



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

**“OBTENCIÓN DE LA POLIIMIDA  
POLI(3,3',4,4'BIFENILTETRACARBOXIL-  
4,4'OXIDIFENIL)IMIDA,  
REACCIÓN ACTIVADA POR  
MICROONDAS”**

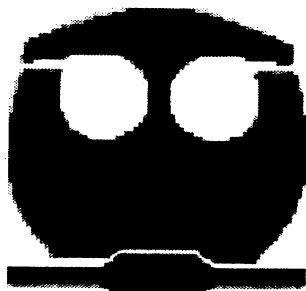
**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**INGENIERA QUÍMICA**

P R E S E N T A:

**MARISOL OLIVARES SÁNCHEZ**



MÉXICO, D.F.

2007



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## **JURADO ASIGNADO:**

<b>Presidente</b>	<b>Sofía Guillermina Burillo Amezcua</b>
<b>Vocal</b>	<b>Yolanda Caballero Arroyo</b>
<b>Secretario</b>	<b>Joaquín Palacios Alquisira</b>
<b>1er. Suplente</b>	<b>Fernando León Cedeño</b>
<b>2°. Suplente</b>	<b>Emilio Bucio Carrillo</b>

Este trabajo se desarrollo en:

Laboratorio 108, edificio D,  
FACULTAD DE QUIMICA, UNAM.

## **ASESOR DEL TEMA**

---

**Dr. Joaquín Palacios Alquisira**

## **SUSTENTANTE**

---

**Marisol Olivares Sánchez**

## *Agradecimientos*

*Al Dr. Joaquín Palacios Alquisira por la paciencia y todo el tiempo invertido en mí.*

*A todos los compañeros del laboratorio 108 por su colaboración en el desarrollo de este trabajo, pero sobre todo por los momentos de alegría compartidos.*

*A Francisco Bernal su ayuda en la elaboración de esta tesis.*

*A Paulina Bernal por creer en mí.*

*A mis padres por todo el apoyo brindado.*

## *Dedicatoria*

*A Paulina y Francisco por que hacen que todo valga la pena.*

*A mis padres por siempre estar conmigo.*

*A mis amigos y amigas porque siempre me demuestran su cariño.*

# Índice general

<b>1. Antecedentes</b>	<b>1</b>
1.1. Microondas . . . . .	5
1.1.1. Concepto . . . . .	5
1.1.2. Horno de microondas . . . . .	7
1.1.3. Mecanismo de calentamiento . . . . .	9
1.2. Poliimidias . . . . .	10
1.2.1. Definición . . . . .	10
1.2.2. Clasificación . . . . .	10
1.2.3. Síntesis . . . . .	10
1.2.4. Características . . . . .	11
1.2.5. Aplicaciones . . . . .	13
<b>2. Desarrollo experimental</b>	<b>15</b>
2.1. Material y reactivos . . . . .	15
2.1.1. Material . . . . .	15
2.1.2. Reactivos . . . . .	15
2.1.3. Equipo . . . . .	16
2.2. Procedimiento . . . . .	16
2.3. Análisis . . . . .	20

<b>3. Resultados y discusión</b>	<b>23</b>
3.1. Resultados cualitativos . . . . .	23
3.2. Resultados cuantitativos . . . . .	28
3.2.1. Gráficas . . . . .	32
3.3. Caracterización de la poliimida . . . . .	35
3.3.1. Espectroscopia de Infrarrojo (IR) . . . . .	35
3.3.2. Calorimetría Diferencial de Barrido . . . . .	37
3.3.3. Determinación de la densidad de la poliimida . . . . .	39
<b>4. Conclusiones</b>	<b>41</b>

# Índice de figuras

1.1. Número de artículos publicados referentes a síntesis orgánica e inorgánica usando microondas . . . . .	1
1.2. Comparación de los tiempos de reacción obtenidos en una cicloadición de alquenos, usando microondas y calentamiento tradicional . . . . .	2
1.3. Comparación de los tiempos de reacción y el rendimiento, en una cicloadición dipolar activada por microondas y con calentamiento tradicional en ausencia de disolvente . . .	2
1.4. Dependencia de la viscosidad intrínseca con la potencia de irradiación, para la reacción de PPDI y BTDA usando 0.25g de dimetilacetamida, a 15 minutos de irradiación . . .	4
1.5. Dependencia de la viscosidad intrínseca con la cantidad de disolvente, para la reacción de BTDA con PPDI usando N-metilpirrolidina, a 15 minutos de irradiación y 100 % de la potencia . . . . .	5
1.6. Dependencia de la viscosidad intrínseca con el tiempo de reacción, para la reacción de BTDA con PPDI usando 0.25g de N-metilpirrolidina, a 100 % de la potencia . . . . .	5
1.7. Esquema de una onda electromagnética . . . . .	6
1.8. Esquema del espectro electromagnético . . . . .	7
1.9. Interacción de la energía electromagnética con la materia . . . . .	7
1.10. Clasificación de los materiales según la penetración de la energía electromagnética . . .	8
1.11. Esquema de un horno de microondas . . . . .	8
1.12. Grupo imida . . . . .	10
1.13. Reacción de policondensación . . . . .	11
1.14. Primera etapa de la polimerización: formación del ácido poliámico . . . . .	11



1.15. Segunda etapa de la polimerización: eliminación de agua . . . . .	12
1.16. Estructura del Kapton . . . . .	13
1.17. Estructura del Sintimid . . . . .	14
1.18. Estructura del Ultem . . . . .	14
2.1. Montaje de la columna . . . . .	22
3.1. Efecto del disolvente y el tiempo de exposición, cuando la reacción se realiza a una potencia de 525 watts . . . . .	33
3.2. Efecto del disolvente y el tiempo de exposición, cuando la reacción se efectua a una potencia de 595 watts . . . . .	33
3.3. Efecto del disolvente y el tiempo de exposición, cuando la reacción se efectua a una potencia de 660 watts . . . . .	34
3.4. Efecto de la potencia usando DMF . . . . .	34
3.5. Efecto de la potencia usando DMSO . . . . .	36
3.6. IR del producto de la reacción a 525 watts, usando como disolvente DMSO y 12 minutos de exposición . . . . .	36
3.7. IR del producto de la reacción a 525 watts, utilizando DMF como disolvente y 12 minutos de radiación . . . . .	37
3.8. Termograma del producto obtenido a 525 watts, utilizando DMF como disolvente y 12 minutos de exposición . . . . .	38
3.9. Termograma del producto obtenido a 525 watts, utilizando DMSO como disolvente y 12 minutos de exposición . . . . .	38
3.10. Curva de calibración de los estándares, para la determinación de la densidad . . . . .	40

# Índice de tablas

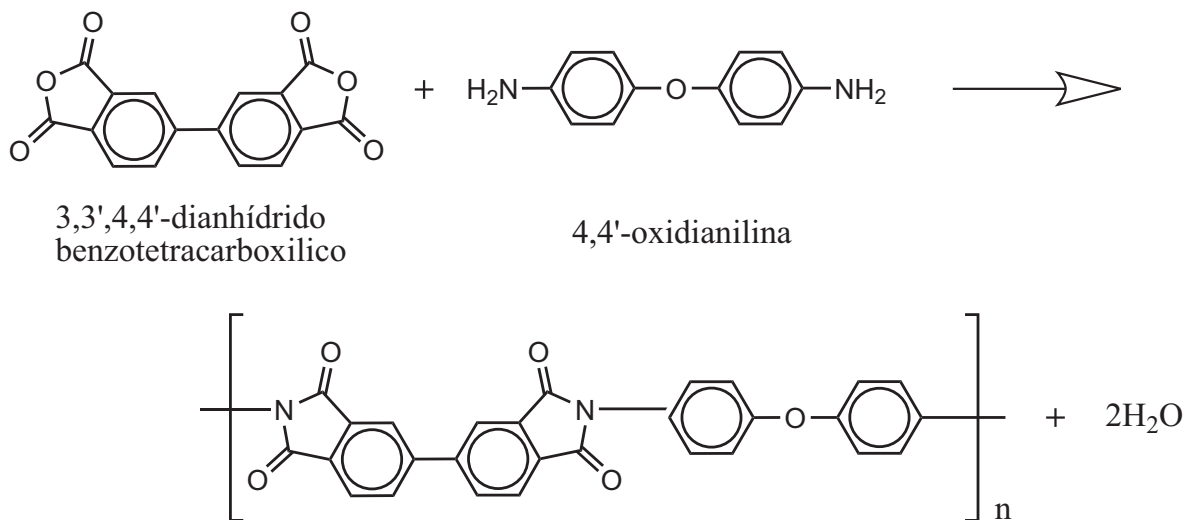
1.1. Constante dieléctrica para algunos disolventes <sup>(1)</sup> . . . . .	9
1.2. Propiedades de algunas poliimididas comerciales . . . . .	12
2.1. Reacciones a 525 watts usando DMF . . . . .	17
2.2. Reacciones a 595 watts usando DMF . . . . .	17
2.3. Reacciones a 660 watts usando DMF . . . . .	18
2.4. Reacciones a 525 watts usando DMSO . . . . .	18
2.5. Reacciones a 595 watts usando DMSO . . . . .	19
2.6. Reacciones a 660 watts usando DMSO . . . . .	19
3.1. Resultados cualitativos para los experimentos realizados a 525 watts, utilizando como disolvente DMF . . . . .	23
3.2. Resultados cualitativos para los experimentos realizados a 595 watts, utilizando como disolvente DMF . . . . .	24
3.3. Resultados cualitativos para los experimentos realizados a 660 watts, utilizando como disolvente DMF . . . . .	25
3.4. Resultados cualitativos para los experimentos realizados a 525 watts, utilizando como disolvente DMSO . . . . .	25
3.5. Resultados cualitativos para los experimentos realizados a 595 watts, utilizando como disolvente DMSO . . . . .	26
3.6. Resultados cualitativos para los experimentos realizados a 660 watts, utilizando como disolvente DMSO . . . . .	27

3.7. Rendimiento para los experimentos realizados a 525 watts utilizando como disolvente DMF . . . . .	28
3.8. Rendimiento para los experimentos realizados a 595 watts utilizando como disolvente DMF . . . . .	29
3.9. Rendimiento para los experimentos realizados a 660 watts utilizando como disolvente DMF . . . . .	30
3.10. Rendimiento para los experimentos realizados a 525 watts utilizando como disolvente DMSO . . . . .	30
3.11. Rendimiento para los experimentos realizados a 595 watts utilizando como disolvente DMSO . . . . .	31
3.12. Rendimiento para los experimentos realizados a 595 watts utilizando como disolvente DMSO . . . . .	32
3.13. Rendimiento de la reacción para las distintas potencias usando DMF y DMSO . . . . .	35
4.1. Tiempos de exposición para los cuales se obtuvo una película quebradiza (PQ) ó una película flexible (PF) . . . . .	42
4.2. Condiciones a las cuales se obtuvieron los mejores rendimientos . . . . .	42

# Introducción

El objetivo de este trabajo es: obtener una película de poliimida a partir de 3,3',4,4'-dianhídrido benzotetracarboxílico y 4,4'-oxidianilina, activando la reacción con microondas.

La estequiometría de la reacción es 1:1



Las variables de trabajo son:

- Potencia: 525, 595 y 660 watts.
- Tiempo de exposición a la irradiación: 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20 y 22 min.
- Disolvente: dimetilformamida y dimetilsulfóxido.

Las hipótesis son:

- A mayor potencia mayor rendimiento.
- A tiempos entre 10 y 20 minutos se obtiene el mayor rendimiento, según lo reportado en la literatura.
- A mayor valor de la constante dieléctrica del disolvente, mejores rendimientos.

Para la caracterización de la poliimida se utiliza: espectroscopia de infrarojo, calorimetría diferencial de barrido y la determinación de la densidad por columna de gradientes.

# Capítulo 1

## Antecedentes

El uso del horno de microondas en la síntesis orgánica es una práctica que ha ido en aumento, como lo demuestra la siguiente gráfica<sup>(1,2)</sup>

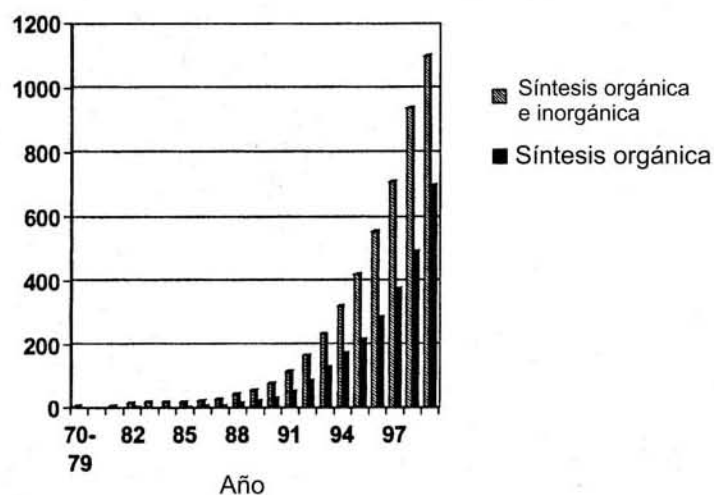


Figura 1.1: Número de artículos publicados referentes a síntesis orgánica e inorgánica usando microondas

Las razones principales de este aumento incluyen, la disponibilidad del equipo de microondas pero sobre todo debido a un interés creciente de obtener tiempos de reacción más cortos; ya que se puede pasar de más de 30 horas usando el calentamiento tradicional a unos cuantos minutos usando microondas<sup>(3,4)</sup>. La figura 1.2 ejemplifica claramente, con una reacción específica, la disminución del tiempo de reacción usando microondas.

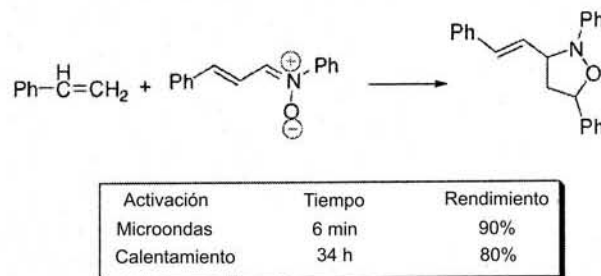


Figura 1.2: Comparación de los tiempos de reacción obtenidos en una cicloadición de alquenos, usando microondas y calentamiento tradicional

Otra razón es que activando la reacción con microondas y en ausencia de disolvente, aparte de que se reducen los tiempos de reacción y se mejoran los rendimientos como se muestra en la figura 1.3, se previene la contaminación <sup>(3,5)</sup>.

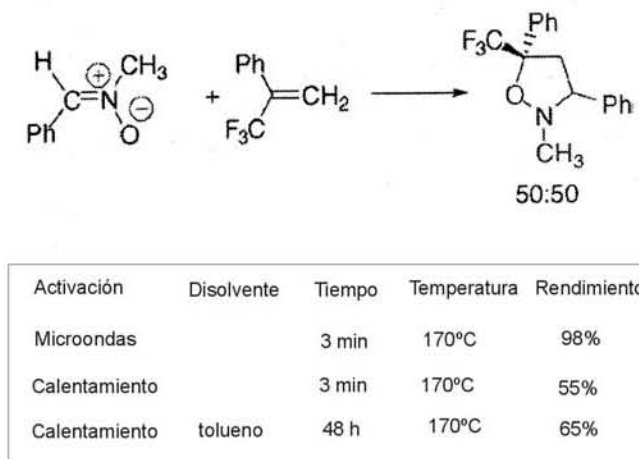


Figura 1.3: Comparación de los tiempos de reacción y el rendimiento, en una cicloadición dipolar activada por microondas y con calentamiento tradicional en ausencia de disolvente

Una razón más es que el calentamiento con el uso de microondas depende de las características de las moléculas involucradas, esto permite y puede llevar a la selectividad de la reacción<sup>(6)</sup>.

Desde 1960, el principio de la búsqueda de polímeros resistentes a altas temperaturas, la atención fue centrada en el desarrollo de las poliimidas. Esto sobre todo debido a la disponibilidad de los monómeros de las poliimidas (dianhídridos y diaminas aromáticas)<sup>(7)</sup>.

El tiempo excesivo requerido para el proceso de estos materiales puede convertirse en una limitación importante en las aplicaciones. Cuando se utiliza microondas, la absorción de la energía es más uniforme con el espesor de la muestra, por lo tanto el polímero puede ser calentado notablemente más rápido.

La energía de activación determinada para la reacción de imidación con calentamiento convencional es de  $105 \pm 14$  kJ/mol y de  $57 \pm 5$  kJ/mol usando microondas<sup>(8)</sup>.

Las poliimidas son un grupo de polímeros muy interesante por su increíble fuerza, resistencia al calor y resistencia química. Sin embargo en muchos casos son insolubles y no reaccionan por debajo de su temperatura de descomposición, lo que restringe su uso como materiales de ingeniería. Se han hecho muchos esfuerzos para mejorar su procesabilidad mientras que mantienen sus excelentes características térmicas y mecánicas, por medio de la incorporación de segmentos flexibles tales como<sup>(9)</sup>:



Otra variable en las características finales de la poliimida es el control de la morfología. Wakaayashi, K. Kahoma, S. Yamazaki describen un método para el control de la morfología<sup>(10)</sup>.

La polimerización de dianhídridos aromáticos y de diaminas aromáticas fueron realizadas a 240 - 230 °C por 6 horas sin agitación. Las poliimidas fueron obtenidas como precipitados amarillos con dos distintas morfologías, partículas y cristales, estas morfologías se podían controlar selectivamente por las condiciones de la polimerización. Las concentraciones más altas, los disolventes menos miscibles y las temperaturas más bajas producen partículas vía la separación de fases líquido - líquido. Por el contrario, las concentraciones más bajas, los disolventes miscibles y temperaturas altas producen cristales.

Un método directo para la preparación de poliimidas aromáticas vía irradiación de microondas es descrito en el artículo publicado por Hamid Yeganeh, Bahman Tamami e Iraj Ghazi<sup>(6)</sup>. Dicho trabajo reporta la síntesis de poliimidas aromáticas usando como reactivos diisocianatos aromáticos y dianhídridos.

Como resultado obtuvieron gráficas como las siguientes, en donde se puede observar que con el método se puede obtener altos rendimientos.



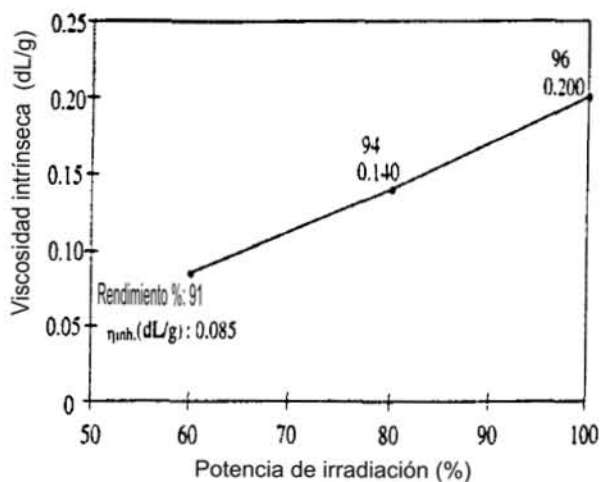


Figura 1.4: Dependencia de la viscosidad intrínseca con la potencia de irradiación, para la reacción de PPDI y BTDA usando 0.25g de dimetilacetamida, a 15 minutos de irradiación

En la figura 1.4 se observa para la reacción de p-fenil disocianato (PPDI) y dianhídrido benzofenona tetracarboxílico (BTDA), que a mayor potencia se logra obtener un mayor rendimiento, así como una viscosidad intrínseca mayor.

La relación entre la cantidad de disolvente y la viscosidad intrínseca de la poliimida se muestra en la figura 1.5, en donde se puede apreciar que a menor cantidad de disolvente el rendimiento es mayor; así como la viscosidad intrínseca también disminuye al aumentar la cantidad de disolvente.

La curva presentada en la figura 1.6, muestra que el rendimiento así como la viscosidad intrínseca van aumentando conforme se incrementa el tiempo de reacción hasta llegar a un máximo (aproximadamente a los 18 minutos), después del cual al seguir aumentando el tiempo de reacción tanto la viscosidad intrínseca como el rendimiento disminuyen.

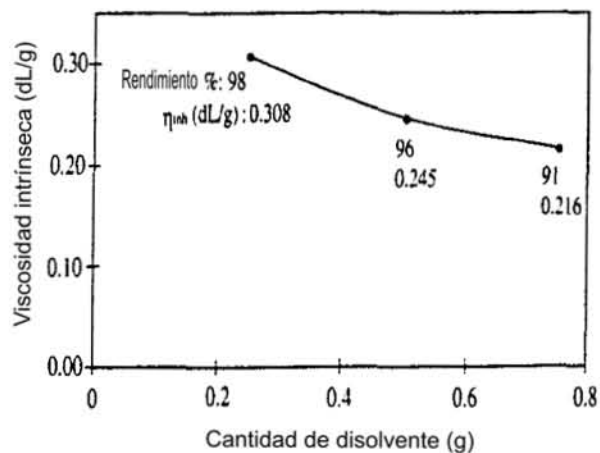


Figura 1.5: Dependencia de la viscosidad intrínseca con la cantidad de disolvente, para la reacción de BTDA con PPDI usando N-metilpirrolidina, a 15 minutos de irradiación y 100 % de la potencia

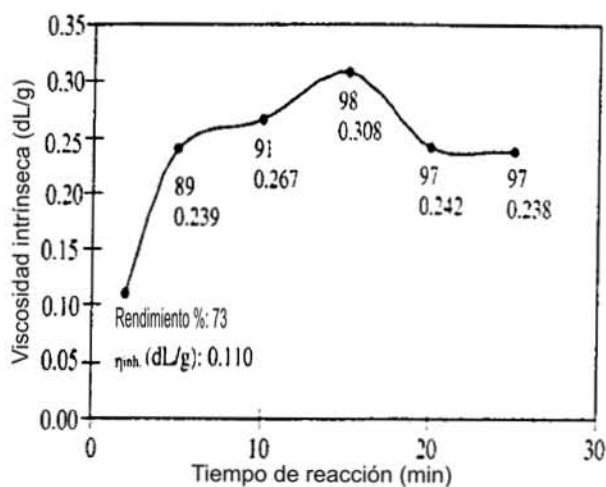


Figura 1.6: Dependencia de la viscosidad intrínseca con el tiempo de reacción, para la reacción de BTDA con PPDI usando 0.25g de N-metilpirrolidina, a 100 % de la potencia

## 1.1. Microondas

### 1.1.1. Concepto

Una onda electromagnética es una perturbación que viaja por el espacio y consiste en un campo eléctrico y uno magnético que se inducen entre sí, y cuyas magnitudes y

direcciones obedecen a las ecuaciones del electromagnetismo, conocidas como ecuaciones de Maxwell.

La radiación electromagnética es una forma de energía que puede ser observada por su interacción con la materia, ya que es afectada por las propiedades eléctricas y magnéticas de la materia con la cual entra en contacto.

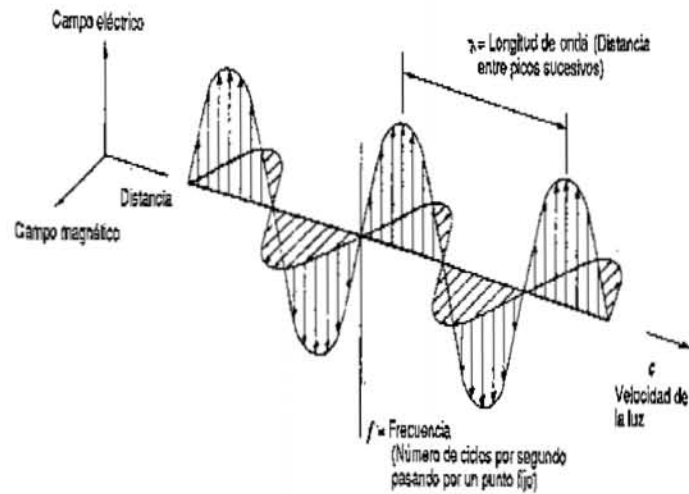


Figura 1.7: Esquema de una onda electromagnética

La radiación de microondas se encuentra comprendida en el espectro electromagnético entre el infrarrojo y las radiofrecuencias, su longitud de onda va desde 1 mm hasta 1m, y con una frecuencia de 30 GHz a 300 MHz. Dicha radiación se genera con tubos de electrones especiales como el magnetrón.

En la figura 1.8 se puede observar donde se sitúan las microondas en el espectro electromagnético.

Según el tipo de material es la interacción con la energía electromagnética. La figura 1.9 muestra estas interacciones.

Se puede clasificar a los materiales de acuerdo a su interacción con la energía electromagnética. Podemos observar en la figura 1.10 esta clasificación.

Son diversas las aplicaciones de las microondas como por ejemplo en meteorología, radio, televisión, hasta el cocinado de alimentos.

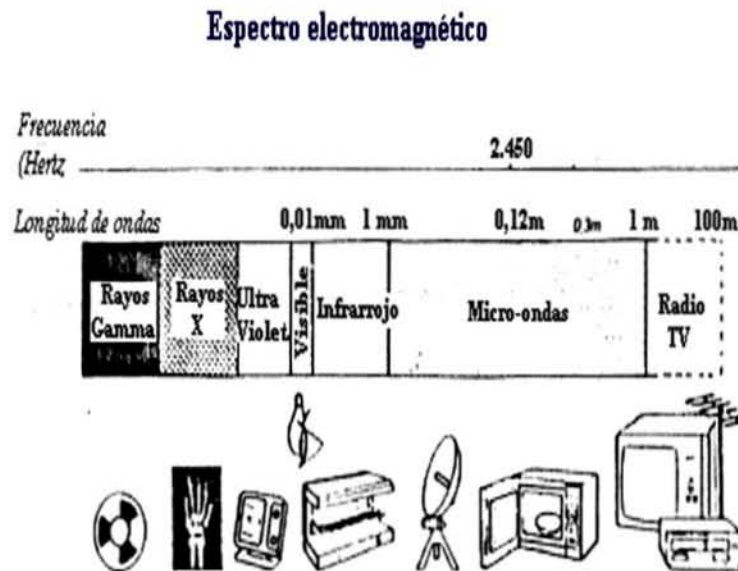


Figura 1.8: Esquema del espectro electromagnético

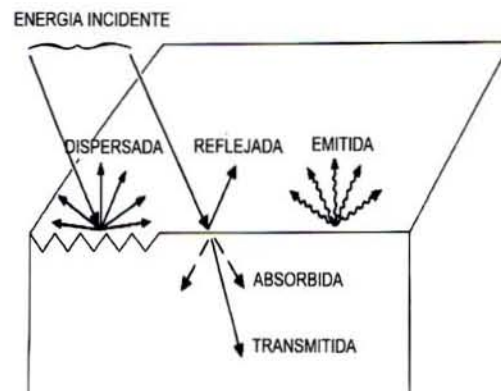


Figura 1.9: Interacción de la energía electromagnética con la materia

### 1.1.2. Horno de microondas

Fue en el año de 1947 cuando se comercializó el primer horno de microondas, pero debido a sus costos elevados y grandes dimensiones no fueron muy populares. Con la producción en masa en los años 70 comienza su auge.

Los hornos de microondas comerciales trabajan a una frecuencia de 2.45 GHz.

Un horno de microondas consta de los siguientes elementos:

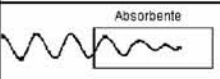
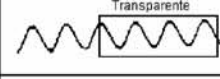
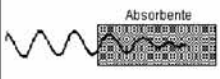

	Tipo de material	Penetración
	Absorbente Dielectrico de cargas poco ligadas o muy polar	Parcial o total
	Transparente Dielectrico de cargas muy ligadas o poco polar AISLANTE	Total
	Absorbente Matriz Dielectrico de cargas muy ligadas poco polar Fibras, partículas, aditivos Dielectrico de cargas poco ligadas , polar	Parcial o total
	Opaco Conductor	Ninguna (reflexión)

Figura 1.10: Clasificación de los materiales según la penetración de la energía electromagnética

*Fuente de alimentación:* consta de un transformador y de un doblador de tensión.

*Magnetron:* esta formado por un cátodo, un ánodo y un imán que rodea el conjunto. El magnetron es un dispositivo que transforma la energía eléctrica en energía electromagnética (en forma de microondas).

*Guía de ondas:* canal que transporta las microondas desde el magnetron hasta la cavidad de cocción.

*Temporizadores:* para el control del tiempo de funcionamiento y la potencia.

*Cavidad de cocción:* es una caja metálica que comunmente contiene un plato giratorio.

La figura 1.11 muestra las partes de un horno de microondas.

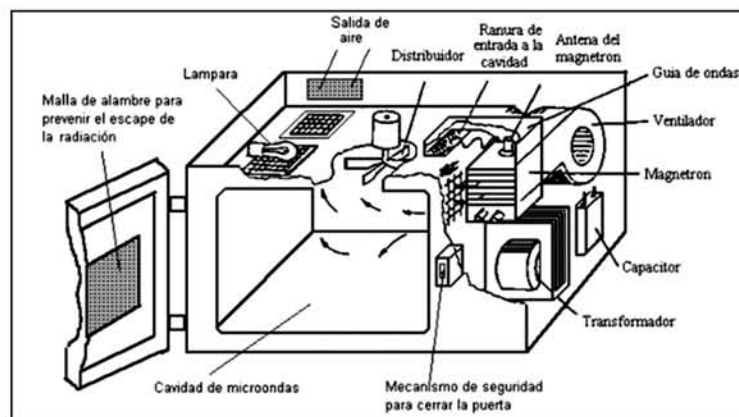


Figura 1.11: Esquema de un horno de microondas

### 1.1.3. Mecanismo de calentamiento

A diferencia del mecanismo tradicional de calentamiento que se da por contacto entre la parrilla caliente y el recipiente que contiene la sustancia a calentar, en el mecanismo por radiación microonda esto no ocurre así. Las microondas provocan que los dipolos de las moléculas presenten fuerzas de atracción y repulsión debido a las cargas, lo cual provoca rotación de las moléculas, es este movimiento (energía) el que se transforma en calor y de esta forma se logra el calentamiento. La calefacción con microondas es una calefacción volumétrica ya que se calienta el volumen del material y no la superficie.

La capacidad de una muestra a calentarse mediante microondas depende de sus propiedades dieléctricas. Compuestos con alta constante dieléctrica tienden a calentarse rápidamente, mientras que las sustancias poco polares o compuestos que no poseen momento dipolar y compuestos cristalinos altamente ordenados absorben pobremente la radiación de microondas.

La tabla 1.1 muestra el valor de la constante dieléctrica para algunos disolventes.

Disolvente	Constante dieléctrica $\epsilon_s$
Hexano	1.9
Benzeno	2.3
Tetracloruro de carbono	2.2
Cloroformo	4.8
Ácido acético	6.1
Acetona	20.6
Etanol	24.6
Metanol	32.7
Dimetilformamida	36.7
Dimetilsulfóxido	47
Ácido fórmico	58
Agua	80.4

Tabla 1.1: Constante dieléctrica para algunos disolventes<sup>(1)</sup>

## 1.2. Poliimididas

### 1.2.1. Definición

Son polimeros que se caracterizan por la presencia de la estructura imida en su cadena, las poliimididas pueden ser lineales o heterocíclicas; siendo estas últimas las de mayor interés. La estructura imida se muestra en la figura 1.12

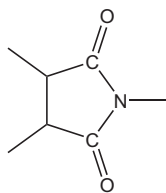


Figura 1.12: Grupo imida

### 1.2.2. Clasificación

Según la reacción de polimerización se clasifican en dos grandes grupos:

- *Poliimididas de adición:* se parte de un monómero de bajo peso molecular, el cual contiene un doble enlace.
- *Poliimididas de condensación:* los monómeros son bifuncionales y para unir estos monómeros es necesario eliminar una molécula pequeña, por ejemplo agua o alcohol.

Un ejemplo de este tipo de reacción se muestra en la figura 1.13

### 1.2.3. Síntesis

Formación insitu

La primera poliimida comercial fue producida por la policondensación de anhídrido piromelítico con 4,4'-oxidianilina. La primera etapa es llevada a cabo en un disolvente muy polar como dimetilformamida, dimetilacetamida, o dimetilsulfóxido y así rápidamente se forma el ácido poliámico. En la segunda etapa se elimina el agua con la formación del anillo a 300°C

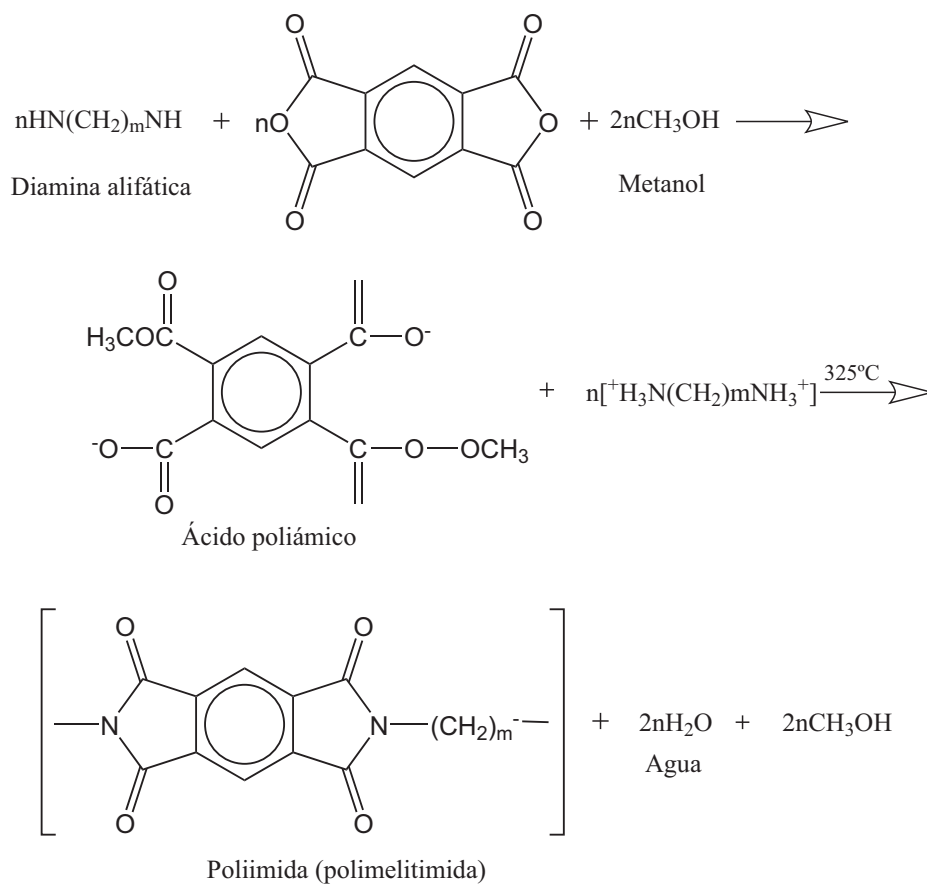


Figura 1.13: Reacción de policondensación

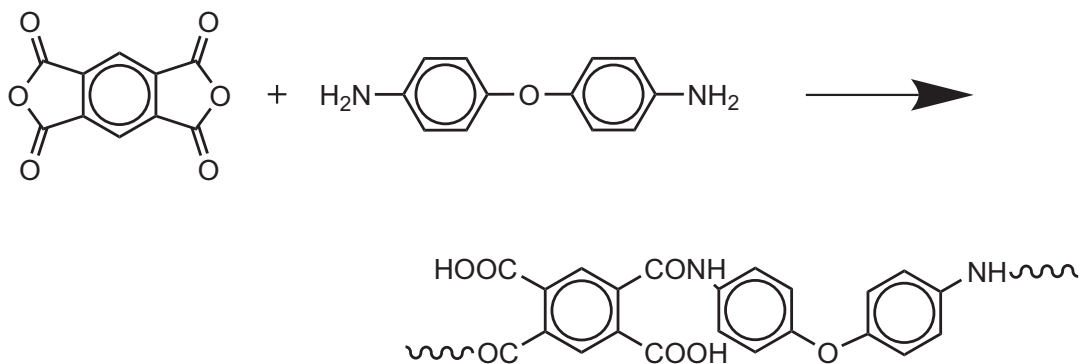


Figura 1.14: Primera etapa de la polimerización: formación del ácido poliámico

#### 1.2.4. Características

En general las poliimididas conservan sus excelentes propiedades a altas temperaturas, una inflamabilidad y emisión de humos intrínsecamente débiles y una resistencia al des-



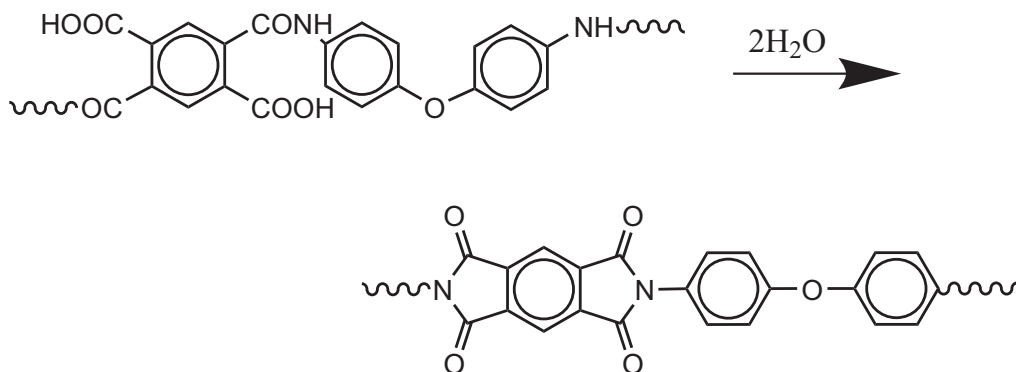


Figura 1.15: Segunda etapa de la polimerización: eliminación de agua

gaste elevada.

En la tabla 1.2 se muestran las propiedades para algunas poliimidas comerciales.

Polímero	Propiedades		
	Temperatura de trabajo	Resistencia química	Resistencia al desgaste
Sintimid	270°C a 300°C	Buena a los ácidos, grasas y disolventes	Excelente con presiones superficiales elevadas
Kapton	-269°C a 400°C Autoextinguible, empieza a carbonizar a 800°C	Inerte químicamente	Alta resistencia
Tecalor	230°C a 330°C	Resistencia a los aceites	Alta resistencia
Ultem	180°C	Amplia estabilidad química	Buena resistencia
Nylamid Torlon	-200°C a 260°C	Mala para los alcalis, buena a las grasas y aceites	Buena resistencia

Tabla 1.2: Propiedades de algunas poliimidas comerciales

### 1.2.5. Aplicaciones

Las películas se utilizan en capacitadores, para aislamiento, en circuitos impresos y en la industria aeroespacial, otras aplicaciones incluyen piezas de motores, rodamientos y piezas mecánicas expuestas a las radiaciones. A continuación se dan ejemplos de las aplicaciones para algunas poliimidas.

#### **Kapton:**

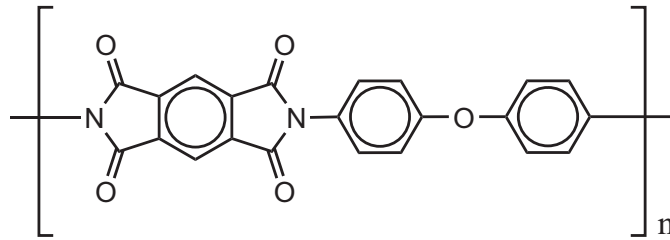


Figura 1.16: Estructura del Kapton

- Lámina de recubrimiento antiestático para uso a altas temperaturas.
- Protección térmica.
- Etiquetas de códigos de barras.
- Aislamiento de bobinado de motor, lámina de soporte para materiales base flexible.
- Aislamiento de conductores y cables, especialmente en sistemas eléctricos de alto rendimiento.

#### **Sintimid:**

- Ingeniería de cajas de engranajes, la ingeniería mecánica y la industria automovilística.
- Como aislante en la industria electrónica y eléctrica.
- Tecnología de la esterilización.

#### **Ultem:**

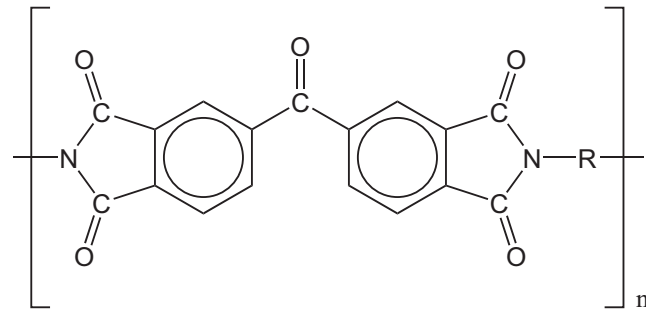


Figura 1.17: Estructura del Sintimid

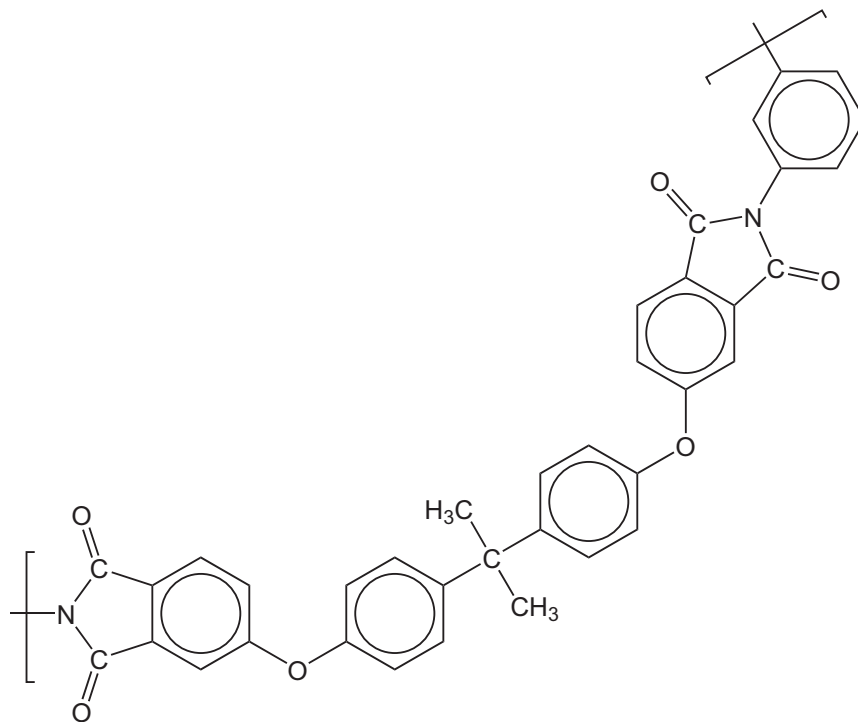


Figura 1.18: Estructura del Utem

- Interiores de aviones y vehículos espaciales.
- Lunetas y reflectores de alta temperatura para iluminación.
- Aplicaciones bajo el capó del automóvil
- Bandejas de instrumental clínico.
- Ferrería y piezas de sujeción.

# Capítulo 2

## Desarrollo experimental

### 2.1. Material y reactivos

#### 2.1.1. Material

- Mortero de porcelana
- Placas de vidrio de 12 x 12 cm y 5 mm de espesor
- Pipeta graduada de 1 mL
- Pipeta Pasteur
- Agitador de vidrio
- Ligas

#### 2.1.2. Reactivos

Nombre	Abreviatura			Puereza
3,3',4,4'-Dianhídrido Benzo-tetracarboxílico	3,3',4,4'BpDA	J. T. Baker	reactivo	grado analítico
4,4'-Oxidianilina	4,4'ODA	J. T. Baker	reactivo	grado analítico
Dimetilformamida	DMF	Aldrich	disolvente	grado analítico
Dimetilsulfóxido	DMSO	Aldrich	disolvente	grado analítico
Piridina	Py	Aldrich	catalizador	grado analítico

### 2.1.3. Equipo

Horno de microondas Sanyo EMO-900T, de 800 watts de potencia.

Horno eléctrico Equipar Presición 14, de 600 watts.

## 2.2. Procedimiento

- Se pesan las cantidades correspondientes de los reactivos, 0,3000g (aproximadamente un mmol) de 3,3',4,4'BpDA y 0,2000g (aproximadamente un mmol) de 4,4'ODA.
- En un mortero de porcelana se vierten los reactivos, con la ayuda de un agitador de vidrio se mezclan.
- Se agrega el disolvente 0.5 mL.

$$\text{Cantidad de disolvente} = \frac{1}{2} (0,0300g_{3, 3', 4, 4'BpDA} + 0,200g_{4, 4'ODA})$$

$$\text{Cantidad de disolvente} = 0,25g$$

$$0,25g \left( \frac{1mL}{0,944g} \right) = 0,26mL$$

- Con la pipeta Pasteur se agrega una gota del catalizador (piridina), se mezcla todo perfectamente.

La cantidad de catalizador es aproximadamente 0.1 mmol equivalente a 0,00810g .

- En una placa de vidrio se extiende la mezcla en el centro, se tapa con otra placa. Las placas se sujetan con ligas en los extremos para evitar que se muevan.
- Se meten al horno de microondas a un tiempo y potencia determinados.

Los tiempos de exposición a las microondas en los experimentos fueron de 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20 y 22 minutos; mientras que las potencias usadas fueron 60 % (525 watts), 70 % (595 watts) y 80 % (660 watts).

A continuación se muestra en las tablas 2.1 a 2.6, las condiciones de reacción a las cuales se llevo a cabo cada experimento.

<b>Experimento No.</b>	<b>Disolvente</b>	<b>Potencia (525 Watts)</b>	<b>Tiempo (min)</b>	<b>Código</b>
1	DMF	60	2	DMF-60-2
2	DMF	60	4	DMF-60-4
3	DMF	60	6	DMF-60-6
4	DMF	60	8	DMF-60-8
5	DMF	60	10	DMF-60-10
6	DMF	60	12	DMF-60-12
7	DMF	60	14	DMF-60-14
8	DMF	60	16	DMF-60-16
9	DMF	60	18	DMF-60-18
10	DMF	60	20	DMF-60-20
11	DMF	60	22	DMF-60-22

Tabla 2.1: Reacciones a 525 watts usando DMF

<b>Experimento No.</b>	<b>Disolvente</b>	<b>Potencia (595 Watts)</b>	<b>Tiempo (min)</b>	<b>Código</b>
12	DMF	70	2	DMF-70-2
13	DMF	70	4	DMF-70-4
14	DMF	70	6	DMF-70-6
15	DMF	70	8	DMF-70-8
16	DMF	70	10	DMF-70-10
17	DMF	70	12	DMF-70-12
18	DMF	70	14	DMF-70-14
19	DMF	70	16	DMF-70-16
20	DMF	70	18	DMF-70-18
21	DMF	70	20	DMF-70-20
22	DMF	70	22	DMF-70-22

Tabla 2.2: Reacciones a 595 watts usando DMF

<b>Experimento No.</b>	<b>Disolvente</b>	<b>Potencia (660 Watts)</b>	<b>Tiempo (min)</b>	<b>Código</b>
23	DMF	80	2	DMF-80-2
24	DMF	80	4	DMF-80-4
25	DMF	80	6	DMF-80-6
26	DMF	80	8	DMF-80-8
27	DMF	80	10	DMF-80-10
28	DMF	80	12	DMF-80-12
29	DMF	80	14	DMF-80-14
30	DMF	80	16	DMF-80-16
31	DMF	80	18	DMF-80-18
32	DMF	80	20	DMF-80-20
33	DMF	80	22	DMF-80-22

Tabla 2.3: Reacciones a 660 watts usando DMF

<b>Experimento No.</b>	<b>Disolvente</b>	<b>Potencia (525 Watts)</b>	<b>Tiempo (min)</b>	<b>Código</b>
34	DMSO	60	2	DMSO-60-2
35	DMSO	60	4	DMSO-60-4
36	DMSO	60	6	DMSO-60-6
37	DMSO	60	8	DMSO-60-8
38	DMSO	60	10	DMSO-60-10
39	DMSO	60	12	DMSO-60-12
40	DMSO	60	14	DMSO-60-14
41	DMSO	60	16	DMSO-60-16
42	DMSO	60	18	DMSO-60-18
43	DMSO	60	20	DMSO-60-20
44	DMSO	60	22	DMSO-60-22

Tabla 2.4: Reacciones a 525 watts usando DMSO

<b>Experimento No.</b>	<b>Disolvente</b>	<b>Potencia (595 Watts)</b>	<b>Tiempo (min)</b>	<b>Código</b>
45	DMSO	70	2	DMSO-70-2
46	DMSO	70	4	DMSO-70-4
47	DMSO	70	6	DMSO-70-6
48	DMSO	70	8	DMSO-70-8
49	DMSO	70	10	DMSO-70-10
50	DMSO	70	12	DMSO-70-12
51	DMSO	70	14	DMSO-70-14
52	DMSO	70	16	DMSO-70-16
53	DMSO	70	18	DMSO-70-18
54	DMSO	70	20	DMSO-70-20
55	DMSP	70	22	DMSO-70-22

Tabla 2.5: Reacciones a 595 watts usando DMSO

<b>Experimento No.</b>	<b>Disolvente</b>	<b>Potencia (660 Watts)</b>	<b>Tiempo (min)</b>	<b>Código</b>
56	DMSO	80	2	DMSO-80-2
57	DMSO	80	4	DMSO-80-4
58	DMSO	80	6	DMSO-80-6
59	DMSO	80	8	DMSO-80-8
60	DMSO	80	10	DMSO-80-10
61	DMSO	80	12	DMSO-80-12
62	DMSO	80	14	DMSO-80-14
63	DMSO	80	16	DMSO-80-16
64	DMSO	80	18	DMSO-80-18
65	DMSO	80	20	DMSO-80-20
66	DMSO	80	22	DMSO-80-22

Tabla 2.6: Reacciones a 660 watts usando DMSO



- Se sacan las placas del microondas, se secan en horno eléctrico durante 36 horas a una temperatura de  $100^{\circ}C$ .
- Una vez seco se pesa el producto final.

## 2.3. Análisis

- Espectroscopia de infrarrojo (IR)

La prueba se realizó en un espectrofotómetro FTIR, modelo 1605 marca Perkin-Elmer, en pastillas de bromuro de potasio.

- Calorimetría Diferencial de Barrido

Se realizó en un termoanalizador DSC821e marca Mettler-Toledo, en atmósfera de nitrógeno y a una velocidad de calentamiento de  $10^{\circ} C/min$ .

- Determinación de la densidad: uso de la norma ASTM D 1505-85

1. Se calibraron los estándares con ayuda de un picnómetro, de la siguiente manera:

- a) Se pesa el picnómetro lleno de agua destilada. Este es el peso  $P_1$ .
- b) El sólido problema (estándar) se pesa junto con el picnómetro lleno de agua destilada. Este es el peso  $P_2$ .
- c) Se introduce en el picnómetro lleno de agua el sólido problema, retirar el agua excedente que sale del picnómetro, una vez seco pesar. Este es el peso  $P_3$ .
- d) La forma en la que se calculó la densidad del estándar es la siguiente:

$$\text{Densidad relativa del estándar} = \frac{P_2 - P_1}{P_2 - P_3}$$

$$\text{Densidad del estándar} = \left( \frac{P_2 - P_1}{P_2 - P_3} \right) (\rho_{H_2O})$$

Los estándares utilizados son los siguientes:

Estándar	Densidad
	$\frac{g}{cm^3}$
Plastico	0.9147
Gota de vidrio	0.9918
Azul (V)	1.0274
Café (R)	1.2572
Azul (S)	1.3711

2. La selección del sistema de disolventes se hizo de acuerdo al intervalo de densidad típica de las poliimididas, que es de 1.42 a 1.60 g/cm<sup>3</sup>. El sistema utilizado fue tolueno - tetracloruro de carbono, con un intervalo de densidad de 0.87 a 1.59 g/cm<sup>3</sup>. La cantidad se calculó según la norma:

$$V_A > d_B \frac{V_B}{d_A}$$

$V_A$  = volumen inicial en el contenedor A.

$V_B$  = volumen inicial en el contenedor B.

$d_A$  = densidad inicial del líquido en el contenedor A.

$d_B$  = densidad inicial del líquido en el contenedor B.

Lo cual dió como resultado 165 mL de tolueno y 90 mL de tetracloruro de carbono.

3. La columna que se utilizó se montó como se muestra en la figura 2.1

Para el llenado de la columna, primero se vertió cada disolvente en su vaso correspondiente (en el A tetracloruro de carbono y en el B tolueno), segundo se abrieron ambas llaves al mismo tiempo de forma que el flujo no fuera muy rápido.

4. Al terminar el llenado de la columna, de la forma más cuidadosa, se le agregaron uno a uno los estándares.

Se midieron las alturas para cada estándar y se hizo una gráfica altura vs densidad.

5. Finalmente se agregaron las muestras, se tomó la lectura de la altura a la cual quedaron con la cual se leyó la densidad en la gráfica de la figura 3.10

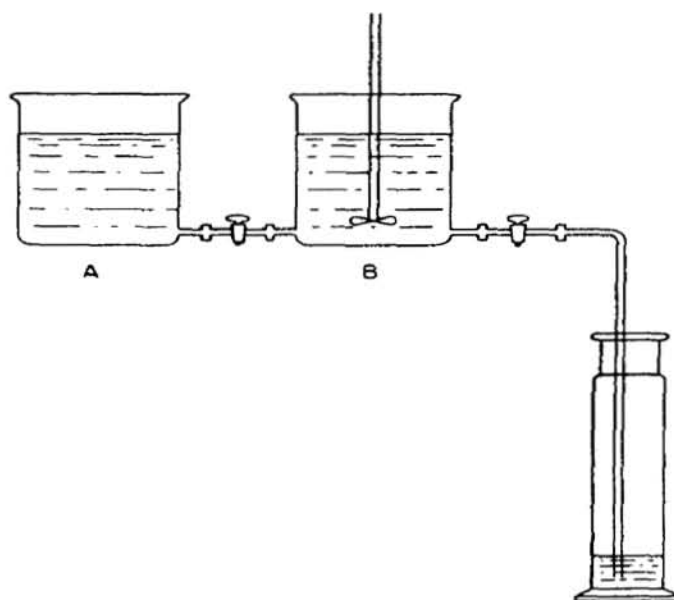


Figura 2.1: Montaje de la columna

# Capítulo 3

## Resultados y discusión

A continuación se presentan una serie de tablas que describen las características físicas (color y forma) del producto obtenido en cada experimento.

### 3.1. Resultados cualitativos

Muestra	Color	Forma
DMF-60-2	amarillo transparente	polvo
DMF-60-4	amarillo opaco	polvo
DMF-60-6	café claro opaco	polvo
DMF-60-8	amarillo claro	polvo
DMF-60-10	amarillo transparente	película quebradiza
DMF-60-12	amarillo transparente	película flexible
DMF-60-14	amarillo transparente	película flexible
DMF-60-16	amarillo oscuro	película quebradiza
DMF-60-18	amarillo oscuro	película quebradiza
DMF-60-20	café oscuro	polvo
DMF-60-22	café oscuro	polvo

Tabla 3.1: Resultados cualitativos para los experimentos realizados a 525 watts, utilizando como disolvente DMF

En la tabla 3.1, se puede apreciar que para tiempos de exposición cortos 2, 4, 6, 8, así como para largos de 20 y 22 minutos el producto se obtiene en forma de un polvo. Para tiempos intermedios de 10 a 18 minutos el producto forma una película, sólo para tiempos de 12 a 14 minutos dichas películas son flexibles.

<b>Muestra</b>	<b>Color</b>	<b>Forma</b>
DMF-70-2	amarillo opaco	polvo
DMF-70-4	amarillo opaco	polvo
DMF-70-6	amarillo opaco	polvo
DMF-70-8	café claro transparente	polvo
DMF-70-10	amarillo transparente	película quebradiza
DMF-70-12	amarillo transparente	película quebradiza
DMF-70-14	amarillo transparente	película quebradiza
DMF-70-16	café claro transparente	pedazos de película
DMF-70-18	amarillo transparente	pedazos de película
DMF-70-20	amarillo opaco	polvo
DMF-70-22	amarillo opaco	polvo

Tabla 3.2: Resultados cualitativos para los experimentos realizados a 595 watts, utilizando como disolvente DMF

En la tabla 3.2 se observa que para tiempos de exposición cortos (2 a 8 minutos) y largos (20 y 22 minutos) se obtiene un polvo de color amarillo opaco. Para los tiempos intermedios se logra formar una película, de color amarillo transparente, aunque es muy frágil.

Podemos observar en la tabla 3.3, que se obtiene un polvo de color amarillo opaco para los tiempos de 2 a 6, 10, 16, 20 y 22 minutos, mientras que se formó una película muy quebradiza de color amarillo transparente a los 8, 12, 14, y 18 minutos.

En la tabla 3.4 podemos ver que a los 2, 4, 6 y 22 minutos se obtiene un polvo, que para los primeros 3 tiempos es de color amarillo opaco y para el último tiempo es color café opaco. Para los experimentos comprendidos entre los 8 y los 18 minutos se obtuvieron películas quebradizas, la película flexible (de color amarillo transparente) se dio a los 20 minutos.

<b>Muestra</b>	<b>Color</b>	<b>Forma</b>
DMF-80-2	amarillo opaco	polvo
DMF-80-4	amarillo opaco	polvo
DMF-80-6	amarillo opaco	polvo
DMF-80-8	amarillo transparente	película quebradiza
DMF-80-10	amarillo opaco	polvo
DMF-80-12	café transparente	película quebradiza
DMF-80-14	amarillo transparente	película quebradiza
DMF-80-16	amarillo opaco	polvo
DMF-80-18	amarillo transparente	película quebradiza
DMF-80-20	amarillo opaco	polvo
DMF-80-22	amarillo opaco	polvo

Tabla 3.3: Resultados cualitativos para los experimentos realizados a 660 watts, utilizando como disolvente DMF

<b>Muestra</b>	<b>Color</b>	<b>Forma</b>
DMSO-60-2	amarillo opaco	polvo
DMSO-60-4	amarillo opaco	polvo
DMSO-60-6	amarillo opaco	polvo
DMSO-60-8	amarillo opaco	película quebradiza
DMSO-60-10	café opaco	película quebradiza
DMSO-60-12	café opaco	película quebradiza
DMSO-60-14	amarillo transparente	película quebradiza
DMSO-60-16	amarillo transparente	película quebradiza
DMSO-60-18	amarillo transparente	película quebradiza
DMSO-60-20	amarillo transparente	película flexible
DMSO-60-22	café opaco	polvo

Tabla 3.4: Resultados cualitativos para los experimentos realizados a 525 watts, utilizando como disolvente DMSO

Si comparamos los resultados que se presentan en la tabla 3.1 con los de la tabla 3.4, vemos que el intervalo en que se obtienen películas es mayor cuando se usa DMSO (de 8

<b>Muestra</b>	<b>Color</b>	<b>Forma</b>
DMSO-70-2	amarillo opaco	polvo
DMSO-70-4	amarillo opaco	polvo
DMSO-70-6	amarillo opaco	polvo
DMSO-70-8	café transparente	película quebradiza
DMSO-70-10	café transparente	película quebradiza
DMSO-70-12	café transparente	película quebradiza
DMSO-70-14	café transparente	película quebradiza
DMSO-70-16	café transparente	película quebradiza
DMSO-70-18	café transparente	película quebradiza
DMSO-70-20	amarillo opaco	polvo
DMSO-70-22	amarillo opaco	polvo

Tabla 3.5: Resultados cualitativos para los experimentos realizados a 595 watts, utilizando como disolvente DMSO

a 18 minutos) que cuando se usa DMF (de 10 a 18 minutos). La diferencia en los tiempos cuando se obtiene película flexible es apreciable, para DMF se logran obtener dos películas a 12 y 14 minutos, mientras que para DMSO sólo se obtiene una película a los 20 minutos; en lo que si coinciden las películas independiente del disolvente utilizado es en el color amarillo transparente.

En la tabla 3.5 se obtuvo un polvo de color amarillo opaco a tiempos cortos 2, 4, 6, minutos y largos 20 y 22 minutos. Para tiempos comprendidos entre los 8 y 18 minutos se logran obtener películas quebradizas de color café transparente.

Comparando con los resultados de la tabla 3.2, observamos que para ambos disolventes las películas que se obtienen son quebradizas; la diferencia es que con DMSO se empiezan a obtener películas desde los 8 minutos mientras que para DMF esto ocurre hasta los 10 minutos. También difieren en el color para DMF son de color amarillo transparente, mientras que para DMSO son de color café transparente.

<b>Muestra</b>	<b>Color</b>	<b>Forma</b>
DMSO-80-2	amarillo opaco	polvo
DMSO-80-4	amarillo opaco	polvo
DMSO-80-6	amarillo opaco	polvo
DMSO-80-8	café opaco	película quebradiza
DMSO-80-10	café opaco	película quebradiza
DMSO-80-12	amarillo transparente	película flexible
DMSO-80-14	café opaco	película quebradiza
DMSO-80-16	café opaco	pedazos de película
DMSO-80-18	café opaco	pedazos de película
DMSO-80-20	amarillo opaco	polvo
DMSO-80-22	amarillo opaco	polvo

Tabla 3.6: Resultados cualitativos para los experimentos realizados a 660 watts, utilizando como disolvente DMSO

Se sigue la tendencia a tiempos cortos 2, 4, 6 y largos 20 y 22 minutos el resultado de la reacción es un polvo amarillo opaco. Para tiempos intermedios, el producto es una película de color café, opaca cuando es quebradiza y transparente cuando es flexible esto ocurre a los 12 minutos.

Los resultados de la tabla 3.3 difieren de los obtenidos en la tabla 3.6 en el color de las películas quebradizas, para DMF son transparentes y amarillas, mientras que para DMSO son opacas y de color café; otra diferencia es que usando DMSO si se obtiene una película flexible. Con cualquiera de los dos disolventes se empiezan a obtener películas desde los 8 minutos.

En general se puede decir que las mejores películas se obtuvieron a tiempos de radiación intermedios, además se obtienen altos rendimientos.



## 3.2. Resultados cuantitativos

Las tablas que se presentan a continuación muestran el rendimiento de la reacción obtenido en cada experimento.

Muestra	3,3',4,4',BpDA mol	4,4' ODA mol	Agua mol	Producto g	Pro Teórico g	Rendimiento %
DMF-60-2	0.00102984	0.00102677	0.00102677	0.4787	0.49011818	97.67
DMF-60-4	0.00102304	0.00101129	0.00101129	0.3744	0.48529684	77.15
DMF-60-6	0.00102066	0.00100729	0.00100729	0.3916	0.48386876	80.93
DMF-60-8	0.00102202	0.00100779	0.00100779	0.4251	0.48435977	87.77
DMF-60-10	0.00102916	0.00101378	0.00101378	0.4499	0.4875519	92.28
DMF-60-12	0.00101999	0.0010003	0.0010003	0.4567	0.48239461	94.67
DMF-60-14	0.0010227	0.00100779	0.00100779	0.4445	0.48455977	91.73
DMF-60-16	0.00102474	0.00100679	0.00100679	0.4246	0.48497775	87.55
DMF-60-18	0.00101897	0.0010028	0.0010028	0.4125	0.48254966	85.48
DMF-60-20	0.00101999	0.0010008	0.0010008	0.3829	0.48248562	79.36
DMF-60-22	0.00102066	0.00101079	0.00101079	0.3308	0.48450583	68.28

Tabla 3.7: Rendimiento para los experimentos realizados a 525 watts utilizando como disolvente DMF

En la tabla 3.7 observamos que conforme el tiempo de exposición se incrementa también va aumentando el rendimiento hasta llegar a un máximo a los 12 minutos, a partir de ese punto como va aumentando el tiempo de exposición el rendimiento disminuye. El menor rendimiento se obtuvo a los 22 minutos. El intervalo del rendimiento va de 68.28 a 94.67 %.

Lo que nos dice esta tendencia es que cuando la dosis de radiación es alta se produce la reacción inversa, regresando el producto a reactivos.

Tomando en cuenta los resultados cualitativos de la tabla 3.1 se puede observar que las mejores películas se obtuvieron cuando la conversión de la reacción fue mayor.

La tabla 3.8 muestra que la tendencia de los primeros experimentos es aumentar el rendimiento conforme aumenta el tiempo de exposición, a los 14 minutos se llega al rendimiento máximo y a partir de ese momento al incrementarse el tiempo de exposición disminuye el rendimiento. El menor rendimiento se obtuvo a los 22 minutos. El intervalo del rendimiento es de 54.22 a 99.79 %.

Muestra	3,3',4,4',BpDA mol	4,4' ODA mol	Agua mol	Producto g	Pro Teórico g	Rendimiento %
DMF-70-2	0.0010227	0.00101029	0.00101029	0.4235	0.48501482	87.32
DMF-70-4	0.00102066	0.00100929	0.00100929	0.4018	0.4842328	82.98
DMF-70-6	0.00102474	0.00100929	0.00100929	0.4087	0.4854328	84.19
DMF-70-8	0.0010312	0.00101778	0.00101778	0.4041	0.48887998	82.66
DMF-70-10	0.00102542	0.0010033	0.0010033	0.4364	0.48454067	90.06
DMF-70-12	0.00102338	0.0009998	0.001009998	0.4375	0.4833036	90.52
DMF-70-14	0.00103324	0.00100929	0.00100929	0.4869	0.4879328	99.79
DMF-70-16	0.0010227	0.00100429	0.00100429	0.4482	0.48392269	92.62
DMF-70-18	0.00102134	0.00100879	0.00100879	0.3852	0.48434179	79.53
DMF-70-20	0.00102984	0.00101079	0.00101079	0.3384	0.48720583	69.46
DMF-70-22	0.00102712	0.00100929	0.00100929	0.2636	0.4861328	54.22

Tabla 3.8: Rendimiento para los experimentos realizados a 595 watts utilizando como disolvente DMF

Los rendimientos más bajos se obtuvieron a tiempos de exposición más altos, debido a que ocurre la reacción inversa de regresar el producto a reactivos.

Relacionando los resultados de la tabla 3.2 con los de la tabla 3.8, vemos que se obtuvieron películas (aunque quebradizas) cuando se lograron los rendimientos más altos.

En los datos de la tabla 3.9 observamos que no hay una tendencia en estos datos. El máximo valor para el rendimiento se dio a los 8 minutos. A los 20 minutos se obtuvo el rendimiento menor. El rango del rendimiento es de 35.69 a 99.07%.

De los datos de la tabla 3.3 nos damos cuenta de que las películas se obtuvieron cuando se produjeron rendimientos altos a tiempos de reacción intermedios.

A 20 y 22 minutos se obtuvieron los rendimientos más bajos, producto de la reacción inversa.

Los primeros experimentos de la tabla 3.10, presentan la siguiente tendencia conforme va aumentando el tiempo de radiación va incrementándose el rendimiento, hasta llegar a un máximo a los 10 minutos; para después ir decreciendo conforme aumenta el tiempo de radiación. El rendimiento menor se obtuvo a los 22 minutos. El intervalo de rendimiento va de 87.03 a 99.53% como puede observarse dicho intervalo es estrecho.

Muestra	3,3',4,4',BpDA mol	4,4' ODA mol	Agua mol	Producto g	Pro Teórico g	Rendimiento %
DMF-80-2	0.00102202	0.00100929	0.00100929	0.3964	0.4846328	81.79
DMF-80-4	0.001021	0.00100879	0.00100879	0.4398	0.48424179	90.82
DMF-80-6	0.001021	0.00100629	0.00100629	0.4123	0.48378674	85.22
DMF-80-8	0.00102508	0.00101578	0.00101578	0.4822	0.48671594	99.07
DMF-80-10	0.00103358	0.00101728	0.00101728	0.3752	0.48948897	76.65
DMF-80-12	0.0010244	0.00100529	0.00100529	0.4683	0.48460471	96.64
DMF-80-14	0.00102338	0.00101079	0.00101079	0.4088	0.48530583	84.24
DMF-80-16	0.00102168	0.00100529	0.00100529	0.3892	0.4838041	80.45
DMF-80-18	0.0010236	0.00100579	0.00100579	0.469	0.48409573	96.88
DMF-80-20	0.00103562	0.00103076	0.00103076	0.1758	0.49254626	35.69
DMF-80-22	0.00104072	0.0010028	0.0010028	0.1962	0.48894966	40.13

Tabla 3.9: Rendimiento para los experimentos realizados a 660 watts utilizando como disolvente DMF

Muestra	3,3',4,4',BpDA mol	4,4' ODA mol	Agua mol	Producto g	Pro Teórico g	Rendimiento %
DMSO-60-2	0.00102202	0.00101029	0.00101029	0.4305	0.48481482	88.80
DMSO-60-4	0.00102678	0.00101328	0.00101328	0.4431	0.48676089	91.03
DMSO-60-6	0.001021	0.00100979	0.00100979	0.4529	0.48442381	93.49
DMSO-60-8	0.00102236	0.00100479	0.00100479	0.4628	0.4839137	95.64
DMSO-60-10	0.00102304	0.00100579	0.00100579	0.482	0.48429573	99.53
DMSO-60-12	0.00102474	0.00101079	0.00101079	0.465	0.48570583	95.74
DMSO-60-14	0.00101965	0.00100779	0.00100779	0.4419	0.48365977	91.37
DMSO-60-16	0.00103052	0.00101978	0.00101978	0.4572	0.48904403	93.49
DMSO-60-18	0.0010244	0.00100479	0.00100479	0.4485	0.4845137	92.57
DMSO-60-20	0.00102168	0.00100529	0.00100529	0.4232	0.48380471	87.47
DMSO-60-22	0.00102338	0.00101179	0.00101179	0.4225	0.48548785	87.03

Tabla 3.10: Rendimiento para los experimentos realizados a 525 watts utilizando como disolvente DMSO

Comparando los resultados cualitativos de la tabla 3.4 notamos que la película flexible se produjo a un tiempo de radiación alto y un rendimiento intermedio.

La tabla 3.11 muestra que el máximo rendimiento se logro a los 14 minutos y el mínimo

Muestra	3,3',4,4',BpDA mol	4,4' ODA mol	Agua mol	Producto g	Pro Teórico g	Rendimiento %
DMSO-70-2	0.00102304	0.00100729	0.00100729	0.4346	0.48456876	89.69
DMSO-70-4	0.00102304	0.00101478	0.00101478	0.4542	0.48593392	93.47
DMSO-70-6	0.00102168	0.00101428	0.00101428	0.414	0.48544291	85.28
DMSO-70-8	0.00102032	0.00101928	0.00101928	0.4595	0.48595302	94.56
DMSO-70-10	0.00102712	0.00101528	0.00101528	0.4774	0.48722493	97.98
DMSO-70-12	0.00102134	0.00101378	0.00101378	0.4682	0.4852519	96.49
DMSO-70-14	0.00100887	0.0009993	0.0009993	0.4702	0.47891258	98.18
DMSO-70-16	0.0010278	0.00102527	0.00102527	0.4751	0.48924575	97.11
DMSO-70-18	0.00102848	0.00101728	0.00101728	0.4776	0.48798897	97.87
DMSO-70-20	0.00102542	0.00100779	0.00100779	0.3717	0.48535977	76.58
DMSO-70-22	0.00103562	0.00102877	0.00102877	0.2631	0.49218222	53.46

Tabla 3.11: Rendimiento para los experimentos realizados a 595 watts utilizando como disolvente DMSO

a los 22. El rango del rendimiento es de 53.46 a 98.18 %.

Los rendimientos más bajos se tienen cuando el tiempo de radiación es alto, por efecto de la reacción inversa.

Tomando en cuenta los resultados que se muestran en la tabla 3.5 se observa que para los rendimientos más altos el producto se obtuvo en forma de película quebradiza.

En la tabla 3.12 observamos que a los 10 minutos se obtuvo el máximo rendimiento, el mínimo a los 4 minutos. El intervalo de rendimiento va de 84.25 a 97.36 %.

Teniendo en cuenta los datos que se presentan en la tabla 3.6 se observa que coinciden los rendimientos más altos con la obtención del producto en forma de película.

Haciendo una comparación entre los rendimientos obtenidos usando DMF y los rendimientos usando DMSO (ver tabla 3.13), es claro que para una potencia determinada, el rendimiento para la reacción usando DMSO como disolvente es mayor que cuando se usa DMF a la misma potencia y tiempo de radiación.

Muestra	3,3',4,4',BpDA mol	4,4' ODA mol	Agua mol	Producto g	Pro Teórico g	Rendimiento %
DMSO-80-2	0.00102032	0.0010018	0.0010018	0.435	0.48276764	90.11
DMSO-80-4	0.00101999	0.0010033	0.0010033	0.4069	0.48294067	84.25
DMSO-80-6	0.00102032	0.00100729	0.00100729	0.4511	0.48376876	93.25
DMSO-80-8	0.00102168	0.00100829	0.00100829	0.457	0.484.35078	94.35
DMSO-80-10	0.00100244	0.00101878	0.00101878	0.4742	0.48706201	97.36
DMSO-80-12	0.00102576	0.00102377	0.00102377	0.4747	0.48837211	97.20
DMSO-80-14	0.00102338	0.00101528	0.00101528	0.4671	0.48612493	96.09
DMSO-80-16	0.0010227	0.00100679	0.00100679	0.4714	0.48437775	97.32
DMSO-80-18	0.00102236	0.00101029	0.00101029	0.472	0.48491482	97.34
DMSO-80-20	0.00102644	0.00101428	0.00101428	0.411	0.48684291	84.42
DMSO-80-22	0.00102202	0.00101079	0.00101079	0.4095	0.48490583	84.45

Tabla 3.12: Rendimiento para los experimentos realizados a 595 watts utilizando como disolvente DMSO

### 3.2.1. Gráficas

En cuanto al efecto del disolvente, se observa en la figura 3.1 que con DMSO se obtienen rendimientos mayores que cuando se usa DMF.

El comportamiento de ambas curvas es muy similar, conforme aumenta el tiempo de reacción también aumenta el rendimiento; hasta llegar a un máximo después del cual, si sigue aumentando el tiempo de exposición disminuye el rendimiento.

La gráfica de la figura 3.2 muestra que aunque ambas curvas tienen un comportamiento parecido, es notable que cuando se usa DMSO se logran mayores rendimientos.

Se observa que conforme va aumentando el tiempo de exposición también aumenta el rendimiento, aunque muy poco, se llega a un máximo después del cual al aumentar el tiempo de exposición el rendimiento baja abruptamente.

En la gráfica de la figura 3.3 se aprecia una diferencia entre ambas curvas, para DMSO la tendencia es lineal mientras que para DMF la tendencia es de llegar a un máximo para después decrecer notablemente.

La figura 3.4 muestra que para las tres potencias la tendencia es similar, aumenta el rendimiento al incrementarse el tiempo de reacción hasta llegar a un máximo, para después

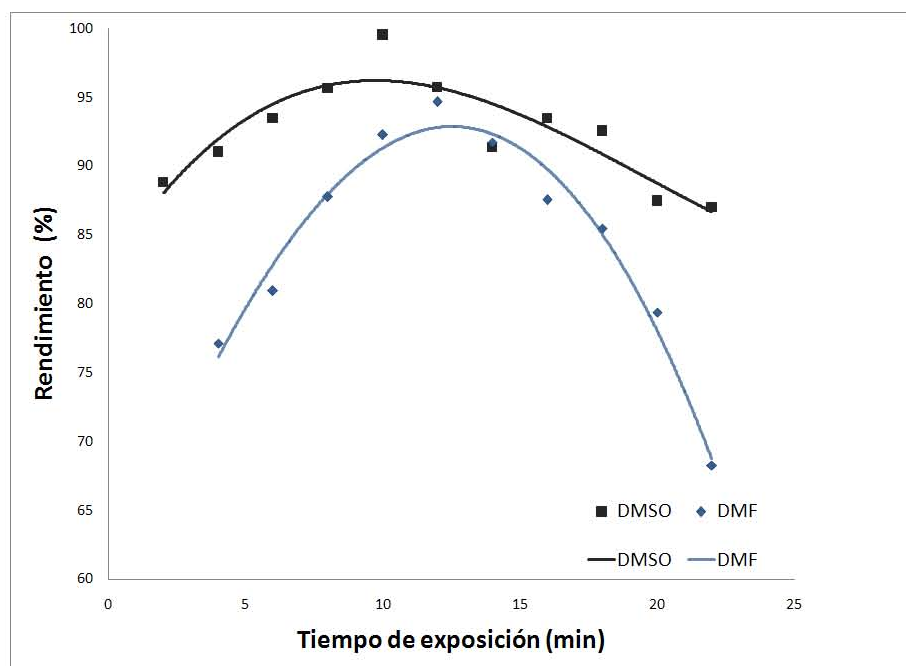


Figura 3.1: Efecto del disolvente y el tiempo de exposición, cuando la reacción se realiza a una potencia de 525 watts

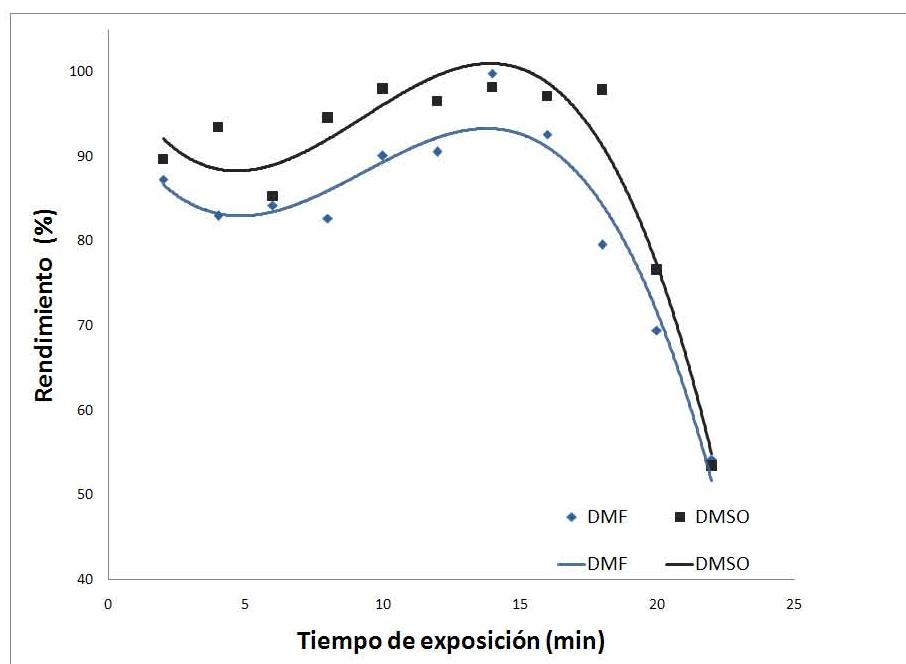


Figura 3.2: Efecto del disolvente y el tiempo de exposición, cuando la reacción se efectúa a una potencia de 595 watts

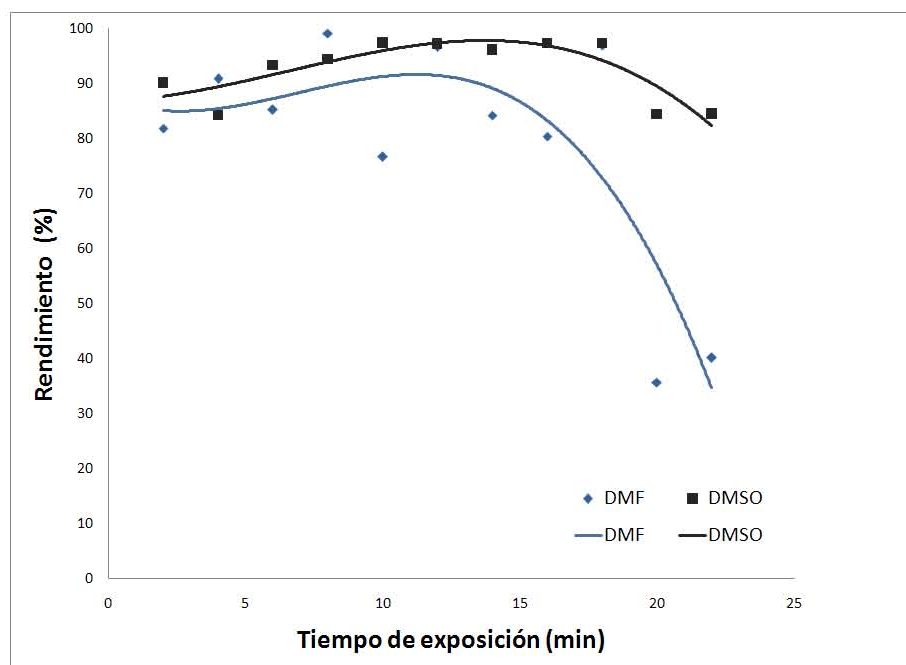


Figura 3.3: Efecto del disolvente y el tiempo de exposición, cuando la reacción se efectua a una potencia de 660 watts

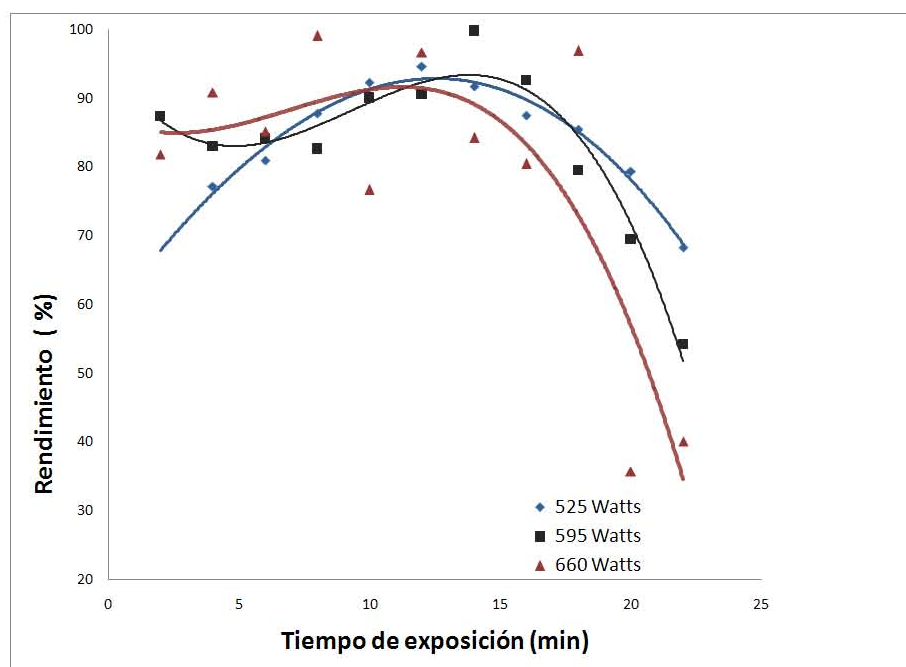


Figura 3.4: Efecto de la potencia usando DMF

Tiempo	Rendimientos					
	Potencia 525 watts		Potencia 595 watts		Potencia 660 watts	
min	DMF	DMSO	DMF	DMSO	DMF	DMSO
2	97.67	88.80	87.32	89.69	81.79	90.11
4	77.15	91.03	82.98	93.47	90.82	84.25
6	80.93	93.49	84.19	85.28	85.22	93.25
8	87.77	95.64	82.66	94.56	99.07	94.35
10	92.28	99.53	90.06	97.98	76.65	97.36
12	94.67	95.74	90.52	96.49	96.64	97.20
14	91.73	91.37	99.79	98.18	84.24	96.09
16	87.55	93.49	92.62	97.11	80.45	97.32
18	85.48	92.57	79.53	97.87	96.88	97.34
20	79.36	87.47	69.46	76.58	35.69	84.42
22	68.28	87.03	54.22	53.46	40.13	84.45

Tabla 3.13: Rendimiento de la reacción para las distintas potencias usando DMF y DMSO

disminuir de forma considerable. Para la potencia de 660 watts se obtienen los menores rendimientos. En los tiempos 20 y 22 minutos, el rendimiento decrece notablemente.

El comportamiento de las tres curvas en la figura 3.5 muestra semejanzas, se encuentran hasta los 18 minutos en el mismo intervalo de rendimiento, para la potencia de 595 watts a 20 y 22 minutos el rendimiento disminuye notablemente.

### 3.3. Caracterización de la poliimida

#### 3.3.1. Espectroscopia de Infrarrojo (IR)

Con la ayuda del espectro IR podemos comprobar la formación de la poliimida.

En el espectro IR de la figura 3.6, la banda a  $3426.46\text{ cm}^{-1}$  corresponde al grupo carbonilo del ácido amico, la banda a  $1715.63\text{ cm}^{-1}$  es característica del grupo carbonilo de la imida (C=O), la banda a  $1498.00\text{ cm}^{-1}$  pertenece a los aromáticos (ArC-C), en  $1239.96\text{ cm}^{-1}$  aparece la banda debida al grupo éter (ArC-O-C).



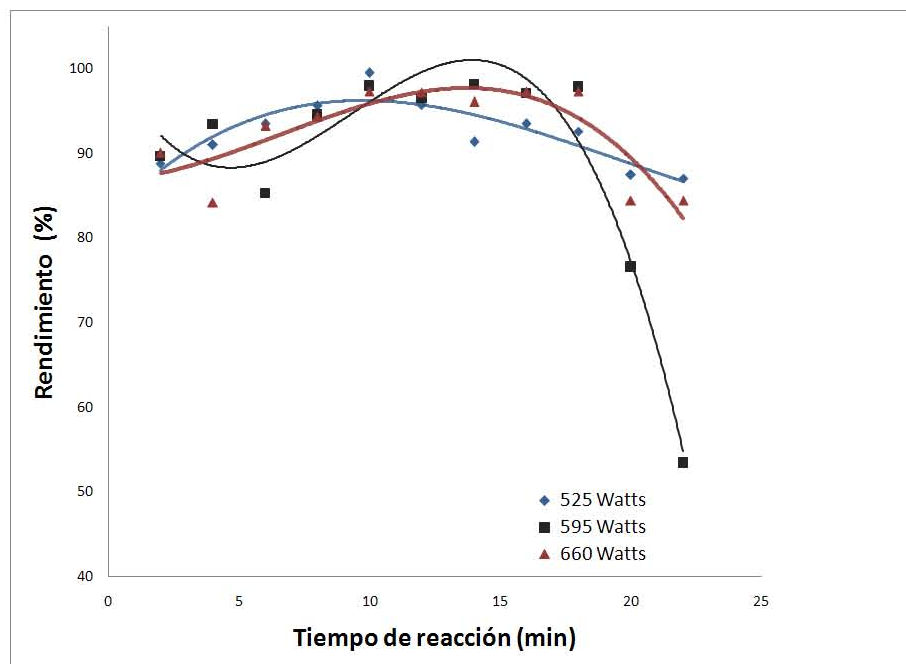


Figura 3.5: Efecto de la potencia usando DMSO

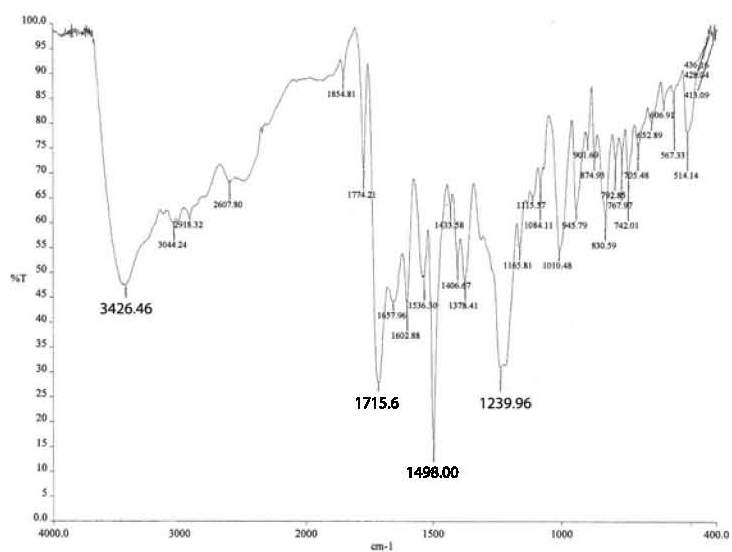


Figura 3.6: IR del producto de la reacción a 525 watts, usando como disolvente DMSO y 12 minutos de exposición

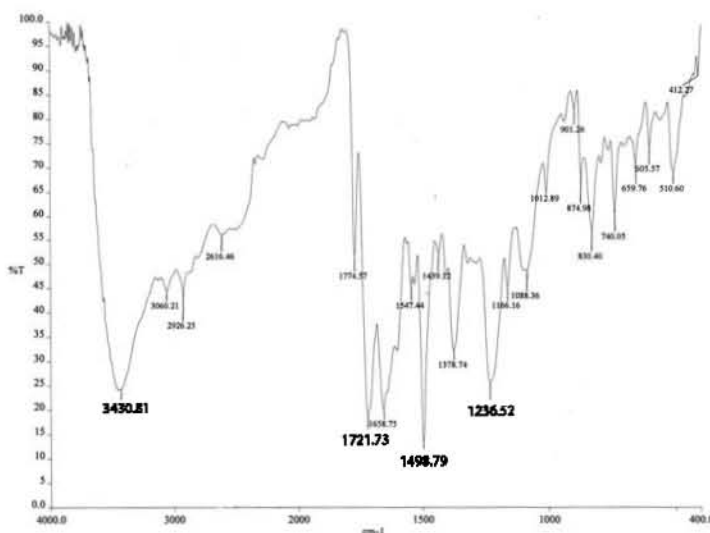


Figura 3.7: IR del producto de la reacción a 525 watts, utilizando DMF como disolvente y 12 minutos de radiación

En el espectro IR de la figura 3.7, la banda a  $3430.81\text{ cm}^{-1}$  corresponde al grupo carbonilo del ácido amico, la banda a  $1721.73\text{ cm}^{-1}$  es característica del grupo carbonilo de la imida ( $\text{C}=\text{O}$ ), la banda a  $1498.79\text{ cm}^{-1}$  pertenece a los aromáticos ( $\text{ArC-C}$ ), en  $1236.52\text{ cm}^{-1}$  aparece la banda debida al grupo éter ( $\text{ArC-O-C}$ ).

Estos resultados nos demuestran que en efecto el producto de la reacción es una poliimida, también es apreciable que la conversión no es al 100% ya que existe la presencia del ácido poliámico.

### 3.3.2. Calorimetría Diferencial de Barrido

En la figura 3.8 el pico que se observa a  $300,25^{\circ}\text{C}$  corresponde a la Tg de la poliimida finalmente el pico a  $428,26^{\circ}\text{C}$  corresponde a la degradación del polímero.

En la figura 3.9 la Tg de la poliimida aparece a  $264,67^{\circ}\text{C}$ , se puede observar que a  $523,99^{\circ}\text{C}$  se lleva a cabo la degradación del polímero.

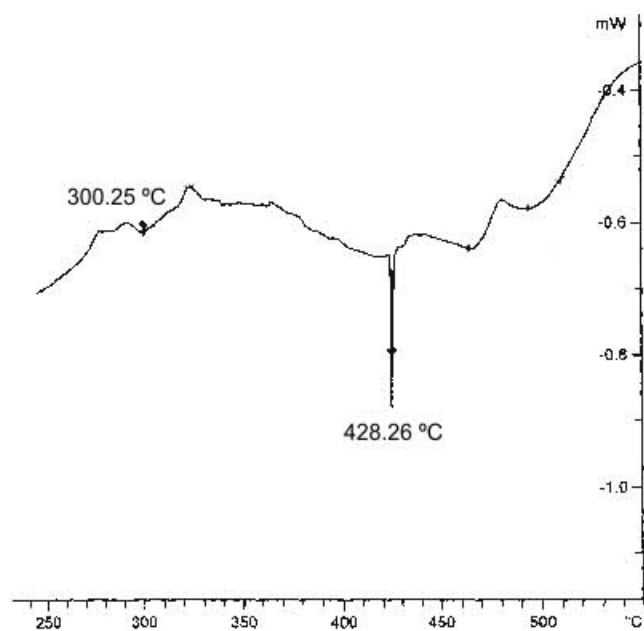


Figura 3.8: Termograma del producto obtenido a 525 watts, utilizando DMF como disolvente y 12 minutos de exposición

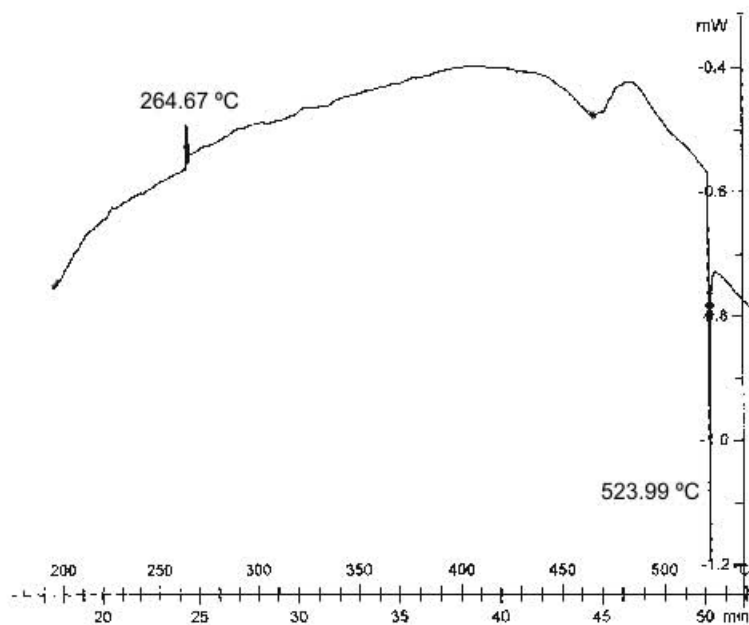


Figura 3.9: Termograma del producto obtenido a 525 watts, utilizando DMSO como disolvente y 12 minutos de exposición

Fue menor la Tg de la poliimida cuando se uso DMSO que cuando se uso DMF, la diferencia entre ambas temperaturas es de  $35,58^{\circ}C$ . Esto se debe a que el polímero obtenido usando DMF tiene una mayor densidad que el polímero preparado con DMSO.

La poliimida que se obtuvo usando DMF se degrada a una temperatura menor ( $428,26^{\circ}C$ ), que la poliimida que se obtuvo usando DMSO ( $523,99^{\circ}C$ ). La diferencia entre estas temperaturas es de  $104,73^{\circ}C$ . Lo cual indica que usando DMSO se obtiene un producto con un intervalo de temperatura de trabajo mucho mayor que el intervalo que presenta el polímero usando DMF.

### 3.3.3. Determinación de la densidad de la poliimida

Sólo se determino la densidad para seis muestras:

Estándar	Densidad $\frac{g}{cm^3}$	Altura
Plastico	0.9147	14.1
Gota transparente	0.9918	12.8
Azul (V)	1.0274	11.7
Café (R)	1.2572	6.7
Azul (S)	1.3711	5.8

Graficando altura vs densidad se obtiene la curva de calibración de los estándares. Dicha gráfica se muestra en la figura 3.10

Las densidades obtenidas para las muestra se presentan en la siguiente tabla.

Muestra	Altura	Densidad $\frac{g}{cm^3}$
DMF-60-12	5.9	1.3331
DMF-70-12	5.9	1.3331
DMF-80-8	5.9	1.3331
DMSO-60-12	6	1.3287
DMSO-70-12	6	1.3287
DMSO-80-12	6	1.3287

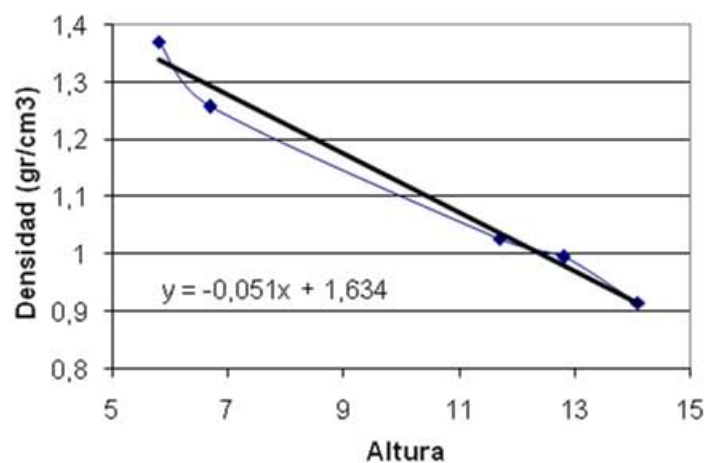


Figura 3.10: Curva de calibración de los estándares, para la determinación de la densidad

Las muestras que se prepararon en DMF tienen la misma densidad  $1,3331 \text{ g/cm}^3$ , este valor es más alto que el obtenido para las poliimididas preparadas en DMSO con una densidad igual a  $1,3287 \text{ g/cm}^3$ . La diferencia entre los dos valores de densidades es de  $44 \times 10^{-4}$ .

Esta diferencia está relacionada con la facilidad para la eliminación del disolvente, ya que a mayor facilidad de eliminación del disolvente se produce una estructura compacta que produce una densidad más alta.

# Capítulo 4

## Conclusiones

La síntesis del polímero se llevó a cabo de manera exitosa, la formación de la poliimida se confirmó en el espectro IR al aparecer la banda característica del carbonilo del grupo imida en  $1720\text{ cm}^{-1}$ . Se logró obtener rendimientos muy altos hasta de 99%, a tiempos de reacción muy cortos de 8 minutos. Lo cual permite el ahorro de energía.

El tiempo de exposición a las microondas que produjo mejores películas y rendimientos fue de 12 minutos tanto para DMF como para DMSO. Lo cual confirma la hipótesis inicial.

La potencia del horno a la cual se obtuvieron mejores películas y rendimientos es de 595 wattss para DMF y 660 para DMSO. Lo cual se puede observar en las tablas 4.1 y 4.2.

También se confirmó la hipótesis de que el disolvente con un valor mayor de la constante dieléctrica, produciría un mejor rendimiento. Al usar DMSO, con una constante dieléctrica de 47, se obtuvieron rendimientos más altos que cuando se usa DMF, con una constante dieléctrica de 36.7

El polímero preparado en DMF tiene una estructura más compacta que la estructura del polímero preparado en DMSO; es por ello que la densidad del polímero es mayor ( $1,3331\text{g/cm}^3$ ) usando DMF, que cuando se usa DMSO ( $1,3287\text{g/cm}^3$ ).

La Tg para la poliimida obtenida usando DMF resultó mayor que la Tg para la poliimida preparada con DMSO.

No se reporta viscosidad o PM, debido a que no se encontró un disolvente para el polímero.

Tiempo	Películas					
	Potencia 525 watts		Potencia 595 watts		Potencia 660 watts	
min	DMF	DMSO	DMF	DMSO	DMF	DMSO
8		PQ		PQ	PQ	PQ
10	PQ	PQ	PQ	PQ		PQ
12	<b>PF</b>	PQ	PQ	PQ	PQ	<b>PF</b>
14	<b>PF</b>	PQ	PQ	PQ	PQ	PQ
16	PQ	PQ	PQ	PQ		PQ
18	PQ	PQ	PQ	PQ	PQ	PQ
20		<b>PF</b>				

Tabla 4.1: Tiempos de exposición para los cuales se obtuvo una película quebradiza (PQ) ó una película flexible (PF)

Tiempo	Rendimientos					
	Potencia 525 watts		Potencia 595 watts		Potencia 660 watts	
min	DMF	DMSO	DMF	DMSO	DMF	DMSO
8					99.07	
10		99.53				97.36
12	94.67					
14			99.79	98.18		

Tabla 4.2: Condiciones a las cuales se obtuvieron los mejores rendimientos

# Bibliografía

- [1] Lidström, P.; Tierney, J.; Wathey, B.; Westman, J. *Tetrahedron* **2001**, 57, 9225-9283.
- [2] Wiesbrock, F.; Hoogenboom, R.; Schubert, U. S. *Macromol Rapid Commun* **2004**, 25, 1739-1764.
- [3] Bougrin, K.; Loupy, A.; Soufiaoui, M.J. *Photochem. Photobiol. C Photochem. Review* **2005**, 6, 136-167.
- [4] Barikani, M.; Ataei, S. M. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1999**, 37, 2245-2250.
- [5] Loupy, A. *C. R. Chimie* **2004**, 7, 103-112.
- [6] Yeganeh, H.; Tamami, B.; Ghazi, I. *Eur. Polym. J.* **2004**, 40, 2059-2064.
- [7] Hergenrother, P. M.; Watson, K. A.; Smith Jr, J. G.; Connell, J. W.; Yokota, R. *Polymer* **2002**, 43, 5077-5093.
- [8] Lewis, D. A.; Summers, T. C.; McGrath, J. *Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1992**, 30, 1647-1653.
- [9] Butt, M. S.; Akhtar, Z.; Munir, A. *Eur. Polym. J.* **2005**, 41, 1638-1646.
- [10] Wakaayashi, K.; Kohama, S.; Yamazaki, S.; Kimura, K. *J. Polym.* **2007**, 48, 458-466.
- [11] *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* **12**, 2nd Ed., Wiley - Interscience publication, John Wiley and Sons, p. 366-378.
- [12] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* **A21**, 5th Ed., Barbara Elvers, Stephen Hawins, Gail Schulz, p. 254.



- [13] Morgan, Paul W., Condensation Polymers: By Interfacial and Solution methods, Interscience Publishers, p. 408-412.
- [14] Stevens, Malcolm P., Polymer Chemistry an introduction 3th Ed, Oxford University Press,(1999), p. 382-386.
- [15] Rouessac, Francis; Rouessac, Annick, Análisis Químico. Métodos y Técnicas Instrumentales Modernas: Teoría y ejercicios resueltos, McGrawHill.
- [16] Odian, George, Principles of polymerization 3th Ed., A Wiley-Interscience Publication, p. 158-163.