

195



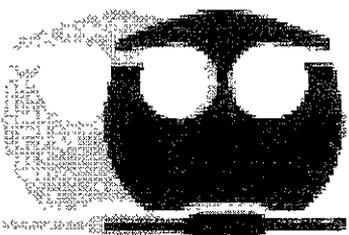
**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA**

**POLIIMIDAS orto-HIDROXI
SUSTITUIDAS: SÍNTESIS, QUÍMICA Y
PROPIEDADES**

2-15

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA
P R E S E N T A :
BRENDA LOURDES RUIZ ROJAS

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**



**FACULTAD
DE QUÍMICA
U N A M**

MÉXICO, D.F.

2001



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

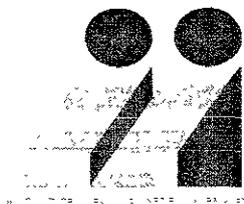
Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

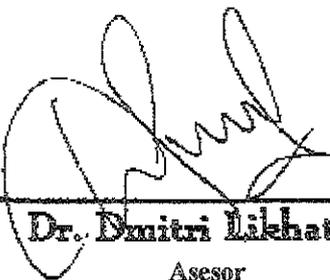
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

H. JURADO ASIGNADO:

Presidente	Prof. Enrique Saldívar Guerra
Vocal	Prof. Marco Antonio Uresti Maldonado
Secretario	Prof. Dmitri Likhatchev
1er. Suplente	Profa. Minerva Estela Téllez Ortiz
2° Suplente	Prof. Eduardo Vivaldo Lima

Tema desarrollado en el
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN
MATERIALES
(IIM)




Dr. Dmitri Likhatchev
Asesor


Ruiz Rojas Brenda Lourdes
Sustentante

Gracias a Dios por la vida, por crear una naturaleza tan perfecta y por poner a mi alrededor a toda la gente que menciono a continuación:

A mi mamá...

Gracias mami por todo lo que te has esforzado por mí. Por todo tu amor, apoyo, comprensión, cariño y ejemplo. Por tu compañía, tiempo y consejos. Por tu fortaleza en los momentos difíciles. Por ser, no sólo la mamá más maravillosa del mundo, sino también la amiga que siempre creyó en mí. Te quiero mucho.

...A mi papá †...

Gracias papá por los momentos felices que pasé contigo en mi infancia. Gracias por haber estado orgulloso de mí. Gracias por enseñarme el valor del perdón. Descansa en paz.

...A Giovanni...

Gracias hermano por haber sido una grata compañía desde que naciste. Por enseñarme a compartir, a jugar, a hacer travesuras y a reír. Por haber sido un gran apoyo en momentos tristes. Por recordarme que hay mucho más que lo material.

...A Jardiel...

Gracias "mi cielo" por ayudarme a ser una persona mejor. Por darme ánimo para continuar cuando me sentí sin fuerzas y creí que ya no valía la pena (por esas "muchas" veces). Por quererme, aconsejarme, acompañarme, comprenderme, consentirme... Por ser "lo mejor" que me ha ocurrido y estar conmigo. Te adoro y te estaré eternamente agradecida.

...A Manuelito...

Gracias hermanito por darme nueva alegría, motivación y esperanza. Tus sonrisitas son un tesoro.

...A mi Abue Bertha...

Gracias abue por todo lo que has hecho por mí desde que nací. Por enseñarme, apoyarme y cuidarme. Gracias por quererme y consentirme. Por tu tiempo y tus desvelos. Has sido para mí un enorme ejemplo.

...A mi Abuelo Salvador †...

Gracias por todo tu cariño. Por hacernos pasar tantos momentos bellos a Giovanni y a mí en nuestra infancia. Por tu paciencia. Por tocar el piano tan bonito y compartirlo con nosotros. Te admiraré siempre abuelo.

...A mi mamá Carmela †...

Gracias por el cariño que nos tuviste a todos. Por ser una mujer tan fuerte y valiente. Tu ejemplo realmente fue de gran ayuda para mí en la realización de esta tesis.

...A Fran, Car, Rosy y Berthis...

Gracias por ser todos como otros padres y amigos para mí. Por quererme y apoyarme en todos los aspectos. Por su compañía y consejos.

...A Benjamín...

Gracias por ser un verdadero amigo y apoyarme. Por tus consejos y carisma.

...A Cristy...

Gracias por ser para mí más que una amiga. Has sido una verdadera hermana. Por los momentos tan gratos que hemos pasado juntas. Por tus consejos y compañía. Ni el tiempo ni la distancia debilitarán jamás los lazos de nuestra amistad.

...A los papás de Jardiel...

Gracias por el enorme apoyo que me han dado siempre. Son verdaderamente otros padres para mí. Gracias Marsella por tu ejemplo, cariño y fortaleza. Gracias Juan por tu carisma, afecto y consejos.

...A mi Abue Lupita... ...A mis tíos paternos Lucy, Eduardo †, Cnuy, Lucero, Vero y Maggie...

Gracias abue por tu ternura. Gracias tíos por el cariño que me brindaron desde que nací. Gracias a todos ustedes por consentirme e inmortalizar ese recuerdo con "el gallo" y

tantos otros plasmados en fotografías. Por la compañía y apoyo que nos han dado a mis hermanos y a mí.

... A mis primos maternos Leonardo, Memo, Rosy, Gerardo y Danielita... ...y el que viene...

Gracias por sus ocurrencias y por quererme. Yo también los quiero.

...A mis tíos Lilly, Memo, Rubén...

Por el gran apoyo, ejemplo y consejos que me han dado siempre.

...A mis primos paternos Ramón, Lalo, Gaby, Lupita, Algeny, Omar, Andoni...

...A mis tíos Ramón, Omar y Luz...

Gracias por su compañía en mi infancia

...A mis hermanitos Betsy, Jacquie y Ricardito...

Por aceptarme incondicionalmente antes de conocerme. Por su cariño, ternura e inocencia.

...A la Tía Yuya, Tío Daniel, Dany, Juan Andrés y Caro...

Por ser tan "buena onda" y por su aprecio. Por su apoyo y "por los paseos" (si paso, hay que irnos a festejar a "Tolantongo").

...A todos los familiares de Jardiel de Tampico y Monterrey...

Por aceptarme como lo han hecho y por su carisma. Les tengo un enorme aprecio.

...A la Abuelita Anita...

Gracias Abue Anita por su cariño, ternura y consejos. Gracias por su confianza y comprensión.

...A toda la familia por parte de mi Abue Bertha...

Gracias por su aprecio y por ser quienes son. A mis tíos Daniel y Lolita con cariño muy especial.

...A toda la familia por parte de mi Abuelo Salvador...

Gracias por todo su cariño y apoyo. Por la unión y alegría que caracteriza a nuestra familia.

...A TODOS mis amigos que han estado conmigo en alguna etapa...

Gracias por su apoyo incondicional, su comprensión, consejos y amistad. Gracias "Tocayos" por sus chistes. A todos los de mis primarias, a los de Parral, a los del Sucre y Juventud, a los de la Facultad, a los del México, a los del IIM, a los del CELE... Todos tienen un lugar especial en mi corazón.

...A todos mis maestros...

Gracias por todo su ejemplo, consejos y enseñanzas. A los profesores César Rincón, Andoni Garritz, Octavio Manero, Enrique Bazúa, Alejandro Anaya, Domínguez Betancourt, Celestino Montiel y Cayetano Girón (Pintura). A todos ellos con especial aprecio.

...Al Dr. Dmitri Likhatchev y a la Dra. Larissa...

Por su paciencia, enseñanzas, valiosos consejos y carisma. Gracias Dr. por ser además que un gran tutor un verdadero amigo.

...A todos los sinodales del H. Jurado...

Por su valioso tiempo y amabilidad. Por compartir conmigo su conocimiento.

...A todos mis compañeros del Instituto...

Gracias por su amistad, agradable compañía y apoyo. Muchas gracias Diego por tu gran apoyo, enorme paciencia y consejos.

...A toda la gente del Instituto de Investigaciones en Materiales...

Por el agradable ambiente que mantienen y por apoyar a los estudiantes con sistemas de becarios.

---A Carmelita Vazquez y Miguel Canseco...

Por su gran apoyo técnico en IR y TGA.

...A toda la gente de la Facultad de Química...

Por permitirme el honor de realizar mi carrera entre ustedes y por su apoyo al organizar clases extramuros en tiempos de injusticia, con lo que pude terminar mi carrera a tiempo.

...A Fundación UNAM...

Por el gran apoyo económico a los estudiantes que se esfuerzan.

...A CONACYT...

Por los programas de becas de excelencia y su apoyo general a la ciencia y tecnología.

...A la UNAM...

Por brindarme la oportunidad de recibir educación superior en la mejor Universidad de México con el apoyo de mucha gente valiosa que forma parte de ella y por el orgullo de ser PUMA.

...A México...

Porque Dios me permitió nacer en un país tan bello y entre tanta gente tan linda que me ha rodeado siempre...

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	I
1. ANTECEDENTES	1
1.1. POLIIMIDAS AROMÁTICAS. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES	2
1.2. CLASIFICACIÓN	12
1.3. HISTORIA, APLICACIONES Y TENDENCIAS ACTUALES	16
1.3.1. PELÍCULAS	18
1.3.2. BARNICES Y ADHESIVOS	21
1.3.3. FIBRAS	22
1.3.4. PLÁSTICOS, RESINAS Y POLVOS MOLDEABLES	23
1.3.5. ESPUMAS	23
1.4. MÉTODOS DE SÍNTESIS	29
1.4.1. MÉTODO DE SÍNTESIS EN DOS PASOS	29
1.4.1.1. FORMACIÓN DEL POLI(ÁCIDO ÁMICO) Y EFECTO DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN	30
1.4.1.2. EFECTO DE LAS REACCIONES LATERALES EN LA PREPARACIÓN DE LOS POLI(ÁCIDO ÁMICO)S	33
1.4.1.3. IMIDACIÓN TÉRMICA	36
1.4.1.4. IMIDACIÓN QUÍMICA	38
1.4.2. DIAGRAMA DE PROCESO DE LA SÍNTESIS INDUSTRIAL	40

1.5. DEMANDA E IMPORTANCIA	44
1.6. OBJETIVOS PARTICULARES Y METAS	47
1.6.1. SELECCIÓN DEL OBJETO DE INVESTIGACIÓN	48
2. SECCIÓN EXPERIMENTAL	50
2.1. MATERIAS PRIMAS Y SOLVENTES	51
2.2. SÍNTESIS DE POLÍMEROS	68
2.3. MEDICIONES	78
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	80
4. CONCLUSIONES	113
5. BIBLIOGRAFÍA	118

APÉNDICE

GLCSARIO

INTRODUCCIÓN

Los polímeros sintéticos, desde el inicio de su existencia, han sido considerados como importantes sustituyentes de materiales tradicionales como los metales, cerámicas y madera. La mayor ventaja de este relativamente nuevo tipo de materiales es su excelente maleabilidad, ligereza, mejores propiedades dieléctricas, resistencia a la corrosión y alta efectividad económica. Sin embargo, su expansión dentro de diversos campos tecnológicos se ha visto dramáticamente limitada por la baja resistencia térmica que en general presentan. En contraste a los materiales tradicionales, la mayoría de los polímeros pierden sus propiedades atractivas al ser sometidos a temperaturas elevadas.

Por estas razones, el aumento de la temperatura máxima de servicio prolongado ha sido uno de los principales objetivos en el desarrollo de nuevos sistemas poliméricos. El hallazgo de mayor impacto, que ha capturado toda la atención en la búsqueda de la solución a este problema, fue el descubrimiento de una familia de polímeros aromáticos heterocíclicos especiales, conocida como poliimidas.¹

La primera síntesis exitosa de estos compuestos macromoleculares, a partir de anhídrido piromelítico y 4,4'-oxidianilina, fue realizada en un laboratorio de Du Pont al inicio de los años 60's.² La película de alto rendimiento obtenida se comercializó bajo el nombre de Kapton. El intervalo de temperatura de servicio de este material se extiende desde -269°C hasta 400°C , superando en este aspecto a cualquier otro polímero orgánico. De este modo, el Kapton mantiene un alto nivel de sus características mecánicas y dieléctricas al ser expuesto a 300°C en atmósfera de aire durante un año y, en algunas pruebas específicas de resistencia térmica, supera al papel aluminio del mismo espesor.³

A temperatura ambiente, las poliimidas tipo Kapton muestran mejores propiedades que la mayoría de los polímeros convencionales. Entre otras características pueden mencionarse sus propiedades mecánicas, su excelente constante dieléctrica y su alta resistencia química y a radiaciones ionizantes.

Por este conjunto de cualidades extraordinarias, desde su invención, estos polímeros han encontrado diversas aplicaciones. Las más reconocidas son en forma de esmaltes para recubrimiento aislante de alambres de bobinas para maquinaria eléctrica, películas aislantes de grandes motores y cables en industrias de vanguardia como la aeroespacial y en ingeniería de fabricación de bombas sumergibles, empleadas en la extracción del petróleo. Además, desde los años 70's, han sido empleados en la industria microelectrónica como soportes para circuitos flexibles, adhesivos y empacamiento para elementos electrónicos.

Hasta ahora, las poliimididas han pertenecido a un grupo de materiales de alto rendimiento y han sido utilizadas en áreas que necesitan polímeros de alta resistencia térmica, sin importar el costo. Sin embargo, de acuerdo a un estudio realizado por SRI International, reconocida firma de consultoría, estos polímeros presentan una demanda potencial en otras industrias importantes, como la automotriz con la fabricación de motores más pequeños y ligeros, ingeniería electrodoméstica para el desarrollo de aparatos tipo hornos de microondas e ingeniería de procesos de separación en la industria de refinación y petroquímica para el desarrollo de membranas poliméricas de alto rendimiento, que requieren características muy específicas. Así mismo, en la industria microelectrónica es necesario disminuir la constante dieléctrica y los costos, dadas las necesidades crecientes de la vida moderna.

Debido a que el elevado precio de las poliimididas responde a dificultades en la producción y procesabilidad, gran parte de las investigaciones actuales están encaminadas a eliminar estos obstáculos.

Con el fin de apoyar esta labor, la presente tesis tiene como objetivo evaluar la posibilidad de desarrollo de una nueva familia de poliimididas más procesables, con grupos funcionales adecuados para realizar en ellas modificaciones estructurales posteriores, enfocadas a alguna aplicación particular. Estas poliimididas serán producidas a partir de monómeros, como la 3,3'-dihidroxibencidina, con grupos hidroxílicos en posición *orto* a los átomos de nitrógeno, y diferentes dianhídridos de ácidos tetracarboxílicos de mayor disponibilidad, como el 1,2,4,5-benzotetracarboxílico, 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico y

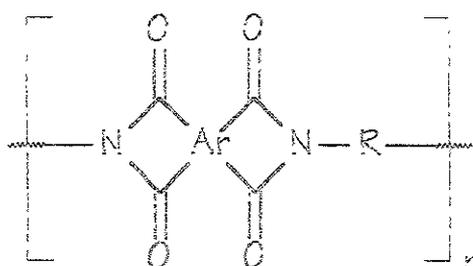
3,3',4,4'-benzofenonetetracarboxílico. Para alcanzar este objetivo se plantea como meta el análisis comparativo de rutas de síntesis que conduzcan a un mayor aprovechamiento de estos productos y por lo tanto a mayores ventajas económicas. Así mismo, se pretende caracterizar estos polímeros en cuanto a sus propiedades básicas, como son las térmicas, químicas y mecánicas, con el fin de proporcionar datos útiles a la industria para su futuro procesamiento a mayor escala e incrementar sus aplicaciones.

1. ANTECEDENTES

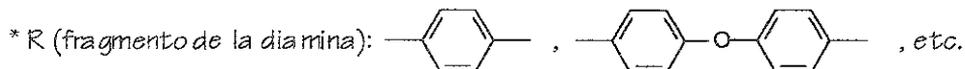
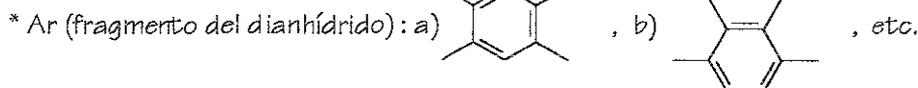
1.1. POLIIMIDAS AROMÁTICAS. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES

Las poliimidas aromáticas (PIs) pertenecen a un reconocido grupo de polímeros especiales que se distingue por su excelente resistencia térmica.

Estos polímeros se obtienen a partir de monómeros tetrafuncionales, como los anhídridos de ácidos tetracarboxílicos y difuncionales como las diaminas aromáticas. Las PIs poseen un heterociclo en su cadena principal, como los que se muestran en el Esquema 1.1.⁴



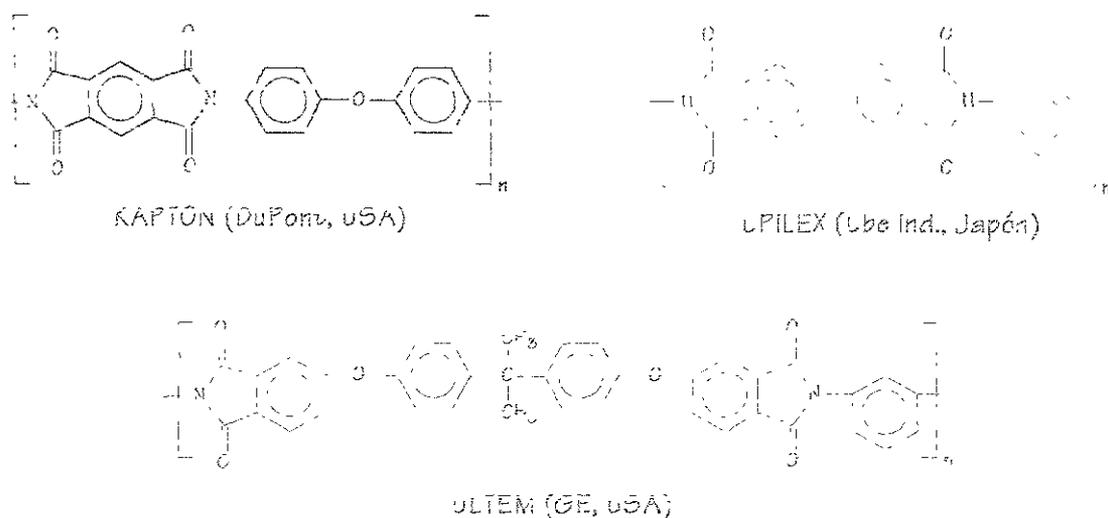
Donde:



Esquema 1.1.1. Estructura general de las imidas aromáticas⁴

El heterociclo imídico contiene un átomo de nitrógeno enlazado a través de dos de sus valencias a dos grupos carbonilo, los cuales a su vez se encuentran enlazados a algún fragmento aromático. Dependiendo del anhídrido tetracarboxílico, los ciclos derivados pueden ser de cinco o seis miembros. Los últimos deben ser formados por anhídridos naftálicos. Sin embargo, las poliimidas basadas en este tipo de monómeros hasta ahora han sido estudiadas sólo a nivel laboratorio y no tienen impacto industrial. Las PIs con más éxito en la industria son aquellas que cuentan con un ciclo de cinco miembros, basadas en anhídridos de ácidos como el 1,2,4,5-benzotetracarboxílico (piromelítico), 3,3',4,4'-

bifeniltetracarboxílico y 3,3',4,4'-benzofenontetracarboxílico. Ejemplos de poliimidas comerciales son el **Kapton** de DuPont de Nemours, **Upilex** de UBE y **Ultem** de General Electric (Esquema 1.2).



Esquema 1.2. Estructura química de poliimidas comerciales tipo Kapton, Upilex y Ultem

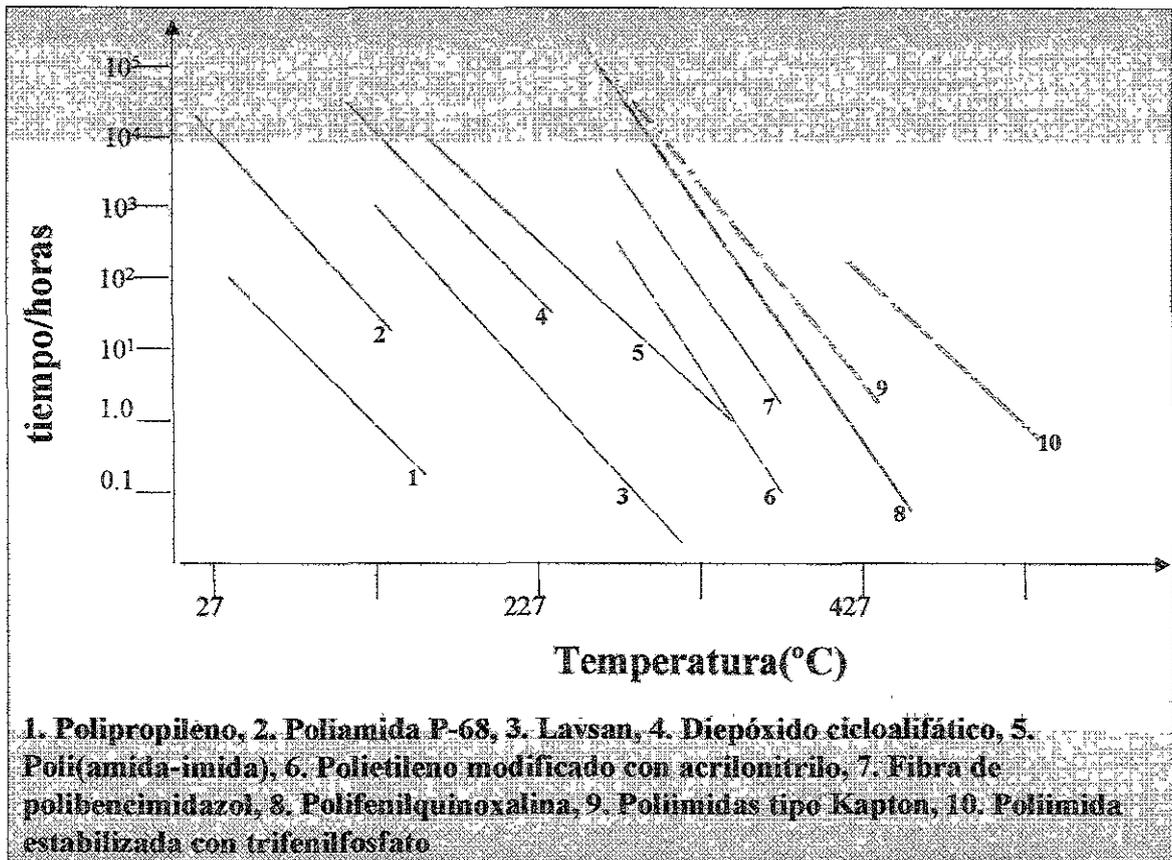
Por los últimos treinta años, las películas tipo Kapton, han contribuido al diseño innovador y al éxito comercial de una amplia variedad de nuevos productos. La razón es que este tipo de poliimidas aromáticas posee una combinación única de propiedades (térmicas, mecánicas, químicas y eléctricas) fuera de lo común y una enorme habilidad de retener estas propiedades sobre un extenso intervalo de temperaturas, donde otros materiales de ingeniería no funcionan. Por esto, las partes de poliimidas aromáticas permanecen con éxito en donde otros materiales no.

RESISTENCIA TÉRMICA

La más importante de las cualidades de las poliimidas aromáticas es su alta resistencia térmica. Estos materiales poseen más alta resistencia a la temperatura que la

mayoría de los otros poliheteroarileno y más aún, que los polímeros alifáticos comunes, por lo que tienen aplicaciones especiales.

En la Figura 1.3. se muestra una gráfica comparativa entre las poliimididas y otros polímeros más comunes respecto a la retención de sus propiedades prácticas, como esfuerzo a la ruptura y elasticidad, a diferentes tiempos y temperaturas.



Esquema 1.3. Estabilidad térmica de varios polímeros. El tiempo es el requerido para reducir la resistencia mecánica al 50%.⁴

En esta gráfica se distinguen las poliimididas comerciales, como el Kapton, de entre todos los demás polímeros. Mientras el polipropileno tiene una temperatura de servicio de no más de 100°C, una poliimida puede alcanzar los 400°C. Además, estos datos de estabilidad térmica para las poliimididas, no son los valores máximos alcanzables ya que es posible incrementar esta característica, no sólo con variaciones laterales en su estructura

química, sino también por medio de la orientación y/o entrecruzamiento de sus macromoléculas.

La mayoría de las PI no presentan temperatura de fusión (T_f) ni temperatura de transición vítrea (T_g) ya que generalmente ambas son superiores a la temperatura de descomposición térmica activa la cual comienza, en algunos casos, alrededor de los 500°C. Dos aspectos que determinan la temperatura de transición vítrea son el grado de flexibilidad o rigidez de las cadenas poliméricas y sus interacciones intermoleculares.

En las PIs que tienen el sistema anhídrido piromelítico-dihidroxibencidina no se presentan “grupos puente”, es decir, átomos o grupos que actúen como articulaciones entre anillos aromáticos y que permitan el giro libre de los elementos rígidos (ej. -O-, -S-, -CO-, etc. Ver Figura 1.4, Sección 1.2). La ausencia de ángulos de giro intramolecular obliga a que toda la cadena actúe como un solo segmento rígido (estructura tipo “vara”).

Por otra parte, los carbonilos del grupo imídico presentan fuertes interacciones dipolo-dipolo entre cadenas y entre los segmentos aromáticos existen fuerzas de atracción tipo Van der Waals. Así, la suma de las fuerzas debidas a las interacciones electrostáticas de los dipolos con las fuerzas de Van der Waals y la rigidez de las cadenas impiden que éstas se muevan libremente como ocurriría en el estado viscoelástico.

Experimentalmente, se han obtenido respuestas de centésimas de segundo equivalentes a la T_g y T_f calentando las PIs por impulsos a temperaturas mayores a su temperatura de descomposición.⁵

En la siguiente tabla se muestran diferentes temperaturas de transición vítrea para diferentes polímeros.

En la tabla anterior puede apreciarse el efecto de la presencia de los fragmentos aromáticos en la estructura de los polímeros sobre la transición vítrea. A mayor aromaticidad, la Tg aumenta mientras que a mayor cantidad de fragmentos alifáticos o de grupos “puente” el estado viscoelástico puede presentarse a menores temperaturas.

Los polímeros provenientes de dianhídrido piromelítico (PMDA) (como algunos de los analizados en el presente estudio) tienen menor movilidad que el Kapton y el Ultem. Ejemplo de ello es la PI-PMDA-PPD la cual tiene una Tg calculada de 700°C.

La baja movilidad de las cadenas que presenta la mayoría de las poliimidas tiene importantes aplicaciones algunas de las cuales se encuentran en campos como el de recubrimiento de motores y el de los circuitos eléctricos que requieren buenos aislantes y altas temperatura de trabajo. Para producir iguales cantidades de potencia, las poliimidas aromáticas permiten reducir considerablemente el tamaño y peso del equipo.

En ocasiones no es requerido disminuir el tamaño del motor, sino aumentar la temperatura de operación. Con el empleo de estas poliimidas pueden ser alcanzados niveles térmicos considerablemente más altos que con otros polímeros más comunes para este uso. Por ejemplo, el aislamiento de poliuretano alcanza temperaturas de operación alrededor de los 105°C, mientras una poliimida, que además posee otras excelentes propiedades, puede tener una temperatura de operación alrededor de los 300°C.⁶

RESISTENCIA QUÍMICA

Las poliimidas aromáticas son inertes ante aceites y solventes orgánicos y sólo son ligeramente atacadas por algunos ácidos, superando por mucho a otros polímeros comunes en este aspecto. Los ácidos minerales fuertes, como el ácido nítrico humeante o el ácido sulfúrico concentrado, pueden disolver algunas poliimidas, especialmente en calentamiento.

Estos polímeros también son susceptibles ante la acción del vapor sobrecalentado y son hidrolizadas por álcalis concentradas. Una película de poliimida inmersa en una solución acuosa de hidróxido de potasio 4M a temperatura ambiente, puede hincharse y decolorarse, pero no pierde por completo sus propiedades mecánicas.⁴ La película extraída de esta solución es totalmente insoluble en bases concentradas, dimetilacetamida y otros solventes orgánicos polares. Si esta poliimida después de ser sumergida en la solución de KOH es tratada en ácido clorhídrico y posteriormente se calienta a 140°C por 30min se produce una nueva película indistinguible de la original en apariencia, espectro IR y propiedades mecánicas.

La mayoría de las poliimidias aromáticas, como las polipiromelitimidas, son completamente estables en agua pura bajo condiciones ordinarias. En agua hirviendo ligeramente pueden perder sus inherentes propiedades mecánicas,⁷ sin embargo, esto ocurre solamente después de largo tiempo.

Con el fin de estudiar su resistencia hidrolítica, algunas películas de Kapton, con esfuerzo a la ruptura (σ_b) de 231MPa y elasticidad (ϵ_b) del 72% a 26°C, fueron inmersas en agua a 100°C por periodos desde una hasta cientos de horas. Posteriormente fueron secadas y se les midieron propiedades mecánicas. Se observaron particularmente los cambios en σ_b y elasticidad ϵ_b , para los cuales se fijaron como valores finales 98Mpa y 5%, respectivamente. Estos valores equivalen a una reducción del 57.6% para σ_b y del 93% para ϵ_b . Tomó 100 horas a 100°C y 350 horas a 80°C alcanzar estos valores.

Por si fuera poco, las propiedades mecánicas de las películas de poliimida que son sujetas a hidrólisis en agua destilada pueden ser casi completamente recuperadas por tratamiento subsecuente a alta temperatura.⁸ Además, la estabilidad hidrolítica y térmica de una película regenerada es mucho mayor que la del material original. Esto probablemente es causado por la terminación de la ciclación y por la remoción de impurezas de bajo peso.

PROPIEDADES MECÁNICAS

Las poliimidas poseen un conjunto de propiedades mecánicas excelentes. Además, lo que hace tan atractivos a estos materiales es que pueden mantener sus propiedades, a un nivel razonablemente alto, dentro de un muy amplio intervalo de temperatura. Estas propiedades mecánicas se mantienen combinadas con otras cualidades, no menos importantes, como buenas características dieléctricas, excelente resistencia ante la radiación y con alta resistencia química.

Una poliimida comercial tipo Kapton, en estado isotrópico, tiene un módulo de Young (E_0) de 2.5GPa, un σ_b de 231MPa y ϵ_b de 72%. A su vez, los polímeros plásticos convencionales, como el polietileno (PE), no orientados tienen valores para estas propiedades comprendidos dentro de los siguientes rangos: $E_0=150-350$ MPa, un $\sigma_b=15-70$ MPa y $\epsilon_b=20-800\%$, respectivamente.⁹ Además, las PIs tipo Kapton tienen la enorme ventaja de conservar estas propiedades a más de 400°C, mientras los polímeros convencionales como el PE no pueden mantenerlas a más de 100°C.

Por su estructura rígida, las poliimidas son más atractivas en estado de alta orientación. Por ejemplo, una poliimida derivada de una combinación de anhídrido piromelítico con 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico (PMDA/BPDA) (70/30mol) y 3,3'-dimetilbencidina, preparada por Kaneda y colaboradores, presentó características extraordinarias, como E_0 de 195GPa, σ_b de 3.3GPa y ϵ_b de 2.6%.¹⁰ Estas características pueden ser mantenidas a más de 450°C, superando al Kevlar, que se encuentra entre las fibras más preciadas en cuanto a resistencia mecánica se refiere, con un $E_0\cong 110-125$ Gpa, $\sigma_b\cong 2.2-2.4$ Gpa, $\epsilon_b\cong 2-2.5\%$ y temperatura de servicio de no más de 310°C.

RESISTENCIA A LA RADIACIÓN

Las poliimididas son extremadamente estables ante grandes cantidades de energía de radiación, sufriendo sólo pequeños cambios bajo condiciones que llevan a una completa degradación en la mayoría de otros polímeros, como puede verse en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Cambio en las propiedades mecánicas de algunos polímeros ante radiación gamma.⁴

POLÍMERO	DOSIS DE RADIACIÓN /Mrad	CAMBIO EN PROPIEDADES (%)		
		Cambio en esfuerzo a la ruptura ($\Delta\sigma_b$)	Cambio en elasticidad ($\Delta\epsilon_b$)	Cambio en módulo de Young (ΔE_0)
Nylon	17.6	-17	-3	-33
	10^4	-100	-100	----
Poliésteres	30	-11	0	-7
	60	-7	-20	-14
	90	-32	-13	-14
Poliimidazoles	60	-3	-32	-33
	90	-6	-84	-46
Poliorganosilicones	10^3	-13	-67	----
Poliimida tipo Kapton	10^3	0	0	0
	10^4	0	-20	0

Las dosis en el rango de $1-2 \cdot 10^4$ Mrad insignificanamente disminuyen la resistencia mecánica o el módulo de las poliimididas probadas. En comparación, los poliésteres y el polietilentereftalato (PET) quedan inutilizables después de ser expuestos a 500Mrad. Los poliorganosilicones tipo escalera y las poliamidas aromáticas son más estables que los poliésteres y el PET, pero se observan cambios significativos en su espectro infrarrojo a dosis por arriba de los 3Grad.

La estabilidad ante la radiación de las poliimididas es similar a la de las polisulfonas, que son usadas en sellado hermético y en tuberías para reactores nucleares, aunque las primeras ganan en resistencia mecánica a las segundas.

Las radiaciones altas prácticamente no afectan la estabilidad térmica de las poliimidas ni otras características mecánicas y eléctricas. La temperatura inicial de degradación no cambia, aunque a mayores temperaturas la pérdida total de peso es menor para las películas irradiadas. Esto puede estar relacionado con un entrecruzamiento formado por la misma radiación.

1.2. CLASIFICACIÓN DE LAS POLIIMIDAS AROMÁTICAS

En la sección anterior se presentan las propiedades por las cuales las poliimidas se distinguen, como familia, de otros materiales más comunes. Sin embargo, dentro de este grupo de polímeros hay una diversidad enorme debida a grandes variaciones en ciertas propiedades. Algunas son insolubles en cualquier disolvente orgánico, rígidos, frágiles y sin transiciones de fases, mientras otros, en contraste, pueden presentar temperaturas de transición vítrea y solubilidad y ser solubles, elásticos y menos rígidos.

Para poder controlar, seleccionar y caracterizar nuevas estructuras es necesario comprender los factores que afectan estas propiedades.

Extensos y efectivos estudios de poliimidas aromáticas preparadas por Bessonov y colaboradores permiten dividir las en cuatro grupos que difieren en estructura química y propiedades físicas.¹¹ Esta clasificación se basa particularmente en la presencia y posición de ciertas conexiones entre anillos aromáticos. Estas articulaciones, llamadas grupos “puente”, rompen con la conjugación de la cadena permitiendo el giro libre de los elementos rígidos adyacentes en la macromolécula, como se aprecia en la Figura 1.4. Estos grupos pueden ser muy variados, pero se pueden mencionar como ejemplos el $-O-$, $-S-$, cetona, etc.

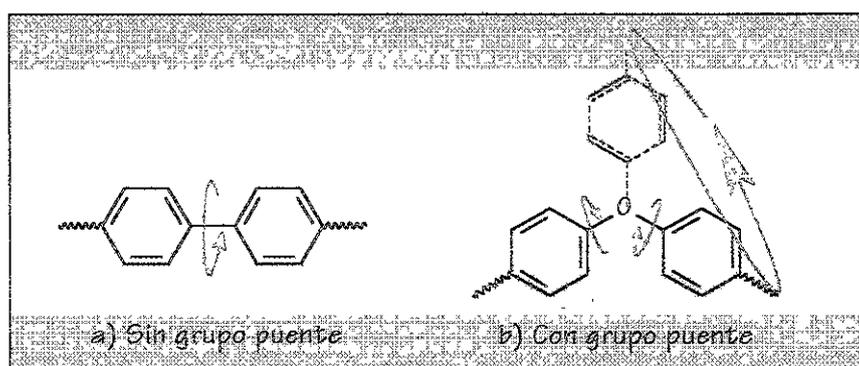
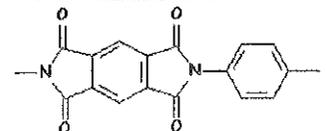
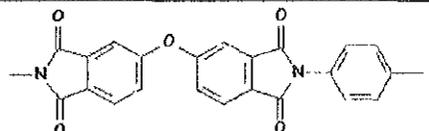
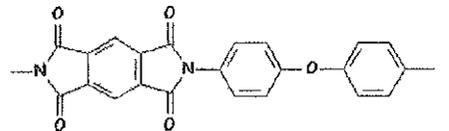
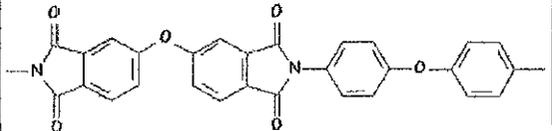


Figura 1.4. Efecto de los grupos puente en la movilidad de la cadena

Algunos ejemplos de estructuras y propiedades físicas de poliimidas aromáticas de los cuatro diferentes grupos se muestran en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3. Propiedades de películas isotrópicas de algunas poliimidas aromáticas clasificadas en cuatro grupos.⁴

Grupo	Estructura y nombre abreviado	$\rho_{\text{macroscópica}}$ a 20°C (ton/m ³)	Módulo de elasticidad/Gpa a:			Esfuerzo a la tensión a 20°C (Mpa)	Elongación a la ruptura a 20°C (%)	Temperatura (°C) de:	
			20°C	400°C (3min) [*]	400°C (15min) [*]			transición vítre	fusión
A	 Poli(N,N'-parafenilpiromelitimida)	1.5	10	3	3.3	200	2	697	897
B	 Poli(N,N'-parafenil-3,3',4,4'-oxidifthalimida)	1.47	7	1	1.3	270	20	447	687
C	 Poli(N,N'-oxiparadifenilpiromelitimida)	1.42	3.5	0.05	0.6	200	100	377	597
D	 Poli(N,N'-oxiparadifenil-3,3',4,4'-oxidifthalimida)	1.37	3	0.002	0.01	200	200	270	417

^{*} Prueba realizada después de tratamiento térmico a la temperatura y tiempo señalados

El primer grupo (A) se compone de poliimidas que no contienen grupos puente ni en el fragmento del dianhídrido ni en el de la diamina, por lo que toda la cadena está formada solamente por anillos aromáticos. Estas PI son comúnmente llamadas “poliimidas tipo vara” por no contener conexiones flexibles. Estos polímeros tienen una entropía muy baja, no típica para los polímeros convencionales. También presentan la resistencia térmica más alta de toda la familia, así como la mayor rigidez, fragilidad e insolubilidad. Bajo pruebas convencionales, los polímeros de este grupo no presentan ninguna transición de fase (T_g o T_f) antes de alcanzar la temperatura de su descomposición térmica intensa, es decir, hasta 500 o 600°C.

Desde los años 70's se creía que las poliimidas del grupo A no tenían T_g ni T_f , sin embargo, después de dos décadas, investigaciones más finas sustentadas con simulación demuestran que sí tienen estas transiciones. Se calculó que la T_g debe estar alrededor de los 700°C y su T_f alrededor de 800°C, siendo ambos valores más altos que la temperatura de 5% de pérdida de peso. La única manera de confirmar experimentalmente estos resultados teóricos era por métodos especiales de calentamiento por impulsos, donde el tiempo de exposición fue de un centésimo de segundo, y se encontró que las temperaturas calculadas eran correctas. En forma teórica se ha encontrado una equivalencia general para las PI entre ambas temperaturas, donde $T_f=1.3T_g$

El segundo grupo (B) consiste en poliarimidas con “grupos puente” en el fragmento del dianhídrido. Teóricamente, los giros en estas articulaciones son más posibles. Sin embargo, debido a los grupos carbonilo del dianhídrido, en este fragmento hay una alta conjugación. Debido a esto, se forman dipolos que crean altas interacciones electrostáticas entre cadenas que restringen electrónicamente la movilidad. Para que fuera posible el giro libre en estas conexiones, tendría que ser vencida una energía de aproximadamente 30kcal/mol. Debido a que la presencia de grupos puente en el dianhídrido no puede ser ampliamente aprovechada, las PI de este grupo presentan similitudes, principalmente químicas con las del grupo A. Son también quebradizas e infundibles y muestran baja elasticidad.

El tercer grupo (C) involucra poliarimidias que contienen “grupos puente” en el fragmento de la diamina. En este fragmento no se encuentran grupos que propicien una alta interacción electrostática, por lo que el giro es prácticamente libre a temperatura ambiente. La barrera energética que tiene que vencerse es menor a 7-5kcal/mol. Debido a esto, los polímeros de este grupo tienen una movilidad mucho mayor a la de los grupos A y B y por lo tanto son más elásticas.

Las poliarimidias que contienen “grupos puente” tanto en el fragmento del dianhídrido como en el de la diamina pertenecen al cuarto grupo (D). Estos polímeros son más flexibles que los de los otros grupos, exhiben una región de suavización distintiva y poseen generalmente la densidad más baja de entre todos los grupos de esta clasificación. Los polímeros de este grupo pueden incluso ser considerados como plásticos y tienen la gran ventaja de ser procesados en fusión. Muchos de ellos pueden ser obtenidos en forma cristalina y muestran temperaturas de fusión de la porción cristalina que contengan.

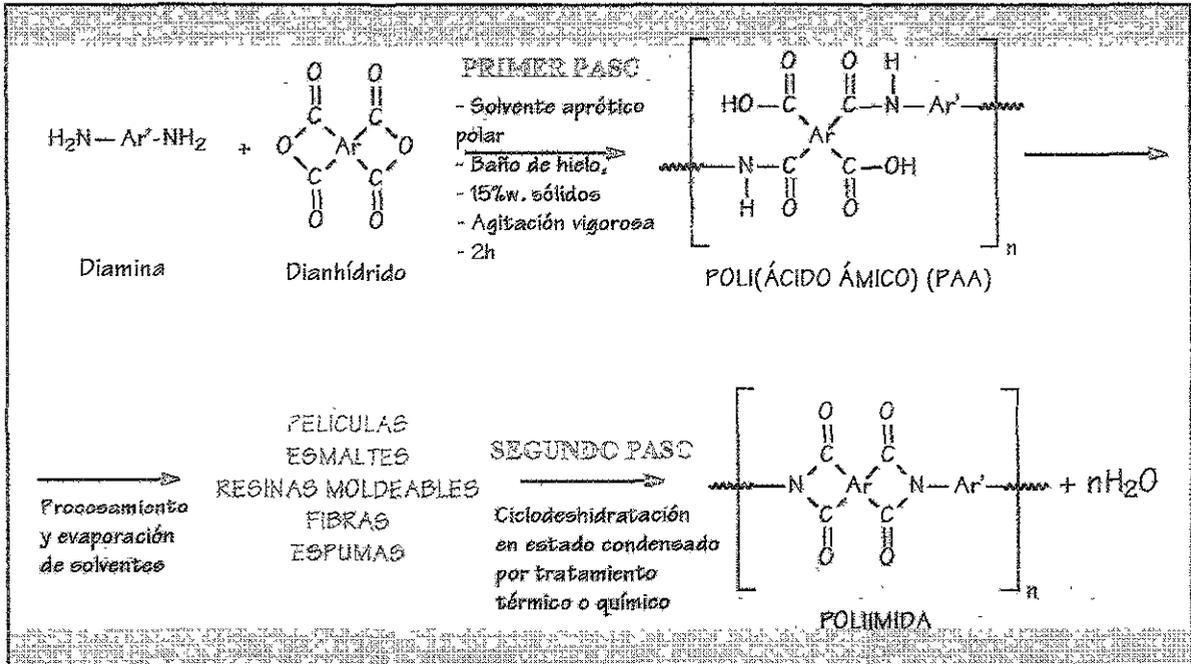
Esta clasificación ha sido establecida en base a la estructura química de las PI ya que ésta a su vez tiene relación directa con sus propiedades y por lo tanto con sus aplicaciones. La conveniencia de sintetizar una poliimida de alguno de los cuatro grupos depende de la aplicación particular.

Las poliimidias que hasta ahora tienen más aplicaciones, y por lo tanto importancia industrial, son las de los grupos C y D. Las del grupo C fueron comercializadas prácticamente desde su descubrimiento, mientras las del D fueron introducidas al mercado hasta los años 80's con el desarrollo de las PI termoplásticas.

Las PI de los grupos A y B son muy atractivas, principalmente por sus propiedades térmicas, aunque no es posible aprovecharlas todavía por su fragilidad, mínima entropía y la pequeña cantidad de conformaciones. Sin embargo, muestran un gran potencial para futuras aplicaciones.

1.3. HISTORIA, APLICACIONES Y TENDENCIAS ACTUALES

La primera síntesis de una poliimida aromática fue realizada por Bogert y Renshaw en 1908, a partir de ácido 4-aminoftálico.¹² Sin embargo, una poliimida aromática de alto peso molecular no fue preparada sino hasta 1956, por Andrew Endrey en los laboratorios de DuPont en Delaware, por el método de policondensación en dos pasos (Esquema 1.5).



Esquema 1.5. Síntesis general de una poliimida aromática por medio del método de policondensación en dos pasos⁶

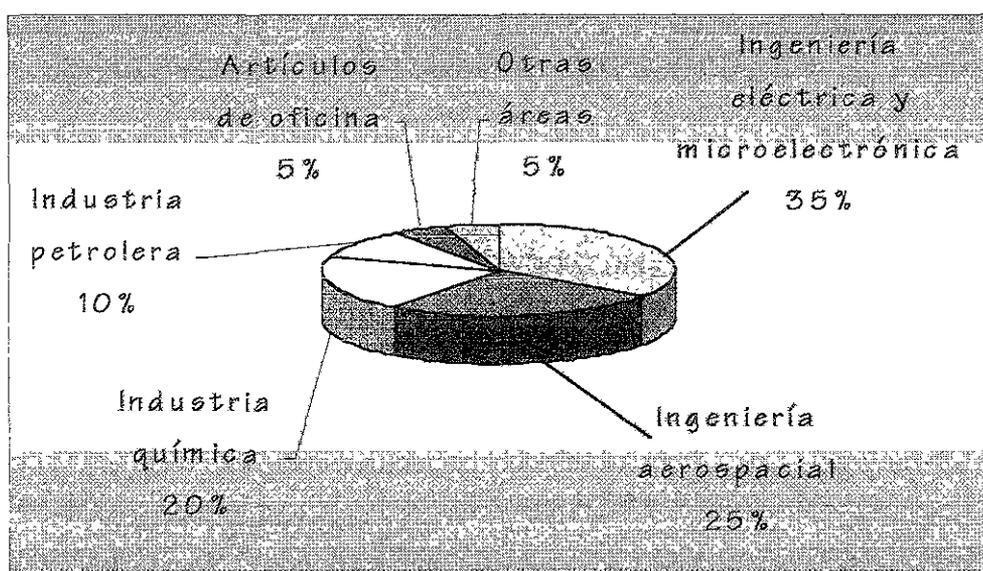
En la primera etapa reaccionó dianhídrido piromelítico y diaminas disueltos en disolventes apróticos polares.³ Esta reacción se debe mantener en baño de hielo, a una concentración entre 8 y 25% en peso de sólidos y con agitación vigorosa durante aproximadamente 2 horas. Como resultado de esta etapa se obtiene un precursor soluble y procesable llamado poli(ácidoámico), PAA. Después de obtenido el PAA, éste se procesa para obtener la forma deseada. Posteriormente, se evapora el disolvente para proceder a la imidación.

En la segunda etapa, Endrey realizó la ciclodeshidratación en estado condensado del poli(ácido ámico), PAA, formado en el primer paso, por medio de tratamiento térmico a 300°C a vacío por 30-60min, dando lugar a la imida.¹³ Un mes más tarde, descubrió la imidación a través de tratamiento químico, empleando agentes deshidratantes en presencia de un catalizador.

La importancia del método creado por DuPont radica en que dio oportunidades para el aprovechamiento de las poliimidas. Debido a sus fuertes enlaces intermoleculares, la poliimida es insoluble en solventes orgánicos comunes. El PAA, que se forma en la primera etapa, es totalmente soluble en el mismo solvente aprótico polar usado como medio de reacción. Gracias a esta cualidad, el PAA puede ser procesado en una gran variedad de formas útiles, para posteriormente ser imidado. Así, la poliimida final tiene las dimensiones y forma requeridas y, además, con las propiedades especiales que distinguen a este grupo de polímeros.

Los materiales poliimídicos de alta resistencia térmica son utilizados, de acuerdo con estudios de expertos como Chernikhov y colaboradores,⁴ en diversos campos industriales como se muestra en la siguiente gráfica, aunque se han encontrado cada vez más aplicaciones novedosas.

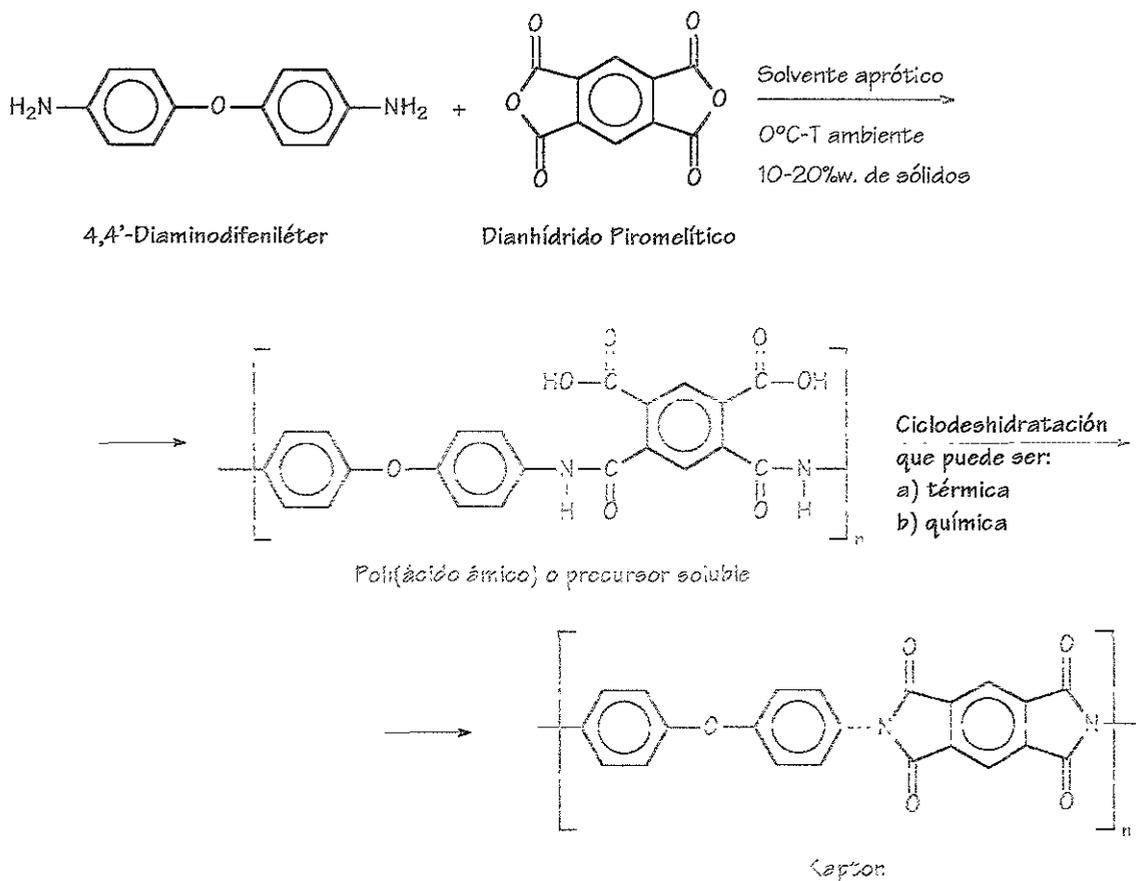
Esquema 1.6. Distribución de las PI en diferentes campos⁴



Gracias al método de policondensación en dos pasos y a las insistentes investigaciones en el campo de las poliimidas, ahora se conoce una amplia gama de aplicaciones entre las que se encuentran películas, esmaltes, fibras, resinas moldeables y espumas.

1.3.1. PELÍCULAS

La primera aplicación comercial en la historia de las poliimidas, se llevó a cabo en 1960 y se encuentra en el campo de las películas. Du Pont comenzó la producción de películas bajo el nombre comercial Kapton, producidas por policondensación de dianhidrido piromelítico y 4,4'-diaminodifeniléter¹⁴, como se muestra en el Esquema 1.7.



Esquema 1.7. Reacción de síntesis del Kapton

Actualmente, esta compañía produce tres tipos de Kapton identificados como H, V y F. Los tipos H y V son hechos de poliimida pura, mientras que el tipo F contiene poliimida y resina de fluorocarbono. En los Estados Unidos el mercado de las películas de poliimida está valuado aproximadamente en 65 millones de dólares.¹⁵

Gracias a la gran resistencia y estabilidad térmica de las películas poliimídicas, el espesor de un aislamiento de este tipo puede ser 25% más delgado que los convencionales. La resistencia a la flama es una propiedad muy importante en el caso de los recubrimientos de cable basados en poliimididas, ya que de esta manera se evita la posible propagación de fuego a través de los mismos.

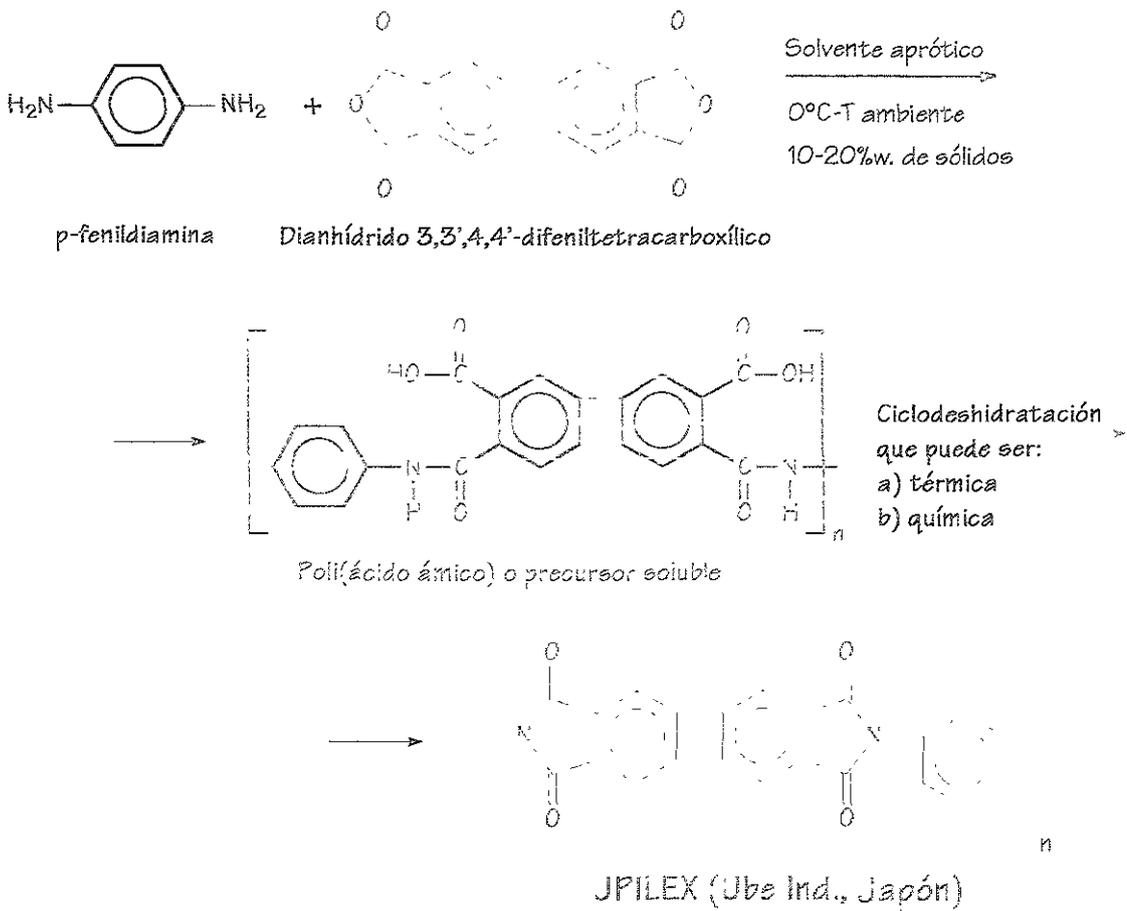
Las películas poliimídicas han mostrado también ser útiles para hacer “velas” solares que pueden ser usadas para vuelos interplanetarios sin consumo de combustible.

Después del lanzamiento de las poliimididas a inicio de los años sesentas, las patentes que se encontraban en manos de DuPont complicaron durante veinte años su desarrollo y comercialización. Debido a esto, no fue sino hasta inicios de los ochentas que otras compañías entraron a este mercado.

Posteriormente, las PI abarcaron el área de las membranas de separación, por la necesidad inicial de separar helio del gas natural. Ube Industries (Japón), es otra compañía pionera en la aplicación comercial de las poliimididas en los procesos de separación. Esta compañía comenzó a investigar las poliimididas aromáticas como membranas en abril de 1978.⁴

En 1981, Ube desarrolló y lanzó la producción del Upilex-R, material que mostró gran resistencia térmica y estabilidad ante varios solventes orgánicos y a otras sustancias, como vapores de sulfuro de hidrógeno y amoniaco.

El Upilex-R es producido por policondensación del dianhídrido 3,3',4,4'-difeniltetracarboxílico y 4,4'-diaminodifeniléter, la reacción se observa en el Esquema 1.8.



Esquema 1.8. Reacción de síntesis del Upilex-R

En 1986, fue lanzada una planta piloto para recuperar hidrógeno en la producción de amoníaco, usando membranas poliimídicas. Las membranas tienen una temperatura admisible de operación por encima de los 250°C y son capaces de soportar presiones de flujo de alimentación de varias decenas de atmósferas.

En 1987 se aplicó esta tecnología en la refinería de Conoco's Ponca, Oklahoma, para recuperar hidrógeno de una corriente de purga de hidrotratamiento. Este sistema procesa 12 millones de pies cúbicos estándar por día.

1.3.2. BARNICES Y ADHESIVOS

Otra presentación comercializada en esa época fue la de los barnices, por parte de DuPont De Nemours and Co., en 1961.⁴ Estos barnices, lanzados al mercado con el nombre comercial de PyreML, eran soluciones al 14 a 17.5% en peso de ácidos poliámicos obtenidos de dianhídrido piromelítico y diaminas aromáticas. Como solubilizadores usaron N-metilpirrolidona pura o su mezcla con otros solventes. En ocasiones son agregados adhesivos especiales para variar las propiedades de estas soluciones.

La viscosidad de estos barnices, puede variar de 5 hasta 115 poises. Esta aplicación se basa en la evaporación de los solventes una vez que la solución se extiende sobre alguna superficie y adquiere finalmente una mayor viscosidad.

Es difícil encontrarse lejos de sistemas protegidos por un esmalte poliimídico ya que tienen aplicaciones que van desde algunos aparatos de uso doméstico, como lavadoras y ventiladores, hasta carros, trenes y aeronaves. En aplicaciones en donde las fallas o el desgaste pueden crear una situación crítica, las excelentes propiedades (estabilidad, soporte y alta adherencia a metales) de los barnices y esmaltes poliimídicos, los convierten en la mejor opción.

Hasta 1995, el consumo de resinas, sólo para el mercado de esmaltes para alambres, fue estimado en 201 millones de libras, valuadas en aproximadamente 4 a 6 millones de dólares.¹⁵

Otro barniz poliimídico es el Skybond de DuPont comercializado también por IST Co. Durante décadas de uso comercial y militar, este producto ha sido reconocido por tener alta resistencia térmica, a la radiación, a los solventes y buenas propiedades eléctricas.

Adicionalmente, su transparencia ante el radar, lo hace una resina elegible para aplicarse en radomos (cúpulas de antenas de radar). La habilidad del Skybond de proteger aparatos contra fallas a altas temperaturas le permite ser aplicado en situaciones de esta

índole. Su estabilidad a altas temperaturas, en ocasiones mayores a los 600°C, hacen de este producto el elegido para aplicaciones aeroespaciales. Además, su baja tendencia a permitir el escape de gases hace que sea ideal para aplicaciones a vacío en componentes de vehículos espaciales.

Si bien es cierto que las formas con más aplicaciones para las poliimidas son las películas y barnices, existen otras no menos importantes como las fibras, resinas y espumas.

1.3.3. FIBRAS

La primera información acerca de la preparación y propiedades de fibras hechas de poliimidas derivadas de dianhídrido piromelítico y diaminas aromáticas, apareció en la segunda mitad de los sesentas.³ En esa época, las fibras fueron obtenidas de varios tipos de poliimidas aromáticas y su derivados.

Las fibras de poliimidas aromáticas son preparadas en dos pasos posteriores a la síntesis del poli(ácido ámico). En el primero, las fibras son procesadas a partir del PAA, generalmente por extrusión. Posteriormente, son sometidas a un tratamiento químico, térmico y/o mecánico (orientación) para producir las fibras poliimídicas.

De acuerdo con las propiedades generales de las poliimidas aromáticas, sus fibras no son solubles en disolventes orgánicos y son resistentes a concentraciones moderadas de ácidos y bases. Las fibras poliimídicas son muy estables a la ionización y radiación ultravioleta y algunas superan en propiedades mecánicas a las aramidas tipo Kevlar que son ampliamente reconocidas en este campo.

Las fibras poliimídicas son usadas para aislamiento térmico (ej. trajes de bombero) y eléctrico. Hasta 1995, Toyobo Co. Ltd., compañía japonesa que poseía los derechos exclusivos de venta de fibras poliimídicas, tenía ventas por aproximadamente 200 toneladas métricas, valuadas en ese año en 21 millones de dólares.¹⁵

Entre las aplicaciones directas que tiene este tipo de fibra, principalmente en la industria aeroespacial, se encuentran poleas, arneses, cuerdas y mortajas.

1.3.4. PLÁSTICOS. RESINAS Y POLVOS MODELABLES.

Aunque los prepolímeros de todas las poliimidias aromáticas, incluyendo las variedades infundibles, tienen la suficiente plasticidad para ser moldeados, la fabricación de artículos voluminosos de materiales poliimídicos es imposible porque el agua involucrada en la imitación causa degradación hidrolítica y no permite la uniformidad en el material.

Du Pont desarrolló, con base en la polipiromelitimida, una serie de plásticos llamados Vespel, que poseen excelentes propiedades. Estos pueden ser moldeados a altas temperaturas y presiones, como en la metalurgia de polvos, aún cuando se requieren capas gruesas.

El procesamiento de este material requiere equipo y tecnología especiales. Por esto, los plásticos tipo Vespel de DuPont son producidos sólo como artículos terminados, según lo requiera el consumidor.

El mercado de las resinas moldeables para 1995 se estimaba cerca de los 1.45 millones de libras, valuadas a 30 millones de dólares aproximadamente.¹⁵

1.3.5. ESPUMAS

Desde su origen, las espumas poliimídicas fueron usadas principalmente para naves de defensa marítima y aérea. Actualmente estas espumas, tipo SOLIMIDE, son los principales aislantes de la mayoría de las naves estadounidenses aéreas, terrestres, marinas y submarinas. Son usadas en muros y compuertas retenedores de calor y sonido, así como en tuberías y ductos. También son requeridas en juntas de expansión/contracción. Un gran

número de yates de gran velocidad, incluyendo el trasatlántico Aga Khan, el cual posee el récord en velocidad, requieren poliimidias espumadas para maximizar la relación peso/desempeño. En 1995, el mercado de las espumas de poliimida se estimó en una cantidad de 0.5 a 1 millón de libras y al año 2000 en 1.2 millones.¹⁵

✓ Excelentes propiedades de una espuma poliimídica

- Extremadamente ligera (6kg/m³)
- Flexible y elástica dentro de un amplio intervalo de temperaturas (criogénicas hasta 275°C)
- Altamente resistente a la flama abierta,
- Buen aislante térmico,
- Impresionante absorción acústica,
- Resistente al desgaste (almacenada o instalada),
- No se requiere ropa de protección,
- Ambientalmente amigable, no contiene halógenos, metales pesados o productos destructores de la capa de ozono.

Las espumas poliimídicas se instalan a aproximadamente el doble de velocidad que los materiales tipo fibra de vidrio. Esto se debe en parte a la dramática reducción de pernos requeridos para soportar el aislamiento. Las espumas pueden ser prefabricadas con formas estándar y ser transportadas fácilmente al lugar de aplicación, sin requerir fabricación *in situ*.

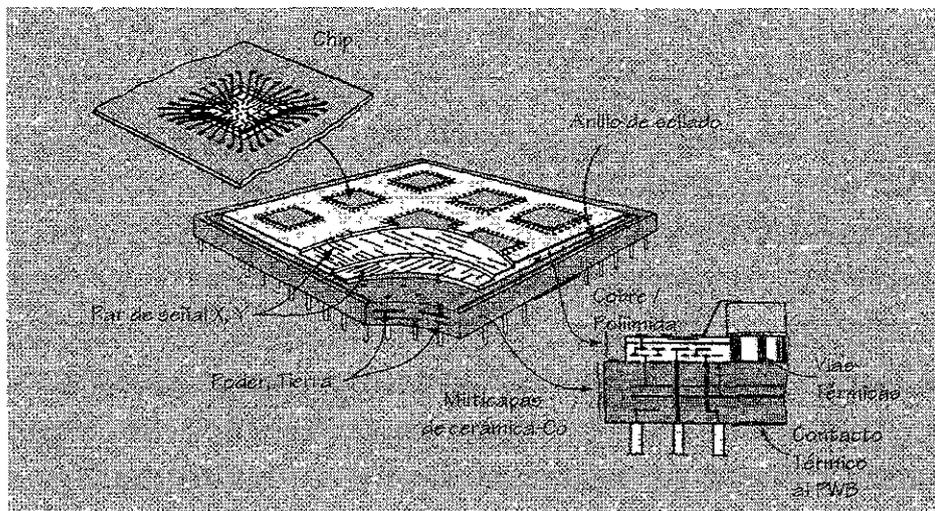
El reducido peso de las espumas tipo SOLIMIDE, permite mayor eficiencia del combustible y mayor capacidad de carga. El mantenimiento requerido es reducido por que la espuma es muy resistente a las vibraciones, fácil de reparar y reutilizable. No se rompe con agitación violenta.

Todas estas formas en que se presentan las poliimidias, como películas, esmaltes, fibras, resinas, espumas, etc., pueden ser aprovechadas en una gran variedad de campos de aplicación. Uno de ellos es la industria aeroespacial, donde las poliimidias son usadas en

cohetes para cubrir espacios entre las partes que se desprenderán estando en órbita y muchas otras partes de aluminio durante el ensamblaje. Por ejemplo, han sido empleadas en el aislamiento de conductores en el Lunar Lander (Alunizador), el Viking Mars Explorer (Explorador Vikingo de Marte), otras naves espaciales y satélites. Actualmente, son también aprovechadas en la inmensa mayoría de aviones de pasajeros y de combate.

Otra aplicación importante se encuentra en la ingeniería microelectrónica en donde hay una enorme demanda de circuitos flexibles que proporcionen cada vez más capacidad con el menor tamaño y peso posibles. En el intento por lograr este objetivo, los materiales que presenten una constante dieléctrica (ϵ , también simbolizada con “k”) baja (<4) son de gran interés.

En el Esquema 1.9. puede verse el corte de un microchip en donde se aprecia la capa de poliimida requerida para su fabricación.



Esquema 1.9. Corte transversal de un microchip

Las compañías líderes en la industria microelectrónica se enfocan actualmente a las tecnologías de constante dieléctrica baja ($2.0 \leq \epsilon \leq 4.0$) y constante dieléctrica ultrabaja ($\epsilon \leq 2.0$) para reducir tamaño y peso y, al mismo tiempo, lograr bajos costos.¹⁶ Para tener

una idea un poco más amplia de las exigencias tecnológicas en microelectrónica se presenta a continuación una tabla con la tendencia en fabricación de semiconductores (Tabla 1.4).

Tabla 1.4. Tendencias en la tecnología para semiconductores¹⁶

AÑO	1997	1999	2002	2005	2008	2011
Anchura de la capa metálica	3/6	3/7	3/7	4/8	??	??
Tamaño total del objeto (μm)	0.25	0.18	0.13	0.1	0.07	0.05
Frecuencia (MHz)	400	600	800	1100	1400	1800
Transistores MPU/cm ²	4M	6M	18M	38M	84M	187M
Metros de alambrado por chip	800	1700	3300	5000	9200	17000
Constante Dieléctrica	4.1-3.0	4.1-2.5	2.0-1.5	2.0-1.5	<1.5	<1.5

Tabla 1.5. Materiales dieléctricos¹⁶

MATERIAL	ϵ DIELECTRICA (ϵ_s)	TÉCNICA
CVD-SiO ₂	4.2-3.9	RECUBRIMIENTO POR DEPOSICIÓN DE VAPORES (CVD)
F.OXIDO (FSG)	3.6-3.0	CVD
POLIIMIDAS	3.6-3.0	CENTRIFUGACIÓN
VIDRIO POR CENTRIFUGACIÓN (SSQ)	3.1-2.7	CENTRIFUGACIÓN
POLIIMIDAS FLUORADAS	2.9-2.6	CENTRIFUGACIÓN
CARBON SEMIDIAMANTE (DLC)	3.0-2.8	CVD
POLIARILENOÉTERES	2.9-2.6	CENTRIFUGACIÓN
DLC FLUORADO	2.8-2.6	CVD
POLIARILENOS	2.8-2.6	CENTRIFUGACIÓN/CVD
BENZOCILCOBUTENOS (BCB)	2.8-2.5	CENTRIFUGACIÓN
PARILENO N	2.8-2.6	CVD
POLINORBORNENOS (PNB)	2.7-2.5	CENTRIFUGACIÓN
HÍBRIDO POLIIMIDA/SSQ	2.8-2.5	CENTRIFUGACIÓN
PARILENO F-AF4	2.5-2.3	CVD
TEFLÓN AF	2.1-1.9	CENTRIFUGACIÓN
TEFLÓN MICROEMULSIÓN	2.1-1.9	CENTRIFUGACIÓN
CVD-(CF ₂)-D	2.1-1.9	CVD
NANOESPUMAS DE POLIIMIDA	2.8-2.2	CENTRIFUGACIÓN
SSQ NANOPOROSO	2.6-1.7	CENTRIFUGACIÓN
SÍLICA AEROGEL/XEROGEL	2.1-1.1	CENTRIFUGACIÓN
AIPE (TEÓRICO)	1.1-1.0	CVD

En la Tabla 1.5 se muestran los intervalos de constantes dieléctricas de algunos materiales.¹⁶ Como puede observarse, las poliimididas son candidatos posibles para ocupar un lugar en alguna capa interna de los microchips, principalmente en su forma vanguardista de *nanoespumas*. Aun en su forma tradicional de películas, las poliimididas pueden ser de gran utilidad para la fabricación de circuitos integrados, sin embargo, es importante continuar con las investigaciones para diseñar aquellas que mostrarán las más bajas constantes dieléctricas y alta resistencia al ambiente.

Actualmente, los fabricantes se enfrentan a una nueva era en la que deben tomar serias decisiones debido a que materiales innovadores, como las nanoespumas de poliimida, muestran las mayores ventajas para cubrir los requerimientos a futuro pero representan también cambios completos en los procesos de producción y fuertes inversiones iniciales.

Las poliimididas también desempeñan un papel importante en el campo de los conductores para electroimanes y motores, como aislantes primarios. En motores de automóviles y ferrocarriles son utilizadas por su bajo peso y alta resistencia térmica, eléctrica y mecánica. El tren TGV, de los Ferrocarriles Nacionales Franceses, equipado con motores de tracción aislados con poliimida, estableció en los años 80's una marca mundial de 380km/h. Con el empleo de estos polímeros, se obtuvo una reducción de un 5% en el peso de los motores de este tren y un 3% en los costos de producción. En los Ferrocarriles Federales Suizos el aumento de potencia es de un 80%, a igualdad de peso y volumen, en comparación con los motores con aislamiento convencional.

El empleo de la poliimida en motores de bombas sumergibles se caracteriza por su fiabilidad a largo plazo. Ejemplo de estas bombas son las utilizadas en pozos petrolíferos, que trabajan a profundidades mayores a los 4600m y a una tensión de 2300V de corriente alterna en la que se emplea la poliimida para el aislamiento de los conductores y las ranuras donde éstos se alojan. Los motores de este tipo trabajan en ambientes hostiles con aceites,

salmueras y sulfuros de hidrógeno. Los fabricantes declaran haber obtenido una mejora del 50% en la duración.

En el área de aparatos electrodomésticos, se ha encontrado aplicación para las PII principalmente en la producción de hornos de microondas, debido a su gran resistencia a la radiación y alta temperatura.

Es indiscutible que las poliimididas son un grupo de materiales extraordinarios con una amplia gama de aplicaciones. Sin embargo, por presentar ciertas dificultades en su síntesis y procesamiento, tienen también un alto costo que puede ser un obstáculo para su distribución. El reto a enfrentar por parte de los investigadores es disminuir estos problemas para obtener ventajas económicas y contribuir así a su aprovechamiento.

1.4. MÉTODOS DE SÍNTESIS

1.4.1. MÉTODO DE SÍNTESIS EN DOS PASOS

El método de síntesis de poliimidas más utilizado actualmente es el de policondensación en dos etapas creado a mediados de los años cincuentas por DuPont.¹² Su ventaja principal radica en la formación de un intermediario soluble que permite resolver problemas de procesamiento. El descubrimiento de este método fue clave para impulsar el aprovechamiento de las poliimidas.

En el primer paso de este método se lleva a cabo la síntesis del precursor soluble llamado poli(ácido ámico) (PAA). Para efectuar la reacción, un dianhídrido de ácido tetracarboxílico es añadido a una solución de la diamina en un solvente polar aprótico. Ejemplos de estos solventes son la *N,N*-dimetilformamida (DMF), *N,N*-dimetilacetamida (DMAc) o *N*-metilpirrolidona (NMP). La concentración óptima se encuentra en un intervalo que va del 8 al 15% en peso de sólidos. La temperatura que puede variar entre los -20 y los 70°C.¹⁷ Es imprescindible aplicar agitación vigorosa durante 2 a 4h.

Una vez sintetizado el PAA se procede a su procesamiento para lograr la forma deseada (película, fibra, esmalte, espuma, etc.) y se evapora el solvente. Dicha evaporación debe realizarse en forma lenta para evitar la aparición de burbujas en el material.

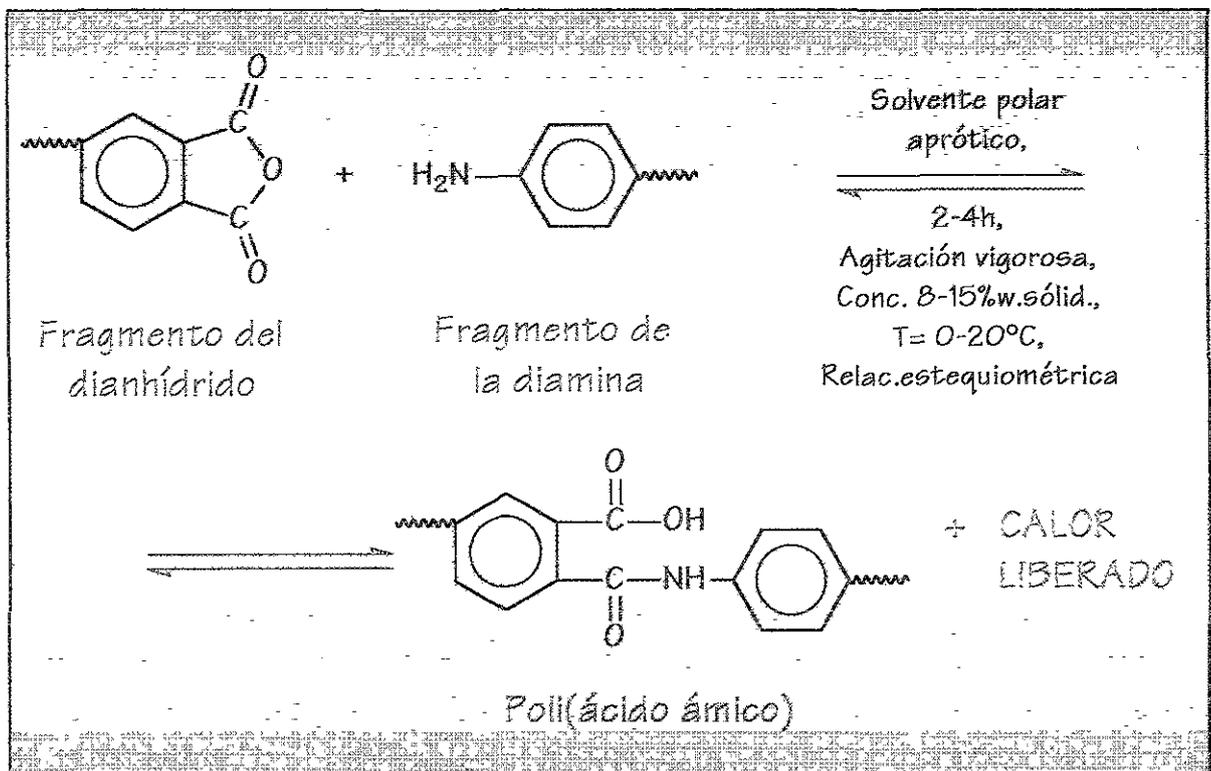
En la segunda etapa, el PAA generado es después ciclodeshidratado en estado condensado para formar la poliimida correspondiente, ya sea por calentamiento prolongado a temperaturas elevadas o por tratamiento químico con agentes deshidratantes. Las reacciones son ilustradas en el capítulo anterior (Esquema 1.5).

Dado que la poliimida resultante es comúnmente insoluble e infundible, representa una enorme ventaja el que el polímero sea usualmente procesado en su forma de PAA. Gracias a esto, el método de síntesis de dos pasos es el más importante en la producción de

las poliimidas comerciales más conocidas como lo son el Kapton (DuPont), Utem (GE) y Upilex (UBE) (Esquema 1.2)

1.4.1.1. FORMACIÓN DEL POLI(ÁCIDO ÁMICO) Y EFECTO DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN

La reacción de síntesis del precursor soluble, PAA, puede ser ilustrada como se muestra en el Esquema 1.10. Existen diferentes factores que afectan esta reacción como el tipo de solvente, tiempo, concentración, temperatura, agitación y estequiometría, por lo que se han establecido intervalos que den las condiciones óptimas para obtener un polímero de alto peso molecular.



Esquema 1.10. Reacción de síntesis del poli(ácidoámico)

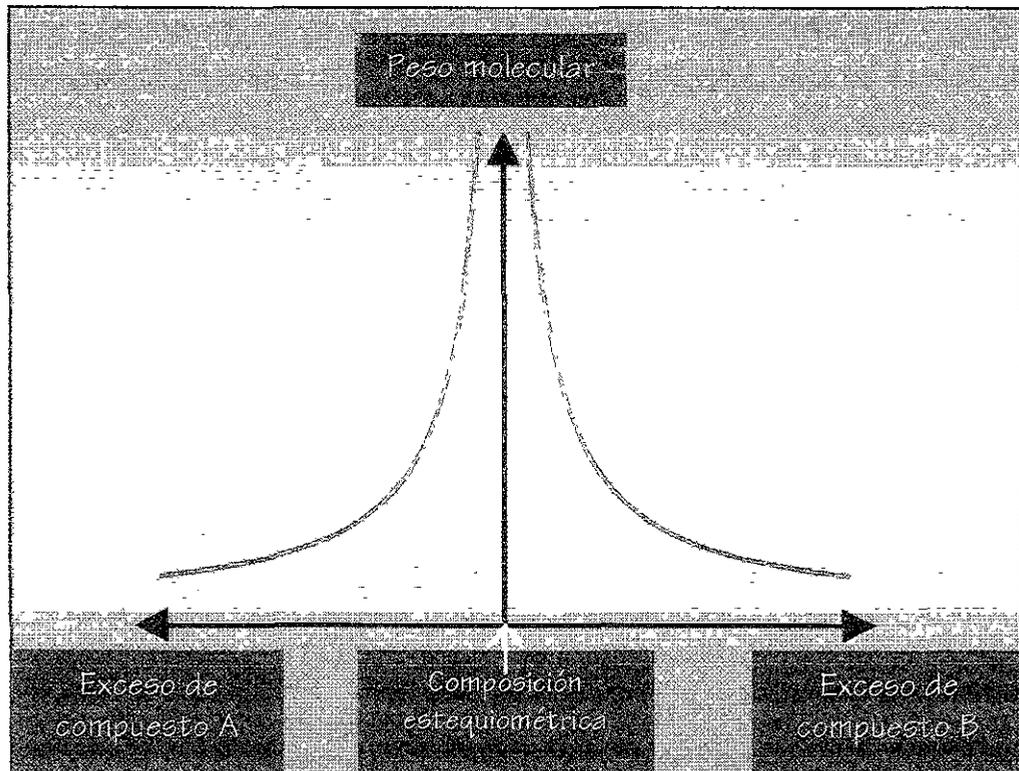
El primer punto importante por notar es que los reactivos y el producto llegan al equilibrio, dado que la reacción de propagación es reversible.¹⁸ Puede también observarse que la reacción del esquema anterior es exotérmica a temperatura ambiente.¹⁹ De esta manera, cuando la temperatura de reacción aumenta, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda y el peso molecular del producto decrece.²⁰ Por el contrario, al disminuir la temperatura de reacción el equilibrio se desplaza a la derecha y se incrementa el peso molecular. En solventes apróticos básicos, sin embargo, el equilibrio tiende a ir hacia la derecha en tal grado, a temperatura ambiente, que este aumento bajo enfriamiento no es en muchos casos detectable. Para fines prácticos se recomienda trabajar en un intervalo de temperatura entre los -20 y los 70°C , aunque las condiciones óptimas se dan de $0-20^{\circ}\text{C}$.

Otro aspecto del equilibrio, que debe ser señalado, es que esta reacción es bimolecular y la reacción inversa es unimolecular. Por esto, un aumento en las concentraciones de los monómeros, conservando la estequiometría, debe desplazar el equilibrio a la derecha y viceversa.

Aunque se ha encontrado que el peso molecular de los PAAs depende de la concentración de los monómeros, aún no es claro cuánto de este efecto puede ser atribuido a las consideraciones de equilibrio, especialmente cuando la constante de equilibrio es tan grande en solventes apróticos polares.²¹ Este efecto, sin embargo, juega indudablemente un papel en el rápido decremento del peso molecular obtenido por los PAAs en soluciones muy diluidas.²² Esto se debe a que al tener soluciones muy concentradas no se cumple la transferencia de masa y temperatura requerida. Por otro lado las soluciones diluidas en exceso no permiten contacto suficiente entre los reactivos además de no ser económicamente convenientes por desperdicio de solvente. Debido a esto, las concentraciones recomendadas se encuentran entre 8 y 20% en peso de sólidos.

Los efectos de equilibrio también ayudan a explicar la observación de que la adición de dianhídrido o diamina en exceso a la solución en solventes totalmente puros resulta en una disminución dramática en su masa molar y, por consecuencia, en su viscosidad.²³ El

efecto de esta alteración de la **estequiometría** sobre la masa molar del polímero se ilustra en el Esquema 1.11.



Esquema 1.11. Dibujo cualitativo de la gráfica de Peso Molecular vs. Exceso de algún monómero

Sin embargo, la pureza total de los solventes y monómeros es casi imposible de alcanzar, por lo que la mezcla de reacción puede contener cierta cantidad de agua que propicie la hidrólisis del dianhídrido convirtiéndolo en un diácido. Esta reacción lateral suspendería la formación del PAA, por lo que en la práctica es recomendable la adición de una pequeña cantidad en **exceso de dianhídrido** (hasta un 3%) que minimice la repercusión de la hidrólisis en el peso molecular.

Otro aspecto importante por considerar es el tiempo; en el laboratorio es recomendable mantener la reacción en agitación por aproximadamente **cuatro horas**. Sin embargo, para realizar la síntesis en el ámbito industrial es necesario hacer estudios

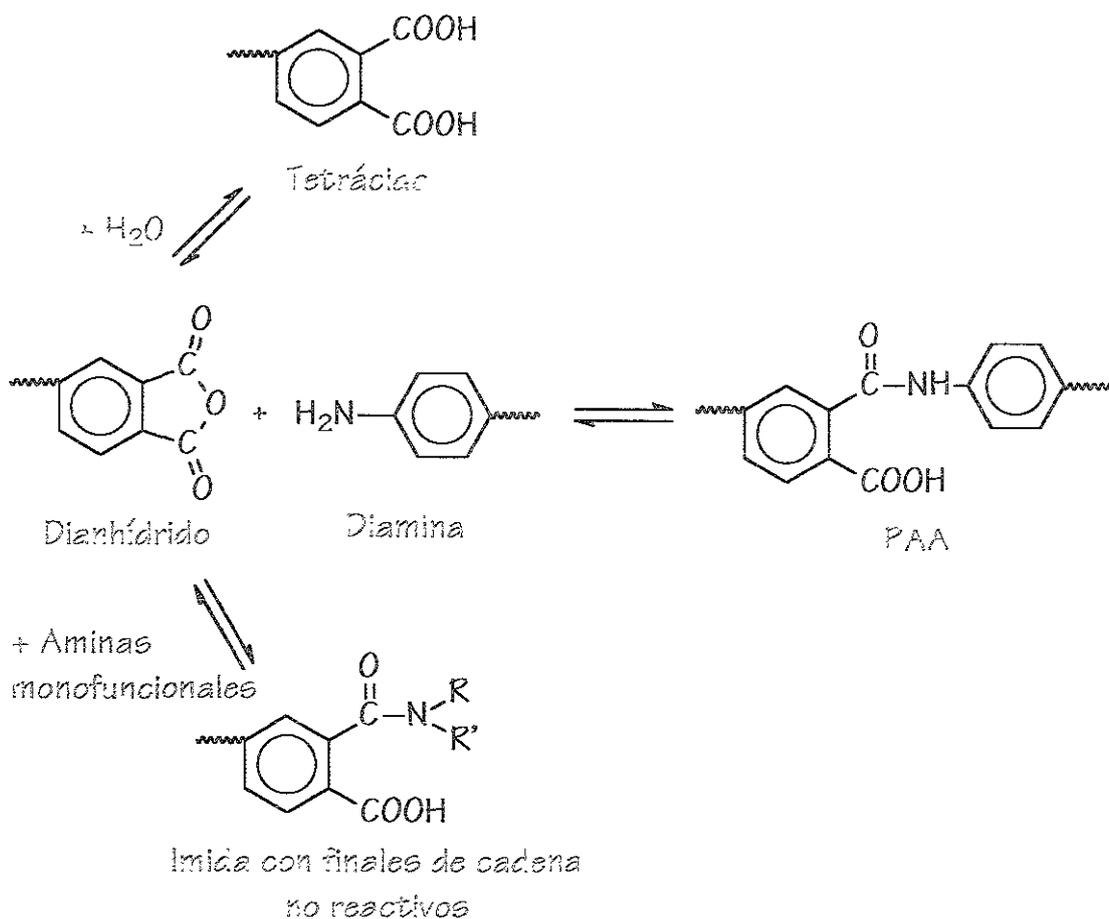
cinéticos para encontrar el tiempo mínimo en el cual se obtiene un alto grado de polimerización. Esto con el fin de no emplear recursos en exceso como son tiempo y energía eléctrica para agitación.

1.4.1.2. EFECTO DE LAS REACCIONES LATERALES EN LA PREPARACIÓN DE LOS POLI(ÁCIDO ÁMICO)S

Históricamente ha sido difícil comprender la importancia de las reacciones laterales, ya que son asociadas a impurezas cuyas concentraciones varían y porque son siempre oscurecidas por fenómenos interfaciales. Se ha demostrado que la mayoría de ellas pueden ser prevenidas llevando a cabo la polimerización utilizando monómeros y solventes cuidadosamente purificados en condiciones anhidras.²⁵ Sin embargo, en la práctica estas condiciones “perfectas” son difícilmente alcanzadas.

La reacción lateral más significativa es la que se lleva a cabo entre el dianhídrido y el agua, que compite con la reacción de propagación (Esquema 1.12). Esta reacción tiene un efecto dramático sobre el peso molecular del PAA generado a temperatura ambiente, dado que remueve el anhídrido del equilibrio e interfiere con la estequiometría. Como antes se mencionó, altas concentraciones resultan en altas relaciones amina/agua y viceversa.²⁶ Así, el efecto del agua se puede reducir incrementando la cantidad de ambos monómeros.

Una reacción lateral no menos importante, se da por las impurezas del solvente. Los solventes amídicos frecuentemente contienen impurezas amínicas. Estas aminas monofuncionales pueden competir con las diaminas monoméricas a lo largo del ciclo de la polimerización. Estas reacciones también pueden alterar la estequiometría y llevar a la formación de finales de cadena no reactivos.



Esquema 1.12. Reacciones posibles (principales y laterales) en la síntesis del poli(ácido ámico)^[6]

Para tener una idea de la magnitud de las constantes de equilibrio de estas reacciones laterales en la Tabla 1.5 se incluyen algunas de ellas.⁴

Tabla 1.6. Valores de constantes cinéticas de reacciones individuales que ocurren durante la síntesis y almacenamiento de soluciones de poli(ácido 4,4'-oxidifenilpiromelítámico) en DMF⁴

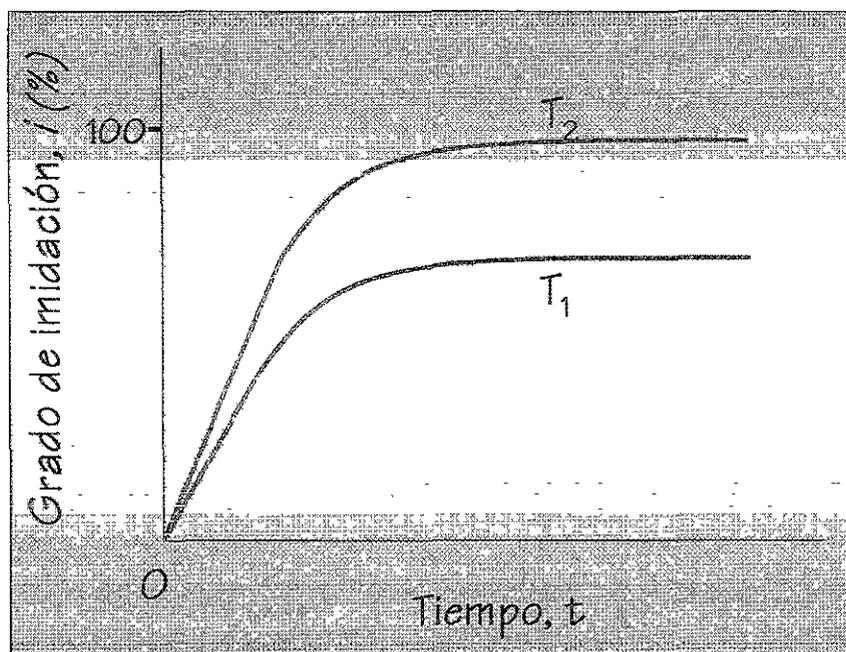
Reacción elemental	k (dm ³ /mol*s)
Propagación	6
Reacción inversa	(0.5-1)*10 ⁻⁷
Hidrólisis de grupos anhídrido (Terminación de cadena)	0.15-0.4
Hidrólisis de grupos amida (Terminación de cadena)	(0.5-2)*10 ⁻⁷
Imidación espontánea (Terminación de cadena)	0.8*10 ⁻⁸

Existen otras reacciones laterales que tienen posibilidad de ocurrir, sin embargo, no son tan significativas. Estas reacciones pueden ser prácticamente ignoradas debido a su baja constante de rapidez (Tabla 1.6).⁴ Así, si la reacción de síntesis del PAA se lleva a cabo en las condiciones apropiadas, se requerirían años para que tuvieran un alto grado de conversión. Por ejemplo, existe la reacción inversa a la propagación. Esta reacción sin embargo, no afecta significativamente el peso molecular del PAA. El grupo o-carboxicarboxamida generado por la adición de la amina al anhídrido, puede también llevar a varias reacciones a temperatura ambiente. Puede haber una ciclación intramolecular para regenerar el anhídrido o para dar fragmentos de imida o isoimida.

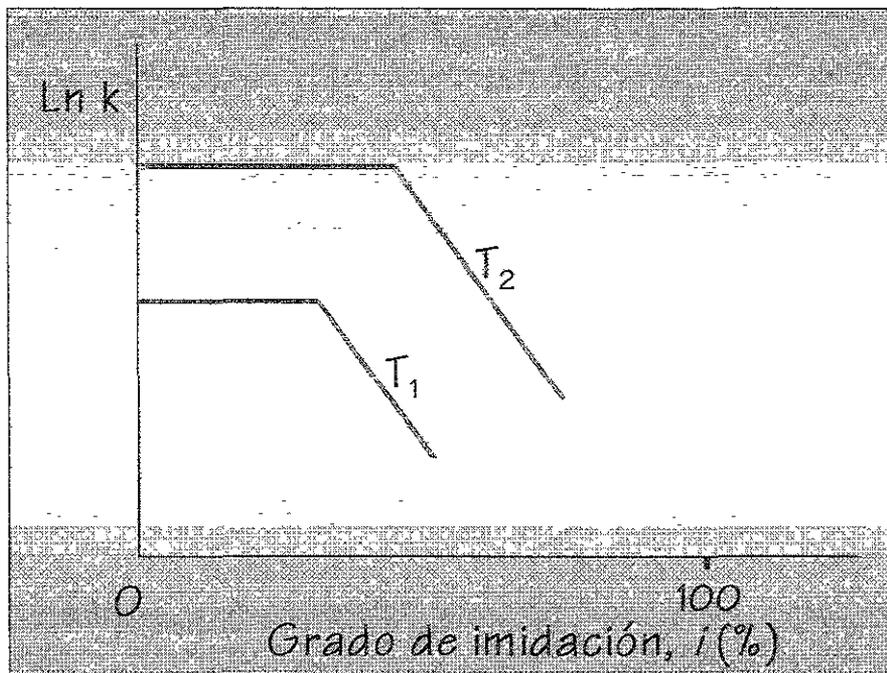
1.4.1.3. IMIDACIÓN TÉRMICA

En la segunda etapa del método de dos pasos para la síntesis de poliimidas aromáticas, se lleva a cabo la ciclodeshidratación en estado condensado o imidación del PAA. Esto debe realizarse después de darle el procesamiento adecuado y evaporar el solvente lentamente para evitar la formación de burbujas. Dicha imidación puede hacerse por tratamiento térmico aproximadamente a 300°C a vacío.

Al observar la calidad final de poliimidas obtenidas por el método químico y poliimidas obtenidas por método térmico se observa que éstas últimas presentan generalmente un peso molecular menor, y por lo tanto mayor fragilidad, que las primeras. Esto se debe a que en la imidación por tratamiento térmico ocurre una interrupción cinética debida a la movilidad limitada que presentan las cadenas. Para lograr esta movilidad, se requiere de energía comparable con la del rompimiento de la cadena.



a)



b)

Esquema 1.13. a) Isotermas de ciclación del PAA y b) relación entre $\ln k$ y grado de imidación ($T_2 > T_1$)⁴

Generalmente el proceso de ciclación se presenta de forma simplificada mostrando dos etapas, una rápida y una lenta, como se ilustra en el Esquema 1.13.a). Sin embargo, esto es sólo una primera aproximación. En la mayoría de los casos la constante de reacción permanece constante sólo durante cierto periodo inicial de la reacción y después decrece bruscamente. El cambio en el logaritmo natural de la constante ($\ln k$) como función del grado de imidación (i) se puede representar por dos líneas rectas cuyo punto de intersección se encuentra a valores menores de i a más bajas temperaturas (Esquema 1.13.b). Esta interrupción cinética se presenta no sólo en la síntesis de poliimididas, sino también en la formación de otros poliheteroarilenos.⁴ Esta peculiaridad tiene una desventaja práctica debido a que para obtener un alto grado de imidación antes de que comience la ruptura de cadenas se requiere un tratamiento a mayor temperatura.

Una reacción que aparentemente no se lleva a cabo por debajo de los 300°C es el entrecruzamiento.²⁷ Sin embargo, el calentamiento a temperaturas superiores a los 300°C por periodos prolongados puede resultar en el entrecruzamiento. Por otra parte, la imidación por calentamiento también puede dar lugar a una cristalización intensa que no se presenta cuando se recurre al tratamiento químico. Al ciclodeshidratar al PAA por este método prácticamente no se observa aparición de fragmentos de isoimida en la poliimida final.

1.4.1.4. IMIDACIÓN QUÍMICA

Los PAAs pueden ser convertidos a las correspondientes poliimidadas a temperatura ambiente por tratamiento con mezclas de anhídridos carboxílicos alifáticos y aminas terciarias. Normalmente se utilizan mezclas de anhídrido acético con piridina o trimetilamina.

La imidación por este tipo de tratamiento no presenta problemas de movilidad debido a que el polímero se encuentra hinchado por los catalizadores y por lo tanto no ocurre una interrupción cinética que provoque una disminución en el peso molecular.

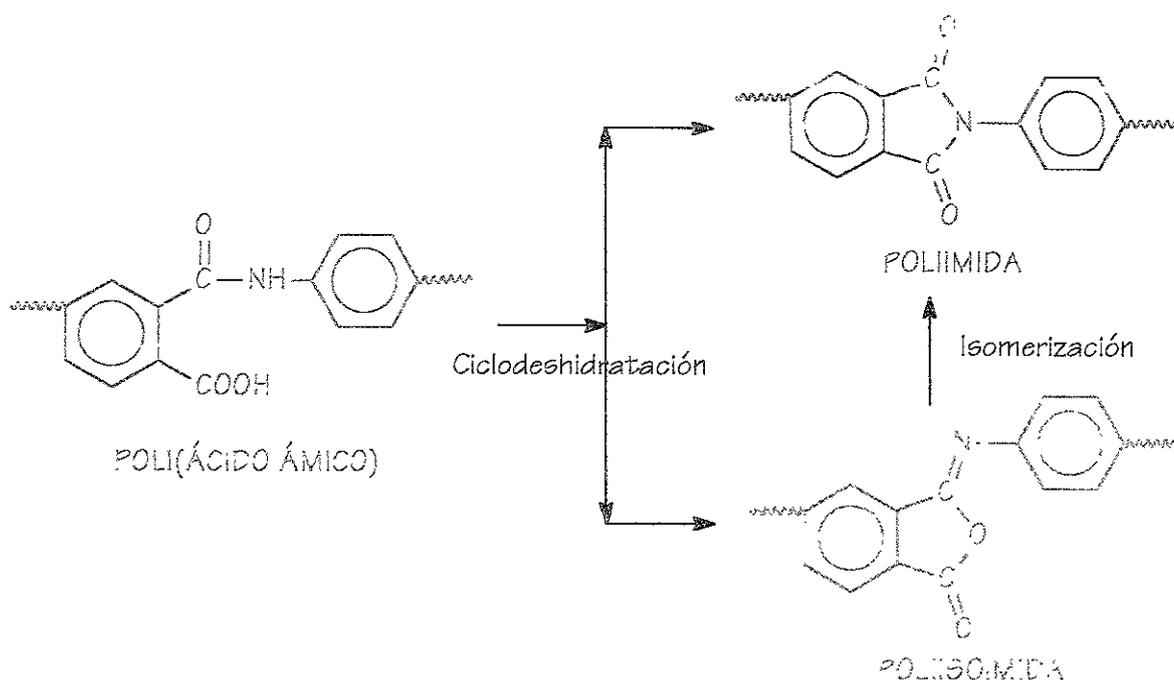
Por la baja energía térmica que se requiere cuando se emplea el tratamiento catalítico no se presenta entrecruzamiento. Tampoco se observa cristalización como ocurre al imidar por calentamiento, dado que el estado hinchado del polímero permite que la reacción se lleve a cabo como en una solución viscosa.

“Aparentemente”, el método químico no es utilizado comercialmente (a pesar de que implica los requerimientos energéticos de la imidación térmica) debido a los problemas asociados con el manejo de estos solventes. Sin embargo, el diagrama de proceso anexo en la siguiente sección demuestra que el método de síntesis del Kapton es una combinación de ambos (químico y térmico) en donde la mayor obtención de poliimida se lleva a cabo

durante la ciclodeshidratación química. Es muy común que exista este tipo de confusión, ya que por tratarse de polímeros con propiedades extraordinarias muchos detalles se mantienen en secreto.

Como muchas poliimidas son insolubles en las mezclas de imidación, ocurre una precipitación en algún punto del proceso de ciclación. El grado de imidación en este punto depende de la solubilidad del polímero. En general los polímeros que son más solubles se mantienen por más tiempo en la solución y así alcanzan mayores niveles de imidación.

A pesar de que el método químico presenta ventajas ante el tratamiento térmico, también tiene algunas desventajas como la aparición de fragmentos isoimídicos en el polímero final como se muestra en la siguiente reacción (Esquema 1.14).

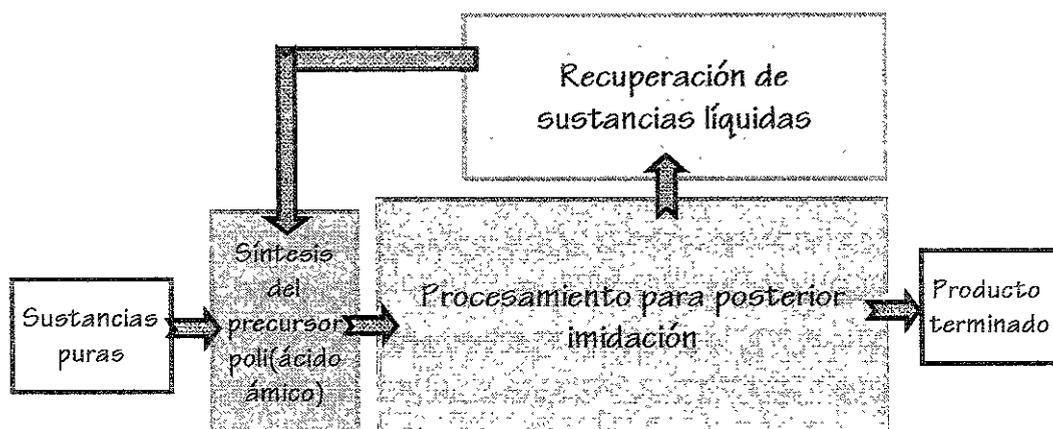


Esquema 1.14. Reacción de imidación catalítica del PAA.⁶

Es importante tomar en cuenta todos los detalles involucrados en el método de síntesis de una poliimida ya que al llevar este proceso a escala industrial deben evitarse gastos innecesarios y desperdicio por baja calidad de los productos.

1.4.2. DIAGRAMA DE PROCESO DE LA SÍNTESIS INDUSTRIAL

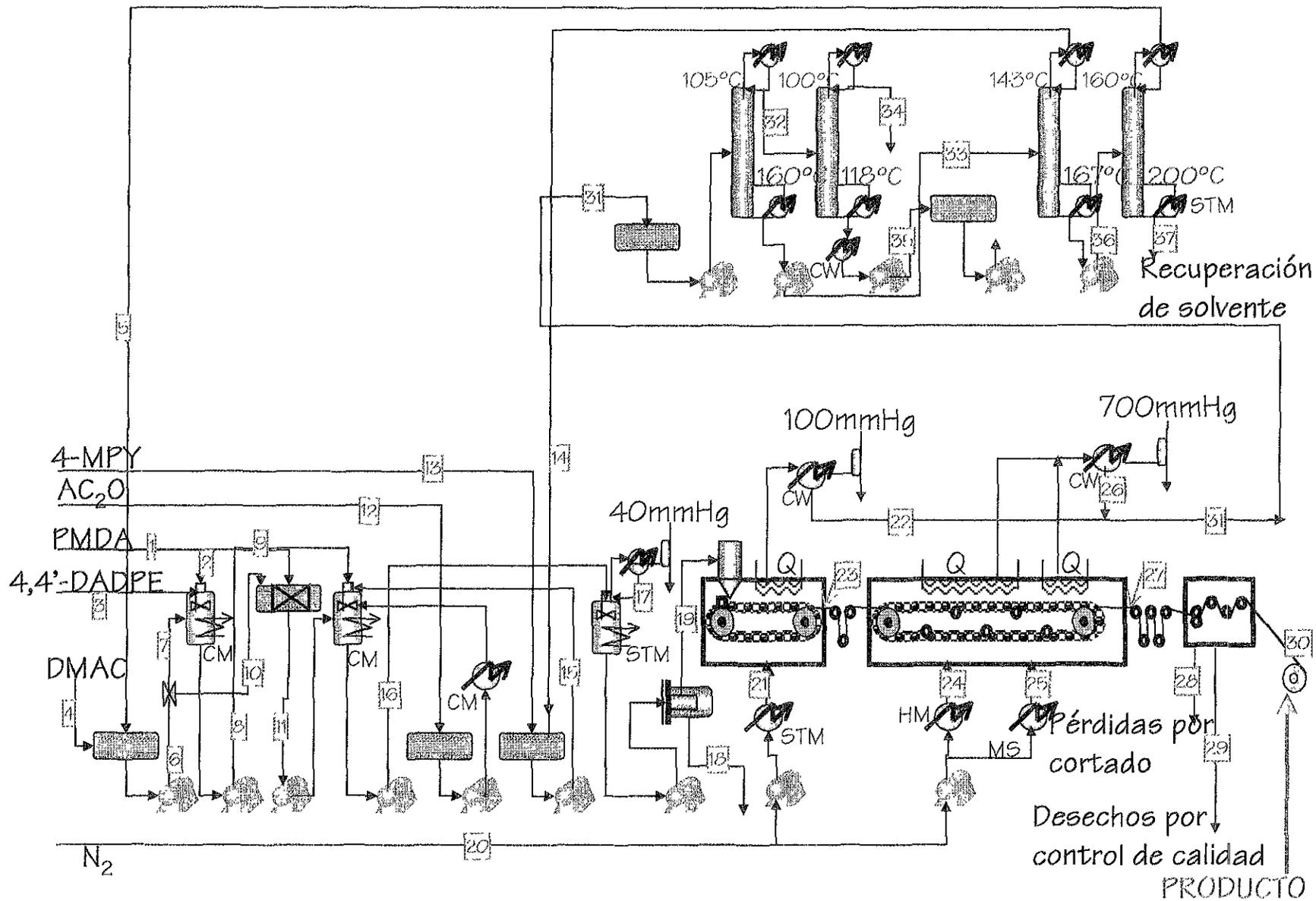
A nivel industrial, las poliimidas aromáticas (PI) son producidas por compañías como DuPont, Ube Ind., Amoco y General Electric, entre otras. Como ejemplo, se incluye el proceso que DuPont incluyó en las especificaciones de la patente del Kapton. A continuación, se presenta el diagrama de bloques que da una descripción breve de las tres etapas básicas en la producción de poliimidas (Esquema 1.15).



Esquema 1.15. Diagrama de bloques básico para producción de PI tipo Kapton.

El diagrama de proceso (Esquema 1.16) para la producción de poliimidas tipo Kapton se explica a continuación.²⁸ Todas las sustancias líquidas se almacenan antes de ser incluidas en el proceso en tanques individuales, así, la dimetilacetamida (DMAc) se almacena en el **Tanque 1**, el anhídrido acético (Ac_2O) en el **Tanque 2**, y la 3-metilpiridina en el **Tanque 3**. El tiempo de estancia de cada líquido en su tanque correspondiente es generalmente de 24 horas como máximo.

El prepolímero se prepara haciendo reaccionar primero el anhídrido piromelítico (PMDA) y el 4,4'-diaminodifeniléter (4,4'-DADPE) en dimetilacetamida (DMAc) al 8 a 20% en peso de sólidos a 25°C por 2 horas. Esta es una operación *batch* o por lotes



Esquema 1.16. Diagrama de proceso para la producción de PI tipo Kapton

realizada en el Reactor 1. La agitación vigorosa es muy importante para facilitar la transferencia de masa y energía y evitar grumos. En un día se pueden obtener 8 lotes.

A la vez, se prepara una solución de anhídrido piromelítico en el Mezclador. Al primer prepolímero obtenido posteriormente se le añade un exceso de PMDA en solución dentro del Reactor 2 para cubrir las deficiencias de este reactivo por hidrólisis.

Después de completar la formación del prepolímero o poli(ácido ámico), PAA, se añaden anhídrido acético y 3-metilpiridina a la solución como iniciadores de la imidación. Esta operación también se lleva a cabo por lotes en el mismo Reactor 2. Las operaciones de este reactor se llevan a cabo a aproximadamente 5°C por 2 horas.

Enseguida, la solución es deaireada en un tanque con agitación y calentamiento (60°C) bajo una presión reducida de 40mmHg. El deaireador trabaja de tal manera que convierte una operación *batch* en una continua con duración total de aproximadamente 8 horas.

La solución del polímero, teniendo una concentración del 30.6%, es filtrada pasando a través de un filtro especial para polímeros a una presión de 22kg/cm². Posteriormente, es extruida a la misma presión, depositándose sobre una banda metálica para ser procesada en forma de película. Esta operación se realiza dentro de una cámara que mantiene la película a presión reducida (100mmHg) hasta coagular el polímero y evaporar parte de la dimetilacetamida hasta que la cantidad remanente de solvente dentro de la película sea del 25%. Esto se mantiene a 100°C, y el tiempo de residencia de la película en esta cámara es de aproximadamente 3 minutos. Para lograr una fácil evaporación de solvente, puede inyectarse a través de esta Cámara 1 una pequeña cantidad de nitrógeno.

Una vez preparada, la película de poli(ácido ámico) pasa por cámaras para finalizar la imidación (Cámaras 2 y 3). Esto se realiza por tratamiento térmico que consiste en mantener cada cámara a 300°C (6min) y 400°C (3min), respectivamente, usando calentamiento por radiación. El solvente remanente en la película es totalmente eliminado

por este tratamiento. Para facilitar la evaporación, puede ser introducida una pequeña cantidad de nitrógeno y la presión se mantiene ligeramente por debajo de la atmosférica (700mmHg para proceso a nivel del mar).

La película es enfriada pasándola sobre **rodillos fríos**. Las orillas de la película son recortadas hasta un 5%. La relación de obtención de subproductos con respecto a los principales es aproximadamente del 4.8%. La película es enrollada a 3.1m/min.

El solvente contaminado, atrapado por los condensadores de las cámaras de preparación del PAA y de imidación, es mandado por una línea de recuperación hasta el **Tanque 4**, en donde permanece por 24 horas como máximo. El ácido acético producido es retirado primero con agua en la **Columna 1** y subsecuentemente ésta le es retirada por destilación en la **Columna 2**. El ácido se almacena en el **Tanque 5**.

Después de recuperar en la **Columna 3** la 3-metilpiridina del solvente ya usado y contaminado, se lleva a cabo una destilación fraccionada para reaprovechar la dimetilacetamida en la **Columna 4**. Las corrientes de salida de estas dos últimas columnas son reenviadas a los tanques de almacenamiento correspondientes.

Para la producción de poliimidas tipo Kapton pueden ser empleadas otras sustancias equivalentes tanto para los reactivos como para los solventes y catalizadores y puede haber variaciones dependiendo del método de síntesis y de la presentación final que se desee para el polímero.

Durante veinte años, a partir de la primera obtención de poliimidas por DuPont en 1961, la patente que poseía esta compañía impidió el desarrollo de estos polímeros por parte de otras empresas. Sin embargo, actualmente son varias las firmas que los producen y distribuyen alrededor del mundo.

1.5. DEMANDA E IMPORTANCIA

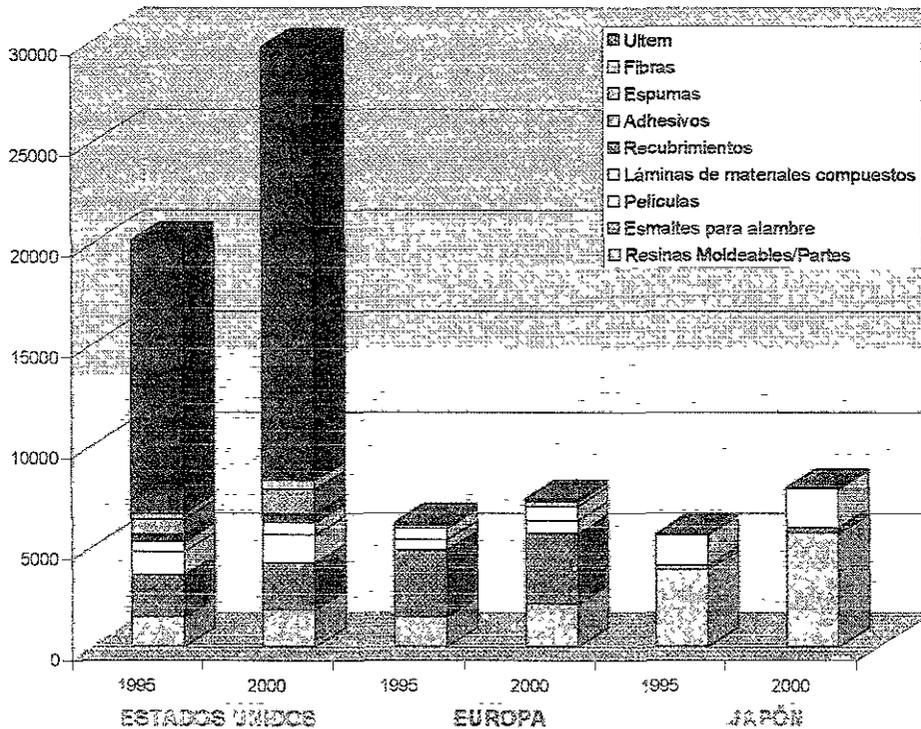
Los materiales poliimídicos, fueron consumidos en 1995 Y 2000, según estudios económicos realizados por expertos,¹⁵ de acuerdo a las siguientes cantidades (datos en miles de libras).

Tabla 1.7. Consumo de poliimidas en EU, Europa y Japón para 1995 y 2000

PAIS	Estados Unidos		Europa		Japón	
	1995	2000	1995	2000	1995	2000
Resinas Moldeables/Partes	1450	1850	1466	2103	3803	5633
Esmaltes para alambre	2100	2300	3307	3483	231	276
Películas	1150	1400	529	644	1499	1916
Láminas de materiales compuestos	500	600	562	699	0	0
Recubrimientos	300	360	0	0	44	55
Adhesivos	50	70	165	271	0	0
Espumas	750	1200	44	60	0	0
Fibras	300	440	44	50	0	0
Uitem	13500	21500	0	0	0	0
TOTAL	20100	28720	6117	7315	5577	7335

Cada una de las regiones de estudio tiene una situación única de oferta/demanda debido a las diferentes características del mercado local y los exclusivos recursos suplementarios para cierto tipo de poliimidas.

Consumo de poliimidas en EU, Europa y Japón.



Esquema 2.5.1. Gráfica de consumo de poliimidas en miles de libras para 1995 y 2000

Hasta ahora, Estados Unidos continúa abarcando la mayor parte del mercado de las poliimidas, siendo las resinas, esmaltes y Ultem los principales productos de aplicación.

Aparentemente, debido al bloqueo militar, muchas compañías manufactureras de poliimidas han vendido sus empresas o se han integrado a otras, sin embargo, pese a este aspecto, se espera que el consumo de poliimidas continúe en crecimiento, ya que tiene muchas otras áreas de aplicación, como la industria aeroespacial, automotriz, electrodoméstica y muchas otras.

IMPORTANCIA

El crecimiento dinámico en el campo de las poliimidas condujo a un impulso innovador no sólo en la tecnología de aislamiento eléctrico, sino también en aplicaciones no eléctricas. Las películas de poliimida, tipo Kapton de DuPont, así como varias otras presentaciones han probado ser un material de elección en aplicaciones que involucran temperaturas muy altas y muy bajas a la vez. Estas temperaturas van desde los -269°C a los 400°C y es posible mantener sus propiedades en ambientes inhóspitos.

Conocidas por sus características fuera de lo común (térmicas, mecánicas, químicas y eléctricas), las poliimidas son materiales avanzados muy útiles para aislamiento eléctrico y son usadas por ingenieros en diversas industrias como la automotriz, aeroespacial y electrónica, conservando su estabilidad mecánica a temperaturas extremas, su resistencia a altos esfuerzos mecánicos durante operaciones de ensamble, excelente aislamiento eléctrico y resistencia a la mayoría de los solventes, lubricantes y combustibles. Además, permiten ahorro de espacio y peso.

Algunas de estas películas, aun siendo delgadas y ligeras, son asombrosamente flexibles y elásticas. Pueden soportar flexiones sin mostrar grietas ni rompimientos, que son problemas típicos enfrentados al usar gomas y otros materiales comunes. El Kapton, por ejemplo, habilita diafragmas y otras partes que sirven para acción bajo alta presión, permaneciendo flexible y funcional, mientras trabaja a “más de un millón de ciclos”.

Por todo lo expresado en los capítulos anteriores, se puede estar seguro que materiales con desempeño y propiedades tan asombrosos, como son las poliimidas, juegan no sólo un papel económico de importancia reconocida, sino también en nuestra vida cotidiana y en nuestro desarrollo como humanidad, ya que han estado presentes para que podamos ver avances tan asombrosos que van desde la aparición del *microchip* (microprocesador) hasta la conquista del espacio.

1.6. OBJETIVOS Y METAS

Objetivos:

- Evaluar la posibilidad de desarrollo de nuevas poliimidas con grupos funcionales, a partir de 3,3'-dihidroxibencidina y varios dianhídridos aromáticos, para realizar en ellas subsecuentes modificaciones.
- Estudiar la posibilidad de la sustitución de los grupos *o*-hidroxi de la 3,3'-dihidroxibencidina durante la síntesis de las poliimidas correspondientes para aumentar su procesabilidad.
- Estudiar el efecto de diferentes métodos y condiciones sintéticos a la estructura y propiedades de las poliimidas aromáticas basadas en 3,3'-dihidroxibencidina.

Metas:

- ⇒ Optimizar las técnicas de purificación de las materias primas para la síntesis de las poliimidas, con la previa preparación del precursor soluble, poli(ácidoámico), PAA, de alto peso molecular.
- ⇒ Analizar la ciclodeshidratación térmica del precursor poli(ácidoámico) basado en 3,3'-dihidroxibencidina para formar poliimidas con sustituyente *o*-hidroxilo.
- ⇒ Evaluar y analizar la ciclodeshidratación catalítica del precursor PAA usando diferentes deshidratantes (como anhídrido acético y trifluoroacético) y catalizadores.
- ⇒ Realizar un análisis comparativo de las estructuras químicas y propiedades fisicoquímicas de los polímeros obtenidos usando diferentes enfoques sintéticos.
- ⇒ Evaluar el posible efecto debido a la presencia del *orto*-sustituyente en el fragmento de la diamina de las poliimidas basadas en 3,3'-dihidroxibencidina sobre sus propiedades químicas y físicas.

1.6.1. SELECCIÓN DEL OBJETO DE INVESTIGACIÓN

Después de conocer la gran variedad de aplicaciones actuales de las poliimidas, puede asegurarse que este grupo de polímeros tiene una gran proyección hacia el futuro. Estas aplicaciones abarcan campos de vanguardia como la industria petrolera, química, ingeniería aeroespacial, ingeniería electrónica y microelectrónica.

Una de las áreas de mayor interés es la ingeniería microelectrónica que demanda materiales que permitan obtener cada vez mayor capacidad y velocidad de procesamiento de datos con el menor volumen y peso posibles. Para cumplir con esta demanda, es necesario que los materiales que soportan los circuitos flexibles tengan cada vez una menor constante dieléctrica y mayor estabilidad dimensional ante condiciones ambientales extremas como cambios bruscos de temperatura y sustancias corrosivas.

Se ha elegido sintetizar poliimidas aromáticas a partir de 3,3'-dihidroxibencidina *o*-hidroxi sustituida, ya que este monómero forma polímeros tipo "vara" (estructura rígida) que se caracterizan por su alta resistencia térmica, química y mecánica.

Dos de los tres dianhídridos seleccionados también le confieren rigidez a las cadenas. Estos dianhídridos son el 1,2,4,5-benzotetracarboxílico y 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico. El tercer dianhídrido, el 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico, no proporciona tanta rigidez ya que posee un grupo puente. Estos compuestos se eligieron por su disponibilidad en el laboratorio y por ser comunes en la síntesis de poliimidas comerciales.

Por otra parte, el *orto*-hidroxilo con que cuenta la diamina utilizada es un grupo de alta funcionalidad, es decir, activo. Por esto, cabe la posibilidad de realizar posteriores modificaciones a las poliimidas sintetizadas que faciliten su procesamiento o mejoren sus propiedades.

Si bien, las poliimidas han tenido un muy bajo desarrollo en nuestro país, por tratarse de polímeros especiales con impulso en países del primer mundo como Estados Unidos, Japón o la Unión Europea, no debemos desaprovechar la oportunidad de iniciar en México su elaboración y comercialización. Esta idea representa enormes beneficios, principalmente para la pequeña y mediana empresa, ya que con volúmenes muy bajos de producción de poliimidas pueden obtenerse altos rendimientos.

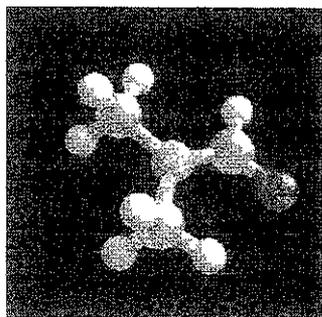
Por ejemplo, para obtener una venta de polietileno (que es un polímero de alto consumo) equivalente a 1,500USD es necesario producir una tonelada de dicho material. En contraste, para obtener los mismos 1,500USD de venta en base a **poliimidas tipo Kapton**, se requiere producir únicamente 25kg. Más contrastante aún, es la producción requerida cuando se trata de **poliimidas grado recubrimiento electrónico**, que es apenas de 250g, para obtener la misma base de ventas.²⁸

2. SECCIÓN EXPERIMENTAL

2.1. MATERIAS PRIMAS Y SOLVENTES

2.1.1. SOLVENTES

N,N-DIMETILFORMAMIDA (DMF)



Obtenido de: Aldrich

Pureza: 99.8%

(con descomposición)

T_{eb} en crudo reportada:*²⁹ 153°C

T_{eb} en crudo experimental: 145°C

Color antes de purificación: Amarillo claro

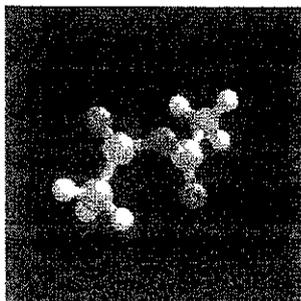
Masa molar(g/gmol): 73.09

Figura 2.1. N,N-dimetilformamida

PURIFICACIÓN	TOXICIDAD Y REACTIVIDAD	SEGURIDAD
En el contenedor de la sustancia se introdujo hidruro de calcio (CaH ₂) como desecante. A los dos días se destiló a vacío (20 mmHg) a 78°C en flujo de N ₂	Vapores irritantes a la piel, ojos y mucosas. LD ₅₀ oral en ratas=7.6ml/kg. Posible carcinogénico y mutagénico. Daño a hígado y riñones. ³⁰ Oxidable	Uso de guantes, careta, lentes de protección y bata. Operaciones bajo campana.
CARACTERÍSTICAS DESPUES DE PURIFICACIÓN	ALMACENAMIENTO	
T _{eb} =146°C Incoloro	La DMF pura se conservó en un frasco de vidrio color ámbar de doble tapa con sitios moleculares en el interior de 4Å de diámetro	

*T_{eb} reportada a 760mmHg

2.1.2. AGENTES DESHIDRATANTES

ANHÍDRIDO ACÉTICO (Ac₂O)

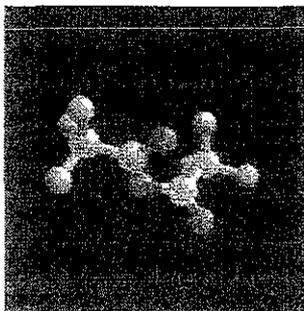
<i>Obtenido de:</i>	<i>Baker</i>
<i>Pureza:</i>	<i>98.7%</i>
<i>(con descomposición)</i>	
<i>T_{eb} en crudo reportada*:</i> ³⁰	<i>139°C</i>
<i>T_{eb} en crudo experimental:</i>	<i>127°C</i>
<i>Color antes de purificación:</i>	<i>Incoloro</i>
 <i>Masa molar(g/gmol):</i>	 <i>102.09</i>

Figura 2.2. Anhídrido acético

PURIFICACIÓN	TOXICIDAD Y REACTIVIDAD	SEGURIDAD
En el contenedor de la sustancia se introdujo hidruro de calcio (CaH ₂) como desecante. A los dos días se destiló a vacío (20 mmHg) a 70°C en flujo de N ₂ .	Irritación y necrosis en líquido o vapor. LD ₅₀ oral en ratas=1.78g/kg Combustible. Reacciona violentamente con el agua.	Uso de guantes, careta, lentes de protección y bata. Operaciones bajo campana. Manejo alejado del agua.
CARACTERÍSTICAS DESPUES DE PURIFICACIÓN	ALMACENAMIENTO	
T _{eb} =132°C Incoloro	El anhídrido acético puro se conservó en un frasco con sitios moleculares en el interior de 4Å de diámetro.	

*T_{eb} reportada a 760mmHg

ANHÍDRIDO TRIFLUOROACÉTICO (TFA)



Obtenido de: Aldrich

Pureza: 99+%

(con descomposición)

T_{eb} en crudo reportada:*²⁹ 40°C

T_{eb} en crudo experimental: 38°C

Color antes de purificación: Incoloro

Masa molar(g/gmol): 181.04

Figura 2.3. Anhídrido trifluoroacético

PURIFICACIÓN	TOXICIDAD Y REACTIVIDAD	SEGURIDAD
En el contenedor de la sustancia se introdujo hidruro de calcio (CaH ₂) como desecante. A los dos días se destiló a vacío (20 mmHg) a 28°C en flujo de N ₂ .	Irritación en piel, ojos y mucosas. Combustible, corrosivo y reacciona violentamente con el agua.	Uso de guantes, careta, lentes de protección y bata. Operaciones bajo campana. Manejo alejado del agua.
CARACTERÍSTICAS DESPUES DE PURIFICACION	ALMACENAMIENTO	
T _{eb} =39°C Incoloro	El anhídrido trifluoroacético puro se conservó en un frasco con sitios moleculares en el interior de 4Å de diámetro.	

*T_{eb} reportada a 760mmHg

2.1.3. CATALIZADORES

PIRIDINA (Py)

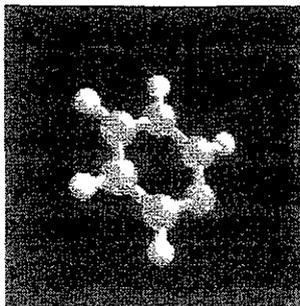


Figura 2.4. Piridina

Obtenido de: Baker

Pureza: 99.9%

(con descomposición)

T_{eb} en crudo reportada^{:30}* 115.3°C

T_{eb} en crudo experimental: 109°C

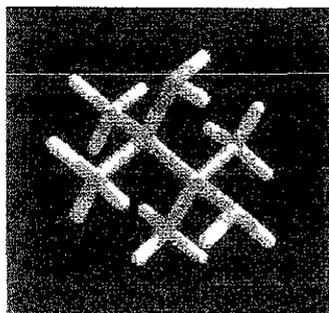
Color antes de purificación: Amarillo pálido

Masa molar(g/gmol): 79.10

PURIFICACIÓN	TOXICIDAD Y REACTIVIDAD	SEGURIDAD
Se realizó destilación a vacío (20 mmHg) a 68°C en flujo de N ₂ .	Irritación en piel y tracto respiratorio. Perturbaciones gastrointestinales y en hígado y riñones. LD ₅₀ oral en ratas=1.58g/kg Combustible.	Uso de guantes, careta, lentes de protección y bata. Operaciones bajo campana.
CARACTERÍSTICAS DESPUES DE PURIFICACIÓN	ALMACENAMIENTO	
T _{eb} =111°C Incoloro	La piridina pura se conservó en un frasco color ámbar en ambiente fresco	

*T_{eb} reportada a 760mmHg

1,2-TETRAMETILETILENDIAMINA (TMEDA)



Obtenido de: Aldrich

Pureza: 99%

(con descomposición)

T_{eb} en crudo reportada:*³⁰ 120°C

T_{eb} en crudo experimental: 115°C

Color antes de purificación: Incoloro

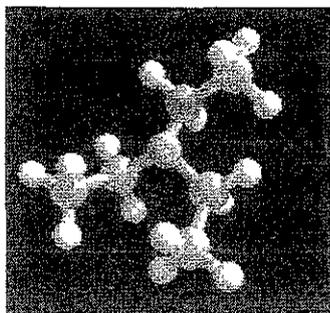
Masa molar(g/gmol): 116.20

Figura 2.5. 1,2-tetrametiletilediamina

PURIFICACIÓN	TOXICIDAD Y REACTIVIDAD	SEGURIDAD
<p>Se realizó destilación a vacío (20 mmHg) a 70°C en flujo de N₂.</p>	<p>Irritación en piel y mucosas. Afecciones en hígado y riñones por tiempo prolongado de exposición. Corrosivo, reactivo y muy inflamable.</p>	<p>Uso de guantes, careta, lentes de protección y bata. Operaciones bajo campana.</p>
CARACTERÍSTICAS DESPUES DE PURIFICACIÓN	ALMACENAMIENTO	
<p>T_{eb}=117°C Incoloro</p>	<p>La TMEDA pura se conservó en un frasco color ámbar en ambiente fresco</p>	

*T_{eb} reportada a 760mmHg

TRIETILAMINA (TEA)



Obtenido de: Aldrich
Pureza: 99%
(con descomposición)
T_{eb} en crudo reportada:* ³⁰ 89°C
T_{eb} en crudo experimental: 93°C
Color antes de purificación: Incoloro
Masa molar(g/gmol): 101.19

Figura 2.6. Trietilamina

PURIFICACIÓN	TOXICIDAD Y REACTIVIDAD	SEGURIDAD
Se realizó destilación a vacío (20 mmHg) a 55°C en flujo de N ₂ .	Afecciones severas en ojos. Daños a hígado y riñones. Inflamable y corrosivo	Uso de guantes, lentes de protección y bata. Operaciones bajo campana.
CARACTERÍSTICAS DESPUES DE PURIFICACIÓN	ALMACENAMIENTO	
T _{eb} =86°C Incoloro	La TEA pura se conservó en un frasco color ámbar en ambiente fresco	

*T_{eb} reportada a 760mmHg

QUINOLINA

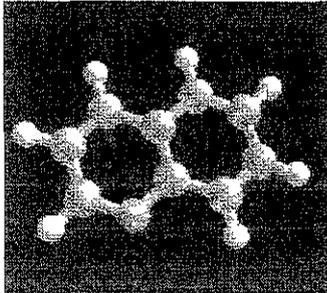


Figura 2.7. Quinolina

Obtenido de: Aldrich
Pureza: 98%
(con descomposición)
T_{eb} en crudo reportada:*³⁰ 113°C
T_{eb} en crudo experimental: 105°C
Color antes de purificación: Incoloro
Masa molar(g/gmol): 129.16

PURIFICACIÓN	TOXICIDAD Y REACTIVIDAD	SEGURIDAD
Se realizó destilación a vacío (20 mmHg) a 65°C en flujo de N ₂ .	Irritación severa en ojos. Se absorbe rápidamente por la piel. Posible carcinogénico y mutagénico. Afecciones al hígado. Sensible a la luz.	Uso de guantes, careta, lentes de protección y bata. Operaciones bajo campana.
CARACTERÍSTICAS DESPUES DE PURIFICACIÓN	ALMACENAMIENTO	
T _{eb} =107°C Incoloro	La quinolina pura se conservó en un frasco color ámbar en ambiente fresco	

*T_{eb} reportada a 760mmHg

ISOQUINOLINA

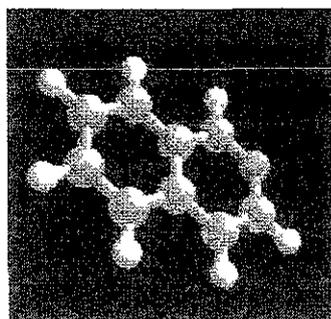


Figura 2.8. Isoquinolina

Obtenido de: Aldrich
Pureza: 98%
(con descomposición)
T_{eb} en crudo reportada:*³⁰ 243°C
T_{eb} en crudo experimental: 190°C
Color antes de purificación: Incoloro
Masa molar(g/gmol): 129.16

PURIFICACIÓN	TOXICIDAD Y REACTIVIDAD	SEGURIDAD
Se realizó destilación a vacío (20 mmHg) a 80°C en flujo de N ₂ .	Irritación en ojos. Posible carcinogénico y mutagénico. LD ₅₀ oral en ratas = 360mg/kg. Afecciones al hígado. Higroscópico	Uso de guantes, careta, lentes de protección y bata. Operaciones bajo campana.
CARACTERÍSTICAS DESPUES DE PURIFICACIÓN	ALMACENAMIENTO	
T _{eb} =220°C Incoloro, Olor picante	La isoquinolina pura se conservó en un frasco color ámbar en ambiente fresco	

*T_{eb} reportada a 760mmHg

2.1.4. AGENTE HINCHANTE

1,2-DICLOROETANO (DCE)

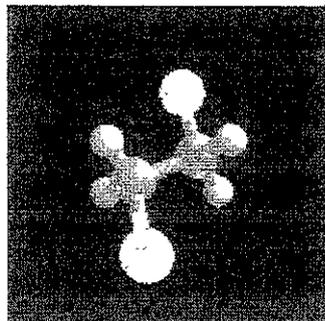


Figura 2.9. 1,2-Dicloroetano

Obtenido de: Mallinckrodt

Pureza: 99.9%

(con descomposición)

T_{eb} en crudo reportada:*³¹ 83.5°C

T_{eb} en crudo experimental: 80°C

Color antes de purificación: Incoloro

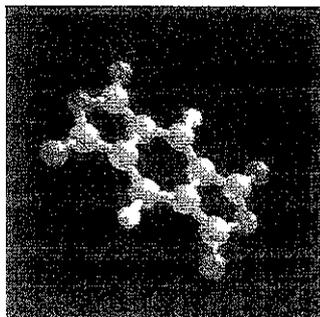
Masa molar(g/gmol): 98.96

PURIFICACIÓN	TOXICIDAD Y REACTIVIDAD	SEGURIDAD
Se realizó destilación a vacío (20 mmHg) a 55°C en flujo de N ₂ .	Vapores irritan vías respiratorias y ojos. Depresión del SNC. Daños a hígado y riñones. LD ₅₀ oral en ratas=770mg/kg. Inflamable.	Uso de guantes, careta, lentes de protección y bata. Operaciones bajo campana.
CARACTERÍSTICAS DESPUES DE PURIFICACIÓN	ALMACENAMIENTO	
T _{eb} =81°C Incoloro	El 1,2-dicloroetano puro se conservó en un frasco color ámbar en ambiente fresco	

*T_{eb} reportada a 760mmHg

2.1.5. MONÓMEROS

DIANHÍDRIDO 1,2,4,5-BENZOTETRACARBOXÍLICO (PMDA)



Obtenido de: Aldrich

Pureza: 97%

(con descomposición)

*T_f de sustancia en crudo:*²⁹ 283-286°C

Color antes de purificación: Gris pálido

Masa molar(g/gmol): 218.12

Figura 2.10. Anhídrido piromelítico o
1,2,4,5-benzotetracarboxílico

PURIFICACIÓN	TOXICIDAD Y REACTIVIDAD	SEGURIDAD
<p>Recristalización al 20%w de sólidos en anhídrido acético a 130°C y posteriormente filtración en embudo con reflujo caliente a 80°C.</p> <p>Recuperación (después de 24h) = 80%. El anhídrido acético de aguas madres es color ámbar pálido. Sublimación a 215°C a una presión de vacío de $2(10)^{-4}$ torr. Deseccación a vacío a 100°C por 2h.</p>	<p>Vapores irritan vías respiratorias y ojos.</p> <p>Posible carcinogénico</p> <p>Daños a hígado y riñones.</p> <p>Muy hidrolizable. Puede reaccionar violentamente con el agua.</p>	<p>Uso de guantes de polietileno o látex, lentes de protección y bata.</p> <p>Reacciones dentro de campana y manejo apartado del agua.</p>
CARACTERÍSTICAS DESPUES DE PURIFICACIÓN	ALMACENAMIENTO	
<p>T_f = 284°C</p> <p>Cristales grandes y brillantes</p> <p>Color blanco Titanio</p>	<p>El anhídrido puro que no se utilizó inmediatamente se guardó en una ampollita de vidrio a vacío profundo ($2 \cdot 10^{-4}$ torr)</p>	

DIANHÍDRIDO 3,3',4,4'-BIFENILTETRACARBOXÍLICO

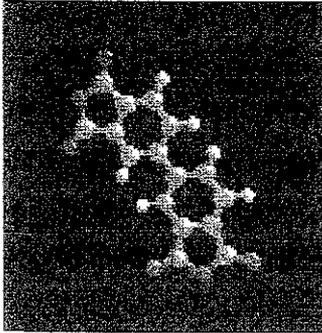


Figura 2.11. Anhídrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico

Obtenido de: Chriskev

Pureza: 99.5%

(con descomposición)

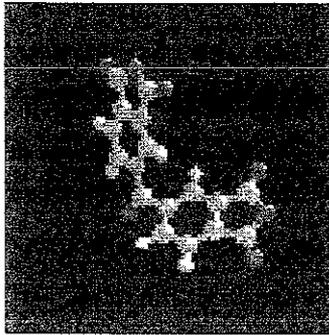
*T_f de sustancia en crudo:*²⁹ 299-301°C

Color antes de purificación: Blanco

Masa molar(g/mol): 294.22

PURIFICACIÓN	TOXICIDAD Y REACTIVIDAD	SEGURIDAD
<p>Recristalización al 20-30%w de sólidos en anhídrido acético a 130°C y posteriormente filtración en embudo con reflujo caliente a 80°C.</p> <p>Recuperación (después de 24h) = 80%. El anhídrido acético de aguas madres es color ámbar pálido. Sublimación a 220°C a una presión de vacío de $2(10)^{-4}$ torr. Deseccación a vacío a 100°C por 2h.</p>	<p>Vapores irritan vías respiratorias y ojos.</p> <p>Possible carcinogénico.</p> <p>Muy hidrolizable.</p>	<p>Uso de guantes de polietileno o látex, lentes de protección y bata.</p> <p>Reacciones dentro de campana y manejo apartado del agua.</p>
CARACTERÍSTICAS DESPUES DE PURIFICACIÓN	ALMACENAMIENTO	
<p>T_f = 301°C</p> <p>Cristales pequeños brillantes</p> <p>Color blanco Titanio</p>	<p>El anhídrido puro que no se utilizó inmediatamente se guardó en una ampollita de vidrio a vacío profundo ($2 \cdot 10^{-4}$ torr)</p>	

DIANHÍDRIDO 3,3',4,4'-BENZOFENONTETRACARBOXÍLICO



Obtenido de: Aldrich

Pureza: 96%

(con descomposición)

*T_f de sustancia en crudo:*²⁹ 218-222°C

Color antes de purificación: Blanco

Masa molar(g/gmol): 322.23

Figura 2.12. Anhídrido 3,3',4,4'-benzofenontetracarboxílico

PURIFICACIÓN	TOXICIDAD Y REACTIVIDAD	SEGURIDAD
<p>Recristalización al 20%w de sólidos en anhídrido acético a 130°C y posteriormente filtración en embudo con reflujo caliente a 80°C.</p> <p>Recuperación (24h) = 80%. Sublimación a 200°C a una presión de vacío de $2(10)^{-4}$ torr. Deseccación a vacío a 100°C por 2h.</p>	<p>Irritante, Posible carcinogénico Daños a hígado y riñones. Se descompone inmediatamente al estar en contacto con agua</p>	<p>Uso de guantes de polietileno o látex, lentes de protección y bata. Reacciones dentro de campana y manejo apartado del agua.</p>
CARACTERÍSTICAS DESPUES DE PURIFICACIÓN	ALMACENAMIENTO	
<p>T_f = 219°C Cristales pequeños y brillantes Color blanco Titanio</p>	<p>El anhídrido puro que no se utilizó inmediatamente se guardó en una ampolleta de vidrio a vacío profundo ($2 \cdot 10^{-4}$ torr)</p>	

ANHÍDRIDO FTÁLICO

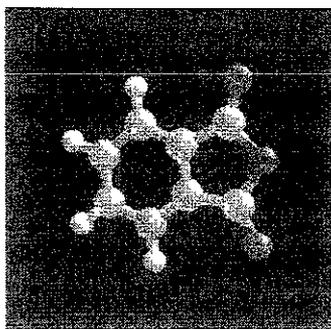


Figura 2.13. Anhídrido ftálico

Obtenido de: Aldrich

Pureza: 99%

(con descomposición)

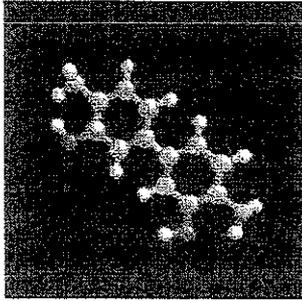
*T_f en crudo reportada:*²⁹ 130-132°C

T_f en crudo experimental: 127°C

Color antes de purificación: Blanco

Masa molar(g/gmol): 148.11

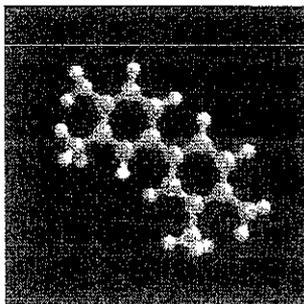
PURIFICACIÓN		TOXICIDAD Y REACTIVIDAD	SEGURIDAD
<p>Recristalización al 20%w de sólidos en anhídrido acético a 130°C y posteriormente filtración en embudo con reflujo caliente a 80°C.</p> <p>Recuperación (después de 24h) = 75%.</p> <p>Sublimación a 100°C a una presión de vacío de $2(10)^{-4}$ torr. Deseccación a vacío a 100°C por 2h.</p>		<p>Vapores y polvo pueden ser muy irritantes a ojos y vías respiratorias.</p> <p>Daños a hígado y riñones.</p> <p>Hidrolizable</p>	<p>Uso de guantes de polietileno o látex, lentes de protección y bata.</p> <p>Reacciones dentro de campana y manejo apartado del agua</p>
CARACTERÍSTICAS DESPUES DE PURIFICACIÓN		ALMACENAMIENTO	
<p>T_f = 130°C</p> <p>Cristales grandes y brillantes</p> <p>Color blanco Titanio</p>		<p>El anhídrido puro que no se utilizó inmediatamente se guardó en una ampolleta de vidrio a vacío profundo ($2 \cdot 10^{-4}$ torr)</p>	

3,3'-DIHIDROXIBENCIDINA (DHB)

Obtenido de: Chriskev
Pureza: No reportada
T_f en crudo reportada: No reportada
T_f en crudo experimental: Descompone
Color antes de purificación: Gris-café oscuro
Masa molar(g/gmol): 216.24

Figura 2.14. 3,3'-Dihidroxibencidina

PURIFICACIÓN	TOXICIDAD Y REACTIVIDAD	SEGURIDAD
Recristalización en etanol al 20%w de sólidos y recuperación después de 24h del 77%. Posteriormente sublimación a 230°C a una presión de vacío de $2(10)^{-4}$ torr.	Vapores irritantes a ojos y vías respiratorias. Puede ser carcinogénica y mutagénica. Daños a hígado y riñones. Muy oxidable	Uso de guantes de polietileno o látex, lentes de protección y bata. Reacciones dentro de campana
CARACTERÍSTICAS DESPUES DE PURIFICACIÓN	ALMACENAMIENTO	
T _f : Descompone Polvo Color blanco Titanio	La 3,3'-dihidroxibencidina, que no se usó inmediatamente, se guardó en una ampollita de vidrio a vacío profundo ($2 \cdot 10^{-4}$ torr)	

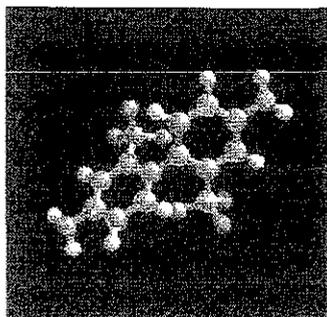
***o*-TOLIDINA (3,3'-DIMETILBENCIDINA)**

Obtenido de: Chriskev
Pureza: No reportada
 T_f en crudo reportada:³⁰ 129-131°C
 T_f en crudo experimental: 125°C
Color antes de purificación: Café claro
Masa molar(g/gmol): 212.29

Figura 2.15. *o*-tolidina (3,3'-dimetilbencidina)

PURIFICACIÓN		TOXICIDAD Y REACTIVIDAD	SEGURIDAD
Recristalización en etanol al 20%w de sólidos y recuperación después de 24h del 75%. Posteriormente sublimación a 95°C a una presión de vacío de $2(10)^{-4}$ torr.		Vapores irritantes a ojos y vías respiratorias. Potencialmente carcinogénica y mutagénica. Daños a hígado y riñones. Muy oxidable	Uso de guantes de polietileno o látex, lentes de protección y bata. Reacciones dentro de campana
CARACTERÍSTICAS DESPUES DE PURIFICACIÓN		ALMACENAMIENTO	
$T_f = 129^\circ\text{C}$ Polvo Color Amarillo claro		La <i>o</i> -tolidina, que no se usó inmediatamente, se guardó en una ampollita de vidrio a vacío profundo ($2 \cdot 10^{-4}$ torr)	

ABL-21 (2,2'-TRIFLUOROMETILBENCIDINA)

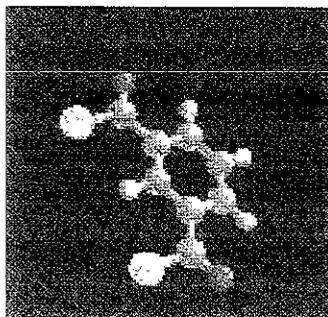


Obtenido de: Chriskev
Pureza: No reportada
*T_f en crudo reportada:*³⁰ 180-182°C
T_f en crudo experimental: 170°C
Color antes de purificación: Blanco-amarillo
Masa molar(g/gmol): 320.24

Figura 2.16. ABL-21 (2,2'-trifluorometilbencidina)

PURIFICACIÓN	TOXICIDAD Y REACTIVIDAD	SEGURIDAD
Recristalización en etanol al 20%w de sólidos y recuperación después de 24h del 78%. Posteriormente sublimación a 100°C a una presión de vacío de $2(10)^{-4}$ torr.	Vapores irritantes a ojos y vías respiratorias. Potencialmente carcinogénica y mutagénica. Daños a hígado y riñones. Muy oxidable	Uso de guantes de polietileno o látex, lentes de protección y bata. Reacciones dentro de campana
CARACTERÍSTICAS DESPUES DE PURIFICACIÓN	ALMACENAMIENTO	
T _f = 182°C Polvo Color blanco Titanio	El ABL-21, que no se usó inmediatamente, se guardó en una ampollita de vidrio a vacío profundo ($2*10^{-4}$ torr)	

DICLORURO DE ISOFTALOILO



<i>Obtenido de:</i>	<i>Aldrich</i>
<i>Pureza:</i>	<i>99%</i>
<i>T_f en crudo reportada:</i> ²⁹	<i>43-44°C</i>
<i>T_f en crudo experimental:</i>	<i>45°C</i>
<i>T_{eb} reportada*:</i>	<i>276°C</i>
<i>Color antes de purificación:</i>	<i>Blanco</i>
<i>Masa molar(g/gmol):</i>	<i>203.02</i>

Figura 2.17. Dicloruro de isoftaloilo o 1,3-dicloruro de bencendicarbonilo

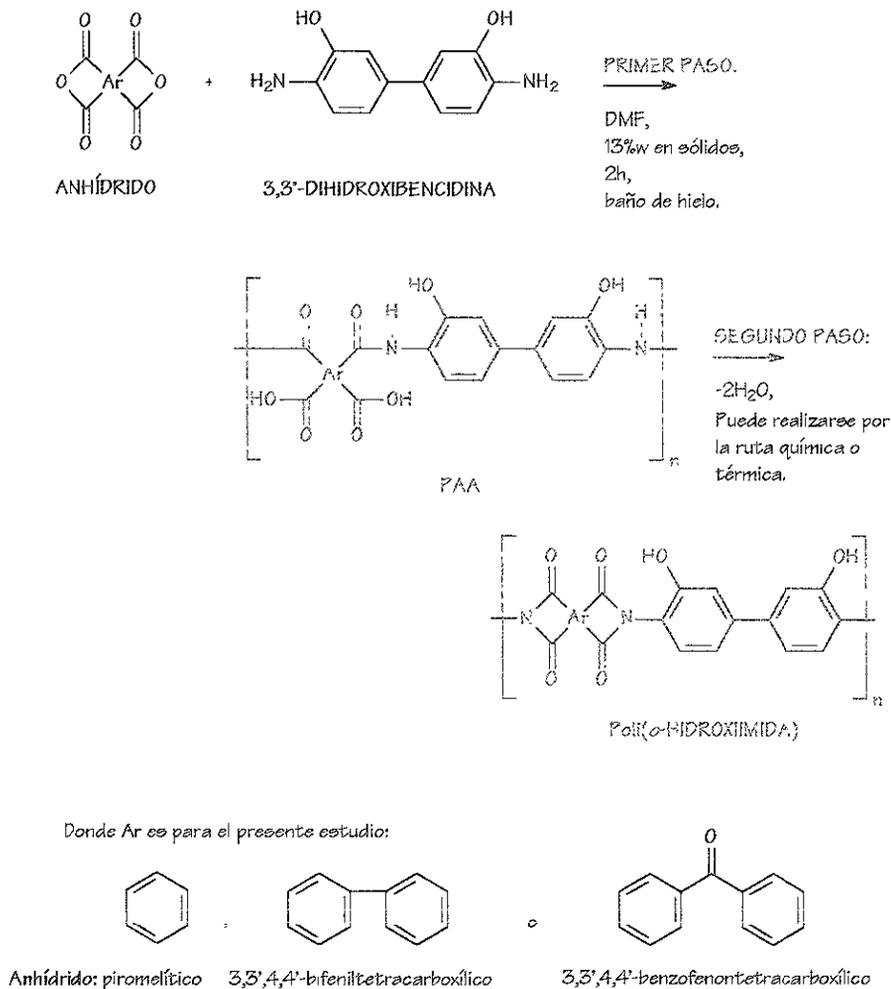
PURIFICACIÓN	TOXICIDAD Y REACTIVIDAD	SEGURIDAD
No purificado debido a que su punto de fusión experimental no se aleja considerablemente del reportado y para las películas en que está involucrado no es objetivo el alto peso molecular	Vapores irritantes a ojos y vías respiratorias. Daños a hígado y riñones.	Uso de guantes de polietileno o látex, lentes de protección y bata. Reacciones dentro de campana
CARACTERÍSTICAS DESPUES DE PURIFICACIÓN	ALMACENAMIENTO	
No purificada	El dicloruro de isoftaloilo que no se usó se conservó en el mismo frasco en que fue recibido	

*T_{eb} reportada a 760mmHg

2.2. SÍNTESIS DE POLÍMEROS

SÍNTESIS DE POLÍMEROS A PARTIR DE TRES DIFERENTES ANHÍDRIDOS Y 3,3'-DIHIDROXIBENCIDINA

Todas las poliimidas del presente estudio se sintetizaron por la ruta de dos pasos.⁴ El primer paso consiste en la formación del precursor poli(ácidoámico), PAA, correspondiente a la imida deseada (Esquema 2.1).



Esquema 2.1. Ruta de dos pasos para la síntesis de una imida⁴

Este método permitió procesar, como ya se ha mencionado, los polímeros en su forma de poli(ácidoámico)s, para posteriormente ser ciclodeshidratados obteniendo las

poliimidas correspondientes. Todos los polímeros obtenidos fueron caracterizados por espectrofotometría infrarroja (FTIR).

2.2.1. SÍNTESIS DEL PRECURSOR POLI(ÁCIDO ÁMICO)

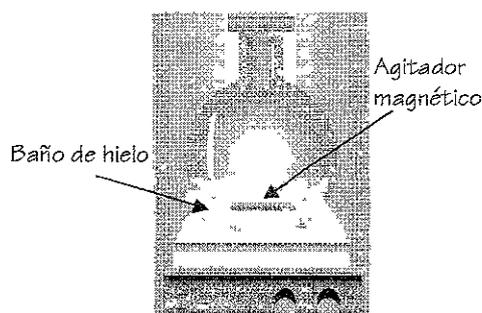
Para obtener los precursores de las poliimidas con un sustituyente *o*-hidroxilo, se llevaron a cabo las reacciones entre cada uno de los tres dianhídridos y la 3,3'-dihidroxibencidina en relación estequiométrica con DMF como disolvente al 13% en peso de sólidos, en un matraz de bola con agitación magnética (Esquema 2.2).

La adición de los reactivos se realizó como sigue:

- se pesó la diamina en polvo purificada en el matraz,

- se agregó el disolvente a la vez que se iniciaba la agitación,

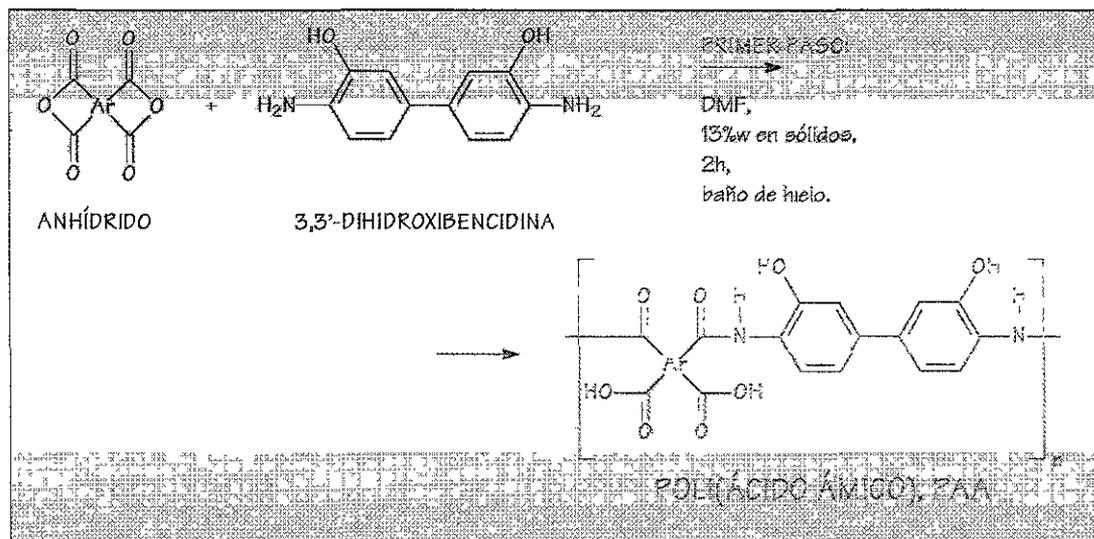
- una vez disuelta totalmente la diamina (aprox. 20 segundos), se agregó poco a poco el dianhídrido en polvo fino, cuidando de no depositarlo en las paredes del matraz. Al agregar el dianhídrido, la solución de estas reacciones en particular se torna amarillo canario y va aumentando la viscosidad.



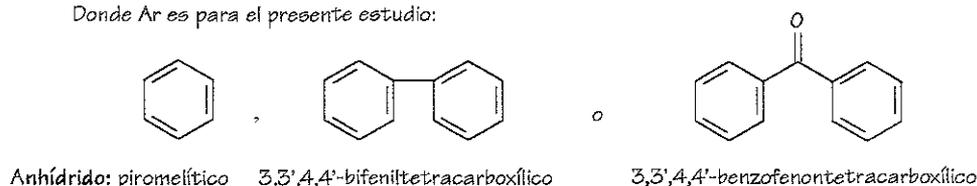
Esquema 2.2. Mezcla de reacción con agitación vigorosa y baño de hielo

- La reacción se dejó en agitación por dos horas sumergida en baño de hielo.

La reacción realizada en esta etapa se ilustra en el Esquema 2.3.



Donde Ar es para el presente estudio:

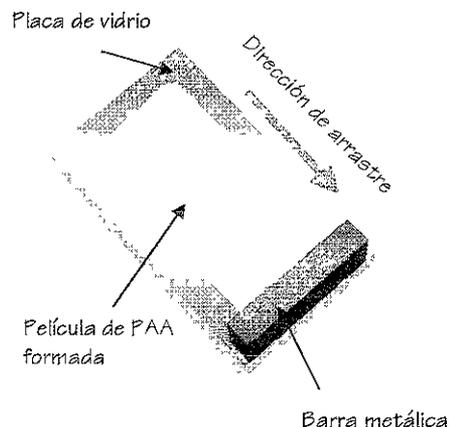


Esquema 2.3. Reacción de síntesis de los poli(ácido ámico)s

Para dar lugar a una imida a partir de este precursor es posible hacerlo a través de un tratamiento *térmico* (a vacío) o *químico* (por medio de una mezcla deshidratante/base).

2.2.2. PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DE PAA

Para preparar las películas que pasaron a caracterización e imidación, el poli(ácido ámico) se extendió con una barra metálica sobre una placa de vidrio cuidadosamente lavada para formar una película de aproximadamente 8µm (Esquema 2.4).



Esquema 2.4. Preparación de películas de PAA

2.2.3. CICLODESHIDRATACIÓN TÉRMICA DEL PAA A POLIIMIDA A 300°C

Para obtener imidas por la vía de la ciclodeshidratación térmica del poli(ácido ámico), el calentamiento de las películas, previamente tensas, se llevó a 275-300°C por dos horas a una presión aproximada de $2(10)^{-4}$ torr en un sistema de calentamiento a vacío en ampolletas o en horno a vacío (películas grandes Figura 2.18). El tiempo de permanencia es determinado por resultados reportados con anterioridad.⁴

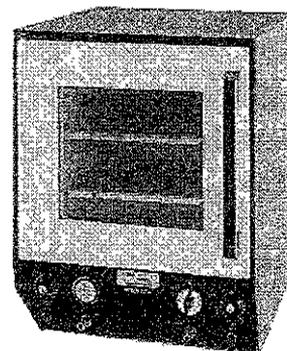
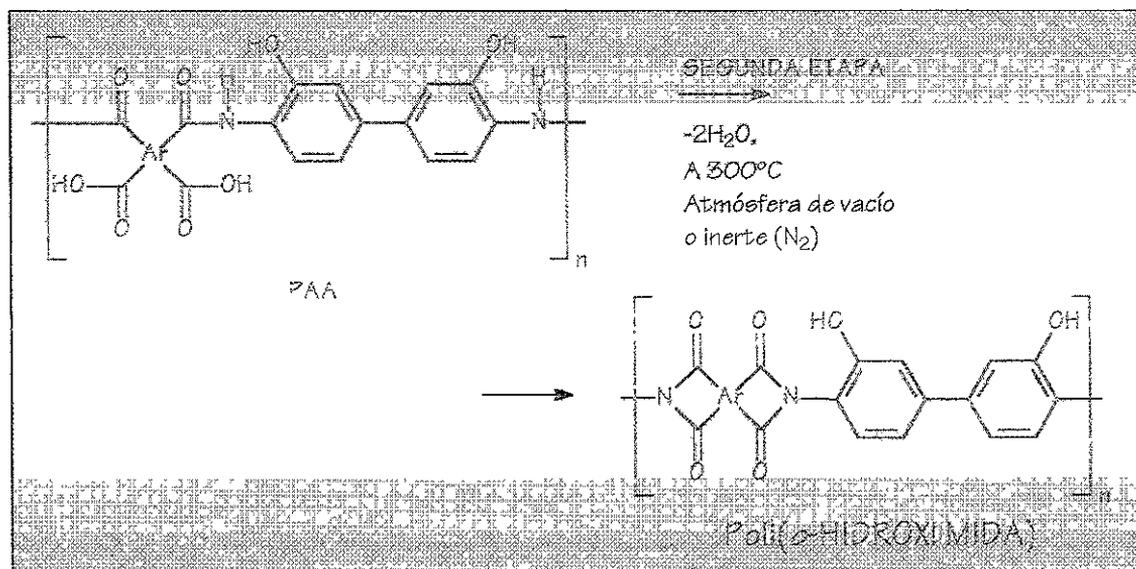
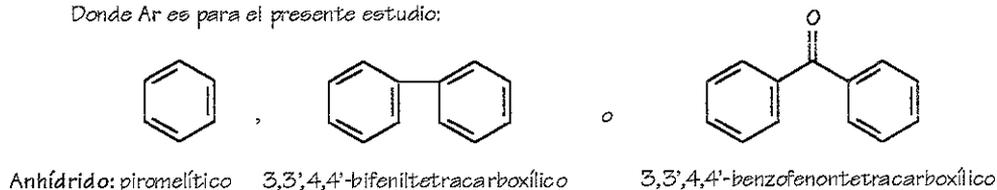


Figura 2.18. Horno a vacío

La reacción de ciclodeshidratación térmica es la siguiente:



Donde Ar es para el presente estudio:



Esquema 2.5. Reacción de ciclodeshidratación térmica

Al final de la ciclodeshidratación térmica, las películas fueron extraídas para obtener su espectro IR.

2.2.4. CICLODESHIDRATACIÓN QUÍMICA DEL PAA A POLIIMIDA

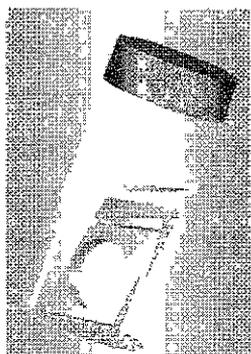


Figura 2.19. Película de PAA inmersa en mezcla $\text{Ac}_2\text{O}/\text{Py}/\text{DCE}$

Cuando las películas de poli(ácido ámico) se encontraron apenas lo suficientemente secas para ser desprendidas de la placa de vidrio y montadas en marcos, fueron introducidas en dos diferentes mezclas.

La primera de ellas contenía Anhídrido acético/Piridina/Dicloroetano ($\text{Ac}/\text{Py}/\text{DCE}$) en relaciones en volumen 1/1/1 (Figura 2.19).

La segunda mezcla contenía Anhídrido trifluoroacético/Dicloroetano (TFA/DCE) en la misma proporción para cada sustancia (Figura 2.20). En esta última mezcla no se trabajó con Py debido a que el anhídrido trifluoroacético y dicha base reaccionan para formar un precipitado blanco, mientras la solución se torna café oscuro y queda así anulada la basicidad del catalizador.

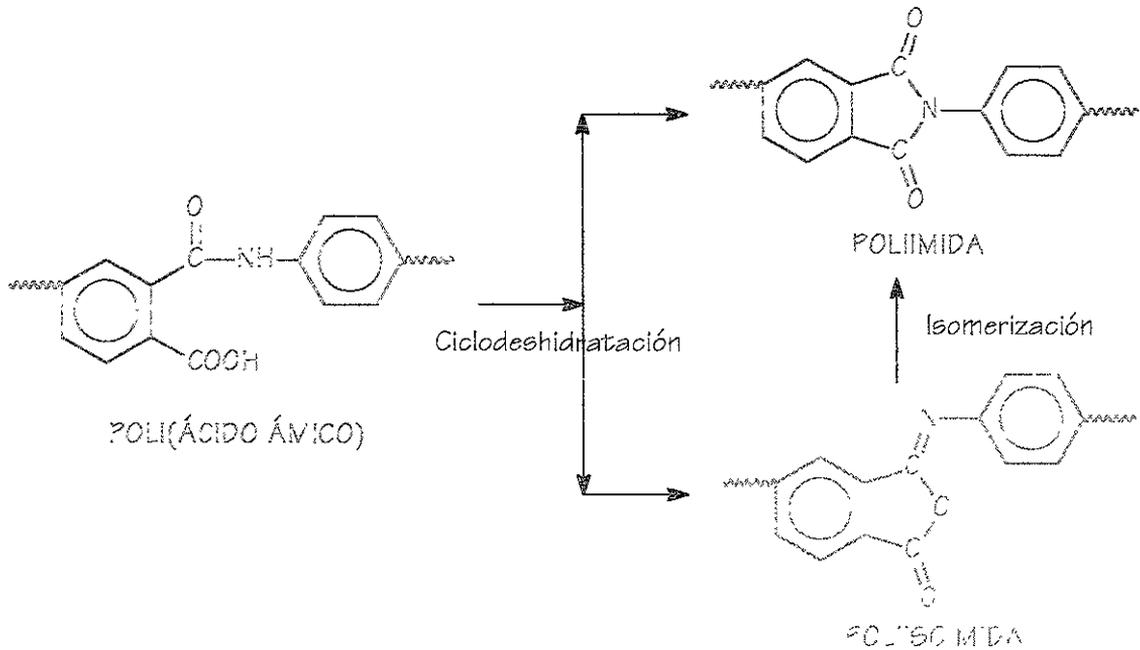
Tanto en la primera mezcla como de la segunda se extrajeron las películas a los dos días de haber sido introducidas. Estos polímeros fueron lavados con una mezcla éter/acetona 1/1 v/v en baño ultrasónico marca ELMA (LABLINE), modelo Ultrasonic LC20H. Posteriormente se secaron a vacío y se obtuvo su espectro IR.



Figura 2.20. Película de PAA al ser introducida a la mezcla TFA/DCE

Las reacciones que pueden llevarse a cabo cuando se realiza

la ciclodeshidratación por vía catalítica se muestran en el siguiente esquema:



Esquema 2.6. Reacciones posibles por ciclodeshidratación catalítica

Para complementar el estudio de las películas obtenidas por tratamiento térmico y químico se realizó Análisis Termogravimétrico (TGA) en atmósfera de nitrógeno.

2.2.5. ISOMERIZACIÓN QUÍMICA DE LA ISOIMIDA

Únicamente para el caso de los polímeros obtenidos con anhídrido piromelítico, se intentó obtener una poliiimida a partir de la poliisomida, ya que la segunda es un material inestable químicamente.⁶

Para llevar a cabo este procedimiento, cinco películas extraídas de la mezcla de TFA/DCE se llevaron a imidación química introduciéndolas en diferentes frascos con bases puras como: piridina (Py), tetrametiletilendiamina (TMEDA), trietilamina (TEA), quinolina

e isoquinolina. Las películas se extrajeron al día siguiente de haber sido introducidas y se obtuvo su espectro infrarrojo.

2.2.6. TRATAMIENTO TÉRMICO DE LAS POLIIMIDAS A TEMPERATURAS SUPERIORES A 275°C

En publicaciones anteriores ha sido reportado que es posible provocar un rearrreglo del ciclo imídico a un ciclo de benzoxazol cuando el fragmento de la amina tiene un sustituyente con un oxígeno enlazado al carbono aromático en posición *orto*.³⁴ Este reordenamiento puede ser logrado por tratamiento térmico.

Para observar la factibilidad de que los polímeros provenientes de los tres dianhídridos y con los tres sustituyentes anteriores (OH, Ac y TFAc) sean rearrregladas a benzoxazol, se llevaron a cabo tratamientos térmicos para la imidas con sustituyentes *o*-hidroxilo (iniciando desde poli(ácido ámico)) y *o*-acetato y para la isoimida con *o*-trifluoroacetato.

Para observar el efecto de la velocidad del calentamiento, los tratamientos térmicos tienen principalmente 3 secuencias diferentes:

1. Tratamiento térmico (a vacío) directo a 275°C por 3h con incrementos posteriores de 50°C por tres horas para cada etapa hasta alcanzar los 460°C (temperatura máxima del controlador empleado).
2. Tratamiento térmico con sólo dos etapas de calentamiento: la primera a 275°C y la segunda a 460°C, con tres horas de permanencia en cada etapa (sólo con PMDA).
3. Tratamiento térmico directo a 460°C con 6 horas de permanencia (sólo en el caso de PMDA).

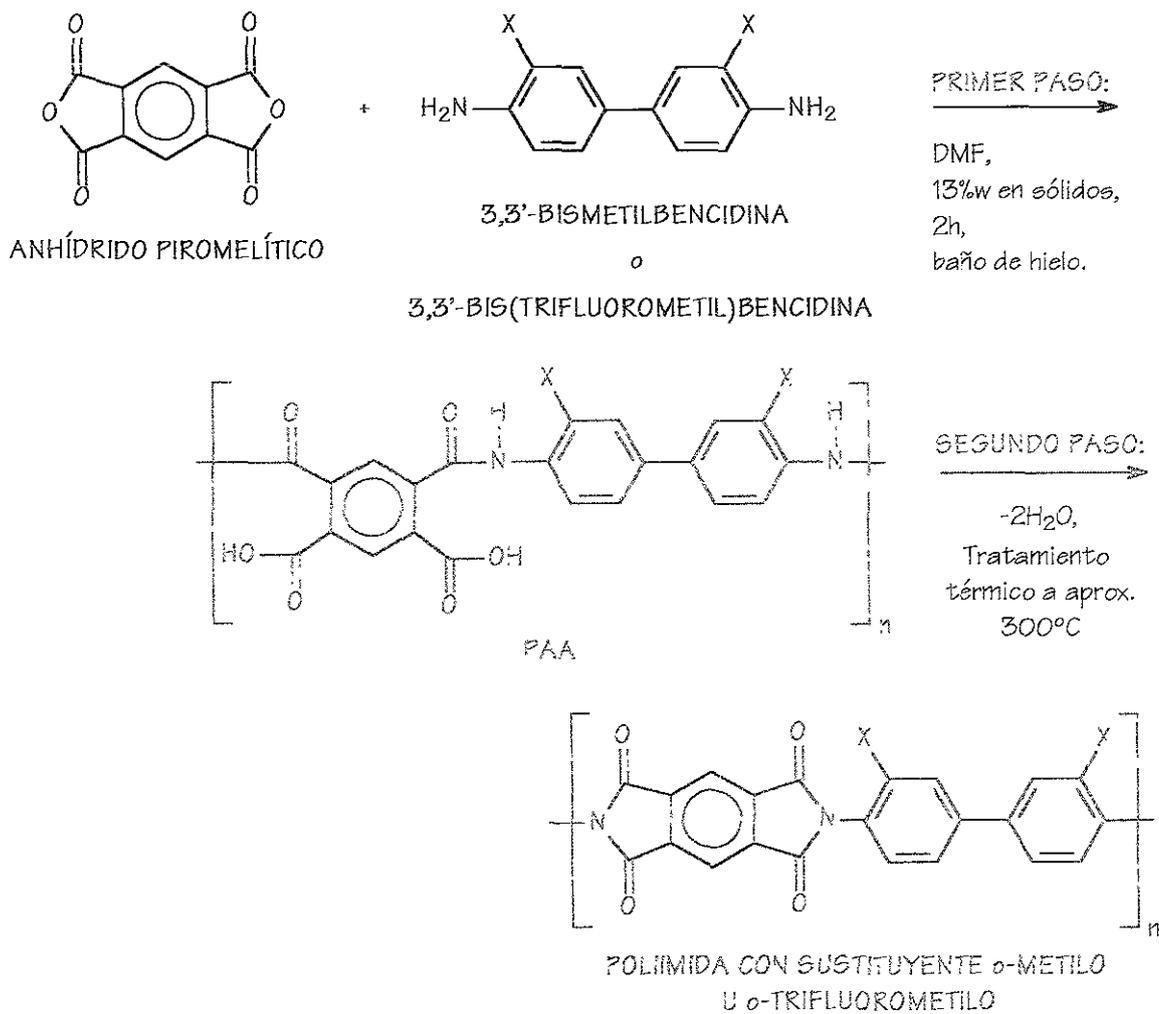
Después de cada etapa de calentamiento, los polímeros fueron extraídos de la ampolleta para ser caracterizados por espectroscopía IR. Para tener una técnica de caracterización comparativa, nuevas películas tratadas como las anteriores se caracterizaron por el ya mencionado Análisis Termogravimétrico (TGA).

SÍNTESIS DE POLÍMEROS DE REFERENCIA

2.2.7. SÍNTESIS DE POLI(N-(3,3'-DIMETILBENCIDINA)PIROMELITIMIDA) Y POLI(N-(2,2'-TRIFLUOROMETILBENCIDINA)PIROMELITIMIDA)

Con el objeto de facilitar el estudio sobre la manera en que las reacciones afectan los grupos éster de los polímeros con sustituyentes acetato y trifluoroacetato, fueron sintetizadas películas de comparación como la poli(N-(3,3'-dimetilbencidina)piromelitimida) y poli(N-(2,2'-trifluorometilbencidina)piromelitimida).

Ambas poliimidas se obtuvieron por el método de dos pasos, al igual que las poliimidas sintetizadas anteriormente. En el segundo paso se realizó ciclodeshidratación por tratamiento térmico. Las reacciones involucradas se muestran en el Esquema 2.7.

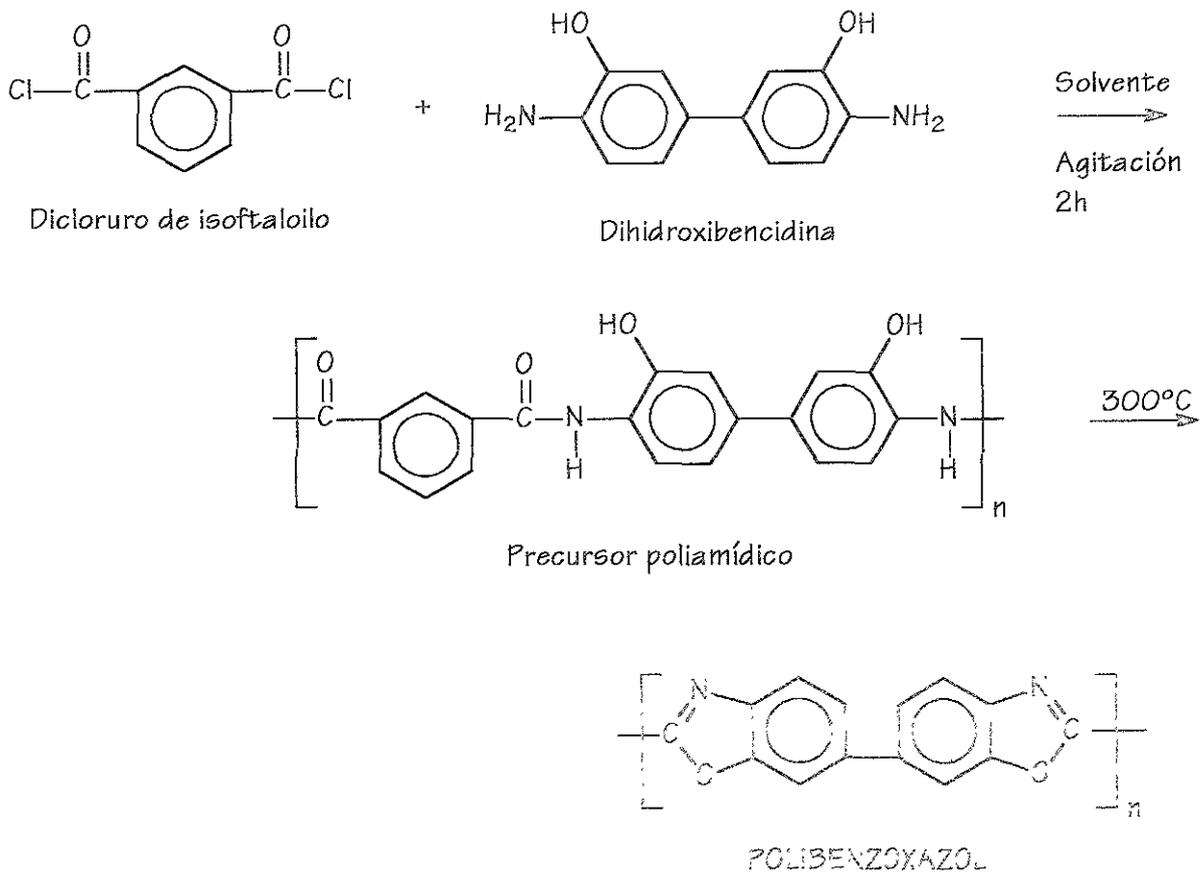


Esquema 2.7. Reacciones de síntesis de poliimidas con sustituyentes *o*-metilo y *o*-trifluorometilo por ruta de dos pasos⁴

Para estas poliimidas finales se realizó caracterización por espectroscopía infrarroja (FTIR).

2.2.8. SÍNTESIS DE POLIBENZOXAZOL POR MÉTODO CLÁSICO

El método clásico para la síntesis de polibenzoxazoles ha sido previamente estudiado y se ha comprobado que la reacción tiene un alto grado de conversión.³⁵ Para el presente estudio se obtuvo un benzoxazol por dicho método (Esquema 2.8) para comparar su espectro IR con aquel del polibenzoxazol obtenido vía poliimida tratada térmicamente.



Esquema 2.8. Reacciones involucradas en la síntesis de un polibenzoxazol vía precursor poliamídico³⁵

Después de obtenido el polibenzoxazol se realizó caracterización por FTIR.

2.3. MEDICIONES



Fig. 2.21. Visc.
Ubbelohde

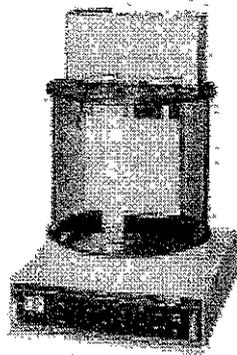


Fig. 2.22. Baño de Temp.
Cte. p/viscosímetro

Para tener una idea del peso molecular de los polímeros obtenidos se obtuvo la viscosidad inherente con un **viscosímetro capilar** estilo Ubbelohde marca Cannon, para 11 mL de muestra con una precisión de $\pm 0.2\%$, como el que se muestra en la Figura 2.21. El capilar fue sumergido en un **baño** marca **CANNON de temperatura constante** a 25°C , con precisión de $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$ en un rango de 20 a 100°C (Figura 2.22).

El grosor de las películas fue obtenido con un **medidor de espesores** marca Mitutoyo. Antes de estar completamente seca (principalmente para los casos de tratamiento químico), la película fue retirada del vidrio y montada en marcos de aluminio con una ventana circular de 5 mm de diámetro. Las muestras extraídas no se quebraron al ser dobladas.

Para confirmar la estructura química de todos los polímeros y compuestos modelo sintetizados se realizó **caracterización** por espectrofotometría infrarroja con un **espectrofotómetro** marca Bruker, modelo Equinox 55 (Figura 2.23), previo lavado en éter/acetona 1/1 v/v y secado a una presión de vacío de $2(10)^{-4}$ torr por aproximadamente 20 min.

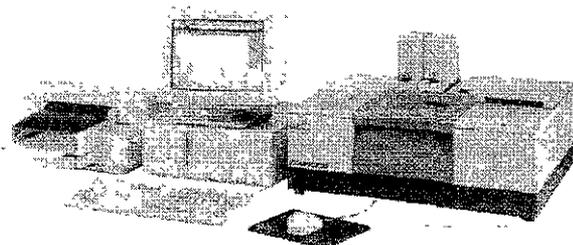


Figura 2.23. Espectrofotómetro IR Bruker Equinox 55

Para estudiar las propiedades térmicas de algunos de los polímeros y/o compuestos modelo, se usó la técnica de **Análisis Termogravimétrico**.

Un método de control de la pureza de los monómeros empleados es la comparación de su punto de fusión antes y después de la purificación. Para realizar esta medición se empleó un **aparato para punto de fusión** marca Electrothermal Modelo 9100 con sensibilidad de hasta 0.1°C.

Para realizar el calentamiento a vacío de películas pequeñas se empleó un **controlador de temperatura** marca Cole Parmer Modelo Digi-Sense que abarca un rango de temperatura desde la ambiente hasta 460°C.

En las destilaciones se usó un **baño con recirculación** Cole Parmer Modelo BT-15 de 10L con rango de temperatura que va de -10 a 110°C.

La agitación de las reacciones de formación del poli(ácido ámico) se realizó con **parrillas de agitación magnética** marca CORNING.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

SÍNTESIS DE POLÍMEROS A PARTIR DE TRES DIFERENTES ANHÍDRIDOS Y 3,3'-DIHIDROXIBENCIDINA

3.1. SÍNTESIS DEL PRECURSOR POLI(ÁCIDO ÁMICO)

Como se ha mencionado en secciones anteriores, todas las poliimidas obtenidas en el presente estudio fueron sintetizadas por la vía de dos pasos. Para que las poliimidas resultantes sean de alta calidad uno de los requisitos indispensables es que sus precursores tengan alta masa molar.

Dos indicadores cualitativos comúnmente usados para saber si un polímero tiene o no alto peso molecular son la viscosidad inherente (sólo cuando es soluble) y la tenacidad.

Por ser solubles, los poli(ácido ámicos) fueron sometidos a pruebas de viscosidad empleando dimetilformamida (DMF) como disolvente. Una viscosidad inherente de aproximadamente 1.5dL/g corresponde a una poliimida de aproximadamente 40,000g/gmol, dato considerado alto.

La prueba para saber si una película es quebradiza, o no, es muy sencilla y se realiza haciendo dobleces en ésta y observando si se presentan, ya sea grietas en el dobléz, o ruptura total, en cuyo caso éste sería un indicador de baja masa molar.

Los polímeros finales de las reacciones de producción de los tres precursores (PAAs), para cada uno de los tres dianhídridos, presentaron las características que se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Características de los PAAs

ANHIDRIDO USADO	COLOR DEL PAA	VISCOSIDAD INHERENTE (dL/g)
PMDA	amarillo claro canario	1.5
BPDA	amarillo muy tenue (más claro que con PMDA)	1.7
BTDA	amarillo canario (más oscuro que con PMDA)	1.6

Todos los poli(ácido ámico)s fueron además translúcidos, solubles en varios disolventes orgánicos (DMF, THF, NMP) y con consistencia melosa. La viscosidad inherente fue medida con un viscosímetro Ubbelohde capilar y usando la siguiente ecuación:

$$\eta_{inh} = \frac{\ln(\theta_{solución}/\theta_{disolvente})}{C}$$

donde:

η_{inh} = viscosidad inherente (dL/g)

$\theta_{solución}$ = tiempo que tarda la solución en atravesar el bulbo

$\theta_{disolvente}$ = tiempo que tarda el disolvente puro en atravesar el bulbo

C = concentración de la disolución (0.5g/dL)

Al ser extendido sobre la placa de vidrio, estos polímeros se desprenden fácilmente sin mostrar fragilidad.

Los datos de viscosidad y la inquebrantabilidad que presentaron estos precursores PAAs son indicadores de alta masa molar (peso molecular). Estas características se debieron a varios factores, entre los que destaca la estequiometría de la reacción.

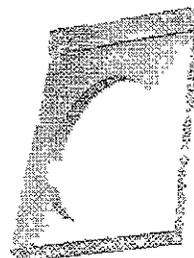


Figura 3.1.
Película de PAA

Para lograr que ésta se diera en relaciones estequiométricas, fue necesaria la alta pureza de monómeros y solventes, tiempo suficiente de reacción, agitación uniforme y baja temperatura, entre otros factores.

Es importante tomar en cuenta que, debido a que los dianhídridos se hidrolizan fácilmente, la mayoría de las veces es recomendable agregar a la reacción un pequeño exceso de éstos (aprox. 3%) para mantener la estequiometría y así lograr un alto peso molecular.

Los espectros IR correspondientes a estos tres precursores se muestran en las figuras I.R.1, I.R.A.1 e I.R.A.2 para PMDA, BPDA y BTDA, respectivamente. En dichos espectros se observan las bandas características de un ácido poliámico,³² como se muestra en la Tabla 3.2.

Los espectros I.R.A.1 e I.R.A.2 se encuentran en el Anexo II al igual que todos los correspondientes a los dianhídridos BPDA y BTDA. Este apartado se realizó con el fin de no saturar esta sección ya que estos dianhídridos presentan características semejantes a las del PMDA. Sin embargo, debido a que se encuentran pequeñas diferencias en las posiciones de las bandas, todos los valores se incluyen en tablas.

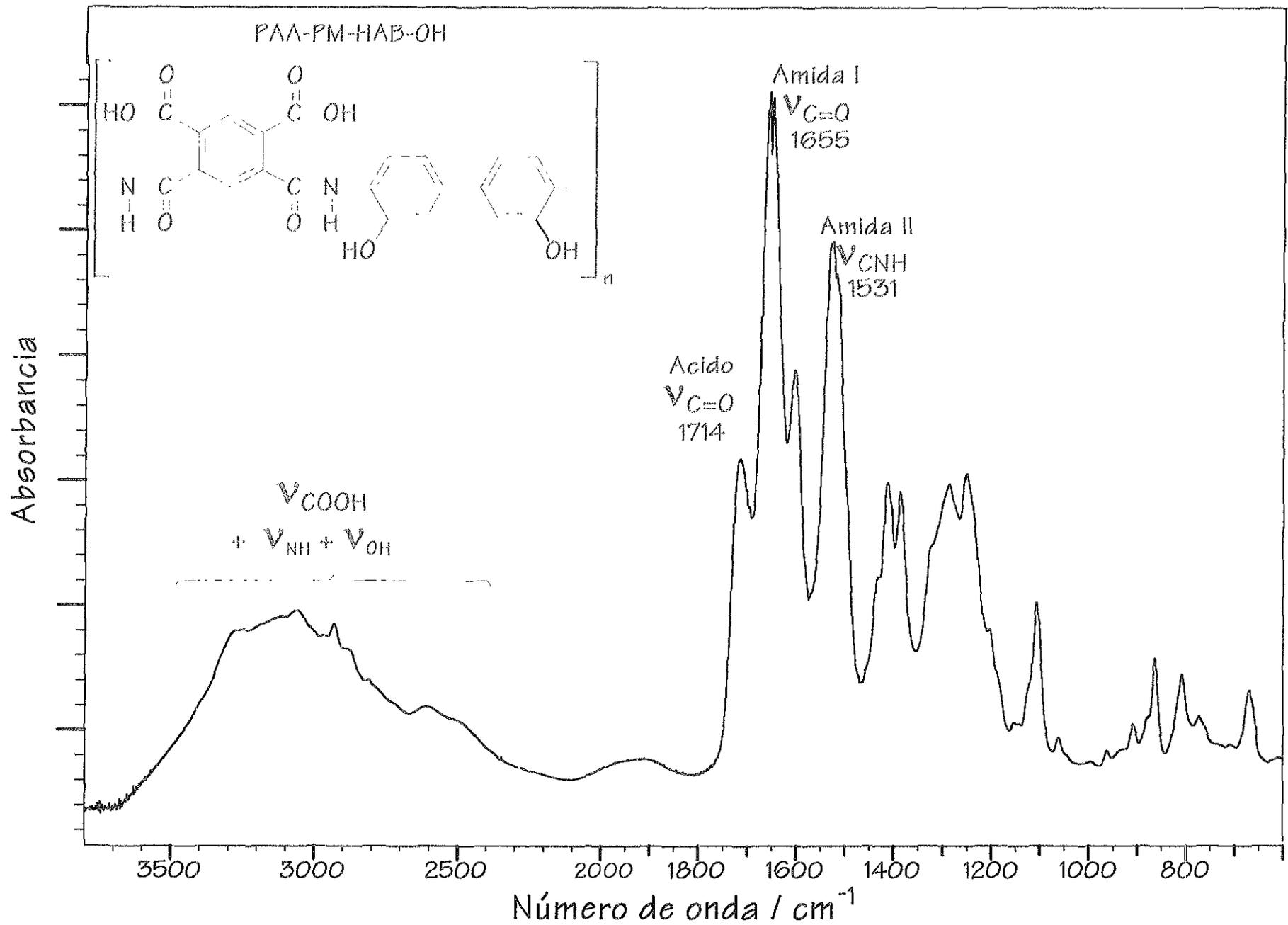


Figura I.R.1. Espectro infrarrojo del poli(ácido ámico) obtenido en base a PMDA-HAB

Tabla 3.2. Bandas presentadas en los espectros IR para los tres PAAs (cm^{-1})

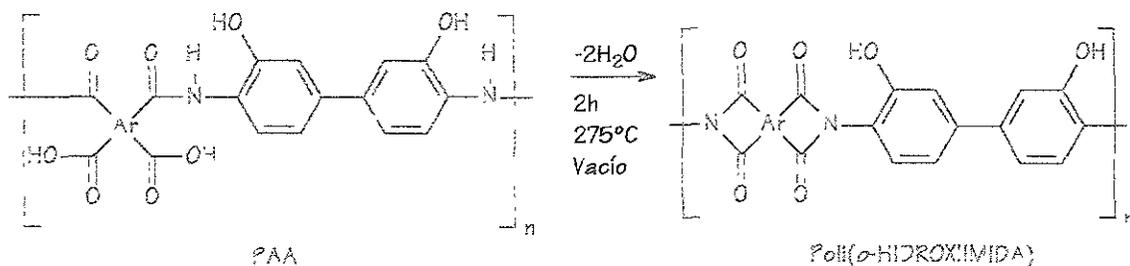
TIPO DE BANDA	ANHIDRIDOS		
	PMDA	BPDA	BTDA
Ácido $\nu(\text{C}=\text{O})$	1714	1718	1720
Amida I $\nu(\text{C}=\text{O})$	1655	1654	1653
Amida II $\nu(\text{C}-\text{N})$	1531	1525	1535
Banda ancha	2300-3500		

También puede apreciarse que en ninguno de estos tres espectros hay absorción alrededor de 1860cm^{-1} (banda característica del anhídrido). Este es otro factor para asumir que la reacción alcanzó un alto grado de conversión.

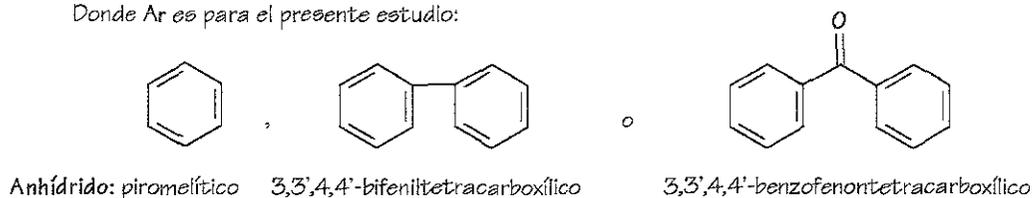
3.2. CICLODESHIDRATACIÓN TÉRMICA DE LOS PAAs A 300°C

Una vez obtenidos los precursores poli(ácido ámico)s caracterizados en la sección anterior, se procedió a la ciclodeshidratación de éstos para obtener las correspondientes poliimidas en un segundo paso.

El primer tipo de tratamiento realizado para llevar a cabo esta ciclodeshidratación fue el térmico, que es uno de los más comunes. Al sintetizar poliimidas por esta vía, se pueden observar sus características y comparar con las obtenidas por tratamientos alternativos. La reacción de ciclodeshidratación propuesta se ilustra en el siguiente esquema:



Donde Ar es para el presente estudio:



Esquema 3.1. Síntesis de la imida con *o*-hidroxilo lateral por ciclodeshidratación térmica

Después del tratamiento térmico a vacío, en todos los casos se obtuvieron películas tensas color amarillo ocre medio, regularmente quebradizas e insolubles en varios solventes orgánicos comunes de los que se dispone en el laboratorio (Py, DCE, DMF, THF, Cloroformo, etc.).



Figura 3.2. Película de poliimida obtenida por tratamiento térmico

La fragilidad que presentan estas películas era esperada de acuerdo con resultados reportados con anterioridad en los que se propone que ésta se debe a degradación térmica y en consecuencia sufren una pérdida de peso molecular que las hace poco adecuadas para futuras pruebas o aplicaciones mecánicas.⁴ Esta degradación, debida a ruptura en las cadenas del polímero, en ocasiones es reversible. Desafortunadamente, la mayoría de las veces no lo es.

Los espectros IR se aprecian en las figuras I.R.2, I.R.A.3 e I.R.A.4 para los casos en que se usó PMDA, BPDA y BTDA, respectivamente. Los espectros de estos tres polímeros,

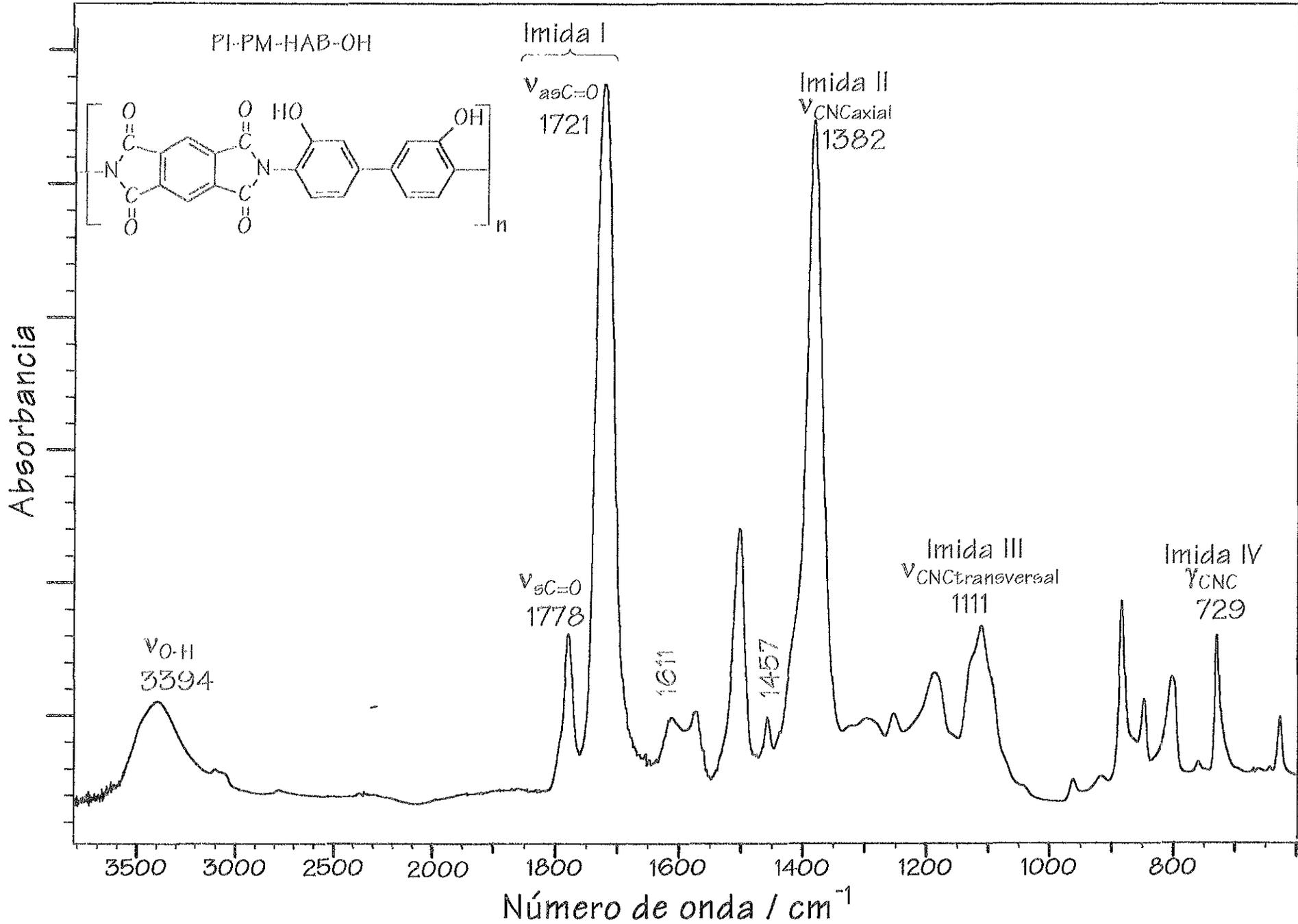


Figura I.R.2. Espectro infrarrojo de una poliimida (de PMDA) obtenida por ruta térmica con *o*-hidroxilo lateral

obtenidos después del tratamiento térmico, presentan bandas características de una imida.³² Estas bandas se encuentran en las siguientes posiciones:

Tabla 3.3. Bandas presentadas en los espectros IR para las tres imidas con sustituyente *o*-OH (cm⁻¹)

TIPO DE BANDA	ANHÍDRIDOS		
	PMBA	BPDA	BTDA
Imida I ν (C=O)	1778	1778	1777
Imida I ν (C=O)	1721	1720	1720
Imida II ν (CNC) axial	1382	1381	1381
Imida III ν (CNC) transversal	1111	1111	1110
Imida IV ν (CNC)	729	735	728
ν OH	3394	3390	3350

En el mismo juego de bandas puede distinguirse una más ancha y de menor intensidad que las otras, atribuible al sustituyente *o*-OH, alrededor de 3390cm⁻¹.

En el espectro correspondiente a la poliimida obtenida por vía térmica también comienzan a observarse las bandas distintivas del polibenzoxazol (1611, 1545, 1527, 1462 y 810cm⁻¹) aún habiendo calentado la película a sólo 300°C. Este espectro se comparó con el correspondiente a un benzoxazol puro, obtenido por un método clásico (Espectro I.R.22). Este método se explicará posteriormente. A diferencia de lo reportado por Mathias en artículos previos, se aprecia la formación temprana de fragmentos de benzoxazol desde los 300°C y no hasta 400°C como él sugiere.³³

3.3. CICLODESHIDRATAción QUÍMICA DEL PAA

La ciclodeshidratación térmica estudiada en la sección anterior da lugar a poliimidas con buenas características en cuanto a resistencia química, térmica y a la radiación se

refiere. Sin embargo, su resistencia mecánica es muy baja. Como un método alternativo, se propone la imidación química, ya que en la literatura se ha mostrado que es un tratamiento efectivo para eliminar problemas por fragilidad.

ANHÍDRIDO ACÉTICO COMO DESHIDRATANTE

Como se mencionó en la sección Síntesis de Polímeros, se prepararon ciertas mezclas que se emplearon como medio de ciclodeshidratación.

De la mezcla de Anhídrido Acético (Ac_2O)/Py/DCE se extrajeron películas amarillo claro, flexibles e insolubles en solventes orgánicos. Este método tiene la ventaja de realizarse a temperatura ambiente. Además, dado que estas películas no son quebradizas, puede suponerse que mantienen su alto peso molecular. La probable imidación química con anhídrido acético puede ser ilustrada con el Esquema 3.2.

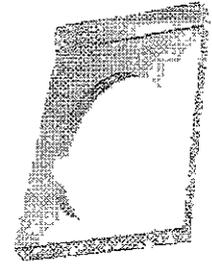
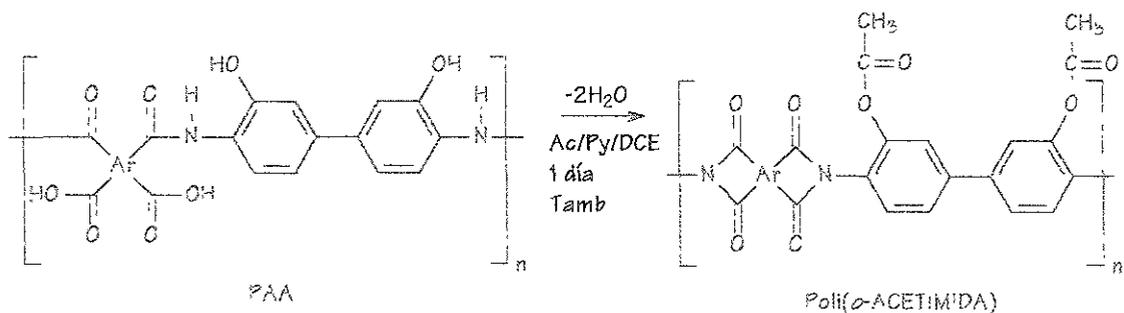
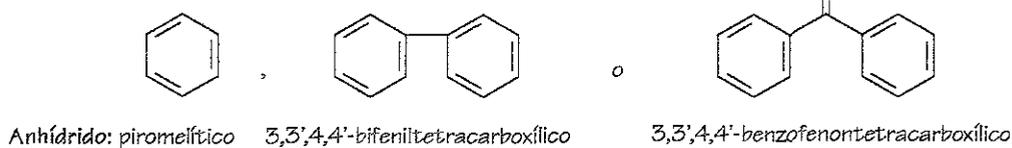


Figura 3.3. Película de poliimida obtenida por tratamiento químico



Donde Ar es para el presente estudio:



Esquema 3.2. Síntesis de la imida con *o*-acetato lateral por ruta química

Los espectros IR correspondientes aparecen en la figura I.R.3 para PMDA, I.R.A.5 para BPDA e I.R.A.6 para BTDA, mostrando las siguientes bandas:

Tabla 3.4. Bandas presentadas en los FTIR para las tres imidas con sustituyente *o*-Ac (cm^{-1})

TIPO DE BANDA	ANHÍDRIDOS		
	PMDA	BPDA	BTDA
Imida I $\nu(\text{C}=\text{O})$	1782	1780	1780
Imida I $\nu_{as}(\text{C}=\text{O})$	1732	1730	1730
Imida II $\nu(\text{CNC})_{\text{axial}}$	1373	1380	1370
Imida III $\nu(\text{CNC})_{\text{transversal}}$	1104	1109	1105
Imida IV $\gamma(\text{CNC})$	727	735	727
Acetato $\nu(\text{C}-\text{O}-)$	1187	1188	1188

Como puede notarse, en los espectros correspondientes a las poliimidas sintetizadas por ciclodeshidratación catalítica (con $\text{Ac}_2\text{O}/\text{Py}/\text{DCE}$) no aparece la banda típica para $\nu(\text{OH})$, como se presenta en los FTIR de las poliimidas obtenidas por vía térmica.

Otra diferencia apreciable es que en estos nuevos espectros aparece un pico de alta intensidad alrededor de los 1188cm^{-1} , zona típica para los enlaces $\text{C}-\text{O}-$ de los ésteres. Esto nos permite deducir que, después de la imidación química, los *o*-hidroxi sustituyentes han sido esterificados, dejando en su lugar grupos sustituyentes *o*-acetato.

Las bandas faltantes, que en este caso no se aprecian, son las del carbonilo del éster. Sin embargo, estas bandas aparecen en la misma zona que los carbonilos de la imida I ($1730\text{-}1750\text{cm}^{-1}$) que tienen fuertes vibraciones, por lo que es fácil suponer que las vibraciones de los carbonilos de los ésteres se encuentren cubiertas por aquéllas de la imida.

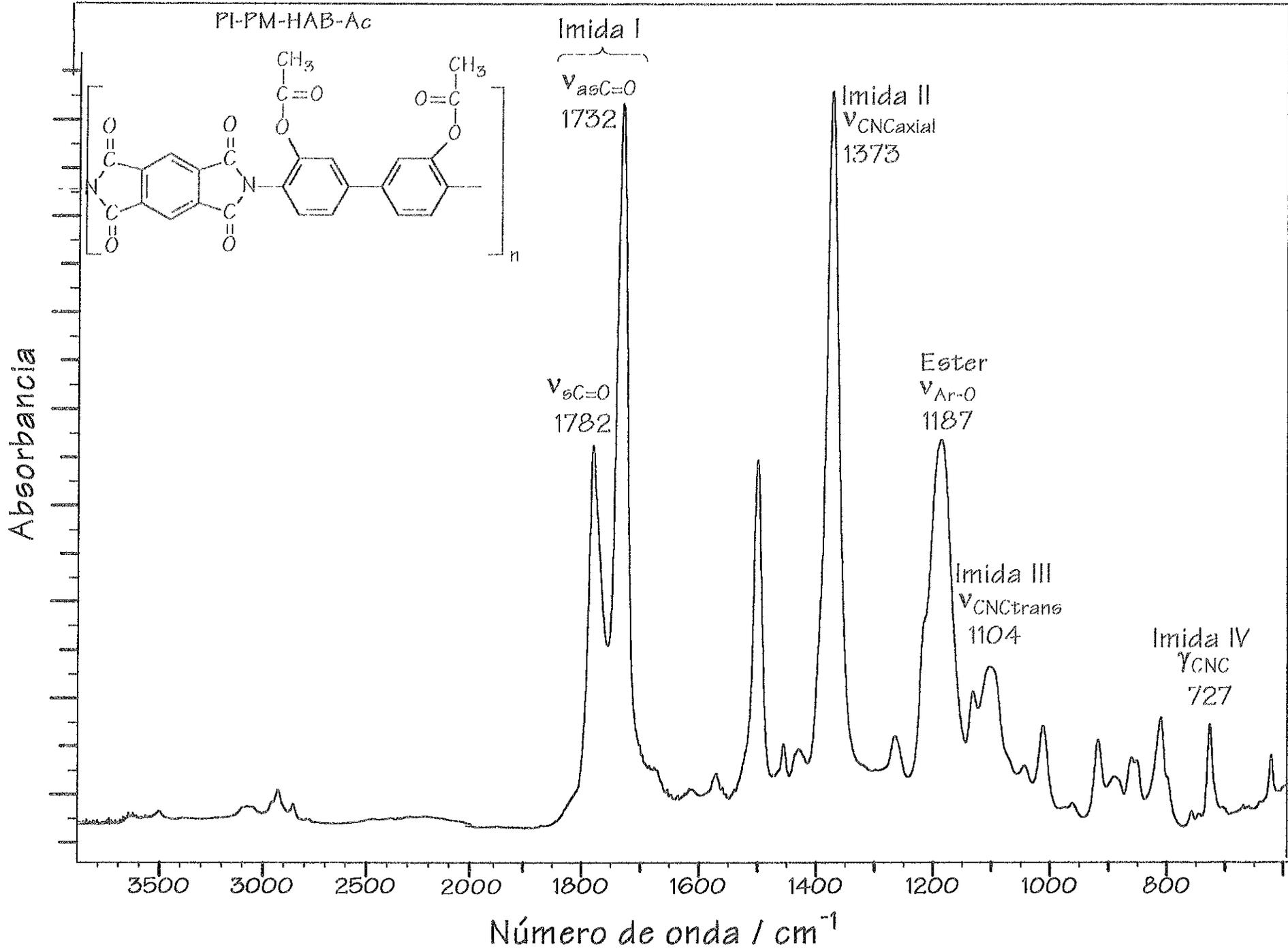


Figura I.R.3. Espectro infrarrojo de poliimida (de PMDA) con *o*-acetato lateral

El peso molecular de las poliimididas no puede ser calculado con exactitud porque éstas no son solubles. Sin embargo, ha sido varias veces reportado que la ciclodeshidratación térmica lleva a una pérdida de peso por degradación,⁴ a diferencia de la ciclodeshidratación química, que permite obtener poliimididas con superioridad mecánica ya que mantienen el peso molecular.

ANHÍDRIDO TRIFLUOROACÉTICO COMO DESHIDRATANTE

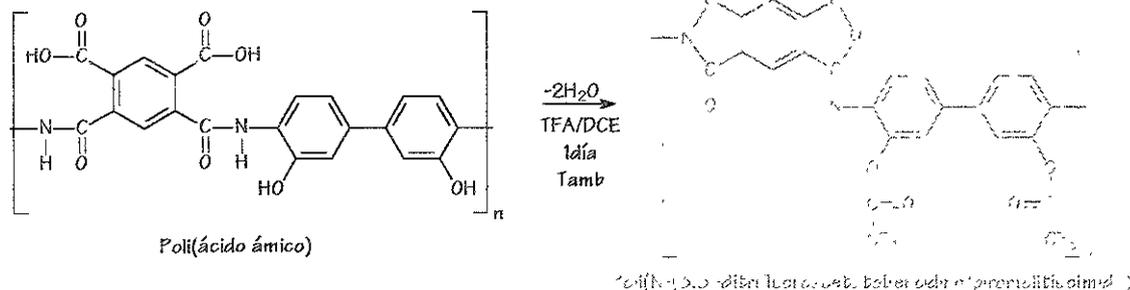
Como se mencionó en la sección Síntesis de Polímeros, se realizó otro método alternativo de ciclodeshidratación química empleando esta vez anhídrido trifluoroacético como deshidratante. Se eligió el uso de este anhídrido debido a que se conoce por su capacidad de ciclodeshidratar el precursor PAA en forma de poliisoimida en lugar de poliimida, cuando se trata de polímeros lineales con sustituyente activo.

A pesar de que la poliisoimida no es tan estable como la poliimida, tiene la ventaja de ser soluble. Por otra parte, se puede esperar, por analogía con los resultados obtenidos al emplear Ac_2O , que se lleve a cabo la esterificación con trifluoroacetato.



Figura 3.4. Película de isoimida

De la mezcla de Anhídrido Trifluoroacético/DCE se extrajeron películas no quebradizas y solubles en DMF, NMP y otros solventes orgánicos comunes. La reacción que describe esta posible isoimidación es la siguiente:



Esquema 3.3. Síntesis de la poliisoimida con *o*-trifluoroacetato lateral por ruta química

Los colores y la numeración para los espectros IR correspondientes al uso de este anhídrido se anexan en la Tabla 5.1.4.

Tabla 3.5. Características de las posibles isoimidas

ANHÍDRIDO USADO	COLOR	FIGURA
PMDA	Rojo carmín	I.R.4
BPDA	Amarillo canario	I.R.A.7
BTDA	Anaranjado	I.R.A.8

En este trío de espectros se distinguen las bandas que se incluyen en la siguiente tabla:

Tabla 3.6. Bandas presentadas en los FTIR para las tres isoimidas con sustituyente *o*-TFAc (cm⁻¹)

TIPO DE BANDA	ANHÍDRIDOS		
	PMDA	BPDA	BTDA
Isoimida I	1805	1807	1805
	1697	1699	1697
Isoimida II	925	925	925
Enlace C-O- del éster y tres bandas de vibración ν (C-F)	1218	1217	1218
	1171	1170	1172
	1133	1133	1132
	1113	1114	1113

Según estos resultados, el tratamiento de los PAAs con anhídrido trifluoroacético favoreció la formación de una isoimida, ya que aparecen las bandas características de la misma. También puede afirmarse que se llevó a cabo la esterificación del sustituyente *o*-hidroxilo. Esto se debe a que no se distingue la banda de este grupo y en cambio se observan las bandas comunes para el enlace C-F y C-O- del trifluoroacetato (tripleto) que

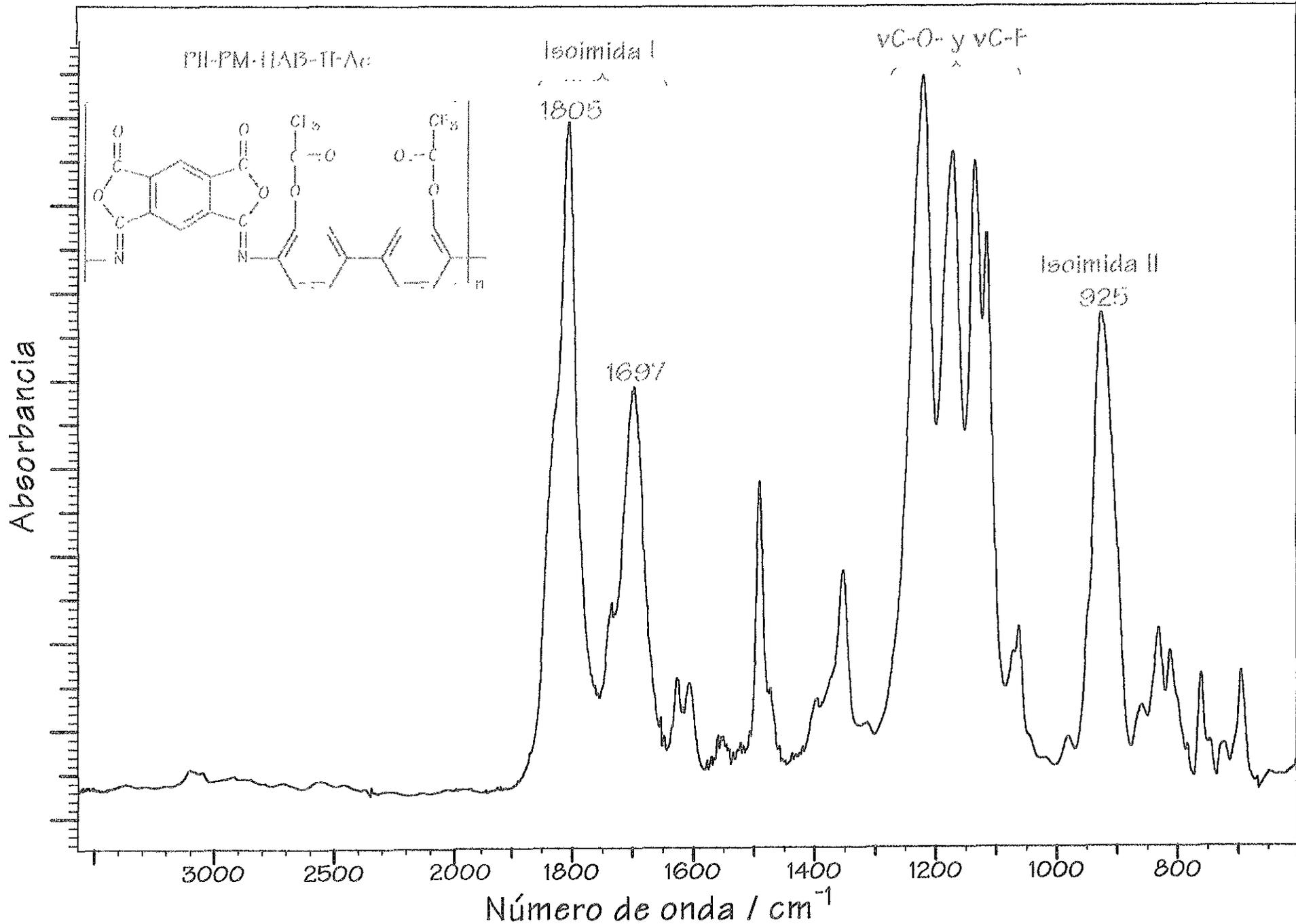


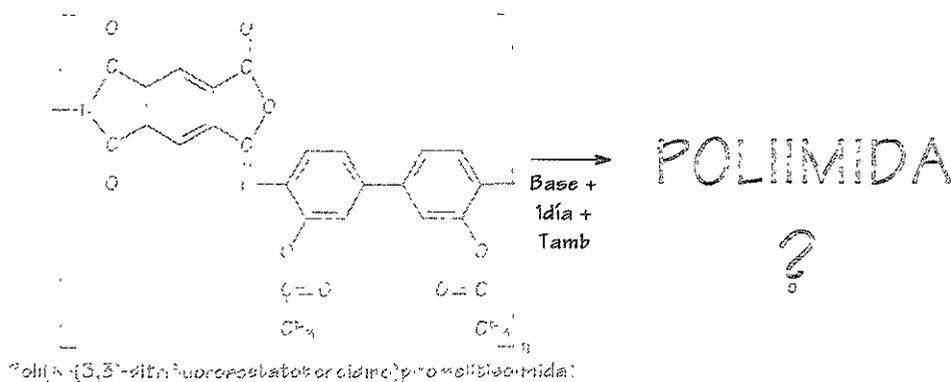
Figura I.R.4. Espectro infrarrojo de polisoimida (de PMDA) con α -trifluoroacetato lateral

se presentan entre 1110 y 1230cm^{-1} . Se asegura la presencia del grupo *o*-trifluoroacetato como sustituyente y no como solvente atrapado por la película, debido a que aún cuando la poliisoimida se calienta a más de 300°C es posible seguir observando este triplete en los espectros IR. De ser solvente atrapado, éste hubiera sido evaporado al someterse a esta temperatura, tomando en cuenta que su punto de ebullición a nivel del mar se encuentra a 40°C .³⁰

Esta isoimida con o-trifluoroacetato lateral no había sido reportada por ningún grupo de investigación anteriormente.

3.4. ISOMERIZACIÓN DE LA POLIISOIMIDA PII-PMDA-HAB-TFAC

Una vez sintetizadas las poliisoimidas con sustituyente trifluoroacetato, es de interés observar si es posible su isomerización para dar lugar a las poliimidas. Después de 1 día de haber introducido las poliisoimidas (únicamente de PMDA) a piridina, quinolina e isoquinolina purificadas, se extrajeron películas amarillo claro, no quebradizas e insolubles en disolventes orgánicos como DCE, DMF, THF y Cloroformo. La reacción de la probable isomerización se ilustra en el esquema 3.4.



Esquema 3.4. Isomerización de la poliisoimida a poliimida por medio de una base

Los espectros IR correspondientes se muestran en las figuras I.R.5, I.R.A.9 e I.R.A.10. En estos tres FTIR se distinguen bandas como se muestra a continuación:

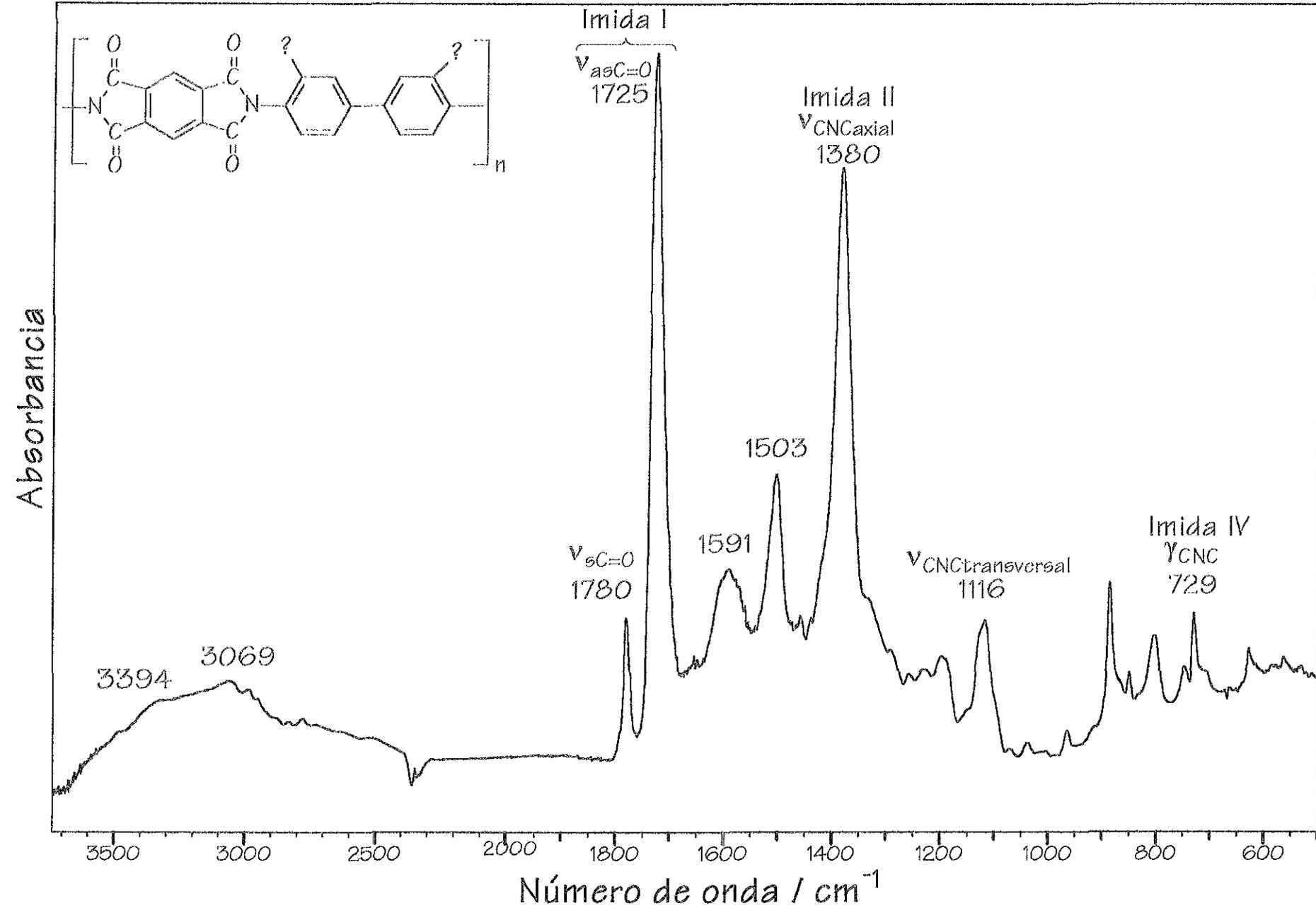


Figura I.R.5. Isomerización química de la polioimida usando piridina

Tabla 3.7. Bandas en los FTIR después de la isomerización química de las poliisoimidias PII-PMDA-HAB-TFAC con piridina, quinolina e isoquinolina (cm^{-1})

TIPO DE BANDA	BASE CATALIZADORA		
	Piridina	Quinolina	Isoquin
Imida I $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$	1780	1780	1780
Imida I $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$	1725	1725	1725
Imida II $\nu(\text{CNC})_{\text{axial}}$	1380	1380	1380
Imida III $\nu(\text{CNC})_{\text{transversal}}$	1116	1116	1116
Imida IV $\nu(\text{CNC})$	729	729	729
$\nu(\text{OH})$	Banda ancha de 2300 a 3600 con salientes en 3069 y 3394		

En estos FTIR se observan todas las bandas características de la imida y ninguna de la isoimida, por lo que podemos afirmar que se llevó a cabo la isomerización. También es posible observar que han desaparecido las bandas del trifluoroacetato y a su vez surge una banda ancha de menor intensidad que va de 2300 a 3600 cm^{-1} con dos picos salientes en 3394 y 3069 cm^{-1} . Esto puede sugerir que se está cambiando el sustituyente *o*-TFAC por *o*-hidroxilo.

Debido a que se observan cambios en el área correspondiente al sustituyente *o*-trifluoroacetato, se sometieron estas tres películas a tratamiento térmico a 460°C, con el fin de comprender un poco más qué ocurre con este sustituyente. Los nuevos espectros se nombran como I.R.6, I.R.A.11 e I.R.A.12, para piridina, quinolina e isoquinolina.

En estos nuevos espectros pueden observarse las bandas características del benzoxazol a 1611, 1545, 1527, 1462 y 810 cm^{-1} . Esto indica que después de la isomerización debe permanecer algún sustituyente que permita el rearrreglo imida-benzoxazol. El tratamiento químico había afectado al grupo trifluoroacetato, desapareciendo en el IR sus bandas características. Sin embargo, dos nuevas bandas a 3394 y 3069 podían apreciarse. Estas bandas aparecen en la región característica del sustituyente

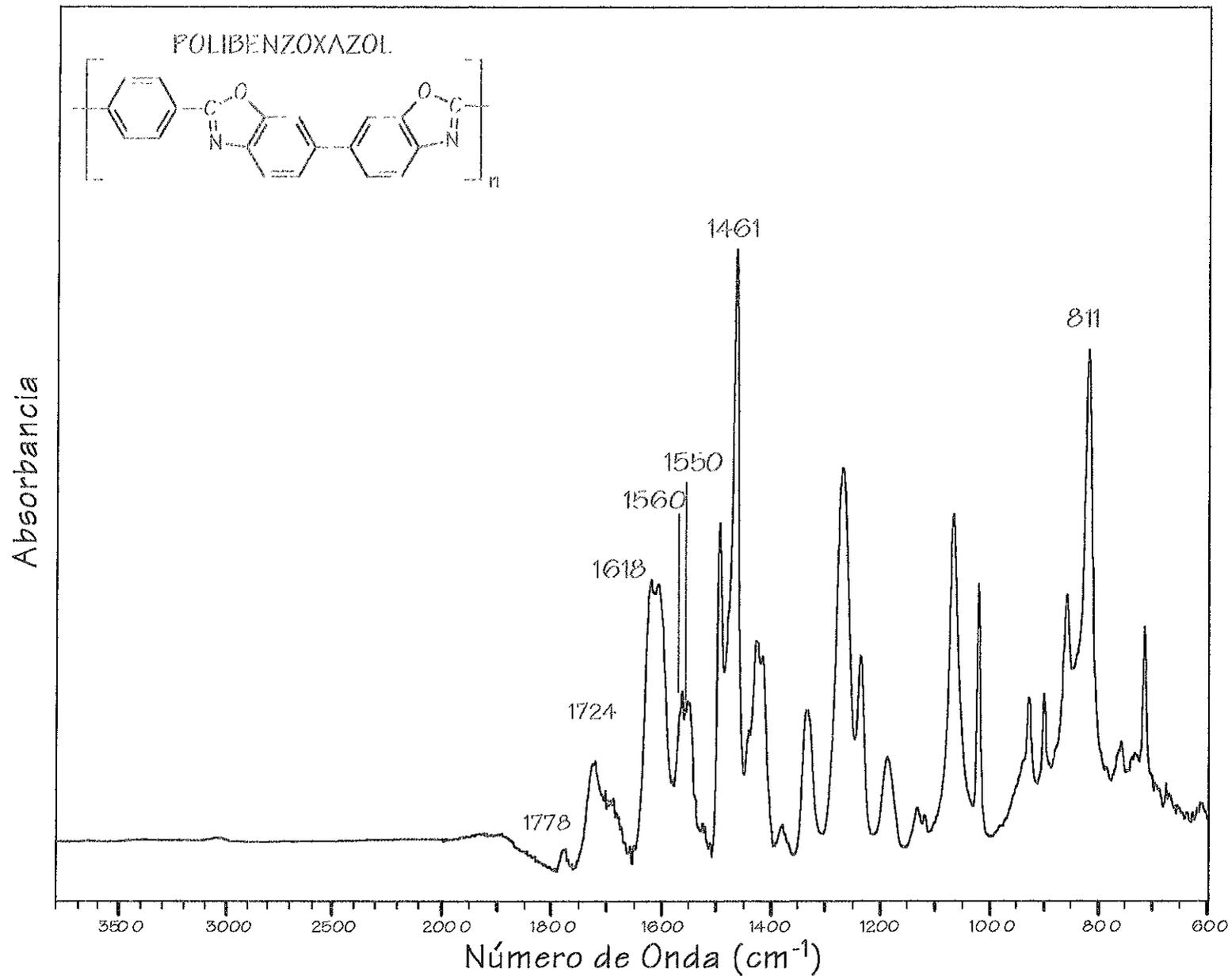


Figura I.R.G. Tratamiento térmico de la polimida sintetizada por isomerización catalítica de la PII-PMDA-HAB-TFAc con piridina

OH, por lo tanto el grupo saliente que permite el rearreglo debe ser precisamente el hidroxilo.

De los frascos con tetrametiletilendiamina y trietilamina se extrajeron películas color amarillo claro, frágiles y solubles en DMF.

En las figuras I.R.7 e I.R.A.13 se muestran los espectros IR para estas películas después de este tratamiento químico. En ellos se aprecia que no se llevó a cabo la isomerización, sino una degradación del polímero.

Es interesante observar que las bases aromáticas permiten la isomerización en forma eficiente, mientras las bases alifáticas, en este caso, no son útiles para obtener las correspondientes poliimidas.

3.5. REARREGLO POLIIMIDA-POLIBENZOXAZOL

En la literatura ha sido reportado que es posible llevar a cabo un reordenamiento IMIDA-BENZOXAZOL.^{34, 35} Esto es aplicable tanto para compuestos modelo como para polímeros.

Es interesante someter los polímeros sintetizados en el presente trabajo de tesis a temperaturas reportadas como óptimas para efectuar este rearreglo, debido a que, según investigadores como Mathias, los polibenzoxazoles presentan ventajas térmicas y dieléctricas ante las poliimidas.

Al aproximarse a los 400°C todas las películas muestran color café oscuro o café-morado oscuro y con este incremento de la temperatura se observa una disminución de



Figura 3.5. Película después de ser tratada a 460°C

Absorbancia

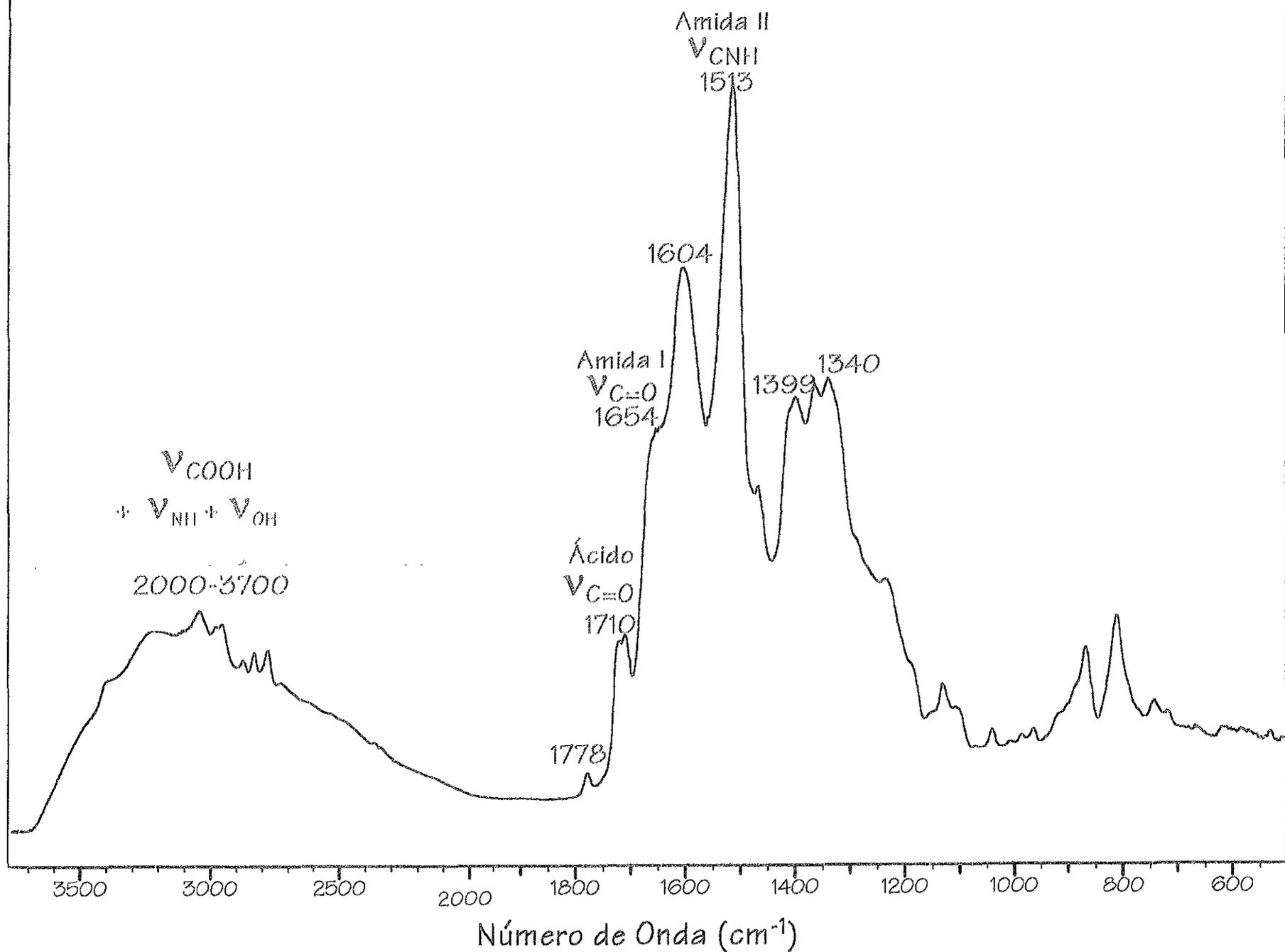
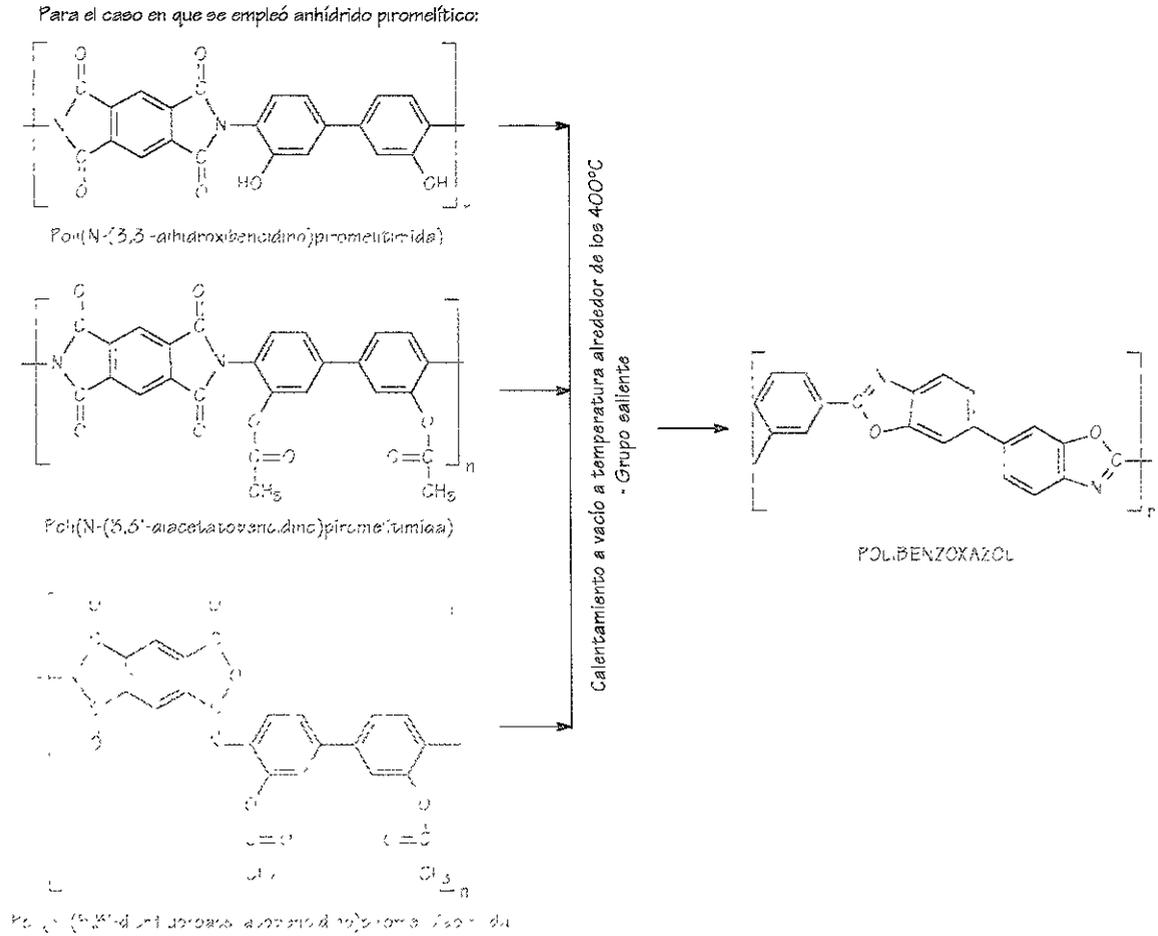


Figura I.R.7. Tratamiento químico de la polisoimida con tetrametiletildiamina

su resistencia mecánica, ya que al ser dobladas son cada vez más quebradizas.

Las reacciones del posible rearrreglo son propuestas en el Esquema 3.5.



El fragmento bencénico que aporta el anhídrido piromelítico cambia por el fragmento bifenilo para el caso de dianhídrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico y por el fragmento bifenilcetona cuando se usa dianhídrido 3,3',4,4'-benzofenontetracarboxílico.

Esquema 3.5. Reacciones propuestas para el rearrreglo a benzoxazol

Los resultados de la espectrofotometría infrarroja se muestran en diferentes figuras como sigue:

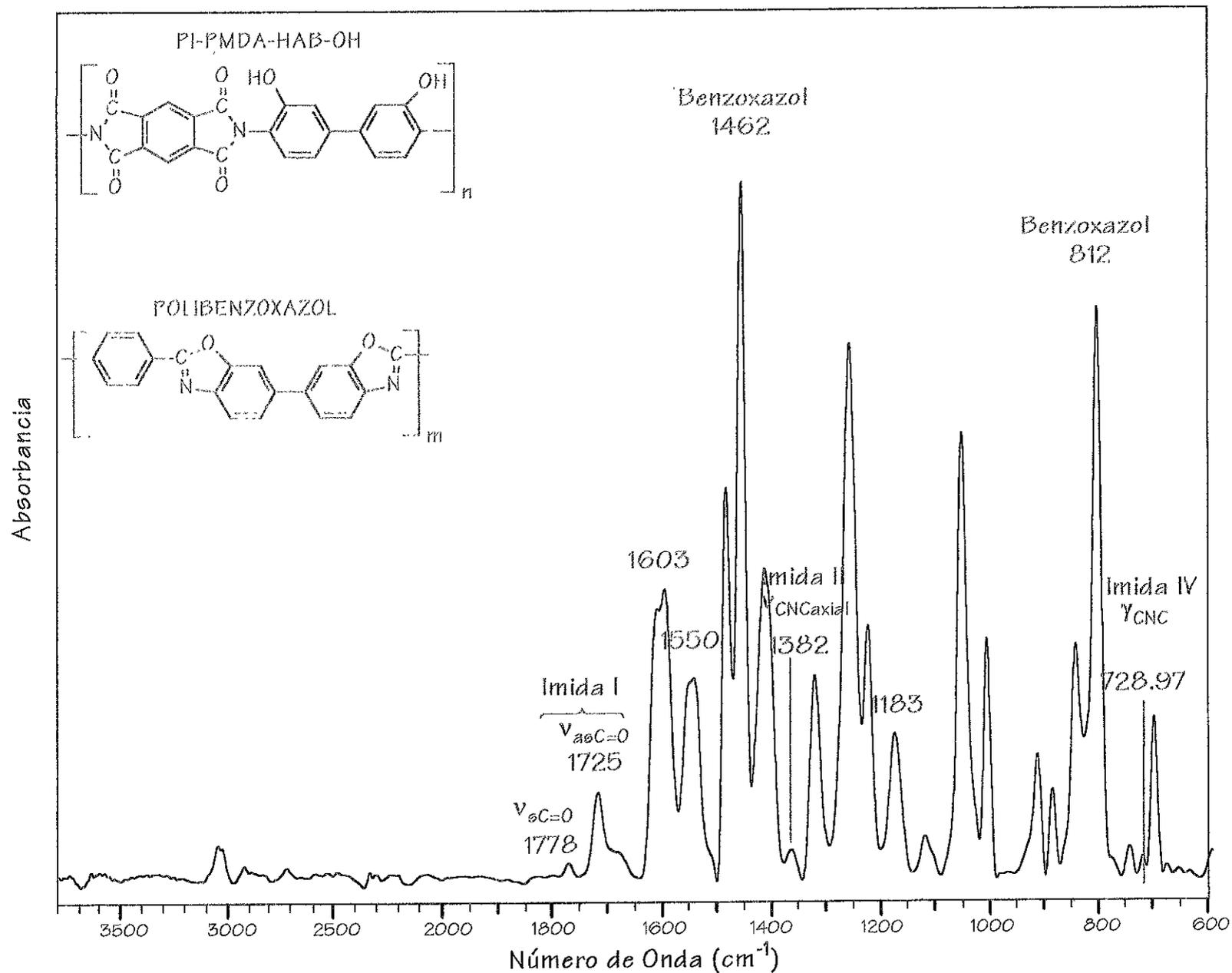
Tabla 3.8. Numeración de las figuras con los resultados de la espectrofotometría infrarroja.

TRATAMIENTO PARA LAS PELÍCULAS PROVENIENTES DE PMDA	FIGURA	SUSTITUYENTE
460°C por 6h	I.R.8	OH
	I.R.9	Ac
	I.R.10	TFAc
Dos etapas a 300 y 460°C por 3h c/u	I.R.11 *	OH
	I.R.12 *	Ac
	I.R.13 *	TFAc

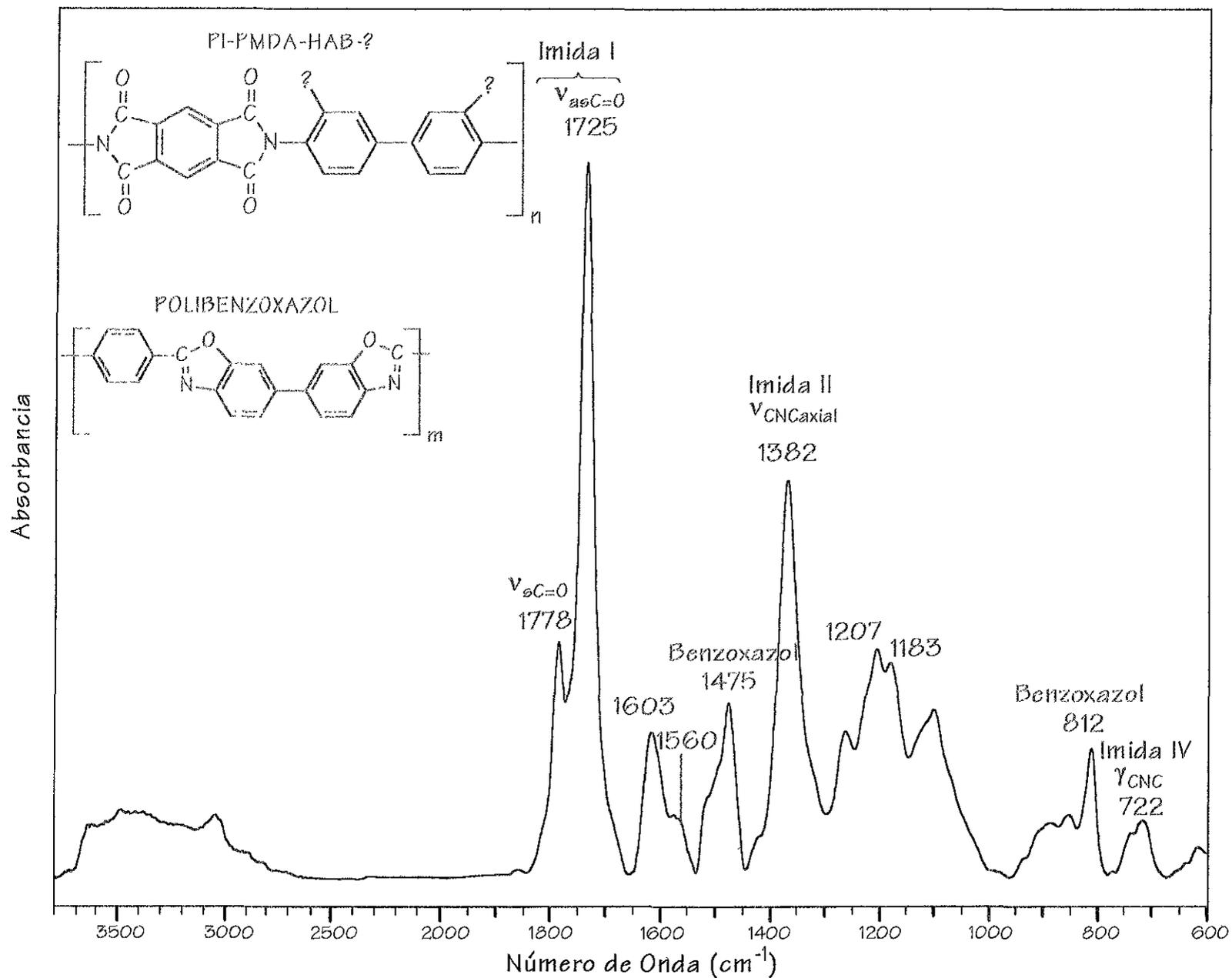
TRATAMIENTO TÉRMICO CON INCREMENTOS DE 50°		
ANHIDRIDO DEL QUE PROVIENE LA PELÍCULA	FIGURA	SUSTITUYENTE
PMDA	I.R.14 *	OH
	I.R.15 *	Ac
	I.R.16 *	TFAc
BPDA	I.R.A.14 *	OH
	I.R.A.15 *	Ac
	I.R.A.16 *	TFAc
BTDA	I.R.A.17 *	OH
	I.R.A.18 *	Ac
	I.R.A.19 *	TFAc

* Ver espectros IR en anexos

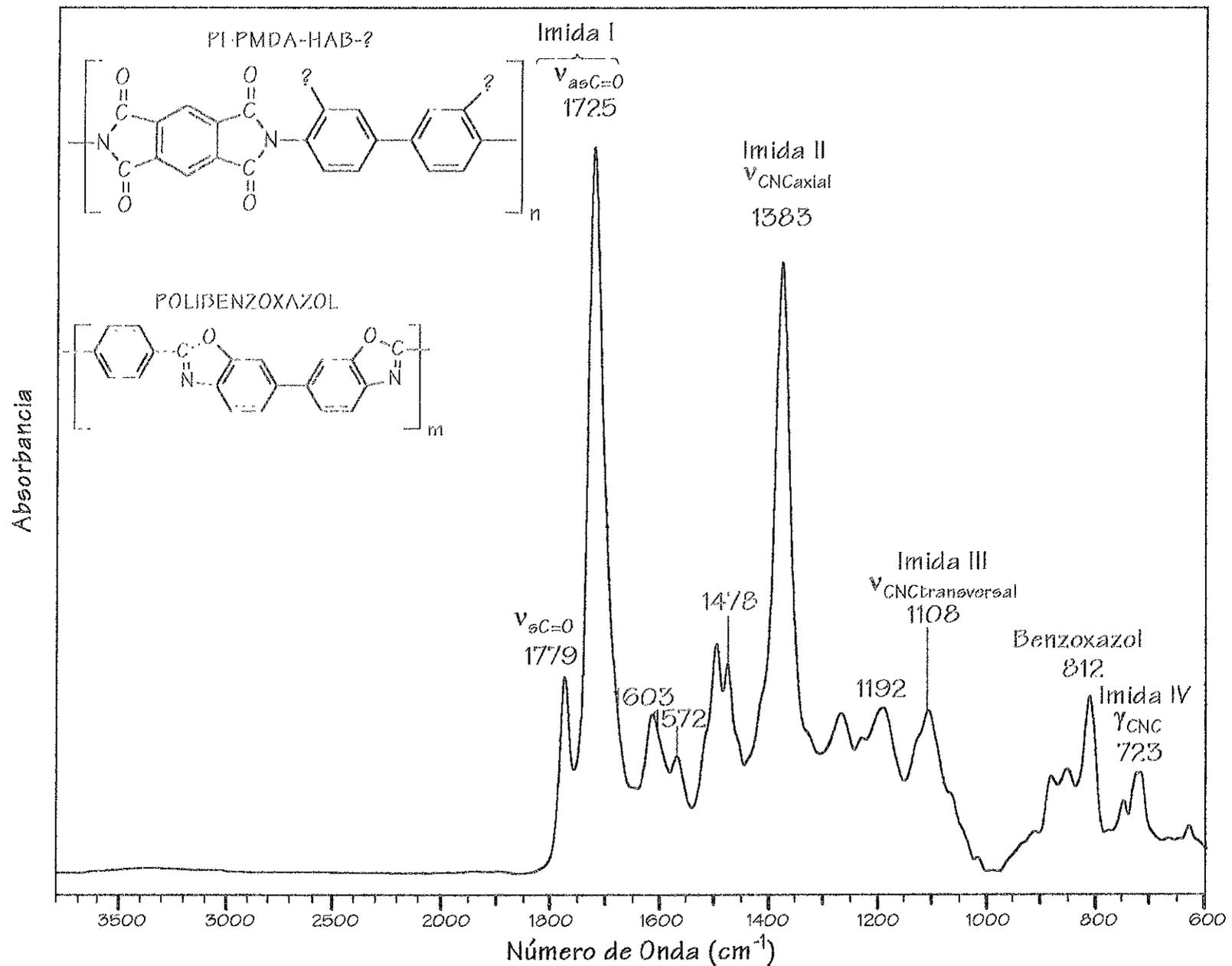
En todos estos espectros se observan un aumento en la intensidad de las bandas características del polibenzoxazol, al acercarse la temperatura a los 400°C, que se encuentran a 1611, 1545, 1527, 1462 y 810cm⁻¹ de número de onda.



I.R.8. Tratamiento térmico de la película PI-PMDA-HAB-OH directamente a 460°C



I.R.9. Tratamiento térmico de la película PI-PMDA-HAB-Ac directamente a 460°C



I.R.10. Tratamiento térmico de la película PII-PMDA-HAB-TFAc directamente a 460°C

Esta observación permite asegurar que el reordenamiento IMIDA-BENZOXAZOL sí se lleva a cabo como se esperaba.

En la Tabla 3.9 se muestran valores de grado de imidación entre grado de obtención de fragmentos de benzoxazol. Estos fueron obtenidos dividiendo la altura alcanzada por la banda localizada alrededor de 1725cm^{-1} correspondiente a la imida I entre la banda encontrada alrededor de 1460cm^{-1} correspondiente al benzoxazol.

Los valores que se presentan fueron obtenidos para los diferentes copolímeros sintetizados con cada uno de los dianhídridos (PMDA, BPDA y BTDA) y cada uno de los sustituyentes (OH, Ac y TFAc).

Es necesario advertir que las bandas seleccionadas para realizar estos cálculos, no son aceptadas como las óptimas para obtener el grado de imidación, o bien, el grado de conversión a benzoxazol contenidos en un polímero. De hecho, no se ha llegado a un común acuerdo sobre cuáles de todas las bandas deben ser seleccionadas para este fin.

Sin embargo, para este estudio en particular se eligieron la de 1725cm^{-1} (imida) y 1460cm^{-1} (benzoxazol) debido a que no se desea obtener valores precisos sino cualitativos y comparativos, para facilitar el análisis de los espectros IR. Además, la selección se realizó después de observar detenidamente los espectros y encontrar que otras bandas son demasiado pequeñas y pueden ser afectadas por ruido, o bien, se encuentran a un número de onda en el cual aparecen bandas adicionales que causan confusión.

Tabla 3.9. Valores de grado de imidación entre grado de obtención de unidades de benzoxazol

PMDA	Directamente a 460°C	A 460°C (dos etapas de calentamiento 300°C y 460°C)	A 460°C (incrementos de 50°C)
-OH	0.13	0.18	0.40
-Ac	4.06	1.25	1.53
-TFAc	3.48	1.30	2.73

a)

	PMDA	BPDA	BTDA
-OH	0.40	$7.14 \cdot 10^{-2}$	3.58
-Ac	1.53	2.68	1.20
-TFAc	2.73	2.93	3.83

b)

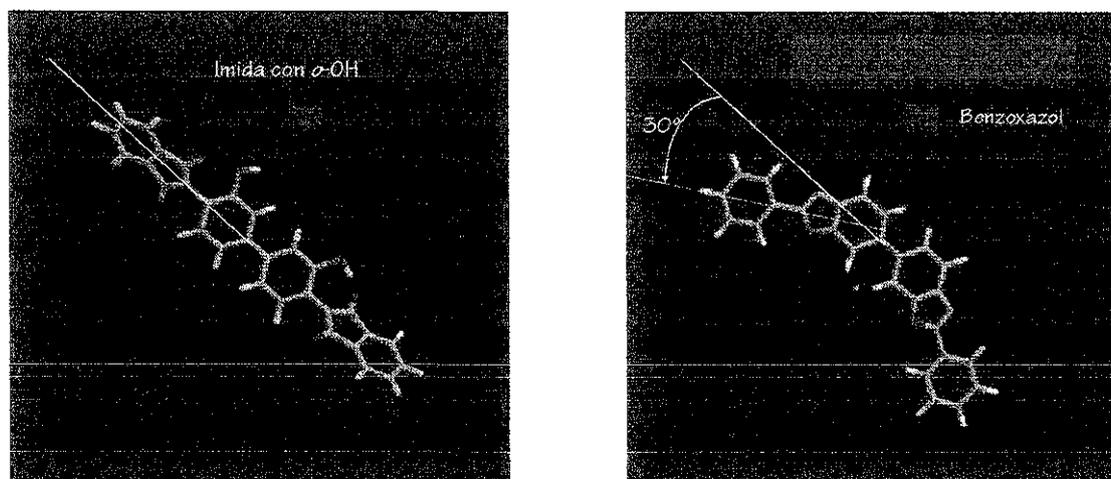
La tabla anterior nos facilita el análisis de los espectros obtenidos para estudiar el rearrreglo IMIDA-BENZOXAZOL. Mientras menor es el valor obtenido, más alto es el grado de conversión a benzoxazol y, por lo tanto, más baja es la cantidad de unidades imídicas remanentes.

Como puede observarse, el sustituyente que permite el mayor grado de conversión de imida a benzoxazol, es el hidroxilo, por lo menos para los casos de poliimidas con PMDA con calentamiento a diferentes velocidades y poliimidas con BPDA a 460°C. Tanto el sustituyente acetato como el trifluoroacetato permiten en menor grado el rearrreglo manteniendo valores de conversión muy similares entre ellos.

En un artículo publicado por el Dr. Dmitri Likhatchev y colaboradores en 1996 se concluye que, para el caso particular de la poliimida con hexafluoropropilo (6F) en el fragmento de la diamina, el contar con un *orto*-sustituyente acetato facilita el reordenamiento a benzoxazol.³⁵ En el presente estudio, como puede apreciarse en los datos registrado en la tabla anterior, la presencia de este sustituyente no representa una ventaja aparente en el hidroxilo para llevar a cabo este rearrreglo.

El resultado anterior puede deberse principalmente a que en el artículo de 1996 se trabajaba con poliimidias flexibles en el fragmento de la diamina, lo cual facilita la movilidad y, por lo tanto, el rearrreglo, a diferencia de la presente tesis en la que se estudian poliimidias rígidas.

La movilidad de las cadenas es un factor fundamental para realizar la conversión de imida a benzoxazol, ya que no solamente se llevan a cabo movimientos en los átomos al haber cambios en los enlaces, sino pronunciadas rotaciones sobre todas las macromoléculas. Por cada unidad repetitiva en la que se lleve a cabo el rearrreglo, la cadena debe sufrir un giro de 30° (Esquema 3.6).



Esquema 3.6. Restricción en el movimiento de la macromolécula.

Por otra parte, la configuración electrónica y el impedimento estérico pueden ser otros factores que no permitan que esta reacción se lleve a cabo. La configuración electrónica, por ejemplo, puede ocasionar que las cadenas interactúen con mayor o menor fuerza entre sí, favoreciendo o desfavoreciendo reacciones intramoleculares.

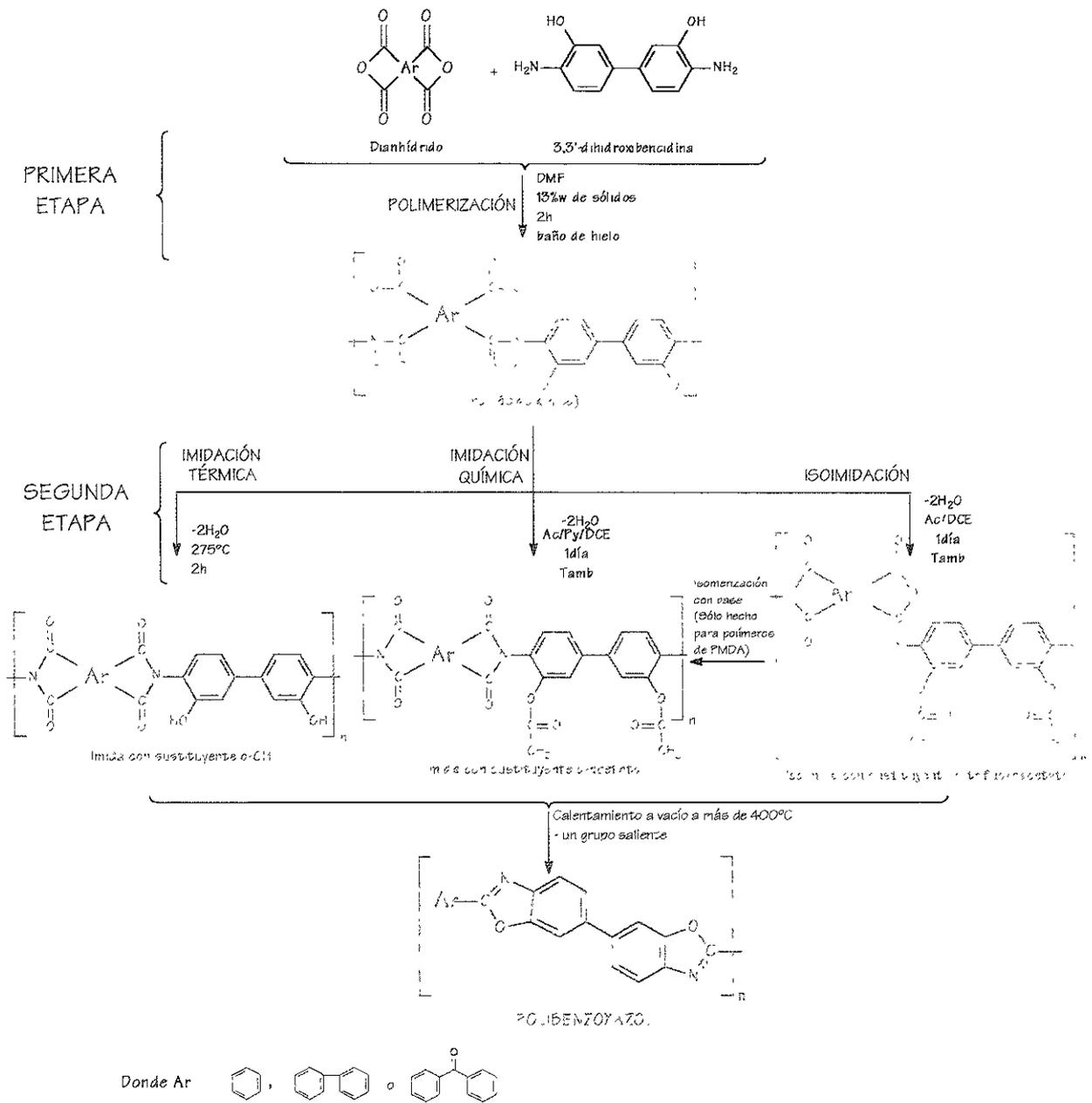
El impedimento estérico, en este caso, puede deberse a que las poliimidas del presente estudio, no contienen átomos tan voluminosos como los fragmentos diamínicos 6F. Estos átomos presentes en las poliimidas estudiadas por el Dr. Likhatchev en 1996 impiden la interacción de los grupos acetato entre moléculas ya que de esta forma se mantienen alejados. Por el contrario, al no existir grupos voluminosos que separen a la cadena entre sí, como ocurre en el presente estudio, se favorece la proximidad de las cadenas y los grupos acetato pueden acomodarse a manera de una cremallera impidiendo la rotación de las macromoléculas.

Una observación interesante es que los espectros IR de las poliimidas sintetizadas con PMDA, BPDA y BTDA, no presentan apreciables diferencias. Es importante tomar esto en cuenta debido a que los precios de estos dianhídridos tienen diferencias considerables.

En un estudio económico realizado por SRI International¹⁵ se reporta que en Estados Unidos, por ejemplo, los precios para el PMDA fluctúan entre los 19 y 25 dólares por kilogramo, dependiendo del grado de pureza. El precio del BTDA se encuentra entre 13 y 25 dólares por kilogramo. En cambio, un kilogramo de BPDA puede encontrarse en más de 106 dólares.

Independientemente de los precios de los dianhídridos, es importante conducir estudios futuros a la caracterización exacta y completa de estas poliimidas tipo “vara” para encontrar aplicaciones específicas y entonces poder realizar un análisis económico que indique cuál de los dianhídridos debe ser empleado.

A continuación se presenta un diagrama de flujo con las reacciones realizadas en esta sección (Esquema 3.6).



Esquema 3.6. Diagrama de flujo de las reacciones de la sección Síntesis de Polímeros.

3.6. SÍNTESIS DE POLIIMIDAS CON SUSTITUYENTES *o*-METILO Y *o*-TRIFLUOROMETILO

El PAA precursor de la poliimida con *o*-metilo presentó un color amarillo pálido translúcido, mientras el de la poliimida con *o*-trifluorometilo fue prácticamente incoloro. Ambos PAAs tienen consistencia melosa y sus viscosidades inherentes fueron 1.5 y 1.3dL/g, respectivamente.

Después de llevar estos polímeros a imidación térmica, se obtuvieron dos películas color amarillo canario, las cuales se caracterizaron por FTIR. Los espectros se muestran en las figuras I.R.A.20 (*o*-CH₃) e I.R.A.21 (*o*-CF₃).

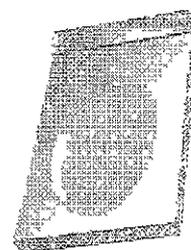


Figura 3.6. Las poliimidas con sustituyentes *o*-CH₃ y *o*-CF₃ mostraron color amarillo canario

3.7. SÍNTESIS DE POLIBENZOXAZOL POR MÉTODO CLÁSICO

El precursor poli(ácido ámico) resultó prácticamente incoloro con un ligero tono amarillo. El polibenzoxazol final presentó un color café claro, muy translúcido.

El espectro IR obtenido se agrega en la Figura I.R.A.22. Las bandas distintivas se encuentran a 1611, 1545, 1527, 1462 y 810cm⁻¹. Estos valores son característicos del polibenzoxazol y dado que este polímero fue obtenido en forma directa por un método clásico, Pueden ser tomados como base de comparación para las películas de poliimida que se someten a tratamiento a 460°C.

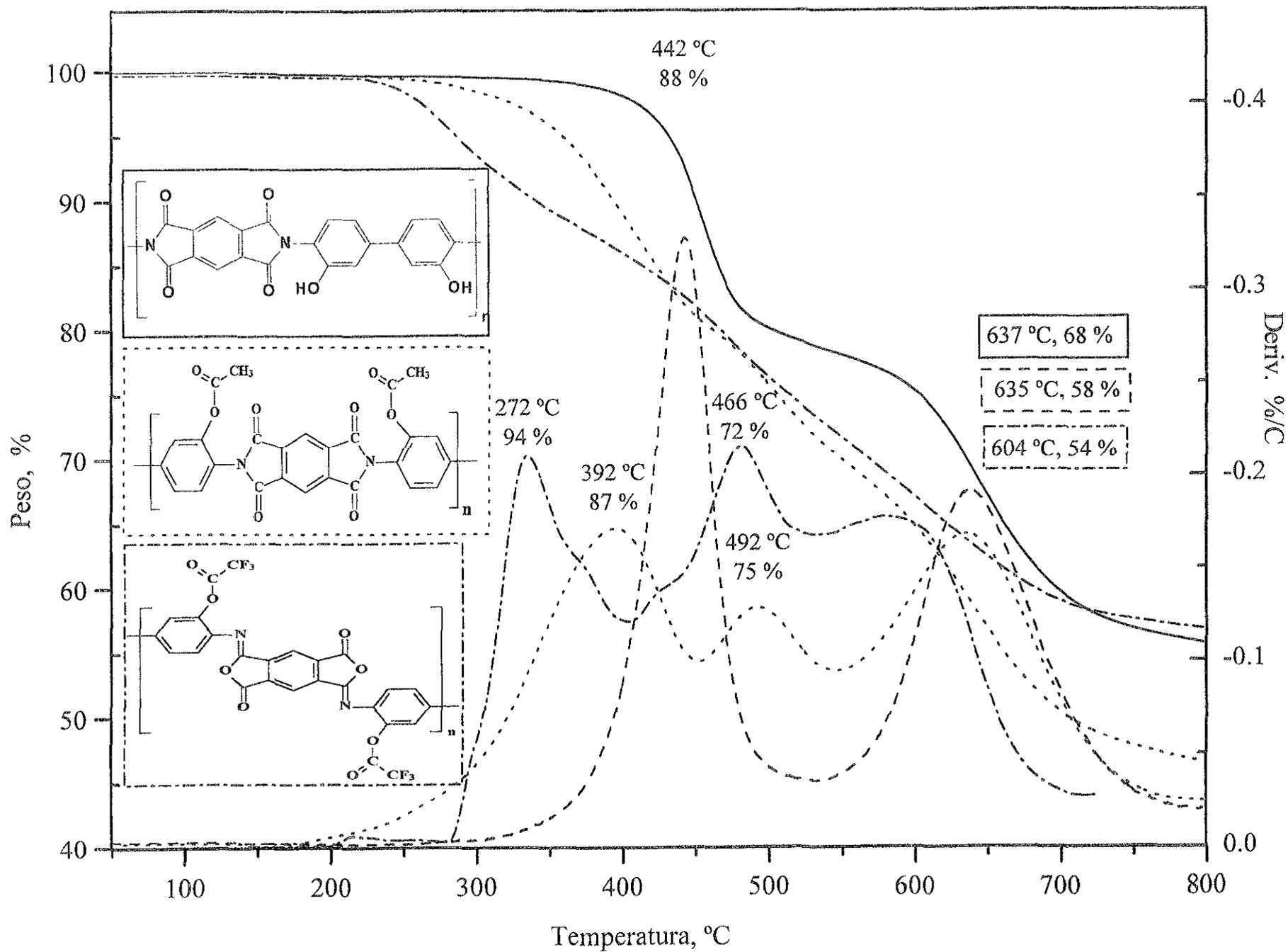
3.8. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

Todos los análisis termogravimétricos se obtuvieron en atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 5°C/min en un intervalo de temperaturas desde la ambiente hasta 800°C. En la Figura TGA.1 se muestra un estudio comparativo referente a la pérdida de peso al ser incrementada la temperatura para los polímeros PI-PMDA-HAB-OH, PI-PMDA-HAB-Ac, PII-PMDA-HAB-TFAc. En la tabla siguiente se encuentran los datos de temperatura inicial, temperatura final y porcentaje, referentes a la pérdida de peso para cada uno:

Tabla 3.9. Datos obtenidos por TGA para los polímeros PI-PMDA-HAB-OH, PI-PMDA-HAB-Ac y PII-PMDA-HAB-TFAc

PI-PMDA-HAB-OH		
	Primera etapa	Segunda etapa
Ti de pérdida de peso (°C)	317	520
Tf de pérdida de peso (°C)	515	800
% de pérdida	20.5	

PI-PMDA-HAB-Ac			
	Primera etapa	Segunda etapa	Tercera etapa
Ti de pérdida de peso (°C)	223	453	550
Tf de pérdida de peso (°C)	453	548	800
% de pérdida	19	10	



PI-PMDA-HAB-TFAC			
	Primera etapa	Segunda etapa	Tercera etapa
Ti de pérdida de peso (°C)	206	363	530
Tf de pérdida de peso (°C)	363	526	720
% de pérdida	16	10	

Análisis termogravimétrico para la poliimida PI-PMDA-HAB-OH

En la primera etapa de pérdida de peso, en el caso de la PI-PMDA-HAB-OH, se propone que se trata de un rearrreglo IMIDA-BENZOXAZOL llevado a cabo por la presencia del grupo OH lateral, y no de una descomposición. Esta suposición se basa en primer lugar en lo reportado por Kardash y Pravednikov en 1967 para la poli(3,3'-dihidroxi-4,4'-difenilpiromelitimida).³³ Además, es sustentada por los resultados del tratamiento térmico caracterizado por FTIR realizado para esta tesis. Este rearrreglo se lleva a cabo con pérdida de CO₂

Cada unidad repetitiva de la poliimida PI-PMDA-HAB-OH tiene una masa molar de 398g/gmol y cada molécula de CO₂ de 44g/gmol. Dado que por cada unidad repetitiva se desprenden dos moléculas de CO₂, este gas representa como dato teórico aproximadamente el 22% del peso total. La pérdida de peso experimental para la primera etapa correspondiente a este polímero es del 20.5%. Este valor indica que el rearrreglo IMIDA-BENZOXAZOL se lleva a cabo en un 93% para el caso particular de la poliimida sintetizada con dianhídrido piromelítico y 3,3'-dihidroxibencidina.

En todos los espectros de dicho tratamiento (para los 3 anhídridos y tres sustituyentes) se comienzan a distinguir las bandas correspondientes al benzoxazol desde los 300°C aproximadamente y van creciendo en intensidad a los 460°C.

La segunda etapa de pérdida de peso para la poliimida PI-PMDA-HAB-OH, que se distingue por el segundo pico en la derivada, debe corresponder a la descomposición del polímero, ya que se inicia a una temperatura tan alta como los 500°C y termina casi a los 800°C.

En los casos de la poliimida PI-PMDA-HAB-Ac y la poliisoimida PII-PMDA-HAB-TFAc se aprecian tres etapas en el TGA.

En el estudio del tratamiento térmico comparativo por FTIR se confirma que los sustituyente *o*-acetato y *o*-trifluoroacetato también pueden contribuir a que se lleve a cabo el rearreglo, aunque para el caso de las poliimidias rígidas o de estructura tipo “vara” no favorecen tanto dicho arreglo como el *o*-OH.

Tanto para el caso de la poliimida PI-PMDA-HAB-Ac, como para la poliisoimida PII-PMDA-HAB-TFAc no se sabe con exactitud el mecanismo que se lleva a cabo para dar lugar al rearreglo. En los estudios realizados por espectrofotometría infrarroja se encuentra que en alguna etapa intermedia del rearreglo se forma una poliimida con *o*-hidroxi sustituyente al menos en algunas de las unidades repetitivas.

Análisis termogravimétrico para la poliimida PI-PMDA-HAB-Ac

Independientemente de la forma en que se desprendan los grupos para dar lugar al benzoxazol, puede saberse el porcentaje de peso total que debe ser retirado. En el caso de la poliimida PI-PMDA-HAB-Ac la masa molar por unidad repetitiva es 482g/gmol y la masa molar del conjunto de átomos que deben desprenderse es de 86g/gmol. Considerando nuevamente que por cada unidad repetitiva se elimina el doble de peso, el conjunto de

átomos salientes representa aproximadamente el 35.7% del peso total como valor calculado.

En la Tabla 3.9 se registra que para el caso de la poliimida PI-PMDA-HAB-Ac la pérdida de peso en la primera etapa es aproximadamente del 19% y en la segunda 10%. La suma de estas dos etapas nos da 29% del peso total. Este dato experimental comparado con el teórico representa el 81.2% de eficiencia en el rearreglo IMIDA-BENZOXAZOL que es menor a la eficiencia distinguida en el caso del sustituyente *o*-OH.

Análisis termogravimétrico para la poliisoimida PII-PMDA-HAB-TFAc

De la misma forma en la que se han hecho los cálculos para los otros dos polímeros correspondientes al TGA se pueden obtener los datos de factibilidad para realizar el rearreglo en el caso de la poliisoimida PII-PMDA-HAB-TFAc.

La masa molar correspondiente a cada unidad repetitiva de este polímero es de 531g/gmol y la correspondiente a los grupos que deben retirarse para formar el benzoxazol es de 141g/gmol. El porcentaje de pérdida de peso teórico es por consiguiente 53%.

En la tabla se aprecia que la pérdida de peso en las dos primeras etapas suma 36%. Por lo tanto, el valor experimental entre el teórico da una eficiencia del 67.8% para el caso de la poliisoimida PII-PMDA-HAB-TFAc.

Aparentemente, el polibenzoxazol es un polímero que representa ciertas ventajas en comparación con una poliimida. Por ejemplo, al no contener grupos carbonilo, como en el caso de las imidas, debe teóricamente tener una menor constante dieléctrica. Además, posee una estructura química y térmicamente más resistente. Sin embargo, mecánicamente no tiene tanta estabilidad. De ahí que las poliimidias con sustituyentes como el acetato y trifluoroacetato puedan presentar ventajas frente al polibenzoxazol puro.

Es muy notoria la pérdida de resistencia mecánica en los polímeros con sustituyente hidroxilo que alcanzan a 460°C una mayor conversión a fragmentos benzoxazol.

Es recomendable para futuros estudios realizar una caracterización comparativa exhaustiva y analizar la aplicación particular que se le dará a estos materiales, ya que la finalidad de elegir entre un polibenzoxazol, una poliimida o un copolímero imida-benzoxazol dependerá de los requerimientos particulares de dicha aplicación.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Los poli(ácido ámico)s, PAAs, obtenidos mostraron tenacidad y alta viscosidad ($\geq 1.5 \text{ dL/g}$), además de no presentarse la banda característica del anhídrido en su espectro IR. Con esto puede concluirse que estos polímeros alcanzaron un alto peso molecular utilizando el método clásico de síntesis, teniendo especial cuidado en la pureza y estequiometría de las sustancias y agregando hasta un 3% de exceso de anhídrido a la reacción para cubrir la deficiencia de éste por hidrólisis. Este último es un procedimiento eurístico que se aplica incluso a nivel industrial por lo que es aconsejable tomarlo siempre en cuenta.

Las poliimidas analizadas en la presente tesis muestran mayor fragilidad al ser obtenidas por la ruta térmica que por la química, por razones de degradación y por lo tanto pérdida de peso molecular. Sin embargo, estudios previos muestran que la ciclodeshidratación química puede dar lugar a una mayor aparición de fragmentos de isoimida (hasta un 15%). Por lo tanto, la decisión de realizar la imidación por una u otra vía dependerá de la aplicación directa para la cual será destinada la poliimida. El proceso industrial por el cual se produce la poliimida tipo Kapton tiene como método de síntesis principal la ciclodeshidratación catalítica, sin embargo, emplea tratamiento térmico posterior, para terminar con la ciclodeshidratación y asegurar la eliminación del disolvente.

Al realizar la ciclodeshidratación térmica del PAA, o el calentamiento para reordenamiento de PAA, poliimidas con acetato y poliisoimidas con *o*-trifluoroacetato, se encuentra que desde los 300°C comienzan a distinguirse las bandas características del benzoxazol, a diferencia de lo reportado por Mathias con anterioridad, en donde menciona que estas bandas aparecen a 400°C. Sin embargo, una alta conversión a benzoxazol no se da a temperaturas menores a 400°C.

Al realizar la ciclodeshidratación catalítica del poli(ácido ámico), por contar con un sustituyente activo como lo es el *o*-hidroxilo, se lleva a cabo una esterificación debida a la presencia del anhídrido (deshidratante), ya sea acético o trifluoroacético. Esto se comprueba por aparecer bandas en el espectro infrarrojo, a números de onda correspondientes a los ésteres. Estas bandas no se encuentran en los espectros obtenidos al sintetizar poliimidas con sustituyentes metilo y trifluorometilo. Además, la banda ancha característica del hidroxilo desaparece del espectro.

Cuando la ciclodeshidratación se lleva a cabo con anhídrido acético, por FTIR se comprueba que el polímero obtenido es una poliimida y, como ya se mencionó, el *orto* sustituyente que ahora se encuentra en su estructura es el acetato. La obtención de la poliimida es posible debido a que, mezclada con el deshidratante, es posible agregar una base catalizadora (piridina) que favorezca la formación de los fragmentos imídicos.⁴

Al realizar la ciclodeshidratación con anhídrido trifluoroacético, el polímero obtenido es la poliisoimida, presentándose además una esterificación del grupo *o*-hidroxilo por el grupo *o*-trifluoroacetato. Con este deshidratante no es posible obtener la poliimida (por lo menos con esta estructura y manteniendo las mismas condiciones de mezcla entre el dianhídrido acético y la piridina), ya que el dianhídrido trifluoroacético tiene tal acidez que provoca una reacción con la piridina, observándose una sal que precipita. Al llevarse a cabo esta reacción, las propiedades catalíticas de la mezcla se pierden y no se favorece la ciclodeshidratación, por lo tanto se empleó anhídrido trifluoroacético puro para sintetizar la poliisoimida PI-PMDA-HAB-TFAC, la cual no había sido reportada por ningún otro grupo de investigación previamente.

Al intentar la isomerización de las películas de poliisoimida por medio de ciertas bases aromáticas, como la piridina, quinolina e isoquinolina, se observa una reaparición del grupo *o*-hidroxilo, que es el que posteriormente permite el rearrreglo Imida-Benzoxazol, desapareciendo el *o*-trifluoroacetato.

Al intentar la isomerización con bases alifáticas, como tetrametiletilendiamina y trietilamina, no se observa aparición de fragmentos imídicos. Por el contrario, se lleva a cabo una degradación de las poliisoimidas.

Al someter todas las películas obtenidas a tratamiento térmico a temperaturas superiores a 460°C, se aprecia que, tal como se esperaba por resultados reportados con anterioridad,³³ sí se lleva a cabo la conversión a polibenzoxazol.

Aparentemente, es interesante observar la posibilidad de llevar a cabo el rearrreglo Imida-Benzoxazol, ya que el polibenzoxazol presenta ventajas térmicas y dieléctricas ante una poliimida. Sin embargo, sería un error enfocar todos los esfuerzos a obtener un polibenzoxazol en base a una poliimida, no sólo porque existe el método clásico de síntesis de este polímero, que incluso es más sencillo, sino porque al aumentar la temperatura hasta 460°C es muy notoria la pérdida de resistencia mecánica de las películas sometidas a este tratamiento.

El sustituyente que permite el mayor grado de conversión de imida a benzoxazol, en la mayoría de los casos, es el hidroxilo. Los sustituyentes acetato y trifluoroacetato permiten en menor grado el rearrreglo y los valores de conversión para estos dos últimos casos son muy similares.

A diferencia de los resultados publicados por el Dr. Likhatchev en 1996,³⁵ la presencia del sustituyente *o*-acetato no representa una ventaja aparente ante el hidroxilo para llevar a cabo este rearrreglo. El resultado anterior puede deberse principalmente a que en el artículo de 1996 se trabaja con poliimidas flexibles en el fragmento de la diamina, lo cual facilita la movilidad y por lo tanto el rearrreglo. Por el contrario, en el presente estudio se investigan poliimidas rígidas.

El impedimento estérico es otro factor importante para explicar las diferencias entre el artículo de 1996 y el presente estudio. Las poliimidas sintetizadas con 3,3'-dihidroxibencidina no contienen átomos tan voluminosos como las poliimidas estudiadas

por el Dr. Likhatchev en 1996, las cuales fueron sintetizadas con hexafluoropropilendifenilendiamina (6F). Estos átomos voluminosos impiden la interacción de los grupos acetato entre moléculas y de esta forma se mantienen alejados. Por el contrario, al no existir grupos voluminosos que separen a la cadena entre sí, las cadenas están muy cercanas entre sí y los grupos acetato pueden acomodarse a manera de una cremallera impidiendo la rotación de las macromoléculas.

Al concluir que los sustituyentes acetato y trifluoroacetato no favorecen tanto el rearreglo, como ocurre con el hidroxilo, no significa que estos grupos laterales quedan descartados para estudios de microelectrónica. Es necesario obtener datos precisos de constante dieléctrica, con y sin orientación de la película, y compararlos con los del polibenzoxazol. Aunque en teoría el polibenzoxazol debe tener menor constante y mayor resistencia térmica, su resistencia mecánica es inferior a la de una poliimida y ésta cualidad no es menos importante para posibles aplicaciones en microelectrónica.

Los resultados obtenidos se confirman con el análisis termogravimétrico realizado a poliimidias sintetizadas con PMDA, en el cual también aparece una mayor conversión a polibenzoxazol al estar presente el sustituyente *o*-hidroxilo, que cuando el grupo lateral es *o*-acetato u *o*-trifluoroacetato.

Las conclusiones a las cuales se llegó en el presente estudio corresponden a la primera etapa de un proyecto que tiene por objetivo encontrar nuevas aplicaciones para poliimidias “tipo vara” con *orto*-sustituyentes. En esta primera etapa se ha logrado la síntesis y la caracterización básica de este peculiar grupo de polímeros. Para futuras etapas es necesario realizar una caracterización más específica con la que se verifique la viabilidad de aplicar estos materiales en innovaciones microelectrónicas, separación de sustancias y otras áreas. Esto puede ser evaluado analizando el efecto de los sustituyentes en propiedades como la constante dieléctrica y permeabilidad. Es requerido realizar un estudio económico detallado una vez confirmada la viabilidad tecnológica.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Likhatchev, D. And Vera-Graziano R. **“Polyimides High Performance Films”**. Polymeric Materials Encuclopedia, Vol. 8, Edit. CRC, Massachusetts, 1996.
- [2] Sroog, C.E. **“POLYIMIDES”**. Polymer consultants Inc., USA, pág. varias.
- [3] SROOG, CYRUS E. **“POLYIMIDES (INTRODUCTION AND OVERVIEW)”**, Progress in Polymer Science, Vol. 16. p.561-694, 1991.
- [4] BESSONOV, KOTON, KUDRYATSEV AND LAIUS. **“POLYIMIDES. THERMALLY STABLE POLYMERS”**. Consultants Boureau, New York – London. 1987, p. varias.
- [5] Sroog, C.E., Endrey, A.L., Abramo, S.V., Berr, C.R., Edwards, W.M. and Olivier, K.L. **“REFLECTIONS ON AROMATIC POLYPIROMELLITIMIDES FROM AROMATIC POLYAMIC ACIDS”**. J. Polym. Sci, 3, 1373 (1965).
- [6] WILSON, STENZENBERGER AND HERGENROTHER. **“POLYIMIDES”**. Blackie, Glasgow and London, 1990, p. varias.
- [7] R.A. Dine-Hart and W.W. Wright , **“Effect of Structural Variations of the Thermooxidative Stability of Aromatic Polyimides”**, Macromol. Chem., Vol. 153, pág. 237-254 (1972).
- [8] L.P. Hammett, **“Physical Organic Chemistry”**, McGraw-Hill, N.Y., USA, 1970.
- [9] Odian. **“Principles of Polymerization”** 3ª. Edición. John Wiley & Sons, Inc. NY. 1991. p.varias.
- [10] TAKAHO KANEDA et al. **“HIGH-STRENGTH-HIGH-MODULUS POLYIMIDE”**. J. Of Appl. Pol. Sci. Vol. 32, 1986.
- [11] A.P. Rudakov, N.A. Adrova, M.I. Bessonov and M.M. Koton, **“The Relationship Between Physical Properties of Poliarimidias and Their Chemical Structure”**, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, Vol. 172 (4), págs. 899-902 (1967).
- [12] Ghosh, M.K. & Mittal, M.L. **“Polyimides Fundamentals & Applications”**. Marcel Dekker, USA, 1996, pág. varias.
- [13] Pretsch, Bühlmann. **“Structure Determination of Organic Compounds”**. Ed. Springer, 2000, USA.

- [14] Folleto: **“KAPTON. PELÍCULA DE POLIIMIDA”**. DPTO. DE POLÍMEROS DE DuPONT. División de películas.
- [15] **SRI International**, **“POLYIMIDES. CHEMICAL ECONOMICS HANDBOOK”**. USA, 1997.
- [16] **Carter, K. R.** **“Concepts and Needs for Low Dielectric Constant”**. IBM Research Division, San Jose, California, 1999.
- [17] C.E. Sroog, *Macromolecular Reviews* **Vol. 11**, pág. 161 (1976).
- [18] V.L. Bell, US Pat. 4,094,862 (1978)
- [19] V.L. Bell, *Organic Coating and Plastics Preprint* **Vol. 33**, pág. 153 (1973).
- [20] D.J. Progar, V.L. Bell and T.L. St. Clair, US Pat 4,065,345 (1977).
- [21] V.M. Svetlichnyi, K.K. Kalninish, V.V. Kudryavtsev and M.M. Koton, *Dokl. Akad. Nauk*, **Vol. 237** (3), pág. 612 (1977).
- [22] **L.F. Fieser and M. Fieser**, **“Organic Chemistry”**, 2nd Edition, D.C. Heat and Co., pág. 624 (1980)
- [23] T.A. Gordina, B.V. Kotov, O.V. Kolninov and A.N. Pravednikov, *Vysok. Soyed 15B* **Vol. 237** (3), pág. 612 (1977)
- [24] J.R. Pratt, T.L.St. Clair, H.D. Burks and D.M. Stoakley, *Preprints SAMPE Symposium* **Vol 32**, pág. 1036 (1987).
- [25] T. Takekoshi, W.B. Hillig, G.A. Mellinger, J.E. Kochanowski, J.S. Manello, M.J. Webber, R.W. Bulson and J.W. Nehrich, NASA CR 145007 (1975)
- [26] T.L.St. Clair and D.A. Yamaki, US Pat. 4,398,021 (1983).
- [27] I. Forgo, A. Renner and A. Schmitter, *Ger. Offen.*, 2,459,938 (1974)
- [28] Patente Du Pont. Interpretación japonesa. 4398021
- [29] **Aldrich. Catálogo Manual de Productos Finos.** 98-99. USA.
- [30] **“The Merck Index”**, Merck and Co. Inc., 11th editon, USA, 1989, pág. varias.
- [31] **Dean, John A.**, **“Lange. Manual de Química”**, McGraw-Hill, 13^a edición, 1989, Tomo III, pág. varias
- [32] H. Ishida, S.T. Wellinghoff, E. Baer and J. Koenig, “Spectroscopic Studies of Poly[N,N'-bis(phenoxyphenyl)pyromellitimide]. 1. Structures of the Polyimide and Three Model Compounds”, *Am. Chem. Soc.*, **Vol. 13** (4), pág. 826-833 (1980).

- [33] Tullos, G.L., Mathias, L.J. "Thermal Conversion of Hydroxy-Containing Imides to Benzoxazoles: Polymer and Model Compound Study". *Macromolecules*, 1999, 32, 3598-3612.
- [34] Kardash, Y.E., Pravednikov, A.N., *Vysokomol, Soyed*, B9, 1967.
- [35] D. Likhatchev, C. Gutierrez-Wing, I. Kardash and R. Vera-Graziano. *J. of Appl. Pol. Sci. Vol. 59. 725-735. 1996*
- [36] D. Likhatchev, L. Alexandrova, et al. , *J. Appl. Polym. Sci.*, 61, 815-818, (1996)

APÉNDICE

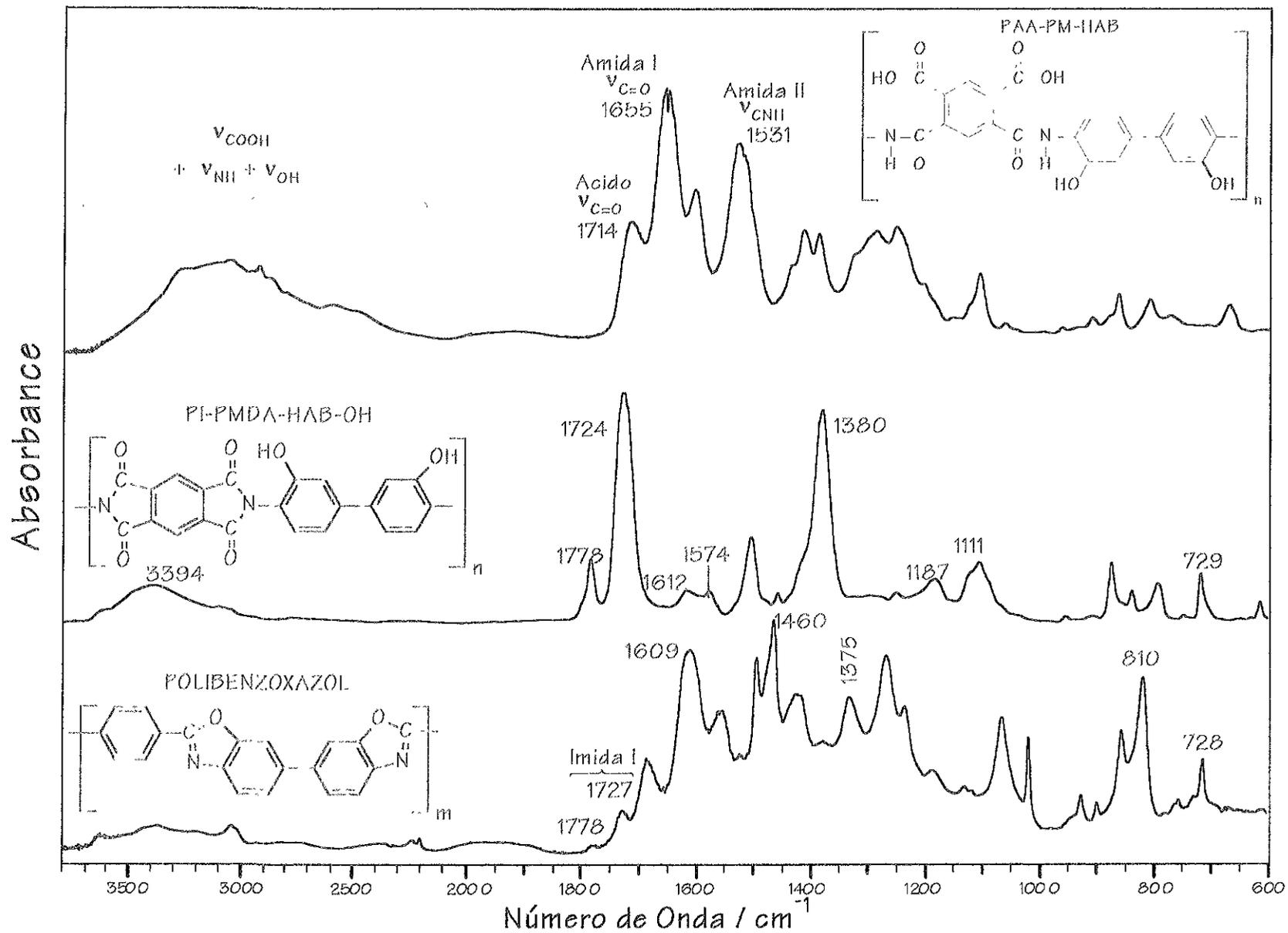


Figura I.R.11. Tratamiento térmico de PI-PM-HAB-OH a POLIBENZOAZOL en dos etapas (300 y 460°C)

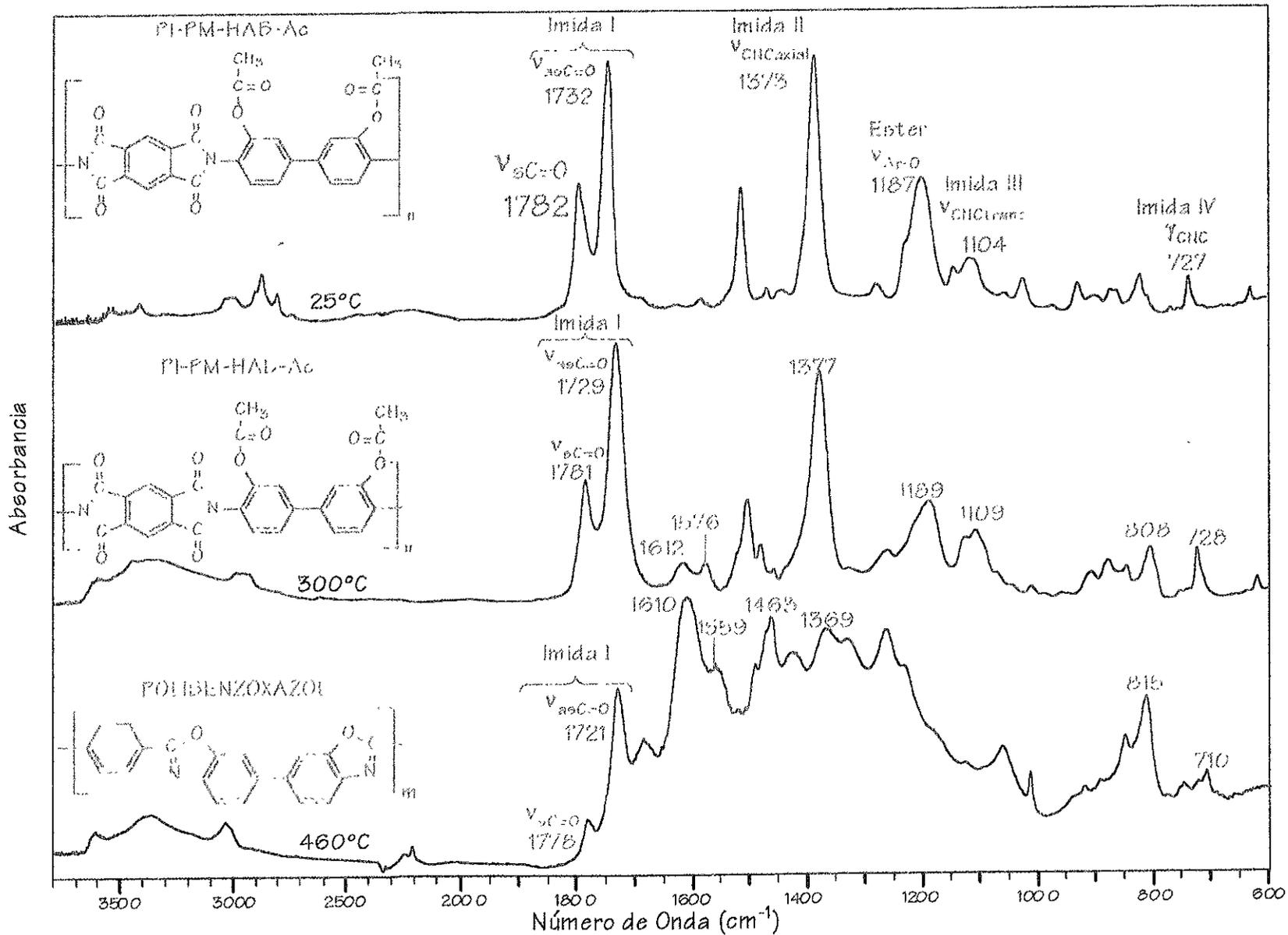


Figura I.R.12. Tratamiento térmico de PII-PM-HAB-Ac a POLIBENZOAZOL en dos etapas (300 y 460°C)

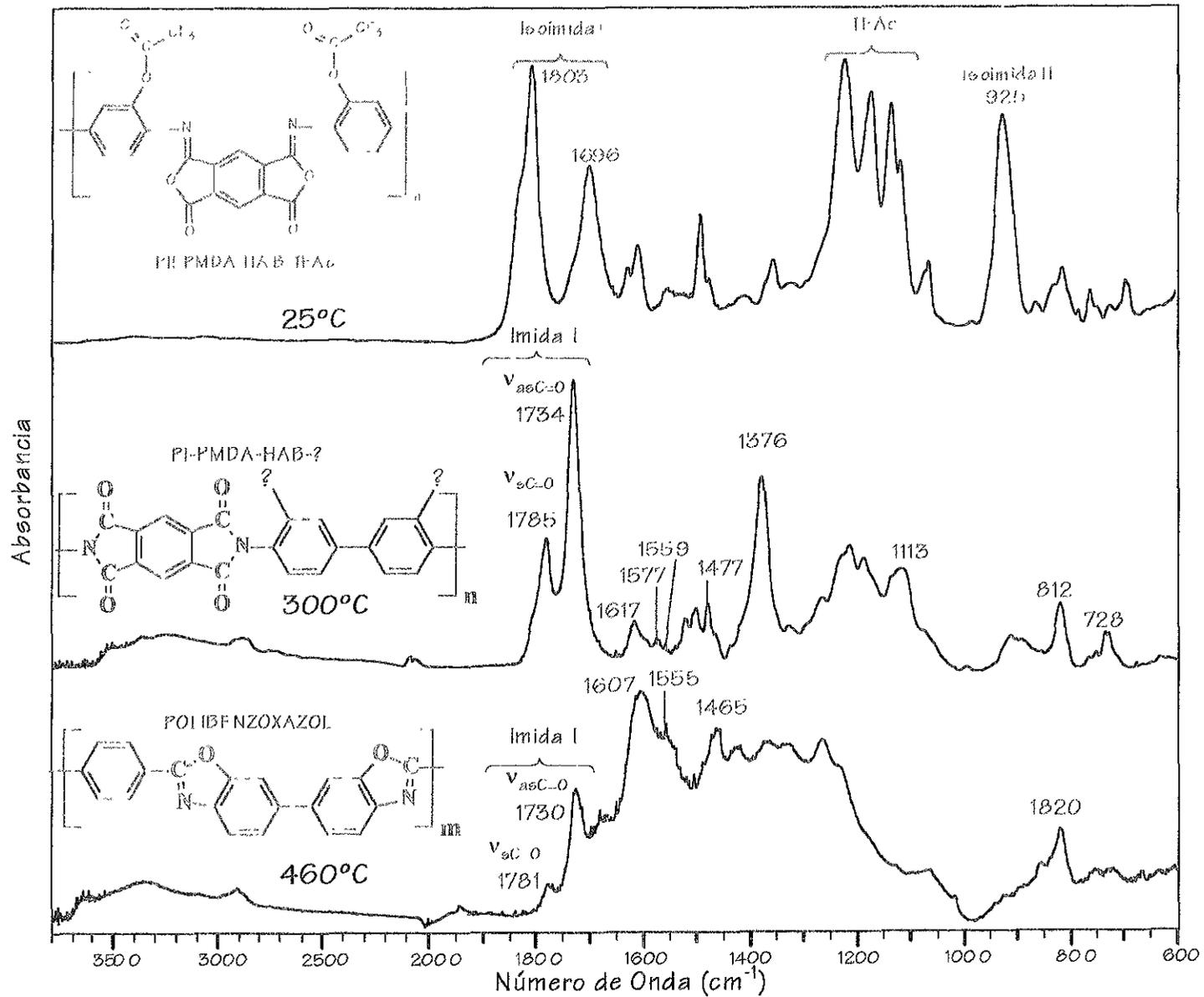


Figura I.R.13. Tratamiento térmico de PII-PM-HAB-TFAc a POLIBENZOAZOL en dos etapas (300 y 460°C)

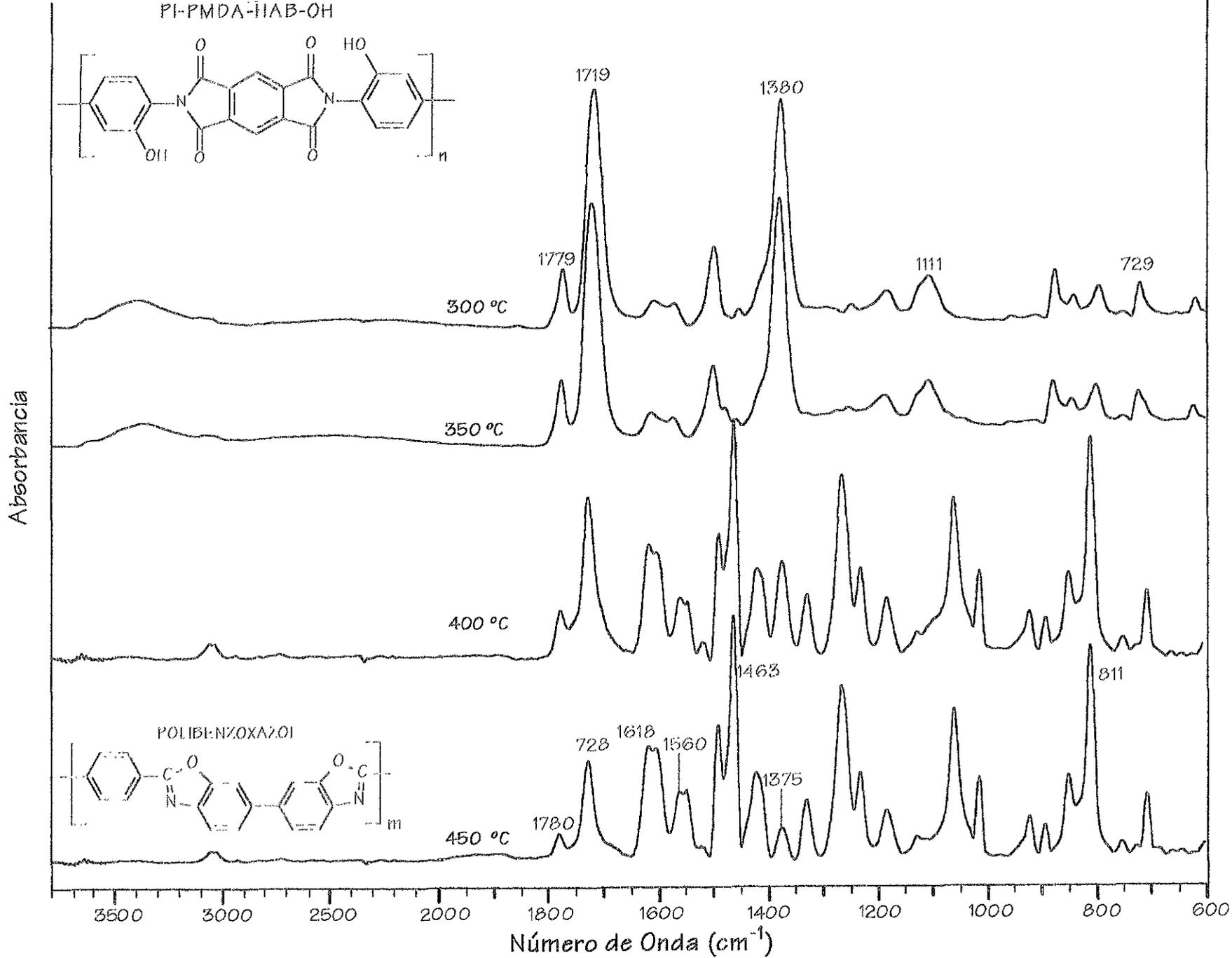


Figura I.R.14. Tratamiento térmico de la PI-PM-HAB-OH con incrementos de 50°C

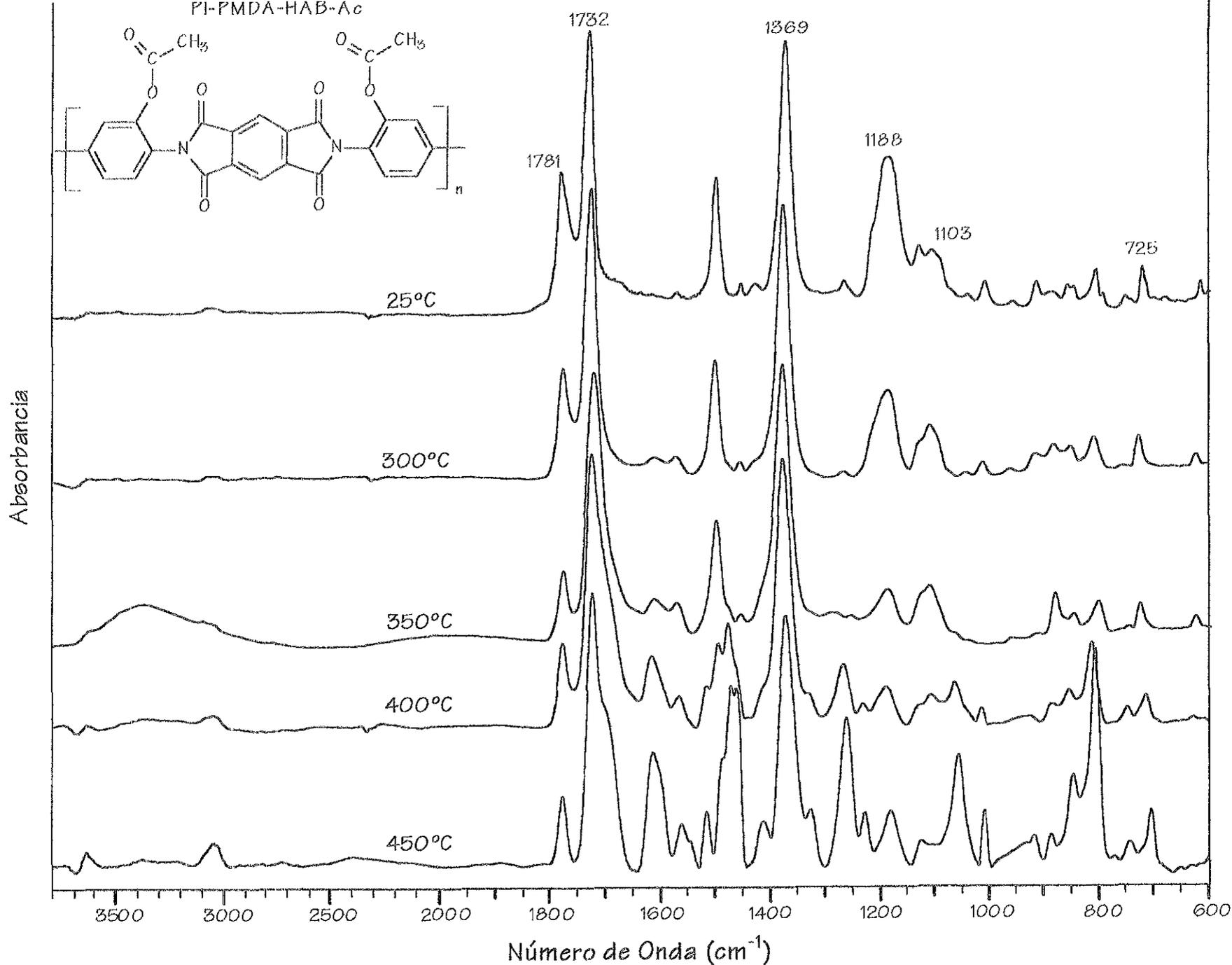


Figura I.R.15. Tratamiento térmico de la PI-PM-HAB-Ac con incrementos de 50°C

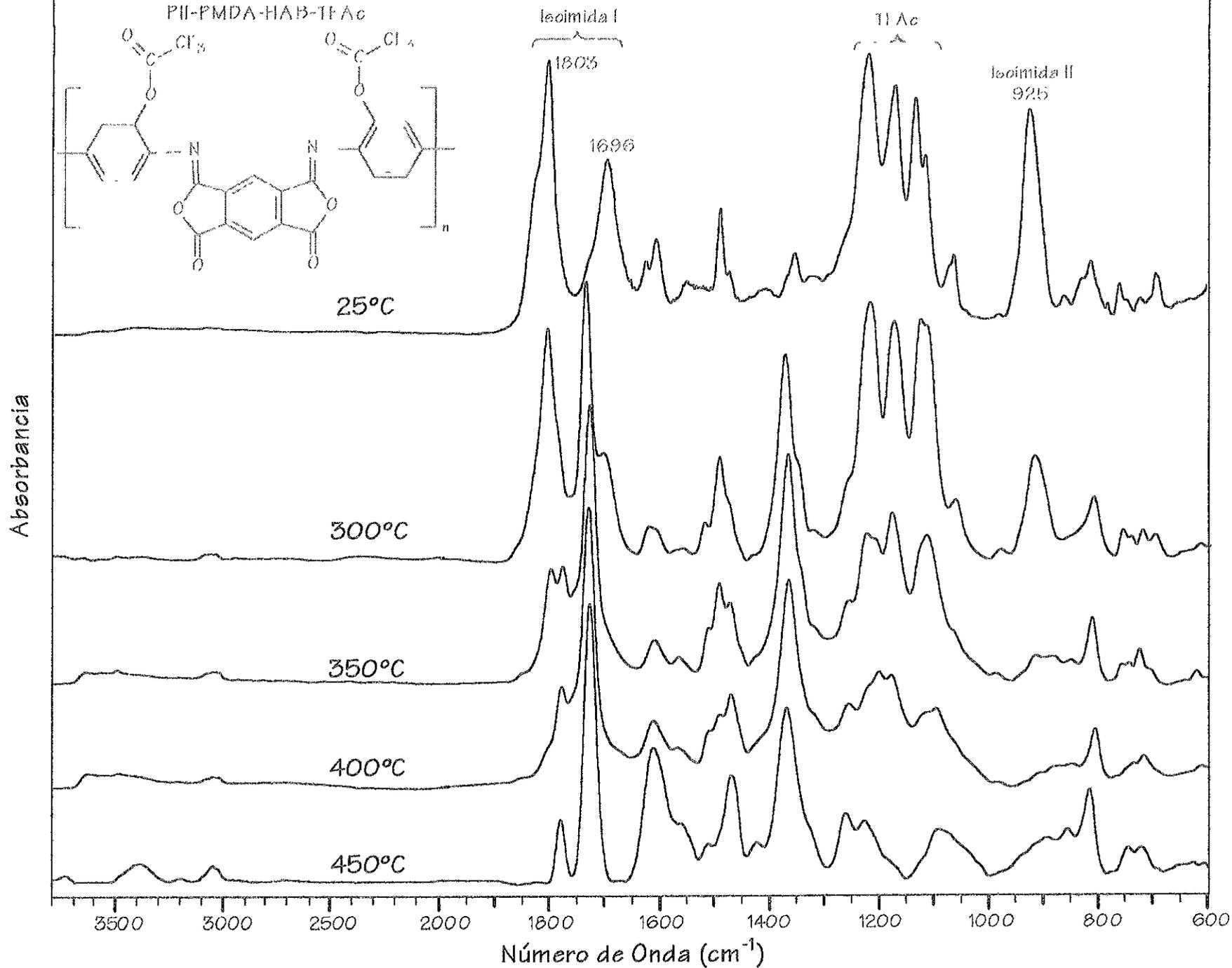


Figura I.R.16. Tratamiento térmico de la PII-PM-HAB-TFA con incrementos de 50°C

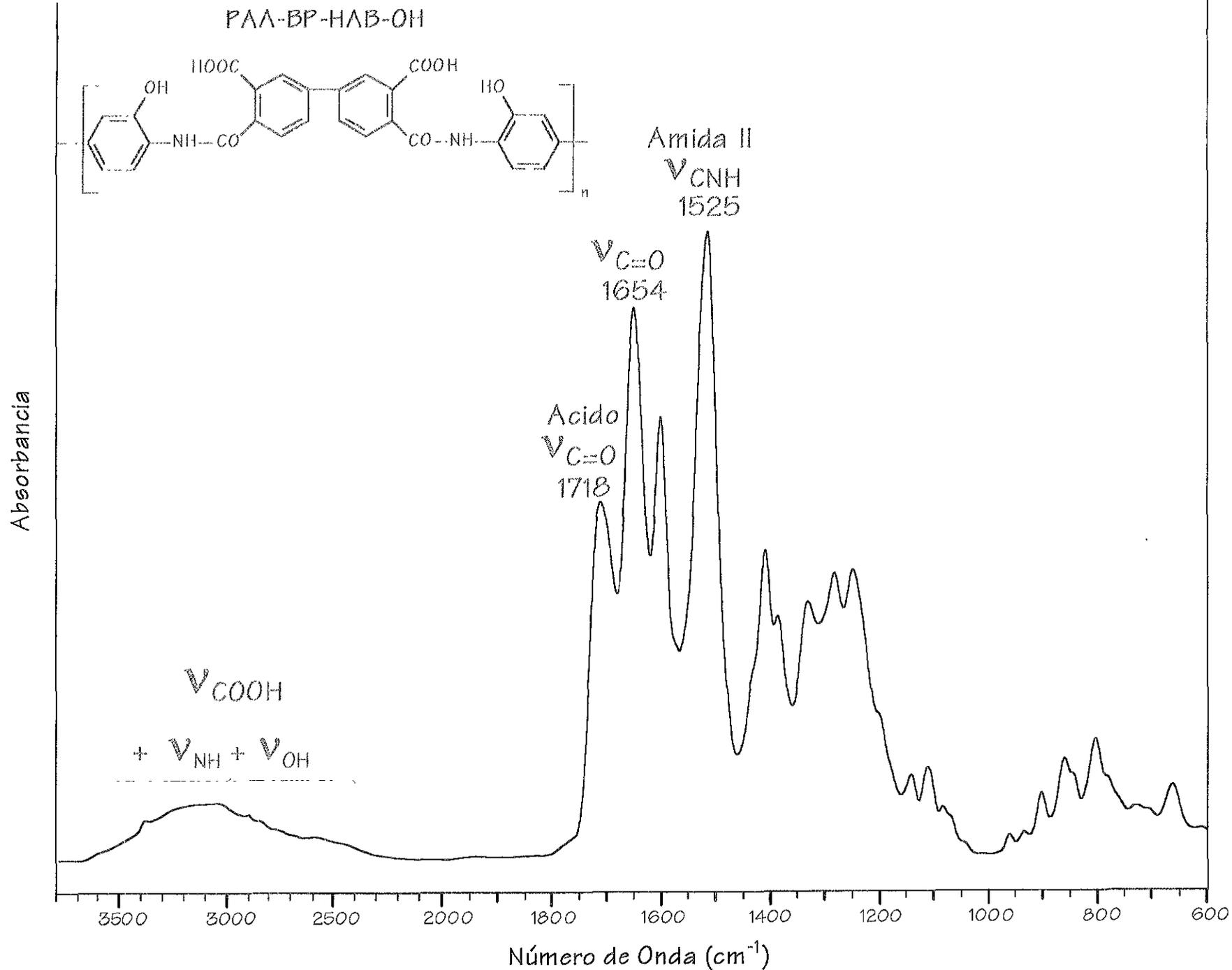


Figura I.R.A.1. Espectro infrarrojo del poli(ácido ámico) PAA-BP-HAB-OH

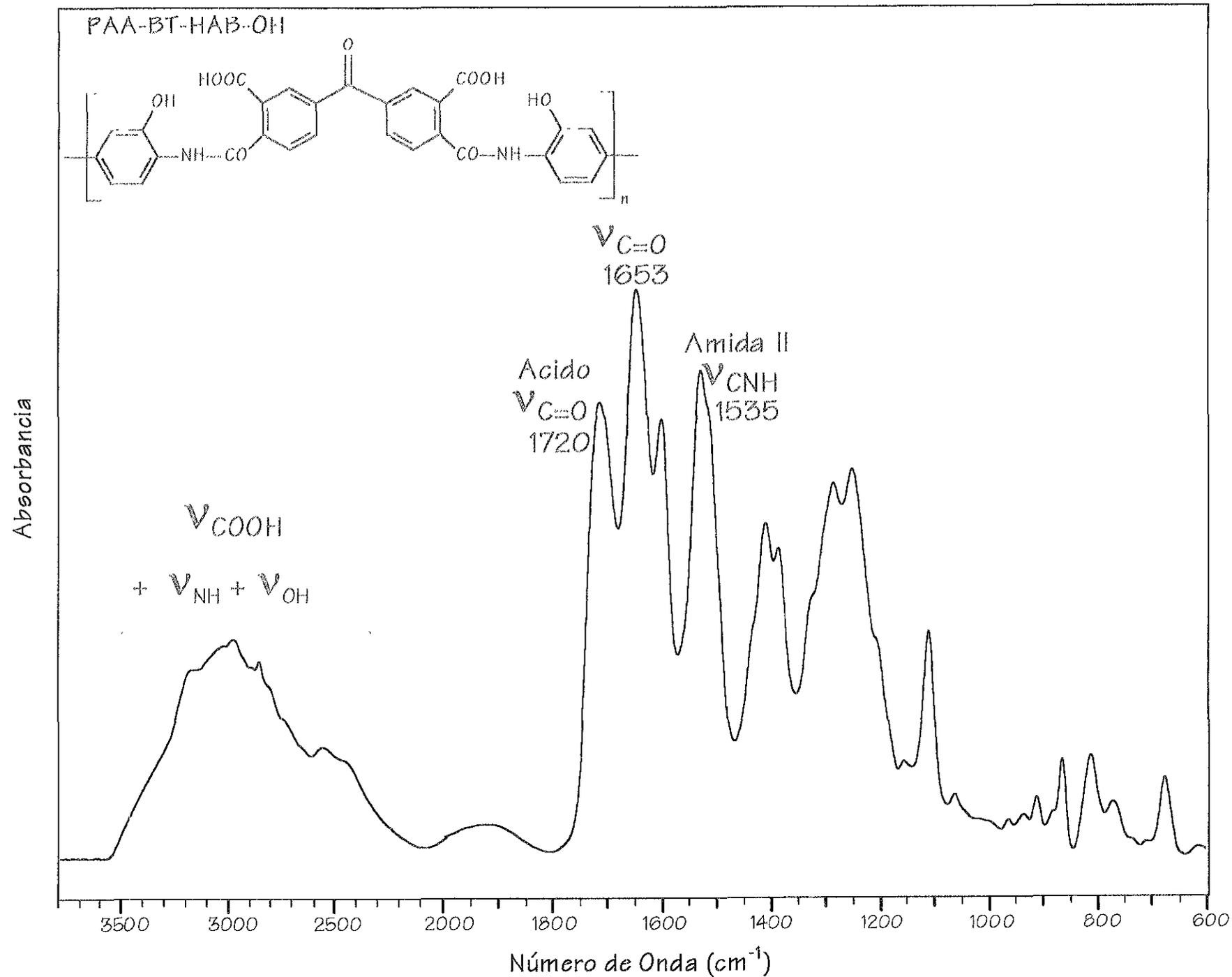


Figura I.R.A.2. Espectro infrarrojo del poli(ácido ámico) PAA-BT-HAB-OH

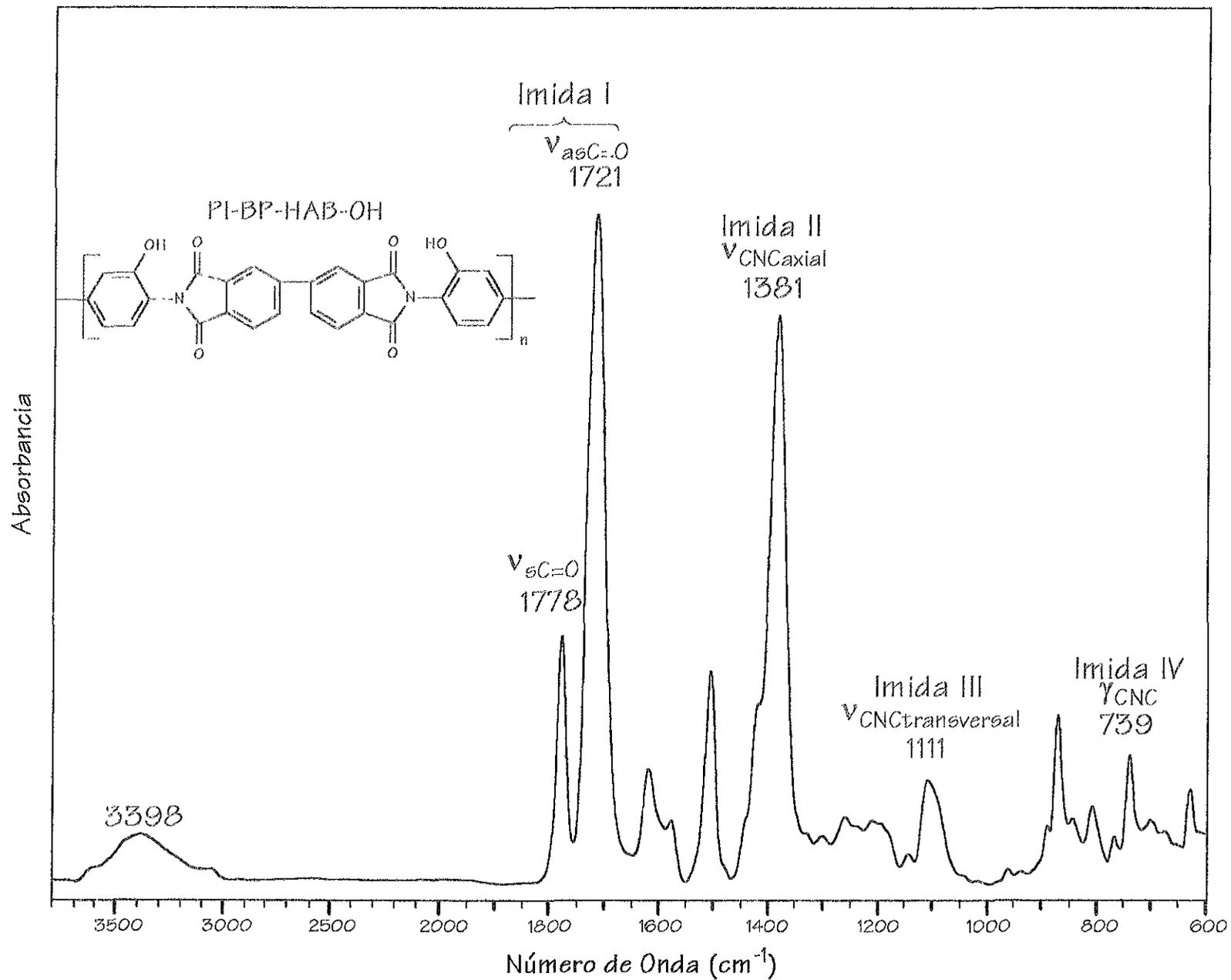


Figura I.R.A.3. Espectro infrarrojo de la imida PI-BP-HAB-OH obtenida térmicamente

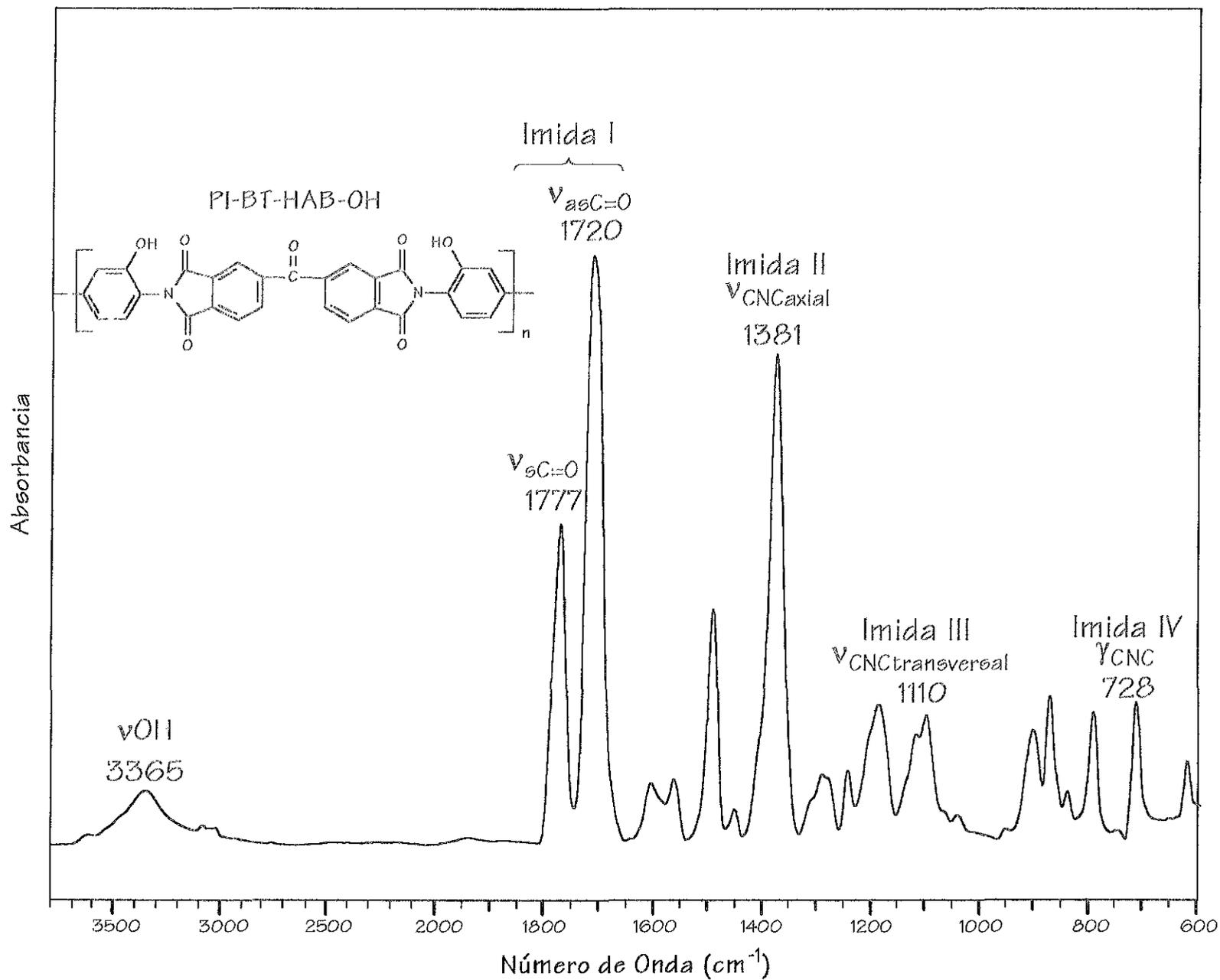


Figura I.R.A.4. Espectro infrarrojo de la imida PI-BT-HAB-OH obtenida térmicamente

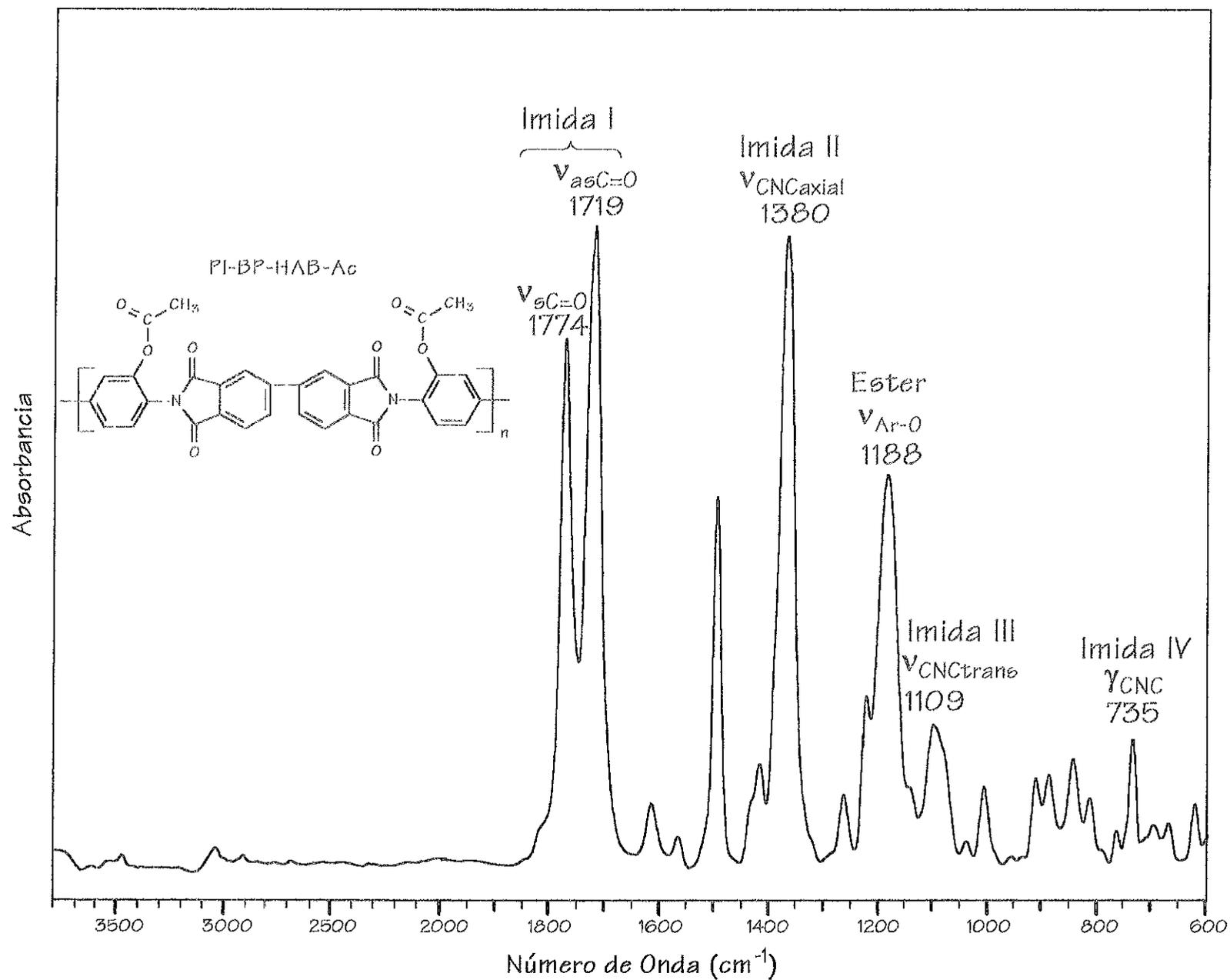


Figura I.R.A.5. Espectro infrarrojo de la poliimida PI-BP-HAB-Ac

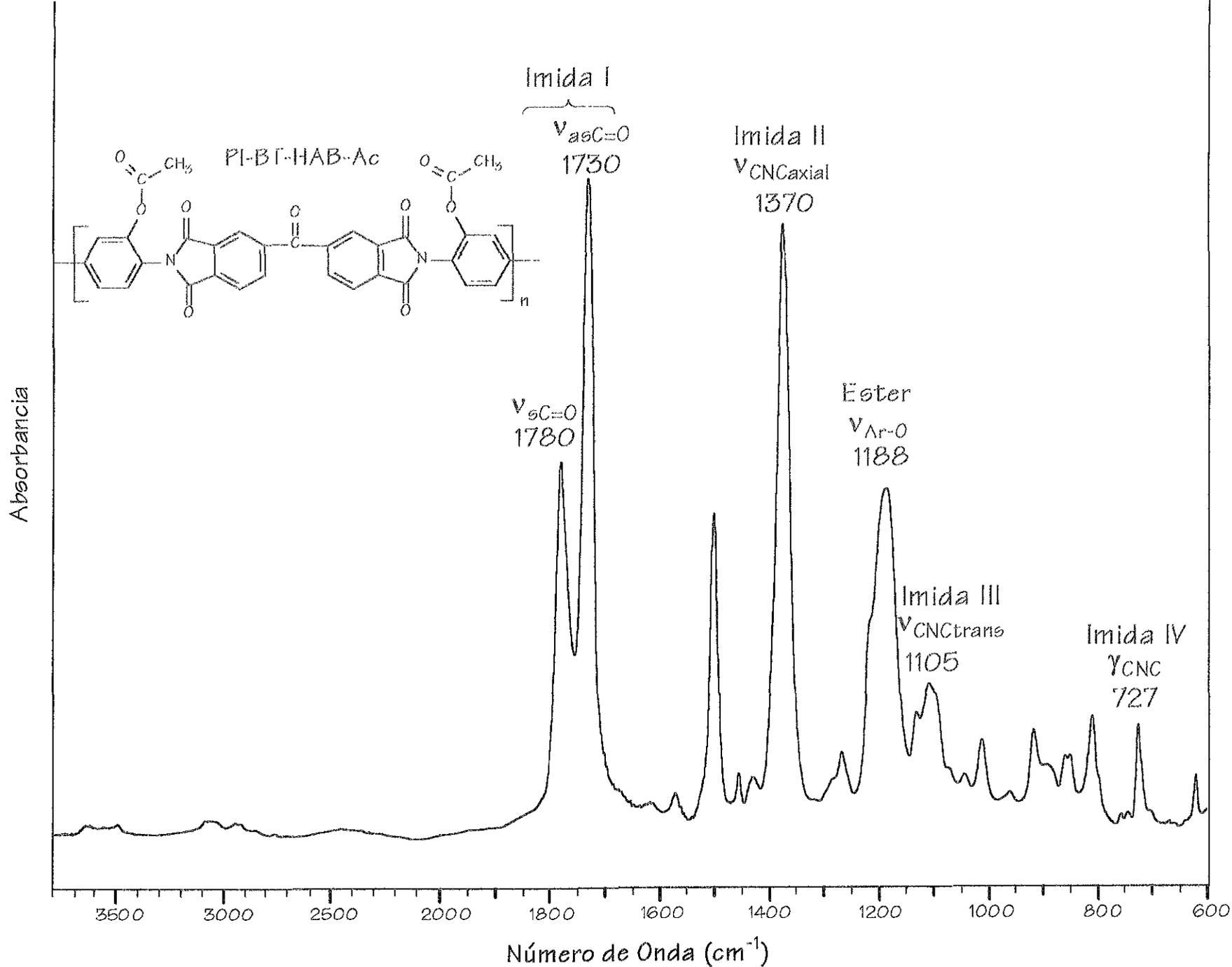


Figura I.R.A.6. Espectro infrarrojo de la poliimida PI-BT-HAB-Ac

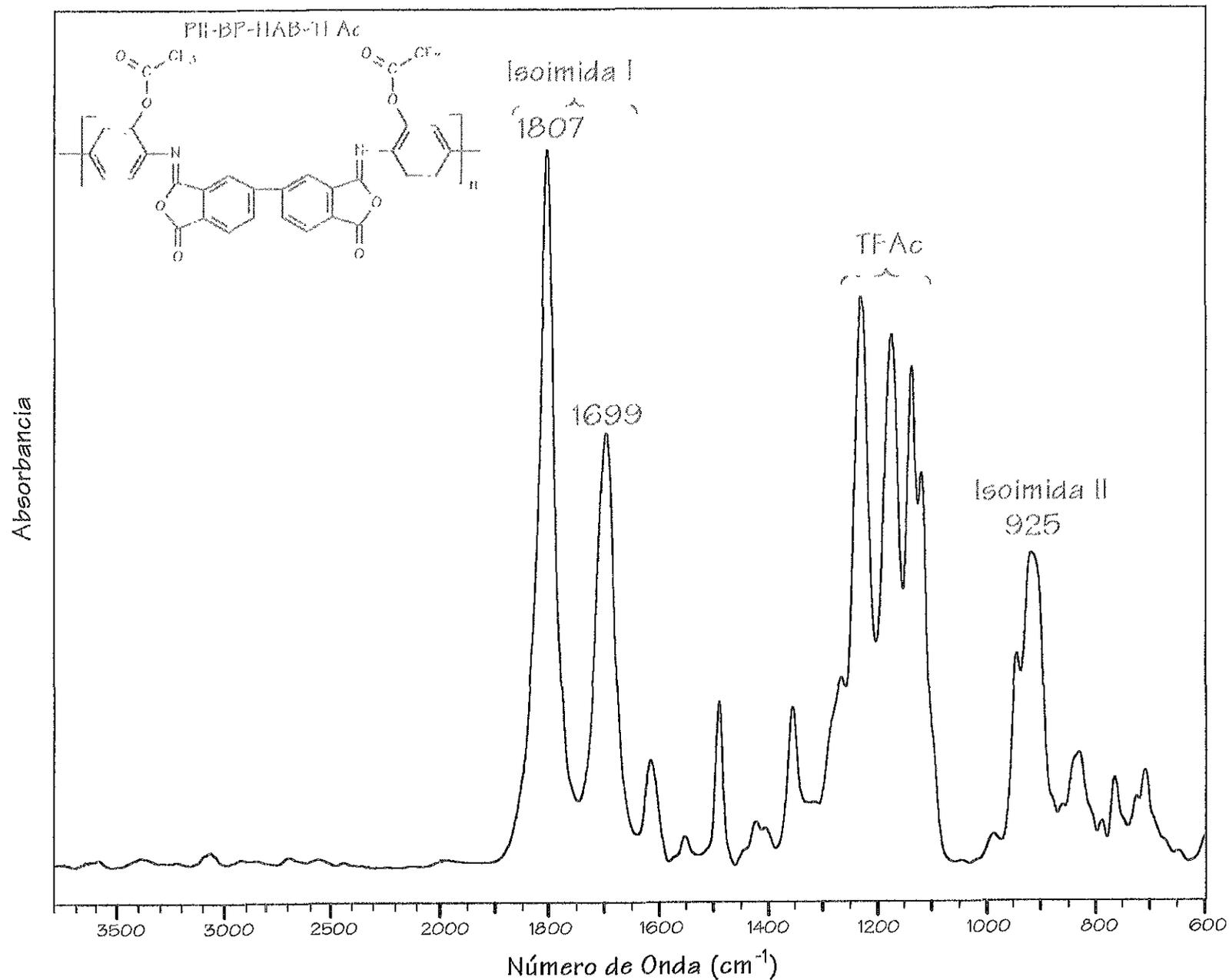


Figura I.R.A.7. Espectro infrarrojo de la polisoimida PII-BP-HAB-TFAC

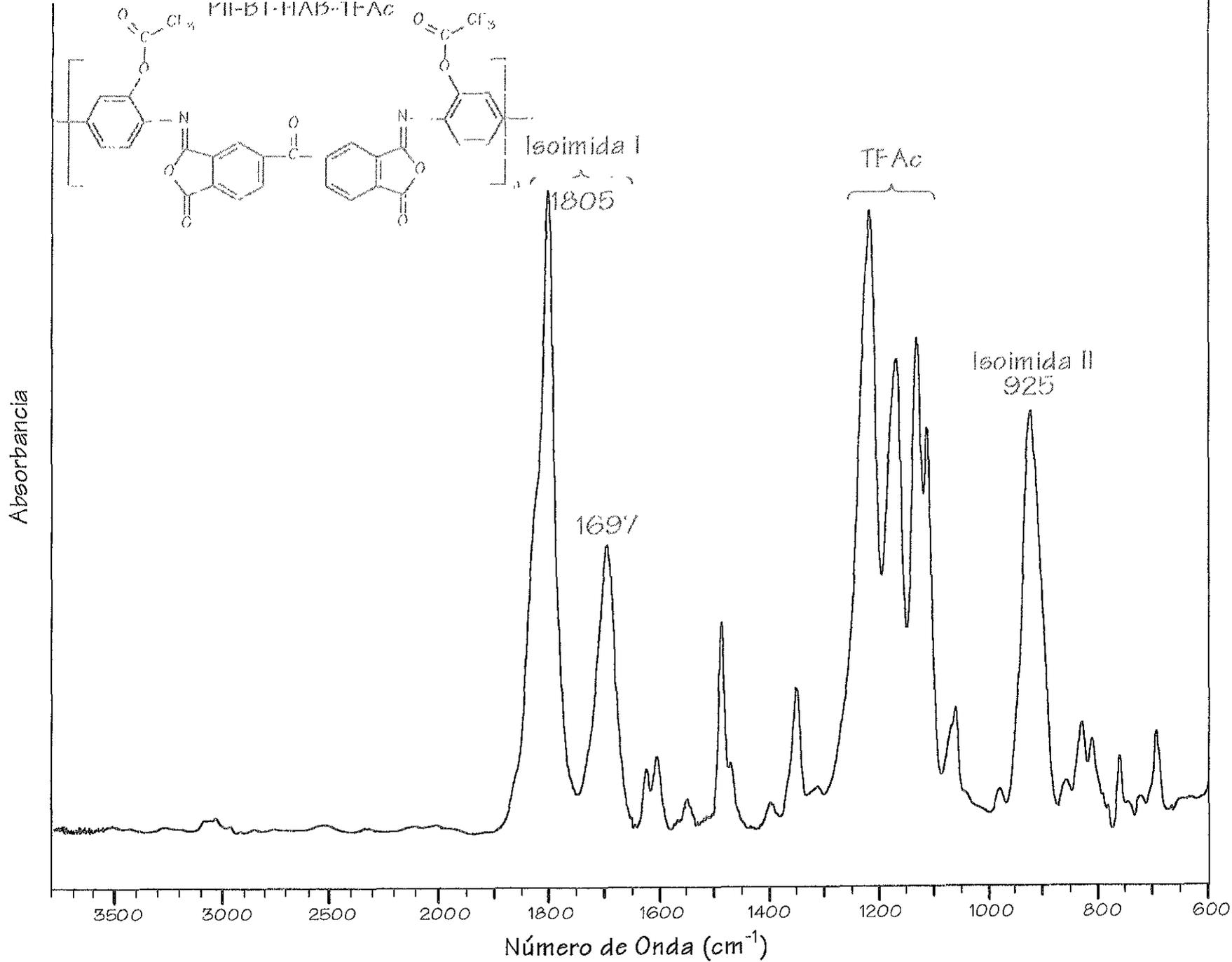


Figura I.R.A.S. Espectro infrarrojo de la poliisoimida PII-BT-HAB-TFAC

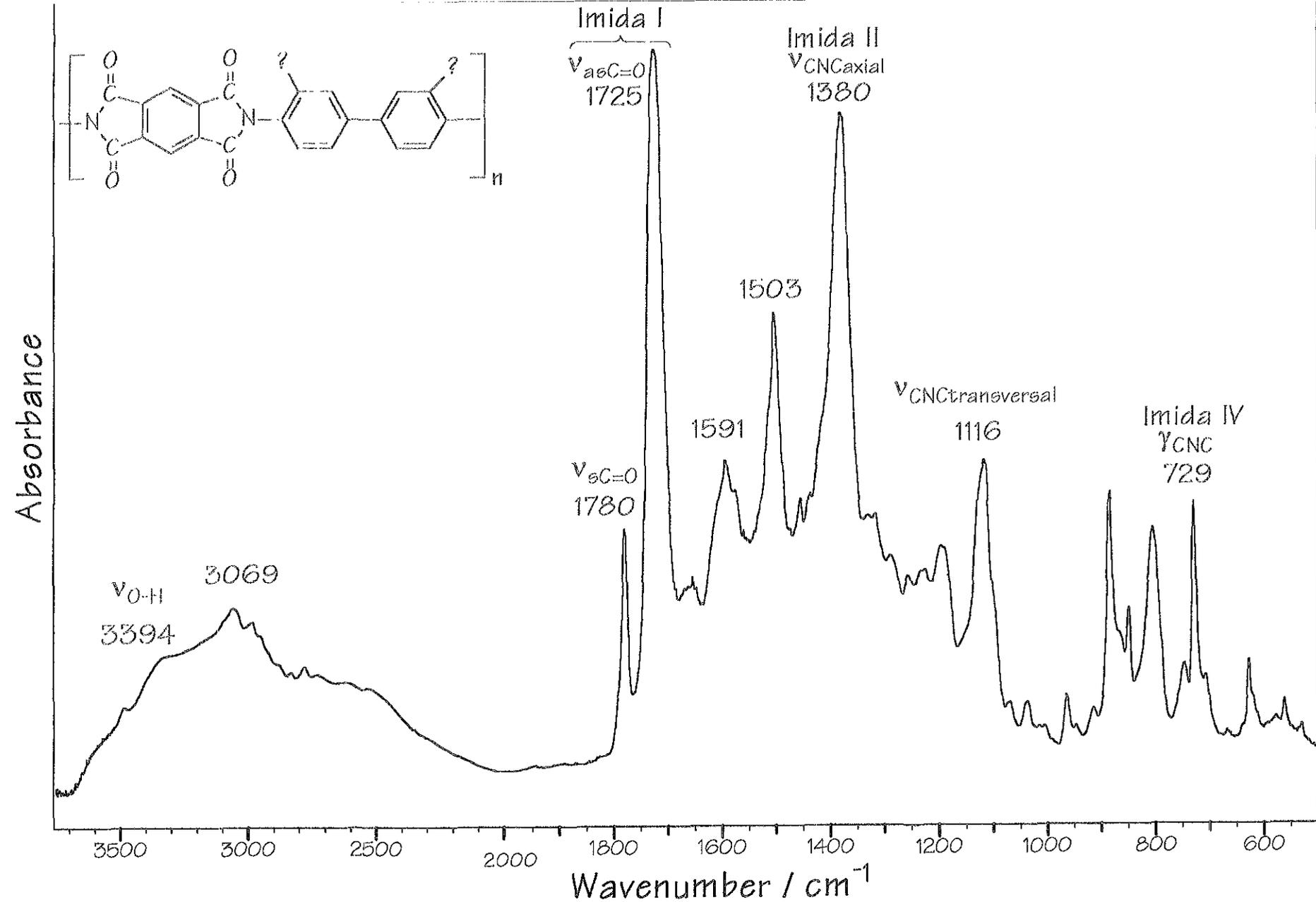


Figura I.R.A.9. Isomerización química de la poliisoimida usando quinolina

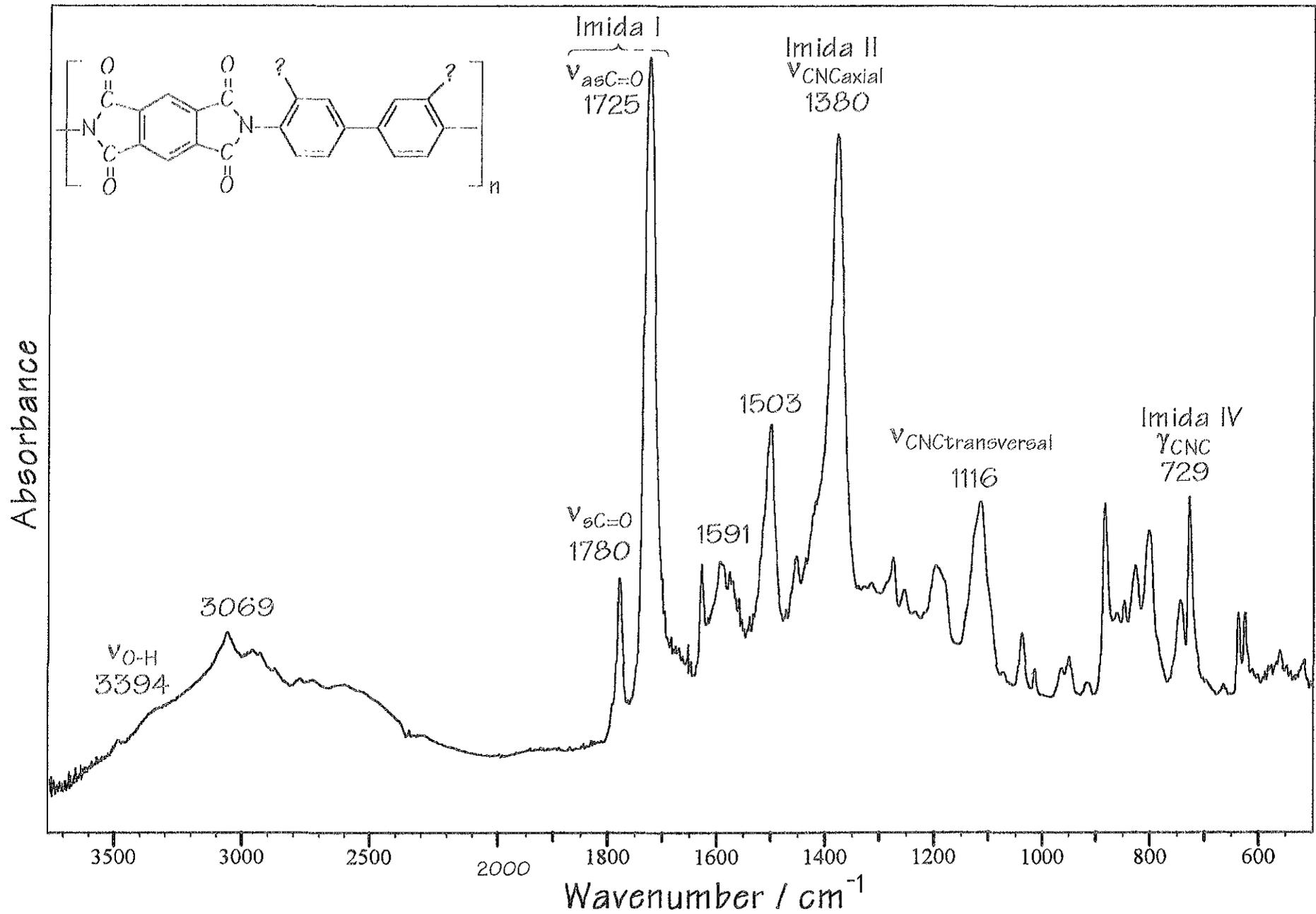


Figura I.R.A.10. Isomerización química de la poliisoimida usando isoquinolina

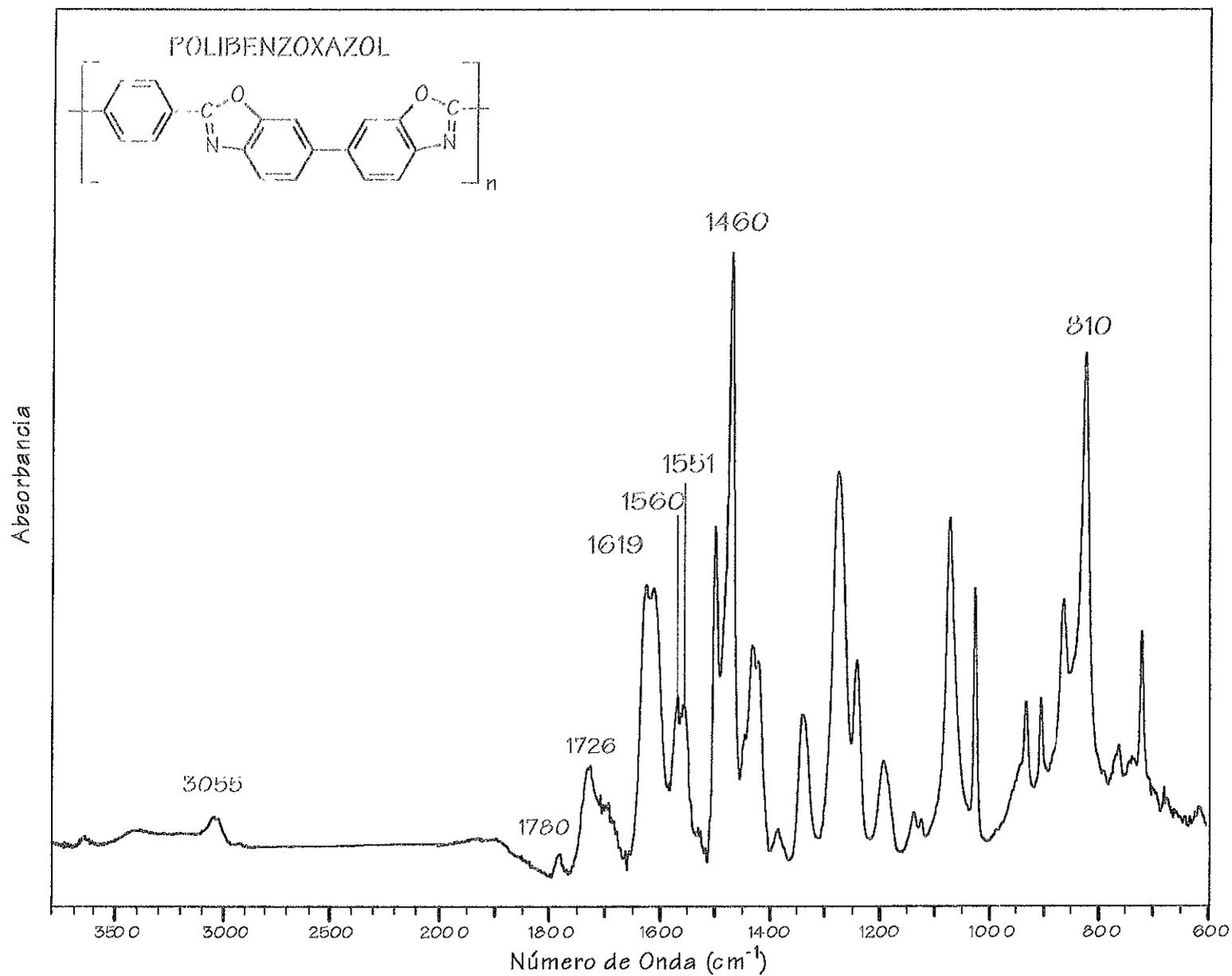


Figura I.R.A.11. Tratamiento térmico de la poliimida sintetizada por isomerización catalítica de la PII-PMDA-HAB-TFAc con quinolina

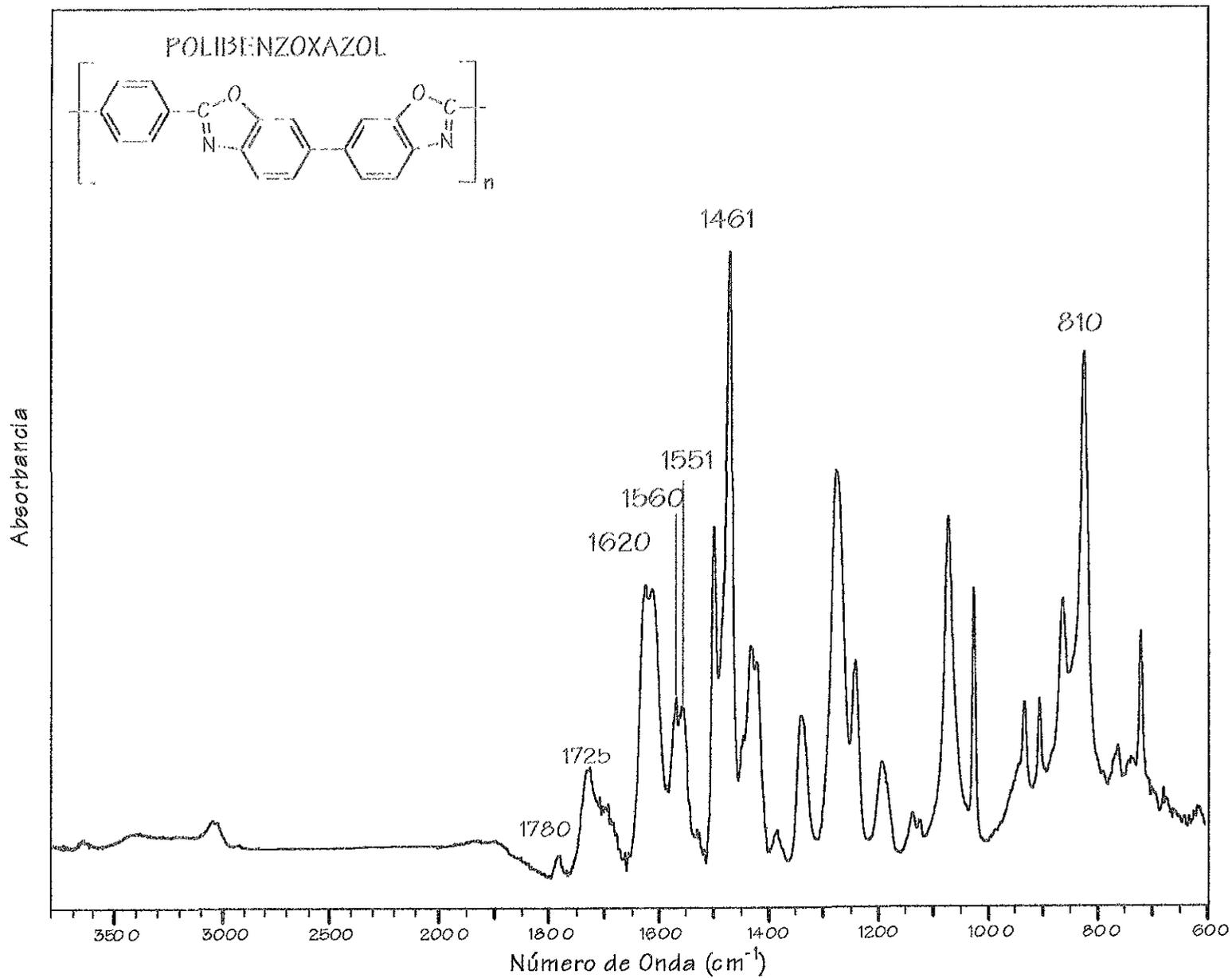


Figura I.R.A.12. Tratamiento térmico de la poliimida sintetizada por isomerización catalítica de la PII-PMDA-HAB-TFAC con isoquinolina

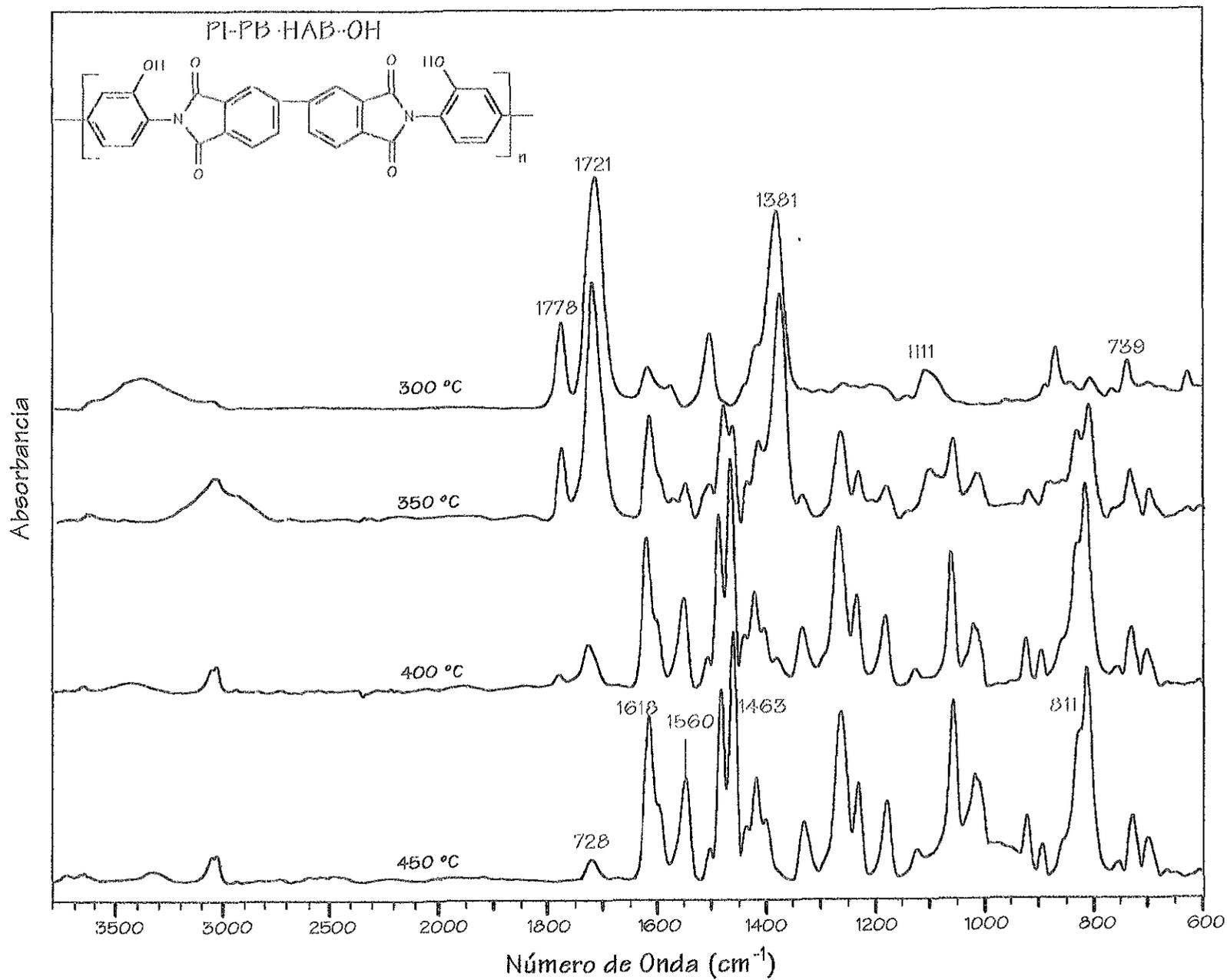


Figura I.R.A.14. Tratamiento térmico de la PI-BP-HAB-OH a vacío con incrementos de 50°C

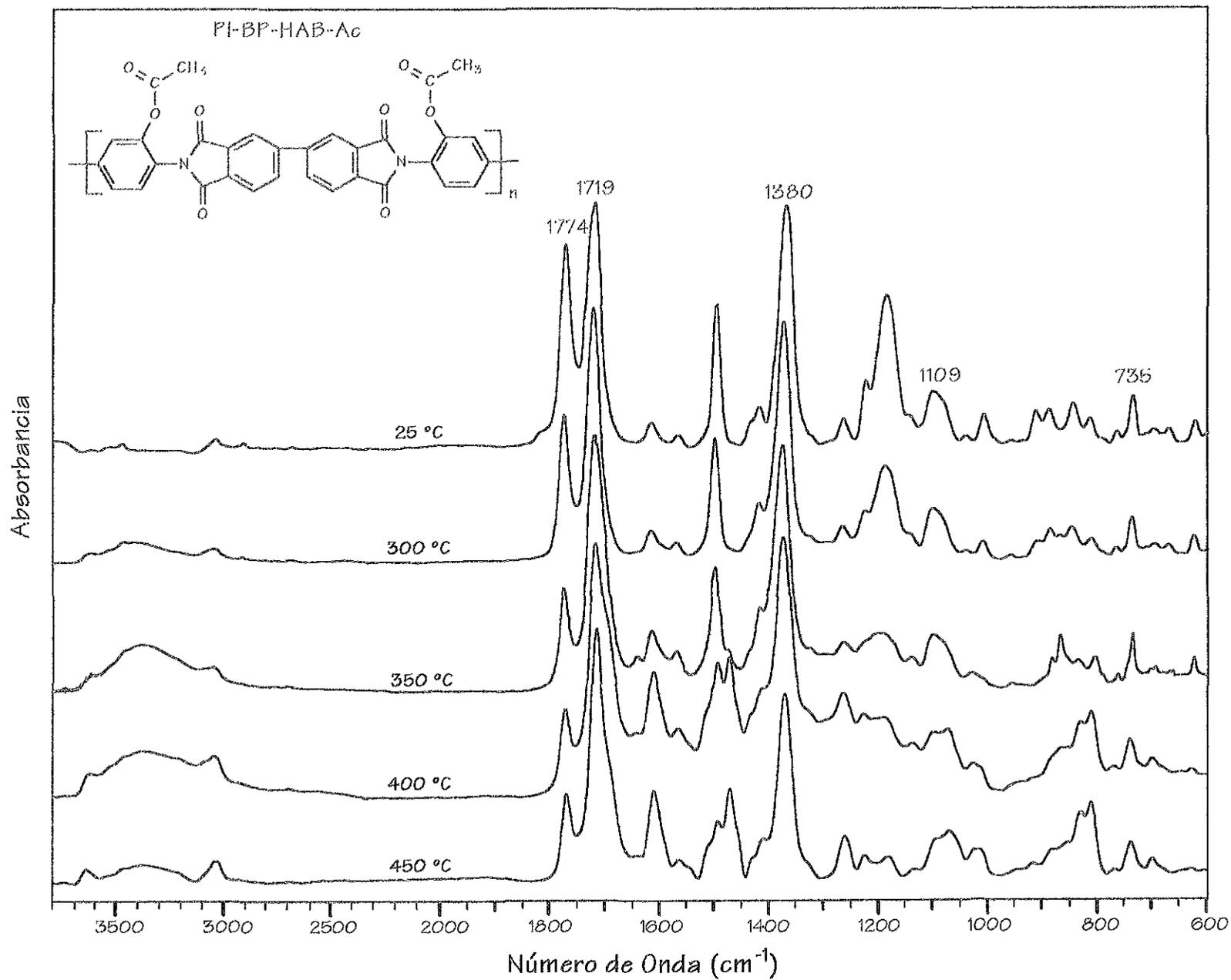


Figura I.R.A.15. Tratamiento térmico de la PI-BP-HAB-Ac con incrementos de 50°C

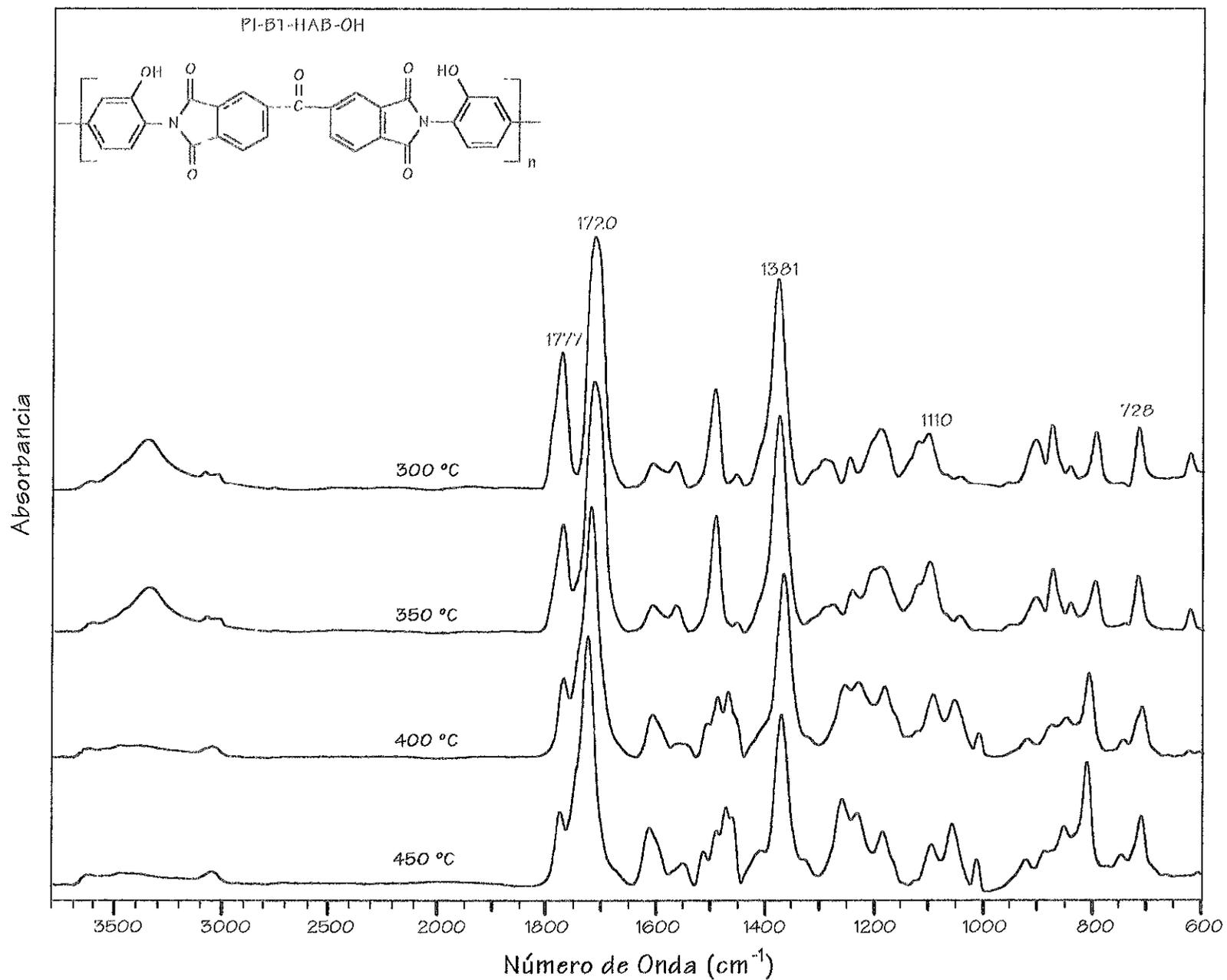


Figura I.R.A.17. Tratamiento térmico de la PI-BT-HAB-OH con incrementos de 50°C

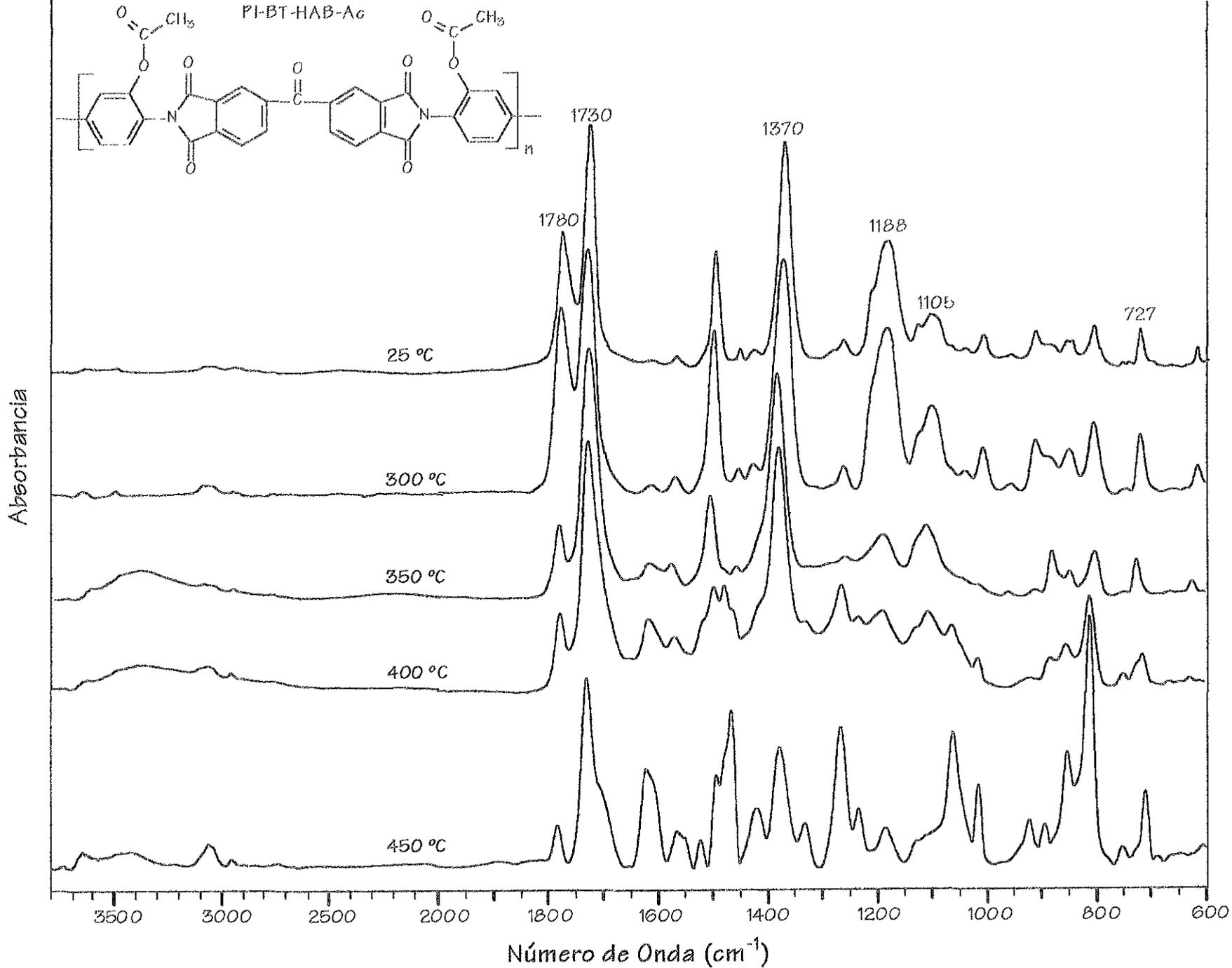


Figura I.R.A.18. Tratamiento térmico de la PI-BT-HAB-Ac con incrementos de 50°C

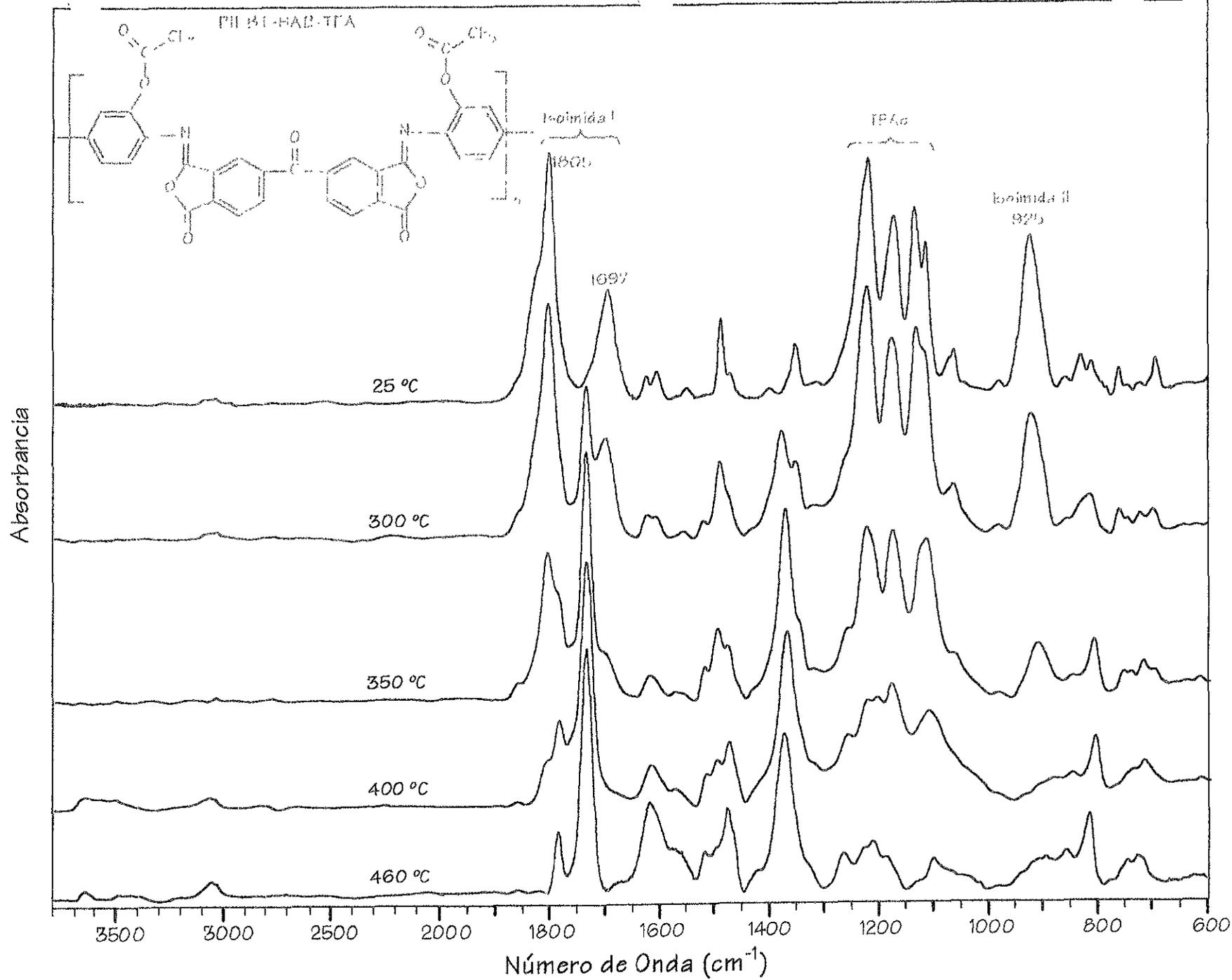


Figura 1. PAAO Tratamiento térmico de la PII-BT-HAB-TFA con incrementos de 50°C

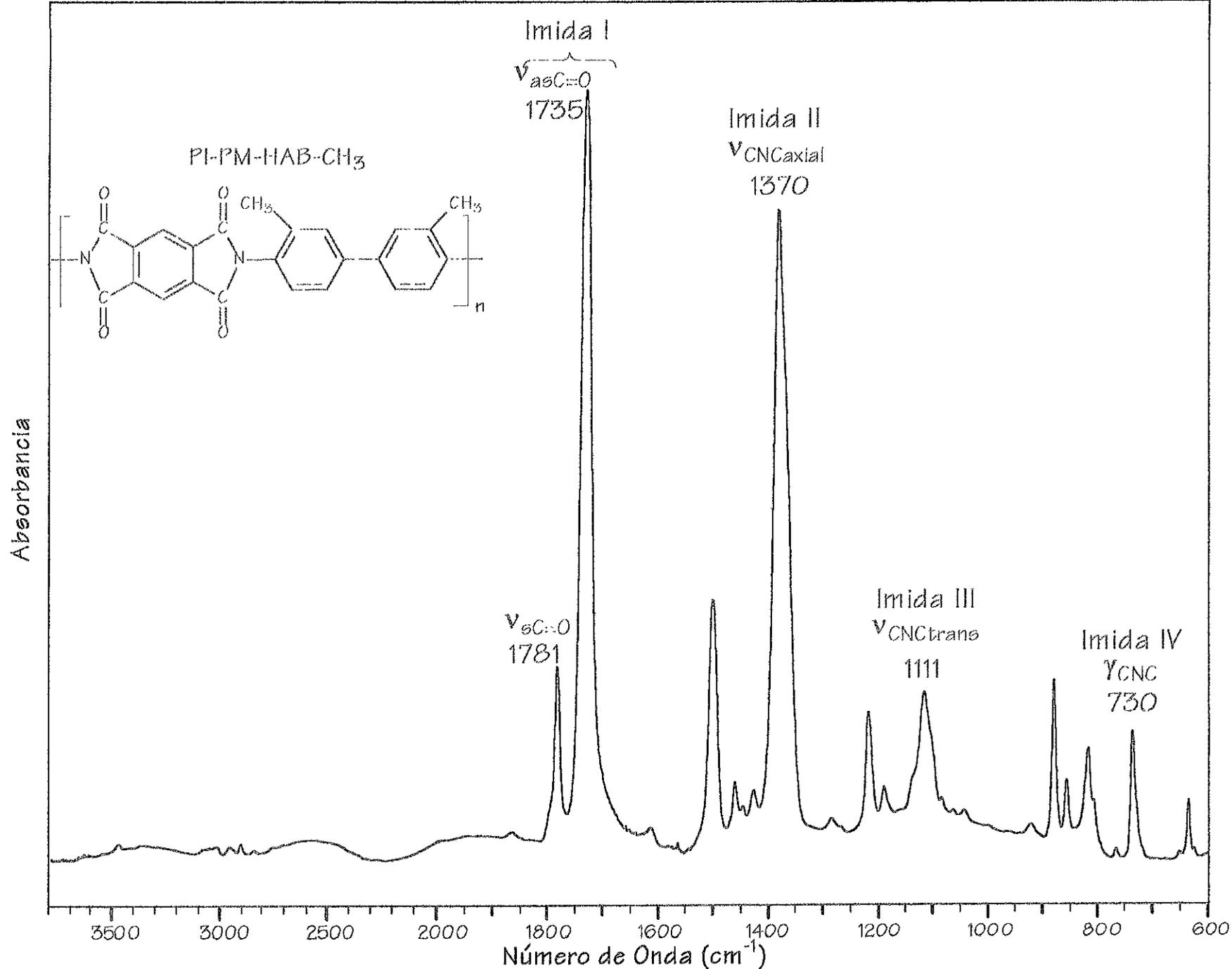


Figura I.R.A.20. Espectro infrarrojo de la poliimida PI-PM-HAB-CH₃

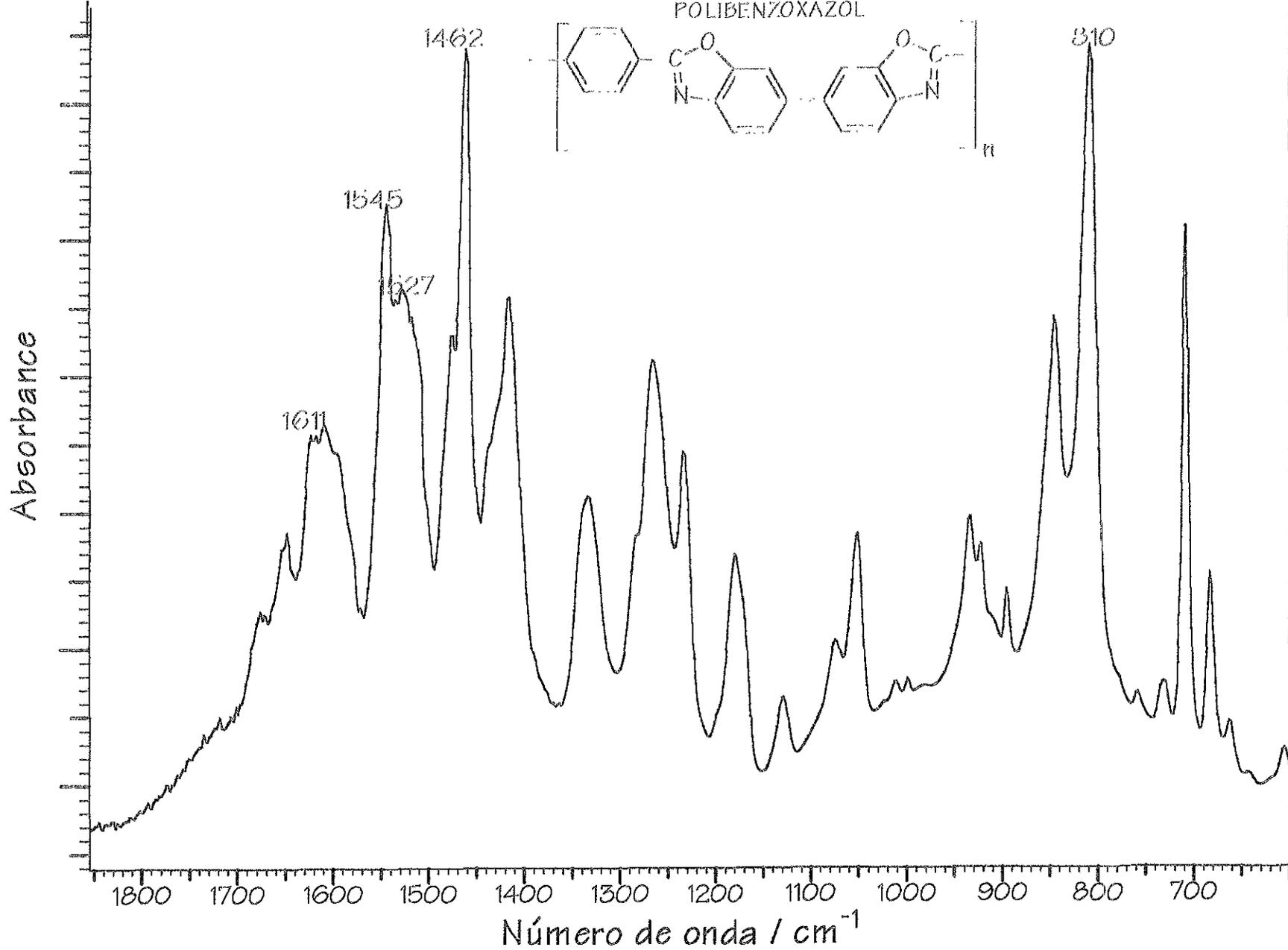


Figura I.R.A.22. FTIR de un benzoxazol obtenido a partir de dicloruro de isoftaloilo y dihidroxibencidina

GLOSARIO

POLIIMIDAS

Familia de polímeros que contienen en su estructura un nitrógeno unido a dos grupos carbonilo. Las poliimidas pueden dividirse en dos grupos: alifáticas y aromáticas. Por sus características especiales y el impacto causado en diferentes áreas tecnológicas, el más importante de estos dos subgrupos es el de las poliimidas aromáticas.

POLIIMIDA AROMÁTICA

Polímero de alto rendimiento que contiene en su estructura un ciclo imídico y fragmentos aromáticos. Presentan características extraordinarias, entre las cuales se distingue su excelente resistencia térmica, química, mecánica y a la radiación, por lo que tienen una gran variedad de aplicaciones en industrias como la microelectrónica y aeroespacial.

GRUPO PUENTE

Átomos o grupos que actúan como articulaciones entre anillos aromáticos y que permitan el giro libre de los elementos rígidos (ej. -O-, -S-, -CO-, etc.).

IMIDACIÓN TÉRMICA

También llamada ciclodeshidratación térmica, es el segundo paso en la síntesis de poliimidas que consiste en deshidratar la macromolécula por medio de tratamiento térmico a aproximadamente 300°C a vacío por 1h. Este método da como resultado poliimidas rígidas.

IMIDACIÓN QUÍMICA

Técnicamente conocida como ciclodeshidratación térmica, es el segundo paso en la síntesis de poliimidas que consiste en deshidratar la macromolécula por medio de tratamiento catalítico empleando un agente deshidratante (ej. Ac_2O) y una base como catalizador (ej. Py). Este método da como resultado poliimidas más flexibles que las obtenidas por ciclodeshidratación térmica.

ABREVIATURAS DE MATERIAS PRIMAS, POLÍMEROS Y TÉCNICAS

PI	Poliimida
PII	Poliisoimida
PAA	Poli(ácido ámico)
DMF	Dimetilformamida
THF	Tetrahidrofurano
Ac ₂ O	Anhídrido acético
TFA	Anhídrido trifluoroacético
Py	Piridina
TMEDA	Tetrametiletilendiamina
TEA	Trietilamina
Qy	Quinolina
DCE	Dicloroetano
PMDA	Dianhídrido 1,2,4,5-benzotetracarboxílico o piromelítico
BPDA	Dianhídrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico
BTDA	Dianhídrido 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico
DHB	Dihidroxibencidina
DMB	Dimetilbencidina
FTIR	Espectrofotometría infrarroja
TGA	Análisis termogravimétrico

CONSTRUCCIÓN DE ABREVIATURA PARA POLÍMEROS

Bloque 1- Se indica el tipo de polímero (poliimida, poliisoimida o poli(ácidoámico))	Bloque 2- Se abrevia el fragmento correspondiente al dianhídrido	Bloque 3- Se abrevia el fragmento correspondiente a la diamina	Bloque 4- Se indica si el polímero tiene algún sustituyente en la diamina
PAA-	PMDA-	HAB-	OH
PI-	PMDA-	HAB-	OH
PI-	PMDA-	HAB-	Ac
PII-	PMDA-	HAB-	TFAc
PI-	PMDA-	HAB-	CH ₃
PI-	PMDA-	HAB-	CF ₃

Debido a que el segundo bloque de letras se refiere al fragmento del dianhídrido, es común encontrar la abreviación sin las letras DA-; por ejemplo, PI-PM-HAB-OH.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA