

00571



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO  
EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**EFFECTO DE LA ESTRUCTURA QUÍMICA  
SOBRE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DE  
LAS POLIIMIDAS AROMÁTICAS**

**T E S I S**  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS  
(FISICOQUÍMICA)**

**P R E S E N T A**

**Q. LUZ MARÍA LAZO JIMÉNEZ**



**Posgrado**  
**Ciencias**  
**Químicas**

DIRECTOR DE TESIS: DR. DMITRI LIKHATCHEV  
MÉXICO, D.F. 2004

0332142



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la  
UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el  
contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Luz María Lazo

Jiménez

FECHA: 28.05.04

FIRMA: 



**BIÓL. FRANCISCO INCERA UGALDE**

Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado

**P r e s e n t e**

Me es grato informarle que la alumna **LUZ MARÍA LAZO JIMÉNEZ**, con número de cuenta 82429085 y expediente 5961048, presentará su examen para optar por el grado de Maestro en Ciencias Químicas (Fisicoquímica), quien defenderá el proyecto de investigación titulado: "EFECTO DE LA ESTRUCTURA QUÍMICA SOBRE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DE LAS POLIIMIDAS AROMÁTICAS", ante el siguiente jurado:

Presidente	Dr. Luis Felipe del Castillo Dávila	Instituto de Inv. en Materiales, UNAM
Vocal	Dr. Rafael Herrera Nájera	Facultad de Química, UNAM
Secretario	Dr. Emilio Orgaz Baqué	Facultad de Química, UNAM
Primer suplente	Dr. Federico del Río Portilla	Instituto de Química, UNAM
Segundo suplente	Dra. Ana María Martínez Vázquez	Instituto de Inv. en Materiales, UNAM

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

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cd. Universitaria, D.F. a 01 de diciembre de 2003.

**A t e n t a m e n t e.**

**DR. MIGUEL COSTAS BASÍN**  
Coordinador del Programa

c.c.p. Integrantes del Jurado  
Sección Escolar de la Coordinación de Posgrado, Facultad de Química  
Interesado  
Expediente

# *Dedicatoria*

*El esfuerzo de llevar a buen fin este trabajo se lo dedico a las personas que amo profundamente y que forman parte de mi.*

*Mi esposo*

*Roberto Escudero Derat.*

*A mis padres*

*Rosa Jiménez Galicia*

*Arturo Lazo Villanueva*

*A mis hermanas y hermanos*

*REL, Verónica, Paty, Car y Eduar*

# *Agradecimientos*

Al *Dr. Dmitri Likhatchev* por el conocimiento y la experiencia que adquirí sobre polímeros de alto rendimiento al realizar el presente trabajo bajo su dirección.

A la *Dra. Ana Martínez* por la co-tutoría del presente trabajo. La Dra. Ana dirigió con gran interés la parte de la simulación molecular. Le agradezco el valioso tiempo que me dedicó para la comprensión general del tema.

Al *CONACyT* por la beca de nivel maestría que recibí durante el periodo del 1° de marzo del 2000 al 28 de febrero del 2001. Así como por la extensión de Beca Proyecto de Investigación otorgada durante el periodo 1° marzo del 2001 al 30 de septiembre del 2001.

Al *Instituto de Investigaciones en Materiales* donde se desarrolló la presente investigación, a *Facultad de Química* donde realicé los estudios necesarios para obtener este posgrado y por supuesto a mi querida alma *mater* la *UNAM* por todo.

A mis amigos y compañeros de maestría: *Ada Lizette Cruz*, *Eduardo Jardón*, *Carlos Carreón*, *Ma. Eugenia Vázquez*, *Carlos Frigolet*, *Gioconda Ponzanelli*, *Sergio Meléndez*, *Águeda Solís*, por su amistad.

A mis colegas del laboratorio: *Luz Castellanos*, *Octavio Ortiz*, *Diego Guzmán*, *Ignacio Pérez*, *Sergio Granados*, *Edgar Espinoza*, *Amadeo Cabrera*, *Salvador Araujo* con quienes compartí el lugar de trabajo y un buen tiempo.

A algunos amigos del IIM por su compañía mientras escribía: *Francisco Morales*, *Richard Falconi*, *Alejandro Duran*, *Edgar Vázquez*, *Ivan Hernández* y *Consuelo García*, entre otros.

A la *Q. Carmen Vázquez Ramos* y al *Q. Miguel Ángel Canseco*, por su excelente disposición para apoyar a los estudiantes con los análisis termogravimétricos.

A *Marco Vinicio Vázquez* por su ayuda con el programa Molekel.

Al *Dr. Chuvalum* (del Instituto Karpof, Rusia) y a *Ignacio Pérez* por los espectros de rayos-X.

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

# ***Contenido***

<b><i>Introducción</i></b>	<b><i>i</i></b>
<b><i>Objetivos</i></b>	<b><i>1</i></b>
<b><i>Capítulo 1. Antecedentes</i></b>	<b><i>2</i></b>
<b><i>1.1. Polímeros convencionales en aplicaciones ópticas</i></b>	<b><i>3</i></b>
<b><i>1.2 Poliimidas aromáticas lineales</i></b>	<b><i>9</i></b>
1.2.1 Propiedades generales de las poliimidas aromáticas lineales	11
1.2.2 Propiedades ópticas de las poliimidas aromáticas lineales	14
1.2.3 Importancia del color en la aplicación de las poliimidas aromáticas lineales	21
<b><i>1.3. Transferencia de carga como origen del color en las poliimidas aromáticas</i></b>	
1.3.1 Transferencia de carga intermolecular	25
1.3.2 Transferencia de carga intramolecular	28
1.3.3 Criterios de transferencia de carga en las poliimidas aromáticas	
1.3.3.1 Propiedades electrónicas de los monómeros	29
1.3.3.2 Conformación de las poliimidas aromáticas	34
1.3.3.3 Orden o empaquetamiento molecular en las poliimidas aromáticas	35
<b><i>1.4 Influencia del proceso de obtención sobre el color de las poliimidas</i></b>	
1.4.1 Síntesis de las poliimidas aromáticas por el método de dos pasos	38
1.4.1.1 Síntesis de ácido poliámico	40
1.4.1.2 Imidación térmica del ácido poliámico	44
1.4.1.3 Imidación química del ácido poliámico	46
<b><i>1.5 Compuestos modelo</i></b>	<b><i>50</i></b>

## ***Capítulo 2. Desarrollo Experimental***

<b><i>2.1 Sujetos de investigación</i></b>	51
<b><i>2.2 Materiales de síntesis</i></b>	55
<b><i>2.3 Desarrollo experimental</i></b>	58
2.3.1 Síntesis de monómero 4,4'-diaminotrifenilmetano	59
2.3.2 Síntesis de las poliimidas aromáticas lineales	60
2.3.2.1 Síntesis de ácido poliámico	61
2.3.2.2 Obtención de las poliimidas por imidación térmica	63
2.3.2.3 Obtención de las poliimidas por imidación química	64
2.3.3 Síntesis de las poliisoimidas aromáticas lineales	66
2.3.3.1 Obtención de las poliisoimidas por isoimidación química	66
2.3.3.2 Obtención de las poliimidas por isomerización térmica de las poliisoimidas	67
<b><i>2.4 Métodos de caracterización de las poliimidas aromáticas</i></b>	68
2.4.1 Determinación de la viscosidad inherente	68
2.4.2 Caracterización por espectroscopia infrarrojo (FTIR)	69
2.4.3 Caracterización por espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)	71
2.4.4 Caracterización por difracción de rayos-X (WAXD)	73
2.4.5 Análisis termogravimétrico	73
<b><i>2.5 Metodología de detalles computacionales</i></b>	74

**Capítulo 3. Resultados y Discusión**

<b>3.1 Complejos de transferencia de carga como origen del color en las poliimidas aromáticas</b>	<b>77</b>
3.1.1 Caracterización del peso molecular por viscosimetría	77
3.1.2 Caracterización de la estructura química por espectroscopia infrarrojo (FTIR)	78
3.1.3 Caracterización y análisis de los espectros de absorción de Ultravioleta-Visible	81
3.1.4 Análisis de la habilidad electro-donante y electro-aceptora de los monómeros	88
3.1.5 Análisis de la conformación de las poliimidas	96
3.1.6 Efecto del grado de ordenamiento molecular en las poliimidas aromáticas	101
<b>3.2 Efecto del método de síntesis sobre el color de las poliimidas aromáticas</b>	<b>110</b>
3.2.1 Análisis de los espectros de absorción UV-Visible de las películas de poliimida obtenidas por las dos rutas de ciclo deshidratación, térmica y química	110
3.2.2 Isómeros isoimida como origen del color en las poliimidas aromáticas obtenidas por ciclo deshidratación química	118
3.2.3 Efecto del ordenamiento a nivel molecular de las poliimidas obtenidas por imidación química sobre el espectro de absorción UV-Visible	131
3.2.4 Origen del color en las poliisoimidas aromáticas	133
<b>3.3 Estudio teórico de compuestos modelo en el marco de funcionales de la densidad (TFD)</b>	
3.3.1 Compuestos modelo	139
3.3.2 Análisis de la geometría de los compuestos modelo	140
3.3.3 Análisis de los orbitales moleculares frontera de los compuestos modelo	144
<b>Capítulo 4. Conclusiones</b>	<b>146</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>149</b>

# *Introducción*

Los estudios existentes sobre las propiedades fisicoquímicas y la aplicación de los polímeros han planteado diferentes objetivos en distintos periodos de tiempo. En las dos últimas décadas del siglo pasado el avance del desarrollo tecnológico en áreas como la de comunicación a larga distancia, la industria electrónica, microelectrónica, aeroespacial y militar principalmente demanda nuevos materiales poliméricos. Entre las demandas se plantea que estos nuevos materiales posean de manera simultánea una combinación de propiedades ópticas y térmicas. Esto es una alta transparencia en el intervalo visible junto con una estabilidad térmica a temperaturas elevadas.

En general, el número de polímeros que poseen tanto las propiedades ópticas como las propiedades termo-mecánicas de forma simultánea es reducido. Los polímeros convencionales como poli(metacrilato de metilo), poliestireno, policarbonato presentan excelentes propiedades ópticas (i.e. transparencia en el intervalo visible e infrarrojo que va desde 350 nm hasta 1600 nm) que les permiten tener un aceptable funcionamiento en aplicaciones ópticas. Sin embargo, estos polímeros presentan baja estabilidad térmica ( $T_g \approx 100-150^\circ\text{C}$ ) lo cual limita su uso en esta área.

Por otro lado, existen polímeros heteroaromáticos resistentes a temperaturas elevadas que pueden considerarse una alternativa para utilizarse en aplicaciones ópticas. Las poliimididas pertenecen a este grupo. Estos polímeros se clasifican como de alto desempeño por la excelente combinación de sus propiedades térmicas ( $T_g > 400^\circ\text{C}$ ), y mecánicas, pero presentan una transmitancia del 80% en el visible. La cual hace que éstas no cumplan con la transparencia necesaria en el campo de la óptica.

Sin embargo, en el caso de las poliimididas su estructura química permite que se pueda modificar para inducir un balance de las propiedades ópticas sin sacrificar sus propiedades térmicas. Con lo cual, estos polímeros pueden cubrir ambos aspectos de la demanda específica requerida en los nuevos materiales poliméricos que se aplican en el campo de la óptica.

El propósito de esta investigación es establecer las bases fisicoquímicas en las cuales se sustenta el desarrollo de las nuevas poliimididas con color controlado. El objetivo general es presentar a las poliimididas aromáticas como una alternativa de polímeros para aplicaciones ópticas con estabilidad térmica a temperaturas elevadas. El objetivo específico es investigar el origen de la absorción en el visible de las poliimididas aromáticas lineales. De aquí que el presente trabajo se inscriba en el área de estudio de las propiedades ópticas de los polímeros en estado sólido.

Para determinar el origen de la absorción en el visible de las poliimididas aromáticas se investigará su estructura molecular. Las propiedades de las poliimididas en estado sólido pueden entenderse en términos de las propiedades de las unidades estructurales que las componen. Las poliimididas se obtienen por el método convencional de dos pasos. En el primer paso se forma el prepolímero llamado ácido poliámico a partir de dos monómeros aromáticos un dianhídrido y una diamina primaria. Y en el segundo paso se forma la poliimida a partir de este prepolímero por cualquiera de las dos rutas, imidización térmica o imidización química.

Las estructuras químicas de los materiales originales, los monómeros, se mantienen en la poliimida formada. Por lo tanto, el origen de la absorción en el visible se determinará por las propiedades que presentan las estructuras de estos monómeros.

El proceso de transferencia de carga definido por R. S .Mulliken se plantea como el origen de la absorción en el visible de las poliimidias. Sin embargo, este proceso en estado sólido no se entiende en su totalidad a pesar de la variedad de estudios que se han realizado en este campo. Estos estudios han probado la existencia de dos tipos de transferencia de carga, *intra e intermolecular*. Diferenciar el tipo de proceso de transferencia que ocurre es difícil y hasta el día de hoy surgen preguntas y se mantiene el escepticismo sobre el tipo de proceso que domina la absorción en el visible.

En los espectros de absorción electrónica de las poliimidias las bandas de absorción debidas a la formación de complejos de transferencia de carga se traslapan con otras bandas de absorción permitidas lo que provoca que sea más difícil aislarlas y definir las. Este traslape de bandas conduce a los investigadores en esta área a confiar fuertemente en evidencias indirectas para explicar el proceso. Evidencias tales como los desplazamientos del borde de la cola de absorción del espectro y recientemente en cálculos teóricos sobre la energía de transferencia de carga en compuestos modelo.

Actualmente aún no hay información cuantitativa sobre cual es la contribución que cada uno de estos procesos de interacción puede aportar a la absorción en el visible de las poliimidias cuando ambos tipos de interacción coexisten.

Las poliimidias son insolubles en la mayoría de los disolventes orgánicos. Debido a esto se propuso una alternativa para analizar las propiedades de los monómeros que la definen. Se optó por la simulación molecular de dos compuestos modelo.

Uno de estos compuestos modelo representa las características electrónicas de una imida y el otro las de un isómero estructural análogo a la imida llamado isoimida.

Dado que la energía de transición de los orbitales HOMO-LUMO es equivalente a la diferencia entre la afinidad electrónica y el potencial de ionización de la molécula de acuerdo con el teorema de Koopmans. La energía de transición HOMO-LUMO de los dos compuestos modelo se obtendrá a través de un cálculo teórico que se basa en el marco de la teoría de funcionales de la densidad. La diferencia de energía entre ambos orbitales moleculares se relaciona con la energía de transferencia de carga que se expresa en la teoría de R. S. Mulliken. Se espera que la estructura electrónica del compuesto modelo se refleje en sus propiedades ópticas.

En una segunda parte el análisis se orientará al efecto que el método de obtención produce sobre la absorción de las poliimidias. El método de obtención convencional es el de dos pasos mencionado previamente. El prepolímero que se obtiene en el primer paso se convertirá en el segundo paso a la poliimida final por vía térmica o química. La posibilidad de obtener la misma poliimida por dos vías nos conduce a analizar la diferencia que el método de obtención produce sobre la absorción de la poliimida obtenida en cada caso.

La absorción en el visible de las poliimidias obtenidas por ambas vías se analizará por medio de espectroscopia UV-Visible. Las poliimidias que se obtienen por la ruta de imidación química pueden contener debido al proceso el isómero isoimida.

En este trabajo se propone una metodología para identificar el efecto que produce este isómero sobre la absorción en el visible de las poliimidias. Ésta se basa en el análisis de la conversión térmica de este isómero a la poliimida correspondiente.

Además las poliisoimidas son solubles en disolventes orgánicos a diferencia de las poliimidas análogas; aprovechando esta característica será posible identificar de forma experimental el tipo de transferencia de carga que favorecen.

De manera similar al compuesto modelo tipo imida se obtendrá la diferencia de energía entre los orbitales HOMO-LUMO para el compuesto modelo tipo isoimida. De igual manera esperamos que las propiedades electrónicas del compuesto modelo se reflejen en las propiedades ópticas del mismo.

Los estudios sobre propiedades fundamentales de los polímeros han estado siempre en la base del desarrollo de nuevos materiales poliméricos. Del impacto que estos nuevos polímeros tienen en el desarrollo tecnológico en áreas como la de comunicación a grandes distancias viene el intenso interés que existe por predecir propiedades ópticas como el grado de absorción en el visible de nuevos polímeros.

Grupos de investigación tecnológica como la NASA, IBM, Lucent Technologies, Hitachi, Du Pont pertenecientes a países desarrollados como Estados Unidos, Japón, Australia, Alemania, Francia entre otros junto con los grupos de investigación de las universidades de estos países mantienen el interés de generar nuevos materiales poliméricos útiles en aplicaciones ópticas.

Estos grupos han investigado un gran número de materiales poliméricos y han conseguido generar unos cuantos polímeros que cumplan con los requisitos planteados. Es por ello que la modificación de las propiedades ópticas de las poliimidas sigue siendo hasta ahora un campo de intensa investigación.

# Objetivos

El objetivo general es presentar a las poliimidas aromáticas como una alternativa de polímeros para aplicaciones ópticas con estabilidad térmica a temperaturas elevadas. El objetivo específico es investigar el origen de la absorción en el visible que presentan las poliimidas aromáticas lineales.

El estudio de propiedades fundamentales como es la absorción en el visible nos da la oportunidad de establecer las bases fisicoquímicas en las cuales se basa el desarrollo de nuevas poliimidas con color controlado.

Las metas propuestas a desarrollar son:

- ◆ Determinar el efecto de la estructura química de las poliimidas aromáticas sobre la absorción en el visible que éstas presentan. Para ello se realizará un estudio sistemático de sus propiedades estructurales y se analizarán sus espectros electrónicos en el intervalo UV-visible. Las poliimidas se caracterizarán por FTIR y se observará el grado de ordenamiento que presentan por difracción de rayos-X.
- ◆ Determinar el efecto de la ruta de síntesis sobre la coloración de las poliimidas aromáticas. Lo cual se realizará por la comparación entre los espectros de absorción UV-visible de las poliimidas obtenidas por imidación térmica y por imidación química. Ambas poliimidas se caracterizaran por espectroscopia de absorción, FTIR, y se observara el grado de ordenamiento por difracción de rayos-X.
- ◆ Determinar la estructura electrónica de dos compuestos modelo. Estos compuestos representan las características electrónicas de los sistemas tipo imida e isoimida. Esta determinación tiene como fin entender la naturaleza electrónica de cada fragmento del sistema y la contribución sobre las propiedades ópticas. La determinación se realizará a través del cálculo de la distribución de densidad electrónica en los orbitales moleculares HOMO y LUMO de los compuestos. Este cálculo se define en el marco de la teoría de funcionales de la densidad.

# Capítulo 1.

## *Antecedentes*

Los estudios sobre las propiedades fisicoquímicas y la aplicación de los polímeros han perseguido diferentes objetivos en distintos periodos de tiempo. En las dos últimas décadas del siglo pasado, el avance del desarrollo tecnológico en áreas como la de comunicación a larga distancia, la electrónica, microelectrónica, aeroespacial y militar principalmente demanda nuevos polímeros. Estos nuevos materiales poliméricos deben poseer de manera simultánea una combinación de propiedades ópticas y térmicas.

Las aplicaciones de estos materiales son muy variadas en las diferentes áreas. En el área de comunicación a larga distancia se aplican como componentes para sistemas ópticos de satélites<sup>[2]</sup> y revestimiento para fibras ópticas<sup>[3, 4]</sup>. En el área de opto-electrónica como se aplican como parte fundamental en las guías de onda<sup>[5, 6]</sup> y en la fabricación de sensores ópticos<sup>[8, 9]</sup>. En la industria microelectrónica se utilizan en la fabricación de interconexiones<sup>[9]</sup>. En la industria del *hardware* para computadoras como interconectores ópticos<sup>[7]</sup>, así como en el almacenamiento de datos en discos y fichas para grabado óptico<sup>[14]</sup>. En la industria aérea y aeroespacial se utilizan como recubrimiento protector en celdas solares<sup>[2, 12, 13]</sup>. En el área de la medicina se utilizan en instrumentación biomédica, en oftalmología<sup>[14-16]</sup> y como fibras especiales utilizadas con propósitos médicos<sup>[52]</sup>. En usos más generales como filtros, adhesivos<sup>[12, 17]</sup>, artículos domésticos y de empaque<sup>[14, 16]</sup>.

De las aplicaciones mencionadas algunas se basan en polímeros convencionales, es decir, polímeros que poseen carbón en la cadena principal como son: poliestireno, PS, policarbonato, PC, polimetacrilato de metilo, PMMA, y algunas otras se basan en polímeros de cadena heteroatómica, como son las poliimidias, PI, polieterimidias, PEI, y polisulfonas. La principal propiedad que diferencia a estos dos grupos es la estabilidad térmica que presenta cada uno.

Las propiedades intrínsecas de los polímeros están directamente relacionadas con la estructura química que poseen así como con el método de obtención. Ambos factores definen entre otras características el color, el grado de transparencia, la resistencia termo-mecánica, el valor de la constante dieléctrica, las temperaturas de transición vítrea y de fusión, la solubilidad así como la estabilidad al medio ambiente por mencionar algunas. La combinación de estas propiedades determina el tipo de aplicación del polímero.

### ***1.1 Polímeros convencionales en aplicaciones ópticas***

Los materiales que se utilizan en el campo de la óptica se clasifican de acuerdo con la transparencia que presentan en los diferentes intervalos del espectro electromagnético, i.e. materiales transparentes en el intervalo ultravioleta, en el visible y en el infrarrojo.

Los polímeros con transparencia óptica en la región visible existen sólo en un número limitado (*tabla 1*). Estos polímeros deben poseer necesariamente una combinación adecuada de propiedades ópticas y térmicas de manera simultánea. Dentro de las características ópticas principales para obtener polímeros acromáticos se encuentran un porcentaje de transparencia alto en la región visible y una baja dispersión.

Tabla 1.1 Índices de refracción y propiedades relacionadas<sup>[14,16,17]</sup>.

Material	$\eta_D^{20}$	$v_d$	%T	$\alpha \times 10^{-5}$ (cm/cm°C)	$T_s$ (°C)	$K \times 10^4$ (cal/seg*cm°C)	$A_{H_2O}$ (24h)
Polimetacrilato de metilo, (PMMA.	1.491	<b>57.2</b>	92	6.0	85	4-6	0.3
Poliestireno, (PS).	1.590	<b>30.9</b>	88	6.4-6.7	80	2.4-3.3	0.03
Copolímero (NAS) <sup>b</sup> (30%estireno-70%acrílico)	1.562	<b>34.7</b>	90	5.6	85	4.5	0.15
Copolímero (SAN) <sup>b</sup> (estireno-acrilonitrilo)	1.567	<b>35.3</b>		6.4	75	2.8	0.28
Policarbonato, (PC).	1.585	<b>29.8</b>	89	6.7	120	4.7	0.2-0.3
Polimetilpenteno (PMP) <sup>b</sup> Poli (4-metil-1-penteno)	1.466	<b>56.4</b>		11.7	115	4.0	0.01
Poliamida (Nylon 6-6) <sup>a</sup>				8.2	80	5.1-5.8	1.5-3.0
Polisulfona <sup>c</sup>	1.633			2.5	160	2.8	0.1-0.6
Termopolímeros (ABS) acrilonitrilo-butadieno- estireno			80	7.8-12.0			0.08
Policiclohexilmetacrilato							
Polialil diglicol carbonato (ADC)	1.499	<b>57.8</b>		12.0	100	4.9	
Polietersulfona				5.5	200	3.2-4.4	
Policlorotrifluoroetileno <sup>a</sup>				4.7	200	6.2	0.003
Polifluoro vinilideno <sup>a</sup>				7.4-13	150		0.05
Polieterimida (PEI)	1.66	<b>18.3</b>		5.6	170		0.25

$v_d$  – valor de Abbe (inverso de la dispersión,  $D$ ), %T - por ciento de transmitancia,  $\alpha$  - coeficiente de expansión térmica lineal,  $T_s$  - temperatura de servicio máxima (temperatura por debajo de la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , a la cual el material mantiene su estabilidad térmica),  $K$  – constante térmica,  $A_{H_2O}$  - absorción de agua. **a**-semicristalino, **b**- se utilizan en pequeñas cantidades, **c**-generalmente no se usa.

$$D = \frac{\eta_F - \eta_C}{\eta_D - 1}$$

$$v_d = \frac{\eta - 1}{\Delta\eta}$$

El índice de refracción para los polímeros generalmente se reporta con respecto a la línea D (589.3 nm) del sodio<sup>[14, 16, 17]</sup>. El cambio del índice de refracción con respecto a la longitud de onda nos da la dispersión ( $d\eta/d\lambda$ ). Para los polímeros la dispersión,  $D$ , generalmente se especifica, por el llamado valor de Abbe,  $v_d$ , definido como el inverso de la dispersión<sup>[14, 16, 17]</sup>. El número de Abbe es un índice del grado de dispersión. En general un valor de Abbe alto y un valor de índice de refracción alto son deseables para un elemento óptico refractivo.

Los índices de refracción de los polímeros convencionales aplicados en óptica son bajos. Los polímeros que poseen carbón en la cadena principal, tienen índices de refracción entre 1.3-1.6<sup>[16, 34]</sup>. En la práctica, los materiales disponibles comercialmente exhiben un intervalo de índice de refracción más limitado entre 1.46 y 1.66 como se observa en la tabla 1. Los valores de Abbe,  $v_d$ , para estos materiales varían considerablemente desde cerca de 100 hasta a bajo de 20<sup>[14, 16-18]</sup>.

Los componentes fabricados a base de polímeros ópticos son moldeados. Las propiedades ópticas exactas de una pieza no pueden por tanto ser cuantificadas *a priori* antes de la manufactura del elemento. De hecho las propiedades ópticas precisas del bulto del material en un elemento óptico son virtualmente una función del material en sí mismo y del proceso por el cual se produce.

Algunos de los materiales de la tabla 1 como: la poliamida (Nylon-6,6) el cloruro y fluoruro de polivinilideno, y poli(4-metil-1-penteno), PMP, son semicristalinos. El grado de cristalinidad varía de acuerdo al método de obtención. Cuando los polímeros son curados a temperaturas elevadas por arriba de su temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , pueden ocurrir procesos de ordenamiento como es la cristalinidad, lo que produce fluctuaciones en el índice de refracción al producir centros de dispersión.

Los polímeros ópticos son generalmente homopolímeros. Los pocos copolímeros como SAN (estireno-acrilonitrilo) y NAS (estireno-acrílico) se pueden preparar dentro de un intervalo limitado de composiciones debido a que fuera de ese intervalo de composiciones se inicia la formación de dos fases no-homogéneas. El hecho de que existan dos fases incrementa la dispersión de luz. Lo cual altera el índice de refracción del material.

Además de las propiedades ópticas mencionadas existen otros parámetros físicos y químicos que se consideran para la aplicación de los materiales poliméricos.

- **Dependencia del índice de refracción con respecto a la temperatura, reportada como coeficiente termo-óptico a temperatura ambiente;  $(d\eta/dT)$  ( $\times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ ). ✓✓✓**
- Índice refractivo de inhomogeneidad.
- Anisotropía óptica o birrefringencia  $\Delta\eta$  (mecánica o eléctrica).
- Pérdida Óptica,  $\alpha$  (dB/cm).
- Frecuencia de burbujas o inclusiones
- **Temperatura de transición vítrea,  $T_g$ . ✓✓✓**
- **Coeficiente de expansión térmica lineal,  $\alpha$  ( $\text{cm}/\text{cm}^{\circ}\text{C} \times 10^{-5}$ ). ✓✓✓**
- Tensión residual de formación
- Constante térmica,  $k \times 10^4$  (cal/seg  $\text{cm}^{\circ}\text{C}$ ).
- Densidad,  $\delta$  ( $\text{Kg}/\text{cm}^3$ )
- Módulo elástico o de Young,  $\sigma$  (Gpa)
- Estabilidad a química (baja solubilidad, baja permeabilidad, baja absorción).
- Estabilidad a la humedad ( baja absorción de agua ).
- Estabilidad a la radiación (baja absorción de radiación )
- Constante dieléctrica,  $\epsilon$  (Hz)

De esta lista de propiedades algunas pueden ser o no ser relevantes para una aplicación en particular. Sin embargo, la expansión térmica lineal,  $\alpha$ , y el cambio del índice de refracción con la temperatura,  $d\eta/dT$ , cambian las propiedades Gaussianas del sistema<sup>[18]</sup>.

Por tanto en el caso de las aplicaciones en óptica el segundo criterio de mayor importancia es la estabilidad térmica de los polímeros. El ambiente térmico debe ser considerado con anticipación dependiendo del tipo de aplicación a la que se destine el polímero. Los polímeros convencionales poseen temperaturas de servicio bajas, en algunos casos no mayores de 60°C y el límite podría acercarse a 250 °C para algunos polímeros fluorados.

De los polímeros que se presentan en la tabla 1 el número de los que poseen tanto las propiedades ópticas como las propiedades termo-mecánicas necesarias útiles en aplicaciones ópticas de alta calidad se reduce drásticamente. En la tabla 2 se muestran algunos de los polímeros que tienen un aceptable funcionamiento en aplicaciones ópticas de alta calidad.

*Tabla 1.2 Principales propiedades físicas y termo-mecánicas de polímeros convencionales<sup>[14,16,17]</sup>.*

<b>Propiedad</b>	<b>PMMA</b>	<b>PS</b>	<b>PC</b>	<b>SAN</b>
Índice de refracción ( $\eta$ )				
F, 486.1 nm	1.497(8)	1.604(1)	1.574(4)	1.574(4)
D, 589.3 nm	1.491(7)	1.590(3)	1.5853	1.504
C, 656.3 nm	1.489(2)	1.584(9)	1.576	1.558(3)
Valor de Abbe ( $\nu$ )	57.4	30.9	29.9	34.8
Transmitancia (%)	92	88	89	90
Dispersión, $D \times 10^{-2}$	1.75	3.25	2.97	2.85
Temperatura de transición vítrea, $T_g(^{\circ}C)$	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>145</b>	---
$d\eta/dT$ ( $\times 10^{-4}/^{\circ}C$ )	-8.5	-1.2	-1.43	-1.1
Coefficiente de expansión térmica lineal, $\alpha$ ( $10^{-5} ^{\circ}C^{-1}$ )	6.5	6.3	6.75	6.5
Módulo de Young ( $10^4$ Kg/cm <sup>2</sup> )	3.02	3.16	2.43	3.30

Los polímeros como polimetacrilato de metilo, PMMA<sup>[21, 22, 30]</sup>, poliestireno, PS<sup>[30]</sup> y policarbonato, PC<sup>[23, 30]</sup>, tienen excelente transparencia óptica en la longitud de onda del visible y han sido usados como materiales para una variedad de componentes ópticos, así como componentes opto-electrónicos, en guías de onda planas estables a temperatura baja (85°C)<sup>[21, 24]</sup>.

Estos polímeros presentan excelentes propiedades ópticas. El poli metacrilato de metilo, PMMA, y el poli estireno, PS, presentan transparencia en el intervalo 0.35-1.6  $\mu\text{m}$ <sup>[14]</sup>, i.e. desde 350 nm del espectro visible hasta 1600 nm en el espectro infrarrojo, sus índices de refracción se encuentran entre 1.4-1.6, presentan coeficientes de expansión térmica lineal entre 6-7 ( $\times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) compatibles con una variedad de sustratos.

En general, la mayoría de estos polímeros presentan coeficientes termo-ópticos ( $d\eta/dT \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$ ) superiores una magnitud al de los materiales de vidrio<sup>[21, 25]</sup>, lo cual es una ventaja, que permite el control de la temperatura en un intervalo amplio, resultando en componentes activos, tales como “*switches*” termo-ópticos y atenuadores variables<sup>[20, 21]</sup>.

Sin embargo, estos polímeros presentan baja estabilidad térmica ( $T_g \approx 100\text{-}250^\circ\text{C}$ )<sup>[20, 25, 26]</sup>, lo cual reduce su aplicación en las áreas donde los procesos de manufactura demandan estabilidad térmica a temperaturas altas por tiempos prolongados (arriba de 400  $^\circ\text{C}$ )<sup>[6, 20]</sup>. Ejemplos de estos procesos se encuentran en la industria electrónica, en proceso de fabricación de los tarjetas de circuitos impresos, PCB, (*Printed Circuit Boards*)<sup>[20]</sup>, en la industria opto-electrónica, i.e. en los procesos de formación de las guías de onda y tableros de circuitos opto-electrónicos integrados, OEGB<sup>[20]</sup> y en el área aeroespacial en arreglos de celdas solares y sistemas de control de temperatura<sup>[12]</sup>, entre otras.

Los polímeros con propiedades ópticas adecuadas actualmente se utilizan como componentes de equipos opto-electrónicos. En particular, éstos se han investigado para aplicaciones como guías de onda en interconexiones flexibles de circuitos opto-electrónicos integrados. Una propiedad prioritaria que se busca en estos polímeros ópticos es que posean una alta estabilidad térmica con el fin de proveer compatibilidad con el proceso de fabricación de los circuitos integrados<sup>[5, 6,20, 21]</sup>.

La aplicación de los polímeros con propiedades ópticas adecuadas a este tipo de sistemas genera una demanda específica. Los polímeros útiles en aplicaciones ópticas deben poseer una alta estabilidad térmica a temperaturas elevadas. Los polímeros convencionales basados únicamente en la cadena de carbono no cumplen con esta demanda. Por otro lado, existen polímeros resistentes a altas temperaturas los polímeros heteroaromáticos<sup>[34, 35]</sup> que son el logro más impresionante de la química de polímeros orgánicos realizado durante las pasadas dos décadas. Por tanto considerar a los polímeros heteroaromáticos, como es el caso particular de las poliimididas, es una alternativa en el campo de la óptica.

## ***1.2 Poliimididas aromáticas lineales***

Las poliimididas son materiales de industriales de alto rendimiento, estables en un intervalo amplio de temperaturas extremas, importantes debido a la excelente combinación de sus propiedades termo-mecánicas, eléctricas, físicas y químicas y por su facilidad de procesamiento. En cuanto a las propiedades ópticas las poliimididas convencionales presentan absorción en el visible. La excelente combinación de sus propiedades básicas termo-mecánicas motivó que éstas hayan sido investigadas en la última década para mejorar el balance de propiedades ópticas. Las poliimididas tienen un gran potencial para aplicarse como materiales ópticos con estabilidad térmica<sup>[27-33]</sup>.

Las poliimidas son polímeros orgánicos heteroaromáticos resistentes a altas temperaturas<sup>[36-39]</sup> que contienen grupos imida cíclicos en la cadena principal de la macromolécula (figura 1).

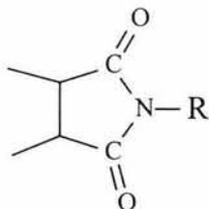


Figura 1. Esquema del grupo imida

Dependiendo de la estructura de los radicales adjuntos al grupo imida, R, las poliimidas pueden ser alifáticas, alicíclicas o aromáticas, lineales o tridimensionales. Las poliimidas aromáticas lineales (figura 2) son las más importantes y representativas de esta familia por que poseen la más alta resistencia térmica y química de todas las poliimidas

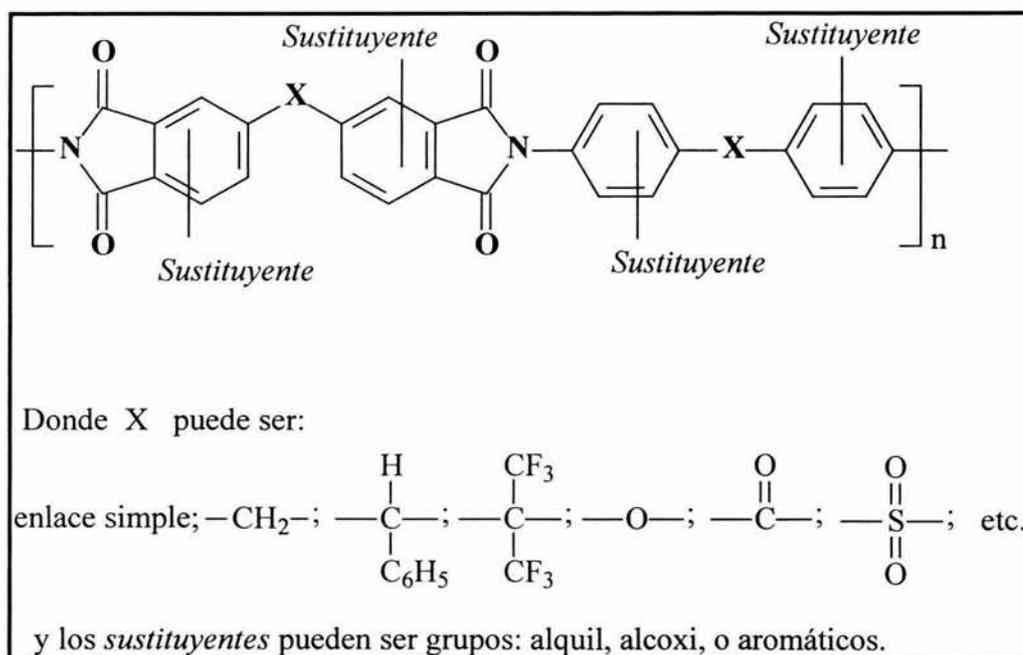


Figura 2. Esquema general de las poliimidas aromáticas lineales

1.2.1 Propiedades generales de las poliimidas aromáticas lineales

La mayoría de las poliimidas son insolubles y no se funden debido a sus estructuras aromáticas y heteroaromáticas planares. Estas presentan excelente estabilidad térmica, baja inflamabilidad y altas temperaturas de transición vítrea. La temperatura de transición vítrea de este tipo de poliimidas es superior a la de los polímeros convencionales utilizados en aplicaciones ópticas, ejemplos de estas se muestran en la figura 3.

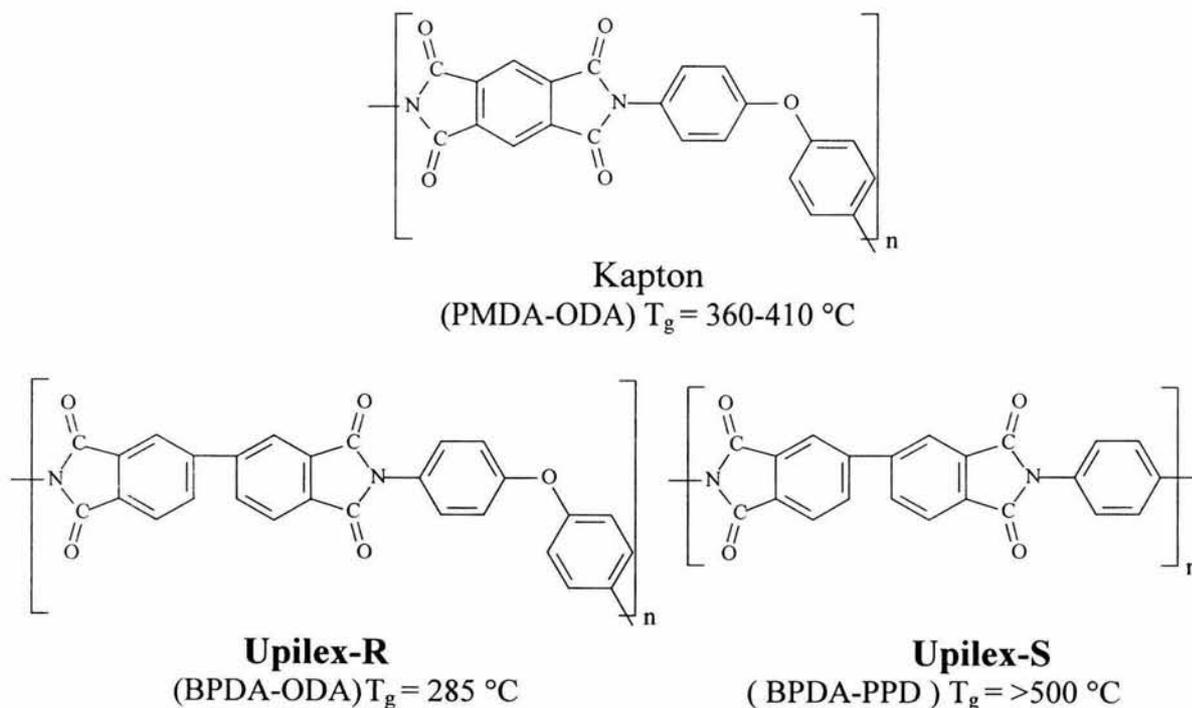


Figura 3. Ejemplos de Poliimidas convencionales

Las poliimidas como PMDA-ODA, (la cual tiene la misma estructura que la primer poliimida que se produjo a nivel comercial por Dupont, llamada Kapton<sup>[40, 41]</sup>), mantienen sus propiedades eléctricas, físicas y químicas dentro de un intervalo de temperaturas extremas que va desde  $-269$  a  $400^\circ\text{C}$ <sup>[42-44]</sup>.

En general las poliimidas convencionales tipo Kapton han sido ampliamente utilizadas en los campos de microelectrónica y aeroespacial. Por la excelente combinación de sus propiedades termo-mecánicas y eléctricas (tabla 1.3).

Tabla 1.3 Principales características de algunas poliimidas comerciales de alto rendimiento <sup>[39, 43]</sup>.

Nombre comercial	Kapton HN (Du Pont)	Novax (Mitsubishi)	Upilex (Ube Industries)	
			Tipo R	Tipo S
Estructura Química película (25µm)	PMDA-ODA	PMDA-ODA/ 3,3'Dimetilbencidina	BPDA-ODA	BPDA-PPD
<b>Propiedades Térmicas</b>				
Temperatura de servicio (°C)	-269 a 400			
Temperatura de transición vítrea, T <sub>g</sub> , (°C)	<b>360-410<sup>b</sup></b>	<b>350</b>	<b>285</b>	<b>&gt;500</b>
Temperatura de fusión, T <sub>f</sub> , (°C)	No funde			No funde
Coeficiente de expansión térmica lineal, α (ppm/°C), (a 23°C) (a 200-400°C)	<b>20</b> <b>48</b>			
Conductividad térmica (cal / cm*seg*°C) x 10 <sup>-4</sup>	2.87			
<b>Propiedades Mecánicas(a 23°C)</b>				
Módulo elástico (Gpa)	2.5	6.9	2.6	6.2
Esfuerzo producido por elongación al 5%(Mpa)	90	207	83	180
Resistencia a la ruptura por tracción (Mpa)	231	324	172	276
Elongación a la ruptura (%)	72	40	130	30
<b>Propiedades Eléctricas</b>				
Resistividad volumétrica(Ω-cm)	1.5x10 <sup>17</sup>	10 <sup>16</sup>	10 <sup>17</sup>	10 <sup>17</sup>
Resistencia dieléctrica (kV/mm)	303	200	280	286
Constante dieléctrica (10 <sup>-3</sup> Hz)	<b>3.4</b>	<b>3.0</b>	<b>3.2</b>	<b>3.3</b>
Factor de disipación (10 <sup>-3</sup> )	1.8	0.7	4.0	1.3
Absorción de agua (%)	<b>&lt;1.3</b>			

La aplicación de las poliimididas convencionales se había limitado a las áreas de microelectrónica y aeroespacial debido a que sus propiedades dieléctricas y de estabilidad térmica y ambiental no satisfacían los requerimientos para otro tipo de aplicaciones como las que se requieren en el campo de la óptica.

Entre estas propiedades, las poliimididas debían modificar el grado de absorción en el intervalo visible, disminuir el coeficiente de estabilidad térmica, la constante dieléctrica y la constante de absorción de agua. Hasta principios de los años noventa no existían poliimididas que tuvieran estas propiedades de manera simultánea <sup>[28]</sup>.

La mayoría de las poliimididas convencionales utilizadas hasta finales de los años setenta poseían una constante de expansión térmica lineal,  $\alpha$ , comparativamente alta (40-60 ppm°C<sup>-1</sup>) con respecto a la de sustratos, como son el aluminio, el cobre (7ppm °C<sup>-1</sup>), el silicón(2.3-2.8 ppm °C<sup>-1</sup>) y dióxido de silicio<sup>[27, 29]</sup>. Sin embargo, en la década de los ochenta Numata <sup>[46, 47]</sup> y colaboradores desarrollaron y reportaron poliimididas convencionales con bajo coeficiente de expansión térmica lineal, comparable a la de los sustratos. A partir de los años noventa aparecieron en forma comercial nuevas poliimididas fluoradas, aplicadas tanto al campo de la electrónica como al de la óptica con constantes de expansión térmica comparables a la de los sustratos (3.6 x10<sup>-5</sup>/°C)<sup>[31]</sup>.

Las poliimididas aplicadas como intercapas dieléctricas requieren de una constante dieléctrica baja, la cual es de vital importancia para la velocidad de propagación de la señal<sup>[48]</sup>. Las constantes dieléctricas de las poliimididas convencionales ( $\epsilon = 3.6-3.0$  MHz)<sup>[49]</sup> están en el mismo intervalo que la mayoría de polímeros orgánicos convencionales. La diferencia es que éstas mantienen sus propiedades termo-mecánicas en un intervalo de temperaturas que no esta disponible para los

polímeros orgánicos convencionales. Las nuevas poliimidas modificadas exhiben constantes dieléctricas menores ( $\epsilon = 2.9-2.6\text{MHz}$ )<sup>[49]</sup>.

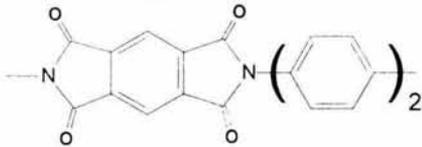
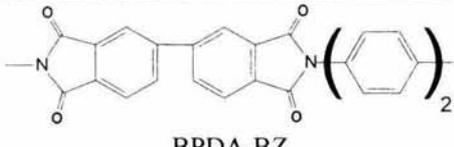
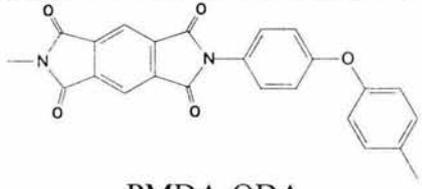
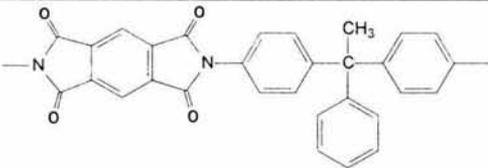
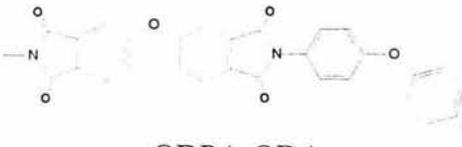
Los polímeros aplicados en el área de microelectrónica y óptica requieren de una constante de absorción de agua baja. Ésta es necesaria para mantener en el caso de los equipos eléctricos, la estabilidad eléctrica y prevenir la corrosión del metal y en el caso de los equipos ópticos para evitar fluctuaciones en el índice de refracción y evitar pérdidas por dispersión de luz. Las poliimidas convencionales presentan absorción de agua en aproximadamente 2%, que es un valor alto. Las poliimidas modificadas actuales aplicadas a óptica llegan a tener valores de 0.2%<sup>[27]</sup>

En el área espacial se requiere que los polímeros sean transparentes al menos en un intervalo amplio de la región visible del espectro electromagnético y que posean alta estabilidad a la radiación<sup>[2,13]</sup>. Las poliimidas convencionales son estables a radiación de alta energía. Estas son superiores a prácticamente todos los polímeros *comoditis* con respecto a la estabilidad bajo irradiación de electrones, protones, neutrones, rayos- $\gamma$  y luz ultravioleta<sup>[43]</sup>. Pero no satisfacen las propiedades ópticas necesarias para ésta y otras aplicaciones.

### 1.2.2 Propiedades ópticas de las poliimidas aromáticas lineales

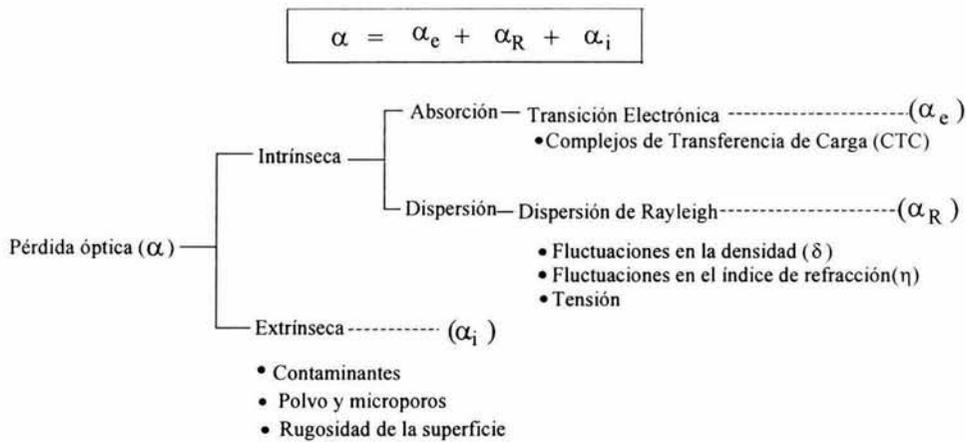
Las poliimidas convencionales tienen altos índices de refracción que oscilan entre 1.69 para poliimidas semiflexibles y 1.78 para poliimidas rígidas (*tabla 1.4*). Éstas presentan una transmitancia del 80% en el intervalo visible<sup>[92]</sup> que representa una pérdida óptica grande<sup>[21-26]</sup>. Ésta pérdida óptica se debe entre otros procesos, a una intensa absorción de las poliimidas en la región visible. La absorción que se observa va desde el amarillo-ámbar hasta el rojo profundo, dependiendo de la estructura de las poliimidas.

Tabla 1.4 Índice de refracción y propiedades relacionadas <sup>[36]</sup>.

No.	Poliimida (designación)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\eta_D^{20}$	% Transmitancia
1	 PMDA-BZ	1430	>1.78	80
2	 BPDA-BZ	1400	>1.78	80
3	 PMDA-ODA	1410	1.70	80
4	 PMDA-TPE	1290	1.68	80
5	 ODPA-ODA	1370	1.69	80

La intensa investigación que se realizó durante la última década<sup>[27-33]</sup> en las áreas de microelectrónica y aeroespaciales buscando que las poliimidas tuvieran las propiedades previamente mencionadas derivó en nuevas poliimidas aromáticas lineales. Estas nuevas poliimidas tienen un gran potencial en el campo de las comunicaciones ópticas.

El control de propiedades ópticas en este campo es muy importante. Entre las principales propiedades están la transparencia óptica en la región visible del espectro electromagnético y el índice de refracción. Materiales con baja pérdida óptica (*figura 4*) y control en el índice de refracción además de la alta estabilidad térmica se requieren en esta área.



*Figura 4. Diagrama de factores involucrados en la pérdida óptica.*

En los últimos años diversos investigadores han estudiado como modificar las propiedades de las poliimidas con el objetivo de alcanzar un balance óptimo de las propiedades requeridas para aplicaciones en óptica.

Investigadores de la NASA Langley Research Center como Anne K. St. Clair, Therry L. St. Clair. y colaboradores<sup>[1,12,50,51,37]</sup> desde 1980 hasta la fecha, han invertido una cantidad de esfuerzos grande en investigar el efecto de la variación sistemática de la estructura de las poliimidas sobre sus propiedades. Ellos han trabajado sobre la hipótesis de que las interacciones electrónicas tienen una influencia considerable sobre las propiedades de las poliimidas aromáticas lineales. Este esfuerzo ha sido dirigido a disminuir o eliminar este tipo de interacciones en las poliimidas, primero con el fin de mejorar el fluido termoplástico y posteriormente reducir el color, aumentar la solubilidad y disminuir la constante dieléctrica.

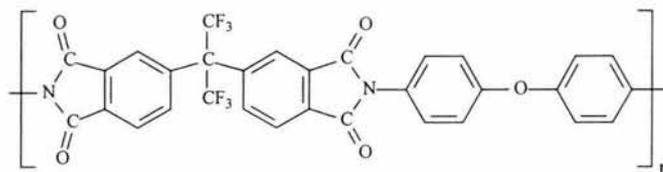
St. Clair, T. L. *et al.* demostraron que las poliimidas que incluyen en la cadena principal grupos hexafluoroisopropilideno ( $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ ), presentan bajos índices de refracción y una alta transparencia<sup>[1,12]</sup>. Las poliimidas que incorporar este tipo de grupos a la cadena principal reducen su absorción en el visible. Este tipo de grupos separa los grupos cromóforos tal que reduce la formación de complejos de transferencia de carga y esto disminuye la absorción en el espectro visible de la poliimida resultante.

S. Hayashida *et al.*<sup>[7]</sup> muestran como el contenido de flúor en las poliimidas afecta el índice de refracción. Ellos demuestran que conforme el contenido de flúor se aumenta en el polímero el índice de refracción disminuye.

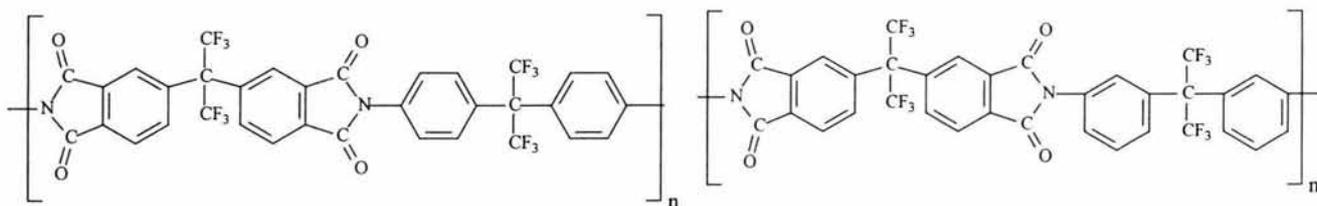
De acuerdo con la refracción molar, la refracción atómica del flúor es más baja que la del hidrógeno, lo cual reduce el índice de refracción, cuando los grupos C-H son sustituidos o reemplazados con grupos C-F. Las poliimidas altamente fluoradas tienen índices de refracción más bajos que las poliimidas con menor contenido de flúor. Introducir grupos como hexafluoroisopropilideno ( $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ ), es un método para el control y ajuste efectivo del índice de refracción, mientras los requerimientos como alta transparencia y estabilidad térmica se satisfacen.

Las poliimidas fluoradas son un ejemplo de las nuevas poliimidas con transparencia óptica controlada en la región visible del espectro electromagnético. Estas poliimidas presentan las características adecuadas para aplicaciones en óptica integrada.

C. Feger *et al.*<sup>[6]</sup> han reportado poliiimidias fluoradas con índices de refracción a bajo de 1.6, pérdida óptica <0.1dB/cm, que se obtuvieron en condiciones de proceso optimizadas de temperaturas de curado a 300°C.



a) HFDA-ODA [curada a 300°C  $\eta=1.5949$ ]



b) HFDA-HFDAM-44 [curada a 300°C  $\eta=1.5405$ ]

c) HFDA-HFDAM-33 [curada 300°C  $\eta=1.5466$ ]

Figura 5. Estructuras de algunas poliiimidias fluoradas<sup>[32]</sup>.

Las estructuras químicas de estas poliiimidias [figura 5a HFDA-ODA, figura 5b) HFDA-HFDAM-44 y figura 5c) HFDA-HFDAM-33] contienen el grupo hexafluoroisopropilideno (-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-) en uno o en ambos monómeros. se observan en la figura 5.

Estas poliiimidias se sintetizaron a partir del mismo dianhídrido, HFDA (hexafluoroisopropilideno-2,2'-bis(anhídrido ftálico)) y las siguientes diaminas oxidianilina, ODA, y hexafluoroisopropilideno-2,2'-bis(4-aminobenceno), HFDAM-4, y el isómero en posición *meta* de HFDAM-4, hexafluoroisopropilideno-2,2'-bis(3-aminobenceno), HFDAM-3, respectivamente. Las tres películas de poliiimida presentan índices de refracción paralelo al plano de orientación menores que 1.6.

Las películas de poliimidas preparadas por imidación térmica a partir de las películas de sus precursores los ácidos poliámicos, depositadas éstas sobre un substrato generan sin excepción birrefringencia. La anisotropía óptica o birrefringencia ( $\Delta\eta$ ) en las poliimidas se origina por la orientación de un substrato sobre un plano. Las condiciones del proceso de curado en las poliimidas tiene influencia sobre las propiedades ópticas.

T. Matsuura y colaboradores<sup>[27-30]</sup> han sintetizado poliimidas fluoradas (figura 6a) con propiedades como son alta transparencia, baja pérdida óptica, bajo coeficiente de expansión térmica, como se reporta en la tabla 1.5.

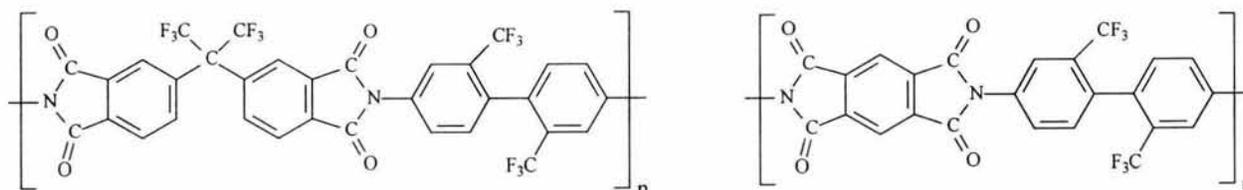


Figura 6. Estructuras de las poliimidas (a) 6FDA/TFDB y (b) PMDA/TFDB.

Tabla 1.5 Características de poliimidas fluoradas<sup>[27]</sup>.

	6FDA/TFDB	PMDA/TFDB
Contenido de flúor (%)	31.3	23.0
Viscosidad intrínseca ( $\eta_{int}$ ) (medida en soln. de ácido poliámico, APA).	1.00	1.79
Temperatura de descomposición (°C), (10% pérdida de peso en atmósfera de N <sub>2</sub> ).	<b>569</b>	610
<b>Temperatura de transición vítrea (°C), (medida por DSC).</b>	<b>335</b>	>400
Constante dieléctrica, (a 1 Mhz)		
película seca	<b>2.8</b>	3.2
película mojada (50% RH atmos)	<b>3.0</b>	3.2
<b>Índice de refracción, (<math>\lambda=589.6\text{nm}, 20^\circ\text{C}</math>)</b>	<b>1.556</b>	1.647
Razón de absorción de agua (%) (después de 3 días).	0.2	0.7
Coeficiente de expansión térmica lineal, medido entre 50-300°C. $\alpha$ , (°C <sup>-1</sup> ).	<b><math>4.8 \times 10^{-5}</math></b>	$3 \times 10^{-6}$

La poliimida **6FDA/TFDB**, preparada a partir del dianhídrido 2,2-bis(3,4-dicarboxifenil) hexafluoropropano (6FDA) y la diamina 2,2'-bis(trifluorometil)-4,4'-diaminobifenil, curada a 350°C, tiene baja constante dieléctrica, una baja absorción de agua, bajo índice de refracción, tiene una pérdida óptica de 0.7dB/cm a 630nm. Ésta poliimida presenta alta transparencia óptica en la región visible y es altamente soluble en disolventes polares.

Las poliimidias fluoradas son un ejemplo de las nuevas poliimidias con transparencia óptica controlada en la región visible del espectro electromagnético pero no son las únicas que presentan estas características existen otro tipo de variaciones que también generan poliimidias con transparencia óptica

Otro ejemplo son las poliimidias organo-solubles generalmente amorfas como HQDPA-DMMDA. Estas presentan alta transparencia en el visible. Estas poliimidias incorporan en su estructura química varios grupos éter.

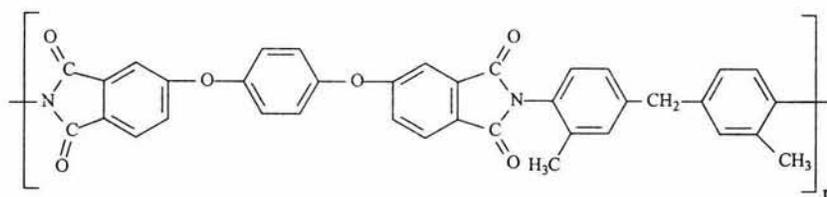


Figura 7. Estructura de la poliimida HQDPA-DMMDA

Las películas delgadas de poliimidias de éste tipo de poliimida se han reportado en aplicaciones sobre pantallas de cristal líquido<sup>[52]</sup> debido a su casi 100% de transparencia en el visible y a su birrefringencia negativa. Las propiedades ópticas de estas poliimidias están relacionadas con el método de obtención. Las poliimidias organo-solubles están siendo sintetizadas vía policondensación de un paso, esto evita la formación de microporos y por tanto mejora las propiedades ópticas y eléctricas.

La modificación de las propiedades ópticas de las poliimidas sigue siendo un campo de intensa investigación fundamental. Nuevos copolímeros de poliimidas se están diseñando<sup>[55]</sup>. Una nueva clase de materiales como nanocompositos de poliimida-TiO<sub>2</sub><sup>[55]</sup> con alta transparencia óptica y alta estabilidad térmica, así como sistemas híbridos de polímero orgánico(imida)-inorgánico (silice)<sup>[56]</sup>, con un alto grado de homogeneidad óptica y baja constante dieléctrica, están surgiendo como nuevos materiales. Estos nuevos materiales buscan aplicación en las futuras generaciones de sistemas ópticos (*figura 8*).

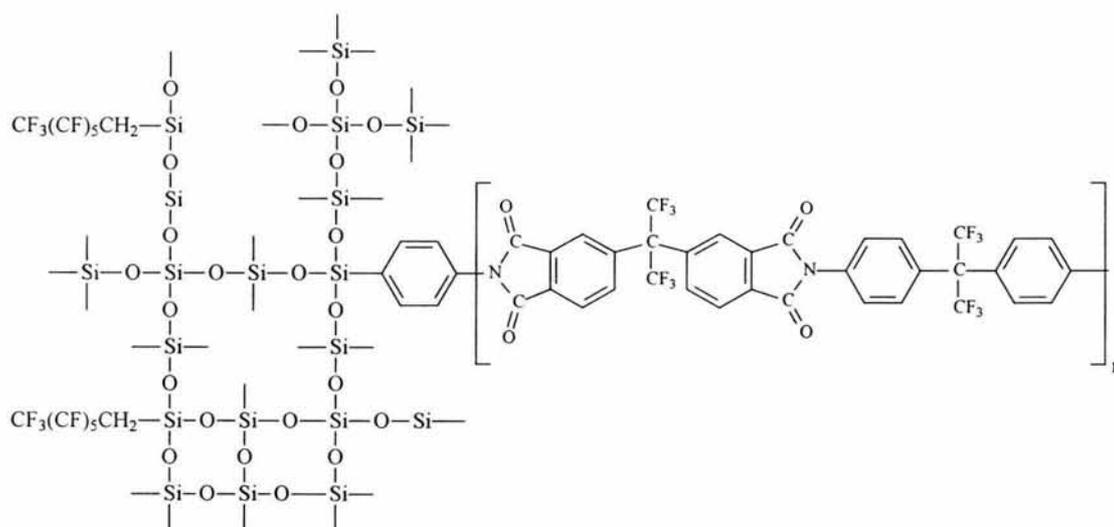


Figura 8. Sistema híbrido orgánico-inorgánico; compuesto de poliimida-silice.

### 1.2.3 Importancia del color en la aplicación de las poliimidas aromáticas lineales

En las aplicaciones ópticas el color o el grado de absorción en el intervalo visible de las poliimidas tiene una gran influencia sobre el tipo de aplicación. Ejemplo de esta importancia se presenta en las siguientes aplicaciones.

Las poliimididas convencionales tipo Kapton presentan una absorción intensa en el visible lo cual no afecta su aplicación como capas dieléctricas aislantes. Debido a que en este tipo de aplicación la propiedad fundamental que se requiere es una constante dieléctrica baja y estas poliimididas cumplen con ella.

Las poliimididas fluorada a pesar de presentar un ligero grado de absorción en el intervalo visible tienen diversas aplicaciones en el campo de las comunicaciones, en el campo aeroespacial y en el campo de la medicina. Ejemplos de estas aplicaciones se encuentran los recubrimiento para fibra óptica<sup>[3, 4, 26]</sup> que operan a alta temperatura en sistemas de comunicación de larga distancia, como recubrimiento protector en los arreglos de celdas solares utilizadas en los satélites<sup>[2,13]</sup> y como medio de transmisión en guías de onda plana<sup>[5,6, 21,30, 33]</sup>. Estas ultimas tienen una gran variedad de aplicaciones como interconectores ópticos<sup>[7, 10, 20, 25, 33]</sup>. Como fibras especiales con fines médicos<sup>[52]</sup> entre otras aplicaciones.

Las poliimididas fluoradas que se utilizan como recubrimiento de fibra óptica<sup>[3, 4]</sup> presentan un color que va desde amarillo tenue a dorado. En ésta aplicación tienen como condición fundamental, ( $\eta_1 > \eta_2$ ), poseer un índice de refracción menor ( $\eta_2$ ) que el *core* de la fibra ( $\eta_1$ ). Las poliimididas fluoradas tienen un índice de refracción bajo, lo cual se correlaciona con una pérdida óptica baja y una transparencia en el visible alta.

Las películas de poliimididas que actúan como recubrimiento protector sobre los arreglos de celdas solares<sup>[2]</sup> en el área espacial requieren una alta resistencia a la radiación y una transparencia óptica en el visible por arriba de 500 nm. Se sabe que los arreglos de celdas solares se usan para la producción de energía eléctrica en el espacio y el máximo de energía solar ocurre a esta longitud de onda.

Evitar pérdidas de energía por absorción de la película protectora, así como evitar posible calentamiento por disipación de la energía en forma de vibraciones es indispensable. De tal forma que, las poliimididas útiles para esta aplicación son las que presentan una transparencia en el visible a partir de 500 nm.

Algunas de las fibras especiales<sup>[52]</sup> basadas en poliimididas fluoradas de aplicación médica presentan una absorción amarilla tenue en el intervalo visible. Este tipo de materiales combina las propiedades ópticas con las propiedades de los biomateriales (no-toxicas, biocompatibles) sin perder la resistencia a altas temperaturas adecuadas para procesos de esterilización.

Aplicaciones ópticas específicas de las poliimididas como pantallas de cristal líquido<sup>[53]</sup>, requieren una transparencia en el visible (400-800nm) de casi el 100%. Este requisito junto con un valor de birrefringencia negativo, el cual provee una extensión sobre los ángulos de visión de las pantallas hacen útiles a las poliimididas del tipo HQDPA-DMMDA.

Todas estas aplicaciones están relacionadas con la transparencia que las poliimididas presentan en el intervalo visible. En algunas de las aplicaciones mencionadas si la absorción en el visible que presentan las poliimididas es tenue o por debajo de una longitud de onda que se especifica no afecta su aplicación. Mientras que en otras aplicaciones el color controlado hasta el grado de ser acromático se convierte en una propiedad fundamental. De la importancia que tiene el control de la absorbancia en el intervalo visible de los materiales poliméricos como son las poliimididas surge el interés de conocer los fundamentos fisicoquímicos que la gobiernan.

### 1.3 Transferencia de carga como origen del color de las poliimidas aromáticas.

El color en las poliimidas puede ser afectado por diversos factores. Entre éstos por interacciones de transferencia de carga y condiciones de proceso (estructura de los monómeros, tipo de disolventes, temperatura y atmósfera del proceso de curado, producto de reacciones laterales (isoimidas), unidades cromóforas, etc). Entre esta variedad de parámetros primero se considera la absorción óptica debida a transiciones electrónicas<sup>[57-59]</sup>.

Dine-Hart y Wright<sup>[60]</sup> basados en datos sobre color, solubilidad y punto de fusión de compuestos modelo propusieron originalmente que procesos de transferencia de carga podían ocurrir en las poliimidas y en las imidas. A partir de éste estudio, muchos investigadores han descrito a las poliimidas aromáticas como cadenas de segmentos alternados de carácter electro-donador (fragmento de fenil amina) y electro-aceptor (fragmento de diimida) (figura. 9), entre los cuales puede ocurrir cualquiera de los dos procesos de transferencia de carga *intramolecular* o *intermolecular*.

Mulliken, R, S<sup>[61-63]</sup> desarrolló una teoría general sobre la transferencia de carga en complejos- $\pi$  1:1 que muchos investigadores encuentran útil para describir lo que llaman complejos de transferencia de carga *intermolecular*. Aplicando un razonamiento similar autores como Nagakura, S.<sup>[93]</sup>, Dewar, M, J, S<sup>[94]</sup>, Longuet-Higgins, H. C. y Murrell, J. N.<sup>[95]</sup> describen la formación de complejos de transferencia de carga *intramolecular* entre fragmentos aceptor y donador contiguos.

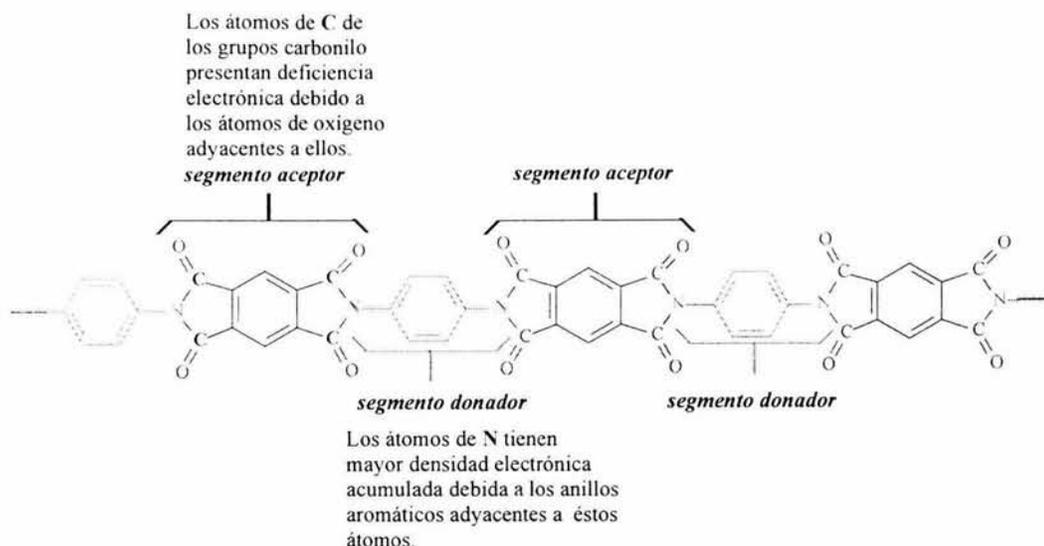


Figura 9. Esquema de poliimidas aromáticas lineales vistas como segmentos alternados Aceptor-Donador.

### 1.3.1 Transferencia de carga intermolecular.

De acuerdo con la teoría de Mulliken, los complejos- $\pi$  de transferencia de carga (CTC) comprenden *dos especies*, una que actúa como un electro-donador (D), y la otra que actúa como un electro-aceptor (A). Los complejos- $\pi$  débiles se describen en términos de orbitales moleculares como un híbrido entre dos estados, un estado de *no-enlace*  $\psi_0$  (D,A) y uno dativo o estado de *transferencia de carga*, TC,  $\psi_1$  ( $D^+ - A^-$ ), tal que la mezcla de estos dos estados nos dan el siguiente estado basal  $\psi_N$  y el estado excitado  $\psi_E$  :

$$\psi_N = a \psi_0(\mathbf{D-A}) + b \psi_1(D^+ - A^-) \quad \text{-----} \quad (1a)$$

↑  
*predomina el estado de no-enlce*

$$\psi_E = -b^* \psi_0(D- A) + a^* \psi_1(D^+ - A^-) \quad \text{-----} \quad (1b)$$

↑  
*predomina el estado de transferencia de carga*

Donde  $a$  y  $b$  son las contribuciones que cada estado aporta,  $a^* \cong a$  y  $b^* \cong b$ , típicamente  $|a|$  es mucho mayor que  $|b|$ , en el caso donde el enlace es predominantemente covalente, pero polar<sup>[59]</sup>.

Esto es, para la mayoría de los complejos, en el estado basal,  $\psi_N$ , las interacciones de transferencia de carga son pequeñas, la función de onda  $\psi_N$  contiene una pequeña cantidad de estructuras resonantes  $\psi_1(D^+-A^-)$ . Con una excitación por luz ultravioleta-visible (UV/Vis) la transición intermolecular provoca que la densidad electrónica se transfiera del  $D \rightarrow A$ . El estado excitado resultante,  $\psi_E$ , está comprendido casi totalmente por el estado de transferencia de carga. La transición al estado excitado más bajo correspondería a la transición de un electrón desde el orbital molecular más fácilmente ionizable de la molécula aromática hacia el orbital molecular más bajo desocupado. La relación  $b^2/a^2$  varía desde 0 para el proceso de no transferencia hasta  $\infty$  para la transferencia completa.

Haciendo notar que sobre las bases de mecánica cuántica el espectro de absorción debe incluir (en suma al espectro individual del donador, D, y del aceptor A, más alguna modificación por su interacción) una banda (normalmente en el intervalo visible y comúnmente en la región ultravioleta cercano) correspondiente a la absorción debida a la transición desde el estado basal al estado excitado y características del complejo como un todo.

La habilidad de transferir o aceptar densidad electrónica de un átomo se determina por su electronegatividad. La definición de electronegatividad dada por L. Pauling<sup>[59]</sup> dice “*La electronegatividad es la potencia de un átomo en una molécula para atraer electrones hacia sí mismo*”. Es evidente a partir de esta definición que la electronegatividad no es una propiedad del átomo aislado, sino fundamentalmente una propiedad de un átomo en una molécula, en el ambiente y bajo la influencia de los átomos que lo rodean.

Mulliken fue capaz de incluir la hibridación en su método que se basa en la energía de ionización ( $I_P$ ), y en la afinidad electrónica ( $E_A$ ).

Los cálculos de electronegatividad para las diversas hibridaciones involucran la estimación de *la energía de ionización del estado de valencia* y *la energía de afinidad electrónica del estado de valencia* mediante una modificación del estado básico. Las energías de ionización y de afinidad electrónica del estado de valencia no son los valores observados experimentalmente para el átomo aislado, sino aquéllas que se calculan para el átomo en su estado de valencia, esto es, en las condiciones que existe en la molécula.

De acuerdo con la teoría de transferencia de carga de Mulliken de complejos moleculares- $\pi$  débiles se ha mostrado que existe una relación directa entre la energía de transferencia de carga, ( $h\nu_{TC}$ ) y el potencial de ionización,  $I_p$ , de las moléculas que actúan como donador. Con las aproximaciones apropiadas<sup>[64]</sup>.

$$h\nu_{TC} = I_p - C_1 + C_2 (I_D - C_1)^{-1} \quad (2)$$

$C_1$  y  $C_2$  son constantes para una serie formada por diferentes donadores- $\pi$  interactuando con la misma molécula aceptora- $\pi$ . En muchos casos la relación lineal empírica

$$h\nu_{TC} = aI_p + b \quad (3)$$

se usa para ajustar los datos experimentales. Esto se ha propuesto como el valor más pequeño será la interacción de resonancia entre las moléculas del donador y del aceptor. La ecuación (3) se aplica para explicar los espectros electrónicos UV-Visible de complejos de transferencia de carga. Se debe notar que la ecuación lineal (3) es una aproximación de la ecuación parabólica (1) cuando se considera un intervalo límite del potencial de ionización.

La estabilización de los complejos en su estado basal es muy pequeña y por tanto la intercepción puede ser igualada a  $C_1$  en la ecuación (2). De acuerdo a la teoría

$$C_1 \cong E_A - E_c + W_0 \quad (4)$$

Donde  $E_A$  es la afinidad del aceptor,  $E_c$  representa la energía de interacción coulombica y  $W_0$  es la energía de estabilización del complejo en el estado basal por otras fuerzas diferentes a la de transferencia de carga. Si  $|E_A - E_c| \gg |W_0|$ , como lo es para los complejos débiles, la ecuación (4) llega a ser,

$$C_1 \cong E_A - E_c \quad (5)$$

B. Kotov et al.<sup>[97]</sup> propusieron por primera vez por en 1977 la formación de complejos de transferencia de carga (CTC) entre los grupos dianhídrido y diamina en diimidias polipiromelíticas utilizando espectroscopía UV. Ellos describen los cambios de color en estos materiales a partir de longitudes de onda ópticas en la cola de absorción, los autores atribuyen estos cambios de color a la formación de complejos de transferencia de carga (CTC).

### 1.3.2 Transferencia de carga intramolecular

Análoga a la transferencia de carga intermolecular, la transferencia de carga *intramolecular* puede ocurrir entre **dos fragmentos** adyacentes, uno electro-aceptor, A, y otro electro-donador, D. En las poliimidias, es de particular relevancia el caso de los sistemas (Donador – Aceptor) tal que los fragmentos D y A están separados por sólo un enlace.

La transición electrónica de estos sistemas se puede describir en términos de transiciones locales, que corresponden a la transición de fragmentos no perturbados y como transiciones de

transferencia de carga *intramolecular* que corresponden a la transferencia de densidad electrónica desde el orbital molecular enlazante (HOMO) de un fragmento hacia el orbital molecular anti-enlazante (LUMO) del fragmento adyacente.

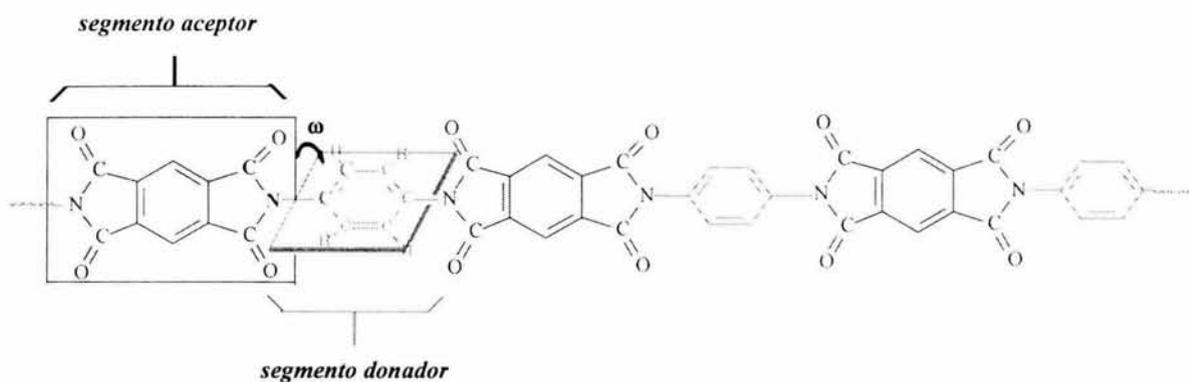


Figura 10. Esquema de poliimidas aromáticas y ángulo diedro ( $\omega$ ).

Una característica esencial de la transferencia de carga intramolecular<sup>[57]</sup> es su dependencia sobre el ángulo diedro,  $\omega$ , o de torsión. El ángulo diedro se define como el ángulo entre los planos que forman los fragmentos aceptor y donador (figura 10). La probabilidad para la transición de transferencia de carga intramolecular debe ser mayor en el límite de traslape  $\pi$  máximo, cuando los fragmentos son coplanares, y menos favorecida en el límite de traslape  $\pi$  mínimo, cuando los fragmentos están ortogonales entre sí.

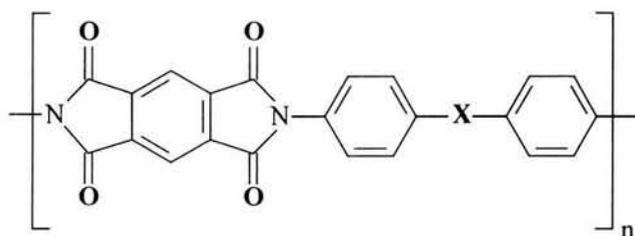
### 1.3.3 Criterios de transferencia de carga en poliimidas aromáticas lineales.

#### 1.3.3.1 Propiedades electrónicas de los monómeros.

La ecuación de Mulliken que describe la energía de transferencia de carga para complejos débiles establece la linealidad que deben presentar los valores de potencial de ionización del grupo donador,  $I_p$ , así como los de afinidad electrónica del grupo aceptor,  $E_A$ , con respecto a la energía de transferencia de carga.

Por tanto la linealidad de las habilidades electro-donantes y electro-atrayentes de los fragmentos de monómeros que componen la poliimida con respecto a la energía de transición es el criterio principal para establecer si las poliimididas presentan interacciones de transferencia de carga.

La afinidad electrónica ( $E_A$ ) y el potencial de ionización ( $I_P$ ) son parámetros electrónicos representativos que reflejan las propiedadesceptoras y donadoras de las moléculas. La estructura de las poliimididas ésta determinada por las propiedades electrónicas de los monómeros que la componen. Las poli(piromelitimidas) se basan en el anhídrido piromelítico, PMDA y en una diamina aromática primaria, la cual puede o no, tener algún grupo puente, X, en su estructura (figura 11).



Donde X puede ser:

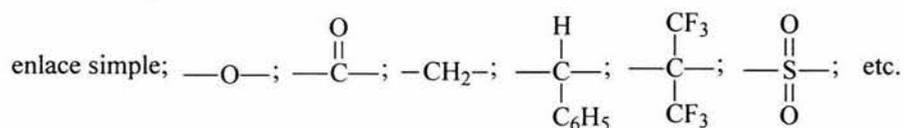


Figura 11. Esquema general de las poli(piromelitimidas).

En general la presencia de los grupos puente, situados en el segmento de la diamina o bien, en el segmento del dianhídrido, 1) influyen principalmente sobre las propiedades donadoras y receptoras de los monómeros 2) en la conformación de la cadena y 3) a interrumpir la extensión de la conjugación del sistema. Estos factores influyen directamente sobre las características del proceso de transferencia de carga.

En las piromelitimidas la afinidad electrónica ( $E_A$ ) del dianhídrido piromelítico, PMDA, se mantiene fija y los grupos puente se localizan en el fragmento de las diaminas. Por tanto, la habilidad electro-donante de las diaminas es la que se varía.

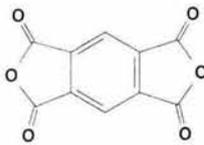
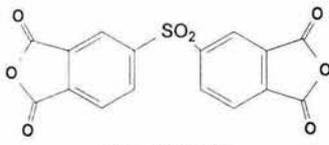
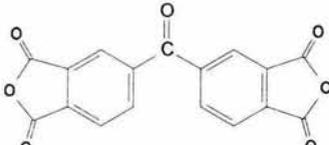
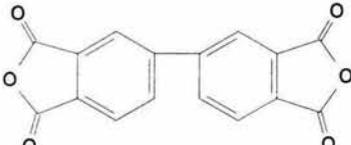
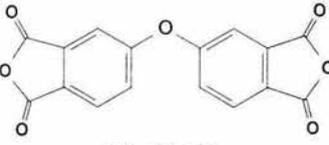
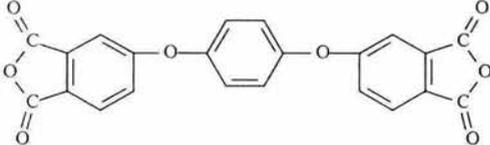
Los grupo puente,  $X$ , pueden aumentar o disminuir la capacidad electro-donadora y la capacidad electro-aceptora dependiendo de su electronegatividad. Cuando el grupo puente se ubica en el fragmento de la diamina y es donador de electrones (esto es tiene un delta positivo de densidad electrónica) como:  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ , éste contribuye por efecto inductivo al aumento de la habilidad electro-donante de la diamina. Lo que significa que el potencial de ionización debe disminuir. Por otro lado, cuando el grupo puente es un grupo electro-atrayente (deficiente en densidad electrónica) como:  $-\text{CF}_3-$ ,  $-\text{SO}_2-$ ,  $-\text{CO}-$ , éste disminuye la habilidad electro-donante de la diamina. Por tanto del potencial de ionización aumentará. En la *tabla 1.7* se reporta el potencial de ionización de varias diaminas que se utilizan en la obtención de poliimidas aromáticas.

Los grupos puente cuando están localizados en la molécula de los dianhídridos causan el efecto inductivo contrario al que sucede en las diaminas. En la *tabla 1.6* se reportan los valores de afinidad electrónica para los dianhídridos más comunes.

Los valores tanto de afinidad electrónica como los potenciales de ionización de los monómeros son útiles pero no pueden usarse directamente como los valores correspondientes de las partes químicas derivadas que forman las macromoléculas del polímero.

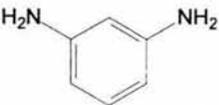
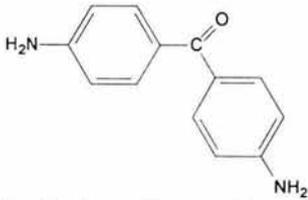
Para las imidas, así como sus heteroátomos derivados tales como los anhídridos y los tioanhídridos, se han reportado que tienen un orbital  $\pi$  anti-enlazante,  $\pi^*$ , bajo que actúa como un buen aceptor de densidad electrónica en complejos de transferencia de carga (CTC) con donadores  $\pi$  aromáticos<sup>[57-58]</sup>.

Tabla 1.6 Afinidad electrónica ( $E_A$ ) de dianhídridos aromáticos comunes <sup>[36-38, 82]</sup>.

Dianhídridos	Abreviación	$E_A$ (eV) <sup>a[68]</sup>
 <p>Dianhídrido 1,2,4,5-bencentetracarboxílico</p>	PMDA	1.90
 <p>Dianhídrido 3,3',4,4'-disulfuricotetracarboxílico</p>	DSDA	1.57
 <p>Dianhídrido 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico</p>	BTDA	1.55
 <p>Dianhídrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico</p>	BPDA	1.38
 <p>Dianhídrido 3,3',4,4'-oxidifthalic</p>	ODPA	1.30
 <p>Dianhídrido 4,4'-oxydiphthalic</p>	HQDA	1.12

a - Los valores se obtuvieron a través de datos experimentales polarográficos <sup>[69]</sup>.

Tabla 1.7. Potencial de ionización ( $I_p$ ), basicidad ( $pK_a$ ) y reactividad ( $k$ ) de las diaminas aromáticas con respecto al dianhídrido piromelítico (PMDA) <sup>[36-38,82]</sup>.

Diaminas	$pK_a$	Log $k$	$I_p$ (eV) <sup>[69]</sup>
 p-fenilendiamina, (PPD)	6.08	2.12	6.88
 4,4'-diaminobifenil (Bz)	4.60	0.37	7.01
 4,4'-diaminodifenileter, (ODA)	5.20	0.78	7.22
 m-fenilediamina, (MPD)	4.80	0	7.40
 4,4'-diaminobenzofenona, (4,4'-DABP)	3.10	-2.15	7.68

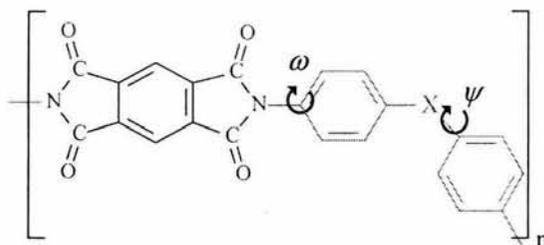
El fragmento de piromelitimida o diimida, en la de la cadena principal de las poli(piromelitimidas) tiene una habilidad electro-aceptora,  $E_A$ , cercana a la del monómero de dianhídrido piromelítico, PMDA <sup>[67]</sup>.

Por otra parte, se puede inferir que la habilidad electro-donadora,  $I_p$ , del fragmento derivado de las diamina en la cadena principal de las poliimidas, que posee dos grupos carbonilo como sustituyentes en el átomo de nitrógeno, debe ser mucho más baja que la del monómero de la diamina.

### 1.3.3.2 Conformación de la cadena en las poliimidas aromáticas.

Las características electrónicas de los fragmentos complementarios que forman las poliimidas determinan si se presentan procesos de transferencia de carga o no. Sin embargo, la conformación y el empaquetamiento molecular de las poliimidas influye sobre el tipo de transferencia de carga.

En la *transferencia de carga intramolecular* el ángulo de diedro,  $\omega$ , que se forma entre el plano del anillo de la diimida y el plano del grupo fenil adyacente (*figura 12*), es una característica esencial. Dado que el proceso de transferencia de carga intramolecular presenta una fuerte dependencia con respecto a este ángulo.



*Figura 12. Los ángulos de rotación que definen la flexibilidad de las poliimidas.*

En la *transferencia de carga intermolecular* de los ángulos de torsión (*figura 12*) que definen la conformación de la cadena. Los ángulos de torsión ( $\varphi$ ) determinan el grado de flexibilidad de la cadena. El grado de flexibilidad de la cadena influye el ordenamiento o empaquetamiento molecular de las cadenas. Éste último parámetro es él que ayuda establecer si el proceso de transferencia de carga intermolecular puede ocurrir o no, es decir, si la transferencia de carga puede llevarse a cabo entre una especie con capacidad electro-donadora perteneciente a una cadena y una especie con capacidad electro-aceptora perteneciente a otra cadena.

Dado que las poliimidias aromáticas son insolubles en la mayoría de los disolventes conocer sus parámetros de conformación es difícil. Por lo que para determinar el ángulo diedro,  $\omega$ , muchos investigadores se apoyan en compuestos modelo, análogos a la unidad repetitiva del polímetro en cuestión. Trabajos sobre simulación molecular sobre el ángulo de diedro <sup>[71,72,73]</sup> y experimentales sobre datos de rayos-X <sup>[74, 75]</sup> de los monómeros han servido para determinar estas características en las poliimidias.

Los ángulos de torsión,  $\varphi$ , intrínsecos a los grupos puente generalmente se determinan a partir de la geometría del monómero o bien por comparación con compuestos modelo similares a ésta parte de la poliimida. Estos ángulos juegan un papel importante en determinar la manera el empaquetamiento molecular tanto en el estado amorfo como en el estado cristalino.

La determinación de la conformación de las poliimidias en estado sólido se ha venido realizando a través del análisis de estructuras cristalinas de compuestos modelo y fibras cristalinas de poliimida. En el análisis se ha empleado espectroscopia IR, Ramman <sup>[76, 77, 78]</sup>, desplazamientos químico de NMR-<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N <sup>[78, 79, 80]</sup> y de difracción de rayos-X <sup>[74, 75]</sup>, también se han realizado estudios teóricos <sup>[72, 73]</sup> sobre la estructura de las poliimidias.

#### *1.3.3.3. Orden o empaquetamiento molecular de las poliimidias.*

El grado de ordenamiento molecular es afectado por condiciones del proceso. Se esperaría que la presencia de fuertes interacciones entre los anillos aromáticos planares favoreciera la cristalización en las poliimidias. Sin embargo, las poliimidias obtenidas a partir del proceso de imidación térmica (conversión de las películas de prepolímero ácido poliámico a la poliimida final) dependiendo de la estructura son amorfas o de bajo grado de cristalinidad.

Entre los factores principales de estos resultados están la baja velocidad de cristalización causada por la alta entropía conformacional del prepolímero (el ácido poliámico), la sustitución en posiciones *para* o *meta* de los monómeros, la introducción de grupos puente voluminosos o grupos laterales colgantes generan un impedimento estérico desviando de la linealidad la estructura de las poliimidas, la alta viscosidad y la insuficiencia en la movilidad.

Aunque la morfología de las poliimidas no está completamente entendida, algunos investigadores han propuesto que la organización molecular esta fuertemente determinada por interacciones específicas entre las cadenas de los polímeros, tales como transferencia de carga intermolecular, fuerzas de van der Waals y fuerzas de dispersión. Sin embargo, existe algo de discrepancia sobre cual tipo de interacción domina y consecuentemente, cual es el tipo de estructura que favorece.

Generalmente se discute sobre dos tipos de arreglos idealizados, i.e. el empaquetamiento de "capa mixta" y el empaquetamiento de "capa preferencial".

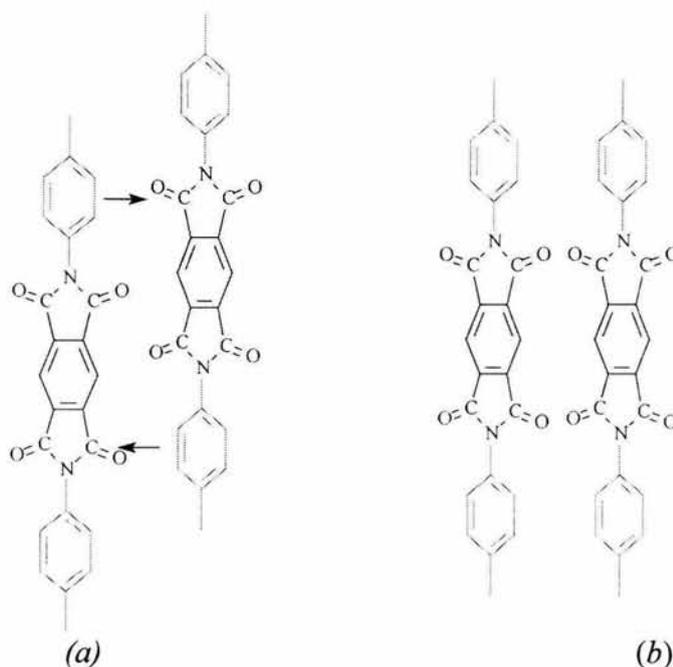


Figura 13. Extremos idealizados de interacciones cadena-cadena en poliimidas.  
 (a) polarización de la carga, interacciones de transferencia de carga  
 (b) interacción cristalina.

En el arreglo de empaquetamiento llamado "capa mixta", el fragmento fenil (electro-donador) de una cadena y el fragmento de piromelitimida (electro-aceptor) de otra cadena, adoptan una conformación coplanar tipo *sandwich* (figura 13a ). La polarización de la carga y la teoría de Mulliken sugieren que este arreglo favorece la transferencia de carga intermolecular<sup>[75, 83]</sup>

En el arreglo "capa preferencial" las secciones del dianhidrido y la diamina de una cadena están alineados a lo largo de las secciones de dianhidrido y diamina de otra cadena<sup>[99]</sup>. Este tipo de interacción cadena-cadena puede existir en el estado cristalino (figura 13b).

En la figura 13 se muestra dos tipos de arreglos idealizados de alineamiento perfecto a lo largo de cadenas adyacentes, pero en cualquier situación real esta alineación perfecta sólo sucede en algunas pocas unidades repetitivas. Así como en complejos 1:1 de imidas y donadores aromáticos.

Aunque estos dos tipos de arreglos se han manejado como hipótesis, los arreglos estructurales dentro de las poliimidas deben estar gobernados por conformaciones de energía mínima. La determinación<sup>[100]</sup> de la estructura cristalina de algunas poliimidas han mostrado que el tipo de arreglo no se parece a ninguno de los dos ilustrados, sino que la conformación parece estar intermedia entre los dos tipos de arreglos.

### *1.4 Influencia del proceso de obtención sobre el color en las poliimidas*

Existen dos métodos que se utilizan comúnmente para obtener poliimidas procesables. El primero es la policondensación en dos pasos, la principal característica de éste método es que se la poliimida se obtiene a través de la ciclo deshidratación de un intermediario llamado ácido poliámico<sup>[36-39]</sup> el cual es procesable. El segundo es la policondensación en un paso a alta temperatura en disolventes fenólicos<sup>[53, 83-85]</sup>, cuya principal característica es que se obtienen poliimidas organo-solubles.

En esta sección se revisarán algunos aspectos sobre el efecto que de las condiciones de proceso causan a la estructura de las poliimidas obtenidas por el método de los dos pasos. Específicamente se estudiará el efecto que tiene del método de obtención sobre la absorción en el visible de las poliimidas aromáticas lineales obtenidas por las dos rutas de imidación.

#### *1.4.1. Síntesis de las poliimidas por el método de dos pasos*

La policondensación en dos pasos de las poliimidas aromáticas lineales a partir de dianhídridos tetracarboxílicos y diaminas primarias aromáticas se lleva a cabo en un disolvente polar aprótico (*figura 14*). Éste método representa la ruta convencional de síntesis para obtener poliimidas de alto peso molecular.

1. El primer paso de este método, consiste en una reacción de condensación de un dianhídrido tetracarboxílico y una diamina primaria, el resultado es la formación de un precursor soluble y por tanto procesable, un prepolímero llamado ácido poliámico, **APA(R1-R2)**.

2. En la segunda etapa, el precursor generado el ácido poliámico, **APA(R1-R2)**, se convierte a la poliimida final, **PI(R1-R2)**. Esta conversión puede realizarse por dos rutas. La ciclo deshidratación térmica en estado condensado a 300°C, que se conoce como imidación térmica. Y la ciclo deshidratación química inducida a temperatura ambiente en presencia de agentes deshidratantes, como son los ácidos carboxílicos en combinación con aminas terciarias que actúan como catalizadores. Esta ruta se conoce como imidación química.

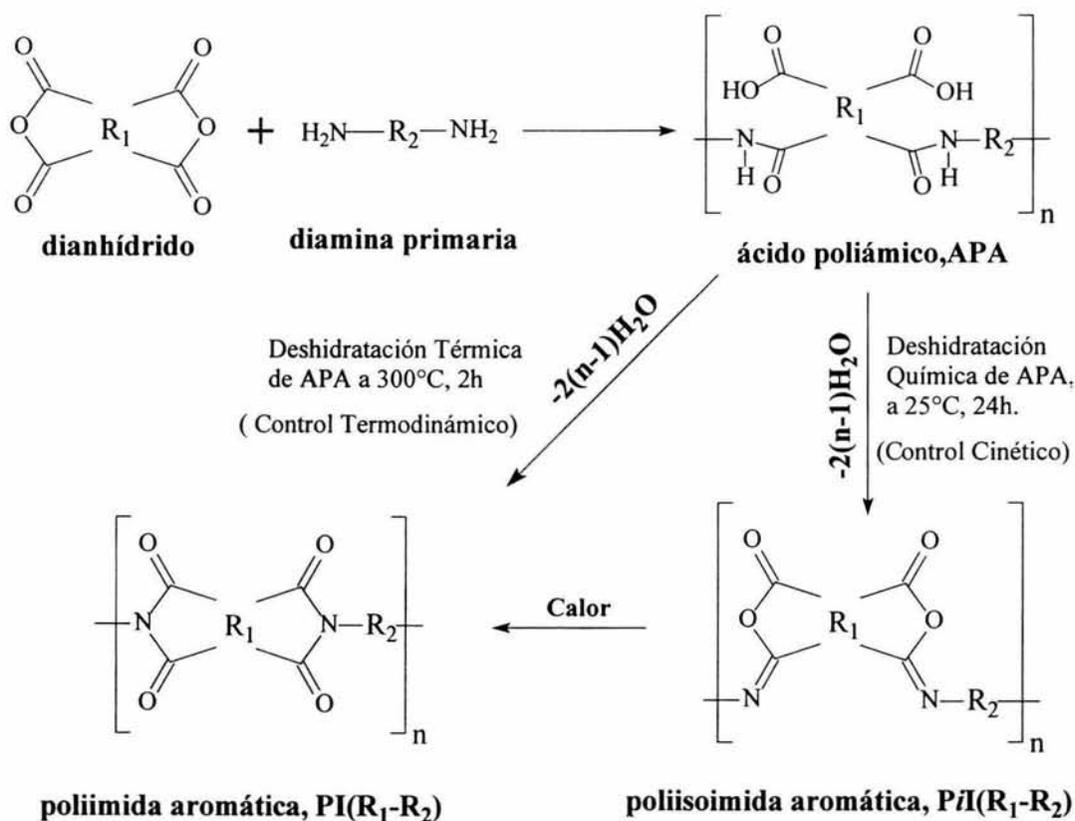


Figura 14 Esquema de la reacción de policondensación en dos pasos para poliimidas aromáticas, donde R1 y R2 representan diferentes grupos aromáticos.

1.4.1.1 Síntesis de ácido poliámico.

El ácido poliámico se forma por la reacción de acilación de las diaminias aromáticas con los dianhídridos de ácidos tetracarboxílicos. Las velocidades de polimerización del ácido poliámico son dominadas por la afinidad electrónica ( $E_A$ ) de los dianhídridos como electro-aceptor y el potencial de ionización de las diaminas como electro-donador ( $I_P$ ). La reacción de acilación es precedida por la formación de un complejo de transferencia de carga entre el dianhídrido y la diamina<sup>[36-38, 58]</sup>, donde la diamina es el donador y el dianhídrido es el aceptor de electrones. Es común observar, en la etapa de iniciación de la reacción que la mezcla de reacción exhibe una fuerte absorción mostrando colores entre amarillo y verde debido a la formación de complejos de transferencia de carga (CTC). Ésta absorción gradualmente decae conforme la reacción de acilación procede.

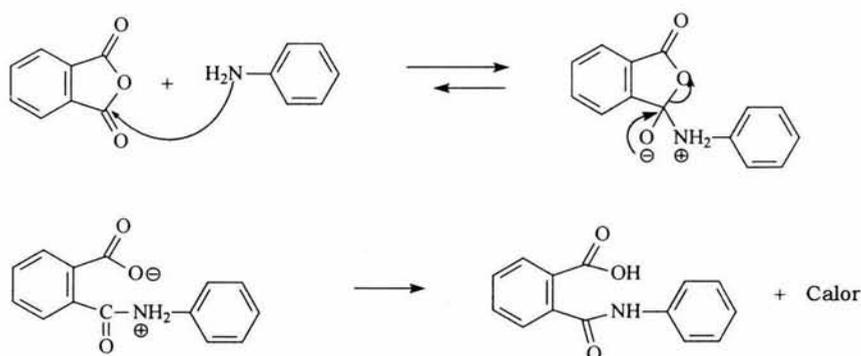


Figura 15. Esquema del mecanismo de reacción de la formación de APA

La reacción de acilación involucra una sustitución nucleofílica del átomo de nitrógeno de la amina al átomo de carbón ( $sp^2$ ) del grupo carbonilo, seguida de la apertura del anillo del anhídrido para formar el grupo *orto*-ácidoámico (figura 15).

La reacción de acilación es reversible, los reactivos y el producto están en equilibrio. La reacción es exotérmica a temperatura ambiente, la magnitud del calor de reacción depende de la basicidad del disolvente. El equilibrio se desplazará hacia la izquierda y el peso molecular del producto disminuirá cuando la temperatura se incremente. Mientras que el equilibrio se desplazará a la derecha cuando la temperatura disminuye produciendo un producto de alto peso molecular. Los disolventes óptimos para esta síntesis son apróticos. Los que se utilizan con mayor frecuencia son N,N'-metilpirrolidona (NMP), N,N'-dimetilacetamida (DMAA), y N,N'-dimetilformamida (DMF).

En la reacción de acilación el nitrógeno de la amina puede reaccionar con cualquiera de los dos grupos carbonilo del dianhídrido. La amina atacará al carbón del grupo carbonilo del anhídrido con mayor deficiencia electrónica, ésta preferencia inherente no cambia por cambios en la capacidad donadora,  $I_p$ , de la amina. El principal factor que determina la posición del ataque es la diferencia relativa entre las afinidades electrónicas, de los dos átomos de carbón en los grupos carbonilo.

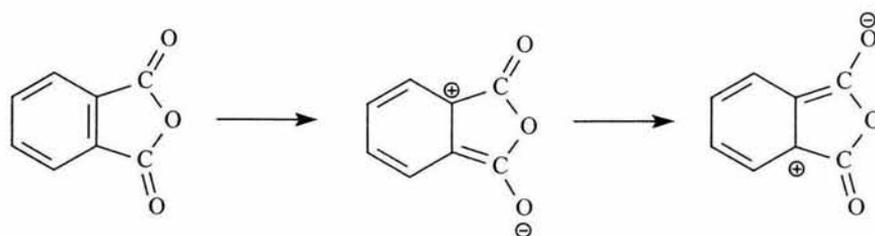


Figura 16. Efecto de resonancia en el grupo del anhídrido ftálico.

En el anhídrido ftálico los dos grupos carbonilo están situados en la posición *orto* uno del otro y su fuerte efecto electro-atrayente activa el uno al otro hacia una reacción nucleofílica. Éste efecto se incrementa particularmente por la conformación planar del anillo aromático adyacente como se ilustra por las estructuras de resonancia en la *figura 16*.

Entre los dianhídridos comunes disponibles, el anhídrido piromelítico (PMDA), o bien dianhídrido 1,2,4,5-bencentetracarboxílico es el más reactivo. Este posee cuatro grupos carbonilo adyacentes al mismo anillo de benceno en una conformación coplanar y por lo tanto muestra una fuerte tendencia a aceptar un electrón.

Dado que la amina puede atacar a cualquier átomo de carbón de los dos grupos carbonilo del anhídrido, la cadena de propagación resulta en la generación de unidades repetitivas de isómeros. En polimerizaciones que involucran el anhídrido piromelítico, PMDA, la propagación resulta en ambos isómeros *meta* y *para* (figura 17). En el caso de los anhídridos con grupos puente tres unidades isoméricas se forman durante la polimerización de ácido poliámico<sup>[37.86]</sup>.

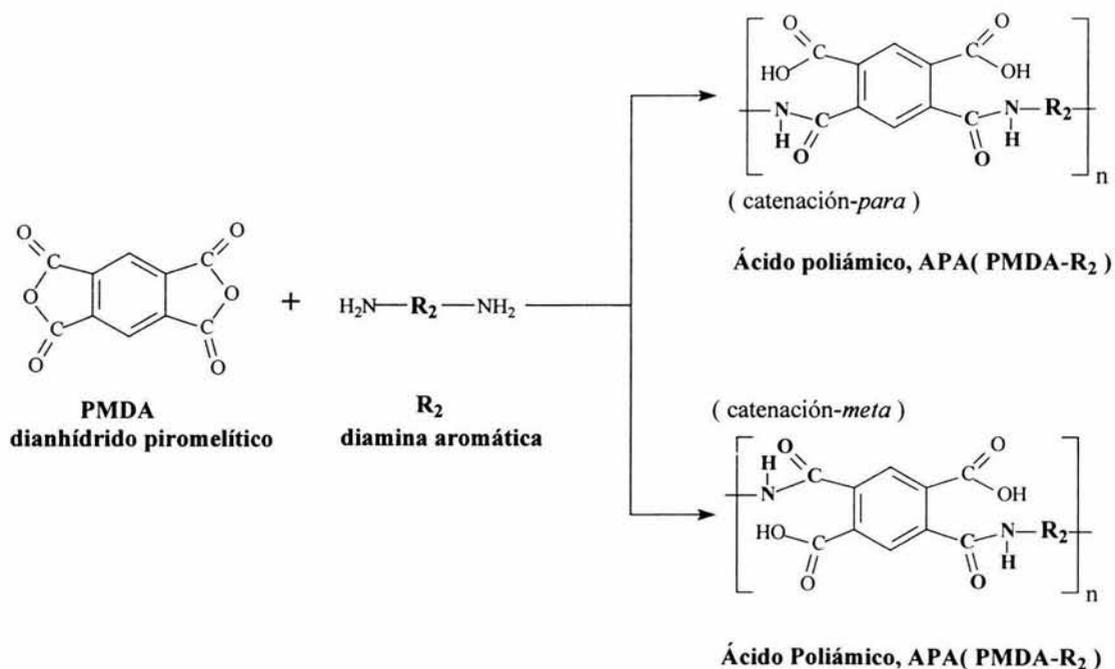


Figura 17. Configuración del ácido poliámico basado en el anhídrido piromelítico.

La catenación en la posición *meta* es ligeramente preferida en las poliimidas que se basan en PMDA. Debido a que en la reacción de acilación de la segunda amina entrante, ésta elige entre un átomo de carbón de un grupo carbonil activado por un grupo ácido y un átomo de carbón de un grupo carbonil activado por un grupo carboxiamida (los grupos ácido son ligeramente más fuertes electro-atrayentes).

La composición isomérica de una serie de ácidos poliámicos, preparados a partir del anhídrido piromelítico, PMDA, y las diaminas. *para*-fenilendiamina y bencidina, ha sido reportada<sup>[87]</sup> con el siguiente porcentaje: 60% isómero-*meta* y 40% isómero *-para*. Estos porcentajes se determinaron utilizando RMN de <sup>13</sup>C. La composición de los polímeros se encontró que es independiente de la diamina que se use.

La cadena de ácido poliámico, APA, de poliimidas semiflexibles como la poliimida PI(PMDA-ODA), comprende ambos grupos *meta* y *para* distribuidos en forma aleatoria a lo largo de la cadena. La unidad repetitiva de la piromelitimida tiene diferentes longitudes en cada una de éstas uniones. Esta estructura irregular más el incremento de entropía conformacional agregado por la presencia de los grupos puente en cualquiera de los monómeros del prepolímero, impide la cristalización del ácido poliámico<sup>[74]</sup>.

## 1.4.1.2 Imidación térmica del ácido poliámico

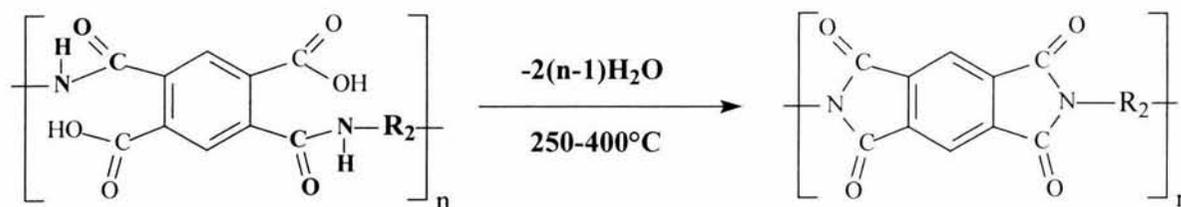


Figura 18. Ciclo deshidratación térmica del ácido poliámico.

La conversión del ácido poliámico a la respectiva poliimida (figura 18) por aplicación de calor se conoce como proceso de imidación térmica. La imidación térmica del ácido poliámico es el método que se usa comúnmente como segundo paso en la síntesis de las poliimidias. Este método involucra un calentamiento gradual de la película de ácido poliámico en un intervalo de 250 - 400°C<sup>[37]</sup>. Previo a éste proceso el ácido poliámico se procesa en forma de película, de recubrimiento o de fibra. Este paso se realiza a partir de una solución concentrada de ácido poliámico generalmente esta concentración se encuentra entre 10-20% peso/volumen. La mayoría de los prepolímeros alcanza la máxima conversión (92-99%) a la correspondiente poliimida<sup>[37]</sup> en ese intervalo de temperatura.

Se encontró que el proceso de imidación del ácido poliámico en estado condensado procede en dos etapas, bajo condiciones isotérmicas, una rápida y una lenta.

En la primera etapa, a temperaturas por encima de 150°C la reacción de imidación procede rápidamente y se caracteriza por un paso inicial rápido en el proceso de ciclo deshidratación. La formación se puede considerar como una reacción de primer orden, con una constante de velocidad, una energía de activación cerca de 25kcal/mol y una entropía de activación de aproximadamente -10u.a.

Sin embargo, en la segunda etapa, típicamente después de alcanzar una conversión de cerca del 30-40%, las constantes de reacción llegan a ser variables y decrecen continuamente conforme el grado de imidación aumenta. La energía de activación se encontró que es casi idéntica  $\approx 25 \text{ kcal/mol}$ , para ambas etapas, es decir, permanece constante, pero la entropía de activación aumenta a  $-24 \text{ u.a}$ . La diferencia en las velocidades de reacción se determinó que se deben a las grandes variaciones en la entropía de activación de los dos procesos. El principal factor que diferencia las constantes de velocidad es la orientación o el factor probabilidad y no la energía de activación.

Este efecto se ha explicado en la literatura por la existencia de unidades de ácido poliámico no-equivalentes cinéticamente (*figura 17*), así como por el incremento de la limitación de la movilidad de las cadenas poliméricas durante el proceso de ciclo deshidratación<sup>[37]</sup>.

La configuración del ácido poliámico influye en el proceso de imidación. La configuración del ácido poliámico con los grupos carboxiamida en posición *meta* es más favorable que la del ácido poliámico con los grupos carboxiamida en posición *para*.

El reordenamiento de la macromolécula es más rápido en la primera etapa debido a que la reacción se realiza en el estado viscoelástico donde la movilidad de las moléculas de ácido poliámico es alta, así como su entropía conformacional.

En la segunda etapa conforme el grado de polimerización aumenta, la entropía conformacional disminuye al aumentar los grupos imida en la macromolécula, éstos proporcionan mayor rigidez, lo cual dificulta el reordenamiento de la imida.

Esto es, conforme el grado de polimerización aumenta, la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , o la rigidez de la cadena polimérica aumenta. A mayor temperatura se alcanza mayor grado de imidación.

El proceso de curado o calentamiento arriba de 300°C que se realiza a las poliimididas con el objetivo en de completar el proceso de imidación y evaporar los residuos de disolvente, por lo general genera un grado de ordenamiento mayor que el los polímeros no curados.

#### *1.4.1.3. Imidacion química de ácido poliámico*

Los ácidos poliámicos pueden ser convertidos a sus correspondientes poliimididas a temperatura ambiente, al ser tratados con una mezcla de dianhídrido de ácidos carboxílicos alifáticos y aminas terciarias <sup>[88]</sup>. De manera general se utiliza: anhídrido acético, piridina y trietilamina. Aunque éste método no tiene requerimiento de energía como la imidación térmica. Este método generalmente no se usa de forma comercial debido a problemas asociados con el manejo de los reactivos.

El ácido poliámico procesado en forma de película se sumerge en la mezcla de agentes deshidratantes y catalizadores. Es de suma importancia la concentración de los reactivos, dado que en el proceso de imidación química la mayoría de las poliimididas son insolubles en las mezclas de imidación y ocurre precipitación en algún punto del proceso. El grado de imidación en este punto depende de la solubilidad del polímero en la mezcla química. En general, los polímeros que son más solubles permanecen más tiempo en la solución, tal que alcanzan niveles mas altos de imidación.

Las condiciones para la imidación química tienen un carácter más nucleofílico que las condiciones de imidación térmica. Lo que favorece la velocidad de reacción del átomo de carbón del grupo carbonilo (deficiente en electrones) en un ambiente más nucleofílico. La imidación química procede vía formación de un isómero llamado isoimida (figura 19).

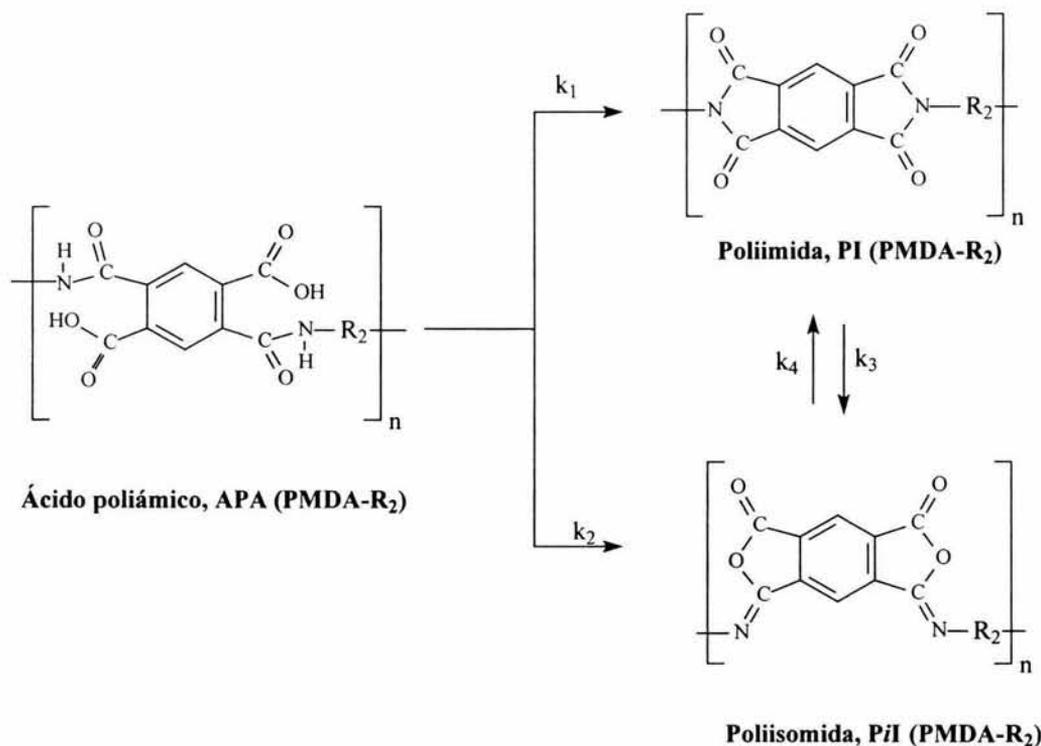


Figura 19. Esquema de posibles rutas de ciclo deshidratación química.

Las poliisoimidas, **PiI(R1-R2)**, son isómeros estructurales de las poliimidas, **PI(R1-R2)**. Éstas se preparan a partir de los mismos ácidos poliámicos. La velocidad de formación (  $k_2$  ) de una isoimida a partir del ácido poliámico es más rápida que la velocidad de formación (  $k_1$  ) de la  $n$ -imida debido a que la energía de activación del proceso de isoimidación es más baja comparada con la energía de activación de la formación de la  $n$ -imida<sup>[86,89]</sup>

Bajo las condiciones más ácidas es capaz de predominar la isoimidación (control cinético), la isoimida es el producto dominante. Sin embargo, la poliimida es termodinámicamente más estable comparada a una isoimida. La isoimidación es reversible bajo ciertas condiciones entonces la poliimida llega a ser el producto dominante por ser termodinámicamente más estable.

La dirección de la reacción depende de las propiedades y concentración de la mezcla imidizante. Agentes deshidratantes comunes tales como anhídrido acético, y trietilamina ( $pK_a$  10.6) como catalizador producen exclusivamente anillos imida. Sin embargo, una mezcla de imida e isoimida se forma cuando se usa una amina menos básica como piridina ( $pK_a$  5.2). Agentes deshidratantes más ácidos como el anhídrido trifluoroacético ( $(CF_3CO)_2O$ ) y  $N,N'$ -diciclohexilcarbodiimida (DCC) son necesarios para alcanzar la forma preferencial de la poliisoimida.

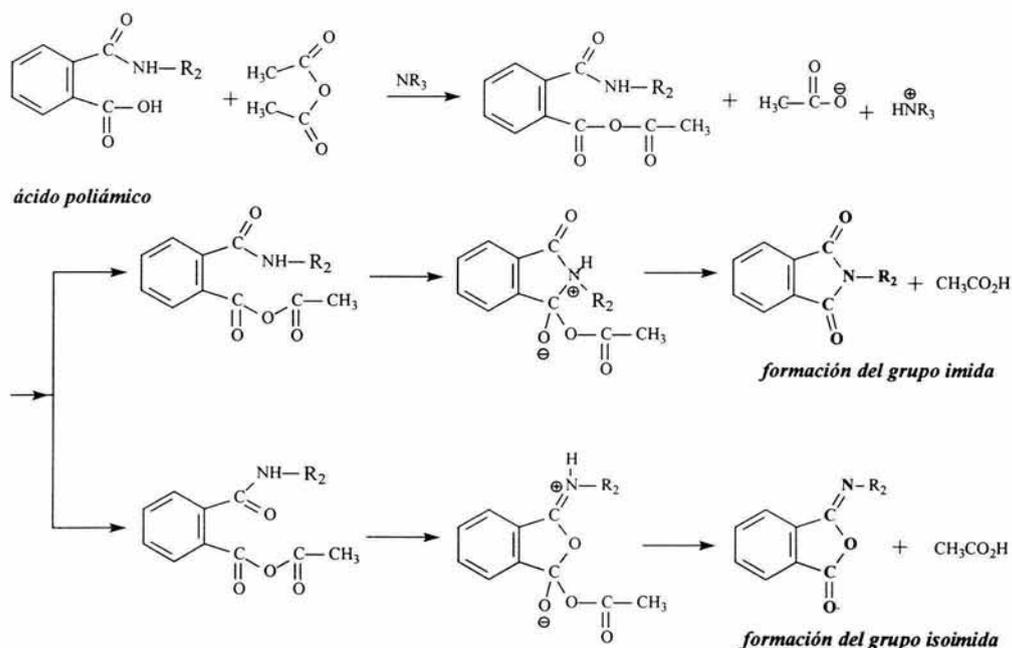


Figura 20. Esquema del mecanismo involucrado en la ciclo deshidratación química.

Cuando se utilizan aminas con mayor basicidad (mayor pKa), tales como trietilamina se forma una concentración alta de iones acetato. Este resultado favorece la transformación de la isoimida a la imida durante la ciclo deshidratación (figura 20).

La isoimida no se debe considerar como el intermediario para formar la imida, dado que después de que el ciclo isoimida está completo lentamente éste se rearregla para formar la imida, como se muestra en el siguiente mecanismo (figura 21).

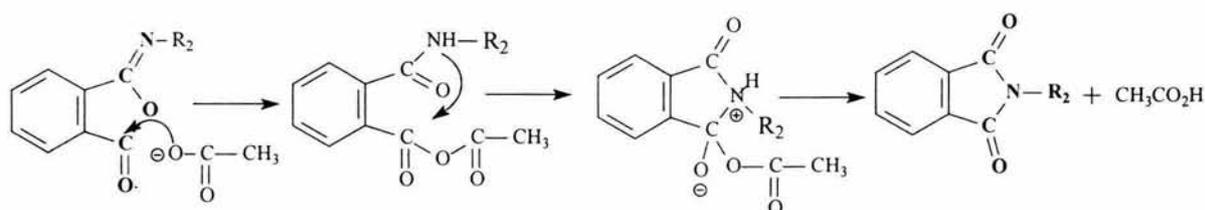


Figura 21. Mecanismo de rearreglo de isoimida a imida.

La formación de la imida no siempre es del cien por ciento debido al equilibrio que existe entre la formación de la imida y la isoimida <sup>[90]</sup>

El efecto de estas reacciones laterales del ácido poliámico afectan el color en la poliimida final. Dado que las isoimidias preparadas a partir de diaminas o dianhídridos conjugados pueden proveer un sistema conjugado a través de los dobles enlaces entre el nitrógeno y el carbón (C=N) perteneciente al anillo iminolactona. La extensión de estos sistemas conjugados provoca una fuerte absorción en el visible alrededor de 350-400nm.

A la conversión de ácido poliámico a poliimida se determina a través de espectroscopia FTIR. Detalles del método se explican en el capítulo 2, en la sección de caracterización.

### *1.5 Compuestos Modelo*

Las propiedades electrónicas de los polímeros se relacionan directamente con sus propiedades ópticas. De aquí la necesidad de conocer la naturaleza electrónica intrínseca a la estructura de las poliimidas. Las poliimidas son sistemas macromoleculares de alto peso molecular prácticamente insolubles lo que dificulta el estudio de estas propiedades en estado sólido. Sin embargo, se han realizado diversos estudios sobre propiedades electrónicas a través de compuestos modelo de bajo peso molecular.

Entre las propiedades que se pueden explicar y predecir a través de un estudio teórico de estos compuestos modelo se encuentran las energías de ionización. En este caso nos interesa que se puede predecir estructuras moleculares en estado basal o excitado a través de la obtención de energías electrónicas, interpretar espectros moleculares y determinar parámetros moleculares como longitudes de enlace, ángulos de torsión, momentos dipolares.

La utilidad de simular las propiedades electrónicas de los polímeros con compuestos de bajo peso molecular como son los compuestos modelo no se debe menospreciar. Frecuentemente estudios de estos análogos de bajo peso molecular capturan las características cualitativas del polímero. Es un hecho que la elección apropiada del compuesto modelo puede proveer información cuantitativa precisa del polímero de forma sorprendente.

Así como la selección apropiada del nivel de teoría a utilizar (i.e. la aproximación del Hamiltoniano electrónico y la base orbital) es fundamental para obtener funciones de onda que representen correctamente las propiedades electrónicas de estos compuestos modelo y por tanto la de las poliimidas.

## *Capítulo 2*

### *Desarrollo Experimental*

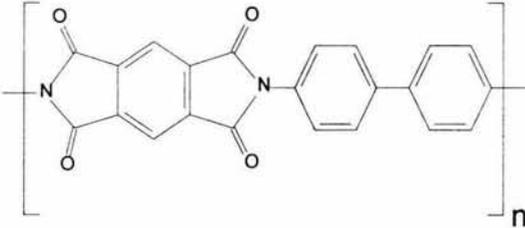
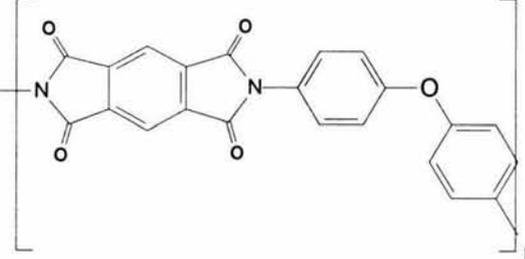
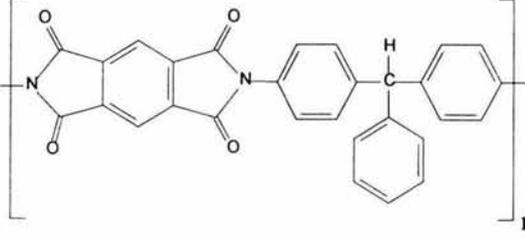
#### *2.1 Sujetos de investigación*

Para el análisis del origen de la absorción en el visible se sintetizarán tres poliimidas por el método de dos pasos. Las poliimidas se basan en anhídrido piromelítico, PMDA, el cual tiene el valor más alto de afinidad electrónica entre los dianhídridos aromáticos y tres diaminas, N,N'-bifenildiamina, 4,4'-diaminodifeniléter, y 4,4'-diaminotrifenilmetano, cada una con diferente capacidad electro-donadora <sup>[1-3]</sup>.

Estas poliimidas se conocen como piromelitimidias y se nombran de acuerdo al tipo de dianhídrido y diamina de las que provienen, por ejemplo la poli[(N,N'-bis(fenoxifenil)piromelitimida] proviene del dianhídrido piromelítico, PMDA, y de la diamina 4,4'-diaminobifeniléter, ODA. En general para abreviar el nombre se utiliza las siglas de los monómeros en los que se basa en este caso se nombrará PI(PMDA-ODA).

En la tabla 2.1. se presentan las principales características físicas de estas poliimidas. Las tres exhiben una absorción significativa en un intervalo amplio del espectro visible. Las tres poliimidas presentan un grado de flexibilidad diferente de acuerdo con el valor de temperatura de transición vítrea,  $T_g$  <sup>[2,4,5]</sup> que presentan.

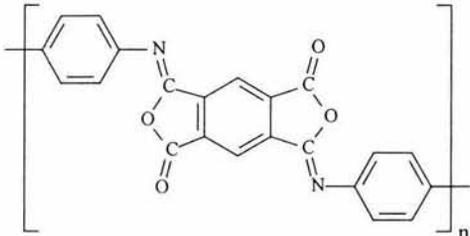
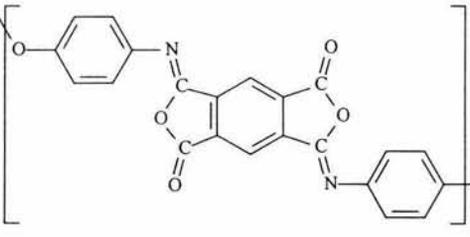
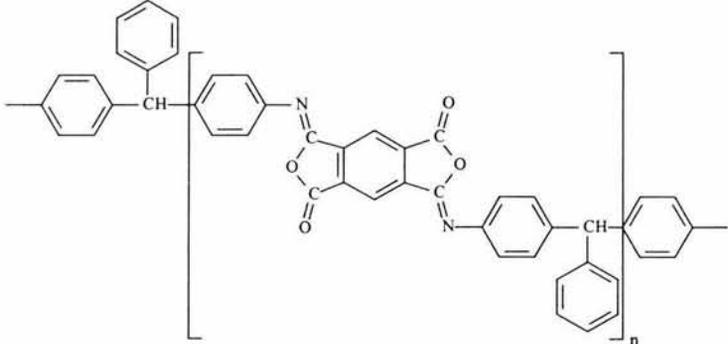
Tabla 2.1 Sujetos de investigación I.

<p>Unidad repetitiva Nombre de la poliimida Abreviación</p>	<p>Temperatura de transición vítrea T<sub>g</sub> (°C)</p>	<p>Cola de absorción en el visible. (nm)</p>
 <p>poli [N,N'-(difenil) piromelitimida] PI (PMDA-BZ )</p>	<p>(577)*</p>	<p>&lt;650</p>
 <p>poli [N,N'-(bisfenoxifenil)piromelitimida] PI (PMDA-ODA)</p>	<p>377-399</p>	<p>&lt;500</p>
 <p>poli [N,N'-(diaminotrifenil metano) piromelitimida ] PI (PMDA-TFM)</p>	<p>365</p>	<p>&lt;600</p>

\* valor teórico calculado [2].

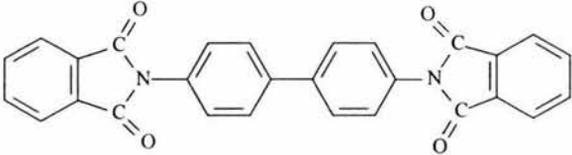
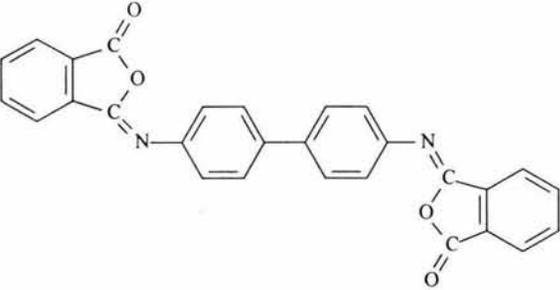
Las poliimidas que se obtienen por la ruta térmica y por la química presentan diferente color. Existen antecedentes que suponen que el origen de esta diferencia es la presencia de un isómero llamado isoimida. Por lo tanto para esta parte del análisis tres poliisoimidas análogas a las poliimidas de la *tabla 2.1* se sintetizarán a partir de los mismos monómeros (*tabla 2.2*).

Tabla 2.2 Sujetos de investigación II.

Unidad Repetitiva Nombre de la poliisoimida Abreviación	Absorción en el visible. (nm)
 <p data-bbox="393 990 884 1058">                         poli [N,N'-(difenil) piromelitisoiimida]                          PiI (PMDA-BZ)                     </p>	<p data-bbox="1125 857 1177 893">445</p>
 <p data-bbox="351 1342 925 1411">                         poli [N,N'-(bisfenoxifenil)piromelitisoiimida]                          PiI (PMDA-ODA)                     </p>	<p data-bbox="1125 1214 1177 1249">415</p>
 <p data-bbox="288 1802 984 1871">                         poli [N,N'-(diaminotrifenilmetano) piromelitisoiimida]                          PiI (PMDA-TFM)                     </p>	<p data-bbox="1125 1562 1177 1597">385</p>

Para analizar las propiedades electrónicas de las poliimidas y las poliisoimidas se eligieron los compuestos modelo *N,N'*-(bifenil)bisftalimida y *N,N'*-(bifenil)bisftalisoimida. Estos compuestos representan las características electrónicas del grupo imida y del grupo isoimida respectivamente (tabla 2.3). Ambos compuestos modelo son isómeros estructurales ( $C_{28}H_{16}N_2O_4$ ) que se basan en los monómeros de anhídrido ftálico (PA) y en la diamina 4,4'-diaminobifenil (BZ). La síntesis y caracterización experimental de estos compuestos modelo esta reportada en la literatura <sup>[6]</sup>.

Tabla 2.3. Sujetos de investigación III.

<i>Compuestos modelo tipo Imida</i>	<i>Compuesto modelo tipo Isoimida.</i>
 <p><i>N,N'</i>-(bifenil)bisftalimida</p>	 <p><i>N,N'</i>-(bifenil)bisftalisoimida</p>

## 2.2 Materiales de síntesis.

Las características principales, así como el método de purificación de los reactivos, monómeros y disolventes utilizados en la obtención y caracterización del monómero 4,4'-diaminotrifenilmetano, de las poliimidas PI(PMDA-BZ), PI(PMDA-ODA) y PI(PMDA-TFM), así como de las poliisoimidas análogas PiI(PMDA-BZ), PiI(PMDA-ODA) y PiI(PMDA-TFM) se encuentran en las tablas 2.4, 2.5 y 2.6. Todos los reactivos mencionados se adquirieron en Aldrich Corp. y Chishev Corp.

*Tabla 2.4 Reactivos utilizados en la síntesis del monómero  
4,4'-diaminotrifenilmetano*

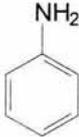
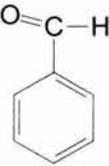
Reactivo	Características y Método de purificación.	Temperatura de ebullición y de fusión (°C).
 Anilina (C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N)	líquido se destilo a vacío a 87 °C y 20 mmHg justo antes de utilizarse. proveedor Aldrich Co	184 (T <sub>eb</sub> )
 Benzaldehído(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHO)	líquido. pureza:99+% se utilizó directo del proveedor proveedor Aldrich Co.	178-179 (T <sub>eb</sub> )
 Hidrocloruro de anilina (C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NHCl)	sólido, pureza: 97% catalizador se utilizó directo del proveedor. proveedor Aldrich Co.	196-198 (T <sub>f</sub> )

Tabla 2.5 Monómeros utilizados en la obtención de las poliimidas y las poliisoimidas.

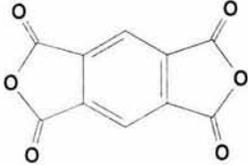
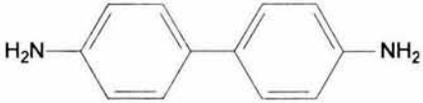
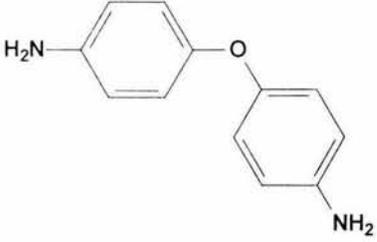
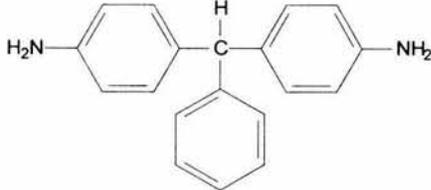
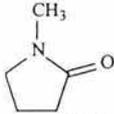
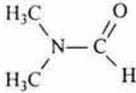
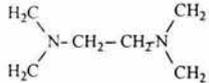
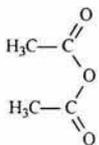
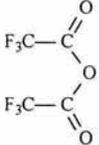
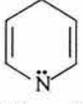
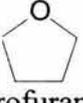
Monómeros	Características y Método de purificación	Temperatura de fusión $T_f$ (°C)
 <p>Dianhídrido 1,2,4,5-bencentetracarboxílico, anhídrido piromelítico, PMDA</p>	<p>sólido</p> <p>se recristalizó de una solución saturada de anhídrido acético</p> <p>se sublimó 2 veces a alto vacío a 130 °C.</p> <p>proveedor Chriskev Co, pureza 99%.</p>	<p>184-185</p>
 <p>4,4'-diaminobifenil, Bencidina, BZ.</p>	<p>sólido</p> <p>se recristalizó de una mezcla etanol/agua 50:50 volumen</p> <p>se sublimó 2 veces a alto vacío a 110 °C.</p> <p>Aldrich Chemical Co, pureza 95%</p>	<p>180</p>
 <p>4,4'-diaminodifeniléter, 4,4'-oxidianilina, ODA.</p>	<p>sólido</p> <p>se recristalizó de una mezcla etanol/agua 50:50 volumen</p> <p>se sublimó 2 veces a alto vacío a 110 °C.</p> <p>Aldrich Chemical Co,</p>	<p>190-192</p>
 <p>4,4'-diaminotrifetilmetano TFM</p>	<p>sólido</p> <p>se lavo con una mezcla etanol/agua 20:80 volumen</p> <p>se recristalizó en benceno</p> <p>se sublimó a 110°C y <math>10^{-4}</math> torr</p> <p>se sintetizó en el presente trabajo</p>	<p>124-126</p>

Tabla 2.6 Disolventes empleados en la síntesis y en la caracterización

Disolvente	Características	Temperatura de ebullición $T_{eb}$ (°C)
 1-metil-2-pirrolidona (NMP)	líquido se destila a 96° C y 20 mmHg se almacena sobre CaH <sub>2</sub> .	202-204
 N,N'-dimetilformamida (DMF)	líquido, se seca con CaH <sub>2</sub> , se destila a presión reducida se almacena en obscuridad sobre BaO	153
 N,N',N'',N-tetrametilendiamina(TMDA)	líquido pureza:99% se usó directo del proveedor	120-122
 Anhídrido acético (Ac <sub>2</sub> O)	líquido pureza: 99+ % se utilizó directo del proveedor	138
 Anhídrido trifluoroacético (TFAc <sub>2</sub> O)	líquido pureza: 99+%	39.5-40
Etanol (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	líquido, pureza 99.5%	78-79
 Benceno (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	líquido pureza,99+%	80
 Hexano (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> )	líquido pureza: 95%	68-69
 Piridina (Py)	líquido pureza,99,8%	115
 Tetrahidrofurano (THF)	líquido pureza:99% se utilizó directo del proveedor.	66

2.3. Desarrollo experimental

El desarrollo experimental que se siguió para la obtención de las poliimididas por las rutas térmica y química, así como la obtención de las poliisoimididas y su conversión a las poliimididas vía térmica se muestra en el siguiente esquema (figura 22).

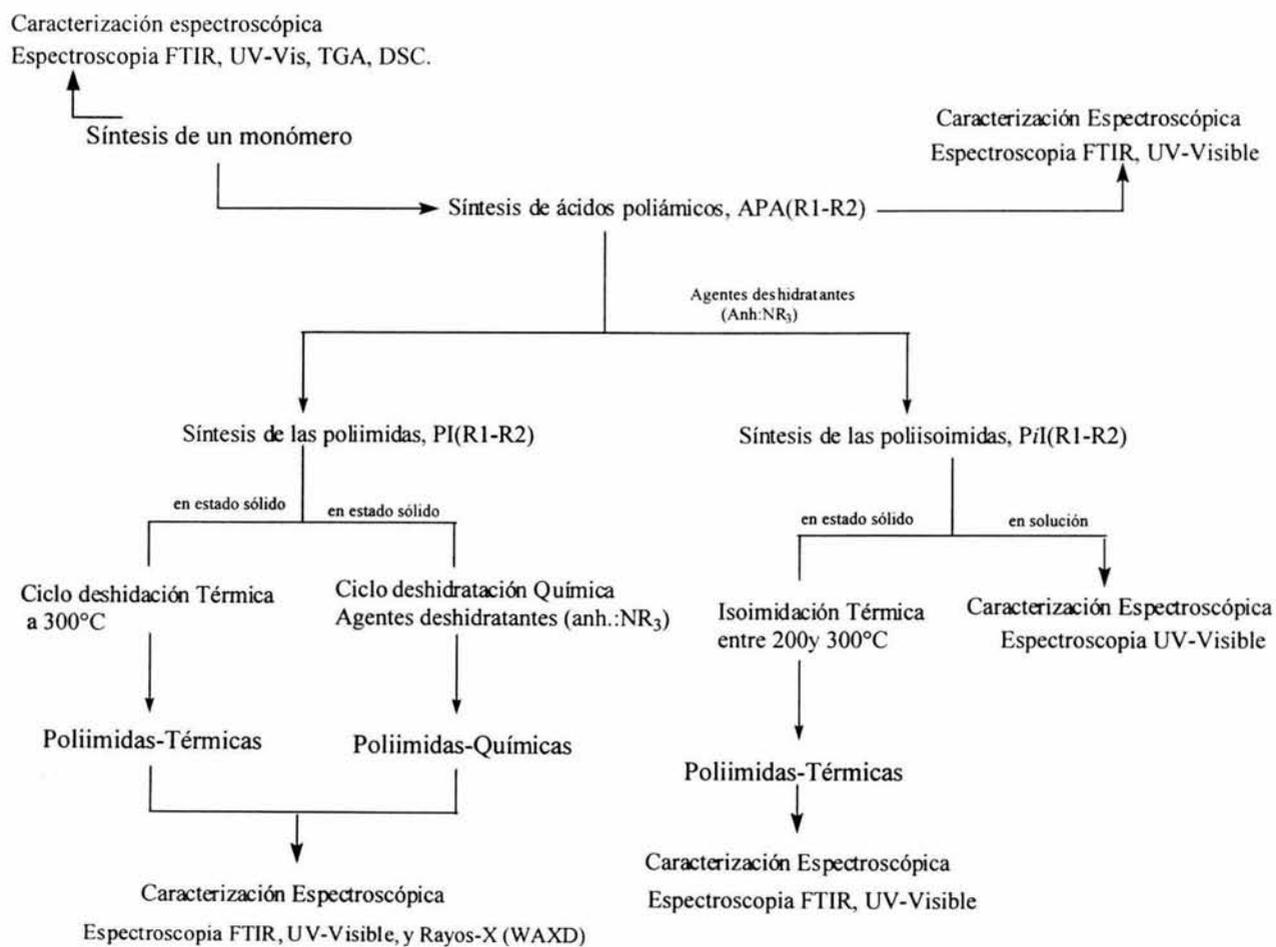


Figura 22. Esquema de desarrollo experimental

2.3.1 Síntesis del monómero 4,4'-diaminotrifenilmetano.

El monómero de 4,4'-diaminotrifenilmetano, se obtuvo por la reacción de condensación de anilina con benzaldehído. La reacción se realizó a 140°C bajo atmósfera de nitrógeno (figura 23).

Detalles de la síntesis se encuentran reportados en la literatura<sup>[7-10]</sup>.

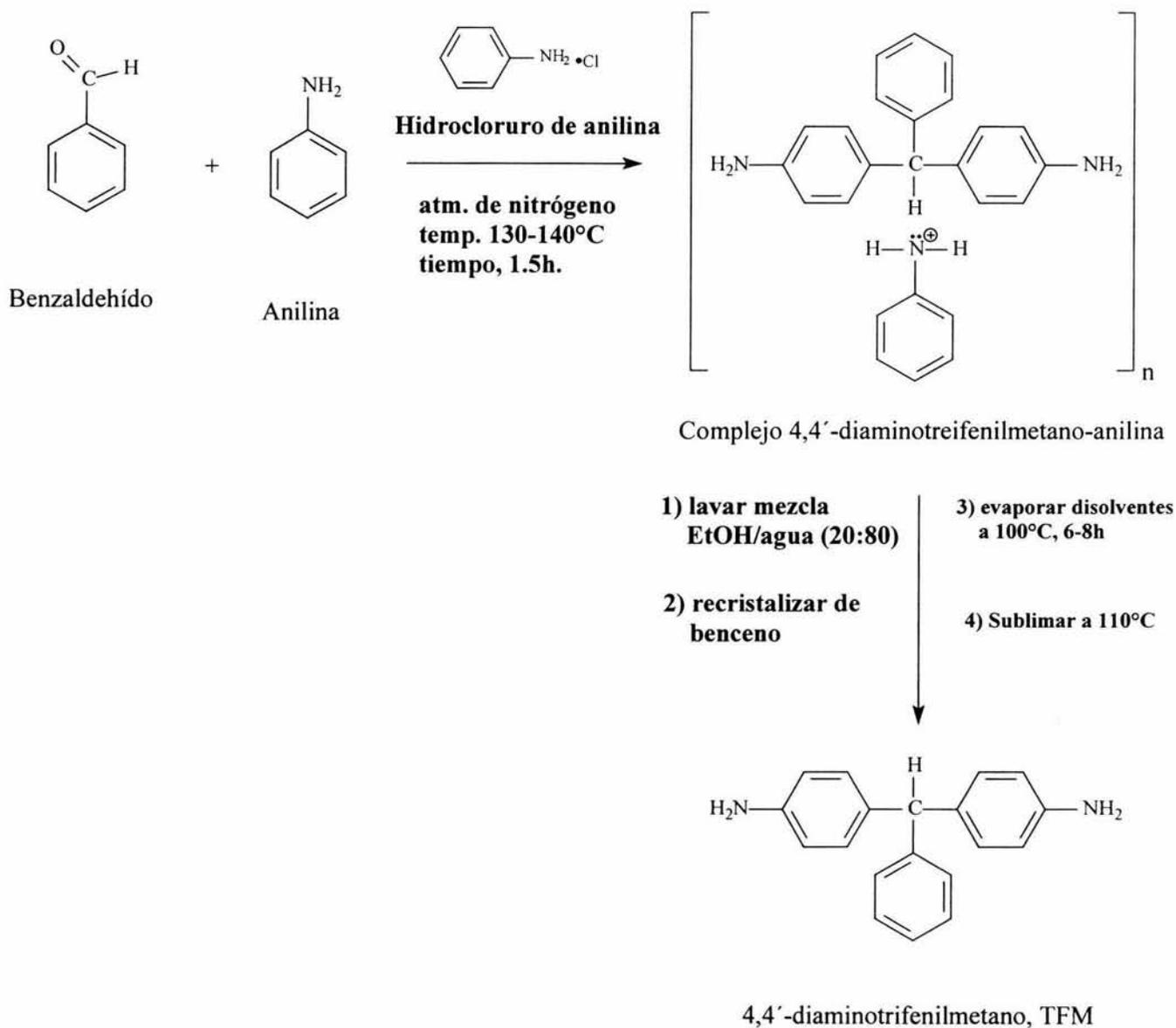


Figura 23. Síntesis del monómero 4,4'-diaminotriphenilmetano.

En un matraz de tres bocas de 500ml con fondo redondo se le adaptó en una de las bocas un refrigerante, en otra una entrada para el flujo de nitrógeno y la tercera se utilizó para agregar los reactivos. Se colocaron 100 ml (1.097mol) de anilina, 12 ml (0.1180mol) de benzaldehído y 1.57g (0.0128mol) de hidrocloreuro de anilina como catalizador. La mezcla se mantuvo en agitación bajo flujo de nitrógeno constante. Se calentó mediante un baño de glicerina en el intervalo de temperatura de 130-140°C durante hora y media.

La solución resultante de la reacción se dejó enfriar hasta llegar a temperatura ambiente sin suspender el flujo de nitrógeno, el monómero de 4,4'-diaminotrifenilmetano se presenta en forma de precipitado blanco. El cual se filtra y se lava inmediatamente con una mezcla etanol-agua (20-80) repetidas veces.

El producto que se obtiene es un complejo del monómero de 4,4'-trifenilmetano y anilina, (figura 26). Este complejo se desactiva por la recristalización a partir de benceno. Al producto que se obtiene se le evapora el disolvente restante por aplicación de calentamiento a 100 °C en un intervalo de 6-8 h. El monómero de 4,4'-diaminotrifenilmetano grado polimérico (P<sub>f</sub>. 126 °C) se obtuvo por sublimación a 110 °C, con vacío de  $1 \times 10^{-6}$  Torr . La sublimación se realizó en con una bomba de difusión Alcatel PDR-250.

### *2.3.2 Síntesis de las poliimidias aromáticas lineales*

Las poliimidias se prepararon por la ruta convencional de dos pasos<sup>[1-3]</sup>, en el primer paso se obtiene un prepolímero llamado ácido poliámico, APA. En el segundo paso, el prepolímero se convierte a la poliimida final, por cual quiera de las dos rutas (1) imidación térmica, o bien por (2) imidación química.

La síntesis de las poliimidas es muy semejante por esta razón las figuras en los siguientes incisos muestran sólo las reacciones de formación de la poliimida, poli[ N,N'-(4,4'-diaminotrifenilmetano) piromelitimida]. En la obtención de las poliimidas basadas en bencidina y en oxidianilina se siguieron las mismas reacciones y pasos. Se mencionarán las diferencias que sean significativas para cada caso.

Las poliimidas basadas en el monómero 4,4'-diaminotrifenilmetano se pueden obtener a través de tres diferentes métodos<sup>[7,11]</sup>, por el método de los dos pasos que genera poliimidas vía térmica y vía química y por el método de un solo paso a altas temperaturas. Como se mencionó previamente en el presente trabajo sólo trataremos el método convencional de dos pasos. El cual inicia con la síntesis del ácido poliámico.

### 2.3.2.1. Síntesis del ácido poliámico.

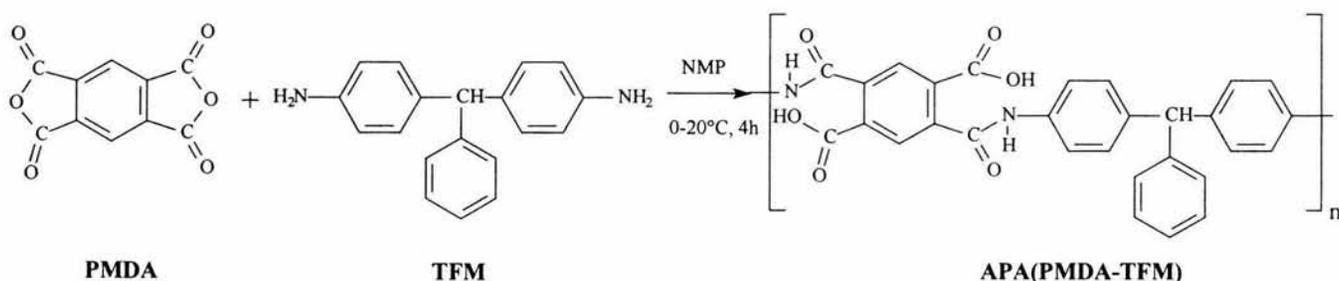


Figura 24. Reacción de policondensación del ácido poliámico.

En general el ácido poliámico se prepara por la mezcla de cantidades equimolares de los monómeros, esto es igual cantidad en número de moles del dianhídrido y de diamina. Estos monómeros se disuelven en un disolvente adecuado previo a la reacción de policondensación (figura 24).

La reacción de policondensación del ácido poliámico poli [ácido (N,N'-trifenilmetano) piromelítico], APA(PMDA-ODA), se realizó al disolver 0.7246g ( $2.64 \times 10^{-3}$  moles) de la diamina 4,4'-diaminotrifenilmetano en 10ml de DMF. La disolución del monómero se realizó a temperatura baja en el intervalo de 0-20°C. A esta solución se le agregó inmediatamente 0.5766 g ( $2.64 \times 10^{-3}$  moles ) de anhídrido piromelítico.

La solución se agita vigorosamente, con un agitador magnético, durante 4-5 horas a temperatura ambiente. Después de iniciada la reacción la viscosidad de la solución se incrementa entre los 20 y 30 minutos. El producto que se forma es el ácido poliámico APA(PMDA-TFM), él cual se encuentra en forma de solución. La solución es transparente de color violeta y tiene como característica poseer una alta viscosidad. La concentración de la solución es del 13% peso/volumen

Los ácidos poliámicos APA(PMDA-ODA) y APA(PMDA-BZ) se obtuvieron de color amarillo claro y con viscosidad alta. Todos estos ácidos poliámicos se obtienen en forma de solución concentrada y se almacenaron a baja temperatura (-20°C). Esto tiene como fin evitar reacciones reversibles de depolimerización debidas a la hidrólisis tanto del ácido poliámico como del anhídrido piromelítico que no haya reaccionado.

Posteriormente las soluciones de ácido poliámico obtenidas de APA(PMDA-TFM), APA(PMDA-ODA), APA(PMDA-BZ) se procesan en forma de películas delgadas. A estas películas se les realizan operaciones básicas para extraerles el disolvente residual antes de ser sometidas a cualquiera de los dos ciclos de deshidratación.

## 2.3.2.2 Obtención de las poliimidas por imidación térmica.

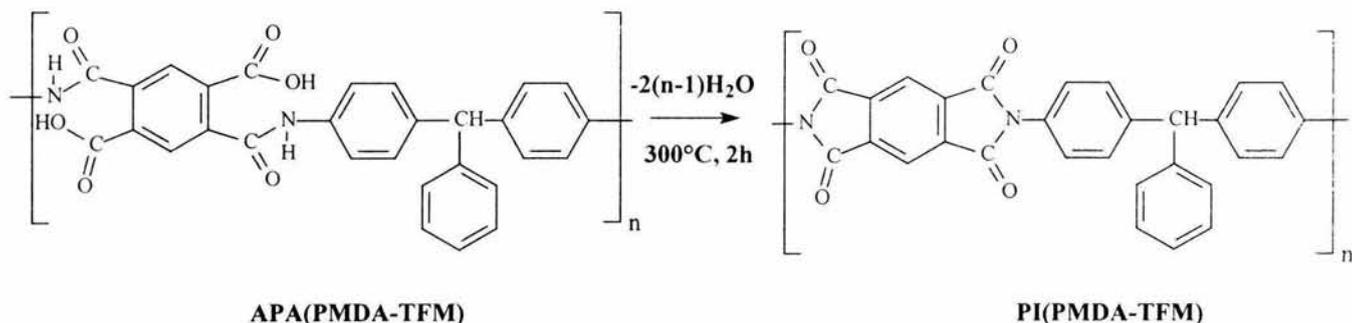


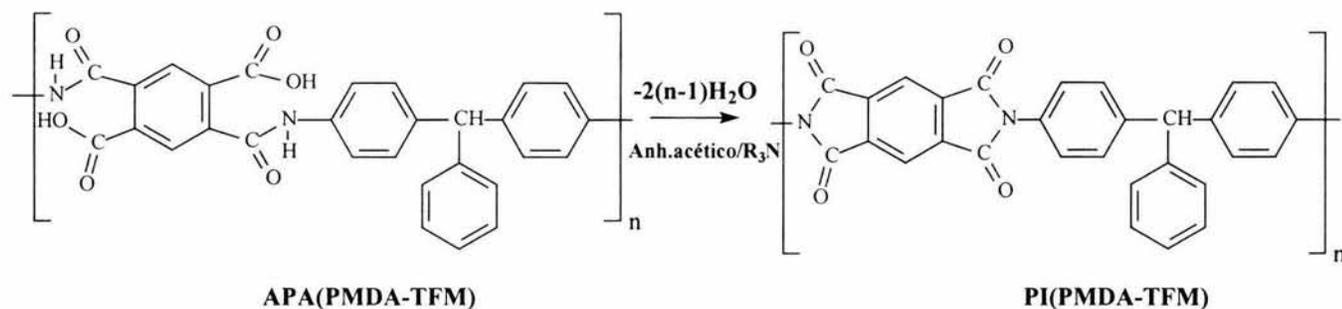
Figura 25. Ciclo deshidratación térmica del ácido poliámico APA(PMDA-TFM) a temperatura de 300 °C.

La solución concentrada del ácido poliámico poli[ácido ámico (N,N'-trifenilmetano) piromelítico] al 13% peso/volumen se diluyó con N-metil-2-pirrolidona (NMP) para obtener una solución del 3% en peso/volumen. De la solución diluida se prepararon películas ultra delgadas, aproximadamente 1µm de espesor, sobre un sustrato de cuarzo plano rectangular (0.5 ancho X 0.9 altura X 0.1mm, espesor). Estas películas en particular se utilizaron en el análisis de espectroscopia UV-Visible.

Las películas soportadas sobre el sustrato de cuarzo se lavaron con éter por 15 minutos y se secaron dentro de una ampollita de vidrio, la cual se adaptó para aplicarle vacío. El vacío que se les aplicó fue de 10<sup>-2</sup> mmHg por 30 minutos, para esta operación se utilizó la bomba mecánica Alcatel CIT-2005.

La poliimida, PI(PMDA-TFM), se obtuvo por la ciclo deshidratación térmica de la película seca del ácido poliámico, APA(PMDA-TFM). La película de APA(PMDA-TFM) soportada sobre el sustrato de cuarzo se colocó dentro de una ampollita de vidrio, la cual fue precalentada a la temperatura de 300°C. La película se calentó a 300°C durante 2 horas bajo atmósfera de nitrógeno generando la poliimida correspondiente (figura 25).

## 2.3.2.3 Obtención de las poliimidas por imidación química.



*Figura 26. Ciclo deshidratación química del ácido poliámico basado en (PMDA-TFM) por la mezcla de deshidratante y catalizador.*

Las películas de ácido poliámico utilizadas en la ciclo deshidratación química se prepararon con el mismo procedimiento descrito para las películas obtenidas en la ciclo deshidratación térmica.

Las películas de ácido poliámico que se utilizaran en la ciclo deshidratación química después de lavarlas con éter se les evaporar los residuos de disolventes por aplicación de calentamiento a 100°C por 30 minutos. La película de ácido poliámico totalmente libre de disolvente se sumerge en una mezcla de deshidratantes a temperatura ambiente.

La reacción de ciclo deshidratación química de las películas de ácido poliámico APA(PMDA-TFM) y del ácido poliámico, APA(PMDA-ODA), se lleva acabo al sumergir éstas en la mezcla (1:2:5) de Anhídrido acético/Tetrametiletilendiamina/Tolueno, mientras que la película de ácido poliámico basada en (PMDA-BZ) se sumergió en la mezcla de deshidratación (1:1:2) de Anhídrido acético/Piridina /Benceno.

La acción del anhídrido es actuar como agente deshidratante, la amina terciaria actúa como catalizador y el hidrocarburo aromático como agente hinchante que favorece la difusión de los reactivos dentro de la película<sup>[12-16]</sup>. Las películas de ácido poliámico permanecieron en la mezcla de imidación por 24 horas a temperatura ambiente, con el fin de asegurar la máxima conversión a la poliimida.

Las películas de poliimida obtenidas de (PMDA-TFM) y de (PMDA-ODA) se lavaron con tolueno para extraer los residuos de disolventes, después se sacaron a alto vacío ( $1 \times 10^{-6}$  Torr) por 1 hora a 200°C para eliminar disolventes residuales. La película de poliimida obtenida de PMDA-BZ se lavó varias veces con acetona y se siguió el mismo procedimiento para eliminar el disolvente que en las películas anteriores.

## 2.3.3 Síntesis de las poliisoimidaz aromáticas lineales

## 2.3.3.1 Obtención de las poliisoimidaz por isoimidación química

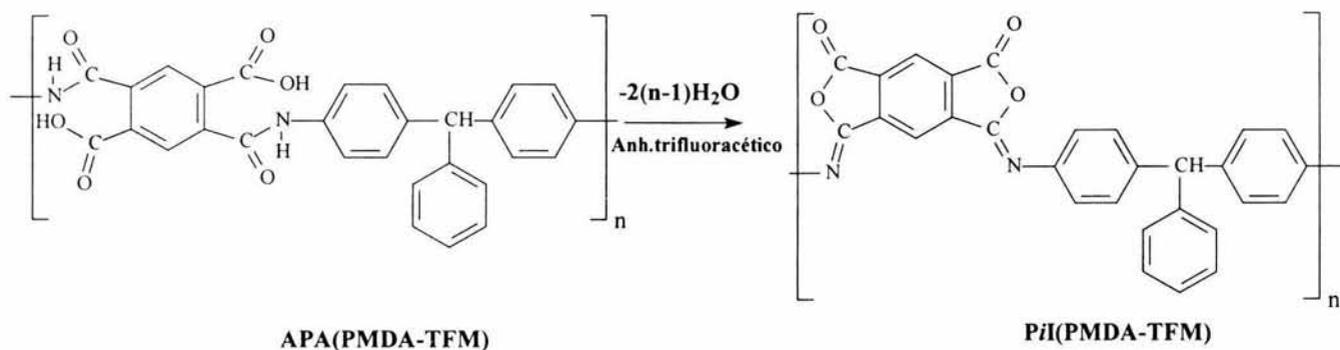


Figura 27. Isoimidación química del ácido poliámico APA(PMDA-ODA).

Las poliisoimidaz PiI(PMDA-BZ), PiI(PMDA-ODA) y PiI(PMDA-TFM) se obtuvieron por isoimidación de los mismos ácidos poliámicos que las correspondientes poliimidaz. Las películas de ácido poliámico ultra delgadas que se utilizaron en este procedimiento se prepararon a partir de la solución diluida (3% en peso/volumen) de cada uno de ellos. De manera general, estas películas se soportaron sobre un sustrato de cuarzo plano y se sumergieron dentro de anhídrido trifluoroacético cada una en un recipiente separado. El proceso de isoimidación química se llevó a cabo por medio del anhídrido trifluoroacético; éste actúa como agente deshidratante que favorece la formación de la poliisoimida<sup>[12-16]</sup>. Las películas permanecieron sumergidas en el disolvente por 24 horas a temperatura ambiente. Esto con el fin de asegurar la máxima conversión del ácido poliámico a la poliisoimida correspondiente.

Antes de cualquier medida de caracterización las películas de poliisoimida obtenidas se lavaron con éter y se secaron a vacío ( $10^{-2}$  mmHg) por 30 minutos.

### 2.3.3.2 Obtención de poliimidas por isomerización térmica de poliisoimidas análogas.

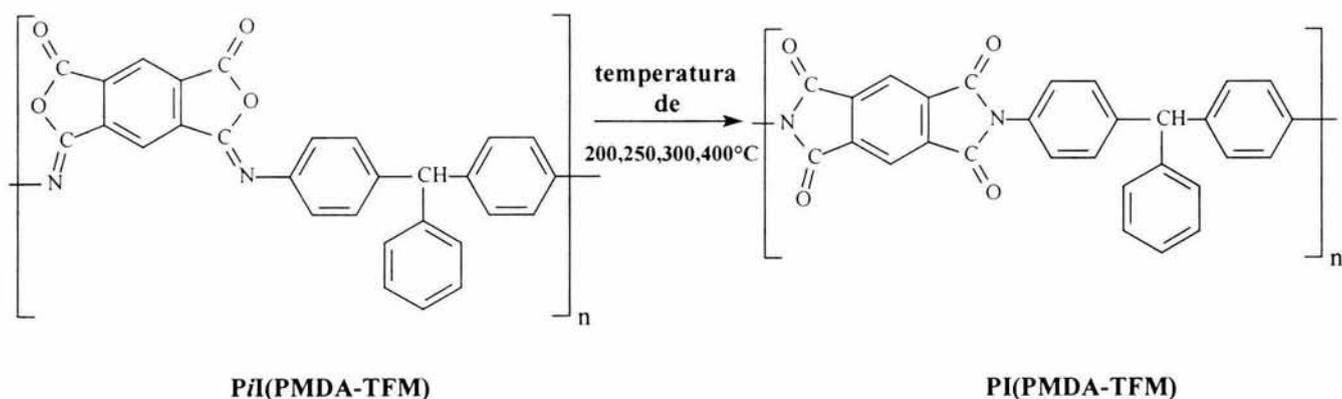


Figura 28. Isomerización térmica de la poliisoimida PiI(PMDA-TFM) a la correspondiente poliimida PI(PMDA-TFM).

Las películas ultra delgadas de poliisoimida ( $\approx 1\mu\text{m}$ ) se convirtieron a sus correspondientes poliimidas por aplicación de calor<sup>[16]</sup> (figura 28). Estas películas soportadas sobre un sustrato de cuarzo plano se colocaron dentro de una ampolleta de vidrio. La isomerización térmica de las poliisoimidas en estado sólido se realizó a cabo bajo atmósfera de nitrógeno, a las temperaturas de 200, 250, 300, 350 y 400°C por 2 horas a cada temperatura. Las ampolletas se calentaron previamente a cada una las temperaturas antes de que la muestra se introdujera.

Para los análisis espectroscópicos de FTIR tanto de los ácidos poliámicos, como de las poliimidas obtenidas por imidación térmica y química, así como de las poliisoimidas y sus correspondientes poliimidas se utilizó películas con un espesor diferente de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$ .

## 2.4 Métodos de caracterización de las poliimidas aromáticas

### 2.4.1 Determinación de la viscosidad inherente

La viscosidad inherente  $[\eta_{inh}]$  de los ácidos poliámicos se emplea como medida indirecta del peso molecular de las poliimidas<sup>[2, 31]</sup>. Ésta se determinó en soluciones de ácido poliámico en N,N'-dimetilformamida DMF con concentración de 0.5 g/dL. En la determinación se utilizó el viscosímetro de Ubbelohde a temperatura de 25 °C. La temperatura se controló por medio de un baño térmico (Cannon CT-500) con precisión de  $\pm 0.01^\circ\text{C}$ .

Los valores de la viscosidad inherente se calcularon de acuerdo con la ecuación<sup>[25]</sup>:

$$[\eta_{inh}] = \ln(\eta_{rel})/c$$

$\eta_{inh}$  - viscosidad inherente, (dl/g)

$\eta_{rel} = t/t_0$  - viscosidad relativa

c - concentración de la solución, (g/dl)

t- tiempo de flujo de la solución, (s)

$t_0$  - tiempo de flujo del disolvente(s)

### 2.4.2 Caracterización por espectroscopia de infrarojo (FTIR)

La caracterización de los ácidos poliámicos, las poliimidas y de las poliisoimidas de (PMDA-BZ), (PMDA-ODA), (PMDA-TFM), así como el grado de imidación (%i) se realizó a través del análisis de los espectros de FTIR de cada uno. El espectro de absorción de FTIR de cada muestra se obtuvo por medio del espectrofotómetro Bruker Equinox 55. Para este tipo de análisis se procesaron películas auto soportables con un espesor de aproximado 5  $\mu\text{m}$  para cada muestra.

A la conversión del ácido poliámico a la poliimida correspondiente se le llama grado de imidación. La determinación del grado de imidación (%i) se realizó a partir de las frecuencias características de los ácidos poliámicos<sup>[6,15,17-19]</sup> y de las poliimidas<sup>[3,17]</sup>.

Las frecuencias características de los ácidos poliámicos se encuentran en general en el intervalo de 2900-3200  $\text{cm}^{-1}$  para los grupos (-OH) de los ácidos y aminos ( $\nu(\text{COOH}$  y  $\text{NH}_2$ ), la frecuencia del grupo carbonilo  $\nu(\text{C}=\text{O})$  de los grupos ácido a 1710  $\text{cm}^{-1}$ , la frecuencia del grupo carbonilo  $\nu(\text{C}=\text{O})$  del grupo amida CONH a 1550  $\text{cm}^{-1}$  llamada Amida I y la frecuencia del nitrógeno del grupo amida  $\nu(\text{C}-\text{NH})$  1320  $\text{cm}^{-1}$  llamada Amida II.

Las frecuencias características de las poliimidas se clasifican en cuatro grupos. La Imida I que consta de dos frecuencias debidas al grupo carbonilo  $\nu(\text{C}=\text{O})$  simétrico y asimétrico alrededor de 1780 y 1720  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. La Imida II debida a la frecuencia axial del nitrógeno que forma la imida  $\nu(\text{CNC})$  a 1375  $\text{cm}^{-1}$ . La Imida III debida a la frecuencia transversal del mismo nitrógeno  $\nu(\text{CNC})$  a 1107  $\text{cm}^{-1}$  y la Imida IV debida a la frecuencia de deformación del anillo imida  $\nu(\text{CNC})$  modo asimétrico fuera del plano a 722  $\text{cm}^{-1}$ .

Durante el proceso de imidación las intensidades de las bandas a 1780, 1720 y 1375  $\text{cm}^{-1}$  se incrementan con el tiempo. La banda de la imida II a 1375  $\text{cm}^{-1}$  es la menos influenciada con el traslape de otras bandas<sup>[20]</sup>, tal que ésta se selecciona para cuantificar el grado de imidación. Para excluir los efectos del espesor de la película y la orientación de la cadena sobre el grado de imidación, la banda aromática a 1500  $\text{cm}^{-1}$  se selecciona de manera general como banda de estándar interno<sup>[21]</sup>. La banda a 1500  $\text{cm}^{-1}$  tiene la misma dirección del momento de transición como el de la banda imida II (a 1375  $\text{cm}^{-1}$ ), además permanece casi sin cambios durante el proceso de imidación<sup>[22]</sup>.

Para determinar el grado de imidación, se obtiene primero el cociente entre el área de la banda de imida II a 1375  $\text{cm}^{-1}$  con respecto al área de la banda de estándar interno. Ésta relación es entonces la referencia a comparar con el cociente que se obtiene sobre una película de poliimida totalmente curada a 350°C por 1 hora. La muestra de referencia<sup>[19,22-24]</sup> se puede obtener por la aplicación de calentamiento  $\geq 300^\circ\text{C}$  por un tiempo mínimo de media hora dependiendo de la estructura. La ecuación para el grado de imidación es<sup>[18]</sup>:

$$\text{GI}(\%) = \frac{(A_{1375} / A_{1500})_{\text{muestra}}}{(A_{1375} / A_{1500})_{\text{muestra totalmente imidizada}}} \times 100$$

Cuando el ácido polámico se transforma a la poliisoimida correspondiente, el contenido de isoimida se determina por la disminución de la banda de absorción imida II (1375  $\text{cm}^{-1}$ ) con respecto al estándar interno de absorbancia del anillo de aromático de benceno a 1500  $\text{cm}^{-1}$ .

Las frecuencias características de las poliisoimidias se nombran en dos grupos; Isoimida I debida al grupo  $\nu(\text{C}=\text{O})$  del anillo de iminolactona e Isoimida II debido al  $\nu(\text{N}=\text{C})$  de la imidolactona.

### 2.4.3 Caracterización por espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis).

Los espectros de absorción UV-visible de las películas de los ácidos poliámicos, las poliimidas y poliisoimidas basadas en PMDA-BZ, PMDA-ODA y PMDA-TFM se adquirieron mediante el espectrofotómetro Varian CARY 400 en el intervalo de 200 a 900nm. La precisión de la longitud de onda en el *intervalo de es de  $\pm 0.01nm$* .

En este análisis se utilizaron películas ultra delgadas con un espesor aproximado de 1 $\mu$ m. Las películas se obtuvieron a partir de la solución diluida (3% en peso /volumen) de ácido poliámico en N-metil, 2-pirrolidona, (NMP). Éstas se elaboraron sobre un sustrato de cuarzo plano rectangular (0.5 X 0.9 X 0.1mm). Se adquirieron los espectros de absorción UV-Visible de las películas 1) de ácido poliámico, 2)de las poliimidas obtenidas por ambas rutas termica y química, 3) de las poliisoimidas en disolvente y secas.

Los espectros de absorción UV-visible des las películas de ácido poliámico que se utilizaron en la formación de las todas las poliimidas y las poliisoimidas se adquirieron inmediatamente después de lavar y secar la muestra.

Los espectros de absorción UV-Visible de las poliimidas obtenidas por imidación térmica se adquirieron inmediatamente después de aplicarles calor a 300° C bajo atmósfera de nitrógeno. Mientras que para las poliimidas obtenidas por imidación química los espectros se adquirieron después de lavar y secar las muestras de los disolventes de la reacción. Un segundo espectro se adquirió de las mismas muestras después de aplicarles calor a 300°C.

Los espectros de UV-Visible del proceso de isoimidación del ácido poliámico APA(PMDA-TFM) se adquirieron desde el momento en que la película se colocó dentro de la celda con el disolvente hasta cumplir 24 horas a temperatura ambiente. La película de ácido poliámico ultra delgada soportada sobre un substrato de cuarzo plano se sumergió dentro de una celda de cuarzo que contenía anhídrido trifluoroacético. Este disolvente es muy reactivo para evitar fugas de vapores la celda de cuarzo se cubrió con la tapa de la celda y se aisló con cinta de teflón. Posteriormente la película obtenida de poliisoimida PiI(PMDA-TFM) se lavó con éter y se secó durante 15 minutos utilizando la bomba de alto vacío ( $10^{-2}$  mmHg) antes de obtener el espectro de absorción libre de disolvente.

Los espectros de absorción UV-Visible las películas de poliisoimida de PiI(PMDA-TFM), PiI(PMDA-ODA) y PiI(PMDA-BZ) se adquirieron después de que se lavan y se les extrae los disolventes residuales.

Las poliisoimidadas obtenidas se sujetaron al proceso de isomerización térmica para convertirlas en sus correspondientes poliimidadas. Este proceso se realizó de forma similar a la descrita para las poliimidadas térmicas, i.e por aplicación de calor a 200, 250, 300°C. Los espectro de absorción UV-Visible a cada muestra se adquirieron una cada una de las temperaturas mencionadas.

#### 2.4.4 Caracterización por difracción de rayos-X (WAXD).

Los difragnetogramas de difracción de rayos-X de ángulos amplios (WAXD) de las poliimidas basadas en (PMDA-BZ) y (PMDA-TFM) se obtuvieron a partir de las películas de espesor de  $5\mu\text{m}$ , las cuales se colocaron capa por capa hasta alcanzar un espesor de  $30\mu\text{m}$ . El tamaño de las muestras que se utilizaron fue de  $1.5 \times 1.5\text{cm}$ .

Para este análisis se utilizó el difractómetro Bruker AXS D8-Advance, a 35 kV y 30 mA con fuente de radiación a la longitud de onda del cobre,  $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1}$ , de 1.5406 nm. Los datos  $2\theta$  se adquirieron con intervalos de  $0.01^\circ$  desde los  $2^\circ$  hasta los  $50^\circ$  y con una velocidad de barrido de  $0.1^\circ (2\theta)/\text{min}$ .

#### 2.4.5 Análisis Termogravimétrico

Para el análisis térmico se utilizó el equipo termogravimétrico TGA Instruments modelo 2950. La velocidad de calentamiento para las muestras se programó de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  en atmósfera de nitrógeno.

Las películas utilizadas para realizar este análisis fueron de  $5\mu\text{m}$  de espesor.

### 2.5. Metodología de detalles computacionales.

Los compuestos modelo N,N'-(bifenil)bisftalimida y N,N'-(bifenil)bisftalisoimida, son isómeros estructurales, su fórmula mínima es (C<sub>28</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Estos compuestos se basan en los monómeros de anhídrido ftálico (PA) y en la diamina 4,4'-diaminobencidina (BZ). Los datos de absorción de UV-Visible de sistemas similares se reportan en la literatura<sup>[6]</sup>.

Estos compuestos modelo son el medio para modelar las propiedades electrónicas de los fragmentos químicos que forman el sistema las poliimididas y las poliisoimididas. Este estudio tiene como fin entender las contribuciones hechas por cada fragmento a las propiedades ópticas de los sistemas mencionados.

La geometría para cada compuesto modelo se optimizó a partir de dos arreglos geométricos diferentes. Se realizó el análisis vibracional correspondiente de la geometría optimizada..

La energía de los orbitales moleculares frontera HOMO (highest occupied molecular orbital) y LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) de los compuestos modelo se calculó por medio del funcional (BPW91). Esto es, el funcional Becke88<sup>[26]</sup> que incluye el intercambio de Slater con correlaciones que involucran el gradiente de la densidad y el funcional Perdew/Wang 91<sup>[27]</sup> que incluye la correlación corregida por gradiente. La base orbital que se utilizó fue la base difusa 6-31G\*\*<sup>[28]</sup>.

La selección del nivel de teoría se realizó en función de las contribuciones relevantes en la formación de las poliimididas como sistemas aceptor-donador. Y la selección de la base orbital por ser apropiada para sistemas con átomos que contienen pares de electrones libres como el nitrógeno.

Todos los cálculos se realizaron usando el programa Gaussian-98 <sup>[29]</sup>. Las figuras que describen la distribución de densidad electrónica de los orbitales moleculares frontera de los compuestos modelo se obtuvieron con el visualizador de gráficas moleculares tridimensionales Molekel<sup>[30]</sup>. Los cálculos se realizaron en del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

## ***Capítulo 3***

### ***Resultados y Discusión***

El color en las películas de poliimidas es afectado por interacciones de transferencia de carga, *intramoleculares* e *intermoleculares*, así como por las condiciones de procesamiento. En este capítulo se presentan los resultados experimentales y teóricos obtenidos en el estudio del origen del color en las poliimidas basadas en (PMDA-BZ), (PMDA-ODA) y (PMDA-TFM).

En la sección 3.1 se analiza la estructura química de las poliimidas PI(PMDA-BZ), PI(PMDA-ODA) y PI(PMDA-TFM) para establecer si el proceso de transferencia de carga es responsable de la absorción en el espectro ultravioleta-visible. A través de la correlación de la estructura química y electrónica se pretende determinar la *naturaleza* del tipo de estas interacciones. En las secciones 3.2 y 3.3 se comparan los espectros de absorción de poliimidas obtenidas por ciclo deshidratación térmica como por ciclo deshidratación química. Aquí se analiza la contribución del isómero isoimida en la absorción de las poliimidas obtenidas por ciclo deshidratación química, i.e. una correlación entre extensión de la conjugación y el color observado. En la sección 3.4 se presenta el estudio teórico sobre los dos compuestos modelo, similares a la estructura de la poliimida rígida PI(PMDA-BZ) y a su correspondiente poliisoimida. En este estudio se hace explícita la diferencia sobre la distribución electrónica entre imidas e isoimidas y su efecto sobre las propiedades ópticas de estos compuestos.

### 3.1. Complejos de transferencia de carga como origen del color en las poliimidas aromáticas.

Para el analizar del origen de la absorción que presentan las poliimidas en la región visible se obtuvieron lo espectros de absorción UV-Visible de películas ultra delgadas de aproximadamente de 1µm espesor de las poliimidas PI(PMDA-BZ), PI(PMDA-ODA) y PI(PMDA-TFM).

Previo a este análisis se realizó la caracterización del peso molecular y la estructura química de las poliimidas.

#### 3.1.1. Caracterización del peso molecular por viscosimetría.

La medida de la viscosidad de los ácidos poliámicos es aceptada como una medida indirecta del peso molecular de las poliimidas<sup>[1-4]</sup>. Esto se debe a la solubilidad limitada que presentan las poliimidas en disolventes orgánicos, son solubles básicamente en ácidos fuertes como ácido sulfúrico concentrado y ácido nítrico fumante<sup>[1,2]</sup>.

El ácido poliámico de cada una de las poliimidas se obtuvo en solución de N-metil-2-pirrolidona con 13% de sólidos. La viscosidad inherente ( $\eta_{inh}$ ) de los ácidos poliámicos se determino a partir de una solución de dimetilformamida con concentración de 0.5g/dL a 25°C. Las medidas de viscosidad que presentan los ácidos poliámicos basados en (PMDA-BZ) es de 2.10dL/g, para los que se basan en (PMDA-ODA) es de 1.2 dL/g y para los que se basan en (PMDA-ODA) es de 1.1 dL/g. Lo que de acuerdo con la literatura<sup>[3]</sup> viscosidades intrínsecas iguales o mayores que 1.0dL/g corresponden a pesos moleculares grandes y viscosidades menores que 0.3-0.4dL/g corresponden a pesos moleculares bajos.

3.1.2. Caracterización de la estructura química por espectroscopia infrarrojo (FTIR)

La caracterización por espectroscopia FTIR de los ácidos poliámicos y de las poliimidas correspondientes se realizó con el espectrofotómetro (Bruker Equinox 55) en el intervalo de 500-4000  $\text{cm}^{-1}$ . Las asignaciones de las poliimidas PI(PMDA-BZ) y PI(PMDA-TFM) (figuras 29 y 30) se basan en las asignaciones reportadas para la poliimida PI(PMDA-ODA) <sup>[5-7]</sup> (tabla 3.1).

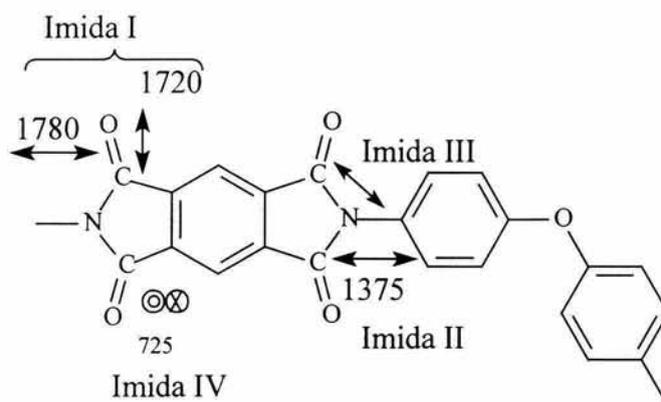


Tabla 3.1 Asignación de las bandas de absorción en el espectro de FTIR de la poliimida PMDA-ODA, película obtenida térmicamente a 300°C <sup>[7]</sup>.

Frecuencia, $\nu$	Intensidad	Asignación tentativa
1777	<i>muy débil</i>	$\nu$ (C=O) simétrica
1717	<i>muy fuerte</i>	$\nu$ (C=O) asimétrica <b>Imida I</b>
1602	<i>muy débil</i>	$\nu_{16}$ C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
1508	<i>mediana</i>	$\nu_{13}$ 1,4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (-HC=CH-aromáticos)
1396	<i>mediana</i>	$\nu$ (CN) (CO) <sub>2</sub> NC <b>Imida II</b>
1304	<i>débil</i>	
1286	<i>débil</i>	
1257	<i>mediana</i>	$\nu_{as}$ (COC)
1188	<i>muy débil</i>	$\nu_{17}$ 1,4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
1166	<i>débil</i>	
1119	<i>mediana</i>	(OC) <sub>2</sub> NC <b>Imida III</b>
885	<i>débil</i>	
818	<i>débil</i>	$\gamma_w$ 1,2,4,5-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>
804	<i>débil</i>	
729	<i>débil</i>	$\nu_4$ C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> } <b>Imida IV</b>
609	<i>muy débil</i>	$\nu_{18}$ 1,4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
520	<i>débil</i>	
427	<i>muy débil</i>	

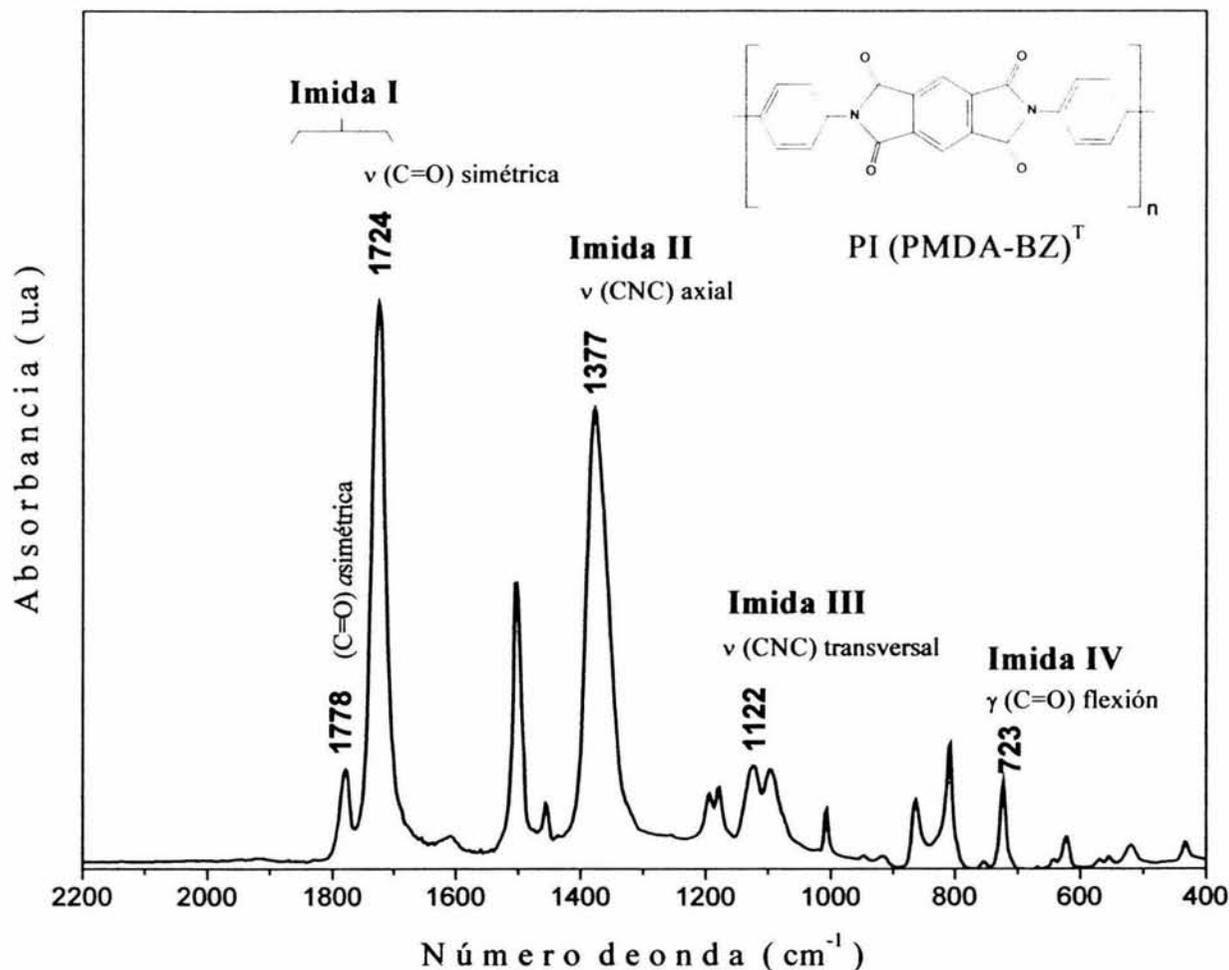


Figura 29. Espectro de absorción FTIR de la película de poli[ *N,N'*-(bifenil) piromelitimida], PI (PMDA-BZ) obtenida a 300 °C.

El espectro de absorción confirma la formación de la poliimida PI(PMDA-BZ). En él se identifican las bandas características del grupo imida a las siguientes frecuencias, Imida I a 1778 y 1724 $\text{cm}^{-1}$ , la imida II a 1377 $\text{cm}^{-1}$ , la imida III a 1122 $\text{cm}^{-1}$  y la imida IV a 723 $\text{cm}^{-1}$ .

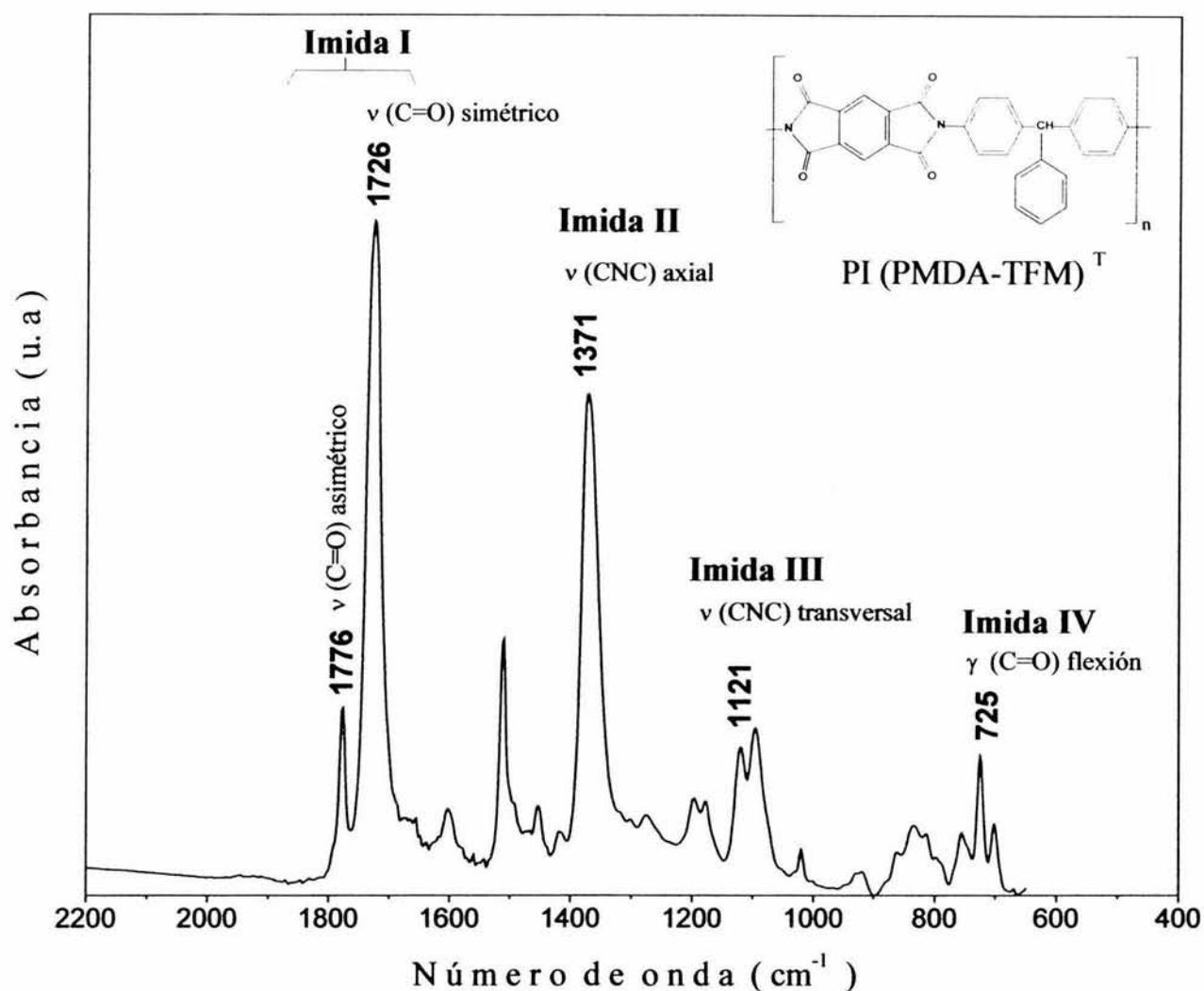


Figura 30. Espectro de absorción FTIR de la película de poli[ *N,N'*-(trifenilmetano) piromelitimida], PI (PMDA-TFM), obtenida a 300 °C.

El espectro de absorción confirma la formación de la poliimida PI(PMDA-TFM). En él se identifican las bandas características del grupo imida a las siguientes frecuencias, Imida I a 1776 y 1726 $\text{cm}^{-1}$ , la imida II a 1371 $\text{cm}^{-1}$ , la imida III a 1121 $\text{cm}^{-1}$  y la imida IV a 725 $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.1.3 Caracterización y análisis de los espectros de absorción de UV-Visible.

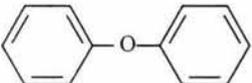
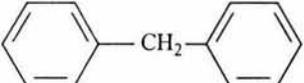
Los espectros de absorción UV-Visible (*figuras 33-35*) de las películas de las poliimidas PI(PMDA-BZ), PI(PMDA-ODA) y PI(PMDA-TFM) obtenidas por ciclo deshidratación térmica a 300°C se adquirieron en espectrofotómetro CARY 400 en el intervalo de 200-900 nm. La precisión de la longitud de onda en el intervalo UV es de  $\pm 0.001$  nm.

Las transiciones en el intervalo del ultravioleta cercano al visible (200-400nm) pueden ser solamente acompañadas de transiciones electrónicas que involucran electrones de enlace  $\pi$ ,  $\pi$ , y a los electrones de no-enlace. Debido a que las transiciones que involucran electrones de enlaces  $\sigma$ ,  $\sigma$ , requieren mayor energía. Esto es, condiciones de vacío y radiación en el lejano ultravioleta (por abajo de 200nm). Lo cual deja únicamente a las transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  y  $\pi \rightarrow \pi^*$  como las responsables del espectro de absorción.

Los espectros de absorción electrónica de las poliimidas en general se extienden sobre una parte considerable del intervalo visible. Estos espectros presentan una cola de absorción que desciende aproximadamente desde 300 nm hasta cerca de los 600 nm. Las bandas más intensas con máximos pronunciados se presentan por abajo de 300 nm. Éstas últimas corresponden con las características de las estructuras aromáticas o heteroaromáticas de la poliimida (*ver tabla 3.2*).

En la estructura de las poliimidas tenemos al grupo carbonilo unido al anillo aromático de benceno. Este es un grupo cromóforo contiene un par de electrones  $\sigma$ , un par de electrones  $\pi$ , y dos pares de electrones de no-enlace ( $n$  o  $p$ ) que pertenecen al oxígeno. En una sustitución auxocrómica como es la sustitución del anillo de benceno por los grupos carbonilo la banda E2 del benceno se desplaza hacia la región UV cercana. Esto es, se genera un desplazamiento batocrómico que en muchos casos se encuentra cercano a 210 nm.

Tabla 3.2 Transiciones electrónicas asociadas a estructuras aromáticas<sup>[8,9]</sup>.

Estructura	Transición electrónica	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\Delta E$ (eV)	Banda (nomenclatura)
Benceno 	$\pi \rightarrow \pi^*$ aromática	$\approx 180$	6.88	E <sub>1</sub> (banda etilénica)
	$\pi \rightarrow \pi^*$ aromática	$\approx 200$	6.19	E <sub>2</sub> (banda etilénica) <sup>[10]</sup> o bien, banda K de conjugación <sup>[11]</sup>
	$\pi \rightarrow \pi^*$ aromática	255	4.86	B (banda bencenoide)
Bifenil 	$\pi \rightarrow \pi^*$ aromática	252	4.92	K (banda de conjugación)
Bifenil éter 	$\pi \rightarrow \pi^*$ aromática	255 278	4.86 4.46	E2 (banda etilénica) B (banda bencenoide)
Difenilmetano 	$\pi \rightarrow \pi^*$ aromática	262	4.73	La introducción de un grupo metileno entre los dos cromóforos es capaz de interrumpir la conjugación.
4,4'-diaminobifenil 	$\pi \rightarrow \pi^*$ aromática	284	4.36	El desplazamiento hacia el rojo y el incremento en la intensidad de la banda K están relacionados a la contribución de formas resonantes polares por la presencia del nitrógeno.

En la sustitución auxocrómica (-CO-) el heteroátomo comparte el par de electrones de no-enlace con el sistema- $\pi$  aromático del anillo de benceno facilitando la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  tal que causa el desplazamiento de las bandas E hacia el rojo. Los espectros de absorción de las *enonas* se caracterizan por una banda de absorción intensa (banda K) en el intervalo de 215-250 nm y una banda de absorción débil debida a la transición  $n \rightarrow \pi^*$  (banda R de radical) a 310-330 nm<sup>[8]</sup>.

El espectro de absorción UV-Visible del anhídrido piromelítico obtenido en tetracloruro de carbono, CCl<sub>4</sub> muestra dos bandas de absorción máxima a 311 y 301 nm<sup>[50]</sup>

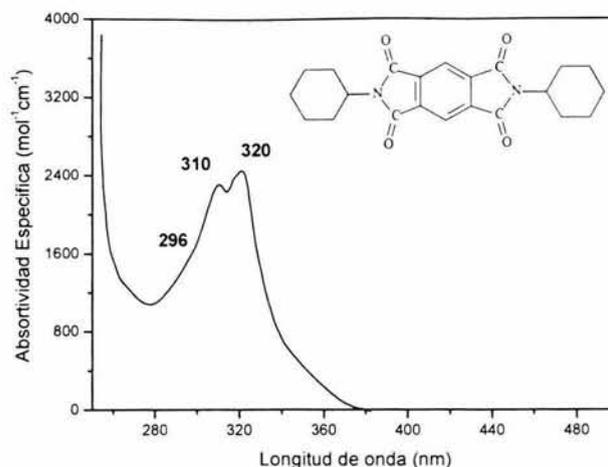


Figura 31. Espectro de absorción UV-visible del compuesto modelo *N,N'*-dicyclohexilpiromelitimida en solución diluida de trimetilfosfato.

Los grupos que contienen pares de electrones solos, no compartidos, adjuntos a los grupos carbonilo tiene un marcado efecto sobre la transición  $n \rightarrow \pi^*$ . La banda R se desplaza a longitudes de onda más cortas con poco efecto sobre la intensidad. El desplazamiento en la absorción resulta de una combinación de efectos inductivos y de resonancia.

El espectro de absorción UV-Visible de la *N,N'*-dicyclohexilpiromelitimida (figura 31) obtenido por Ishida y colaboradores<sup>[7]</sup> muestra que ni los grupos carbonilo, ni el átomo de nitrógeno adjunto a estos en la estructura de la piromelitimida son responsable de la absorción en el visible. Dado que su cola de absorción termina antes de 380 nm.

Ishida y colaboradores estudiaron tres compuestos modelo incrementando la parte aromática con semejanza a la poliimida PI(PMDA-ODA) (ver figura 32). A partir de los resultados mostraron que la cola de absorción esta asociada a la parte de la piromelitimida unida al grupo aromático. Las piromelitimidas sustituidas con grupos aromáticos tienen el potencial de formar complejos de transferencia de carga entre el grupo sustituyente aromático y la piromelitimida.

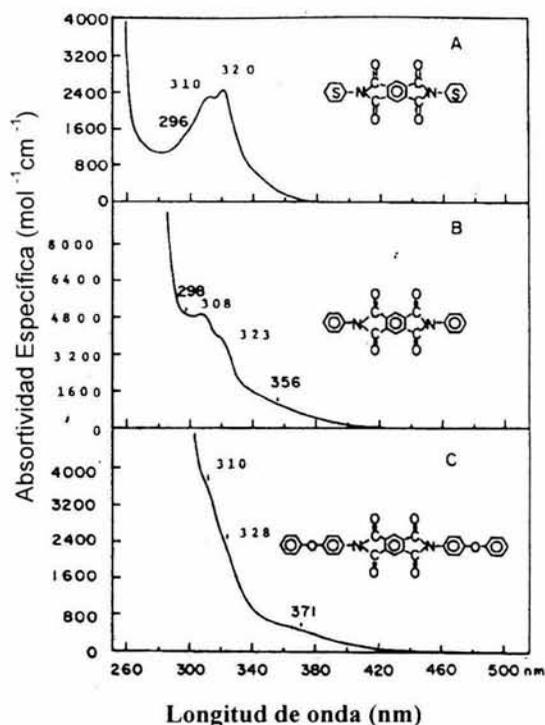


Figura 32. Espectros de absorción UV-Vis de los compuestos modelo (A) *N,N'*-dicyclohexilpiromelitimida, (B) *N,N'*-difenilpiromelitimida y (C) *N,N'*-bis(fenoxifenil)piromelitimida en soluciones diluidas de trimetil fosfato.

De ahí que el origen de la cola de absorción en los espectros UV-Visible de las poliimidas aromáticas se acepta con base en evidencia experimental que se debe a la formación de complejos de transferencia de carga entre la parte de la pirromelitimida y la parte aromática de la diamina. Esta afirmación se basa en que individualmente ninguno de los reactivos origina transiciones a tales longitudes de onda por si solo.

Las poliimidas tienen numerosas bandas de absorción electrónica en la cola del espectro. Muchas de estas bandas son debidas a sistemas orbitales  $\pi$  conjugados del polímero. Es decir la cola de absorción puede verse como la representación de varias bandas individuales fusionadas en una sola banda ancha, donde una de estas bandas individuales corresponde a la transferencia de carga.

La banda de transferencia de carga es específicamente la de menor energía.

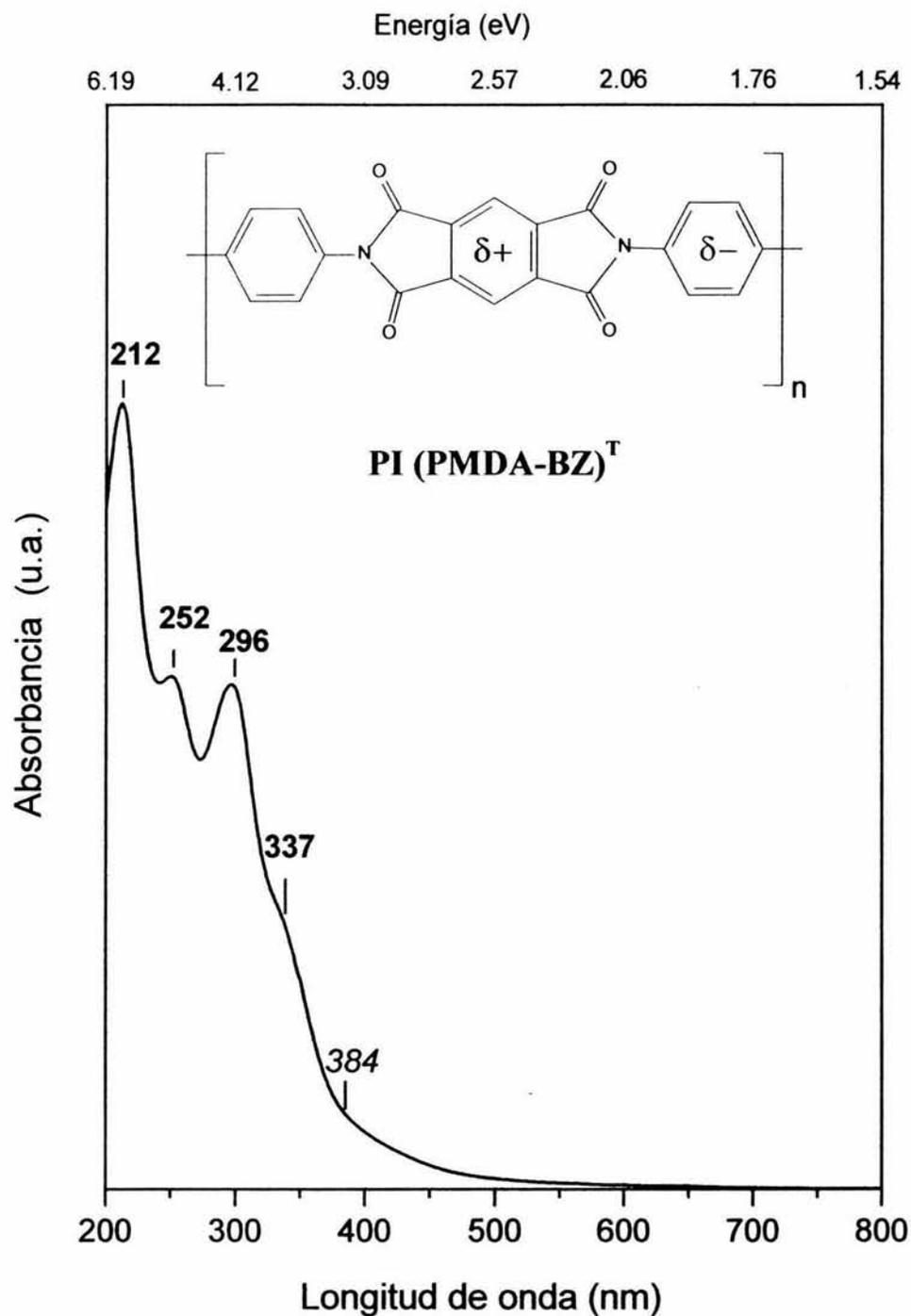


Figura 33. Espectro de absorción UV-Visible de la película de poli[*N,N'*-(bifenil) piromelitimida], PI(PMDA-BZ)<sup>T</sup>, obtenida térmicamente a 300°C.

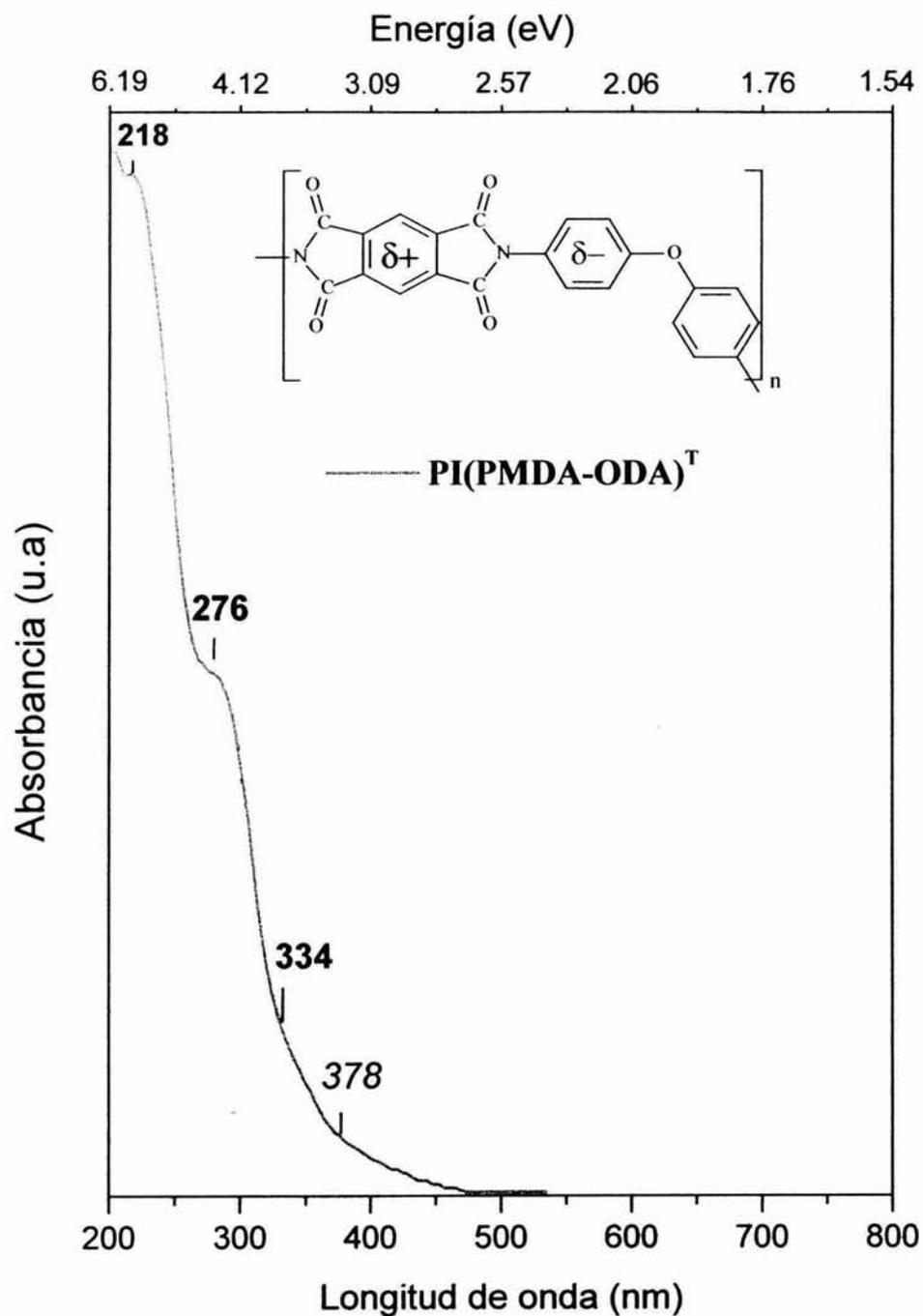


Figura 34. Espectro de absorción UV-Visible obtenido por Ishida et al.<sup>[7]</sup> de la película de poli[N,N'-bi(fenoxifenil) piromelitimida], PI (PMDA-ODA)<sup>T</sup>, obtenida térmicamente a 300°C,

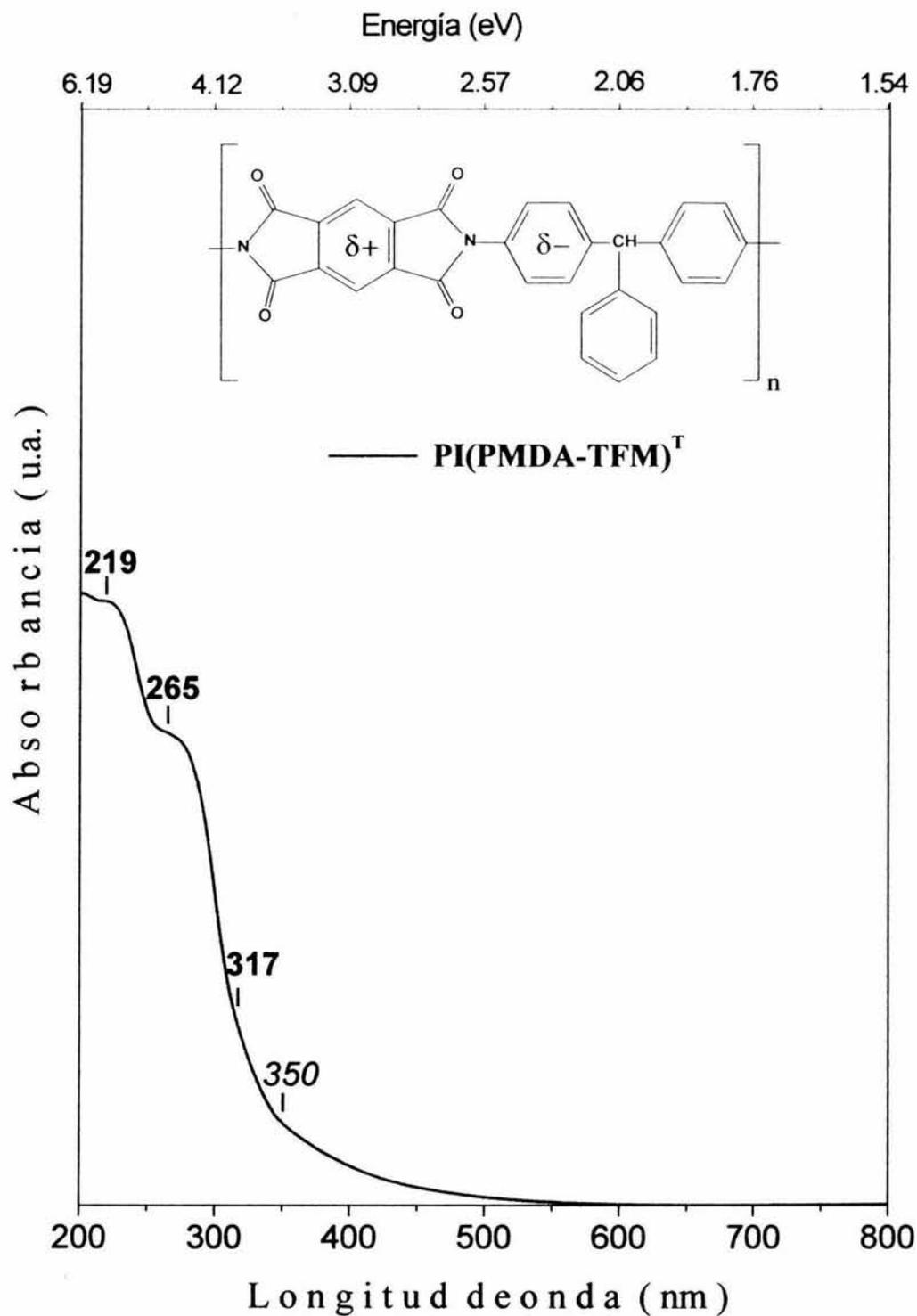


Figura 35. Espectro de absorción UV-Visible de la película de poli[N,N'-(trifenilmetano)piromelitimida], PI(PMDA-TFM)<sup>T</sup>, obtenida térmicamente a 300°C.

### 3.1.4 Análisis de la habilidad electro-donadora y electro-aceptora de los monómeros.

La transferencia de carga se establecer a partir de las propiedades electrónicas de los fragmentos químicos que forman la poliimida. Esto es, las propiedades electrónicas de estos fragmentos derivados de los monómeros que forman la poliimida deben satisfacer el criterio de linealidad que plantea la ecuación de Mulliken.

$$h\nu_{TC} = aI_p - b$$

Los valores tanto de afinidad electrónica como los potenciales de ionización de los monómeros son útiles pero no pueden usarse directamente como los valores correspondientes de las partes químicas derivadas que forman la cadena del polímero. Puesto que la excitación de la molécula formada por el aceptor y del donador permite un incremento en la afinidad electrónica del aceptor y un decremento en el potencial de ionización del donador. Consecuentemente se promueve la transferencia de carga desde el estado basal de la molécula hasta un estado excitado.

Se comprobaran las características electrónicas de los fragmentos químicos derivados de los monómeros que forman la unidad mínima de la poliimida como sistema aceptor-donador en base a datos reportados en la literatura sobre sistemas similares.

Para las imidas así como para sus heteroátomos derivados como ahídridos y tioanhídridos se reporta que tienen un orbital pi de anti-enlace,  $\pi^*$ , bajo que actúa como un buen aceptor de densidad electrónica en complejos de transferencia de carga con donadores  $\pi$  aromáticos<sup>[12, 14]</sup>. El monómero de dianhídrido piromelítico, PMDA tiene una afinidad electrónica de 1.90 eV. El fragmento de piromelitimida o diimida, en la cadena principal de las polipiromelitimidas tiene una habilidad electro-aceptora,  $E_A$ , cercana a la del monómero piromelítico.

La afinidad electrónica del fragmento de PMDA fue calculada para varios compuestos modelo tipo imida (figura 36) por Ando et al<sup>[16]</sup> por medio de la teoría de funcionales de la densidad utilizando el método semi-empírico B3LYP y la base 6-31G\*\*. El valor que se reporta para la afinidad electrónica del fragmento derivado de PMDA es 2.13 eV.

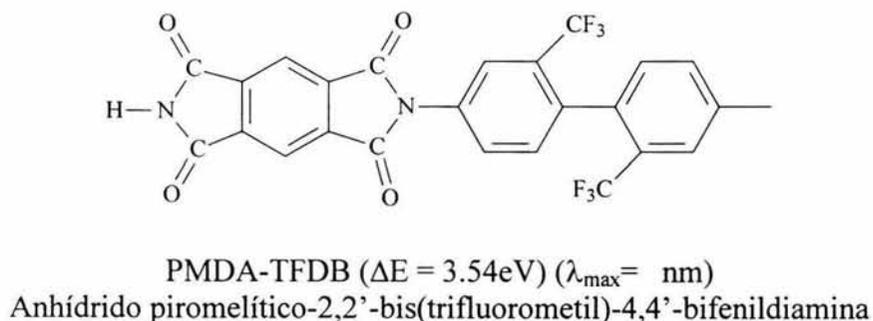
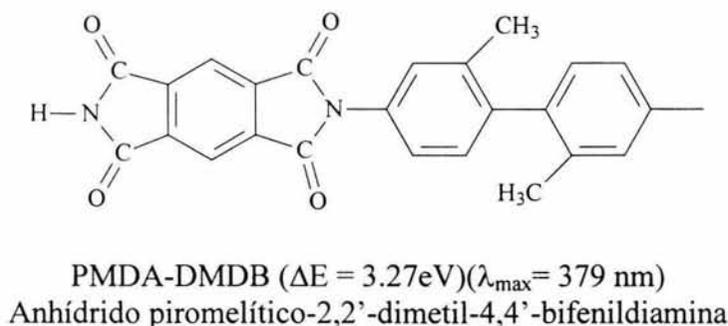


Figura 36. Compuestos modelo tipo imida<sup>[16]</sup>.

Por otra parte, se puede inferir que la habilidad electro-donadora del fragmento derivado de la diamina en la cadena principal de la poliimida debe ser mucho mayor que la del monómero de la diamina. Esto debido a que este fragmento posee dos grupos carbonilo como sustituyentes en el átomo de nitrógeno.

La habilidad electro-donante del fragmento donador de las diaminas en la cadena principal de las poliimidas se puede estimar basándose en sistemas de PMDA-hidrocarburos aromáticos reportados como complejos- $\pi$  débiles con interacciones de transferencia de carga.

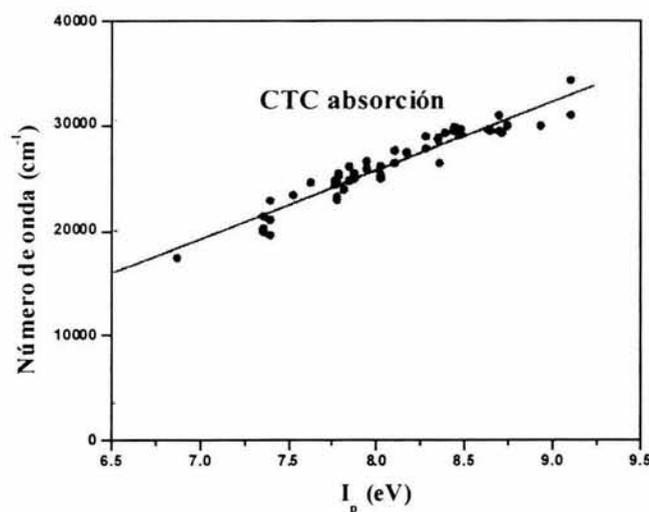
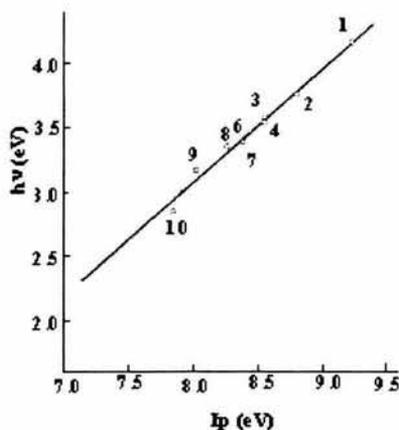


Figura 37. Gráfica del potencial de ionización de los hidrocarburos aromáticos versus la energía de la banda de absorción máxima de complejos transferencia de carga en sistemas PMDA-hidrocarburos aromáticos<sup>[14]</sup>

La figura 37 muestra la relación lineal entre la energía de las bandas de absorción máxima de los complejos de transferencia de carga, ( $\lambda_{TC}^{-1}$  (cm<sup>-1</sup>)) versus los valores de potencial de ionización,  $I_p$ , de la parte donadora en sistemas PMDA-hidrocarburos aromáticos, en disolventes no polares [12-14, 43-47,50].

La relación entre potencial de ionización y energía de transferencia de carga predice para un aceptador dado una relación aproximadamente lineal para al menos algún intervalo. La energía de absorción máxima de transferencia de carga ( $h\nu_{CT}$ ) versus los potenciales de ionización  $I_p$  de algunos hidrocarburos aromáticos como (1) benceno(9.24eV), (2) tolueno(8.92eV), (3) *o*-Xileno(8.3eV), (4) *m*-Xileno(8.3eV), (5) *p*-Xileno(8.3eV), (6) 1,2,4 trimetilbenceno(8.27eV), (7) Mesityleno, (8) Dureno, (9) pentametilbenceno, (10) hexametilbenceno(7.85eV)<sup>[43]</sup> se muestra

en la grafica lineal 37. La recta es descrita por la siguiente una ecuación obtenida por el método de mínimos cuadrados<sup>[50]</sup>.  $h\nu_{CT} = 0.87 I_p - 3.91$



Otros autores como Sep, Verhoeven y de Boer<sup>[44]</sup> han demostrado a través de cálculos teóricos (SCF-LCAOMO) que estos sistemas cumplen con la linealidad de transferencia de carga para complejos débiles que se expresa en la ecuación de Mulliken. Algunos ejemplos de estos hidrocarburos aromáticos que actúan como donador en los sistemas PMDA-hidrocarburo aromático utilizados por los autores son: N,N'-dimetil-p-toluidina ( $6.96 \pm 0.34\text{eV}$ ), antraceno ( $I_p = 6.55 \pm 0.78\text{eV}$ ), hexametilbenceno ( $I_p = 7.10 \pm 0.43\text{eV}$ )<sup>[44]</sup>.

Los estudios de éstos sistemas PMDA-hidrocarburos aromáticos muestran que **los hidrocarburos con mayor habilidad electro-donadora que la del benceno ( $I_p = 9.24 \text{ eV}^{[14,46,44]}$ ) forman complejos de transferencia de carga sin excepción en disolventes no-polares**. Por otra parte, se observa que las bandas de absorción de transferencia de carga para hidrocarburos con habilidad electro-donante débil (mayores  $I_p$ ) tales como piridina ( $I_p = 9.25\text{eV}$ ), benzaldehído ( $I_p = 9.49\text{eV}$ ), y acetonitrilo ( $I_p = 10.91\text{eV}$ ) no son distinguibles<sup>[14]</sup>.

Estos resultados sugieren que los complejos de transferencia de carga se formarán en las polipiromelitimidas, PMDA-diamina aromática, si el fragmento aromático de la diamina, tiene una habilidad electro-donante mayor que la del benceno.

Las diaminas que se utilizaron en el presente trabajo, 4,4'-diaminobifenil, BZ ( $I_p = 7.01$  eV), 4,4'-diaminobifenil éter, ODA ( $I_p = 7.22$  eV), y 4,4'-diaminotrifenilmetano, TFM ( $I_p$  c.a.6.56eV) [41,48] tienen una habilidad electro-donante mayor que la del benceno. Por tanto se espera que el fragmento derivado de estas diaminas que forman la estructura de la poliimida tenga mayor habilidad electro-donante (menor  $I_p$ ). Esto debido a los grupos carbonilo que se encuentran como sustituyentes en el átomo de nitrógeno en la estructura de la poliimida.

**Los datos presentados nos indican que las propiedades electrónicas de los fragmentos donadores en los sistemas PMDA-amina aromática, satisfacen la condición necesaria ( $I_p < 9.24$  eV) para la formación de complejos de transferencia de carga en las piromelitimidas. Por tanto el origen de la cola de absorción que presentan los espectros 33, 34 y 35 de las poliimidas, PMDA-BZ, PMDA-ODA y PMDA-TFM respectivamente se debe a la formación de complejos de transferencia de carga.**

La absorción de la transferencia de carga se espera que este entre los 300-400nm (esto es entre 4.12-3.09 eV) como lo indican los espectros de absorción de compuestos modelo en soluciones diluidas de complejos donador-aceptor (1:1) basados en PMDA-donador [12,14]. Así como por los resultados experimentales obtenidos por Ishida y colaboradores [7] quienes demuestran a través del estudio de tres compuestos modelo que el compuesto correspondiente a N,N'-bis (fenoxifenil)piromelitimida en solución diluida de trimetilfosfato (figura 32c) presenta una banda de absorción a 371nm(3.33 eV) debida a una transición de *transferencia de carga intramolecular* que coincide con la banda de absorción de la poliimida PI(PMDA-ODA) centrada en 378nm (3.28 eV) (espectro 34).

Para comprobar la naturaleza de la transferencia de carga estos investigadores realizaron un estudio cualitativo de la absorbancia del compuesto modelo en función de la concentración de la solución a diferentes longitudes de onda (320, 360 y 400nm)(ver figura 38).

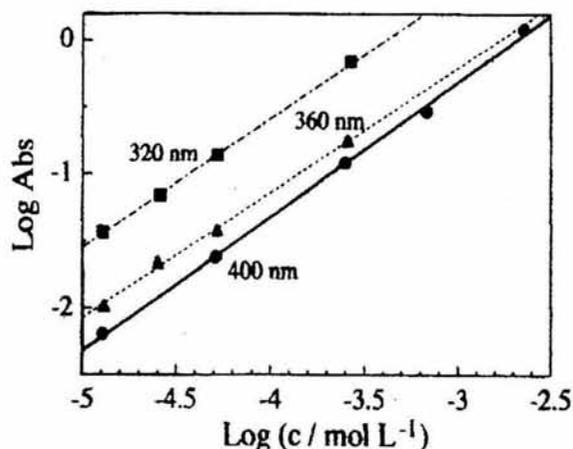


Figura 38 Medidas de intensidad de la absorción de *N,N'*-bis(fenoxifenil)piromelitimida a 320 y 360 nm para soluciones de trimetil fosfato y a 400 nm para ácido dicloroacético a varias concentraciones.

Estos investigadores demuestran que la intensidad de la banda de absorción del compuesto modelo *N,N'*-bis(fenoxifenil)piromelitimida se incrementa linealmente con la concentración de la solución y que esta banda de absorción se desplaza hacia el rojo con la polaridad del disolvente. Lo que demuestra que la transición es una transición intramolecular  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

Por otro lado, Erskine et al<sup>[15]</sup> mostraron evidencia directa que la energía más baja en el espectro de absorción UV-Visible en las películas de la poliimida PI(PMDA-ODA) resulta de una transferencia de carga *intermolecular* y no intramolecular. En la figura 39 se representa la dependencia del espectro de transmisión de la película de Kapton con espesor de 7.5  $\mu\text{m}$  que tiene la misma estructura química que la de la poliimida PI(PMDA-ODA) *versus* la presión hidrostática.

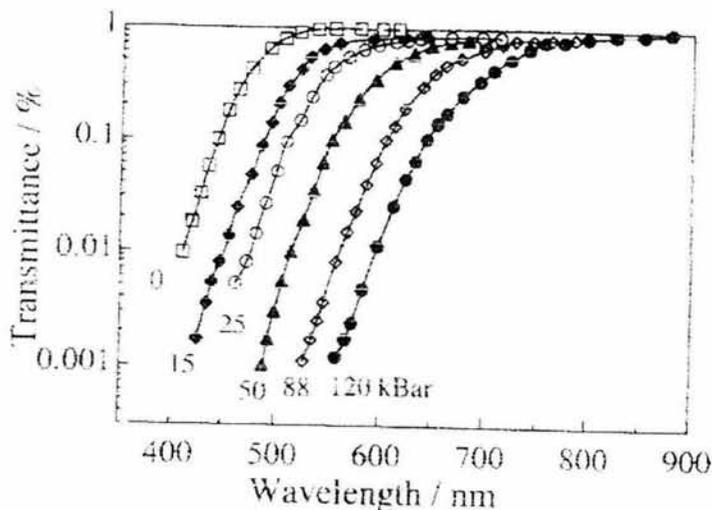


Figura 39 Efecto de la presión sobre el espectro de transmisión de la película de Kapton a temperatura ambiente.

Donde se observa como la cola de absorción se desplaza hacia longitudes de onda menores, es decir, hacia la región del color rojo con el incremento en la presión. Además, este espectro de absorción fue estrictamente reversible a bajo de 120 kbar. Ellos explican razonablemente que el incremento en la presión induce el desplazamiento del espectro de absorción hacia el rojo en términos de la teoría de transferencia de carga.

La energía de la transición la expresan como:

$$h\nu_{CT} = (4\beta_0 \beta_1 + E^2)^{0.5} (1 - S_{01}^2)^{-1}$$

$$\beta_0 = W_{01} - W_0 S_{01}$$

$$\beta_1 = W_{01} - W_1 S_{01}$$

$$E = W_1 - W_0 \approx I_P - E_A - (e^2 / r_{DA})$$

Donde  $e$  y  $r_{DA}$  representan la carga del electrón y la distancia donador-aceptor respectivamente.  $W_0$  y  $W_1$  denotan las energías de no-enlace y estructuras perfectamente separadas, respectivamente;  $W_0$  es la matriz de interacción, la cual es aproximadamente proporcional a la integral de traslape  $S_{01}$ . En un complejo de transferencia de carga débil (CTC), la integral de traslape  $S_{01} < 1$  y  $4\beta_0 \beta_1 \ll E^2$ . ***Un aumento en la presión permite que la distancia aceptor-donador  $r_{DA}$  disminuya de manera simultánea con un incremento en las integrales de traslape  $S_{01}$ , lo que resulta en una disminución de la energía total de transición de transferencia de carga intermolecular.***

Los autores no dan un valor para la transferencia de carga intermolecular debido a que el experimento no lo permite. En el experimento las medidas de transmitancia se adquirieron con respecto al 1% de transmitancia en la cola de absorción (*figura. 39*).

En las poliimidas en estado sólido ambos tipos de transferencia de carga pueden existir. Diferenciar el tipo de transferencia de carga que es el responsable de la absorción en el espectro UV-Visible de las poliimidas en el estado sólido es complicado y requiere de otro tipo de análisis sobre población de estados químicos.

### 3.1.5 Análisis de la conformación de las poliimidas.

La conformación de las cadenas que constituyen a las poliimidas es determinante en el proceso de transferencia de carga. Dentro de los parámetros que definen la conformación el ángulo diedro que se forma entre el plano de la diimida (aceptor de electrones) y el plano del fragmento aromático de la diamina (donador de electrones) influencia la transferencia de carga intramolecular.

El proceso de *transferencia de carga intramolecular* presenta una fuerte dependencia con respecto a este ángulo. Esto es, la probabilidad de que el proceso de transferencia intramolecular se realice será mayor en el límite de traslape  $\pi$  máximo, cuando los fragmentos son coplanares ( $\omega = 180^\circ$ ) y menos favorecida cuando los fragmentos son ortogonales entre sí ( $\omega = 90^\circ$ ).

Las figuras 40, 42, y 44 describen la geometría de las unidades repetitivas de las poliimidas PI(PMDA-BZ), PI(PMDA-ODA) y PI(PMDA-TFM). En estas figuras se tomaron en cuenta valores estándar para las longitudes y los ángulos de enlace<sup>[18, 19]</sup>. Los ángulos de torsión  $\omega$  y  $\varphi$  en estas estructuras se basan en datos de rayos-x de compuestos modelo y de oligómeros similares así como de la simulación de compuestos modelo de bajo peso molecular similares a la unidad repetitiva de la poliimida respectiva.

A través de cálculos teóricos (CNDO/S3) J. P. LaFemina *et al*<sup>[17]</sup>, obtuvieron los espectros de absorción óptica de dos compuestos modelo similares a la unidad repetitiva de las poliimidas PI(PMDA-BZ) y PI(PMDA-ODA) a  $0^\circ$ ,  $30^\circ$  y  $60^\circ$ . Estos espectros los comparan con los espectros de absorción UV-Visible de las mismas poliimida obtenidos experimentalmente. Ellos encuentran que el ángulo diedro ( $\omega$ ) que mejor se acerca a los resultados experimentales es el  $30^\circ$  de acuerdo con el método empleado. Esto es únicamente una referencia.

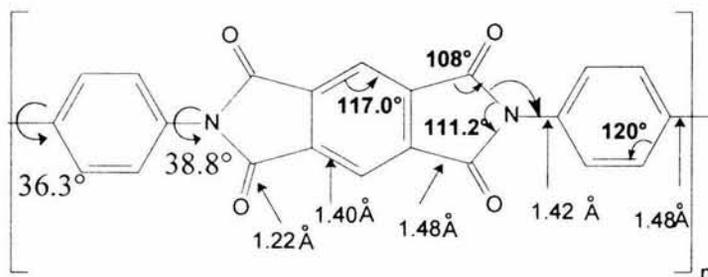


Figura 40. Estructura geométrica de la unidad repetitiva de la poliimida PI(PMDA-BZ).

La conformación de la poliimida PI(PMDA-BZ) es rígida tipo varilla, debido a que no presenta ningún grupo puente ni en la parte del dianhídrido ni en la parte de la diamina (figura 40). El ángulo diedro,  $\omega$ , de esta poliimida se comparó con el ángulo diedro obtenido en el presente trabajo en la simulación teórica del compuesto modelo N,N'-(bifenil)bisftalimida (Secc.3.3.2). De acuerdo con la geometría optimizada del compuesto modelo el ángulo es de  $38.8^\circ$  (figura 41). La magnitud de este ángulo es comparable con la magnitud de los ángulos calculados para los compuestos modelo PMDA-2,2'-Dimetil-4,4'-bifenildiamina ( $\omega = 44^\circ$ ) y PMDA-2,2'-bis(trifluorometil)-4,4'-bifenildiamina ( $\omega = 40^\circ$ )<sup>[16]</sup>.

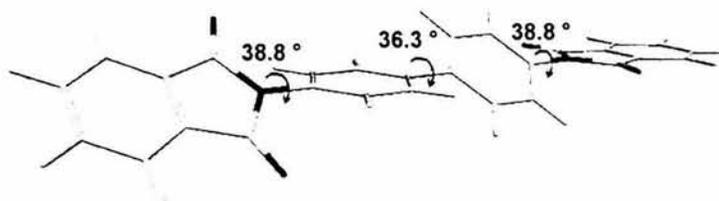


Figura 41. Geometría optimizada del compuesto modelo N,N'-(bifenil)bisftalimida

Los anillos bifenil del fragmento de la diimina del compuesto modelo N,N'-(bifenil)bisftalimida, se encuentran en planos diferentes, el ángulo de rotación ( $\varphi$ ) entre estos es de  $36.3^\circ$  por analogía tomamos este dato para la poliimida. Este valor esta de acuerdo con el estudio realizado para la molécula de bifenil sustituida. Los sustituyentes en posición *orto* desvían de la planaridad a la molécula por tanto presentan ángulos ( $\varphi$ ) de rotación mayores<sup>[20]</sup>.

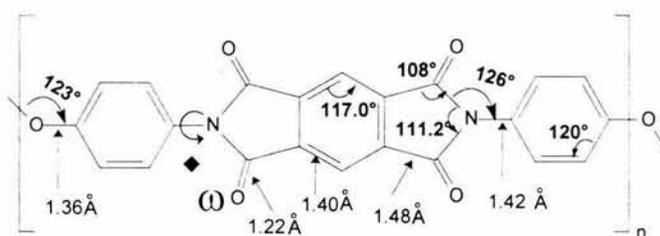


Figura 42. Estructura geométrica repetitiva de la poliimida PMDA-ODA. La unidad repetitiva consta de dos unidades repetitivas simétricas<sup>[1]</sup>

La conformación de la poliimida PMDA-ODA es semiflexible, tipo zig-zag planar, debido a la presencia del heteroátomo de oxígeno distribuido entre los grupos aromáticos de la diamina (figura 42). La estructura de la unidad repetitiva del polímero se comparó con la estructura cristalina del compuesto modelo 4,4'-difenil éter bis(ftalimida)<sup>[18]</sup>. Los autores encuentran que los grupos fenilo están rotados alrededor de  $60^\circ$  con respecto al plano formado por la ftalimida de la molécula. Aunque otros autores como Silverman *et al*<sup>[21]</sup>; realizando cálculos a nivel teórico sobre compuestos modelo de la poliimida y comparándolos con resultados experimentales de XPS (espectroscopia de fotoemisión de rayos-X) encuentran que el ángulo debe ser menor de  $60^\circ$ .

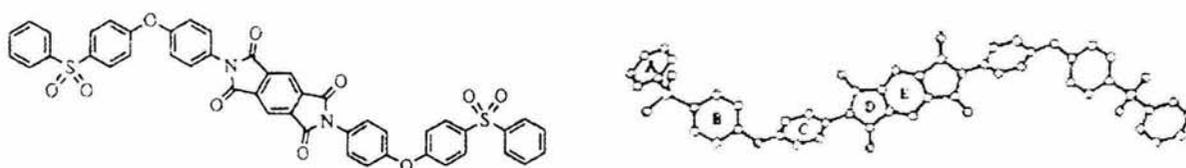
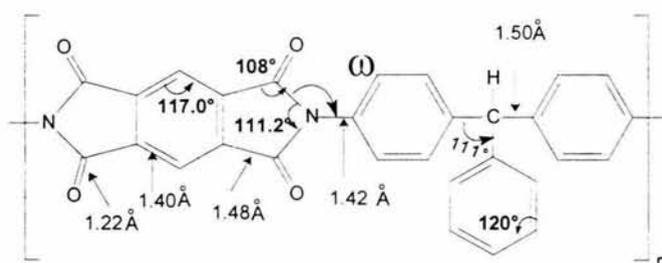


Figura 43. Estructura y conformación de la polipiromelitimida éter sulfona.

Lo que concuerda con los resultados experimentales de Colquhoun *et al*<sup>[22]</sup>. Ellos han estudiado la estructura de dos oligómeros de piromelitimidias de éter sulfonas a través de difracción de rayos-X.

Los resultados que obtuvieron muestran que el oligómero con la misma conformación extendida que la unidad repetitiva de la poliimida PMDA-ODA (*figura 43*) presenta un ángulo diedro ( $\omega$ ) promedio entre la unidad imida y el fragmento 4-aminofenol de sólo  $38^\circ$ . El ángulo de enlace del grupo éter entre los anillos aromáticos lo reportan de  $121^\circ$  y en ángulo de torsión ( $\varphi$ ) entre estos anillos de  $39^\circ$ .



*Figura 44. Estructura geométrica de la unidad repetitiva de la poliimida PI(PMDA-TFM).*

La conformación de la poliimida PMDA-TFM es flexible tipo hélice debido a la sustitución aromática que presenta el grupo metano ubicado en el fragmento de la diamina (*figura 44*). La estructura de la unidad repetitiva de este polímero se compara con la estructura de la poliimida basada en 4,4'-diamino trifeniletano<sup>[19]</sup> que es muy similar. El ángulo diedro que se reporta para la parte el plano del anhídrido piromelítico y el plano formado por el grupo aromático de la diamina es  $39.6^\circ$ . Mientras que para la parte de la diamina se encuentra a través de la simulación molecular del monómero TFM que el carbono central en la molécula de 4,4'-diaminotrifenilmetano tiene una estructura piramidal<sup>[24]</sup>. Los valores de los ángulos y las longitudes de enlace se muestran en la *figura 45*.

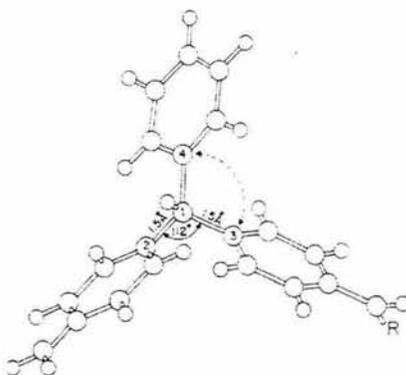


Figura 45. Geometría del compuesto modelo trifenilmetano sustituido TFM-R, donde R puede ser H, -CO-Ph-COOH.

### 3.1.6 Efecto del grado de ordenamiento molecular en las poliimidas aromáticas.

Con el fin de obtener el grado de ordenamiento de las poliimidas se obtuvieron los difragnetogramas correspondientes. Los patrones de difracción de rayos-X de ángulo amplio (WAXD) de las películas de las poliimidas PI(PMDA-BZ), PI(PMDA-ODA) y PI(PMDA-TFM) preparadas por imidación térmica a 300°C a partir de sus correspondientes películas de ácido poliámico no orientadas se muestran en las figuras 46, 47 y 48.

El grado de ordenamiento molecular depende fuertemente del modelo de la cadena. Las poliimidas contienen grupos aromáticos planares conectados unos a otros con ángulos de enlace fijos a lo largo de la cadena. Este tipo de polímeros normalmente exhiben una combinación de temperaturas de transición vítrea altas y una estabilidad térmica excelente. A nivel molecular la inclusión de estos grupos rígidos a lo largo de la cadena principal del polímero reducen el grado de flexibilidad de la cadena. La flexibilidad de la cadena juega un papel importante concerniente a la conformación y el ordenamiento molecular de las poliimidas en estado sólido.

La poliimida PI(PMDA-BZ) presenta una conformación rígida ( $T_g = (577^\circ\text{C})_{\text{cal}}$ ) tipo varilla debido a que los anillos aromáticos que forman parte de la diamina 4,4'-diaminobifenil están unidos uno al otro directamente. Mientras que la poliimida PI(PMDA-ODA) tiene un grupo heteroatómico (-O-) que separa a los anillos aromáticos planares que forman la diamina 4,4'-diaminobifenil éter lo que le produce un grado de flexibilidad mayor ( $T_g = 377\text{-}399^\circ\text{C}$ ). La presencia del grupo metano sustituido aromáticamente en la diamina de 4,4,-diaminotrifenilmetano actúa como puente que separa los anillos aromáticos planares de la diamina, además de incrementar el impedimento estérico lo cual se refleja en una mayor flexibilidad ( $T_g = 365^\circ\text{C}$ ).

La diferencia entre los patrones de difracción de reflexión (normal al plano) y de transmisión (paralelo al plano) indican la orientación preferida de las cadenas de la poliimida a lo largo del plano de la película.

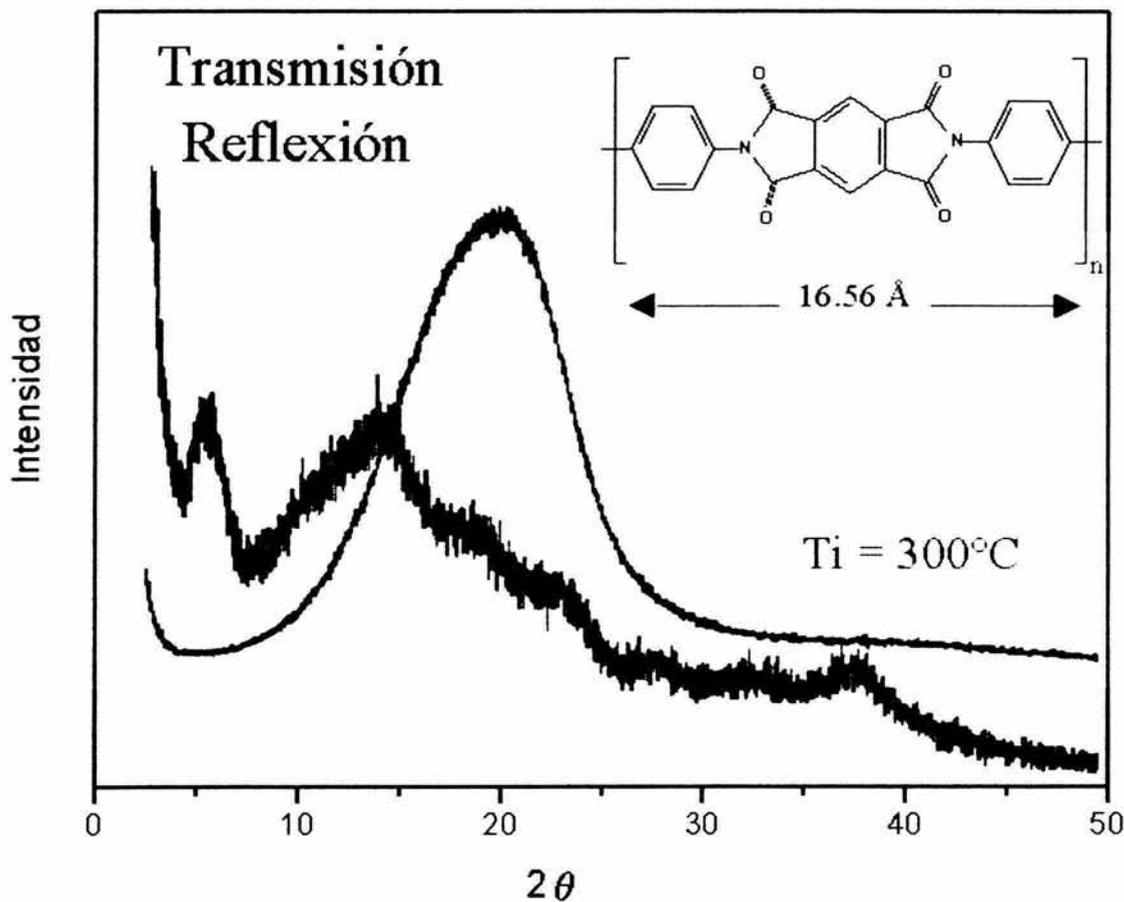


Figura 46. Patrones de difracción de rayos-X en los modos de transmisión (azul) y reflexión (rojo) de la película de poliimida PI(PMDA-BZ) no orientada.

El patrón de difracción en el modo de transmisión de la poliimida PI(PMDA-BZ) obtenido a 300°C (figura 46) presenta de una serie de picos con diversas intensidades lo que indica que las cadenas de la poliimida adoptan en estado condensado una estructura altamente ordenada i.e estructura cristalina.

La cristalización en esta poliimida se ve favorecida por la conformación lineal y la presencia de fuertes interacciones entre los anillos aromáticos planares. La cristalización se empieza a observar en los patrones de transmisión de la poliimida a partir de la temperatura de imidación de 250°C.

En este patrón de difracción del modo de transmisión el primer pico representa una distancia de espaciamiento,  $d$ , de 16.56Å. Este pico se origina debido a la periodicidad de la distancia de la unidad repetitiva a lo largo de la cadena molecular. La intensidad del pico es fuerte en la geometría de transmisión en la cual el vector de dispersión coincide con la dirección de la orientación preferida de las cadenas de la película.

En el patrón de difracción en el modo de reflexión de la poliimida PI(PMDA-BZ) se observa únicamente un halo ancho. Esto nos indica que no se presenta ninguna periodicidad perpendicular al eje de la cadena.

En la *figura 47* se muestra los patrones de difracción de la película de poliimida PI(PMDA-ODA) curada a diferentes temperaturas obtenidos por J.C. Coburn et al<sup>[14]</sup>. Donde se observa que la temperatura de imidación,  $T_i$ , es crítica en el desarrollo de la morfología de la poliimida. Este prominente efecto de la temperatura  $T_i$  se asocia con el movimiento molecular altamente restringido aún por encima de su temperatura de transición vítrea, el cual tienen su origen en fuertes interacciones intercadena y la rigidez inherente de la cadena de este polímero.

En los patrones de difracción de rayos-X de la película de poliimida PI(PMDA-ODA) se observa que empiezan a parecer signos de cristalinidad a la temperatura de imidación de 400°C.

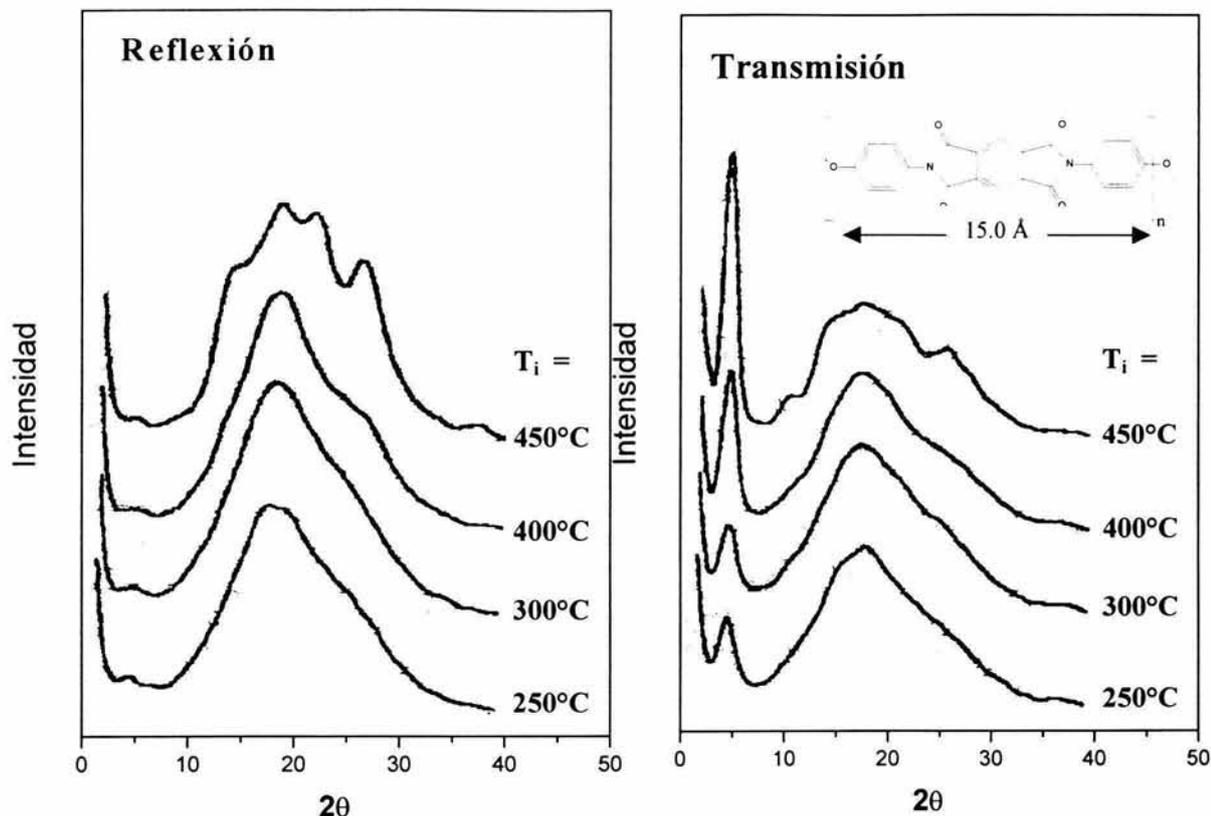


Figura 47. Patrones de difracción de rayos-X en los modos de transmisión y reflexión de la película de poliimida PMDA-ODA no orientada<sup>[14]</sup>.

En el patrón de difracción del modo de transmisión de la poliimida PI(PMDA-ODA) obtenida térmicamente a 300°C se observa a ángulos bajos un pico de gran intensidad y a mayores ángulos un halo ancho típico de los polímeros amorfos. El pico a bajo ángulo se debe nuevamente a la periodicidad de la distancia de la unidad repetitiva y representa un espaciamiento  $d$  de 15.0 Å. Mientras que el halo ancho del mismo espectro indica la ausencia de cristalinidad.

El patrón de difracción en el modo de reflexión de la misma poliimida presenta un pico a bajo ángulo equivalente al del patrón de difracción en el modo de transmisión. A lo largo de la dirección lateral no se asume ninguna periodicidad. Algunos autores encuentran que existe un tipo de ordenamiento molecular lateral parecido al tipo esméctico como el que se encuentra en los cristales líquidos<sup>[18]</sup>

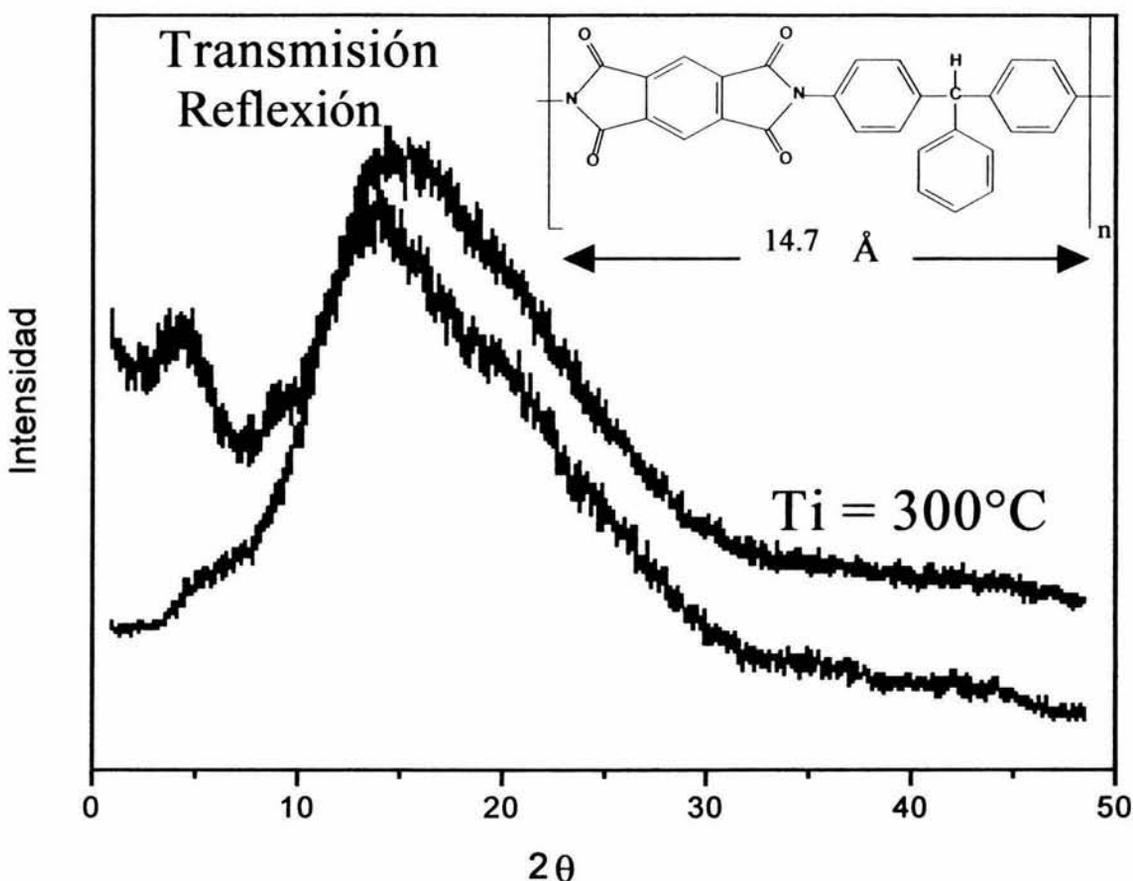


Figura 48. Patrones de difracción de rayos-X en los modos de transmisión (azul) y reflexión (rojo) de la película de poliimida PMDA-TFM no orientada.

Los patrones de difracción en el modo de transmisión y reflexión de la película de poliimida PI(PMDA-TFM) concuerdan muy cercanamente el uno con el otro. En el patrón de modo de transmisión a bajos ángulos se observa un pico debido nuevamente a la periodicidad de la distancia de la unidad repetitiva a lo largo de la cadena molecular de la poliimida. Este pico representa un espaciamiento  $d$  de 14.7 Å. Mientras que el halo ancho del mismo espectro indica la ausencia de cristalinidad. El patrón de difracción en el modo de reflexión indica que no ninguna periodicidad perpendicular al eje de la cadena. Es decir al polímero es amorfo a  $300^\circ\text{C}$ .

En las poliimidas se esperaría que la presencia de fuertes interacciones entre los anillos planares debería favorecer la cristalización. Sin embargo, de las películas de ácido poliámico isotrópico transformadas bajo condiciones "convencionales" de imidación térmica a poliimidas, se obtienen poliimidas ya sea amorfas o de bajo grado de cristalinidad como se observa en los espectros de difracción de rayos-X de las poliimidas PI(PMDA-ODA) y PI(PMDA-TFM). Entre las razones principales de estos resultados están: la baja velocidad de cristalización causada por la alta entropía conformacional (desorden) en el prepolímero es decir en el ácido poliámico, el impedimento estérico, la alta viscosidad, y la insuficiencia en la movilidad.

Si estas limitaciones se mejoran al menos en forma parcial las poliimidas se pueden obtener en forma cristalina como fibras. Los parámetros de cristalinidad son útiles para el análisis de las propiedades físicas de las poliimidas y en la construcción de modelos moleculares. De los parámetros de red de la magnitud de  $c$  es posible evaluar la conformación de la macromolécula dentro de la celda debido a la coincidencia de esta dirección cristalográfica y los ejes de las macromoléculas. Como se observa en los patrones de difracción de rayos-X en el modo de transmisión, las poliimidas como cualquier otro polímero se organizan en la celda con la conformación más extendida posible para cadenas aisladas.

Algunos investigadores han obtenido datos de cristalinidad <sup>[19]</sup> sobre la fibra de la poliimida PI(PMDA-BZ) la cual tiene una conformación tipo varilla y los parámetros de red que se reportan son los valores promedio de las dimensiones para  $a = 5.6$ ,  $b = 8.4$  y  $c = 16.6$  Å, y el arreglo cristalino que presenta es ortorrómbico, i.e.  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .

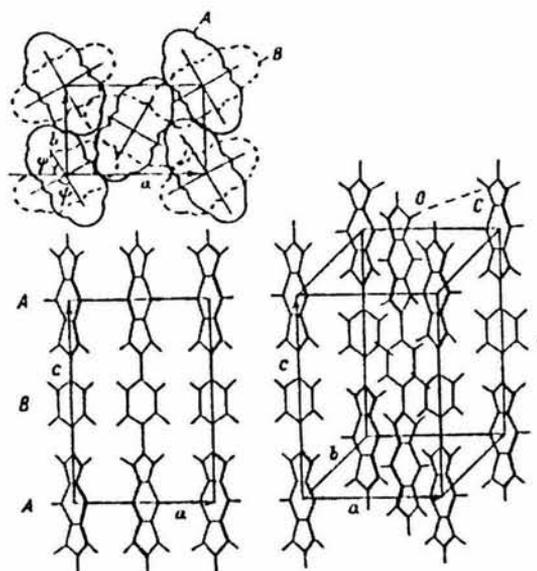


Figura 49. Estructura cristalina de poli(p-fenilen)piromelitimida. El empaquetamiento y el arreglo es análogo al de la poliimida PI(PMDA-BZ), considerando que la orientación de los anillos aromáticos adyacentes a la piromelitimida no es la misma<sup>[19]</sup>.

Las fuerzas principales que determinan el empaquetamiento de las capas en las macromoléculas de poliimidas son interacciones de *van der Waals* entre los segmentos de los dianhídridos de las cadenas<sup>[19]</sup>. Un análisis detallado de las distancias interatómicas entre las capas de dianhídridos revelaron una disminución notable en las distancias (marcada en la figura 49 con línea punteada). Esto también se observó en compuestos modelo de cristales de bajo peso molecular. Las distancias intercatenas se encontraron entre 2.74 -3.08 Å, mientras que la distancia de *van der Waals* para la parte del dianhídrido entre los átomos de C y O es igual a 3.16 Å<sup>[19]</sup>.

La distancia interplanar promedio de 3.0-3.5 Å se ha establecido en diferentes sistemas orgánicos que presentan transferencia de carga *intermolecular* como la distancia mínima y suficiente para realizar el proceso de transferencia de carga *intermolecular*<sup>[12,13,22]</sup>. La longitud de la distancia interplanar entre las cadenas de la fibra de poliimida PI(PMDA-BZ) confirma la existencia de fuertes interacciones del tipo de complejos de transferencia de carga *intermolecular*

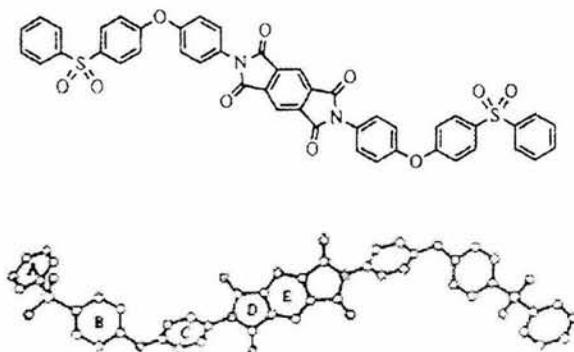
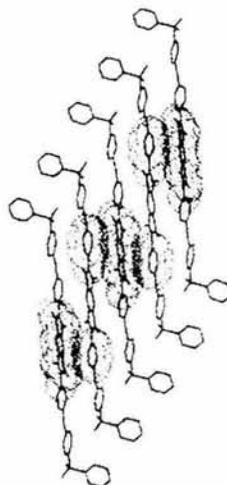


Figura 50. Estructura molecular y conformación de la éter-sulfona-piromelitimida ( $C_{46}H_{28}N_2O_{10}S_2$ ).

En el caso de la poliimida PI(PMDA-ODA) existe evidencia a partir del análisis de rayos-X sobre el empaquetamiento que toman algunos de oligómeros aromáticos tipo éter-sulfona-piromelitimida. La estructura de una de estas éter-sulfona-piromelitimida estudiada por Colquhoun et al<sup>[22]</sup> (figura 50) se parece a la estructura de la poli [N,N'-(bifenil éter) piromelitimidaimida], PI(PMDA-ODA).

Las moléculas más extendidas del oligómero ( $C_{46}H_{28}N_2O_{10}S_2$ ) se empaquetan en forma de *lámela* (i.e. tipo de arreglo como el que aparece en los cristales líquidos) con un plano de inclinación de la lámela alrededor de  $36^\circ$  a lo largo de la molécula (figura 51). Lo más significativo es que existe aproximadamente un traslape paralelo de la unidad piromelitimida (electro-aceptor) ubicada en una de las cadenas con el residuo 4-imidofenoxi (electro-donador) ubicado en la cadena vecina más cercana. La separación interplanar entre los anillos C de una cadena y D' de otra es  $C-D' = 3.39 \text{ \AA}$ . Esta distancia es consistente con la existencia de interacciones de transferencia de carga intermolecular.



*Figura 51. Contactos intermoleculares entre los grupos complementarios donador-aceptor en la estructura cristalina del oligómero eter-sulfona piromelitimida.*

La geometría de este particular contacto toma el orbital molecular más alto ocupado (HOMO) asociado principalmente con la unidad imidofenoxi en una de las cadenas del oligómero y el orbital molecular más bajo desocupado (LUMO) localizado esencialmente sobre el residuo de piromelitimida de la cadena del oligómero vecino más cercano. Por tanto una transición de *transferencia de carga intermolecular* (HOMO  $\rightarrow$  LUMO) puede ser responsable del color amarillo intenso del oligómero en estado sólido.

Sin embargo, la relativa conformación planar de esta molécula también favorecería la deslocalización electrónica vía *transferencia de carga intramolecular*. Por otra parte se tiene que considerar que este oligómero en solución diluida al (1% peso/volumen) en N-metilpirrolidona, (NMP), mantiene el color débil pero perceptible.

De acuerdo con el análisis de conformación *las poliimidas presentan transferencia de carga intramolecular y dependiendo del grado de flexibilidad que tengan pueden presentar también transferencia de carga intermolecular.*

### 3.2 Efecto del método de síntesis sobre el color de las poliimidas aromáticas.

En la sección 3.1 se planteó que el origen del color en las poliimidas es generado por las transiciones de transferencia de carga, ya sean de tipo *intra* o *intermoleculares*. Sin embargo, estas transiciones de transferencia de carga por sí solas no explican completamente la absorción de luz en el intervalo visible observado para las poliimidas obtenidas por ciclo deshidratación química. En esta sección se analiza el efecto que la presencia de los ciclos isoimida, producto que surge de la reacción lateral del ácido poliámico durante el proceso de ciclo deshidratación química, tiene sobre la absorción de las poliimidas que se obtienen por este método.

#### 3.2.1 Análisis de los espectros de absorción UV-Visible de las películas de poliimida obtenidas por las dos rutas de ciclo deshidratación; térmica y química.

Las poliimidas, poli[N,N'-(bifenil) piromelitimida], PI(PMDA-BZ)<sup>Q</sup>, poli[N,N'-(bis(fenoxifenil) piromelitimida)], PI(PMDA-ODA)<sup>Q</sup>, y la poli[N,N'-(trifenilmetano) piromelitimida], PI(PMDA-TFM)<sup>Q</sup> se obtuvieron por ciclo deshidratación química a partir de la misma solución diluida de ácido poliámico que las poliimidas análogas obtenidas por ciclo deshidratación térmica. Los espectros de absorción UV-Visible de ambas poliimidas se comparan y la diferencia entre estos espectros se analiza en función del efecto de la estructura química y del método de obtención.

En las figuras 52, 53 y 54 se muestran los espectros de absorción UV-visible de las poliimidas PI(PMDA-BZ)<sup>Q</sup>, PI (PMDA-ODA)<sup>Q</sup> y PI(PMDA-TFM)<sup>Q</sup>.

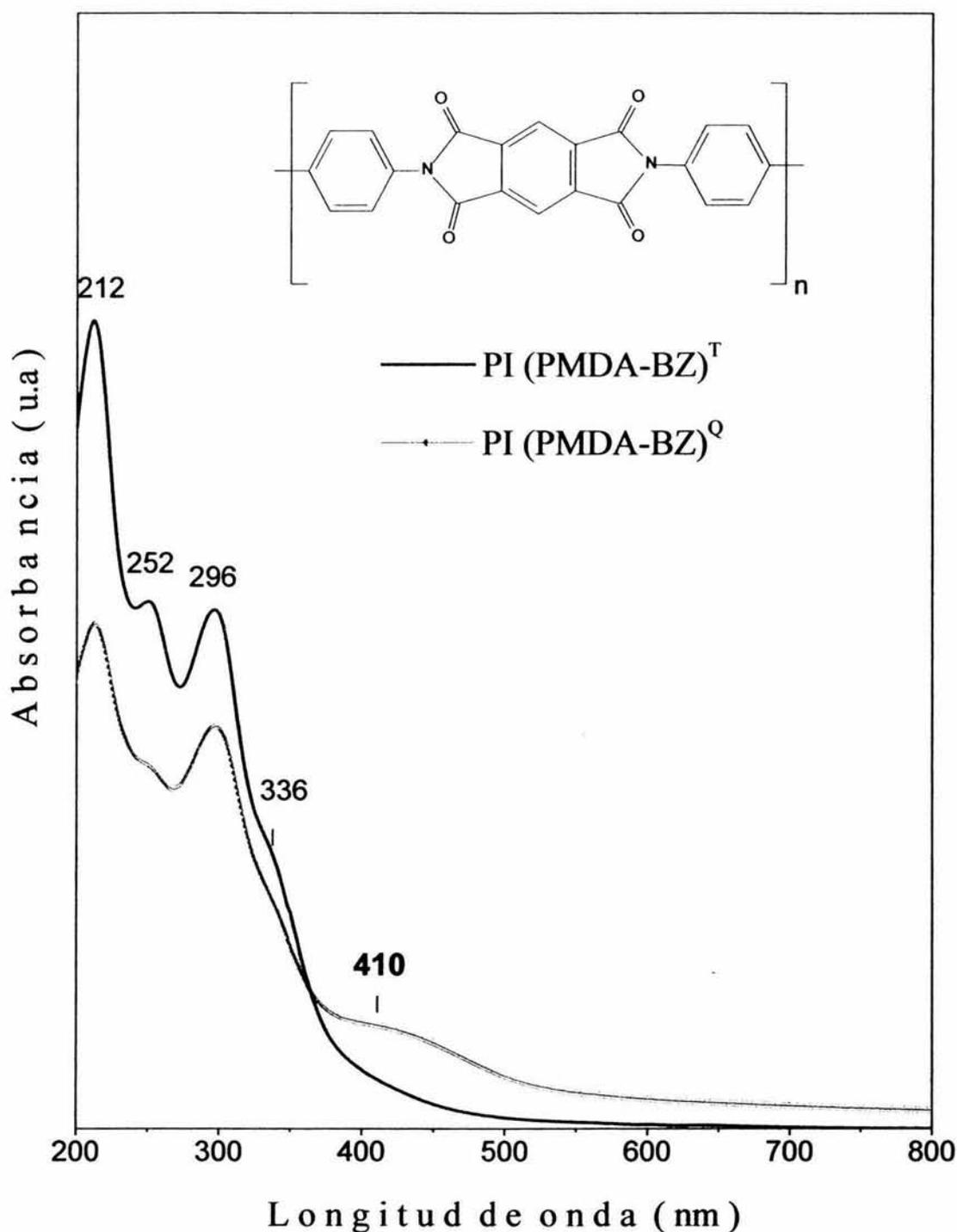


Figura 52 Espectros de absorción UV-Visible de las películas de poliimida poli[N,N'-(bifenil) piromelitimida] obtenidas por vía térmica  $\text{PI(PMDA-BZ)}^T$  y por vía química  $\text{PI(PMDA-BZ)}^Q$ .

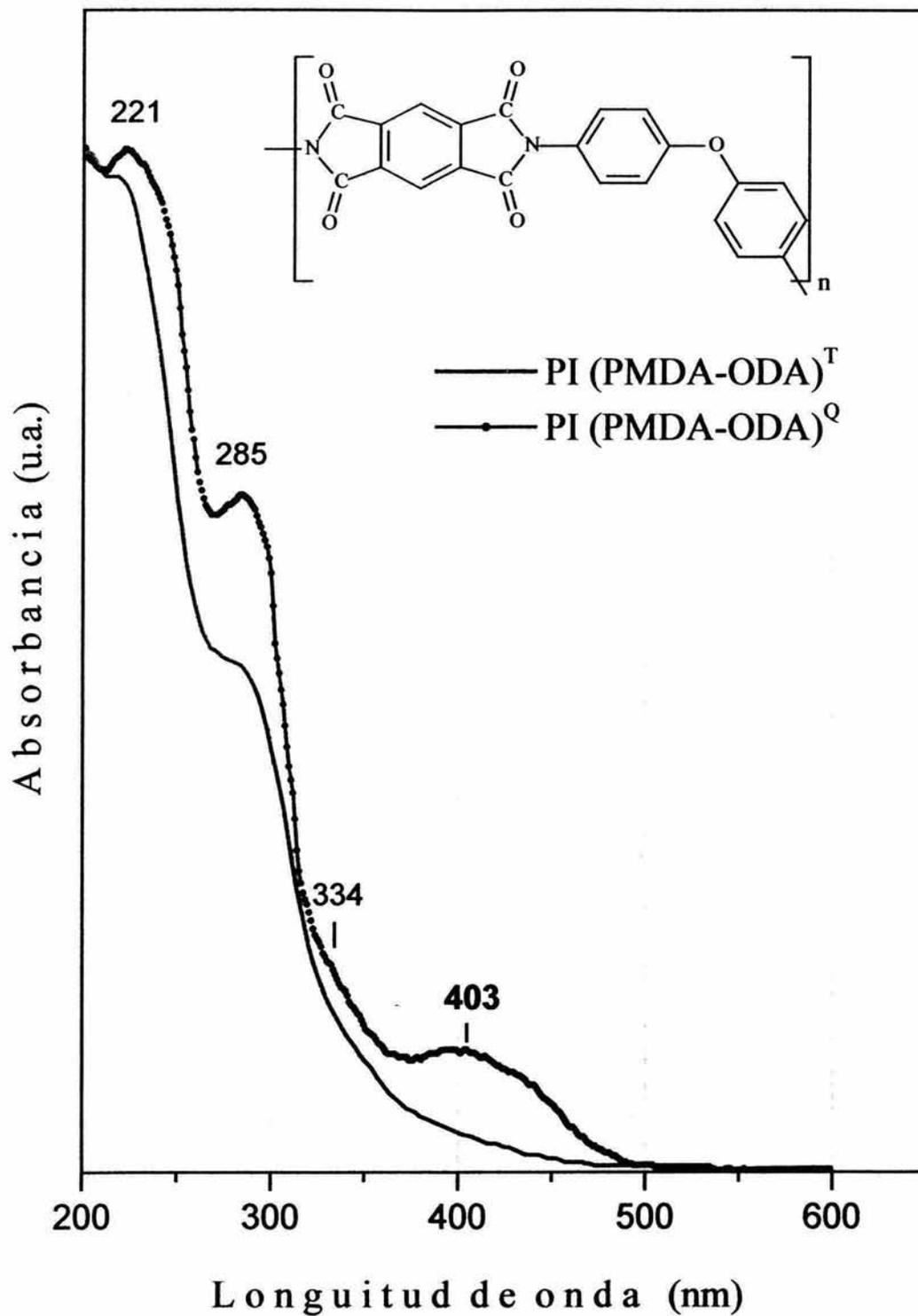


Figura 53. Espectros de absorción UV-Visible de las películas de poliimida poli[N,N'-bis(fenoxifenil)piromelitimida] obtenidas por vía térmica PI(PMDA-ODA)<sup>T</sup> y por vía química PI(PMDA-ODA)<sup>Q</sup>.

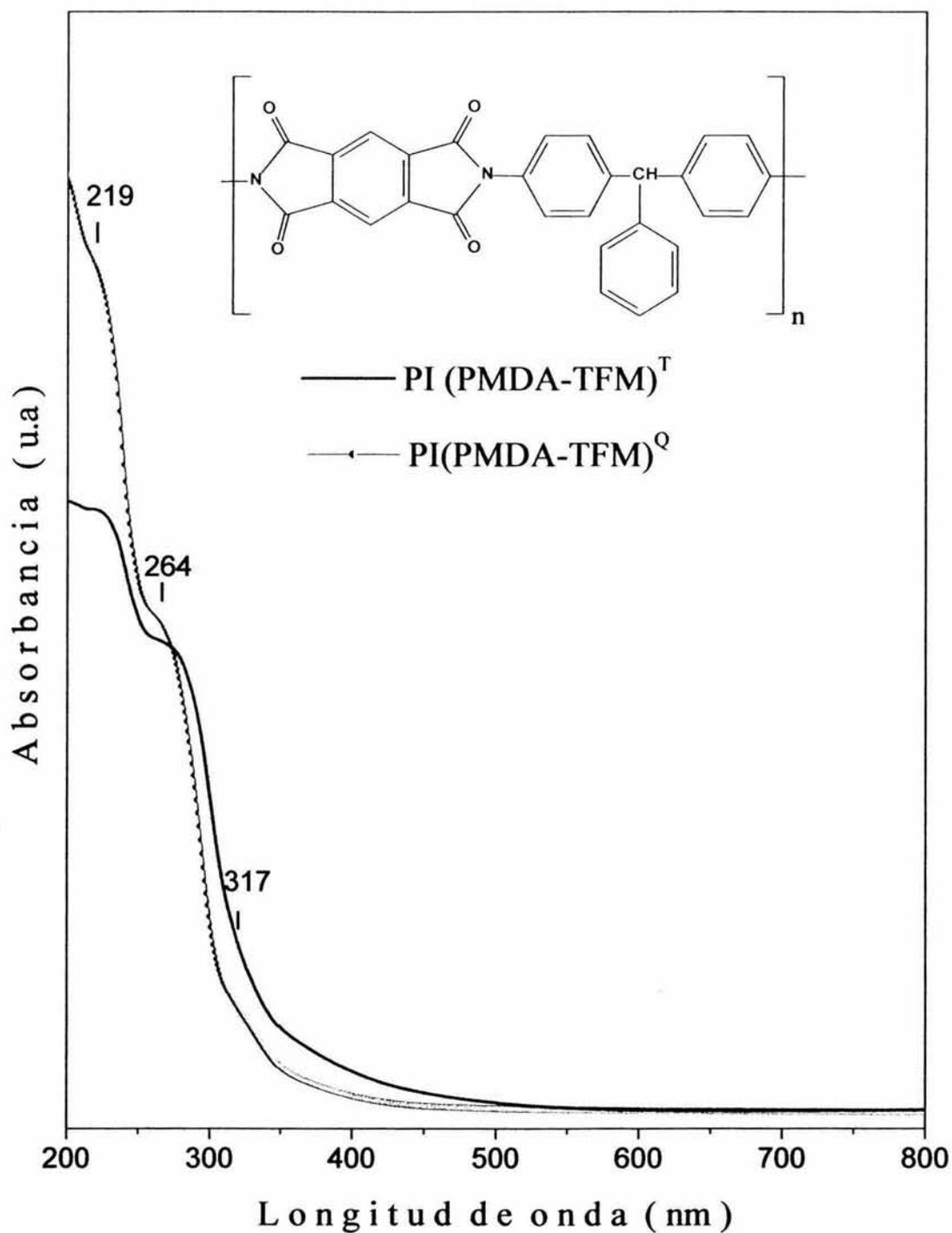


Figura 54. Espectros de absorción UV-Visible de las películas de poliimida poli[*N,N'*-(trifenilmetano) piromelitimida] obtenidas por la vía térmica  $PI(PMDA-TFM)^T$  y la vía química  $PI(PMDA-TFM)^Q$ .

En el espectro de absorción de la poli[N,N'-(bifenil) piromelitimida], PI(PMDA-BZ)<sup>Q</sup> (figura 52), se observa que además de presentar las mismas bandas de absorción que el espectro de la poliimida análoga que se obtuvo térmicamente, i.e tres picos centrados a 212nm (5.83eV), 252nm(4.90 eV), 296nm (4.17eV) y un hombro a 336nm (3.68eV) presenta una banda ancha centrada alrededor de 410 nm(3.01 eV) que no aparece en el espectro de absorción de la poliimida que se obtuvo por la vía térmica.

Así mismo, en el espectro de absorción UV-Visible de la película de poliimida poli[N,N'-bis(fenoxifenil) piromelitimida] PI (PMDA-ODA)<sup>Q</sup> (figura 53), se observan las mismas bandas que en el espectro de la poliimida análoga obtenida térmicamente, i.e. 218nm (5.67eV), 285nm (4.34eV) y un hombro a 334nm (3.7 eV), además de una banda de absorción ancha centrada alrededor de 403 nm(3.06 eV) que decae cerca de los 600 nm.

Estos espectros presentan un desplazamiento batocrómico significativo hacia el rojo. Los espectros de absorción de ambas poliimidias presentan absorciones por arriba de los 400 nm. Estas absorciones son más intensas y se extienden a longitudes de onda más grandes que las obtenidas en las poliimidias por ciclo deshidratación térmica lo que les confiere una coloración más intensa a las películas obtenidas por el método químico.

A diferencia de los espectros de absorción de las poliimidias PI(PMDA-BZ)<sup>Q</sup> y PI(PMDA-ODA)<sup>Q</sup>, en el espectro de absorción de la poliimida poli[N,N'-(trifenilmetano) piromelitimida], PI(PMDA-TFM)<sup>Q</sup> (figura 54) se observa un patrón similar al obtenido en el espectro de la poliimida análoga que se obtuvo por la vía de ciclo deshidratación térmica con las bandas de absorción a 219nm (5.64eV), 265nm (4.66eV),un hombro a 317nm(3.90eV). La diferencia de color entre ambas películas no es distinguible.

Las poliimidas obtenidas por ciclo deshidratación química pueden contener isómeros isoimida. Los isómeros isoimida son un producto que surge de la reacción lateral del ácido poliámico durante el proceso de ciclo deshidratación química. Estos isómeros se consideran defectos de sitio y pueden contribuir apreciablemente a la absorción a longitudes de onda mayores en las poliimidas [27-29].

La caracterización de las poliimidas se realiza convencionalmente por espectroscopia infrarroja. Esto se debe a que las poliimidas presentan una solubilidad limitada en la mayoría de disolventes orgánicos que impiden su caracterización por resonancia magnética nuclear (RMN). La espectroscopia de FTIR puede ser útil en la identificación del isómero isoimida cuando éste se presenta en una poliimida, pero no es precisa. La falta de precisión se debe a la intensidad baja que las bandas de isoimida presentan en el espectro de absorción IR. Así como al traslape de frecuencias que se presenta entre los grupos carbonilo del grupo imida cíclico y el grupo carbonilo perteneciente al anillo que forman la imido-lactona.

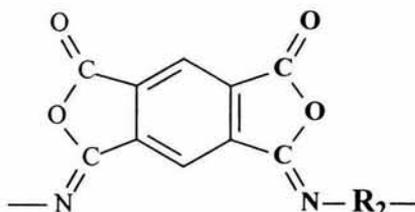


Figura 55. Ciclo imido-lactona (anillo de cinco átomos)

En las figuras 56 y 57 se muestran los espectros FTIR de las películas de las poliimidas poli[N,N'-(bifenil) piromelitimida] PI(PMDA-BZ) y poli[N,N'-(trifenilmetano) piromelitimida] PI(PMDA-TFM) obtenidas por ambas rutas térmica y química. Las frecuencias características en FTIR de los isómeros isoimida son las del anillo de imino-lactona a 1795-1820, 1700, y 921-934  $\text{cm}^{-1}$  [28-30].

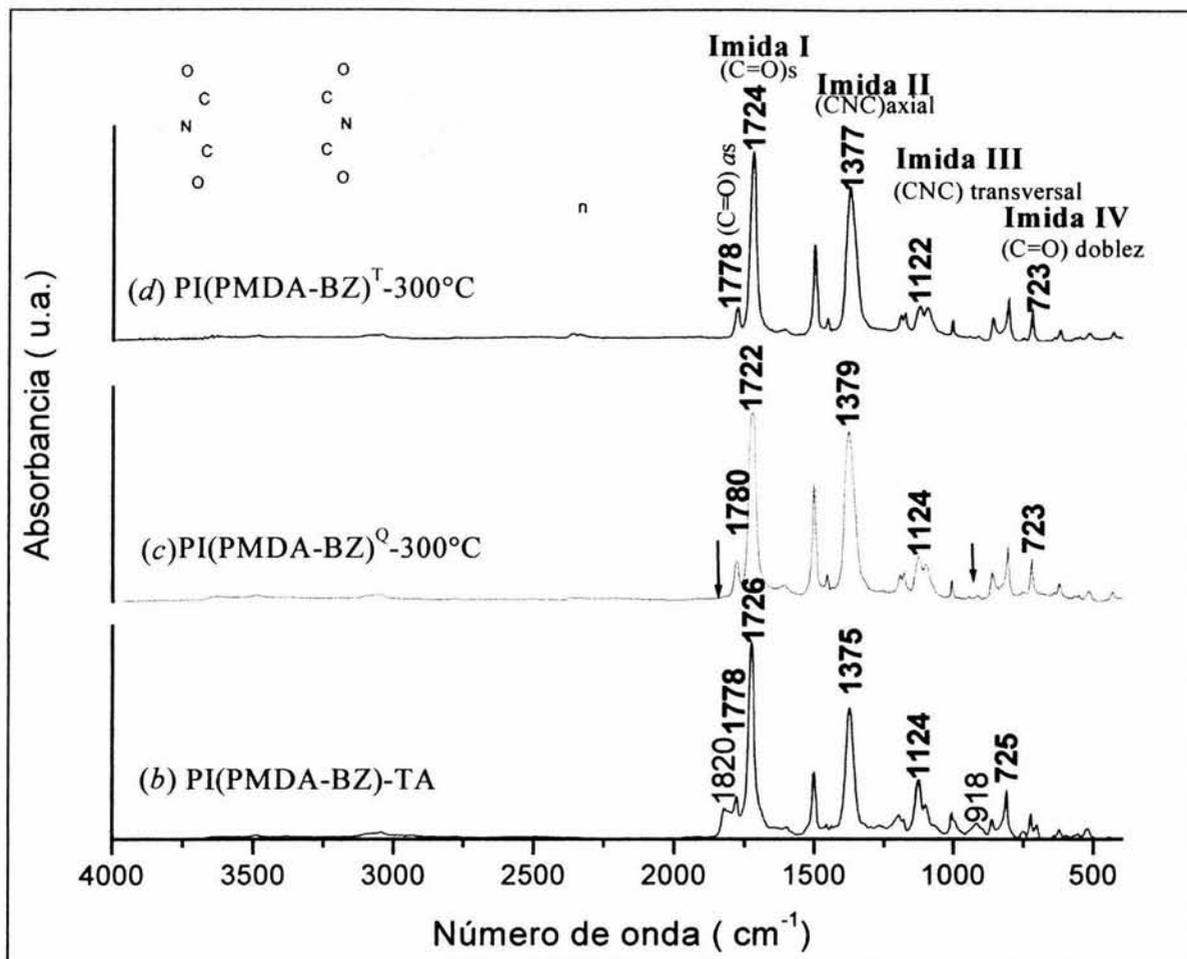


Figura 56. Espectros de absorción de FTIR de las películas de poliimida PI(PMDA-BZ), (b y c) obtenidas por ciclo deshidratación química a temperatura ambiente y la misma película curada a 300 °C., (d) película obtenida por ciclo deshidratación térmica a 300 °C.

El espectro FTIR de la poliimida poli[N,N'-(bifenil)piromelitimida] obtenida por la vía de ciclo deshidratación química a temperatura ambiente (figura 56b) muestra las absorciones características del grupo imida, en este espectro se observan también dos absorciones en las frecuencias características de las unidades cíclicas isoimida a 1820 y 918  $cm^{-1}$ , esta última banda aparece con muy poca intensidad. Ambas absorciones desaparecen del espectro de FTIR (figura 56c) cuando la película se somete a la temperatura de curado de 300°C.

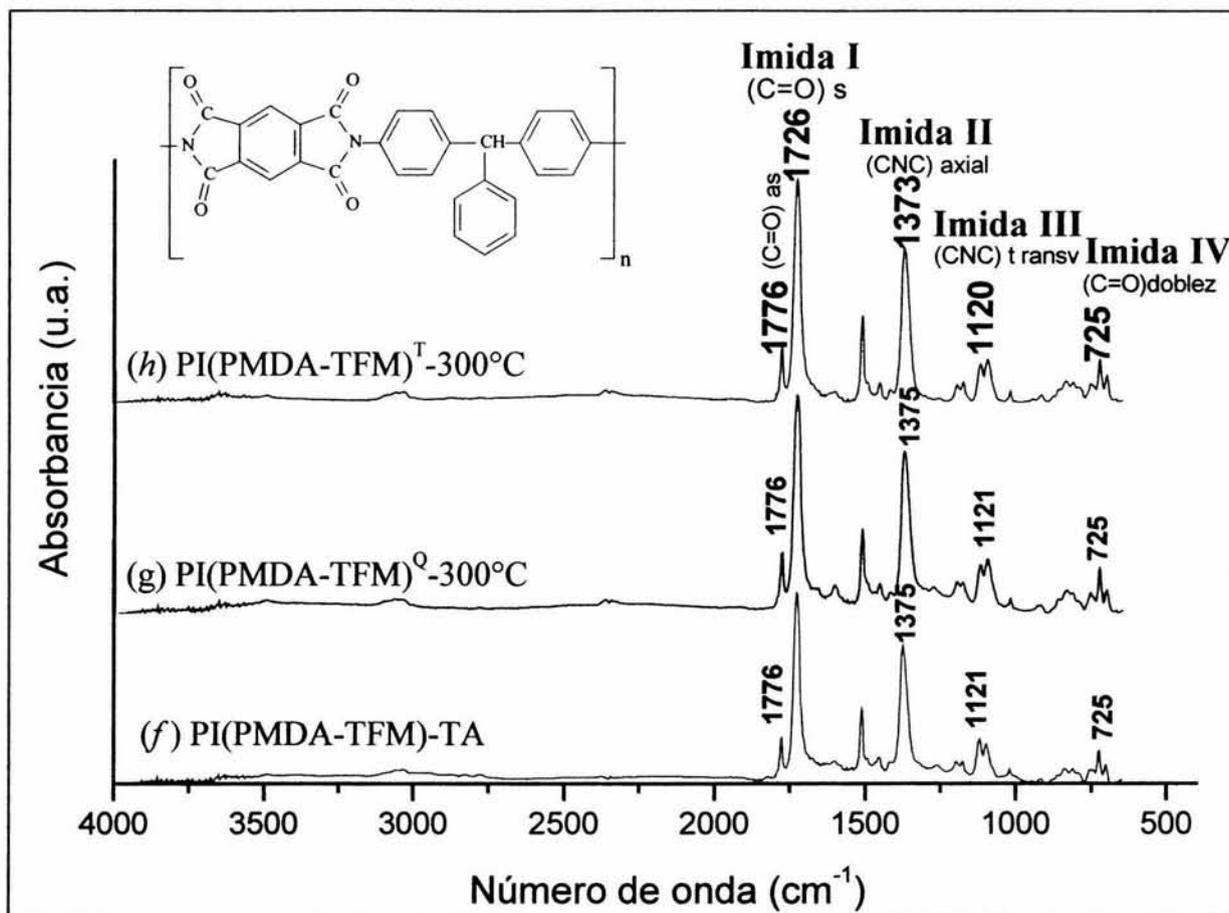


Figura 57. Espectros de absorción FTIR de las películas de poliimida PI(PMDA-TFM) (f y g) obtenidas por ciclo deshidratación química a temperatura ambiente y la misma película curada a 300 °., (h) película obtenida por ciclo deshidratación térmica a 300 °C.

Por otro lado, en el espectro de la poliimida poli[N,N'-(trifenilmetano) piromelitimida] que se obtuvo por ciclo deshidratación química a temperatura ambiente (figura 57f) sólo se observan las absorciones debidas al grupo imida y ninguna absorción asociada con el grupo isoimida. Los tres espectros de FTIR (figura 57 f, g y h) son muy similares.

### 3.2.2 Isómeros isoimida como origen del color en las poliimididas aromáticas obtenidas por ciclo deshidratación química.

Para identificar la presencia de los isómeros isoimida en las poliimididas de forma precisa se propone una metodología que se basa en el análisis de la conversión térmica de este isómero a la poliimida correspondiente. La contribución de las unidades isoimida al color de las películas de poliimididas se determinó de la siguiente manera: 1) Se obtuvieron las poliisoimididas, *PiI*, análogas a las poliimididas, *PI*; que se investigan. 2) Las poliisoimididas que se obtienen se someten a un proceso de imidación a varias temperaturas. 3) Se obtienen el espectro de absorción UV-Visible de cada poliisoimida sometida a las diferentes temperaturas y a partir de estos espectros se obtiene la conversión máxima que alcanza cada poliisoimida a la temperatura de 300°C.

Las poliisoimididas: *PiI* (PMDA-TFM), *PiI*(PMDA-ODA) y *PiI*(PMDA-BZ), análogas a las poliimididas que se investigan se obtuvieron por ciclo deshidratación química (proceso de isomerización). La isomerización de las películas de los ácidos poliámicos a sus correspondientes poliisoimididas se realizó sumergiendo cada una de las películas en anhídrido trifluoroacético por un periodo de 24 horas.

En la *figura 58* se muestra la transformación continua de la película de poli [ácido ámico [N,N'-(trifenilmetano) piromelítico], APA(PMDA-TFM), inmersa en anhídrido trifluoroacético a la correspondiente poliisoimida, *PiI* (PMDA-TFM). La conversión de poliisoimida a poliimida máxima se alcanzó en 6 horas. La longitud máxima de absorción de la película inmersa en el disolvente es de 395 nm (3.13 eV). Este valor de absorción disminuye cuando la película se extrae del disolvente, se lava y se seca con vacío. Al eliminar el disolvente se eliminan las interacciones del disolvente con la película. El mismo procedimiento se siguió con cada una de las poliisoimididas que se obtuvieron.

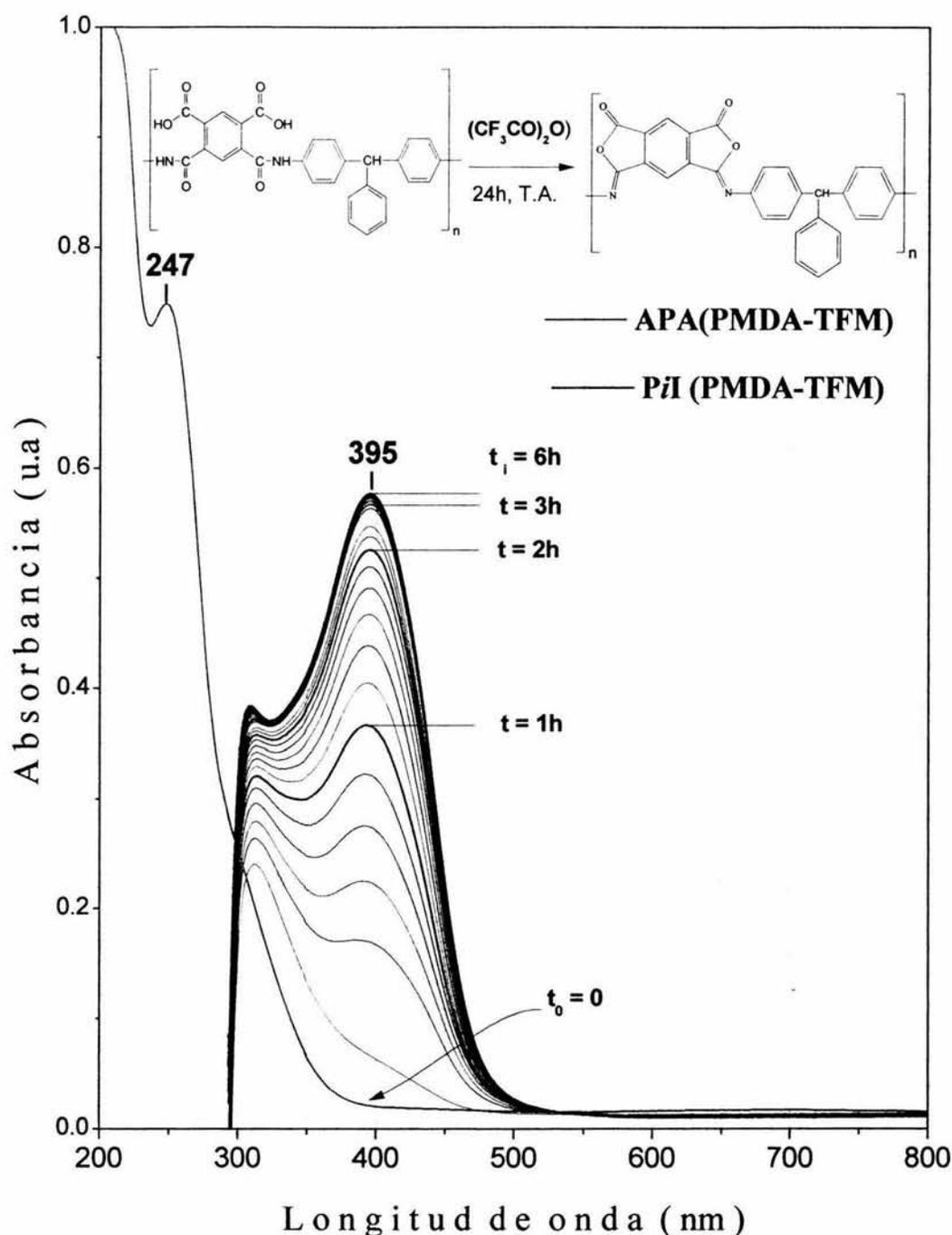


Figura 58. Espectro de absorción del proceso de isomerización química de película de ácido poliámico APA(PMDA-TFM) a la correspondiente poliisoimida PiI(PMDA-TFM). El espectro se adquirió con la película sumergida en anhídrido trifluoroacético durante 24 horas a temperatura ambiente.

Los espectros de absorción UV-Visible de las poliisoimidas libres de disolventes se muestran en la *figura 59*. Las bandas de absorción máxima de las poliisoimidas son: 385nm (3.21eV), 415 nm (2.98 eV), 445 nm (2.78eV) para PiI(PMDA-TFM), PiI(PMDA-ODA), y PiI(PMDA-BZ), respectivamente.

Las poliisoimidas aromáticas que se preparan a partir de diaminas y dianhídridos conjugados proveen un sistema conjugado a través de doble enlace entre el carbón y el nitrógeno del grupo imino (C=N). El nitrógeno forma un enlace  $\pi$  que facilita la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Las poliisoimidas son sistemas altamente coloridos, esto se debe a la deslocalización de los electrones  $\pi$  que se presenta a través de dobles enlaces alternados en la estructura estos sistemas. La deslocalización de los electrones  $\pi$ , desplaza la absorción electrónica hacia la región visible. Esto es, **la energía de absorción decrece conforme se incrementa la longitud del sistema conjugado** [29,31-34].

De las poliisoimidas estudiadas, la poliisoimida PiI(PMDA-BZ) presenta el valor de longitud de absorción más grande,  $\lambda_{\max} = 445$  nm y la energía de absorción más pequeña 2.78 eV. Esta poliisoimida tiene el sistema  $\pi$  conjugado más extenso. El monómero 4,4'-diaminobifenil (BZ) pertenece a una serie de compuestos en la cual dos anillos aromáticos están en conjugación. La energía de resonancia es máxima cuando los anillos son coplanares y esencialmente cero cuando los anillos están a  $90^\circ$  uno del otro<sup>[20]</sup>. La introducción de un grupo puente entre los dos anillos es capaz de interrumpir la conjugación, con lo cual la energía de transición,  $\pi \rightarrow \pi^*$  aumenta al disminuir la longitud del sistema conjugado. Esto se observa en los espectros de las poliisoimidas PiI(PMDA-ODA)  $\lambda_{\max} = 415$  nm ( $\Delta E = 2.98$  eV) y PiI(PMDA-TFM)  $\lambda_{\max} = 385$  nm ( $\Delta E = 3.21$  eV) en la *figura 59*.

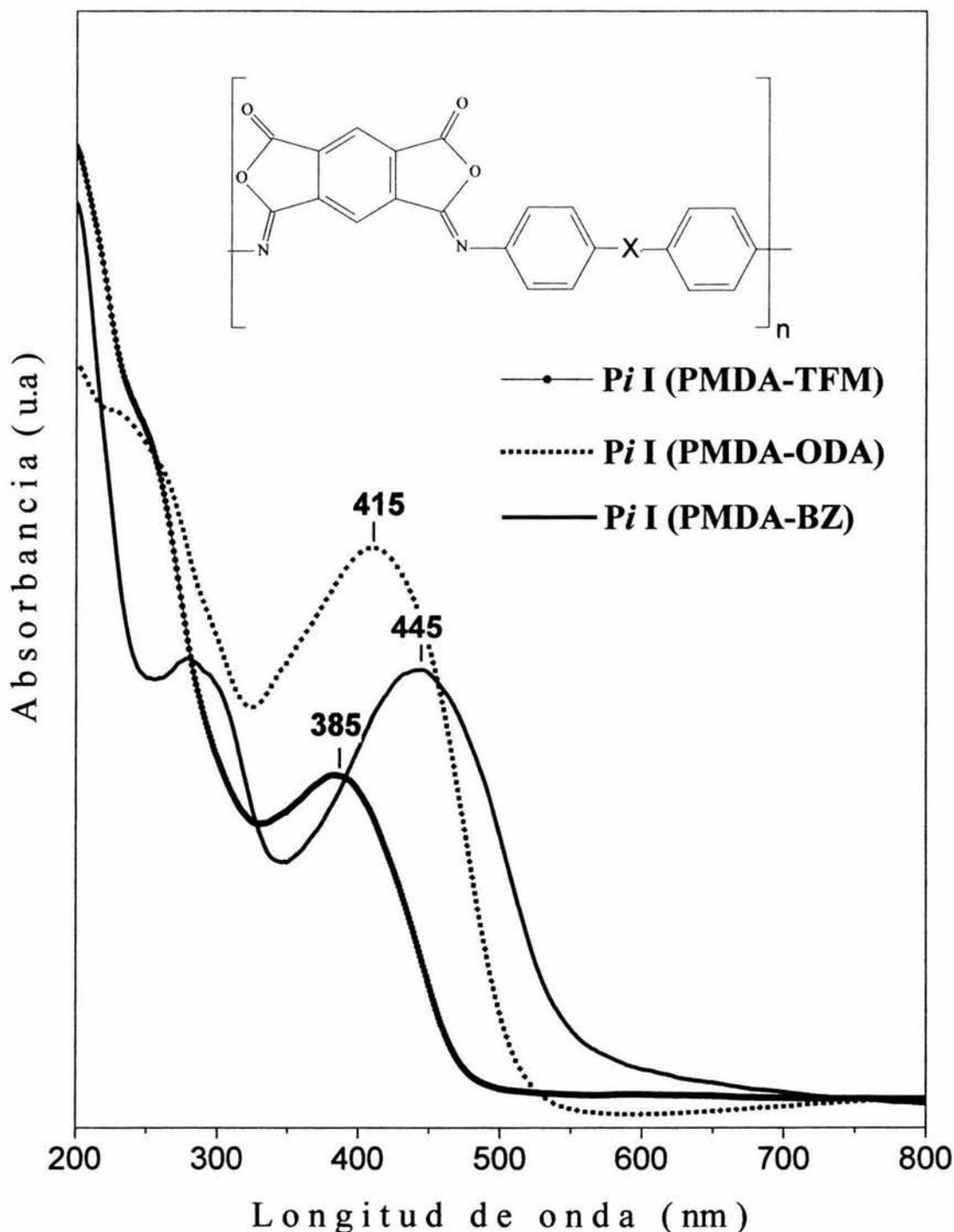


Figura 59. Espectros de absorción UV-Visible de las películas de poliisoimida: PiI (PMDA-TFM), PiI (PMDA-ODA), y PiI (PMDA-BZ). En el espectro, la X representa un enlace simple en el fragmento bifenil (BZ) y al oxígeno como grupo puente, -O-, en el fragmento de ODA y al grupo  $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$  en el fragmento de TFM.

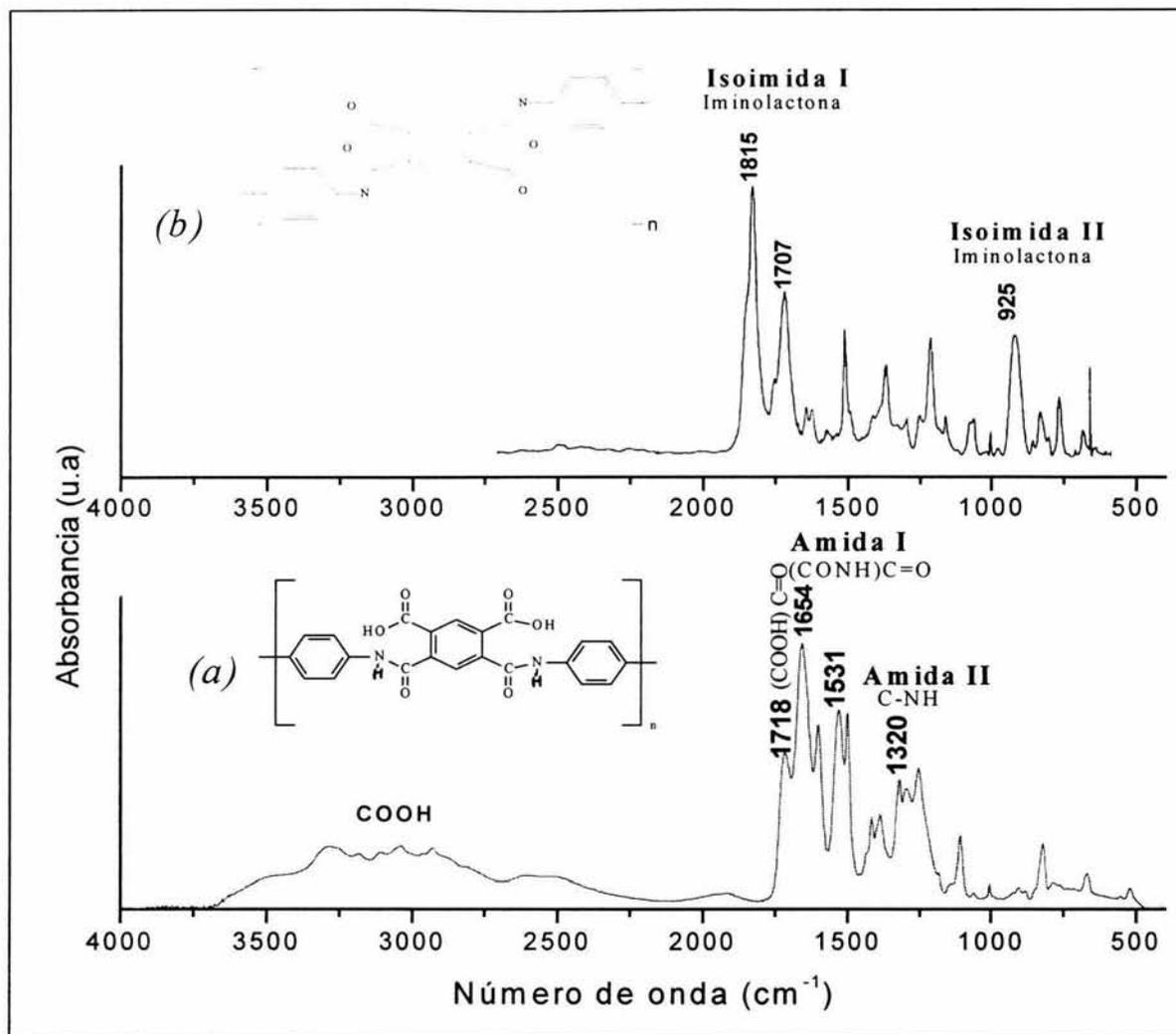


Figura 60. Espectros FTIR de la conversión del ácido poliámico (a) APA (PMDA-BZ) a la correspondiente poliisoimida (b) PiI(PMDA-BZ).

La isomerización de las películas de ácido poliámico a sus respectivas poliisoimidias se siguió por espectroscopia FTIR. Los espectros de IR de las poliisoimidias obtenidas indican una fuerte absorción de la estructura isoimida a 1800 y 930  $\text{cm}^{-1}$  y ninguna absorción significativa de n-imida. La figura 60 muestra los espectros FTIR del ácido poliámico y de la correspondiente poliisoimida PiI(PMDA-BZ). En el espectro de la poliisoimida (figura60b) los picos isoimida I e isoimida II se encuentran a 1815 y a 925  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente.

El contenido de isoimida se determinó a partir del espectro del ácido poliámico por la disminución de la banda de absorción amida II que aparece a  $1320\text{cm}^{-1}$  con un estándar interno de absorbancia del anillo de benceno situado a  $1500\text{cm}^{-1}$ . La conversión que alcanzan las poliisoimidas PiI(PMDA-TFM), PiI(PMDA-ODA) y PiI (PMDA-BZ) varía entre el 85 y el 94%, lo cual depende de la rigidez de la cadena. Cuanto más rígida es la cadena menor es la conversión.

En el proceso de imidación térmica de las películas de poliisoimida la frecuencia de absorción disminuye en estos sistemas debido que durante el proceso cambia el grado de isomerización (contenido de ciclos isoimida), la orientación principal de la cadena (cambio en la conformación de la cadena) y la densidad (se presenta ordenamiento) de las películas, todos estos factores afectan los valores de absorción ( $\lambda_{\text{max}}$ )<sup>[15]</sup>. El grado de imidación en las poliisoimidas ésta asociado con la flexibilidad o rigidez de la cadena, conforme avanza el grado de imidación la rigidez en las cadenas se incrementa (se incrementa la temperatura de transición vítrea) por el cambio en la conformación de poliisoimidas a poliimidas. Este cambio de orientación en la cadena muestra el efecto de la dinámica molecular de las poliimidas.

Las películas de las poliisoimidas, PiI(PMDA-BZ), PiI(PMDA-ODA) y PiI(PMDA-TFM) se sometieron a diferentes temperaturas de imidación dentro del intervalo de 200-400°C. Cada película de poliisoimida, se colocó sobre un sustrato de cuarzo de 1mm de espesor. La película soportada en el sustrato de cuarzo se introdujo dentro de una ampolla de vidrio adaptada para aplicarle vacío. La ampolla se calentó previamente a la temperatura deseada antes de utilizarse. A la película dentro de la ampolla se le aplicó calentamiento durante 2 horas a cada temperatura. Los espectros de absorción UV-Visible de las películas se adquirieron a cada temperatura como se muestra en las *figuras 61, 63-65*.

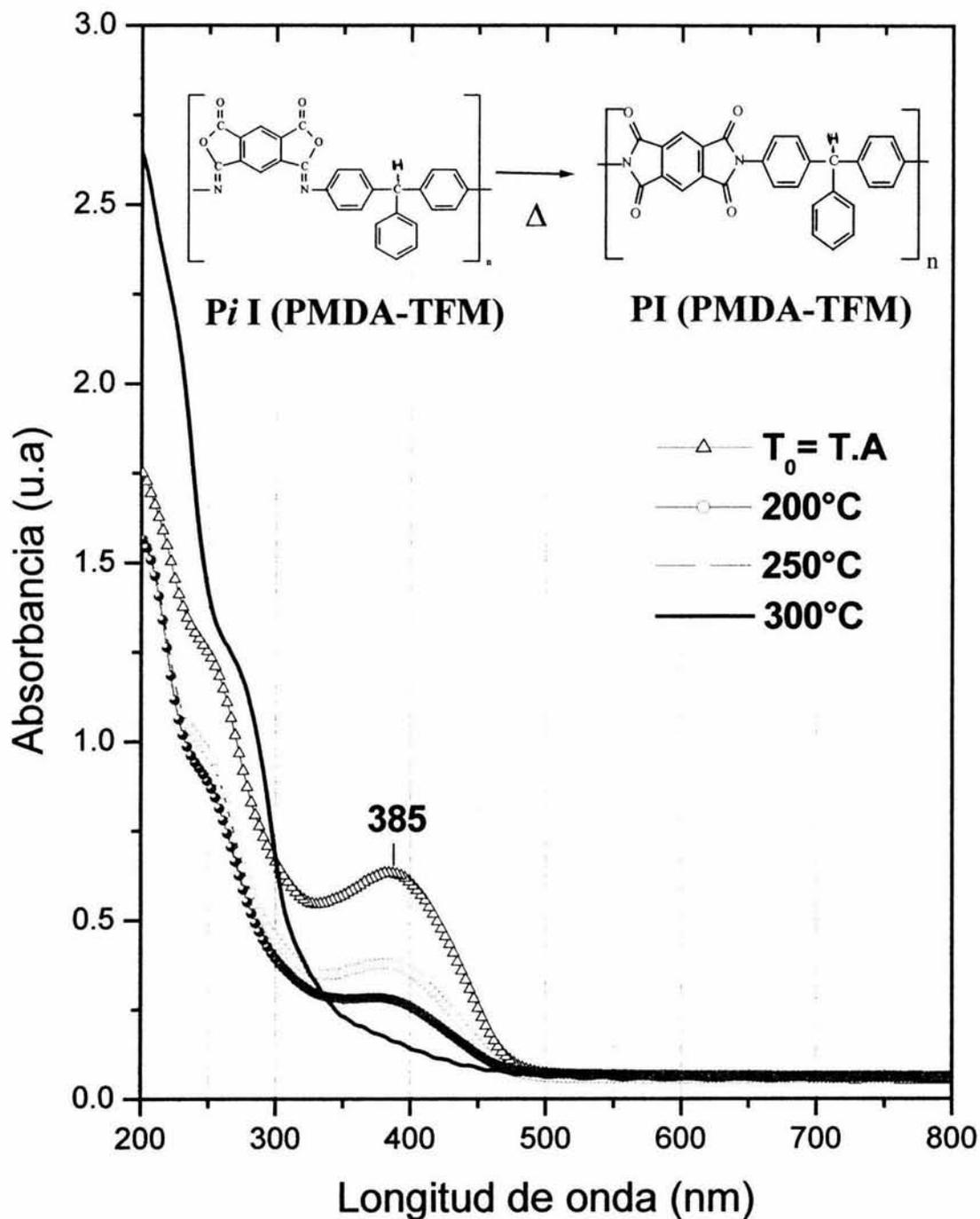


Figura 61. Espectros de absorción UV-Visible de la película de poliisoimida *PiI*(PMDA-TFM) sometida al proceso de imidación a las temperaturas de 200, 250 y 300°C.

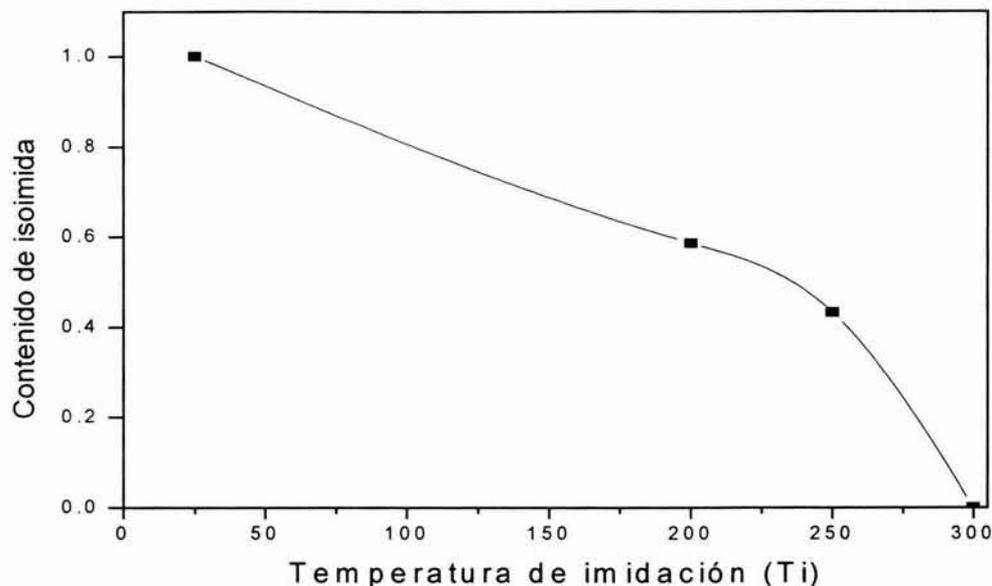


Figura 62. Gráfica del contenido de isoimida durante la conversión de la película de poliisoimida  $PiI(PMDA-TFM)$  a la poliimida  $PI(PMDA-TFM)$  a 200, 250 y 300 °C

El contenido de isoimida en la poliimida  $PI(PMDA-TFM)$  se evaluó a partir de los espectros UV-Visible usando la disminución de la intensidad de la banda de absorción máxima a 385nm. La longitud de absorción máxima de la poliisoimida se normalizó (figura 62). Mientras la película de poliisoimida se calienta el contenido de isoimida decrece. La imidación térmica en el caso de la  $PiI(PMDA-TFM)$  procede lentamente hasta alcanzar los 200 °C, después procede rápidamente a partir de los 250°C y es completa a 300°C.

La conversión de la poliisoimida  $PiI(PMDA-TFM)$  a la poliimida  $PI(PMDA-TFM)$  a 300°C se muestra en la figura 63. La conversión es lenta durante los primeros 20 segundos y después es muy rápida. La conversión al cien por ciento se alcanza en menos de 60 segundos. Los espectros 64 y 65 muestran el desarrollo del proceso de imidación para las películas de poliisoimidadas  $PiI(PMDA-ODA)$  y  $PiI(PMDA-BZ)$  donde un comportamiento similar se observa pero requiere de mayor temperatura.

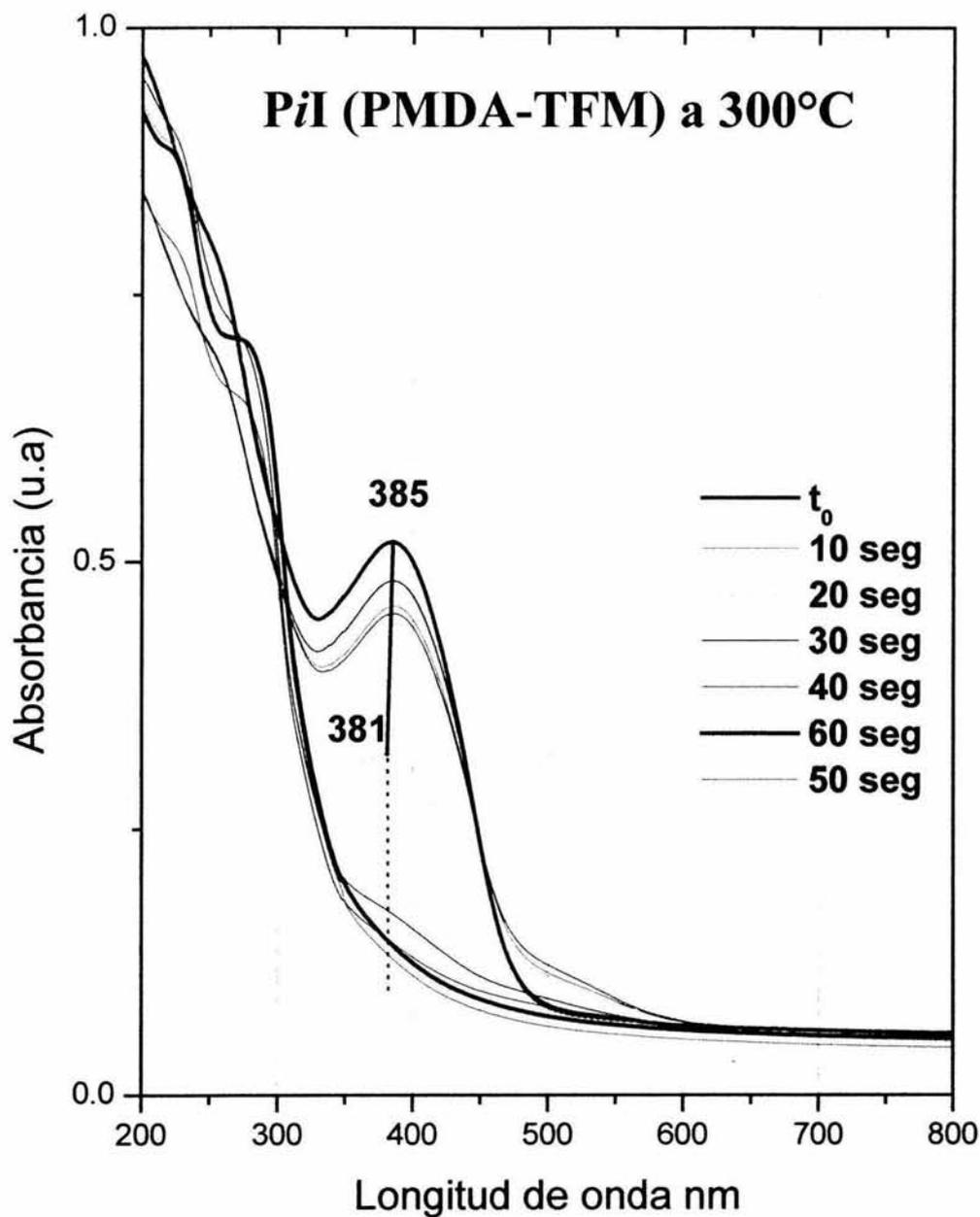


Figura 63. Espectro de absorción del proceso de imidación térmica de la película de poliisoimida Pii(PMDA-TFM) sometida a 300°C por 1 minuto.

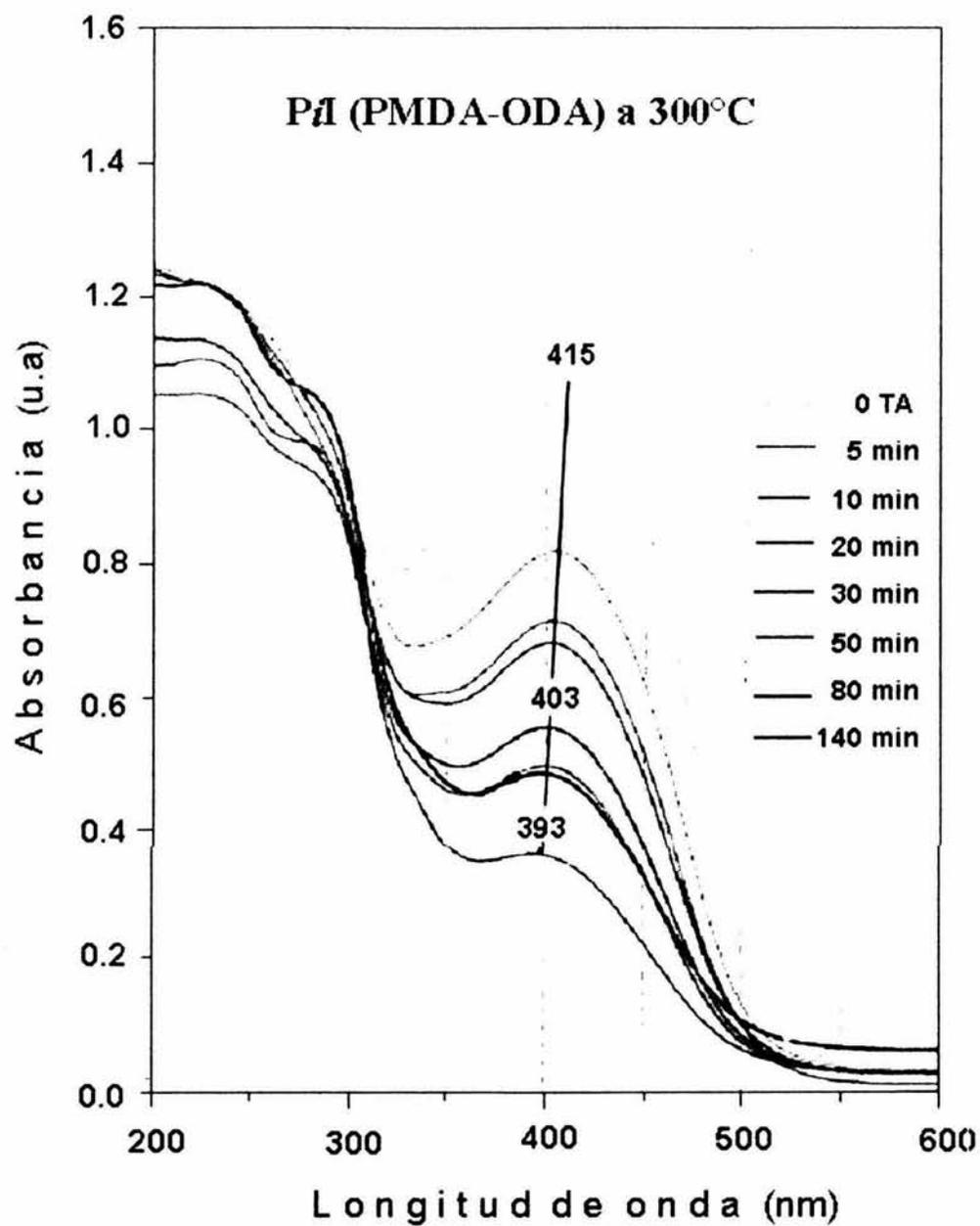


Figura 64. Espectro de absorción del proceso de imidación térmica de la película de poliisoimida  $PI(PMDA-ODA)$  sometida a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  por más de 2h.

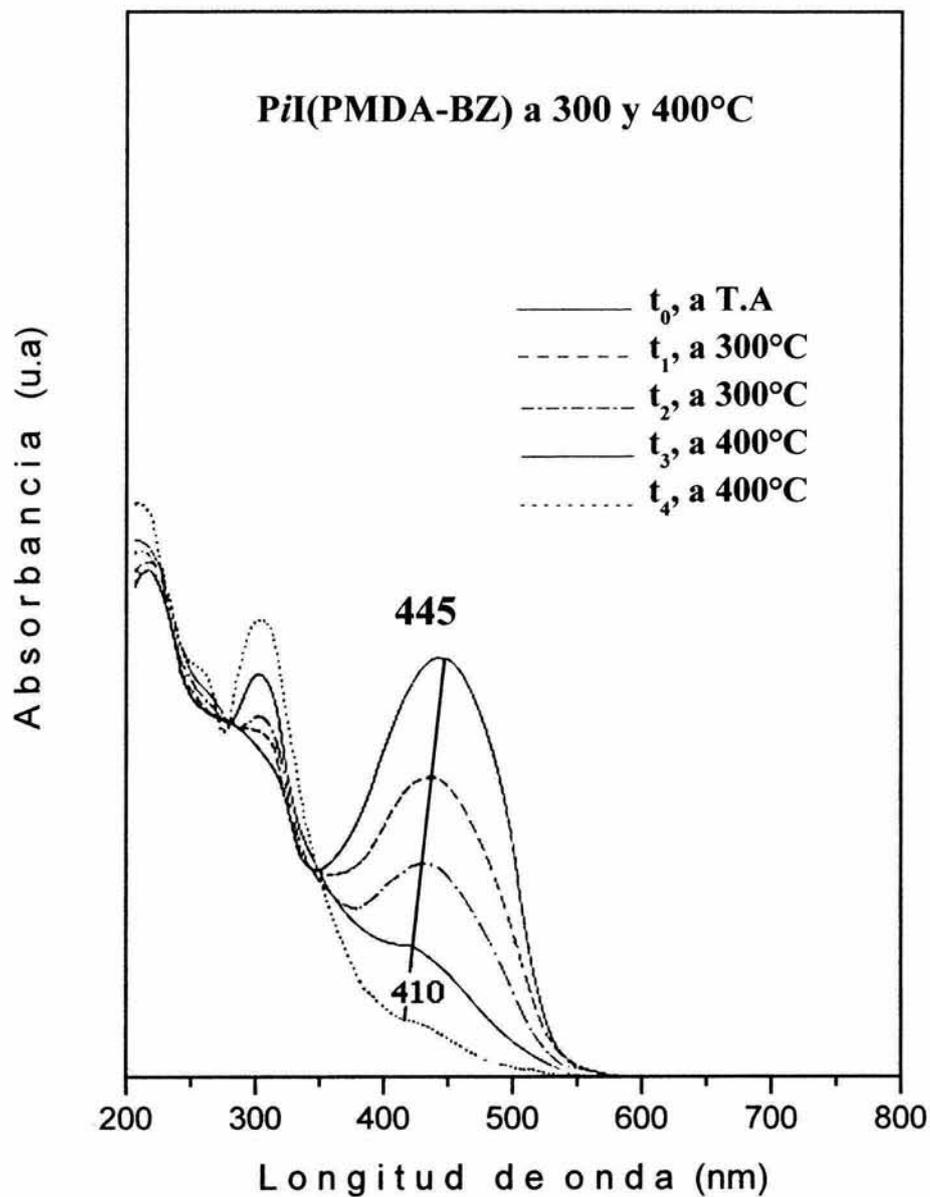


Figura 65. Espectro de absorción del proceso de imidación térmica de la película de poliisoimida PiI(PMDA-BZ) sometida a 300 °C por 8 min ( $t_1$ ) y 40 min ( $t_2$ ) y a 400 °C por 3 min( $t_3$ ) y 10 min ( $t_4$ ).

En los espectros 63-65 se dibujo una línea que va del valor de máxima absorción en el espectro de la poliisoimida al valor de menor absorción en el espectro de la poliimida obtenida a través de la conversión. La extrapolación de esta línea comprueba que la presencia de unidades isoimida en la cadena de las poliimididas son el origen de las absorciones a mayor longitud de onda.

En los espectros de las poliisoimididas PiI(PMDA-ODA) y PiI(PMDA-BZ) (figuras 64-65) observamos que llega un momento en el que la conversión se vuelve lenta, esto se observa claramente en las poliimididas más rígidas con temperaturas de transición vítrea altas substancialmente mayores que 300°C. La cadena polimérica no puede ganar suficiente movilidad para completar el proceso de imidación como lo muestran los resultados( tabla 3.4).

*Tabla 3.4 Resultados de la conversión de las poliisoimididas a las poliimididas.*

<b>Poliisoimida</b>	<b>% Conversión a poliimida</b>	<b>Temperatura de transición vítrea de la poliimida T<sub>g</sub> (°C)</b>	<b>Isoterma ( °C)</b>
<b>PiI(PMDA-TPM)</b>	99-100	<b>365</b>	300
<b>PiI(PMDA-ODA)</b>	52	<b>377-399</b>	300
<b>PiI(PMDA-BZ)</b>	40	<b>(577)*cal</b>	300

Las temperaturas cercanas a la temperatura de transición vítrea permiten el flujo y el reordenamiento de las macromoléculas. A la temperatura reblandecimiento las poliimididas pasan del estado vítreo a el estado viscoelástico. Donde las interacciones de cohesión entre cadenas es menor lo que permite la movilidad y el reordenamiento de estas.

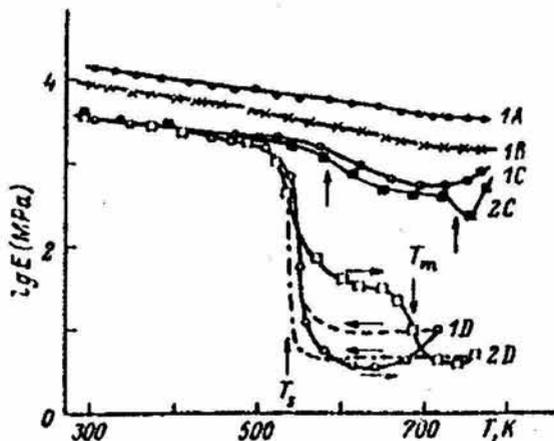


Figura 66. Gráfica de módulo de Young versus temperatura de diferentes poliimidas. La curva (1A) representa a la poliimida PI(PMDA-BZ), y la curva (1C) representa a la poliimida PI(PMDA-ODA)<sup>[19]</sup>

En la gráfica (figura 66) observamos que las poliimidas con conformación tipo varilla, grupo (1A) que no contienen ningún grupo puente ni en el fragmento del dianhídrido ni en el fragmento de la diamina, no presentan ningún punto de inflexión. Esto significa que no presentan ninguna temperatura de reblandecimiento,  $T_s$ , antes de los 800 K (527°C). Estas poliimidas en algunos casos llegan a la descomposición antes de observarse un punto de fusión,  $T_m$ . Mientras que la poliimida semiflexible como la poliimida PI(PMDA-ODA), representada en el grupo (1C) por tener en su estructura un grupo puente en el fragmento de la diamida, presenta una temperatura de reblandecimiento cerca de los  $\cong 583$  K (310 °C).

El comportamiento de a poliimida PI(PMDA-TFM) versus temperatura no está graficado. Esta poliimida se clasifica en el grupo C. El anillo fenilo que pertenece al grupo puente de la diamina aparte de interrumpir la extensión de la conjugación incrementa el impedimento estérico de la cadena lo que disminuye el grado de empaquetamiento y por tanto las interacciones entre cadenas. Esto se refleja en la temperatura de reblandecimiento que disminuye lo cual explica el grado de conversión del cien por ciento que alcanza en el proceso de imidación térmica.

### 3.2.3 Efecto del ordenamiento a nivel molecular de las poliimididas obtenidas por imidación química sobre el espectro de absorción ultravioleta-visible.

El análisis por difracción de rayos-X revela que el ordenamiento a nivel molecular de las poliimididas PI(PMDA-BZ)<sup>Q</sup> y PI(PMDA-ODA)<sup>Q</sup> que se obtuvieron por la vía de deshidratación química es mucho menor con respecto a las poliimididas análogas obtenidas por ciclo deshidratación térmica como se muestra en la *figura 67*. En contraste con estos resultados se encuentra que tanto el color como el ordenamiento molecular de la poliimida PI(PMDA-TPM) no se ven afectados por el método de síntesis.

Las poliimididas PI(PMDA-BZ)<sup>Q</sup> y PI(PMDA-ODA)<sup>Q</sup> muestran desplazamiento en sus espectros de absorción UV-Visible (*figuras 64 y 65*) hacia longitudes de onda mayores. A partir de los resultados aportados por los difractogramas de rayos -X de la poliimida PI(PMDA-BZ)<sup>Q</sup> (*figura 67*) se deduce al no existir un ordenamiento de tipo cristalino en la poliimida por tanto la contribución al espectro de absorción en el visible debida a la posible formación de complejos de transferencia de carga intermolecular proveniente del estado cristalino es despreciable. Por tanto el origen del color debe ser originado por transferencia de carga intramolecular principalmente.

El proceso de post-imidación de las poliimididas: PI(PMDA-BZ)<sup>Q</sup> y PI(PMDA-ODA)<sup>Q</sup> obtenidas por imidación química en el intervalo de 300-400°C permite que las absorciones debidas a los ciclos isoimida en el espectro UV-Visible de estas poliimididas aparecen a longitudes de onda mayores que las absorciones que aparecen en las poliimida análogas que se obtienen por ciclo deshidratación térmica desaparezcan completamente. Mientras que se incrementa la temperatura de curado se mejora el empaquetamiento molecular al nivel típico de una poliimida obtenida por imidación térmica.

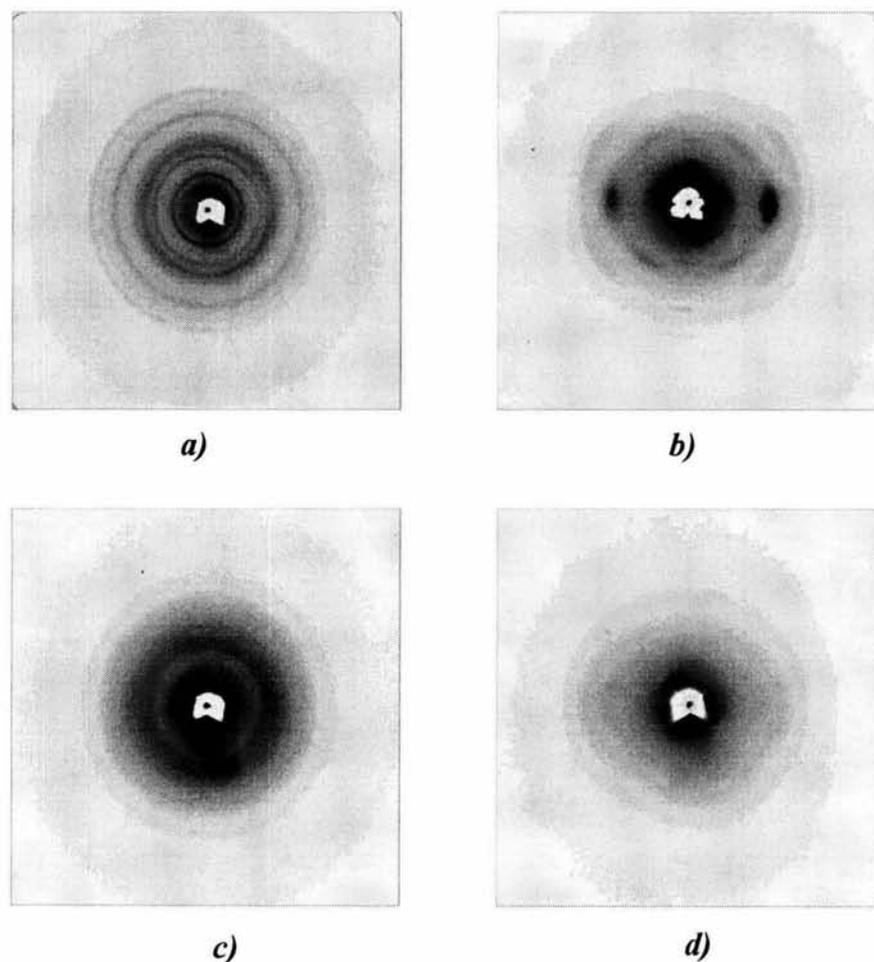


Figura 67. Patrones de difracción de rayos-X de las películas de poliimida PI(PMDA-BZ) obtenidas por las vías de ciclo deshidratación térmica y química.

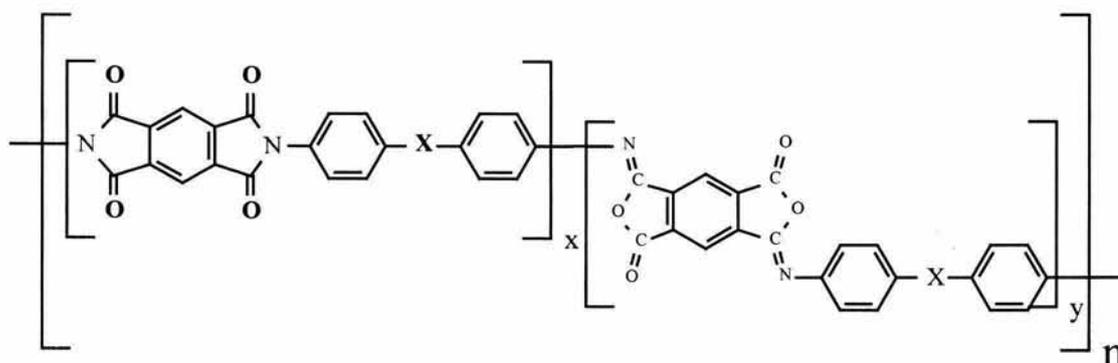
La película de poliimida PI(PMDA-BZ)<sup>T</sup> se obtuvo por imidación térmica a 300 °C, 60min. (a) En la vista frontal se observa la presencia de patrones circulares, esto representa la existencia de una fase cristalina. (b) En la vista transversal, el vector de dispersión coincide con el plano del substrato, esto es con la dirección de orientación preferida de las macromoléculas.

La película de PI(PMDA-BZ)<sup>Q</sup> se obtuvo por imidación química. (c) En la vista frontal se observa un halo amorfo que indica un menor ordenamiento a su análogo térmico. (d) En la vista transversal no se observa ningún tipo de patrón, lo que implica que no existe ninguna orientación preferida por las macromoléculas.

3.2.4 Origen del color en las poliisoimidas aromáticas.

La absorción máxima de las poliisoimidas  $PiI(PMDA-BZ)$  y  $PiI(PMDA-ODA)$  presentan un desplazamiento de 35 y 12 nm con respecto a la absorción máxima de las poliimidas obtenidas por la ruta química. Las poliimidas  $PI(PMDA-BZ)^Q$  y  $PI(PMDA-ODA)^Q$  obtenidas por imidación química contienen entre 10-15% de isómeros isoimida.

Los espectros de absorción UV-Visible de estas poliimidas indican que defectos de este tipo contribuyen apreciablemente a la absorción a longitudes de onda mayores (*figuras 52 y 53*). Estos espectros muestran que el efecto cromóforo de los grupos isoimida traslapa el efecto de la transferencia de carga en las poliimidas. El análisis de los espectros de las isoimidas puras (*figuras 63-65*) mostraron que las unidades isoimida contribuyen al color de las películas de las poliimidas  $PI(PMDA-BZ)^Q$  y  $PI(PMDA-ODA)^Q$  obtenidas por la ruta de ciclo deshidratación química. La explicación al espectro de absorción es que la estructura inicial se modifica y la contribución a la absorción de los ciclos isoimida depende del grado de flexibilidad de la cadena principal (*figuras 68-69*).



De los resultados anteriores se encuentra que la transferencia de carga en las poliisoimidas requiere de menor energía debido a la conjugación que estos sistemas presentan.

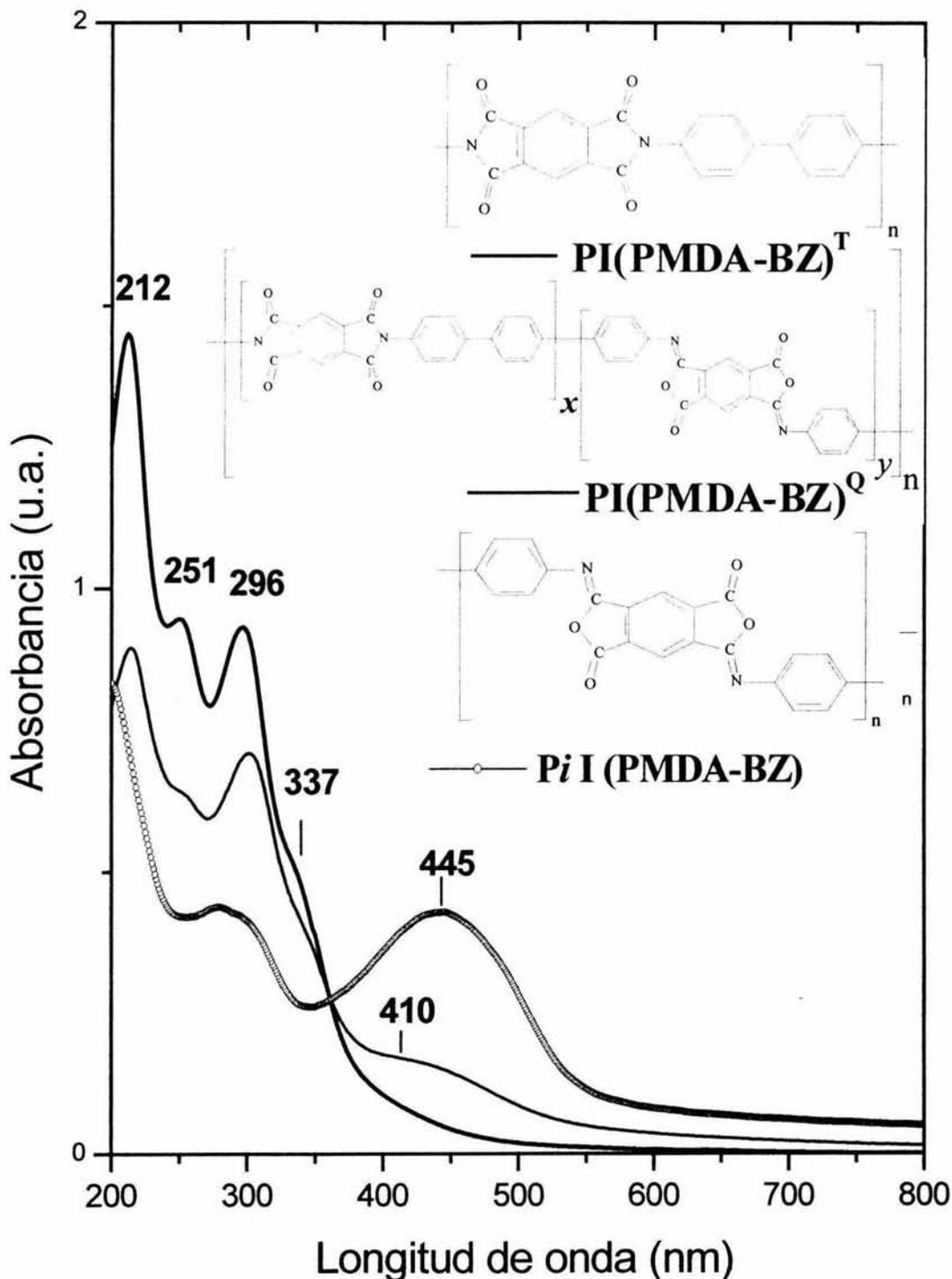


Figura 68. Los espectros de absorción UV-Visible de las películas de poliimida de PI(PMDA-BZ) obtenidas por ciclo deshidratación térmica y química muestran que el método de obtención modifica la estructura de las poliimidias obtenidas por imidación química, así como sus propiedades ópticas.

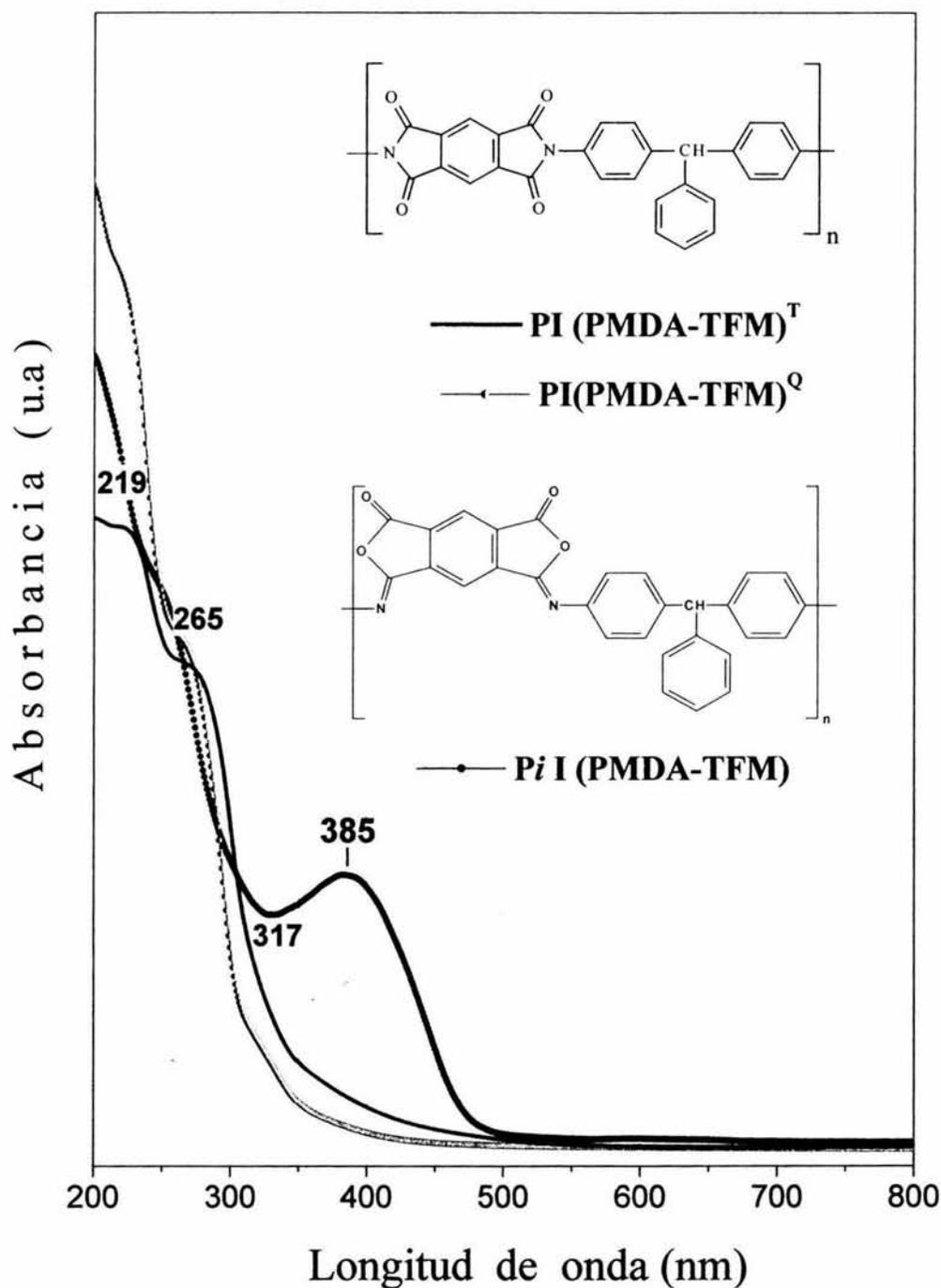


Figura 69. Los espectros de absorción UV-Visible de las películas de poliimida de PI(PMDA-TFM) obtenidas por ciclo deshidratación térmica y química muestran que el método de obtención no afecta la estructura y por tanto tampoco sus propiedades ópticas.

La molécula de isoimida se forma a partir de los mismos monómeros que la imida. Esto nos permite suponer que el fragmento del dianhídrido mantienen su carácter aceptor de electrones y el fragmento de la diamina mantendrá su carácter como donador de electrones de manera similar que en la estructura de las poliimidas.

Si analizamos el origen del color en las poliisoimidas bajo este esquema. Podemos despreciar la contribución posible debida a la formación de complejos de *transferencia de carga intermoleculares* generada por el ordenamiento en estado cristalino, debido a que en las poliisoimidas no se presenta ordenamiento de tipo cristalino.

En general las poliisoimidas son significativamente menos ordenadas que las correspondientes poliimidas. Esto se debe principalmente a la baja simetría e irregularidad estructural que presentan y que se origina por la composición de la cadena, específicamente por la posición de los enlaces *para* y *meta* los grupos imino a lo largo de la cadena así como por la posible configuración *syn* y *anti* (figura 70). La configuración irregular de las poliisoimidas hace que las macromoléculas no se ordenen en un estado cristalino.

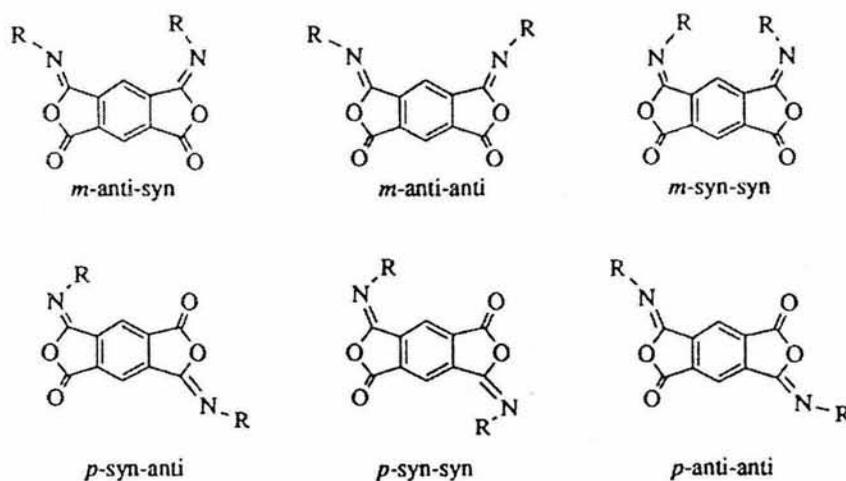


Figura 70. posibles variaciones estructurales isoméricas de las poliisoimidas<sup>[12]</sup>.

Por efecto de su configuración química y conformación las poliisoimidas son significativamente más solubles, poseen viscosidades y temperaturas de transición vítrea menores que las poliimidas análogas. Tomando en cuenta estas propiedades, se realizó la comparación del espectro de UV-Visible en estado sólido de la película ultra delgada ( $\approx 1\mu\text{m}$  de espesor ) de la poliisoimida PiI(PMDA-TFM) y el espectro UV-Visible de la misma película en solución diluida de THF.

La película de poliisoimida PiI(PMDA-TFM) se colocó sobre un sustrato de cuarzo de 1mm de espesor. Un primer espectro UV-Visible se adquirió con la película sumergida en éter. Este espectro consta de tres picos bien definidos a 219nm (5.64eV), 241nm (5.13eV) y 383nm (3.23eV). El segundo espectro se adquirió a partir de la película libre de disolventes. En este espectro la banda de absorción máxima se encuentra a 385 nm (3.21 eV). Este último espectro se utilizó en la comparación.

A partir de la película de poliisoimida con la que se adquirió el espectro en estado sólido se preparó una solución diluida con concentración de  $4.42 \times 10^{-6}\text{M/dL}$ . Para ello se pesaron 0.002g de la película de poliisoimida PiI(PMDA-TFM), esta cantidad se disolvió en 10ml de tetrahidrofurano, THF. El espectro UV-Visible de esta solución se adquirió a temperatura ambiente igual que el del estado sólido.

Los espectros de absorción de la poliisoimida PiI(PMDA-TFM) en estado sólido y en solución diluida se muestran en la *figura 71*. Estos espectros demuestran que *la deslocalización electrónica en las poliisoimidas procede vía transferencia de carga intramolecular* debido a que la forma de ambos espectros de absorción son similares y considerando que en solución diluida las interacciones intermoleculares se eliminan.

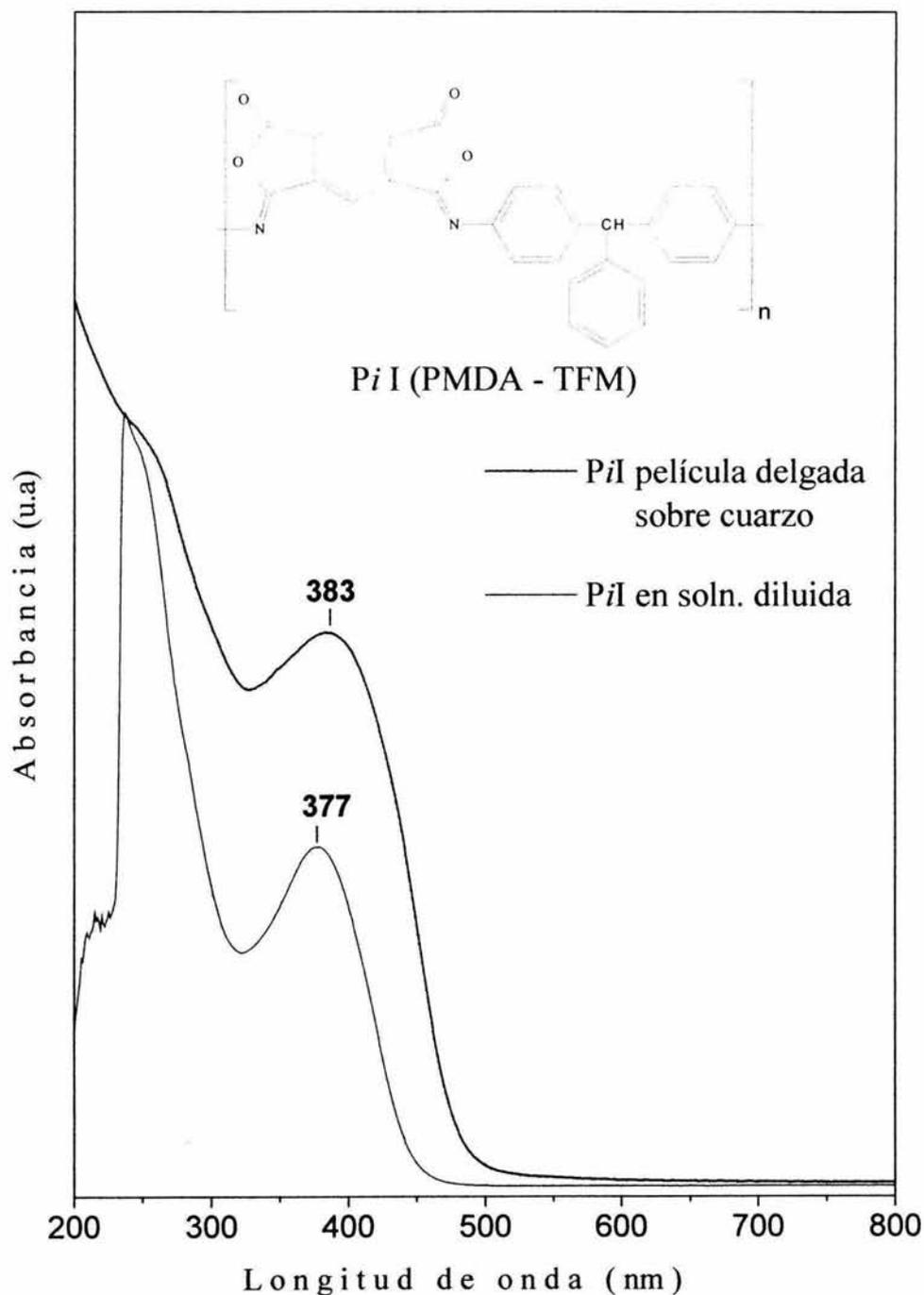


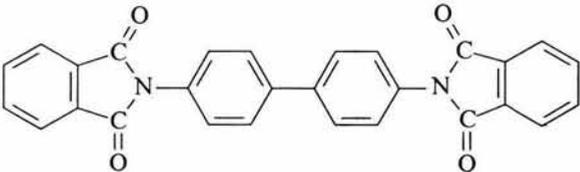
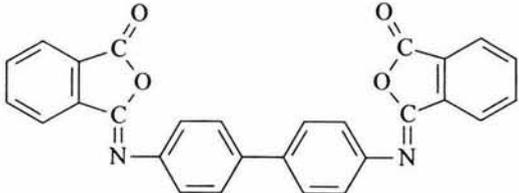
Figura 71. Espectros de absorción UV-Visible de la poliisoimida de PiI(PMDA-TFM) en estado sólido película ultra delgada —●— y en solución diluida de THF—.

### 3.3 Estudio teórico de compuestos modelo en el marco de la teoría de funcionales de la densidad (TDF).

#### 3.3.1. Compuestos Modelo

Los compuestos modelo N,N'-(bifenil)bisftalimida y N,N'-(bifenil)bisftalisoimida se eligieron para representar la estructura electrónica de los fragmentos donador y aceptor que de la poliimida poli[N,N'-(bifenil) piromelitimida] y la poliisoimida análoga. Estas estructuras tienen el mayor sistema  $\pi$  conjugado tanto de las poliimididas como de las poliisoimididas estudiadas. Los valores experimentales de absorción  $\lambda_{\max}$  reportados para los compuestos modelo se presentan en la tabla 3.5.<sup>[35]</sup>

Tabla 3.5 Valores experimentales de absorción UV-Visible de los compuestos modelo en solución diluida de dicloroetano

Compuestos modelo	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\Delta E$ (eV)
 <p>N,N'-(bifenil)bisftalimida</p>	290	4.26
 <p>N,N'-(bifenil)bisftalisoimida</p>	370	3.34

### 3.3.2 Análisis de la geometría de los compuestos modelo.

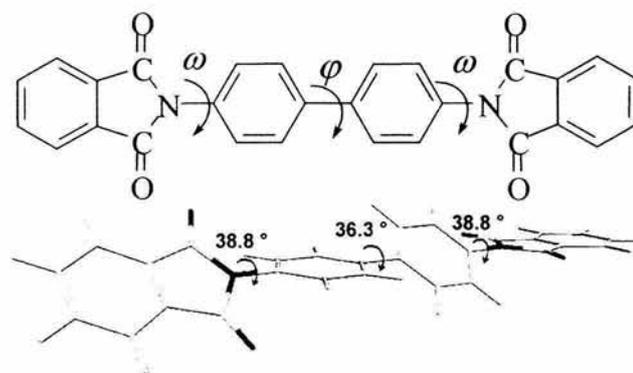
La deslocalización de los electrones  $\pi$  dentro de la molécula esta relacionada con la conformación planar de la molécula. De hecho, la *transferencia de carga intramolecular* es dependiente del ángulo diedro ( $\omega$ ) entre el fragmento aceptor y el fragmento donador del sistema influencia<sup>[51]</sup>. La probabilidad para que el proceso de transferencia de carga intramolecular ocurra es mayor cuando el límite de traslape  $\pi$  es máximo; cuando los fragmentos son coplanares y menos favorecido cuando el límite de traslape  $\pi$  es mínimo; cuando los fragmentos son ortogonales entre sí. De aquí surge la necesidad de optimizar la geometría de los compuestos modelo.

Los dos compuestos modelo N,N'-(bifenil)bisftalimida y N,N'-(bifenil)bisftalisoimida (*tabla 3.5*) son isómeros estructurales con igual número y tipo de átomos (C<sub>28</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Estos compuestos se basan en el anhídrido ftálico (PA) y en la 4,4'-bifenildiamina (BZ).

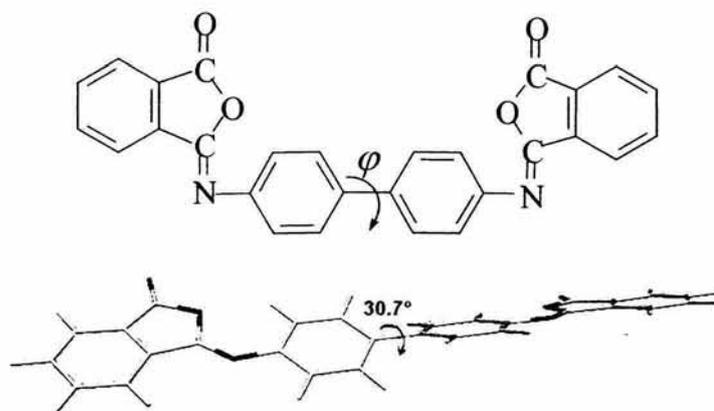
Se realizó una optimización de la geometría para cada compuesto en el estudio teórico así como el análisis vibracional correspondiente. El funcional que se utilizó fue BPW91, esto es, con Becke88 se incluye el intercambio de Slater con aproximaciones que involucran el gradiente de la densidad<sup>[36]</sup> y con Perdew/Wang 91 se incluye la correlación corregida por gradiente<sup>[37]</sup>. La base que se utilizó fue la 6-31G\*\*<sup>[38,39]</sup>.

Para el compuesto modelo N,N'-(bifenil)bisftalimida se inició la optimización a partir de dos estructuras, una donde todos los anillos aromáticos estaban en el mismo plano y otra donde cada anillo aromático se colocó perpendicular al anillo adyacente. Se encontró que ambas estructuras convergen a una sola geometría optimizada como se muestra en la figura 72 *a*.

La optimización de la geometría del compuesto modelo N,N'-(bifenil)bisftalisoimida se inició con los dos tipos de conformaciones posibles *cis* y *trans*, ambas conformaciones convergen a la misma geometría optimizada como se muestra en la figura 72.b.



(a) N,N'-(bifenil)bisftalimida



(b) N,N'-(bifenil)bisftalisoimida

*Figura 72. Estructura química y geometría optimizada de los compuestos modelo mostrando los ángulos diedro ( $\omega$  y  $\varphi$ ).*

De los cálculos generados sobre la geometría optimizada de cada compuesto modelo se obtuvo la diferencia de energía de conformación,  $\Delta E$ . En este caso la N,N'-(bifenil)bisftalimida es más estable que la N,N'-(bifenil)bisftalisoimida por 22.75 kcal/mol.

Esto implica que el compuesto modelo tipo imida es más estable que el compuesto modelo tipo isoisimida. Estos resultados concuerdan con los datos experimentales, ya que en la obtención de las poliimidas por ciclo deshidratación química se forman ambos isómeros, pero la formación que se favorece termodinámicamente a temperatura ambiente es la de las poliimidas <sup>[27,29]</sup>.

La geometría de N,N'-(bifenil)bisftalimida (figura 72a) muestra que el ángulo diedro,  $\omega$ , que se forma entre el plano que forma el fragmento de la imida (parte del anhídrido ftálico y el nitrógeno) y el plano que forma el anillo fenil adyacente es de  $38.8^\circ$ . La magnitud del ángulo diedro calculado es comparable con los ángulos de diedro obtenidos para dos compuestos modelo de estructura similar a la imida. Los compuestos modelo formados a partir de anhídrido piromelítico y 2,2'-dimetil-4,4'-bifenildiamino, (PMDA-DMDB) y 2,2'-bis(trifluorometil)-4,4'-bifenildiamino, (PMDA-TFDB), presentan ángulos diedros de  $44^\circ$  y  $40^\circ$  respectivamente. Los cálculos realizados para estos compuestos modelo se obtuvieron en el marco de la teoría de funcionales de la densidad, utilizando el método semi empírico B3LYP/6-31G\*\*<sup>[41]</sup>. A pesar de que Ando y colaboradores utilizan este funcional distinto al que nosotros utilizamos, ellos lo ocupan para calcular la brecha de energía de transición de transferencia de carga,  $h\nu_{CT}$ , en complejos donador-aceptor lo cual nos permite hacer la comparación.

En la geometría optimizada de la estructura del compuesto modelo N,N'-(bifenil)bisftalisoimida (figura 72b) se observa que el ángulo diedro,  $\omega$ , entre el fragmento imida y el anillo fenil adyacente es de  $180^\circ$ , es decir son coplanares. La molécula presenta dos planos simétricos rotados entre sí por un ángulo de torsión,  $\phi$ , de  $30.7^\circ$  entre los anillos aromáticos del fragmento de la diamina.

### 3.3.3 Análisis de los orbitales moleculares frontera de los compuestos modelo.

La distribución electrónica en los orbitales moleculares HOMO-LUMO de los dos compuestos modelo se obtuvieron en el marco de la teoría de funcionales de la densidad con el funcional BPW91( Becke88, Perdew/Wang 91) y la base 6-31G\*\*. Solamente los orbitales moleculares frontera HOMO (el orbital más alto ocupado) y LUMO (el orbital molecular más bajo desocupado) de cada uno de los compuestos modelo se consideran para este análisis. Dado que de acuerdo con el teorema de Koopman<sup>[49]</sup> el potencial de ionización esta directamente relacionado con la energía del orbital HOMO y la afinidad electrónica con la energía del orbital LUMO.

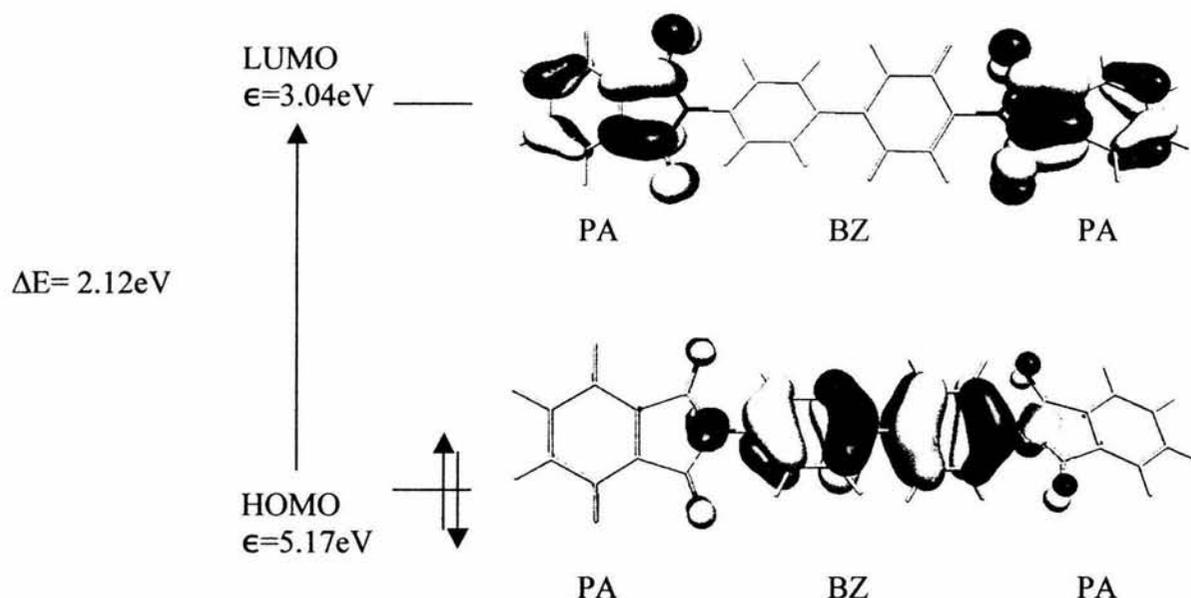


Figura 73. Esquema de orbitales moleculares HOMO y LUMO del compuesto modelo *N,N'*-(bifenil)bisftalimida

En el esquema de distribución de la densidad electrónica en los orbitales moleculares del compuesto *N,N'*-(bifenil)bisftalimida (figura 73) se observa que en el orbital HOMO el nitrógeno presenta un orbital *p* de *no-enlace*, el cual no contribuye a la deslocalización de la distribución electrónica.

En el orbital LUMO este orbital  $p$  del nitrógeno no aparece. A este hecho se suma la desviación de la planaridad del anillo imida ( $\omega = 38.8^\circ$ ), lo cual incrementa la energía para la deslocalización de los electrones  $\pi$  del anillo aromático.

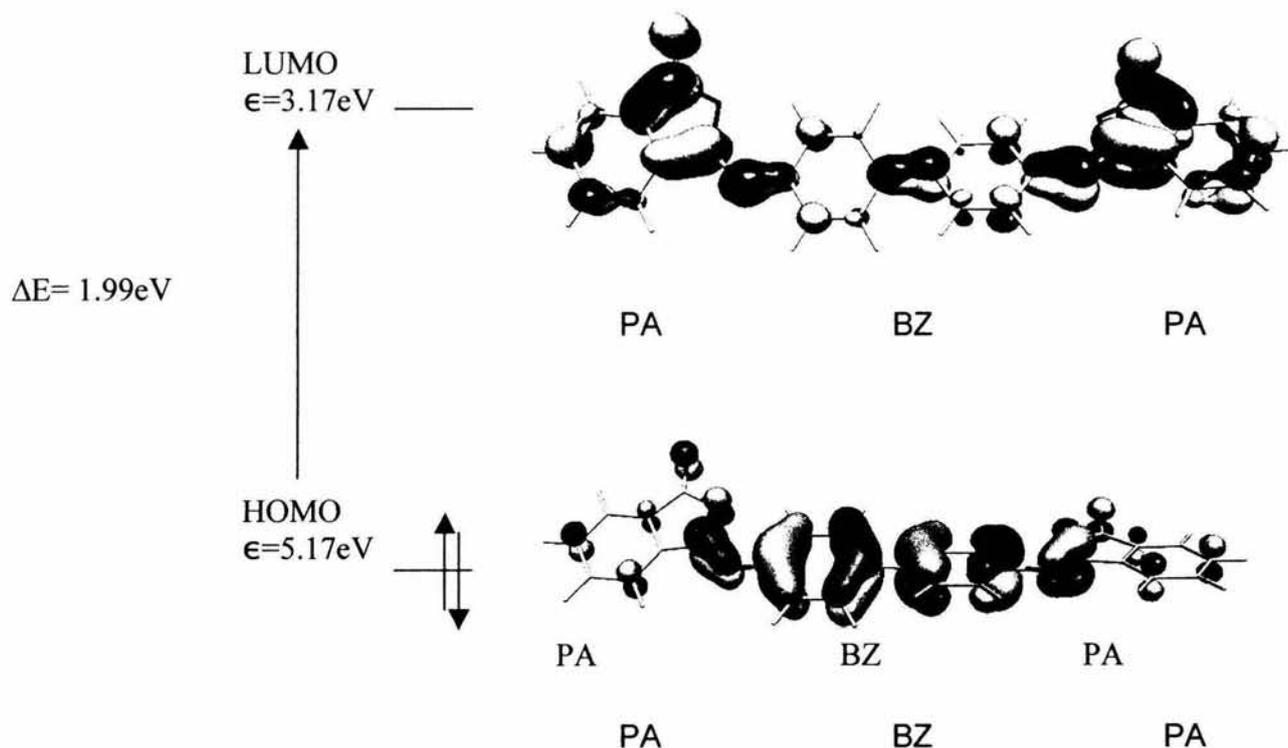


Figura 74. Esquema de orbitales moleculares HOMO y LUMO para el compuesto modelo  $N,N'$ -(bifenil)bisftalisoimida

Contrario a esto, en el esquema de orbitales moleculares del compuesto  $N,N'$ -(bifenil)bisftalisoimida (figura 74) observamos que la distribución electrónica en el orbital LUMO se localiza sobre la parte del dianhídrido y el átomo de nitrógeno; Mientras que en el orbital HOMO se localiza en parte de la diamina y el átomo de nitrógeno.

El átomo de nitrógeno participa con un orbital  $\pi$  de enlace que facilita la deslocalización de la distribución electrónica. Además el ángulo diedro entre el fragmento donador y el fragmento aceptor es de  $180^\circ$  lo cual favorece la deslocalización vía transferencia de carga intramolecular.

EL análisis indica que el compuesto modelo análogo a la poliisoimida genera una diferencia de energía HOMO-LUMO más pequeña 1.99eV (621nm) que la diferencia que genera el compuesto modelo análogo a la poliimida 2.12 eV (581nm). Aunque los valores obtenidos del desplazamiento de la absorción máxima ( $\lambda_{\max}$ ) se acercan al doble de los valores experimentales reportados para los compuestos modelo esto no los desvirtúa su validez.

Dado que las características electrónicas de los fragmentos correlacionan correctamente con su carácter de aceptor y donador. Las estructuras electrónicas de las poliimidias y de las poliisoimidias se ven reflejadas en las propiedades ópticas correspondiente. Esto es, teóricamente se espera un mayor desplazamiento batocrómico hacia el rojo en los espectros de absorción para las poliisoimidias debido a la extensión en la conjugación que para las poliimidias con menor extensión en la conjugación. Los resultados obtenidos reflejan las propiedades ópticas observadas experimentalmente para cada sistema.

## Capítulo 4.

### Conclusiones

En el presente trabajo discutimos el efecto de la estructura de las poliimidas y las condiciones de proceso sobre las propiedades ópticas. El conocimiento de los factores que afectan las propiedades básicas de estos polímeros nos da la oportunidad de modificar el balance de propiedades intrínsecas a la estructura de estos sistemas tal que podamos predecir propiedades ópticas como el grado de absorción en el visible para poliimidas previamente diseñadas.

- ✓ El presente trabajo demuestra que *la estructura química de las poliimidas convencionales permite que se modifique sin perder sus propiedades intrínsecas básicas*. Las modificaciones apropiadas a la estructura pueden generar poliimidas aromáticas con color controlado manteniendo la estabilidad térmica a temperaturas elevadas.
- ✓ A partir del análisis de las propiedades electrónicas de los fragmentos aceptor (afinidad electrónica) y donador (potencial de ionización) que forman las cadenas de las polipiromelitimidas PI(PMDA-BZ), PI(PMDA-ODA) y PI(PMDA-TFM) *se demuestra que las propiedades electrónicas de estos fragmentos cumplen con el requisito de linealidad con respecto a la energía de transferencia de carga,  $h\nu_{CT}$ , que plantea la teoría de complejos de transferencia de carga de R. S. Mulliken*. Con lo que se demuestra que *el origen de la absorción en el visible de las poliimidas se debe a la formación de complejos de transferencia de carga*.

- ✓ *De acuerdo con las características electrónicas de los fragmentos donador y aceptor de las poliimidas ambos tipos de transferencia de carga intramolecular e intermolecular pueden existir.* Que exista uno u otro, o ambos de manera simultánea depende de la conformación y el grado de ordenamiento molecular.
- ✓ La conformación de las poliimidas PI(PMDA-BZ), PI(PMDA-ODA) y PI(PMDA-TFM) con ángulos diedros  $\omega$ , menores de 40 grados entre el fragmento aceptor y el fragmento donador favorecen la *transferencia de carga intramolecular*.
- ✓ El análisis de difracción de rayos-X (WAXD) revela que el orden molecular que se alcanza en el estado condensado de las poliimidas semiflexibles PI(PMDA-ODA) y PI(PMDA-TFM) no es significativo. Estos polímeros son amorfos. Por tanto se asume que *no existe formación de complejos de transferencia de carga intermolecular* en el estado cristalino que contribuyan con la absorción en el visible de las poliimidas.
- ✓ Mientras que para la película de poliimida rígida PI(PMDA-BZ) se encuentra a través del análisis de rayos-X (WAXD) que el proceso imidación térmica produce un alto grado de ordenamiento (cristalinidad) en poliimidas de conformación rígida. El análisis detallado de la fibra cristalina de poliimida PI(PMDA-BZ) confirma que la distancia intercadena de 2.74-3.08 Å esta dentro del intervalo para que exista transferencia de carga intermolecular. Por tanto en este tipo de poliimidas rígidas la absorción en el visible debe tener una contribución originada desde la región cristalina de la película.
- ✓ El método de obtención de las poliimidas por ciclo deshidratación química genera la formación de isómeros isoimida. *La absorción en el visible de las poliimidas aromáticas se desplaza a longitudes de onda mayores a las obtenidas por el método de ciclo deshidratación térmica debido a la presencia de estos isómeros.*

- ✓ A través de la metodología empleada para identificar los isómeros isoimida, esto es por imidación térmica de poliisoimidas puras *se demuestra que el método de obtención por ciclo deshidratación química afecta solamente las propiedades ópticas de las poliimidas rígidas y semiflexibles*. Se demuestra que el contenido depende de la conformación de la macromolécula y de la temperatura de transición vítrea de las poliimidas. Esto es, a menor flexibilidad mayor contenido de ciclos isoimida.
- ✓ Sobre la base de las medidas experimentales de los espectros de absorción UV-Visible de la película de poliisoimida PiI(PMDA-TFM) vía la comparación en estado sólido y en solución diluida *este trabajo demuestra la naturaleza intramolecular de la transferencia de carga en las poliisoimidas aromáticas*.
- *En el estudio teórico de los compuestos modelo se confirman las características aceptor-donador (ácido-base) de los fragmentos derivados de los monómeros* y se comprueba que la *transferencia de carga intramolecular* es más efectiva en los sistemas que poseen la mayor extensión para la deslocalización electrónica. Dado que el efecto de la resonancia es desestabilizar en todos los casos, esto es, generar estados que requieren de menor energía para el proceso de transición electrónica.
- *La extensión de los complejos aceptor-donador se reduce al introducir un grupo puente que aumentará el grado de la separación entre las cargas* de los grupos aromáticos (con mayor densidad electrónica) y los grupos diimina (con deficiencia electrónica) a lo largo de la cadena principal. Esta modificación resulta en un desplazamiento hacia menores longitudes en el espectro de absorción UV-Vis debido a mayores requerimientos de energía. Con lo cual la absorción en el visible de las poliimidas disminuirá.

# Bibliografía

NOTA: La bibliografía se ordeno por capítulos.

## Capítulo 1

- [1] A. K. St. Clair, T. L. St. Clair, and W. S. Slemp, in "**Recent Advances In Polyimide Science and Technology**", W.D. Weber, M.R. Gupta, Editors, SPE Mid-Hudson Section, Poughkeepsie, NY, (1987), p. 16
- [2] Devasahavan, S. Hill\*, D.J.T. and Connell<sup>a</sup>, J.W. **A comparative study of the radiation resistance of four optically transparent polyimides.**\* The University of Queensland, Brisbane, Australia., <sup>a</sup>NASA Langley research Center, Hampton, VA,USA. *Radiation Physics and Chemistry* 62,189-194 (2001)
- [3] **Fluorinated polyimides.** EYMYD Resin HP-3025 considered for any optical or electronic application. Ethyl Corporation, Commercial Development., Tech. Bulletin-CD-173(8/90). Louisiana, USA.(1990)
- [4] Hecht, E. and Zajaj, A. **Óptica.** Editorial Adison–Wesley. pp.143-147 (1974).
- [5] Trigaud\*, T., Aubry, C., Chiron, D. Moliton J.P. and Colombeau, B. **6FDA-ODA waveguides etched by ion shrinkage.** Limoges, France. *Synthetic Metals* 115,33-35 (2000)
- [6] Reuter, R., Franke<sup>(2)</sup>, H. and Feger, C<sup>(1)</sup>. **Factors affecting polyimide lightguide quality.**<sup>(1)</sup> IBM, T.J. Watson Research Center, NY,USA, <sup>(2)</sup> Universität Osnabrück, Fachbereich Physik, F.R.G. in Ghosh, M.K., Mittal, K.L. *Polyimides Fundamental and Applications*, Marcel Dekker, New York, (1998)pp. 227-233.
- [7] Takasaki, T., Kuwana, Y., Takahashi, T., Hayashida\*, S. **Synthesis and Optical Properties of Polyimides.** R &D Center, Hitachi Chemicals Co., Japan. *Journal of polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol.38,4832-4838 (2000).
- [8] Kamanina\*<sup>a</sup>, N.V., Kaporskii, L.N. and Kotov<sup>b</sup>, B.V. **Absorption spectra and optical limiting of the fullerene-polyimide system.**\*Vavilov State Optical Institute, Saint Petersburg, Russia.<sup>b</sup> Karpov Research Physical- Chemical Institute, Moscow, Russia. *Optics Communications* 152,280-282,(1998).
- [9] Podgorsek, R.P and Franke ,H. **Optical detection of water/alcohol vapors by polyimide lightguides.** Duisburg Germany. *Sensors and actuators B: Chemical*. Volume 30, Issue3, pages201-205, (1996)
- [10] Danev,G., Spanovva, E. and Popova, K. **Morphology of thin polyimide films.** Sofia, Bulgaria. *Thin Solid Films*. Volume 228, Issues 1-2, pages 301-303, (1993)

- [11] Hornak, L.A. **Polymers for light Wave and Integrated Optics**; Marcel Dekker: New York, pp 207-230 (1992).
- [12] A. K. St. Clair and T. L. St. Clair. ***The Development of Aerospace Polyimide Adhesives***. Polyimides: Synthesis, Characterization and Applications. Vol.I. Edited by K.L.Mittal. Plenum Press. New York (1984) pp.977-1002.
- [13] Jones, R.J., Chang, G. E. Powell, S.H. and Green, H.E. ***Polyimide Protective Coating for 700°F Service***. in ***Polyimides***: Synthesis, Characterization and Applications. (1984) pp. 1117-1138.
- [14] John D. Lytle. ***Polymeric Optics***, Advanced Optical Concepts. Santa Cruz, California. Chapter 34 in Handbook of Optics. Volume II, Devices, Measurements, and Properties. Second Edition. Sponsored by the OPTICAL SOCIETY OF AMERICA. Michael Bass Editor Chief. McGraw-Hill, Inc. (1995).
- [15] **PPG; Columbia Resin CR-39** (Pittsburgh Plate Glass) Ind., Inc., Tech Bulletin-CR39. USA.
- [16] ***Encyclopedia of Polymer Science and Technology***. Vol.10. Optical Properties. pp. 493-503 John Wiley & Sons. New York (1976).
- [17] Musikant, S. ***Optical materials. An introduction to selection and Application*** by Marcel Dekker. Cap.6 Polymers for optics. pp 148-160 (1985).
- [18] Welfod, W.T. ***Useful Optics*** by The University of Chicago Press. Cap. 5 Optical Materials. pp 19-24(1991)
- [19] Nikogosyan, David N. ***Properties of Optical and Laser-Related Materials a Handbook***. John Wiley & Sons Ltd. pp. 387-397 (1997).
- [20] Schröder, H.; Bauer, J.; Ebling, F and Scheel, W. ***Polymer Optical Interconnects for PCB***. Session 13; Photonic polymers II. IEEE (2001), pp.337-343.
- [21] McEwan, I., Suyal, N., Li, X., and Tooley, F. ***A High performance Optical Photo-polymer for Planar Lightwave Circuits***. IEEE. (2002). pp. 133-139.
- [22] Eldada, L. and Shacklette,I. IEEE ***Photonics Tech. Lett.*** 7 (5) (1995) p.535.
- [23] Kang, J. W., Kim, J.S. and Kim, J. J., ***Jpn. J. Appl. Phys.*** Vol. 40(2001), p.3215.
- [24] Koike, Y., Ishigure, T., Sato, M., and Nihei, E. Faculty of Science and Technology, Keio University, Japan. ***Polymer Optical Fibers***. Symposium on Plastic Optical Fibers. Japan. IEEE (1998).pp.13-14.
- [25] Imamura, S. NTT-Opto-electronics Laboratories, Tokai, Ibaraki, Japan. ***Polymeric Optical Waveguides***. IEEE (1998) pp.35-36.

- [26] Blyler, Lee, L. Jr. Bell Laboratories, Lucent Technologies. New Jersey ***Plastic optical fiber technology for telecommunications***. Symposium on Plastic Optical Fibers. Japan (1998) pp.306-307.
- [27] Matsuura, T.; Hasuda, Y., Nishi, S., and Yamada, N. ***Polyimides Derived from 2,2'-Bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl. 1. Synthesis and Characterization of Polyimides Prepared with 2,2-Bis (3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane Dianhydride or Pyromellitic Dianhydride***. *Macromolecules* 1991, **24**, 5001-5005.
- [28] Matsuura, T.; Yamada, N.; Nishi, S.; Hasuda, Y. ***Polyimides Derived from 2,2'-Bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl. 2. Synthesis and Characterization of polyimides Prepared from Fluorinated Benzenetetracarboxylic Dianhydrides***. *Macromolecules* 1992, **26**, 3540-3545.
- [29] Matsuura, T.; Yamada, N.; Nishi, S.; Hasuda, Y. ***Polyimide Derived from 2,2'-Bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl. 3. property Control for polymer Blends and Copolymerization of Fluorinated Polyimides***. *Macromolecules* 1993, **26**, 419-423.
- [30] Matsuura, T.; Ando, S.; Sasaki, S.; Yamamoto, F. ***Polyimide Derived from 2,2'-Bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl. 4. Optical Properties of Fluorinated Polyimides for Optoelectronic Components***. *Macromolecules* 1994, **27**, 6665-6670.
- [31] Sullivant, C.T. SPIE *Optoelectron. Mater., Devices, Packag., and Interconnects II*. (1988) 994,92.
- [32] Reuter, H.; Franke, H.; Feger, C. *Appl. Opt.*; **27**, 4565-4571, (1988).
- [33] Kobayashi, J., Matsuura, T., Hida, Y., Sasaki, S. and Maruno, T. ***Fluorinated Polyimide Waveguides with Low Polarization-Dependent Loss and Their Applications to Termooptic Switches***. *J. Lightwave Techn.* **16**(6) (1998) 1024.
- [34] Critchley, J.P. ***High temperature resistant heterocyclic-aromatic polymers. Synthesis, properties and applications***. Structures department, Royal Aircraft Establishment, Farnborough, Hampshire, UK. *Angewandte macromolekulare Chemie*. Vol.109, Issue 1, (1982). pp. 41-80.
- [35] McGrail, P.T. ***Polyaromatics***. *Polymer International* **41** (1996) 103-121.
- [36] Bessonov, M.I.; Koton, M.M.; Kudryavtsev, V.V. and Laius, L.A.. ***Polyimides – Thermally Stable Polymers***. Plenum, New York, 1987.
- [37] Harris, F.W. ***Synthesis of aromatic polyimides from dianhydrides and diamines***. Chapter 1 in Wilson, D., Stenzenberger, H. D., Herenrother, P. M. ***Polyimides***, 1 st ed.; Blackie & Son Ltd., Glasgow, GB. 1990. p. 61,72-73.

- [38] Takekoshi, T. in *Syntesis of polyimides* in Ghosh, M.K., Mittal, K.L. Polyimides Fundamental and Applications, Marcel Dekker, New York, 1996.pp. 9-10
- [39] Likhatchev, D. and Vera-Graziano, R. ***Polyimides, High performance films., Polymeric Materials.*** Encyclopedia. Ed Salamone J.C. CRC Press. Vol.8, 6275-6285 (1996).
- [40] Sroog, C.E., Endrey, A.L., Abramo, S.V., Berr, C.E., Edwards, W.M. and Olivier K.L., *J. Polym. Sci. A-1.*,1373,(1965).
- [41] Sroog, C.E. *Prog. Polym. Sci.*, 16,561-694, (1991).
- [42] *Kapton Polyimide Film: Summary of Properties*, Product Bulletin 231302A, Du Pont & Co. 1993.
- [43] *Kapton Film Polyimide, Principales caractéristiques*, Dupont Electronics. Product Bulletin, A-98422, Pont & Co. 1983
- [44] Kapton, Película de poliimida. La película de poliimida como aislante par conductores de electroimanes y bobinas de motores. Departamento de polímeros Du Pont (1991).
- [46] Numata, S.; Ohara, K.; Fujisaki, K.; Kindo, N. Makino, D. ***Termal Expansión Behavior of Varios Aromatic Polyimides.*** *J. Appl. Polym. Sci.* Vol.31, (1986) pp. 101-110.
- [47] Numata, S., Fujisaki, K.; Kindo, N. Makino, D. ***Recent Advances in Polyimide Science and Technology.*** Proceedings of the Second International Conference on Polyimides., Weber, W., Gupta, M., Eds., Society of Plastics Engineers.,(1987) p. 164.
- [48] Stoakley, D. M.; St. Clair; A. K. Baucom, R.M. 3er International SAMPLE Electronics Conference June 20-22,1989; p. 224.
- [49] Guzmán Lucero, Diego J. ***Poliimidias Aromáticas orto sustituidas: química, propiedades y estructura.*** Tesis de Doctorado en Ingeniería Química. Facultad de Química, UNAM. 2003
- [50] St. Clair T.L. ***Structure-property relationship in linear aromatic polyimides*** Chapter 3 in ***Polyimides.***1<sup>st</sup>. ed., Editors Wilson, D., Stenzenberger, H. D., Herenrother, P. M. Blackie& Son Ltd., Glasgow,GB. 1990. pp. 58-60.
- [51] St. Calir A.K.; St. Clair, T.L; Shevket, Keziban I. *Polym. Mater. Sci. Eng.* (1984), 51,62.
- [52] [www.lucant.com / specialtyfibers.](http://www.lucant.com/specialtyfibers) (sitio web de la compañía Lucent Technologies)
- [53] Baozhong, Li.; Tianbai, H. ; and Mengxian, D. ***Optical properties of organo-soluble polyimide thin films and their applications in liquid crystal displays.*** *Thin Solid Films* 320(1998) 280-284.

- [54] Stoakley, D. M.; St. Clair, A.K. Croall, C. ***Low dielectric, fluorinated polyimide copolymers***. J. Appl. Polym. Sci. Vol.51, Issue 8, (1994), pp. 1479-1483.
- [55] Yuejin, T.; Yuesheng, Li.; Fengchao, Xie; and Mengxian, D. ***Preparation and characteristic of polyimide-TiO<sub>2</sub> nanocomposite***. *Polymer International* Vol. 49, Issue 11,(2000) pp. 1543-1547.
- [56] Schilling, F.C; Sapjeta, J.B. and Taylor-Smith, R.E. ***Hybrid inorganic-organic composites***. Jan17,2001 / www.lucent.com / Physical sciences
- [57] Salley, J.M. and Frank, C.W. ***Charge Transfer in Aromatic Polyimides***. Chapter 11. in Ghosh, M.K., Mittal, K.L. *Polyimides Fundamental and Applications*, Marcel Dekker, New York, 1996.pp.279-307.
- [58] Hasegawa, M. and Horie, K. ***Photophysics, photochemistry, and optical properties of polyimides***. Prog. Polym. Sci. 26, 259-335, (2001).
- [59] Huheey, E. J. ***Química inorgánica. Principios de Estructura y Reactividad***. 2da. Edición. Harla. 1981 (a) p.175, (b) pp.181-186.
- [60] Dine-Hart, R.S. and Wright, W.W. *Macromol. Chem.* 143:189 (1971)
- [61] Mulliken. R.S. ***Molecular Compounds and their Spectra II***. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**,74,811
- [62] Mulliken. R.S. ***Molecular Compounds and their Spectra III The interaction de electron donors and acceptor*** *J. Phys Chem.* **1952**, 56,801
- [63] Mulliken, R.S. *Molecular Complexes*, John Wiley & Sons, New York, **1969**.
- [64] McConnell, H.M.; Ham, J.S.; Platt, J.R. *J.Chem.Phys.* **(1953)**. 21:66.
- [65] Erskine, D., Yu, P.Y., Freilich, S. C. *J.Plym.Sci. Part C.* **(1988)**, 26:465
- [66] Freilich, S. C. ***Photoconductivity of Donor-Loaded Polyimides***. *Macromolecules* **(1987)**,20:973.
- [67] Sep, W. J., Verhoeven, J.W. and TH. J. DE Boer. ***Prononced solvatocromism of charge-transfer complexes in strongly hydrogen bonding solvents***. *Tetrahedron.* (1975),**31**:1065.
- [68] V.M. Svetlichnyi, K.K. Kalnin'sh, V.V.Kudryavtsev, and M.M. Koton, *Dokl. Acad. Nauk. SSSR* **237** (3): 612 (1977). English transl., 237 (3): 693 (1977).
- [69] V.A. Zubkov, M.M.Koton, V.V.Kudryavtsev, and V.M. Svetlichnyi, *Zh. Org. Khim.* **17** (8):1682 (1981); English transl.,17(8):1501 (1982)
- [70] Ando, S., and Yoshida, M. ***Synthesis and Optical Properties of Rod-like polyimides Having High Charge Transfer Interactions*** Proceedings edited by Abadie J.M.in The 6<sup>th</sup>

- [70] Ando, S., and Yoshida, M. ***Synthesis and Optical Properties of Rod-like polyimides Having High Charge Transfer Interactions*** Proceedings edited by Abadie J.M. in The 6<sup>th</sup> European Technical Symposium on Polyimides and High Performance Functional Polymers. Montpellier, France.(2001)
- [71] P.O.Hahn, G.W. Rubloff, and P.S. Ho, J.Vac.Sci. Technol. A2, 756 (1984)
- [72] LaFemina, J.P. ***Electronic Estructure and ultraviolet absortion spectrum of polyimide***. *J. Chem. Phys.* **90** (9), (1989)
- [73] Brédas J.L.and Clarke T.C. ***Electronic structure of polyimide***. *J. Chem. Phys.* Vol. **86**, No.1, pp 253- 257 (1987)
- [74] Takahashi, N. Yoon, D.Y. and Parrish, W. ***Molecular Order in States of Semiflexible Poly(amic acid) and Polyimide***. *Macromolecules* 1984,17, 2583-2588.
- [75] O'Mahoney, C. A.; Williams, D.J.; Coloquhoun, H.W. Mayo, R. , Young, S.M.; Asakari, A. Kendrick, J. Robson, E. ***Single-Cristal x-ray Studies of Aromatic Oligomers: Conformation and Packing in Isomeric pyromellitimide-Ether-Sulfones***. *Macromolecules* **1991**,24,6527-6530.
- [76] Ishida, H. Wellinghoff, E.B. and Koenig J.L ***Spectroscopic Studies of Poly[ N,N'-bis(phenoxyphenil)pyromellitimide]. Structures of Polyimide and Three Model Compounds***. *Macromolecules*,**13**,826-834 (1980).
- [77] Kim, S-K., Kim H-T. and Park, J-K. ***Effects of Thermal Curing on the Structure of Polyimide Film***.
- [78] Kardash, I. Ye., Likhatchev, D. Yu. Krotovich, M.B. Kozlova N. V. Zhuravleva, I.L. Bogachev Yu S. and pravednikov A. N. ***IR and NMR spectroscopic study of substituted N-phenylphtalimides as model compounds of aromatic polyimides***. *Polymer Science U.S.S.R.* Vol.29, No. 7, pp. 1498-1504 (1987).
- [79] Ando, S., Matsuura, T. And Sasaki Shigekuni. ***<sup>15</sup>N-, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- NMR chemical shifts and eclectronic properties of aromatic diamines and dianhydrides***. *J. Polym. Sci. Part. A.* Vol.30,Issue 11, (1992), pp.2285-2293.
- [80] Ando, S., Hironaka, T.,Hiromichi, K., and Ando, I. -, ***<sup>13</sup>C- NMR chemical shifts as a probe for estimating the conformation of aromatic grups in the solid state. I. Biphenyls***. *Magn. Reson. Chem.* (2000), 38: 241-250.
- [81] Ando, S. , Sawada, T and Sasaki, S. ***In-plane Birefringence and Elongation Behavior of Uniaxially Drawn Aromatic polyimide Films***. *Polym. Adv.Technol.* **12**,319-331 (2001).

- [82] St. Clair T.L. ***Structure-property relationship in linear aromatic polyimides*** Chapter 3 in ***Polyimides***. 1<sup>st</sup>. ed., Editors Wilson, D., Stenzenberger, H. D., Herenrother, P. M. Blackie & Son Ltd., Glasgow, GB. 1990. pp. 58-60.
- [83] Sasaki, Y. Patente. USA. 4,290,936.1981.
- [84] Harris, F.W., Lin, S-H., *et al.*, *Polymer* 16 (1975) 520.
- [85] Harris, F.W., Lin, S-H, in:Harris, F.W. R.B.Seymour (Eds.) ***Structure- Solubility relationships in Polymers***, Academic Press, New York, 1977 p.183
- [86] Sonnett; J.M. and Gannett, T. P. ***Chemistry and Kinetics of Polyimide Formation***. Chapter 6 in ***Polyimides***. 1<sup>st</sup>. ed., Editors Wilson, D., Stenzenberger, H. D., Herenrother, P. M. Blackie & Son Ltd., Glasgow, GB. 1990. pp. 58-60
- [87] V.M. Denisov, V.M. Svetlichnyi, V.A. Gindin, V.A. Zubkov, A.I. Kol'tsov, M.M. Koton, and V.V. Kudryavtsev, *Polym. Sci. URSSA*21 (7) (1979)1644.
- [88] Endrey, A.L. U.S. Pats. 3,179,631 and 3,179,633(1965) Can. Pat.659, 328 (1963). E. I. Du Pont & Co. 1962.
- [89] Morino, S., Yamashita, T., Horie, H. Wada, T and Sasabe, H. ***Third-order nonlinear optical properties of aromatic polyisoimides***. *Reactive & Funtional polymers* 44 (2000) 183-188.
- [90] Ernst, M.L. and Schmir, G.L. Isoimides: ***A Kinetic Study of the Reactions of Nucleophiles with N-Phenylphtalisoimide***. *J. Amer. Chem.Soc.* 88: 21 (1966) 5001-5009.
- [91] F.Li,S.Fang,J.J. Ge, P.S. Honigfort, J.-C. Chen, F.W. Harris, S.Z.D. Cheng. ***Diamine architecture effects on glass transitions, relaxation processes and other material properties in organo-soluble aromatic polyimide films***. *Polymer* 40(1999)4571-4583.
- [92] F.Li., S. Fang., J.J. Ge., P.S. Honigfort., J.-C. Chen., F.W.Harris, and S.Z.D. Cheng.***Diamine architecture effects on glass transitions,relaxation processes and other material properties in organo-soluble aromatic polyimide films***.*polymer* 40(1999) 4571-4583.
- [93] Nagakura.S. ***Intramolecular Charge transfer Spectra Observed with Some Compounds Containing the Nitro or the Carbonyl Group***. *J.Chem.Phys.*23(8)1441-1445(1955)
- [94] Dewar, M.J.S. ***Colour and Constitution . Part I***. *J.Chem.Soc.*2329-2334(1950)
- [95] Longuet-Higgins H.C. and Murrel J.N. ***The Electronic Spectra of Aromatic Molecules V: The Interaction of Two Conjugated Systems***. *Proc. Phys. Soc.* A68:601(1955)

- [96] O.B.Nagy, S.Dupire and J.B.Nagy. *New Potentials from Charge-Transfer Spectra*. *Tetrahedron*. 31,2453-2456 (1975).
- [97] B. Kotov, B.V. Gordina, T.V., Kolninov, O.V. and Pravednikov, A.N. *Vysok. Soyed* 15B, 1977, **237**(3),612
- [98] T.Koopmans, *Physica*,1,104(1933)
- [99] Lee,C.J. *J. Macramol Sci.-Rev.Macromol.Chem.Phys.* 1989,**29**(4),431.
- [100] Okuyama,K. Sakaitani,H. and Arikawa,H. *Macromolecules* 1992,**25**,7261.

## ***Capítulo 2.***

- [1] Harris, F.W. *Synthesis of aromatic polyimides from dianhydrides and diamines*. Chapter 1 in Wilson, D., Stenzenberger, H. D., Herenrother, P. M. **Polyimides**, 1 st ed.; Blackie& Son Ltd., Glasgow,GB. 1990. p. 61,72-73.
- [2] Bessonov, M.I.; Koton, M.M.; Kudryavtsev, V.V. and Laius, L.A.. **Polyimides-Thermally Stable Polymers**. Plenum, New York, 1987.
- [3] Takekoshi, T. in *Syntesis of polyimides* in Ghosh, M.K., Mittal, K.L. *Polyimides Fundamental and Applications*, Marcel Dekker, New York, 1966.
- [4] *Kapton Polyimide Film: Summary of Properties*, Product Bulletin 231302A, Du Pont & Co. 1993.
- [5] Likhatchev, D., and Chvalun, S. *Effect of synthesis Methods on Structure and Properties of Aromatic Polyimides*.
- [6] Nurmukhametov, R, N., Likhatchev, D., Lavrov, V. and Kardash, J. *Features of electronic absorbtion spectra of aromatic polyimides and polyisoimides*. *Polymer Science U.S.S.R.* Vol.31, No.2, pp 434-440, 1989.
- [7] Koton, M.M., Rosanova, M.S. Laius, L.A. Sazanov, and Fjodprova, Z. *Prikl.Khim.*,53(7),1591 (1980).
- [8] Vishnevaya, N.A. Borukaev, T.A.,Bekanov, M.Kh., Tlenkopatchev, Vasil'eva, O.V., andMikitaev, A.K. *polym.Sci. (formely Polym. Sci. USSR)* 35(9), 1176 (1993).
- [9] Likhatchev, D., Alexandrova, L. Tlenkopatchev,M., Vilar, R, and Vera-Graciano, R. *J. Appl.polym.Sci.*, **57**, (37) (1995)

- [10] Ortiz Gallardo, Georgina, Poliimidas aromáticas basadas en 4,4'-diaminotriifenilmetano. Tesis de licenciatura. Facultad de Química. UNAM.(1996).
- [11] Likhatchev, D., Alexandrova, L. Tlenkopatchev, M., Martínez-Richa, A, and Vera-Graciano, R. ***One-Step Synthesis of Aromatic Polyimides Based on 4,4' Diaminotriphenylmethane.*** *J. Appl. polym. Sci.*, **61**, 815-818 (1996).
- [12] Ernst, M.L. and Schmir, G.L. Isoimides: ***A Kinetic Study of the Reactions of Nucleophiles with N-Phenylphthalisoimide.*** *J. Amer. Chem.Soc.* 88: 21 (1966) 5001-5009.
- [13] Mochizuki, A. Teranishi, T and Ueda, M. ***Preparation and Properties of polyisoimide as polyimide-precursor.*** *Polymer Journal.* Vol.26, Issue 3,(1994) pp.315-323.
- [14] Kurita, K., Susuki, Y., Enari, T., Ishii S. and Nishimura, S. I. ***Polyimides***, *Macromolecules* 28: 1801-1816 (1995).
- [15] Morino, S., Yamashita, T., Horie, H. Wada, T and Sasabe, H. ***Third-order nonlinear optical properties of aromatic polyisoimides.*** *Reactive & Funtional polymers* 44 (2000) 183-188.
- [16] Kim, Y.J., Gum, I.S., Ji-Heung, K. ***Studies of cure kinetics of polyisoimide by differential scanning calorimetry in the solid state.*** *Polymer International*, Vol. 51, Issue 5,(2002) pp.379-385
- [17] Kim, S,K., Kim, H,T., and Park, J.K. ***Effects of Thermal Curing on the Polyimide Film*** (1966)
- [18] P. Sysel, V.Konecna, and K. Volka, *Eur. Polym. J.*, 32,317(1996)
- [19] Koton, M.M., Meleshko, T.K., Kudrivtsev, V,V., Kamzolkina, Y.V. and Nechayev, P.p. *Vysokomol. Soyed.* A24,715,(1982) (Translated in *Polymer Sci. U.S.S.R.* 24:4,791, 1982).
- [20] Snyder, R. W., Sheen C.W. and Painter, P.C. *Appl. Spectrosc.*,42,503(1988).
- [21] Tead, S.F. and Kramer, E.J. *Polymer*,**31**,520(1990)
- [22] Pryde, C.A. *J. Polym., Sci., Part. A*, 27,711 (1989).
- [23] Kreuz, A. J., Endrey, A.L., Gay, F.P., Sroog, C.E., *J. polym. Sci., A-1*, 4,2607(1960)
- [24] Laius, L.A. , Bessonov, M.I., Kallistova, Y.V., Adrova, N.A.and Florinskii, F.S. *Polym. Sci. U.S.S.R.* A9, 2470 (1967)
- [25] Fried, J.R. ***Polymer Science and Technology.*** Prentice Hall PTR (1995)
- [26] Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **38**, 2098 (1988).

- [27] Perdew J.P and Wang, Y. *Accurate and Simple Analytic representation of the Electron Gas Correlation Energy*, *Phys. Rev. B* **45**,13244 (1992).
- [28] Peterson, G.A. and Al-Laham, M.A, *A complete basis set model chemistry. II Open-shell systems and the total energies of the first-row atoms*, *J. Chem. Physic.* Vol.**94**, 6081 (1991)
- [29] Gaussian 94. User's Reference. Gaussian, Inc. Pittsburgh PA, Printed 1994-1996.
- [30] Molekel. Version 4.2 by Stefan Portmann.2000-2002 CSCS/ ETHZ
- [31] Vygodskii, Y.S., Sakharova A.A. and Matieva A.M. *The formulation of polymers by polymerization-polycondensation process: polyimide based systems*. *Hiigh Perform.Polym.* 11(1999) 379-386.

## Capítulo 3

- [1] Metzger, C. P. *Characterization of polyimides and polyamic acids in dilute solution*. in *Polyimides: Synthesis, Characterization and Applications* . Vol.1. Edited by Mittal, K.L. Plenum Press N.Y. (1984)
- [2] Sroog, C.E., Endrey,L.A. Abramo,S.V., Berr,C.E. Edwards, W.M. and Olivier, K.L. *Aromatic polypyromellitimides from aromatic polyamic acids*. *Journal of polymer Science: Part A*, vol.3, pp1373-1390 (1995).
- [3] Vygodskii, Y.S., Sakharova A.A. and Matieva A.M. *The formulation of polymers by polymerization-polycondensation process: polyimide based systems*. *Hiigh Perform.Polym.* 11(1999) 379-386.
- [4] Guzmán Lucero, Diego J. *Poliimidias Aromáticas orto sustituidas: química, propiedades y estructura*. *Tesis de Doctorado en Ingeniería Química*. Facultad de Química, UNAM. 2003
- [5] Takekoshi, T. in *Synthesis of polyimides* in Ghosh, M.K., Mittal, K.L. *Polyimides Fundamental and Applications*, Marcel Dekker, New York, 1966.
- [6] Kim, S,K., Kim, H,T., and Park, J.K. *Effects of Thermal Curing on the Polyimide Film* (1966)
- [7] Ishida, H. Wellinghoff, E.B. and Koenig J.L *Spectroscopic Studies of Poly[ N,N'-bis(phenoxyphenil)pyromellitimide]*. *Structures of Polyimide and Three Model Compounds*. *Macromolecules*,**13**,826-834 (1980).pag.

- [8] Silverstein R.M., Bassler, G.C., Morrill, T.C. *Spectrometric Identification of organic Compounds*. John Wiley & Sons, Inc. (1991)
- [9] *Ultraviolet Absorption Spectroscopy* Section 7 in Practical Handbook of Spectroscopy. Edited by J.W. Robinson. CRC Press (1991) pp. 597 y 638
- [10] Braude, E.A. “*Ultraviolet and Visible Light Absorption*”, in Determination of Organic structures by Physical methods. New York: Academic, 1955, Chapter 4, pp. 131-194.
- [11] Burawoy, A. *Berichte*, **63**, 3155 (1930); *J. Chem. Soc.* 1177 (1937)
- [12] Salley, J.M. and Frank, C.W. *Charge Transfer in Aromatic Polyimides*. Chapter 11. in Ghosh, M.K., Mittal, K.L. *Polyimides Fundamental and Applications*, Marcel Dekker, New York, 279-307 (1996).
- [13] Vozzhennikov, V.M., Bulgarovskaya, I.V., Krasavin, V.P., and Kotov, B.V. *Z. Fizich. Khim.* (Engl. Trans. *Russian J. Phys. Chem.* **51**(7):1047 (1977)).
- [14] Hasegawa, M. and Horie, K. *Photophysics, photochemistry, and optical properties of polyimides*. *Prog. Polym. Sci.* **26**, 259-335, (2001).
- [15] Erskine, D., Yu, P.Y., Freilich, S.C. *J. Polym. Sci. Part. C* (1988):26: 465.
- [16] Ando, S., and Yoshida, M. *Synthesis and Optical Properties of Rod-like polyimides Having High Charge Transfer Interactions* Proceedings edited by Abadie J.M. in The 6<sup>th</sup> European Technical Symposium on Polyimides and High Performance Functional Polymers. Montpellier, France. (2001)
- [17] LaFemina, P., Arjavalingham, G. and Hougham, G. *Electronic structure and ultraviolet absorption spectrum of polyimide*. *J. Chem. Phys.* **90** (9), pp. 5154-5160 (1989)
- [18] Takahashi, N., Yoon, D. and Parrish, W. *Molecular Order in Condensed States of Semiflexible Poly(amic acid) and Polyimide*. *Macromolecules* **17**, 12 (1984)
- [19] Bessonov, M.I.; Koton, M.M.; Kudryavtsev, V.V. and Laius, L.A.. *Polyimides – Thermally Stable Polymers*. Plenum, New York, 1987.
- [20] Ando, S., Hironaka, T., Kosuro, H. And Ando, I. *<sup>13</sup>C NMR chemical shift as a probe for estimating the conformation of aromatic groups in the solid state. I. Biphenyls*. *Magn. Reson. Chem.* 2000; **38**: 241-250.
- [21] Silverman, B. D, Sanda, P. N., Ho, P. S., and Rossi, A.R. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **23**, 2857 (1985).
- [22] Colquhoun, H. M., O'Mahoney, C. A. and Williams, D. J. *Singel-Crystal X-ray Studies of Aromatic Oligomers: Conformation and Packing in Isomeric Pyromellitimide-Ether-Sulfones*. *Macromolecules* (1991), **24**, 6527-6530.

- [23] Brédas, J.L. and Clarke *Electronic structure of polyimide*. *J. Chem. Phys.* **86**.(1),253-257(1987).
- [24] Likhatchev, D., Alexandrova, L., Tlenkopatchev, M., Vilar,R., and Vera-Graziano. *Soluble Aromatic Polyimides and Polyamides Based on 4,4'-Diaminotriphenylmetane*. *J. Appl. Polym. Sci.* Vol. 57,37-44 (1995).
- [25] Colquhoun, H. M., O'Mahoney, C. A. and Williams, D. J. *Singel-Crystal X-ray Studies of Aromatic Oligomers: Structural models for polyimides derived from hexafluoroisopropylidene-and sulfone-bridged dianhydrides*. *Polymer* Vol.35.Issue 11 (1994) pp2265-2271.
- [26] Kazaoui,S., Minami,N., Tanabe,Y., Byrne, J.H. Eilmes, A. and Petelenz, P. *Comprehensive Analysis of Intermolecular Charge-Transfer Excited States in C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> Films*. *Physical Review B*, Vol.58, No.12, pp7689-7700 (1998).
- [27] Wilson, D., Stenzenberger, H. D., Herenrother, P. M. *Polyimides*, 1 st ed.; Blackie& Son Ltd., Glasgow, GB. 1990.
- [28] Takekoshi, T. in *Syntesis of polyimides* in Ghosh, M.K., Mittal, K.L. *Polyimides Fundamental and Applications*, Marcel Dekker, New York, 1966.
- [29] Morino, S., Yamashita, T., Horie, H. Wada, T and Sasabe, H. *Third-order nonlinear optical properties of aromatic polyisoimides*. *Reactive & Funtional polymers* 44 (2000) 183-188.
- [30] Smith,Brian C. *Infrared spectral interpretation: a systematic approach*. CRC Press. New York 1999.
- [31] Willians K.R. *Absorption Spectra of Conjugated Dye Molecules*. Edited by University of Florida, 1996. [http://www.chem.ufl.edu/~itl/4411L\\_f96/cdye/cdye.html](http://www.chem.ufl.edu/~itl/4411L_f96/cdye/cdye.html)
- [33] Cameron G. C. *Enhanced Rates of Electron Transport in Conjugated-Redox Polymer Hybrids*. Thesis of PhD (2001). <http://mmrc.Caltech.edu/colin/past/PhD/html-thesis/thesis.html>
- [34] Heeger,A.J., MacDiarmid, A.G. and Shirakawa, H. The Nobel Prize in Chemistry, 2000: Conductive polymers (Advanced Information). pp7-9. (2000).
- [35] Nurmukhametov, R, N., Likhatchev, D., Lavrov, V. and Kardash, J. *Features of electronic absorbtion spectra of aromatic polyimides and polyisoimides*. *Polymer Science U.S.S.R.* Vol.31, No.2, pp 434-440, 1989.
- [36] Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **38**, 2098 (1988)
- [37] Perdew J.P and Wang, Y. *Accurate and Simple Analytic representation of the Electron Gas Correlation Energy*, *Phys. Rev. B* **45**,13244 (1992).

- [38] Peterson, G.A. and Al-Laham, M.A., *A complete basis set model chemistry. II Open-shell systems and the total energies of the first-row atoms*, *J. Chem. Phys.* Vol. **94**, 6081 (1991)
- [39] Peterson, G.A., Bennett, A., Tensfeldt, T. G., Al-Laham, M.A., Shieley, W. A. and Mantzaris, J. A complete basis set model chemistry. I. The total energies of close-shell atoms and hydrides of the first-row atoms. *J. Chem. Phys.* Vol. **89**, 2193 (1988)
- [40] Gaussian 94. User's Reference. Gaussian, Inc. Pittsburgh PA, Printed 1994-1996.
- [41] Ando, S., and Yoshida, M. *Synthesis and Optical Properties of Rod-like polyimides Having High Charge Transfer Interactions* Proceedings edited by Abadie J.M. in The 6<sup>th</sup> European Technical Symposium on Polyimides and High Performance Functional Polymers. Montpellier, France.(2001)
- [42] Molekel. Version 4.2 by Stefan Portmann. 2000-2002 CSCS/ ETHZ. Este programa se utilizó como visualizador de las figuras de distribución electrónica de los orbitales frontera HOMO y LUMO de los compuestos modelo.
- [43] O. B. Nagy., Dupire S. and Nagy, J.B. *New Ionization Potential from Charge –Transfer Spectra. Tetrahedron.* 31,2453-2456 (1975).
- [44] Sep, W. J., Verhoeven, J.W. and de Boer, Th. J. *Pronounced solvatocromism of charge-transfer complexes in strongly hydrogen bonding solvents. Tetrahedron.* 31,8,1065-1070(1975).
- [45] Vozzhennikov, V.M., Kotov, B.V. and Krasavin, V.P. The Photoelectric *Properties of the Charge –transfer Complexes Formed by Anthracene with Derivatives of Piromellitic Dianhydride*. Russian Journal of Physical Chemistry, **51**(7),1977.(Translated from Zhurnal Fizicheskoi Khimii,**51**, 1028-1830(1977).
- [46] W.C. Price *The Effect of Alkyl Substitution on the Spectra and Ionization Potential of some Fundamental Chromophores.* 257-272(1947)
- [47] Prochorow, J. and Siegoczynski, R. *Radiative and radiationless processes in charge-transfer complexes. Chemical Physics Letters* 3,8,635-639 (1969).
- [48] Ando, S. Matsuura, T. and Sasaki S. *<sup>15</sup>N, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-NMR Chemical Shifts and Electronic Properties of Aromatic Diamines and Dianhydrides.* Journal of Polymer Science Part. A 30,11,(1992),2285-2293.
- [49] T.Koopmans, *Physica*,1,104(1933)
- [50] Rosenberg H.M., and Eimutis, E.C.  *$\pi$ -Complex Fluorescence I. Room-Temperature Solution Studies of the Pyromellitic Dianhydride-Methylbenzene Complexes.* *J. Phys. Chem.* 70 (11)3494-3496 (1966)