



POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**SÍNTESIS DE POLIÉSTER-IMIDAS EN
BASE AL 4,4'- DIAMINOTRIFENILMETANO
PARA EL DESARROLLO
DE BARNICES MAGNETO**

T E S I S

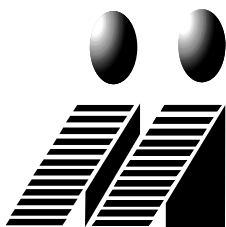
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS E INGENIERÍA
DE MATERIALES.

P R E S E N T A :

ROSA ESTELA LAZO JIMÉNEZ

DIRECTOR DE TESIS: DRA.LARISSA ALEXANDROVA

DR. MARC J. M. ABADIE





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.

Dedicatoria

A mis padres

Rosa Jiménez Galicia

Arturo Lazo Villanueva

A mis hermanos y hermanas

Luz, Vero, Paty, Car y Eduard

A mi comité tutorial

Dr. Marc J. M. Abadie
Cotutor en Francia

Dra. Larissa Alexandrova
Cotutor en México

Dr. Octavio Manero B.
Miembro del comité tutorial

Agradecimientos

A la **Universidad Nacional Autónoma de México** nuestra máxima casa de estudios, mi alma mater, por haberme permitido aprender a aprender.

Al la **SEP-CONACYT-ECOS-Nord-ANUIES**, que por medio del proyecto bilateral México-Francia, proyecto M01-P01, se soportaron los gastos de las dos estancias de investigación que realice en el 2004 y 2005 en la Universidad de Montpellier 2, Sciences et Techniques du Languedoc, Francia.

Al **Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM** que me permitió utilizar las instalaciones e infraestructura necesaria para el buen desarrollo de este proyecto.

Al **Posgrado del IIM-UNAM**, por su apoyo para la inscripción de dos congresos internacionales: Macro2004, organizado por la UIPAC en Paris, Francia y 7th European Technical Symposium on Polyimides & High Performance Funcional Polymers, mayo 2005, Montpellier, Francia.

A la **Dra. Larissa Alexandrova** por aceptar ser mi tutor en los últimos meses de esta investigación.

Al **Dr. Marc J. M. Abadie**, de Laboratoire d' Etude des Matériaux Polymères, Materiaux Avancés Organiques-LEMP/MAO, Universidad de Montpellier, Francia. Por su enorme disponibilidad en el asesoramiento de nuevas técnicas de polimerización.

A los directores: **Dr. Enrique Sanzores Cuevas del IIM-UNAM** y al **M en C. Juan Francisco Sánchez Ruíz de la FES-Zaragoza-UNAM**, por su apoyo para presentar mi investigación e inscripción en el Congreso Internacional POLYCHAR-14, abril 2006, Universidad de Nara, Japón.

A la **M en C. Luz Ma. Lazo Jiménez** por su apoyo para la inscripción al World Polymer Congreso Macro2006, organizado por la UIPAC en Río de Janeiro, Brasil.

A la **Q. Carmen Vázquez Ramos**, y al **IQ. Esteban Fregoso**, por su ayuda en la obtención de los análisis térmicos (Calorimetría Diferencial de barrido, DSC y Termogravimétricos, TGA)

A la **Q. Leticia Baños**, por su apoyó en la obtención de los espectros de rayos X.

A **Sarita Jiménez Cortez y Roberto** por su apoyó en la obtención de documentos bibliográficos.

A la **IQ. Nieves Zavala Segovia** del Instituto de Química por su apoyó en la obtención de espectros en resonancia Magnética Nuclear, RMN.

Al **Dr. Vitali lipik** por su ayuda en la obtención de los espectros infrarrojos, en Francia.

Al honorable jurado, por el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo, en especial al Dr. Javier Cruz Gómez.

A mis **Amigos y compañeros**: Martha Cecopieri, Rosa Rodríguez, Ma. Luisa Reynoso, Ana Laura Flores, Joel Vargas, Ariel Velásquez, Caín, Rafael, Ramón Valdez, Nelson Vargas, Salvador Araujo.

Contenido

| | |
|--|-----------|
| Dedicatoria | i |
| Agradecimientos | ii |
| Resumen | iii |
| Contenido | vi |
| Introducción | 1 |
| Objetivos | 7 |
| 1. Capítulo 1. | |
| 1.1. Antecedentes | 9 |
| 1.2. Procesabilidad de las poliéster-imidas | 17 |
| 1.3. Síntesis de las Poliéster-imidas | 22 |
| 1.3.1. A partir de monómeros que contienen grupos ésteres | 23 |
| 1.3.2. A partir de monómeros que contengan grupos imida | 26 |
| 1.3.3. Descripción de los métodos más generales en la síntesis de Poliéster-imidas | 28 |
| 1.4. Aplicaciones de las poliéster-imidas | 32 |
| 1.4.1. Barniz para alambre magneto | 33 |
| 1.4.2. Clasificación NEMA de los alambres magneto | 34 |
| 1.4.3. Monómeros más comunes usados en Resinas de poliéster-imida | 36 |
| 1.4.4. Modificaciones en las Poliéster-imidas | 41 |
| 1.5 Técnicas de caracterización | 43 |
| 2. Capítulo 2. Desarrollo Experimental | 47 |
| 2.1. Materiales y equipo | |
| 2.1.1. Reactivos para la síntesis del 4,4'-diaminotrifetilmetano | 48 |
| 2.1.2. Reactivos para la obtención de los monómeros | 49 |
| 2.1.3. Disolventes empleados en la síntesis y caracterización | 50 |
| 2.1.4. Monómeros usados en la síntesis de las PEIs | 51 |

| | |
|---|-----------|
| 2.2. Síntesis de los Principales monómeros | |
| 2.2.1. Síntesis del 4,4'-diaminotrifenilmetano | 52 |
| 2.2.2. Síntesis del DIDA [N,N'-(4,4'-trifenilmetano)bistrimelitimida] | 54 |
| 2.2.3. Síntesis del Dianhídrido 2,2'-Bis(p-trimelitoxifenil)propano | 56 |
| 2.2.4. Síntesis del Dianhídrido 2,2'-Bis(p-trimelitoximetil)fenil | 58 |
| 2.2.5. Síntesis del Dianhídrido etilen-Bis(trimelitato) | 60 |
| | |
| 2.3. Síntesis de las Poliéster-imidas | 62 |
| 2.3.1. Esquema general | |
| | |
| 2.4. Síntesis de la Poliéster-imidas (Método A) | |
| 2.4.1. Síntesis de la poliéster-imida PEI-10 con el etilenglicol | 63 |
| 2.4.2. Síntesis de la poliéster-imida PEI-16 con el 1,4'-bencenodimetanol | 64 |
| 2.4.3. Síntesis de la poliéster-imida PEI-18 con el bisfenol A | 65 |
| | |
| 2.5. Síntesis de las Poliéster-imidas (Método B) | |
| 2.5.1. Síntesis de PEI-29 a partir del DIDA + Etilenglicol | 67 |
| 2.5.2. Síntesis de PEI-23 a partir de DIDA + 1,4'-bencenodimetanol | 69 |
| 2.5.3. Síntesis de PEI-15 a partir de DIDA + bisfenol A | 71 |
| | |
| 2.6. Síntesis de las Poliéster-imidas (Método C) | |
| 2.6.1. Síntesis de PEI-39 a partir Dianhídrido 2.2.5 + Diamina | 75 |
| 2.6.2. Síntesis de PEI-40 a partir del Dianhídrido 2.2.4 + Diamina | 77 |
| 2.6.3. Síntesis de PEI-34 a partir del Dianhídrido 2.2.3 + Diamina | 79 |
| | |
| 2.7. Métodos de caraterización de las Poliéster-imidas | |
| 2.7.1. Solubilidad | 81 |
| 2.7.2. Viscosidad inherente | 81 |
| 2.7.3. Punto de fusión | 82 |
| 2.7.4. Análisis por espectroscopia de TFIR | 83 |
| 2.7.5. Análisis Termogravimétrico (TGA) | 83 |
| 2.7.6. Análisis de Calirimetría Diferencial de Barrido (DSC) | 83 |
| 2.7.7. Análisis por espectroscopia de RMN | 84 |
| 2.7.8. Análisis por difracción de Rayos X | 84 |

| | |
|---|-----|
| 3. Capítulo 3. Resultados y Discusión | |
| 3.1 Caracterización del peso molecular por viscosidad | 89 |
| 3.2 Confirmación de la estructura química | 97 |
| 3.2.1. Confirmación de la estructura química de la bisimida, N,N-(4,4'-trifenilmetano)bistrimelitimida, también llamado DIDA | 98 |
| 3.2.2. Determinación de la estructura química de las poliéster- Imidas a partir del método B | 105 |
| 3.2.3. Determinación de la estructura química de las poliéster- Imidas a partir del método C | 110 |
| 3.3. Solubilidad | 115 |
| 3.4. Análisis Térmico | 119 |
| 3.5. Resultados de difracción de Rayos X | 125 |
| | |
| 4. Capítulo 4. Conclusiones | 129 |
| | |
| Bibliografía | 135 |
| | |
| Índice de abreviaturas | |

Índice de Abreviaturas

| | |
|---------------------------|--|
| NEMA | : National Electric Manufacture Association |
| ASTM | : American Society for Testing & Materials |
| PEEK | : Polyetheretherketone |
| PEI | : Poliéster-imida |
| PAI | : Poliamida-imida |
| APA | : Ácido poliámico |
| PI | : Polyimide |
| TGA | : Análisis Termogravimétrico |
| DSC | : Calorimetría Diferencial de Barrido |
| Tg | : Temperatura de transición vítrea |
| Tf | : Temperatura de fusión |
| Teb | : Temperatura de ebullición |
| FTIR | : Fourier Transform Infrared Spectrometer |
| KBr | : Bromuro de potasio. |
| RMN | : Resonancia Magnética Nuclear |
| DEPT | : Distortionless Enhancement by Polarization Transfer |
| DMSO-d₆ | : Dimetil sulfoxido deuterado |
| NMP | : N-metil-2-pirrolidona |
| DMF | : N, N'-Dimetilformamida |
| DMAc | : N, N'-Dimetilacetamida |
| THEIC | : Tris-(2-hidroxietil)isocianurato |
| DBTO | : Óxido de dibutil estaño |
| TMS | : Tetrametilsilano, (CH ₃) ₄ Si |
| DTM | : Diaminotrifenilmetano |
| DADE | : Dianhídrido-Diéster |
| ODA | : 4, 4'-oxydianilina |
| PMDA | : Dianhídrido piromelítico |
| DIDA | : Ácido diimido-dicarboxílico, este monómero contiene dos grupos imida por lo cual también se le llama bisimida. Estos grupos se generan a partir de la diamina usada y el anhídrido trimelítico, en esta tesis se sustituyó la diamina 4,4'-diaminodifenilmetano por la 4,4'-diaminotrifenilmetano como resultado se obtuvo una nueva DIDA soluble. |
| PEIs | : Poliéster-imidas, el número que se les dio fue en forma arbitraria, conforme al número de reacción que se experimentaba, solo es una clave, de identificación con las condiciones experimentales. |

RESUMEN

Las poliéster-imidas son una clase de polímeros térmicamente estables, que tienen un amplio uso, principalmente en la industria eléctrica. Las poliéster-imidas han sido reportadas como materiales alternativos a las poliimidas por su razonable combinación de procesabilidad y propiedades térmicas.

En esta investigación se sintetizaron varias poliéster-imidas solubles, a partir de un nuevo compuesto bisimida con dos grupos reactivos carboxilo generalmente llamado ácido dimido-dicarboxílico, DIDA, [N,N'-(4,4'-trifenilmetano)bistrimelitimida] y tres monómeros diéster-dianhídrido. Análisis comparativo de varios métodos de síntesis son presentados, todos los métodos produjeron poliéster-imidas que incluyen en la estructura principal de la cadena unidades de 4,4'-diaminotrifenilmetano con buena estabilidad térmica y excelente solubilidad en disolventes orgánicos.

Las poliéster-imidas desarrolladas no alcanzan altos pesos moleculares. Sin embargo las resinas de bajo peso molecular y con estructuras amorfas son adecuadas para la fabricación de barnices que se aplican como recubrimientos para altas temperaturas, como en el esmaltado de cables y alambres magneto. Por lo cual se puede inferir que estos polímeros son potencialmente adecuados para el desarrollo de barnices magneto.

La bisimida [N,N'-(4,4'-trifenilmetano)bistrimelitimida], generalmente llamado DIDA, representa un nicho de oportunidades para continuar la síntesis de diferentes poliamidas-imidas y poliéster-imidas. Finalmente, la composición y estructura de los polímeros se investigaron por técnicas de espectroscopia infrarroja, por resonancia magnética nuclear y por métodos de difracción de Rayos X. El análisis termogravimétrico mostró que la pérdida del 10 % de peso de los polímeros en atmósfera de nitrógeno está en el intervalo de 404^o-445^o C.

Introducción.

En la actualidad existe una creciente demanda de materiales poliméricos con temperaturas de servicio elevadas. Los polímeros de alto consumo y los plásticos de ingeniería convencionales mantienen sus características útiles a temperaturas inferiores a 130-150°C.

Los materiales capaces de superar este límite de temperatura pertenecen a la categoría de los polímeros de especialidad con precios sumamente altos. Algunos de estos plásticos de alto rendimiento, como las poliimidias, poliésteres aromáticos, polieteretercetona (PEEK), etc. soportan temperaturas de operación de 300-400°C. Sin embargo, su alto costo limita su utilización sólo en las industrias avanzadas como la aeroespacial, microelectrónica, etc.

Con base en lo anterior se hace evidente que existe la necesidad de materiales poliméricos económicamente accesibles con características promedio entre los plásticos de alto consumo y los polímeros especiales. Una de las características más importantes es que estos nuevos materiales sean útiles en un intervalo de temperaturas superiores a los polímeros de alto consumo y a los plásticos de ingeniería convencionales.

Hasta el momento la demanda de polímeros con temperaturas de servicio en este intervalo promedio se ha cubierto utilizando materiales de alto rendimiento modificados para aumentar su procesabilidad, es el caso especial de las poliimidas aromáticas que son conocidas como materiales que tienen resistencia térmica y oxidativa satisfactoria, buenas propiedades aislantes, con bajas constantes dieléctricas, entre otras; lo que permiten su aplicación como materiales en la tecnología moderna [1-10]. Sin embargo la mayor limitación de estas resinas es la dificultad en el proceso de fabricación en diferentes formas útiles, como consecuencia de sus altos puntos de fusión o de sus elevadas temperaturas de transición vítrea (T_g) y de su limitada solubilidad en disolventes orgánicos

El desarrollo de los materiales poliméricos con mayor resistencia térmica y procesabilidad, muestra que se pueden generar nuevos polímeros que cumplan con estos requisitos a través de la modificación de las estructuras de los polímeros de alto consumo así como de los polímeros especiales de alto rendimiento. La modificación se ha realizado por dos rutas principales.

K-W. Lienert [12] reportó la modificación de las estructuras poliésteres por adición de grupos imida, lo cual incrementó su estabilidad térmica y disminuyó su procesabilidad; mientras que H. Kricheldorf tiene otro punto de vista [10], él menciona que las poliimiditas han sido modificadas con grupos éster con las siguientes consecuencias: una positiva que es la mejora de la procesabilidad y una negativa que es la disminución de la estabilidad térmica.

En la revisión sobre poliimiditas procesables realizada por J. De Abajo en el 2005 se concluye que la modificación de las estructuras químicas de los polímeros está en función del balance entre la estructura y las propiedades que se desean obtener. Para lograr este balance existen varios principios universales que se pueden aplicar. Sin embargo, los factores que conducen a una mejor solubilidad, o más baja T_g o T_m en un polímero, frecuentemente entran en conflicto con otros importantes requerimientos, tales como propiedades mecánicas, resistencia térmica o resistencia química. Por lo tanto, un ajuste del grado de modificación debe ser aplicado para optimizar y balancear dichas propiedades.

Para superar las dificultades de procesabilidad de las poliimiditas, se han desarrollado varios copolímeros de imidas solubles, entre ellos están las poliéster-imidas [11-22] y las poliamida-imidas [23-30]. Copolímeros que contienen grupos heterocíclicos y aromáticos los cuales han demostrado tener buena estabilidad térmica a altas temperaturas y procesabilidad.

Las poliéster-imidas tienen algunas ventajas comparadas con las poliamida-imidas: las primeras son más solubles, tienen buena adhesión a diferentes metales, tienen relativamente bajo costo, son más resistentes a condiciones ambientales, y presentan una razonable combinación de procesabilidad [31]. Consecuentemente estos polímeros térmicamente estables tienen un amplio uso, principalmente en la industria eléctrica, debido a su consumo en grandes toneladas un gran número de investigadores ha mostrado un creciente interés en el desarrollo de esta clase de polímeros para ser usados como barnices en recubrimientos a altas temperaturas de cables y alambre magneto [8, 11, 12, 14, 19, 31].

A pesar del gran número de aminas conocidas que pueden ser usadas en la formación de poliéster-imidas aromáticas, solo pocas han sido usadas para la producción industrial. Una de ellas fue la diamina alifática, etanolamina, que pronto fue sustituida por la diamina aromática, 4,4'-diaminodifenilmetano, que se incorporó en la cadena de la poliéster-imida, mejorando significativamente la termoestabilidad del polímero, este cambio se inicio en 1961 [11,12, 19], sin embargo presenta problemas de solubilidad en los primeros pasos de la síntesis de la PEI, el monómero formado con el 4,4'-diaminodifenilmetano es insoluble y causa serios problemas técnicos en la producción de la poliéster-imida. Por lo cual se hace evidente la necesidad de sintetizar nuevos monómeros con alto contenido aromático y solubles para asegurar que las poliéster-imidas finales sean termoestables y procesables.

En el presente trabajo se sintetizaron cuatro tipos de monómeros bifuncionales diferentes (AA o BB) que son: una nueva bisimida generalmente llamado ácido diimido-dicarboxílico (DIDA) el cual contiene en su estructura grupos imida provenientes del 4,4'-diaminotrifenilmetano y en los extremos grupos reactivos ácido carboxílico, y tres dianhídridos-diéster los cuales incluyen en su estructura grupos éster a partir de tres diferentes dioles y en los extremos grupos anhídrido. Estos monómeros fueron usados posteriormente en reacciones de policondensación para obtener las diferentes poliéster-imidas.

Análisis comparativo de varias rutas de síntesis de poliéster-imidas son presentados, la síntesis por todos los métodos produjo poliéster-imidas que incluyen en la estructura principal de la cadena, unidades de 4,4'-diaminotrifenilmetano con lo cual se cumple con el objetivo principal planteado de investigación. Todas las poliéster-imidas que se desarrollaron en esta investigación muestran buena estabilidad térmica y excelente solubilidad en disolventes orgánicos.

Se encuentra que las poliéster-imidas desarrolladas no alcanzan altos pesos moleculares. Sin embargo las resinas de bajo peso molecular y con estructuras amorfas son adecuadas para la fabricación de barnices que se aplican como recubrimientos para altas temperaturas, como en el esmaltado de cables y alambres magneto [14, 31]. Por lo cual se puede inferir que estos polímeros son potencialmente adecuados para el desarrollo de barnices magneto.

El polímero de mayor peso molecular se obtuvo usando el método de poliesterificación del monómero bisimida [N,N'-(4,4'-trifenilmetano) bistrimelitimida], generalmente llamado DIDA, con el diol bisfenol-A. Se encuentra que este monómero DIDA representa un nicho de oportunidades para continuar la síntesis de diferentes poliamidas-imidas y poliéster-imidas variando la composición de aminas y dioles en la estructura de la cadena principal del polímero. Se pueden obtener diferentes poliamidas-imidas variando la diamina final y diferentes poliéster-imidas variando el tipo de alcohol que se agrega como son: dioles, trioles, pentaeritroles, etc. Por lo tanto, de esta investigación se deriva la posible obtención de los materiales poliméricos mencionados con diferentes características que sean útiles en diversos campos.

Finalmente, la composición y estructura de los polímeros se investigaron por técnicas de espectroscopia infrarroja (TFIR), por resonancia magnética nuclear (NMR) y métodos de difracción de Rayos X. El análisis termogravimétrico (TGA) reveló que la pérdida del 10% de peso de los polímeros en atmósfera de N₂ está en el intervalo de 404 - 445 ° C.

Objetivos.

El objetivo de la presente investigación es desarrollar poliéster-imidas lineales aromáticas, utilizando la diamina 4,4'-diaminotrifenilmetano que en su estructura contiene un grupo lateral voluminoso para obtener polímeros procesables con buena resistencia térmica, deseable en el desarrollo de barnices magneto. Estas poliéster-imidas se obtendrán por medio de la síntesis de monómeros solubles como: Bisimida [N, N'-(4, 4'-trifenilmetano)bistrimelitimida] y dianhídridos que contengan grupos ésteres.

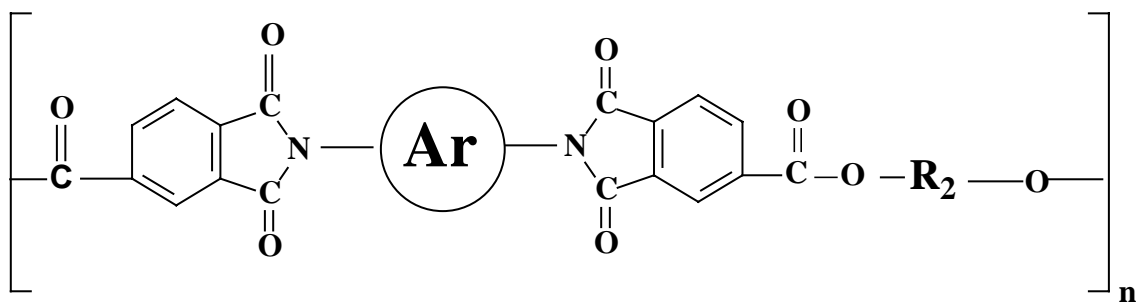
Para lograr este objetivo es necesario cumplir con las siguientes metas planteadas.

- Realizar la síntesis del monómero 4, 4'-diaminotrifenilmetano.
- Desarrollar la síntesis del nuevo monómero Bisimida [N,N'-(4,4'-trifenilmetano) bistrimelitimida] generalmente llamado DIDA con mejor solubilidad que el DIDA sintetizado a partir del 4,4'-diaminodifenilmetano el cual presenta problemas técnicos por su baja procesabilidad.
- Este monómero DIDA luego será puesto dentro de la reacción de poliesterificación con tres diferentes dioles: a) etilenglicol, b) 1,4-bencenodimetanol, c) bisfenol A, para obtener las correspondientes poliéster-imidas.
- Desarrollar la síntesis de dianhídridos que contengan grupos ésteres a partir de tres diferentes dioles: a) etilenglicol, b) 1,4-bencenodimetanol, y c) bisfenol A. Los cuales al reaccionar con la diamina 4,4'-diaminotrifenilmetano, formarán las correspondientes poliéster-imidas.
- Evaluar las diferentes rutas de síntesis y sus métodos de procesamiento en las poliéster-imidas aromáticas lineales.
- Caracterizar las PEIs, por medio de técnicas espectroscópicas como TFIR, RMN, Difracción de Rayos X, análisis termogravimétricos, DSC, y medidas de viscosidad inherente y solubilidad.
- Comparar los valores de viscosidad inherente de las PEIs desarrolladas en esta investigación con los valores de viscosidad inherente un barniz comercial en base a Poliéster-imida que se usará como referencia de la viscosidad óptima en la formulación de un barniz para alambre magneto y con una poliamida-imida (PAI) para tener valores de comparación.

Capítulo 1

1.1 Antecedentes

Las poliéster-imidas contienen ambas estructuras la imida heterocíclica aromática y el grupo éster a lo largo de la cadena principal del polímero, como se muestra en la figura 1.1, y constituye una clase de polímero con propiedades promedio entre poliimidas aromáticas y poliésteres.



Donde: Ar A partir de la Diamina

R_2 A partir del diol

Figura 1.1. Poliéster-imida lineal aromática con grupos imida y grupos éster.

El conocimiento y experiencia acumulada por muchos años en la síntesis de poliimidas [1-10] y poliésteres [33-46] ha servido en el desarrollo de las diferentes rutas de síntesis de las poliéster-imidas. Kishanprasad et al, (1993), y K-W. Lienert, (1999), entre otros, mencionan que los primeros reportes sobre la síntesis de Poliéster-imidas aparecieron en los años 60 en las patentes británicas y americanas (USA) de 1962, 1964, 1966 y entre 1967-1969.

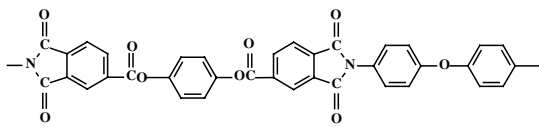
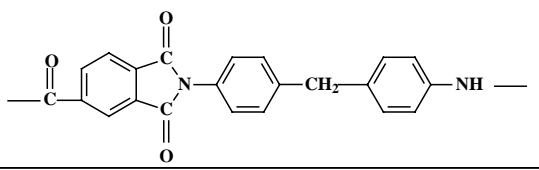
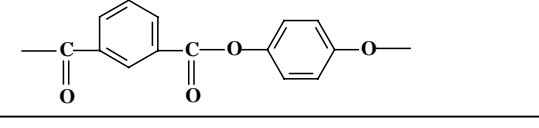
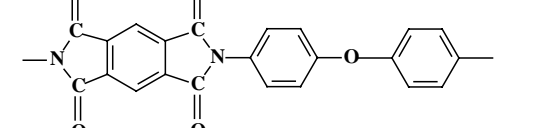
Subsecuentemente un gran número de investigadores ha mostrado un creciente interés en el desarrollo de esta clase de polímeros especialmente los que presentan estabilidad térmica superior a los polímeros de alto consumo, debido a su amplio uso en la industria eléctrica. En 1997 la demanda de la industria eléctrica para poliéster-imidas saturadas en base a esmalte para alambre fue de 40 000 toneladas aproximadamente [12].

Las poliéster-imidas tienen algunas ventajas comparadas con las poliamida-imidas, las primeras son más solubles, tienen buena adhesión a diferentes metales [31, 32], tienen relativamente bajo costo, y son más resistentes a condiciones ambientales. Debido a estas características las compañías han hecho que las estructuras y su síntesis se hayan patentado desde un inicio, por su razonable combinación de procesabilidad incluso en años posteriores han patentado las composiciones de varias PEIs diseñadas para diferentes aplicaciones [12].

Un estudio realizado por Loncrini D. F. [17] nos conduce a reforzar porque las poliéster-imidas han tenido un mayor mercado, presentando una comparación de las propiedades químicas y estabilidad térmica con polímeros homólogos.

La tabla 1.1 muestra la pérdida de peso a diferentes temperaturas en aire de una poliéster-imida comparada con otros sistemas de polímeros conocidos homólogos, y los resultados revelan que aún después de 100 horas a temperatura de 325 °C la poliéster-imida y la poliimida no han perdido más del 10% de su peso y mantuvieron su flexibilidad. Finalmente estos dos polímeros presentan el menor porcentaje de pérdida de peso total.

Tabla 1.1 Pérdida de peso de polímeros calentados a varias temperaturas

| Pérdida de peso en (%) durante 100hr. de calentamiento | | | | | | | |
|---|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------------|
| Estructura | Tipo | 260°C | 280°C | 300°C | 325°C | 350°C | Perdida total de peso(%) |
|  | Éster imida ^a | 1.20 | 1.38 | 3.42 | 7.95 | 29.0 | 42.95 |
|  | Amida Imida ^b | 6.17 | 1.58 | 6.49 | 10.92 | 71.8 | 96.93 |
|  | Éster ^a | 3.90 | 1.39 | 10.44 | 22.92 | 60.4 | 99.01 |
|  | Imida ^c | 1.16 | 0.07 | 1.38 | 2.40 | 12.0 | 17.01 |

^a Loncrini D. [17]; ^b Amoco Chemical Co. Al-10; ^c du Pont's H film.

Loncrini D. F. [17-19], fue uno de los primeros en patentar varias poliéster-imidas a partir de varios monómeros dianhídridos conteniendo grupos éster y una lista de diferentes diaminas.

Kurita K. y Matsuda S. en 1983, dieron a conocer su estudio sobre la síntesis de la poliéster-imida aromática más simple a partir de derivados de p-aminofenol y

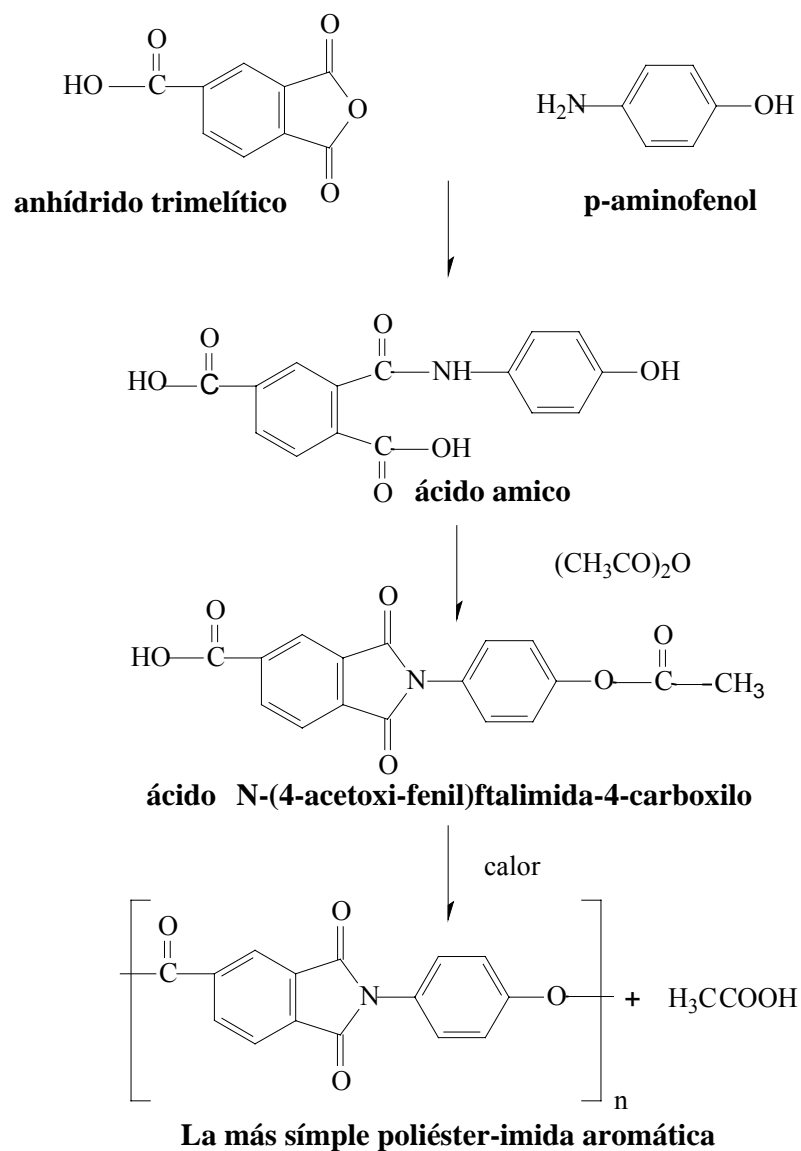


Figura 1.2 La estructura de la poliéster-imide más simple según Kurita et. al.(1983)

anhídrido trimelítico, con el fin de conocer las propiedades de la más simple estructura de una poliéster-imida aromática. El reactivo p-aminofenol contiene un grupo hidroxilo y un grupo amino lo cual es apropiado en la construcción de enlaces imida y éster en la síntesis de polímeros de alto rendimiento con alta estabilidad térmica. No obstante, la poliéster-imida que se sintetizó con anhídrido trimelítico y p-aminofenol resultó ser sólo soluble en ácido sulfúrico concentrado, la viscosidad inherente fue de 0.14 dL/g [47], e insoluble en los demás disolventes orgánicos comunes, por su baja procesabilidad no tuvo aplicación industrial.

Sin embargo, la poliéster-imida alifática más simple usada industrialmente y patentada en 1961 por el Dr. Beck, fue sintetizada a partir de la etanolamina y anhídrido trimelítico como se muestra en la figura 1.3

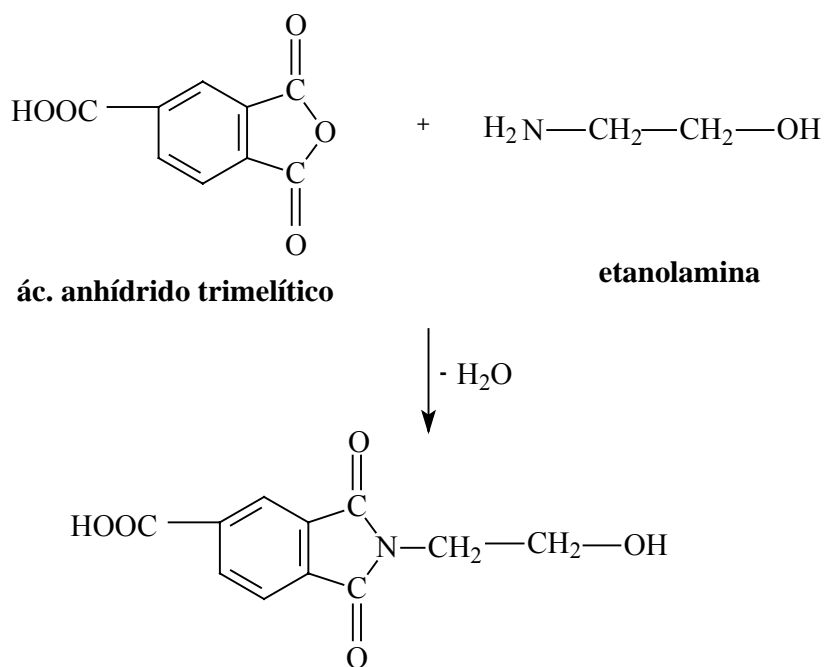


Figura 1.3 Síntesis del monómero ácido-hidroxi-imida, a partir de etanolamina.

Este monómero reacciona consigo mismo y forma la poliéster-imida, por un tiempo fue utilizado en la industria [12], pero la etanolamina fue pronto reemplazada por la diamina aromática 4, 4'-diaminodifenilmetano.

A pesar del gran número de aminas conocidas adecuadas en la síntesis de poliéster-imidas, solo pocas han sido usadas en la producción industrial. La diamina 4,4'-diaminodifenilmetano le impartió mayor termoestabilidad y más resistencia a la degradación oxidativa lo cual es adecuado en la formulación de barnices para el esmaltado de alambre de cobre, como se muestra en la figura 1.4, la síntesis del ácido dimido-dicarboxílico, generalmente llamado DIDA₁ a partir de dos moles de ácido anhídrido trimelítico con una mol de la diamina.

La desventaja de este monómero bisimida llamado (DIDA₁) es que es insoluble en todos los disolventes orgánicos y empieza a precipitar conforme se va formando en el recipiente de la reacción, La precipitación del DIDA₁ causa serios problemas técnicamente y requiere de equipo con alto poder de agitación, hecho a la medida de la producción [12], esta medida salva un poco la dificultad de la primera reacción de condensación en la síntesis de la poliéster-imida.

Posteriormente, en la reacción de esterificación a partir de ácido dimido dicarboxílico (DIDA₁) debido a su baja procesabilidad empieza a reaccionar lentamente con los grupos oxhidrilo presentes en los dioles y trioles que se le adicionan al recipiente de reacción para forman la parte del éster, y finalmente el

polímero queda soluble, no obstante se ha buscado un camino para evitar los problemas técnicos de procesabilidad que presenta esta DIDA₁ en la reacción de polimerización.

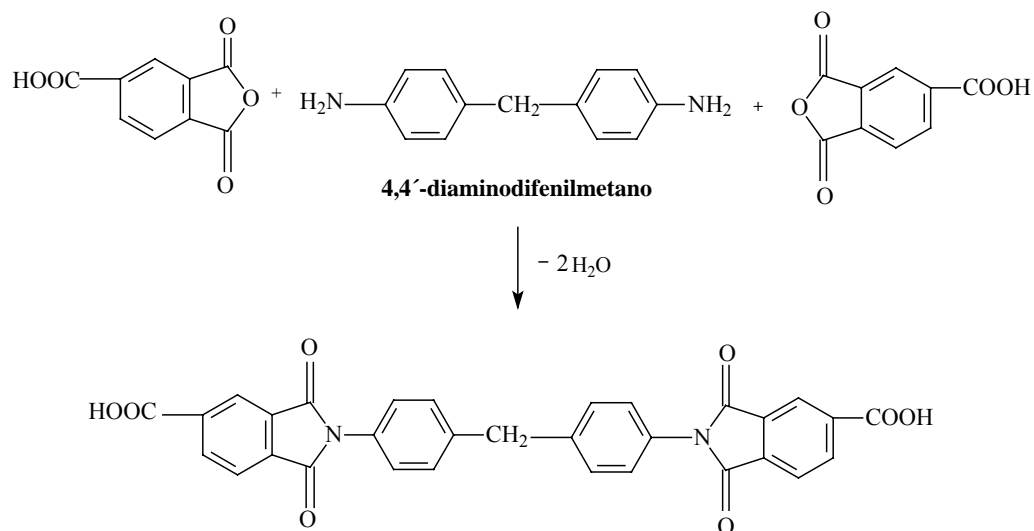


Figura 1.4 Síntesis del ácido dimido-dicarboxílico (DIDA₁) a partir del 4,4'-diaminodifenilmetano.

Dependiendo del contenido de grupos imida la reacción de polimerización puede finalizar en poco tiempo o alargarse [12], estas especificaciones y otros aditivos como trioles o pentaeritroles que se adicionan en diferentes cantidades como agentes reticulares, hacen que la formulación de barniz sea diferente y sus propiedades varíen en la aplicación final, así los recubrimientos sobre el alambre de cobre pueden variar en sus propiedades físicas y térmicas.

Algunos métodos sobre la síntesis de poliéster-imidas que se han descrito en la literatura [11-13, 17-21], los cuales son: (A) policondensación directa del anhídrido trimelítico con una diamina y un diol, en este método todos los reactivos se adicionan de manera casi simultánea sin formar previamente monómeros. (B)

poliesterificación de un ácido dimido-dicarboxílico (DIDA) conteniendo grupos imida, y un reactivo tipo diol, en este método se adiciona el monómero DIDA previamente formado. (C) policondensación entre el monómero bifuncional dianhídrido previamente sintetizado que contiene dos grupos éster, y el otro monómero que es una diamina.

A partir de la síntesis de los nuevos monómeros y utilizando los tres métodos de polimerización mencionados se sintetizaron las poliéster-imidas que a continuación se describen: De la reacción de policondensación directa (**método A**) donde se adicionan los reactivos en forma casi simultánea se obtienen las poliéster-imidas, PEI-10, PEI-16, y PEI-18. Los reactivos que se utilizaron para cada poliéster-imida son: 1) anhídrido trimelítico, 4,4'-diaminotrifenilmetano, y etilenglicol, 2) anhídrido trimelítico, 4,4'-diaminotrifenilmetano, y el 1,4-bencenodimetanol, 3) anhídrido trimelítico, 4,4'-diaminotrifenilmetano y el bisfenol A, respectivamente. De la reacción de poliesterificación (**método B**) del monómero bifuncional DIDA con tres diferentes dioles: a) etilenglicol, b) 1,4-bencenodimetanol, c) bisfenol A; se obtienen las poliéster-imidas, PEI-29, PEI-23, y PEI-15 respectivas. De la policondensación por el (**método C**) del 4,4'-diaminotrifenilmetano con los dianhídridos sintetizados previamente: 1) Dianhídrido etilen-Bis(trimelitato), 2) Dianhídrido 2,2'-Bis(p-trimelitoximetil)fenil, 3) Dianhídrido 2,2'-Bis(p-trimelitoxifenil)propano se obtienen las poliéster-imidas, PEI-39, PEI-40 y PEI-34, correspondientes.

1.2 Procesabilidad de las poliéster-imidas.

Una tendencia más reciente en el desarrollo de los materiales poliméricos con mayor procesabilidad como las poliéster-imidas comparadas con las poliimidas convencionales muestra la importancia económica que han tenido estos polímeros ya que se producen en grandes toneladas como materiales aislantes eléctricos y la mayoría de sus aplicaciones son patentadas.

Las poliéster-imidas son polímeros que presentan en su cadena polimérica principalmente dos grupos químicamente hablando: los grupos éster (alifáticos o aromáticos) y los grupos imida, bajo el nombre de imidas nos referimos a las imidas cíclicas que son las que actualmente tienen interés en la química de los polímeros.

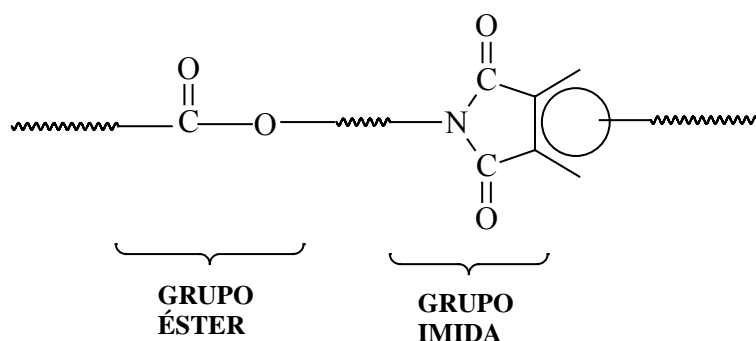


Figura 1.2.1 Grupos que forman las poliéster-imidas lineales aromáticas.

Se ha observado que el grupo éster contribuye con las características de buena procesabilidad, flexibilidad en la cadena polimérica, y estabilidad de almacenaje en la mayoría de las poliéster-imidas [12, 31, 32]. Los plásticos de ingeniería procesables poseen temperaturas de transición vítrea moderadas y/o solubilidad en algunos disolventes orgánicos que son requeridos para el uso práctico. Además del grupo éster también se han estudiado otras estrategias en la modificación de la estructura química de las poliimidas que contribuyen en hacerlas procesables.

Las poliimidas son conocidas como materiales poliméricos de alto rendimiento y ampliamente usadas en la industria de empaque eléctrico y en la de semiconductores por su estabilidad química y térmica, y por sus buenas propiedades de aislamiento con constantes dieléctricas bajas y excelentes propiedades mecánicas. [1-10]. Sin embargo, existen algunos problemas con la mayoría de las poliimidas, como son: su insolubilidad en la mayoría de los disolventes orgánicos, las altas temperaturas de transición vítrea (T_g) y sus altos puntos de fusión causados por las altas interacciones intermoleculares y rigidez de la cadena polimérica, lo cual dificulta su procesamiento por fundido, o su aplicación por los métodos convencionales de extrusión, compresión e inyección por moldeo.

Esto hace que la mayoría de las poliimidas no puedan ser directamente procesadas en su forma imidizada; por lo que sus aplicaciones se han restringido en algunos campos.

En la mayoría de las aplicaciones donde las poliimidas son utilizadas, un polímero precursor (ácido poliámico) es usado en vez de usar directamente la resina poliimida. El almacenamiento del ácido poliámico antes del proceso frecuentemente causa un problema significativo en el procesado industrial de la poliimida, este problema es agravado por la fuerte corrosividad del ácido poliámico. Además el agua generada por la imidización también puede invertir la reacción o generar reacciones laterales [20, 21].

El mejoramiento en la química de las poliimidas durante los últimos años ha sido dirigido a especies lineales que sean solubles en solventes orgánicos o procesables por fundido mientras se completa la imidización.

Así los cambios que han sido introducidos en la estructura química de las poliimidas para adaptar su conducta y mejorar estos polímeros especiales demanda nuevas tecnologías. Como consecuencia una nueva generación de poliimidas de condensación ha aparecido y son llamadas poliimidas termoplásticas, pero aún mantienen altas temperaturas de fundido, lo cual aún dificultad su aplicación.

Los esfuerzos dedicados a producir nuevas poliimidas aromáticas se han concentrado en la procesabilidad y el mejoramiento de algunas propiedades específicas que son cruciales en la tecnología, tales como la fotosensitividad, la transparencia, el color, la transmisión de la luz, la estabilidad dimensional, la

conductividad eléctrica, la absorción a la humedad, la planarización, adhesión, la resistencia química y otras capacidades. Las estrategias utilizadas en nuevas poliimidias procesables [48-52] se han enfocado sobre las modificaciones químicas, principalmente para la preparación de nuevos monómeros, que proveen menores pesos moleculares, movilidad de torsión y bajas energías en enlaces intermoleculares.

De las varias alternativas para diseñar nuevas poliimidias procesables y/o copoliimidias que se han reportado [10, 49, 50-53, 68], algunas de éstas han sido adaptadas en las poliéster-imidas por varios investigadores como son:

- **Introducción de segmentos alifáticos o de otra clase de segmentos flexibles, los cuales reducen la rigidez de la cadena.** [20, 54-61].
- **Introducción de sustituyentes laterales voluminosos, los cuales ayudan a la separación de las cadenas en el polímero, y obstaculizan el empaque molecular y la cristalización.** [61-69].
- **El uso de grandes monómeros conteniendo enlaces angulares, los cuales suprimen las estructuras coplanares.** [70-72]
- **El uso de monómeros 1,3-sustituidos en vez de 1,4 y/o monómeros asimétricos, los cuales bajan la regularidad y el orden molecular** [3, 74, 15, 49].

- **La cadena principal del polímero en forma de espiral [68]**
- **Preparación de co-poliimidas a partir de dos o más dianhídridos o diaminas. [75, 59, 55]**

Sin embargo, los factores que conducen a una mejor solubilidad, más baja Tg o Tm en un polímero frecuentemente entran en conflicto con otros importantes requerimientos, tales como propiedades mecánicas, resistencia térmica o resistencia química. Por lo tanto, un ajuste del grado de modificación debe ser aplicado para optimizar y balancear las propiedades.

Para superar las dificultades de procesamiento de las poliimidas, se recurrió al procedimiento de copolimerización, y estas estrategias han sido usadas por varios autores en el desarrollo de poliéster-imidas buscando una mejor solubilidad y mayor procesabilidad.

Kricheldorf H. [10] menciona que las poliéster-imidas aromáticas tienen interés como plásticos de ingeniería procesables por fundido, al comparar a una poliimida cercana tal como el Kapton, donde la incorporación de grupos éster en la cadena principal de la poliimida tiene dos principales consecuencias: una consecuencia negativa que es la reducción de la termoestabilidad, y una consecuencia positiva una mejora en la flexibilidad lo cual puede resultar en una mejor procesabilidad ya sea por fundido o en solución.

1.3 Síntesis de poliéster-imidas.

Como se mencionó anteriormente las poliimidas aromáticas son conocidas como una importante clase de polímeros de alto rendimiento y con satisfactoria resistencia térmica, sin embargo, tienen dificultad en el procesado.

Debido a la alta temperatura de transición vítrea y a sus altos puntos de fusión las poliimidas no pueden ser procesadas por moldeo [8, 14, 20]. Puesto que estos polímeros son insolubles en la mayoría de los disolventes comerciales disponibles [14, 20, 50], su procesamiento en solución también es difícil.

Para superar las dificultades de procesamiento de las poliimidas, se recurrió al procedimiento de copolimerización, así las copoliimidas han sido desarrolladas paralelamente a las poliimidas aromáticas. Cronológicamente las poliéster-imidas [11-19, 48] y las poliamido-imidas [26-30, 48] fueron las primeras y más importantes copoliimidas, más adelante en los años ochenta apareció la primera polieter-imida procesable [48,8]. Estas tres familias son las más importantes copoliimidas a partir de un punto de vista práctico.

Varios autores han resumido los métodos reportados en publicaciones científicas en dos principales rutas de síntesis para las poliéster-imidas: 1) A partir de monómeros que contienen grupos éster, y 2) a partir de monómeros que contengan grupos imida.

1.3.1 A partir de monómeros que contienen grupos ésteres.

Estos son generalmente dianhídridos que contienen grupos ésteres. El esquema de polimerización para estos monómeros cuando reaccionan con diaminas da la formación de los grupos imida, como se muestra en el esquema 1.3.1

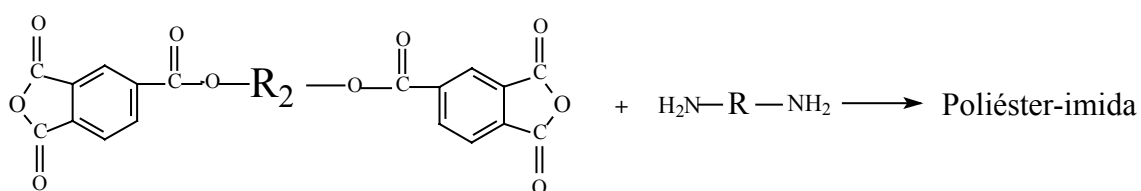


Figura 1.3.1 Poliéster-imida a partir del dianhídrido conteniendo grupos éster.

Las condiciones de reacción son similares a las descritas para poliimidas a partir de diaminas y dianhídridos aromáticos, aquí también las especies alifáticas (R₂) pueden ser incluidas. Los aromáticos han reaccionado en solución con disolventes orgánicos apropiados para dar ácido poliámico-éster en el primer paso y poliéster-imidas por ciclodeshidratación en un segundo paso.

Un número de dianhídridos conteniendo grupos éster ha sido usado para la síntesis de poliéster-imidas. La mayoría de ellos son bistrimelitatos los cuales son sintetizados por condensación de diacetilbisfenoles (R = arileno) con dos moles de anhídrido trimelítico (anhídrido 4-carboxiftálico), o por condensación de glicoles (R = alquilenos) con 2 moles de alquiltrimelitato por intercambio de éster en la fusión [17].

En la síntesis de poliéster-imidas se llevan a cabo dos importantes reacciones:

I. la reacción de preparación de diéster-dianhídridos y II. La reacción de estos diéster-dianhídridos con una diamina primaria, la cual procede primero a la formación del ácido poliámico respectivo y cuando es calentado es convertido a la imida cíclica con la eliminación de agua [17, 76]

La preparación del diéster-dianhídrido, puede realizarse por dos métodos: El primero mediante la formación de un diacetoxi aromático, como se muestra en la figura 1.3.2, con dos moles de anhídrido trimelítico (TMA) y un diacetoxi formado previamente a partir del diol, donde **Ar** puede ser la parte acetoxi del bisfenol A, o del etilenglicol. Un segundo método de preparación del diéster-dianhídrido, involucra la reacción del cloruro monoácido del anhídrido trimelítico con compuestos dihidroxi aromáticos (diol) los mismos mencionados anteriormente, en la presencia de un aceptor de HCl como es la piridina. Ver figura 1.3.3.

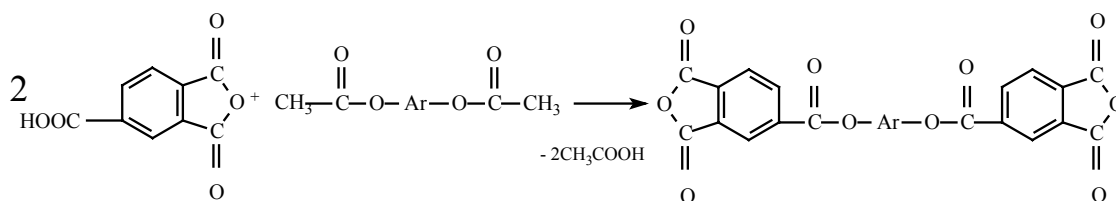


Figura. 1.3.2 Síntesis del monómero diéster-dianhídrido, vía formación de un diacetoxi.

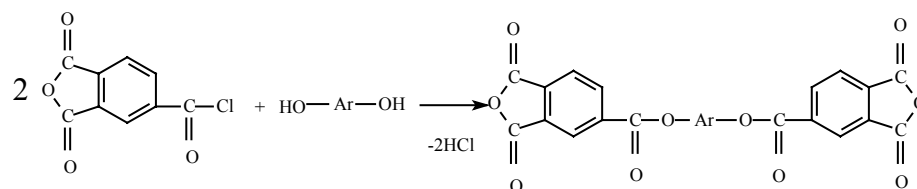


Figura 1.3.3. Síntesis del monómero diéster-dianhídrido, via cloruro monoácido del TMA.

Estos monómeros diéster-dianhídrido son puestos a reaccionar con una diamina para formar el precursor ácido poliámico del correspondiente diéster-dianhídrido, el cual es luego calentado convirtiéndose en la imida cíclica con eliminación de agua.

Los ésteres anhídrido bistrimelítico pueden también reaccionar con diisocianatos para rendir poliéster-imidas [77, 60]. Sin embargo el uso de isocianatos en algunas reacciones libera CO_2 el cual requiere de equipo especialmente diseñado para realizar esté tipo de reacciones.

1.3.2. A partir de monómeros que contengan grupos imida.

Los dianhídridos pueden reaccionar con aminoácidos o aminoalcoholes para dar diácidos o dialcoholes conteniendo anillos imida preformados [48], como la siguiente estructura general, ver figura 1.3.2.1

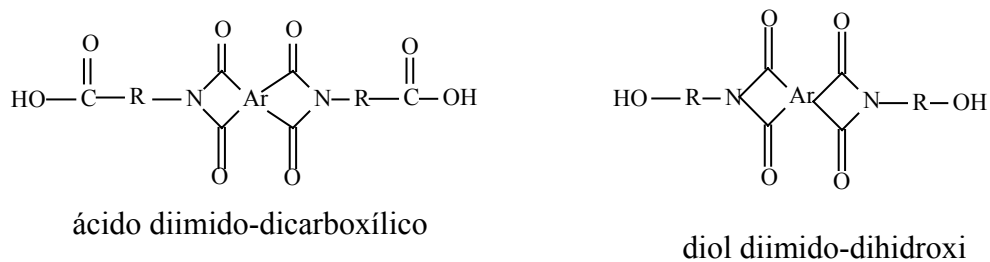


Fig. 1.3.2.1 Monómeros diácidos o dialcoholes con anillos preformados de imida.

Del mismo modo se han sintetizado monómeros a partir del ácido anhídrido trimelítico para dar estructuras con dos grupos funcionales como las bisimidas, y las dihidroxi-imidas, como se muestra en la figura 1.3.2.2

La condensación de estos monómeros con dihidroxi o diácidos y/o con ellos mismos en el caso de los grupos ácidos-R-hidroxi conteniendo grupos imida, da poliéster-imidas por poliesterificación

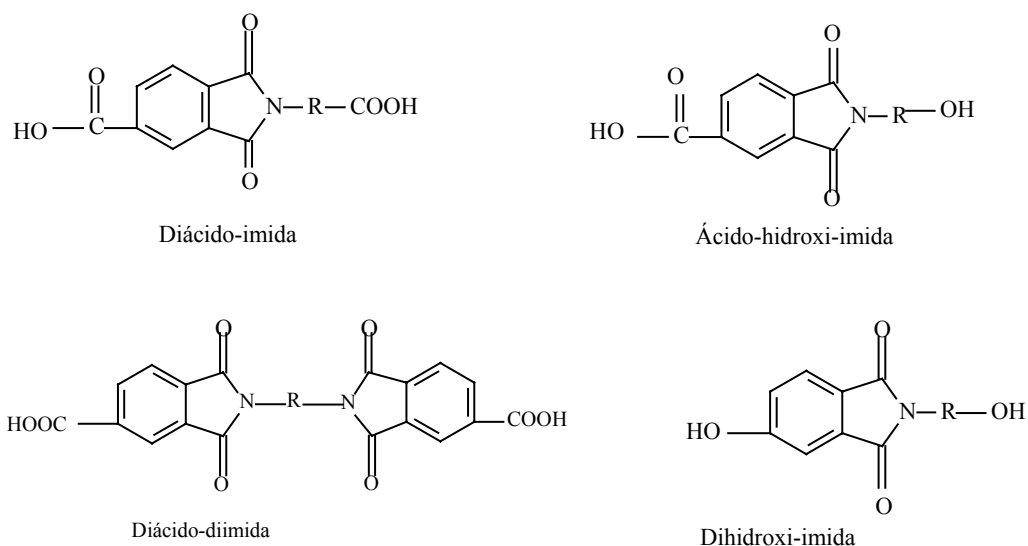


Figura 1.3.2.2 Monómeros bifuncionales a partir del ácido anhídrido trimelítico.

Obviamente, mientras los diácidos-imidas y los diácidos-diimidas son monómeros A-R-A o B-R'-B adecuados para polímeros A-[RR']-B, los polímeros A-[R]-B pueden ser obtenidos a partir de ácido-hidroxi-imida. Dependiendo de la naturaleza del resto R (alifática o aromática) y de la naturaleza del correspondiente comonómero la reacción deberá ser llevada en solución o en fusión. El método por supuesto, depende también de la reactividad de los grupos funcionales. Cuando los cloruros de ácido son usados en vez de los ácidos carboxílicos el método por solución o el interfacial son los adecuados [74, 78-80].

Por otro lado, ya que la temperatura de transición de las poliéster-imidas alifáticas o aromáticas son bajas en comparación con las poliimidas la policondensación por fusión es un método adecuado en la síntesis para estas copoliimidas [10, 81]

1.3.3. Descripción de los métodos más generales en la Síntesis de Poliéster-imidas.

Yang C-P entre otros autores [20, 21] han preferido reportar los métodos más generales de síntesis de las poliéster-imidas por medio de las reacciones de polimerización que se llevan a cabo, entre los más importantes están los siguientes:

- a) **Condensación directa entre ácido trimelítico o sus derivados con una diamina y un diol [12-15]**
- b) **Reacción de esterificación entre un ácido dicarboxílico conteniendo un grupos imida con un diol [13-15, 20, 59, 65, 70]**
- c) **Reacción de condensación entre un dianhídrido conteniendo un grupo éster con una diamina [13, 17-20, 22, 57, 76, 71, 82-85]**
- d) **La reacción a partir de N-(4-carboxifenil)-4-acetoxifitalimida, N-(p-carboxifenil)trimelitimida, ácido 4-acetoxibenzoico [44, 56, 58, 86-88]**
- e) **Polimerización pirolítica de monómeros que contiene uniones ésteres preformadas [47, 81, 8 2]**

- f) **Policondensación directa entre un ácido 4-carboxi-N-(p- or m-hidroxifenil) ftalimida, di(N-hidroxiimidias) y bisfenol A, u otro diol**
[44, 79, 89, 90]

- g) **Policondensación de diimido-diacidos con diferentes bisfenoles y dioles en presencia de difenilclorofosfato y/o trifenilclorofosfato más piridina.** [21, 64, 90-93]

- h) **Policondensación de grupos ésteres conteniendo grupos isocianatos y diisocianatos en la formación de PEIs.** [77, 60]

La breve descripción plantea cual monómero es el utilizado con quien reacciona y que tipo de reacción se lleva a cabo, además que nos ayuda a tener una referencia más específica, complementando los monómeros y reacciones generales reportados por J. De Abajo, entre otros [9, 48], él cual resume todos los métodos a partir principalmente de dos clases de monómeros los cuales han sido descritos anteriormente.

La procesabilidad de las PEIs ha sido investigada y algunos autores han reportado resultados insatisfactorios obtenidos a partir de policondensaciones

directas, causadas por la pobre solubilidad de los monómeros resultando en su precipitación temprana con el medio de reacción retardando más la polimerización.

Los resultados reportados en las poliéster-imidas de policondensación directa como las sintetizadas a partir de ácido dicarboxílico conteniendo un grupo imida con un diol tienen baja viscosidad inherente del intervalo de 0.09 a 0.37 dL/g.

Todo esto indica que es difícil de sintetizar una poliéster-imida aromática de alto peso molecular. Sin embargo, las resinas de bajo peso molecular y con estructuras amorfas son adecuadas para la fabricación de barnices que se aplican como recubrimientos para altas temperaturas, como en el esmaltado de cables y alambres de cobre [14, 31, 32].

Poliéster-imidas reportadas por Yang C-P [21, 91] de alto peso molecular están en el intervalo de 0.2-0.98 dL/g, por medio de la reacción de Yamazaki [92-94] que, en los últimos años, varios autores han venido utilizando para incrementar el peso moléculas de las poliéster-imidas y ampliar las aplicaciones de estos polímeros.

En una comparación entre los dos primeros métodos se encontró que variaban las viscosidades en un intervalo de 0.09-0.18 dL/g. Sin embargo, las poliéster-imidas sintetizadas por el método c donde forman primero un diéster-dianhidrido y después la imida, las viscosidades reportadas fueron de 0.31-3.0 dL/g, los datos

más altos fueron generalmente para el método **c**, [17-19, 22], una variación en este tipo de monómero es a partir de diésteres-diamina el cual reacciona con un dianhídrido para formar la PEI y las viscosidades reportadas están en el intervalo de 0.66-1.37 dL/g [47]

Al respecto Loncrini D. F., realizó síntesis de poliéster-imidas con altos pesos moleculares, a partir de nuevos dianhídridos arilen bis(trimelitato) los cuales fueron preparados por la reacción de ácidolisis del anhídrido trimelítico (TMA) con compuestos aromáticos diacetoxi y el cloruro monoácido anhídrido trimelítico con bisfenol. Estos nuevos diéster-anhídridos aromáticos reaccionaron con diaminas aromáticas en disolventes polares para dar soluciones de ácido poliámico con alto peso molecular. El calor convierte estos precursores solubles en poliéster-imidas con la formación de la imida cíclica y eliminación de agua, algunos de los polímeros resultantes fueron insolubles teniendo buenas propiedades físicas y térmicas. Sin embargo, otros de ellos fueron solubles, los polímeros solubles son adecuados para ser adicionados en diferentes proporciones y tener varias formulaciones, para su aplicación en barnices para esmaltado de alambres de cobre [31, 32], en adhesivos [59] y en algunas otras aplicaciones [17-19].

1.4 Aplicaciones de las poliéster-imidas.

La principal aplicación de las poliéster-imidas es en la elaboración de barnices que sirven como recubrimientos para altas temperaturas en alambres o cables esmaltados, que se explicará con detalle en la sección 1.4.1.

Además de la anterior existen varias aplicaciones que por su importancia comercial han sido también patentadas, algunas de ellas son: Poliéster-imida conteniendo segmentos suaves de poli(adipato de etileno) y segmentos duros de ácidos dicarboxílicos conteniendo imidas. Estas fueron usadas para fabricar membranas de separación de productos saturados aromáticos en un proceso de hiper- evaporación del petróleo [12].

La síntesis y aplicación de polímeros activos ópticamente, en los últimos años han tenido mayor atención debido a que los polímeros con estructuras quirales son muy importante biológicamente. La mayoría de los polímeros naturales son ópticamente activos y tienen especiales actividades químicas como catalizar propiedades que existen en genes, proteínas y enzimas por lo cual varios autores han reportado poliéster-imidas ópticamente activas [68].

También se reportaron varias poliéster-imidas de bajo peso molecular, que se usaron como oligómeros reactivos en aplicaciones de adhesivos para vidrio [59] con buena estabilidad térmica y flexibilidad.

Otra aplicación de las poliéster-imidas, se ha realizado colocando una poliéster-imida en polvo recubriendo una hoja de cobre electrolítico por medio de una máquina que recubre en forma de pulverizado electroestático y luego fue horneada a 200 °C por 30 minutos. El producto obtenido fue patentado y es útil en la manufactura de tableros para impresión de circuitos [12].

1.4.1. Barniz para alambre magneto.

Las resinas de poliéster-imidas se preparan en el mundo en grandes toneladas, las cuales son usadas en la formulación de barnices para alambre, los barnices son disoluciones de una resina polimérica más aditivos (formulaciones patentadas) en un disolvente, estos barnices se aplican a los alambres de cobre como un recubrimiento, usando una máquina esmaltadora de trabajo continuo.

Este recubrimiento tiene propiedades eléctricas aislantes, cuando el disolvente es eliminado por medio de una técnica de curado, el barniz queda adherido a la superficie del alambre, esto procede por repetidas aplicaciones en alambre de cobre redondo o rectangular, al finalizar esta etapa se dice que el alambre esta esmaltado.

El **alambre magneto** raramente es visto, sin embargo las aplicaciones en casa, en el automóvil, en motores, ventanas, sistemas de seguridad, lámparas, transformadores, generadores, en todas las cabezas de alumbrado...., **justo en cualquier cosa que use electricidad involucra un alambre magneto.**

1.4.2 Clasificación NEMA de los alambres magneto

Los esmaltados de alambre magneto son recubrimientos aislantes que eliminan cortos circuitos cuando los alambres eléctricos son enrollados en bobinas para la manufactura de motores, generadores, y electrónicos.

Este alambre esmaltado recibe una clasificación según la Norma Oficial **NEMA** (National Electric Manufacture Association). La clase térmica del alambre magneto está en base al índice de temperatura y al Impacto térmico.

Índice de Temperatura: Es un número el cual permite una comparación de las características de tiempo/temperatura de un material eléctrico aislante, o de simple comparación de materiales, realizada con la prueba estándar (ASTM D 2307): Standard Test Method for Thermal Endurance of Film-Insulated Round Magnet Wire. Esta prueba se realiza en base a la temperatura en grados Celsius la cual es obtenida por extrapolación de la gráfica de Arrenius, de vida versus temperatura, a un tiempo específico, generalmente es de 20 000 horas.

Impacto Térmico: Una prueba que mide la capacidad de la película aislante que cubre al alambre magneto de resistir un cambio brusco de temperatura, este puede ser al menos 20 °C arriba de la clase térmica que tenga.

Ejemplo de algunas clases térmicas para alambres magneto, la tabla completa se puede revisar en la siguiente referencia norma NEMA del grupo ESSEX Inc. [pagina web essex 94].

| CLASE | TEMPERATURA °C | TIPO DE RESINA |
|-------|----------------|-----------------------|
| F | 155 | poliéster |
| H | 180 | Poliéster-imida |
| K | 200 | Poliéster-amida-imida |

Tabla 1.4.1 Algunas clases térmicas, para alambres magneto.

La clase térmica de un alambre está relacionada directamente con la resina polimérica que recubre el alambre y sirve como material aislante eléctrico, el cual químicamente puede estar en base a alguna de las resinas (de poliéster, poliéster-imida, poliamida-imida, poliimida,...etc) que le confieren diferentes propiedades térmicas [8, 12, 31, 32, 96].

Las poliéster-imidas son usadas en alambres magneto clase 180 °C [8, 12, 31], los cuales son utilizados principalmente para aplicaciones en motores herméticos (por ejemplo: acondicionadores de aire, equipos de refrigeración, ventiladores, transformadores).

Las formulaciones que usan un sistema dual de poliéster-amida-imida son usadas como clase 200 °C y también se usan en aplicaciones herméticas y para automóviles.

La corporación DuPont´s emplea para esmaltes de alambre una clase 220°C en base a poliimida (Kapton®), y es usada principalmente en aplicaciones mecánicas e industriales para alta tecnología (como la aeroespacial).

1.4.3 Monómeros más comunes usados en Resinas de poliéster-imida.

La mayoría de las resinas de poliéster-imidas comerciales han sido descritas como lineales porque en la formulación deben ser solubles en solventes orgánicos o cresoles. Sin embargo, llegan a ser termofijos por entrecruzamiento al momento de la aplicación y curado.

En adición a las resinas de poliéster-imidas y el disolvente, un barniz para alambre contiene catalizadores, aditivos para mejorar el flujo y en algunos casos otras resinas para mejorar las propiedades.

Los aditivos usados en las formulaciones tienen el propósito de mejorar el flujo del barniz, mejorar las propiedades termo-mecánicas como el impacto a los cambios de temperatura, o para dar mejor adhesión de la película curada a la superficie del cobre.

Las grandes cantidades de PEIs manufacturadas en el mundo para esmaltado de alambre, requieren para el proceso de fabricación materias primas disponibles mundialmente a precios aceptables, lo cual limita la aplicación de varias investigaciones donde los reactivos no están a un precio accesible.

En relación a lo anterior mencionaremos algunos monómeros, entre los más generales y usados en la producción de PEIs, están el anhídrido trimelítico y sus derivados, este anhídrido es básico para introducir el grupo imida dentro de la cadena del polímero. Durante un tiempo su producción se vio limitada y se buscaron algunas alternativas a su síntesis [97], sin embargo superada esta crisis, es el más empleado hoy en día.

Entre los diácidos usados están principalmente el ácido tereftálico (o su dimetiléster), también se han usado el ácido ftálico e isoftálico, aunque las unidades del tereftálico le confieren mejores propiedades mecánicas (dureza) y térmicas a la cadena polimérica.

Entre los polioles usados para formar los grupos ésteres están: el etilenglicol que funciona como disolvente también, el bisfenol A altamente aromático. Un poliol usado como agente ramificador y que incrementa la estabilidad térmica de la película curada es el pentaeritrol, pero comúnmente en el mercado, la glicerina es más barata, pero de ellos el más usando es el tris-(2-hidroxietil)isocianurato (THEIC), el incremento de este triol mejora las propiedades térmicas de las PEIs, y

le da más estabilidad a los cambios bruscos de temperatura. Normalmente las combinaciones de grupos imida van del 5 al 50% del total de la PEI. También se han reportado excelentes resultados teniendo una composición de 35 % de grupos imida, de 1 al 25% de THEIC, y del 1 al 10% de catalizador más el disolvente, la diferente composición de la mezcla también está relacionada al equipo del proceso, y la aplicación, John Meyer et al., [22] presenta varios ejemplos de mezclas realizadas en la formulación de un barniz aislante.

Como un ejemplo de una poliéster-imida comercial es conocido el proceso donde primero se forma el ácido dimido-dicarboxílico (DIDA) y luego los demás compuestos son adicionados para formar el poliéster como lo muestra la figura 1.4.3.1. En general los procesos tienen como propósito el evitar el bloqueo de la agitación en el recipiente de reacción debido a la precipitación de la DIDA.

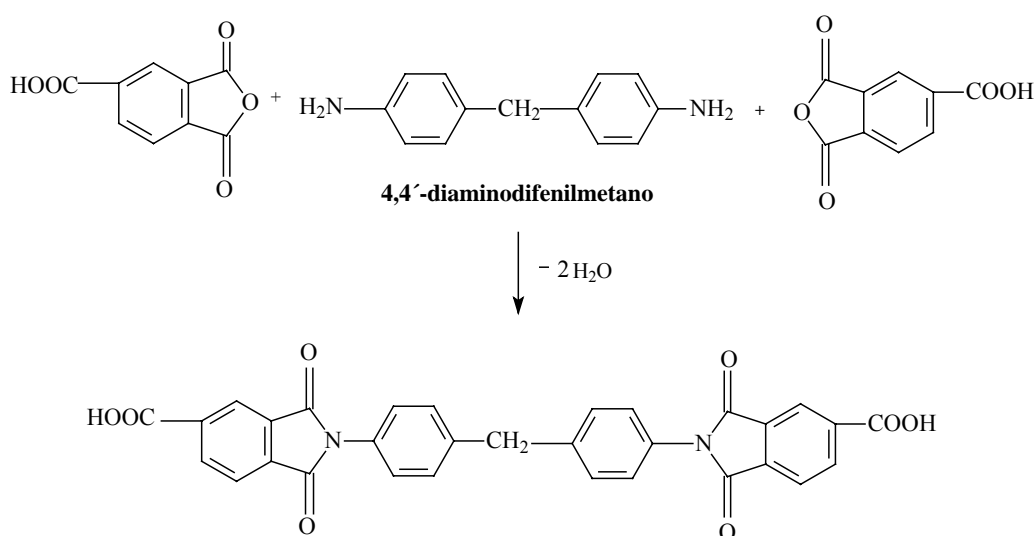


Figura 1.4.3.1 Formación de la DIDA₁ en el inicio de la síntesis de la PEI.

Cuando todos los monómeros son cargados en el recipiente de reacción y después de un cierto tiempo, la temperatura de la mezcla de reacción se incrementa de 130 °C – 160° C, la DIDA₁ insoluble es formada a partir del anhídrido trimelítico y la 4,4'-diaminodifenilmetano, a partir de esta reacción se genera agua la cual es destilada fuera alrededor de 130°C, la transesterificación

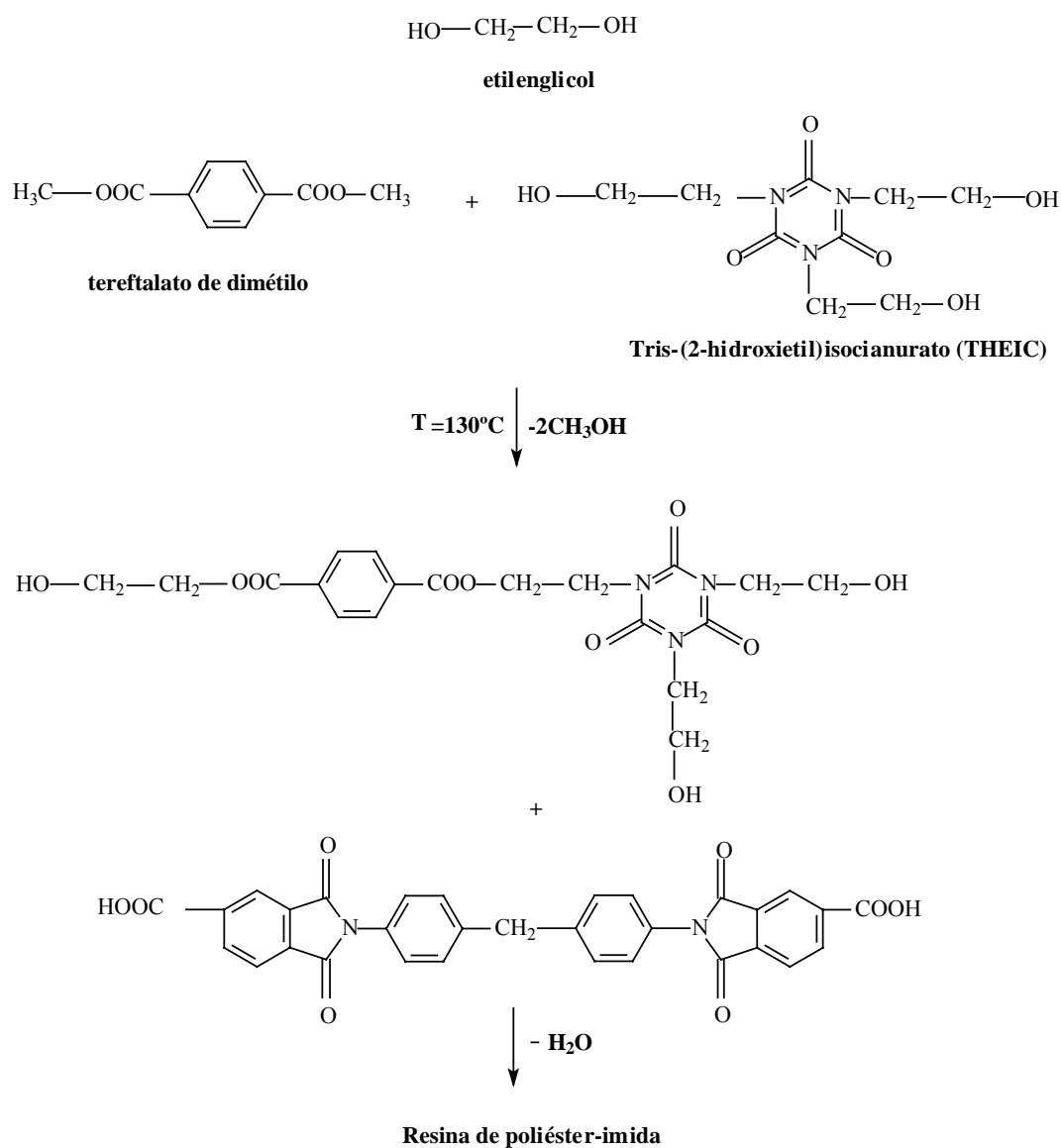


Figura 1.4.3.2 Reacciones en la formación de la resina de poliéster-imida

entre el tereftalato de dimétilo, el etilenglicol y el THEIC empieza y el metanol formado es destilado fuera a partir de la mezcla de reacción. La DIDA₁ insoluble reacciona lentamente entre 160° y 190 °C con el exceso de etilenglicol y con el THEIC para dar la poliéster-imida final.

Klaus Lienert, a partir de una revisión de 275 patentes, menciona que dependiendo del contenido de imida, de las proporciones de THEIC, de los dioles, catalizador y algún otro aditivo, las formulaciones varían según la aplicación deseada, como continuación del anterior esquema la PEI final se muestra en la figura 1.4.3.3.

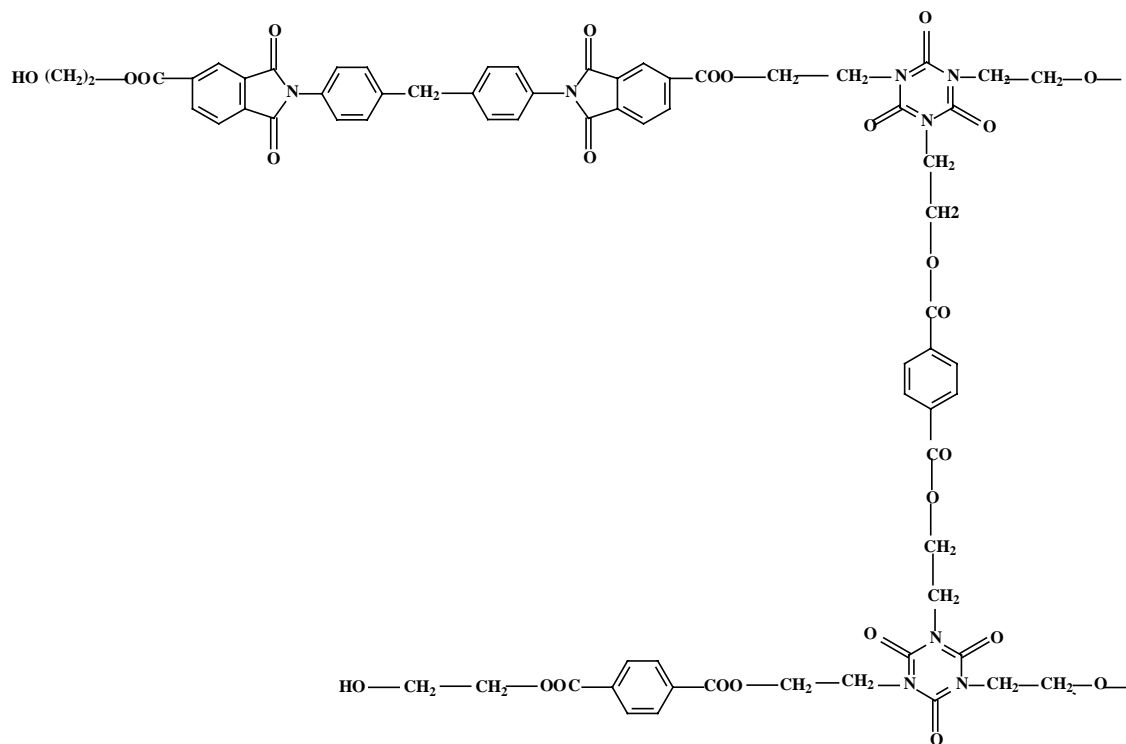


Figura 1.4.3.3. Poliéster-imida final, reportada por K. Lienert

Debido a la alta toxicidad del cresol se ha llevado a cabo investigaciones sobre otros disolventes que lo sustituyan, con similares propiedades respecto a el poder de disolución, rango de ebullición y calor de combustión; para obtener barnices no cresílicos procesables en las máquinas esmaltadoras, se han reportado varias investigaciones al respecto [12], entre los disolventes probados están el dietilenglicol, éteres metil o etil, di y trietilen glicol, monofenil glicol , propilen glicol monofenil eter, una mezcla de alcohol y N-metilpirrolidona, acetofenona, dimetilformamida, y N-metilpirrolidona, los cuales han sido los más utilizados, sin descartar el agua como disolvente, con menor aplicación que los anteriores.

1.4.4 Modificaciones en las Poliéster-imidas.

Entre algunas modificaciones que se han hecho para aplicaciones específicas son las mezclas de polímeros con poliéster-imidas en los barnices. Por ejemplo las poliidantoinas con poliéster-imidas mejorando el impacto al calor, las mezclas de poliéster-imida con poliamidas, o con resinas epóxicas, o con poliamida-imidas, o con polisulfonas termoplásticas, todas cumpliendo con requisitos técnicos especiales.

Existen varios estudios donde las poliéster-imidas son acompañadas en el curado por resinas epóxi de muy variada composición, las cuales tienen el

propósito de mejorar las propiedades térmicas y mecánicas de las PEI. [98-102] algunas estructuras genéricas son mostradas en la figura 1.4.4.1

Las propiedades térmicas de estos materiales son controladas por las mitades derivadas del anillo oxirano, sin embargo los resultados de estas combinaciones son redes de polímeros realmente interpenetrables [103]

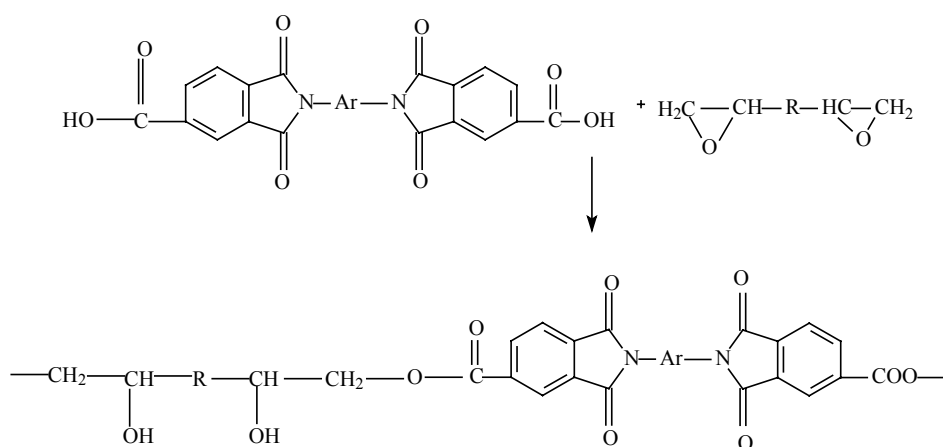


Figura 1.4.4.1 Redes de polímeros realmente interpenetrables

Los aditivos que contienen heterociclos con el sulfuro mejoran la adhesión por formación de complejos de cobre [12], las cantidades y mezclas de aditivos extras que se adicionan a la resina se mantienen en secreto por las compañías y la mayor parte de esta información es patentada.

1.5 Técnicas de Caracterización

En la técnica de **análisis termogravimétrico (TGA)**, es usada para determinar la estabilidad térmica de un polímero. Se basa en una continua medición del peso en una sensible balanza (termobalanza). Los datos son registrados en un termograma de peso versus temperatura. La pérdida de peso se incrementa a partir de la evaporación de humedad o del disolvente, pero a mayores temperaturas puede ser debido a la descomposición del polímero [122,124,126]

En el análisis de **Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)**, se gráfica el flujo de calor contra la temperatura, se observan picos que relacionan las transiciones endotérmicas y exotérmicas de la muestra, como la temperatura de transición vítrea (T_g) la cual es asociada con el movimiento molecular de polímero, la temperatura de fusión (T_f) se determina cuando existen zonas cristalinas en el polímero, en el sistema (DSC) la temperatura que se aplica es igual para la muestra como para la referencia [121, 122, 124, 125]

La espectroscopía infrarroja, es el estudio de la interacción de luz infrarroja con la materia. Una gráfica de la medida de la intensidad de la radiación infrarroja contra la longitud de onda (o número de onda, cm^{-1}) de la luz es conocido como espectro infrarrojo. Un espectrómetro del tipo *Fourier Transform Infrared Spectrometer* (FTIR) es usado para obtener el espectro de infrarrojo en él se muestra la presencia de grupos funcionales químicos, como bandas en una

posición, número de onda, lo cual ayuda a identificar un fragmento estructural dentro de una molécula (como un enlace C=O de una cetona) [121,123,128,]

La **viscosidad** puede ser expresada de varias formas según la IUPAC, una de ellas que es ampliamente usada es **la viscosidad inherente (η_{inh})**, El término (η_{rel}/c) es llamado viscosidad inherente. Las mediciones de viscosidad inherente pueden ser usadas para determinar el peso molecular indirectamente en soluciones diluidas del polímero, primero se extrapolan las viscosidades reducida e inherente hacia la misma viscosidad intrínseca a concentración cero. La viscosidad intrínseca $[\eta]$ puede ser relacionada al peso molecular por medio de la ecuación empírica de Mark-Houwink-Sakurada: $[\eta] = KMn^a$, donde Mn es el peso molecular promedio número y K y a son constantes para un particular par de polímero-solvente a una temperatura [2,109,110,121,122].

Difracción de rayos X. Se usa para conocer la estructura o grado de cristalinidad en un polímero, cuando un haz de monocromático golpea al material, los rayos X se dispersan en todas direcciones. La mayor parte de la radiación dispersa por un átomo anula la dispersada por otros átomos. Sin embargo, los rayos X que golpean ciertos planos cristalográficos en ángulos específicos se ven reforzados en vez de eliminados. Este fenómeno se conoce como **difracción**, y se establece cuando las condiciones satisfacen la ley de Bragg: $\text{sen } \theta = \lambda/2d_{hkl}$. En un difractómetro, un detector móvil de rayos X registra los ángulos 2θ en los cuales se difracta el haz, dando un diagrama de intensidad versus ángulo (2θ) [124]

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) se basa en la absorción de ondas de radio por parte de ciertos núcleos con spin (^1H , ^{13}C , ^{19}F). En RMN se genera un campo magnético externo (H_0), mediante un imán permanente o un electroimán. Si éste se aplica a una molécula, los momentos magnéticos de los protones, tienden a alinearse de forma paralela o antiparalela con respecto al campo externo. Cuando una combinación particular de fuerza del campo magnético externo y radiofrecuencia, provoca la inversión del spin de un protón, se dice que éste está en resonancia. El término **resonancia magnética nuclear**, significa núcleos en resonancia en el seno de un campo magnético.

Un espectro de RMN es una representación gráfica de la cantidad de energía que se absorbe (I, o intensidad, en el espectro), contra la fuerza de campo magnético. En las mediciones, se usa como referencia el tetrametilsilano (TMS), $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$. La diferencia entre la posición de la señal de un protón particular y la señal del TMS, se denomina **desplazamiento químico**. Los desplazamientos químicos se expresan en valores δ , que significa *partes por millón (ppm) de la radiofrecuencia aplicada*, a 60MHz. En compuesto orgánico, el campo magnético externo hace que circulen los electrones del enlace sigma entre un átomo de hidrógeno unido a un carbono, u otro átomo, resultando un pequeño campo magnético molecular (campo inducido) que se opone al campo magnético externo (H_0). La intensidad del campo inducido depende de la intensidad electrónica sigma del átomo de hidrógeno en cuestión. Cuanto más alta sea esta densidad, tanto mayor será el campo inducido y la señal observada aparecerá a campo más alto [127,129,130].

Capítulo 2

Desarrollo Experimental

2.1 Materiales y equipos

Las características principales, así como el método de purificación de los reactivos, monómeros y disolventes utilizados en esta tesis se encuentran resumidas en las siguientes tablas: Tabla 2.1 reactivos para la síntesis del 4,4'-diaminotrifenilmetano, Tabla 2.2 reactivos para la obtención de los monómeros ácido diimido-dicarboxílico, DIDA, y tres diéster-dianhídridos a partir de etilenglicol, 1,4-bencenodimetanol y bisfenol A, Tabla 2.3 disolventes, y Tabla 2.4 monómeros usados en la síntesis de Poliéster-imidas.

La sublimación se hizo en un sistema de alto vacío, que se compone principalmente de una bomba de difusión Alcatel PDR-250, con una velocidad de

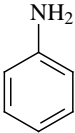
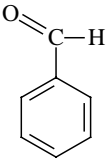
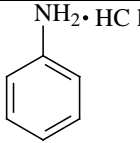
evacuación de gases de $150 \lambda / \sigma$ y alcanza una presión de hasta 1×10^{-6} mm de Hg (alto vacío); la cual esta acoplada a una bomba de vacío Alcatel CIT2005

2.1.1 Reactivos utilizados en la síntesis del monómero

4,4'-diaminotrifenilmetano.

Las unidades del 4,4'-diaminotrifenilmetano son importantes porque forman parte de la cadena principal de todas las poliéster-imidas sintetizadas en esta investigación. Esta diamina presenta un grupo (fenil) lateral voluminoso, que lo diferencia del 4,4'-diaminodifenilmetano.

Tabla 2.1 Reactivos para el monómero 4,4'-diaminotrifenilmetano

| Reactivo | Características y Método de purificación. | Temperatura de ebullición T_{eb} y de Fusión T_f en ($^{\circ}C$). |
|--|--|--|
|  Anilina (C_6H_7N) | Líquido se destilo a vacío a $87^{\circ}C$ y 20 mmHg justo antes de utilizarse. Proveedor Aldrich Co | 184 (T_{eb}) |
|  Benzaldehído (C_6H_5CHO) | Líquido. Pureza: 99+ % se utilizó directo del proveedor proveedor Aldrich Co. | 178-179 (T_{eb}) |
|  Hidrocloruro de anilina (C_6H_7NHCl) | Sólido, pureza: 97% catalizador se utilizó directo del proveedor. proveedor Aldrich Co. | 196-198 (T_f) |

2.1.2 Reactivos para la obtención de los monómeros utilizados en la síntesis de las poliéster-imidas.

Se sintetizaron un total de cuatro monómeros, la tabla muestra los reactivos utilizados en la síntesis de la bisimida también llamada DIDA y de los tres diésteres-dianhídridos que tienen en común utilizar en su síntesis los mismos reactivos.

Tabla 2.3 Reactivos utilizados en la síntesis de los monómeros.

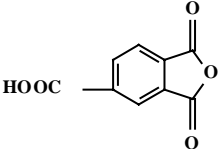
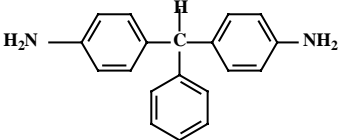
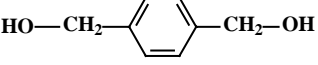
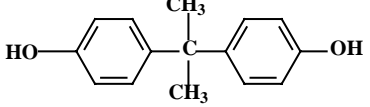
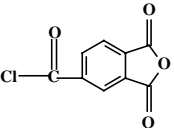
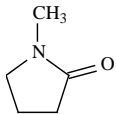
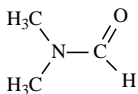
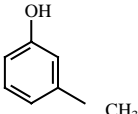
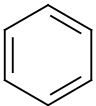
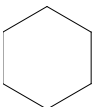

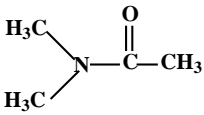
| Reactivos | Características | Temperatura de ebullición $T_{eb}(^{\circ}\text{C})$ o $T_f(^{\circ}\text{C})$ |
|---|--|---|
|  <p>Anhídrido 1,2,4-Benzenetricarboxílico</p> | Sólido blanco, Pureza 97% Anhídrido trimelítico (nombre común), proveedor Aldrich Co se sublimó a 161 °C con vacío, | 163 |
|  <p>4,4'-diaminotrifenilmetano</p> | Sólido blanco, se sintetizó en el presente trabajo Se sublimó a 110 °C , y 10^{-4} Torr | 124-125 |
| <p>HO—CH₂—CH₂—OH Etilenglicol</p> | Líquido, Pureza: 99.8% Se destiló a presión reducida Se almacenó sobre malla de 4 A | 196 |
|  <p>1,4-Benzenodimetanol</p> | Sólido, pureza: 99+ % se sublimó 112 °C con vacío | 114 |
|  <p>Bisfenol A</p> | Sólido, pureza: 99.9%. sublimó 157 °C con vacío | 158-159 |
|  <p>Cloruro de anhídrido trimelítico</p> | Sólido, pureza,99+% Se uso directo de proveedor Aldrich Co. | 67 |

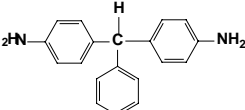
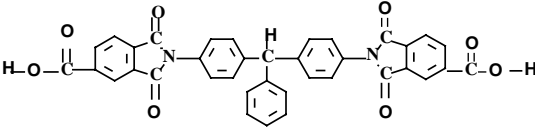
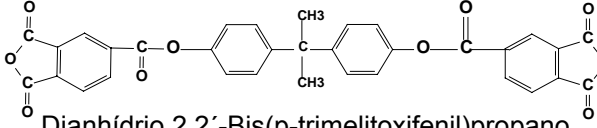
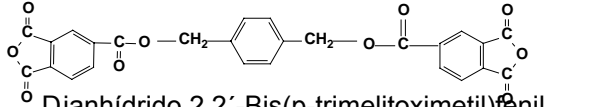
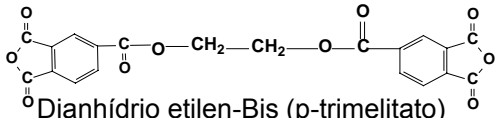
Tabla 2.3 Disolventes empleados en la síntesis y en la caracterización.

| Disolvente | Características | Temperatura de ebullición $T_{eb}(^{\circ}C)$ |
|---|---|---|
|  1-metil-2-pirrolidona (NMP) | Líquido, Pureza 99 +% se destiló a 79° C y 12 mmHg se almacenó sobre malla de 4 A. | 202-204 |
|  N,N'-dimetilformamida (DMF) | Líquido, se seca con CaH ₂ , se destila a presión reducida se almacenó sobre malla de 4 A. | 153 |
|  m-cresol | Líquido. pureza:99% Se almacenó sobre malla de 4 A | 202 |
| cloroformo (CHCl ₃) | Líquido pureza: 99.8 % se utilizó directo del proveedor | 61.5 |
| Dimetilsulfoxido (CH ₃) ₂ SO | Líquido, pureza 99.9%. deuterado para RMN Se almacenó sobre malla de 4 A | 189 |
| Etanol (C ₂ H ₅ OH) | Líquido, pureza 99.5% | 78-79 |
|  Benceno (C ₆ H ₆) | Líquido pureza,99+% Se almaceno sobre malla de 4A | 80 |
|  Hexano (C ₆ H ₁₂) | Líquido pureza: 95% Se almacenó sobre malla de 4 A. | 68-69 |
|  Piridina (Py) | Líquido pureza,99,8% Se almacenó sobre malla de 4 A | 115 |
|  N,N'-dimetilacetamida | Líquido pureza:99 +% Se almacenó sobre malla de 4 A. | 165 |

2.1.4 Monómeros usados en la síntesis de las poliéster-imidas

Las destilaciones se hicieron a presión reducida usando una bomba Büchi B-721, a la temperatura y la presión adecuada, como se encontró en la literatura, y almacenados en malla de 4 A, dado que debe evitarse que el agua interactúe en la estequiometría de la reacción.

Tabla 2.4 Monómeros usados en la síntesis de las poliéster-imidas.

| Nombre y Estructura | Características y Métodos de purificación | Punto de fusión (°C) |
|---|--|----------------------|
|  <p>4,4'-diamino triphenilmetano</p> | -Sólido blanco -se recristalizó en benceno -se sublimó a 110°C y 10 ⁻⁴ torr -se sintetizó en el presente trabajo | 124-126 |
|  <p>N,N'-(4,4'-triphenilmetano)bistrimelitimida; DIDA</p> | -Sólido amarillo -se recristalizó en etanol -se sintetizó en el presente trabajo | 204 |
|  <p>Dianhídrido 2,2'-Bis(p-trimelitoxifenil)propano</p> | -Sólido blanco -se lavó con hexano -se sintetizó en el presente trabajo | 192 |
|  <p>Dianhídrido 2,2'-Bis(p-trimelitoximetil)fenil</p> | -Sólido blanco -se lavó con hexano -se sintetizó en el presente trabajo | 169-170 |
|  <p>Dianhídrido etilen-Bis (p-trimelitato)</p> | -Sólido blanco -se lavo con hexano -se sintetizó en el presente trabajo | 134 |

La tabla 2.4 muestra las estructuras de los monómeros que fueron sintetizados y usados en la síntesis de las correspondientes poliéster-imidas, la síntesis de los diésteres-dianhídridos han sido reportados previamente [17-19, 76].

2.2 Síntesis de los Principales Monómeros.

2.2.1 Síntesis del monómero 4,4'-diaminotrifetilmetano

La síntesis del monómero de 4,4'-diaminotrifetilmetano, se obtuvo por la reacción de condensación de anilina con benzaldehído. La reacción se realizó a 140 °C bajo atmósfera de nitrógeno (figura 2.2.1.), Detalles de la síntesis se encuentran reportados en la literatura [104-108].

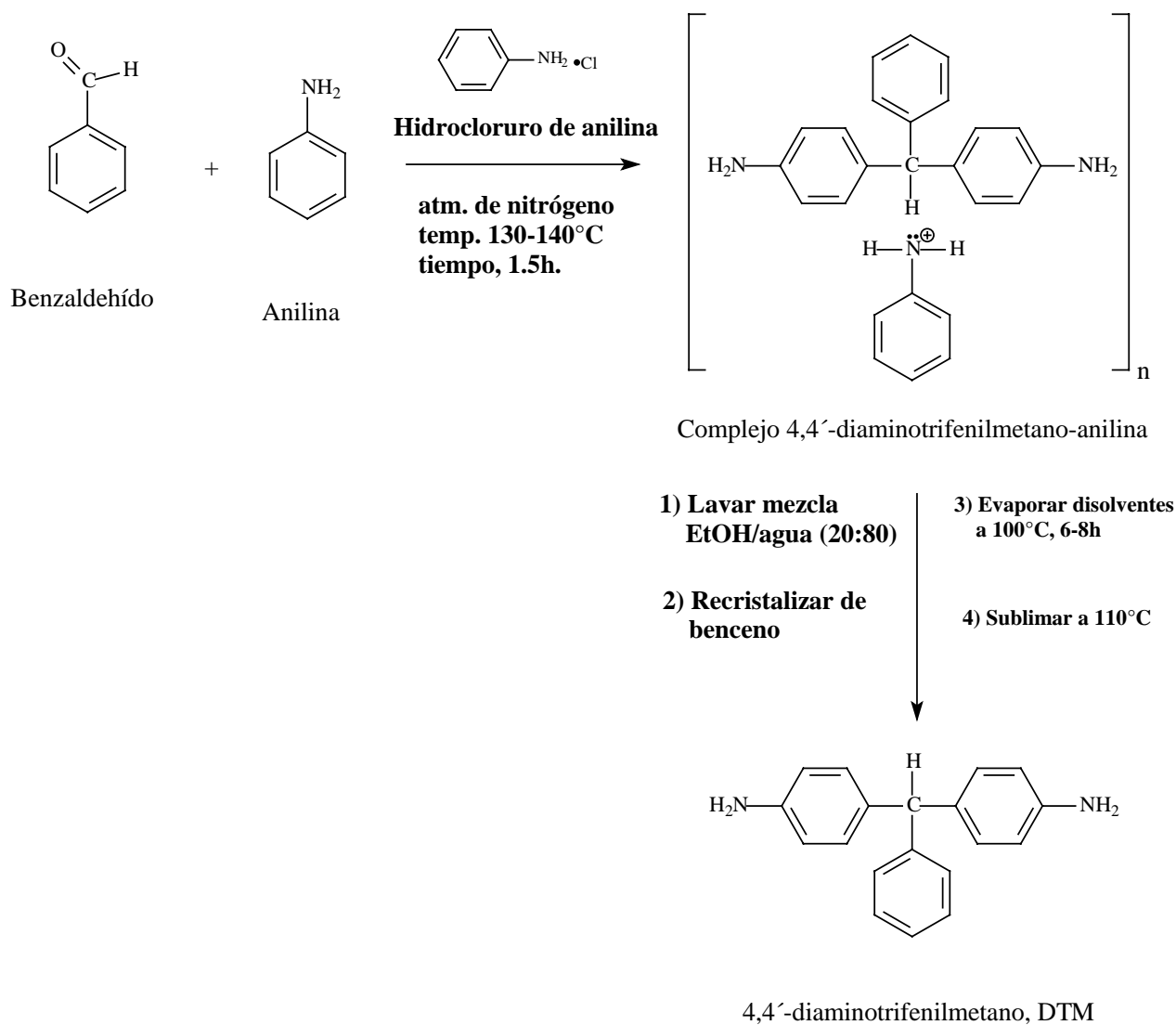


Figura. 2.2.1 Síntesis del monómero 4,4'-diaminotrifetilmetano.

En un matraz de tres bocas de 500 ml 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 (1.097 mol) de anilina, 12 ml (0.1180 mol) de benzaldehído y 1.67 g (0.0128 mol) 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, después de enfriarse la solución, en el recipiente se observó la formación de un precipitado blanco. El producto que se obtiene es un complejo del monómero de 4,4'-trifenilmetano y anilina, (figura 2.2.1). Este complejo se desactiva por la recristalización a partir de benceno.

Finalmente el producto se filtra y se le evapora el disolvente restante por aplicación de una temperatura de 100 °C por 8 horas aplicando vacío (10^{-6} mm de Hg) con una bomba mecánica de vacío Alcatel PDR-250 y se obtiene el monómero 4,4'-diaminotrifetilmetano, grado polimérico con punto de fusión 126 °C, para una mayor purificación puede sublimarse a 110 °C, con vacío de 1×10^{-4} mmHg.

Este monómero se prepara con reactivos disponibles comercialmente y de accesible precio y la reacción da buenos rendimientos, la confirmación de la estructura química se efectuó por Resonancia Magnética Nuclear y fue reportada por Ortiz [105, 107]

2.2.2. Síntesis del DIDA [N, N'-(4,4'-trifenilmetano)bistrimelitimida].

La síntesis de la bisimida N,N'-(4,4'-trifenilmetano)bistrimelitimida también llamado ácido diimido dicarboxílico (DIDA), se obtuvo por la reacción de policondensación como se muestra en el esquema 2.2.2.

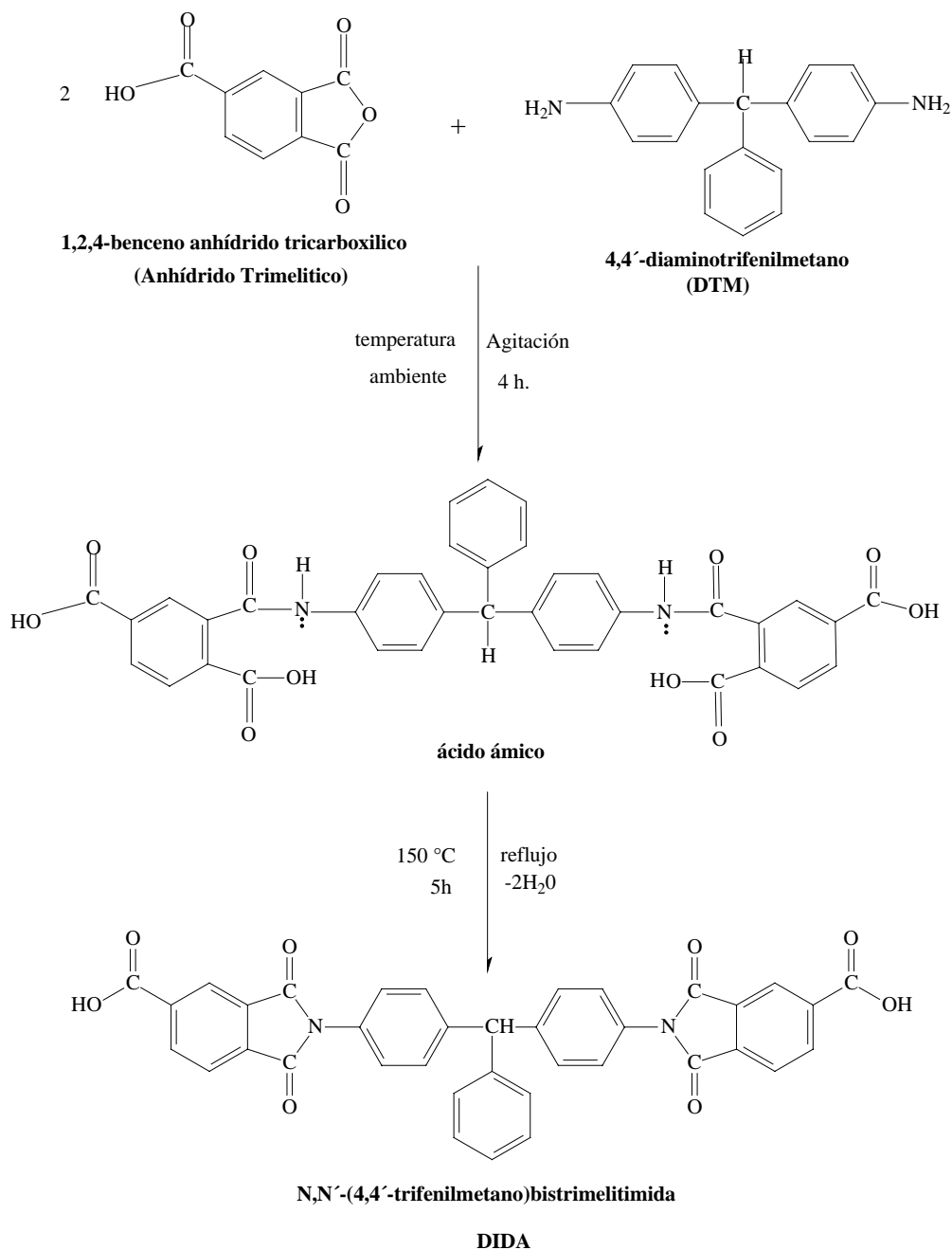


Figura 2.2.2. Síntesis de la bisimida N,N'-(4,4'-trifenilmetano)bistrimelitimida (DIDA)

En la reacción de condensación a partir de dos moles de anhídrido trimelítico con un mol del 4,4'-diaminotrifenilmetano. Primero en un matraz por separado se disuelve 2.8 g (1.46×10^{-2} mol) de anhídrido trimelítico (ATM) en 25 ml de DMF anhidra con un calentamiento a 50 °C y se deja enfriar.

En un matraz de tres bocas equipado con un condensador y con una trampa de CaCl_2 en el extremo, una entrada para flujo de nitrógeno y un termómetro; con agitación magnética, se disuelven 2.0 g (7.3×10^{-3} mol) de 4,4'-diaminotrifenilmetano en 25 ml de DMF anhidra, una vez disuelta la diamina, la solución del anhídrido se adiciona lentamente a la solución de la diamina a temperatura ambiente, bajo atmósfera de nitrógeno, y se mantiene la agitación constante por un periodo de 4 horas, a temperatura ambiente.

Después de transcurrido este periodo se eleva la temperatura a 150 +/- 5 °C, después de transcurrido 2 horas. Se aplica vacío, para eliminar el agua estequiométricamente producida durante el curso de la reacción, esta se colecta arrastrada con el disolvente, aproximadamente unos 10 ml de DMF, en un periodo de dos horas, con lo que se asegura su eliminación, y se continúa el reflujo por una hora más y se deja enfriar a temperatura ambiente.

El producto fue aislado vertiendo la mezcla de la reacción en 250 ml de agua destilada, el precipitado obtenido se filtró y se lavó repetidas veces con agua destilada, da un rendimiento del 98%. Para purificar la DIDA se recristaliza en etanol, se filtra y se seca bajo vacío (10^{-4} mmHg) a 100 °C x 4 horas.

2.2.3. Síntesis del Dianhídrido 2,2'-Bis(p-trimelitoxifenil)propano

La síntesis del monómero dianhídrido-diéster, se obtuvo por la reacción de condensación de dos moles de cloruro ácido trimelítico con un mol de bisfenol A (4,4'-isopropilidendifenol), bajo atmósfera de nitrógeno (figura 2.2.3.), Detalles de la síntesis se encuentran reportados en la literatura [13,17-19,76].

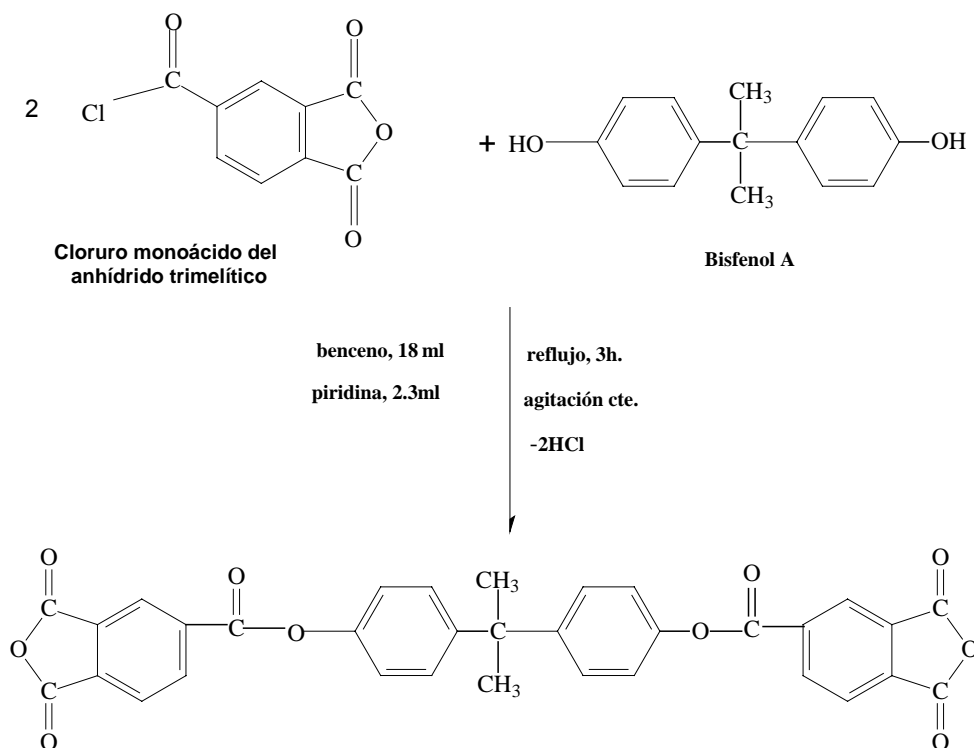


Figura 2.2.3 Síntesis del Dianhídrido 2,2-Bis(p-trimelitoxifenil) propano.

En un matraz de tres bocas equipado con agitador, termómetro y condensador con una trampa de CaCl_2 en un extremo, se adicionó 4.21 g (0.02 moles) de cloruro ácido trimelítico, 2.3 ml de piridina seca, 18 ml de benceno, purificados y

almacenados en malla 4 A. El bisfenol A, 2.3 g (0,01 mol), previamente purificado por sublimación, fue adicionado a la mezcla en 5 porciones en un periodo de 30 minutos.

La mezcla fue agitada bajo reflujo por un periodo de tiempo de dos horas y media a tres con agitación continua, cuidando que la agitación no se detenga, finalmente se deja enfriar a temperatura ambiente.

La piridina funciona como aceptor del HCl, el hidrocloreuro de piridina fue removido por filtración y el producto fue precipitado por adicción al filtrado de varios volúmenes de hexano seco.

El producto fue lavado varias veces con hexano seco y finalmente secado en vacío a 130 °C, el rendimiento de la reacción fue menor que 54 %, en comparación con el 94% que es el rendimiento reportado por Loncrini D. F., y con el 85% de rendimiento, según lo reportado por Dolui S. K. Se obtuvo un polvo blanquecino-café claro, con un punto de fusión de 192 °C.

2.2.4. Síntesis del Dianhídrido 2,2'-Bis(p-trimelitoximetil)fenil

La síntesis del monómero dianhídrido-diéster, se obtuvo por la reacción de condensación de dos moles de cloruro ácido trimelítico con un mol de 1,4-bencenodimetanol, como se muestra en la figura 2.2.4., Detalles de la síntesis se encuentran reportados en la literatura [17-19,76].

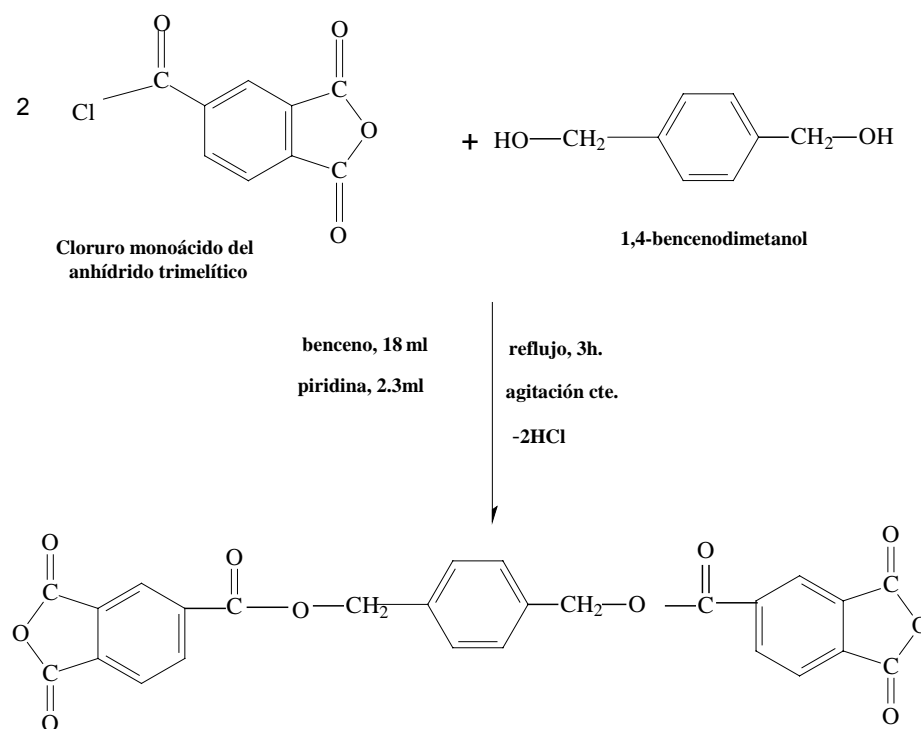


Figura 2.2.4 Síntesis del Dianhídrido 2,2'-Bis(p-trimelitoximetil)fenil

En un matraz de tres bocas equipado con agitador, termómetro y condensador con una trampa de CaCl_2 en un extremo, se adicionó 4.21g (0.02 moles) de cloruro ácido trimelítico, 2.3 ml de piridina seca, 18 ml de benceno, purificados y

almacenados en malla 4 A. El 1,4-bencenodimetanol 1.38 g (0,01 mol) previamente purificado por sublimación, fue adicionado a la mezcla en 5 porciones en un periodo de 30 minutos.

La mezcla fue agitada bajo reflujo por un periodo de tiempo de dos horas y media a tres con agitación continua, cuidando que la agitación no se detenga, finalmente se deja enfriar a temperatura ambiente.

La piridina funciona como aceptor del HCl, el hidrocloreuro de piridina fue removido por filtración y el producto fue precipitado por adicción al filtrado de varios volúmenes de hexano seco.

El producto fue lavado varias veces con hexano seco y finalmente secado en vacío a 130 °C, el rendimiento de la reacción fue menor que 44 %, en comparación con el 96 % que es el rendimiento reportado por Loncrini D. F. Se obtuvo un polvo blanquecino, con un punto de fusión en el intervalo de 169-170 °C

2.2.5. Síntesis del Dianhídrido etilen-Bis(trimelitato)

La síntesis del monómero dianhídrido-diéster, se obtuvo por la reacción de condensación de dos moles cloruro ácido trimelítico con un mol de etilenglicol, como se muestra en la figura 2.2.5., Detalles de la síntesis se encuentran reportados en la literatura [17-19,76].

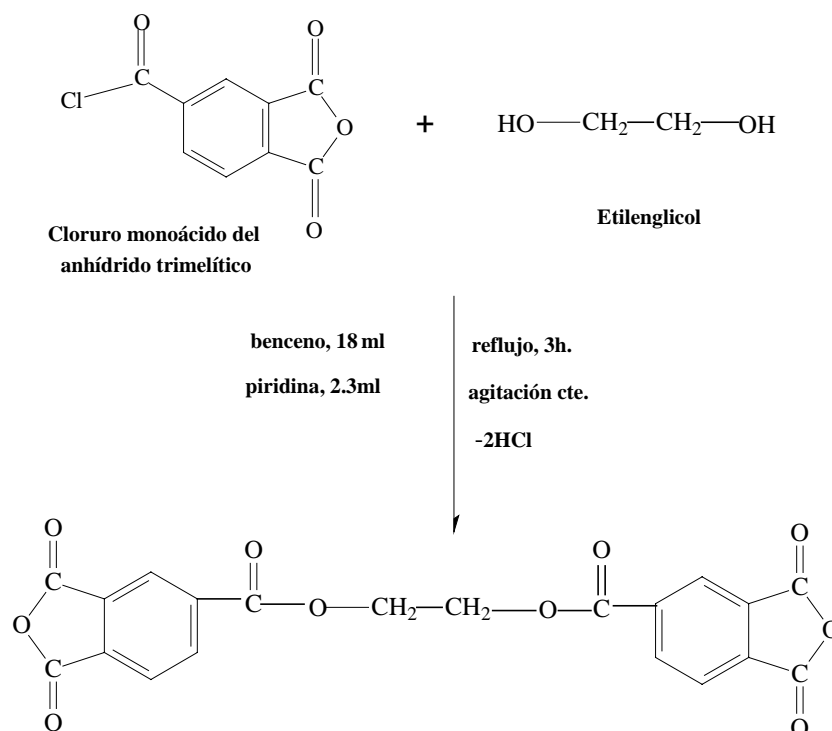


Figura 2.2.5 Síntesis del Dianhídrido etilen-bis(trimelitato)

En un matraz de tres bocas equipado con agitador, termómetro y condensador con una trampa de CaCl_2 en un extremo, se adicionó 4.21g (0.02 moles) de cloruro ácido trimelítico, 2.3 ml de piridina seca, 18 ml de benceno, purificados y almacenados en malla 4 A. El etilenglicol 0.62 g (0,01 mol) previamente purificado por destilación y almacenado en malla 4A, fue adicionado a la mezcla en 5 porciones en un periodo de 30 minutos.

La mezcla se agitó bajo reflujo por un periodo de tres con agitación continua, cuidando que la agitación no se detenga, finalmente se deja enfriar a temperatura ambiente.

La piridina funciona como aceptor del HCl, el hidrocloreto de piridina fue removido por filtración y el producto fue precipitado por adicción al filtrado de varios volúmenes de hexano seco.

El producto fue lavado varias veces con hexano seco y finalmente secado en vacío a 130 °C, el rendimiento de la reacción fue menor que 15 %, en comparación con el 86% que es el rendimiento reportado por Loncrini D. F. Se obtuvo un polvo blanquecino con un punto de fusión de 134 °C.

Se recomienda en este caso formar primero el diacetato de etilenglicol como lo reporta Loncrini [17,19], el menciona mejores rendimientos al formar el mismo monómero a partir de este método, en nuestro caso la masa viscosa blanca al precipitarse, lavarse y secarse, quedo con un rendimiento menor que 30%, aquí la agitación fue problemática, porque en el trascurso de la reacción la agitación se bloqueaba con la masa blanca que se formaba, y al aumentar la agitación se salpicaban las paredes del matraz, es posible que esto influya en el bajo rendimiento, este monómero fue difícil de preparar y en la purificación hay bastantes pérdidas. Sin embargo con el producto obtenido se trabajo en los siguientes pasos de la reacción de condensación para obtener la poliéster-imida.

2.4 Síntesis de Poliéster-Imidas (Método A).

La reacción de policondensación directa del anhídrido trimelítico con una diamina y un diol, en este método todos los reactivos se adicionan de manera casi simultánea sin formar previamente monómeros, esta ruta es comúnmente usada en la industria. A partir de este método se sintetizaron 3 poliéster-imidas teniendo en común el anhídrido trimelítico y el 4,4'-diaminotrifenilmetano solo se varió el diol y las tres poliéster-imidas obtenidas son: la PEI-10 a partir del etilenglicol, la PEI-16 usando el 1,4-bencenodimetanol, y la PEI-18 a partir del bisfenol A, la síntesis de cada una de las poliéster-imidas se describe en la sección 2.4.1.

2.4.1. Síntesis de la Poliéster-imida PEI-10 con el etilenglicol (Método A)

Un matraz de tres bocas se equipó con un termómetro, una entrada con un adaptador para el flujo de N_2 , y un adaptador para vacío al final del condensador. Se colocan 2.8 g (1.46×10^{-2} mol) de anhídrido trimelítico, en 16 ml de NMP y se disuelven, después se adicionan 2.0 g (7.3×10^{-3} mol) de 4,4'-diaminotrifenilmetano. Se mantuvo el contenido del matraz continuamente agitado por 4 horas a temperatura ambiente, después se adicionó 0.41 ml de etilenglicol y 0.05 g de DBTO como catalizador y se elevó la temperatura a 130 °C y se mantuvo constante por una hora, después de este periodo la temperatura se elevó lentamente a 195°C +/- 5 °C y se mantuvo constante por 6 horas, durante la última hora se aplicó vacío para facilitar la reacción de policondensación. Transcurrido

este tiempo la reacción fue enfriada a temperatura ambiente y la poliéster-imida fue aislada por precipitación en agua fría, se filtró y se lavó con metanol. El rendimiento fue del 85 %.

2.4.2. Síntesis de la Poliéster-imida PEI-16 con el 1,4'-bencenodimetanol (método A)

Un matraz de tres bocas se equipó con un termómetro, una entrada con un adaptador para flujo de N_2 , y un adaptador para vacío al final del condensador. Se colocan 2.8 g (1.46×10^{-2} mol) de anhídrido trimelítico, en 18 ml de NMP y se disuelven, después se adicionan 2.0 g (7.3×10^{-3} mol) de 4,4'-diaminotriphenilmetano. Se mantuvo el contenido del matraz continuamente agitado por 4 horas a temperatura ambiente.

Después se adicionó 1.0086 g de 1,4-bencenodimetanol (7.3×10^{-3} mol) y 0.058 g de DBTO como catalizador y se elevó la temperatura a 130 °C y se mantuvo constante por una hora, después de este periodo la temperatura se elevó lentamente a 195°C +/- 5 °C y se mantuvo constante por 6 horas, durante la última hora se aplicó vacío para facilitar la reacción de policondensación. Trascurrido este tiempo la reacción fue enfriada a temperatura ambiente y la poliéster-imida fue aislada por precipitación en agua fría, se filtró y se lavó con metanol. El rendimiento fue del 81 %.

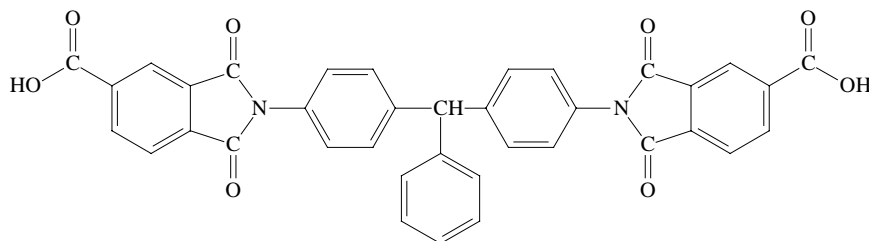
2.4.3. Síntesis de la Poliéster-imida PEI-18 con el bisfenol A (Método A)

Un matraz de tres bocas se equipó con un termómetro, una entrada con un adaptador para el flujo de N₂, y un adaptador para vacío al final del condensador. Se colocan 2.8 g (1.46×10^{-2} mol) de anhídrido trimelítico, en 20 ml de NMP y se disuelven, después se adicionan 2.0 g (7.3×10^{-3} mol) de 4,4'-diaminotrifenilmetano. Se mantuvo el contenido del matraz continuamente agitado por 4 horas a temperatura ambiente.

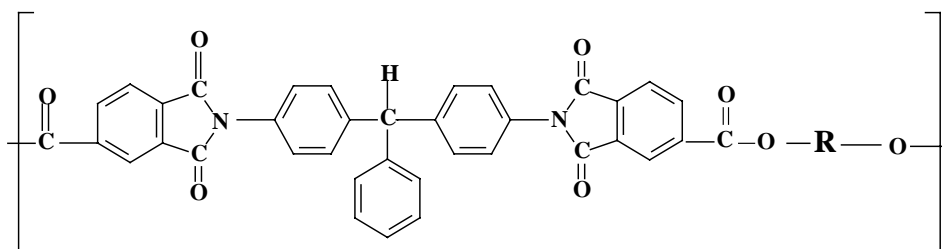
Después se adicionó 1.6665 g de Bisfenol A (7.3×10^{-3} mol) y 0.064 g de DBTO como catalizador y se elevó la temperatura a 130 °C y se mantuvo constante por una hora, después de este periodo la temperatura se elevó lentamente a 195°C +/- 5 °C y se mantuvo constante por 6 horas, durante la última hora se aplicó vacío para facilitar la reacción de policondensación. Trascurrido este tiempo la reacción fue enfriada a temperatura ambiente y la poliéster-imida fue aislada por precipitación en agua fría, se filtró y se lavó con metanol. El rendimiento fue del 80 %.

2.5 Síntesis de Poliéster-Imidas (Método B).

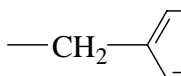
En el método B, se lleva a cabo una reacción de esterificación a partir de un monómero previamente sintetizado el ácido diimido-dicarboxílico, DIDA, conteniendo grupos imida -[N,N'-(4,4'-trifenilmetano)bistrimelitimida]-.



Este monómero bifuncional luego fue puesto dentro de la reacción de poliesterificación con tres diferentes dioles: a) etilenglicol, b) 1,4-bencenodimetanol, c) bisfenol A, para obtener las correspondientes poliéster-imidas PEI-29, PEI-23, y PEI-15. (Las estructuras de los polímeros están presentadas en la figura 2.5)



Donde **R**: Etilenglicol — CH₂—CH₂ —

1,4'-bencenodimetanol — CH₂——CH₂—

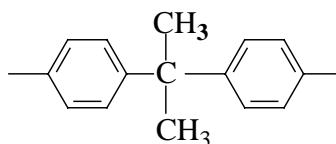
Bisfenol A ——

Figura 2.5 Poliéster-imidas a partir del ácido diimido-carboxílico, DIDA.

2.5.1 Síntesis de la Poliéster-imida PEI-29 a partir del (DIDA) y etilenglicol (Método B).

La poliéster-imida fue sintetizada por reacción de esterificación entre el ácido diimido-dicarboxílico (DIDA) y el etilenglicol, usando N-metil-2-pirrolidona como disolvente como se muestra en la figura 2.5.1

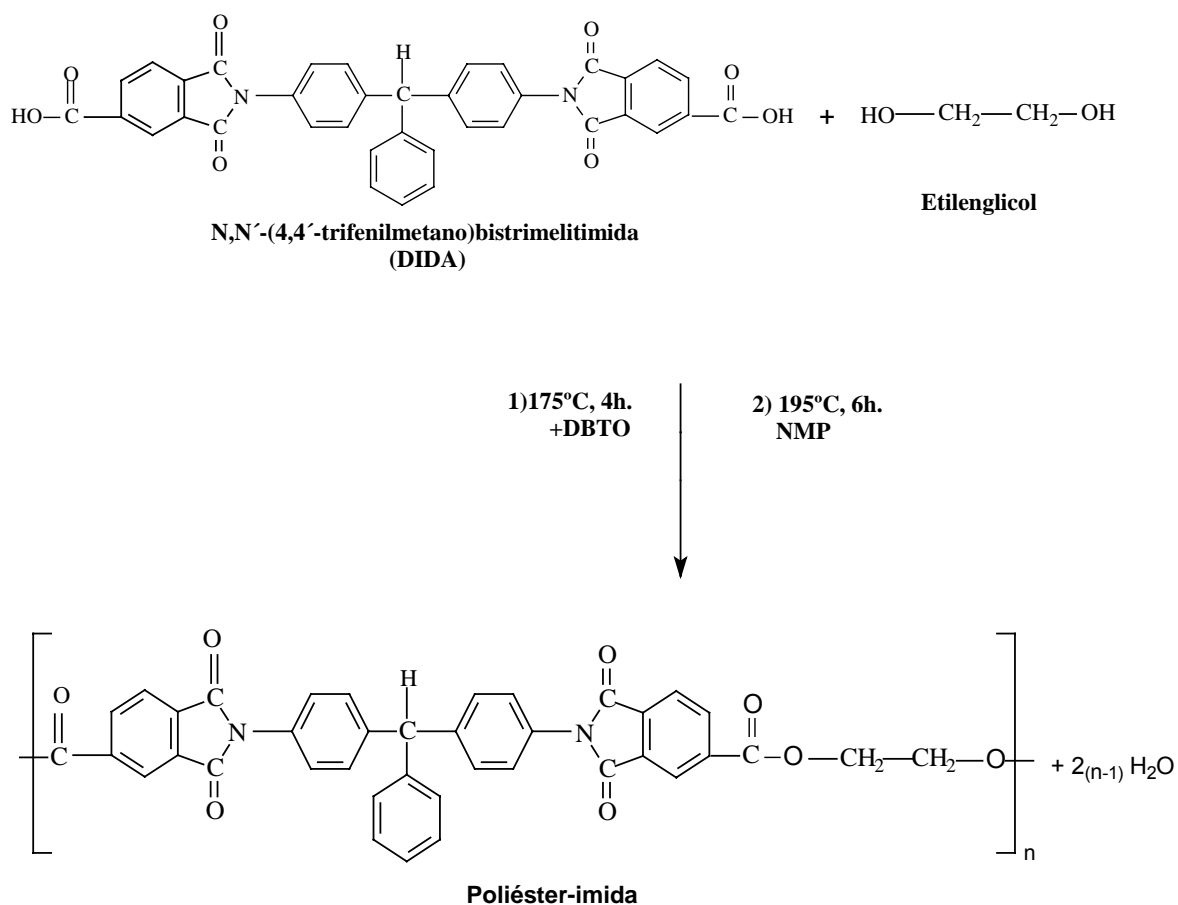


Figura 2.5.1. Poliéster-imida a partir del DIDA más etilenglicol.

Un matraz redondo de tres bocas se equipó con termómetro, un tubo de entrada de flujo de nitrógeno (N_2), condensador con un adaptador de vacío al final, se pesó en una relación estequiométrica con un mol del diol y un mol de la DIDA., es decir se pesa 0.9599 g (1.5×10^{-3} mol) de la DIDA y se disuelve en 7 ml de N-metil-2-pirrolidona con agitación magnética, a la solución de la DIDA se le adiciona 0.0956 g (1.5×10^{-3} mol) de etilen glicol anhidro y 0.010 g (4×10^{-5} mol) de óxido de dibutil estaño (DBTO) como catalizador .

La temperatura fue elevada lentamente hasta 175 ± 5 °C y se mantuvo ahí por cuatro horas, con agitación constante, después la temperatura se elevó a 195 ± 5 °C y se mantuvo por seis horas en la última hora se aplicó vacío para remover el agua y 2ml de disolvente, con lo cual la solución queda a una concentración aproximadamente de 20 % (peso / volumen) en sólidos.

Se observó la formación de una solución café, que incremento su viscosidad con el tiempo. El contenido del matraz fue enfriado a temperatura ambiente y la poliéster-imida fue aislada por precipitación en metanol frío.

El producto que se obtiene se filtra y se lava repetidas veces con agua caliente y metanol caliente, se seca a vacío (10^{-4} mm Hg) a 150°C por 4 horas, se obtuvo un rendimiento del 83%.

2.5.2 Síntesis de la Poliéster-imida PEI-23 a partir del DIDA y 1,4-bencenodimetanol, (Método B).

La poliéster-imida fue sintetizada por reacción de esterificación entre el ácido diimidodicarboxílico (DIDA) y el 1,4-bencenodimetanol, usando N-metil-2-pirrolidona como disolvente como se muestra en la figura 2.5.2

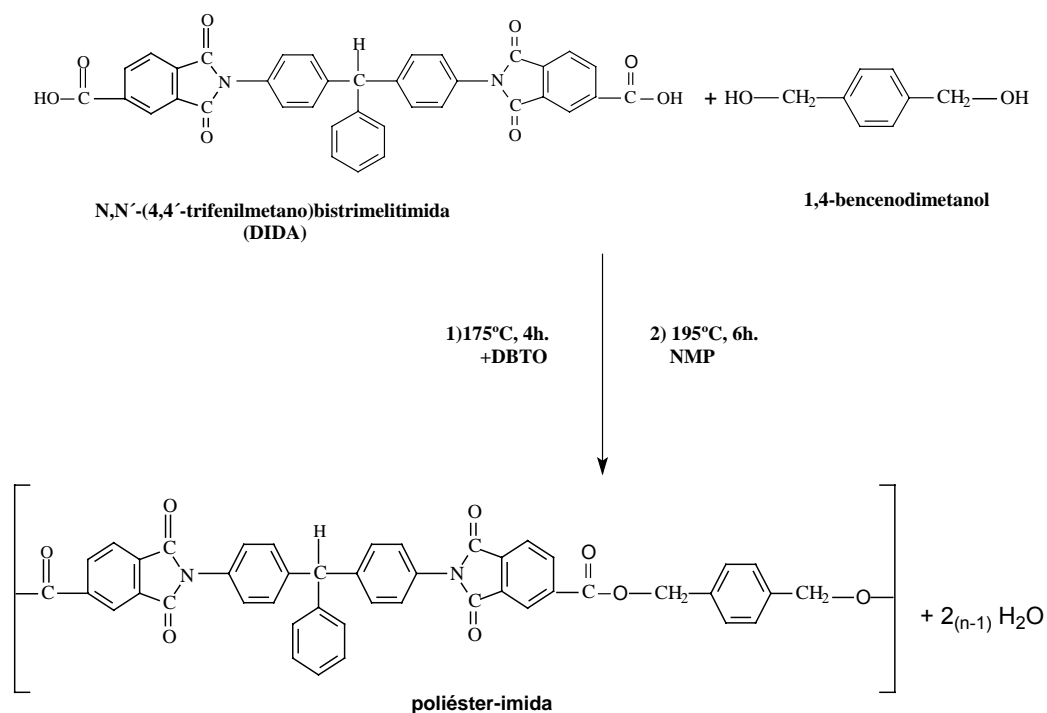


Figura 2.5.2 Poliéster-imida a partir del DIDA más 1,4-bencenodimetanol

En un matraz redondo de tres bocas equipado con termómetro, tubo de entrada de flujo de nitrógeno (N_2), condensador con un adaptador de vacío al final, se pesó

0.9599 g (1.5×10^{-3} mol) de la DIDA en 7 ml de N- metil-2-pirrolidona con agitación magnética, a la solución de la DIDA se le adicionó 0.2072 g (1.5×10^{-3} mol) de 1,4-bencenodimetanol y 0.011 g de óxido de dibutil estaño (DBTO) como catalizador.

La temperatura fue elevada lentamente hasta 175 ± 5 °C y se mantuvo ahí por cuatro horas, con agitación constante, después la temperatura se elevó a 195 ± 5 °C y se mantuvo por seis horas, en la última hora se aplicó vacío para remover el agua y 2 ml de disolvente, con lo cual la solución queda a una concentración aproximadamente de 20 % (peso / volumen) en sólidos.

Se observó la formación de una solución café, que incremento su viscosidad con el tiempo. El contenido del matraz fue enfriado a temperatura ambiente y la poliéster-imida fue aislada por precipitación en metanol frío.

El producto que se obtiene se filtra y se lava repetidas veces con agua caliente y metanol caliente, se seca a vacío (10^{-4} mm Hg) a 150°C por 4 horas, se obtuvo un rendimiento 85%.

2.5.3 Síntesis de la Poliéster-imida PEI-15 a partir del (DIDA) y Bisfenol A (Método B).

La poliéster-imida fue sintetizada por reacción de esterificación entre el ácido diimidodicarboxílico (DIDA) y el Bisfenol A, usando N-metil-2-pirrolidona como disolvente como se muestra en la figura 2.5.3

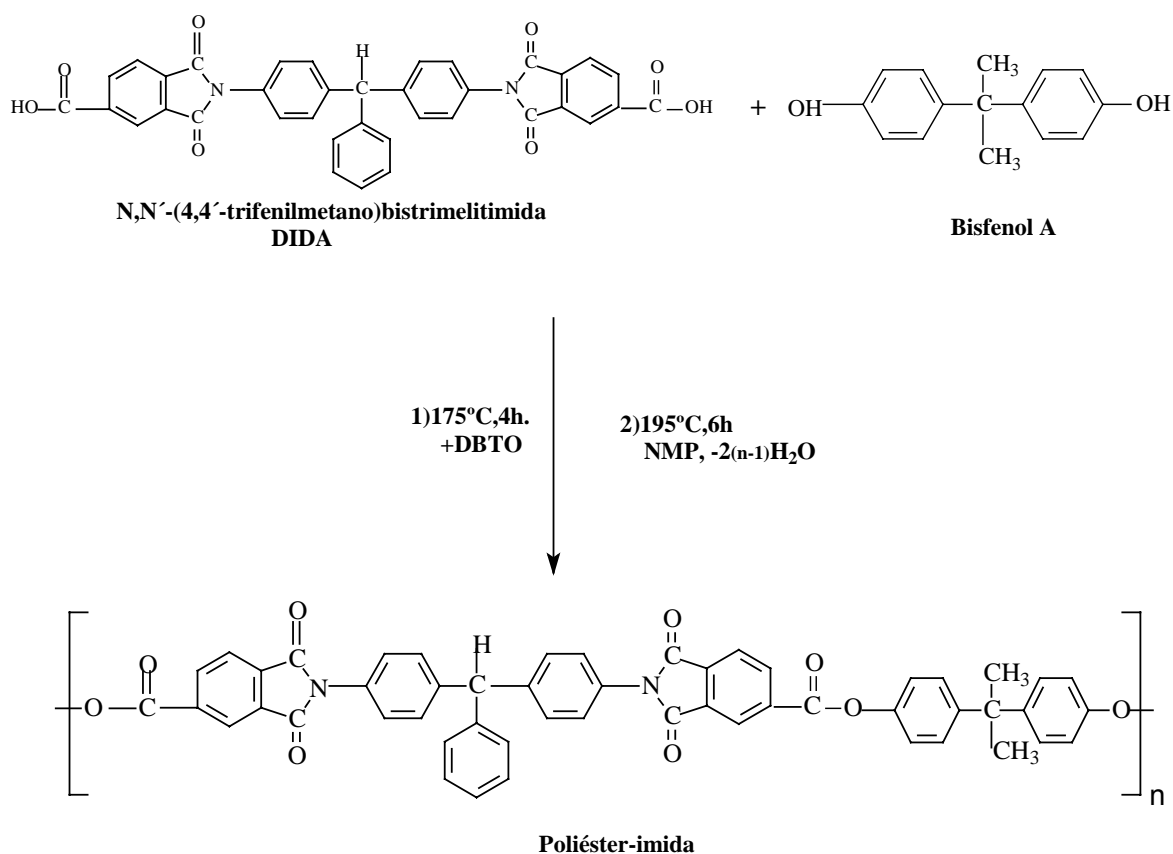


Figura 2.5.3 Poliéster-imida a partir de DIDA más Bisfenol A

En un matraz redondo de tres bocas equipado con termómetro, tubo de entrada de flujo de nitrógeno (N_2), condensador con un adaptador de vacío al final. Se pesó 0.9599 g (1.5×10^{-3} mol) de la DIDA en 7 ml de N- metil-2-pirrolidona con

agitación magnética, a la solución de la DIDA se le adicionó 0.3424 g (1.5×10^{-3} mol) de Bisfenol A y 0.013 g de óxido de dibutil estaño (DBTO) como catalizador.

La temperatura fue elevada lentamente hasta 175 ± 5 °C y se mantuvo ahí por cuatro horas, con agitación constante, después la temperatura se elevó a 195 ± 5 °C y se mantuvo por seis horas en la última hora se aplicó vacío para remover el agua y 2 ml de disolvente, con lo cual la solución queda a una concentración aproximadamente de 20 % (peso / volumen) en sólidos.

Se observó la formación de una solución café, que incremento su viscosidad con el tiempo. El contenido del matraz fue enfriado a temperatura ambiente y la poliéster-imida fue aislada por precipitación en metanol frío.

El producto que se obtiene se filtra y se lava repetidas veces con agua caliente y metanol caliente, se seca a vacío (10^{-4} mm Hg) a 150°C por 4 horas, se obtuvo un rendimiento del 87%.

2.6 Síntesis de Poliéster-Imidas (Método C).

Para el método C, se sintetizaron tres monómeros previamente, cada monómero contiene dos grupos dianhídridos funcionales en los extremos y dos grupos éster provenientes del diol usado en la síntesis, como se muestra en la figura 2.6

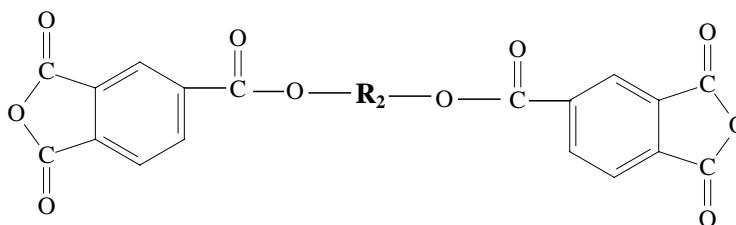


Figura 2.6 monómero Dianhídrido-diéster, donde R_2 proviene del diol.

De la policondensación por el método (C) del 4,4'-diaminotriphenilmetano con los dianhidridos sintetizados previamente: 1) Dianhídrido etilen-bis(trimelitato), 2) Dianhídrido 2,2-bis(p-trimelitoximetil)fenil, 3) Dianhídrido 2,2bis(p-trimelitoxifenil)propano se obtienen las poliéster-imidas, PEI-39, PEI-40, y PEI-34 respectivamente.

La reacción de estos monómeros con la diamina 4,4'-diaminotriphenilmetano procede primero la formación del ácido poliámico (APA), el cual cuando se calienta es convertido a la imida cíclica con desprendimiento de agua, obteniéndose la poliéster-imida correspondiente

Esquema general de la poliéster-imida a partir del método C, ver Figura 2.6.1

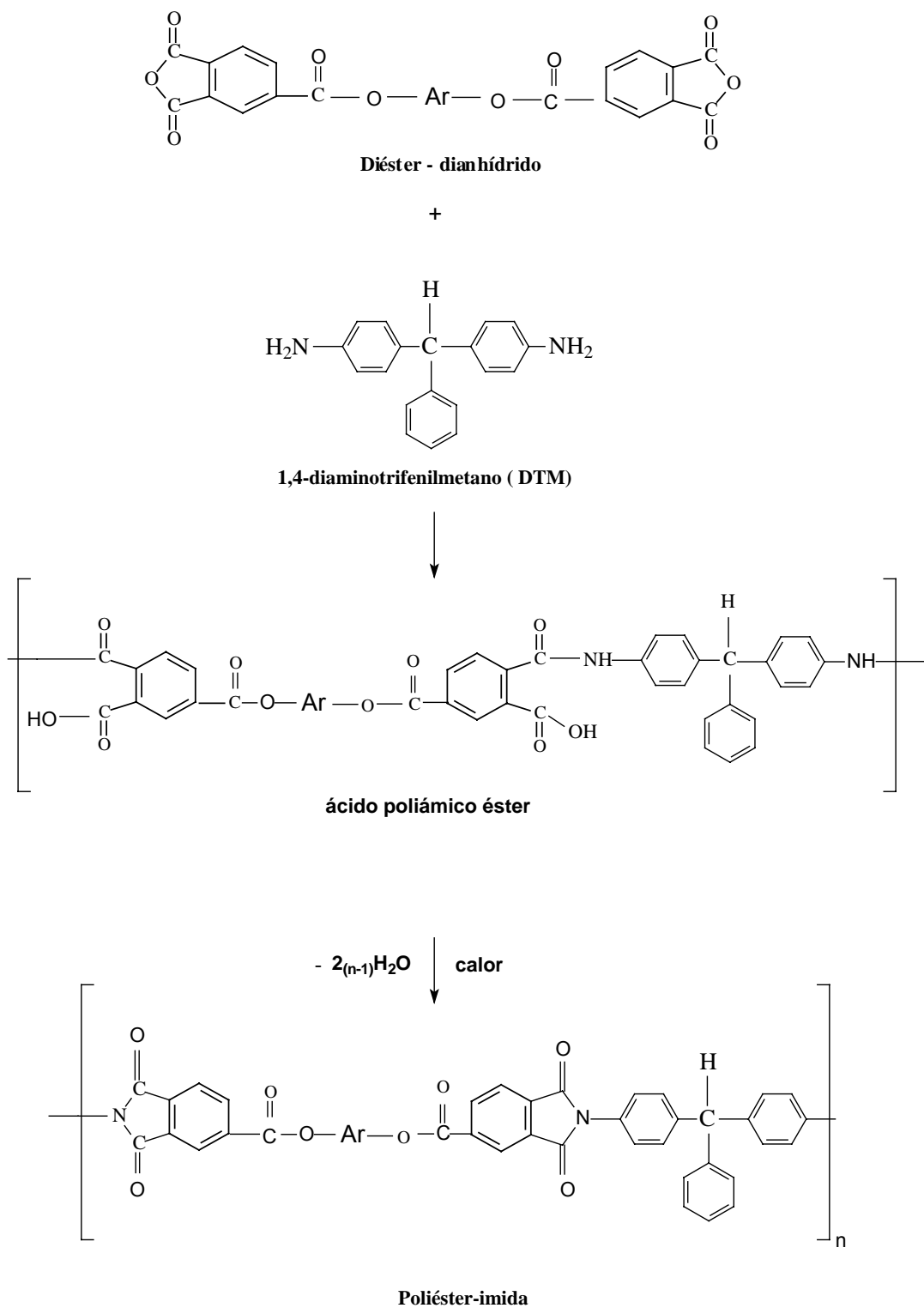


Figura 2.6.1 Formación de la Poliéster-imida a partir del dianhídrido + diamina.

2.6.1. Síntesis de la Poliéster-imida PEI-39 a partir del Dianhídrido etilen-Bis(trimelitato) más 4,4'-diaminotrifenilmetano

(Método C)

La reacción del Dianhídrido etilen-Bis(trimelitato) más 4,4'-diaminotrifenilmetano procede de acuerdo la figura 2.6.2, primero existe la formación del ácido poliámico (APA), el cual cuando se calienta es convertido a la imida cíclica con desprendimiento de agua. Detalles de la síntesis se encuentran reportados en la literatura [13,19].

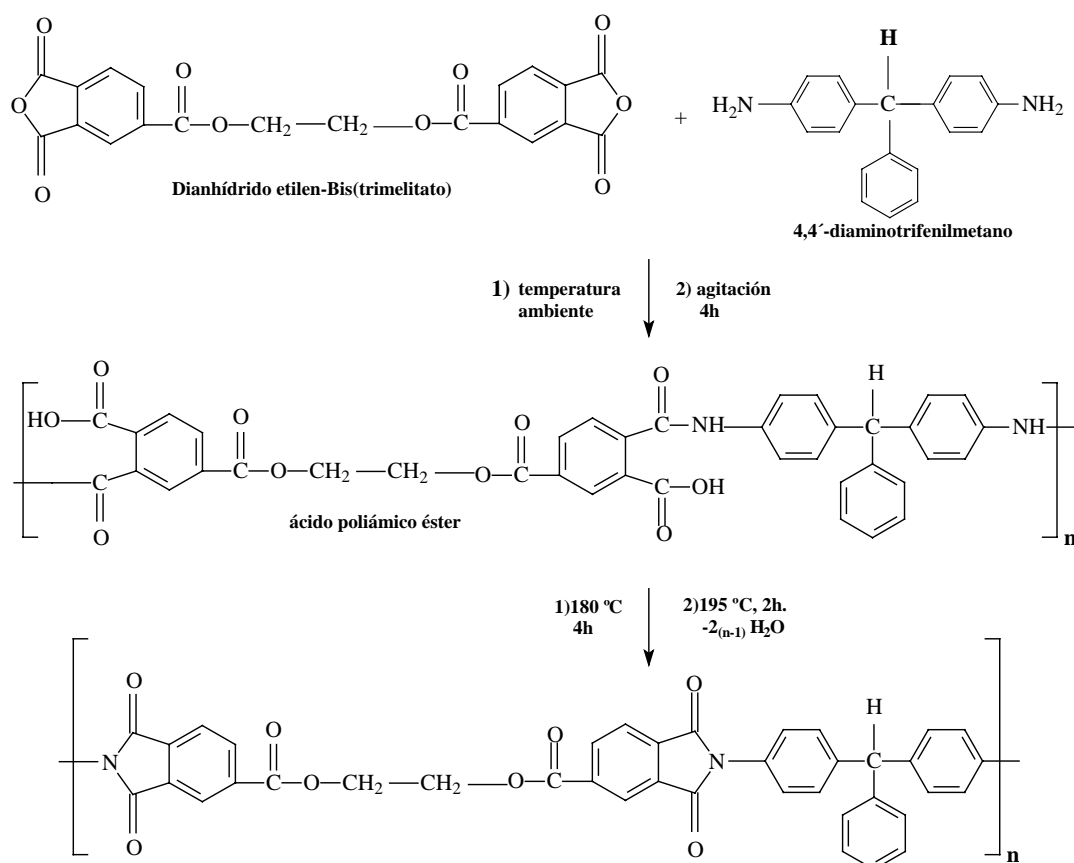


Figura 2.6.2. Poliéster-imida PEI-39 a partir del Dianhídrido etilen-Bis(trimelitato) más 4,4'-diaminotrifenilemetano.

En un matraz de tres bocas equipado con termómetro, tubo para flujo de nitrógeno (N₂), condensador con adaptador para vacío, se colocaron 0.697 g (1.7×10^{-3} mol) de dianhídrido etilen-Bis(p-trimelitato) y 0.4664 g (1.7×10^{-3} mol) del 4,4'-diaminotrifenilmetano, en 7 ml de N-metil-2-pirrolidona (NMP), se mantuvo la reacción a temperatura ambiente con agitación constante por un periodo de cuatro horas, manteniendo una solución homogénea.

Trascurrido este tiempo la temperatura fue elevada a 180 °C y se mantuvo constante por cuatro horas, el vacío fue aplicado durante las dos últimas dos horas para favorecer la reacción de condensación, y se mantuvo en reflujo a temperatura de 195 °C +/- 5 °C por dos horas.

El sistema fue enfriado a temperatura ambiente y el contenido de la reacción fue vertido en agua fría, para aislar la poliéster-imida, filtrado y lavado con metanol, se obtuvo un rendimiento del 80%.

2.6.2. Síntesis de la Poliéster-imida PEI-40 a partir del Dianhídrido 2,2'-Bis(p-trimelitoximetil)fenil más 4,4'-diaminotrifenilmetano

(Método C)

La reacción del Dianhídrido 2,2'-Bis(p-trimelitoximetil)fenil más 4,4'-diaminotrifenilmetano procede de acuerdo la figura 2.6.3, primero existe la formación del ácido poliámico (APA), el cual cuando se calienta es convertido a la imida cíclica con desprendimiento de agua.

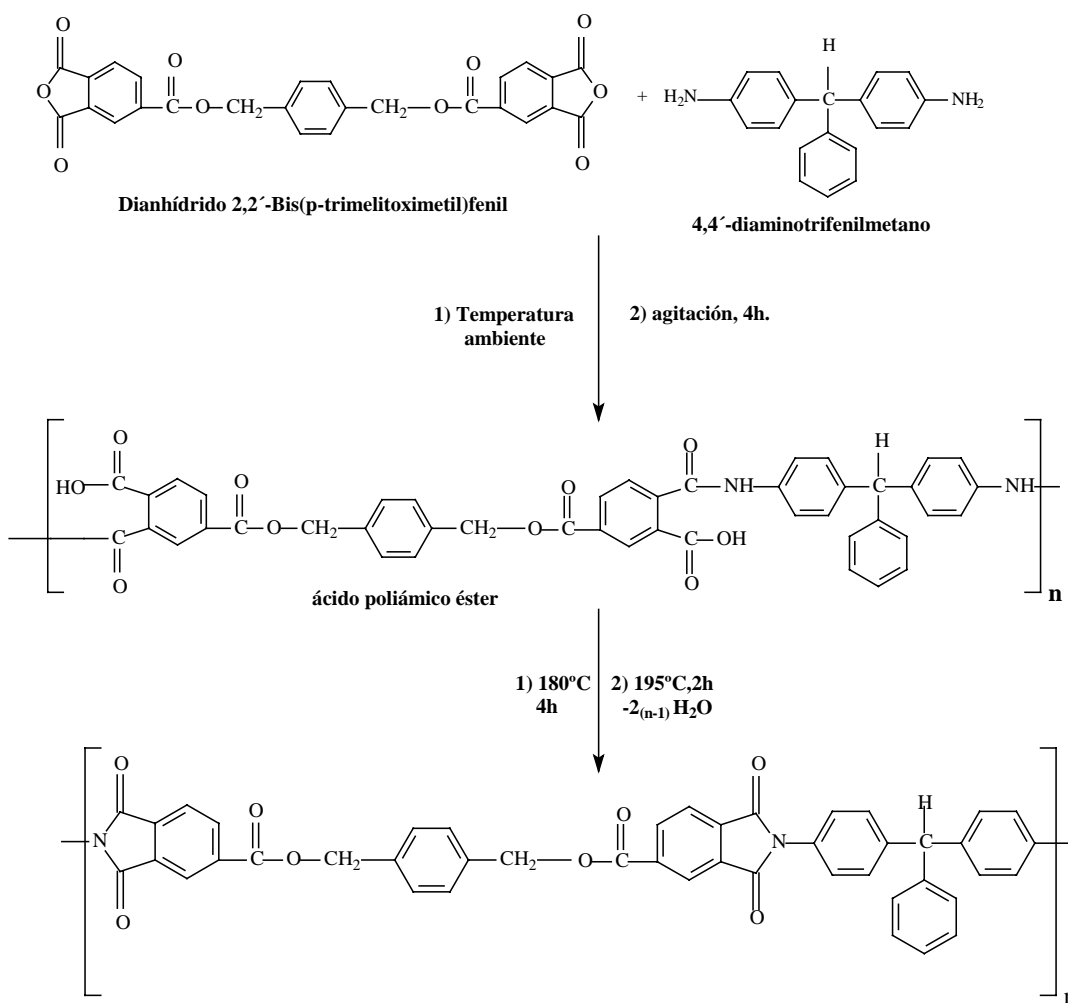


Figura 2.6.3 Poliéster-imida PEI-40 a partir del Dianhídrido 2,2'-Bis(p-trimelitoximetil)fenil más una diamina.

En un matraz de tres bocas equipado con termómetro, tubo para flujo de nitrógeno (N_2), condensador con adaptador para vacío, se colocaron 0.8262 g (1.7×10^{-3} mol) de dianhídrido 2,2-Bis(p-trimelitoximetil)fenil y 0.4664 g (1.7×10^{-3} mol) del 4,4'-diaminotrifenilmetano, en 7 ml de N-metil-2-pirrolidona (NMP), se mantuvo la reacción a temperatura ambiente con agitación constante por un periodo de 4 horas, manteniendo una solución homogénea.

Trascurrido este tiempo la temperatura fue elevada a 180°C y se mantuvo constante por cuatro horas, el vacío fue aplicado durante las últimas dos horas para favorecer la reacción de condensación, y se mantuvo en reflujo a temperatura de $195^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ por dos horas.

El sistema fue enfriado a temperatura ambiente y el contenido de la reacción fue vertido en agua fría, para aislar la poliéster-imida, filtrado y lavado con metanol, se obtuvo un rendimiento 80.5%.

2.6.3. Síntesis de la Poliéster-imida PEI-34 a partir del Dianhídrido 2,2'-Bis(p-trimelitoxifenil)propano más 4,4'-diaminotrifenilmetano

(Método C)

La reacción del Dianhídrido 2,2'-Bis(p-trimelitoxifenil)propano + 4,4'-diaminotrifenilmetano procede de acuerdo la figura 2.6.4, primero existe la formación del ácido poliámico (APA), el cual cuando se calienta es convertido a la imida cíclica con desprendimiento de agua, Detalles de la síntesis se encuentran reportados en la literatura [13, 17].

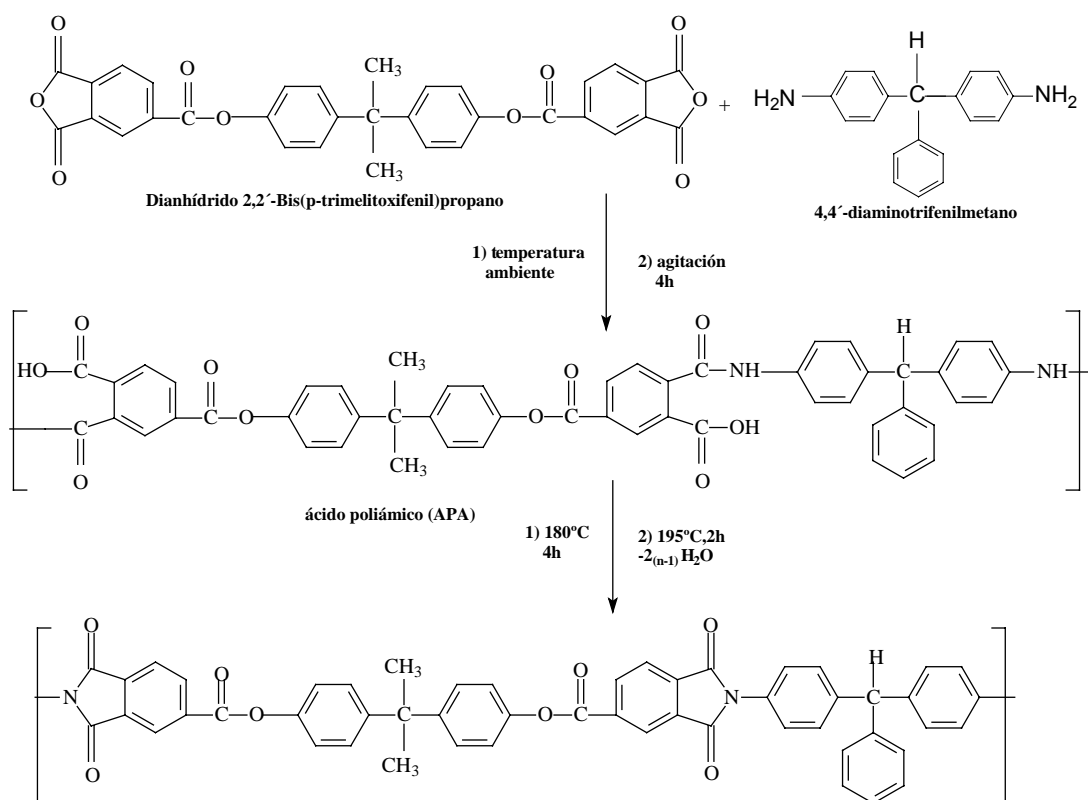


Figura 2.6.4 Poliéster-imida PEI-34 a partir del Dianhídrido 2,2'-Bis(p-trimelitoxifenil)propano más 4,4'-diaminotrifenilmetano

En un matraz de tres bocas equipado con termómetro, tubo para flujo de nitrógeno (N_2), condensador con adaptador para vacío, se colocaron 0.9792 g (1.7×10^{-3} mol) de dianhídrido 2,2-Bis(p-trimelitoxifenil)propano y 0.4664 g (1.7×10^{-3} mol) del 4,4'-diaminotrifenilmetano, en 7 ml de N-metil-2-pirrolidona (NMP), se mantuvo la reacción a temperatura ambiente con agitación constante por un periodo de 4 horas, manteniendo una solución homogénea.

Trascurrido este tiempo la temperatura fue elevada a 180 °C y se mantuvo constante por cuatro horas, el vacío fue aplicado durante las dos últimas dos horas para favorecer la reacción de condensación, y se mantuvo en reflujo a temperatura de 195 °C \pm 5 °C por dos horas.

El sistema fue enfriado a temperatura ambiente y el contenido de la reacción fue vertido en agua fría, para aislar la poliéster-imida, se filtró y lavó con metanol, se obtuvo un rendimiento del 80%.

2.7 Métodos de Caracterización de las Poliéster-Imidas.

2.7.1 Solubilidad

La solubilidad se midió de acuerdo al siguiente procedimiento [20]. Se colocaron 0.5 g de poliéster-imida en 5 ml de disolvente en un tubo de ensayo (concentración de 10% peso / volumen) y se agitó. Esto se realizó para cada disolvente formando una tabla donde: si el polímero es soluble a temperatura ambiente colocamos en la tabla (++), si fue necesario calentar en un baño maría (+/-), y si es insoluble (-). Se observó que la mayoría de las PEIs fueron solubles en disolventes orgánicos. En cuanto se colocó la muestra y se agitó se disolvió de inmediato.

2.7.2 Viscosidad inherente

La viscosidad inherente, $[\eta]_{inh}$, de las poliéster-imidas se emplea como medida indirecta del peso molecular [60]. Ésta se determinó en soluciones de la poliéster-imida en N,N'-dimetilacetamida DMAc 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 ± 0.01 °C.

Los valores de la viscosidad inherente $[\eta_{inh}]$, se calcularon de acuerdo con la ecuación.[106]

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

Donde:

η_{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)

2.7.3 Punto de fusión

Los puntos de fusión se midieron en un aparato Electrotermal 9100. Se utilizó como primera referencia la pureza de algunos reactivos y la pureza de los monómeros algunos previamente descritos en la literatura. Para éste propósito también se utilizó análisis DSC.

2.7.4 Análisis por Infrarrojo, FTIR

Los datos de espectroscopia infrarroja FTIR se adquirieron utilizando un equipo Bruker Equinos 55 en modo de transmisión. Esta técnica se usó para la caracterización de la estructura química, que en el caso de los polímeros en forma de polvos secos se unieron con KBr para formar una pastilla.

2.7.5 Análisis Termogravimétrico, TGA

Para el análisis de las propiedades térmicas se usó un analizador termogravimétrico de TA Instruments modelo 2950. La adquisición de los datos se llevó a cabo en flujo de nitrógeno gaseoso a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min.

2.7.6 Análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido, DSC

Las propiedades térmicas de los materiales que son importantes determinar son el valor de la temperatura de transición vítrea, el punto de fusión. Se empleó un aparato DSC de marca TA Instruments modelo 2920. La adquisición de datos se llevó a cabo en flujo de nitrógeno gaseoso a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

2.7.7 Análisis por Resonancia Magnética Nuclear, RMN

Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C fueron obtenidos con un equipo *Bruker Avance* 400, con una frecuencia de 400 MHz y 300MHz. El equipo cuenta con un magneto de 9.3950 T, además de un “software” XWIN-NMR 3.0 que permite la fácil manipulación de los espectros, usando parámetros de adquisición estándares. Para las poliéster-imidas las mediciones se hicieron en solución (dimetilsulfoxido deuterado DMS_d).

La resonancia magnética nuclear protónica (RMN ^1H), permite la cuantificación de los protones de cada uno de los materiales, siendo diferente señal que emiten cada uno de ellos.

2.7.8 Análisis por Difracción de Rayos X.

Las medidas fueron hechas a temperatura ambiente utilizando los modos de transmisión en un equipo *Broker QAXS D8-Advance*, que tiene una fuente de radiación $\text{CuK}\alpha$ que fue operada a 35kV y 30 mA. Se empleo una rejilla de divergencia de 1° junto con rejillas en la parte de la entrada al detector de 0.5° . Todas las medidas se realizaron en el modo $\theta/2\theta$. Los datos de 2θ fueron adquiridos a intervalos de 0.01° de 2 a 50° y una velocidad de barrido de 0.1° (2θ)/min.

Capítulo 3

Resultados y Discusión

En este capítulo reportamos los resultados obtenidos en el desarrollo de Poliéster-imidas (PEI)s lineales aromáticas conteniendo en su estructura química unidades del 4,4'-diaminotrifenilmetano, siguiendo el esquema 2.3.1 previamente mencionado en el capítulo 2. Los tres métodos de síntesis han sido reportados en la literatura científica [11-13, 17-21] por varios autores son: (A) policondensación directa del anhídrido trimelítico con una diamina y un diol, (B) poliesterificación de un ácido dicarboxílico conteniendo grupos imida con un diol, (C) reacción de policondensación entre un dianhídrido conteniendo grupos éster y una diamina.

3.2.1 Confirmación de la estructura química de la Bisimida [N, N'-(4, 4'-trifenilmetano)bistrimelitimida] También llamada DIDA.

El logro más importante de esta investigación fue la síntesis de este monómero soluble que es la base de la formación de las PEIs aromáticas procesables con los mejores pesos moleculares, con un gran potencial de desarrollo en la aplicación de barnices magneto, en base a poliéster-imidas y poliamida-imidas.

La bisimida, **DIDA**, no se encontró reportada anteriormente, aquí reportamos el análisis de su estructura química por medio de las técnicas de espectroscopia, infrarroja, **FTIR**, por transmisión, y por resonancia magnética nuclear, **RMN** de ^1H , y de ^{13}C , así como el **DEPT** en solución, a partir de estos análisis se confirma plenamente la estructura química de este monómero soluble en los principales disolventes orgánicos.

La nueva bisimida [N, N'-(4, 4'-trifenilmetano)bistrimelitimida] fue preparada por la reacción de condensación de los moles de anhídrido trimelítico con un mol del 4,4'-diaminotrifetilmetano. (la estructura es mostrada en la fig. 3.1). Este monómero altamente aromático y soluble al tener dos grupos carboxílos funcionales ha demostrado tener una gran utilidad en la síntesis de Poliamida-imidas y poliéster-imidas, estas últimas forman el centro de nuestra investigación,

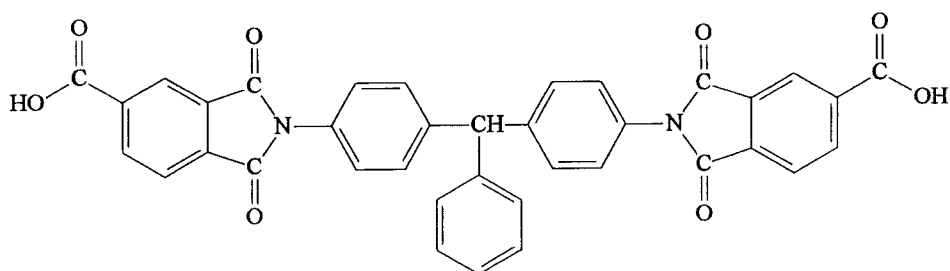


Fig. 3.1 Bisimida [N, N'-(4, 4'-trifenilmetano)bistrimelitimida]

donde los grupos carboxílicos entran en una reacción de poliesterificación con grupos hidroxilo a partir de tres dioles diferentes, formando las correspondientes poliéster-imidas.

A partir del análisis de la espectroscopia infrarroja, se obtuvo el espectro FTIR de la bisimida, DIDA, como se muestra en la figura 3.2.1, Las asignaciones probables en el espectro FTIR correspondiente al heterociclo imídico se asignaron tomando como referencia investigaciones precisas realizadas en este campo, por Ishida H. and Snyder R. [111,112,123], para una poliimida conocida: Poli[N,N'-(bisfenoxifenil)piromelitimida, PI(PMDA-ODA), ver figura 3.2.0

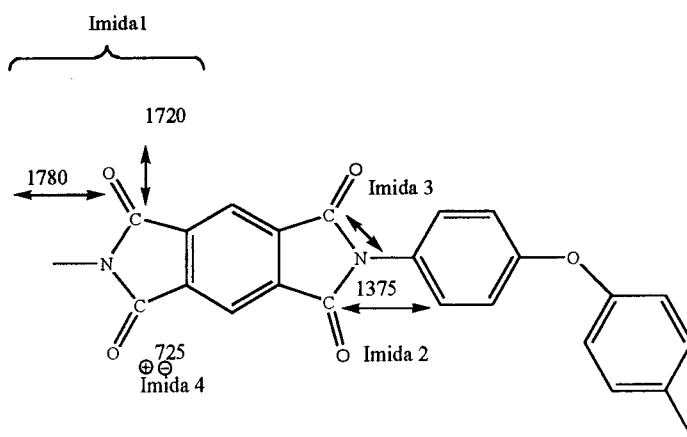


Figura 3.2.0 Vibraciones asignadas al grupo imídico, PI(PMDA-ODA)

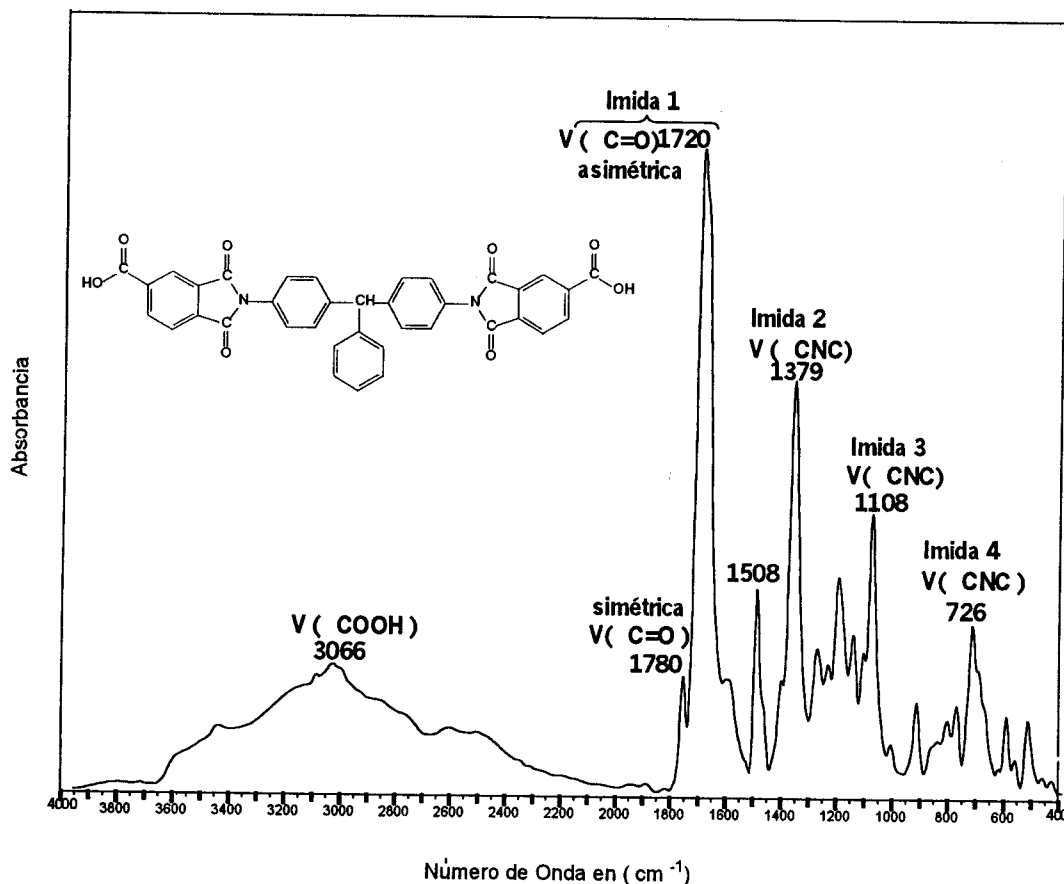


Figura 3.2.1 Espectro de absorción FTIR de la bisimida, (DIDA).

Las asignaciones probables en el espectro FTIR, para el monómero DIDA, confirman las absorciones características de los grupos imida. Allí se puede observar una absorción fuerte y amplia alrededor de los 2400-3500 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones de los grupos carboxilo, $\nu(\text{COOH})$ principalmente, y para las vibraciones asignadas al grupo imídico están:

- Imida 1 : $\nu(\text{C=O})$ asimétrica en 1720 cm^{-1} , y $\nu(\text{C=O})$ simétrica a 1780 cm^{-1}
- Imida 2: $\nu(\text{CNC})$ axial en 1379 cm^{-1}
- Imida 3: $\nu(\text{CNC})$ transversal en 1108 cm^{-1}
- Imida 4: $\nu(\text{CNC})$ en 726 cm^{-1}

Existen varios trabajos que parten de ácidos diimido-dicarboxílicos y los datos de asignación de bandas tanto para grupos imida solos como en los monómeros bisimida, corresponden con la estructura, varios autores reportan el intervalo de los grupos funcionales que nos ha permitido la probable asignación de bandas en nuestros polímeros, entre ellos están Ishida H, Kishanprasad R., y Yang C., Singh D., [20, 21, 111, 112, 113].

Una débil banda aparece a 1671 cm^{-1} y se le asigna a la absorción del Carbonilo [70], a partir de las anteriores fuentes se hicieron las asignaciones probables las cuales corresponden a la estructura de la DIDA por la técnica de espectroscopia infrarroja TFIR.

La estructura química del ácido diimido-dicarboxílico (DIDA) fue confirmada por el análisis elemental de los espectros de $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6); $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6); y quedo plenamente confirmada su estructura química a partir de sus desplazamientos químicos de ^{13}C con acoplamiento a protones en el espectro **DEPT** (*Distortionales Enhancement by Polarization Transfer*).

Los valores de los desplazamientos químicos de varios protones son mostrados en el espectro $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6) del ácido diimido-dicarboxílico (DIDA). Las relaciones integradas de los diferentes protones fueron consistentes con su estructura química como lo muestra la figura 3.5

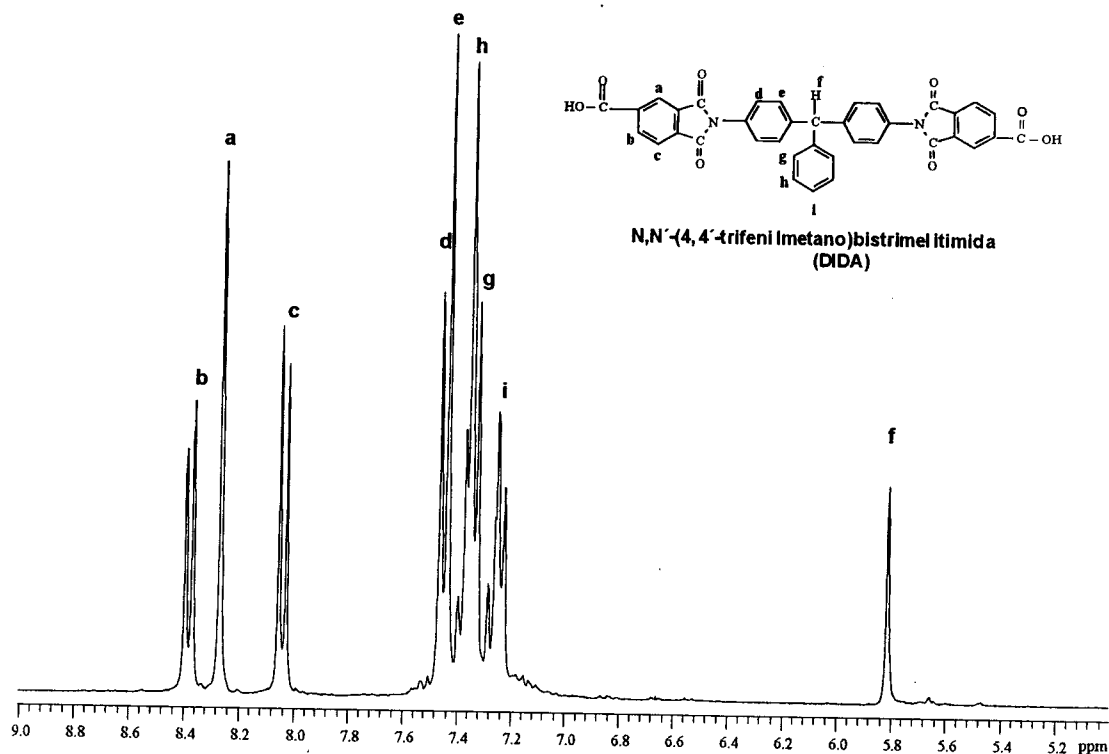


Figura 3. 5 Espectro ¹H-NMR (DMSO-d₆) del ácido diimido-dicarboxílico (DIDA) en ppm

Los protones aromáticos ("a", "b", "c") de las unidades trimelitimidadas son encontrados en bajos campos comparados con los protones ("d" y "e", "g", "h", "i") de las unidades de la diamina de los ácidos diimido-dicarboxílicos.

El protón "a" el cual está en posición orto a ambos carbonilos al del grupo carbonil y al del grupo imida, aparece como un singulete a δ 8.27 ppm, el protón "b" en posición orto al grupo carboxilo y meta al grupo carbonil imida aparece como un doblete a δ 8.39 y 8.37 ppm; y el protón "c" en posición meta al grupo carbonil y orto al grupo imida tiene un doblete a δ 8.05 y 8.03 ppm. Los protones aromáticos "d" y "e" de las unidades diamina son encontrados como dobletes a δ 7.46-7.43, y 7.35 y 7.33 ppm, así como las otras señales "g, h, i", son debidas al grupo lateral aromático del trifenil en δ 7.29 al 7.23 ppm. Así mismo observamos

un singlete δ 5.81 ppm debido al protón "f" que esta en el carbono del metano en la diamina. Estos desplazamientos químicos corresponden con la asignación hecha a la estructura del ácido diimido-dicarboxílico, señales que corresponden a este tipo de ácidos reportadas por otros autores y a la diamina [20,21,29,70,116].

| ¹³ C: Grupo funcional | δ (ppm) | ¹³ C: Grupo funcional | δ (ppm) |
|----------------------------------|----------------|----------------------------------|----------------|
| Carbonilo en Imidas | 173-174 | Carbono del benceno | 128.5 |
| Carbonilo en ácidos carboxílicos | 166-185 | Aromáticos sustituidos | 110-170 |

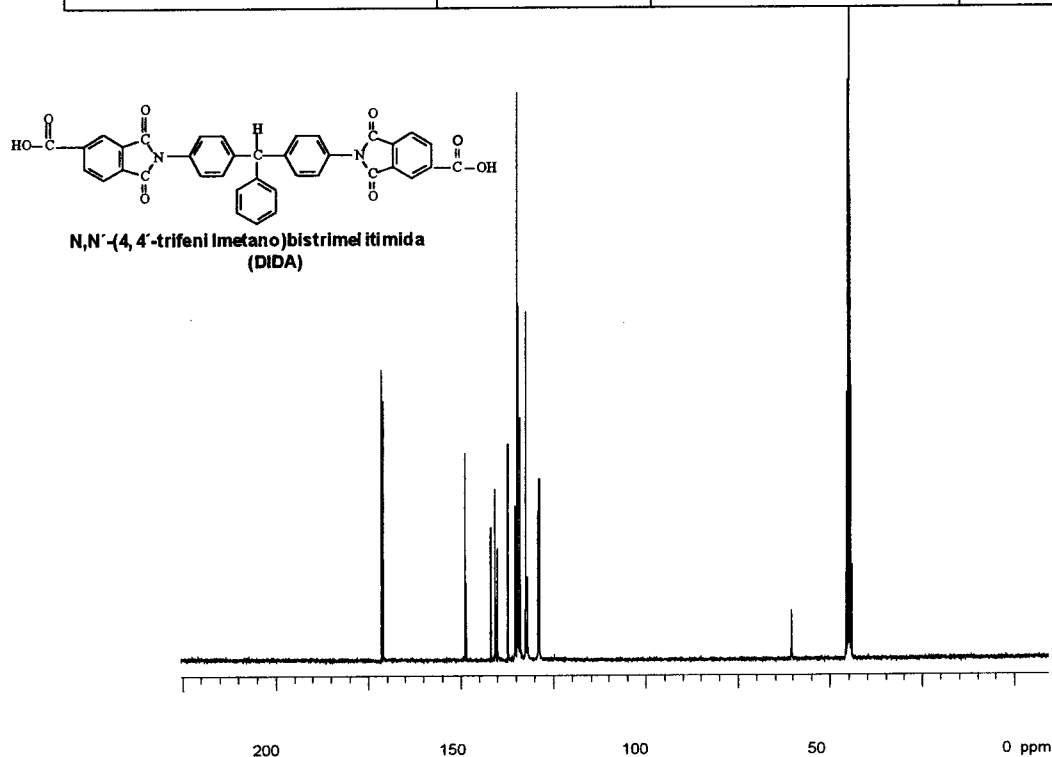


Figura 3.6 Espectro ¹³C-NMR (DMSO-d₆), del ácido diimido-dicarboxílico (DIDA), en ppm. Los valores de los desplazamientos químicos de varios carbonos son mostrados en el espectro ¹³C-NMR (DMSO-d₆) del ácido dimido-dicarboxílico (DIDA): δ 55.09, 123.29, 123.62, 126.46, 127.03, 128.46, 128.96, 129.37, 129.92, 131.86, 134.68, 135.33, 136.50, 143.05, 143.43, 165.64, 166.10, 173.26 estas señales fueron consistentes con su estructura química, como se muestra en la figura 3.6.

Los resultados reportados en la tabla 3.2.2 confirman las estructuras obtenidas a partir de los diferentes dianhídridos, teniendo en común la diamina 4,4'-diaminotrifenilmetano.

Como se menciona anteriormente el grupo heterociclo imídico fue investigado por estudios de FTIR por Ishida [111,112] y otros investigadores han hecho referencia a estas investigaciones y a los grupos éster incluidos ambos en la cadena principal del polímero los que corresponden a estos grupos funcionales [13, 53, 64, 68, 113, 114] de acuerdo con estos estudios se hicieron las asignaciones probables las cuales confirman las estructuras correspondientes a las poliéster-imidas que se están reportando.

La fuerte vibración del carbonilo asimétrico de la imida 1 se sobrepone a la banda asignada al carbonilo del grupo éster que se ha reportado en un intervalo de 1700-1740 cm^{-1} por varios autores [13,113] y 1250-1300 cm^{-1} para las vibraciones (C-O-R) asignadas por Singh [113] entre otros que también han reportado bandas características (C-O-C) a 1075-1214 cm^{-1} [75].

A partir de los resultados reportados en ambas tablas se observa que el método no afecta en forma significativa la absorción que presenta la estructura química en las tres diferentes poliéster-imidas.

3.3.Solubilidad.

Como ya hemos mencionado las poliimididas presentan dificultad para ser solubles en la mayoría de los disolventes, independientemente de la ruta de síntesis empleada [1,4] esta característica la han atribuido a su alto grado de empaquetamiento molecular, producto de la gran interacción intermolecular entre las cadenas, para salvar esta dificultad se han puesto en marcha varias estrategias conocidas universalmente [48-50] entre ellas se han desarrollado las poliéster-imidas y poliamido-imidas.

La presente investigación hecha sobre poliéster-imidas a partir de unidades voluminosas como el diaminotrifenilmetano y los dioles con diferente estructura desde un diol alifático como el etilenglicol hasta un diol aromático como el bisfenol A, dio resultados satisfactorios desde la formación de los monómeros que son solubles hasta las PEIs finales que demostraron ser solubles en varios disolventes orgánicos, como se muestra en la Tabla de solubilidad 3.3.

Las poliéster-imidas sintetizadas por los métodos A, B, y C son solubles en la mayoría de los disolventes orgánicos tales como dimetilformamida, N-metil-2-pirrolidona, N,N'-dimetilacetamida, m-cresol, dimetilsulfoxido, entre otros, esta solubilidad las hace procesables en solución, con la ventaja de disolver mayor cantidad de sólidos en un volumen menor de disolvente esto disminuye costos de energía que se utiliza en la eliminación del disolvente cuando el alambre pasa por la maquina esmaltadora y es curado, además de un ahorro en la cantidad de disolvente empleado.

Tabla 3.3 Solubilidad de las poliéster-imidas

| Disolvente | Método A | | | Método B | | | Método C | | |
|-----------------------------------|----------|-------|-------|----------|-------|-------|----------|-------|-------|
| | PEI10 | PEI16 | PEI18 | PEI29 | PEI23 | PEI15 | PEI39 | PEI40 | PEI34 |
| Benceno | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Cloroformo | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| (DMAc): N,N'- Dimetilacetamida | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ |
| (DMF): N,N'- Dimetilformamida | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ |
| (NMP): N- metilpirrolidona | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ |
| m-cresol | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ |
| Ciclohexano | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Dimetilsulfoxido | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ |
| 1,4-Dioxano | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ |
| Cloruro de metilo | + | - | - | + | - | - | + | - | - |
| Ac. Sulfurico | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ |
| Xileno | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

Solubilidad: ++soluble a temperatura ambiente, + soluble con 24 h. agitación, ± soluble con calentamiento, - insoluble.

Las poliéster-imidas sintetizadas en el presente trabajo presentan mejor solubilidad que las formadas a partir del 4,4'-diaminodifenilmetado, lo cual puede ser atribuido a que el 4,4'-diaminotrifenilmetano presenta un grupo lateral voluminoso que permite la separación de las macromoléculas y por lo tanto

disminuye el fuerte empacamiento [105], además de que los grupos ésteres formados a partir de los diferentes dioles incrementan la flexibilidad de la cadena.

Aquí se muestra la imagen de las cadenas de poliéster-imida en las siguientes figuras 3.3.1 a partir del etilenglicol, 3.3.2 con el 1,4-bencenodimetanol, y 3.3.3 con el bisfenol A.

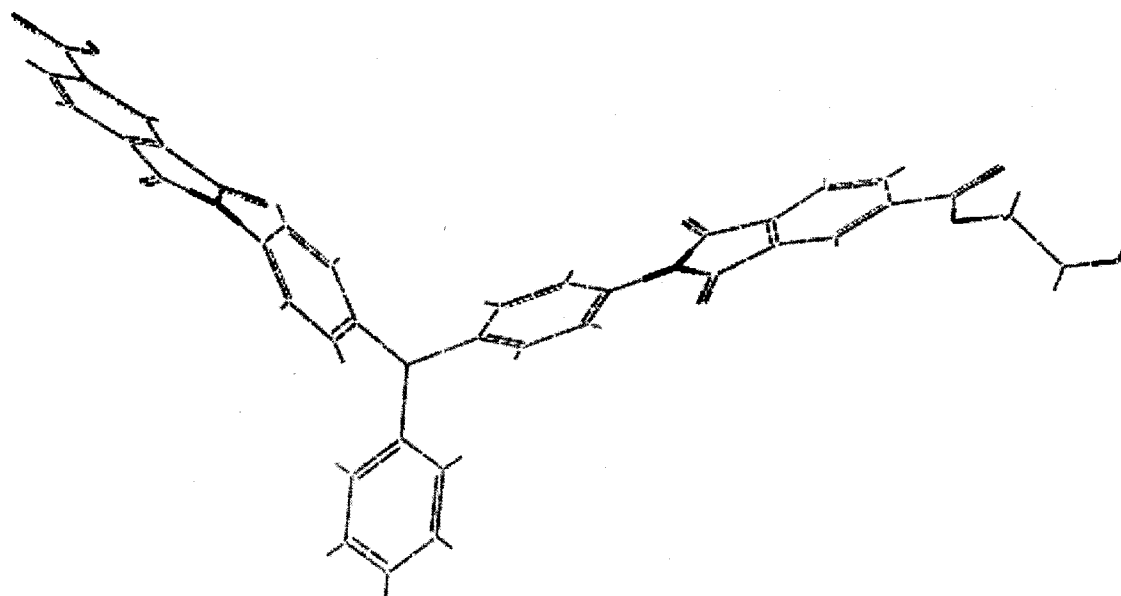


Figura 3.3.1 Segmento de Poliéster-imida a partir del DIDA más el etilenglicol.

La conformación de las cadenas de las PEIs no ha sido detallada, pero varios autores mencionan que se da un incremento en la disponibilidad de volumen libre en la estructura de las cadenas de poliéster-imidas.

Como se observó los datos en la tabla 3.3 todas las poliéster-imidas son solubles, no hubo diferencia a partir del diol usado, probablemente porque el segmento alifático en este caso es muy pequeño para mostrar diferencias significativas con respecto a los otros dioles aromáticos.

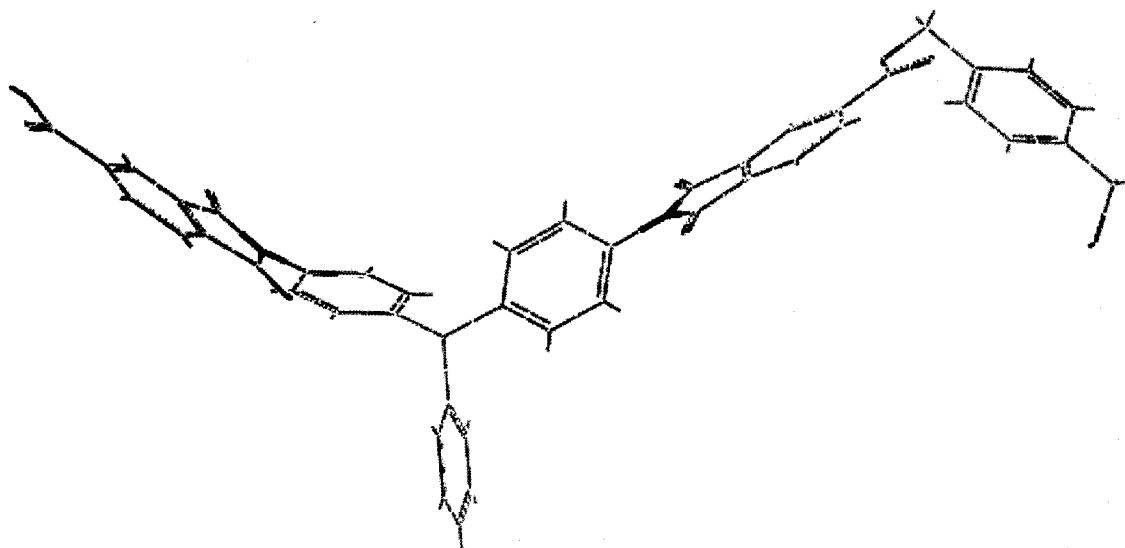


Figura 3.3.2. Segmento de poliéster-imida a partir del DIDA y 1,4-benzenodimetanol.

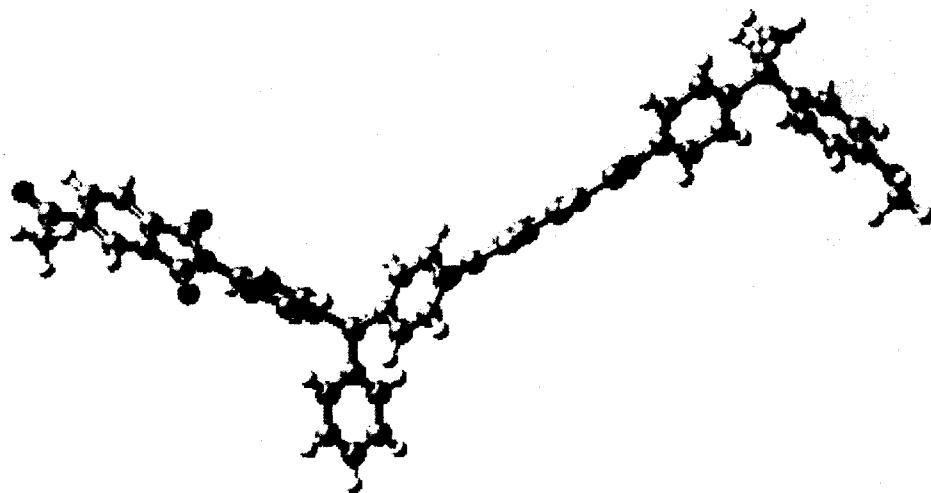


Figura 3.3.3. Segmento de Poliéster-imida a partir del DIDA más Bisfenol A.

3.3.Análisis Térmico.

Las propiedades térmicas de las poliéster-imidas obtenidas a partir de la síntesis de la bisimida, DIDA, y los diferentes dioles, fueron estudiadas por análisis termogravimétrico (TGA) como se muestra en la figura 3.4.1.

Para el caso de las poliéster-imidas obtenidas a partir de la síntesis del dianhídrido conteniendo grupos éster con la 4,4'-diaminotrifenilmetano sus propiedades térmicas fueron estudiadas por análisis termogravimétrico (TGA) como se muestra en la figura 3.4.2 y por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

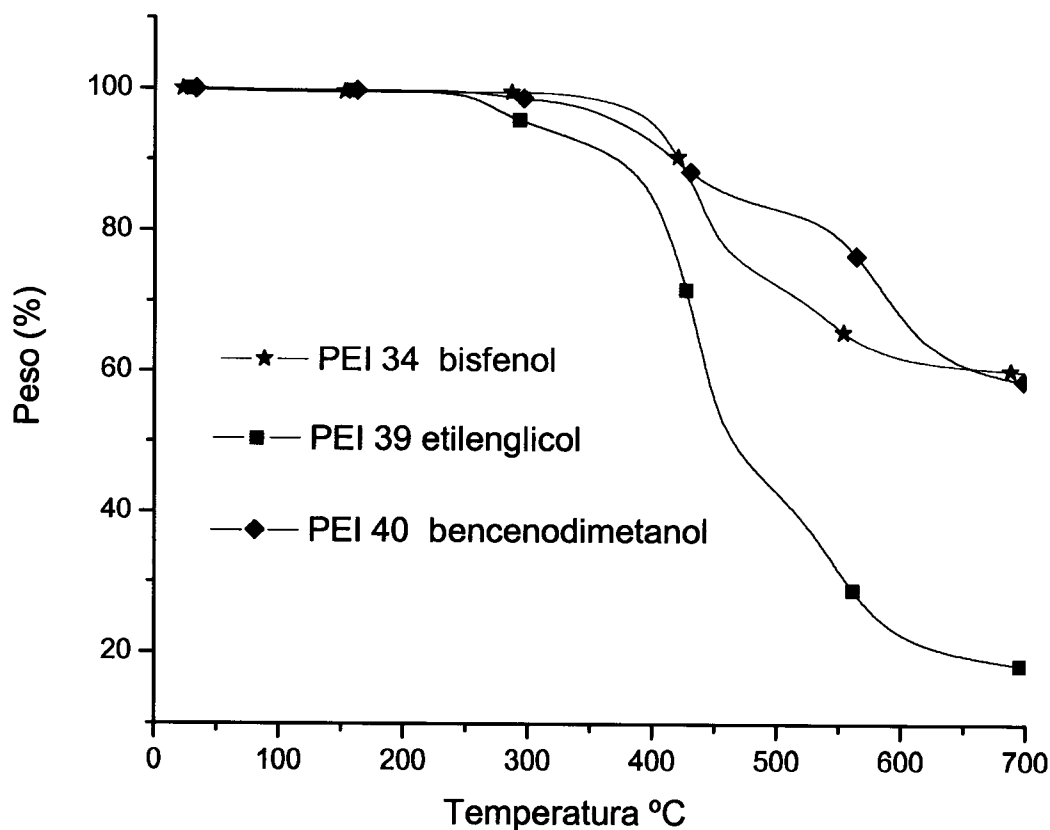
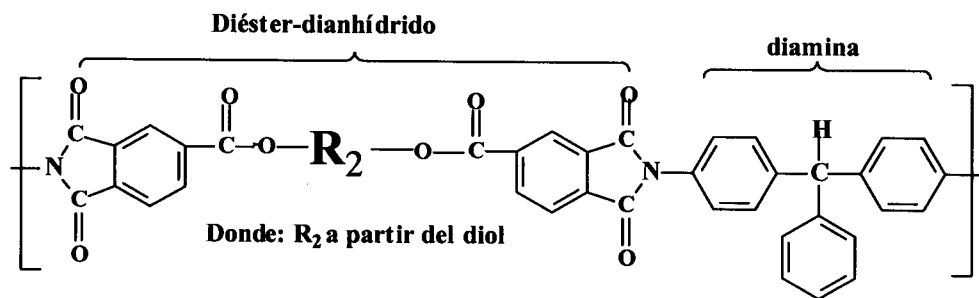


Figura 3.4.2 Análisis termogravimétrico de pérdida de peso (%) vs temperatura (°C), de tres poliéster-imidas a partir del Dianhídrido más la diamina.

En la tabla 3.4.2 se muestran los datos a partir de los análisis termogravimétricos y las Tg (temperatura de transición vítrea) de las poliéster-imidas a partir de los datos obtenidos por medio de la técnica de DSC.

Donde: R₂ a partir del diol

| Clave | Parte del Diol: -R ₂ - | DSC(°C) ^a Tg | TGA(°C) ^b , N ₂ |
|--------|--|-------------------------|---------------------------------------|
| PEI-39 | $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$ etilenglicol | 110 | 412 |
| PEI-40 | $\text{---CH}_2\text{---}$ $\text{---CH}_2\text{---}$ 1,4,-bencenodimetanol | 174 | 419 |
| PEI-34 | bisfenol A | 186 | 422 |

^a Datos de temperatura de transición vítrea, ^b Temperatura necesaria para perder el 10% en peso.

Tabla 3.4.2 Análisis térmico de Poliéster-imidas a partir del Dianhídrido + Diamina.

A partir de los datos mostrados en la tabla se puede inferir que las poliéster-imidas son termoestables pues en ambos casos es necesario tener una temperatura superior a los 400 °C para perder el 10 % de su peso. Los datos muestran concordancia con su estructura como era de esperarse en el segmento alifático la temperatura es menor con respecto a los segmentos a partir del bisfenol A, que contiene mayor número de grupos aromáticos, esta tendencia ha sido reportada por otros autores cuando utilizaron monómeros dianhídridos conteniendo grupos

ésteres como los que estamos utilizando solo que con diferentes diaminas [17-19, 76].

En las medidas realizadas por la técnica DSC para obtener los valores de transición vítrea (T_g), se aplicó un doble calentamiento a las poliéster-imidas para poder observar mejor la temperatura de transición vítrea, T_g , como lo reportan varios autores [21, 30], aquí se realizó un primer calentamiento a una velocidad de 20 °C /min, hasta aproximadamente 250 °C se deja enfriar y en el segundo calentamiento se observa la inflexión más fácilmente de la T_g , los valores obtenidos se muestran en la tabla 3.4.1 para el método (B) y en la tabla 3.4.2 para el método (C).

Se observa una pequeña diferencia en los valores reportados en el análisis de TGA con respecto a la pérdida del 10 % de peso en las poliéster-imidas, sin embargo no sucede lo mismo con respecto al DSC, estas diferencias algunos autores las han reportado como producto del tratamiento que recibe la muestra en el análisis final, si no se lavan y secan las muestras a una misma temperatura, con los mismos pasos, el disolvente es difícil de salir cuando queda atrapado entre las cadenas del polímero, también algunos han reportado diferencia debido al grado de imidación de la muestra y diferente cantidad de grupos imida [71], por lo tanto, por los datos observados en las tablas de los análisis térmicos se puede decir que si existen diferencias debidas al método de síntesis utilizado en formación de las poliéster-imidas, pero que estas diferencias no son debidas a la estructura química, sino al tratamiento de la muestra.

3.3. Resultados de difracción de Rayos X.

Los difractogramas de rayos X de las poliéster-imidas mostraron estructuras amorfas

El análisis de los diagramas de rayos X a partir de ángulo de barrido (2θ) versus intensidad mostró que las tres poliéster-imidas son de naturaleza amorfas, tanto para las poliéster-imidas formadas por el método B: a partir del ácido dicarboxílico conteniendo grupos imida (DIDA) más un diol, Las poliéster-imidas PEI-29, PEI-23, y PEI-15 están representadas con un color diferente en la gráfica, como se muestra en la figura 3.5.1, y las poliéster-imidas PEI-39, PEI-40 y PEI-34 también se muestran con diferente color cada una y se observa que no existen intensidades mayores, por lo cual concluimos que su estructura es amorfa, estas poliéster-imidas fueron sintetizadas por el método C: a partir de un anhídrido conteniendo grupos éster con una diamina, que se muestra en la figura 3.5.2.

Maiti S et al. [14] han reportado que para aplicaciones de recubrimientos a altas temperaturas tales como esmaltados de cables o alambres magneto, las resinas amorfas de bajos pesos moleculares son adecuadas, otros autores han confirmado lo anterior sintetizando oligómeros con estructura amorfa [31], para aplicaciones industriales en recubrimientos y esmaltado de cables clase térmica H, según la norma oficial NEMA.

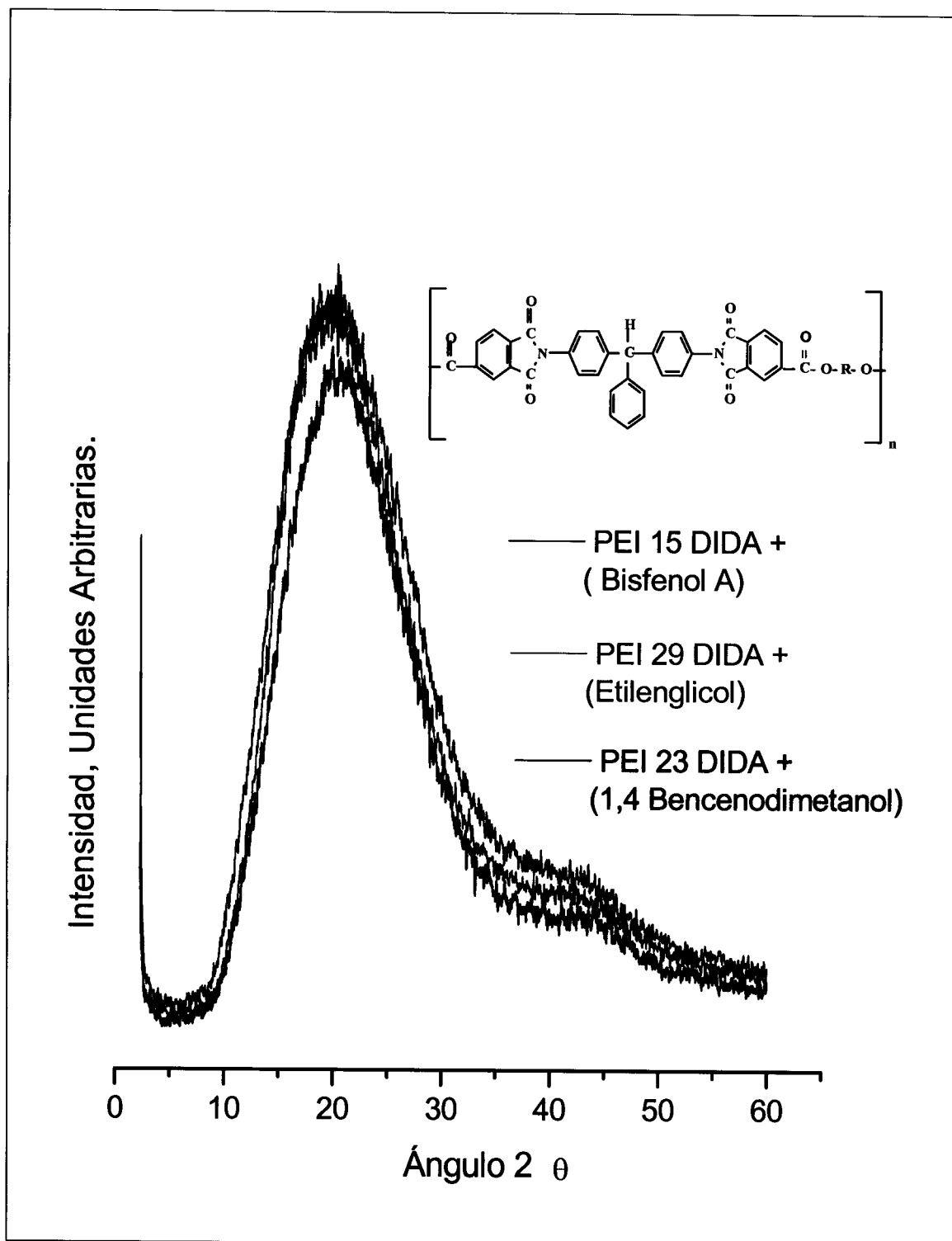


Figura 3.5.1 Diagrama de difracción de Rayos X, de tres Poliéster-imidas sintetizadas a partir del DIDA más un diol.

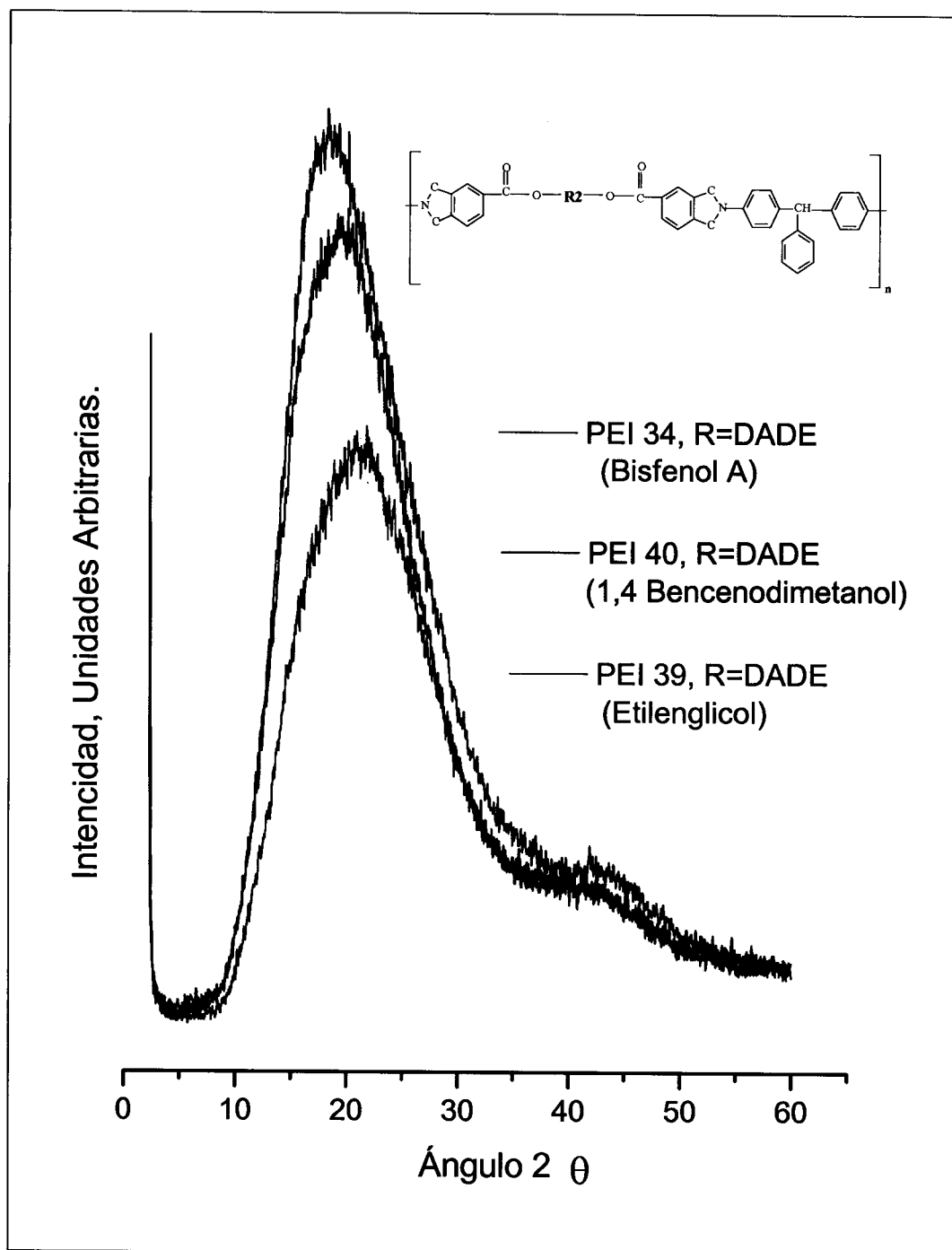


Figura. 3.5.2 Diagrama de difracción de Rayos X, de tres Poliéster-imidas sintetizadas a partir de un dihanhídrido conteniendo grupos éster con una diamina.

El análisis de los diagramas de difracción de rayos X de todas las poliéster-imidas realizadas en esta investigación mostró estructuras amorfas con bajos pesos moleculares y buena solubilidad, no importando el método utilizado en su síntesis, como mencionamos anteriormente solo se muestra la gráfica de las estructuras de las PEIs realizadas por el método B, a partir del monómero del DIDA y un diol y la gráfica obtenida de las PEIs sintetizadas por el método C: a partir de los monómeros dianhídrido-diéster más el 4,4'-diaminotrifenilmetano, observando que las estructuras en ambas gráficas son de naturaleza amorfa, y solo hay pequeñas diferencias en cuanto a la forma, pero las diferencias no son significativas, esta propiedad hace que las cadenas del polímero tiendan a ser flexibles.

En resumen podemos observar que en ambas gráficas se muestran estructuras amorfas de las tres poliéster-imidas, que en el diagrama de intensidad versus ángulo (2θ), no hay evidencia de picos con mayor intensidad que pudieran sugerirnos algún grado de cristalinidad.

Capítulo 4

Conclusiones

La síntesis por todos los métodos resultó en poliéster-imidas procesables que incluyen en la estructura principal de la cadena polimérica unidades de 4,4'-diaminotrifenilmetano con lo cual se cumple con el objetivo principal planteado de investigación. Todas las poliéster-imidas que se desarrollaron en esta investigación muestran buena estabilidad térmica y excelente solubilidad en disolventes orgánicos.

De acuerdo con las metas planteadas se sintetizaron cuatro tipos de monómeros solubles bifuncionales diferentes (AA o BB) y son: un ácido dimido-dicarboxílico, DIDA, el cual contiene en su estructura grupos imida provenientes del 4,4'-diaminotrifenilmetano y en los extremos grupos ácido carboxílico como se muestra en la figura 3.1, y tres dianhídridos los cuales incluyen en su estructura grupos éster a partir de tres diferentes dioles y en los extremos grupos anhídrido como se muestra en la figura 3.2.

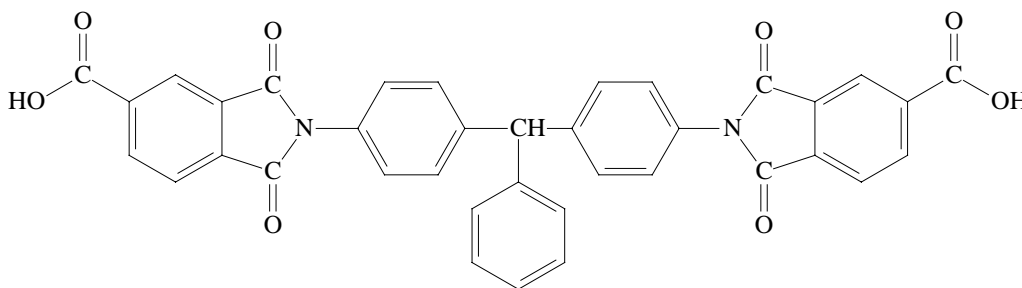


Fig. 3.1 Bisimida [N, N'-(4, 4'-trifenilmetano)bistrimelitimida] generalmente llamado DIDA.

Uno de los principales logros en esta investigación fue sintetizar por reacción de condensación el nuevo compuesto DIDA que es una Bisimida [N,N'-(4,4'-trifenilmetano)bistrimelitimida] este monómero bifuncional soluble, se identificó completamente a partir de análisis de TFIR y por espectroscopia de RMN donde quedó plenamente confirmada su estructura química en el espectro DEPT donde se muestra el acoplamiento C – H, a partir del cual la multiplicidad puede ser leída directamente, el cual fue publicado en POLYCHAR-14 [117, 118].

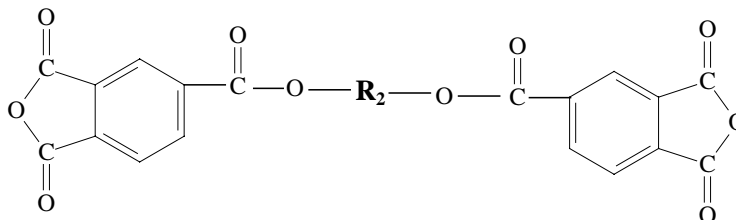


Fig. 3.2 Dianhídrido conteniendo grupos éster, R₂= parte del Diol.

Estos monómeros bifuncionales también son solubles pero la mayoría de los monómeros de este tipo ya están reportados en la literatura científica [17-19, 76].

Se evaluaron las dos rutas de síntesis principales propuestas por J. De Abajo en el desarrollo de poliéster-imidas, las cuales resumen la mayoría de los métodos propuestos por los diferentes autores involucrados en esta área de investigación, J. de Abajo resume estas rutas a partir de la formación de monómeros solubles como los que en la presente investigación se reportan, por esta razón solo reportamos la comparación de la síntesis de poliéster-imidas entre el método B) poliesterificación de un ácido dicarboxílico, DIDA, que contiene en su estructura grupos imida, y un reactivo tipo diol, y del método C) policondensación entre el monómero dianhídrido que contiene grupos éster y la diamina 4,4'-diaminotrifetilmetano.

Se encontró por análisis de espectroscopia, que no hay diferencias significativas entre el método B y el método C en relación a la formación de su estructura química, como puede observarse en las tablas de asignación probable en el

espectro de FTIR de las poliéster-imidas, todas las bandas asignadas corresponden al grupo imida y al grupo éster de acuerdo a investigaciones precisas realizadas en este campo por varios autores [112-114], así mismo se observa en los difractogramas realizados por el método de difracción de Rayos X, que las poliéster-imidas mostraron estructuras amorfas, por ambos métodos

Se encuentra que las poliéster-imidas desarrolladas no alcanzan altos pesos moleculares. Sin embargo, las resinas de bajo peso molecular y con estructuras amorfas son adecuadas para la fabricación de barnices que se aplican como recubrimientos para altas temperaturas, como en el esmaltado de cables y alambres magneto [14, 31]. Por lo cual podemos inferir que estos polímeros son potencialmente adecuados para el desarrollo de barnices magneto. Además de presentar buena solubilidad lo cual los hace procesables en solución y reduce la cantidad de disolvente que tiene que ser eliminado cuando es curado el recubrimiento sobre el alambre de cobre, reduciendo el consumo de energía.

El polímero de mayor peso molecular se obtuvo usando el método (B) poliesterificación del monómero bisimida [N,N'-(4,4'-trifenilmetano) bistrimelitimida], generalmente llamado DIDA, con el diol bisfenol-A. Se encuentra que este monómero DIDA representa un nicho de oportunidades para continuar la síntesis de diferentes poliamidas-imidas y poliéster-imidas variando la composición de aminas y dioles en la estructura de la cadena principal del polímero. Se pueden obtener diferentes poliamidas-imidas variando la diamina

final y diferentes poliéster-imidas variando el tipo de alcohol que se agrega como son: dioles, trioles, pentaeritroles, etc. Por lo tanto, de esta investigación se deriva la posible obtención de los materiales poliméricos mencionados con diferentes características que sean útiles en diversos campos.

El análisis termogravimétrico (TGA) mostró que la pérdida del 10% de peso de los polímeros en atmósfera de N_2 está en el intervalo de 404 - 445 ° C, existen algunas diferencias entre el método B y el Método C, pero se atribuye al manejo de la muestra antes de la prueba, probablemente porque el método C lleva más pasos en su síntesis y la purificación de la muestra resultó complicada.

Finalmente, un análisis comparativo entre los valores de viscosidad inherente de dos muestras de un barniz comercial en base a una poliéster-imida sintetizada con la diamina 4,4'-diaminodifenilmetano, mostró que su viscosidad inherente está en el intervalo [0.12 y 0.14 dl/g] y los valores de viscosidad inherente de tres poliamida-imida sintetizadas a partir del monómero bisimida [N,N'-(4,4'-trifenilmetano)bistrimelitimida], generalmente llamado DIDA, como resultados comparativos, presentan viscosidades en el intervalo de [0.15 – 0.27 dl/g]. Por lo cual se concluye que las poliéster-imidas sintetizadas en la presente investigación a partir del método B tienen potencial para ser utilizadas en la formulación de barnices para alambre magneto, y el nuevo monómero soluble, DIDA, ha demostrado ser útil en la síntesis de poliamida-imidas y poliéster-imidas solubles de bajo peso molecular.

Bibliografía

1. Wilson D., Stenzenber H., Hergenrother P., **Polyimide**, Chapman & Hall, New York, USA., (1990).
2. Bessonov M., Koton M., Kudryavtsev V., Laius L., **Polyimides, Themally Stable Polymers**. Consultants Bureau, N.Y., USA., (1987).
3. Abadie M. J., and Sillion B., **Polyimides and Other High –Temperature Polymers**. Elsevier, Amsterdam., (1991).
4. Ghosh M. K., and Mittal K. L., **Polyimides: Fundamentals and Applications**. Marcel Dekker N.Y., USA., (1996).
5. Mittal K. L., **Polyimides Synthesis, characterization and Application**, Plenum, N.Y. USA., (1984).
6. Adrova N. A., Bessonov M. I., Laius L. A., Rudakov A. P., **“Polyimides”** Technomic, U.S.A., (1970).
7. Sroog C. E., **Polyimides**, *Progress Polymers* vol.16, 561-694, (1991).
8. Ring Koon-Ling, Schellenberg T., Sakuma Y., **Polyimides**, Chemical Economics Handbook-SRI International, (1997).
9. De Abajo Javier, **Polyimides**. Handbook of Polymer Synthesis Part B, 2^a edition, Edited by Hans R. Kricheldorf. Marcel Dekker, Inc. USA, pp. 541-602, (2005).
10. Kricheldorf H. R., **Liquid-Crystalline Polyimides**. *Advances in Polymer Science*, Vol. 141, 83-188, (1999).
11. Dr. Beck & Co. GmbH, **Patent 1,070,364**, (1967); **Patent Deutches 1, 444,263**, (1969).
12. Lienert Klaus-W., **Poly(ester-imide)s for Industrial Use**. *Advances in Polymer Science*, 141, 45-82, (1999).

Bibliografia

13. Dolui S. K., Pal D., and Maiti S., **Synthesis of a Novel Polyesterimide.** *Journal of Applied Polymer Science*, vol.30, 3867-3878, (1985).
14. Maiti S. and Das S., **Synthesis and Properties of a New Polyesterimide,** *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 86, (Nr.1295), 181-191, (1980).
15. Maiti S. and Das S., **Synthesis and Properties of Polyesterimides and their Isomers.** *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 26, 957-978, (1981).
16. Das S., Bunch J., and Maiti S. **Structure-Property relationships in polyesterimides.** *Polymer Preprints (American Chemical Society Division of polymer Chemistry)* vol.22 (2), 361-2, (1981).
17. Loncrini D. F., **Aromatic Polyesterimides.** *Journal of Polymer Science Part. A-1*, vol. 4, 1531-1541, (1966).
18. Loncrini D. F., Walton W. L., and Hughes R. B., **Aromatic Polyesteramideimides,** *Journal of Polymer Science: Part A-1*, Vol. 4, 440-443, (1966).
19. Loncrini D. F. N.Y. USA **Patent 190,807** (1962) and **patent 3,182,074** (1965); **Patent USA. 3,407,176**, (1968).
20. Kishanprasad V. S. And Gedan P. H. **Synthesis and Characterization of Polyester-Imides from Imidodicarboxylic Acid Monomers and Ethylene Glycol.** *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 48, 1151-1162, (1993).
21. Yang C-P., Liou G-S., Chen R-S., Yang C-Y., **Synthesis and Properties of New Organo-Soluble and Strictly Alternating Aromatic Poly(ester-imide)s from 3,3-Bis[4-(trimellitimidophenoxy)phenyl]phthalide and Bisphenols.** *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **38**, 1090-1099, (2000).
22. Meyer J. F., Schenectady H. E., Sheffer B. H., Zalewski E. J., Rotterdam. N. Y. **Patent USA 3,426,098**, (1969).
23. Yang C-P., Jeng S-H., Liou G-S., **Synthesis and Properties of Poly(amide-imide)s Base on the Diimide-Diacid Condensed from 2,2'-Bis(4-aminophenoxy)biphenyl and trimellitic anhydride.** *Journal of Polymer Science: Part. A: Polymer Chemistry* vol. 36, 1169-1177, (1998).
24. Kakimoto M-A., Ariyama R., Negi Y-S., Imai Y., **Síntesis and Characterization of Aromatic Polyimide and Polyamide-Imide from 2,5-Bis(4-Isocyanatophenyl)-3,4-Diphenylthiophene and Aromatic Tetra-and Tricarboxylic Acids.** *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, vol. 26, 99-105, (1988).

Bibliografía

25. Jonquieres A. A., Lochon P., **Synthesis and Characterization of new polyamideimides with a highly flexible soft block.** *Journal Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* vol.37, 2873-2889, (1999).
26. Yang C-P., and Lin S. H., **New Poly(amide-imide) Syntheses. V. Preparation and Properties of Poly(amide-imide)s based on the Diimide-diacid condensed from 2,2-Bis [4,-4-aminophenoxy) phenyl] propane and Trimellitic anhydride”** *Journal of polymer Science, Part. A, Polymer Chemistry, Vol.31, 2995-3002, (1993).*
27. Chen J-A., Yang C-P., **Syntheses and Properties of New Poly(amide-imide)s Based on 1,4-Bis(4-aminophenoxy) naphthalene and Various Diimide-Diacids.** *Journal of Applied Polymer Science* vol.77, 217-225, (2000).
28. Barikani M., Mehdipour S. A., **Preparation and Properties of Polyimides and Polyamide-imides from Diisocyanates.** *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, vol. 37, 2245-2250, (1999).*
29. Liaw D-J., Liaw B-Y., Chen Y-S., **Synthesis and properties of new soluble poly(amide-imide)s from 3,3', 5, 5'-tetramethyl-2,2-bis[4-trimellitimidophenoxy)phenyl]propane with various diamines.** *Polymer* 40, 4041-4047, (1999).
30. Yang C-P., Liou G-S., Jeng S-H., Chen R-S., **Synthesis and Properties of Poly(amide imide)s Based on 2,2'-or 4,4'-Bis(4-aminophenoxy)biphenyl and Various Bis(trimellitimide)s.** *Journal of Applied Polymer Science, vol. 86, 2763-2774, (2002).*
31. Leca M. and Staicu T., **New High-Performance Polyester-imide for electrotechnical Use. 1 : Preparation and Characterization of some more Soluble Ester-Imide oligomers.** *Revue Roumaine de Chimie, 47, 117-122, (2002).*
32. Leca M., Segarceanu O., and Serban S., **Solubility, curing and heat resistance of some ester-imide oligomers as a function of the nature and content of some comonomers.** *Thermochemica Acta* 299, 153-160, (1997).
33. Conix André **Thermoplastic Polyesters from Bisphenols.** *Industrial and Engineering Chemistry. Vo. 51, No.2, 147-150, (1959).*
34. Pilate F., **Polyesters** *Comprehensive Polymer Science Vol.5 : Step Polymerization*, by G. Allen, J. Berington (eds), Pergamon Press, Oxford 275-315, (1989).

35. Vinogradova S. V, Vasnyev V., Mitaishvili T., Visalýev V., **Low-Temperature Polyesterification in the Presence of Tertiary Amines.** *Journal of Polymer Science: Part A-1*, vol. 9. 3321-3325, (1971).
36. Flory P. **Kinetics of Polyesterification: A Study of the Effects of Molecular Weight and Viscosity on Reaction Rate.** *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 61, 3334-3340, (1939).
37. Jedlinski Z., Gaik U., Fugal M., and Sek D. **Influence of the structure of the diol on the properties of aromatic polyesterimides.** *European Polymer Journal*. Vol. 12, 87-92, (1975).
38. Levine M., and Temin S. C., **Properties of Polyesters of Bisphenols and Dicarboxylic Acids.** *Journal of Polymer Science*, vol.XXVIII, 179-184, (1958).
39. Salomon D. H., **A Reassessment of theory of Polyesterification with Particular Reference to Alkyd Resins.** *Journal Macromolecule Science (Revs)*, C1(1), 179-212, (1967).
40. Temin S. C. **Polymers from Bisphenols. Steric Inhibition of Condensation Polymerization.** *Journal Organic Chemistry* vol.26, 2518-2521, (1961).
41. Korshak V. V. and Vasnev V. A., **Experimental Methods of solution Polymerization** en *Comprehensive Polymer Science* Vol. 5: Step Polymerizations. by G. Allen, J. Berington (eds), Pergamon Press, Oxford, 143-165, (1989).
42. Korshak V., Vinogradova V., Vasnev., Perfilov Y., and Okulevich P., **Some Problems of Nonequilibrium Copolycondensation.** *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry edition*. Vol. 11, 2209-2223, (1973).
43. Otton J., Ratton S., Vasnev V., Markova G., Nametov K., Bakhmutov V. , Komarova L., Vinogradova S., and Korshak V. **Investigation of the Formation of Poly(ethylene Terephthalate) with Model Molecules: Kinetics and Mechanisms of the Catalytic Esterification and Alcoholysis Reactions. II. Catalysis by Metallic Derivatives (Monofunctional Reactans).** *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, vol. 26, 2199-2224, (1988).
44. Kricheldorf H. And Pakull R., **New Polymer Syntheses. 12. Homo –and Copolyesters of n-(4-Hydroxyphenyl) Trimellitic Acid Imide.** *Journal of Polymer Science: Polymer Letters* 23, 413-419, (1985).
45. Eareckson William. **Interfacial Polycondensation. X. Polyphenyl Esters.** *Journal of Polymer Science*, Vol. XL, 399-406, (1959).

46. Ogata N., Sanui K., Ikari T., and Okouchi K., **Effect of Chelation on the Polycondensation of Monomers Having an Active Ester Group.** *Journal of Polymer Science: Part A-1*, vol. 10, 541-551, (1972).
47. Kurita Keisuke and Matsuda Shoko, **Polymers Based on p-Aminophenol, 3a. Synthesis of the Simplest Aromatic Poly(imide-ester) from p-Aminophenol Derivatives.** *Makromol Chem.*, **184**, 1223-1229, (1983).
48. De Abajo J. and De la Campa J. G., **Procesable Aromatic Polyimides.**, *Advances in Polymer Science*, vol. 140, 23-59, (1999).
49. Leu W-T., and Hsiao S-H., **Synthesis and properties of novel aromatic poly(ester-imide)s bearing 1,5-bis(benzoyloxy)naphthalene units.** *European Polymer Journal* vol. 42, 328-335, (2006).
50. Moriyuki Sato, **Polyimides**, In : Olabisi O. (ed) Handbook of thermo plastics. Marcel Dekker, N, Y, USA., 665-699, (1997).
51. Sidorovich A. V., Baklagina Y., Kenarov A., Nadezhin Y., Adrova N., and Florinsky F., **Peculiarities of Supermolecular structure of polyimides and Polyester imides.** *Journal of Polymer Science: Polymer Symposium*, vol 58, 359-367, (1977).
52. Kenarov A. V., and Sidorovich A. V., **The Morphology and Optical properties of Polyimides and Polyesterimides.** *Vysokomol. Soyed. A18*: No. 9, 2220-2227, (1976).
53. Das S., Bunch J., and Maiti S. **Structure-Property relationships in polyesterimides.** *Polymer Preprints (American Chemical Society Division of polymer Chemistry)* vol.22 (2), 361-2, (1981).
54. Kricheldorf H. R. and Pakull R., **New Polymer Syntheses. 20. Liquid-Crystalline Poly(ester imides) Derived from Trimellitic Acid, α,ω -Diaminoalkanes, and 4,4'-Dihydroxybiphenyl.** *Macromolecules*, vol. 21, 551-557, (1988).
55. Kricheldorf H. R., Bolender O., and Wollheim T., **New polymer Synthesis 99. Hyperbranched poly(ester-imide)s derived from 4,5-diclorophthalic acid. High Perform.** *Polymer*. vol.10, 217-229, (1998).
56. Kricheldorf H. R., Schwarz G., Berghahn M., De Abajo J., and Campa J. **Layer Structures. 2. Influence of Spacers on Chain Parking and Phase Transitions of Poly(ester-imide)s Derived from N-(4-Carboxyphenyl)trimellitimide.** *Macromolecules*, **27**, 2540-2547, (1994).

57. Shieh J-Y., Hsu P-H., Wang C-S., **Synthesis and Characterization of Novel Polyester-imides.** *Journal of Applied Polymer Science.* Vol.94, 730-738, (2004).
58. Kishanprasad V. S. And Gedam P. H., **Synthesis of air-Drying Polyesterimides using Imidodicarboxylic acids as Functional Monomers.** *European. Polymer Journal.* **28**, 12, 1521-1525, (1992).
59. Honore P., Deleens G., and Marechal E., **Synthesis and Study of Various Reactive Oligomers and of Poly(ester-imide-ether)s** *European Polymer Journal* **16**, 909-916, (1980).
60. Banu P. and Radhakrishnan G., **Thermoplastic Poly(ester-imide)s Derived from Anhydride-Terminated Polyester Prepolymer and Diisocyanate.** *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, vol. 42, 341-350, (2004).
61. Mehdipour-Ataei S. **Novel thermally stable poly(sulfone ether ester imide)s.** *European Polymer Journal* vol. 41, 91-96, (2005).
62. Mehdipour-Ataei S., and Amirshaghghi A. **Novel Thermally Stable Poly(ether imide ester)s from 2,6-Bis(4-aminophenoxy) Pyridine.** *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 96, 570-576, (2005).
63. Mehdipour-Ataei S., and Keshavarz S. **Use of New Diimide-Dinaphthols in Preparation of Novel Thermally Stable Poly(ester-imide)s** *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 89, 2567-2572, (2003).
64. Behniafar H and Habibian S. **Synthesis and Characterization of new thermally stable poly(ester-imide)s derived from 2,2'-bis(4-trimellitimidophenoxy)biphenyl and 2,2'-bis(4-trimellitimidophenoxy)-1,1'-binaphthyl and various aromatic dihydroxy compounds.** *Polymer International* 54, 1134-1140, (2005).
65. Behniafar H., Akhlaghinia B., Habibian S., **Synthesis and characterization of new soluble and thermally stable poly(ester-imide)s derived from N-[3,5-(N-trimellitoyl)phenyl]phthalimide and various bisphenols.** *European Polymer Journal* vol. 41, 1071-1078, (2005).
66. Sek D., Gaik U., and Jedlinski Z. **Síntesis and Properties of some Polyesterimides.** *European Polymer Journal*, vol. 9, 593-600, (1973).
67. Porowska E., and Tokarzewska M. **Síntesis of thermally Resistant Polyesterimides From p,p'-Phenolphthalein-Bis(trimellitic) Dianhydride and Primary Aromatic Diamines.** *Journal Macromol. Science Chemistry* A13(7), 923-935, (1979).

68. Mallakpour S. E., Hajipour A-R., Zamanlou M-R. **New Optically Active Poly(ester-imide)s Derived from N,N'-(4,4'-Carbonyldipthaloyl)-Bis-L-Phenylalanine Diacid Chloride** *Journal of Applied Science*, Vol. **85**, 315-320, (2002).
69. Yang C-P., Chiang H-C., Chen R-S., **Synthesis and Characterization of Organosoluble Poly(arylate-imide)s Prepared from Direct Polycondensation of Bis(trimellitimide)-Diacids and Various Bisphenols** *Journal of Applied Polymer Science* vol. 89, 3818-3825, (2003).
70. Liaw D-J., Fan C-L., Lin C-C., Wang K-L., **Synthesis and Characterization of New Soluble Poly(ester-imide)s Containing Noncoplanar 2,2'-Dimethyl-4-4'-biphenylene Unit** *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 92, 2486-2493, (2004).
71. Li H., Luo Y., Tang X.L., and Li S.J., **Studies on Phase Separation of Poly(ester-imide)-modified epoxy resins. I. Syntheses and Properties of Organo-Soluble Poly(ester-imide)s**. *Journal Macromol. Science-Pure Applied Chemistry*, A39(8), 815-824, (2002).
72. Song N., Qi W., Qiu X., Gao L., and Ding M. **Synthesis and Chiroptical Properties of Optically Active Poly(ester imide)s Based on Axially Asymmetric 1,1'-Binaphthyls**. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, vol. 42, 4318-4326, (2004).
73. Li C-H., Chen C-C., and Chen K-M., **Studies on Synthesis and Properties of Copoly(ester-imide)s**. *Journal of Applied Polymer Science*, vol.52, 1751-1757, (1994).
74. Korshak V. V., Vinogradova S. V., Vasnev V. A., Markova G D., Lecaev T. V., **Synthesis and properties of polycondensation Polymers from Compounds with Asymmetric Functional Groups**. *Journal of Polymer Science*. Vol. 13, 2741-2749, (1975).
75. Hung T-C., Sun S.-., and Chang T.-C., **Studies on Thermotropic Liquid Crystalline Polymers. XV. Synthesis and Properties of Liquid Crystalline Copoly(ester-imide)s**. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, vol. 34, 2465-2472, (1996).
76. Babé S. G., De Abajo J., and Fontán J. **Ordered Copolyamide-imides and Copoly(ester-imide)s** *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* Vol.21, Nr.295, 65-77, (1972).
77. Avadhani C. V., Wadgaonkar P., and Vernekar S. P., **Aliphatic-aromatic poly(ester-imide)s from diisocyanates containing ester groups and aromatic dianhydrides**. *Polymer Bulletin* vol 28, 143-150, (1992).

78. Gabarda J. P., De Abajo J., and Fontan J. **Coopoliimidas vía interfacial.** *Revista de Plásticos Modernos*, No. 235, 63-71, (1976).
79. Imajo H., Kurita K., and Iwakura Y., **Polyimides Derived from Bis-N-Hydroxyimides. II. Synthesis and Properties of Polyimide-Esters.** *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, Vol. 18, 2189-2196, (1980).
80. Maros C., and De Abajo J. **Unsaturated Polyester Imides.** *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* vol. 55, (Nr. 808), 73-83, (1976).
81. Kurita K., Mikawa N., Koyama Y., and Nishimura S. **Polymers Based on p-Aminophenol. 6. Facile Synthesis of the Simplest Wholly Aromatic Poly(imide-ester) by Pyrolytic Polymerization of Monomers Containing Preformed Ester Linkages.** *Macromolecules*, Vol.23, num. 10, 2605-2609, (1990).
82. Kurita K., Koyama Y., Mikawa N., Kaneda K. and Murakoshi H., **Polymers Based on p-Aminophenol. 5. New Synthetic Route to Wholly Aromatic Polyimide-ester.** *Journal of Polymer Science: Part C: Polymer Letters*, vol.27, 115-117, (1989).
83. Tong Y., Dong D., Ding M., **Synthesis and Characterization of Aromatic Dianhydrides and Polyesterimides Derived from 4-Hydroxyphthalic Anhydride.** *Journal of Polymer Materials* 18, 449-458, (2001).
84. Sasaki S. and Hasuda Y., **Polymer Derived from Bis(4-hydroxyphthalimides)s, I. Preparation and Properties of Bis(4-hydroxyphthalimide)s.** *Journal of Polymer Science: Part C: Polymer Letters*, vol.25, 377-382, (1987).
85. Mulvaney J. E., Figueroa F. G., and Wu S. J., **Polymers from 4,4'-Sulfonyldiphenol.** *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, vol. 24, 613-620, (1986).
86. Kricheldorf H. R., Schwarz G. And Nowatzky W. **New polymer syntheses: 34. Copoly(ester-imide)s of 4-hydroxybenzoic acid and N-(4-carboxyphenyl)-4- hydroxyphthalimide.** *Polymer* vol. 30, 936-941, May, (1989).
87. Kricheldorf H. R., and Hüner R., **Liquid-crystalline poly(imide)s 2. Thermotropic fully aromatic poly(ester-imide)s derived from 4-hydroxyphthalic acid and various substituted terephthalic acids.** *Makromol. Chem., Rapid Commun.* Vol.11, 211-215, (1990).

Bibliografía

88. Kricheldorf H. R., Gerken A. And Karhidnen H., **LC-Polyimides XXXIV. Noncrystalline Thermotropic Copoly(ester-imide)s Based on PET.** *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, vol.36, 1813-1820, (1998).
89. Li C-H., Chen C-C., and Chen K-M., **Studies on Synthesis and Properties of Copolyesterimide.** *Journal of Applied Polymer Science*, vol.52, 1751-1757, (1994).
90. Li C-H., Chen C-C., Chen K-M., and Chang T-C., **Studies on the Synthesis and Properties of Soluble Homo- and Copolyester-Imide Derived from Imide-Diacid.** *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 55, 747-752, (1995).
91. Yang C-P., Chiang H-C., Chen R-S., **Synthesis and Characterization of Organosoluble Poly(arylate-imide)s Prepared from Direct Polycondensation of Bis(trimellitimide)-Diacids and Various Bisphenols** *Journal of Applied Polymer Science* vol. 89, 3818-3825, (2003).
92. Yamazaki N., and Higashi F., **Studies on Reactions of the N-phosponium salts of Pyridines –VII. Preparation of peptides and active esters of amino acids by means of diphenyl and triphenyl phosphates in the presence of tertiary amines.** *Tetrahedron*. Vol. 30, 1323-1326, (1974).
93. Yamazaki N. and Higashi Fukuji., **A New Method for the Preparation of peptides and active esters of amino acids by means of phosphorous acid and its esters in the presence of tertiary amines.** *Tetrahedron Letters* 49, 5047-5050, (1972).
94. Yamazaki N. and Higashi F., **Reactions of the N-phosponium salts of pyridines and its application to peptide synthesis.** *Tetrahedron*, 5, 415-418, (1974).
95. pagina web [www.essex. Co.](http://www.essex.co)
96. Nitschmann Werner B. **Specialty Wire for the Coil Winding Industry.** Electrical Electronics Insulation Conference, and Electrical Manufacturing & Coil Winding Conference, *Proceedings*, 18-21 Sept., 529-532, (1995).
97. Das Sagal and Maiti S., **Synthesis and Properties of a New Polyesterimide from a Forest Product,** *Journal. Macromol. Science.,-Chem.*, A17(8), 1177-1192, (1982).
98. Serra A., Cádiz V., Mantecón A., and Martinez P. **New Glycidyl ester compounds containing a preformed imide ring-I.** *Tetrahedron* vo. 41, No. 4, 763-768, (1985),

99. Serra A., Cádiz V., Martínez P. Mantecón A. **Preparation and Reactivity of New 3,3',4,4'-Tetracarboxybenzophenone Dianhydride Glycidyl Ester Derivatives.** *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* vol.140, (Nr. 2275), 113-125, (1986).
100. Lou Y., Li. H., and Li S., **Studies on phase separation of polyesterimide-modified epoxy resin. II. Effect of curing temperature on phase separation and adhesive property.** *Journal Macromoleculare Science-Pure applied Chemie A*, vol.38 (10), 1019-1031, (2001).
101. Martinez P-A, Cadiz V., Mantecón A., and Serra A. **Synthesis, Characterization, and Thermal Behaviour of New Epoxy Polyesterimides.** *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* vol.133, Nr.2136, 97-109, (1985).
102. Ichino T., and Hasuda Y., **New Epoxy-Imide Resins Cured with Bis (hydroxyphthalimide)s.** *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 34, 1667-1675, (1987).
103. Serra A., Cádiz V., and Mantecón A., **A Modification of Diglycidylether of Bisphenol A with Diimide-Diacids.** *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* vol.55, (Nr. 2543), 93-99, (1987).
104. Weil H., Sapper E., Kramer E., K., and Selberg H., **Diaminotriphenylmethane and the like**, (preliminary communication) Ber. 61B, 1294-1307 (1928); *Chemical Abstracts*, vol. **22**, 4117-4118, (1928).
105. Ortiz Gallardo M. G. **Síntesis y Caracterización de Poliimidias Aromáticas basadas en 4,4'-diaminotrifenilmetano.** Tesis Facultad de Química. UNAM., (1997).
106. Lazo Jiménez L. M. **Efecto de la Estructura Química Sobre las Propiedades Ópticas de poliimidias Aromáticas.** Tesis de Maestría en Fisicoquímica. Facultad de Química. UNAM.,(2004).
107. Likhatchev D., Alexandrova L., Tlenkopatchev M., Martinez R., and Vera G. **One-Step Synthesis of Aromatic Polyimides Based on 4,4'-Diaminotriphenylmethane.** *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 61, 815-818, (1996).
108. Vishnevaya N. A., Borukaev T. A., Bekanov M. Kh., Tlenkopachev M.A., Vasil'eva O. V., Mikitaev A. k., **Synthesis of Aromatic Polyazomethines on the Basis of 4,4'-Diaminotriphenylmethanes.** *Polymer Science* vol.35, 9, 1176-1178, (1993).

Bibliografía

109. Wallach M. L. **Polimide Solution Properties**. *Journal of Polymer Science: Part. A-2*, Vol. 7, 1995-2004, (1969).
110. Chinai Suresh N. **Calculation of Molecular Weight and Dimensions of Polymers from Viscosity Interaction Parameter**. *Industrial and Engineering Chemistry* vol.49, No. 2, (1957).
111. Ishida H., Wellighoff S., Baer E., and Koenig J., **Spectroscopic Studies of Poly[N, N'-bis(phenoxyphenyl) pyromellitimide]. 1. Structures of Polyimide and Three Model Compounds**. *Macromolecules*, vol. 13, 826-834, (1980).
112. Ishida H., and Huang M. T., **Infrared spectral assignments for a semicrystalline thermoplastic polyimide**. *Spectrochimica Acta* vol. 51A, No. 3, 319-331, (1995).
113. Singh D. K., and Patidar K. K., **Use of infrared absorption analysis in the qualitative identification of polyesterimide resins**. *PaintIndia*, 24-27, (1978).
114. Trezvov V., Arsenyev A., and Saratovskaya N. **The Use of FTIR Spectroscopy for Determination of the Optimal Regime of Enamelling Process with Polyesterimide Enamels**. *Proceeding of the Electrical/Electronics Insulation Conference*, 23r, 229-232, (1997).
115. Xu J. J., Knerr A., Bultemeier K., Lindvay M., **Curing of manetic wire coatings monitored by real-time FTIR**. 23r., 233-135, (1997).
116. Chen B-k., Chiu T-M., and Tsay S-Y., **Synthesis and Characterization of Polyimide/Silica Hybrid Nanocomposites**. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 94, 382-393, (2004).
117. Small P. A. **Some Factors Affecting the Solubility of Polymers**. *Journal applied Chemistry*. Vol.3, 71-80, (1953).
118. Hoy K. L. **New Values of the Solubility Parameters from Vapor Pressure Data**. *Journal of Paint Technology* , vol. 42, 541, 76-118, (1970).
119. Lazo-Jiménez R. E., Alexandrova L., Abadie Marc. J. M. y Likhatchev D., **POLYCHAR-14. World Forum on Advanced Materials**, Congress International. Nara, Japón, p.269 April 17-22, (2006).
120. Lazo-Jiménez R. E., Alexandrova L., Abadie Marc. J. M. y Likhatchev D., **Macro 2006, World Polymer Congress 41st International Symposium on Macromolecules-IUPAC**. Río de Janeiro, Brazil, p.43, 150, July 16-21, (2006).

Bibliografía

121. Stevens M. P. **Polymer Chemistry an Introduction** 2^a edition, Oxford University Press, New York, 1990.
122. Sperling L. H., **Introduction to physical polymer Science** Wiley Interscience, 4^a edition, EUA. 2006.
123. Snyder R. W., Sheen C. W., and Painter P. C., **The effect of temperature on the Infrared Spectra of a polyimide.** *Society for Applied Spectroscopy* vol.42, No.3, 1988.
124. Bart Jan C. J., **Plastics Additives, Advanced Industrial Analysis.** Press IOS, Netherlands, 14-33, 131, 2006.
125. Salomon A. W., and Fielder K., **Practical Uses of Differential Scanning Calorimetry for Plastics.** Handbook of Plastics Analysis, Ed., by Hubert Lobo, Jose V. Bonilla, Marcel Dekker, Inc, USA., 79-110, 2003.
126. Kinzy S. and Falcone R., **Thermogravimetric Analysis of Polymers.** Handbook of Plastics Analysis, edited by Hubert Lobo, Jose V. Bonilla, Marcel Dekker, Inc. USA. 111-1128, 2003.
127. Levy G. C. y Nelson L. G., **Resonancia Magnética Nuclear de Carbono - 13, para Químicos Orgánicos.** John Wiley & Sons y Bellaterra S. A., España,1976.
128. Smith Brian, **Infrared Spectral Interpretation** CRC Press LLC, USA. 1999.
129. Sanders J. and Hunter B., **Modern NMR Spectroscopy A Guide for Chemists** Oxford University press New York, 1993.
130. Brandolini A. **Nuclear Magnetic Resonance of Polymeric Materials.** Hanbook of Plastics Analysis, edited by Hubert Lobo and J. H. Bonilla, Marcel Dekker, Inc, New York, 403-510, 2003