York, **1984**; 1, 295.
19. Vinogradova, S. V.; Vygodskii, Ya. S. et al. *Polym. Sci. USSR*, **1974**, 16(3), 584.
20. Wallach, M. L., *J. Polym. Sci.*, **1969**, A-2(7), 1995.
21. Koton, M. M.; Kydryavtset, V. V.; Nechaev, P. O. et al. *Polym. Sci. USSR*, **1982**, 24(4), 715.
22. Sauders, C. K.; Gould, C. L. ; Ionno, E. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94(24), 8156.
23. Ernst, M. L.; Schirir, J. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, 88(21), 5001.
24. Zuzakowsa-Orszagh, J.; Chreptowez, T., Ozzeszko, A. et seq. *Europ. Polym. J.*, **1979**, 5(4), 409.

-
25. Nurmukhametov, R. N., Likhatchev, D. Yu. et al. *Polym. Sci. USSR*, **1989**, 31(2), 434.
26. Vinogradova, S. V.; Slonimskii, G. L.; Vygodskii, Ya. S. et al. *Polym. Sci. USSR*, **1969**, 11(12), 3098.
27. Vinogradova, S. V.; S. G. L.; Vygodskii, Ya. S. et al. *Polym. Sci. USSR*, **1969**, 12(9), 2254.
28. Oishi, Y.; Ishida, M., Kakimoto, M. et al. *J. Polym. Sci.*, **1992**, A30, 1027.
29. M. M. Koton, M. S. Romanova, L. A. Laius, Yu. N. Sazanov, and G. N. Fjodorova. *Z. Prikl. Khim.*, 53(7), 1591(1980).
30. N.A. Vasilenko, Ye. I. Akhmet'eva, Ye. B. Sviridov, V. I. Berendyayav, Ye. D. Rogozhkina, O. F. Alkayeva, K. K. Koshelev, A. L. Izyumnikov, and B. V. Kotov. *Polym. Sci. URRS*, **33** (7), 1439 (1991).
31. Y. Oishi, H. Takado, M. Yoneyama, M. Kakimoto, and Y. Imai, *Polym., Sci., Part A: Polym. Chem.*, **28**, 1763 (1990).
32. D. Likhatchev, L. Alexandrova, M. Tienkopatchev, R. Vilar and R. Vera Graziano, *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 37 (1995).
33. Kardash, I. Ye, Likhatchev, D. Yu. et al. *Vysokomol. Soed. Polym. Sci. (USSR)*, **1985**, A27(8), 1747.
34. D. Likhatchev, L. Alexandrova, M. Tienkopatchev, A. Martínez Richa and R. Vera-Graziano. *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 815 (1995).
-