

00586
1



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

POLIIMIDAS AROMÁTICAS ORTO SUSTITUIDAS:
QUÍMICA, PROPIEDADES Y ESTRUCTURA

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

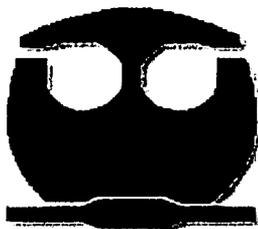
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS
(INGENIERÍA QUÍMICA)

P R E S E N T A:

M. EN C. DIEGO JAVIER GUZMÁN LUCERO

DIRECTOR DE TESIS: DR. DMITRI LIKHATCHEV



MÉXICO D.F.

... a la Dirección General de Bibliotecas
... a difundir en formato electrónico...
... de mi trabajo receptor
NOMBRE: Diego J. Guzmán L.
FECHA: 28-Ago-03
FIRMA: Diego J. Guzmán L.

2003

1



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

**TESIS
CON
FALLA DE
ORIGEN**

PAGINACIÓN DISCONTINUA

BIOL. FRANCISCO J. INCERA UGALDE.
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado.
Presente.

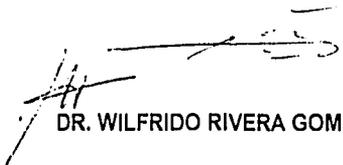
Me es grato informarle que el alumno DIEGO JAVIER GUZMÁN LUCERO presentará próximamente su examen para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas (Ingeniería Química), (Clave 582) ante el siguiente jurado:

Presidente:	Dr. Humberto Vázquez Torres (UAM I)
Primer Vocal:	Dr. Javier Revilla Vázquez (GIRSA)
Segundo Vocal:	Dr. Leonardo Rejón García (IIE)
Tercer Vocal:	Dra. Larissa Alexandrova (IIM)
Secretario:	Dr. Modesto Javier Cruz Gómez (FQ)
Primero Suplente:	Dra. María del Pilar Carreón Castro (ICN)
Segundo Suplente:	Dra. Judith Cardoso Martínez (UAM I)

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Ciudad Universitaria, D. F., 6 de febrero de 2003.

El Coordinador



DR. WILFRIDO RIVERA GOMEZ FRANCO

C.c.p. Integrantes del Jurado.
C.c.p. Departamento de Control Escolar de la Facultad de Química.
C.c.p. Interesado.
*ggm.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2

Dedicatoria

A mis padres:

Tomás Guzmán Montenegro (q.d.p)
y
Rosario Lucero Morán

A mis hermanos:

Jaime Napoleón y Alvaro Fernando

A mi tía:

Cecilia Guzmán Montenegro

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Agradecimientos

A nuestra máxima casa de estudios,
la Universidad Nacional Autónoma de México

A la Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEP-UNAM), por haberme otorgado una beca completa para la realización de estos estudios.

Al CONACYT, que por medio del proyecto 27163-U se soportaron todos los gastos en equipo, reactivos y material de laboratorio para la realización de esta investigación.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM que me permitió utilizar su planta física e infraestructura necesaria para el buen desarrollo de este proyecto y por haberme otorgado una beca por 2 meses dentro del Programa de Becas para Finalizar los Estudios de Doctorado.

Al Dr. Dmitri Likhatchev, por haber contado con su enorme disponibilidad en el asesoramiento y dirección de toda esta investigación.

A los integrantes de mi comité tutorial: Dra. Guillermina Burillo Amezcua y Dr. Javier Cruz Gómez, por su disponibilidad y comentarios en el desarrollo de esta investigación.

A la Dra. Larissa Alexandrova, por sus valiosos comentarios para la consolidación de esta tesis.

Al Ing. Jesús Camacho, por el soporte técnico a través de los talleres generales, de vidrio, de dibujo y de imprenta.

Al Ing. Gerardo Cedillo, por su colaboración con los estudios de Resonancia Magnética Nuclear, en estado líquido y sólido.

Al Q. Miguel Angel Canseco por su ayuda en la obtención de los análisis termogravimétricos y espectroscopia infrarroja.

A la Q. Carmen Vázquez Ramos, por su ayuda en la obtención de los análisis termogravimétricos.

Al Dr. Alfredo Maciel, quien me apoyó en la realización de las pruebas mecánicas.

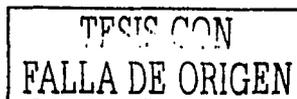
A la Q. Leticia Baños, por su disponibilidad en la obtención de los difractogramas.

A la señorita Katia Castañeda, secretaria excepcional del departamento de polímeros del IIM.

A mis colegas del laboratorio: Octavio, Brenda, María de la Luz, Ignacio, Arturo, Nelson, Gabriela, Amadeo, Edgar, Sergio G, Sergio B, Efraín, Luz María y Salvador, con quienes trabajé en equipo en la investigación de las poliimidaz aromáticas.

Al honorable jurado, por el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo.

Al gran pueblo de México, por darme la oportunidad acceder al conocimiento por medio de la más universal de todas sus universidades, la UNAM.



Resumen

Las poli(piromelitimida)s aromáticas son una familia de las poliimidas que se distingue por su gran resistencia térmica. Sin embargo, el método térmico de su obtención y la gran rigidez en la estructura química, no las hace muy atractivas para el uso en microelectrónica, electrónica, industria aeroespacial, membranas de separación, etc. En esta investigación, se introdujeron grupos laterales alifáticos a la cadena principal que permitieron disminuir el fuerte empacamiento intermolecular; y se probaron otros métodos de síntesis. Las poliimidas se obtuvieron, a partir de dianhidridos aromáticos y bencidinas *orto* sustituidas, por ciclodeshidratación térmica y química. La imidación química, con anhídrido acético/piridina, estuvo acompañada por la acilación de los grupos *orto*-OH y *orto*-NH₂ a *orto*-acetoxi y *orto*-acetamido. El anhídrido trifluoroacético produjo las poliisoimidas respectivas con grupos *orto*-trifluoroacetoxi y *orto*-trifluoroacetamido. Las nuevas poliisoimidas rígidas tipo barra con grupos fluorados fueron solubles en disolventes amídicos. Los polímeros con grupos *orto*-OR, *orto*-NR y *orto*-CH₃ reaccionaron con el ciclo imídico a 350, 250 y 400 °C, para producir anillos de benzoxazol, anillos fusionados de polibenzoilenbenzimidazol y polibenzoilenbenzopirrol respectivamente. Las conversiones estuvieron entre 95 % para el *orto*-OH y 58 % para el *orto*-CH₃. La temperatura de inicio de estas reacciones provocó una amorfización en la estructura supramolecular, como lo mostró la difracción de rayos X. El módulo de Young fue 30 % más alto para las obtenidas térmicamente; pero, la elongación a la ruptura fue 91 % mejor para las conseguidas químicamente. Los métodos de síntesis modificaron las propiedades mecánicas de los polímero y, los *orto* sustituyentes ampliaron el panorama de las poli(piromelitimida)s y reaccionaron con el ciclo imídico.

Abstract

The aromatic poly(pyromellitimide)s are a family of the polyimides that can be distinguished after their great thermal resistance. Nevertheless, neither the thermal method for obtain them nor the great rigidity in its chemical structure makes them apt for any kind of usage. In this research, aliphatic side groups were inserted to the main chain thus allowing the diminishment of the strong intermolecular packaging so other synthesis methods were tested. Polyimides were obtained from aromatic dianhydrides and *ortho*-substituted benzidines by thermal and chemical cyclodehydration. Chemical Imidization (with the use of acetic anhydride/pyridine) was accompanied by the acylation of the *ortho*-OH and *ortho*-NH₂ to *ortho*-acetoxi and *ortho*-acetamide groups. The trifluoroacetic anhydride produced the respective polyisoimides with *ortho*-trifluoroacetoxi and *ortho*-trifluoroacetamide. The new rigid rod-like polyisoimides with fluorinated groups were soluble in amidic solvents. The polymers with *ortho*-OR, *ortho*-NR and *ortho*-CH₃ groups reacted with the imidic cycle at 250, 350 and 400 °C to produce benzoxazole rings, fused polybenzoylenbenzimidazole and polybenzoylenbenzopyrrole respectively. The conversion was between 95 % (as for *ortho*-OH) and 58 % (as for *ortho*-CH₃). Starting this reaction provoked a disordering, as the X-ray diffraction showed. Young's modulus was 30 % higher for polyimides obtained with the thermal method, but the elongation at break was 91 % better for the chemical. The synthesis method affected the physicochemical properties of polymers, and the *ortho* substituents amplified the panorama of the poly(pyromellitimide)s and reacted with the imidic cycle.

Contenido

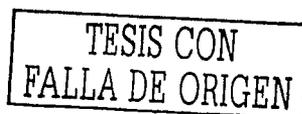
<i>Dedicatoria</i>	i
<i>Agradecimientos</i>	ii
<i>Resumen</i>	iii
<i>Abstract</i>	iv
<i>Tabla de Contenido</i>	v
<i>Lista de Tablas</i>	vii
<i>Lista de Figuras</i>	viii
Objetivos	1
1 Antecedentes	2
1.1 Introducción	2
1.2 Procesabilidad de las poliimidas aromáticas	10
1.3 Aplicaciones de las poliimidas	14
1.3.1 Las PI en la industria microelectrónica	14
1.3.2 Las poliimidas en la aplicación de la separación de gases	27
1.3.3 Compósitos	30
1.3.4 Adhesivos de poliimidas	31
1.3.5 Fibras de poliimidas	32
1.4 Síntesis de poliimidas, PI	35
1.4.1 Síntesis de poliimidas por el método de dos pasos	36
2 Desarrollo Experimental	45
2.1 Materiales y equipos	45
2.1.1 Monómeros utilizados en la policondensación de las poliimidas	46
2.1.2 Reactivos utilizados en la obtención de compuestos modelo	48
2.1.3 Disolventes	49
2.1.4 Deshidratantes	50
2.2 Síntesis de Poliimidas	50
2.2.1 Síntesis del precursor, ácido Poliámico, APA	51
2.2.2 Ciclodeshidratación Térmica del APA	54
2.2.3 Ciclodeshidratación Química del APA	55
2.2.4 Isomerización de las Poliisoimidas, PII	62
2.3 Procesamiento a Películas Delgadas	64
2.4 Compuestos Modelo	65



2.4.1	Síntesis	65
2.4.2	Síntesis del ácido Ftalámico, AFA	66
2.4.3	Ciclodeshidratación térmica del AFA	67
2.4.4	Ciclodeshidratación Química del AFA	68
2.4.5	Isomerización Química de la Isoimida	69
2.4.6	Isomerización Térmica de la Isoimida	71
2.5	Síntesis de Polibenzoxazol, PBO	71
2.6	Caracterización	72
2.6.1	Solubilidad	72
2.6.2	Viscosidad	73
2.6.3	Punto de fusión	73
2.6.4	Análisis por Infrarrojo, FTIR	73
2.6.5	Análisis por Ultravioleta-Visible, UV	73
2.6.6	Análisis por Resonancia Magnética Nuclear, RMN	74
2.6.7	Análisis por Espectroscopía de Masas, EM	75
2.6.8	Análisis Termogravimétrico, TGA	75
2.6.9	Análisis de las Propiedades Mecánicas	75
2.6.10	Análisis por Difracción de Rayos X por ángulo Amplio, WAXD	76
3	Resultados y Discusión	77
3.1	Caracterización del peso molecular por viscosidad	78
3.2	Confirmación de la estructura química	82
3.2.1	Confirmación de la estructura química del ácido poliámico, APA	82
3.2.2	Confirmación de la estructura química de las Pls obtenidas por imidación térmica	85
3.2.3	Confirmación de la estructura química de las Pls obtenidas por imidación química	91
3.3	Solubilidad	109
3.4	Reordenamiento de imida a benzoxazol por tratamiento térmico en las poliimidas que contienen grupos de la forma <i>orto</i> -OR	111
3.5	Reacción a polibenzoilbenzimidazol por tratamiento térmico del ciclo imídico con sustituyentes <i>orto</i> -NR	134
3.6	Reacción por tratamiento térmico del ciclo imídico con el sustituyente <i>orto</i> -CH ₃	139
3.7	Isomerización de las poliisoimidas a poliimidas	144
3.8	Propiedades Mecánicas	155
3.9	Características estructurales de las poliimidas rígidas	157
4	Conclusiones	167
	Bibliografía	172

Lista de Tablas

1.1	Propiedades de la poliimida Kapton	6
1.2	Continuación de las propiedades de la poliimida Kapton	7
1.3	Proyección de requerimientos de material dieléctrico	18
1.4	Materiales dieléctricos	19
1.5	Propiedades desecadas de las resinas y los compósitos	31
1.6	Comparación de las propiedades de algunas poliimidias con la poliamida Kevlar	34
2.1	Diaminas utilizadas en las síntesis de PIs	46
2.2	Dianhídridos utilizados en las síntesis de PIs	47
2.3	Reactivos para la obtención de compuestos modelo	48
2.4	Disolventes usados en las síntesis de los polímeros	49
2.5	Deshidratantes usados en la ciclación de los APAs	50
2.6	Estructura y nomenclatura de poliimidias rígidas	58
2.7	Estructura y nomenclatura de poliimidias flexibles	59
2.8	Estructura y nomenclatura de poliisoimidias rígidas	61
2.9	Estructura y nomenclatura de poliisoimidias flexibles	62
2.10	Estructura y nombre de los compuestos modelo	70
3.1	Viscosidad inherente de los APAs precursores de las polipiromelitimidias	80
3.2	Viscosidad inherente de los APAs precursores de las PIs con "Grupos Puente"	81
3.3	Asignación probable en el espectro FTIR para las poli(hidroxiimida)s	86
3.4	Asignación probable en el espectro de FTIR para las polipiromelitimidias	89
3.5	Asignación probable en el espectro de FTIR de las poli(acetoxiimida)s	93
3.6	Asignación probable en el espectro de FTIR de las y poli(trifluoroacetoxiisoimida)s	95
3.7	Absorciones en UV-visible de las polipiromelitimidias obtenidas térmica y químicamente	104
3.8	Absorciones en UV-visible de las poliisoimidias rígidas	105
3.9	Solubilidad de las poliisoimidias rígidas tipo barra	110
3.10	Cambios en el espectro de FTIR antes y después del tratamiento térmico de las PIs PMDA-Bz- <i>o</i> -OR	116
3.11	Conversión de los ciclos imida a benzoxazol en las polihidroxiimidias	120
3.12	Temperaturas de pérdida de peso en las poliimidias PMDA-Bz- <i>o</i> -OR por TGA en N ₂	121
3.13	Pérdida de peso de las poli(acetoxiimida)s por TGA en N ₂	124
3.14	Temperaturas de pérdida de peso en N ₂ de las poliimidias rígidas	145
3.15	Propiedades mecánicas de las polipiromelitimidias	156



Lista de Figuras

1.1	Ciclos imídicos de 5 y 6 miembros	2
1.2	Estructura general de una Poliimida	3
1.3	Obtención de la poliimida Kapton [®]	5
1.4	Poliimidias Upilex [®]	9
1.5	Poliimidias tipo LARC-TPI [®]	12
1.6	Poliimidias Modificadas	13
1.7	Poliimidias con diferentes " <i>Grupos Puente</i> "	22
1.8	Polímeros con anillos heteroaromáticos fusionados: <i>tipo escalera</i>	27
1.9	Movilidad rotacional intramolecular de los segmentos de la cadena poliimídica	29
1.10	Obtención del ácido poliámico: primer paso	36
1.11	Ciclodeshidratación del ácido poliámico: segundo paso	37
1.12	Configuraciones del ácido Poliámico	40
1.13	Esquema de la cinética de ciclodeshidratación química	43
2.1	Síntesis del APA a partir de PMDA y HAB: Primer paso	52
2.2	Síntesis del APA a partir de PMDA y DAB: Primer paso	53
2.3	Ciclodeshidratación térmica del APA a partir de PMDA y HAB: segundo paso	54
2.4	Ciclodeshidratación térmica del APA a partir de PMDA y DAB: segundo paso	55
2.5	Ciclodeshidratación química del APA a partir de PMDA y HAB: segundo paso	56
2.6	Ciclodeshidratación química del APA a partir de PMDA y DAB: segundo paso	57
2.7	Isomerización química de poliisoimida a poliimida a partir de PMDA y Bz	63
2.8	Obtención del ácido bistalámico a partir de AF y HAB	66
2.9	Obtención de la dihidroxibisimida por ciclodeshidratación térmica	67
2.10	Obtención de la dihidroxibisimida por ciclodeshidratación química	69
2.11	Isomerización de la isoimida a la imida: Compuestos modelo	71
2.12	Síntesis de un Polibenzoxazol	72
3.1	Grado de polimerización en policondensación	79
3.2	Espectro FTIR del ácido poliámico a partir de PMDA y 3,3'-dihidroxibencidina	84
3.3	Espectro de FTIR de la poliimida PMDA-Bz- <i>o</i> -OH	87
3.4	Espectro de FTIR del polímero <i>tipo escalera</i> , polibenzoilenbencimidazol	88
3.5	Espectro de FTIR de la poliimida PMDA-Bz- <i>o</i> -OAc	92
3.6	Espectro de FTIR de la poliisoimida PMDA-Bz- <i>o</i> -OAcCF ₃	96
3.7	Espectro de FTIR de la poliimida PMDA-Bz- <i>o</i> -NAC	99

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

3.8	Espectro de FTIR de la poliisoimida PMDA-Bz- <i>o</i> -NACF ₃	100
3.9	RMN de ¹³ C en estado sólido de las PIs, A: PMDA-Bz- <i>o</i> -OAc y B: PMDA-Bz- <i>o</i> -OH	103
3.10	Espectro UV-Visible de las PIs y PII a partir de PMDA- <i>o</i> -Tolidina	107
3.11	TGA de la poliimida PMDA-Bz- <i>o</i> -OH	114
3.12	Espectro de FTIR de A: PBO convencional y, B: Tratamiento térmico de la PI PMDA-Bz- <i>o</i> -OH	115
3.13	Reacción intramolecular del grupo <i>orto</i> -OH con el ciclo imídico	117
3.14	Espectro de FTIR las PIs PMDA-Bz- <i>o</i> -OR después del tratamiento térmico a 450°C	118
3.15	TGAs de las poliimidias PMDA-Bz- <i>o</i> -OR	119
3.16	Ciclo de calentamiento de la poliimida PMDA-Bz- <i>o</i> -OAc	122
3.17	Ciclo de calentamiento de la poliisoimida PMDA-Bz- <i>o</i> -OAcCF ₃	123
3.18	Transposición de Fries	125
3.19	Obtención de la N-(2-acetoxifenil)ftalimida	128
3.20	RMN de ¹³ C de la N-(2-acetoxifenil)ftalimida	129
3.21	Espectro de EM del fenil-benzoxazol	130
3.22	<i>Transposición de Fries</i> en la N-(2-acetoxifenil)ftalimida	131
3.23	RMN de ¹³ C de la N-(2-metoxifenil)ftalimida	132
3.24	TGAs de las poliimidias PMDA-Bz- <i>o</i> -NR	135
3.25	Ciclo de calentamiento de la poliimida PMDA- Bz- <i>o</i> -NAC	137
3.26	Ciclo de calentamiento de la poliisoimida PMDA-Bz- <i>o</i> -NACF ₃	138
3.27	Reacción de deshidratación de la poliimida PMDA-Bz- <i>o</i> -CH ₃	140
3.28	TGA de la poliimida PMDA-Bz- <i>o</i> -CH ₃	141
3.29	RMN de ¹³ C de la N-(2-metilfenil)ftalimida	143
3.30	Espectro de EM del Benzoilenbenzopirrol	144
3.31	Reacción de isomerización de las poliisoimidias a poliimidias	147
3.32	Curvas cinéticas de isomerización a 300 °C de las PIIs fluoradas a PIs	149
3.33	UV-visibles de la isomerización térmica de la PII PMDA-Bz- <i>o</i> -AcCF ₃	150
3.34	Espectro de FTIR de las PIs PMDA-Bz- <i>o</i> -OH obtenidas por isomerización catalítica e imidación térmica	152
3.35	RMN de ¹³ C de la N,N' [4,4' (3,3'-dihidroxibifenil)]bisftalimida	154
3.36	Patrones de WAXD (transmisión) de PMDA-Bz- <i>o</i> -OH a diferentes temperaturas	161
3.37	Patrones de WAXD (transmisión) de PMDA-Bz- <i>o</i> -CH ₃ a 300 y 450°C	162
3.38	Patrones en fotos de WAXD para polipiromelitimidias con diferentes <i>orto</i> -sustituyentes	164
3.39	WAXD de la poliimida PMDA-Bz- <i>m</i> -CF ₃ en los modos de transmisión y reflexión	165
4.1	Reacción del ciclo imídico con los grupos <i>orto</i> -OR	168
4.2	Reacción del ciclo imídico con los grupos <i>orto</i> -NR	169
4.3	Reacción del ciclo imídico con los grupos <i>orto</i> -CH ₃	170

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Objetivos

El objetivo de la presente investigación es el desarrollo de nuevas poliimididas aromáticas y polímeros heteroaromáticos con estructuras químicas definidas, con propiedades adecuadas para la aplicación en la industria moderna (electrónica, microelectrónica, aeroespacial, de separación de gases, etc). Para éste propósito se llevará a cabo un estudio sistemático de la estructura química y su repercusión en sus propiedades .

Para el cumplimiento del objetivo general de esta investigación se han planteado las siguientes metas:

- Evaluar las diferentes rutas sintéticas alternativas y sus métodos de procesamiento de las poliimididas aromáticas lineales, PI-AL, sobre sus características térmicas y mecánicas.
- Establecer el impacto de varios tipos de sustituyentes alifáticos, en posición *orto* al nitrógeno de la diamina, sobre las propiedades fisicoquímicas de las PI-AL.
- Estimar la posibilidad de desarrollar nuevos materiales poliméricos por medio de la ciclodeshidratación catalítica de los precursores solubles, cuando las PI poseen grupos laterales activos durante el proceso de imidación.
- Procesar los precursores solubles de las poliimididas o polímeros heteroaromáticos a recubrimiento delgados ($\leq 10 \mu\text{m}$) de alta homogeneidad utilizando la técnica de recubrimiento por giro.

Capítulo 1

Antecedentes

1.1 Introducción

Las poliimidas son una familia de polímeros heterocíclicos de alta resistencia térmica. Su estructura química puede ser representada generalmente de la siguiente manera (Figura 1.1):

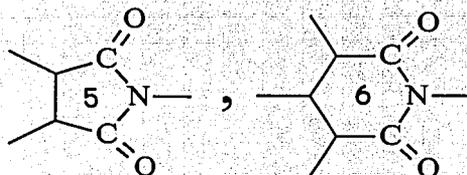


Figura 1.1: Ciclos imídicos de 5 y 6 miembros

Dependiendo de la estructura que formen las cadenas, las poliimidas pueden ser lineales o tridimensionales (poliimidas intercruzadas), y por el tipo de fragmentos que forman las macromoléculas se dividen en poliimidas aromáticas, poliimidas alifáticas y poliimidas

alicíclicas. La presente investigación estará enfocada a las poliimidas aromáticas lineales, PI-AL, que son las representantes de mayor importancia de toda la familia de estos polímeros y tienen el número más grande de aplicaciones prácticas (electrónica, microelectrónica, aeroespacial, etc.).

La estructura química de las PI-AL se describe en la Figura 1.2, donde Q es el fragmento de un dianhídrido de ácido tetracarboxílico y R es la parte de una diamina aromática. Ejemplos típicos de Q y R se presentan en la misma figura.

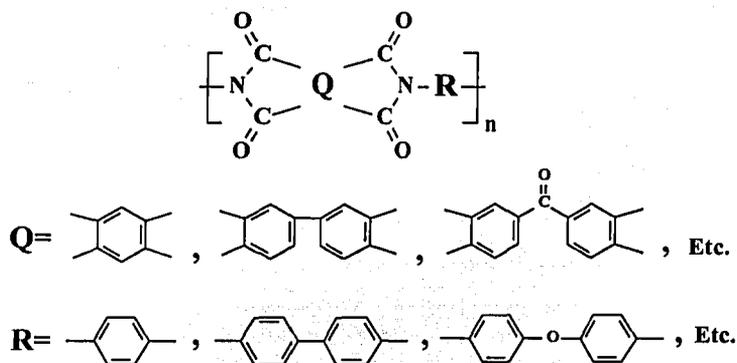


Figura 1.2: Estructura general de una Poliimida

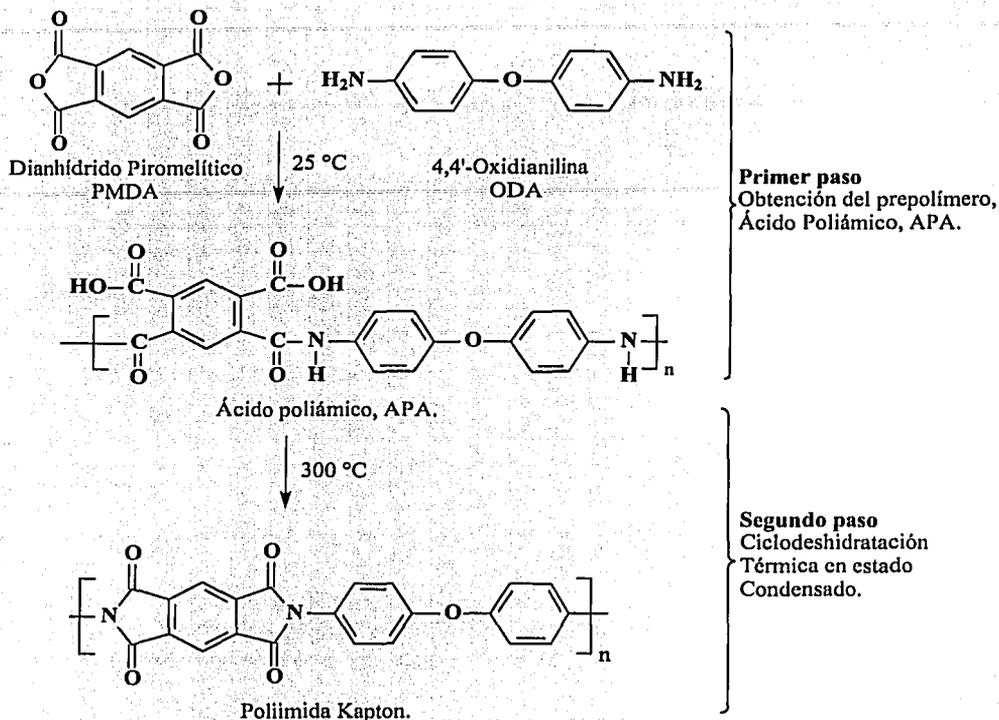
Los polímeros de este tipo se caracterizan por un alto nivel de interacciones intermoleculares y tienen cadenas muy rígidas, con entropía más baja que la de los polímeros convencionales. Por estas razones, la mayoría de las poliimidas no se funden sino hasta la temperatura de su descomposición térmica, la cual es mayor de 500 °C, y no se disuelven en ningún disolvente orgánico.

Tan alta resistencia térmica y química de las PI-AL las hacen atractivas para un gran

número de aplicaciones. Por otro lado, poseen rutas de síntesis y procesamiento complicados. Las poliimidas no pueden ser sintetizadas usando los métodos convencionales de policondensación en fusión. Los intentos de aplicación de estas técnicas realizados desde el año 1908 por T. Bogert y R. Renshaw [1] siempre resultaron en la formación de polvos de bajo peso molecular, que no puedan ser procesados por su insolubilidad e infusibilidad.

El gran éxito en el desarrollo de las modernas poliimidas está asociado con la creación de un método específico de síntesis, que fue realizado por la compañía Du Pont en el inicio de la década de los sesentas [2, 3]. Este enfoque incluye la separación de un precursor: ácido poliámico, APA, que es soluble en disolventes amídicos como *N,N'*-dimetilformamida, DMF, *N,N'*-dimetilacetamida, DMAA, *N*-metilpirrolidona, NMP, etc. Las soluciones de APAs son las que se procesan para formar películas, recubrimientos o fibras. Después se evapora completamente el disolvente, y el precursor se transforma en la poliimida final por medio de ciclodeshidratación térmica o catalítica en estado condensado. Este método es conocido como síntesis en dos pasos.

Desde el año 1965, Du Pont está usando este método de síntesis para la producción comercial de la película de alto rendimiento Kapton [4], basada en dianhídrido de ácido piromelítico, PMDA, y oxidianilina, 3,3'-ODA (Figura 1.3). Hasta estos días, Kapton está reconocida como una de las más importantes representantes de toda la familia de las poliimidas aromáticas lineales. Por su resistencia a la penetración de una barra metálica calentada a altas temperaturas, estas películas, superan no solamente a todos los polímeros orgánicos comerciales, sino también al papel aluminio del mismo espesor [5]. Las características físicas de Kapton

Figura 1.3: Obtención de la poliimida Kapton[©]

están resumidas en la Tablas 1.1 y 1.2.

Como se ve en la Tablas 1.1 y 1.2, la película Kapton mantiene sus propiedades útiles en un amplio intervalo de temperaturas. Este material polimérico no pierde su flexibilidad y elasticidad mecánica en temperaturas criogénicas hasta de $-269\text{ }^\circ\text{C}$ y conserva un alto nivel de características tensiles hasta $+400\text{ }^\circ\text{C}$. En todo este intervalo de temperaturas, la poliimida prácticamente no muestra cambios significativos en sus propiedades dieléctricas, resistencia química y a las radiaciones ionizantes.

Tabla 1.1: Propiedades de la poliimida Kapton[®], PMDA-ODA [4]

No.	Propiedad	valor	Comentarios
	Resistencia Térmica		
1	Intervalo de servicio	-269 a +400 °C	
2	Duración en servicio a 300 °C	1 año	Atmósfera de aire
3	Temperatura de fusión	No funde	ASTM E-794-85
4	Temperatura de transición vítrea: Una transición de pseudosegundo orden ocurre entre 360 °C y 410 °C y se supone que puede ser la T_g . Diferentes técnicas de medida producen resultados diferentes dentro del intervalo de temperatura anterior		
5	Temperatura de inicio de descomposición térmica	Mayor de 480 °C	Atmósfera de aire
6	Flamabilidad	94V-0	UL-94 (2-8-85)
7	Índice de saturación de Oxígeno, %	37	ASTM D - 2863 - 87
8	Generación de gases	DM ₁ ≤ 1	Cámara de gases NBS
	Propiedades mecánicas		
1	Módulo de Young, GPa 23 °C 200 °C	2.5 2.0	Método ASTM D - 882-91
2	Elongación a la ruptura, % 23 °C 200 °C	72 83	Método ASTM D - 882-91
3	Esfuerzo de tensión a la ruptura, Mpa 23 °C 200 °C	231 139	ASTM D-882-91 Método A

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Tabla 1.2: Continuación de las propiedades de la poliimida Kapton[®], PMDA-ODA [4]

No.	Propiedad	valor	Comentarios
	Densidad, $\frac{g}{ml}$	1.42	ASTM D-1505-90
	Propiedades eléctricas		
1	Constante dieléctrica 25 μm	3.4	1 kHz, ASTM D-150-92
2	Factor de disipación 25 μm	0.0018	1 kHz, ASTM D-150-92
3	Resistividad volumétrica (Ωcm) 25 μm	1.5×10^{17}	ASTM D-257-91
Resistencia química			
Se disuelve únicamente en ácido sulfúrico concentrado. No es soluble en ningún disolvente orgánico a temperaturas ambientales ni a elevadas.			
Resistencia a las radiaciones ionizantes, Radiación gamma, γ			
Exposición	E_o , Gpa	ϵ_R , %	Constante dieléctrica
inicial	3.172	80	3.60
10^4 Gy por 1 h	3.275	78	3.54
10^7 Gy por 42 d	2.903	42	3.50
La película no se destruye bajo irradiación con flujos de 5×10^{12} $\frac{\text{neutrones}}{\text{cm} \cdot \text{seg}}$ a $175^\circ C$, con dosis hasta de 10^8 Gy se observa solamente un ligero oscurecimiento.			

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Este excepcional balance de las propiedades físicas y químicas de las películas Kapton las hace atractivas para un gran número de aplicaciones en la tecnología moderna.

Por sus sobresalientes propiedades, las películas Kapton encontraron una gran demanda para diferentes aplicaciones como dieléctricos para maquinaria y equipos eléctricos [4]. Las películas con espesores desde 7.5 hasta 125 mm se utilizan para el revestimiento de los alojamientos o ranuras de motores aplicados en tracción de ferrocarriles, así como para aislar la base de bobinas terminadas, grandes transformadores, capacitores, bombas sumergibles para extracción de petróleo, plantas eléctricas, etc. En las máquinas eléctricas más pequeñas, la poliimida PMDA-ODA de la misma estructura se usa como aislante en forma de esmalte, comercialmente conocida como Pyrel ML[®] de Du Pont. Estos esmaltes están dedicados para servicios prolongados a temperaturas de hasta 220 °C, que es más de dos veces mayor que la temperatura máxima de trabajo de los esmaltes convencionales basados en poliuretanos, poliamidas alifáticas, etc.

Por muchos años, la película Kapton ha sido aceptada como un estándar de excelencia en el campo de las poliimidadas, especialmente, en las aplicaciones como películas de alto rendimiento, que comercialmente se encuentran tres variedades principales [4]:

- *El tipo H* es poliimida en un 100 %, en espesores correspondientes entre 7.5 y 125 mm.
- *El tipo V*, también es poliimida en un 100 %, contiene estabilizadores para garantizar una contracción de menos de un 0.05 % al cabo de una hora de exposición a 200 °C, y representa una mejora en la estabilidad dimensional mayor a 4 veces a la del tipo H en

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

condiciones similares. El tipo V puede suministrarse en espesores de 50, 75 y 125 mm.

- *El tipo F* se reviste de una película de Teflón, que actúa como adhesivo termoplástico de alta temperatura.

Existen otras películas de alto desempeño que han ocupado lugares sobresalientes en el campo de las PI-AL. Este es el caso de las películas Upilex producidas por industrias Ube (Figura 1.4). Upilex R es una poliimida a partir de anhídrido bifeniltetracarboxílico, BPDA, y oxidianilina, ODA; y Upilex S se obtiene de BPDA y *para*-fenilendiamina, PPD. La comparación entre las películas de Kapton y Upilex es estructuralmente ilustrativo y significativo en términos de sus propiedades de uso. Upilex R lleva la misma diamina que Kapton, y tiene una temperatura de transición vítrea, T_g , significativamente más baja que Kapton (285 °C vs \approx 385 °C), pero, son comparables en sus propiedades mecánicas y eléctricas, a temperatura ambiente o elevadas. Upilex R es superior en resistencia hidrolítica, particularmente en soluciones acuosas de sosa. Upilex S es diferente que el Kapton. Es más rígida, tiene menor porcentaje de elongación, alto esfuerzo a la tensión, bajo coeficiente de expansión térmica y es más higroscópica, menor permeabilidad a gases y a vapor de agua. El verdadero interés recae en la excelente estabilidad hidrolítica, la cual es superior a Kapton.

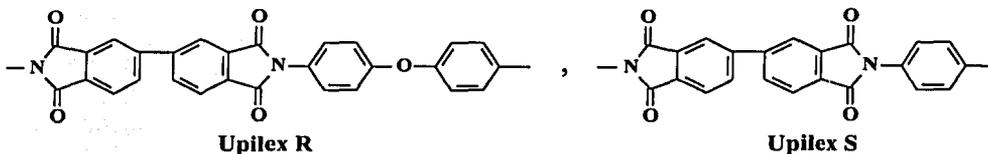


Figura 1.4: Poliimidias Upilex[©]

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

El mayor campo de aplicaciones del Kapton se encuentra en la industria aeroespacial, tracción de motores, circuitos impresos flexibles, transformadores, capacitores, etc. El área de los circuitos electrónicos ha llegado a incrementarse enormemente en los últimos años. Como consecuencia, se aumentó la producción de poliimididas, no solamente como películas, sino también como laminados, particularmente en combinación con cobre. En la aplicación para circuitos, Upilex S ofrece una competencia potencial al Kapton [6]. No obstante, su bajo porcentaje de elongación podría limitar su uso en áreas donde la flexión y la vibración causen grandes esfuerzos sobre las películas

1.2 Procesabilidad de las poliimididas aromáticas

Las poliimididas aromáticas convencionales no pueden ser procesadas en fusión y, como consecuencia, tampoco en moldeo por extrusión o inyección. El uso de los intermediarios solubles siempre involucran procesos riesgosos para la aplicación final, tales como la ciclodeshidratación y la eliminación de los disolventes. Se han hecho grandes esfuerzos en la investigación de estructuras poliimídicas para que sean procesables en fusión y aplicadas en forma completamente imidizada. La estructura tan rígida de estos polímeros hace que sean insolubles en disolventes orgánicos convencionales. Por estas razones, se limita al material a ser transformado casi únicamente en películas o en recubrimientos. Así, las nuevas estrategias también se han enfocado en la modificación de la estructura química, principalmente en la preparación de nuevos monómeros que proporcionen menos ordenamiento molecular, mayor movilidad torsional y menos enlaces intermoleculares [7, 8].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Algunas de las varias alternativas que existen para la modificación de las PI, en cuanto a procesabilidad, son la introducción de segmentos laterales alifáticos u otros grupos flexibilizantes de la cadena; los cuales ayuden a la separación de las cadenas poliméricas e impidan el fuerte empacamiento molecular y la cristalización; uso de monómeros que permitan la formación de enlaces angulares, los cuales supriman las estructuras coplanares; preparación de copoliimidas de 2 ó más dianhídridos o diaminas.

En este aspecto, cabe resaltar que las poliimidas que se desarrollaron en esta investigación fueron en su gran mayoría rígidas, sus estructuras corresponden a las polipiromelitimidas, que en forma modificada contienen grupos laterales voluminosos. Por sus características intrínsecas, son improcesables en su forma final. Sin embargo, hay la posibilidad de que con estos grupos laterales se pueda evaluar a los isómeros, las poliisoimidas, como precursores de las poliimidas. Las cuales son conocidas, en general, por poseer un mayor grado de solubilidad en disolventes orgánicos comunes.

Comercialmente, una de las poliimidas más conocidas para el moldeado es Vespel[®] de Du Pont, que tiene la estructura de PMDA-ODA; no obstante, la resina no es realmente moldeable. En el particular proceso que se sigue para obtener los objetos deseados con esta PI, se introduce la resina en forma de polvos en los moldes adecuados y se calienta a 300 °C por 10 min. Posteriormente, se aplica una presión de 275 MPa por 2 minutos aproximadamente. Los artículos que resultan son calentados en un horno a vacío y 450 °C por 5 minutos más [6, 9]. Este procedimiento ha sido utilizado exitosamente para preparar gran variedad de artículos donde se utiliza la poliimida en forma sólida. Los diferentes

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

objetos que se obtienen pueden ser cortados, taladrados, etc, para formar una asombrosa variedad de productos, como guías para rodillos, engranes, etc. La resina también se puede mezclar con diferentes materiales como grafito, molibdeno, grafito-teflón, etc.

La NASA ha hecho investigaciones encaminadas a la obtención de PIs procesables; trabajando en la estructura polimérica para mejorar la movilidad y el flujo de las poliimidas. Una de las más sobresalientes investigaciones se fraguó en la poliimida conocida como LARC-TPI (Figura 1.5) que se produce a partir de anhídrido 3,3',4,4'-benzofenontetracarboxílico, BTDA, y 3,3'-diaminobenzofenona. Esta PI tiene una T_g de 260 °C y es normalmente amorfa. Tiene excelente durabilidad y conserva sus propiedades térmicas hasta 400 °C.

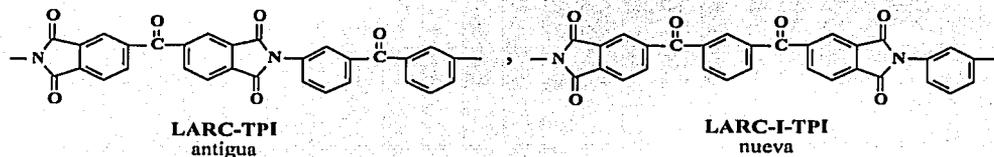


Figura 1.5: Poliimidas tipo LARC-TPI[©]

Después del éxito de las poliimidas LARC-TPI, una serie de PIs derivadas de ésta aparecieron en el mercado con el nombre comercial de Durimid[©]. Se encuentra disponible en la forma del precursor soluble, ácido poliámico. Envex[©] es otra PI con características aptas para ser procesada con técnicas similares a Vespel, ésta consiste no solamente del polímero, sino de diferentes agregados como grafito, teflón ó molibdeno.

Una aproximación interesante, para llegar a la procesabilidad en fusión, está en el desarrollo de poliimidas modificadas como las *polieterceton-imidas* que involucra la polimerización

de dianhídridos con diaminas que contengan grupos cetona y éter. Un ejemplo de este grupo consiste en el polímero que se obtiene a partir de BTDA y 1,3-BABB, desarrollado por la NASA y se conoce como LARC-CP (Figura 1.6). Con esta resina se pueden obtener objetos de diferentes formas y espesores de hasta 9.5 mm, por compresión bajo 14 MPa a 400 °C. Otro modelo de poliimidas modificadas son las *poliamido-imidas* que involucran el reemplazo de una parte del componente imídico aromático por una amida aromática. Un representante clásico de este grupo es el Torlon[©] de Amoco, el cual es un importante plástico de ingeniería. Es procesable en fusión y puede ser moldeado por inyección para obtener una gran variedad de objetos, también se usa como esmalte. Puede ser reforzado con fibra de vidrio, grafito, y alguna combinación de estos con polifluorocarbonatos y TiO_2 . Las partes fabricadas de Torlon tienen excelente comportamiento a la fricción, de tal manera que en muchas aplicaciones se puede utilizar sin lubricantes.

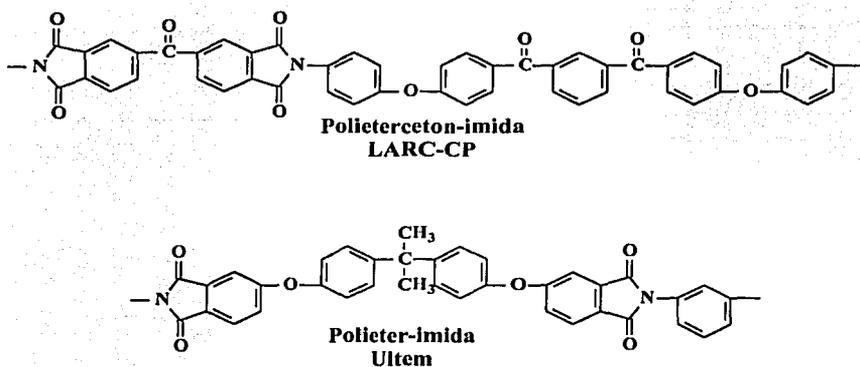


Figura 1.6: Poliimidas Modificadas

Finalmente, otro ejemplo de poliimidas modificadas son las *polieter-imidas*, y es Ultem[©]

(Figura 1.6) de General Electric, el polímero más representativo en este rubro. Es un polímero amorfo con una T_g de 215 °C. Los análisis termogravimétricos muestran que tiene buena estabilidad térmica hasta temperaturas de alrededor de 450 °C. La estructura muestra componentes alifáticas y éteres, que contribuyen a hacerlo más sensible a los disolventes, particularmente a disolventes polares y clorados. El Ultem también puede ser reforzado con una gran diversidad de materiales, tales como fibra de vidrio o grafito. El polímero es realmente procesable y puede ser moldeado por inyección, compresión o soplado. Se usa, entre otros, en los tableros impresos, en la industria automotriz y en la aeroespacial [6].

1.3 Aplicaciones de las poliimidas

1.3.1 Las PI en la industria microelectrónica

Cuando se introdujo al mercado por primera vez la poliimida Kapton en la década de los sesentas, la industria microelectrónica aún se encontraba en su inicio, y los dieléctricos que se usaban en la mayoría de aplicaciones estaban constituidos por compuestos inorgánicos como Al_2O_3 , SiO_2 , otros óxidos y nitruros. Los "chips" que requerían materiales de alto desempeño como componentes para la industria aeroespacial, militar y los primeros desarrollos de computadoras estaban empacados en forma de multiniveles a base de cerámicos. Estos estaban constituidos principalmente de alúmina, la cual tienen una constante dieléctrica (ϵ) tan alta como 9.

A finales de la década de los setenta comienza el gran desarrollo en la industria de la

computación, y fue allí que, por primera vez, se empezó a hacer énfasis en el retardo en la transmisión de las señales eléctricas causadas por la interacción de éstas con el material dieléctrico. Aunado a las propiedades aislantes, se requieren cada vez más materiales con mejores propiedades térmicas, mecánicas y que resistan ambientes de trabajo drásticos. Por su excelente balance de las propiedades térmicas y mecánicas y, para entonces, su relativamente baja constante dieléctrica (de 3.5 para PMDA-ODA); las poliimididas entraron a formar parte de los dieléctricos de alto desempeño para la microelectrónica a principios de la década de los ochenta.

El continuo avance de la microelectrónica en todos los campos de la tecnología, especialmente en los países industrializados, ha llegado a ser un campo estratégico del desarrollo. Los nuevos equipos computarizados requieren cada vez de más capacidad de memoria y mayor velocidad en el procesamiento de datos. Todo esto conduce a la necesidad constante de desarrollar mejor integración en los "microchips", esto está expresado claramente por la *ley de Moores* [10, 11, 12]. Esta regla general describe que la capacidad de memoria (RAM) en el "chip" se incrementa por un factor de 4 cada 3 años; y su miniaturización aumenta por un factor de $\sqrt[3]{2}$.

Para entender con mayor claridad el proceso de retardo de la señal eléctrica, se puede hacer un análisis con base en la ecuación que calcula el retardo de esta señal (Ecuación 1.1) [12, 13]. La barrera intrínseca de retardo, en otras palabras, la resistencia que ofrece en sí mismo el material, decrece continuamente con la disminución del tamaño del transistor. Abajo de 1 μm , el decaimiento causado por la resistencia total de los interconectores (in-

teracciones eléctricas entre las líneas que llevan la señal) llega a ser más importante que la barrera intrínseca de retardo. Para las distancias de $0.25 \mu\text{m}$, que son utilizadas actualmente, el tiempo promedio de retardo de la señal es de 2 ns y es generado casi exclusivamente por el retardo en las interconexiones [12]. Con la Ecuación 1.1 se puede calcular el retardo causado por las interconexiones.

$$T = RC = 2\rho\epsilon\epsilon_0 \left[\frac{4L^2}{P^2} + \frac{L^2}{P^2} \right] \quad (1.1)$$

Donde: T es el tiempo de decaimiento, R la resistencia, C la capacitancia, ρ la resistencia específica del conductor, ϵ la constante dieléctrica del material aislante, ϵ_0 la constante dieléctrica en el vacío, L la longitud del conductor, T el espesor del conductor y P la distancia entre dos líneas conductoras.

Basándose en la Ecuación 1.1, los incrementos en la velocidad de la señal se pueden lograr por 3 caminos: el diseño y/o la razón de tamaño-espesor de los cables de metal, disminuyendo la resistencia específica ρ de los interconectores metálicos y disminuyendo la constante dieléctrica del material aislante.

De los tres puntos anteriores, la disminución de la constante dieléctrica, fabricando y/o investigando materiales aislantes, es un campo fértil para generar conocimiento y que se puede atacar exitosamente con los polímeros. Allí están los ejemplos de materiales poliméricos como el poli(tetrafluoroetileno) con una constante dieléctrica $\epsilon \approx 2$. Polímeros alifáticos como el polietileno exhiben constantes dieléctricas tan bajas como $\epsilon \approx 2.3$. Consecuentemente

los polímeros orgánicos son potencialmente materiales atractivos para ésta aplicación. Por ejemplo, un polímero con $\epsilon \approx 2.5$ podría incrementar la velocidad de flujo de la señal por un factor de 1.6 [12], entonces aquí existen ventajas considerables.

Desafortunadamente, no cualquier polímero puede ser introducido en un "microchip". La nada despreciable cantidad de requerimientos que los nuevos materiales deben reunir en términos de la constante dieléctrica, coeficiente de expansión térmica, módulo de Young, adhesión, estabilidad térmica, temperatura de transición vítrea, absorción de disolventes, absorción de agua, compatibilidad con otros materiales, contenido de iones, planarización, durabilidad, procesabilidad, formación de películas, etc. La más importante y más difícil de conseguir, es la estabilidad térmica. La formación de las líneas interconectoras de metales involucran temperaturas de hasta 400-450 °C por períodos de 1 h.

La perspectiva desarrollada para materiales dieléctricos en 1998 por SEMATECH (Semiconductor Manufacturing and Technology) [10, 15] se muestra en la Tabla 1.3, y presenta una proyección de datos para diferentes características de los materiales que se deberían desarrollar en el futuro. Los materiales dieléctricos con $\epsilon \leq 2.5$ para este propósito son calificados como "no conocidos" para este uso. Es interesante hacer énfasis en que las proyecciones anteriores fueron más optimistas que a la realidad.

Existen pocos materiales dieléctricos con $\epsilon \leq 4$ que puedan cubrir esa deficiencia que existe en la exigencia y el uso de tecnologías más sofisticadas; ejemplos sobresalientes de ellos se pueden observar en la Tabla 1.4. Los procesos de fabricación de semiconductores han hecho cambios radicales y profundos en la introducción de estos nuevos materiales dieléctricos,

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 1.3: Proyección de requerimientos de material dieléctrico [15]

Año	1997	1999	2002	2005	2008	2011
Láminas de metal	$\frac{3}{6}$	$\frac{3}{7}$	$\frac{3}{7}$	$\frac{4}{8}$?	?
Espesor (mm)	0.25	0.18	0.13	0.10	0.07	0.05
Frecuencia (MHz)	400	600	800	1100	1400	1800
MPU <i>transistores</i> <i>cm²</i>	4M	6M	18M	38M	84M	187M
Metros de cable 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

procesos que han sentado la base para la generación de la nueva tecnología del futuro.

Basado en la constante dieléctrica, el segundo requerimiento más importante para los nuevos materiales dieléctricos es la estabilidad térmica [12]. Desafortunadamente, el proceso de metalización de un ciclo en su fabricación exige operar a temperaturas de 400- 450 °C por 1 h, debido a que es necesario asegurar que la depositación del cobre ocurra uniformemente. De acuerdo al número de niveles de metalización serán los ciclos de calentamiento. Así, actualmente el procedimiento de los interconectores RAM necesita de 3 a 4 niveles de metalización y, el de los circuitos lógicos, arriba de 6 niveles. Además de que deben resistir los otros procesos inherentes de la fabricación como uniones, empacamiento, etc.

Existen otros requerimientos que se adicionan a la constante dieléctrica y la estabilidad térmica. Entre estos se puede mencionar a la absorción de humedad, pureza, adhesión al *Si*, *SiO₂*, *Al*, *Cu* y otros materiales inorgánicos, planarización, Etc.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 1.4: Materiales dieléctricos [10, 15]

Material	Constante dieléctrica, ϵ	Recubrimiento
CVD - SiO ₂	4.2 - 3.9	CVD
F-Oxido (FSG)	3.6 - 3.0	CVD
Poliimididas	3.6 - 3.0	SPIN ON
Spin-on-glass (SSQ)	3.1 - 2.7	SPIN ON
Poliimididas fluoradas	2.9 - 2.6	SPIN ON
Carbon tipo diamante (DLC)	3.0 - 2.8	CVD
Poliarilen éteres	2.9 - 2.6	SPIN ON
Fluorados DLC	2.8 - 2.6	CVD
Diferentes poliarilenos	2.8 - 2.6	SPIN ON/CVD
Benzociclobutanos	2.8 - 2.5	SPIN ON
Parileno N	2.8 - 2.6	CVD
Polinorboreno (PNB)	2.7 - 2.5	SPIN ON
Poliimida/SSQ HIBRIDO	2.6 - 2.8	SPIN ON
Parileno F - AF4	2.5 - 2.3	CVD
Teflón AF	2.1 - 1.9	SPIN ON
Microemulsiones de teflón	2.1 - 1.9	SPIN ON
CVD -(CF ₂)- D	2.1 - 1.9	CVD
Nanoespumas de poliimididas	2.8 - 2.2	SPIN ON
Nanoporos SSQ	2.6 - 1.7	SPIN ON
Sílica aerogel/xerogel	2.1 - 1.1	SPIN ON
Aire	1.1 - 1.0	???

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Un aspecto importante para llegar a un feliz término en el proceso de la fabricación de microchips son las técnicas de deposición. Se pueden depositar, en general: 1- en solución, por recubrimiento por giro (spin-coating), y 2- en fase vapor, por deposición de vapores químicos, CVD (Chemical Vapor Deposition), polimerización por plasma, entre otros. La deposición en fase gaseosa es la técnica que más fácilmente puede adaptarse en los procesos de fabricación de "microchips", y su gran ventaja es la operación libre de disolventes. Sin embargo, en la microelectónica, el número de polímeros que pueden ser depositados es limitado. Especialmente si se refiere a la deposición por plasma, la estructura química del material después de la deposición no es perfectamente conocida y, como consecuencia, la optimización de la estructura del polímero es difícil. El problema más difícil de la deposición de gases es probablemente la generación de altos esfuerzos en las películas resultantes. Si la deposición sobre el sustrato ocurre abajo de la temperatura de transición vítrea, la relajación de las cadenas poliméricas durante la deposición es casi imposible. Aquí, la uniformidad de la superficie depositada es de menor importancia; la solución a este problema se logra usando series alternas de deposición.

Por otro lado, el recubrimiento por giro sólo es posible con polímeros que estén en solución. Una gran ventaja de este método es que la estructura química del polímero que se deposita se puede conocer perfectamente y, por lo tanto, puede ser posible la optimización de la estructura del polímero para mejorar la adhesión, absorción de humedad, propiedades mecánicas, etc. Un problema puede ser el encogimiento de las películas durante la evaporación del disolvente, causando esfuerzos internos que pueden llegar a la destrucción. Como

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

se puede ver en la Tabla 1.4, la principal técnica de depositación de las poliimidas en sus diferentes variedades es el recubrimiento por giro.

La compatibilidad con los procesos de manufactura de los "chips", y la capacidad probada de las poliimidas usadas hasta ahora en estos procesos, hacen que sean evaluadas firmemente para el uso como dieléctricos, enfocándose en obtener más bajas constantes dieléctricas bajo requerimientos de alto desempeño.

Hasta ahora se han estudiado y sintetizado una gran cantidad de monómeros (dianhídridos y diaminas) para la producción de las PIs. La obtención de éstas está enfocada hacia diferentes líneas de investigación. Uno de ellos es la variación de los grupos conocidos como "*grupos puente*", X ó Y como se ilustra en la Figura 1.7. Estos pueden estar presentes en la parte que corresponde a la diamina (Figura 1.7-A), del dianhídrido (Figura 1.7-B) o en ambos (Figura 1.7-C), permitiendo ajustar las propiedades fisicoquímicas en un amplio intervalo. Las propiedades comunes de las PI son la alta estabilidad térmica, altos esfuerzos mecánicos, altas temperaturas de transición vítrea, y la característica síntesis en dos pasos, vía producción del prepolímero soluble, ácido poliámico. Muchas poliimidas son insolubles, especialmente las que no tienen grupos X ó Y voluminosos. Solamente las poliimidas modificadas pueden ser procesadas en fusión [8, 9, 14, 16].

La presencia de estos grupos flexibilizan los enlaces en la cadena principal del polímero, y resultan en la obtención de poliimidas solubles en estado completamente imidizado [18, 17, 19]. Utilizando estas estrategias, las poliimidas que se modifican en este rumbo, redujeron la resistencia a los disolventes e incrementaron la absorción de humedad [20], debido a que

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

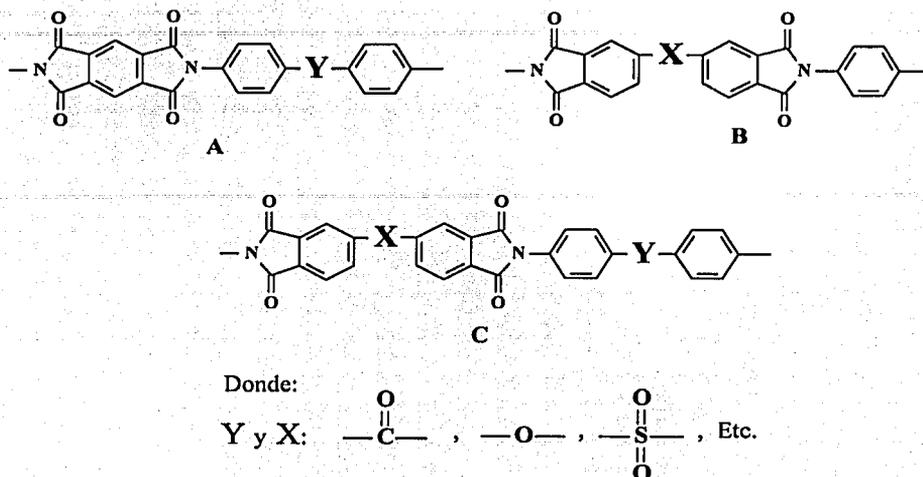


Figura 1.7: Poliimidias con diferentes "Grupos Puente"

se obtienen macromoléculas con un mayor volumen libre. En estos casos puede ser necesario inter cruzar las moléculas vía radicales libres por tratamiento térmico en presencia de oxígeno. Para promover el intre cruzamiento en atmósfera oxidante, se introducen ciertos grupos, tales como los metilos.

En microelectrónica, las poliimidias tipo Kapton son usadas para la pasivación y en módulos "multichips" [21]. Sin embargo, en el uso para la creación de los modernos "chips", éstas resultan tener constantes dieléctricas altas y en una inevitable absorción de humedad. En adición a la mayoría de las propiedades con las que hay que obtener el mejor balance, las PIs son anisotrópicas, y esto depende fuertemente de la historia térmica. La presencia de fuertes dipolos induce a la orientación del polímero durante el curado a altas temperaturas. La influencia de la anisotropía en las propiedades mecánicas [22, 23, 24], dieléctricas [25],

ópticas [27, 28, 29, 30] de las poliimidas, así como en los métodos de procesamiento [29, 31], han sido un campo fértil para la investigación [26]-[36]. El coeficiente de expansión térmica, CET, ($35-40 \frac{\mu\text{m}}{\%K}$) es más alto que el del *Si* o *SiO₂* provocando grandes esfuerzos, causados por esta desigualdad en la expansión de ambos materiales durante los ciclos de calentamiento y enfriamiento.

Algunos de estos problemas pueden ser disminuidos empleando PIs con estructuras más rígidas, especialmente cuando se elimina el enlace flexibilizante éter en la diamina; sin embargo, es necesario algún grado de flexibilidad en la cadena para conseguir que las películas sean autoportables. Para esta clase de polímeros la constante de expansión térmica es de alrededor de $5 \frac{\mu\text{m}}{\%K}$ [37, 24] (en el plano de la película), la cual es comparable a la del *Si*, y por consiguiente los esfuerzos que se generan en los tratamientos térmicos son reducidos. El CET fuera de plano (perpendicular) puede tener valores entre 150 y $400 \frac{\mu\text{m}}{\%K}$ a temperaturas superiores a 320 °C [38]. Estos cambios fueron atribuidos a la transición vítrea [38], aunque otros autores afirman que la T_g para poliimidas con esta estructura química está en el orden de 477- 500 °C [6]. A causa de tan grande CET vertical se puede causar la delaminación y la ruptura de las interconexiones en esta dirección. Con estas estructuras rígidas se puede obtener una reducción en la absorción de agua de hasta un 15 %. Debido a la orientación de la cadena polimérica, la ϵ también es anisotrópica, y en muestras completamente secas presenta valores de $\epsilon_{\parallel} = 2.9$ (en el plano) y $\epsilon_{\perp} = 3.7$ (fuera de plano) [6, 38]. En lo que se refiere a la adhesión, esta clase de poliimidas no superan a la presentada por Kapton, la razón es debido a la mayor movilidad molecular, específicamente a que durante el curado a altas

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

temperaturas no se permite una reorientación tan marcada que optimice las interacciones con los sustratos inorgánicos. En otras palabras, una vez orientado el polímero, es difícil que se modifique esta primera orientación para permitir algún grado de nueva orientación de acuerdo a las interacciones de los dipolos entre el sustrato y recubrimiento.

La T_g es otro factor importante que no se puede ignorar por ningún motivo en la elección de un polímero para una determinada aplicación. El caso de las PIs no está aparte, y en pocas palabras, la T_g debe estar arriba de la temperatura más alta a que se llega en el proceso de fabricación de una circuito integrado. Por lo que, si la T_g está abajo de la temperatura de fabricación, puede resultar en una deformación catastrófica de toda la microestructura. Para mejorar la adhesión se han hecho poliimididas más flexibles. Sin embargo, la temperatura de transición vítrea de estos materiales está abajo de 350 °C.

Otra estrategia que se puede usar para mejorar las propiedades aislantes de los polímeros consiste en la inserción de grupos laterales voluminosos a la cadena principal del polímero. El mejor balance de propiedades de las poliimididas rígidas (principalmente térmicas y dieléctricas), como los logros en la disminución de ϵ y menor absorción de humedad respecto a las PIs tipo Kapton, promete que la introducción de grupos laterales disminuya el fuerte empacamiento de las cadenas poliméricas y las interacciones intermoleculares. En el mismo camino, esto deberá proporcionar un decremento en la anisotropía y todas sus consecuencias. Entre ellas, mejor adhesión y CET más bajas que las PI clásicas.

Otro camino que se ha explorado desde la década de los noventas es el de las poliimididas que contienen flúor. Es bien conocido que la incorporación de sustituyentes fluorados disminuye

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ϵ debido a los pequeños dipolos, a la baja polarizabilidad de los enlaces C-F y al incremento del volumen libre [39, 40, 41, 42, 43, 44]. El principal objetivo de la creación de poliimidas fluoradas fue la disminución de la constante dieléctrica. Un efecto positivo es la reducción de la absorción de humedad debido al carácter no polar de los grupos fluorocarbonados. La estabilidad térmica de estas PI es comparable a las de las no fluoradas.

Uno de los primeros grupos fluorados, y más extensamente estudiados, fue el hexafluoroisopropilideno, 6F, que se introdujo tanto en la parte de la diamina y/o del dianhídrido. Este grupo rompe el empaquetamiento de las cadenas a tal grado que mejora la solubilidad y las PIs resultantes son menos rígidas. Tienen generalmente una absorción de humedad abajo de 1 %. Sin embargo, uno de los factores en su contra es una alta CET. La ϵ de estas PIs, dependiendo de la estructura química, está alrededor de 2.6. Un amplio número de estas poliimidas aparecen analizadas en el libro de Ghosh y Mittal [16]. Pero hay un riesgo que la industria microelectrónica no puede permitirse al usar concentraciones altas de flúor, además del alto costo económico que esto implica; es el problema de corrosión que se presenta en el microchip. La causa de esta corrosión es justamente la presencia del flúor, que en compañía con el hidrógeno presente puede causar la producción de HF durante el procesamiento. De este modo, los polímeros no fluorados han recibido nuevamente un fuerte interés.

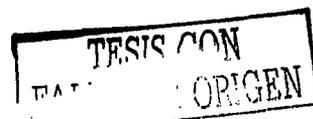
Otra alternativa importante que puede ser una realidad en el uso en la microelectrónica es la obtención de poliimidas con nanoporos (nanoespumas). Las principales investigaciones están dirigidas por Hedrick et al. [46] desde 1995. Sus investigaciones incluyen poliimidas rígidas y semirígidas [47], utilizando copolímeros a base de caprolactona [48] y copolímeros

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

de estireno [49] para lograr la formación de nanoporos. Además, obtuvieron PIs amorfas basadas en estructuras tipo cardo con altas temperaturas de transición vítreas (alrededor de 450 °C) [50]. También calcularon la porosidad en las poliimididas por FTIR desarrollando un método particular [51].

Los nanoporos en las PIs reduce sustancialmente la constante dieléctrica, mientras que se mantienen a niveles satisfactorios las propiedades térmicas y mecánicas. La reducción de ϵ simplemente se consigue por la incorporación de burbujas que tienen constante dieléctrica de 1. Las ventajas más importantes en este campo se han conseguido con niveles modestos de porosidad (hasta un máximo de 18 %). Se las podría continuar mejorando las propiedades dieléctricas con la introducción de un mayor número de nanoporos. Sin embargo, con altos porcentajes se afectan notablemente las propiedades mecánicas del material y la estabilidad estructural de las nanoburbujas (colapso en cadena) [46].

Otra manera de mejorar las propiedades de las poliimididas usadas en la microelectrónica es la incorporación de estructuras heteroaromáticas "tipo escalera" en sus cadenas (Figura 1.8). Esta técnica se ha empleado exitosamente en la síntesis de la poli(imida isoindoloquinazolinadiona), PIQ, desarrollada por Hitachi Chemical [45]. La familia de estos dieléctricos tiene excelente capacidad para recubrir topografías complejas, obteniéndose superficies altamente planas. Se cree que esta capacidad es el resultado de la presencia de la estructura escalonada de la isoindoloquinazolinadiona que induce la alineación en el mismo plano de los anillos aromáticos, lo que le confiere una capacidad de autoorganización a las macromoléculas. Como consecuencia, las PIQ's son superiores a las correspondientes poliimididas en térmicos



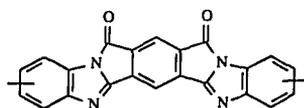
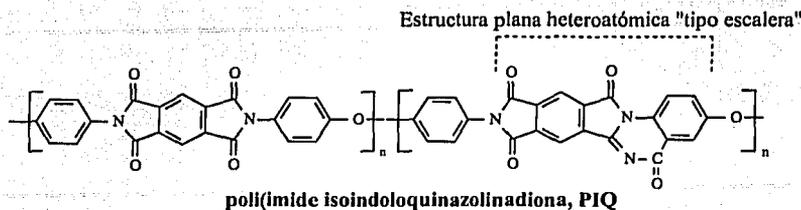


Figura 1.8: Polímeros con anillos heteroaromáticos fusionados: *tipo escalera* [52, 53]

de resistividad volumétrica y voltaje de corto circuito.

El uso exitoso de estas estructuras escalonadas heteroaromáticas, para aumentar las propiedades aislantes de las poliimidas, motiva fuertemente la búsqueda de nuevos caminos para la obtención de este tipo de estructuras. Algunos de estos polímeros como las poli(imidazopirrolona)s (Figura 1.8) podrían ser preparados vía ciclodeshidratación térmica de sus precursores solubles, formados mediante la reacción de dianhídrido piromelítico con tetraaminas binucleares en disolventes apróticos a temperatura ambiente, de manera similar a la síntesis de las poliimidas aromáticas.

1.3.2 Las poliimidas en la aplicación de la separación de gases

Uno de los esfuerzos más importantes en la investigación de las PIs está dedicado al desarrollo de nuevas estructuras poliimídicas que sean solubles o procesables en fusión para su aplicación

en estado completamente imidizado.

Las PIs tienen un potencial enorme para ser usadas en la industria de la separación como membranas para permitir una permeación selectiva de gases y de vapor de agua. Las primeras determinaciones se hicieron justamente con PMDA-ODA; estos estudios mostraron que tiene una alta permeabilidad para el oxígeno, el dióxido de carbono, y el vapor de agua. Sin embargo, el flux de gas a través de la película no fue lo suficientemente alto, y desde el punto de vista económico no fue alentador para su adaptación en procesos industriales. Hay un punto de vista general, el cual dice que no es posible incrementar simultáneamente la productividad (flux) y la selectividad.

Intensas investigaciones realizadas por Hayes [54, 55] en Du Pont a finales de la década de los ochentas mostraron que el incremento en el flujo no es uniforme para todos los gases, pero es factible la separación y el enriquecimiento. Estos trabajos extienden la posibilidad del uso de las poliimididas por modificación de la estructura, que involucra el uso de diaminas aromáticas con sustituyentes alquílicos en la posición *orto* al grupo funcional amino. La gran importancia de estos grupos recae en la posibilidad que ofrecen para aumentar la selectividad. Este estudio fue enfocado a dianhídridos como el PMDA y aquellos que tienen en su estructura 6F (el grupo hexafluoroisopropiliden), y diaminas que contienen un gran número de grupos alquílicos tales como la 2,4,6-trimetil-1,3-fenilendiamina y 2,3,5,6-tetrametil-1,4-fenilendiamina. También se utilizaron estas diaminas para producir copolímeros a base de dianhídridos como PMDA/BTDA ó estructuras del tipo PMDA/6F-DA. Esa investigación mostró que en esos polímeros existió un alto flujo de gas y

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

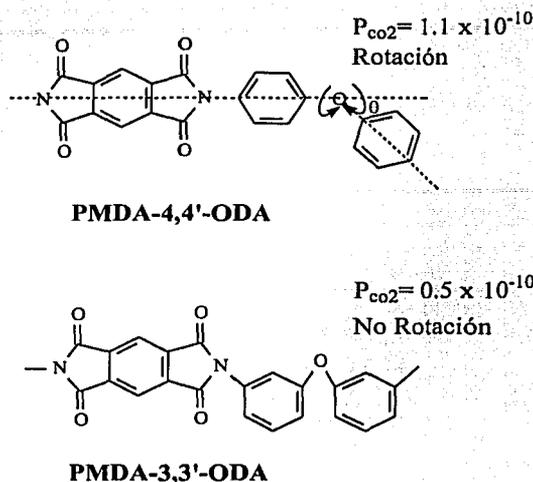


Figura 1.9: Movilidad rotacional intramolecular de los segmentos de la cadena poliimídica [56]

se mejoró la selectividad en la separación de He de N_2 ; CO_2 de N_2 y H_2 de CH_4 .

Un aspecto importante es la consideración de la movilidad segmental en el polímero, la cual tiene repercusiones en la selectividad. Stern et al. [56] dirigió una investigación en esta área con los polímeros a partir de PMDA; y 3,3'-ODA y 4,4'-ODA. En estas dos diaminas los espacios intermoleculares son prácticamente iguales. Sin embargo, la permeabilidad para la PI de 4,4'-ODA es casi dos veces mayor que para la PI a partir de 3,3'-ODA, en la separación de gases tales como CO_2 , O_2 , CH_4 y N_2 . Esto fue atribuido a la dificultad rotacional que tiene la 3,3'-ODA (Figura 1.9). Por otro lado, la selectividad fue en orden inverso.

Otro camino interesante y prometedor en este campo consistiría en el uso de estructuras tipo bencidina en el fragmento de la diamina en combinación con los dianhídridos PMDA, BTDA o tipo 6F-DA. En el caso particular de la presente investigación, las estructuras que

se desarrollaron consistieron de la inserción de 2 grupos alquílicos a la posición *orto* en la parte de la diamina (bencidinas *orto* sustituidas) que podrían tener efectos alentadores en la separación de gases. Además, la clase de diaminas que se utilizaron confieren un grado de menor rigidez que las fenilendiaminas sustituidas que se utilizaron en los estudios de Hayes, y de igual forma, los *orto* grupos laterales disminuyen el empacamiento intermolecular, que son los que permiten en gran medida el flujo de gases.

1.3.3 Compósitos

Los más avanzados materiales compuestos ofrecen características únicas en la relación esfuerzo-peso y son atractivos para la industria aeronáutica [9]. El potencial que tienen para reducir el peso actualmente se encuentra en un 10 %, proyectado para los próximos años hasta de un 50 %. Las poliimididas útiles en compósitos avanzados incluyen las maleimididas y nadimididas, como también las poliimididas convencionales.

Casi la mayoría de materiales para el reforzamiento consisten de grafito y fibras de aramidadas tales como el Kevlar. En la preparación de un compósito, no solamente es importante la naturaleza de las fibras, sino que también es vital la consideración de la longitud. En general, entre más grande es la longitud de la fibra, mejor es el reforzamiento obtenido; así, los compósitos más avanzados son reforzados con fibras de "longitud continua" y que permitan altos esfuerzos.

La Tabla 1.5 muestra algunas características importantes que deben tener las resinas y el compósito final. Un amplio número de polímeros se investiga actualmente para este fin.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 1.5: Propiedades deseadas de las resinas y los compósitos

Resina	Propiedad	Compósito
3.1-? GPa	Módulo de Young y compresión	140 GPa
0.097-0.124 GPa	Esfuerzo a la tensión	1.9-2.1 GPa
0.097-0.124 GPa	Esfuerzo a la compresión	1.4-1.7 GPa
8-10 %	Esfuerzo a la ruptura	> 1.5 %
> 50 %	Retención de propiedades a temperaturas elevadas y en humedad	> 50 %

Las poliimidas ofrecen ventajas considerables para ser procesadas en forma de su precursor soluble, APA. Con la subsiguiente formación de una poliimida con un alto punto de fusión (para la gran mayoría por arriba de la temperatura de descomposición) vía conversión a poliimidas lineales o combinadas con intrecruzamiento.

1.3.4 Adhesivos de poliimidas

Las poliimidas en muchos casos requieren ser usadas como adhesivos. Sin embargo, su uso puede ser limitado si el balance de sus propiedades no encaja con la capacidad de adhesión. Por ejemplo, en el caso de la electrónica se requiere buena adhesión al cobre y a los sustratos de silicio; en el caso aeroespacial, se debe obtener excelente adhesión en metales como el titanio y el aluminio.

Al igual que en otros campos, las poliimidas sobresalen para ser usados como adhesivos

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

especialmente porque conservan buenas propiedades térmicas y termooxidativas en condiciones drásticas de trabajo, aunado a otras características importantes como bajos niveles de absorción de humedad y alta resistencia a los disolventes. Un adhesivo ideal no debe ser la fuente de deformación durante su uso. En efecto, los sistemas que son fabricados usando poliimididas cumplen dos importantes condiciones: la facilidad de fluir durante su aplicación, y de no fluir durante las condiciones de uso.

Se ha visto que la introducción de oxígeno en la cadena principal de las poliimididas confiere mejor adhesividad [6]. Otra importante contribución a esta propiedad es la inclusión de estructuras fluoradas, tales como las 6F (hexafluoroisopropilideno). Comercialmente se han lanzado películas de poliimididas, como el caso de Kapton, que tienen diferentes porcentajes de copolímeros de tetrafluoroetileno como recubrimiento para mejorar la adhesión.

Como se comentó en secciones anteriores, la inclusión de grupos laterales, que no favorezcan el empaquetamiento molecular de las PIs, serían benéficos para lograr que exista una mayor movilidad molecular y, con ello, un reordenamiento de los dipolos en el polímero que puedan interactuar con el material que es recubierto y así proporcionar una mejor adhesión.

1.3.5 Fibras de poliimididas

Estas investigaciones, como muchas de este campo, comenzaron en Du Pont, a cargo del grupo de Irwin [57]. Los estudios se hicieron con dianhídrido piromelítico y diaminas como 4,4'-ODA y 3,4-ODA; se elaboraron las fibras con el prepolímero durante la evaporación del disolvente, y se convirtieron posteriormente a la poliimida por tratamiento térmico a temperaturas de

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

alrededor de 550 °C. Las fibras resultaron con buenas propiedades mecánicas, sin embargo no superaron el nivel de las propiedades presentadas por una de las fibras más conocidas, que es la poliamida aromática Kevlar.

Otros investigadores como Kaneda et al. [58] ampliaron estas primeras investigaciones y desarrollaron nuevos criterios para el proceso. Se prepararon fibras de PI a partir de BPDA con diamias como 3,4'-ODA y *para*-fenilendiamina. El procedimiento involucra la formación de las fibras con el ácido poliámico en *p*-clorofenol dentro de un baño de etanol que se usa como coagulante, seguido por la orientación entre 80 y 120 °C. La fibras se obtuvieron por hilado y finalmente se imidizaron entre 450 y 500 °C. En los casos que se utilizó la mezcla de dianhídridos PMDA/BPDA, las propiedades mecánicas superaron a las del Kevlar. Además, presentaron mejor desempeño a temperaturas de 300 °C en atmósfera de oxígeno y mejor comportamiento cuando se las expuso a ácido sulfúrico concentrado. Sus deficiencias frente al Kevlar se encontraron cuando se expusieron a soluciones acuosas de *NaOH* en concentraciones de 10 % y 85 °C. En cuanto a la absorción de agua, se encontró que las fibras de esta clase de PIs absorben 0.65 % de agua, en contraste con el 4.5 % del Kevlar 49 bajo idénticas condiciones.

Las propiedades de algunas fibras de poliimididas en comparación con las del Kevlar están resumidas en la Tabla 1.6. Aún no ha sido posible establecer un proceso bien determinado para la obtención industrial de las fibras de PI. Los siguientes puntos forman la base para el desarrollo satisfactorio de los procesos de la obtención de fibras poliimídicas [6]:

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 1.6: Comparación de las propiedades de algunas poliimidas con la poliaramida Kevlar

Diamina	Dianhídridos	Razón de Estiramiento ($^{\circ}\text{C}$)	Tenacidad (GPa)	Elongación (%)	Módulo (GPa)
2,2'-DiMeBz	BPDA/PMDA				
100	100/0	1.6(500)	1.7	3.0	79
100	80/20	3.2(500)	3.0	2.4	129
100	70/30	3.8(500)	3.3	2.6	130
3,4-ODA	BPDA/PMDA				
100	70/30	9.2(330)	2.4	4.4	63
Kevlar 49			3.0	2.5	125
Kevlar 149			2.3	1.5	142

- Hilado cuando la PI se encuentra en forma de ácido poliámico.
- Conversión (térmica o química) parcial a la fibra.
- Orientación parcial de las fibras que se encuentran en las condiciones anteriores.
- Tratamiento a altas temperaturas (450-500 $^{\circ}\text{C}$) de las fibras orientadas

Como se puede observar en la Tabla 1.6, las poliimidas que presentan mayor rigidez en su estructura tienen las propiedades más sobresalientes para ser usadas como fibras de alto rendimiento. Es el caso de la 2,2'-dimetilbencidina, 2,2'-DiMeBz. Un trabajo importante se desarrolló en el Grupo de Investigación en Polímeros de Alto Rendimiento del IIM de la

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

UNAM [59], allí se utilizaron poliimidas a partir de anhídrido piromelítico y bencidina en estados de alta orientación. Los resultados mostraron que se pueden mejorar algunas propiedades de las presentadas por Kevlar. Sin embargo, una de las desventajas de las PIs en estado de alta orientación es que fueron poco autosoportables. Pero, si esta estructura es modificada utilizando bencidinas sustituidas con grupos laterales, se podrían obtener materiales autosoportables, y con propiedades mecánicas comparables a las del Kevlar. Estos materiales presentarían una alta estabilidad térmica, por pertenecer a la familia de las PI que presentan la estabilidad térmica superior dentro de todas las poliimidas conocidas: éstas pertenecen al grupo de las polipiromelitimidas.

A continuación se revisará de forma breve los tópicos más relevantes en la obtención de las poliimidas aromáticas lineales.

1.4 Síntesis de poliimidas, PI

El primer reporte sobre la reacción de una poliimida aromática fue presentado por T. Bogert y R. Renshaw [1] en 1908. El método de reacción de los monómeros en forma directa resultó en la formación de polvos de bajo peso molecular, que fueron difíciles de manejar por su infusibilidad e insolubilidad en disolventes orgánicos. En la década de los sesentas se dio un paso gigantesco al desarrollarse el método de policondensación conocido como de dos etapas, vía un precursor soluble, ácido poliámico, APA y patentado por Du Pont [2]. En la década de los ochentas se desarrolló un nuevo método conocido como policondensación en

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

un paso a altas temperaturas [60]. Este método fue el resultado de la búsqueda continua de nuevas poliimididas que fueran más fáciles de procesar y tuvieran mejor solubilidad. Para poder obtener las PIs por este método se necesita que sean solubles en disolventes orgánicos, generalmente disolventes fenólicos como el nitrobenzeno, *m*-cresol, etc. Las poliimididas que se desarrollan bajo la presente investigación únicamente tienen la posibilidad de ser sintetizadas por el método de policondensación en dos pasos. Teniendo en cuenta lo anterior, a continuación se hace una revisión de lo más fundamental del método de policondensación en dos etapas.

1.4.1 Síntesis de poliimididas por el método de dos pasos

La primera etapa de este método (Figura 1.10) incluye la formación de un prepolímero, el ácido poliámico, APA, a partir de un dianhídrido de ácido tetracarboxílico y una diamina primaria. El APA es altamente soluble en disolventes apróticos polares, tales como

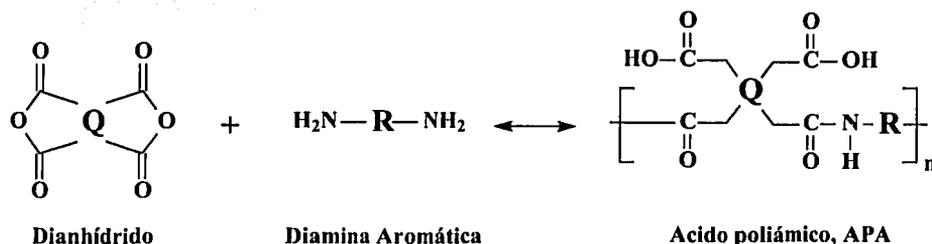


Figura 1.10: Obtención del ácido poliámico: primer paso

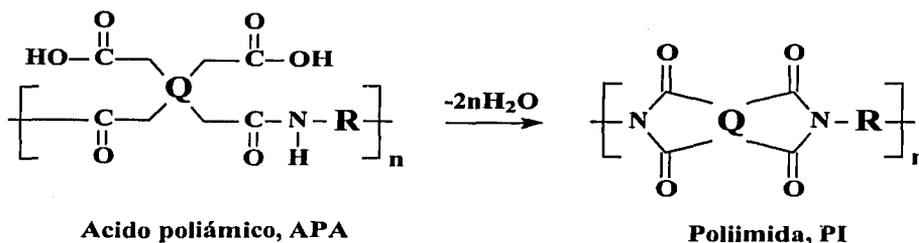


Figura 1.11: Ciclodeshidratación del ácido poliámico: segundo paso

N-metilpirrolidona, NMP, *N,N'*-dimetilformamida, DMF, o *N,N'*-dimetilacetamida, DMAA, a temperatura ambiente. Esta solución de APA, con concentraciones en un intervalo de 10 a 30 % en sólidos, es la que se usa para la fabricación de películas, recubrimientos ó fibras.

La segunda etapa (Figura 1.11) consiste en convertir el prepolímero en la poliimida final, que en muchos casos resultan en poliimidadas que son insolubles o improcesables. La reacción de ciclodeshidratación (imidación térmica) puede ser inducida térmicamente por calentamiento a altas temperaturas (300-400 °C); o químicamente (imidación química) usando un agente químico deshidratante, tal como el anhídrido acético acompañado por una amina terciaria. Esta deshidratación se realiza generalmente a temperaturas comprendidas entre 0 y 80 °C. En la mayoría de casos, la imidación química es seguida por un corto tratamiento térmico a vacío para remover los disolventes residuales.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Síntesis del ácido poliámico: primer paso

La reacción de acilación de diaminas aromáticas con dianhídridos de ácidos tetracarboxílicos involucra una reacción de sustitución nucleofílica del átomo de carbono SP^2 del grupo carbonilo con la amina (nucleófilo). Generalmente esta reacción puede ser considerada como de segundo orden reversible [1, 6, 45, 61]. De esta forma, en combinación de diferentes dianhídridos y diaminas se pueden producir ácidos poliámicos de alto peso molecular. Excepciones a esta regla son las diaminas fluoradas, con las cuales se obtienen pesos moleculares menores que las correspondientes sin flúor [41, 42]. La razón de este comportamiento es que el flúor afecta en la basicidad de la diamina, disminuyéndola, en ocasiones tan fuertemente, que la reacción no se puede desarrollar [42]. El caso contrario lo representa el dianhídrido, el flúor aumenta su afinidad electrónica, aumentando la reactividad de éste.

La síntesis de los APAs es sensible a la estequiometría de la reacción. Pequeños desbalances (hasta menores de 1 %) en las proporciones estequiométricas de los reactivos pueden resultar en la obtención de un prepolímero con bajo peso molecular. De acuerdo con la ecuación de Flory (Ecuación 1.2) para el grado de polimerización promedio numeral, \bar{x}_n en la policondensación, para monómeros del tipo A-A y B-B.

$$\bar{x}_n = \frac{1+r}{2r(1-p) + 1-r} \quad (1.2)$$

donde $r = \frac{N_A}{N_B}$ (número inicial de grupos funcionales A/número inicial de grupos funcionales B), p es la fracción de grupos A que han reaccionado en un período de la reacción.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La reacción exige unos estrictos requerimientos de pureza de los monómeros y de los disolventes, además del orden en que son agregados. Generalmente se obtienen pesos moleculares altos cuando se agrega el dianhídrido en forma sólida a la solución de la diamina. En muchos casos se usa un pequeño exceso de dianhídrido (1-3 %) para compensar las posibles pérdidas por hidrólisis del dianhídrido, que puede ocurrir en la manipulación o con las pequeñas trazas de agua que pueden tener los disolventes [5, 45]. La reacción en disolventes apróticos es favorecida porque incrementa la afinidad electrónica en el dianhídrido y la basicidad en la diamina [6, 62]. Antes del procesamiento se debe almacenar el prepolímero por abajo de 0 °C para impedir la pérdida del peso molecular, específicamente porque a mayores temperaturas se puede ciclodeshidratar el APA, generando agua y produciéndose ataques nucleofílicos sobre éste [63].

Imidación térmica de los APAs. Este método para producir las PIs es descrito ampliamente en la literatura [64, 65, 66, 67, 68]. El método involucra un calentamiento gradual de las películas (fibras o recubrimientos) de ácido poliámico arriba de 300 °C durante 30 a 60 min. Este ciclo de calentamiento permite una conversión de 92-99 %, que es considerado como el tope en la conversión.

Uno de los problemas por los que no se llega a conversiones de 100 % es el efecto de *interrupción cinética* [45, 65]. Se encontró que la imidación térmica se desarrolla en dos etapas, una rápida y otra lenta. La primera puede ser considerada como una reacción de primer orden [69] con una energía de activación de 25 $\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$ y una entropía de activación

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

de -10 e. u. En la segunda etapa, comúnmente después de una conversión de 30-40 %, la constante de reacción llega a ser variable y decrece continuamente con el incremento del grado de imidación [70].

Este efecto ha sido explicado cinéticamente por la no equivalencia de unidades de ácido ámico y el incremento en la limitación de la movilidad de la cadena polimérica durante la ciclación [1, 45, 65]. En la Figura 1.12 se muestran dos configuraciones de la estructura del ácido ámico.

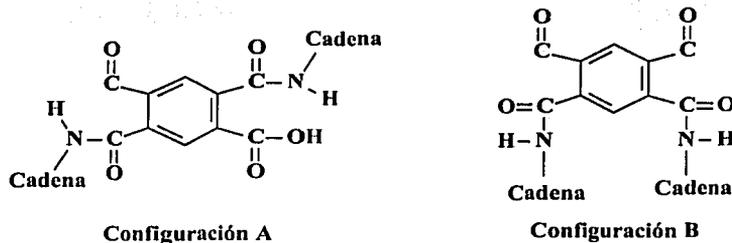


Figura 1.12: Configuraciones del ácido poliámico

De acuerdo a la Figura 1.12, la configuración A es la más favorable por el mínimo cambio en su geometría y, en consecuencia, con movimientos menos restrictivos para lograr la ciclodeshidratación. La configuración B es la menos favorable para el proceso de imidización, porque es más difícil que la cadena polimérica se pueda reordenar a configuraciones más favorables, requiriéndose cambios más significativos en la geometría del polímero y movimientos más fuertes para lograr la ciclodeshidratación.

El reordenamiento de la macrocadena puede ser más fácil en la primera etapa (rápida) de esta reacción, mientras se conserva un copolímero de APA y PI, debido al estado de

mayor elasticidad que aún prevalece. Sin embargo, con el transcurso de la reacción, se empiezan a incrementar las unidades de imida que le dan mayor rigidez, y las interacciones intermoleculares son cada vez mayores, además, pasa al estado vítreo, donde las restricciones para la movilidad de la cadena aumentan [1].

La conversión también se ve afectada dramáticamente por los disolventes residuales, porque pueden producir un efecto plastificante, el cual aumenta la conversión. Se ha encontrado que los APAs secados minuciosamente a una temperatura de 80 °C, hasta lograr un peso constante, contienen de 25-30 % de disolvente amídico (dos unidades de disolvente por unidad repetitiva en el polímero) que producen puentes de hidrógeno con los hidrógenos del grupo carboxilo [1, 5, 70]. El disolvente es liberado del polímero en la etapa rápida de imidización que ocurre entre 100 y 200 °C. Entonces, la reacción continúa en el estado no plastificado. El efecto de plastificación a causa de los disolventes amídicos en la imidización térmica fue ilustrado por Kardash et al. [71].

Las unidades de ácido amídico que quedan después de la ciclodeshidratación térmica (de 1-8 %) le confieren menor estabilidad hidrolítica y son considerados como *defectos de sitio*. Este efecto es más crítico entre más rígidas son las cadenas.

La imidación térmica en estado condensado, tiene efectos diferentes en la conversión dependiendo de la rigidez o flexibilidad de la cadena. La conversión aumenta entre mayor es la flexibilidad de la macromolécula, y viceversa.

Uno de los procesos más difíciles es determinar el grado de imidación. La técnica de FTIR

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

es una de las más usadas para el caso. La Ecuación 1.3 es la que comúnmente se utiliza en este caso, donde el subíndice *zero* significa el 100 % de imidación y el subíndice *t* el proceso llevado a diferentes tiempos a una temperatura establecida. I_{ref} es la banda de referencia que puede ser alguna señal aromática, la cual no debe tener variaciones significativas desde que es ácido poliámico y durante toda la ciclodeshidratación, y I_{imida} es alguna banda que represente a la imida y tenga la menor influencia posible de otras bandas vecinas y durante el proceso de imidación.

$$\%Imidacion = \frac{\left(\frac{I_{imida}}{I_{ref}}\right)_t}{\left(\frac{I_{imida}}{I_{ref}}\right)_0} \times 100\% \quad (1.3)$$

El intrecruzamiento es otro factor importante en la imidación térmica. Por debajo de 300 °C aparentemente no se presenta, y existen numerosos ejemplos de PI-AL que son solubles en disolventes orgánicos o ácidos fuertes. En contraste, el calentamiento por arriba de esta temperatura por períodos prolongados de tiempo puede resultar en un intrecruzamiento, y la mayoría de poliimidas llegan a ser insolubles bajo estas condiciones. Sin embargo, no es claro que ésta sea debida al intrecruzamiento o al mejor empacamiento de las cadenas.

Imidación química de los APAs. Los APAs también pueden ser convertidos a la poliimida final por tratamiento químico con anhídridos de ácidos carboxílicos alifáticos y aminas terciarias [72]. En contraste con la imidación térmica, la imidación química se desarrolla en condiciones menos drásticas de temperatura, por lo general en un intervalo de 0 a 80 °C. La inmersión de las películas de APA en la mezcla imidizante provoca un hinchamiento en

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

los prepolímeros insolubles, permitiendo la difusión del anhídrido y la amina terciaria, y de esta forma se logra el eficiente proceso de deshidratación.

La cinética y los mecanismos de imidación química han sido ampliamente discutidos, tanto en la forma polimérica [73, 74, 76] como utilizando compuestos modelo [75, 77, 78, 79, 80, 81]. Se encontró que el proceso cinético de imidación química puede ser descrito como aparece en la Figura 1.13.

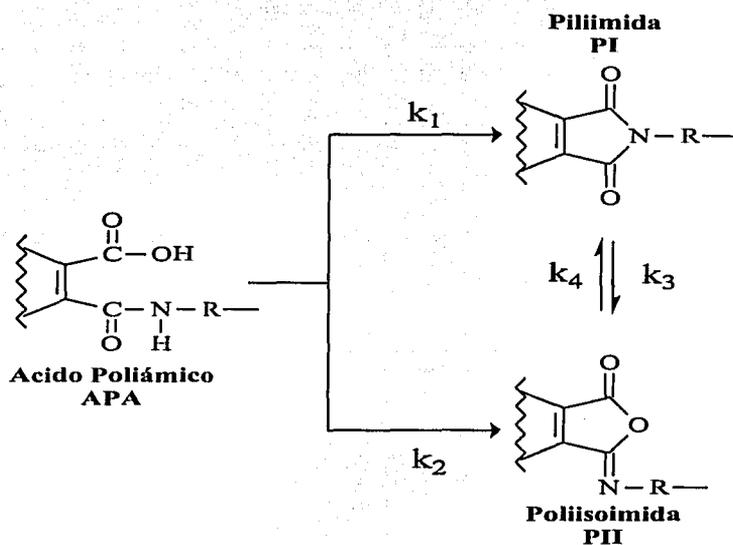


Figura 1.13: Esquema de la cinética de ciclodeshidratación química

La dirección de la reacción a la imida o isoimida depende de las propiedades y concentración de la mezcla imidizante. Los anhídridos fuertemente ácidos (como el anhídrido trifluoroacético) son favorables para la formación de la isoimida. Se pueden obtener conversiones a la imida de 88-90 % cuando se usa anhídrido acético en combinación con piridina,

quinolina, isoquinolina. Sin embargo, no se pueden obtener conversiones del 100 % debido al equilibrio que existe entre la formación de imida e isoimida [75, 77]. Las isoimidas son conocidas por ser susceptibles a ataques nucleofílicos y pueden ser fácilmente hidrolizadas al ácido poliámico [77]. Por estas razones, las isoimidas son también consideradas como *defectos de sitio*, y su presencia en la poliimida final trae efectos negativos para la estabilidad térmica e hidrolítica [82]. Los grupos iminolactónicos pueden ser fácilmente atacados por reacciones nucleofílicas [83, 84]. La concentración de los grupos iminolactónicos puede ser minimizada por isomerización térmica de la isoimida a la imida, calentando a 300-400 °C. Sin embargo, esta reacción de isomerización también presenta los mismos efectos de interrupción cinética que la ciclodeshidratación térmica. Y de igual manera que en el caso térmico, la rigidez de la estructura polimérica influye notablemente en la isomerización térmica. Para las estructuras rígidas tales como la PMDA-Bz, la concentración de unidades de isoimida pueden ser de hasta un 7 %, y para estructuras más flexibles como PMDA-ODA, puede tener un máximo de 3 % [85], bajo condiciones iguales, 400 °C por 30 min.

Este método es bastante útil cuando se trata de las PIs que tienen estructuras rígidas. Es conocido que cuando estos polímeros se obtienen por imidación térmica, las películas no son autosoportables, en contraste a las obtenidas por imidación química que pueden tener hasta un 100 % de elongación a la ruptura. Comercialmente, se ha usado imidación química desde mediados de la década de los ochenta en la producción de las películas de PI Novax[®] de Mitsubishi Co. basada en el copolímero de PMDA y ODA/3,3'-dimetilbencidina.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Capítulo 2

Desarrollo Experimental

2.1 Materiales y equipos

Las sustancias químicas se encuentran tabuladas de la siguiente manera: diaminas y dianhídridos en las Tablas 2.1 y 2.2, reactivos para la obtención de los compuestos modelo en la Tabla 2.3, disolventes en la Tabla 2.4 y deshidratantes en la Tabla 2.5.

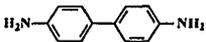
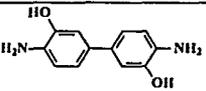
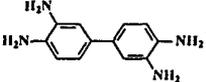
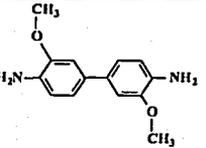
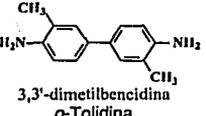
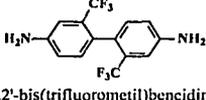
La sublimación se hizo en un sistema de alto vacío, que se compone principalmente de una bomba de difusión Alcatel PDR-250, con una velocidad de evacuación de gases de 150 $\frac{l}{s}$ y alcanza una presión de hasta 1×10^{-6} mm de Hg (alto vacío); la cual esta acoplada a una bomba mecánica de vacío Alcatel CIT 2005.

Las destilaciones se hicieron a presión reducida usando una bomba Büchi B-721, a la temperatura y la presión adecuada, como se encontró en la literatura [86].

2.1.1 Monómeros utilizados en la policondensación de las poliimidas

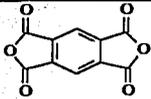
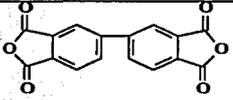
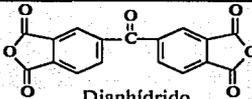
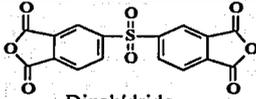
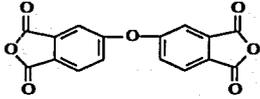
Las Tabla 2.1 y 2.2 muestran los reactivos con sus características más importantes, así como los métodos y condiciones de operación adecuadas para obtenerlos como monómeros tipo policondensación.

Tabla 2.1: Diaminas utilizadas en las síntesis de PIs

No.	ESTRUCTURA Y NOMBRE	Pureza y Proveedor	Métodos de Purificación	Punto de Sublimación °C	Punto de Fusión °C
1	 Benzidina Bz	95 % Aldrich Co.	- 2 recristalizaciones de etanol. - 3 sublimaciones	120	180
2	 3,3'-dihidroxibenzidina HAB	99,3 % Chriskev Co.	- 1 recristalización de la mezcla etanol-THF, 50:50 por volumen. - 2 sublimaciones	200	Descompon arriba de 300 °C
3	 3,3'-diaminobenzidina DAB	99 % Aldrich Co.	- 1 recristalización de isopropanol. - 1 sublimación	160	175
4	 3,3'-dimetoxibenzidina DMB	97 % Aldrich Co.	- 1 recristalización de etanol. - 2 sublimaciones	110	158
5	 3,3'-dimetilbenzidina o-Tolidina	98 % Chriskev Co.	- 1 recristalización de etanol. - 2 sublimaciones	100	129
6	 2,2'-bis(trifluorometil)benzidina ABL21	99 % Chriskev Co.	- 2 sublimaciones	120	185

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 2.2: Dianhídridos utilizados en las síntesis de PIs

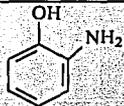
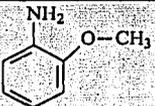
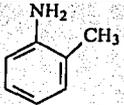
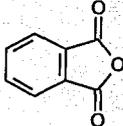
No.	ESTRUCTURA Y NOMBRE	Pureza y Proveedor	Métodos de Purificación	Punto de Sublimación °C	Punto de Fusión °C
7	 <p>Dianhídrido 1,2,4,5-bencentetracarboxílico ó Dianhídrido piromelítico, PMDA</p>	99 % Chriskev Co.	- 2 recrystalizaciones en anhídrido acético - 2 sublimaciones	130	185
8	 <p>Dianhídrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico BPDA</p>	99,5 % Chriskev Co.	- 2 recrystalizaciones en anhídrido acético - 1 sublimación	230	300
9	 <p>Dianhídrido 3,3',4,4'-benzofenontetracarboxílico BTDA</p>	99 % Chriskev Co.	- 2 recrystalizaciones en anhídrido acético - 1 sublimación	190	225
10	 <p>Dianhídrido 3,3',4,4'-difenilsulfónico, DSDA</p>	99,4 % Chriskev Co.	- 2 recrystalizaciones en anhídrido acético - 1 sublimación	180	287
11	 <p>Anhídrido 4,4'-oxidifalico ODPA</p>	99 % Chriskev Co.	- 2 recrystalizaciones en anhídrido acético - 1 sublimación	180	226

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.1.2 Reactivos utilizados en la obtención de compuestos modelo

La Tabla 2.3 muestra las condiciones de pureza, los métodos de purificación y los puntos de ebullición o sublimación, de acuerdo al estado físico en condiciones ambientales. Las aminas fueron destiladas a vacío, porque se oxidan fácilmente. El *o*-aminofenol, por sus condiciones físicas se sublimó. El anhídrido ftálico, que es susceptible de hidrólisis, también se sublimó. De esta forma se logró mayor rendimiento en las reacciones y la obtención de productos con la menor cantidad de impurezas.

Tabla 2.3: Reactivos para la obtención de compuestos modelo

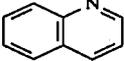
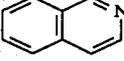
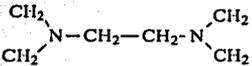
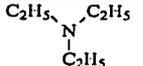
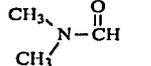
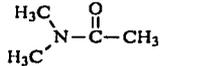
No.	ESTRUCTURA Y NOMBRE	Pureza y Proveedor	Métodos de Purificación	Punto de Ebullición, pc. ó Fusión, pf. °C
12	 <chem>Nc1ccccc1O</chem> <i>o</i> -aminofenol	98 % Aldrich Co.	- 1 sublimación a 80 °C	pf. 125
13	 <chem>COC1=CC=C(N)C=C1</chem> <i>o</i> -anisidina	99 % Aldrich Co.	- Se destiló a vacío: 76 °C y 7.5 mm de Hg.	pc. 225
14	 <chem>Cc1ccccc1N</chem> <i>o</i> -toluidina	98 % Aldrich Co.	- Se destiló a vacío: 82 °C y 8.7 mm de Hg.	pc. 200
15	 <chem>O=C1OC(=O)c2ccccc12</chem> Anhídrido Ftálico	99 % Aldrich Co.	- 1 sublimación a 95 °C	pf. 132

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.1.3 Disolventes

La mayoría de los disolventes son higroscópicos y esto tiene acciones nefastas sobre la reacción de policondensación, hidrolizando al dianhídrido, y así, hay desequilibrio en la estequiometría. La Tabla 2.4 muestra los métodos de purificación y los puntos de ebullición.

Tabla 2.4: Disolventes usados en las síntesis de los polímeros

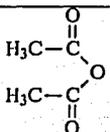
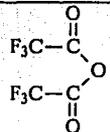
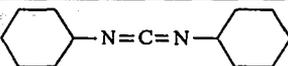
No.	ESTRUCTURA Y NOMBRE	Pureza y Proveedor	Purificación	Punto de ebullición, $^{\circ}\text{C}$
16	 Piridina	99.7 % J. T. Baker	- Se secó con CaH_2 - Destilación a presión reducida: 51°C y 88.5 mm de Hg. - Se almacenó sobre mallas de 4 A.	115
17	 Quinolina	98 % Aldrich Co.	- Se secó con CaH_2 - Destilación a presión reducida: 97°C y 8.5 mm de Hg. - Se almacenó sobre mallas de 4 A.	237
18	 Isoquinolina	97 % Aldrich Co.	- Se secó con CaH_2 - Destilación a presión reducida: 101°C y 8.5 mm de Hg. - Se almacenó sobre mallas de 4 A.	242
19	 $\text{N,N',N'',N'''}\text{-tetrametiletilendiamina}$	99 % J. T. Baker	- Se secó con CaH_2 - Destilación a presión reducida: 76°C y 8.5 mm de Hg. - Se almacenó sobre mallas de 4 A.	120
20	 Trietilamina	99.5 % J. T. Baker	- Se secó con CaH_2 - Destilación a presión reducida: 30°C y 88.5 mm de Hg. - Se almacenó sobre mallas de 4 A.	88
21	 1-metilpirrolidona	99+ % Aldrich Co.	- Se secó con CaH_2 - Destilación a presión reducida: 92.3°C y 8.5 mm de Hg. - Se almacenó sobre mallas de 4 A.	202
22	 $\text{N,N}'\text{-dimetilformamida}$	99+ % Aldrich Co.	- Se secó con CaH_2 - Destilación a presión reducida: 40°C y 8.5 mm de Hg. - Se almacenó sobre mallas de 4 A.	154
23	 $\text{N,N}'\text{-dimetilacetamida}$	99+ % Aldrich Co.	- Se secó con CaH_2 - Destilación a presión reducida: 56°C y 8.5 mm de Hg. - Se almacenó sobre mallas de 4 A.	165

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.1.4 Deshidratantes

En la Tabla 2.5 se puede observar las características principales de los deshidratantes usados para la ciclación de los ácidos poliámicos.

Tabla 2.5: Deshidratantes usados en la ciclación de los APAs

No.	ESTRUCTURA Y NOMBRE	Pureza y Proveedor	Purificación	Punto de Ebullición, <i>pe.</i> ó de fusión, <i>pf.</i> °C
24	 Anhidrido acético	99+ % Aldrich Co.	Se usó sin purificación previa	<i>pe.</i> 139
25	 Anhidrido trifluoroacético	99+ % Aldrich Co.	Se usó sin purificación previa	<i>pe.</i> 42
26	 1,3-diciclohexilcarbodiimida	99 % Aldrich Co.	Se usó sin purificación previa	<i>pf.</i> 35

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.2 Síntesis de Poliimidas

Las poliimidas se sintetizaron utilizando el método convencional de dos pasos, que involucra la formación de un prepolímero, el APA (Figuras 2.1 y 2.2), seguido por la ciclodeshidratación térmica (Figuras 2.3 y 2.4) o catalítica (Figuras 2.5 y 2.6). En las secciones siguientes se

discute en más detalle la obtención de los polímeros a partir de PMDA-HAB y PMDA-DAB respectivamente. El procedimiento fue similar para la obtención de los demás polímeros.

La nomenclatura para identificar a todos los polímeros bajo esta investigación es la que se utiliza comúnmente en el campo de las PI-AL. En este caso, para designar una poliimida o una poliisoimida se parte de la abreviatura del dianhídrido, seguida por la estructura principal de la diamina, que para todos los polímeros corresponde a la de la bencidina, Bz. Finalmente, la posición y el grupo lateral en la diamina (bencidina), ya sea *orto* o *meta* con respecto al nitrógeno de esta. Por ejemplo, para la poliimida obtenida a partir de dianhídrido piromelítico, PMDA, y 3,3'-dimetoxibencidina, Bz-*o*-OCH₃, la nomenclatura sería de la siguiente manera: PMDA-Bz-*o*-OCH₃; además que con estos tipos de designación, se hace énfasis a los grupos laterales, que proporcionan en el comportamiento fisicoquímico particular de cada poliimida estudiada en esta investigación.

2.2.1 Síntesis del precursor, ácido Poliámico, APA

Los ácidos poliámicos fueron preparados a temperatura ambiente por policondensación de un dianhídrido y de una diamina aromáticos como se puede mirar en las Figuras 2.1 y 2.2. Primero, se disuelve la diamina en un disolvente amídico como DMF, DMAA, NMP, etc. a temperatura ambiente; posteriormente se agrega la cantidad estequiométrica del dianhídrido manteniendo una agitación vigorosa y constante durante aproximadamente 4 horas. Todos los APAs fueron almacenados a 0 °C antes de realizarles el procesamiento a la forma final de la poliimida, la razón es que a temperaturas de alrededor de 35 °C se produce una

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

hidrolización continua, en mayor grado del ácido poliámico, por el agua producida en la lenta ciclodeshidratación de los APA a la poliimida respectiva (la cual tiene bajas conversiones, de 5 a 7 %) y por las reacciones de intercambio que existen entre los reactivos que no reaccionaron y los grupos *o*-carboxiamida del APA [87]. A continuación se describen en detalle los dos casos que presentaron algunas particularidades especiales.

1. Obtención del ácido poliámico a partir de dianhídrido piromelítico, PMDA, y 3,3'-dihidroxibencidina, HAB.

En un matraz de 3 bocas cónico se pesaron 0.6471 g de HAB (2.9925 mmol), se agregaron 10 ml de DMF seca y se mantuvo desde este momento en agitación continua a temperatura ambiente.

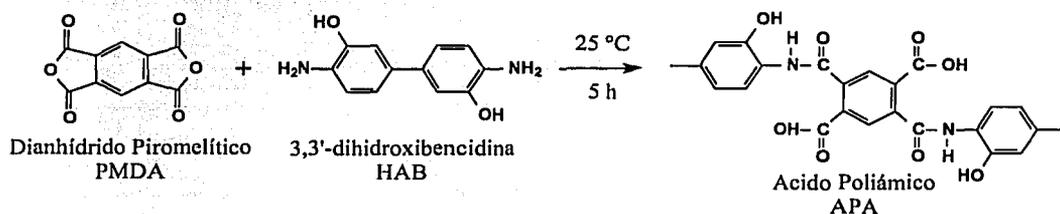


Figura 2.1: Síntesis del APA a partir de PMDA y HAB: Primer paso

Una vez disuelta la diamina se agregó en forma sólida la cantidad estequiométrica de PMDA: 0.6527 g (2.9925 mmol) en un tiempo aproximado de 3 minutos. La solución tuvo una concentración de 13 % ($\frac{\text{peso}}{\text{volumen}}$) de sólidos. Se observó la formación de una solución transparente y de un tenue color amarillo, que incrementó su viscosidad con el tiempo. La reacción se mantuvo con agitación mecánica durante aproximadamente

4 horas . Finalmente, se almacena a 0 °C (Figura 2.1).

La viscosidad alcanzada por los polímeros bajo esas concentraciones de sólidos son lo suficientemente altas (alrededor de $2 \frac{dl}{g}$), en términos de viscosidad inherente. Por lo que fue necesario utilizar un agitador mecánico (Arrow 850).

La síntesis de todos los prepolímeros tiene el mismo procedimiento anterior, excepto para la que se describe a continuación.

2. Obtención del ácido poliámico a partir de anhídrido piromelítico, PMDA, y 3,3'-diaminobencidina, DAB.

En un matraz bola de 1 boca, se pesaron 0.2477 g (1.1560 mmol) de DAB, se disolvieron en 4 ml de DMF seca y se mantuvo en agitación vigorosa y continua a una temperatura de 0 °C.

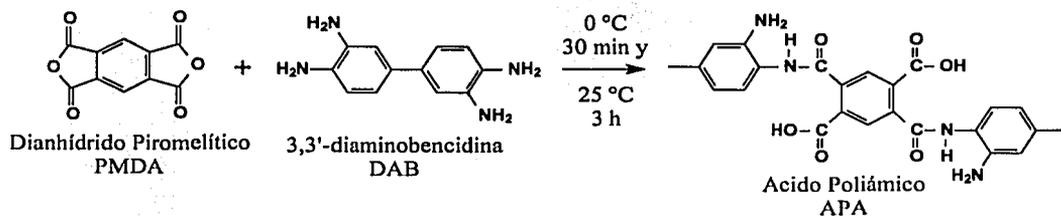


Figura 2.2: Síntesis del APA a partir de PMDA y DAB: Primer paso

En un vaso de precipitados se pesó 0.2522 g (1.1560 mmol) de PMDA y se disuelven en 4 ml de DMF. Se agregó gota a gota la solución de PMDA sobre la de la diamina en un tiempo aproximado de 20 minutos. Se utilizaron 2 ml más de DMF para enjuagar el vaso de precipitados y no desequilibrar la estequiometría de la reacción. La solución

final tuvo una concentración de 5 % ($\frac{\text{peso}}{\text{volumen}}$) de sólidos. Se observó la formación de una solución transparente que tiene color amarillo. Después de 30 minutos de reacción, se llevó gradualmente a la temperatura ambiente y se dejó en agitación continua por un tiempo de 3 horas aproximadamente. Finalmente, se almacena a 0 °C (Figura 2.2). La viscosidad inherente para este APA fue significativamente menor ($0.5 \frac{dL}{g}$). Debido a lo anterior, solamente se utilizaron agitadores magnéticos para el desarrollo de la reacción.

2.2.2 Ciclodeshidratación Térmica del APA

La imidación térmica (Figuras 2.3 y 2.4) de los ácidos poliámicos procesados a películas (Sección 2.3) se desarrolló bajo las mismas condiciones para todos, debido a que la historia térmica influye notablemente en las diferentes propiedades. En la literatura se recomiendan varios caminos para llevar a cabo esta ciclodeshidratación [45].

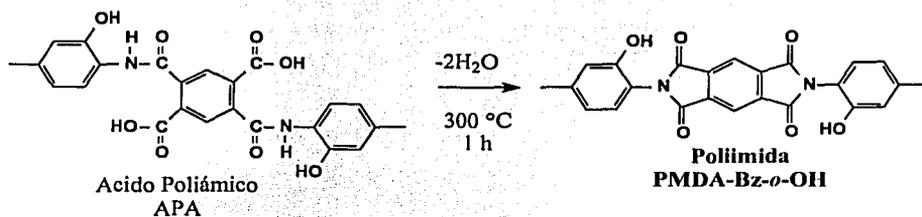


Figura 2.3: Ciclodeshidratación térmica del APA a partir de PMDA y HAB: segundo paso

En este caso, se utilizaron los métodos particulares desarrollados en el Grupo de Investigación de Polímeros de Alto Rendimiento del IIM-UNAM: las películas del prepolímero se

sujetaron en marcos de metal de 6 por 10 cm con el propósito de conservar la mejor textura posible; a continuación se las sometió a un precalentamiento a 100 °C por 1 hora y a 10⁻² mm de Hg para deshacerse de la mayor cantidad de disolvente; posteriormente se calienta a una velocidad de 10 $\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ hasta 300 °C bajo las mismas condiciones de vacío, y se mantiene a esta temperatura durante 1 hora.

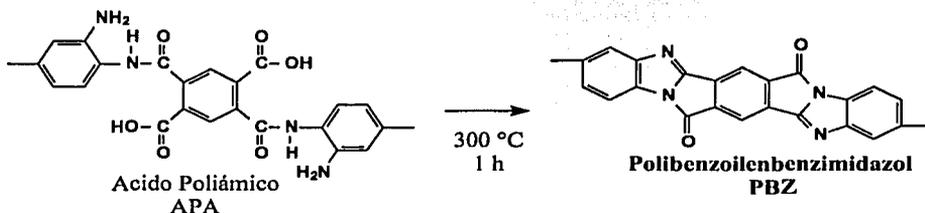


Figura 2.4: Ciclodeshidratación térmica del APA a partir de PMDA y DAB: segundo paso

Para alcanzar las condiciones de temperatura y presión descritas anteriormente, se utilizó un horno de vacío VWR 1410-M acoplado a una bomba mecánica Alcatel CIT-2005 que alcanza niveles de vacío de 10⁻² mm de Hg.

Las poliimidas que se obtuvieron por este método aparecen en la Tabla 2.6 de la página 58, correspondiendo a las entradas 27, 28, 30, 31, 33; y la Tabla 2.7 de la página 59, correspondiendo a las entradas 34, 36, 38, 40, con sus respectivas nomenclaturas.

2.2.3 Ciclodeshidratación Química del APA

La ciclodeshidratación química de las películas de prepolímero se llevó a cabo en presencia de los deshidratantes anhídrido acético y anhídrido trifluoroacético. La deshidratación estuvo

controlada por la acidez de los deshidratantes; conforme mayor fue la acidez, se favoreció hacia una mayor conversión a la la poliisoimida. En el otro caso, con anhídrido acético, el cual tiene menor acidez, fue acompañado de un catalizador para favorecer la conversión a la polimida. Sin embargo, después del tratamiento puede quedar hasta un 15 % de ciclos lactónicos (isoimida) dependiendo de la naturaleza de cada estructura en particular [75, 77, 77].

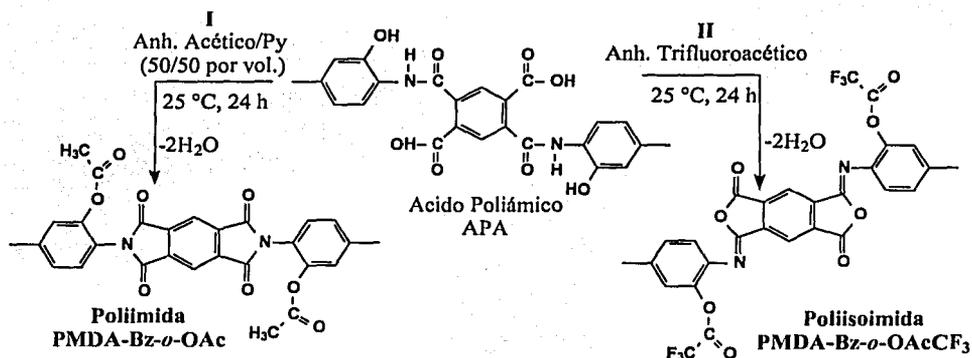


Figura 2.5: Ciclodeshidratación química del APA a partir de PMDA y HAB: segundo paso

La imidación química de las películas (Figuras 2.5-I y 2.6-I) se utilizó la mezcla imidizante de anhídrido acético y piridina en una proporción de 50:50 por volumen. Las películas de APA se sumergieron en la mezcla imidizante por un lapso de 24 horas a una temperatura de 25 °C. Una vez terminado el proceso de ciclodeshidratación, fue necesario extraer toda la cantidad de deshidratante (anhídrido acético) y catalizador (piridina) de las películas. Para lograr este objetivo se siguió el procedimiento que a continuación se describe:

1. Extracción en tolueno y en ultrasonido por 30 minutos a condiciones ambientales.

- Extracción en acetona y en ultrasonido por 30 minutos a condiciones ambientales.
- Se montaron en marcos de metal adecuados de acuerdo al estudio que se les realizó (Sección 2.3 de la página 64). Este montaje se realizó dentro de acetona, para evitar la contracción brusca de las películas por la salida del disolvente durante la manipulación.
- Se dejaron bajo una campana de extracción por 1 hora, para que se volatilizara la acetona en exceso que quedó después de las dos extracciones.
- Finalmente, se sometieron a una extracción en una estufa a vacío a 100 °C por 5 horas. Después de estos procedimientos, las películas se desmontaron de los marcos y quedaron listas para realizarles los estudios.

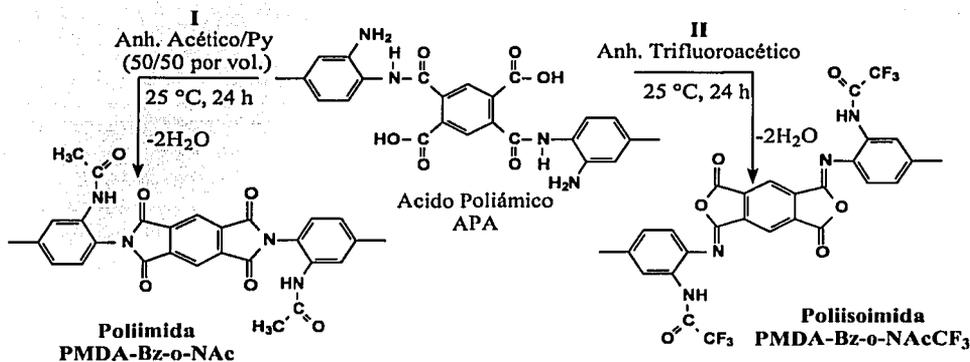


Figura 2.6: Ciclodeshidratación química del APA a partir de PMDA y DAB: segundo paso

Las poliimididas obtenidas por este método aparecen en la Tabla 2.6 de la página 58, correspondiendo a las entradas 27, 29, 30, 31, 32, 33; y la Tabla 2.7 de la página 59, correspondiendo a las entradas 35, 37, 39, 41, con sus respectivas nomenclaturas.

Tabla 2.6: Estructura y nomenclatura de poliimidas rígidas

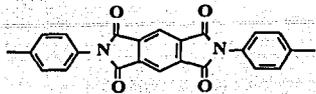
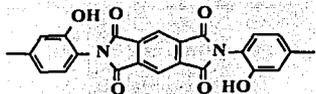
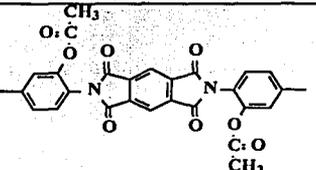
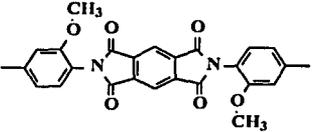
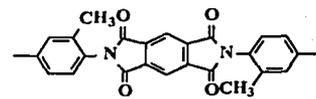
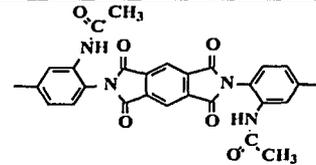
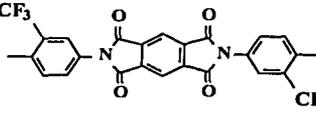
No.	Nomenclatura	Estructura
27	PMDA-Bz	
28	PMDA-Bz- <i>o</i> -OH	
19	PMDA-Bz- <i>o</i> -OAc	
30	PMDA-Bz- <i>o</i> -OCH ₃	
31	PMDA-Bz- <i>o</i> -CH ₃	
32	PMDA-Bz- <i>o</i> -NAc	
33	PMDA-Bz- <i>m</i> -CF ₃	

Tabla 2.7: Estructura y nomenclatura de poliimidas flexibles

No.	Nomenclatura	Estructura
34	BPDA-Bz- <i>o</i> -OH	
35	BPDA-Bz- <i>o</i> -OAc	
36	BTDA-Bz- <i>o</i> -OH	
37	BTDA-Bz- <i>o</i> -OAc	
38	DSDA-Bz- <i>o</i> -OH	
39	DSDA-Bz- <i>o</i> -OAc	
40	ODPA-Bz- <i>o</i> -OH	
41	ODPA-Bz- <i>o</i> -OAc	

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Cuando se usó anhídrido trifluoroacético para la ciclodeshidratación del ácido poliámico se obtuvo uno de los dos isómeros, la poliisoimida. Estudios anteriores demostraron que cuando se usa éste deshidratante se obtiene conversiones a ciclo lactónico cercanas al 97 % [74, 82, 88, 89, 90].

Una vez elaboradas las películas de ácidos poliámicos, siguiendo los procedimientos descritos en la Sección 2.3, la ciclodeshidratación se llevó a cabo de la siguiente manera (Figuras 2.5-II y 2.6-II):

1. Para los APAs que se secaron intensamente, se utilizó una mezcla de anhídrido trifluoroacético/dicloroetano, 50:50 por volumen. La función del dicloroetano es hinchar a las películas y permitir la difusión del anhídrido y lograr la ciclodeshidratación. Las películas estuvieron en la solución durante 24 horas.
2. Para los APAs a los que no se les evaporó totalmente el disolvente (DMF) se introdujeron únicamente en el anhídrido durante 24 horas.

Todas las poliisoimidias sintetizadas por este método aparecen en las Tablas 2.8 de la página 61 y 2.9 de la página 62, con su nomenclatura.

En los dos casos anteriores, las películas se lavaron con éter por 10 minutos en presencia de ultrasonido, finalmente se las secó a temperatura ambiente y a alto vacío (10^{-6} aprox.) por 2 horas. Se minimizó el tiempo en el cual las películas permanecieron en contacto directo con el medio ambiente para evitar la hidrolización del grupo lactónico y así obtener medidas reproducibles.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 2.8: Estructura y nomenclatura de poliisoimidas rígidas

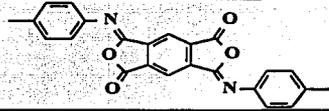
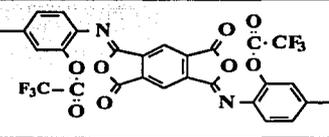
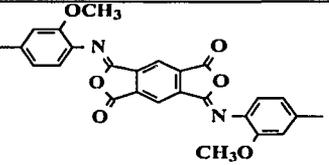
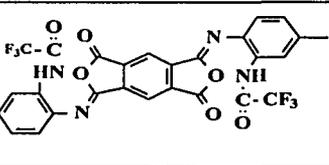
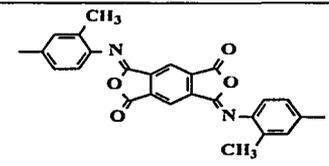
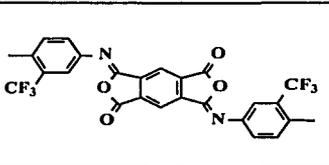
No.	Nomenclatura	Estructura
42	PMDA-Bz	
43	PMDA-Bz- <i>o</i> -OAcCF ₃	
44	PMDA-Bz- <i>o</i> -OCH ₃	
45	PMDA-Bz- <i>o</i> -NAcCF ₃	
46	PMDA-Bz- <i>o</i> -CH ₃	
47	PMDA-Bz- <i>m</i> -CF ₃	

Tabla 2.9: Estructura y nomenclatura de poliisomidas flexibles

No.	Nomenclatura	Estructura
48	BPDA-Bz- <i>o</i> -OAcCF ₃	
49	BTDA-Bz- <i>o</i> -OAcCF ₃	
50	DSDA-Bz- <i>o</i> -OAcCF ₃	
51	ODPA-Bz- <i>o</i> -OAcCF ₃	

2.2.4 Isomerización de las Poliisomidas, PII

La isomerización de las PII se llevó a cabo por dos métodos: térmica y químicamente, utilizando una base aromática o alifática terciaria.

Isomerización Térmica de las Poliisomidas

Una vez bien secas las PII, se calentaron lentamente desde temperatura ambiente hasta 350 °C y en vacío (10^{-6}), y se mantuvieron a estas condiciones durante 4 horas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Isomerización Química de las poliisoimidas

La isomerización de las PIIs a las respectivas PIs (Figura 2.7) se realizó utilizando piridina, quinolina o isoquinilina como catalizador, excepto para la poliisoimida a partir de PMDA-DAB que fue soluble en las mencionadas sustancias; debido a esto, se utilizó TMEDA ó TEA. Las películas se sumergieron en el catalizador correspondiente durante 24 horas y a 25 °C.

Para liberar las películas de los disolventes, se siguieron los pasos que se describen a continuación:

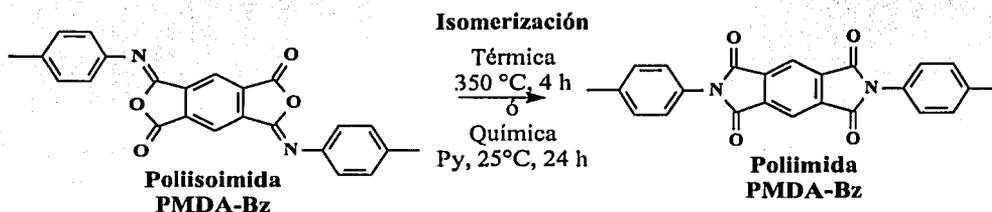


Figura 2.7: Isomerización química de poliisoimida a poliimida a partir de PMDA y Bz

1. Extracción en tolueno y en ultrasonido por 30 minutos a condiciones ambientales.
2. Extracción en acetona y en ultrasonido por 30 minutos a condiciones ambientales.
3. Se montaron en marcos de metal adecuados de acuerdo al estudio que se les realizó (Sección 2.3). Este montaje se realizó dentro de acetona.
4. Se dejaron bajo una campana de extracción por 1 hora, para que se volatilizara la acetona en exceso que quedó después de las dos extracciones.

5. Finalmente, se sometieron a una extracción en una estufa a vacío a 100 °C por 5 horas. Después de estos procedimientos las películas se desmontaron de los marcos y quedaron listas para realizarles los estudios.

2.3 Procesamiento a Películas Delgadas

Las soluciones de ácidos poliámicos que se almacenaron a 0 °C; se dejaron en agitación durante 30 minutos para que alcanzaran la temperatura ambiente y que fluyeran sin dificultad. Posteriormente fueron filtrados bajo presión, utilizando membranas de politetrafluoroetileno de 0.45 μm y 47 mm de diámetro. Este procedimiento es importante para quitar todas las impurezas insolubles, especialmente el polvo y pelusas adquiridas del medio ambiente durante la manipulación de la reacción y transvasado. Las partículas extrañas a la solución de prepolímero tienen influencia nefasta en la caracterización; especialmente en la medición de las propiedades mecánicas, y se acentúa aún más, cuando las películas son delgadas (alrededor de 5 μm).

Antes de realizar el procesamiento a películas, es indispensable que salgan todas las burbujas atrapadas en la solución para evitar la introducción de defectos mecánicos. Esto se logró dejando unos minutos la solución en ultrasonido.

Las películas se elaboraron sobre sustratos de silicio haciendo uso de la técnica de recubrimiento por giro [91]. Después de haber hecho las películas se las introdujo en un desecador y se las mantuvo a vacío (10^{-2} mm de Hg) durante 1 hora para lograr que se eva-

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

porara la mayor cantidad de disolvente y, además, evitar que se adhirieran polvo y pelusas. Posteriormente, en una estufa con el mismo nivel de vacío se calentaron gradualmente ($10 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$) hasta 75°C y se las mantuvo por 1 hora a esta temperatura. Los procedimientos anteriores se hacen para quitar el disolvente y evitar dañar a las películas por la evaporación brusca a más altas temperaturas.

Una vez secas las películas, se despegaron con cuidado de los sustratos de silicio con ayuda de navajas especiales, quedando listas para los procesos de ciclodeshidratación. Es importante no tocar con las manos el cuerpo de la película porque, una vez llevado el proceso de ciclación, aparecen reveladas fuertemente todas las malas manipulaciones. Las películas se obtuvieron en espesores de 5 a $75 \mu\text{m}$. Para realizar las medidas del espesor se utilizó un micrómetro Mitutoyo ID-C112E con capacidad de medida de 12.7 mm a 0.001 mm.

2.4 Compuestos Modelo

2.4.1 Síntesis

Los compuestos modelo se estudiaron para comprender claramente, tanto la esterificación del grupo *o*-OH como las complejas reacciones a altas temperaturas que existen entre los grupos laterales en posición *orto* al nitrógeno de la parte correspondiente a la diamina, y los ciclos imídicos.

2.4.2 Síntesis del ácido Ftalámico, AFA

La síntesis de los ácidos Ftalámicos, AFAs, se realizó a partir de anhídrido ftálico y las siguientes aminas o diamina: *o*-anisidina, *o*-toluidina, *o*-aminofenol y 3,3'-dihidroxibencidina, HAB. Las únicas reacciones que presentaron posibilidad de funcionalizarse cuando se ciclo-deshidrataron químicamente fueron las que tienen el grupo *o*-OH; en este caso, correspondió a los compuestos obtenidos a partir de las dos últimas aminas. La metodología para desarrollar estas reacciones fue similar; por tal motivo, se presenta en detalle únicamente la reacción entre anhídrido ftálico y HAB (Figura 2.8). Todos los compuestos modelo con sus nombres y puntos de fusión aparecen en la Tabla 2.10 de la página 70.

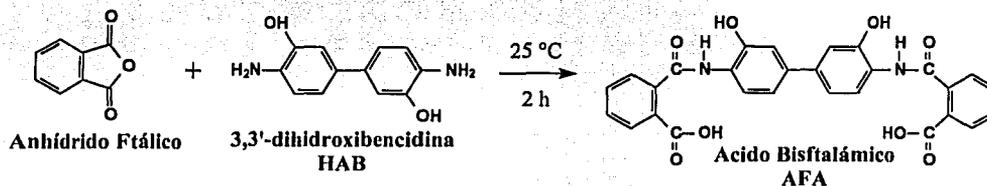


Figura 2.8: Obtención del ácido bisftalámico a partir de AF y HAB

Se disolvió 1.78 gramos (8.2 mmoles) de HAB en 30 ml de DMF, en seguida se agregó 2.43 gramos (16.4 mmoles) de anhídrido ftálico más un 5 % de exceso. Después de 12 horas se observa la formación de un precipitado blanco, el cual se filtró. De la solución del filtrado, se precipitó con agua la cantidad restante de ácido. La purificación se hizo precipitando sucesivamente con agua de una solución de cloroformo. El compuesto obtenido se seca a 100 °C y a 10^{-6} mm de Hg aproximadamente por 5 horas. El rendimiento fue de 88 %.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.4.3 Ciclodeshidratación térmica del AFA

La ciclodeshidratación térmica del AFA para obtener la *N,N'*[4,4'-(3,3'-dihidroxibifenil)]bisimida ó dihidroxibisimida (Figura 2.9) se logró por calentamiento a 250 °C y 10⁻⁶ mm de Hg por 2 horas en una ampollita de vidrio. En estas condiciones se observó la formación de una sustancia blanca que sublimó y se depositó en la parte menos caliente de la ampollita y correspondió a la dihidroxiiimida. Sin embargo, en estas condiciones de reacción se produjeron algunos otros compuestos no deseados y, además, existió un alto grado de reversibilidad de la reacción; obteniéndose rendimientos de 40 %.

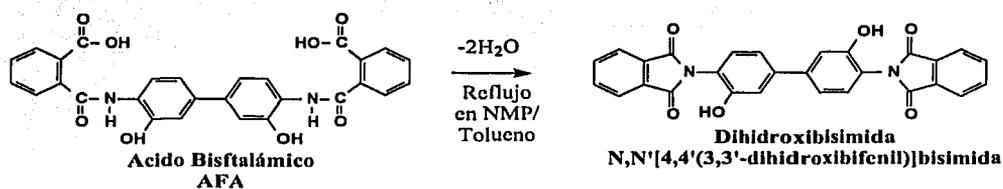


Figura 2.9: Obtención de la dihidroxibisimida por ciclodeshidratación térmica

Para mejorar el rendimiento y obtener una reacción más limpia, se utilizó el siguiente método: se disolvieron 2 g de AFA en 20 ml de NMP y a esta solución se le agregaron 10 ml de tolueno, dejándose en reflujo por un período de 4 h. Finalmente, en un rotavapor se evaporó el tolueno y la mayor cantidad de NMP. Se filtró y se obtuvo la dihidroxibisimida con un alto grado de pureza. El rendimiento fue cercano al 90 %.

2.4.4 Ciclodeshidratación Química del AFA

Al igual que en los polímeros, en los compuestos modelo, la ciclodeshidratación química también está acompañada por la producción de dos isómeros: la imida y la isoimida. La dirección para la obtención de uno u otro isómero también depende de la acidez del deshidratante. A mayor acidez, mayor es la obtención de ciclos de isoimida. Sin embargo, es conocido que utilizando agentes químicos como deshidratantes, no se obtienen conversiones completas (de 100 %) a imida o isoimida [75].

La conversión del AFA a la *N,N'*[4,4'-(3,3'-diacetoxibifenil)]bisimida ó diacetoxiimida (Figura 2.10-I) se realizó en condiciones ambientales en la mezcla imidizante de anhídrido acético/piridina en una proporción de 50:50 por volumen. Primero, se disolvió 1 g de AFA en 5 ml de piridina y después se adicionaron 5 ml del anhídrido que se dejaron en agitación constante durante 12 horas. En este intervalo de tiempo no se observó la formación de ningún precipitado. El producto, que es de color blanco, se separó precipitándole con agua; se secó a 100 °C y a vacío por 2 horas. Finalmente se recrystalizó de acetona. La reacción tuvo un rendimiento mayor al 95 %.

La ciclodeshidratación del AFA a la correspondiente isoimida (Figura 2.10-II) se realizó en condiciones ambientales en la mezcla de cloroformo y anhídrido trifluoroacético. El cloroformo se utilizó para disolver el AFA, debido a que el ácido bisftalámico es insoluble en el anhídrido y formó grumos en los cuales se impide que el deshidratante haga su función con mayor eficiencia.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

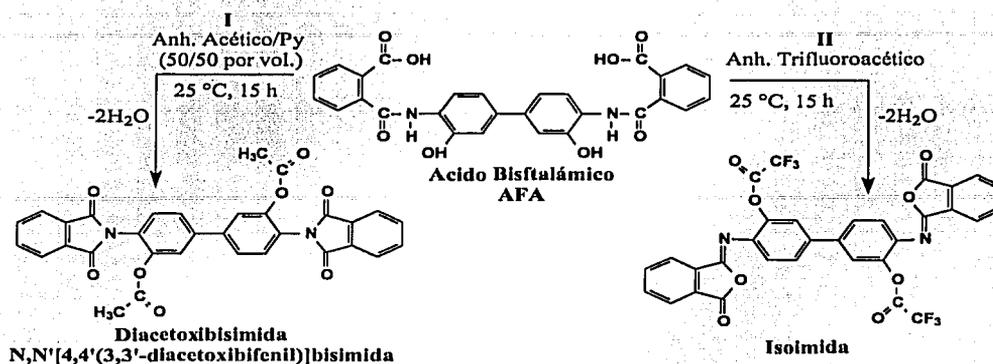


Figura 2.10: Obtención de la dihidroxibisimida por ciclodeshidratación química

En 15 ml de cloroformo se disolvieron 2 gramos de AFA a los que se les agregó 15 ml de anhídrido trifluoroacético. Se dejaron en agitación constante por 12 horas, al término de las cuales, se presentó un precipitado de color amarillo claro que se filtró y se lavó con éter. Finalmente se secó a temperatura ambiente por 1 hora a alto vacío (10^{-6} mm de Hg Aprox.). El rendimiento fue mayor al 90 %.

2.4.5 Isomerización Química de la Isoimida

La isoimida (Figura 2.11) se trató en condiciones ambientales con TMEDA. En 4 ml de TMEDA se agregó 1 g de la isoimida y se dejó en agitación constante durante 12 horas. El compuesto cambia del color amarillo a blanco. Se filtró y se lavó dos veces con acetona y luego con éter. Se purificó recrystalizando de acetona. Se secó a temperatura ambiente y a alto vacío (10^{-6} mm de Hg) durante 4 horas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 2.10: Estructura y nombre de los compuestos modelo

No.	Nombre	Estructura	pf, °C
52	N,N'[4,4'(3,3'-dihidroxibifenil)]bisimida		Se descompone arriba de 300 °C
53	N,N'[4,4'(3,3'-diacetoxibifenil)]bisimida		277.5-278.3
54	N-(2-hidroxifenil)ftalimida		226.6-227.4
55	N-(2-acetoxifenil)ftalimida		166.2-166.6
56	N-(2-metoxifenil)ftalimida		158.4-159.2
57	N-(2-metilfenil)ftalimida		181.3-181.6
58	N,N'[4,4'(3,3'-ditrifluoroacetoxibifenil)]bisisoimida		282-285

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

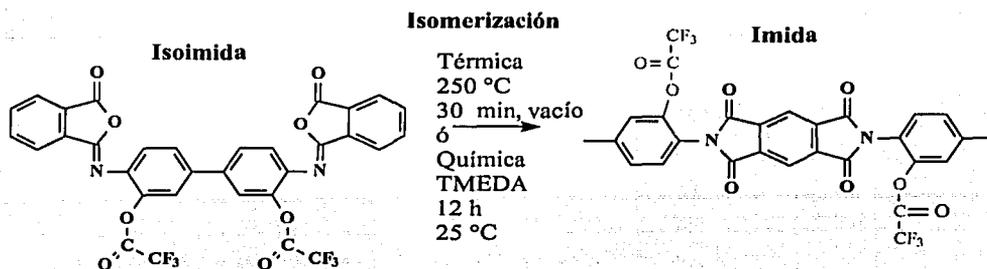


Figura 2.11: Isomerización de la isoimida a la imida: Compuestos modelo

2.4.6 Isomerización Térmica de la Isoimida

La isoimida (Figura 2.11) se calentó lentamente desde la temperatura ambiente hasta 250 °C a alto vacío (10^{-6} mm de Hg) y se mantuvo en estas condiciones por 30 minutos.

2.5 Síntesis de Polibenzoxazol, PBO

El polibenzoxazol, poly-2-2'-(*m*-fenileno)-6-6'-bibenzoxazol, se obtuvo en una síntesis de dos pasos por ciclodeshidratación térmica en estado condensado (Figura 2.12).

La primera etapa involucró la síntesis de un prepolímero. En un matraz bola de 1 boca se agregaron 0.311 g (1.4 mmol) de HAB que se disolvieron en 5 ml de DMF; posteriormente se agregó lentamente la cantidad estequiométrica de dicloruro de isoftaloilo, 0.295 g (1.4 mmol) y se mantuvo en agitación durante 4 horas aproximadamente. Se obtuvo una solución transparente e incolora que se almacenó a 0 °C.

La segunda etapa corresponde a la ciclación del prepolímero a alta temperatura. Se

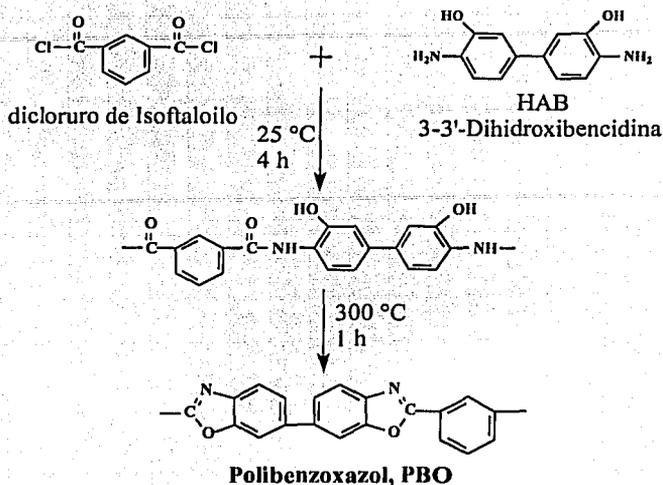


Figura 2.12: Síntesis de un Polibenzoxazol

procesó a películas delgadas 5 a 15 μm como se describe en la Sección 2.3. La ciclación se llevó a 300 °C en una estufa a vacío por 2 horas.

2.6 Caracterización

2.6.1 Solubilidad

La solubilidad se midió de acuerdo al siguiente procedimiento. Se colocó 0.1 g del polímero en 5 g de disolvente en un tubo de ensayo (concentración de 2 % $\frac{\text{peso}}{\text{peso}}$) y se agitó a temperatura ambiente durante 4 horas. Si no se disolvía a esta temperatura, se incrementó a 70 °C y 120 °C, y en cada paso se mantuvo el mismo tiempo en agitación.

2.6.2 Viscosidad

La viscosidad inherente, η_{inh} , se midió sobre los ácidos poliámicos, debido a que las poliimidas finales fueron insolubles en algún disolvente. Estas se determinaron a $0.5 \frac{g}{dL}$, en DMF y a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, empleando un viscosímetro Ubbelohde y un baño de temperatura Cannon CT-500 con $\pm 0.01 \text{ }^\circ\text{C}$ de precisión.

2.6.3 Punto de fusión

Los puntos de fusión se midieron en un aparato Electrotermal 9100. Se utilizó como primera referencia en la pureza de los monómeros y para los compuestos modelo. Para éste propósito también se utilizó DSC.

2.6.4 Análisis por Infrarrojo, FTIR

Los datos de FTIR se adquirieron utilizando un equipo Bruker Equinox 55 en modo de transmisión. Esta técnica se usó para la caracterización de la estructura química, que en el caso de los polímeros se utilizaron películas de $5 \mu\text{m}$ de espesor. Para los compuestos modelo se hicieron pastillas de *KBr*.

2.6.5 Análisis por Ultravioleta-Visible, UV

Para los estudios de UV se hizo uso de un equipo Varian Cary 400 Conc. Las medidas se realizaron de dos formas:

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1. En solución: para los compuestos modelo y poliisoimidas.
2. En estado sólido: para todos los polímeros, incluidas las PIIs. Para este caso, se hicieron películas ultradelgadas (menores a $1 \mu\text{m}$) de los ácidos poliámicos sobre substratos de cuarzo, los cuales fueron sometidos a los procesos de ciclodeshidratación ó isomerización. Para obtener espesores tan delgados fue necesario diluir las soluciones de APAs de su concentración original (13 % de sólidos) hasta un 1 %, y esparcir la solución en los substratos.

2.6.6 Análisis por Resonancia Magnética Nuclear, RMN

Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C fueron obtenidos con un equipo Bruker Avance 400 usando parámetros de adquisición estándares. Para los compuestos modelo, las mediciones se hicieron en solución (cloroformo o DMF deuterados). Los espectros de ^{13}C se adquirieron operando en una frecuencia de 400 MHz usando el experimento de Attachet Proton Test, APT, y alto desacoplamiento de protones. Las medidas de ^{13}C de los polímeros, los cuales resultaron ser insolubles, se hicieron en estado sólido, con la muestra girando a velocidades mayores a 5 kHz. Para obtener excelentes mediciones, los polímeros molieron en nitrógeno líquido hasta obtener polvos finos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.6.7 Análisis por Espectroscopía de Masas, EM

Los espectros de EM se obtuvieron utilizando un espectrómetro de masas marca Jeol SX-102A (doble sector, geometría inversa) acoplado a un cromatógrafo de gases HP5890 Serie II; con una columna capilar de sílice fundida, HP-5MS (5 % de fenil metilpolisiloxano). Se utilizó electroionización (70 eV con detección de iones positivos) y una temperatura en la cámara de ionización de 300 °C. Se utilizó para la caracterización de los compuestos modelo y la mezcla de productos obtenidos de las reacciones a altas temperaturas.

2.6.8 Análisis Termogravimétrico, TGA

Para el análisis de las propiedades térmicas se usó un analizador termogravimétrico de TA Instruments modelo 2950. La adquisición de los datos se llevó a cabo en flujo de nitrógeno gaseoso a una velocidad de calentamiento de $5 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$.

2.6.9 Análisis de las Propiedades Mecánicas

Las propiedades mecánicas fueron medidas usando un Instron Tester, modelo 111. Las condiciones del experimento fueron: velocidad de estiramiento de $1 \frac{\text{mm}}{\text{min}}$ a temperatura ambiente y tiras de poliimidadas de 5 mm por 30 mm y 30 μm de espesor. Se obtuvieron promedios de 6 medidas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.6.10 Análisis por Difracción de Rayos X por ángulo Amplio, WAXD

Las medidas fueron hechas a temperatura ambiente utilizando los modos de transmisión y reflexión en un equipo Bruker AXS D8-Advance, que tiene una fuente de radiación CuK_{α} que fue operada a 35 kV y 30 mA. Se empleó una rejilla de divergencia de 1° junto con dos rejillas en la parte de la entrada al detector de 0.5° . Todas las medidas se realizaron en el modo $\frac{\theta}{2\theta}$. Los datos de 2θ fueron adquiridos a intervalos de 0.01° de 2 a 50° y una velocidad de barrido de $0.1^{\circ} \frac{(2\theta)}{min}$. Los difractogramas fueron obtenidos con 7 películas de polímero empaquetadas una sobre otra, cada una fue de 1.5 cm por 1.5 cm de cada lado y $30 \mu m$ de espesor.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Capítulo 3

Resultados y Discusión

Este estudio fue enfocado al desarrollo y caracterización de nuevas poliimidas rígidas tipo barra, conocidas como polipiromelitimidas. Se les conoce por ese nombre a todas aquellas que provienen del anhídrido piromelítico, acompañadas de diaminas, también rígidas, cuya estructura principal fue la bencidina con diferentes sustituyentes laterales, tales como: 3,3'-dihidroxibencidina, 3,3'-diaminobencidina, 3,3'-dimetoxibencidina, 3,3'-dimetilbencidina y 2,2'-bis(trifluorometil)bencidina (las estructuras se encuentran en la Tabla 2.1 de la pág. 46). Aunadas a estas poliimidas, se obtuvieron otras poliimidas a partir de 3,3'-dihidroxibencidina y diferentes dianhídridos que contienen grupos puente con distintos grados de flexibilidad: BPDA, BTDA, DSDA y ODPA (las estructuras se encuentran en la Tabla 2.2 de la pág. 47). Este último grupo de PIs se desarrolló para comprobar la ocurrencia de reacciones químicas específicas, las cuales se discutirán en su momento.

3.1 Caracterización del peso molecular por viscosidad

El peso molecular de las poliimidas fue estimado indirectamente a través de la viscosidad inherente de los correspondientes prepolímeros, ácidos poliámicos. Las poliimidas de cadena rígida tipo barra son insolubles en cualquier clase de disolventes, excepto en ácido sulfúrico concentrado. Sin embargo, un medio tan agresivo como éste deteriora al polímero, y la consecuencia más importante es la disminución continua del peso molecular [63]. Otro factor importante, que se debe tener en cuenta es que las PIs producidas por el método de ciclodeshidratación térmica, que es el método usado con mayor frecuencia, bajo sus drásticas condiciones de temperatura, sufren rupturas de la cadena polimérica, reacciones de entrecruzamiento y, además durante ese proceso existe reversibilidad en la reacción, que es más pronunciada alrededor de 250 °C; los monómeros formados vuelven a reaccionar nuevamente arriba de 300 °C [45, 63, 67, 92]. Por estas consideraciones, el método de viscosimetría ha sido aceptado por más de 4 décadas de intensa investigación de las PIs, como una medida indirecta del peso molecular, sin la necesidad de obtener los pesos moleculares absolutos.

En la policondensación para obtener las poliimidas, el peso molecular depende de la conversión. Para comprender claramente se necesita interpretar la Ecuación 3.1, conocida como la ecuación de *Carothers*, la que expresa que únicamente se pueden obtener altos grados de polimerización (grado de polimerización promedio numeral, \bar{X}_n) cuando existe una elevada conversión de los monómeros (p). De esta forma se necesitan conversiones $\gg 0.999$ para obtener altos grados de polimerización (Figura 3.1). Esto plantea serios problemas, pues

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

para obtener polímeros de peso molecular alto es necesario una extraordinaria pureza de los monómeros, si se quiere mantener la estequiometría. En el mismo sentido, cuando se logran poliimidas de alto peso molecular, hablar de la conversión, no tendrá la misma ponderación que en el caso de otras reacciones químicas, porque se conoce de antemano que ésta será superior al 99 %.

$$\bar{X}_n = \frac{1}{1-p} \quad (3.1)$$

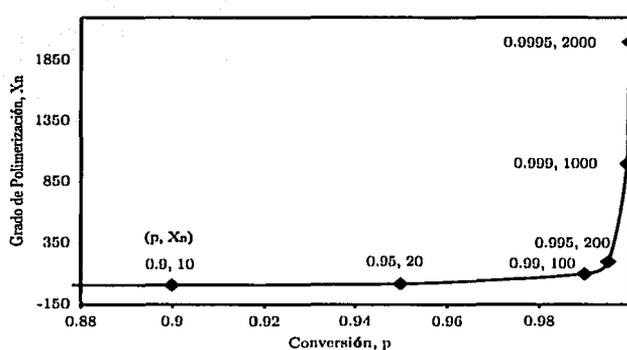


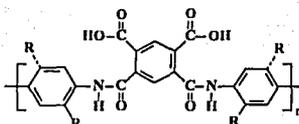
Figura 3.1: Grado de polimerización en policondensación

Para la mayoría de las PIs que se obtuvieron se usó la relación estequiométrica exacta, y se obtuvieron polímeros con alta viscosidad inherente, como aparecen reportados en la Tablas 3.1 y 3.2. En la Tabla 3.1 se pueden observar las viscosidades que corresponden a los prepolímeros de las poliimidas rígidas tipo barra, las cuales fueron producidas a partir de anhídrido piromelítico, y bencidina con diferentes sustituyentes laterales. La Tabla 3.2 muestra las viscosidades correspondientes a los APAs de las poliimidas que contienen en su

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

estructura a diferentes dianhídridos y la 3,3'-dihidroxibencidina, HAB. La viscosidad de las poliimidas se expresa indirectamente, a través de los prepolímeros, debido a que los productos finales, las poliimidas, son insolubles en disolventes orgánicos comunes.

Tabla 3.1: Viscosidad inherente de los APAs precursores de las poliromelitimidas



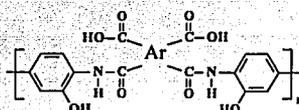
R	Viscosidad inherente, η_{inh} (dL/g) ^a
<i>o</i> -CH ₃	2.20
-H	2.10
<i>o</i> -OH	1.90
<i>o</i> -OCH ₃	1.80
<i>m</i> -CF ₃	0.95
<i>o</i> -NH ₂	0.55

^aDeterminada para los APAs en DMF a $0.5 \frac{dL}{g}$ y 25 °C.

En las tabulaciones de la viscosidad de los diferentes prepolímeros, se puede distinguir claramente que dos ellos, las piromelitimidas con R: *meta*-CF₃ (PMDA-Bz-*m*-CF₃) y *orto*-NH₂ (PMDA-Bz-*o*-NH₂), presentaron valores significativamente menores que los demás; de 0.95 y 0.55 $\frac{dL}{g}$ respectivamente. En el primer caso, el de la poliimida fluorada, se puede explicar por las características electrónicas [41, 42] y estéricas [17] del flúor. Este puede reducir la reactividad de los componentes nucleofílicos en las reacciones de policondensación,

y en muchas ocasiones, hasta tal punto, que la reacción no puede avanzar en la formación del producto. La gran electronegatividad del flúor actúa reduciendo la basicidad de la diamina e incrementando la electroafinidad del dianhídrido.

Tabla 3.2: Viscosidad inherente de los APAs precursores de las PIs con "Grupos Puente"



Ar	Viscosidad inherente, η_{inh} (dL/g) ^a
BPDA	2.00
ODPA	1.90
BTDA	1.80
DSDA	1.50

^aDeterminada para los APAs en DMF a 0.5 $\frac{g}{dL}$ y 25 °C.

El segundo caso, el de la PI con grupos *o*-NH₂, presentó muy alta reactividad, y además, el proceso bajo el cual se desarrolló la reacción debió de ser muy cuidadoso, con el fin de obtener un prepolímero lineal, y en consecuencia, procesable. En caso contrario, resultó en un APA entrecruzado e imposible de procesar. En gran medida, la obtención de las PI lineales tuvo que ver con el orden y, la forma física de adición de los reactivos. Para evitar el entrecruzamiento, se disolvió primero la diamina, en DMF, posteriormente se baja la temperatura de la solución a 0 °C, debido a que es muy exotérmica, y se agregó lentamente el dianhídrido en forma de solución (Sección 2.2.1 de la pág. 51). Esto permite el crecimiento lineal del polímero, de otra manera, la reacción exotérmica incrementa la velocidad, generando un

polímero entrecruzado. Otra variable importante que influyó notablemente en la obtención de un alta viscosidad inherente fue la pureza de la diamina. La 3,3'-diaminobencindina resultó muy difícil de purificar y, por lo tanto, no se pudo cumplir con la estricta estequiometría de la reacción, afectando directamente en el peso molecular.

3.2 Confirmación de la estructura química

El análisis de la estructura química de las poliimidas se realizó por medio de las técnicas de espectroscopia infrarroja, FTIR, por transmisión; y por resonancia magnética nuclear, RMN, de ^{13}C en estado sólido. Esta última técnica se utilizó en el caso específico de la acilación del grupo hidroxilo. Sin embargo, con la espectroscopia infrarroja fue posible mostrar claramente la estructura química y las reacciones que se llevaron a cabo en estos polímeros.

La estructura química será analizada de acuerdo al método que se utilizó para ciclodeshidratar el ácido poliámico. Los métodos utilizados en todos los casos de la obtención de las poliimidas fueron los de ciclodeshidratación térmica y química.

3.2.1 Confirmación de la estructura química del ácido poliámico, APA

La preparación de poliimidas aromáticas por el método convencional de policondensación de dos pasos (Sección 1.4.1, de la pág. 36) es muy sensible a la estequiometría de los reactivos y, por lo tanto, es necesario monómeros y disolventes de alta pureza. Debido a que el dianhídrido se hidroliza fácilmente, en ocasiones un pequeño exceso de dianhídrido, hasta

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3 %, puede compensar al perdido por la hidrólisis y, así, mantener la estequiometría de la reacción. De ésta manera, se puede incrementar el peso molecular del prepolímero, ácido poliámico.

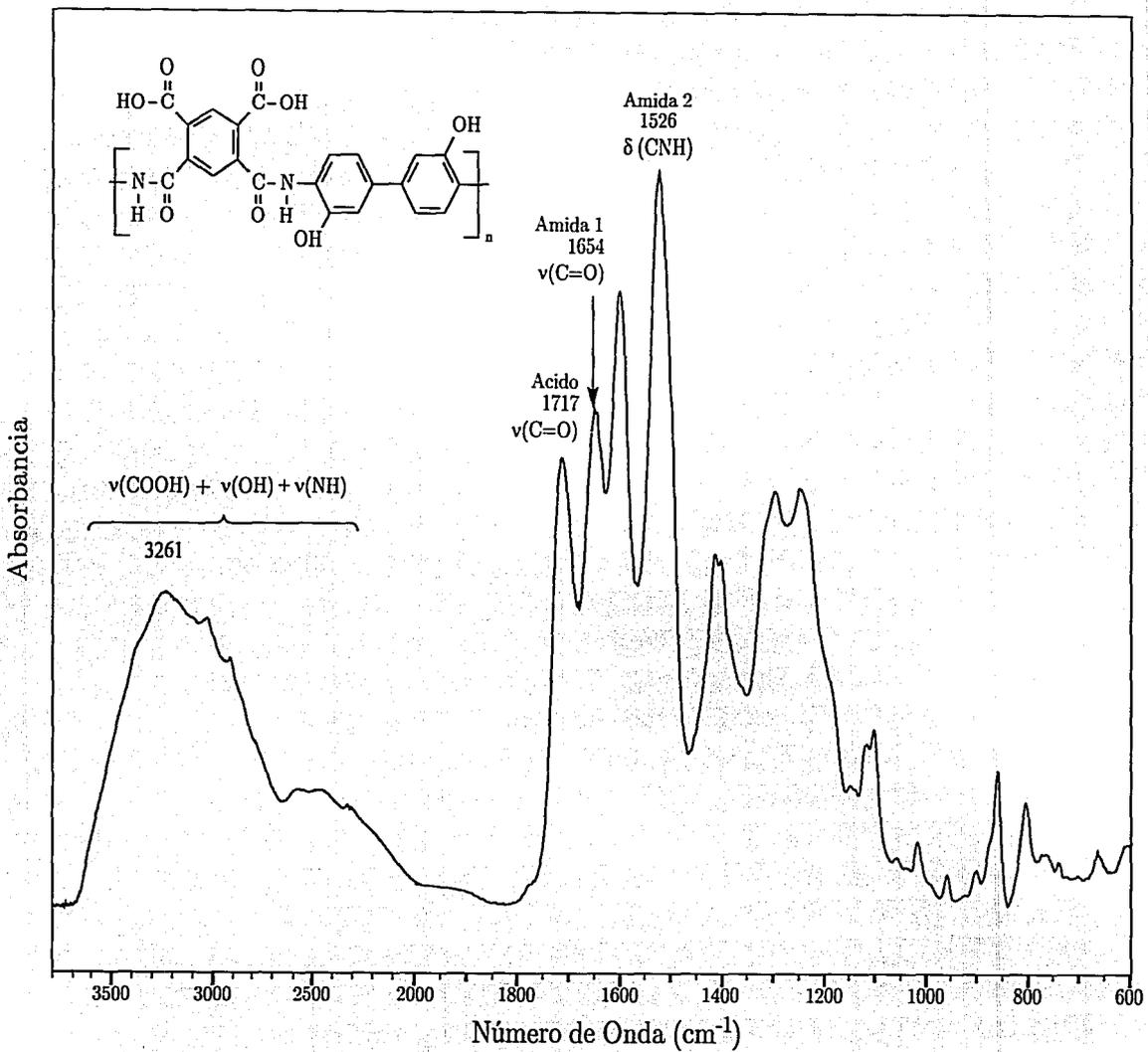
Para desarrollar las síntesis de los diferentes polímeros, las diaminas y los dianhídridos fueron rigurosamente purificados por recristalización, y sublimación a alto vacío. La variación en la relación de diamina/dianhídrido en la estequiometría de la reacción de policondensación fue de 0.0-3 % en exceso de dianhídrido. Las reacciones fueron desarrolladas en DMF, bajo las condiciones más apropiadas de tiempo y temperatura, para favorecer la formación de APAs con alto peso molecular. Las estructuras poliméricas con sus respectivas nomenclaturas aparecen en la Tablas 2.6, 2.7, 2.8 y 2.9 del Capítulo 2.

La Figura 3.2 muestra las absorciones características del un ácido poliámico, en este caso corresponde al APA formado a partir de dianhídrido piromelítico y 3,3'dihidroxi-bencidina. Allí se puede observar una absorción fuerte y amplia alrededor de 3261 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones de varios enlaces de grupos de átomos. Entre ellos se encuentran los correspondientes al grupo carboxilo, $\nu(\text{COOH})$; hidroxilo, $\nu(\text{OH})$ y amino, $\nu(\text{NH})$. Otras vibraciones que caracterizan a los APAs, son la del carbonilo del ácido en 1717 cm^{-1} ; la del carbonilo de la amida, conocida como amida 1 en 1654 cm^{-1} y, la de la amida 2, que corresponde $\delta(\text{CNH})$, en 1526 cm^{-1} .

Este método de síntesis recibe el nombre de *método de síntesis en dos pasos*, justamente, porque antes de obtener el polímero final que es la poliimida, se obtiene un prepolímero que se conoce como ácido poliámico. Y es el que determina en gran medida las características de

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.2: Espectro FTIR del ácido políamico a partir de PMDA y 3,3'-dihidroxibencidina



la poliimida final. La policondensación del APA involucra todos los cuidados técnicos, tales como la pureza de los monómeros, pureza del disolvente, estequiometría de la reacción, etc., para obtener un polímero de alto peso molecular.

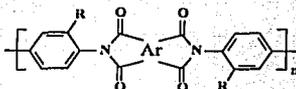
3.2.2 Confirmación de la estructura química de las PIs obtenidas por imidación térmica

Las poliimidas fueron preparadas por el método convencional de dos pasos. Todas se imidaron utilizando imidación térmica, a 300 °C y por una hora; e imidación catalítica, a 25 °C durante 24 h, de sus correspondientes ácidos poliámicos. La imidación térmica, al desarrollarse bajo drásticas condiciones de temperatura, produce películas quebradizas y, para el caso particular de la poliimida PMDA-Bz, no resultaron aptas para los ensayos mecánicos. Este efecto puede ser explicado por la reducción del peso molecular, a causa del rompimiento de las macromoléculas, típico de este método [93]. Además, existe un entrecruzamiento bajo esas condiciones [94, 95].

La Figura 3.3 muestra el espectro de la poliimida PMDA-Bz-*o*-OH, que fue obtenida a partir de anhídrido piromelítico y 3,3'-dihidroxibencidina. La presencia de las bandas características del grupo imídico, conocidas como imida 1, 2, 3 y 4, así como la aparición de la absorción del grupo -OH, confirman la obtención de esta estructura durante el proceso de imidación térmica. Las bandas principales con su probable asignación en el espectro de FTIR se describen a continuación:

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 3.3: Asignación probable en el espectro FTIR para las poli(hidroxiimida)s



R=-OH (<i>orto</i> -hidroxi)							
Nomenclatura	Ar	Imida 1		Imida 2	Imida 3	Imida 4	-OH
		Simétrica	Asimétrica				
PMDA-Bz- <i>o</i> -OH	PMDA	1778	1721	1381	1110	727	3401
BPDA-Bz- <i>o</i> -OH	BPDA	1775	1714	1381	1109	740	3397
BTDA-Bz- <i>o</i> -OH	BTDA	1780	1720	1383	1107	721	3364
DSDA-Bz- <i>o</i> -OH	DSDA	1783	1723	1385	1105	743	3437
ODPA-Bz- <i>o</i> -OH	ODPA	1777	1718	1383	1105	749	3397

- Las vibraciones del grupo imídico.

- Imida 1: $\nu(\text{C}=\text{O})$ asimétrica en 1722 cm^{-1} , y $\nu(\text{C}=\text{O})$ simétrica en 1778 cm^{-1} .
- Imida 2: $\nu(\text{CNC})$ axial en 1381 cm^{-1} .
- Imida 3: $\nu(\text{CNC})$ transversal en 1110 cm^{-1} .
- imida 4: $\gamma(\text{CNC})$ en 730 cm^{-1} .

- Otras vibraciones características.

- Grupo OH: $\nu(\text{OH})$ en 3401 cm^{-1} .

Todas las absorciones características en el espectro de FTIR de las poliimidas que presen-

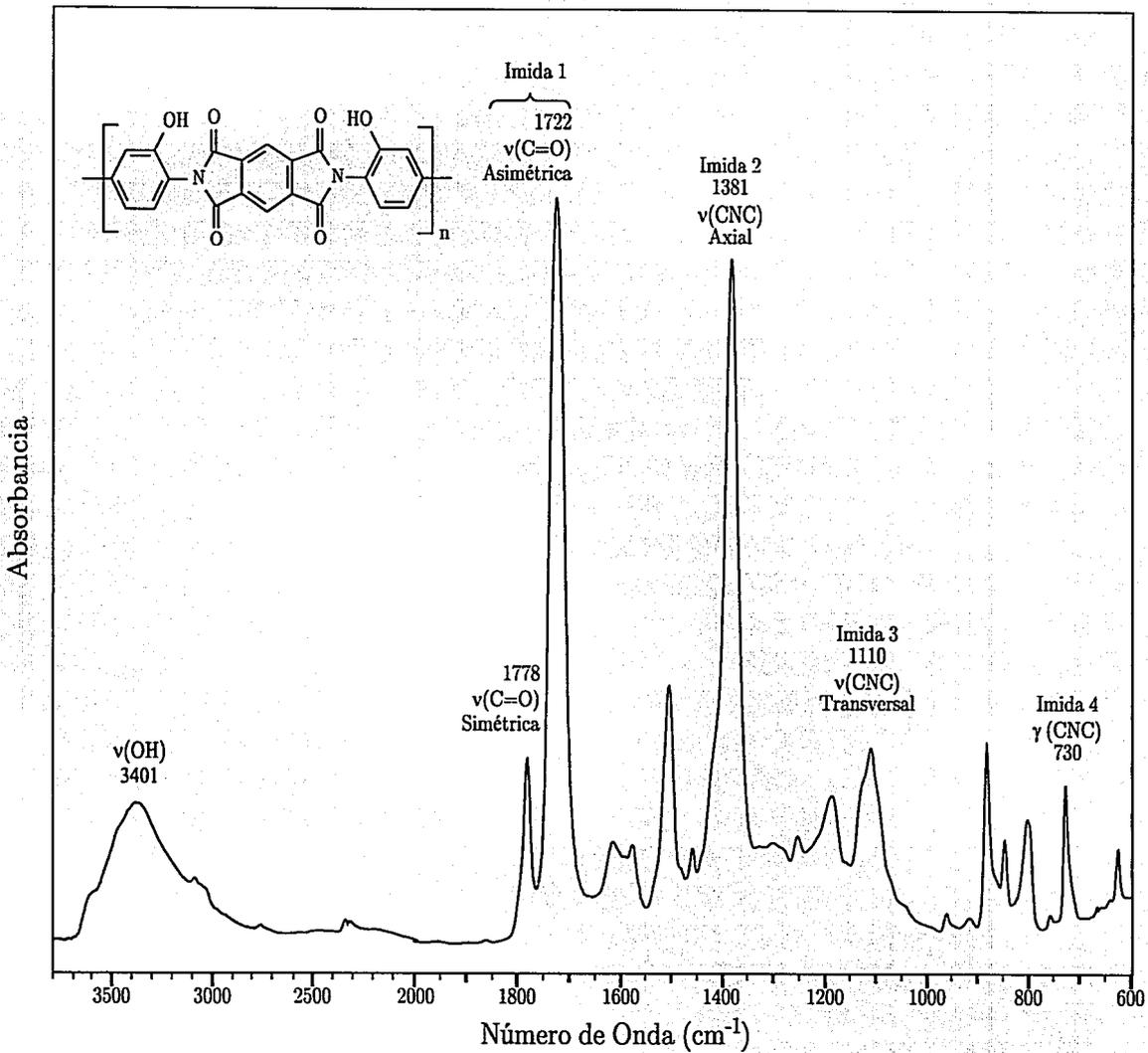
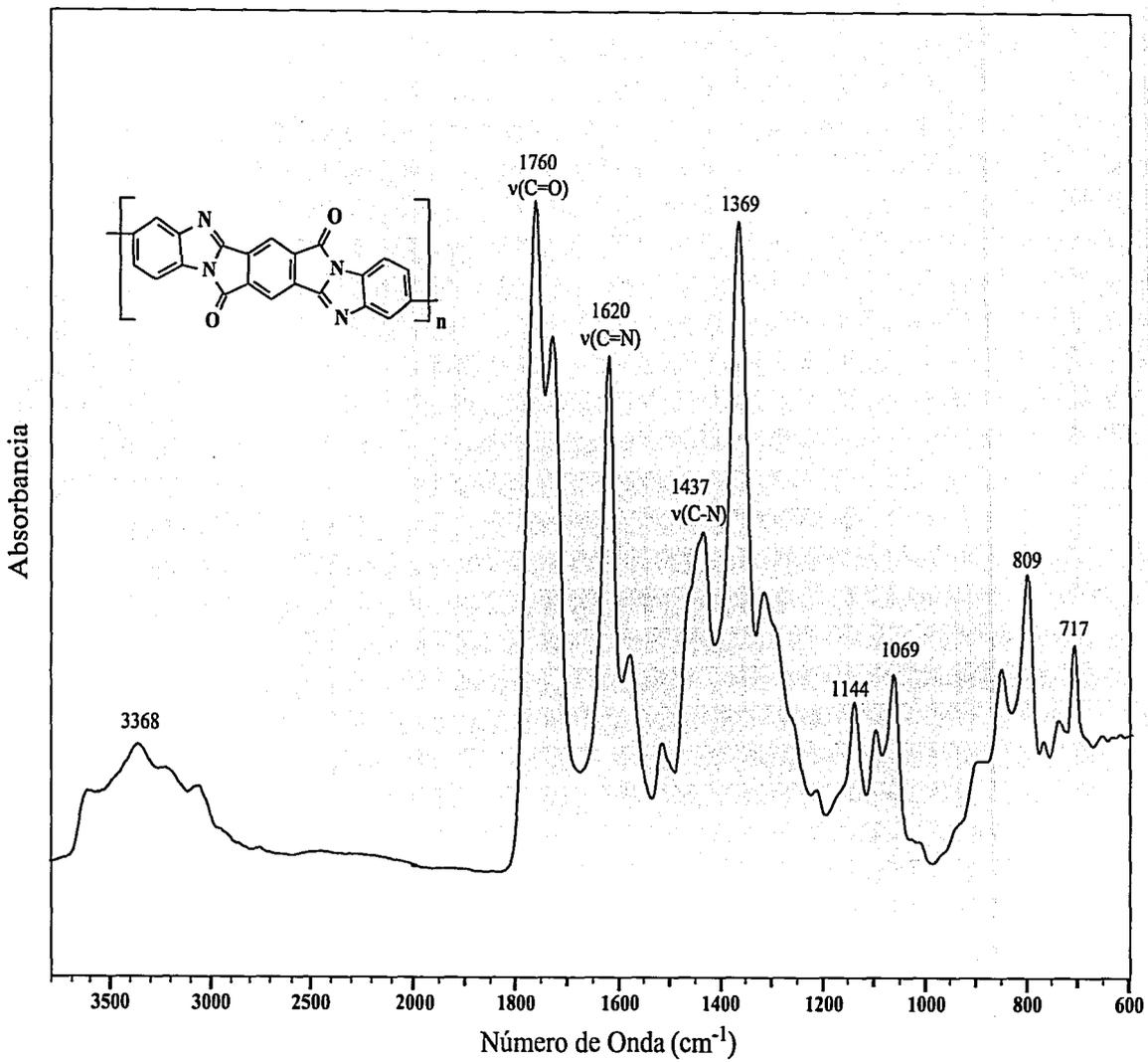


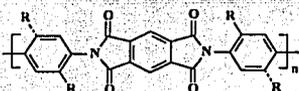
Figura 3.3: Espectro de FTIR de la polimida PMDA-Bz-o-OH

Figura 3.4: Espectro de FTIR del polímero tipo escalera, polibenzozilbenzimidazol



tan los grupos hidroxilos en sus cadenas se encuentran resumidas en la Tabla 3.3. Estas PIs tienen en común la parte correspondiente a la diamina, la 3,3'-dihidroxibencidina, y difieren en la parte correspondiente al dianhídrido. Estos dianhídridos, BPDA, BTDA, DSDA y ODPA, proporcionan diferentes grados de flexibilidad a la macromolécula.

Tabla 3.4: Asignación probable en el espectro de FTIR para las polipiromelitimidias



Nomenclatura	R	Imida 1		Imida 2	Imida 3	Imida 4
		Simétrica	Asimétrica			
PMDA-Bz	-H	1780	1724	1379	1100	722
PMDA-Bz- <i>o</i> -CH ₃	<i>o</i> -CH ₃	1778	1727	1375	1108	730
PMDA-Bz- <i>o</i> -OCH ₃	<i>o</i> -OCH ₃	1779	1726	1378	1110	724
PMDA-Bz- <i>o</i> -OCF ₃	<i>m</i> -CF ₃	1781	1731	1367	1107	725

La Tabla 3.4 muestra las absorciones en el espectro de FTIR con la probable asignación para las polipiromelitimidias. En otras palabras, se confirmaron las estructuras obtenidas a partir de un mismo dianhídrido, el anhídrido piromelítico, y diferentes diaminas. Los espectros de infrarrojo de estas poliimidias resultaron muy similares, excepto para la polipiromelitimida obtenida a partir de 2,2'-bis(trifluorometil)benzidina, que presenta absorciones muy fuertes en 1135 y 1180 cm⁻¹ que corresponden a las vibraciones de $\nu(\text{C-F})$.

El tratamiento térmico del ácido poliámico obtenido a partir de dianhídrido piromelítico

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

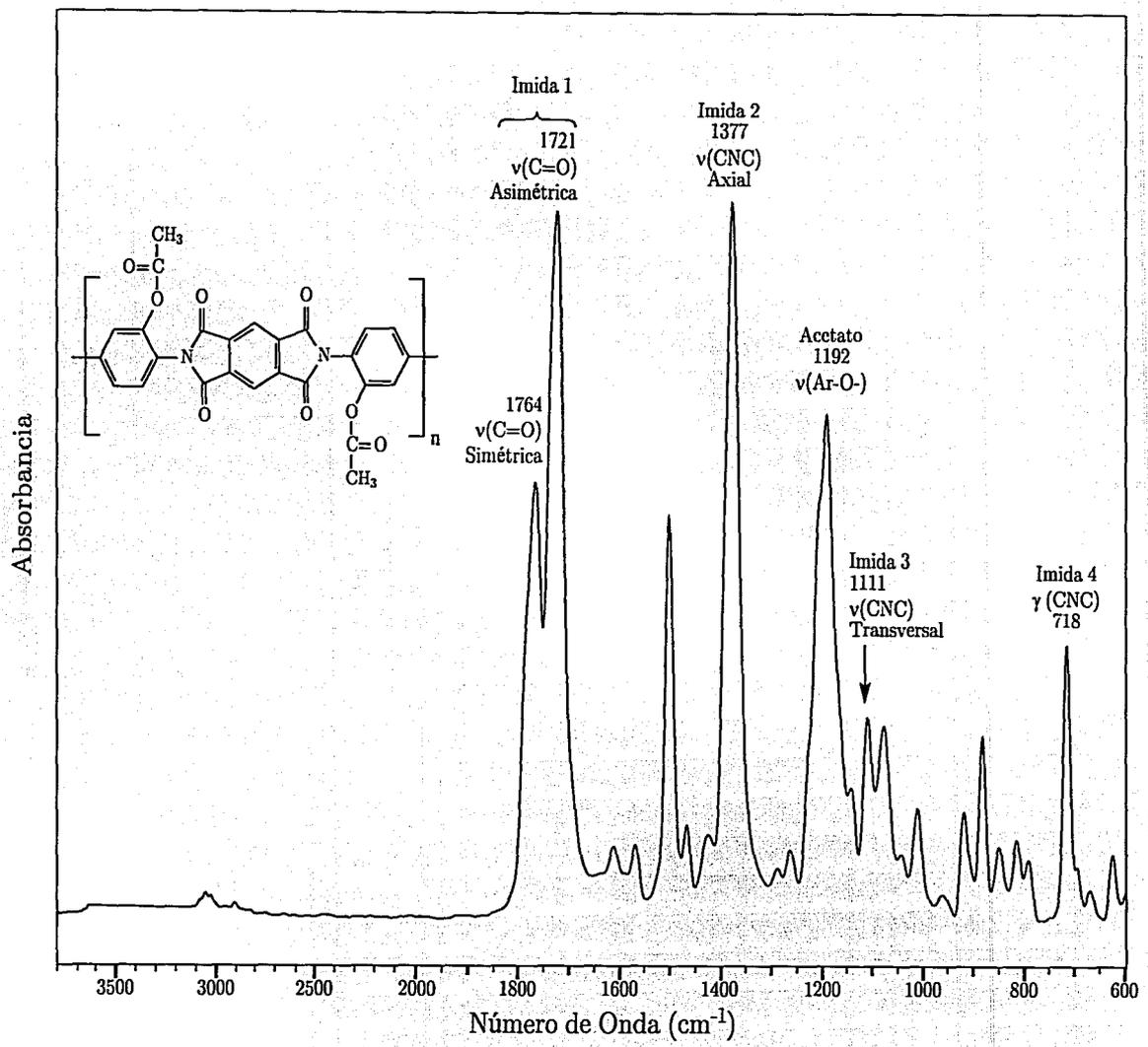
y 3,3'-diaminobencidina se ha estudiado intensamente desde mediados de la década de los años sesentas en polímeros [52, 53, 96] y usando compuestos modelo [97, 98]. La ciclodeshidratación térmica de los APAs obtenidos a partir de diferentes dianhídridos y tetraminas aromáticas produce los polímeros que contienen heterociclos fusionados llamados tipo escalera o polibenzoilencimidazol. La Figura 3.4 muestra el espectro de FTIR para el polímero tipo escalera a partir de PMDA y DAB. La asignación de las absorciones características aún sigue en discusión [99, 100], especialmente la absorción amplia que se presenta entre 2900 y 3700 cm^{-1} . Esto se debe a una desventaja que se hace patente en el tratamiento térmico, conocida como interrupción cinética [65]. Este fenómeno consiste en la disminución de la velocidad de formación de las estructuras heteronucleares, hasta un valor en el que se vuelve poco atractivo para fines prácticos. Esta disminución se debe al aumento en la rigidez de la cadena conforme el número de estructuras imidazopirrolínicas se incrementa. De tal manera que muchos intermediarios no pueden adoptar la conformación más favorable para llevar a cabo la segunda reacción de ciclación. La consecuencia directa de la interrupción cinética es la presencia de estructuras producto de ciclaciones incompletas que son química y térmicamente menos estables que las estructuras heterocíclicas fusionadas. En la presente investigación se exploraron otros métodos para llevar a cabo ésta deshidratación.

3.2.3 Confirmación de la estructura química de las PIs obtenidas por imidación química

Un método alternativo para la ciclodeshidratación de los APAs, a las poliimidas correspondientes, fue la imidación química. Este se puede conducir en condiciones ambientales, y es bien conocido que carece de los inconvenientes que presenta el método térmico [1, 63]. Este método fue aplicado por primera vez en el estudio de las polipiromelitimidas y poliimidas con *grupos puente* con sustituyentes laterales en el fragmento de la diamina. El proceso de la ciclodeshidratación catalítica, a temperatura ambiente, sobre los prepolímeros de ésta investigación demostró la alta selectividad de este método. La dirección de las reacciones de imidación del precursor fue controlada por la acidez de los agentes deshidratantes, de igual manera que para las poliimidas convencionales que no contienen grupos laterales. El tratamiento con anhídrido acético en presencia de una amina terciaria produjo las poliimidas, mientras que el uso de anhídrido trifluoroacético convirtió al prepolímero a la otra estructura isomérica, la poliisoimida.

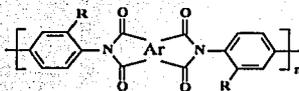
Los APAs que se produjeron a partir de 3,3'-dihidroxibencidina, los cuales contienen el grupo *orto*-OH, fueron ciclodeshidratados térmica y químicamente. La diferencia más notable entre estos polímeros, que se obtuvieron con esos dos métodos, fue la presencia o ausencia de las vibraciones características del grupo -OH en los espectros de FTIR. El espectro de la Figura 3.3, que correspondió al método térmico, muestra un pico amplio y de mediana intensidad en el intervalo de número de onda de 3100 y 3600 cm^{-1} , típico para las absorciones de $\nu(\text{OH})$. El espectro de FTIR de la Figura 3.5, para el caso de la imidación química, mostró la

Figura 3.5: Espectro de FTIR de la polimida PMDA-Bz-o-OAc



ausencia de esta absorción y la presencia de un nuevo pico en 1192 cm^{-1} que correspondió a la vibración de $\nu(\text{Ar-O-})$ del acetato. Esta fue una prueba de que la ciclodeshidratación catalítica estuvo acompañada por la esterificación del grupo *orto*-hidroxi, transformándose en grupo lateral *orto*-acetoxi. Cabe apuntar que se esperó la presencia de las vibraciones del grupo carbonilo del éster entre 1730 y 1750 cm^{-1} ; sin embargo, fueron cubiertas por la fuerte presencia de las bandas de la imida 1. Las asignaciones probables en el espectro de FTIR correspondientes al heterociclo imídico se asignaron de acuerdo a investigaciones precisas realizadas en este campo, principalmente por Ishida [101, 102, 103] y otros investigadores [94, 95, 104].

Tabla 3.5: Asignación probable en el espectro de FTIR de las poli(acetoxiimida)s



R = -OCOCH ₃ (<i>orto</i> -acetoxi)							
Nomenclatura	Ar	Imida 1		Imida 2	Imida 3	Imida 4	Acetato
		Simétrica	Asimétrica				
PMDA-Bz- <i>o</i> -OAc	PMDA	1764	1721	1377	1111	718	1192
BPDA-Bz- <i>o</i> -OAc	BPDA	1778	1725	1372	1104	740	1190
BTDA-Bz- <i>o</i> -OAc	BTDA	1780	1730	1375	1105	726	1186
DSDA-Bz- <i>o</i> -OAc	DSDA	1781	1728	1375	1103	740	1195
ODPA-Bz- <i>o</i> -OAc	ODPA	1779	1724	1378	1099	746	1197

La poliimida producto de la imidación química, PMDA-Bz-*o*-OAc, presentó las absorciones

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

que se describen a continuación (Figura 3.5).

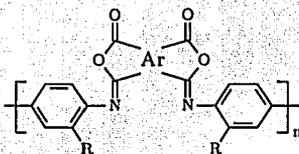
- Las vibraciones del grupo imídico.
 - Imida 1: $\nu(\text{C=O})$ asimétrica en 1721 cm^{-1} , y $\nu(\text{C=O})$ simétrica en 1764 cm^{-1} .
 - Imida 2: $\nu(\text{CNC})$ axial en 1377 cm^{-1} .
 - Imida 3: $\nu(\text{CNC})$ transversal en 1111 cm^{-1} .
 - Imida 4: $\gamma(\text{CNC})$ en 718 cm^{-1} .
- Otras vibraciones características.
 - Grupo acetoxi: $\nu(\text{Ar-O-})$ en 1192

En la Tabla 3.5 se observan los valores de las bandas principales en el espectro de FTIR, con las probables asignaciones de las vibraciones del grupo imídico en las PIs que se obtuvieron por imidación química, y que durante este proceso estuvieron acompañadas por la esterificación de los grupos -OH.

Cuando se usó un deshidratante más ácido que el anhídrido acético, en este caso el anhídrido trifluoroacético, se encontró que la dirección de la reacción fue hacia un isómero de la PI: la correspondiente poliisoimida, PII. De manera similar a cuando se utilizó anhídrido acético; la ciclodeshidratación de los APAs con anhídrido trifluoroacético estuvo acompañada por la esterificación de los grupos *orto*-OH, obteniéndose los nuevos grupos *orto*-trifluoroacetoxi. El espectro de FTIR de la Figura 3.6 mostró claramente la confirmación de ésta esterificación.

Las bandas características del grupo lactónico aparecen en 1806 cm^{-1} , y se atribuyen al estiramiento del carbonilo de la isoimida [82, 88], $\nu(\text{C}=\text{O})$; la vibración en 924 cm^{-1} se adjudicó a la vibración del anillo lactónico incluyendo al enlace doble que está afuera del ciclo [82, 89]. Además se observan 4 picos, en el intervalo comprendido entre 1113 y 1218 cm^{-1} , que también fueron muy dominantes en el espectro, y concernieron a las vibraciones de los enlaces $\nu(\text{C}-\text{F})$. La presencia de estas absorciones fue una confirmación de la esterificación de los grupos *orto*-hidroxi presentes en el APA, a los grupos *orto*-trifluoroacetoxi.

Tabla 3.6: Asignación probable en el espectro de FTIR de las poli(trifluoroacetoxiisoimida)s



R=OCOCF ₃				
Nomenclatura	Ar	Isoimida 1	Isoimida 2	C-F
PMDA-Bz- <i>o</i> -OAcCF ₃	PMDA	1806	924	1218, 1171, 1133, 1113
BPDA-Bz- <i>o</i> -OAcCF ₃	BPDA	1805	913	1228, 1173, 1134, 1115
BTDA-Bz- <i>o</i> -OAcCF ₃	BTDA	1806	924	1218, 1170, 1133, 1114
DSDA-Bz- <i>o</i> -OAcCF ₃	DSDA	1807	932	1228, 1175, 1135, 1117
ODPA-Bz- <i>o</i> -OAcCF ₃	ODPA	1806	909	1230, 1172, 1134, 1115

El tratamiento con anhídrido trifluoroacético de todos los prepolímeros resultó en la ciclodeshidratación acompañada por la esterificación de los grupos *orto*-OH, en forma similar a la presentada por la poliisoimida descrita anteriormente, PMDA-Bz-*o*-OAcCF₃. Todos estos

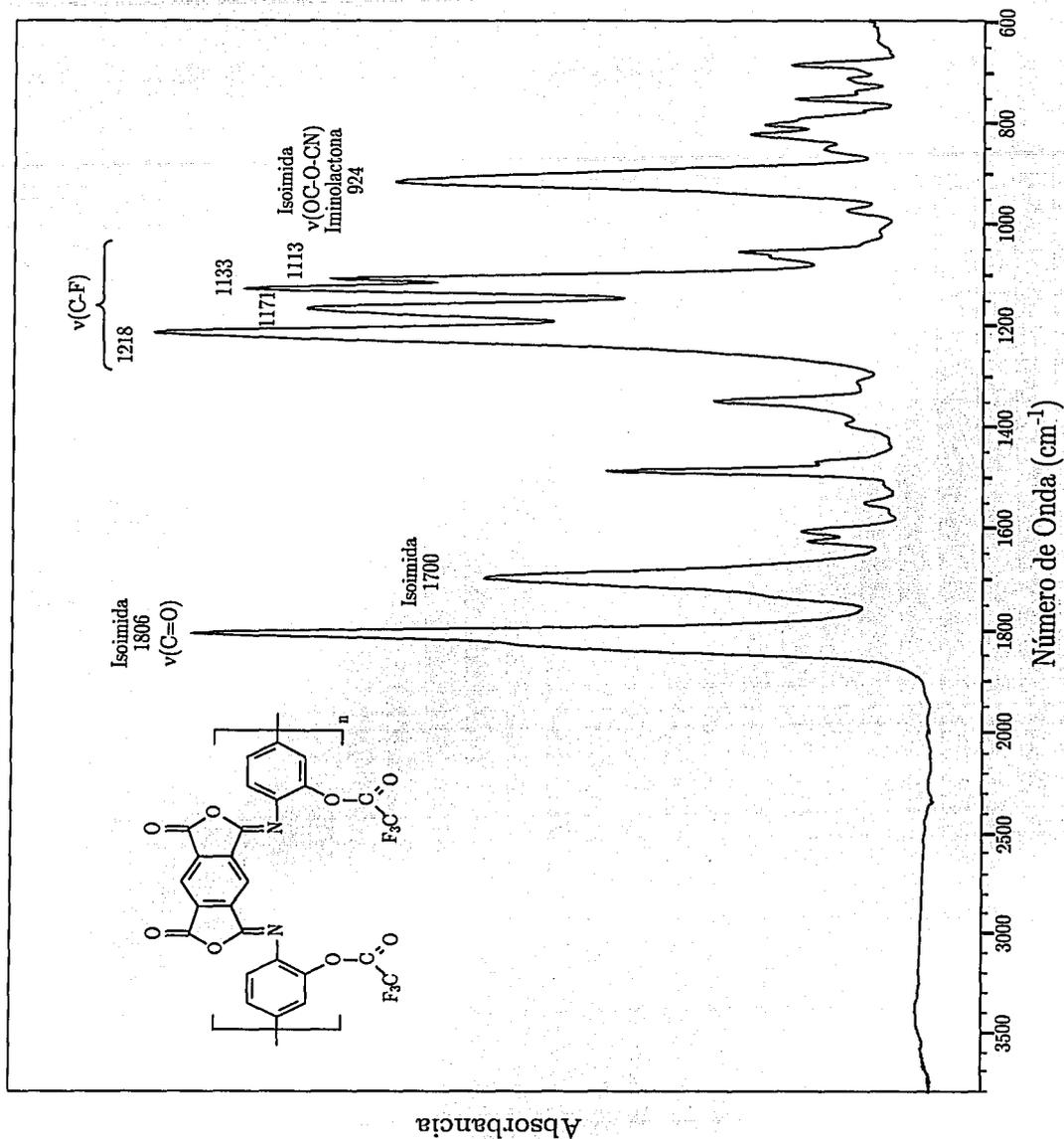


Figura 3.6: Espectro de FTIR de la poliisoimida PMDA-Bz-o-OACF₃

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

resultados se resumen en la Tabla 3.6.

A continuación se discute el otro caso de los grupos que resultaron activos durante el proceso de ciclodeshidratación. Este grupo fue el *orto*-NH₂.

Los ácidos poliámicos resultantes de la policondensación, a bajas temperaturas, entre dianhídridos aromáticos y tetraminas aromáticas, se han usado como precursores solubles para la síntesis de compuestos escalera tipo polibenzoilbencimidazol desde mediados de los años sesentas [52, 96]. Se cree que la ciclodeshidratación térmica de estos polímeros se lleva a cabo en dos etapas: primero la formación de estructuras intermediarias tipo amino-imido-bencimidazoles o carboxi-bencimidazoles y, segundo, una ciclodeshidratación secundaria entre 190 y 250 °C, para producir la estructura de heterociclos fusionados, tipo escalera [97, 98].

Los intermediarios mencionados arriba no pueden ser los únicos que se producen durante el desarrollo de la ruta para la obtención de estos polímeros [52]. Por estos argumentos, la ciclodeshidratación térmica del ácido poliámico no podría ser considerada un proceso selectivo, porque no se puede obtener un alto porcentaje de estructuras tipo escalera sin defectos. También es importante incluir el efecto de interrupción cinética [105] (Sección 1.4.1 en la pág. 39), la descarboxilación [53] y otras reacciones termoquímicas de descomposición [106], como parámetros adicionales que están en contra de la obtención de estos polímeros libres de defectos. La presencia de varias clases de unidades defectuosas, en otras palabras, polímeros que contienen ciclaciones incompletas, hacen que disminuya la estabilidad térmica y otras propiedades útiles de los poli(aroilbencimidazoles).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Para evitar los inconvenientes anteriores se utilizó, como una alternativa, la ciclodeshidratación química a temperatura ambiente. Esta tiene la gran ventaja de ser un método altamente selectivo. De igual manera que para las poliimidas que tuvieron grupos laterales *orto*-OH, la dirección de la reacción de imidación del precursor, ácido poliámico, APA, fue controlada por la acidez del agente deshidratante. El tratamiento del APA con anhídrido acético en presencia de una amina ternaria, como la piridina, condujo a la formación de la poliimida. Mientras que, cuando se usó anhídrido trifluoroacético, que es más ácido que el anhídrido acético, dio otra estructura, que es un isómero, conocida como poliisoimida. El espectro de FTIR de la Figura 3.7 pertenece a la poliimida, PMDA-Bz-*o*-NAC, allí se muestran las absorciones características del grupo imídico:

- Las vibraciones del grupo imídico.
 - Imida 1: $\nu(\text{C}=\text{O})$ asimétrica en 1730 cm^{-1} , y $\nu(\text{C}=\text{O})$ simétrica en 1780 cm^{-1} .
 - Imida 2: $\nu(\text{CNC})$ axial en 1373 cm^{-1} .
 - Imida 3: $\nu(\text{CNC})$ transversal en 1107 cm^{-1} .
 - imida 4: $\gamma(\text{CNC})$ en 728 cm^{-1} .

Mientras que la Figura 3.8 perteneció a la poliisoimida, PMDA-Bz-*o*-NACF₃; las bandas en 1824 y 1735 cm^{-1} corresponden a $\nu(\text{C}=\text{O})$ de la isoimida y, la de 926 cm^{-1} se asignó a la vibración del anillo lactónico incluyendo al enlace doble que está afuera del ciclo.

La ciclodeshidratación catalítica del ácido poliámico, PMDA-Bz-*o*-NH₂, en presencia de anhídridos alifáticos, se encontró que estuvo acompañada por la acilación de los grupos

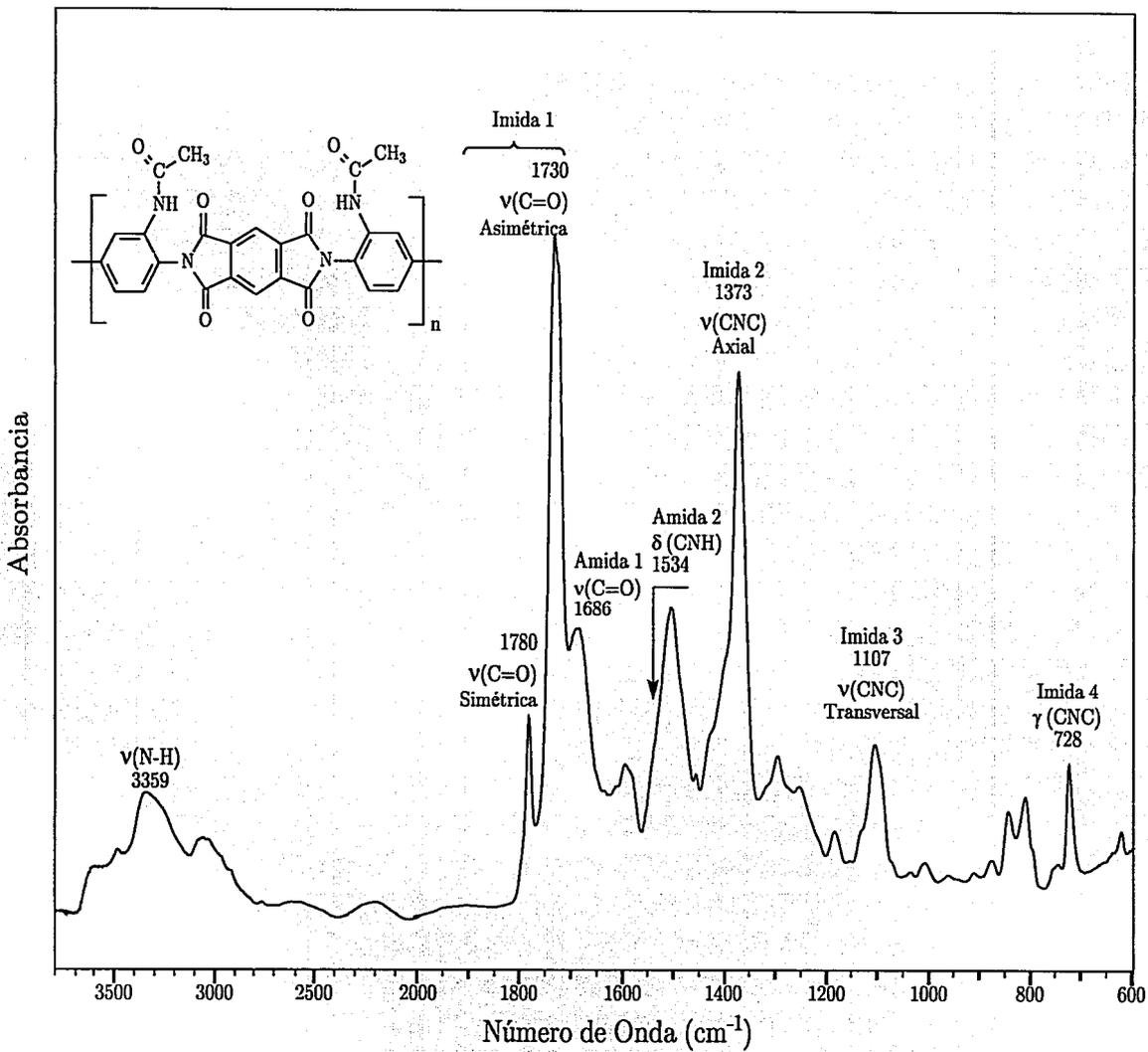
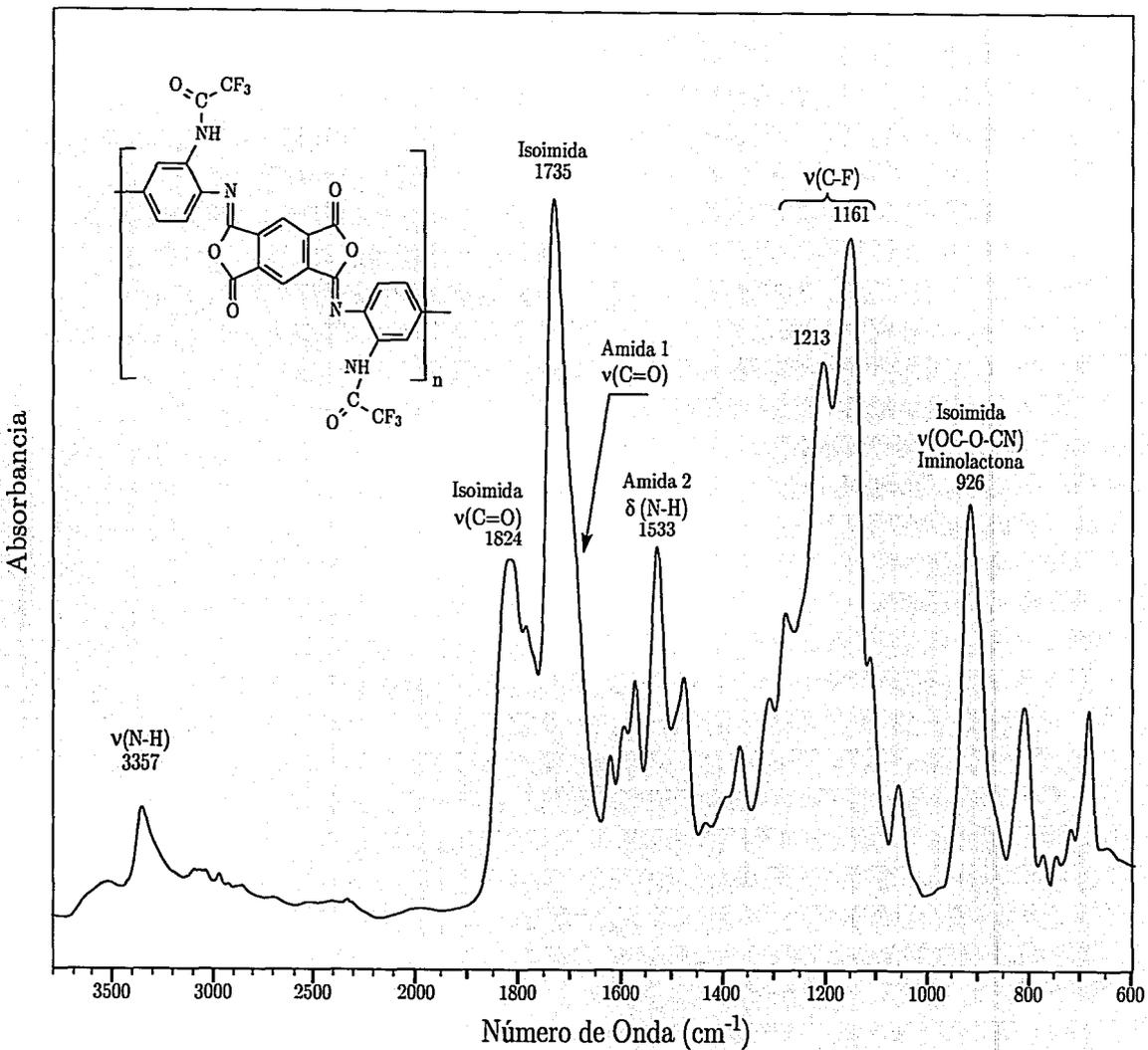


Figura 3.7: Espectro de FTIR de la políimida PMDA-Bz-o-NAC

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.8: Espectro de FTIR de la polisisoimida PMDA-Bz-o-NaCCF₃



laterales amino; produciendo los nuevos grupos *orto*-acetamido u *orto*-trifluoroacetamido. Los espectros de FTIR de estos polímeros muestran una absorción amplia y de mediana intensidad entre 3200 y 3400 cm^{-1} y corresponde a la vibración del enlace ν (N-H). También se pueden observar las bandas características de la amida 1 y amida 2 alrededor de 1690 y 1534 cm^{-1} , respectivamente; y que indicaron la acilación del grupo $-\text{NH}_2$ a los nuevos grupos *orto*-acetamido, para el caso de las PI, y, *orto*-trifluoroacetamido, para el caso de las PII. En el caso particular de la poliisoimida, PMDA-Bz-*o*-NACF₃ (Figura 3.8), se pudieron apreciar adicionalmente las fuertes vibraciones características del enlace ν (C-F) entre 1161 y 1213 cm^{-1} , debido a la presencia de los nuevos sustituyentes *orto*-trifluoroacetamida.

Las polipiromelitimidas que contienen grupos laterales, tales como *o*-CH₃, *o*-OCH₃, *m*-CF₃ y -H, no fueron activos durante el proceso de ciclodeshidratación química. Esto significa que la estructura final de la poliimida obtenida por los métodos de ciclodeshidratación química y térmica es la misma. Las absorciones características de estos polímeros en infrarrojo se encuentran resumidas en la Tabla 3.4.

Si bien el método de espectrometría de FTIR para la caracterización de la estructura química es ampliamente utilizado en el estudio de las poliimidas aromáticas lineales; y en este caso en particular fue una herramienta que proporcionó información clara sobre la estructura química; la resonancia magnética nuclear, RMN de ¹³C en estado sólido [107, 108, 109, 110], y en varios casos de ¹⁵N en estado sólido [111, 112], es una herramienta poderosa y definitiva para conocer, entre otras, la estructura química de las PIs.

En esta investigación se utilizó RMN de ¹³C en estado sólido. Con esta técnica se pudo

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

comprobar el proceso de ciclodeshidratación química del prepolímero con grupos laterales -OH estuvo acompañado por la esterificación del grupo *orto*-OH al grupo *orto*-acetoxi. La Figura 3.9-B muestra el espectro de RMN de ^{13}C en estado sólido para la poliimida PMDA-BZ-*o*-OH, que se obtuvo por ciclodeshidratación térmica y, en la Figura 3.9-A el que pertenece a la poliimida PMDA-Bz-*o*-OAc, la cual fue producto de la ciclodeshidratación química. Ambas poliimidias fueron logradas a partir del mismo ácido poliámico. La diferencia más notable entre estos dos espectros es la presencia de la absorción correspondiente al carbono alifático del -CH₃ en $\delta = 20.5$ ppm del grupo *orto*-acetoxi de la poliimida PMDA-Bz-*o*-OAc.

Las poliisoimidias presentaron coloración mucho más intensa que las respectivas poliimidias, esto se debió fundamentalmente a que el nitrógeno de las PIs tiene hibridación SP^3 y el de las PIIs tiene hibridación SP^2 , que interactúa con mayor intensidad con los APA del resto de la cadena, generando la coloración característica más intensa [45, 113]. El origen del color en las PIs ha sido motivo de una acentuada investigación y se han generado diferentes hipótesis sobre este tema [16, 45, 85, 114]. Las poliimidias obtenidas en esta investigación tuvieron un color amarillo. Aquellas que se obtuvieron por el método de imidación química fueron de un amarillo más claro, en comparación con las correspondientes que se obtuvieron por imidación térmica. En contraste, las poliisoimidias se caracterizaron por tener un color rojo intenso. En el Grupo de Investigación de Polímeros de Alto Rendimiento del IIM se han realizado [115] y se realizan estudios del color en las poliimidias aromáticas basados en la teoría del complejo de transferencia de carga intermolecular e intramolecular.

Las Tablas 3.7 y 3.8 presentan los respectivos valores de absorción de las PIs y PIIs

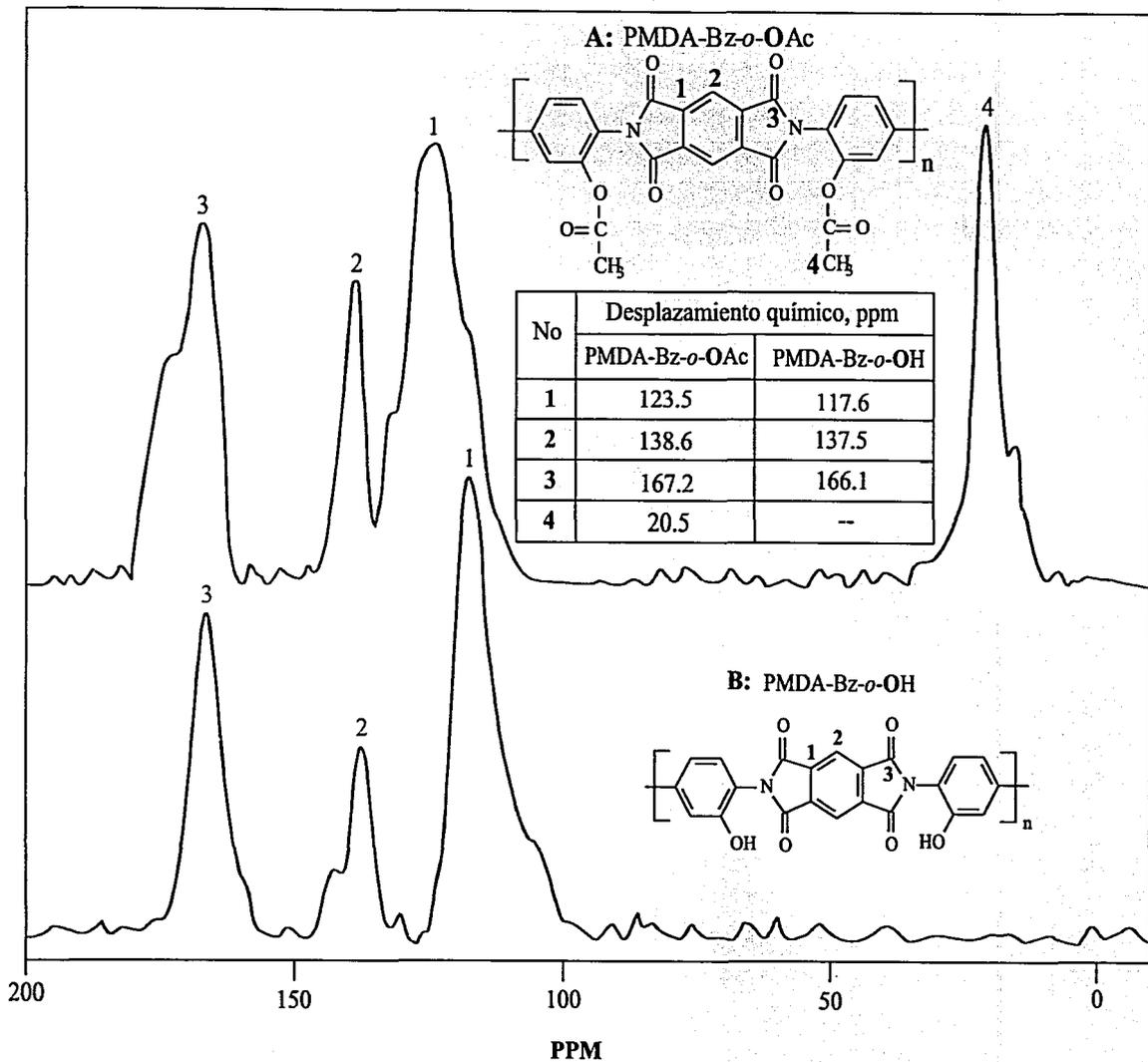
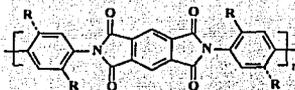


Figura 3.9: RMN de ^{13}C en estado sólido de las PIs, A: PMDA-Bz-*o*-OAc y B: PMDA-Bz-*o*-OH

Tabla 3.7: UV-visible de las polipiromelitimidas obtenidas térmica y químicamente



Nomenclaturam de las PIs	R	PI-Térmica	PI-Química	
		λ_{max}	λ_{max}^a	λ_{max}^b
PMDA-Bz	-H	297	299	409
PMDA-Bz- <i>o</i> -CH ₃	<i>o</i> -CH ₃	281	280	424
PMDA-Bz- <i>o</i> -OCH ₃	<i>o</i> -OCH ₃	283	291	418
PMDA-Bz- <i>o</i> -Nac	<i>o</i> -NH ₂	291, 335 ^c	276	396
PMDA-Bz- <i>o</i> -OH	<i>o</i> -OH	299	290 ^d	389
PMDA-Bz- <i>m</i> -CF ₃	<i>m</i> -CF ₃	267	267	-

^a Absorción de la imida

^b Absorción de ciclos de isoimida remanentes

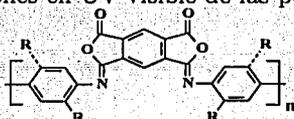
^c Polibenzolbenzimidazol tipo escalera.

^d PI con grupos *ortho*-acetoxi

adquiridos por UV-visible. En general, los valores de las poliimidas se encontraron alrededor de 290 nm y, las absorciones de las poliisoimidas estuvieron en valores alrededor de 410 nm.

El método de imidación catalítica es conocido por ser muy selectivo en el proceso de ciclodeshidratación [75, 77, 78]. La obtención de uno de los dos isómeros, la poliimida o la poliisoimida, se vio favorecida dependiendo de la relación de la mezcla imidizante, o sea, de la acidez del ciclodeshidratante (anhídridos alifáticos) y la basicidad del catalizador (aminas terciarias). La conversión se desplazó a la formación de ciclos de isoimida cuando la mezcla

Tabla 3.8: Absorciones en UV-visible de las poliisoimidas rígidas



Nomenclatura de las PIIs	R	λ_{max}
PMDA-Bz	-H	460
PMDA-Bz- <i>o</i> -CH ₃	<i>o</i> -CH ₃	455
PMDA-Bz- <i>o</i> -OCH ₃	<i>o</i> -OCH ₃	438
PMDA-Bz- <i>o</i> -NAcCF ₃	<i>o</i> -NAcCF ₃	421
PMDA-Bz- <i>o</i> -OAcCF ₃	<i>o</i> -OAcCF ₃	414
PMDA-Bz- <i>m</i> -CF ₃	<i>m</i> -CF ₃	368

tiene una mayor concentración del componente ácido; en caso contrario, cuando hay mayor presencia del componente básico en la mezcla imidizante, se vio favorecida la formación de ciclos imídicos.

La mezcla imidizante que se utilizó para la ciclodeshidratación de los APAs para la obtención de PI fue anhídrido acético/piridina en una concentración por volumen de 50/50. Cuando se analizan los espectros de FTIR de las PIs obtenidas por imidación catalítica es muy difícil observar si existen anillos de isoimida, esto se debe principalmente a la baja sensibilidad de la técnica. Sin embargo, cuando estos mismos polímeros se analizaron por espectrofotometría UV-Visible es posible encontrar fácilmente las absorciones características de la isoimida. Para el caso de estas poliimidas rígidas se encontró concentraciones de hasta

un 15 % de ciclos de isoimida, por lo que fue necesario darles un tratamiento térmico de hasta 20 minutos a 350 °C para lograr isomerizar los ciclos de isoimida a ciclos imídicos y, así, ganar en estabilidad hidrolítica.

En la Figura 3.10 se muestra el caso específico de las poliimidias PMDA-Bz-*o*-CH₃ obtenidas por ciclodeshidratación térmica y química, y la poliisoimida obtenida por ciclodeshidratación química con anhídrido trifluoroacético. La PI conseguida térmicamente solo mostró una absorción en 280 nm, mientras que la misma PI, pero elaborada con el método químico, exhibió 2 absorciones: una en 281 nm, que correspondió a los ciclos imídicos, y otra en 424 nm, que perteneció a los grupos de isoimida. La ciclodeshidratación química, del mismo APA, que se realizó con anhídrido trifluoroacético tuvo una sola absorción en 455 nm; esto fue una comprobación más de la obtención de este isómero y, además, utilizando este deshidratante, se lograron conversiones casi de un 100 %, como también ha sido reportado por otros investigadores [74, 82, 88].

La Tabla 3.7 resume las absorciones características de cada poliimida en particular, las cuales se obtuvieron por los dos métodos de ciclodeshidratación; térmico (PI-T) y químico (PI-Q). En ésta se puede observar que no existió absorción correspondiente a los ciclos isoimídicos para la poliimida, PMDA-Bz-*m*-CF₃, obtenida químicamente. Este aspecto no fue investigado con profundidad en esta investigación. Sin embargo, una explicación a esto puede ser que la facilidad del APA de convertirse a ciclos isoimídicos depende fuertemente de la basicidad de la diamina. Los APAs producidos a partir de diaminas, que tienen mayor basicidad, pueden formar con mayor facilidad los ciclos de isoimida y viceversa [82].

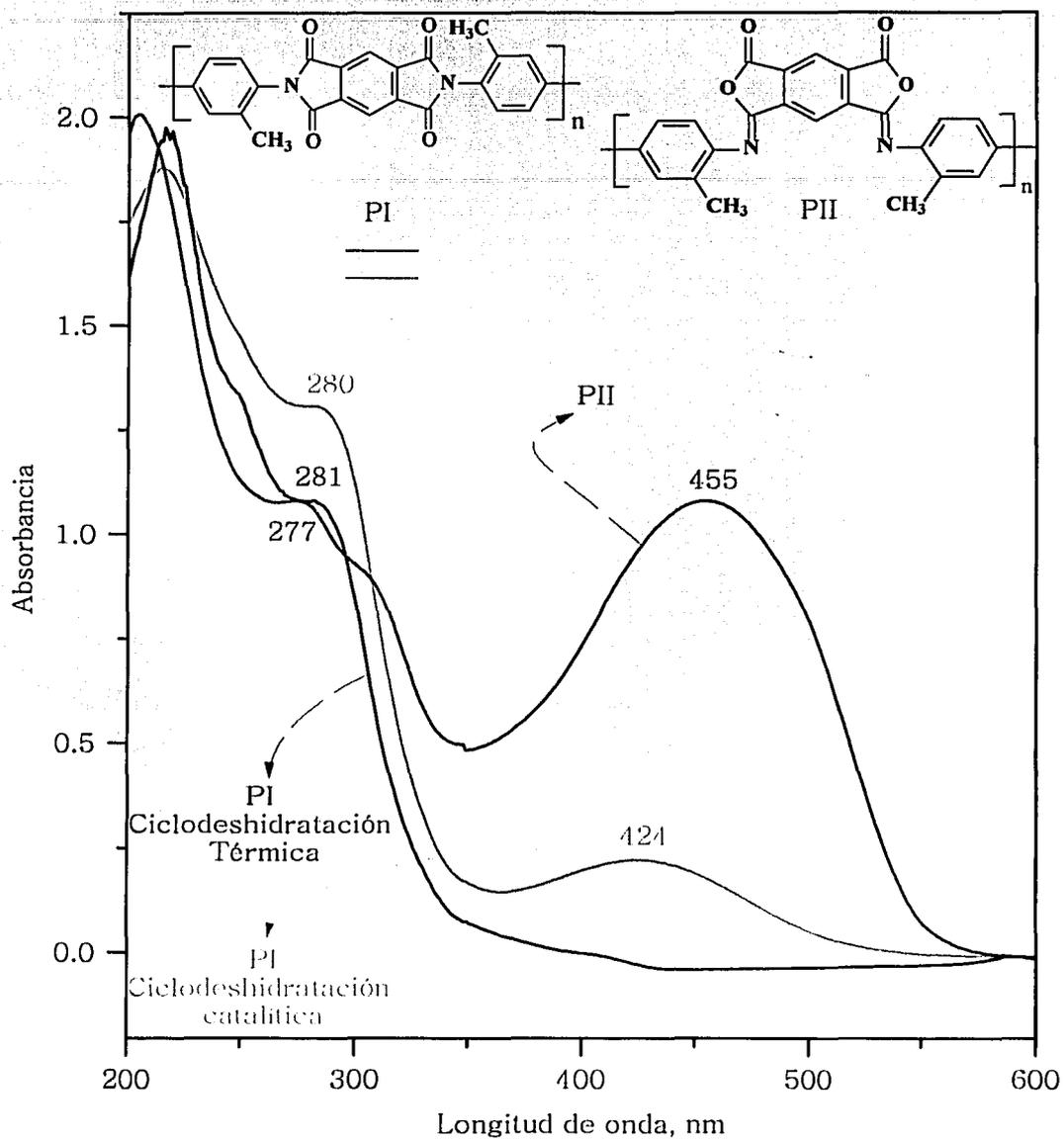


Figura 3.10: Espectro UV-Visible de las PIs y PII a partir de PMDA-*o*-Tolidina

Los ciclos isoimídicos fueron susceptibles de hidrólisis y otros ataques nucleofílicos [83, 89, 116, 117] por lo tanto su presencia en la cadena de la poliimida final representa un problema. La presencia de estos ciclos y de ácido poliámico que no logró ciclodeshidratarse fueron conocidos como defectos de sitio [65, 85]. Con el tiempo, los ciclos de isoimida se hidrolizaron a ácido poliámico en una reacción reversible. El APA también tuvo una pobre estabilidad hidrolítica, y las cadenas de la PI se rompieron en estos defectos; como consecuencia se tuvo una disminución en el peso molecular del polímero.

Cuando los ácidos poliámicos se dejaron a condiciones ambientales fue posible observar que, conforme transcurrió el tiempo, existió una imitación espontánea. Los APAs obtenidos de PMDA-HAB y PMDA-DAB tuvieron una conversión aproximada de un 15 % a imida durante un tiempo de 30 días a condiciones ambientales. En el Grupo de Investigación de Polímeros de Alto Rendimiento del IIM se investigó con más precisión este efecto [118, 119, 120, 124]. Las pequeñas cantidades de agua producidas por esta lenta ciclodeshidratación hidrolizó al ácido poliámico y, por consiguiente, existió una drástica caída en el peso molecular. Investigaciones anteriores [87] demostraron que no solamente el agua puede afectar en la disminución del peso molecular, sino que existieron otros factores que aceleraron este proceso, tales como el exceso de diamina o dianhídrido.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.3 Solubilidad

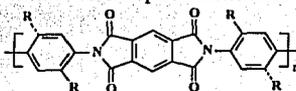
Las poliimidas de cadena rígidas tipo barra son conocidas por su insolubilidad en cualquier clase de disolvente, independientemente del método de síntesis que se utilice [16, 45]. Estas PIs se caracterizan por poseer un alto grado de empacamiento molecular, producto de la gran interacción intermolecular entre cadenas macromoleculares altamente rígidas. Si a esto se agregan las drásticas condiciones de temperatura que se requieren para llevar a cabo la ciclodeshidratación, donde es inevitable algún grado de entrecruzamiento, se entiende el por qué las PIs de éste son insolubles.

Las investigaciones de Seino et al. [125] demostraron que también existe una migración de los átomos del sustrato, que en ese caso fue cobre, cuando se utilizó APA como el precursor de las poliimidas, la explicación fue que los grupos carboxílicos del ácido poliámico reaccionaron con el sustrato formando sales, y en consecuencia alterando las propiedades fisicoquímicas. Por las razones anteriores las poliisoimidas han sido evaluadas también como precursores de las poliimidas [116, 117, 126].

Las nuevas PIs de estructura rígida, producidas por el método de imitación térmica y catalítica, fueron insolubles en cualquier tipo de disolvente orgánico. De igual manera, la PIs obtenidas a partir de varios dianhídridos con diferente grado de flexibilidad y 3,3'-dihidroxibencidina fueron insolubles. Sin embargo, la poliimida ODPA-Bz-*o*-OAc presentó cierto grado de hinchamiento en disolventes amídicos a temperaturas por arriba de 100 °C.

Cuando se realizó la ciclodeshidratación química de los ácidos poliámicos se obtuvieron

Tabla 3.9: Solubilidad de las poliisoimididas rígidas tipo barra



25 °C								
R	Py ^a	DMF	DMAA	NMP	THF	DClet	Nitro	Acetona
<i>o</i> -NAcCF ₃	+++	++	++	++	+	+	+	+
<i>o</i> -OAcCF ₃	±	+	+	++	±	-	-	±
<i>m</i> -CF ₃	+	++	++	++	+	+	+	±
<i>o</i> -OCH ₃	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>o</i> -CH ₃	-	-	-	-	-	-	-	-
-H	-	-	-	-	-	-	-	-
70 °C								
R	Py	DMF	DMAA	NMP	THF	DClet	Nitro	
<i>o</i> -NAcCF ₃	+++	+++	+++	+++	++	+	+	
<i>o</i> -OAcCF ₃	++	++	+++	+++	++	±	±	
<i>m</i> -CF ₃	+++	++	+++	+++	++	+	+	
<i>o</i> -OCH ₃	-	-	-	-	-	-	-	
<i>o</i> -CH ₃	-	-	-	-	-	-	-	
-H	-	-	-	-	-	-	-	
120 °C								
R	Py	DMF	DMAA	NMP	Nitro			
<i>o</i> -NAcCF ₃	+++	+++	+++	+++	+			
<i>o</i> -OAcCF ₃	+++	+++	+++	+++	+			
<i>m</i> -CF ₃	+++	+++	+++	+++	+			
<i>o</i> -OCH ₃	-	-	-	-	-			
<i>o</i> -CH ₃	-	-	-	-	-			
-H	-	-	-	-	-			

^aPy, piridina; DMF, N,N'-Dimetilformamida; DMAA, N,N'-Dimetilacetamida; NMP, N-metilpirrolidona; THF, tetrahidrofurano; DClet, Dicloroetano; Nitro, Nitrobencono.

las poliisoimidas correspondientes. También las poliisoimidas con estructura rígida son conocidas por ser insolubles. Sin embargo, las nuevas poliisoimidas con grupos laterales *orto*-trifluoroacetoxi y *orto*-trifluoroacetamido fueron completamente solubles en disolventes orgánicos (Tabla 3.9). Esto representa un gran potencial para ser evaluadas como precursoras de las poliimidas y su aplicación como dieléctricos [126] o nanocompuestos [89].

Las poliisoimidas presentan mejor solubilidad que las equivalente poliimidas. Esto fue atribuido a la baja simetría y a la irregularidad estructural causada por los grupos *para*-o *meta*-imino a lo largo de la cadena [117]. También se puede incrementar la solubilidad insertando grupos puente o laterales voluminosos, aumentando la flexibilidad de la cadena principal e introduciendo a la cadena principal a grupos polares [45].

El flúor, al ser un átomo que es muy voluminoso en comparación con los hidrógenos presentes abundantemente en toda la cadena polimérica, hizo incrementar la solubilidad de las poliimidas que lo poseen. Esto permite la separación de las macromoléculas y por lo tanto disminuye el fuerte empaquetamiento.

3.4 Reordenamiento de imida a benzoxazol por tratamiento térmico en las poliimidas que contienen grupos de la forma *orto*-OR

La principal característica de las poliimidas aromáticas lineales es su sobresaliente estabilidad térmica, la cual las distingue claramente de los demás polímeros orgánicos conocidos y determina su función como un material de alto rendimiento. En consecuencia, esta particularidad

es la que atrae más fuertemente su atención. El conocimiento de la correlación que existe entre la estructura química y la resistencia térmica es importante para planear la síntesis de nuevas poliimidas y para la selección más adecuada de las mismas en las necesidades prácticas.

La estructura química de las poliimidas varía tan marcadamente como nuevos monómeros son sintetizados día con día. Numerosos estudios han sido enfocados a encontrar alguna correlación entre la estructura química y las propiedades térmicas. Sin embargo, no existe un estudio sistemático y, los resultados obtenidos son producto de diferentes grupos de investigación, mostrando ser incomparables por la simple razón de que los métodos y criterios usados son diferentes; de igual manera, existe una gran variación en la condición de preparación de las muestras. En este contexto es difícil obtener una generalización precisa con los estudios existentes. La presente investigación se centró en el estudio sistemático de las poliimidas rígidas tipo barra, las cuales presentan las más sobresalientes propiedades térmicas de todas las familias de las poliimidas.

El comportamiento termoxidativo de las poliimidas fue estudiado por análisis termogravimétrico, TGA. Las condiciones fueron como sigue: la temperatura desde 25 °C hasta 800 °C, en atmósfera de nitrógeno y a una velocidad de $5 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$. En primer lugar se analizará el comportamiento térmico para las poliimidas que tienen los grupos laterales de la forma *orto*-OR. A esta clase pertenecen los grupos: *orto*-OH, *orto*-OAc, *orto*-OCH₃ y *orto*-OAcCF₃.

En la Figura 3.11 se observa el termograma de la poliimida PMDA-Bz-*o*-OH. En ésta se puede ver claramente que la pérdida de peso se lleva a cabo en dos etapas muy bien

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

diferenciadas. La primera etapa de pérdida de peso inició alrededor de 353 °C, y se completó a los 542 °C aproximadamente. Se encontró que el peso perdido en esta etapa fue del 21 %. En estudios previos [17, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134] con poliimididas que contienen grupos *orto*-OH se observaron comportamientos similares en las curvas termogravimétricas.

El comportamiento térmico de la presente polipiromelitimida con sustituyentes *orto*-hidroxilos fue seguido por infrarrojo. Para investigar el proceso que estaba sucediendo en esta etapa se calentaron películas de PMDA-Bz-*o*-OH a 450 °C por 2 horas en alto vacío (10^{-6} mm de Hg). El resultado de este calentamiento se muestra en la Figura 3.12-B, en el cual se observa un dramático decremento de la absorción de los grupos -OH alrededor de 3200-3600 cm^{-1} y de las bandas imídicas. También se observa la aparición de nuevas absorciones que son dominantes en el espectro.

La frecuencia y la forma de estas nuevas bandas se asemejan a los espectros de FTIR propios de los benzoxazoles aromáticos convencionales [135, 136, 137, 138, 139] como muestra la Figura 3.12-A. En este estudio se propone que en la primera etapa de pérdida de peso en atmósfera de nitrógeno no corresponde a una descomposición térmica, pero sí a una reacción química del grupo lateral *orto*-OH con el ciclo imídico (reacción intramolecular), resultado en un reordenamiento molecular del grupo imídico a anillos de benzoxazol. La posibilidad de este reordenamiento fue reportada por primera vez por Kardash y Pravednikov en 1967 [127]. El mecanismo propuesto para esta reacción se muestra en la Figura 3.13; en el cual se plantea la formación del anillo de benzoxazol seguido por una descarboxilación, que corresponde a la eliminación de una molécula de dióxido de carbono por el nuevo ciclo formado.

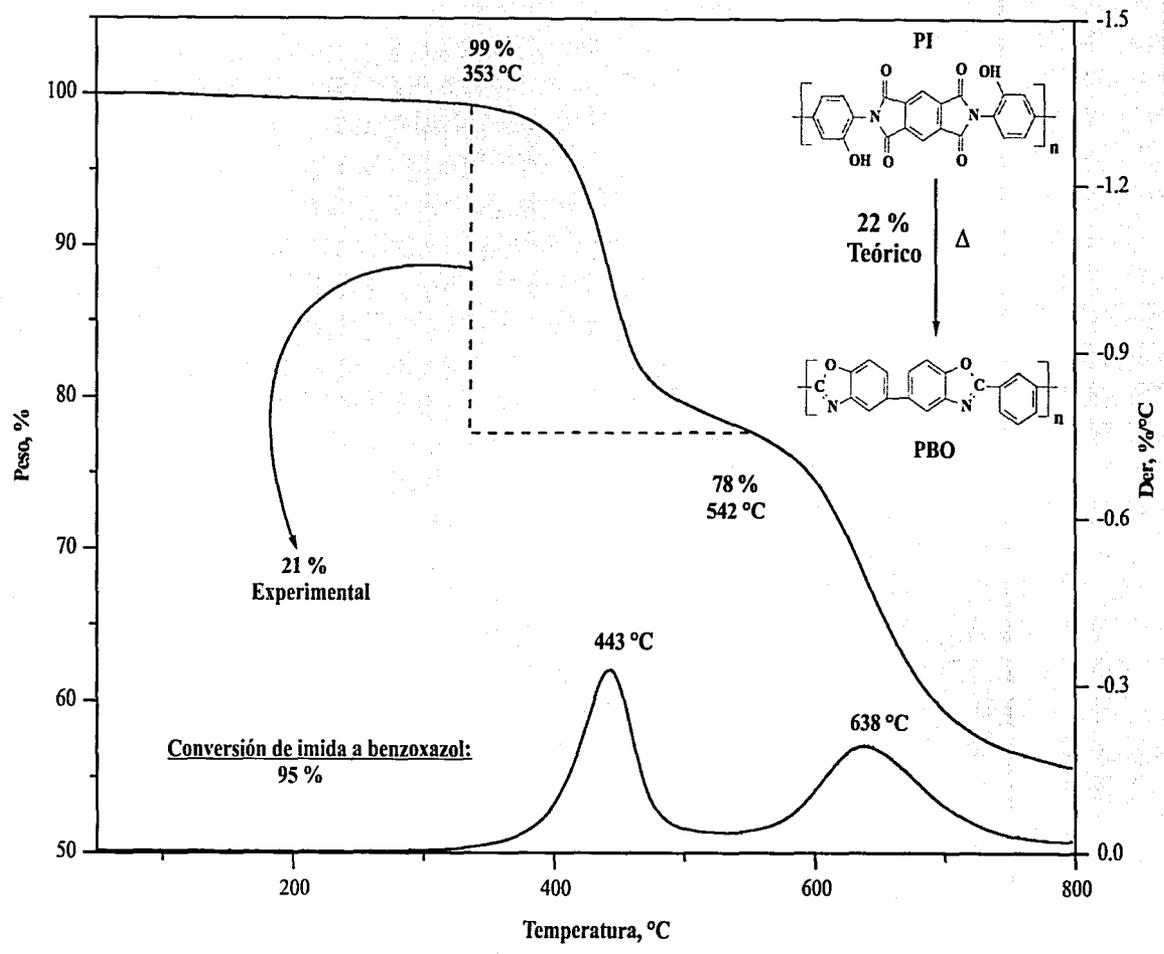


Figura 3.11: TGA de la políimida PMDA-Bz-o-OH

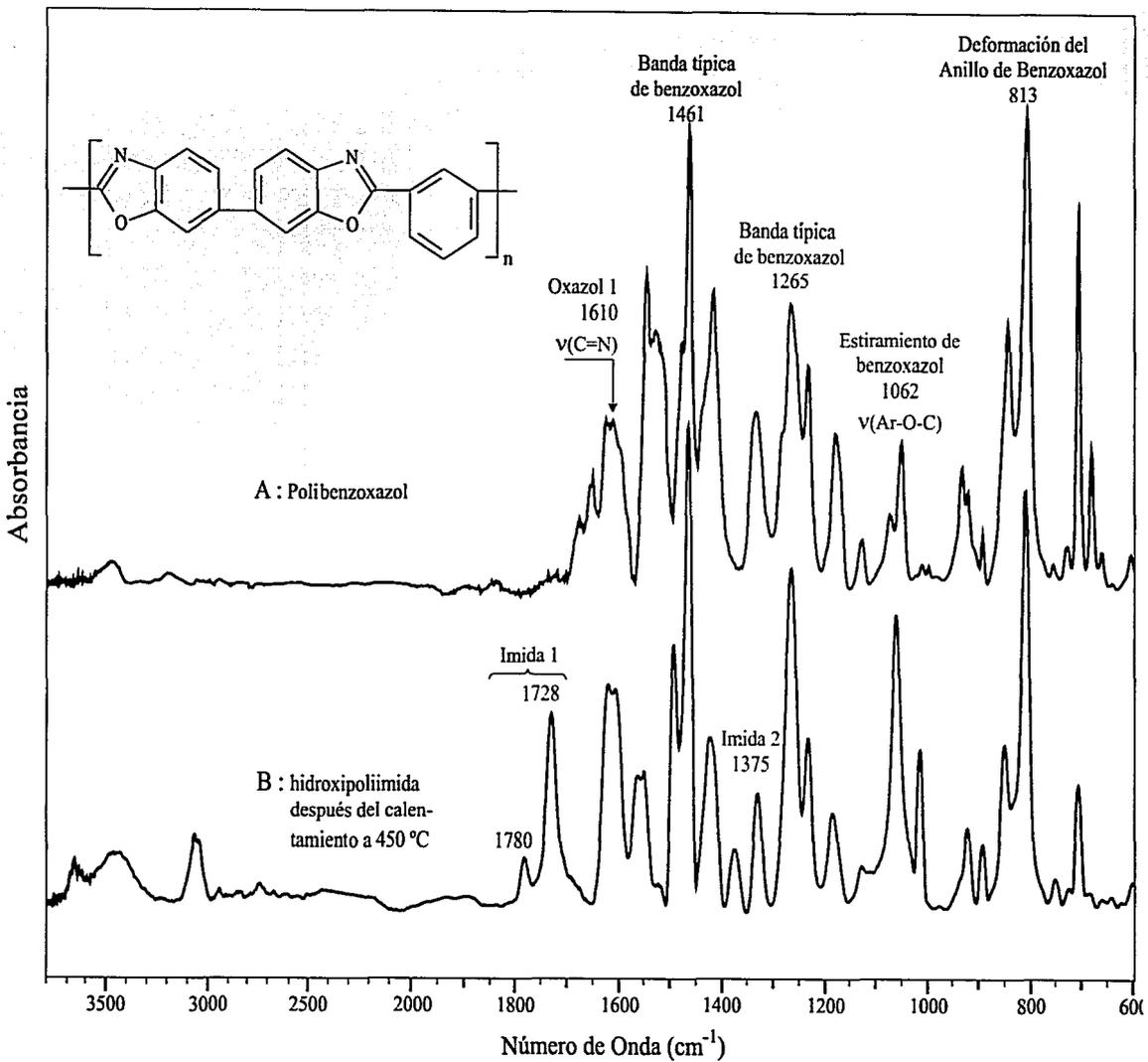


Figura 3.12: Espectro de FTIR de A: PBO convencional y, B: Tratamiento térmico de la PI PMDA-Bz-o-OH

Tabla 3.10: Cambios en el espectro de FTIR antes y después del tratamiento térmico de las PIs PMDA-Bz-o-OR

Antes, cm^{-1}			Después cm^{-1}			Asignación probable de bandas
-H	-Ac	-CH ₃	-H	-Ac	-CH ₃	
3401 m, br ^a	—	—	—	3467	3484	$\nu(O-H)$
1778 m	1781 m	1779 m	1779 w	1780 m	1774 w	$\nu(C=O)$ Imida 1, en fase
1772 vs	1730 vs	1726 vs	1725 m	1726 s	1720 m	$\nu(C=O)$ Imida 2, fuera de fase
—	—	—	1618 s	1616 s	1617 s	$\nu(C=N)$ Benzoxazol, oxazol 1
—	—	—	1559 m	1564 w	1560 w	Banda típica del Benzoxazol, oxazol 2
1502 m	1500 m	1505 m	—	—	—	Anillo fenílico sustituido
—	—	—	1462 vs	1464 s	1462 s	Banda típica de benzoxazol
1381 vs	1373 vs	1378 vs	1376 sh	1375 s	1375 sh	$\nu(CNC)$ Imida 2, axial
1110 m	1106 m	1110 m	—	—	—	$\nu(CNC)$ Imida 3, transversal
—	—	—	1061 vs	1062 m	1060 m	$\nu(Ar-O-C)$ Estiramiento del benzoxazol
—	—	—	813 vs	813 m	813 vs	Deformación del anillo de benzoxazol

^avs, muy fuerte; s, fuerte; m, mediana; w, débil; br, ancha; sh, hombro

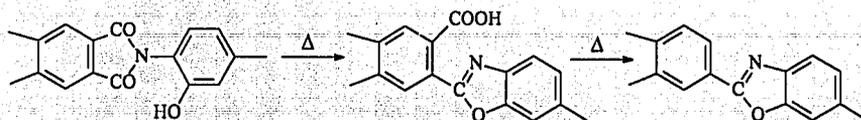


Figura 3.13: Reacción intramolecular del grupo *ortho*-OH con el ciclo imídico [17, 123, 127]

La Tabla 3.10 resume las absorciones de la poliimida PMDA-Bz-*o*-OH en infrarrojo antes (a 300 °C) y después (a 450 °C) del calentamiento. En el TGA de la Figura 3.11 se muestra que existe una pérdida de 21 %, que correspondió a la eliminación de dos moléculas de dióxido de carbono por unidad repetitiva de la PI durante la reacción de transformación a benzoxazol del ciclo imídico.

La conversión a los ciclos benzoxazólicos en la poliimida PMDA-Bz-*o*-OH fue de 95 % aproximadamente, lo que significa que existe un copolímero que contiene mayoritariamente ciclos de benzoxazol que de imida. Para estudiar la conversión del ciclo imídico a benzoxazol, también se hizo uso de otros dianhídridos que aportaron una mayor flexibilidad a la cadena polimérica. Sin embargo, la conversión fue significativamente igual, excepto para la poli(hidroxiimida) a partir de anhídrido oxidiftálico, ODPA. La poliimida ODPA-Bz-*o*-OH apenas alcanzó una conversión de 54 %, mientras que las demás PIs con *ortho*-OH alcanzaron conversiones entre 90 y 95 %, como aparecen reportadas en la Tabla 3.11. La explicación que se proporcionó en este estudio fue que el grupo puente formado por el oxígeno que existe entre los dos anillos aromáticos de la parte del dianhídrido proporciona una mayor conjugación de los electrones y hace que el carbonilo del anillo imídico sea menos susceptible a reaccionar con el grupo -OH [119].

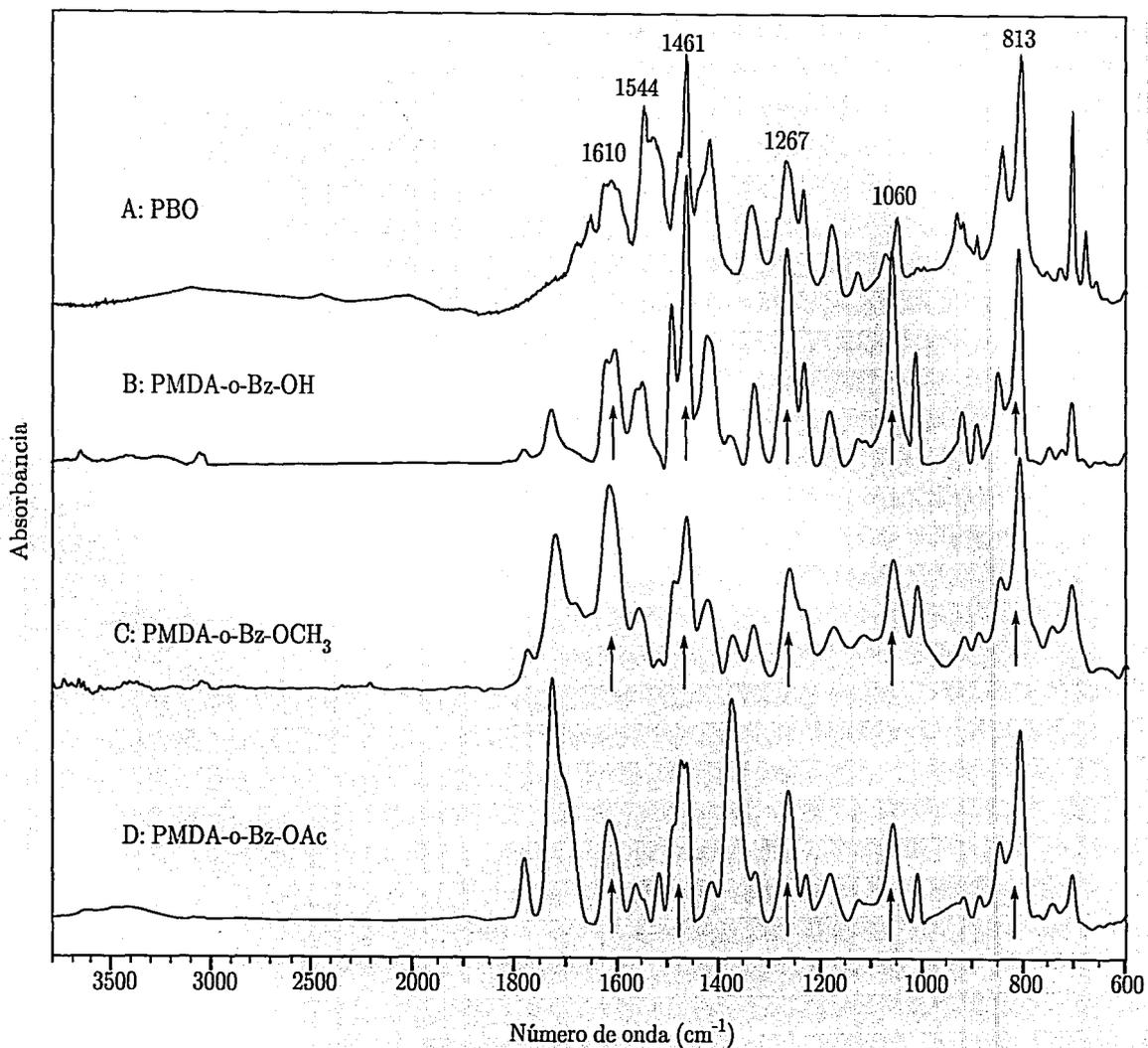


Figura 3.14: Espectro de FTIR las PIs PMDA-Bz-o-OR después del tratamiento térmico a 450°C

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

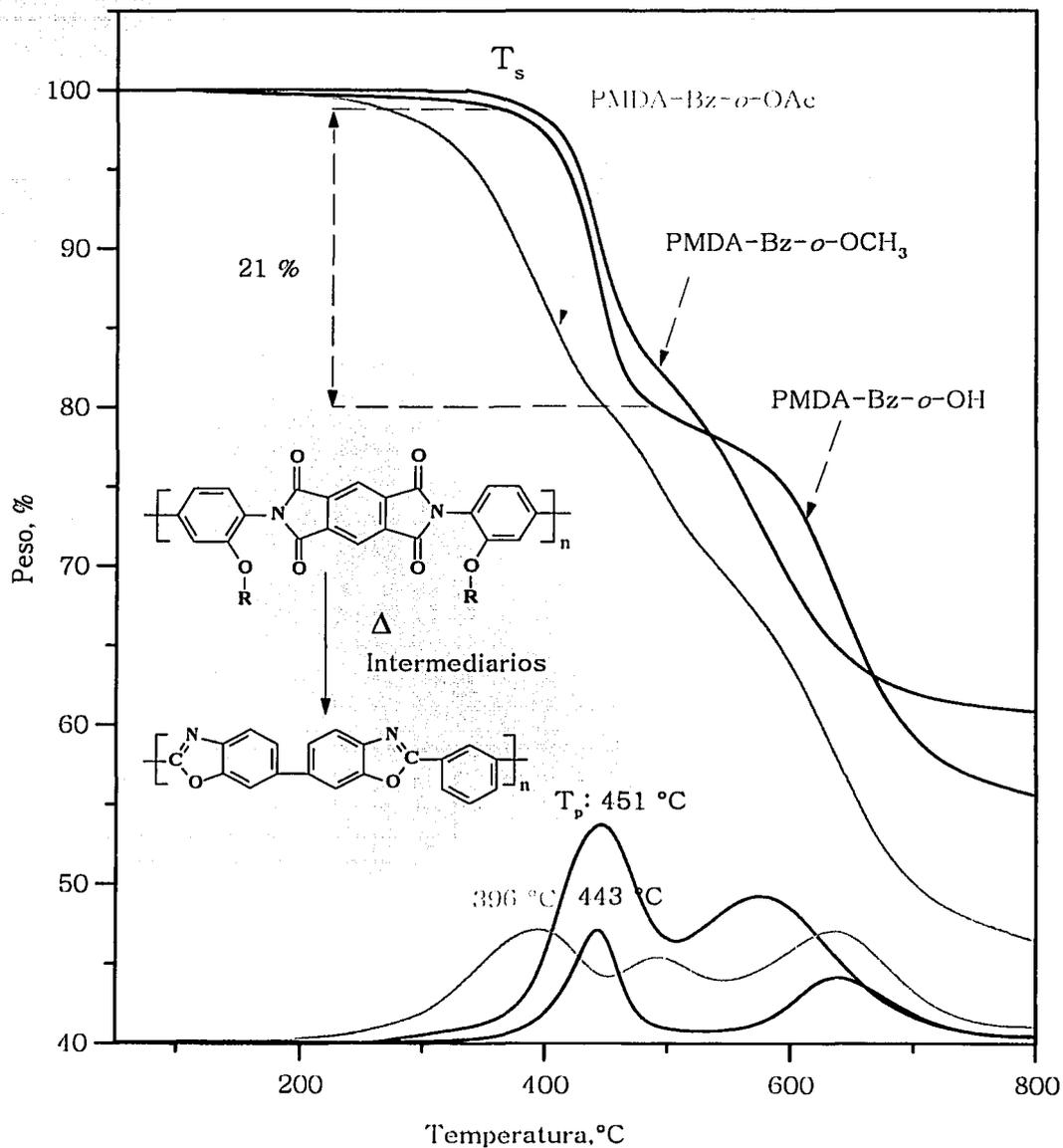
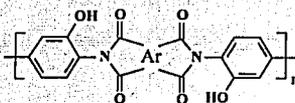


Figura 3.15: TGAs de las poliimidas PMDA-Bz-o-OR

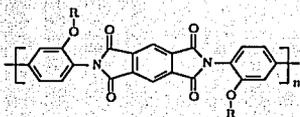
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 3.11: Conversión de los ciclos imida a benzoxazol en las polihidroxiimidas



Nomenclatura	Ar	Temperatura, °C		Conversión, %
		Inicial	En el pico	
PMDA-Bz- <i>o</i> -OH	PMDA	372	442	95
BPDA-Bz- <i>o</i> -OH	BPDA	355	411	92
DSDA-Bz- <i>o</i> -OH	DSDA	346	390	92
BTDA-Bz- <i>o</i> -OH	BTDA	362	406	89
ODPA-Bz- <i>o</i> -OH	ODPA	369	394	54

El análisis de los espectros de FTIR de las películas de PIs con grupos *orto*-metoxi y *orto*-acetoxi después del tratamiento a 450 °C en vacío, muestran que estos grupos también pueden ser activos para reaccionar con el ciclo imídico. Estos espectros aparecen en la Figura 3.14 y muestran que se forma un copolímero consistente de ciclos de benzoxazol y ciclos imídicos residuales. Los espectros de infrarrojo de las polipiromelitimidas con grupos *orto*-hidroxi (Figura 3.14-B) y *orto*-metoxi (Figura 3.14-C) son muy similares. Las diferencias iniciales en los espectros de FTIR de las PIs PMDA-Bz-*o*-OH y PMDA-Bz-*o*-OCH₃ casi desaparecen después de que las películas fueron tratadas a 450 °C en vacío por 1 hora, ambas poliimidas muestran absorciones fuertes en 1610, 1554, 1461, 1267, 1060 y 813 cm⁻¹, las cuales coinciden muy bien con las absorciones características del polibenzoxazol modelo (Figura 3.14-A).

Tabla 3.12: Temperaturas de pérdida de peso en las poliimidas PMDA-Bz-o-OR por TGA en N₂

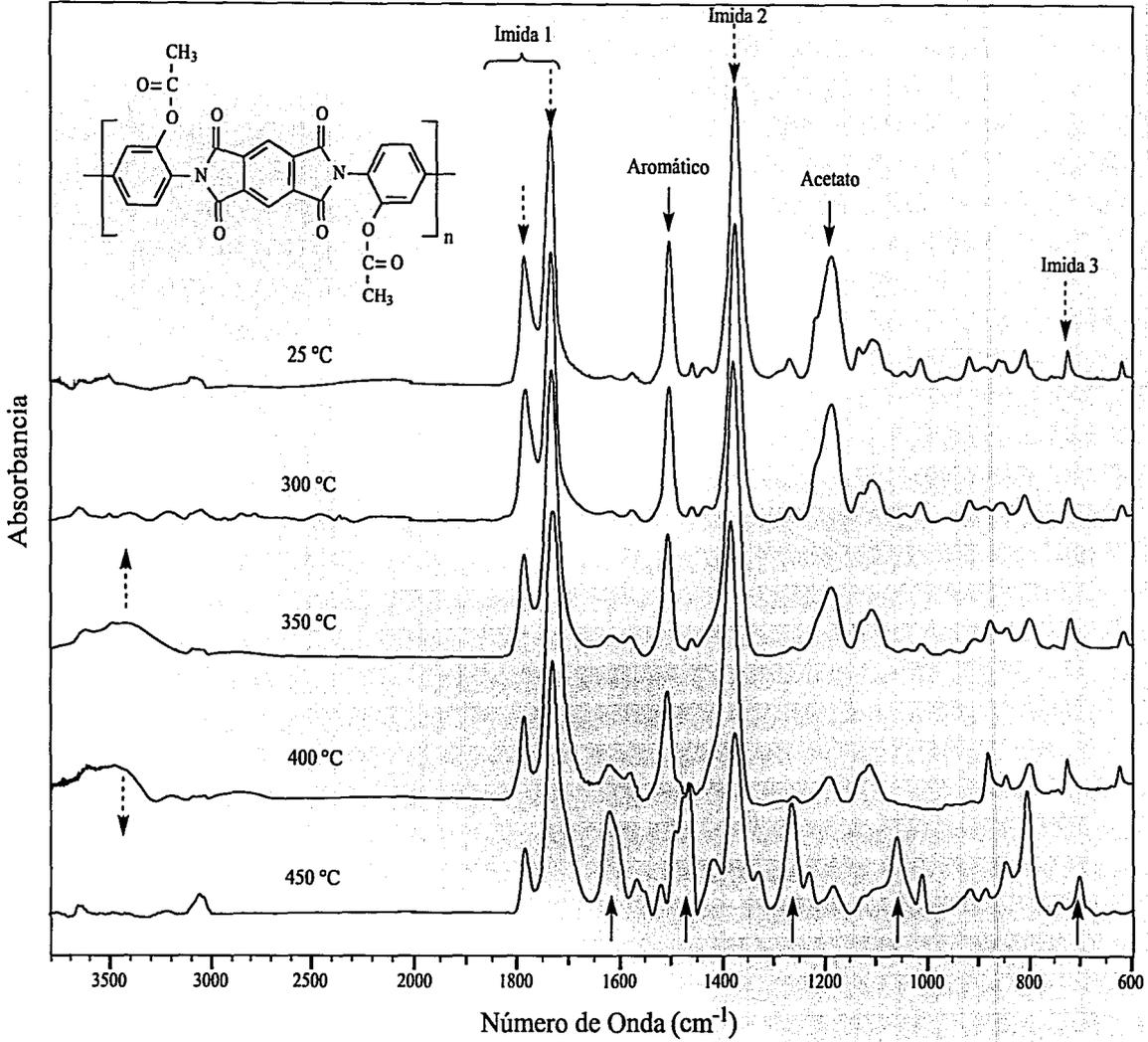
Nomenclatura	R	T _s ^a , °C	T _p , °C	Peso perdido, %
PMDA-Bz-o-OH	-H	372	442	21
PMDA-Bz-o-OCH ₃	-CH ₃	368	451	20
PMDA-Bz-o-Ac	-Ac	233	396	29

^aT_s, temperatura de inicio de la pérdida de peso; T_p, temperatura en el primer pico de la derivada.

Las curvas de TGAs de la Figura 3.15 también corroboran lo expuesto anteriormente. Allí se puede observar que los termogramas de las PIs con grupos laterales *orto*-hidroxi y *orto*-metoxi son muy similares en términos de la temperatura de inicio de la reacción, la temperatura en el pico de la derivada y el peso perdido en la primera etapa (Tabla 3.12). Ambos métodos, el de infrarrojo y el termogravimétrico, indicaron que existió una conversión a grupos benzoxazólicos por arriba del 90 % para las polipiromelitimidas con grupos *orto*-hidroxi y *orto*-metoxi. Entonces, se puede concluir que los grupos laterales *orto*-metoxi pueden también reaccionar con el ciclo imídico provocando el reordenamiento a benzoxazol por arriba de 350 °C, y la reactividad de estos dos grupos es comparable.

En la Figura 3.14-D se puede observar que los grupos *orto*-acetoxi también fueron activos en la reacción con el ciclo imídico para formar el ciclo de benzoxazol. Esta reacción fue

Figura 3.16: Ciclo de calentamiento de la políimida PMDA-Bz-o-OAc



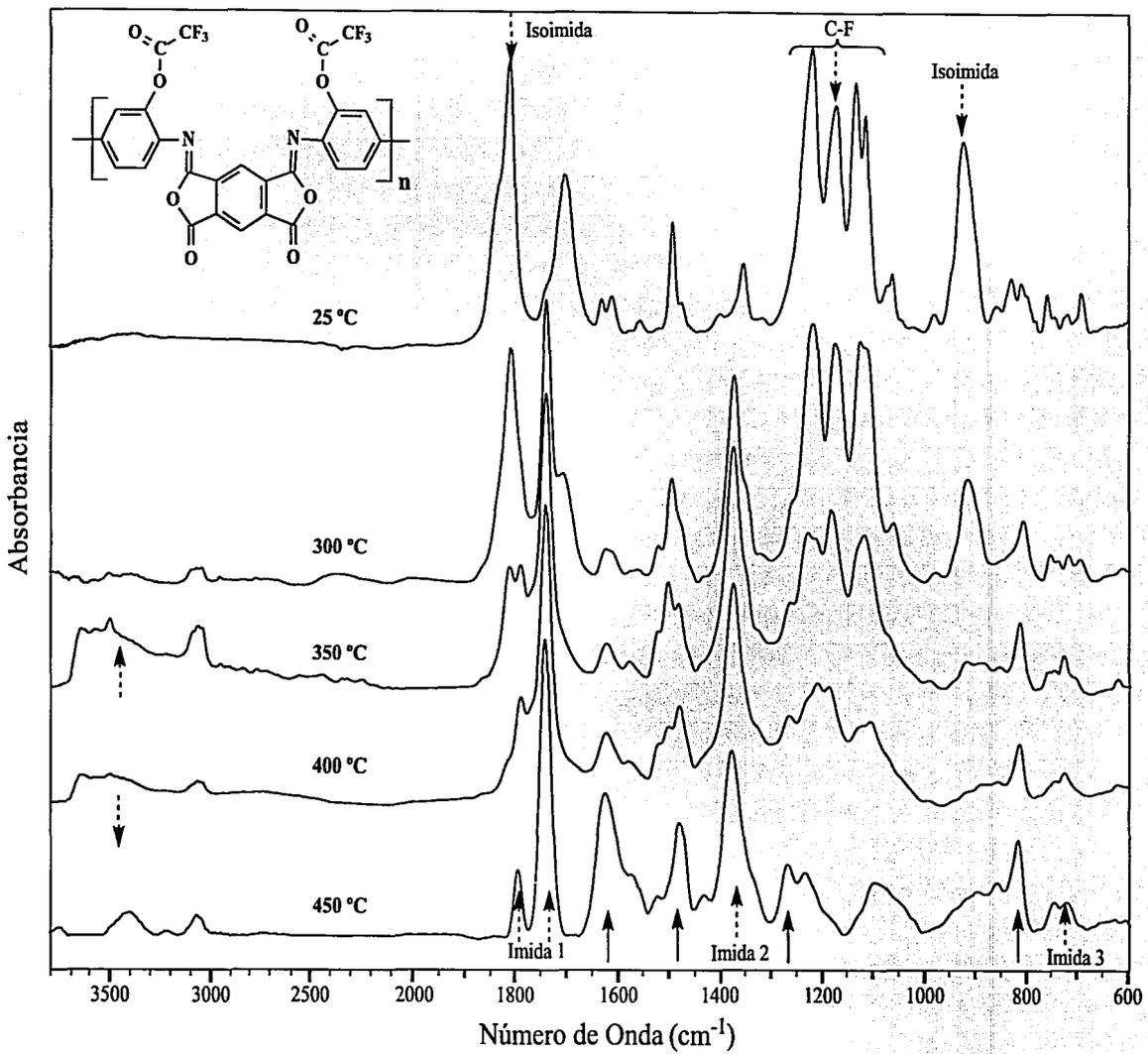
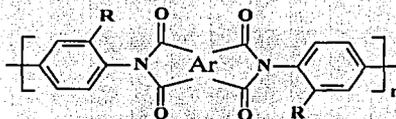
Figura 3.17: Ciclo de calentamiento de la polisimida PMDA-Bz-o-OAcCF₃

Tabla 3.13: Pérdida de peso de las poli(acetoxiimida)s por TGA en N₂

R = -OCOCH ₃				
Nomenclatura	Ar	T _s ^a , °C	% de peso Perdido	T _p , °C
PMDA-Bz- <i>o</i> -Ac	PMDA	223	20	393
BPDA-Bz- <i>o</i> -Ac	BPDA	271	18	364
BTDA-Bz- <i>o</i> -Ac	BTDA	297	17	395
DSDA-Bz- <i>o</i> -Ac	DSDA	299	17	366
ODPA-Bz- <i>o</i> -Ac	ODPA	259	14	376

^aT_s, Temperatura de inicio de la primera pérdida de peso; T_p, temperatura en el primer pico de la derivada

reportada por primera vez por Likhatchev et al. [17] en un estudio de poliimidas basadas en la diamina 2,2'-bis(3-amino-4-hidroxifenil)hexafluoropropano. Esas PIs fueron solubles en disolventes orgánicos comunes en su estado completamente imidizado, otra característica importante fue que su T_g estuvo debajo de la temperatura de descomposición. En ese estudio, el reordenamiento de imida a benzoxazol con el grupo *o*-acetoxi comenzó a temperaturas inferiores que para las PIs con la misma estructura principal pero que contenía grupos *o*-OH. Con esos sistemas se obtuvieron conversiones más grandes a benzoxazol cuando los grupos fueron *o*-acetoxi. Esto fue explicado por la alta reactividad de estos grupos en el reorde-

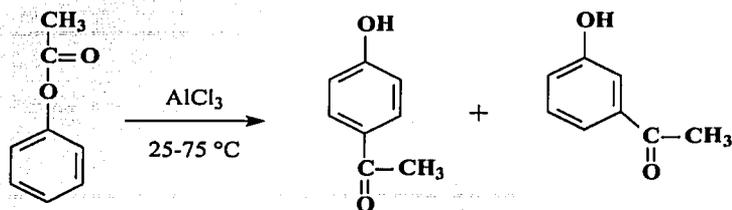


Figura 3.18: Transposición de Fries

namiento imida a benzoxazol, debido al efecto de mejor *grupo saliente* [17, 124]. Los resultados del análisis termogravimétrico de la poliimida PMDA-Bz-*o*-OAc en esta investigación fueron similares (Figura 3.15), en éste caso se libera ácido acético durante el reordenamiento. Este polímero comenzó a perder peso a temperaturas menores, entre 100-130 °C, que para la polipiromelitimida con sustituyentes *orto*-hidroxi, PMDA-Bz-*o*-OH. Sin embargo, las medidas en los espectros de FTIR indicaron que la conversión a benzoxazol para la PI con *o*-acetoxi fue significativamente menor (Figura 3.14-D). Esto también se puede ver en el TGA para PMDA-Bz-*o*-Ac en la Figura 3.15, la cual es más complicada, presentando 3 picos en la derivada en lugar de los 2 que tienen las PIs de PMDA-Bz-*o*-OH y PMDA-Bz-*o*-OCH₃. Este comportamiento fue similar para las estructuras poliméricas que contienen diferentes grados de flexibilidad en el fragmento correspondiente al dianhídrido (Tabla 3.13).

La baja conversión a benzoxazol de la poliimida tipo barra poli [(3,3'-diacetoxi-4-4'-difenil)en piromelitimida], comparada con el estudio previo realizado por Likhatchev et al. [17] derivado de la diamina 2,2'-bis(3-amino-4-hidroxifenil)hexafluoropropano, puede ser debido a que en esos polímeros existe un tipo diferente de sustitución en la diamina. Los

ésteres fenólicos son conocidos por sufrir la *transposición de Fries* (Figura 3.18), generando *para* y/u *orto*-acilfenoles [140]. La dirección y la conversión en esta reacción es fuertemente afectada por la presencia de uno u otro sustituyente en el anillo fenílico, especialmente en la posición *meta*. En el fragmento 3,3'-diacetoxi-4,4'-difenilén de la PI PMDA-Bz-*o*-OAc, la posición *meta* está ocupada por el enlace C-C como puente entre los dos anillos fenílicos del fragmento de la bencidina. La *para* y *orto* posición con respecto al grupo acetoxi permanecen vacantes, de esta forma puede ser activada la *transposición de Fries*. Esta sugerencia fue reforzada por la aparición de bandas características del grupo -OH alrededor de 3400 cm^{-1} , como se puede observar en el espectro de la Figura 3.16 para la poliimida PMDA-Bz-*o*-OAc que fue adquirido cuando se calentaron las películas a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$. Por arriba de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, nuevamente se observó la disminución de esta absorción. Esto podría significar que después del *reordenamiento de Fries*, son los grupos -OH los que reaccionan directamente con el ciclo imídico para producir los anillos de benzoxazol. En los fragmentos derivados de 2,2'-bis(3-amino-4-hidroxifenil)hexafluoropropano, la posición *para* está ocupada por los enlaces del grupo hexafluoropropano. Esta puede favorecer la reactividad del grupo *o*-acetoxi en el reordenamiento de imida a benzoxazol. De esta forma se podría explicar el por qué estas poliimididas con grupos *orto*-acetoxi tuvieron una mayor conversión a benzoxazol que las polipiromelitimididas con estos mismos grupos.

La poliisoimida PMDA-Bz-*o*-OAcCF₃, la cual tiene grupos *orto*-trifluoroacetoxi, también presentó un comportamiento similar a la poliimida con grupos laterales *orto*-acetoxi. Sin embargo, existe un proceso competitivo dominante que es la isomerización a la poliimida

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

respectiva. En los espectros infrarrojos de la Figura 3.17 se puede observar que a 300 °C aún existe una gran cantidad de ciclos de isoimida, y conforme aumenta la temperatura a 350 °C y 400 °C, los ciclos lactónicos tienden a desaparecer. Finalmente a 450 °C, la cantidad de ciclos imídicos es dominante y empiezan a aparecer otras señales en el espectro en 1614, 1471 y 816 cm^{-1} que son características de los polibenzoxazoles aromáticos. En los espectros que fueron adquiridos cuando las películas de poliimida se calentaron entre 350 y 400 °C, se puede observar que aparece una nueva absorción entre 3000 y 3600 cm^{-1} similar a la del grupo -OH, y por otro lado, las señales correspondientes a $\nu(\text{C-F})$ entre 1218 y 1113 cm^{-1} disminuyen de intensidad, a tal grado que a 450 °C prácticamente son imperceptibles. Con base en estas observaciones se llegó a la conclusión de que la estructura polimérica esta sufriendo un desprendimiento del grupo *orto*-trifluoroacetoxi, y si bien el proceso dominante es la isomerización, existe una transformación de ciclos imídicos a benzoxazol que, como en el caso de la PI con grupos *orto*-acetoxi, se lleva a cabo vía *transposición de Fries*, aunque en menor grado.

La química de estas reacciones se exploró utilizando compuestos modelo debido a la insolubilidad e infusibilidad de las poliimidias PMDA-Bz-*o*-OAc, y los copolímeros con estructuras imídicas y benzoxazólicas obtenidos durante el tratamiento térmico. Para obtener polvos solubles en disolventes comunes y garantizar el éxito en la espectroscopia de masas, se sintetizaron las moléculas más pequeñas. Estas imidas fueron sintetizadas a partir de anhídrido ftálico y *orto*-aminofenol (Figura 3.19). Para obtener la imida con grupo lateral *orto*-acetoxi se ciclodeshidrató químicamente utilizando la mezcla imidizante de anhídrido

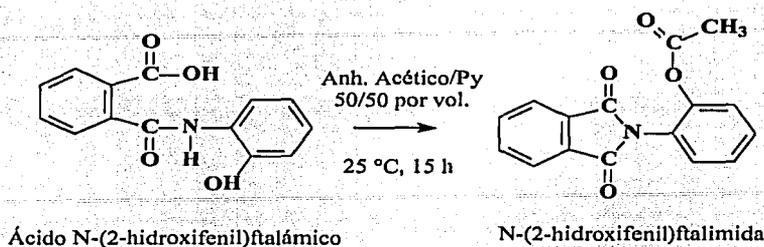
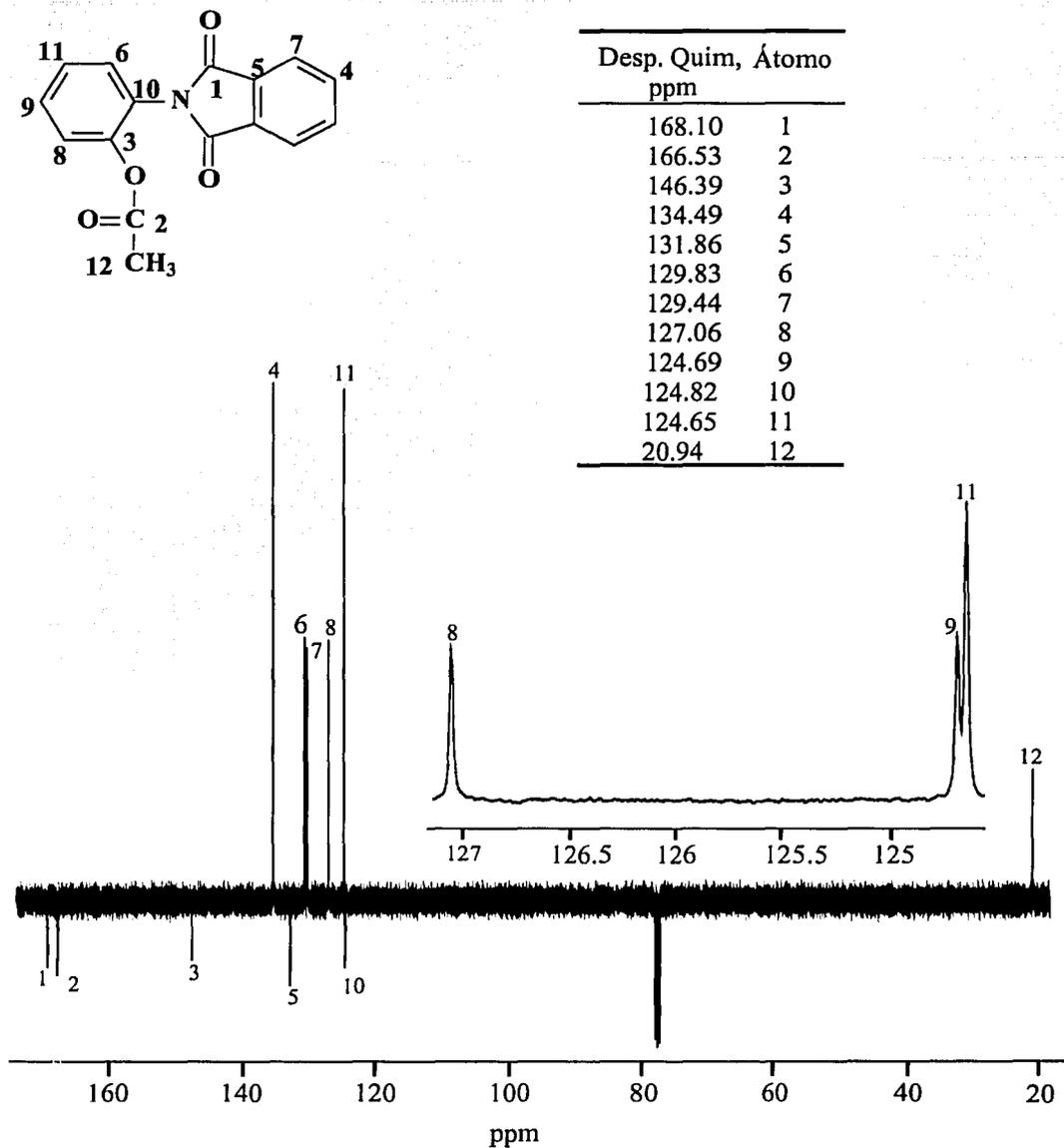


Figura 3.19: Obtención de la N-(2-acetoxifenil)ftalimida

acético/piridina en una composición de 50:50 por volumen y a 25 °C. Se recrystalizó de acetona, el polvo que se obtiene es de color blanco y se obtuvo un rendimiento de la reacción de 85 %.

Los análisis de infrarrojo mostraron que la ciclodeshidratación del ácido hidroxiftalámico a imida estuvo acompañada por la esterificación del grupo -OH porque desaparecieron las señales características de mediana intensidad que presenta este grupo en 3371 cm^{-1} y apareció una absorción dominante en el espectro característica de los acetatos $\nu(\text{C-O-})$ en 1185 cm^{-1} . Las vibraciones típicas del grupo imídico aparecieron en: Imida 1: $\nu(\text{C=O})$ simétrica en 1777 y $\nu(\text{C=O})$ asimétrica en 1719 cm^{-1} , imida 2: $\nu(\text{CNC})$ axial en 1382 cm^{-1} , imida 3: $\nu(\text{CNC})$ transversal en 1112 cm^{-1}) e imida 4: $\delta(\text{CNC})$ en 724 cm^{-1} . La estructura de este compuesto fue confirmada por RMN de ^{13}C (APT) como aparece en la Figura 3.20 y tiene un punto de fusión de 166 °C.

La N-(2-acetoxifenil)ftalimida sublima muy fácilmente, por lo que para llevar a cabo la reacción de conversión a benzoxazol fue necesario utilizar un sistema cerrado. Este sistema consistió de una ampollita que contenía el polvo, que fue evacuado a alto vacío (aprox 10^{-6}

Figura 3.20: RMN de ^{13}C de la N-(2-acetoxifenil)ftalimida

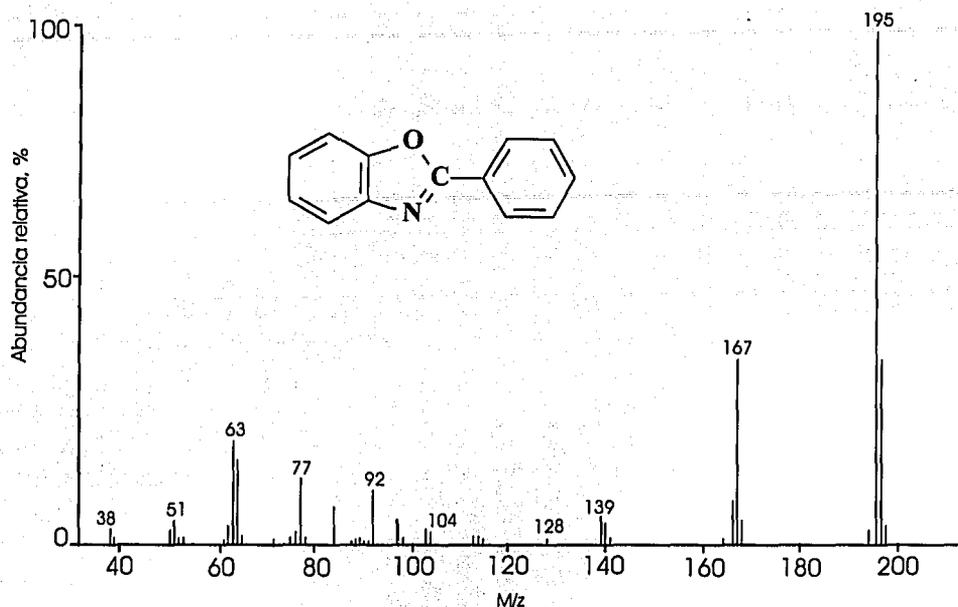


Figura 3.21: Espectro de EM del fenil-benzoxazol

mm de Hg) y sellado herméticamente. La reacción se desarrolló a 350 °C durante 30 min, en este lapso la ampollita estuvo totalmente cubierta por un baño de arena a esta temperatura, para garantizar que la reacción se lleve a cabo.

Los productos obtenidos se inyectaron a un cromatógrafo de gases acoplado a masas. Se obtuvieron en el cromatograma 8 fracciones, de las cuales la fracción 3 y 6 fueron de interés para el estudio. La fracción 6 con una relación $m/z = 239$ correspondió a la N-(2-hidroxifenil)ftalimida, mientras que la fracción 3, con una relación de $m/z = 195$, correspondió al fenil-benzoxazol como se muestra en la Figura 3.21. La fracción del fenil-benzoxazol es la dominante en el cromatograma y tiene una abundancia relativa en la mezcla de 61 %.

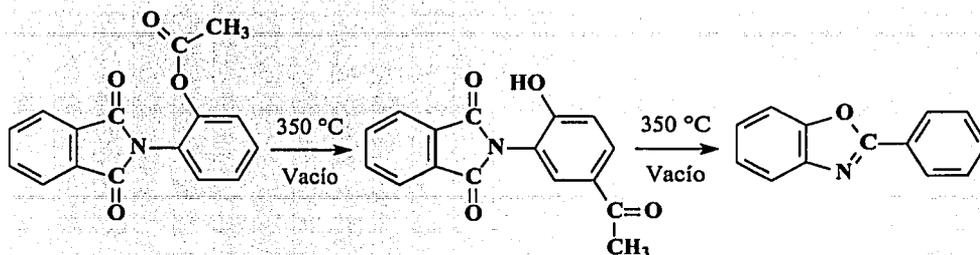
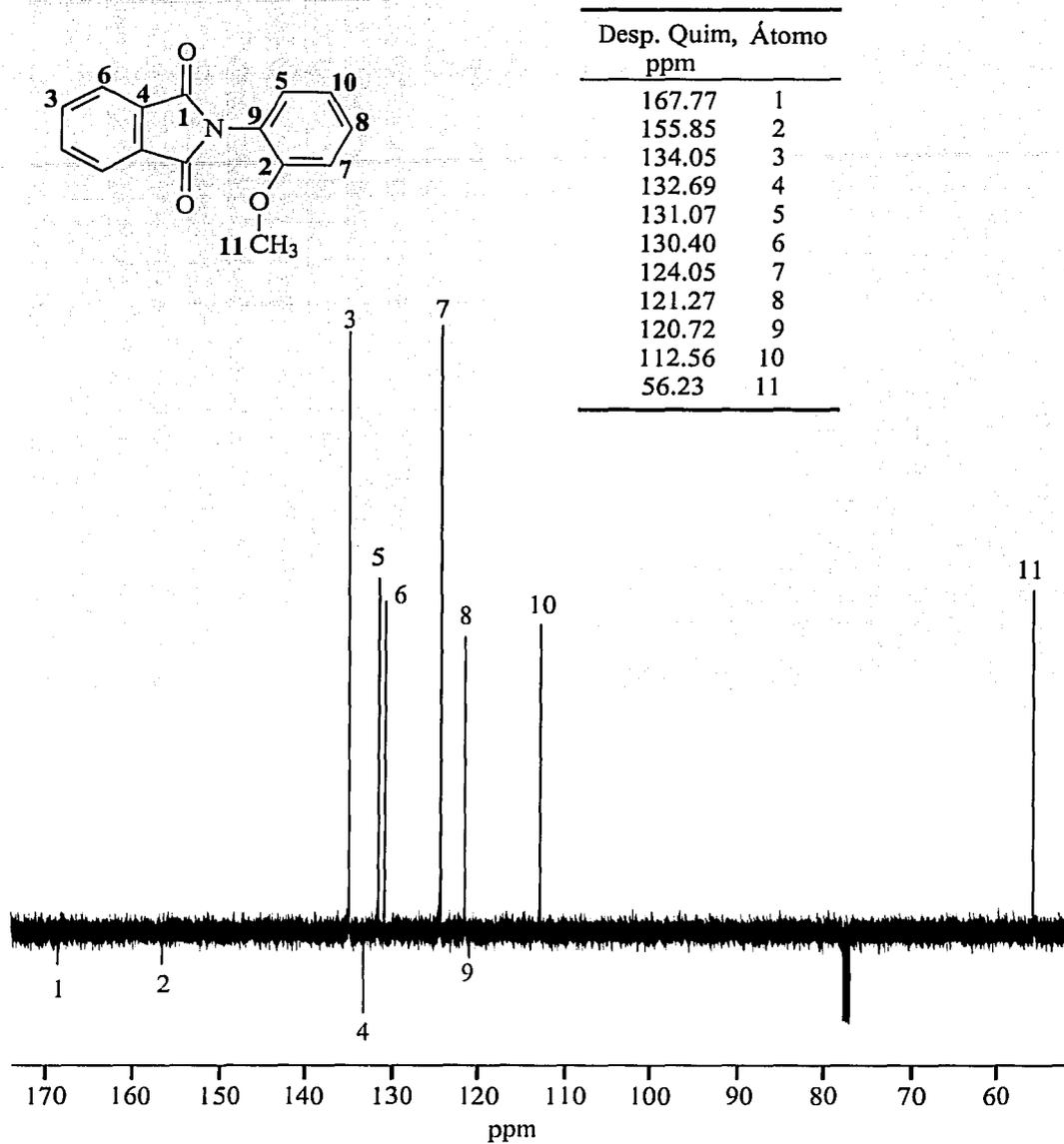


Figura 3.22: *Transposición de Fries* en la N-(2-acetoxifenil)ftalimida

La presencia de la N-(2-hidroxifenil)ftalimida hace suponer que la reacción de conversión del ciclo imídico a benzoxazol en la N-(2-acetoxifenil)ftalimida no es directa. En este caso, se plantea la hipótesis de que la reacción intramolecular imida-benzoxazol sufre una previa reestructuración molecular tipo *Transposición de Fries*, y posteriormente es el grupo hidroxilo el que reacciona con el carbonilo del ciclo imídico para producir el nuevo anillo de benzoxazol (Figura 3.22).

El experimento del desarrollo de la reacción fue estático, por que se supone que algunos compuestos formados reaccionaron nuevamente para formar otros. Posiblemente este fue el motivo por el cual no se pudo observar el compuesto intermediario (producto del reordenamiento de Fries). Sin embargo, se observó la producción de la N-(2-hidroxifenil)ftalimida, que con toda seguridad también reacciona para formar benzoxazol.

Otra reacción intramolecular entre el anillo imídico con un grupo lateral en posición *orto*, corresponde a la que se lleva a cabo con el grupo *orto*-metoxi. Las condiciones experimentales para llevar a cabo la reacción de la N-(2-metoxifenil)ftalimida fueron iguales a las desarrolladas

Figura 3.23: RMN de ¹³C de la N-(2-metoxifenil)ftalimida

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

con el compuesto N-(2-acetoxifenil)ftalimida. La imida con grupo *orto*-metoxi se obtuvo a partir de anhídrido ftálico y *orto*-anisidina. La N-(2-metoxifenil)ftalimida es un polvo de color blanco y funde a 159 °C.

Los análisis de los espectros de FTIR muestran las señales características del anillo imídico: Imida 1: $\nu(\text{C}=\text{O})$ simétrica en 1780 y $\nu(\text{C}=\text{O})$ asimétrica en 1711 cm^{-1} , imida 2: $\nu(\text{CNC})$ axial en 1384 cm^{-1} , imida 3: $\nu(\text{CNC})$ transversal en 1112 cm^{-1} e imida 4: $\delta(\text{CNC})$ en 715 cm^{-1} . La estructura de este compuesto fue confirmada por RMN de ^{13}C (APT) como aparece en la Figura 3.23.

Los productos de la reacción bajo las condiciones anteriores se inyectaron a un cromatógrafo de gases acoplado a masas. El cromatograma mostró 6 picos, que de acuerdo a su tiempo de retención, el primero, con una relación $m/z = 195$ correspondió al fenil-benzoxazol como se muestra en la Figura 3.21. El quinto pico del cromatograma, con una relación $m/z = 253$, perteneció a la N-(2-metoxifenil)ftalimida. Estos dos picos fueron ampliamente dominantes en el cromatograma, pero a diferencia del obtenido a partir de la imida con el grupo *orto*-acetoxi, en este caso el pico dominante fue el de la N-(2-metoxifenil)ftalimida, con una abundancia relativa en la mezcla de reacción de 59 %, contra el 35 % del fenil-benzoxazol.

Esto hizo suponer que la reacción del grupo *orto*-metoxi se lleva a cabo directamente con el carbonilo de la imida para producir el anillo de benzoxazol.

De esta forma, se concluye que los grupos de la forma -OR, en posición *orto* al nitrógeno proveniente del fragmento de la diamina, son capaces de producir reacciones intramoleculares

para generar anillos de benzoxazol. Estos anillos pueden ser por reacción directa con el grupo *orto*-OR o a través de la generación de compuestos intermediarios.

3.5 Reacción a polibenzoilenbencimidazol por tratamiento térmico del ciclo imídico con sustituyentes *orto*-NR

Las propiedades térmicas de los polímeros obtenidos a partir de PMDA y 3,3'-diaminobencidina por ciclodeshidratación química fueron estudiados por TGA como se puede observar en la Figura 3.24. En el caso de estos dos polímeros, la poliimida con grupos *orto*-acetamido y la poliimida con grupos *orto*-trifluoroacetamido, también se observó que existió más de una etapa de pérdida de peso; esto se hizo más evidente cuando se obtuvieron las derivadas de las respectivas curvas termogravimétricas. De igual manera que para las poliimidias que poseen grupos laterales de la forma *orto*-OR, en estos dos casos se siguió el comportamiento térmico por espectrometría de FTIR a diferentes intervalos de temperatura.

Para el caso de la nueva poliimida PMDA-Bz-*o*-NAC, que fue obtenida por ciclodeshidratación catalítica, se observó que los grupo *orto*-acetamido reaccionaron con el ciclo imídico por arriba de 300 °C, generando una estructura tipo polibenzoilenbencimidazol. En la Figura 3.25-B se observa que las absorciones en infrarrojo son muy similares a las de un polibenzoilenbencimidazol obtenido por el método convencional de ciclodeshidratación térmica (Figura 3.25-C) del ácido poliámico. La aparición de las absorciones de $\nu(\text{C}=\text{O})$ en 1758 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{N})$ en 1620 cm^{-1} , 1437 cm^{-1} $\nu(\text{C}-\text{N})$ y la forma característica de una absor-

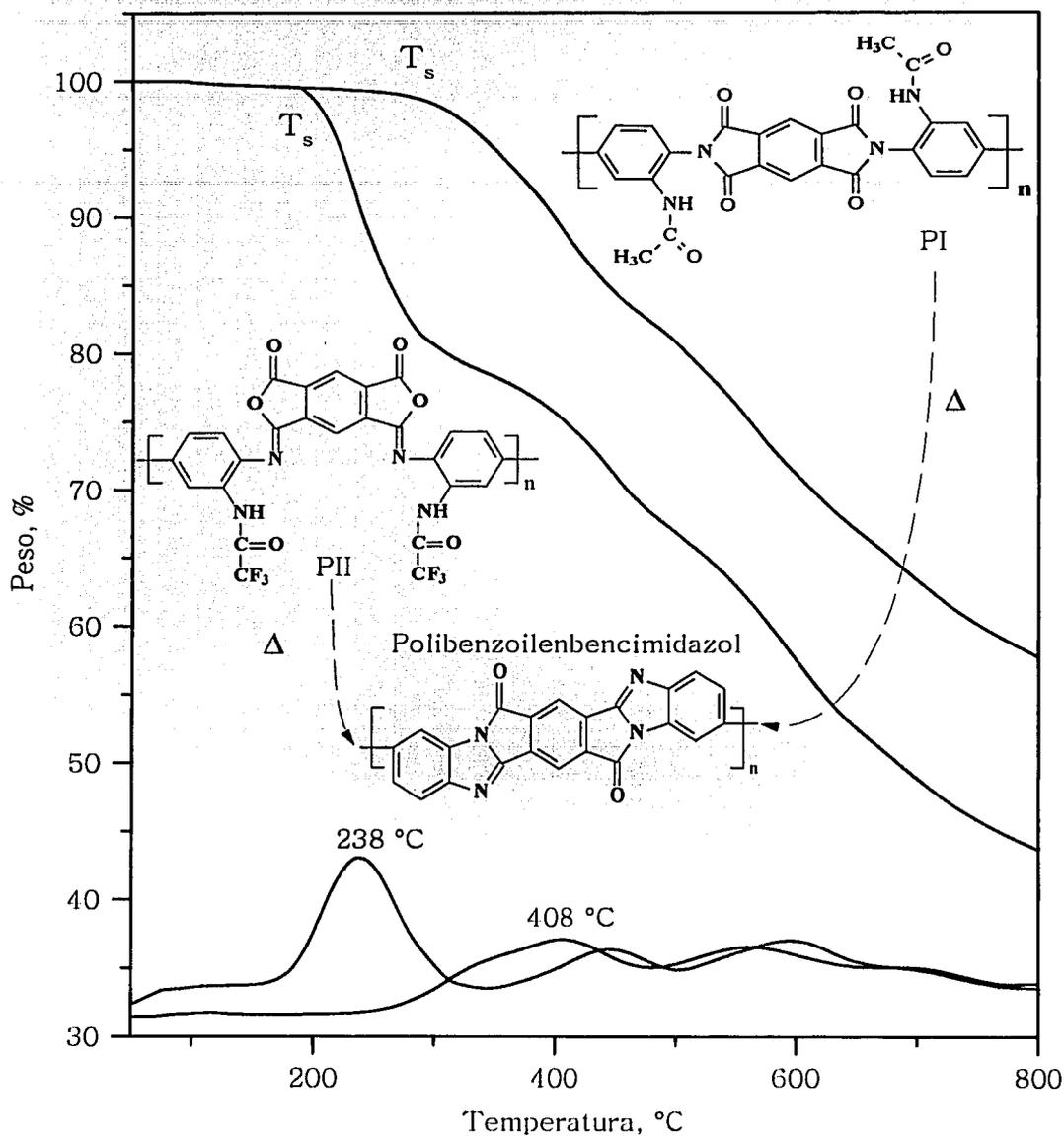


Figura 3.24: TGAs de las poliimidas PMDA-Bz-o-NR

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ción amplia y de mediana intensidad entre 3900 y 3700 cm^{-1} , que se atribuye a una mezcla de diferentes vibraciones y que aún sigue en discusión; lo mismo que la disminución de la intensidad, casi por completo, de la amida 1 en 1686 cm^{-1} y la amida 2 en 1534 cm^{-1} , confirman la presencia de esta estructura polimérica. Es conocido que en la obtención del polibenzoilencimidazol, estructura que se obtiene con tetraminas, existen más reacciones y de mayor complejidad que en los sistemas de las poliimidas elaboradas térmicamente y que se producen a partir de diaminas [96, 52]. La conversión a esta estructura de anillos fusionados no es completa, porque aún se puede observar una fuerte absorción en 1730 cm^{-1} que corresponde a la imida 1. En consecuencia, se obtiene un copolímero constituido por ciclos imídicos y anillos fusionados de polibenzoilencimidazol.

La reacción del grupo lateral *orto*-acetamido con el ciclo imídico con la que se logró obtener el anillo fusionado de polibenzoilencimidazol representa una ventaja en términos de que esta estructura está libre de las unidades de ácido poliámico que quedan como remanentes a consecuencia del fenómeno de interrupción cinética, cuando se obtiene la estructura tipo escalera por imidación térmica del APA. En el presente caso, cuando se obtiene primero la poliimida por imidación química, poli[(3,3'-diacetamido-4-4'-difenileno)piromelitimida], la historia del polímero presenta ya la estructura imídica como antecedente, además que el método con que se obtuvo la correspondiente poliimida libera a ésta del fenómeno de interrupción cinética.

Para la poliisoimida PMDA-Bz-*o*-NACCF3, la activación de la reacción del grupo *orto*-trifluoroacetamido con el ciclo imídico comenzó alrededor de 200 °C, lo que representa

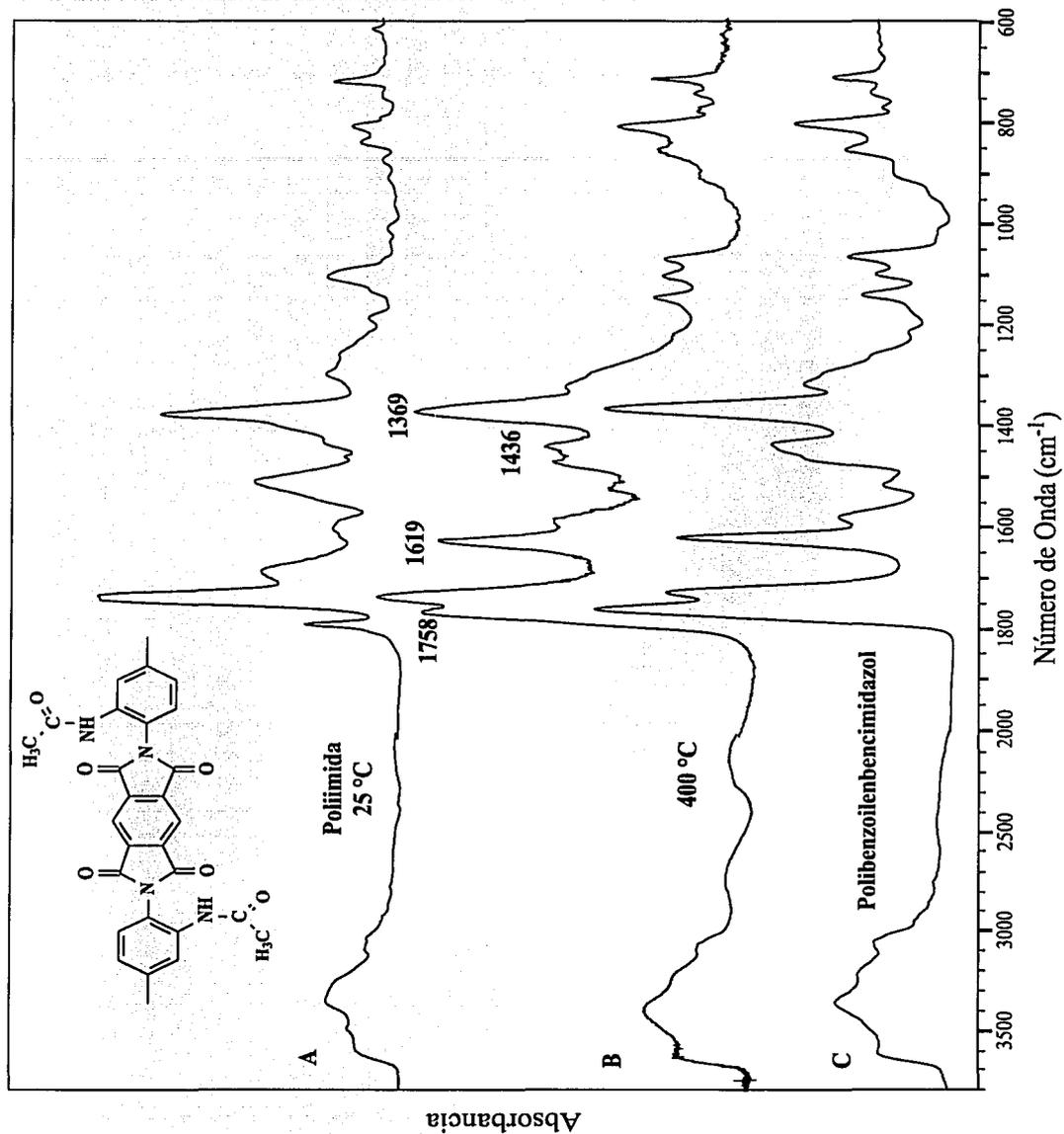


Figura 3.25: Ciclo de calentamiento de la poliimida PMDA- Bz-o-NAc

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

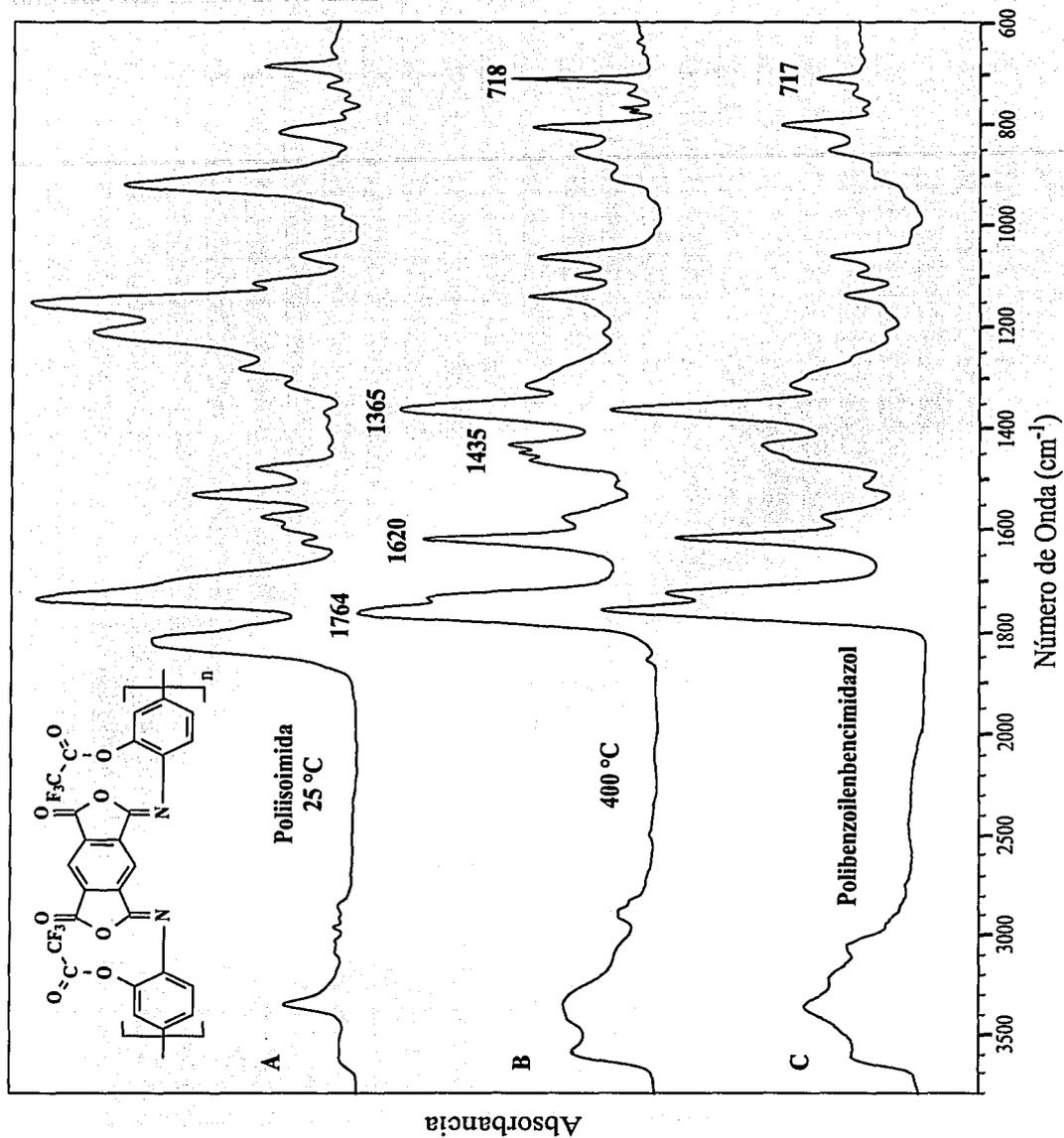


Figura 3.26: Ciclo de calentamiento de la poliisimida PMDA-Bz-o-NACF₃

100 °C por debajo del inicio de la misma reacción para el grupo *orto*-acetamido (Figura 3.24). En la Figura 3.26 se observa el seguimiento por infrarrojo del tratamiento térmico de éste polímero. En estos espectros también se observa una similitud entre el polibenzoilencimidazol obtenido por ciclodeshidratación térmica del ácido poliámico (Figura 3.26-C) y la poliisoimida calentada a 400 °C (Figura 3.26-B). Las absorciones de $\nu(\text{C}=\text{O})$ en 1764 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{N})$ en 1620 cm^{-1} , $\nu(\text{C}-\text{N})$ en 1435 cm^{-1} y la absorción amplia y de mediana intensidad entre 3000 y 3700 cm^{-1} , confirman la presencia de la estructura de los ciclos fusionados tipo escalera. Por otro lado, desaparecieron las absorciones características de la isoimida, la amida 2 en 1533 cm^{-1} , y las correspondientes a las vibraciones (C-F) en 1161 y 1213 cm^{-1} . La disminución de la temperatura del inicio de la reacción en 100 °C de la PII con respecto a la PI se atribuyó a las mejores características de grupo saliente que tiene el grupo *orto*-trifluoroacetamido.

3.6 Reacción por tratamiento térmico del ciclo imídico con el sustituyente *orto*-CH₃

El análisis termogravimétrico de la poliimida PMDA-Bz-*o*-CH₃ se muestra en la Figura 3.28. En esta gráfica no es posible observar fácilmente 2 etapas de pérdida de peso, como en los polímeros analizados con anterioridad; sin embargo, utilizando la derivada de la curva del TGA, es posible diferenciar 2 picos en la derivada, el primero en 560 °C y el segundo alrededor de 620 °C, lo que significa que existieron 2 etapas en la pérdida de peso; la primera

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

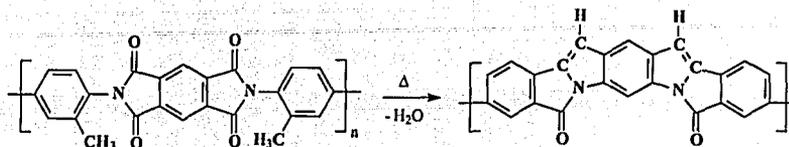


Figura 3.27: Reacción de deshidratación de la poliimida PMDA-Bz-*o*-CH₃

comenzó en 412 °C y terminó en 605 °C, perdiendo alrededor del 21 % del peso inicial, que está asociado a una segunda deshidratación. Al igual que en los otros polímeros, el comportamiento térmico se siguió por infrarrojo, pero fue muy difícil diferenciar los cambios en las absorciones del espectro en los diferentes niveles de calentamiento. Basándose en los estudios realizados por Zek et al. [141] y Kanaoka et al. [142] en compuestos modelo con imidas de 6 miembros, se propuso que en estos polímeros se llevó a cabo una segunda deshidratación. Producto de esta deshidratación se obtuvieron anillos fusionados tipo polibenzoylbenzopyrroles (Figura 3.27). La conversión de la reacción entre el grupo *orto*-metil y el anillo imídico alcanzó el 58 %. Esta reacción tuvo la temperatura más alta de activación comparada con los grupos del tipo *orto*-OR y *orto*-NR.

Para aclarar los procesos observados con la poliimida que contiene grupos *orto*-metil también se recurrió al estudio de los mismos utilizando compuestos modelo. La imida fue sintetizada por el método catalítico a partir de anhídrido ftálico y *orto*-toluidina. El compuesto que se obtuvo fue la N-(2-metilfenil)ftalimida, que es de color blanco y funde a 181 °C.

Los análisis por espectrometría de FTIR muestran las señales características del anillo imídico: Imida 1: $\nu(\text{C}=\text{O})$ simétrica en 1782 y $\nu(\text{C}=\text{O})$ asimétrica en 1715 cm^{-1} , imida 2:

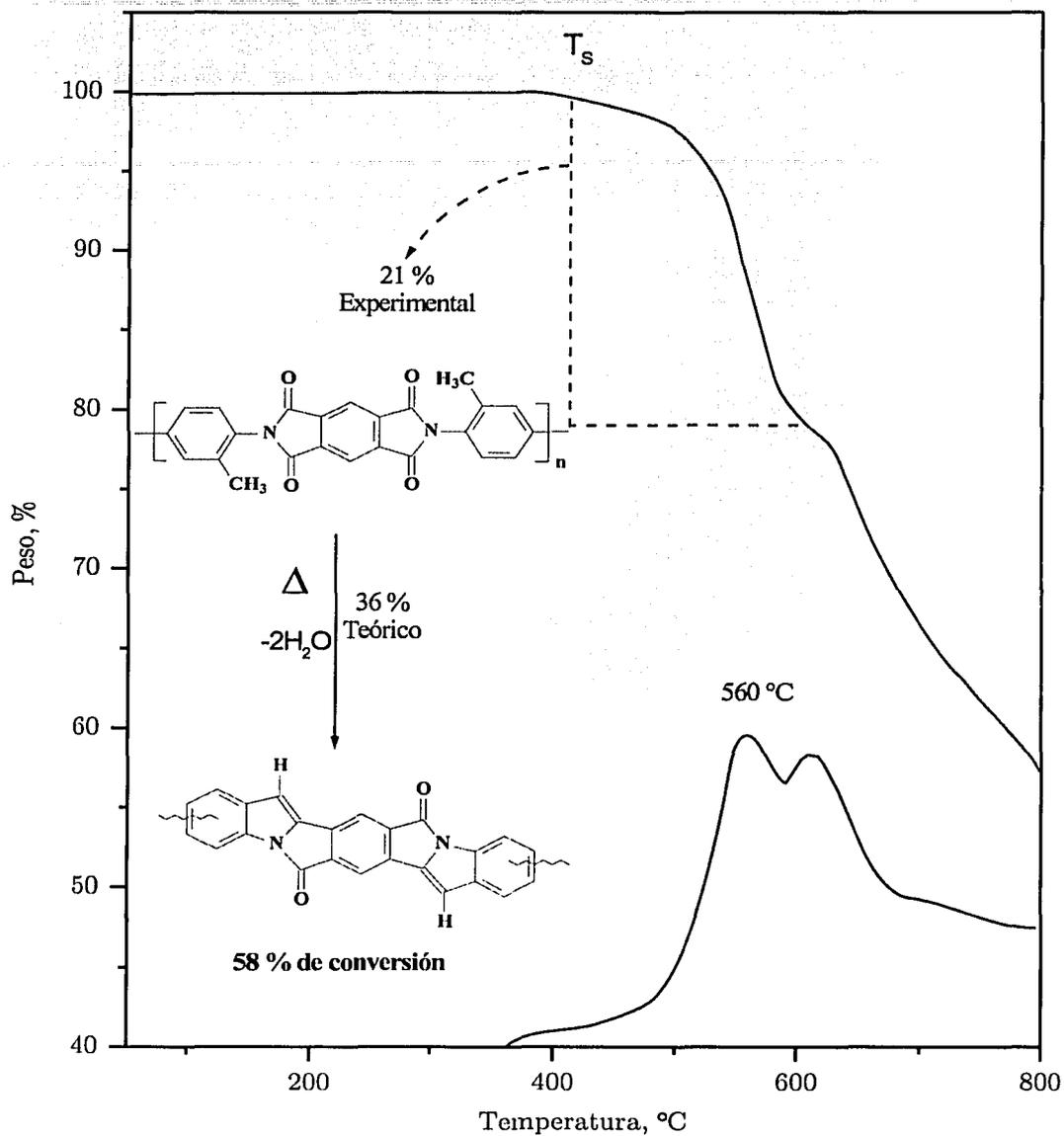


Figura 3.28: TGA de la poliimida PMDA-Bz-o-CH₃

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

$\nu(\text{CNC})$ axial en 1380 cm^{-1} , imida 3: $\nu(\text{CNC})$ transversal en 1110 cm^{-1} e imida 4: $\delta(\text{CNC})$ en 719 cm^{-1} . La estructura de este compuesto fue confirmada por RMN de ^{13}C (APT) como aparece en la Figura 3.29.

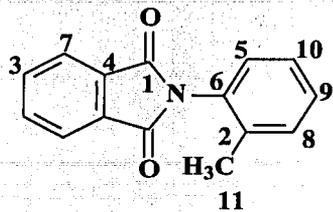
Las condiciones bajo las cuales se desarrolló esta reacción fueron a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ y 1 hora, en ampollas de vidrio selladas a alto vacío. La razón por la que se incrementó la temperatura y el tiempo de reacción con respecto a las reacciones de obtención del fenil-benzoxazol fue para obtener un mayor rendimiento y el menor número de reacciones secundarias.

Los productos de esta reacción fueron inyectados al cromatógrafo de gases acoplado a masas. A pesar de la temperatura más elevada y mayor tiempo de reacción, sólo se encontraron 2 picos en el cromatograma; uno con una relación $m/z = 237$, que correspondió a la N-(2-metilfenil)ftalimida, y el otro con una relación $m/z = 219$ que corresponde al benzoilbenzopirrol (Figura 3.30), el cual tiene una abundancia relativa en la mezcla de 35 %.

Esta reacción intramolecular corresponde a una segunda deshidratación del grupo imídico para producir el nuevo heterociclo fusionado. La temperatura necesaria para poder observar la formación de este nuevo compuesto fue mayor ($400 \text{ }^\circ\text{C}$) que para la reacción de la obtención de benzoxazol ($350 \text{ }^\circ\text{C}$).

En general, se puede concluir parcialmente que todos los grupos en posición *orto* al nitrógeno del fragmento de la diamina (-OR, -NR, -CH₃) reaccionan con el ciclo imídico antes de llegar a su descomposición.

Finalmente, resta el análisis térmico de las poliimididas con los grupos -H y *m*-CF₃, los



Desp. Quim, Átomo ppm	
167.35	1
136.57	2
134.32	3
132.08	4
131.17	5
130.64	6
129.45	7
128.76	8
126.89	9
123.78	10
18.04	11

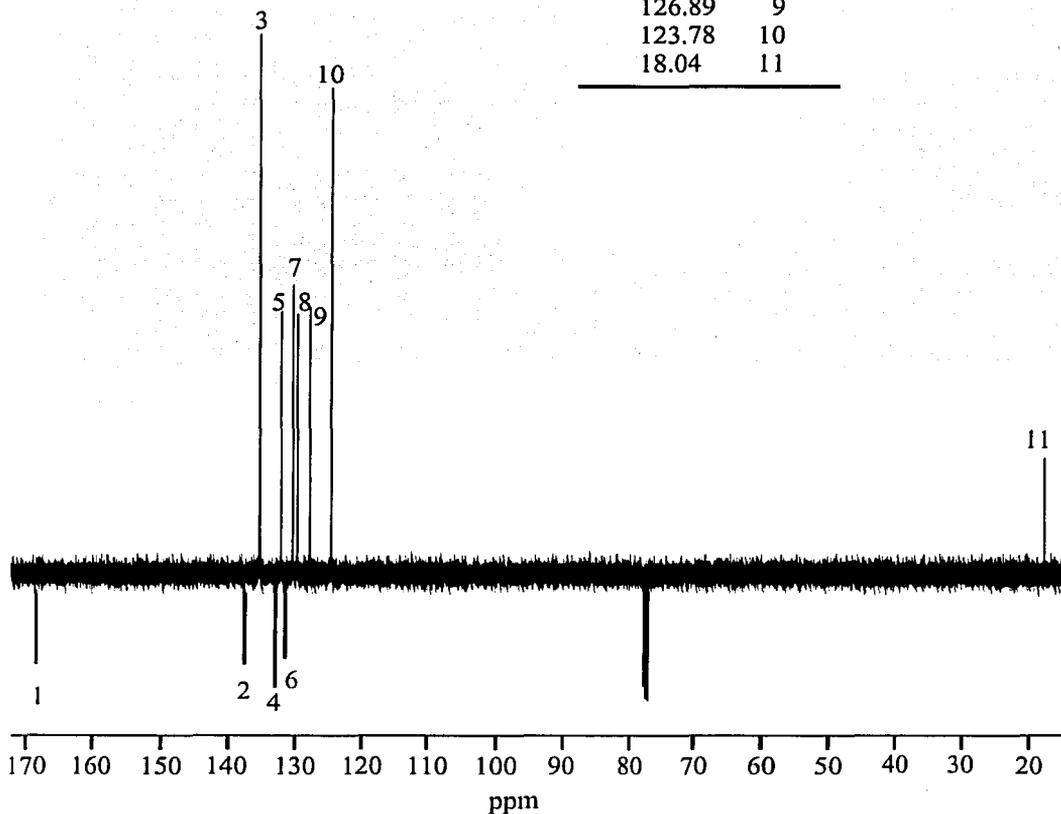


Figura 3.29: RMN de ^{13}C de la N-(2-metilfenil)ftalimida

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

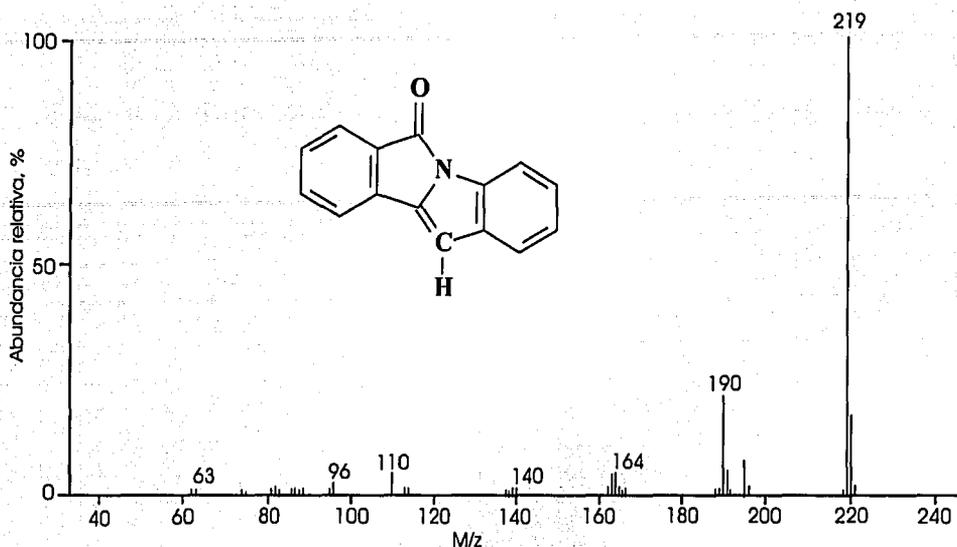


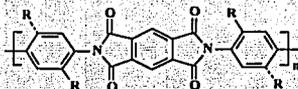
Figura 3.30: Espectro de EM del Benzoilbenzopirrol

cuales no presentan ninguna actividad con el ciclo imídico a altas temperaturas. Como se observa en la Tabla 3.14 estas poliimidas poseen la más alta resistencia térmica. Sin embargo, esto puede ser aparente debido a que las otras poliimidas, las que tienen sus grupos laterales en posición *orto*, no están sufriendo una descomposición, sino un reordenamiento o la formación de otra clase de ciclo mucho antes de su descomposición final.

3.7 Isomerización de las poliisoimidas a poliimidas

Las poliisoimidas, en los últimos años, se han evaluado como potenciales precursores de las poliimidas [116, 125]. La principal razón es que las PIIs pueden ser transformadas por

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 3.14: Temperaturas de pérdida de peso en N₂ de las poliimidas rígidas

Nomenclatura	R	5 % °C	Remanente a 800 °C (%)
PMDA-Bz	-H	537	59
PMDA-Bz- <i>o</i> -CF ₃	<i>m</i> -CF ₃	530	46
PMDA-Bz- <i>o</i> -CH ₃	<i>o</i> -CH ₃	446	58
PMDA-Bz- <i>o</i> -OCH ₃	<i>o</i> -OCH ₃	424	60
PMDA-Bz- <i>o</i> -OH	<i>o</i> -OH	417	60
PMDA-Bz- <i>o</i> -NAc	<i>o</i> -NAc	349	57
PMDA-Bz- <i>o</i> -OAc	<i>o</i> -OAc	320	54

isomerización a las correspondientes PIs sin formación de compuestos de bajo peso molecular; como es el caso del agua en la ciclodeshidratación de las unidades de ácido ámico a ciclos imídicos. Se evita de esta manera que el material formado tenga pequeños espacios vacíos, o defectos mecánicos por la liberación del agua. Este efecto es más pronunciado cuando aumenta la rigidez de la cadena. La consecuencia más directa producida por la liberación de agua, es la obtención de materiales con una menor estabilidad dimensional [84, 116]. Otra característica importante de las PIs, para ser evaluadas como candidatas a precursoras de las PIs, es la mayor solubilidad y menor temperatura de transición vítrea debido a que su estructura molecular se puede flexionar con mayor facilidad que la de la poliimida [116]. De

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

tal forma que cuando se lleva a cabo la isomerización, se convierten a las poliimididas, las cuales son insolubles, como es el caso más representativo de las PIs; las de estructura rígida tipo barra. Aprovechando la solubilidad de las poliisoimididas y su posterior isomerización, se han realizado investigaciones para la elaboración de materiales compuestos en los que la excelente estabilidad térmica y las buenas propiedades mecánicas que éstas presentan son indispensables en las operaciones que requieran materiales con alto desempeño.

Mochizuki et al. [88] han realizado estudios en PIIs con diferentes estructuras, especialmente con diaminas y dianhídridos que poseen grupos del puente, que proporcionan una gran flexibilidad a la macrocadena molecular. En algunos casos, reportaron conversiones de hasta un 92 % a temperaturas tan bajas como 150 °C sin el uso de catalizadores. Por otro lado, existe una alternativa diferente para lograr la isomerización a las PIs. Consiste en utilizar catalizadores, tales como las aminas terciarias, con las cuales se logra la isomerización a temperatura ambiente. Además este método representa una gran ventaja cuando se trata de estructuras rígidas, debido a que el proceso de isomerización se lleva a cabo cuando el polímero se encuentra hinchado por la presencia de la misma amina terciaria. En este aspecto, Kurita et al. [116] investigaron el efecto de la isomerización catalítica en polipirometilimididas que contienen diaminas con grupos flexibilizantes. Las conversiones que lograron fueron cercanas al 100 % cuando se utilizó la isomerización catalítica en presencia de aminas terciarias como la trietilamina.

En el caso de la presente investigación, la isomerización de las PIIs a las correspondientes PIs con estructura tipo barra (Figura 3.31), se llevó a cabo térmica y catalíticamente. Para

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

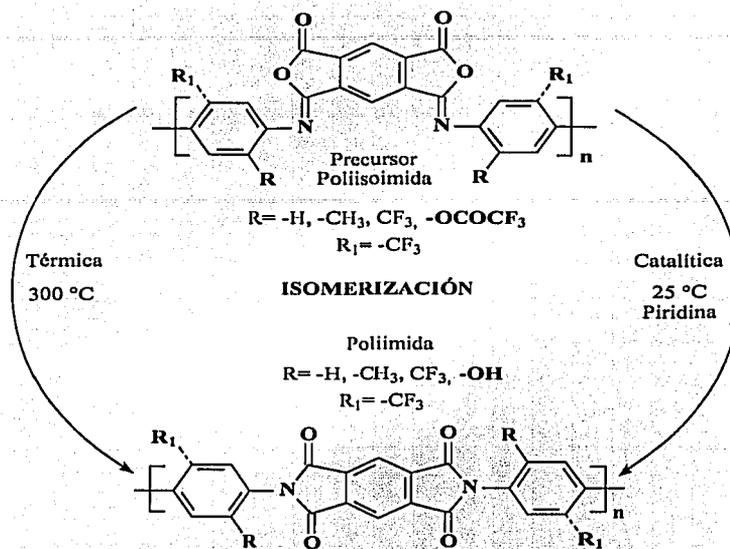


Figura 3.31: Reacción de isomerización de las poliisoimidas a poliimidas

el caso de la isomerización térmica en estado condensado que se llevó a 300 °C, la conversión a la PI de la PII PMDA-Bz-*o*-OAcCF₃ fue de alrededor del 35 % (Figura 3.34). Para la poliisoimida PMDA-Bz-*m*-CF₃, la conversión aumentó alrededor del 50 %. Este efecto en el aumento de la conversión se atribuyó a la posición del grupo lateral. La posición *meta* tiene un menor impedimento estérico que en la posición *orto*; por lo tanto, la reacción de isomerización del grupo lactónico al grupo imídico se ve favorecida. Desde el punto de vista práctico, un 50 % de conversión no es de utilidad, por lo que se pensó en aumentar la temperatura de isomerización para aumentar la conversión. En la Figura 3.33 se presenta una comparación en UV-Visible de las absorciones de la poliimida (299 nm) y la poliisoimida (414 nm), en comparación con dos curvas más, producto de la isomerización a 300 °C y

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

400 °C respectivamente; en ellas se puede observar la fuerte presencia de las absorciones de grupos lactónicos. Con esto se puede concluir que para el caso de las PIIs con estructuras rígidas, el aumentar la temperatura no aumenta significativamente la conversión.

La presencia de los grupos lactónicos, en la poliimida final, son considerados como defectos de sitio [45, 65] por donde la cadena poliimídica se romperá y, en consecuencia, las propiedades del polímero se afectarán drásticamente. Esto se debe a que la isoimida es vulnerable a diferentes ataques nucleofílicos [83]. Por esta razón, se necesitan conversiones cercanas al 100 %, que en el caso de las estructuras rígidas tipo barra no se logró alcanzar por el método de isomerización térmica. A causa de lo anterior se tuvo que evaluar otra ruta que permita altas conversiones a grupos imídicos. Esa ruta fue la isomerización catalítica.

En el caso de la isomerización catalítica en piridina se lograron conversiones de alrededor de 95 % para las poliimidias rígidas tipo barra. Sin embargo, para la poliisoimida PMDA-Bz-*o*-OAcCF₃ el proceso de isomerización estuvo acompañado por el desprendimiento del grupo lateral *orto*-trifluoroacetoxi y la formación del grupo *orto*-OH.

En la Figura 3.34 se puede observar una comparación de los espectros de infrarrojo entre la poliimida producida por ciclodeshidratación térmica del ácido poliámico a 300 °C y la obtenida por isomerización química de la poliisoimida PMDA-Bz-*o*-OAcCF₃ (Figura 3.6), en presencia de piridina a 25 °C. Los dos espectros son iguales en el intervalo de 1800 a 600 cm⁻¹ donde se encuentran las absorciones características de la imida 1,2,3 y 4. En contraste, se nota alguna diferencia en la parte correspondiente a la absorción del grupo -OH entre 3000 y 3600 cm⁻¹ aproximadamente. Otra característica importante es la desaparición total

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

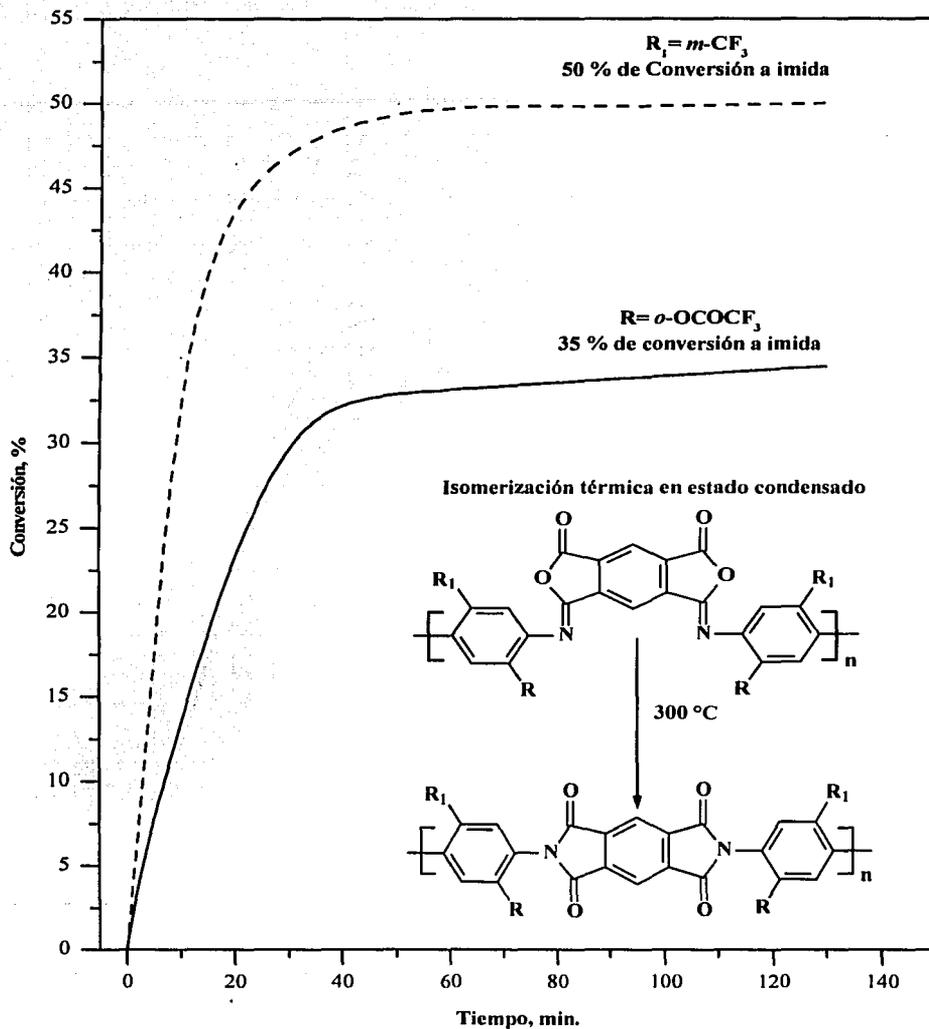


Figura 3.32: Curvas cinéticas de isomerización a 300 °C de las PIIs fluoradas a PIs

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

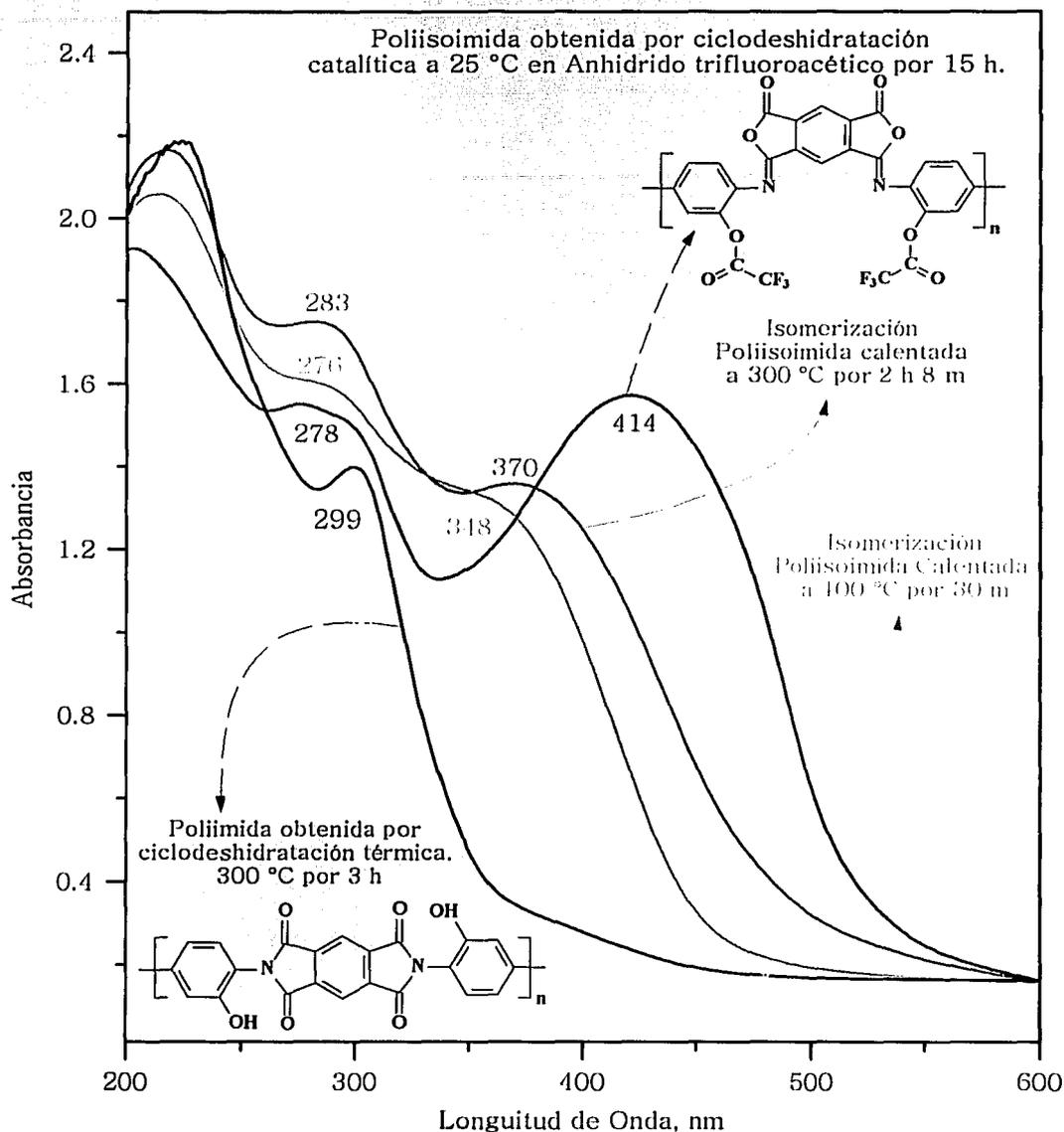


Figura 3.33: UV-visibles de la isomerización térmica de la PII PMDA-Bz-*o*-AcCF₃

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

de las bandas que corresponde a las vibraciones de los enlaces $\nu(C-F)$ entre 1218 y 1113 cm^{-1} en la PI obtenida por isomerización química (Figura 3.34-A) de la poliisoimida PMDA-Bz-*o*-OAcCF₃ (Figura 3.6), esto hace suponer, por un lado, el desprendimiento del grupo *orto*-trifluoroacetoxi y, por otro, la formación del grupo *orto*-hidroxi.

Un aspecto de suma importancia es la gran deferencia en las temperaturas de la obtención de las poliimidas entre el método de ciclodeshidratación térmico, 300 °C y el de isomerización química, 25 °C. Por este último método, es de esperar que aun existan ciclos remanentes de isoimida, por lo que fue necesario realizar un proceso de tratamiento térmico a 250 °C por 5 minutos para disminuir la concentración de éstos. La presencia del disolvente en la película de PI genera un efecto plastificante [65], el cual permite la mayor movilidad de las cadenas poliméricas, favoreciendo la conversión hacia los nuevos ciclos imídicos. Con esto se garantiza la mínima concentración de ciclos lactónicos, y en consecuencia se garantiza la conservación de buenas propiedades mecánicas.

Para aclarar el aparente desprendimiento del grupo *orto*-trifluoroacetoxi en la isomerización catalítica de las PIIs PMDA-Bz-*o*-OAcCF₃, se utilizaron compuestos modelo a partir de la misma diamina, la 3,3'-dihidroxibencidina y, anhídrido ftálico. Primero se obtuvo el ácido hidroxiftalámico (Sección 2.4, pág. 66) y posteriormente se deshidrató con anhídrido trifluoroacético. Los análisis por infrarrojo mostraron las señales características esperadas para la estructura de la isoimida: las vibraciones $\nu(C=O)$ en 1801 cm^{-1} y $\nu(OC-O-CN)$ en 924 cm^{-1} . De igual manera que para el caso de los polímeros se obtuvo la esterificación de los grupos *orto*-OH a grupos *orto*-trifluoroacetoxi, la presencia de las absorciones de $\nu(C-F)$

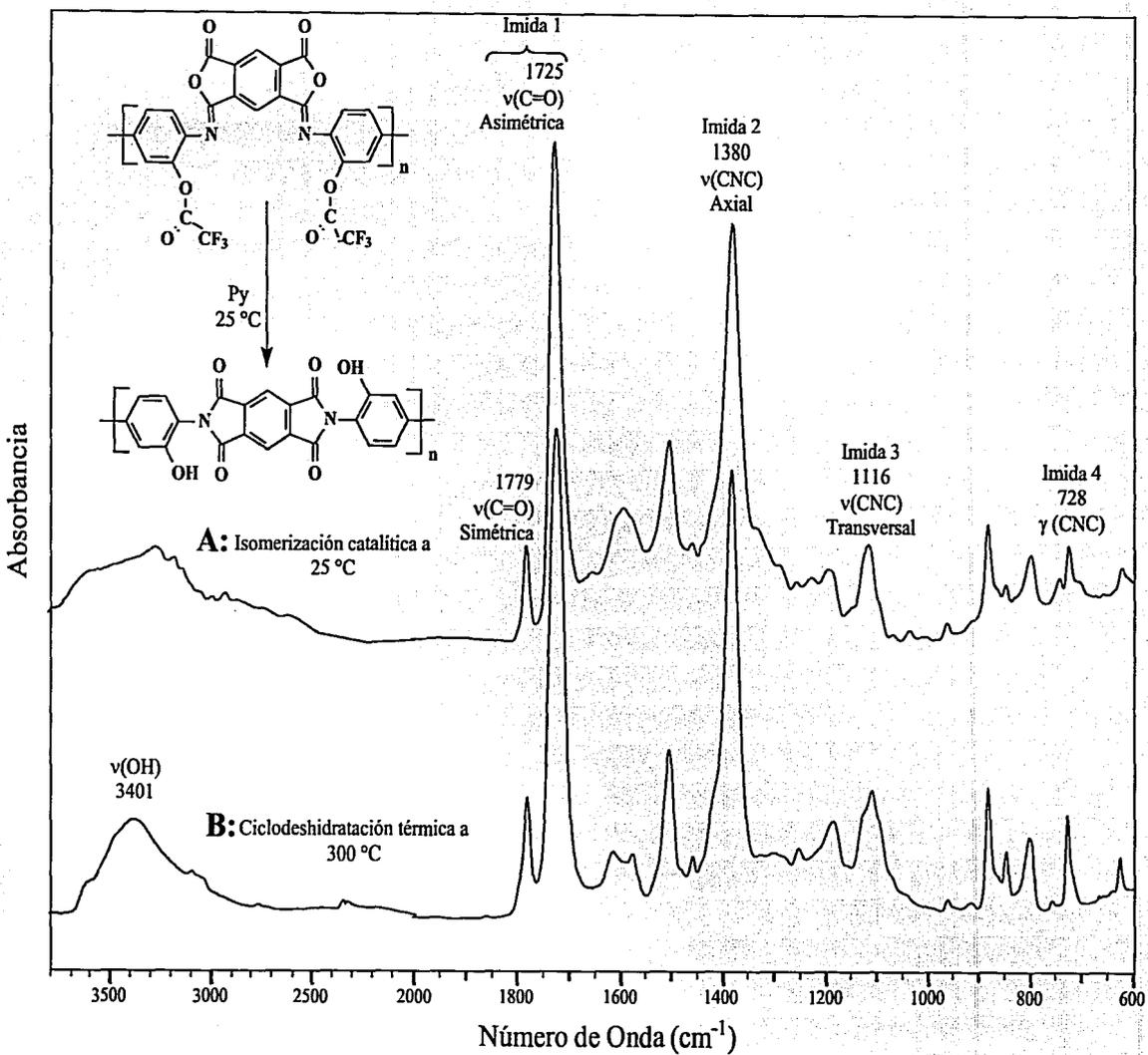


Figura 3.34: Espectro de FTIR de las PIs PMDA-Bz-o-OH obtenidas por isomerización catalítica e imidación térmica

en 1228, 1175 y 1145 cm^{-1} comprueba esta reacción química. El polvo que se obtuvo es de color amarillo claro intenso con absorción en el ultravioleta en 365 nm.

La isomerización catalítica de la isoimida con grupos *orto*-trifluoroacetoxi se realizó en presencia de N,N',N'',N'''-tetrametiletilendiamina a temperatura ambiente y durante 24 horas en agitación continua. El primer cambio fue en el color, el amarillo claro intenso del polvo cambió a blanco con absorción en el UV-visible en 298 nm. Una vez filtrado y seco a alto vacío, se le midió el punto de fusión, se observó que se descompone por arriba de 300 °C, de forma muy similar a la N,N' [4,4' (3,3'-dihidroxibifenil)]bisftalimida que se obtuvo por ciclodeshidratación térmica. Los estudios de RMN de ^{13}C (APT) (Figura 3.35) mostraron que efectivamente durante el proceso de isomerización catalítica se desprenden los grupos *orto*-trifluoroacetoxi y en su lugar se forman los grupos *orto*-hidroxi. De esta forma, la estructura química obtenida coinciden con la estructura de la N,N' [4,4' (3,3'-dihidroxibifenil)]-bisftalimida.

Como conclusiones de la etapa, que hace referencia a la isomerización de las poliisoimidias a las poliimidias respectivas, se puede afirmar que la isomerización térmica a 300 °C de las poliisoimidias con estructuras rígidas no es un camino satisfactorio porque no se alcanzan altas conversiones, en el mejor de los casos, el de la poliimida PMDA-Bz-*m*-CF₃, es de 50 %. Todos los ciclos lactónicos remanentes son considerados como defectos por donde la cadena polimérica se romperá. En contraste, la isomerización química fue un método mucho más exitoso porque se lograron conversiones cercanas al 95 % y a temperaturas tan bajas como la ambiental. En el caso particular de la poliisoimida PMDA-Bz-*o*-OAcCF₃, la isomerización

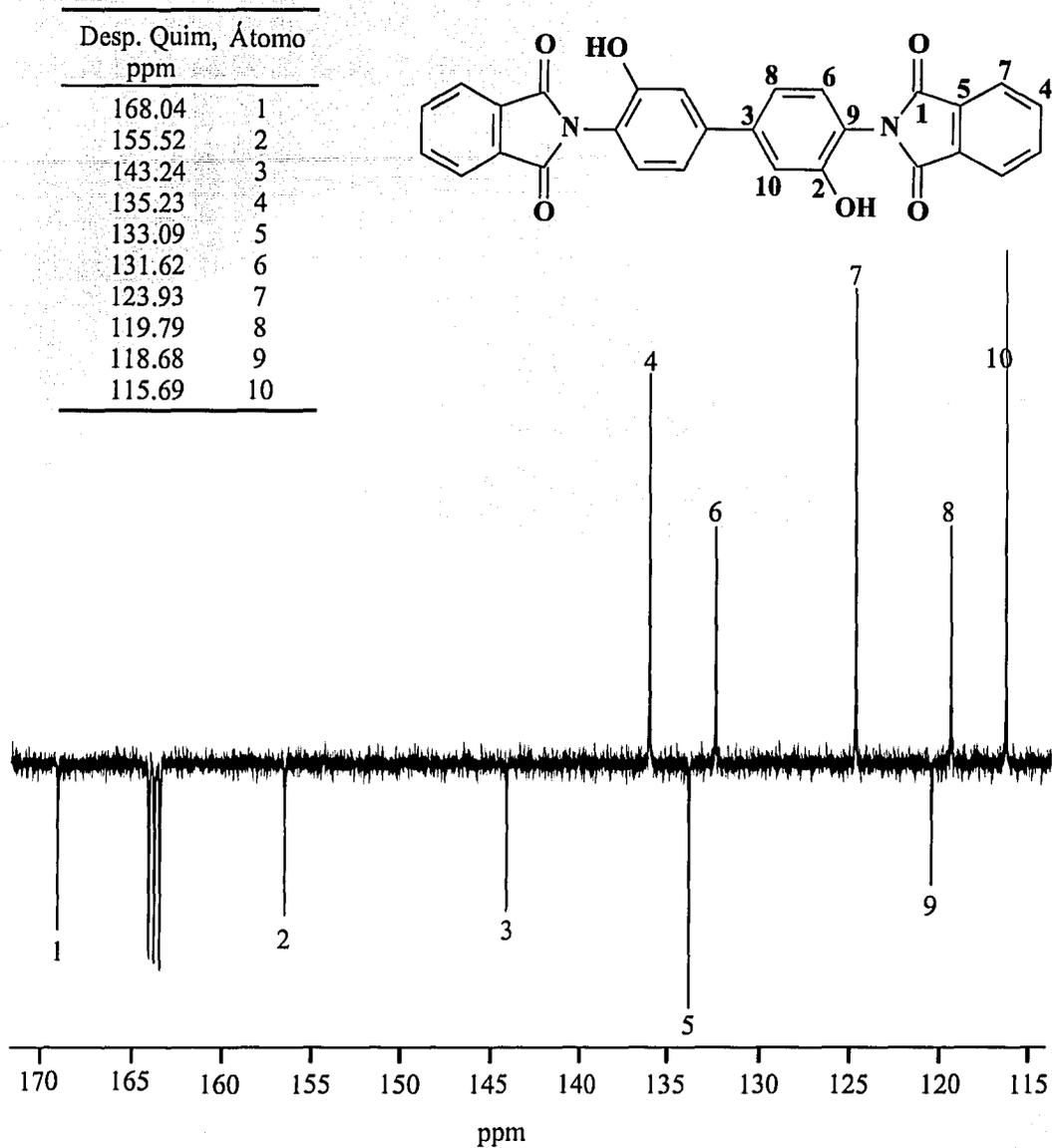


Figura 3.35: RMN de ^{13}C de la *N,N'*[4,4'-(3,3'-dihidroxi-bifenil)]bisftalimida

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

química en piridina a la PI correspondiente estuvo acompañada por el desprendimiento del grupo *orto*-trifluoroacetoxi y la formación del grupo *orto*-hidroxi.

3.8 Propiedades Mecánicas

Las propiedades mecánicas en tensión de las películas fueron medidas a condiciones ambientales. En el caso de las obtenidas por el método químico, todas fueron sometidas a un riguroso proceso de secado a alto vacío, 100 °C durante 48 h. Los resultados están resumidos en la Tabla 3.15.

La PMDA-Bz obtenida por el método de ciclodeshidratación térmica no fue apta para llevar a cabo las medidas, porque no se obtuvieron películas autosoportables. Este mismo polímero, obtenido por el método químico, fue totalmente autosoportable y presenta un módulo de Young de 8.1 GPa, el más alto de todos los polímeros obtenidos. La disminución en el módulo de Young, en los otros polímeros, se debe a la incorporación a la cadena principal de las poliimidas de grupos laterales, los cuales disminuyen el fuerte empacamiento de las macromoléculas. Es conocido que, en los polímeros de cadenas muy rígidas, el módulo de Young se incrementa linealmente con el coeficiente de empacamiento molecular [143]. El efecto del grupo sobre el módulo de Young decrece en el siguiente orden $H > o\text{-OH} > o\text{-CH}_3 > o\text{-OCH}_3 > m\text{-CF}_3$. La magnitud de esta propiedad para el caso de la PMDA-Bz- $m\text{-CF}_3$ es mucho menor que la de los otros polímeros. Esto se debe a que el grupo -CF_3 , y específicamente el flúor, proporciona mayor volumen libre, y en consecuencia no permite que

Tabla 3.15: Propiedades mecánicas de las polipiromelitimidas

Nomenclatura del polímero	Método de Obtención	Módulo de Young, GPa	Esfuerzo de tensión a la ruptura, Mpa	Elongación a la Ruptura, %
PMDA-Bz	Térmico	-	-	-
PMDA-Bz	Químico	8.1 ± 0.5	285 ± 28	65 ± 3
PMDA-Bz- <i>o</i> -OH	Térmico	6.8 ± 0.5	208 ± 19	16 ± 2
PMDA-Bz- <i>o</i> -OAc	Químico	5.3 ± 0.3	276 ± 28	91 ± 2
PMDA-Bz- <i>o</i> -OCH ₃	Térmico	6.5 ± 0.5	198 ± 25	12 ± 3
PMDA-Bz- <i>o</i> -OCH ₃	Químico	5.2 ± 0.5	268 ± 21	82 ± 2
PMDA-Bz- <i>o</i> -CH ₃	Térmico	6.7 ± 0.5	279 ± 22	14 ± 2
PMDA-Bz- <i>o</i> -CH ₃	Químico	5.4 ± 0.5	206 ± 16	88 ± 3
PMDA-Bz- <i>m</i> -CF ₃	Térmico	5.8 ± 0.3	187 ± 15	20 ± 2
PMDA-Bz- <i>m</i> -CF ₃	Químico	4.3 ± 0.5	272 ± 29	112 ± 2

exista un empacamiento molecular tan fuerte. Esta característica se la pudo observar por WAXD, donde tampoco existió la presencia marcada de los reflejos (*00l*), y los difractogramas adquiridos por el modo de transmisión y reflexión son muy similares.

Si la incorporación de grupos laterales representan un sacrificio en el módulo de young de 11 - 32.5 %, excepto para las PI con *m*-CF₃, existe un mejoramiento innegable en la elongación a la ruptura, y es muchísimo más acentuado cuando el método de obtención de

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

las poliimidas es el de ciclodeshidratación catalítica. Dentro de las propiedades mecánicas, y específicamente hablando en términos de elongación a la ruptura, el método catalítico representa una excelente alternativa cuando se trata de obtención de poliimidas que contienen estructuras químicas altamente rígidas. Allí está el caso de la PMDA-Bz, que alcanzó una elongación de hasta un 65 %, en contraste, con este mismo polímero que no fue autoportable cuando se obtuvo por imidación térmica.

La elongación y el esfuerzo a la ruptura son muy sensibles a la calidad de los especímenes utilizados para las medidas. En películas tan delgadas como las utilizadas en estos casos (25-35 μm), el nivel de defectos y los bordes representan un serio problema en la obtención de las muestras. En este estudio, las películas de poliimida fueron preparadas en tiras de 50 mm por 5 mm que fueron cortadas con navajas que evitaran los defectos en los bordes.

3.9 Características estructurales de las poliimidas rígidas

Debido a la versatilidad para manipular la estructura química de las poliimidas aromáticas, estas están disponibles para la fabricación de un amplio número de materiales para varias aplicaciones en la industria moderna. Las propiedades físicas del polímero, la estructura conformacional, la capacidad de cristalizar y producir estructuras supramoleculares ordenadas, son controladas por la longitud de los fragmentos rígidos, la presencia o carencia de fragmentos flexibilizantes, y su posición en la parte proveniente del dianhídrido o de la diamina [144, 145].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La capacidad para producir regiones ordenadas en el polímero depende de la naturaleza y posición del ϕ de los grupos flexibilizantes en la cadena. El estudio por medio de la difracción de rayos X de las películas de poliiimidias aromáticas con alto grado de orientación, no orientadas, y de fibras poliiimídicas, es la fuente principal de datos de las estructuras supramoleculares de las PI-AL [144, 146], especialmente las poliiimidias rígidas tipo barra obtenidas a partir de diaminas mononucleares [147, 148, 149, 150]

Las propiedades de las películas de poliiimida son fuertemente influenciadas por la estructura química y la morfología. En los primeros años de la investigación de las PI-AL, las diferencias en las propiedades de estos polímeros fueron discutidas primordialmente en términos de la diferencia en la estructura química [16, 45]. Sin embargo, la morfología, la cual es controlada por los procesos usados para preparar las películas, también juega un papel muy importante, porque influye directamente en las propiedades. La morfología es generalmente caracterizada en términos de la orientación molecular y ordenamiento molecular [151].

Los procesos usados para preparar las películas de poliiimidias han sido investigados desde una gran variedad de perspectivas. Algunas investigaciones fueron realizadas desde el punto de vista de las propiedades mecánicas [36, 152], dieléctricas [153, 154, 155, 156, 157] y ópticas [158, 159, 160, 161, 162]. Más recientemente, algunas investigaciones se enfocaron sobre la importancia de la orientación molecular (anisotropía) en las propiedades de las películas y el rol del proceso de orientación [33, 34, 35, 163, 164, 165, 166]. Cuando las películas de PI son elaboradas sobre un sustrato, estas adquieren una orientación preferencial durante el

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

proceso de evaporación del disolvente y la conversión del prepolímero a la poliimida respectiva. Por esta razón sus propiedades difieren substancialmente en plano y fuera del plano de la película, generando anisotropía.

En esta investigación, la difracción de rayos-x por ángulo amplio (WAXD) fue una herramienta fundamental para predecir las reacciones intramoleculares de las polipiromelitimidas con los diferentes grupos en posición *orto*, y cómo se comportaba la estructura molecular de las películas de poliimida cuando se desarrollaron estas reacciones. De esta forma, los resultados del análisis por TGA, FTIR y RMN fueron reforzados por los obtenidos con WAXD. Se encontró que esta técnica fue muy sensible al reordenamiento químico de las poliimidas *orto*-sustituidas. Estudios previos [144, 167] sobre la estructura supramolecular de la poli(4,4'-difenilén piromelitimida), PMDA-Bz, demostraron que la intensidad y agudeza de los múltiples reflejos (*00l*) corresponden a la unidad repetitiva. La intensidad de estos reflejos se incrementa como resultado de un tratamiento térmico posterior a la imidación, a temperaturas por arriba de 450 °C. La explicación que se dio a este fenómeno, fue que se debe al continuo mejoramiento del empacamiento intermolecular.

Los patrones de difracción, por el modo de transmisión, de las películas de PMDA-Bz-*o*-OH resultantes de la imidación térmica a 300 °C durante 60 min (Figura 3.36-A) presentan picos (*00l*) similares a los de la PMDA-Bz; pero además contienen un pico intenso y ancho en 17.5 grados (5.1 Å). Cuando se calentó a 350 °C (Figura 3.36-B) se observó un incremento en la intensidad y agudeza de todos los reflejos; lo que sugiere, al igual que en el caso de PMDA-Bz, un mejoramiento en el empacamiento intermolecular del polímero. Sin embargo,

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

cuando se calentó esta misma película en vacío a 400 °C se produjo casi una desaparición completa de los reflejos (*00l*), acompañado por la disminución y ensanchamiento del pico intermolecular alrededor de 5.1 Å (Figura 3.36-C). Un desordenamiento similar se observó para las polipiromelitimidias con grupos *orto*-metoxi y *orto*-acetoxi que fueron calentadas a 400 °C en vacío. Esto representa una diferencia muy importante con respecto a PMDA-Bz, la cual no contiene ningún sustituyente.

La amorfización de las poliimidias *orto*-sustituidas toma lugar a temperaturas más bajas que las temperaturas de su descomposición térmica en nitrógeno, por TGA, y coinciden con el inicio del reordenamiento de imida a benzoxazol. En esta investigación se propone que el desorden alcanzado en estos polímeros fue causado por la formación irregular de macrocadenas constituidas por unidades de imida y benzoxazol de diferentes longitudes [121, 122, 123]. El reordenamiento intramolecular no puede ser mejorado en la conversión a benzoxazol arriba del 95 % debido al indeterminado tipo de sustitución sobre los anillos fenólicos, resultado del reordenamiento no selectivo y la descarboxilación de las unidades de piromelítico.

La polipiromelitimida con grupos *orto*-metil tuvieron un comportamiento similar a las poliimidias con grupos *orto*-OR. Los patrones de difracción de estas películas obtenidas por imidación térmica a 300 °C en vacío presentan los reflejos (*00l*) intensos, y un pico amplio y ensanchado en 16.5 grados (5.3 Å) (Figura 3.37-A). Sin embargo, el proceso de amorfización comenzó a una temperatura más alta (450 °C) (Figura 3.37-B) que para las poliimidias con grupos de la forma -OR (400 °C). Este proceso representa la reacción intramolecular

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

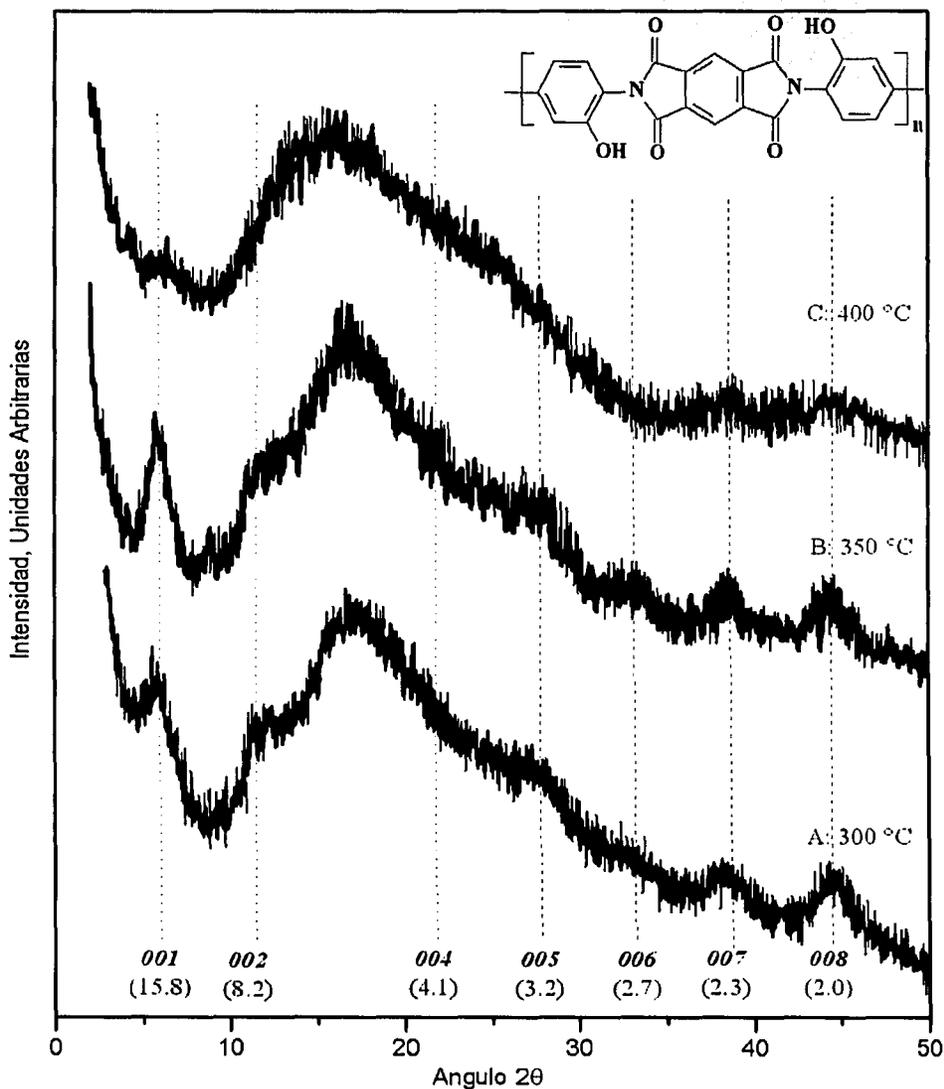


Figura 3.36: Patrones de WAXD (transmisión) de PMDA-Bz-o-OH a diferentes temperaturas

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

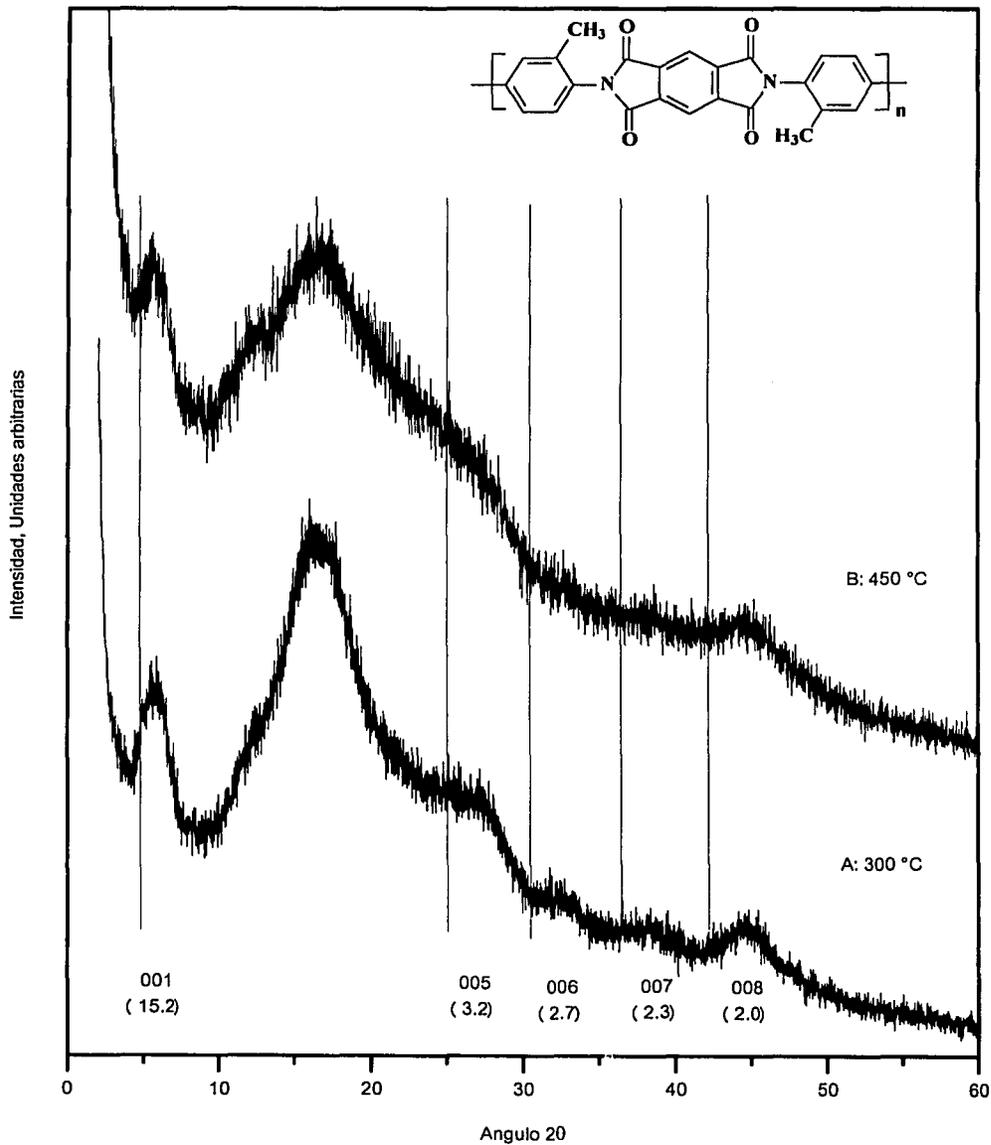


Figura 3.37: Patrones de WAXD (transmisión) de PMDA-Bz-o-CH₃ a 300 y 450°C

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

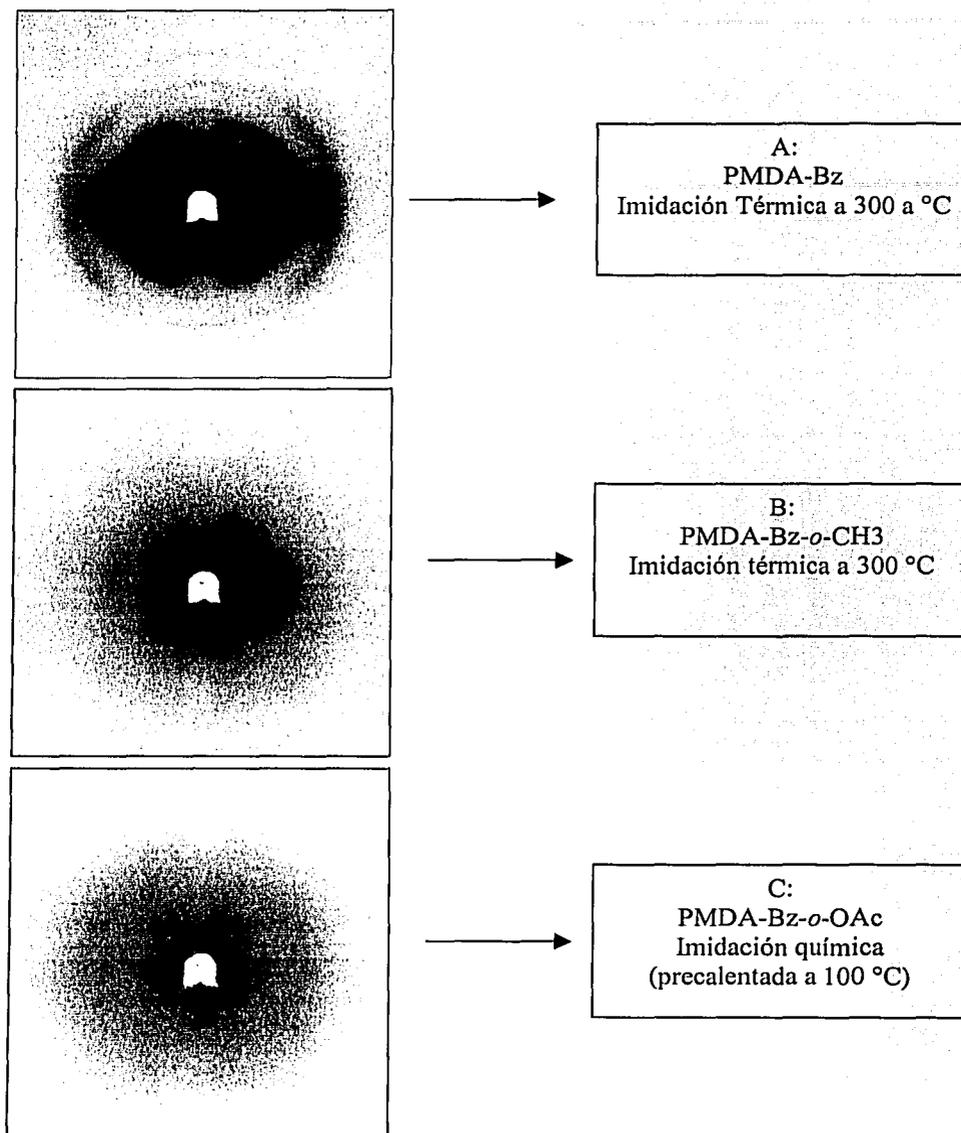
del grupo *orto*-metil con el carbonilo del anillo imídico para generar el anillo fusionado de benzoilenbenzopirrol. De manera similar a las piromelitimidas con grupos *orto*-hidroxi, *orto*-acetoxi y *orto*-metoxi; la amorfización de poliimida PMDA-Bz-*o*-CH₃ calentada a temperaturas mayores a 450 °C, se debe a la presencia irregular de ciclos imídicos y de anillos fusionados de benzoilenbenzopirrol.

En la Figura 3.38 se pueden observar los patrones de difracción, en fotografías, de diferentes polipiromelitimidas. La medida de los reflejos meridionales en las fotografías coincide con los valores de los reflejos de los difractogramas adquiridos en el modo de transmisión. Las fotografías de WAXD de la Figura 3.38-A y B corresponden a PMDA-Bz y PMDA-Bz-*o*-CH₃ obtenidas por el método de ciclodeshidratación térmica a 300 °C por una hora en vacío. La PMDA-Bz que carece de sustituyentes laterales en posición *orto* es la que más logró autoorientarse. Esto es debido a que la ausencia de grupos laterales permite este proceso con un fuerte empacamiento intermolecular. Por otro lado, las polipiromelitimidas con grupos laterales impidieron este fuerte empacamiento intramolecular y en consecuencia se obtuvieron menores grados de autoorientación (Figura 3.38).

El proceso de imidación química permite obtener películas más isotrópicas (Figura 3.38-C). La principal razón es la baja temperatura de ciclación (25 °C) y que el proceso se desarrolla con la estructura polimérica hinchada por el catalizador y el deshidratante. En esa fotografía es difícil distinguir con claridad los reflejos y halos que se forman, debido al bajo grado de anisotropía.

Cuando los difractogramas obtenidos por el modo de transmisión y reflexión son alta-

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.38: Patrones en fotos de WAXD para polipiromelitimidas con diferentes *ortho*-sustituyentesTESIS CON
FALLA DE ORIGEN

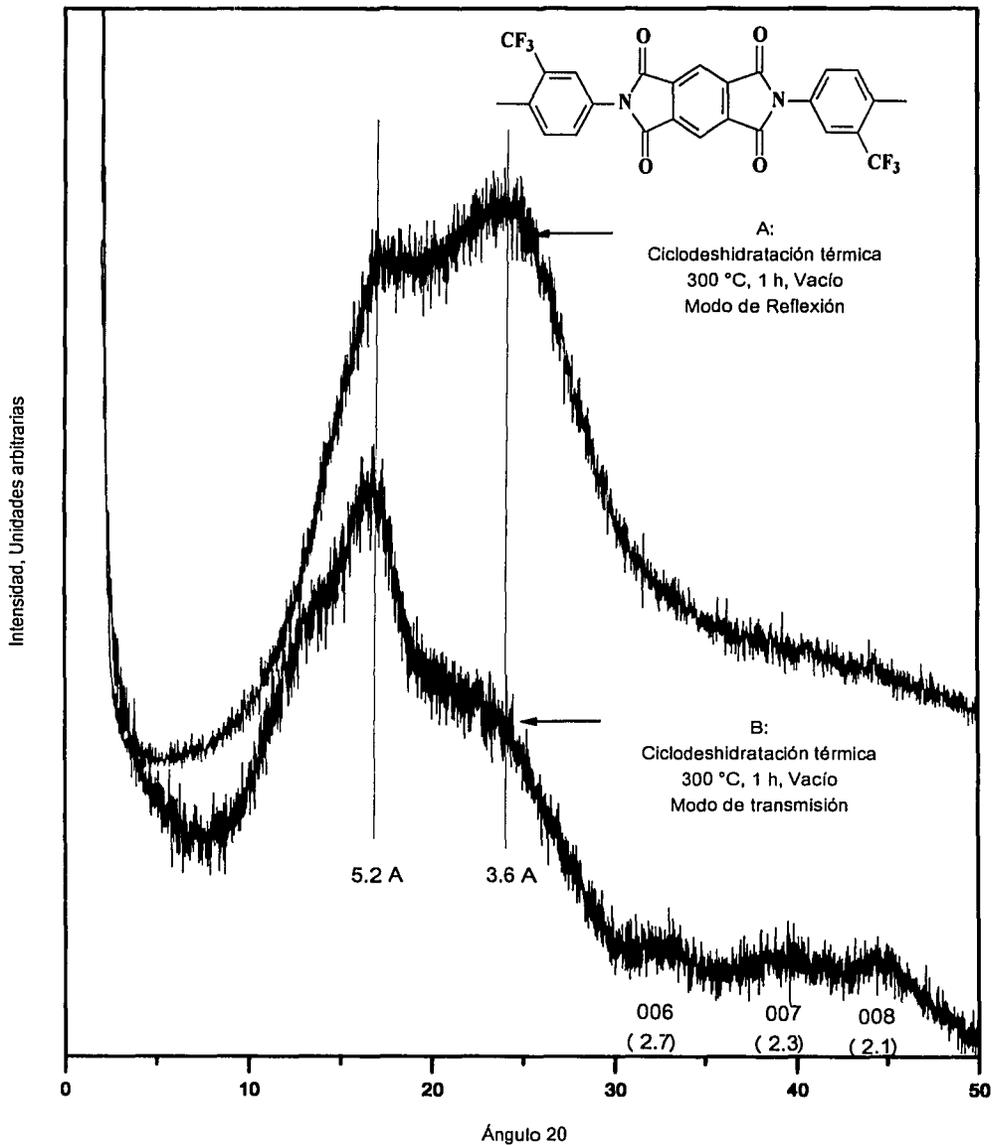


Figura 3.39: WAXD de la poliimida PMDA-Bz-*m*-CF₃ en los modos de transmisión y reflexión

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.39: WAXD de la poliimida PMDA-Bz-*m*-CF₃ en los modos de transmisión y reflexión

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

mente similares, existe un alto grado de isotropía en las películas poliméricas [151]. En esta investigación, la poliimida PMDA-Bz-*m*-CF₃ generó difractogramas por transmisión y reflexión muy similares (Figura 3.39), aun cuando el proceso de ciclación utilizado fue el método térmico. En el difractograma obtenido por transmisión se observa que desapareció el reflejo 001, pero en cambio, se observan 2 picos intensos en 17.2 (5.2 Å) y 24.3 (3.6 Å) grados, los cuales son similares en su forma y coinciden en su posición con los difractogramas obtenidos por reflexión. El comportamiento de esta poliimida, su bajo grado de autoorientación y, en consecuencia, menor anisotropía, se debe a la presencia del flúor que proporciona mayor volumen libre [39, 40] y por eso no permite que ocurra una autoorientación y empacamiento tan fáciles como en las otras polipiromelitimidas aquí estudiadas.

En general, para las poliimidias que poseen grupos laterales en posición *orto*, fue posible por medio de WAXD seguir e identificar la reacción de estos grupos con el ciclo imídico. Una vez que se lleva a cabo la reacción en los respectivos polímeros existe una amorfización debido a la formación no controlada de nuevos anillos que acompañan al ciclo imídico. Este comportamiento fue contrario al de la PMDA-Bz, la cual, conforme se aumenta la temperatura, presenta un mayor grado de autoorientación, lo mismo que un fuerte empacamiento intermolecular. Cuando el proceso de calentamiento se realizó a un polímero que contiene grupos laterales en posición *meta* como el *m*-CF₃, los cuales están impedidos de reaccionar con el ciclo imídico, se logró obtener películas con baja anisotropía.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Capítulo 4

Conclusiones

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Se prepararon e investigaron las poliimidas aromáticas lineales, con grupos alifáticos en posición *orto* al nitrógeno de la diamina, por medio de los métodos de ciclodeshidratación térmica y catalítica, utilizando el precursor soluble, ácido poliámico, APA. Con éste, se logró obtener las películas de poliimidas, de alta homogeneidad y de hasta 5 micras de espesor, por medio de la técnica de recubrimiento por giro.

Se encontró que el proceso de ciclodeshidratación química, con la mezcla anhídrido acético/piridina, estuvo acompañado por la acilación de los grupos *orto*-OH y *orto*-NH₂, obteniéndose selectivamente las nuevas poliimidas respectivas con grupos *orto*-acetoxi y *orto*-acetamido.

Cuando se utilizó un deshidratante químico más ácido, en este caso el anhídrido trifluoroacético, la ciclodeshidratación se llevó a cabo con la acilación de los grupos *orto*-OH

tuyentes *orto*-acetoxi fue notablemente menor. Los estudios en reacciones modelo indicaron que este proceso fue más complejo que los demás. Para este caso, se propuso que antes de convertirse a benzoxazol, la poliimida PMDA-Bz-*o*-OAc sufre una *transposición de Fries*, con la posterior desacetilación, y la reacción del ciclo imídico con el grupo *orto*-OH.

El tratamiento térmico de la poliimida, PMDA-Bz-*o*-NAc, y la poliisoimida, PMDA-Bz-*o*-NACF₃ dio como resultado la reacción del ciclo imídico con los grupos laterales en posición *orto*, para producir el anillo fusionado tipo polibenzoilbenzimidazol (Figura 4.2). La temperatura de activación de esta reacción fue a 200 °C para la PII y de 300 °C para la PI, lo que representa una ganancia de 100 grados en la obtención de estos polímeros tipo escalera. Sin embargo, la obtención de estos heterociclos fusionados, involucran reacciones intermedias más complejas como lo mostró el análisis por TGA.

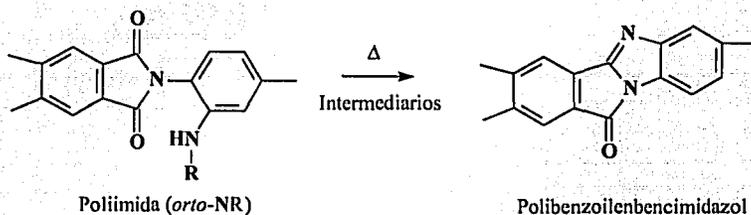


Figura 4.2: Reacción del ciclo imídico con los grupos *orto*-NR

El tratamiento térmico sobre la poliimida PMDA-Bz-*o*-CH₃ dio como resultado la formación de otro heterociclo fusionado, obteniéndose el compuesto escalera tipo polibenzoilbenzopirrol (Figura 4.3), con una conversión no mayor al 58 %. Esta reacción del ciclo imídico con el grupo *orto*-CH₃ correspondió a una segunda deshidratación de la poliimida.

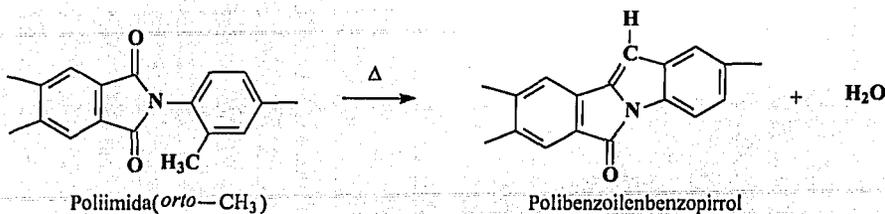


Figura 4.3: Reacción del ciclo imídico con los grupos *orto*-CH₃

La temperatura de inicio de esta reacción fue la más elevada de todas las reacciones de los grupos *orto*-sustituyentes con el ciclo imídico, se activó alrededor de 400 °C.

Las reacciones, a altas temperaturas, del ciclo imídico con todos los grupos *orto*-sustituyentes formaron copolímeros, los cuales están compuestos de las nuevas estructuras formadas y los ciclos imídicos remanentes. Después de las temperaturas de activación de estas reacciones se observó que en todos los casos existe un desordenamiento en el empacamiento intermolecular, como lo demostraron los estudios realizados por WAXD.

La influencia de los grupos laterales en las propiedades mecánicas es notoria. Se observó que el módulo de Young disminuyó hasta en 19 % en la poliimida PMDA-Bz-*o*-OCH₃ obtenida por el método térmico, y en un 39 % como máximo para la misma PI obtenida por el método químico, con respecto a la PMDA-Bz. Por otro lado, y con respecto a la PMDA-Bz, la cual no fue autoportable cuando se obtuvo por el método térmico, por este mismo método se lograron elongaciones hasta de 16 % en la PMDA-Bz-*o*-OH. El contraste fue mayor para estos mismos polímeros obtenidos por el método químico, logrando hasta un 91 % de elongación para la PI PMDA-Bz-*o*-OAc. El contraste, entre los materiales obtenidos por el método

químico y el térmico, en lo que se refiere al esfuerzo a la tensión a la ruptura, fue menor.

El uso del método químico en la obtención de las poliimidas con estructuras tan rígidas, como es el caso de las polipiromelitimidas, representa una ventaja desde el punto de vista de las condiciones menos drásticas del método y la obtención de PIs, en general, con mejores propiedades mecánicas. Además, como lo muestran los análisis por WAXD, las PI obtenidas químicamente son menos anisotrópicas que las obtenidas por ciclodeshidratación térmica.

Otra ventaja importante del método catalítico, es el uso de monómeros que permitan la modificación de la estructura química durante la ciclodeshidratación, manipulando de tal forma que se obtenga la estructura química adecuada para diferentes aplicaciones, tales como ópticas, membranas de separación de gases, etc.

Si bien el método químico tiene muchas ventajas, es conocido, como aparece reportado en la literatura, que este método involucra la formación indiscutible de ciclos de isoimida, los cuales pueden ser isomerizados por exposición de las películas a temperaturas por arriba de 250 °C por tiempos tan cortos como 5-10 min. La isomerización es menos completa cuando aumenta la rigidez de la cadena, en consecuencia, siempre existirá el factor isoimida, que con el tiempo, se verá reflejado negativamente, y de forma más notoria en las propiedades mecánicas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Bibliografía

- [1] M. I. Bessonov, M. M. Koton, V. Kudyavtev y L. A. Laius. **Polyimides Thermally Stable Polymers**. Consultant Bureau. Nueva York. 1987.
- [2] E. I. Du Pont & Co. Patente. Francia. 1, 239, 491. 1960.
- [3] O. Kirk. **Encyclopedia of Chemical Technology**. Vol. 19. 4ta. edición. John Wiley & Sons. Nueva York. 1996.
- [4] Kapton. **Película de Poliimida. La Película de Poliimida como Aislante para Conductores de Electroimanes y Bobinas de Motores**. Departamento de Polímeros. Du Pont. 1991.
- [5] C. E. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abramo, C. E. Berr, W. M. Edwards y K. L. Oliver. **Aromatic Polypyromellitimides from Aromatic Polyamic Acids**. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. Vol. 3. 1965. 2069-2086.
- [6] C. Sroog. **Polyimides**. *Progress in Polymer Science*. Vol. 16. 1991. 561-694.
- [7] B. Sillion. **Aromatic y Heterocyclic Polymers - What Future?**. *Polyimides and High Performance Polymers*. Edited by J. M. Abadie. 5th European Technical Symposium on Polyimides and High Performance Functional Polymers. Montpellier, France. 1999. 1-21.
- [8] J. de Abajo y J. G. de la Campa. **Processable Aromatic Polyimides**. *Advances in Polymer Science. Progress in Polyimide Chemistry I*. Vo. 140. Springer-Verlag. Berlín. 1999. 23-60.
- [9] C. E. Sroog. **Manufacturing Methods for Polyimides**. *Macromolecular Design of Polymeric Materials*. Edited by K. Kudata, T. Kitayama, O. Vogl. Marcel-Dekker, Inc. USA 1997. 713-730.
- [10] Sematech. Datos via internet en: <http://www.itrs.net/ntrs/publntrs.nsf>. 2000.
- [11] G. Maier y S. Banerjee. **High Temperature Polymers with Low Dielectric Constant for Advanced Microelectronics**. Edited by J. M. Abadie. 5th European Technical Symposium on Polyimides and High Performance Functional Polymers. Montpellier, France. 1999. 180-187.
- [12] G. Maier. **Low Dielectric Polymers for Microelectronics**. *Progress in Polymer Science*. Vol 26. 2001. 3-65.
- [13] C. C. Ku y R. Liepins. **Electrical Properties of Polymers: Chemical Principles**. Hanser publishers. New York, 1987.
- [14] C. Feger y H. Franke. **Polyimides in High-Performance Electronics Packaging and Optoelectronic Applications**. *Polyimides Fundamentals and Applications*. Edited by M. Ghosh y K. L. Mittal. Marcel Dekker, Inc. Nueva York. 1996.
- [15] K. Carter. **An Abbreviated Reviewer of Ultra-Low k Materials**. *Concepts and Needs for Low Dielectric Constant < 0.15 μm Interconnect Materials: Now and the Next Millenium*. Monterey Bay, Ca. Nov. 1999.



- [16] M. K. Gosh y K. L. Mittal. **Polyimides: Fundamentals and Applications**. Marcer Dekker Inc. New York. 1996.
- [17] D. Likhatchev, C. Gutierrez-Wing, I. Kardash y R. Vera-Graziano. **Soluble Aromatic Polyimides Based on 2,2'-Bis(3-Amino-4-Hydroxyphenyl)Hexafluoropropane: Synthesis and Properties**. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 59. 1996. 725-735.
- [18] P. R. Young, J. R. Davis, A. C. Chang y J. N. Richardson. **Characterization of a Thermally Imidized Soluble Polyimide Film**. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. Vol. 28. 1990. 3107-3122.
- [19] B. C. Ho, Y. S. Lin y Y. D. Lee. **Synthesis and Characteristics of Organic Soluble Photoactive Polyimides**. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 53. 1994. 1513-1524.
- [20] J. Seo, A. Lee y H. Han. **Effects of Diamines (1,4-Phenylene Diamine and 4,4-Oxidianiline) on Water Sorption Behavior of Polyimide Thin Film**. *Polymer Journal*. Vol. 32. No. 7. 2000. 583-588.
- [21] C. G. Schwartz. **Interlevel Dielectric and Passivating Films**. Concise Encyclopedia of Semiconducting Materials & Related Technologies. Edited by. S. Mahagan and L. Kimerling. Pergamon Press. New York 1992. Pg 245-250.
- [22] A. Bidstrup, T. Hodge, L. Lin, P. Kohl, J. Lee y M. Allen. **Anisotropy in Thermal, Electrical and Mechanical Properties of Spin-Coated Polymer Dielectrics**. *Mat. Res. Soc. Proc., Materials Research Society*. Vol. 338. 1994. 577-587.
- [23] K. Patel, P. Hohl y B. Allen. **Dual Capacitor Technique for Measurement of Through-Plane Modulus of Thin Polymer Films**. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. Vol. 38. 2000. 1634-1644.
- [24] S. Numata, S. Ohara, K. Fujisaki, J. Imaizumi y N. Kinjo. **Thermal Expansion Behavior of Various Aromatic Polyimides**. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 31. 1986. 101-110.
- [25] T. H. Cho, J. K. Lee y P. S. Ho. **Dielectric Anisotropy and Molecular Orientation of Fluorinated Polymers Confined in Submicron Trenches**. *Journal Vacuum Science & Technology B*. Vol. 18. No. 1. 2000. 208-215.
- [26] S. Osaki y K. Tashiro. **Molecular Orientation and Dielectric Anisotropy in Polyimide Films as Determined by the Microwave Method**. *Macromolecules*. Vol. 31. 1998. 1661-1664.
- [27] S. S. Hardaker, S. Moghazy, C. Y. Cha y R. J. Samuels. **Quantitative Characterization of Optical Anisotropy in High Refractive Index Film**. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. Vol. 31. 1993. 1951-1963.
- [28] D. Boese, H. Lee, D. Y. Yoon, J. D. Swalen y J. F. Rabolt. **Chain Orientation and Anisotropies in Optical and Dielectric Properties in Thin Films of Stiff Polyimides**. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. Vol. 30. 1992. 1321-1327.
- [29] L. Lin y S. A. Bidstrup. **Processing Effects on Optical Anisotropy in Spin-Coated Polyimide Film**. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 49. 1993. 1277-1289.
- [30] S. Ando, T. Sawada y S. Sasaki. **A rod-Like Fluorinated Polyimide as an In-Plane Birefringent Optical Material 2: Control of Optical Retardation Using Spontaneous Molecular Orientation**. *Polymers for Advanced Technologies*. Vol.10. 1999. 169-178.
- [31] L. Lin y S. A. Bidstrup. **Effect of Molecular Orientation on the Dielectric Properties on Spin-Coated Polyimide Film**. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 54. 1994. 553-560.
- [32] T. P. Russell, H. Gugger y D. Swalen. **In-Plane Orientation of Polyimide** *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. Vol. 21. 1983. 1745-1756.

- [33] M. Hasegawa, Y. Shindo, T. Sugimura, R. Yokota, M. Kochi y I. Mita. **Spontaneous Molecular Orientation of Polyimides Induced by Thermal Imidization. I. Uniaxial Stretching of Polyamic Acid Film.** *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. Vol. 32. 1994. 1299-1303.
- [34] M. Hasegawa, T. Matano, Y. Shindo y T. Sugimura. **Spontaneous Molecular Orientation of Polyimides Induced by Thermal Imidization. 2. In-Plane Orientation.** *Macromolecules*. Vol. 29. 1996. 7897-7909.
- [35] M. Hasegawa, K. Okuda, M. Horimoto, Y. Shindo R. Yokota y M. Kochi. **Spontaneous Molecular Orientation of Polyimides Induced by Thermal Imidization. 3. Component Chain Orientation in Binary Polyimide Blends.** *Macromolecules*. Vol. 30. 1997. 5745-5752.
- [36] V. Smirnova, M. I. Bessonov y P. Sklizkova. **Properties of Oriented Polyimide Films Prepared by Different Methods.** *Polymer Science U.S.S.R.* Vol. 32. No. 2. 1990. 267-271.
- [37] B. Auman. **Low Dielectric Constant, Low Moisture Absorption and Low Thermal Expansion Coefficient Polyimides Based on New Rigid Fluorinated Monomers.** *Advances in Polyimides Science and Technology*. Edited by C. Ferger, M. Khajasteh and M. Htoo. Technomic Publishing Co., Inc. New York. 1991. 15-32.
- [38] S. T. Chen **Thermal and Mechanical Properties of Polyimide Films. Low-Dielectric Constant Materials-Synthesis and Applications in Microelectronics.** *Material Research Society Symposium Proceedings. Material Research Society*. Vol. 381. 141. 1995.
- [39] G. Hougham, G. Tesoro y A. Viehbeck. **Influence of Free Volume Change on the Relative Permittivity and Refractive Index in Fluoropolyimides.** *Macromolecules*. Vol. 29. No. 10. 1996. 3453-3456.
- [40] G. Hougham, G. Tesoro, A. Viehbeck y J. Chapple-Sokol. **Polarization Effect of Fluorine on Relative Permittivity in Polyimides.** *Macromolecules*. Vol. 27, No. 21. 1994.
- [41] A. L. Misra, G. Tesoro, G. Hougham y S. M. Pendharkar. **Synthesis and Properties of Some New Fluorine-Containing Polyimides.** *Polymer*. Vol. 33, No. 5. 1992. 1078-1082.
- [42] G. Hougham, G. Tesoro y J. Shaw. **Synthesis and Properties of Highly Fluorinated Polyimides.** *Macromolecules*. Vol. 27, No. 13. 1994. 3642-3649.
- [43] A. E. Feiring, B. C. Auman y E. R. Wonchoba. **Synthesis and Properties of Fluorinated Polyimides from Novel 2,2'-Bis(fluoroalkoxy)benzidines.** *Macromolecules*. Vol. 26. No. 11. 1993. Pág. 2279-2784.
- [44] T. Ichino, S. Sasaki, T. Matsuura y S. Nishi. **Synthesis and Properties of New Polyimides Containing Fluorinated Alkoxy Side Chains.** *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. Vol. 28. 1990. 323-331.
- [45] D. Wilson, H. D. Stenzenberger y P. M. Hergenrother. **Polyimides.** Blackie & Son Ltd. London. 1990.
- [46] J. L. Hedrick, K. R. Carter, J. W. Labadie, R. D. Miller, W. Volksen, C. J. Hawker, D. Y. Yoon, T. P. Russell, J. E. McGrath y R. M. Briber. **Nanoporous Polyimides.** *Advances in Polymer Science. Progress in Polyimide Chemistry II*. Vo. 141. Springer-Verlag. Berlín. 1999. 1-44.
- [47] J. L. Hedrick, P. Russell, J. Labadie, M. Lucas y S. Swason. **High Temperature Nanofoams Derived from Rigid and Semi-rigid Polyimides.** *Polymer*. Vol 36. No. 14. 1995. 2685-2697.
- [48] J. L. Hedrick, P. Russell, M. I. Sánchez, R. DiPietro y S. Swanson. **Polyimide Nanofoam from Caprolactone-Based Copolymers.** *Macromolecules*. Vol 29. 1996. 3642-3646.
- [49] J. L. Hedrick, C. J. Hawker y R. DiPietro. **The Use of Styrenic Copolymers to Generate Polyimide Nanofoams.** *Polymer*. Vol 36. No. 25. 1995. 4855-4866.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- [50] Y. Charlier, J. L. Hedrick, P. Russell, A. Jonas y W. Volksen. **High Temperature Polymer Nanofoams Based on Amorphous High T_g Polyimides.** *Polymer*. Vol. 36. No. 5. 1995. 987-1002.
- [51] M. I. Sánchez, J. L. Hedrick y P. Russell. **Nanofoam Porosity by Infrared Spectroscopy.** *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. Vol. 33. 1995. 253-257.
- [52] F. Dawans y C. S. Marvel. **Polymers from Ortho Aromatics Tetramines and Aromatic Dianhydrides.** *Journal of Polymer Science*. Vol. 3. 1965. 3549-3571.
- [53] G. F. Sykes y P. Young. **The Effluent Analysis of Several Pyrrone and Polyimide Precursor During Cyclization.** *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 21. 1977. 2393-2404.
- [54] R. A. Hayes. Patente. USA. 4, 912, 197. E. I. Du Pont & Co. 1990.
- [55] R. A. Hayes. Patente. USA. 4, 838, 900. E. I. Du Pont & Co. 1989.
- [56] S. A. Stern. **High Temperature Polymers.** *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. Vol. 27. 1989. 1187-7.
- [57] R. S. Erwin. **Filament of Polyimide from Pyromellitic Acid Dianhydride and 3,4-Oxidianiline.** Patente. USA. 4, 640, 972. E. I. Du Pont & Co. 1987.
- [58] T. Kaneda. **High Strehg-High modulus Polyimide Fibers.** *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 3. 1986. 133-141.
- [59] J. Torres. **Polipiromelitimidas en Estado de Alta Orientación.** *Tesis de licenciatura en Ingeniería Química.* Facultad de Química. UNAM. 2001.
- [60] Y. Sasaki. Patente. USA. 4, 290, 936. 1981.
- [61] R. L. Kans. **Autocatalysis and Equilibrium in Polyimide Synthesis.** *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. Vol. 19. 1981. 2255-2267.
- [62] B. Sillion. **Polyimides and Other Heteroaromatic Polymers.** *Comprehensive Polymer Science: The Synthesis, Characterizations, Reactions & Applications of Polymers.* Edited by G. Allen and J. Bevington. Vol. 5. Pergamon Press, Oxford 1989. 499-532.
- [63] M. L. Wallach. **Polyimide Solution Properties.** *Journal of Polymer Science: Part A-2*. Vol. 7. 1969. 1995-1969.
- [64] L. A. Laius y I. Tsapovetsky. **Kinetics and Mechanism of Thermal Cyclization of Polyamic Acids.** *Polyimides: Synthesis, Characterization and Application.* Edited by K. L. Mittal. Plenum Press. Vol.1. New York. 1984. 295-309.
- [65] D. Likhatchev y R. Vera-Graziano. **Polyimides, High Performance Films.** *Polymeric Materials Encyclopedia.* Editor-in Chief, J. C. Salomone. CRC. Press. USA. 1196. Vol. 8. 6275-6285.
- [66] R. Ginsburg y J. R. Suski. **Polyimide Cure Determination.** *Polyimides: Synthesis, Characterization and Application.* Edited by K. L. Mittal. Plenum Press. Vol.1. New York. 1984. 237-247.
- [67] S. I. Numata, K. Fujisaki y N. Kinjo. **Studies on Thermal Cyclization of Polyamic Acids.** *Polyimides: Synthesis, Characterization and Application.* Edited by K. L. Mittal. Plenum Press. Vol.1. New York. 1984. 259-271.
- [68] M. Navarre. **Polyimide Thermal Analysis.** *Polyimides: Synthesis, Characterization and Application.* Edited by K. L. Mittal. Plenum Press. Vol.1. New York. 1984. 429-443.
- [69] P. R. Dickinson y C. S. Sung. **Kinetics and Mechanisms of Thermal Imidization Studies by UV-Visible and Fluorescence Spectroscopic Techniques.** *Macromolecules*. Vol. 25. No. 14. 1992. 3758-3768.

- [70] J. A. Kreuz, A. L. Endrey, F. P. Gay. **Studies of Thermal Cyclizations of Polyamic Acids and Tertiary Amine Salts.** *Journal of Polymer Science: Part A-1.* Vol. 4. 1966. 2607-2616.
- [71] I. Kardash, D. Likhatchev. **Solvent Effect in Thermal Imidization.** *Polymer Science, URSS.* 1984. 277(4), 903-912.
- [72] A. L. Endrey. *Patente.* Canada. 645 073. E. I. Du Pont & Co., 1962.
- [73] M. Kailani y C. S. Paik Sung. **Chemical Imidization Study by Spectroscopic Techniques. 2. Polyamic Acids.** *Macromolecules.* Vol. 31. No. 17. 1998. 5779-5784.
- [74] J. Zurakowska-Orszagh, A. Orzeszko y T. Chreptowicz. **Investigation on Chemical Cyclization of Polyamic Acid.** *European Polymer Journal.* Vol. 16. 1980. 289-291.
- [75] M. L. Ernst y G. L. Schmir. **Isoimides. A Kinetic Study of the Reactions of Nucleophiles with N-Phenylphthalisoimide.** *Journal of the American Chemical Society.* Vol. 88. No. 21. 1966. 5001-5009.
- [76] Y. J. Kim, G. D. Lyle y J. E. McGrath. **Kinetic Investigation of Solution Imidization.** *Polym. Pr.* Vol. 32. 1991. 91-92.
- [77] C. K. Sauers, C. L. Gould y E. S. Ioannou. **Reactions of N-Arylphthalamic Acids with Acetic Anhydride.** *Journal of the American Chemical Society.* Vol. 94. No. 23. 1972. 8156-8163.
- [78] C. K. Sauers, C. L. Gould y E. S. Ioannou. **An Oxygen-18 Study of the N-Phenylmaleamic Acid with Acetic Anhydride.** *Journal of Organic Chemistry.* Vol. 36. No. 14. 1971. 1941-1946.
- [79] D. Fjaro. **Amic Acid Redistribution Reactions: Substituent Effects.** *Macromolecules.* Vol. 26. No. 19. 1993. 5143-5148.
- [80] M. H. Kailani, C. S. Sung y S. Huang. **Syntheses and Characterization of Model Imide Compounds and Chemical Imidization Study.** *Macromolecules.* Vol. 25. No. 14. 1992. 3751-3757.
- [81] M. H. Kailani y C. S. Sung. **Chemical Imidization Study by Spectroscopic Techniques. 1. Model Amic Acids.** *Macromolecules.* Vol. 31. No. 17. 1998. 5771-5778.
- [82] A. Orzeszko y W. Kosinska-Banbula. **The Isoimide-Imide Rearrangement in Polypyromellitimides.** *European Polymer Journal.* Vol. 27. No. 10. 1991. 1107-1110.
- [83] E. Hedaya, R. Hinman y S. Theodoropoulos. **N,N'-Bisomaleimide and Its Cyclic Isomers.** *Journal of Organic Chemistry.* Vol. 31. No. 5. 1966. 1311-11316.
- [84] K. Kurita, Y. Suzuki, T. Enari, M. Kikuchi, S. Nishimura y S. Ishii. **Isoimides and Polyisoimides: Facile Preparation and Quantitative Isomerization.** *Polymer Science U.S.S.R.* Vol. 31. No. 2. 1989. 434-440.
- [85] R. N. Nurmukhametov, D. Likhatchev, S. Lavrov y J. Kardash. **Features of Electronic Absorption Spectra of Aromatic Polyimides and Polyisoimides.** *Polymer Science U.S.S.R.* Vol. 31. No. 2. 1989. 434-440.
- [86] D. R. Lide. **CRC Handbook of Chemistry and Physics.** 76th edition. CRC Press. Boca Raton. 1995.
- [87] L. W. Frost y I. Kesse. **Spontaneous Degradation of Aromatic Polypyromellitic Acids.** *Journal of Applied Polymer Science* Vol. 18. No. 4. 1964. 1039-1051.
- [88] A. Mochizuki, T. Teranishi y M. Ueda. **Preparation and Properties of Polyisoimide as a Polyimide-Precursor.** *Polymer Journal.* Vol. 26, No. 3. 1994. 315-323.
- [89] J. S. Wallace, L.S. Tan y E. Arnold. **Synthesis and Characterization of Aromatic Polyisoimides Derived from PMDA and para-Diamines. An Approach to In Situ Generated Rigid-Rod Molecular Composites.** *Polymer.* Vol. 31. 1990. 2411-2419.

- [90] D. Sçk, A. Wanic, H. Janeczek y J. M. Abadie. Investigation of Polyimides Containing Naphthalene Units. IV. Mechanism of Naphthalisoimides Formation and their Isomerization to Naphthalimides. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. Vol. 37. 1999. 3523-3529.
- [91] J. F. Taylor. Spin Coating: An Overview. *Finishing for Electronics: Metal Finishing*. Sony Chemicals Corp. of America. Mt. Pleasant. 1999. 16-21.
- [92] L. Minnema y J. M. Van Der Zande. Polymer Complex Formation of Polyamic Acids with Amines. Polyimides: Synthesis, Characterization and Application. Edited by K. L. Mittal. Plenum Press. Vol. I. New York. 1984. 589-598.
- [93] R. A. Dine-Hart y W. W. Wright. Preparation and Fabrication of Aromatic Polyimides. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 11. 1967. 604-627.
- [94] A. K. Saini, C. M. Howard y H. Patterson. Confirmation of the Presence of Imine Bonds in Thermally Cured Polyimides. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. Vol. 31. 1993. 2751-2758.
- [95] R. W. Snyder, B. Thomson, B. Bartges, D. Czerniawski y P. Painter. FTIR Studies of Polyimides: Thermal Curing. *Macromolecules*. Vol. 22. 1989. 4166-4172.
- [96] J. G. Colson, R. H. Michel y R. M. Pauffer. Polybenzoylenebenzimidazoles. *Journal of Polymer Science: Part A-1*. 1966. 59-70.
- [97] P. R. Young. Polyimidazopyrrolone Model Compounds. *Heterocyclic Chemistry*. No. 34. 1972. 371-378.
- [98] P. R. Young. Synthesis and Characterization of Isomeric cis- and trans-Pyrrone Model Compounds. *Heterocyclic Chemistry*. No. 10. 1973. 325-332.
- [99] D. Sçk, B. Kaczmarczyk y E. Schab-Balcerzak. FT-ir. Study of Thermal Cyclization Processes in Synthesis of Polyesterimidazopyrrolones. *Polymer*. Vol. 40. 1999. 4493-4504.
- [100] D. Sçk, B. Kaczmarczyk, E. Schab-Balcerzak, E. Grabiec, A. Volozhin y T. Chamenko. New Semiladder Polymers: III. Synthesis and Properties of New Poly(etherimidazopyrrolone)s. *Polymer*. Vol. 41. 2000. 49-56.
- [101] H. Ishida y M. T. Huang. Infrared Spectral Assignments for a Semicrystalline Thermoplastic Polyimide. *Spectrochimica Acta*. Vol. 51A. No. 3. 1995. 319-331.
- [102] H. Ishida, S. Wellinghoff, E. Baer y J. Koenig. Spectroscopic Studies of Poly(N,N'-bis(phenixyphenyl)pyromellitimide). 1. Structures of the Polyimide and Three Model Compounds. *Macromolecules*. Vol. 13. No. 4. 1980. 826-834.
- [103] S. T. Wellinghoff, H. Ishida, J. Koenig y E. Baer. Spectroscopic Studies of Poly(N,N-bis(phenixyphenyl)pyromellitimide). 2. Structural Changes of Polyimide upon Yielding. *Macromolecules*. Vol. 13. No. 4. 1980. 834-839.
- [104] W. Tsimpris y K. Mayhan. Synthesis and Characterization of Poly(p-phenylene Pyromellitimide Acid). *Journal of Polymer Science: Polymer Physics*. Vol. 11. 1973. 1151-1173.
- [105] A. N. Pravednikov, I. Kardash, E. N. Telesov y B. V. Kotov. Aromatic Polyimides. *Polymer Science USSR*. Vol. 13. 1971. 483-496.
- [106] V. V. Korshuk, G. Kazakova y A. L. Rusanov. Catalytic Methods of Synthesizing Polybenzazoles. *Review. Polymer Science U.S.S.R.* Vol. 1. 1989. 4-21.
- [107] A. Matínez-Richa y R. Vera-Graziano. A Solid State NMR Study of Aromatic Polyimides Based on 4,4'-Diaminotriphenylmethane. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 70. 1998. 1053-1064.

- [108] M. D. Sefcik, E. O. Stejskal, R. A. McKay y J. Schaefer. **Investigation of the Structure of Acetylene-Terminated Polyimide Resins Using Magic-Angle Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance.** *Macromolecules*. Vol.12. No. 3. 1979. 423-425.
- [109] K. S. Seshadri, P. A. Antonopoulos y W. J. Heilman. **¹³C-NMR Spectroscopy of Polyamic Acids and Polyimides.** *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. Vol.18. 1980. 2649-2662.
- [110] J. R. Havens, H. Ishida y J. Koenig. **High-Resolution Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Study of Conjugation in Solid Polyimides.** *Macromolecules*. Vol.14. 1981. 1327-1333.
- [111] P. D. Murphy, R. A. Di Pietro, C. J. Lund y W. D. Weber. **Nitrogen-15 Solid State NMR Studies on the Cure and Degradation of Polyimide Films under Temperature and Humidity Stress.** *Macromolecules*. Vol.27. No. 1. 1994. 279-286.
- [112] S. Ando, T. Matsuura y S. Sasaki. **¹⁵N-, ¹H- and ¹³C-NMR Chemical Shifts and Electronic Properties of Aromatic Diamines and Dianhydrides.** *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. Vol.30. 1992. 2285-2293.
- [113] D. Rich, P. Cabe y A. K. St. Clair. **Optical Properties of Low Dielectric Constant Polyimides an Effect of Orientation.** *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Material Research Society*. Vol. 323. 1994. 301-306.
- [114] M. Hasegawa y K. Horie. **Photophysics, Photochemistry, and Optical Properties of Polyimides.** *Progress in Polymer Science*. Vol.26. 2001. 259-335.
- [115] L. M. Lazo Jiménez. **Efecto de la Estructura Química Sobre las Propiedades Ópticas de las Poliimidias Aromáticas.** *Tesis de Maestría en Físicoquímica*. Facultad de Química. UNAM. 2003.
- [116] K. Kurita, Y. Suzuki, T. Enari, S. Ishii y S. I. Nishimura. **Polyisoimides: Synthesis and Evaluation as Efficient Precursors for Polyimides.** *Macromolecules* Vol. 28. 1995. 1801-1806.
- [117] K. Kurita. **Polyisoimides.** *Polymeric Materials Encyclopedia*. Editor-in Chief, J. C. Salomone. Vol. 8. 1996. 6312-6316.
- [118] D. Likhatchev, S. Granados-Fócil, D. Guzmán-Lucero y B. Ruiz-Rojas. **Chemical Reactions of Polyamic Acids with Electron Donating Groups in the Diamine Moiety: Model Compounds Study.** *Concepts and Needs for Low Dielectric Constant < 0.15 μm Interconnect Materials: Now and the next millennium*. Monterey, CA. USA. Noviembre de 1999. 39-40.
- [119] D. Guzmán-Lucero, B. Ruiz-Rojas, M. Castellanos, D. Likhatchev. **Poliimidias con Orto Sustituyentes en el Fragmento de la Diamina.** *VII Simposio Latinoamericano de Polímeros (SLAP)*. La Habana, Cuba. Noviembre 2000. 63.
- [120] D. Likhatchev, S Granados-Fócil, D. Guzmán-Lucero, B. Ruiz-Rojas. **Poliimidias a partir de Bis(O-amino)Fenoles o Tetraaminas Aromáticas: Síntesis y Transformaciones Químicas.** *Annual Meeting of the society of Plastic Engineers: Antec 2000*, Spe Inc., Orlando, Fl., USA. Mayo del 2000. 121-125.
- [121] D. Likhatchev, D. Guzmán-Lucero, S. Granados-Fócil, M. Castellanos, L. Alexandova. **Structural Anisotropy and Chemical Transformation of Rod-Like Polyimides with ortho Substituents in Diamine Moiety.** *The 7th International Conference on Polymers in Electronic Packaging*. New Jersey, Octubre del 2000. 6-8.
- [122] D. Likhatchev, D. Guzmán-Lucero. **Structural Anisotropy of Rod-Like Polyimides with ortho Substituents in Diamine Moiety: WAXD study.** *4th International Symposium: Molecular Order and Mobility in Polymer Systems*. St. Petersburg, Rusia, June 3-7, 2002. 40-41.
- [123] D. Guzmán-Lucero, D. Likhatchev. **Imide-to-Benzoxazole Rearrangement in Ortho Substituted Poly(4,4'-diphenylene)pyromellitimides.** *Polymer Bulletin*. Vol. 48. 2002. 261-269.

- [124] D. Likhatchev. **Chemistry and Properties of *o*-Hydroxy and *o*-Amino-substituted Polyimides.** *Polyimides and Other High Temperature Polymers*. Vol. 1. 2001. 79-99.
- [125] H. Seino, O. Haba, A. Mochizuki, M. Yoshioka y L. Ueda. **Preparation and Properties of Polyisoimides as a Highly Dimensionally Stable Polyimide Precursor with Low Dielectric Constant.** *High Performance Polymers*. Vol. 9. 1997. 333-344.
- [126] H. Seino, O. Haba, M. Ueda y A. Mochizuki. **Photosensitive Polyimides-Precursor Based on Polyisoimide: Dimensionally Stable Polyimide with a Low Dielectric Constant.** *Polymer*. Vol.40. 1999. 551-558.
- [127] I. Ye. Kardash y A. N. Pravednikov. **Rigid-Rod Polyimides.** *Vysokomol. Soyed.* B9. 1967.
- [128] G. L. Tullos y L. J. Mathias. **Unexpected Thermal Conversion of Hydroxy-Containing Polyimides to Polybenzoxazoles.** *Polymer*. Vol. 40. 1999. 3463-3468.
- [129] G. L. Tullos, J. M. Powers, S. J. Jeskey y L. J. Mathias. **Thermal Conversion of Hydroxy-Containing Imides to Benzoxazoles: Polymer and Model Compound Study.** *Macromolecules*. Vol. 32. No. 11. 1999. 3598-3612.
- [130] J. H. Chag, K. M. Park y I. C. Lee. **Thermal Cyclodehydration of Aromatic Precursor Polymers to Polybenzoxazole and Polyimide; Their Thermal and Mechanical Properties.** *Polymer Bulletin*. Vol. 44. 2000. 63-69.
- [131] J. H. Chang, D. K. Park y K. J. Ihn. **Montmorillonite-Based Nanocomposites of Polybenzoxazoles: Synthesis and Characterization (I).** *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. Vol.39. 2001. 471-476.
- [132] J. H. Chang, D. K. Park, S. M. Lee y J. B. Oh. **Two-Step Thermal Conversion from Poly(amic acid) to Polybenzoxazole via Polyimide: Their Thermal and Mechanical Properties.** *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. Vol.38. 2000. 2537-2545.
- [133] S. H. Hsiao y Y. J. Chen. **Synthesis and Properties of Hydroxy-Containing *ortho*-Liked poly(etherimide)s.** *High Performance Polymer*. Vol.12. 2000. 515-524.
- [134] Y. Oishi, M. Shirashaki, M. Kakimoto, Y. Imai. **Synthesis and Properties of Hydroxy-Containing Aromatic Polyimides from Trimethylsilated 2,4-Diaminophenol and Aromatic Tetracarboxylic Dianhydrides.** *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. Vol. 31. 1993. 293-296.
- [135] K. Hong Park, M. Kakimoto, Y. Imai. **Synthesis and Properties of New Soluble Aromatic Polybenzoxazoles from 4,4'-Diamino-3,3'-dihydroxytriphenylamines and Aromatic Dicarboxylic Acids.** *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. Vol. 36. 1998.
- [136] M. Bruma, F. Mercer, B. Schulz R. Dietel y W. Neumann. **Fluorinated Poly(benzoxazole-Imide)s.** *Polymers for Advanced Technologies*. Vol 5. 1994. 535-540.
- [137] M. M. Koton, A. Chernikhov, L. M. Shcherbakova, N. V. Mikhailova, L. A. Lais, G. V. Reutova, A. S. Bobasheva y G. N. Fedorova. **Study of the Formation Conditions of Aromatic Polyimides and Benzoxazole-Imide Copolymers Based on 3,3'-dihydroxy-4,4'-diaminodiphenylmethane.** *Polymer Science U.S.S.R.* Vol. 19. No. 2. 1987. 382-387.
- [138] G. S. Liou y S. H. Hsiao. **Preparation and Characterization of Aromatic Polybenzoxazoles Bearing Ether and 1,4-Naphthalene or 2,6-Naphthalene Units in the Main Chain.** *Macromolecular Chemistry and Physics*. Vol. 201. No. 1. 2000. 42-48.
- [139] W. W. Moyer, C. Cole y T. Anyos. **Aromatic Polybenzoxazoles.** *Journal of Polymer Science: Part A*. Vol. 3. 1965. 2107-2121.

- [140] J. March. **Advanced Organic Chemistry**. Wiley & Sons. New York. 1985.
- [141] D. Sgk, A. Wanic. **High-Temperature Polycondensation of Six Membered Dianhydrides with o-Substituted Aromatic Diamines 1. Model Compounds Investigations**. *Polymer*. Vol. 41. 2000. 2367-2372.
- [142] Y. Kanaoka y K. Koyama. **Photochemistry of the Phtalimide System: Reduction, Addition and Cyclization**. *Tetrahedron Letters* No. 44. 1972. 4517-4520.
- [143] S. M. Pyo, S. I. Kim, T. J. Shin, Y. H. Park y M. Ree. **Synthesis and Characterization of Fully Rod-like Poly(4,4-biphenylene Pyromellitimide)s with Various Short Side Groups**. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. Vol. 37. 1999. 937-957.
- [144] I. S. Milevskaya, N. V. Lukashova y Y. G. Baklagina. **Molecular Conformation of Polyimides as Related to Their Supramolecular Structure**. *Polymer Science* Vol. 34. No. 10. 1992. 870-874.
- [145] M. L. Wallach. **Structure-Property Relations of Polyimide Films**. *Journal Polymer Science: Part A-2*. Vol. 6. 1968. 953-960.
- [146] R. F. Boehme y G. S. Cargill. **X-Ray Scattering Measurements Demonstrating In-Plane Anisotropy in Kapton Polyimide Films**. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Materials Research Society*. Vol.31. 1989. 461-476.
- [147] M. Ree, y L. Nunes. **X-ray Scattering Studies of Thin Films of Photosensitive Polyimides**. *Polymer*. Vol. 35. No. 6. 1994. 1148-1156.
- [148] M. Ree, K. Kim, S. H. Woo y H. Chang **Structure, Chain Orientation and Properties in Thin Films of Aromatic Polyimides with Various Chain Rigidities**. *Journal of Applied Physics*. Vol. 81. No. 2. 1997. 698-708.
- [149] S. I. Kim, T. J. Shin, S. M. Pyo, J. M. Moon y M. Ree. **Structure and Propierties of Rodlike Poly(p-phenylene Pyromellitimide)s containing short side groups**. *Polymer*. Vol. 40. 1999. 1603-1610.
- [150] T. P. Russell. **A Small-Angle X-Ray Scattering Study of an Aromatic Polyimide**. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. Vol.22. 1984. 1105-1117.
- [151] J. C. Coburn, M. T. Pottinger y C. A. Pryde. **Structure Development in Polyimide Films** *Material Research Society Symposium Proceedings*. Vol. 308. 1993. 475-487.
- [152] J. H. Chang y K. M. Park **Thermal Cyclization of the Poly(amic acid): Thermal, Mechanical and Morphological Properties**. *European Polymer Journal*. Vol. 36. 2000. 2185-2191.
- [153] C. Ting, T. E. Seidel. **Methods and Needs for Low k Materials Research**. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Materials Research Society*. Vol. 381. 1995. 3-17.
- [154] F. W. Mercer y M. T. McKenzie. **Dielectric and Thermal Characterization of Fluorinated Polyimides Containing Heterocyclic Moities**. *High Performance Polymers*. No. 5. 1993. 97-106.
- [155] W. L. Qu y T. M. Ko. **Studies of Dielectric Characterization and Surface Energies of Spin-Coated Polyimide Films**. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 82. 2001. 1642-1652.
- [156] T. Liand, Y. Makita y S. Kimura. **Effect of Film Thickness on the Electrical Properties of Polyimide Thin Films**. *Polymer*. Vol. 42. 2001. 4867-4872.
- [157] J. Simpson y K. St. Clair. **Fundamental Insight on Developing Low Dielectric Constant Polyimides**. *Thin Solid Films*. Vol. 308-309. 480-485.

- [158] E. H. Kim, I. K. Moon, H. K. Kim, M. H. Lee, S. G. Han, M. H. Yi y K. Y. Choi. **Synthesis and Characterization of Novel Polyimide-based NLO Materials from Poly(hydroxy-imide)s Containing Alicyclic Units (II)**. *Polymer*. Vol.40. 1999. 6157-6167.
- [159] W. N. Leng, Y. M. Zhou, Q. H. Xu y J. Z. Liu. **Synthesis of Nonlinear Optical Side-Chain Soluble Polyimides for Electron-Optic Applications**. *Polymer*. Vol.42. 2001. 7749-7754.
- [160] H. Y. Woo y H. K. Shin. **An Alternative Synthetic Approach for Soluble Nonlinear Optical Polyimides**. *Chem. Mater*. Vol.11. 1999. 218-226.
- [161] B. C. Ho, Y. S. Lin y Y. D. Lee. **Synthesis and Characteristics of Organic Soluble Photoactive Polyimides**. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol.53. 1994. 1513-1524.
- [162] L. Bes, A. Rousseau, B. Boutevin, R. Mercier, B. Sillion y E. Toussaere. **Polyimides for Second-Order Nonlinear Optics: A Comparative Study**. Edited by J. M. Abadie. 5th European Technical Symposium on Polyimides and High Performance Functional Polymers. Montpellier, France. 1999. 189-193.
- [163] Jwo-Huei Jwo y Peir-Teh Huang. **Effect of Thermal Curing on the Structures and Properties of Aromatic Polyimide Film**. *Macromolecules*. Vol. 24. 1991. 3796-3803.
- [164] T. W. Poon, R. F. Saraf y D. Silverman. **Structural Characterization of an Ordered Aromatic Polyimide: Pyromellitic Dianhydride-Oxidianiline**. *Macromolecules*. Vol. 26. 1993. 3369-3374.
- [165] M. Kochi, R. Yokota, T. Iizuka y I. Mita. **Improving Tensile Mechanical Properties of Aromatic Polyimides by Thermal Imidization after Cold Drawing of Poly(amic acids)**. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. Vol. 28. 1990. 2463-2462.
- [166] M. Pottinger, J. Coburn y J. Edman. **The Effect of Orientation on Thermal Expansion Behavior in Polyimide Films**. *Journal of Polymer Science: Part B*. Vol. 32. 1994. 825-837.
- [167] G. I. Nosova, I. V. Gofman, Y. G. Baklagina, E. R. Kofanov, K. L. Ovchinnikov, L. V. Kolobov y V. V. Kudryavtsev. **Synthesis, Properties and Structural Characteristics of a New Rigid-Chain Polyimide Based on 4-(4'-Aminophenyl)phthalic Acid**. *Polymer Science. Ser. A*. Vol. 42. No. 5. 2000. 725-733.

Imide-to-benzoxazole rearrangement in *ortho* substituted poly(4,4'-diphenylene pyromellitimide)s

Diego Guzmán-Lucero, Dmitri Likhatchev(✉)

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México.
Apdo. Postal 70-360, Delg. Coyoacán, México, D.F., 04510
e-mail:likhach@servidor.unam.mx , Fax: 525 616-12-01

Received: 20 November 2001/Revised version: 19 March 2002/ Accepted: 19 March 2002

Summary

Ortho substituted poly(4,4'-diphenylene pyromellitimide)s were prepared from pyromellitic dianhydride and 3,3'-dihydroxybenzidine or 3,3'-dimethoxybenzidine. Thermal cyclodehydration of the corresponding poly(amic acid)s, PAA, led to the formation of *ortho*-hydroxy- or *o*-methoxy-polyimides, while catalytic imidization in the presence of aliphatic anhydrides was accompanied by acylation of the OH groups resulting in the formation of lateral acetoxy substituents. The direction of the latter reaction was controlled by the acidity of dehydration agents and the use of a catalyst. Imidization in the presence of acetic anhydride and pyridine led to poly[(3,3'-diacetoxy-4,4'-diphenylene)pyromellitimide] and the use of trifluoroacetic anhydride resulted in the formation of the corresponding polyisoimide with *ortho*-trifluoroacetoxy groups. This polyisoimide was completely soluble in amide solvents above 60°C. The polymers were studied by FTIR spectroscopy, TGA, and WAXS. It was found that *ortho* substituents such as OH and methoxy groups could react with the imide cycle above 350°C causing its rearrangement to benzoxazole. The formation of notable amounts of benzoxazole was also observed for *o*-acetoxy polyimides.

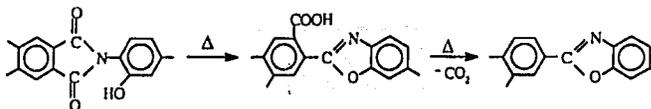
Introduction

Considerable efforts have been made in the field of aromatic polyimides to modify their structure and properties for specific applications in microelectronics, nonlinear optics, membrane separation, etc [1]. Among other approaches, this involves the synthesis of polymers with functional side groups such as hydroxy polyimides. Pendant OH groups can be further functionalized using specific substituents with a desirable property [2-5]. In a very early paper Kardash and Pravednikov [6] noted that hydroxy or methoxy groups in *ortho* position to the imide nitrogen in the diamine moiety could react with the heterocycle provoking its rearrangement to benzoxazole above 350°C. This observation was confirmed in recent studies of *ortho*-hydroxy polyimides based on 2,2'-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane [7] or 3,3'-dihydroxybenzidine [8]. It has been found that the reaction of *o*-hydroxy groups with

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

the imide cycle results in an imide-to-benzoxazole rearrangement shown in Scheme 1 [6-8].

Another important result of the study on polyimides based on 2,2'-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane was the observation that substitution of the OH group with an *o*-acetoxy led to a decrease in the initial temperature of the imide-to-benzoxazole rearrangement by 50-80°C [7]. The esterification was easily attained during catalytic cyclodehydration of the



Scheme 1. Imide-to-benzoxazole rearrangement [7]

corresponding PAA in the presence of acetic anhydride and pyridine. The resulting *o*-acetoxy polyimides demonstrated very good solubility in organic solvents. In the present study, the synthetic approach involving the catalytic dehydration of PAA with *o*-hydroxy groups in the diamine moiety has been extended toward rod-like poly(pyromellitimide)s based on 3,3'-dihydroxybenzidine. Poly(pyromellitimide)s with *o*-methoxy groups have also been studied. The ability of the polymers obtained to undergo imide-to-benzoxazole rearrangement was explored by FTIR spectroscopy, TGA, and WAXS.

Experimental

Material

Pyromellitic dianhydride (PMDA, 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic dianhydride, Chriskev Co.) was crystallized from acetic anhydride and sublimed under vacuum at 180°C. 3,3'-dihydroxybenzidine, (Bz-*o*-OH, Chriskev Co) and 3,3'-dimethoxybenzidine (Bz-*o*-OCH₃, Sigma-Aldrich) were crystallized from ethanol/THF (70/30 vol.) and sublimed under vacuum at 180°C and 95°C, respectively. N,N-dimethylformamide (DMF) and N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) were dried and distilled over barium oxide under reduced pressure. All other reagents and solvents were used as received.

Polymer synthesis

Ortho substituted poly(pyromellitimide)s were prepared by a conventional two-step polycondensation with either thermal or catalytic dehydration of the precursor PAA [7]. The inherent viscosity ranged from 1.5 to 1.8 dL/g for all precursors studied. The precursor films were converted to the final polyimides either by heating at 300°C for 60 min under vacuum or by catalytic dehydration (chemical imidization) in the presence of an aliphatic anhydride and a catalyst at room temperature for 24 h. The imidization degree was followed by FTIR spectroscopy [9] and it was close to 100%

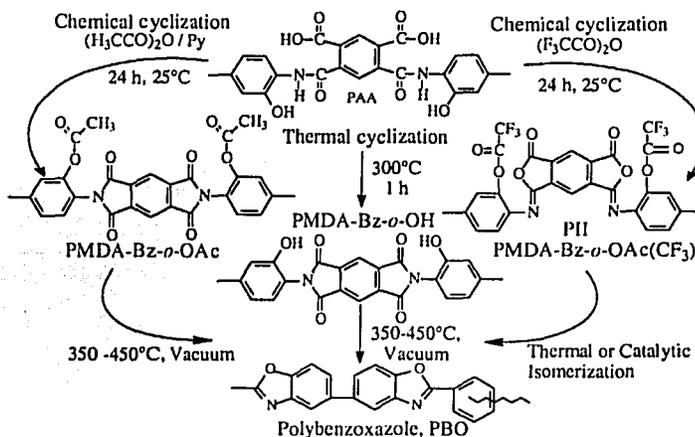
dichloride and Bz-*o*-OH as described elsewhere [7]. for all polymers studied. Polybenzoxazole, PBO, was prepared from isophthaloyl

Measurements

The chemical structure of the polymers obtained was studied by FTIR spectroscopy using a Bruker Equinox 55 spectrophotometer. A high resolution TA Instruments Thermogravimetric Analyzer, TGA 2950, was used for thermal analysis at a heating rate of 5°C/min in nitrogen. Inherent viscosity (η_{inh}) of the PAA (0.5 g/dL DMF solutions) was determined using an Ubbelohde viscometer at 25°C. Wide angle X-ray scattering (WAXS) measurements were performed on a Siemens D500 X-ray diffractometer (Ni-filtered Cu-K α radiation, graphite monochromator).

Results and discussion

Poly(pyromellitimide)s with *ortho*-hydroxy or *o*-methoxy substituents (PMDA-Bz-*o*-OH and PMDA-Bz-*o*-OCH₃) were prepared via thermal imidization of the corresponding PAA at 300°C for 60 min (see Scheme 2). The catalytic cyclodehydration of the precursor with *ortho* OH groups in the benzidine moiety was accompanied by acylation of the hydroxyls leading to the formation of pendant *o*-acetoxy groups. The direction of the chemical imidization was controlled by the acidity of a dehydration agent and the use of catalysts. Treatment of PAA with acetic anhydride and pyridine (50/50 vol.) resulted in the formation of *o*-acetoxy polyimide, PMDA-Bz-*o*-OAc, while the use of trifluoroacetic dianhydride led to the corresponding polyisoimide, PMDA-BZ-*o*-OAc(CF₃), with *o*-trifluoroacetoxy substituents. The latter was completely soluble in DMF or NMP above 60°C.

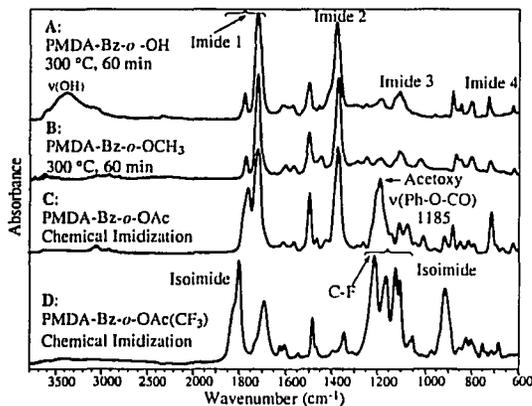


Scheme 2. Synthesis of *ortho*-substituted polyimides

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

The chemical structure of the resulting polymers was studied by FTIR spectroscopy (see Fig 1 and Table 1). Strong peak of $\nu(\text{Ph-O-CO})$ at 1185 cm^{-1} and complete disappearance of $\nu(\text{OH})$ band around 3400 cm^{-1} in the spectrum of PMDA-Bz-*o*-OAc confirmed the formation of *o*-acetoxy groups. Strong multiple vibration peaks $\nu(\text{C-F})$ at $1113\text{-}1218\text{ cm}^{-1}$ can also be seen for the polyisoimide with *o*-trifluoroacetoxy substituents (Fig 1 D).

Thermal analysis of PMDA-Bz-*o*-OH, PMDA-*o*-Bz-OCH₃, and PMDA-Bz-*o*-OAc revealed that all these polymers lost weight in nitrogen in two well-defined stages (Fig 2 and Table 2). Similar TGA curves were previously observed for various *o*-hydroxy polyimides [6-8,10] as well as for the rod-like poly(pyromellitimide)s with lateral methoxy groups in the diamine moiety [6,11,12]. It was shown that the initial 20% weight loss in *o*-hydroxy polyimides originates from the imide-to-benzoxazole rearrangement followed by the decarboxylation of resulting carboxy-benzoxazole



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figure 1. FTIR spectra of polyimides PMDA-Bz-*o*-OR

fragments [7,8,10]. The unusual thermal behavior of methoxy polyimides has still to be explained.

The comparison of the TGA curves in Fig 2 shows good agreement between PMDA-Bz-*o*-OH and PMDA-Bz-*o*-OCH₃ in terms of the starting temperature, temperature at peak, and weight loss at the first stage of the slope (see Table 2).

The initial differences in the FTIR spectra of PMDA-Bz-*o*-OH and PMDA-Bz-*o*-OCH₃ resulting from the thermal imidization at 300°C (Table 1) almost disappeared after these films were heated at 450°C for 60 min under vacuum. The resulting spectra were very similar, both showing strong peaks at 1610, 1544, 1461, 1267, 1060, and 813 cm⁻¹ (see Fig 3A), which coincide well with the characteristic absorption maxima of the model polybenzoxazole, PBO [13-17]. Both methods, TGA and FTIR indicated that the conversion above 90% was reached in the imide-to-benzoxazole rearrangement of

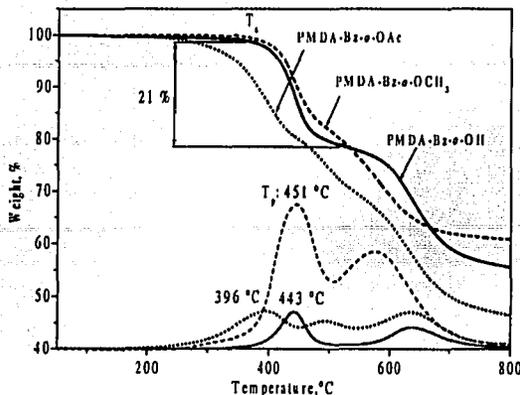


Figure 2. TGA curves of the *ortho*-substituted polyimides PMDA-Bz-*o*-OR (5°C/min, nitrogen)

Table 1. Infrared spectral changes upon treatment of PMDA-Bz-*o*-OR films at 450°C under vacuum^a

Initial Polymers, cm ⁻¹			After Heating at 450 °C, cm ⁻¹			Probable assignment of the Band, cm ⁻¹
-H	-Ac	-CH ₃	-H	-Ac	-CH ₃	
3401 m, br	--	--	--	3467	3434	v(O-H)
1778 m	1781 m	1779 m	1779 w	1780 m	1774 w	v(C=O) in phase, imide 1
1722 vs	1730 vs	1726 vs	1725 m	1726 s	1720 m	v(C=O) out-of-phase, imide 1
--	--	--	1618 s	1616 s	1617 s	C=N Stretching of benzoxazoles (oxazole 1) [13-16]
--	--	--	1559 m	1564 w	1560 w	Typical band of benzoxazole (oxazole 2) [13-14,17]
1502 m	1500 m	1505 m	--	--	--	Substituted phenyl ring
--	--	--	1462 vs	1464 s	1462 s	Typical band of benzoxazole [13-14]
1381 vs	1373 vs	1378 vs	1376 sh	1375 s	1375 sh	v(CNC) axial imide 2
1110 m	1106 m	1110 m	--	--	--	v(CNC) transversal imide 3
--	--	--	1061 vs	1062 m	1062 m	Ar-O-C stretching of benzoxazoles [13-17]
--	--	--	813 vs	813 s	813 vs	Benzoxazole ring deformation [13-16]

^a - vs-very strong; s-strong; m-medium; w-weak; br-broad; sh-shoulder

polyimides with either *o*-hydroxy or *o*-methoxy substituents. Thus, it can be concluded that the *ortho*-methoxy substituents can also react with the imide cycle provoking the rearrangement to benzoxazole above 350°C, and the reactivity of *o*-OCH₃ is comparable with that of *o*-hydroxy group.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

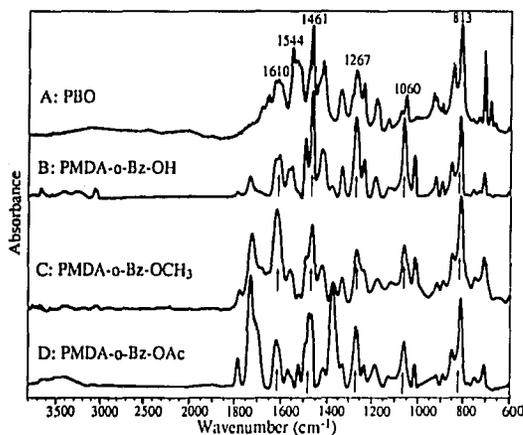
Table 2. Weight loss temperatures by TGA for polyimides PMDA-Bz-*o*-OR in nitrogen

R	T _s ^a , °C	T _p ^a , °C	Weight Loss, %
-H	371	443	21
-CH ₃	368	451	20
-Ac	233	396	29

^a - T_s - Starting temperature of weight loss, T_p - Temperature at the derivative pick (see Fig 2)

The results of TGA and FTIR spectroscopy were supported by WAXS analysis, which was found to be quite sensitive in following the chemical rearrangement in *ortho*-substituted polyimides. Previous studies on the supramolecular structure of non-substituted poly(4,4'-diphenylene pyromellitimide), PMDA-Bz, demonstrated that the intensity and sharpness of the multiple (001) reflections corresponding to the fiber repeat always increased as a result of post-imidization annealing at temperatures up to 450°C due to the continuous improvement in the intermolecular packing [18].

The diffraction pattern of PMDA-Bz-*o*-OH film resulting from the thermal imidization at 300°C for 60 min presents similar 001 peaks (Fig 4A) along with a broad and intense amorphous halo at



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figure 3. FTIR spectra of PMDA-Bz-*o*-OR polyimides after heating at 450 °C for 1 h under vacuum

17.5 degrees (5.1 Å). Heating at 350°C resulted in an increase in the intensity and sharpness of all reflections observed indicating the improvement in the intermolecular packing. However, further heating at 400°C under vacuum led to almost complete disappearance of the fiber repeat 001 accompanied by a diminution and broadening of the intermolecular peak around 5.1 Å (Fig 4C). Similar disordering was also observed for the *o*-methoxy and *o*-acetoxy poly(pyromellitimide)s heated at 400°C under

PMDA-Bz [18]. vacuum and this presents an important difference with respect to non-substituted

Amorphization of the *ortho* substituted polyimides took place at notably lower temperatures than the temperature of their thermal decomposition in nitrogen, by TGA, and coincided well with the beginning of the imide-to-benzoxazole rearrangement. It would be logical to propose that this disordering was caused by the formation of the intrinsically irregular macrochains constituted by both imide and benzoxazole unites of different contour lengths. Intramolecular packing could not be improved even at the conversion to benzoxazole above 90% because of indefinite type of substitution of the phenylene rings resulting from the non-selective rearrangement and further decarboxylation of pyromellitic units (see Scheme 2).

The imide-to-benzoxazole rearrangement of the *o*-acetoxy polyimides based on 2,2'-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane was previously reported by Likhatchev et. al. [7]. The rearrangement in that case started at lower temperature and proceeded to a deeper conversion than for the corresponding *o*-hydroxy polyimides, as indicated by both TGA and FTIR. This was explained by higher reactivity of the *o*-acetoxy group in the imide-to-benzoxazole rearrangement due to the "leaving group" effect [7,8]. The results of the thermo gravimetric analysis of PMDA-Bz-*o*-OAc looked similar. This polymer started to lose weight at temperatures lower by 100-130°C than the *o*-hydroxy poly(pyromellitimide) PMDA-Bz-*o*-OH (see Fig 2 and Table 2). However, the FTIR measurements indicated that the conversion to benzoxazole attained for the *o*-acetoxy polyimide was significantly lower. It can also be seen that the TGA curve for PMDA-Bz-*o*-OAc shown in Fig 2 is more complicated, presenting three derivative peaks instead of only two typical for PMDA-Bz-*o*-OH and PMDA-Bz-*o*-OCH₃.

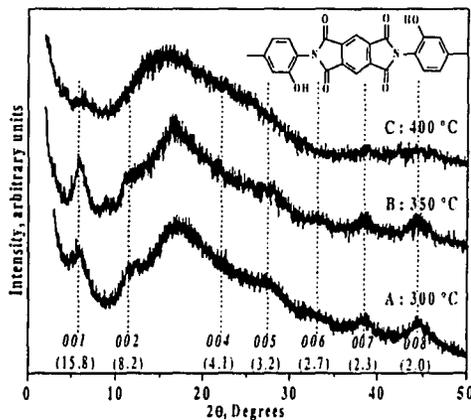


Figure 4. WAXS patterns of PMDA-Bz-*o*-OH films heated for 1 h under vacuum at 300°C (A), 350°C (B), and 400°C (C)

TGA of the polyisoimide PMDA-BZ-*o*-OAc(CF₃) resembled general features of the thermogravimetric curves shown in Fig 2 for the *o*-acetoxy polyimide but the latter polyisoimide started to loose weight at notably lower temperatures. FTIR spectra recorded on the films heated to 300-400°C showed a high degree of isomerization to the imide structure and a very low conversion to benzoxazole.

The lower conversion to benzoxazole of the rod-like poly[(3,3'-diacetoxy-4,4'-diphenylene) pyromellitimide], as compared to those previously reported for the flexible chain polyimides derived from 2,2'-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane [7], may be due to the different type of substitution of the diamines in these polymers. Phenolic esters are known to undergo *Fries rearrangement* yielding *para*- and/or *ortho*-acylphenoles [19]. The particular direction and conversion of this reaction is strongly affected by the presence of any other substituent in the phenyl ring especially in the *meta* position. In 3,3'-diacetoxy-4,4'-diphenylene fragments of PMDA-BZ-*o*-OAc, *meta* position is occupied by a C-C bond bridging two phenyl rings of the benzidine moiety. The *para* and *ortho* positions with respect to the acetoxy groups remain vacant, and thus, might be active in the *Fries rearrangement*. This suggestion was supported by the appearance of the characteristic OH band around 3400 cm⁻¹ in the spectra of PMDA-Bz-*o*-OAc heated at 350°C.

In the *o*-acetoxy moieties derived from 2,2'-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane, the *para* position with respect to the acetoxy groups is occupied by a hexafluoropropane bridging group and there is no *meta* substituent. This might enhance the reactivity of the *o*-acetoxy substituent in the imide-to-benzoxazole rearrangement. The chemistry of *ortho*-acetoxy-imides is presently being explored using model compounds, the results will be reported.

Conclusions

Poly(4,4'-diphenylene pyromellitimide)s with *ortho* OH, OCH₃, or OAc groups in the diamine moiety were prepared by either thermal or chemical imidization of the corresponding PAA. It was found that cyclodehydration of the *ortho*-hydroxy poly(amic acid) was accompanied by the acylation of OH group leading to the formation of *ortho*-acetoxy substituents. The polyisoimide PMDA-BZ-*o*-OAc(CF₃) with *o*-trifluoroacetoxy groups in the benzidine moiety was completely soluble in DMF and NMP above 60°. All *ortho*-substituted polyimides studied underwent imide-to-benzoxazole rearrangement when heated above 350°C that led to the disordering in their intermolecular packing as registered by WAXS. The reactivity of *o*-OCH₃ substituents in this reaction was comparable with those previously reported for the *ortho* hydroxy groups [7-8,10]. The conversion of *ortho*-acetoxy polyimide PMDA-BZ-*o*-OAc was notably lower. The pathway of this reaction will be further studied using low molecular weight model compounds.

Acknowledgements. The authors are grateful to Miguel Canseco, Leticia Baños and Carmen Vázquez-Ramos for their valuable contribution to this work. This work was carried out under the financial support from CONACYT, grant No. 27163-U.

References

1. Ghosh MK and Mittal KL (1996) Polyimides: Fundamentals and applications Marcel Dekker New York
2. Oishi Y, Shirasaki M, Kamimoto M, Imai Y (1993) J Polym Sci Part A Polym Chem 31:293
3. Moy TM, McGrath JE (1994) J Polym Sci Part A Polym Chem 32:1903
4. Yu D, Gharavi A., Yu L (1995) Macromolecules 28:784
5. Kim EH, Moon IK, Kim HK, Lee MH, Han SG, Yi MH, Choi KY (1999) Polymer 40:6157
6. Kardash IY, Pravednikov AN (1967) Vysokomol Soyed B9:873
7. Likhatchev D, Gutierrez-Wing C, Kardash I, Vera-Graziano R (1996) J Appl Polym Sci 59:725
8. Likhatchev D (2001) Polyimides and other high temperature polymers Editor KL Mittal 1:78
9. Kardash IY, Likhatchev D, Nikitin NV, Ardashnikov AY, Kozlova NV, Pravednikov AN (1985) Polym Sci USSR 27:1961
10. Tullios GL, Powers JM, Jeskey SJ, Mathias LJ (1999) Macromolecules 32:3598
11. Pyo SM, Kim SI, Shin TJ, Park YH, Ree M (1999) J Polym Sci Part A Polym Chem 37:937
12. Kim SI, Shin TJ, Pyo SM, Moon JM, Ree M (1999) Polymer 40:1603
13. Simonov AP, Basov VP, Braz GI, Voznesenskaya NN, Yakubovich A (1970) Khim Geterotsikl Soedin 2:292
14. Bassignans P, Cogrossi C, Gandino M (1963) Spectrochim Acta 19:1855
15. Ehlers GF, Fishch RK, Powell WR (1973) J Polym Sci Symp 43:55
16. Bruma M, Mercer F, Schulz B, Dietel R, Newman W (1994) Polym Adv Technol 5:535
17. Kardash IY, Ardashnikov AY, Yakubovich VS, Braz GI, Yakubovich A, Pravednikov AN (1967) Vyskomol Soedin A9:914
18. Likhatchev D, Chvalun SN (2001) Polyimides and other high temperature polymers Editor KL Mittal 1:163
19. March J (1985) Advanced Organic Chemistry Wiley & Sons New York

