



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

FACULTAD DE QUÍMICA

**PREPARACIÓN ASISTIDA POR MICROONDAS DE POLI
(IMIDAS) DE TIPO [(2,4,6-TRIMETIL-1,4-
FENILENDIAMINA]A, [4,4 (HEXAFLUOROISOPROPIL)
ANHÍDRIDO DIFTÁLICO, DIANHÍDRIDO PIROMELÍTICO]B.**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA QUÍMICA-MATERIALES (POLÍMEROS)

PRESENTA:

I.Q. HUGO MENDOZA TELLEZ

TUTOR:

DR. JOAQUÍN PALACIOS ALQUISIRA

2008





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

Jurado	Grado-Nombre	Institución
Presidente	Dr. José Guadalupe López Cortes	Instituto de Química
Secretario	Dra. Sofia Guillermina Burillo Amezcua	Instituto de ciencias nucleares
Vocal	Dr. Eduardo Vivaldo Lima	Facultad de química
1 ^{er} Suplente	Dr. Fernando Leon Cedeño	Facultad de química
2 ^{do} Suplente	Dr. Joaquín Palacios Alquisira	Facultad de química

Lugar donde se realizó la tesis:

LABORATORIO DE FISICOQUÍMICA MACROMOLECULAR DE LA FACULTAD DE QUÍMICA, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO.

TUTOR DE TESIS.

DR. JOAQUÍN PALACIOS ALQUISIRA

FIRMA

Por medio del presente quiero hacer patente mi agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el financiamiento económico, mediante la modalidad de beca mensual por dedicación de tiempo completo, otorgado durante la realización de mis estudios de maestría comprendidos en el periodo de febrero del 2006 a febrero del 2008.

*¿Acaso de veras se vive con raíz en la tierra?
Nada es para siempre en la tierra:
Sólo un poco aquí.
Aunque sea de jade se quiebra,
Aunque sea de oro se rompe,
Aunque sea plumaje de quetzal se desgarrá.
No para siempre en la tierra:
Sólo un poco aquí.*

Nezahualcóyotl

AGRADECIMIENTOS

A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO POR ABRIRME SIEMPRE LAS PUERTAS Y FORMARME COMO PERSONA

A LA FACULTAD DE QUÍMICA POR SU APOYO EN INFRAESTRUCTURA PARA LA REALIZACIÓN DE ESTE TRABAJO.

AL INSTITUTO DE QUÍMICA POR SU APOYO EN INFRAESTRUCTURA PARA LA REALIZACIÓN DE ESTE TRABAJO.

AL DOCTOR JOAQUÍN PALACIOS ALQUISIRA POR BRINDARME LA OPORTUNIDAD DE TRABAJAR BAJO SU GUÍA

AL DOCTOR JOSÉ GUADALUPE LÓPEZ CORTÉS POR SU APOYO INCONDICIONAL EN LA REALIZACIÓN DE ESTE PROYECTO

AL DOCTOR CECILIO ALVARES TOLEDANO POR SU APOYO INCONDICIONAL EN LA REALIZACIÓN DE ESTE PROYECTO

A MIS SINODALES POR SUS VALIOSAS APORTACIONES EN EL ENRIQUECIMIENTO DE ESTE TRABAJO.

DEDICATORIAS

A MI PADRE CUYO ESPIRITU VIVE EN MI.

A MI MADRE POR SU FORTALEZA ANTE LA VIDA

A MIS HERMANAS POE SU APOYO Y CARIÑO.

A MIS SOBRINAS Y SOBRINO POR ALEGRARME Y HACERME MAS DULCE LA VIDA

A TODOS MIS AMIGOS Y LOS AMIGOS DE MI HERMANA QUE ESTUVIERON CON LA FAMILIA EN LOS MOMENYTOS DIFÍCILES.

A MI CUÑADO Y SU FAMILIA POR TODO SU APOYO,

A MI TIO POR SU APOYO INCONDICIONAL

A MIS TIAS, TIOS Y PRIMOS POR TODO SU APOYO.

ÍNDICE

Abreviaturas

INTRODUCCION.....1**ANTECEDENTES**

Objetivo General.....2

Objetivos particulares.....2

Antecedentes.....3

GENERALIDADES**Microondas**

1.1) Las Microondas.....7

1.2) Antecedentes y teoría.....8

a) Mecanismo de polarización bipolar.....9

b) Mecanismo de conducción.....10

1.3) Pérdida de ángulo.....12

1.4) Efecto de supercalentamiento.....14

1.5) Disolventes en síntesis orgánica asistida por microondas (SOAM).....15

1.6) Modos.....17

1.7) Rapidez de la SOAM.....18

1.8) Técnicas de síntesis orgánica asistida por microondas.....19

a) Técnica "libre de solvente".....19

b) Sistemas de reflujo.....20

c) Sistemas presurizados.....20

d) Sistemas de flujo continuo.....20

Poli (Imidas)

2.1) Poli (imidas) de condensación.....21

a) Imidización térmica.....23

b) Imidización química.....24

2.2) Síntesis de poliimidas en un paso.....25

2.3) Poli (imidas) de adición.....27

2.4) Propiedades de las poli (imidas).....29

a) Estabilidad termoxidativa.....30

2.5) Usos.....	32
----------------	----

Caracterización

3.1) Viscosimetría.....	32
-------------------------	----

3.2) Densidad.....	33
--------------------	----

3.3) Propiedades térmicas.....	35
--------------------------------	----

3.4) Índice de refracción.....	38
--------------------------------	----

DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1) Variables.....	41
---------------------	----

4.2) Materiales.....	42
----------------------	----

4.3) Equipo.....	42
------------------	----

4.4) Síntesis de polímeros.....	43
---------------------------------	----

4.5) Técnica Viscosimétrica.....	46
----------------------------------	----

4.6) Densidad.....	47
--------------------	----

4.7) Propiedades térmicas.....	47
--------------------------------	----

4.8) FTIR.....	47
----------------	----

DISCUSION DE RESULTADOS**Sistema PMDA-TrmPD**

5.1) FTIR.....	48
----------------	----

5.2) Polimerización.....	50
--------------------------	----

5.3) Viscosidad.....	55
----------------------	----

5.4) Densidad.....	59
--------------------	----

5.5) Solubilidad.....	62
-----------------------	----

5.6) Propiedades térmicas.....	63
--------------------------------	----

Sistema 6FDA-TrmPD

5.7) FTIR.....	67
----------------	----

5.8) Polimerización.....	69
--------------------------	----

5.9) Viscosidad.....	74
----------------------	----

5.10) Densidad.....	79
---------------------	----

5.11) Solubilidad.....	82
------------------------	----

5.12) Propiedades térmicas.....	83
---------------------------------	----

5.13) Índices de refracción.....	86
----------------------------------	----

CONCLUSIONES.....	88
REFERENCIAS.....	91
APÉNDICE.....	96

Abreviaturas

APB 4-1,4	1,4-bis(4-aminofenoxy) benceno
BMI	Bismaleimida
BPDA	Dianhídrido 3,3',4,4' bifenil tetracarboxílico
Bz	Bencidina
dL	Decilitros
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
ϵ	Constante dieléctrica
FTIR	Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier
GHz	Gigahertz
m	Metros
mg	Miligramos
ml	Mililitros
mm	Milímetros
mmol	Milimol
Mrad	Megarad
n_D	Índice de refracción
$\eta_{[inh]}$	Viscosidad inherente
ODPA	Anhídrido 3,3',4,4' oxydiftálico
PAA	Poli(ácido ámico)
PI	Poli (imida)
PMDA	Dianhídrido piromelítico
PPD	Parafenilendiamina
ps	Picosegundos
s	Segundos
T_g	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
TrmPD	2,4,6-trimetil-m-fenilendiamina
W	Watts
4,4'-APDO	4,4'-bis(4-aminofenoxy) óxido de difenil
6FDA	4,4' (hexafluoroisopropil) anhídrido diftálico

Introducción

Uno de los motores más importantes en el área de la investigación científica, ya sea a escala de laboratorio o a escala industrial, es el mejoramiento de los aspectos involucrados en los procesos de transformación de materiales en productos útiles para el consumo humano. Uno de los aspectos que resulta de suma importancia, es la reducción en el consumo energético. En este tenor, la síntesis orgánica asistida por microondas (SOAM) ofrece buenas ventajas con respecto a las formas de transferencia de calor convencionales. Entre tales ventajas podemos mencionar, la reducción en el tiempo de la reacción, la reducción del consumo energético y la pureza del producto obtenido.

Tomando en consideración dichas ventajas, la aplicación de esta técnica para la obtención de poliimididas, uno de los materiales más importantes en la industria de los plásticos de ingeniería, resulta una empresa muy prometedora al interés científico e industrial.

En este trabajo se aborda la obtención de dos poli (imididas), a partir de una diamina aromática y dos distintos dianhídridos, mediante la aplicación de las microondas como fuente de activación de la reacción. Así mismo se caracterizan los polímeros obtenidos por distintas técnicas como la espectrofotometría de infrarrojo (FTIR), viscosidad inherente, densidad, índice de refracción, y análisis térmico DSC y TGA.

Los polímeros obtenidos presentan excelentes propiedades comparables con familias de poli (imididas) sintetizadas mediante fuentes de calentamiento convencionales.

Objetivo General

Obtener poli (imidas) de tipo AA-BB por medio de una reacción activada por microondas.

Objetivos particulares

a) Llevar a cabo la síntesis en solución de los siguientes sistemas:

- Dianhídrido piromelítico -- 2,4,6-trimetil-m-fenilendiamina
- 4,4' (hexafluoroisopropil) anhídrido diftálico -- 2,4,6-trimetil-m-fenilendiamina

b) Caracterizar los polímeros obtenidos por viscosimetría, densidad, propiedades térmicas (DSC, TGA), FTIR e índice de refracción.

Antecedentes

Las poli (imidas) son unos de los mejores plásticos de ingeniería, se caracterizan por su alta estabilidad térmica y oxidativa, sus buenas propiedades mecánicas y su excelente resistencia química. Debido a su estructura altamente coplanar y simétrica, estos compuestos usualmente poseen una alta temperatura de transición vítrea T_g y una alta temperatura de fusión T_m , lo cual induce serias dificultades en su procesamiento en estado fundido. Para atacar este problema se han propuesto varias alternativas entre las que destacan:

- 1) Introducción de una estructura aromática orto o meta sustituida
- 2) Adición de cadenas flexibles a la cadena principal.
- 3) Introducción de unidades largas y flexibles
- 4) Introducción de espaciadores flexibles.

Con este objetivo se han utilizado todas las técnicas de polimerización disponibles, en masa, en solución, en suspensión, etc. En años recientes ha surgido una nueva técnica como una alternativa de calentamiento formal para proporcionar energía a las reacciones de síntesis orgánica, el calentamiento dieléctrico por microondas, el cual, utiliza la habilidad de algunos líquidos y sólidos para transformar la energía electromagnética en calor e iniciar la reacción. Este método *in situ* de conversión de energía es muy atractivo debido a que su magnitud depende de las propiedades de las moléculas y al ejercer algún control sobre estas propiedades se puede ejercer un control sobre la selectividad de la reacción. Así por ejemplo, se han preparado poli (imidas) aromáticas a partir de dianhídridos y diisocianatos, utilizando dianhídrido piromelítico y p-fenilendiisocianato [1], dianhídridos y diaminas como el dianhídrido 2,20-bis (3,4-dicarboxifenil)hexafluoropropano [2], y poli (imidas) sulfonadas [3], usando separación de fases [4].

Se han reportado una gran cantidad de trabajos de síntesis de polímeros usando el calentamiento dieléctrico por microondas tratando de abordar el problema de la procesabilidad en las poli (imidas). Entre los primeros trabajos encontramos la polimerización de poli(imidas) derivadas de di(4-cianofenil) isosorbid [5], poli(imidas) alifáticas utilizando sales de nylon y anhídrido piromelítico [6]. En estos casos se obtuvieron poli (imidas) de altos pesos moleculares y buenas

propiedades térmicas (T_m entre 300-470°C), así como buena solubilidad en disolventes orgánicos (NMP,DMI,CHP). Esta polimerización presentó una alta eficiencia energética mediante la reducción del tiempo de la reacción.

También se ha estudiado la introducción de grupos fenilo voluminosos a lo largo de la cadena polimérica y su efecto en la procesabilidad de las poli(imidas)[7], en dicho estudio los grupos fenilo se unieron a varios grupos de diaminas aromáticas para luego ser utilizados como monómeros. Las diaminas obtenidas se dividieron en dos categorías, aquellas que tenían un ciclo como núcleo y los grupos fenilo como grupos colgantes, y aquellas cuyo núcleo era un átomo como N, P o un doble enlace. Las poli (imidas) obtenidas presentan una viscosidad inherente, η_{inh} , razonablemente alta, valores de temperaturas de transición vítrea (T_g) por arriba de 300 °C y buena solubilidad en disolventes orgánicos (o-cresol, N-metil pirrolidona).

Otra manera de incrementar la solubilidad de los polímeros aromáticos de alta temperatura es la incorporación de estructuras coplanares largas y flexibles en la cadena principal. Con tal propósito se pueden seleccionar estructuras como el bifenil -2,2' diilo y 1,1'-bioptil-2,2' dilo, con las cuales se pueden sintetizar diaminas coplanares [7]. Una vez que se polimerizan estas estructuras, se obtienen poli(imidas) con T_g por arriba de 290 °C y excelente solubilidad en disolventes orgánicos como NMP y m-cresol.

La incorporación de silica inorgánica dentro de las poli(imidas) para la preparación de materiales híbridos poli(imida-sílica) vía proceso sol gel es otro camino para mejorar las propiedades térmicas y mecánicas de este tipo de materiales [7], así como la obtención de copoli(imidas) entrecruzadas con unidades internas de acetileno [8], poli(imidas) naftalénicas sulfonadas [9], catalizadas con níquel [10], y entrecruzadas con etilenglicol [11].

Uno de los nuevos tópicos que llama la atención es la síntesis y aplicación de polímeros óptimamente activos. Los polímeros con estructuras quirales son biológicamente muy importantes. Entre sus aplicaciones encontramos:

a) Construcción de un medio quiral para la síntesis asimétrica

b) Fases estacionarias quirales para la resolución de enantiómeros en técnicas cromatográficas.

c) Cristales líquidos quirales para usos en ferroelectrónica y óptica no lineal.

Dado que las poli(imidas) son importantes como materiales fotoquímicos ópticos no lineales de 3^{er} orden, se han tratado de proveer productos útiles utilizando el método de irradiación por microondas. Se ha reportado [12] la obtención de un polímero con buenas propiedades ópticas a partir de benzoguanina (BGA) y 2,4 toliendiisocianato formando una poliurea intermedia, la cual se hace reaccionar con dianhídrido piromelítico mediante radiación por microondas. El polímero resultante posee altos coeficientes ópticos no lineales de 3^{er} orden y un tiempo rápido de respuesta. Simultáneamente la no linealidad óptica de 3^{er} orden mejoró notablemente mediante esta técnica de polimerización.

También se han sintetizado Poli ester-imidas) de alto peso molecular ópticamente activas mediante la policondensación de diácidos clorados con varios dioles en presencia de pequeñas cantidades de medios orgánicos para favorecer la reacción [13]. En este mismo tenor, se ha reportado la síntesis de poli (amidas-imidas), PAI, de la reacción de N,N'-(piromelitol)-bis-L-fenilalanina diácida clorada con 6 diferentes componentes 5,5' disustituidos [14]. Este monómero contiene grupos de anillos piromelitimida y el grupo quiral L-fenilalanina. Las PAIs, obtenidas por radiación con microondas, son polímeros aromáticos ópticamente activos, solubles en varios disolventes orgánicos (DMF, DMAc, DMSO) y poseen una buena estabilidad térmica ($T_{Des} > 245$ °C). Estos polímeros tienen un uso potencial en las técnicas cromatográficas de columna para la separación de mezclas enantioméricas.

La polimerización por microondas también ha sido utilizada en conjunción con líquidos iónicos para la obtención de poli (imidas) ópticamente activas. Los líquidos son disolventes con propiedades tales como: no volatilidad, alta concentración iónica, alta fluidez, baja toxicidad, buena estabilidad térmica y pueden disolver tanto materiales orgánicos como inorgánicos. Se ha reportado la obtención de polímeros sintetizados directamente del N,N'-(4,4' hexafluoroisopropilidenediftaloilo)-bis-metionina y varias diaminas aromáticas en

presencia de tiofenil fosfito [15]. Los polímeros obtenidos presentan buena solubilidad en disolventes como dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMAc), dimetilsulfóxido (DMSO), y N-metil-pirrolidona (NMP). Térmicamente son muy estables ya que no se descomponen por debajo de los 378 °C.

Como se mencionó con anterioridad la introducción de cadenas flexibles o de grupos sustituyentes en la cadena polimérica principal hace a las poli (imidaz) más procesables en estado fundido. Por ello, recientemente se ha incrementado la atención en la síntesis de poli (imidaz) que contengan fluoruro, particularmente aquellas con el grupo hexafluoroisopropilideno (6F), poli (imidaz) porosas [16], y poli (imidaz) ligeramente coloreadas [17], a partir de óxido de fosfina [18]. La incorporación de los grupos (6F) dentro de la cadena polimérica mejora la solubilidad, la estabilidad térmica, la T_g , la resistencia a la oxidación, la transparencia óptica, la estabilidad medioambiental, la cristalinidad, la absorción de agua y el color. Dentro de la obtención de este tipo de polímeros, poli(amida-imida) se ha reportado la polimerización en solución, mediante irradiación por microondas, del diácido clorado (4,4' hexafluoroisopropilideno)diftaloilo)- N,N'-bis-ftaloilo)-L-metionina con varias diaminas aromáticas [19]. Los polímeros obtenidos exhiben buena estabilidad térmica comparados con polímeros de estructuras similares que no contienen fluoruro, nunca descomponen por debajo de 300 °C, excelente solubilidad en solventes como DMF, DMAc, DMSO, NMP y un poco menor en disolventes menos polares como el o-cresol, m-cresol y acetona. Debido a la presencia de aminoácidos en la cadena polimérica, estos materiales pueden considerarse biodegradables y biocompatibles con el medioambiente.

GENERALIDADES.

1.1) Las Microondas

En el espectro electromagnético la región de la radiación perteneciente a las microondas está localizada entre la radiación infrarroja y las ondas de radio. (Fig.1). Las microondas tienen longitudes de onda de 1mm a 1m correspondiendo a frecuencias entre 0.3 y 300 GHz. Las telecomunicaciones y el radar ocupan muchas de las frecuencias de la banda de esta región. En general, para evitar interferencia, la longitud de onda a la cual los aparatos industriales y electrodomésticos, utilizados para calentamiento, operan es regulada a 12.2cm correspondiendo a una frecuencia de 2.450 (± 0.050) GHz.

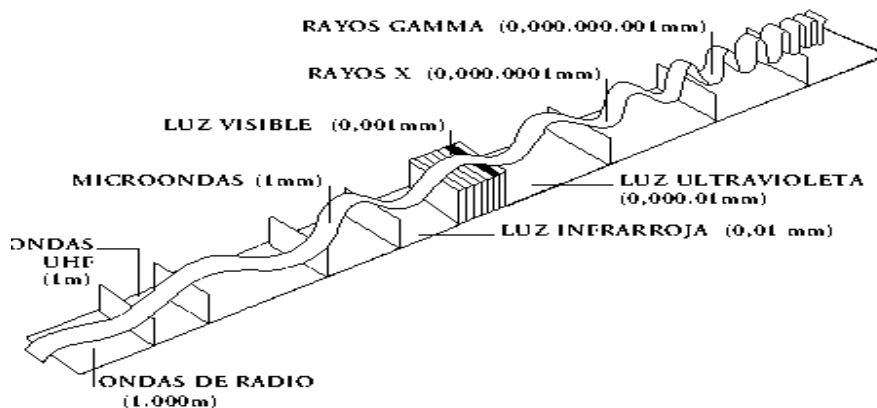


Figura 1.

Se sabe desde hace mucho tiempo que las microondas pueden ser utilizadas para el calentamiento de sustancias. De hecho, el horno de microondas para calentamiento de alimentos tiene más de 50 años [20]. En 1970, se mejoró y simplificó la construcción del generador de microondas, el magnetrón, bajando considerablemente los precios de los hornos de microondas domésticos. El diseño de la cámara o cavidad del horno, el cual es crucial para el calentamiento no mejoró significativamente hasta finales de 1980.

En química inorgánica la tecnología de las microondas se ha utilizado desde 1970, mientras que en química orgánica apenas desde mitades de 1980. El desarrollo de la tecnología de las microondas para la química orgánica ha sido lento comparado, por ejemplo, con la química combinacional y computacional. El lento entendimiento de esta tecnología ha sido principalmente atribuido a su falta de

control, reproducibilidad y aspectos de seguridad, además del poco entendimiento de la base del calentamiento dieléctrico por microondas. Sin embargo, desde mitades de 1990 su uso va en aumento. La principal razón de esto incluye la disponibilidad de equipos comerciales de microondas diseñados para síntesis orgánica y el desarrollo de la técnica “libre de solvente”, la cual ha mejorado aspectos de seguridad, pero principalmente debido al incremento en el interés en cuanto a lo que respecta a la reducción de los tiempos de reacción, gracias a esta técnica. Estos tiempos y el rango de reacción ofrecidos por la síntesis orgánica asistida por microondas (SOAM), la sitúan como una de las más demandadas en la industria, en particular en la industria farmacéutica, por el gran número de nuevas entidades químicas a producir. Esta producción requiere que se emplee un número de recursos que reduzca el tiempo de producción de los componentes.

En general la mayoría de las reacciones orgánicas se calientan usando equipo tradicional de transferencia de calor, como baños de aceite, arena y chaquetas de calentamiento. Sin embargo, dichas técnicas son lentas y puede desarrollarse un gradiente de temperatura con la muestra. El sobrecalentamiento local puede llevar a la descomposición del producto, sustrato o reactivo.

En contraste, en el calentamiento dieléctrico por microondas, la energía de las microondas es introducida dentro del reactor químico de manera remota y accede directamente debido a su origen [21]. La radiación de las microondas pasa a través del envase y calienta solamente los reactivos y el disolvente, no el reactor en si mismo. Si el aparato esta apropiadamente diseñado la temperatura se incrementa uniformemente a través de la muestra, lo que genera menos subproductos y/o descomposición de los productos. En sistemas presurizados es posible un rápido incremento de la temperatura por arriba del punto de ebullición normal del disolvente utilizado [22].

1.2) Antecedentes y teoría.

Si se calientan dos muestras, una con agua y otra con dioxano, en un horno de microondas a una potencia de radiación y tiempo fijos, la temperatura final puede ser tan alta como la muestra que solo contiene agua. (Fig. 2). Para entender el por

qué de este fenómeno es necesario comprender el mecanismo fundamental del calentamiento dieléctrico por microondas.

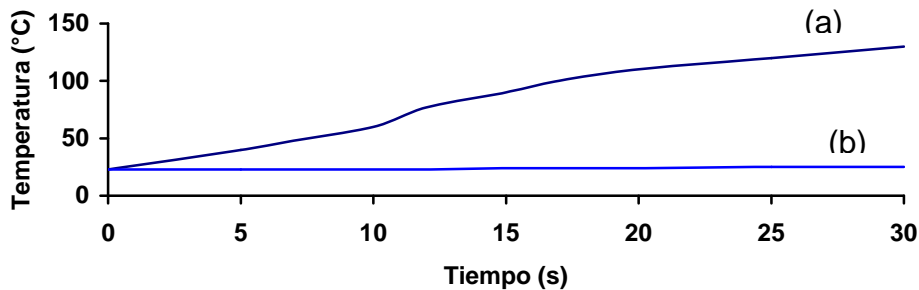


Figura 2. Incremento en la temperatura del agua(a) y dioxano (b), a 150 W de irradiación por microondas.

Como con todas las radiaciones electromagnéticas, la radiación por microondas puede dividirse en un componente del campo eléctrico y un componente del campo magnético. El primer componente es responsable del calentamiento dieléctrico, el cual es efectuado por dos caminos principales:

a) Mecanismo de polarización bipolar.

Una de las interacciones de componente de campo eléctrico con la matriz es llamada mecanismo de polarización bipolar. Para que una sustancia genere calor cuando es irradiada por microondas debe poseer un momento bipolar, por ejemplo el agua. Un dipolo es sensible a campos eléctricos externos y puede provocar la alineación de si mismo con el campo por rotación [21]. (Fig. 3)

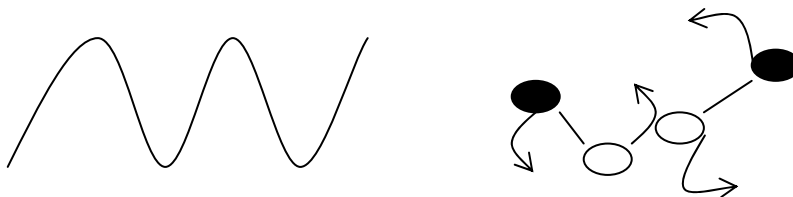


Figura 3. Moléculas bipolares tratando de alinearse con un campo eléctrico oscilante

El campo aplicado provee la energía para esta rotación. En los gases las moléculas están espaciadas de manera lejana y su alineamiento con el campo

aplicado es rápido; mientras que en los líquidos el alineamiento instantáneo es impedido por la presencia de otras moléculas. La habilidad de las moléculas en un líquido para alinearse, con el campo eléctrico aplicado, puede variar con diferentes frecuencias y con la viscosidad del mismo. Bajo irradiación de baja frecuencia puede rotar en fase con el campo eléctrico oscilante. La molécula gana algo de energía por este comportamiento, pero el efecto general de calentamiento por el alineamiento completo es pequeño. Alternativamente bajo la influencia de un campo eléctrico de alta frecuencia los dipolos no tienen suficiente tiempo para responder al campo oscilante y no rotan. Dado que la inmovilidad es inducida en las moléculas no existe transferencia de energía en ningún lugar y el calentamiento no se da. Si el campo aplicado está en la región de las microondas ocurre un fenómeno entre esos dos extremos. En la región de las microondas la frecuencia de la radiación aplicada es lo suficientemente baja para que el dipolo tenga tiempo de responder al campo eléctrico y rote. La frecuencia, sin embargo, no es lo suficientemente alta para que la rotación siga exactamente al campo. Como consecuencia, el dipolo se reorienta para alinearse sobre sí mismo con el campo eléctrico, el campo está desde entonces cambiando y genera una diferencia de fase entre la orientación del campo y la del dipolo. Esta diferencia de fase origina energía que se pierde por fricción molecular y colisiones; originando el calentamiento dieléctrico. Así en el ejemplo anterior, resulta claro por qué el dioxano, el cual carece de un dipolo característico necesario para el calentamiento dieléctrico por microondas, no produce calentamiento, mientras que el agua, la cual tiene un buen momento bipolar, se calienta rápidamente. Similarmente esto explica por qué los gases no pueden ser calentados bajo radiación por microondas; dado que la distancia entre las dos moléculas que rotan es lo suficientemente grande, dichas moléculas son aptas para seguir al campo eléctrico perfectamente y no se genere una diferencia.

b) Mecanismo de conducción

Si dos muestras contienen agua destilada y agua común, respectivamente, y son calentadas mediante un horno de microondas a una potencia de radiación y a un

tiempo fijo, la temperatura final puede ser tan alta como la de la muestra de agua común [5]. (Fig.4)

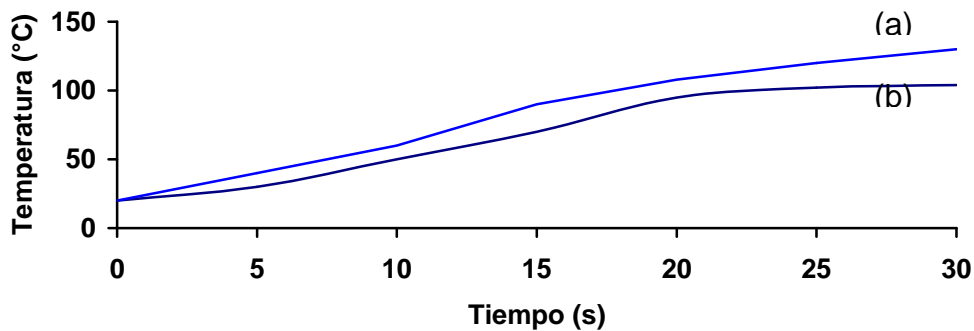


Figura 4. Incremento de temperatura para agua destilada (b) y agua común(a), a 150 W de irradiación por microondas

Este fenómeno se debe a la segunda interacción de mayor fuerza del componente del campo eléctrico con la muestra; el mecanismo de conducción. En una solución que contiene iones o un ion aislado, en equilibrio, por puentes de hidrogeno el movimiento puede darse bajo la influencia de un campo eléctrico, resultando en un aumento de energía debido a un incremento en la proporción de colisiones, convirtiendo la energía cinética en calor. (Fig.5). Esto queda de manifiesto al someter acetonitrilo con diferentes sustituciones alílicas a un incremento paulatino de energía (potencia) mediante la acción de las microondas [23]. Fig. 6. El mecanismo de conductividad tiene una interacción más fuerte que el mecanismo bipolar con respecto a la capacidad de generar calor. En el ejemplo anterior, el calentamiento generado por el mecanismo de conducción debido a la presencia de iones sumado al calentamiento producido por el mecanismo bipolar da como resultado una temperatura final elevada en el agua común.

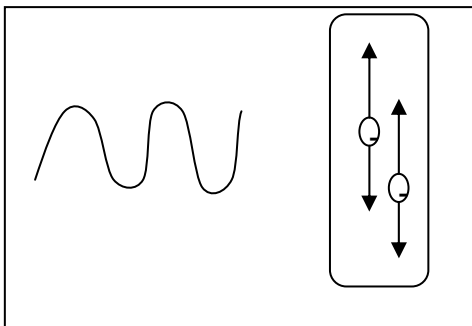


Figura 5. Partículas cargadas en solución siguiendo un campo eléctrico aplicado.

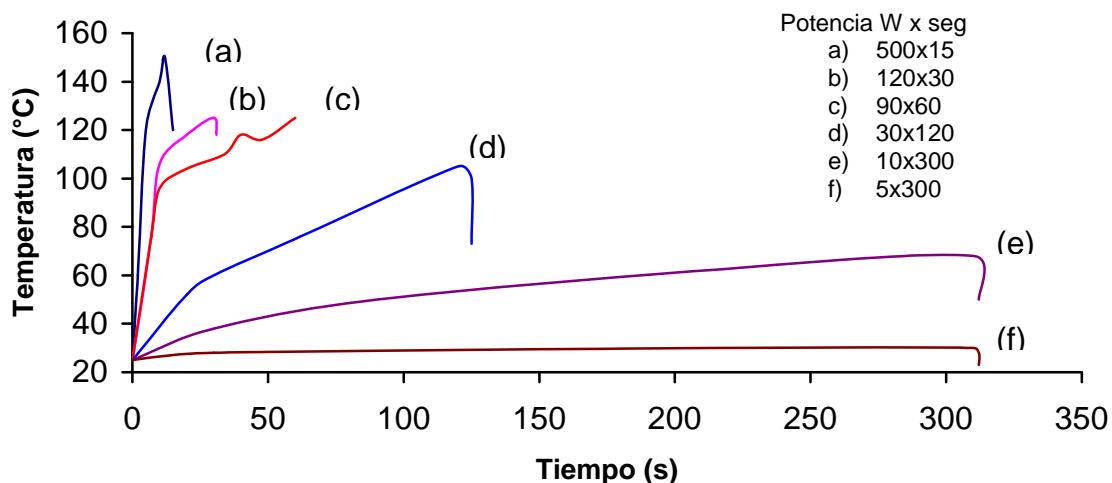


Figura 6. Perfiles de temperatura para sustituciones alílicas en acetonitrilo bajo la acción de la irradiación por microondas.

1.3) Pérdida de ángulo

Se mencionó anteriormente que son necesarios disolventes polares y/o iones para que se de el calentamiento por microondas, pero ¿Cómo el efecto del calentamiento por microondas difiere para diferentes disolventes?. La polarización dieléctrica depende primordialmente de la habilidad de los dipolos para reorientarse en un campo eléctrico aplicado. Esto puede parecer razonable si creemos que en un solvente más polar(es decir, si posee una constante dieléctrica mas alta) la radiación por microondas es absorbida más rápidamente y se obtiene una alta temperatura, lo cual parece tener una buena correspondencia con lo que se observa en el caso del agua y el dioxano (Fig.2). Sin embargo, en dos disolventes con constantes dieléctricas comparables, ϵ_s , tal como la acetona y el etanol, el calentamiento a la misma potencia de irradiación y por el mismo periodo de tiempo, origina que la temperatura final sea mucho más alta en el etanol que en la acetona [24] (Fig.7).

Para comparar las habilidades de diferentes disolventes en la generación de calentamiento por microondas, es decir, su capacidad para absorber la energía de las microondas y convertir dicha energía en calor, se deben hacer ciertos cálculos considerando la pérdida de ángulo, δ , la cual es usualmente expresada en forma de una tangente (Equ. 1)

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \dots\dots\dots (1)$$

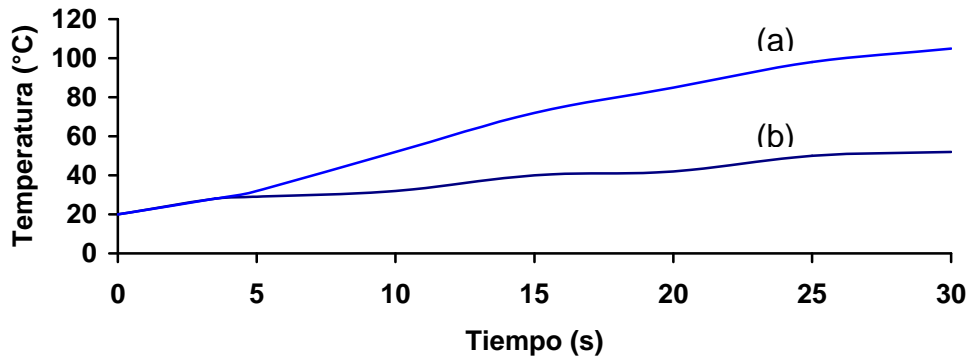


Figura 7. Incremento en la temperatura para el etanol (a) y acetona (b) a 150 W de irradiación por microondas

La constante dieléctrica, o permitividad relativa ϵ' , representa la habilidad del material dieléctrico para almacenar la energía potencial eléctrica bajo la influencia de un campo eléctrico. A temperatura ambiente, bajo la influencia de un campo eléctrico, ϵ' es igual a la constante dieléctrica ϵ_s . El factor de pérdida ϵ'' cuantifica la eficiencia con la cual la energía absorbida es convertida a calor. Para disolventes con comparables ϵ' y bajos valores de $\tan \delta$, el factor de pérdida proporciona un parámetro conveniente para comparar las habilidades de diferentes materiales para convertir las microondas en energía térmica. Las constantes dieléctricas de la acetona (20.6) y el etanol (24.6) están en el mismo rango, pero el etanol posee una más alta pérdida de tangente [pérdida de tangente, acetona (0.042), etanol (0.054)]. Por esta razón el etanol se acopla mejor con la irradiación por microondas resultando en un incremento más rápido de la temperatura.

La reorientación de los dipolos y el desplazamiento de las cargas, son los equivalentes a una corriente eléctrica (desplazamiento de la corriente de Maxwell). Este desplazamiento de corriente puede estar 90° fuera de fase con el campo eléctrico, cuando un dieléctrico sigue precisamente el campo [21]. Se ha mencionado con anterioridad, sin embargo, que un dieléctrico no sigue un campo

eléctrico oscilante que tiene una diferencia de fase entre la orientación del campo y el dieléctrico. El desplazamiento de la fase resultante, δ , produce una componente, $I \sin \delta$, en fase con el campo eléctrico (Fig.8A); ésto origina energía que es absorbida del campo dieléctrico, convirtiéndola en calor, y que es descrita como pérdida dieléctrica. La relación entre $\tan \delta$, ϵ' , ϵ'' es puramente matemática y puede ser descrita usando reglas simples de trigonometría (Fig.8B).

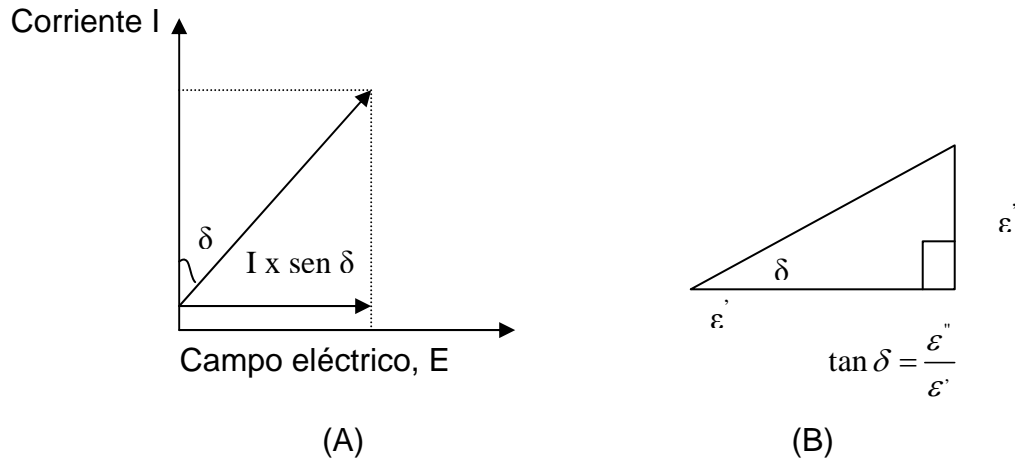


Figura 8. (A) Una fase desplazada que resulta cuando la energía es convertida en calor. (B) Relación entre ϵ' y ϵ'' , $\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$.

1.4) Efecto de supercalentamiento.

El tiempo de relajación, τ , se define como el tiempo que lleva a una molécula retornar al 36.8% de su situación original cuando el campo eléctrico es interrumpido [20]. El tiempo de relajación depende de la temperatura y decrece cuando esta aumenta. Dado que ambos ϵ' y ϵ'' son dependientes de τ , la habilidad de un disolvente para convertir la energía de las microondas en calentamiento puede ser dependiente no solamente de la frecuencia, sino también de la temperatura. Consecuentemente, un disolvente orgánico con un $\tau > 65$ ps irradiado a 2.45 GHz puede tener una pérdida de tangente que se incremente con la temperatura. La velocidad de calentamiento para estos disolventes puede incrementarse durante el calentamiento dieléctrico por microondas con mayor probabilidad por la restricción de formación de núcleos ebullentes (“boiling nuclei”)

[25]. Este fenómeno se conoce como supercalentamiento y puede generar puntos de ebullición de disolventes 26 °C por arriba de sus valores convencionales. Un disolvente puro de alto punto de ebullición puede ser mantenido a una temperatura tan alta como la irradiación por microondas que se aplica. Sustratos o iones presentes en el disolvente pueden, sin embargo, ayudar a la formación de “núcleos ebullentes” y la temperatura puede eventualmente retornar al punto de ebullición normal del disolvente. Este fenómeno podría ser responsable por muchos de los incrementos en la velocidad de las reacciones orgánicas asistidas por microondas a presión atmosférica.

1.5) Disolventes en síntesis orgánica asistida por microondas (SOAM)

Dado que la frecuencia de muchos tipos de aparatos de microondas esta fijada en 2.45 GHz, la constante dieléctrica puede cambiar solamente con la temperatura. Cuando un disolvente es calentado la constante dieléctrica disminuye en forma proporcional al incremento de la temperatura. El agua tiene una constante dieléctrica que decrece de 78 (a 25 °C) a 20 (300 °C). (Fig.9). Este último valor a temperatura ambiente es comparable al de disolventes tales como la acetona [26]. El agua puede, sin embargo, comportarse como un disolvente pseudo-orgánico a temperaturas elevadas, pero esta propiedad es solamente válida en sistemas presurizados. Anteriormente se mencionó que los disolventes no polares no producen calentamiento bajo irradiación por microondas. La adición de pequeñas cantidades de disolvente polar con grandes pérdidas de tangente a estos disolventes no polares, generalmente origina altas velocidades de calentamiento en dichas mezclas. La transferencia de energía entre moléculas polares que se acoplan con la radiación por microondas y disolventes no polares voluminosos es rápida. Este método provee un medio efectivo para el uso de disolventes no polares en este tipo de síntesis. Otro camino para incrementar las velocidades de calentamiento es la adición de sales al disolvente. Desafortunadamente existe un problema de solubilidad con muchos de los disolventes orgánicos resultando una mezcla heterogénea. En la SOAM, se prefiere tener una mezcla homogénea para obtener un patrón de calentamiento uniforme.

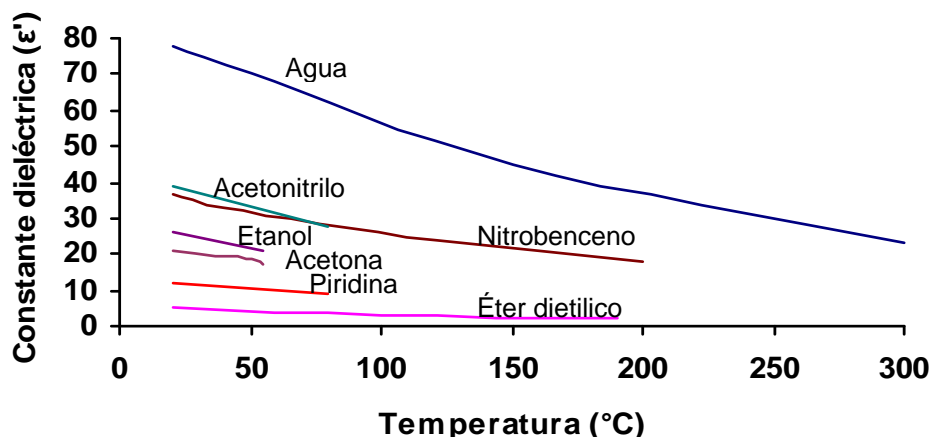


Figura 9. Gráfica de constantes dieléctricas contra temperatura para varios disolventes.

Como se ha mencionado con anterioridad, los líquidos iónicos se presentan como novedosos, amigables medioambientalmente y alternativas reciclables a disolventes apróticos bipolares para la SOAM [15]. Las excelentes propiedades de esos líquidos iónicos ofrecen grandes ventajas en esta técnica. Los líquidos iónicos absorben la irradiación por microondas de una manera muy eficiente, y tradicionalmente exhiben muy bajas presiones de vapor de tal manera que mejoran su adaptabilidad, equilibrando el calentamiento por microondas. No obstante que los líquidos iónicos son sales, se disuelven apreciablemente en un amplio rango de disolventes orgánicos, algunos son también solubles en muchos disolventes orgánicos no polares y pueden ser usados como agentes de acoplamiento cuando se utilizan disolventes polares. Fig.10.

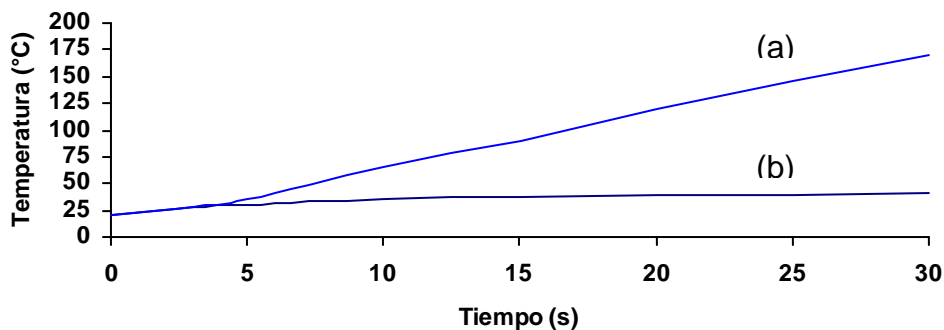


Figura 10. Impacto en la temperatura por la adición de líquidos iónicos en dióxano a 300 W de irradiación por microondas: (a). Dióxano más 2 % en vol. De 1-butil-imidazolium hexafluorofosfato, (b) Dióxano.

1.6) Modos

Cuando las microondas entran en una cavidad son reflejadas por las paredes. La reflexión de las ondas eventualmente genera un patrón estacionario tridimensional de las ondas estacionarias con la cavidad, llamado modo. La cavidad en un horno de microondas esta típicamente diseñada para generar de 3-6 diferentes modos intentando proveer calentamiento uniforme. A pesar de que ésta es una buena solución para dicho propósito, el uso de una técnica multimodal puede generar un patrón con grandes áreas y bajo campo de intensidad, generalmente conocido como “manchas calientes y frías”. El resultado neto de esto es que la eficacia de calentamiento puede variar drásticamente entre las diferentes posiciones de la carga, cuando son calentadas pequeñas cargas. Las dimensiones de la cavidad deben ser absolutamente precisas para obtener el mejor balance de los modos. Típicamente solo 2 mm de desviación en una cavidad de 300x300x200 mm resulta en alteraciones significativas del patrón de campos en la cavidad. Una pequeña carga situada en una posición fija en dos cavidades del mismo tipo puede, por ende, experimentar varias condiciones diferentes; incluso dos pequeñas muestras en la misma cavidad pueden probablemente experimentar condiciones diferentes. El magnetron de los hornos caseros se optimiza para proveer una alta potencia por cortos periodos de calentamiento. Con el fin de oponerse a la tensión provocada por la operación a vacío, los magnetrones son diseñados intencionalmente para disminuir su poder de salida cuando comienzan a calentarse. Cuando se usan pequeñas cargas, una cavidad multimodal disminuye su potencia de salida del 15-25% después de tres minutos de uso, lo cual crea una condición más de variabilidad. En suma, los magnetrones están optimizados para dar altas eficiencias en una prueba estándar de 1000 g. y, consecuentemente, operan con menos confiabilidad para muestras más pequeñas.

Idealmente, para obtener un buen patrón de calentamiento en muestras pequeñas, es preferible un aparato de microondas que utilice una cavidad unimodal. Una cavidad diseñada apropiadamente puede prevenir la formación de manchas calientes y frías en la muestra generando un patrón de calentamiento uniforme.

Éste es un factor muy importante en la SOAM ya que su control permite alcanzar alta reproducibilidad y predictibilidad.

En los sistemas unimodales se pueden obtener muchas mas intensidades de los campos lo que origina un calentamiento mas rápido.

1.7) Rapidez de la SOAM.

Una pregunta muy interesante que surge a menudo es: **¿Por qué la irradiación por microondas aumenta la rapidez de las reacciones químicas?**

Desde la introducción de la SOAM en 1986, el principal debate ha girado en torno a esta cuestión y a las siguientes: ¿Qué altera efectivamente el resultado de la síntesis? ¿Es esto meramente un efecto de calentamiento térmico generado por las microondas o es un efecto específico del calentamiento por microondas?.

La principal ventaja de usar la SOAM son los tiempos cortos de reacción. La rapidez de la reacción puede ser descrita por la ecuación de Arrhenius.

$$k = Ae^{-\Delta G/RT} \dots\dots\dots(2)$$

Considerando esta ecuación, existen dos formas básicas para incrementar la rapidez de la reacción química. Primero, el factor pre-exponencial A, el cual describe la movilidad molecular y depende de la frecuencia de las vibraciones de las moléculas en la interfase de la reacción.

Se ha descrito previamente como las microondas inducen un incremento en las vibraciones moleculares, por lo cual se ha considerado que este factor A puede ser afectado.

Por otro lado, como segunda forma para incrementar la rapidez de la reacción química, otros autores [27] han propuesto que la irradiación por microondas produce una alteración en el factor exponencial, por afectación de la energía libre de Gibbs.

El calentamiento por microondas puede ser muy rápido, produciendo perfiles de calor que no son fácilmente reproducibles con otras técnicas de calentamiento. Experimentos realizados utilizando la SOAM, pueden generar resultados diferentes cuando se comparan con reacciones calentadas convencionalmente,

aun si la temperatura final es la misma. Es bien conocido, por ejemplo, que el perfil de calentamiento puede alterar la selectividad en la sulfonación de naftaleno [28]. En sistemas unimodales pobremente diseñados pueden ser encontradas “manchas calientes”, lo cual frecuentemente es un problema en sistemas multimodales. En estos sistemas, el problema puede originar un aumento en la temperatura local, haciéndola mas alta que la temperatura medida en la masa. Similarmente este efecto de supercalentamiento puede también resultar en temperaturas mucho más altas que las esperadas cuando se realizan reacciones de reflujo en hornos de microondas.

1.8) Técnicas de síntesis orgánica asistida por microondas

a) Técnica “libre de disolvente”, utilizando hornos domésticos caseros en reactores abiertos

Muchos de los trabajos sobre síntesis de polímeros por esta técnica han sido realizados usando hornos de microondas domésticos [29,30]. La razón para el uso de estos equipos es que están ampliamente disponibles y su precio en el mercado es muy bajo.

Anteriormente, la falta de control en estos dispositivos conducía a un basto número de accidentes que incluían explosiones. Como una respuesta a este tipo de problemas se decidió omitir el disolvente de la reacción, de ahí el nombre de la técnica, y realizarla en soportes sólidos como arcillas, óxidos de aluminio y silica. Esta técnica se ha mencionado como amistosa con el ambiente, puesto que evita el uso de grandes cantidades de solvente y ofrece un método simple de trabajo. Cuando el soporte tiene una participación como un reactivo en la reacción debe ser fácilmente removible por filtración. Alterando las características del soporte es posible ejercer una fuerte influencia en el resultado de la reacción. Varias arcillas y otros soportes sólidos han sido extensivamente empleados en esta técnica. Uno de los problemas que presenta esta técnica es el poder ejercer un buen control de temperatura en la superficie del sólido, lo cual origina problemas respecto a la predictibilidad de la reacción, reproducibilidad y controlabilidad. Sin embargo, existen beneficios al usar dicha técnica, si se incluyen mejoras a la seguridad, evitando disolventes de bajo punto de ebullición que causen incrementos

indeseables en la presión durante el calentamiento. Además, en la actualidad ya existen aparatos modernos donde existe un buen control, tanto de la temperatura, como de la presión del sistema.

b) Sistemas de reflujo

Se han desarrollado numerosos sistemas de reflujo como un esfuerzo para utilizar disolventes en la SOAM sin riesgo de explosión [26]. Algunos sistemas han modificado los hornos domésticos, mientras que otros han sido diseñados con cavidades modales simples. Existe poco riesgo de explosión con sistemas de reflujo, dado que los sistemas están a presión atmosférica y los vapores inflamables no se liberan dentro de la cavidad del microondas. La temperatura, sin embargo, no se incrementa más de 13-26 °C por arriba del punto normal de ebullición del disolvente. No obstante este efecto particular de sobrecalentamiento puede aumentar y extender la velocidad de reacción, lo cual, puede generar los mismos efectos que pueden ser alcanzados a temperaturas mucho mas elevadas [31].

c) Sistemas presurizados

Las reacciones realizadas bajo presión en la cavidad del microondas también benefician la velocidad de calentamiento por la acción de las microondas [22]. El tipo de dispositivos diseñados con este propósito prevé una gran cantidad de fallas debidas a reacciones térmicas incontrolables y al pobre calentamiento. La técnica ofrece un método simple para la realización de una síntesis rápida y es más versátil que la técnica precedente. Sin embargo, ha sido poco explorada.

d) Sistemas continuos de flujo

Si el resultado de la reacción es fuertemente dependiente del perfil de calentamiento de la mezcla de la reacción, resulta crucial mantener este perfil cuando se escala la reacción. Si, por ejemplo, 3 ml de disolvente se calientan a 150 °C en 20 segundos usando irradiación por microondas a 300 W, se requiere utilizar menos de 15 KW. de poder para calentar 15 ml del mismo disolvente y mantener el mismo perfil de calentamiento. Se pueden utilizar equipos de alto poder para generar microondas para este propósito; sin embargo, requieren de agua de enfriamiento cuando se trabaja con volúmenes mayores a 500 ml. Una

alternativa cuando se tienen dispositivos grandes es usar sistemas continuos de flujo [32], en los cuales se bombean los reactivos a través de la cavidad del microondas, permitiendo solamente que una porción de la muestra sea irradiada a un tiempo dado, lo cual hace posible mantener exactamente el mismo perfil de calentamiento, aun para síntesis a gran escala.

El principal problema es que para algunas reacciones, no todas las sustancias pueden estar en solución antes o después de la irradiación por microondas y pueden causar que el flujo se detenga, comenzando a bloquear las tuberías.

Poli (imidas)

Aunque las imidas pueden tener una estructura de cadena abierta, son las imidas cíclicas las más interesantes en química de polímeros. Tales imidas son comúnmente preparadas a partir de anhídridos cíclicos y amoniaco o aminas vía un ácido ámico intermedio.

Las poli (imidas) han experimentado un rápido desarrollo en años recientes, y el mayor énfasis se ha dado en aplicaciones de ingeniería. La estabilidad térmica de las películas, y el moldeado de componentes y adhesivos son solo algunas de muchas características que pueden obtenerse de ellas.

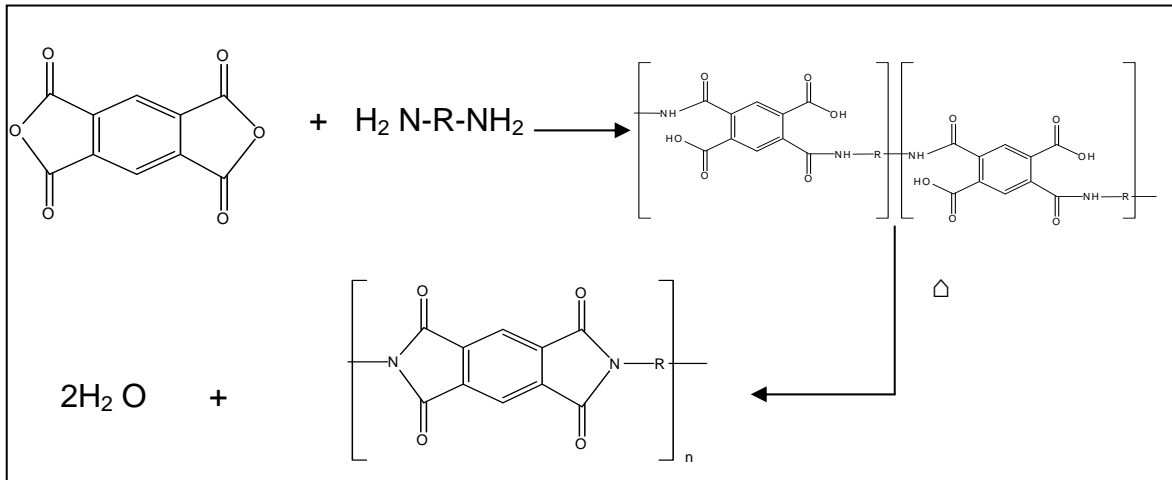
La estabilidad oxidativa e hidrolítica, en adición a la estabilidad térmica son características de las poli (imidas).

Existen dos tipos de poli (imidas):

2.1) Poli (imidas) de condensación, en las cuales el grupo funcional imida o su precursor se forma durante la reacción de polimerización [33].

Las poli (imidas) de condensación fueron las primeras en ser desarrolladas. Esta reacción se ilustra en el esquema 1, con dianhídrido piromelítico, e involucra la formación inicial de una poli (amida) o poli (ácido-ámico) PAA, seguida por un cierre del anillo para formar la poli (imida). La formación de un anillo estable de 5 miembros es la fuerza conductora para la formación de un polímero lineal o de uno entrecruzado.

Si R en el esquema 1 es alifática, los dos pasos pueden darse en una sola operación.



Esquema 1

Si por el contrario R es aromática, el producto final es infusible, es decir, descompone antes de alcanzar es estado vítreo, y el segundo paso puede ser llevado a cabo en estado sólido. Por ejemplo, con una película de una poli (amida) intermedia o una fibra impregnada para la manufactura de compuestos, la formación de agua como subproducto en el paso de cristalización es delicado , porque puede causar vacíos estructurales que debiliten el producto final.

La reacción de formación del PAA envuelve una sustitución nucleofila del átomo de carbón Sp^2 del grupo carbonilo (del Dianhídrido) con la amina actuando como nucleófilo. Esta reacción se considera como una reacción reversible de segundo orden. Sin embargo, la constante de equilibrio de tal reacción a temperatura ambiente es usualmente mayor que 10^5 l/mol [34].

Al ser la síntesis de PAA una reacción de condensación es muy sensible a la estequiometría de los monómeros de inicio. Eventualmente pequeñas variaciones de la estequiometría de los reactivos (en un rango del 1%) puede reducir dramáticamente el peso molecular del polímero resultante. El orden en el cual se adicionan los monómeros también es importante, por lo cual un peso molecular mas elevado puede ser obtenido cuando el dianhídrido sólido es adicionado a la solución de la diamina. En algunos casos, puede usarse un ligero exceso estequiométrico del dianhídrido (1-3%) para compensar posibles pérdidas de este grupo vía hidrólisis, debido a la presencia de trazas de agua en el disolvente.

Las soluciones de PAA son almacenadas bajo atmósfera seca en un rango de temperaturas de -30 a 0 °C debido a la inestabilidad hidrolítica de este compuesto. La reacción de ciclodehidratación del PAA (imidización) puede ser inducida térmicamente a temperaturas entre 300-400 °C, o químicamente, a temperaturas entre 0-80 °C mediante el uso de un sistema deshidratante como anhídrido acético o una amina terciaria, este último proceso es usualmente seguido por templado de la poli (imida) producida a altas temperaturas (por arriba de 300 °C) para remover el solvente residual.

a) Imidización térmica

Involucra el calentamiento gradual del PAA por arriba de 300°C y mantener esta temperatura por 30 a 60 minutos. Tal ciclo de calentamiento genera una conversión de PAA a poli (imida) PI de cerca del 92 al 99%. Posteriores calentamientos a 300 °C o temperaturas más altas no dan como resultado una conversión completa del 100% debido al llamado efecto de “interrupción cinética”. Se sabe que este tipo de imidización procede en una etapa rápida y otra lenta. La etapa rápida puede ser considerada como una reacción de 1^{er} orden con una energía de activación cercana a 25 Kcal/mol y una entropía de activación de -10 unidades de energía [35]. En la etapa lenta, después de una conversión del 30-40% la constante de la reacción se vuelve variable y decrece continuamente con el incremento del grado de imidización. La energía de activación permanece constante, pero la entropía de activación decrece a -24 unidades de energía [35]. Este efecto ha sido explicado en la literatura por la existencia de unidades de ácido ámico no equivalentes cinéticamente que incrementan las limitaciones de movilidad de las cadenas poliméricas durante el proceso de ciclación.

La velocidad de imidización y la conversión, a una temperatura dada, son dramáticamente afectadas por el disolvente residual, debido a que éste produce un efecto plastificante. Se sabe que películas de PAA secadas a peso constante, a vacío, a temperaturas por arriba de 80 °C contienen de 25 a 35 % de solvente (dos moléculas de disolvente por unidad repetitiva de polímero) lo cual genera puentes de hidrogeno con el hidrogeno del carbonilo. El alto contenido de este

polímero de bajo peso molecular disminuye la temperatura de transición vítrea del polímero.

Otro efecto importante que se observó en el estado condensado, es un decremento parcialmente reversible en el peso molecular a temperatura entre 100 y 225 °C debido a reacciones de depolimerización.

Se ha concluido que la imidización térmica en estado condensado puede ser aplicada exitosamente para generar productos relativamente flexibles. Para películas de PMDA-PPD, PMDA-Bz el método origina películas quebradizas con un bajo nivel de estabilidad hidrolítica.

b) Imidización química

El PAA puede ser convertido a PI por tratamiento con aminas terciarias. En contraste con la imidización térmica, la imidización química induce la ciclación o anillación en un rango de temperaturas de 0-80°C formando una iminolactona isomérica cíclica llamada isoimida [35] (Fig.11). Los anhídridos de ácidos fuertes o ácidos fuertes de Lewis favorecen la formación de este compuesto.

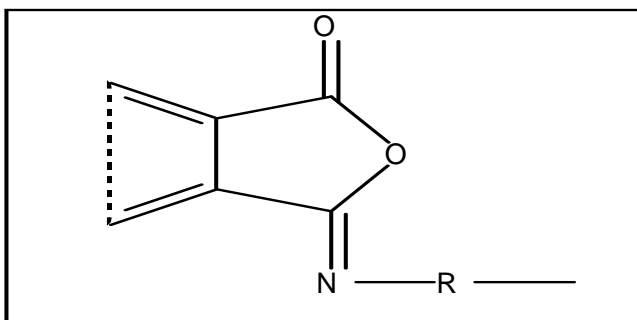


Figura 11.

Cuando se utiliza anhídrido acético en combinación con piridina, isoquinolina o β -picolina se logra una producción de poli (imida) del 88-90%. La concentración de isoimida puede ser minimizada por isomerización térmica para producir la estructura imida a 300-400°C.

En contraste a la imidización térmica, la imidización química ocurre sin reacciones de depolimerización y el peso molecular del polímero permanece constante. Las películas de estructura rígida obtenida por este método, tal como las de PMDA-PPD y PMDA-Bz han demostrado un alto nivel de elasticidad inesperada (elongación a la ruptura superior al 100%).

2.2) Síntesis de poli (imidaz) en un paso.

Se pueden producir poli (imidaz) solubles en disolventes orgánicos con dianhídridos y diaminas en un solo paso, a temperaturas, entre 180 y 220 °C, en reflujo de nitrobenzeno o solventes fenólicos tales como orto ó para-clorofenol, m-cresol, etc. Bajo estas condiciones las unidades del ácido ámico o isoimida parecen tener un tiempo de vida muy corto y la imidización ocurre prácticamente de manera simultánea con la propagación de la cadena [35]. La velocidad de la reacción es determinada como de segundo orden con respecto a los monómeros iniciales.

La alta homogeneidad de la estructura química de las PI's producidas por este método mejora las propiedades físicas del producto final.

Otra ventaja de este método es que se pueden producir poli (imidaz) de alto peso molecular de monómeros estérica o electrónicamente impedidos.

La poli (imida) mas importante preparada por la ruta dianhídrido-diamina es el Kaptan (Dupont), cuya estructura se muestra en la figura.12.

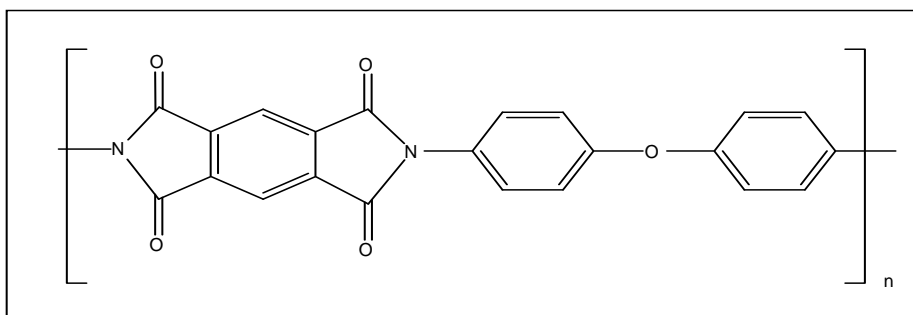


Figura 12

El polímero funde por arriba de los 600 °C y exhibe poca pérdida de peso a los 500 °C en atmósfera inerte. Se han llevado a cabo estudios estructurales extensivos mediante los que se ha encontrado que incrementando el nivel de los sustituyentes meta en la diamina aromática provoca una reducción en la viscosidad y en la temperatura de transición vítrea. Las poli (imidaz) que no contienen hidrógeno exhiben gran estabilidad térmica que es análoga al polímero preparado de dianhídrido piromelítico, lo cual sugiere que los enlaces carbono hidrógeno son los lugares de la descomposición oxidativa.

Una ruta alternativa de un paso para poli (imidas) es la reacción de dianhídridos con diisocianatos. Con dióxido de carbono como subproducto, esta reacción tiene obvias implicaciones en la manufactura de espumas. La polimerización puede llevarse a cabo a temperaturas elevadas o a moderadas (50-60 °C) en disolventes apróticos polares; si hay presencia de agua o ácido tetracarboxílico, las aminas catalizan la reacción. El mecanismo es complejo y probablemente involucra la hidrólisis inicial del isocianato o anhídrido (o ambos) y quizá la intercesión de un anillo intermediario inestable de 7 miembros.

Aunque han sido utilizados un gran numero de dianhídridos para la síntesis de poli (imidas), los mas utilizados son 3,3'-benzofenona-4,4'-dianhídrido tetracarboxílico (Fig.13) y el anhídrido fluorado (Fig.14), el cual encuentra un buen uso en poli (imidas) donde es necesaria alta resistencia a la humedad [33].

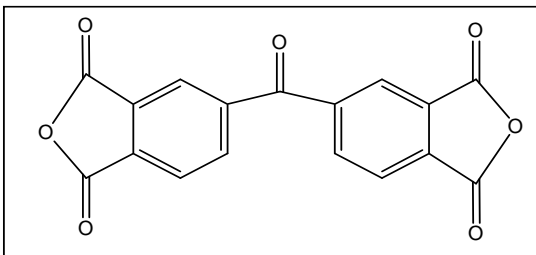


Figura 13.

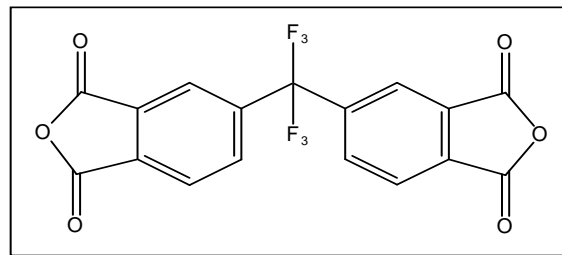


Figura 14.

Una aplicación desarrollada por la NASA y comercializada como plástico de ingeniería, (Fig. 15), utiliza el dianhídrido 3,3'-benzofenona-4,4'-dianhídrido tetracarboxílico dando una poli (imida) sulfonada.

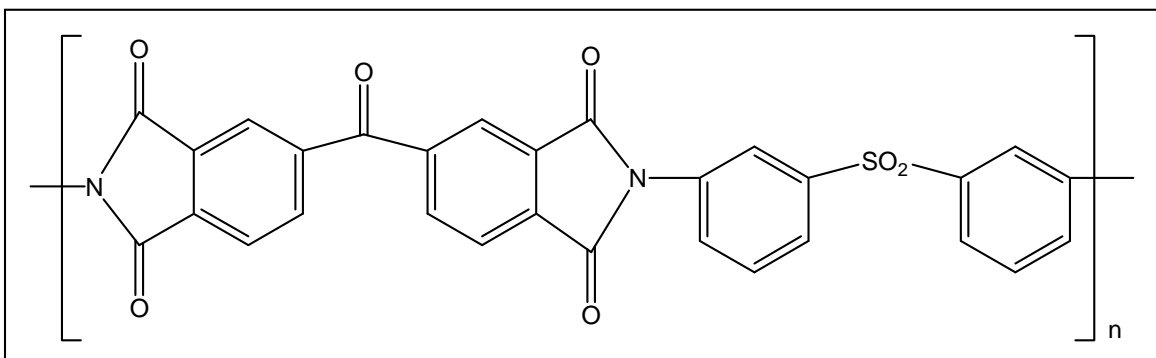


Figura 15

2.3) Poli (imidas) de adición, consisten en componentes de bajo peso molecular, que usualmente contienen imidas oligoméricas, o mezclas de componentes que tienen grupos terminales reactivos y que mediante calentamiento experimentan polimerización de adición para producir redes poliméricas.

Dos variedades de poli (imidas) de adición que han alcanzado importancia comercial son las bismaleimidas (Fig. 16) y las bisnadiimidas (Fig.17).

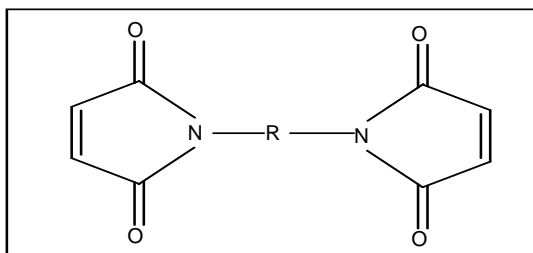


Figura 16. Bismaleimida

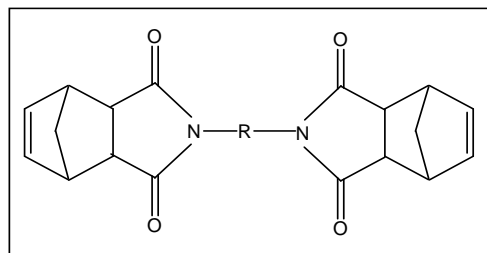
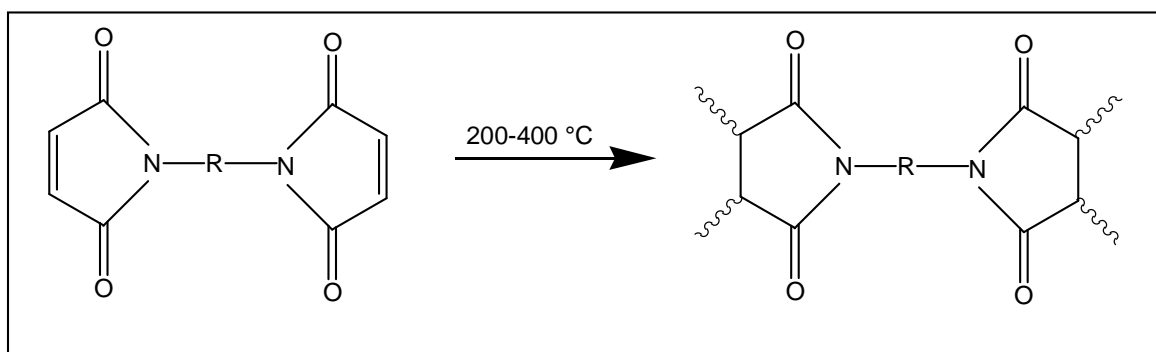


Figura 17. Bisnadiimida

Nadi (imida) es un término genérico para el sistema 5-norborneno-2,3-dicarboxiimida. Y es sintetizado del correspondiente anhídrido nádic o ácido-éster. El anhídrido nádic es obtenido de la reacción de Diels-Alder del anhídrido maleico y el ciclopentadieno.

Los grupos maleimida y nadiimida, están entre los pocos monómeros que experimentan una fácil polimerización por adición térmica. Los grupos R en las estructuras pueden ser alifáticos o aromáticos. Las Bismaleimidas (BMIs) son sintetizadas de anhídrido maleico y una diamina monomérica u oligomérica, y son entrecruzadas por calentamiento de 200-400 °C para producir polímeros altamente entrecruzados [33], ver esquema 2.

Para reducir la fragilidad originada por la alta densidad de entrecruzamiento, algunas BMIs comerciales son copolimerizadas con otros monómeros, por ejemplo, *o,o'*-dialilbisfenol A



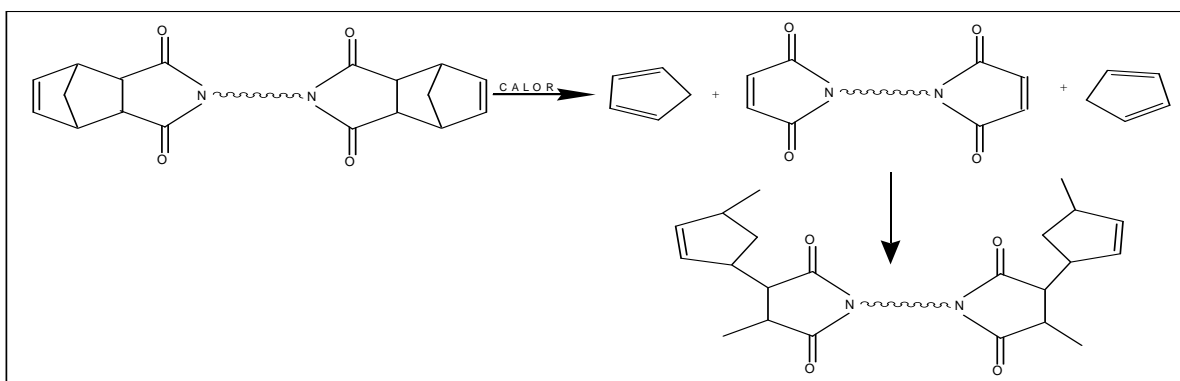
Esquema 2.

Los productos comerciales también son fabricados usando la adición de Michael de diaminas primarias o secundarias que afectan la extensión de la cadena antes del entrecruzado térmico. La reducción de la extensión de la cadena produce una disminución en la densidad de entrecruzamiento y la fragilidad del producto final. Un ejemplo es el Kerimid 601 (Rhone-Poulenc), el cual emplea 4,4' – diaminodifenilmetano como materia prima para la bismaleimida y la diamina. La reacción de adición de Michael también es usada para preparar poliaspartimidas 44 de cantidades equimolares de bismaleimidas y diaminas secundarias.

Para la bisnadiimida, un prepolimero imida terminado en amida, una diamina simple, es recubierta en sus extremos con grupos nadiimida por reacción con anhídrido nádico o éster-ácido. El entrecruzamiento térmico a 270-310 °C es una reacción de retroDiels-Alder seguida por una copolimerización del ciclopentadieno resultante y los grupos finales maleimida. El esquema 3 muestra este proceso.

El entrecruzamiento es más complejo de lo que parece, debido a que también puede ocurrir la homopolimerización de maleimida o copolimerización de grupos nadiimida sin reaccionar. El entrecruzado debe ser controlado cuidadosamente para evitar vacíos originados de la alta volatilidad del ciclopentadieno. Este tipo de polímeros han sido designados como PMR (por polimerización de reactivos monoméricos)

Otros grupos finales se han mencionado como estrategias para mejorar la procesabilidad y estabilidad térmica de estos polímeros [33]. Un ejemplo es el oligómero de poli (imida) recubierto con fenil-acetileno comercializado por Gula Oil Chemicals como un adhesivo de altas temperaturas.



Esquema 3.

2.4) Propiedades de las poli (imidas)

Las propiedades de las poli(imidas) aromáticas lineales varían dependiendo de la presencia y la posición de los grupos puente tales como $-O-$, $-CO-$, $-CH_2-$, $-CF_3-$ situados a la mitad entre los anillos aromáticos en la diamina o en el dianhídrido [35]. Esto se ilustra en la tabla1 y la figura18.

Tabla1

Estructura Del polímero	Propiedades térmicas			Propiedades mecánicas		
	T_g °C	T_m °C	$T_{5\%}$ °C	E_0 GPa	σ MPa	ϵ %
A	702	1027	572	10-14	-	Quebradizo
	577	857	500	7-12	155	2
B	477	697	480	9.6	252	15.9
	412	642	487	6.5	150	5
C	377-399	592	477	3.5	160	40-100
	327	532	427	3.6	140	60
D	270	427	457	3.2	160-200	50-100
	235	-	430	2.8	160	15

E_0 = Módulo tensil ; σ_B = Esfuerzo tensil a la ruptura ; ϵ_B = Elongación a la

Las poli (imidas) que no poseen grupos puente en la unidad repetitiva, grupo A, tienen conformaciones muy rígidas, parecidas a una viga metálica. Son duras pero quebradizas, no poseen una temperatura de transición vítrea o una temperatura de fusión, ya que se descomponen antes de alcanzar dicho estados.

Las poli (imidas) con uno o varios grupos puente localizados a la mitad del dianhídrido, B, exhiben propiedades muy similares dado que la libre rotación de los grupos está impedida por las fuertes interacciones de las unidades aromáticas imidas, por lo cual la cadena permanece rígida.

Cuando un grupo puente esta localizado entre la diamina, C y D, la macromolécula adquiere un conjunto conformacional en forma de espiral típico de los polímeros de cadena flexible, la única diferencia con estos polímeros es la longitud de la cadena, que en las poli (imidas) es usualmente mayor.

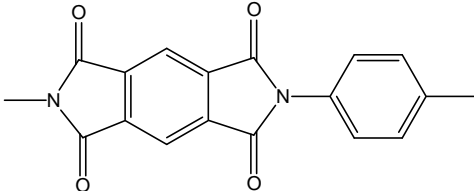
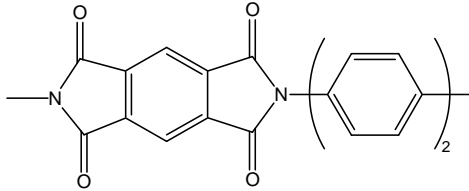
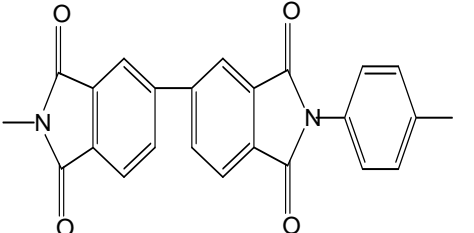
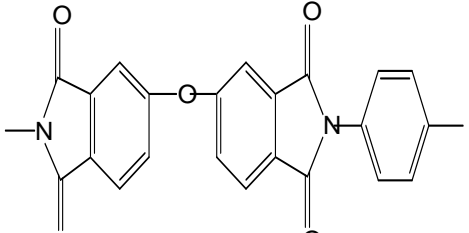
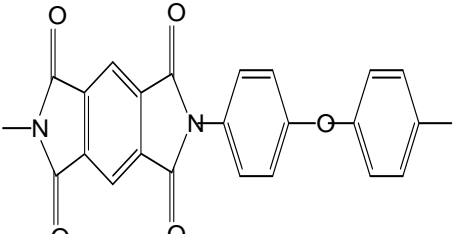
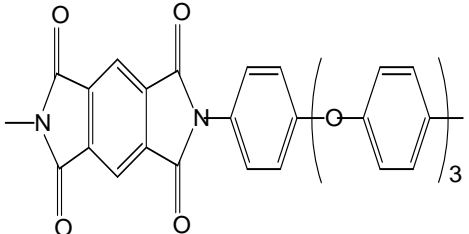
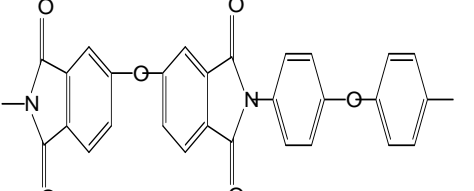
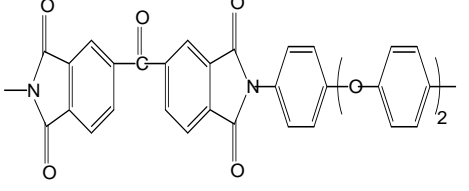
Grupo		
A	<p>PMDA-PPD</p> 	<p>PMDA-Bz</p> 
B	<p>BPDA-PPD</p> 	<p>ODPA-PPD</p> 
C	<p>PMDA-ODA</p> 	<p>PMDA-4,4'-APDO</p> 
D	<p>ODPA-ODA</p> 	<p>BTDA-APB4-1,4</p> 

Figura 18.

a) Estabilidad termoxidativa.

Las poli (imidas) aromáticas tienen una destacada estabilidad térmica y termoxidativa. Para la mayoría de ellas la temperatura para la pérdida del 5% en peso, en aire está entre el rango de 430-575 °C [35].

Estos polímeros retienen sus propiedades mecánicas y térmicas después de un prolongado uso a altas temperaturas. La reducción del 70% al 1% de ruptura a la

elongación reportada para el Kapton HN (25mm) después de tratamiento en aire fue de 3 meses a 300°C, un año a 275 °C y 8 años a 250°C. Son estables a radiación de alta energía, mostrándose superiores a todos los polímeros “commodity”, con respecto a la estabilidad bajo radiación por electrones, protones, neutrones, rayos gama y luz UV. Para polímeros en base a PMDA-ODA hay una caída notable en el esfuerzo y la elasticidad observada en corrientes de electrones con dosis por arriba de 0.5×10^4 Mrad. Sin embargo, estos polímeros conservan propiedades para ser utilizados a dosis por arriba de 5×10^4 Mrad. Por arriba de 7×10^4 Mrad existe un cambio de color y se vuelven quebradizos.

Respecto a la estabilidad hidrolítica de las poli (imidias) obtenidas a partir de dianhídrido piromelítico, se encontró que pierden flexibilidad dependiendo de la estructura de la diamida. La velocidad de hidrólisis se incrementa dramáticamente en solución acuosa.

Todas las poli (imidias) aromáticas pueden ser disueltas en ácidos minerales fuertes como los ácidos nítrico o sulfúrico concentrados, especialmente a altas temperaturas. Los ácidos diluidos no afectan a las poli (imidias) [35].

Las poli (imidias) rígidas y las poli (imidias) en base a PMDA-ODA son insolubles en disolventes orgánicos. La solubilidad se puede mejorar con la introducción de grupos sustituyentes voluminosos grandes y polares a lo largo de la cadena. La solubilidad se incrementa con el incremento en la entropía de la cadena.

El modulo tensil y el esfuerzo tensil para películas de poli (imidias) no orientadas decrece y la elasticidad se incrementa con el incremento en la flexibilidad de la cadena.

Las propiedades mecánicas de una película de poli (imida) dependen del método y de las condiciones de preparación de la misma. Se sabe que la imidización química da como resultado la formación de poli (imidias) rígidas de PMDA-PPD y PMDA-Bz con una alta elasticidad. La ruptura a la elongación es superior en un 100% para películas obtenidas por imidización química seguida de calentamiento a 300°C por 30 minutos. La superioridad en la elasticidad de estas películas ha sido atribuida a un menor ordenamiento en la estructura supramolecular y de alto peso molecular resultantes de este método.

Las poli (imidas) aromáticas mantienen sus propiedades aislantes y sus propiedades mecánicas en un amplio rango de temperaturas. Así el Kapton puede ser utilizado en un rango de temperaturas de -2 a 400 °C ; a 200°C puede servir por 11 años sin fallar.

Las poli (imidas) tienen un rango de color del ámbar-amarillo al rojo, dependiendo de su estructura. Con la introducción de grupos voluminosos como el SO₂ o CF₆ las poli (imidas) pierden color y se vuelven incoloras [35].

2.5) Usos

- En la industria eléctrica y electrónica como aislantes de cables, transformadores y capacitores; sustratos para circuitos grabados, conectores y switches.
- En aplicaciones aeroespaciales, debido a su debido a su espesor 2-3 veces más bajo que en polímeros comerciales.
- En la industria petroquímica y de la transformación, debido a su resistencia química a aceites, grasas combustibles y lubricantes.
- Para aplicaciones optoelectrónicas (poli(imidas) incoloras)
- Para formar aditamentos para autos, como chasis y frenos.
- Como adhesivos, aislantes y fibras para la protección de la ropa.

CARACTERIZACION

3.1) Viscosimetría

Viscosidad por un solo punto

Esta técnica es ampliamente conocida y ha sido utilizada por varios investigadores durante el transcurso del tiempo. Así Solomon y Ciuta [36] generaron una ecuación (Ecu. 5), en base a las ecuaciones de Huggins (Ecu. 3) y Schultz-Blaschke (Ecu. 4), mediante la cual a bajas concentraciones es posible determinar la viscosidad inherente de un polímero.

$$\frac{\eta_{SP}}{c} = [\eta] + K_1[\eta]^2 c \dots\dots\dots(3)$$

$$\eta_{SP} = \frac{t - t_0}{t_0} \dots\dots\dots(6)$$

$$[\eta] = \frac{\eta_{SP}}{c(1 + K\eta_{SP})} \dots\dots\dots(4)$$

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0} \dots\dots\dots(7)$$

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2}}{c} \sqrt{\eta_{SP} - Ln\eta_{rel}} \dots\dots\dots(5)$$

Donde

$[\eta]$; viscosidad inherente.

η_{SP} ; viscosidad específica.

η_{rel} ; viscosidad relativa.

K_1 ; constante de Huggins.

K ; constante de Schultz-Blaschke.

c ; concentración de la disolución en g/dL.

t ; tiempo de descenso de la disolución.

t_0 ; tiempo de descenso del disolvente puro.

La ecuación (5), complementada con las ecuaciones 6 y 7, fue retomada por Shroff [37] y expandida para lograr mejores aproximaciones demostrando que esta ecuación tiene una excelente aplicabilidad y un bajo margen de error en soluciones poliméricas diluidas. Azim, Atta, Farahat y Boutros [38], partiendo también de la ecuación (5) establecieron una ecuación específica para el sistema poliestireno-benceno con muy buenos resultados experimentales.

Esta ecuación también ha sido utilizada para el monitoreo en línea y el control del peso molecular (M_w) en polimerizaciones en solución tal como lo reportan Vega y Pinto [39].

3.2) Densidad

Se determinó la densidad del polímero mediante el método de columna de gradiente de densidad.

Una columna de este tipo consta esencialmente de un tubo de vidrio (columna) y de dos recipientes en cuyo interior se depositan los líquidos. Uno de ellos de alta densidad y el otro de densidad más baja. La salida de los recipientes está

conectada a través de llaves de paso a un vástago introducido dentro de la columna y que llega justo hasta su base.

Para preparar la columna, se hacen pasar a través del vástago mezclas de los dos líquidos de distinta composición, que se controlan abriendo más o menos las llaves de paso. Se empieza por mezclas ricas en el líquido más denso. El resultado es que se crea un gradiente de densidad a lo largo de la columna con densidades mínimas en la superficie y mayores hacia el fondo y esta situación metaestable se mantiene incluso durante meses si no se agita la columna. Para saber qué densidad corresponde a cada altura de la columna, se calibra con esferas de un material de densidad conocida, para lo cual simplemente se introducen en la columna y se observa a qué altura quedan sumergidas; lógicamente la densidad del líquido de la columna a esta altura será la misma que la de la esfera.

Para determinar la densidad de un plástico, se introduce en la columna una pequeña pieza del mismo y se observa a qué altura queda sumergida. Interpolando en la relación altura – densidad encontrada en el calibrado podemos determinar la densidad con una precisión de ± 0.0002 . Para poder aplicar este método es necesario que el plástico no se disuelva en la mezcla que rellena la columna y que ésta lo moje completamente impidiendo la formación de burbujas de aire sobre la muestra que se pretende analizar pues distorsionarán las medidas.

El volumen de los disolventes a emplear para la formación del gradiente se puede calcular mediante la ecuación 8.

$$V_A > d_B V_B / d_A \dots \dots \dots (8).$$

Donde

V_A = volumen del disolvente menos denso, en nuestro caso, tolueno

V_B = volumen del disolvente mas denso, en nuestro caso, tetracloruro de carbono

d_A = densidad del disolvente menos denso, en nuestro caso, tolueno

d_B = densidad del disolvente mas denso, en nuestro caso, tetracloruro de carbono

3.3) Propiedades térmicas

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica que se emplea para estudiar qué ocurre cuando un polímero es calentado. Se usa para analizar lo que llamamos las *transiciones térmicas* de un polímero, es decir, los cambios que tienen lugar en un polímero cuando se calienta. La fusión de un polímero cristalino es un ejemplo. La transición vítrea es también una transición térmica.

Los polímeros se calientan en un dispositivo similar al que se muestra en la figura 19. Es realmente muy simple. Se tienen dos platillos, en uno de ellos se coloca un recipiente pequeño de aluminio (oro o grafito son utilizados para análisis por arriba de 800 °C), dentro del cual se introduce la muestra polimérica. En el otro, que es el platillo de referencia, se coloca un recipiente vacío o conteniendo un material inerte, como hidruro de aluminio.

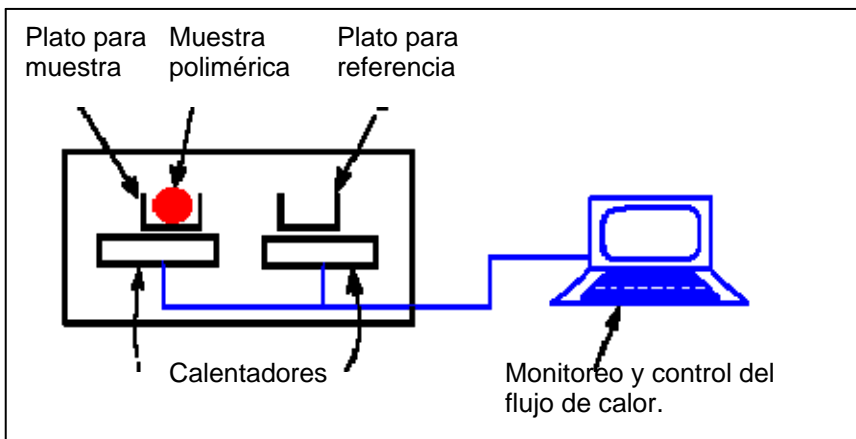


Figura 19. Esquema para la determinación de la calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La cantidad de la muestra varía entre 0.5 y 10 mg. Cada platillo se apoya sobre la parte superior de un calentador. Luego la computadora pone en funcionamiento los calentadores, de modo que calienten los platillos a una velocidad específica, generalmente a 10 °C por minuto, bajo atmósfera de un gas inerte. La computadora se asegura totalmente de que la velocidad de calentamiento sea exactamente la misma a lo largo de todo el experimento. Con esto se asegura de que los dos platillos separados, con sus dos calentadores separados, se calienten a la misma velocidad.

La muestra polimérica implica que hay material extra en el platillo de la muestra. Y tener material extra significa que hará falta más calor para lograr que la temperatura del platillo de la muestra, aumente a la misma velocidad que la del platillo de referencia.

Esto implica que el calefactor situado debajo del platillo de la muestra debe trabajar más intensamente que el calefactor que está debajo del platillo de referencia. Tiene que suministrar más calor. Lo que se hace en una experiencia de DSC, es medir *cuánto* calor adicional debe suministrarse. Con ello se traza una curva a medida que la temperatura se incrementa. Sobre el eje “x” graficamos la temperatura. Sobre el eje “y” la diferencia de producción de calor entre los dos calentadores $d\Delta Q/dt$. A dicha gráfica se le llama termograma (ver figura 20). La mayor ventaja del DSC es que las áreas de los picos del termograma están relacionadas directamente a los cambios de entalpía en la muestra y pueden ser usados para medir la capacidad calorífica, calores de fusión, entalpías de reacción, etc. La figura 20 muestra un DSC en el que pueden apreciarse la temperatura de transición vítrea T_g , la temperatura de cristalización T_m y la temperatura de fusión para un polímero en general.

El efecto del peso molecular en la temperatura de transición vítrea, T_g , viene dado por la ecuación de Fox-Flory, ecuación 9, la cual relaciona el peso molecular de un polímero con su temperatura de transición vítrea. Dicha ecuación establece que a mayor peso molecular corresponde una mayor temperatura de transición vítrea.

$$T_g = T^\infty - \frac{K_g}{M_n} \dots\dots\dots(9) \quad T_g = T^\infty - \frac{K_g}{\eta_{inh}} \dots\dots\dots(10) \quad T_g = T^\infty - K_g \left(\frac{1}{\eta_{inh}} \right) \dots\dots\dots(11)$$

$$y = a + mx$$

Donde

T_g ; temperatura de transición vítrea.

T^∞ ; temperatura límite de transición vítrea al máximo peso molecular.

K_g ; constante para cada polímero.

M_n ; peso molecular promedio en número.

η_{inh} ; viscosidad inherente

Si consideramos que existe una proporcionalidad entre la constante K_g , el peso molecular, y la viscosidad inherente, podemos establecer la ecuación 10, la cual se puede reacomodar para darnos una relación lineal, ecuación 11, mediante la cual es posible determinar tanto T^∞ como K_g .

De hecho, no todo lo que se ve en la figura 20 estará presente en cada gráfico de DSC. La depresión que forma la cristalización y el pico de fusión sólo aparecerá en los polímeros capaces de formar cristales. Los polímeros completamente amorfos, no exhibirán ni cristalización ni fusión. En contraste los polímeros que contengan dominios tanto cristalinos como amorfos, mostrarán todas las características que vemos abajo.

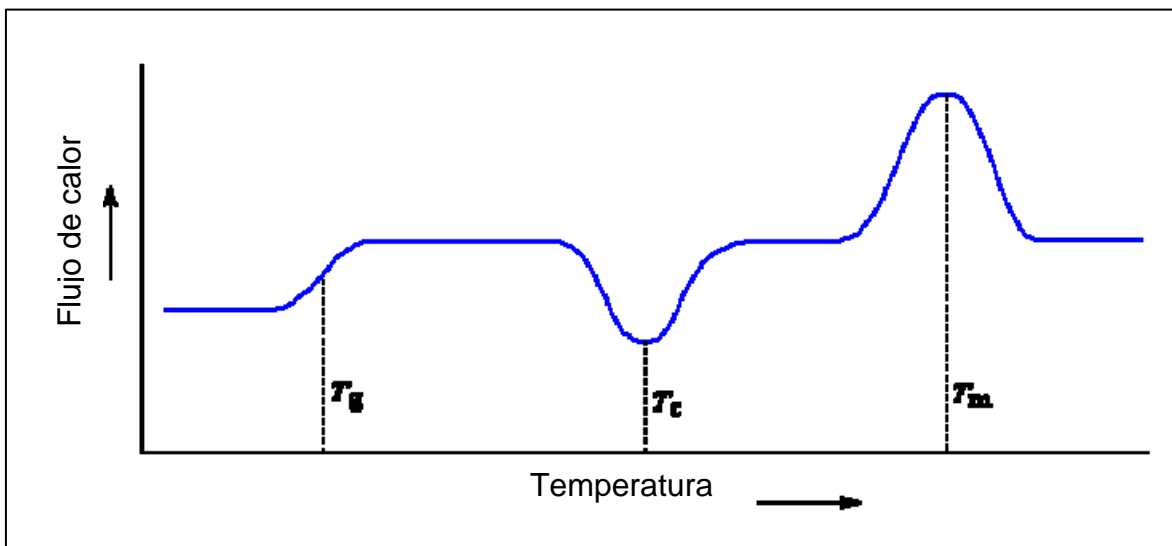


Figura 20. Termograma general para una muestra polimérica.

Si se observa atentamente la curva de DSC, se puede apreciar una gran diferencia entre la transición vítrea y las otras dos transiciones térmicas, cristalización y fusión. En el caso de la transición vítrea, no hay ninguna depresión, así como tampoco ningún pico. Esto es porque durante la transición vítrea, no hay calor latente entregado o absorbido, pero la fusión y la cristalización sí involucran entrega o absorción de calor. Lo único que vemos en la temperatura de transición vítrea es un cambio en la capacidad calorífica del polímero.

La **Termogravimetría** (TGA) está basada en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando se la somete a un cambio de temperatura en una atmósfera controlada. Esta variación puede ser una pérdida o una ganancia de masa. El registro de estos cambios nos dará información sobre si la muestra se descompone o reacciona con otros componentes. Los datos son registrados en un termograma de peso contra temperatura. La pérdida de peso puede originarse por evaporación de componentes residuales o solventes, pero a altas temperaturas resulta de la descomposición del polímero. Los tamaños de muestra normales para la instrumentación comercial varían en el rango de 0.1 mg hasta 10 g, con velocidades de calentamiento desde 0.1 hasta 50 °C/min. Las velocidades de calentamiento empleadas más habitualmente son 10, 15, 20, 25 y 30 °C/min.

Las pequeñas modificaciones en la curva TG son frecuentemente difíciles de detectar, surgiendo para apreciarlas una curva más diagnóstica: el Análisis Termogravimétrico (TGA), curva obtenida automáticamente por modificaciones de peso en cortos espacios de tiempo o modificaciones de temperatura. Las pequeñas modificaciones que aparecen en la curva termogravimétrica (TG) están aquí claramente representadas por pliegues de picos.

La Termogravimetría puede utilizarse conjuntamente con otras técnicas, como por ejemplo DSC, ya que permiten obtener información complementaria sobre el comportamiento térmico de una muestra.

3.4) Índice de refracción

El índice de refracción de un medio es una medida de cuánto se reduce la velocidad de la luz (o de otras ondas tales como ondas acústicas) dentro del medio. Por ejemplo, el plástico oftálmico tiene un índice de refracción de 1.5, que significa que la luz viaja en $1/1.5 = 0.67$ veces la velocidad en aire o vacío. Dos características comunes del plástico y de otros materiales transparentes se relacionan directamente con su índice de refracción. Primero, los rayos ligeros cambian la dirección cuando cruzan la interfase del aire al material, un efecto que se utiliza en lentes y cristales. En segundo lugar, la luz se refleja parcialmente en las superficies que tienen un índice de refracción diferente del de sus alrededores.

El índice de refracción, n , de un medio se define como el cociente entre la velocidad, c , de un fenómeno de onda tal como luz o sonido y su valor en un medio de referencia v_{ph} . Ecuación 12.

$$n = \frac{c}{v_{ph}} \dots\dots\dots(12)$$

Se utiliza comúnmente el contexto de la luz en el vacío como medio de referencia, aunque otros medios de la referencia (P.eje., aire a una presión y una temperatura estándar) han sido comunes históricamente. Generalmente se le asigna el símbolo n . En el caso de la luz, es igual a:

$$n = \sqrt{\epsilon_r} \sqrt{\mu_r} \dots\dots\dots(13)$$

donde ϵ_r es la permitividad relativa del material, y μ_r es su permeabilidad relativa. Para la mayoría de los materiales, μ_r está muy cerca de 1 en las frecuencias ópticas, por lo tanto n es aproximadamente $\sqrt{\epsilon_r}$. Al contrario de lo que se piensa, n puede ser menos de 1, por ejemplo para rayos x, lo cual tiene usos técnicos prácticos, tales como espejos para las radiografías, basados en la reflexión externa total. Se define la velocidad de la fase ($v_{ph.}$) como la velocidad a la cual las crestas de una onda se propagan; es decir, la velocidad en la cual la fase de onda se está moviendo.

La velocidad de toda la radiación electromagnética en vacío es la misma, y es aproximadamente 3×10^8 m/s. y se denotada por c . Por lo tanto, si v es la velocidad de la fase de la radiación de una frecuencia específica en un material específico, el índice de refracción estará dado por la ecuación 9. Este número es típicamente mayor de uno: cuanto más alto es el índice del material, más se retrasa la luz (Fig. 21). Sin embargo, en ciertas frecuencias (P.eje., cerca de resonancias de la absorción, y para las radiografías), n será realmente más pequeño que uno.

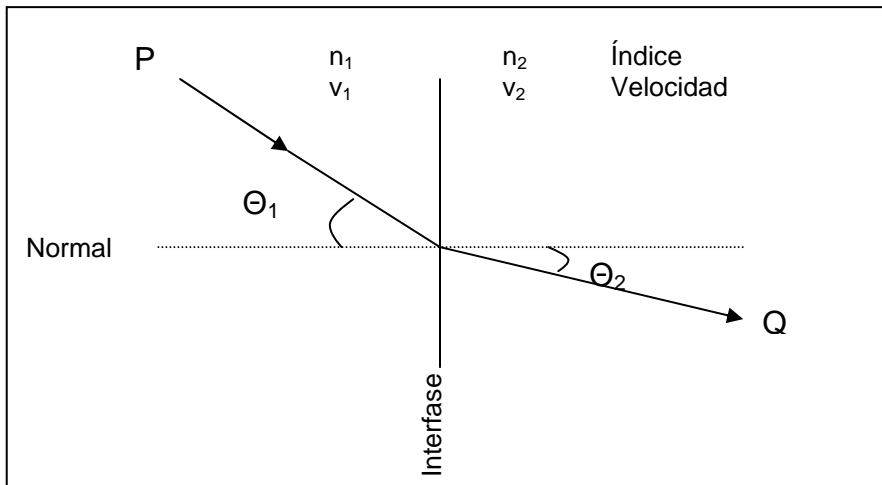


Figura 18. Refracción de la luz en la interfase entre 2 medios de diferentes índices de refracción.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1) Variables

Las variables independientes fueron las cantidades equimolares de cada reactivo, la presión, la velocidad de agitación del sistema, el volumen de disolvente empleado, el tiempo de polimerización, la potencia del aparato de microondas y la temperatura de reflujo del disolvente. La variable dependiente fue el rendimiento de la reacción. Los polímeros obtenidos fueron identificados de acuerdo con la tabla 2.

Tabla 2. Códigos experimentales

Clave	Correspondencia
A	Sistema PMDA-TrmPD
B	Sistema 6FDA-TrmPD
F	Dimetilformamida
S	Dimetilsulfóxido
	Potencia (W)
1	50
2	100
3	150
4	200
5	250
	Tiempo de polimerización (s)
1	10
2	15
3	20
4	30
5	45
6	60
7	90
8	120
9	180
10	240

Por ejemplo, AF11, significa que se trata del sistema PMDA-TrmPD en dimetilformamida a una potencia de 50 watts en un tiempo de 10 segundos.

4.2) Materiales

Se utilizaron los siguientes reactivos. Tabla 3.

Nombre	Fórmula	T _{fus} °C	T _{eb}	PM g/mol	Pureza	Edo
Dianhídrido Piromélico (PMDA)	C ₁₀ H ₂ O ₆	283-286	-	218.12	96 %	Sol.
4,4' (hexafluoroisopropil) anhídrido diftálico (6FDA)	C ₁₉ H ₆ F ₆ O ₆	244-247	-	444.24	99%	Sol.
2,4,6-trimetil-m-fenilendiamina (TrmPD)	C ₁₀ H ₂ O ₆	89-91	-	150.22	97%	Sol.
Dimetilformamida*	C ₇ H ₇ NO	-	153	73.09	-	Liq.
Dimetilsulfoxido*	C ₂ H ₆ SO	-	189	78.13	-	Liq.

* purificados mediante mallas de zeolitas A-4

4.3) Equipo

El equipo utilizado para la síntesis de los polímeros fue un horno monomodal modelo MIC-I con control de potencia en un intervalo de 0-600 watts.

Para medir la viscosidad se utilizó un viscosímetro Ubbelohde, marca Canon, en un baño de agua, marca Haake NK 22, a temperatura constante de 25 °C.

Los estudios de DSC y TGA fueron determinados con un termoanalizador con módulos de calorimetría y gravimetría modelos DSC821^e y TGA/SDTA851^e, respectivamente. A una velocidad de calentamiento de 10 °C/ minuto en atmósfera de N₂ en un rango de temperatura de 0-450 °C. Ambos equipos son de la marca Mettler-Toledo.

El FTIR fue realizado con un espectrofotómetro FTIR modelo 1605 marca Perkin-Elmer en forma de pastillas de bromuro de potasio.

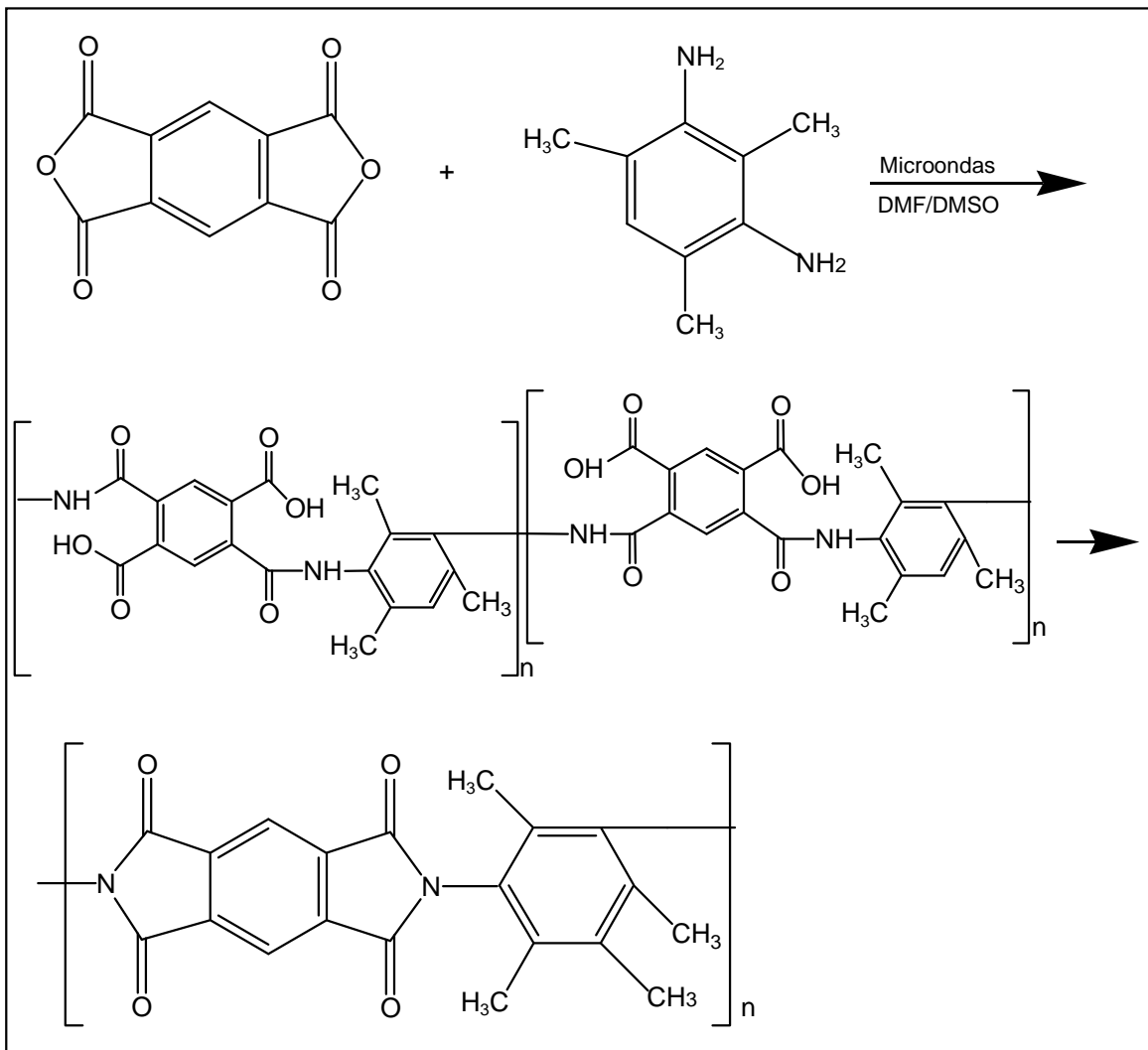
4.4) Síntesis de polímeros

Polimerización, sistema A (PMDA-TrmPD)

- Dianhídrido piroméltico -- 2,4,6-trimetil-m-fenilendiamina

1) El primer paso fue confirmar la presencia de la formación del producto deseado, es decir, la poli (imida); para ello se colocaron 1 milimol de dianhídrido piroméltico (0.2181 g) y 1 milimol de 2,4,6-trimetil-m-fenilendiamina (0.1502 g) en presencia de 10 ml de Dimetilformamida (DMF), en el reactor. Se diluyó la diamina en el disolvente, para luego agregarse el dianhídrido a la solución.

La reacción se dió de acuerdo con el esquema 4.



Esquema 4.

- 2) La mezcla fue sometida a reflujo por 8 minutos, y la solución viscosa resultante se seco en un horno eléctrico por 4 horas a una temperatura constante de 80 °C.
- 3) El producto resultante, polvo rojizo, se enjuago con 40 ml de metanol decantando el precipitado formado.
- 4) El precipitado se secó por 2 horas a vacío.
- 5) Una vez seco el producto, se calculó el rendimiento en porcentaje en peso.
- 6) Se sometió a análisis infrarrojo, FTIR, para confirmar la presencia de las bandas características que se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Bandas características de los grupos imida y carbonilo

Grupo	Banda característica (cm ⁻¹)
Imida (anillo heterocíclico)	730, 1373, 1728, 1778
Carbonilo	1785

- 7) Una vez confirmada la presencia del grupo imida se repitieron los incisos 1-5 para los siguientes tiempos de exposición a las microondas (10, 20, 30, 60, 120, 240 s.), con lo cual se observó el efecto del tiempo en el rendimiento de la reacción a una sola potencia de 100 W.
- 8) Para observar el efecto de la potencia en el rendimiento de la reacción se eligió un tiempo de reacción de los utilizados en el inciso anterior, variando la potencia en el intervalo que incluye los valores de 50, 150, 200, 250 W, manteniendo constantes el resto de las variables (cantidades estequimétricas de los reactivos, volumen de disolvente, temperatura, y velocidad de agitación.)
- 8) Debido a que es necesario un medio polar para inducir el calentamiento homogéneo de la muestra, se trabajó con dos disolventes polares, Dimetilformamida (DMF) y Dimetilsulfóxido (DMSO), para determinar bajo las mismas condiciones, cuál arroja un mejor resultado con respecto al porcentaje de producción de polímero. Para ello se colocaron 1 milimol de dianhídrido piromelítico (0.2181 g) y 1 milimol de 2, 4,6-trimetil-m-fenilendiamina (0.1502 g) en presencia de 10 ml de Dimetilformamida (DMF), en el dispositivo para síntesis de microondas, por 1 minuto, a una potencia de 100 W. Así mismo colocaron 1

milimol de dianhídrido piromelítico (0.2181 g) mas 1 milimol de 2, 4,6-trimetil-m-fenilendiamina (0.1502 g) en presencia de 10 ml de Dimetilsulfóxido (DMSO), en el dispositivo para síntesis de microondas, por 1 minuto a una potencia de 100 W. Se calculó el % de producción del polímero.

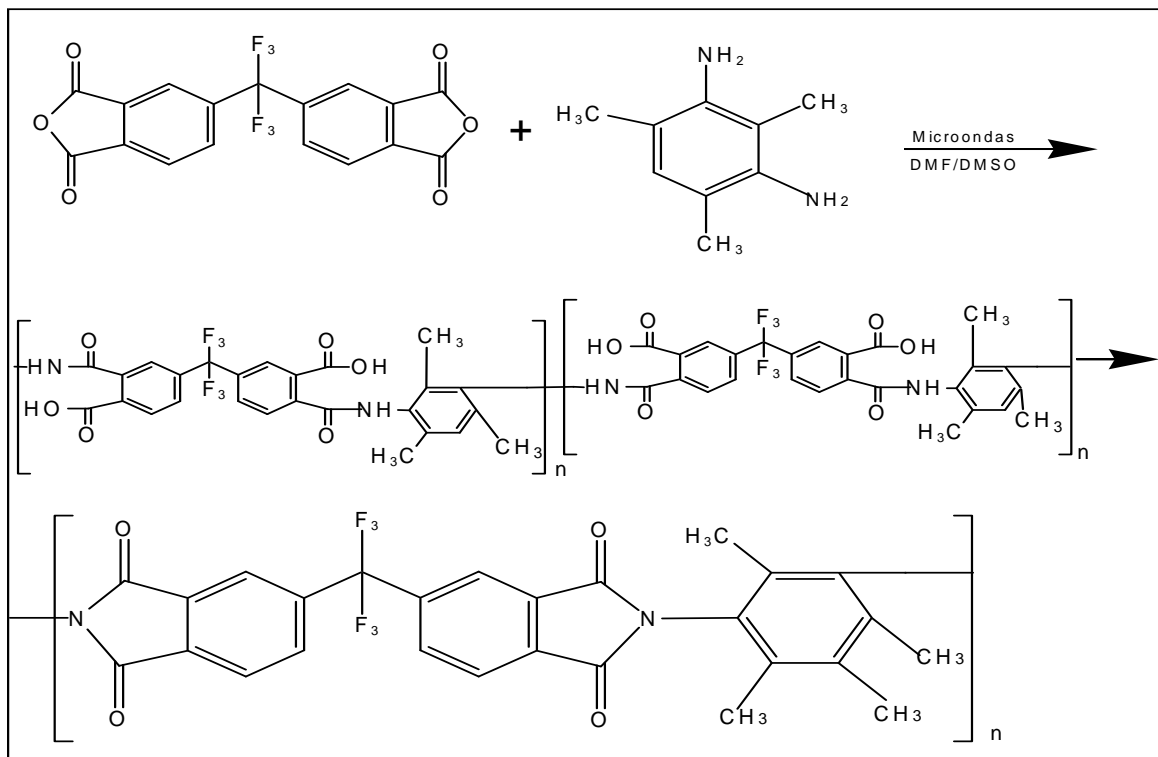
9) Se determinó la solubilidad del polímero en los siguientes disolventes, acetona, tetrahidrofurano (THF), metacresol, teracloruro de carbono, dioxano, pirrol, metiletilcetona, dimetil sulfoxido (DMSO), tolueno y agua.

Polimerización, sistema B (6FDA-TrmPD)

- 4,4' (hexafluoroisopropil) anhídrido diftálico -- 2,4,6-trimetil-m-fenilendiamina

1) Se colocaron 1 milimol de 4,4' (hexafluoroisopropil) anhídrido diftálico (0.4442 g) y 1 milimol de 2, 4,6-trimetil-m-fenilendiamina (0.1502 g) en presencia de 10 ml de Dimetilformamida (DMF), en el reactor. Se diluyó la diamina en el disolvente, para luego agregarse el dianhídrido a la solución.

La reacción procedió de acuerdo con el esquema 5.



Esquema 5.

- 2) Con base en el sistema anterior, PMDA-TrmPD, se determinó un tiempo de reacción similar para este nuevo sistema, 6FDA-TrmPD, por lo cual la mezcla se mantuvo a reflujo por 60 segundos, y la solución viscosa resultante se seco en un horno eléctrico por 4 horas a una temperatura constante de 80 °C.
- 3) El producto resultante se enjuagó con 40 ml de metanol, decantando el precipitado formando.
- 4) El precipitado se secó por 2 horas a vacío.
- 5) Una vez seco el producto se calculó el rendimiento en porcentaje.
- 6) Se repitieron los incisos 1-5 para los siguientes tiempos de exposición a las microondas (15, 30, 45, 120, 180, 240 s.), con lo cual se observó el efecto del tiempo en el rendimiento de la reacción a una sola potencia de 100 W.
- 7) Para observar el efecto de la potencia en el rendimiento de la reacción se eligió un tiempo de reacción, de los utilizados en el inciso anterior, variando la potencia en un intervalo que incluye los siguientes valores de 50, 150, 200, y 250 W, manteniendo constantes el resto de las variables (cantidades estequiométricas de los reactivos, volumen de disolvente, temperatura, y velocidad de agitación.)
- 8) Se repitieron los pasos 8-10 del sistema PMDA-TrmPD, para este nuevo sistema 6FDA-TrmPD.

4.5) Técnica viscosimétrica

Viscosidad por un solo punto.

Se determinó la viscosidad inherente por medio del método de un solo punto de acuerdo con el siguiente procedimiento:

- a) Se colocó un viscosímetro Ubbelohde en un baño a temperatura constante de 25°C. Se colocaron 10 ml de dimetilformamida y se dejaron transcurrir 20 minutos para que el disolvente tomara la temperatura del baño.
- b) Se midió el tiempo que tardo en descender el disolvente, de menisco a menisco, por el capilar del viscosímetro.
- c) Se retiró la solución del viscosímetro, se enjuagó con acetona y agua destilada y se secó perfectamente, para volverse a colocar en el baño de agua a temperatura constante.

- d) Se preparó una solución de 10 mg de polímero en 10 ml de disolvente (DMF).
- e) Se colocó la solución en el viscosímetro Ubbelohde, a una temperatura constante de 25 °C. Se dejó transcurrir 20 minutos para que la solución tomara la temperatura del baño.
- f) Se midió el tiempo que tardó el descender la solución, de menisco a menisco, por el capilar del viscosímetro.
- g) Se retiró la solución del viscosímetro, se enjuagó con acetona y agua destilada y se secó perfectamente, para volverse a colocar en el baño de agua a temperatura constante.
- h) Se repitieron del inciso d-g para las muestras restantes.

4.6) Densidad

Se determinó la densidad del polímero mediante el método de columna de gradiente de densidad. Ver inciso 3.2.

Para una descripción más detallada del método consultar la técnica del gradiente de densidad (Norma ASTM D-1505-85).

4.7) Propiedades térmicas

Se determinó la temperatura de transición vítrea (T_g) mediante DSC y la pérdida en peso, por TGA, para los polímeros obtenidos. A una velocidad de calentamiento de 10 °C/ minuto en atmósfera de N_2 en un rango de temperatura de 0-450 °C.

4.8) El FTIR fue realizado con un espectrofotómetro FTIR en forma de pastillas de bromuro de potasio

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1) FTIR

- Dianhídrido piroméltico(PMDA) -- 2,4,6-trimetil-m-fenilendiamina(TrmPD)

Con base en la metodología antes descrita se logró obtener un polvo de color rojizo, el cual fue sometido a caracterización por espectroscopia infrarroja mostrando las siguientes bandas características:

1728 atribuída al anillo de la imida

1778 atribuída a la vibración del grupo carbonilo

1373, 730 atribuídas también al anillo heterocíclico de la imida

2926 atribuída al enlace C-H del anillo

Además de presentar una banda amplia en 3381 atribuída al enlace característico N-H de las amidas. Dicho enlace creemos que pertenece a un remanente de poli(ácido-ámico), dado que la polimerización no se llevó acabo en un 100 por ciento. Otra evidencia de la formación del polímero fue el efecto mostrado en las bandas características de los monómeros, que a continuación se presentan en la tabla 5.

Tabla 5. Bandas características del espectro infrarrojo para los monómeros PMDA y TrmPD, en cm^{-1} .

Monómero Bandas (cm^{-1})	Polímero Efecto sobre la banda
Dianhídrido piroméltico (PMDA)	
900	Disminuye y se sitúa en 916
1230-1240	Disminuye y se sitúa en 1228
1825,1875	Desaparecen
Diamina (TrmPD)	
825	Disminuye y se sitúa en 870
1485	Disminuye
1640	Aparece como doblete en 1663
2850	Desaparece
2950	Disminuye y se sitúa en 2926
3350	Disminuye y se sitúa en 3372

A continuación se presenta el espectro infrarrojo del polímero obtenido tras uno y dos minutos de polimerización, figura 22 y 23.

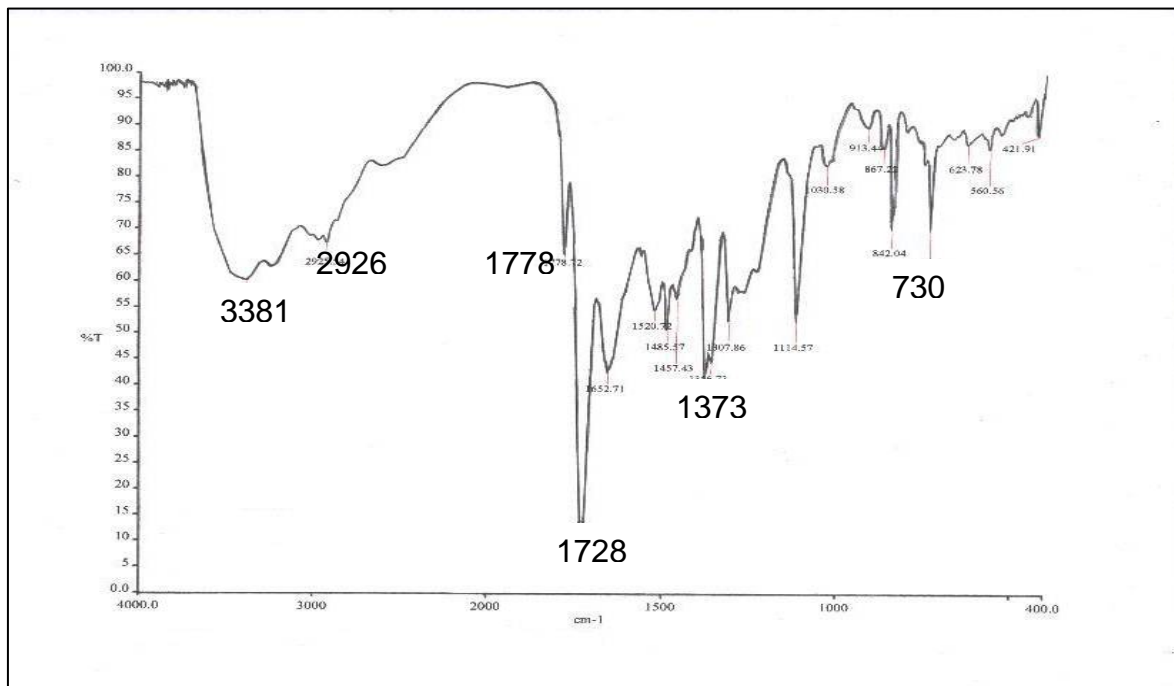


Figura 22. FTIR de la poli (imida) formada por policondensación asistida por microondas de 1 mmol de PMDA y TrmPD en 10 ml de DMF a 100 W de potencia tras 60 s de polimerización.

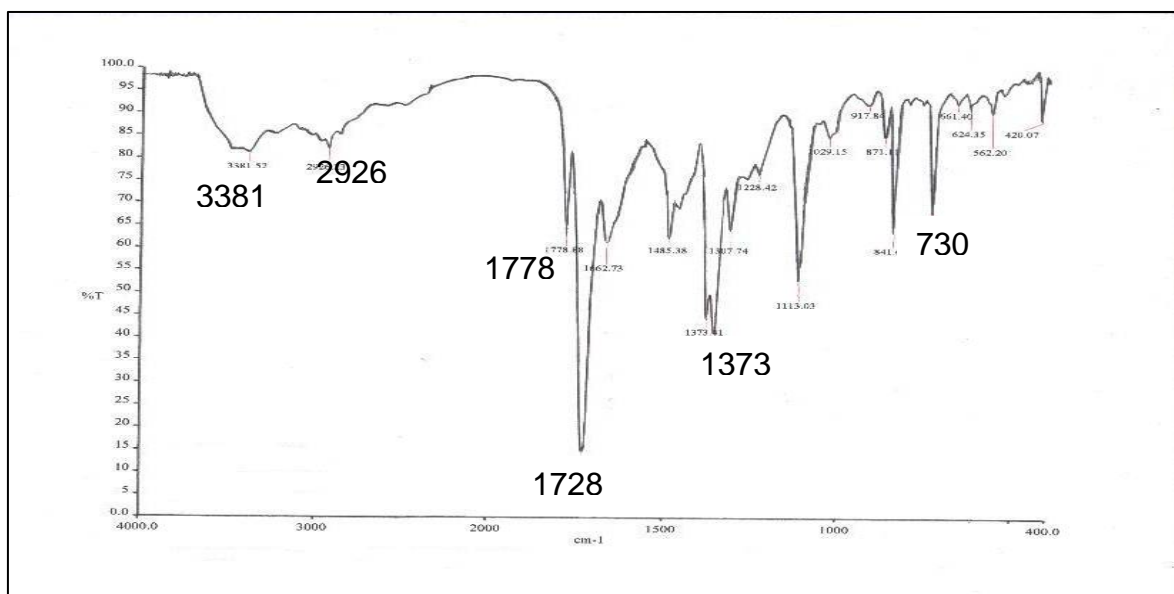


Figura 23. FTIR de la poli (imida) formada por policondensación asistida por microondas de 1 mmol de PMDA y TrmPD en 10 ml de DMF a 100 W de potencia tras 120 s de polimerización.

5.2) Polimerización

Las polimerizaciones se llevaron a cabo de acuerdo con lo establecido previamente, sin embargo cabe mencionar que al inicio de la experimentación se utilizaron potencias elevadas, 500 ó 600 watts, como las manejadas en hornos convencionales, para determinar las condiciones de operación mas adecuadas en dicha polimerización. Estas potencias fueron desechadas porque el sistema presentaba ebullición muy violenta tornándose riesgoso tanto para el equipo como para el grupo de trabajo.

Lo primero que se hizo notorio en el sistema, PMDA-TrmPD, fue la gran reactividad que presentaron los monómeros con el disolvente, ya que al ponerlos en contacto desde el primer instante se notó una buena interacción indicada con un cambio de color de los monómeros, del blanco al negro.

Los tiempos de polimerización se determinaron probando tiempos cortos, ya que en las referencias de síntesis de polímeros activadas por microondas, las reacciones rara vez sobrepasan los 15 minutos de exposición a las microondas.

Los tiempos de polimerización y los rendimientos de la reacción se aprecian en la tabla 6 y la figura 24*. En dichas polimerizaciones se utilizaron cantidades equimolares de 1 milimol de reactivo, en 10 ml de disolvente, DMF, a una potencia de 100 watts.

Tabla 6. Rendimiento para la reacción PMDA-TrmPD, en DMF a 100 W de potencia.

Tiempo (s)	Rendimiento (%)	Temperatura °C
10	49.17	40
20	58.74	58
30	78.24	80
60	85.80	134
90	92.05	134
120	93.56	134
240	83.02	134

* Todas las figuras presentan líneas de tendencia, a menos de que se indique lo contrario presentando el modelo matemático en la misma.

Como puede observarse, la reacción es muy rápida, alcanzándose conversiones altas desde los primeros 60 segundos de polimerización hasta llegar a un máximo en 120 segundos para luego, descender en cuanto al rendimiento de la reacción. Creemos que pasado este máximo un aumento en el tiempo de exposición a las microondas provoca que se lleve a cabo un fenómeno de depolimerización en el sistema debido al exceso de energía.

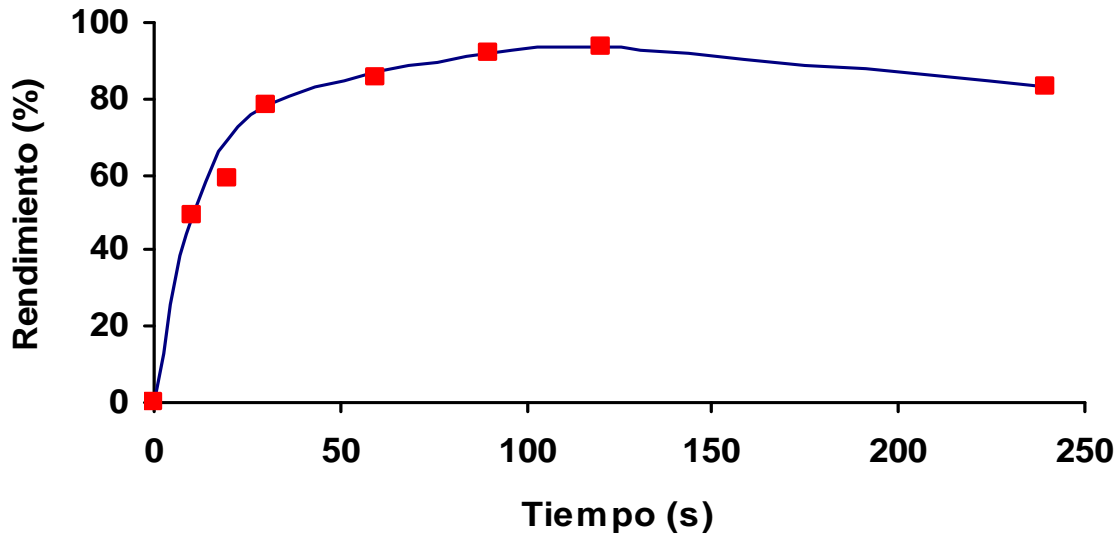


Figura 24. Cinética de polimerización de las poli(imidas) formadas por policondensación asistida por microondas de 1 mmol de PMDA y TrmPD en 10 ml de DMF a 100 W de potencia.

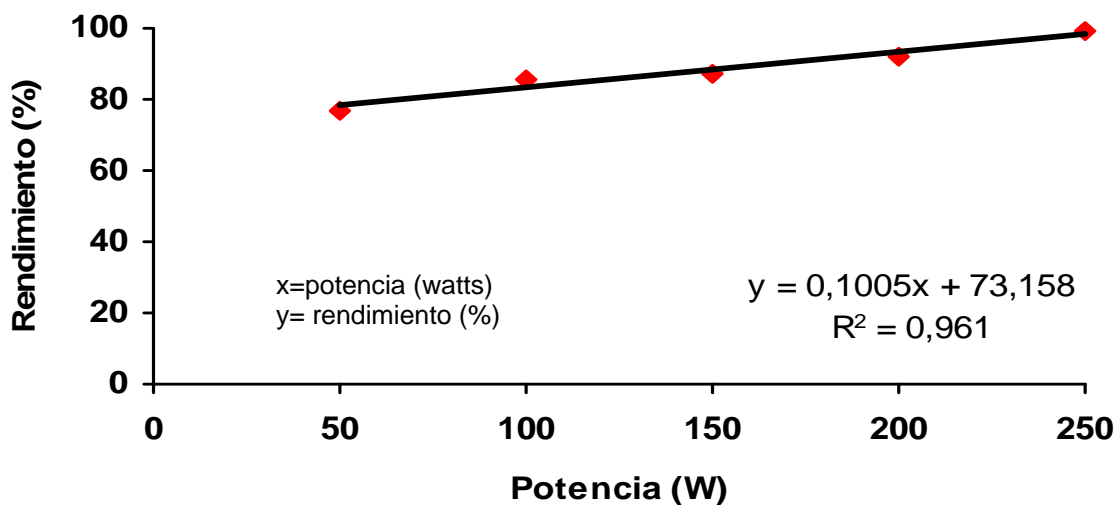


Figura 25. Efecto en la variación de la potencia sobre el rendimiento de las poli(imidas) formadas por policondensación asistida por microondas de 1 mmol de PMDA y TrmPD en 10 ml de DMF a 60 s de exposición a las microondas.

Es importante mencionar que en los primeros puntos de la figura 24, al ser el tiempo tan rápido, no se alcanzó la temperatura de reflujo del disolvente.

Para determinar el efecto de la segunda variable de interés, la potencia, se eligió un tiempo de polimerización de 60 segundos y determinó, como afectó la potencia al rendimiento de la reacción. Nuevamente se mantuvieron constantes el resto de las variables, y al variación de la potencia se dio en 4 intervalos a una potencia menor y tres mayores a la que ya se tenía (100 watts). La tabla 7 y la figura 25, muestran los resultados obtenidos.

Tabla 7. Efecto de la potencia en el rendimiento de la reacción para 1 mmol de PMDA-TrmPD, 10 ml DMF a 60 s de exposición a las microondas.

Potencia (W)	Rendimiento (%)	Temperatura °C
50	76.97	45
100	85.80	134
150	87.22	134
200	92.38	134
250	98.81	134

En la figura 25 podemos observar que existe una tendencia al aumento del rendimiento conforme aumenta la potencia. Ajustando los datos a una línea recta, observamos que el coeficiente de correlación es bueno y que podríamos considerar una tendencia lineal al incremento del rendimiento conforme aumenta la potencia.

De la tabla 7 podemos ver que a 200 watts en 60 segundos se alcanza un porcentaje de rendimiento de 92.38 que es mayor que el que se alcanzó en 90 segundos a 100 watts. También puede observarse que a 250 watts en 60 segundos se alcanzó un porcentaje de rendimiento (98.81) superior al que se alcanzó en 120 segundos (93.56) a 100 watts, reduciendo el tiempo de la reacción a la mitad.

Con respecto a la tercera variable, el cambio de disolvente de DMF a DMSO, y su efecto en el rendimiento de la reacción, los resultados se muestran en la tabla 8 y la figura 26.

De esta tabla podemos observar que el mayor porcentaje de rendimiento (90.61) se alcanza en 90 segundos y después cae a los 120 y 240 segundos presentando el mismo efecto que en DMF. También es notable que a excepción del tiempo en el cual se da el mayor rendimiento, éste, en los tiempos restantes se mantiene más o menos constante, en un rango de 82 a 85%, desde los primeros segundos de la polimerización.

Tabla 8. Rendimiento para la reacción a diferentes tiempos de exposición a las microondas, 1 mmol de PMDA-TrmPD, 10 ml DMSO a 100 W de potencia.

Tiempo (s)	Rendimiento (%)	Temperatura °C
15	82.99	46
30	83.51	57
45	83.80	95
60	84.29	155
90	90.61	155
120	84.47	155
240	82.15	155

La figura 27 muestra la comparación en el rendimiento de la reacción, cuando se hace el cambio de disolvente de DMF a DMSO. Como puede observarse en este último disolvente, a tiempos cortos de polimerización, hasta los 45 segundos, el rendimiento es mucho mejor; sin embargo, una vez pasado este tiempo, la DMF resulta generar mejores rendimientos. El mayor rendimiento en DMSO se alcanza 30 segundos antes que el mejor rendimiento en DMF. De manera general, para este tipo de polimerizaciones, se sugiere, que entre mayor sea el punto de ebullición del disolvente y su constante dieléctrica, mejor será el rendimiento en una reacción del tipo que aquí se manejó. Sin embargo, nuestros resultados muestran que a tiempos mayores a 45 segundos la DMF ($T_{ebu} = 153\text{ °C}$; constante dieléctrica = 36.7) genera mejores resultados que el DMSO ($T_{ebu} = 189\text{ °C}$; constante dieléctrica = 47). La razón primordial que nosotros creemos que causó este efecto fue que la DMF fue un mejor disolvente que el DMSO, ya que este último al entrar en contacto con los monómeros, formó un sólido, el cual tuvo que

agitarse para que se disolviera, lográndose ésto solo parcialmente. En contraste, la DMF disolvió los monómeros perfectamente, sin necesidad de ninguna agitación. Lo cual demuestra que su interacción con los solutos fue mejor, una vez que se alcanzó la temperatura de reflujo, mientras que en DMSO la interacción fue menor pero mas uniforme en el rango de polimerización.

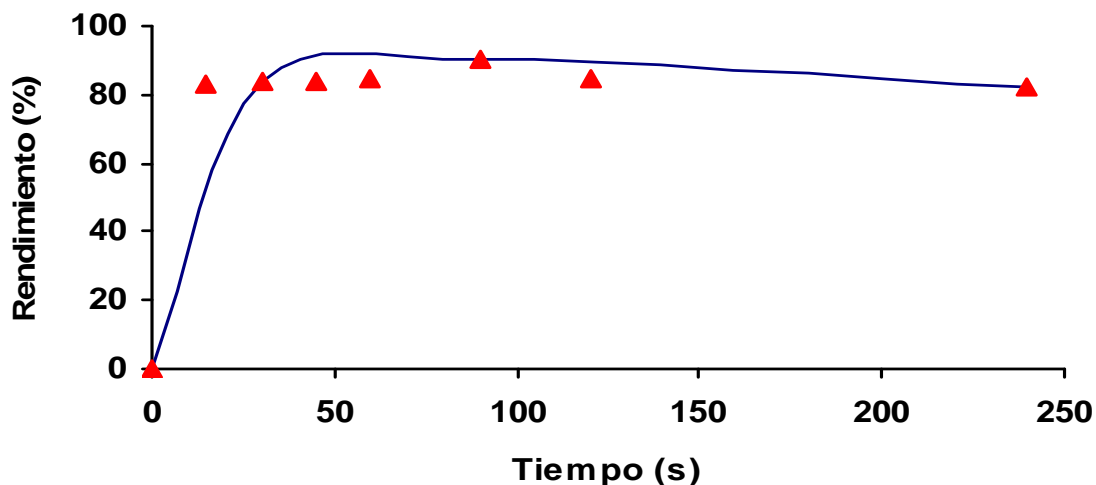


Figura 26. Cinética de polimerización en las poli (imidias) formadas por policondensación asistida por microondas de 1 mmol de PMDA y TrmPD en 10 ml de DMSO a 100 W de potencia.

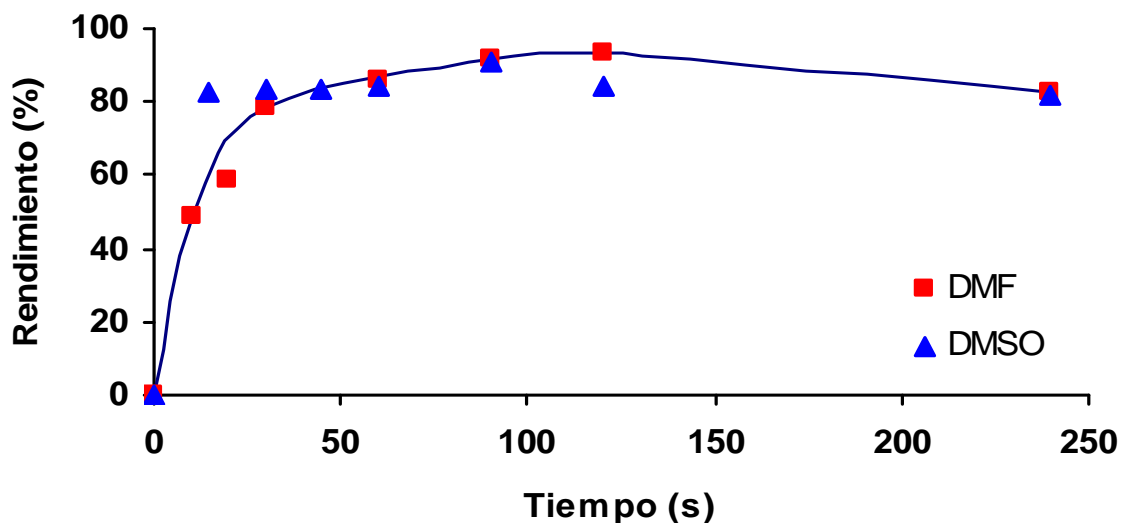


Figura 27. Efecto en el rendimiento de la reacción debido a la variación del disolvente en las poli(imidas) formadas por policondensación asistida por microondas de 1 mmol de PMDA y TrmPD en 10 ml de DMF y DMSO a 100 W de potencia.

5.3) Viscosidad

La viscosidad inherente fue determinada conforme a los procedimientos previamente establecidos, practicándose tres ensayos para cada disolución, tabla 9, y utilizándose el promedio de cada una para determinar dicha propiedad.

Tabla 9. Tiempo de descenso de las disoluciones, en s, en el viscosímetro a una concentración de 0.1 g/dL a 25 °C.

Muestra	Ensayo (s)			Promedio (s)
	1	2	3	
AF21	198.2	198.3	198.4	198.30
AF23	198.5	198.5	198.6	198.63
AF24	198.6	198.8	198.7	198.70
AF26	198.9	198.8	199.0	198.90
AF27	199.4	199.5	199.5	199.46
AF28	202.3	202.6	202.1	202.33
AF210	199.7	201.5	201.3	200.83
AF16	197.2	197.4	197.3	197.30
AF36	199.2	199.4	199.6	199.40
AF46	199.8	199.9	200.0	199.90
AF56	200.6	200.8	200.7	200.70

El tiempo de descenso del disolvente puro en el viscosímetro fue de 195 segundos.

Mediante el uso de las ecuaciones 6, 7 y la ecuación 5 se calculó la viscosidad inherente de cada una de las muestras poliméricas con respecto a la variación del tiempo de exposición a la radiación por microondas.

Tabla 10. Variación de la viscosidad inherente en las poli (imidaz) 1 mmol de PMDA-TrmPD, 10 ml DMF a 100 W de potencia.

Tiempo (s)	η_{inh} dL/g
10	0.1682
20	0.1801
30	0.1885
60	0.1986
90	0.2273
120	0.3697
240	0.2967

Los resultados pueden apreciarse en la tabla 10 y la figura 28.

En ellas podemos observar que se mantiene la tendencia que presentan las tablas de rendimientos, es decir, conforme aumenta el tiempo de exposición a las microondas aumenta la viscosidad inherente. Este aumento es progresivo y gradual hasta alcanzar un máximo, que se da al tiempo de exposición al cual se obtiene el mayor rendimiento, con una viscosidad inherente de 0.3697, para luego descender debido al fenómeno de depolimerización.

El efecto de la potencia en la viscosidad inherente se muestra en la tabla 11 y la figura 29. Al aumentar la potencia la viscosidad inherente también sufre cambios aumentando progresivamente. Por ejemplo, a un tiempo de reacción de 60 segundos a 200 watts se obtiene una η_{inh} de 0.2492 que es mucho mayor que la que se obtiene a 90 segundos, a 100 watts (0.2273, ver tabla 10) es decir, aumentando la potencia al doble se reduce el tiempo en 30 segundos. Sin embargo, vemos que aún a la potencia mas alta, 250 watts, no se alcanza un valor tan alto de viscosidad inherente como el que se alcanza a 100 watts.

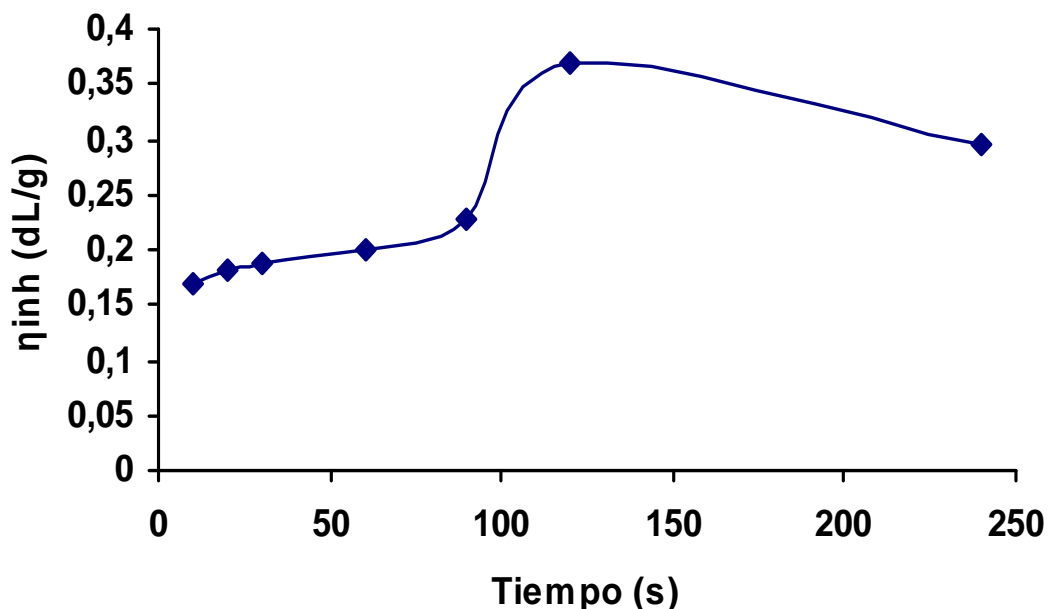


Figura 28. Dependencia de la viscosidad inherente del tiempo de exposición a las microondas en las poli (imidas), 1 mmol de PMDA y TrmPD en 10 ml de DMF, a 100 W de potencia.

Ajustando los datos a una regresión lineal y suponiendo que el sistema se comporta siguiendo este patrón podríamos utilizar la ecuación de la recta y determinar que, para alcanzar un valor de viscosidad tan alto como 0.3697 (ver tabla 10) sería necesaria una potencia de 448.8 watts, es decir, aproximadamente 4.5 mas potencia o energía, aunque el tiempo de la reacción se reduciría a la mitad.

Tabla 11. Efecto de la variación de la potencia en la η_{inh} , 1mmol de PMDA y TrmPD, 10 ml de DMF, 60 s de exposición a las microondas.

Potencia (W)	η_{inh} dL/g
50	0.1174
100	0.1986
150	0.2239
200	0.2492
250	0.2895

Tabla 12. Efecto de la variación del tiempo de exposición a las microondas en la η_{inh} , 1mmol de PMDA y TrmPD, 10 ml de DMSO, 100 W de potencia.

Tiempo (s)	η_{inh} dL/g
15	0.1581
30	0.1682
45	0.1713
60	0.1784
90	0.2456
120	0.1850
240	0.1733

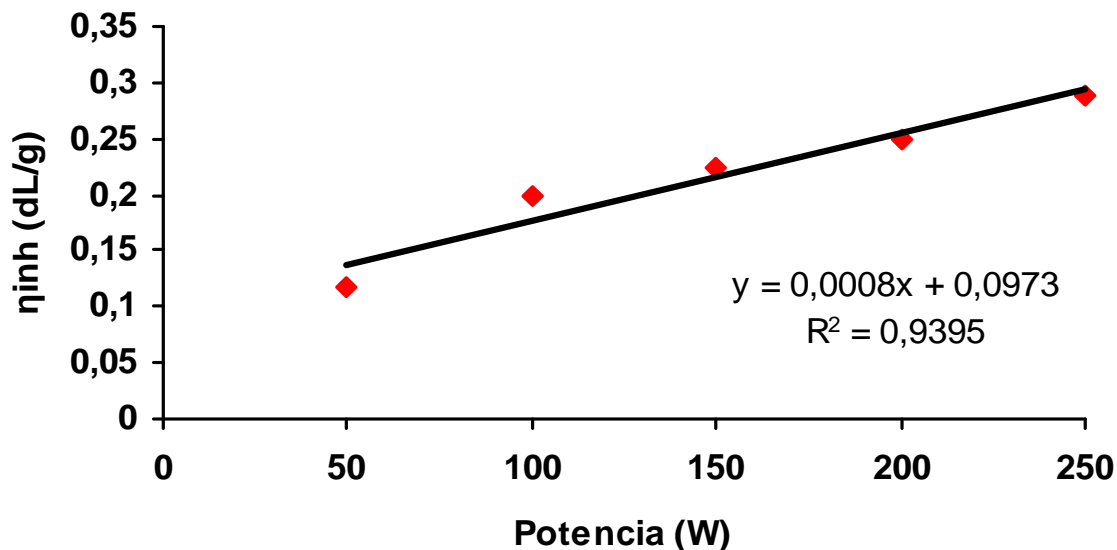


Figura 29. Dependencia de la viscosidad inherente con respecto a la variación de la potencia en las poli(imidas) en 1 milimol de PMDA y TrmPD en 10 ml de DMF a 60 s de exposición a las microondas.

El efecto causado por el cambio de disolvente de DMF a DMSO se ve reflejado en las tablas 12 y 13, y en la figura 30.

Tabla 13. Tiempo de descenso de las disoluciones, en s, en el viscosímetro a una concentración de 0.1 g/dL a 25 °C.

Muestra	Ensayo (s)			Promedio (s)
	1	2	3	
AS22	197.9	198.3	198.1	198.10
AS24	198.2	198.5	198.2	198.30
AS25	198.6	198.3	198.2	198.36
AS26	198.6	198.5	198.4	198.50
AS27	199.9	199.7	199.9	199.83
AS28	198.6	198.4	198.9	198.63
AS210	198.3	198.5	198.4	198.40

El tiempo de descenso del disolvente puro en el viscosímetro fue de 195 segundos.

En ellas la viscosidad inherente alcanza un máximo en 90 segundos para después caer conforme aumenta el tiempo de exposición a las microondas.

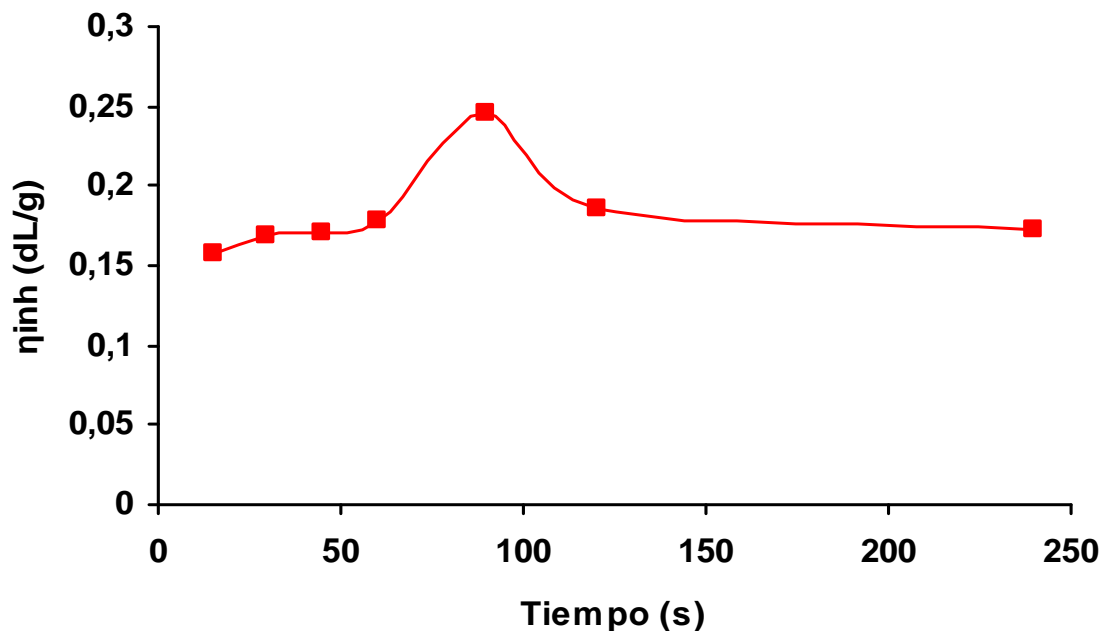


Figura 30. Dependencia de la viscosidad inherente con respecto del tiempo de exposición a las microondas en las poli (imidaz) de 1 milimol de PMDA y TrmPD en 10 ml de DMSO a 100 W de potencia.

La figura 31, muestra el efecto comparativo entre las distintas viscosidades cuando se llevó a cabo el cambio de disolvente, de ella se desprende que en DMF se obtienen mejores resultados que en DMSO, sin embargo en este último disolvente se alcanza la viscosidad mas alta en menor tiempo.

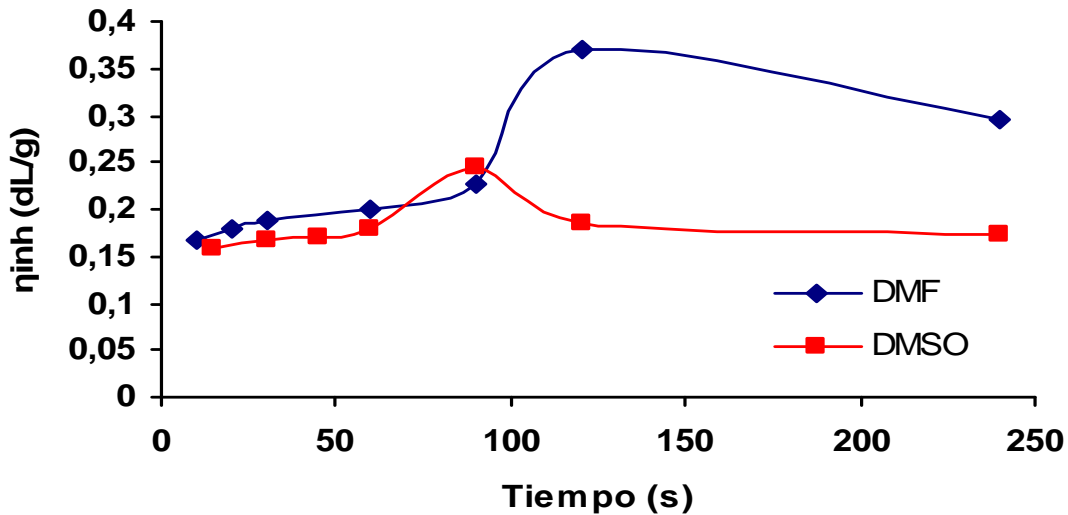


Figura 31. Dependencia de la viscosidad inherente con respecto a la variación del tiempo de exposición a las microondas de las poli(imidas) en 1 mmol de PMDA y TrmPD para 10 ml de los dos disolventes, DMF y DMSO, a 100 W de potencia

5.4) Densidad

Con base en las pruebas de solubilidad realizadas al polímero y en las densidades reportadas en la literatura de familias de poli (imidas) similares, 1.28-1.41 g/cm³ [25] se hizo la selección del sistema tolueno- tetracloruro de carbono (0.87-1.59 gr/cm³) para ser utilizado en la columna de gradiente de densidad.

Tabla 13. Altura de los estándares en la columna para el sistema tolueno-tetracloruro de carbono- (0.87-1.59 g/cm³), a 23°C.

Estándar	Altura	Densidad
Esfera		(g/cm ³)
Azul turquesa (PI)		0.8
Plástico	14.1	0.9147
Gota transparente	12.8	0.9948
Azul (v)	11.7	1.0274
Café ®	6.7	1.2572
Azul (S)	5.8	1.3711

El volumen de los disolventes a emplear para lograr la formación del gradiente de densidad se calculó mediante la ecuación 8. La densidad de los estándares se determinó por picnometría y los resultados se presentan en la tabla 10. Las alturas alcanzadas por los mismos en el gradiente de densidad fueron utilizadas para establecer la curva de calibración que se muestra en la figura 32.

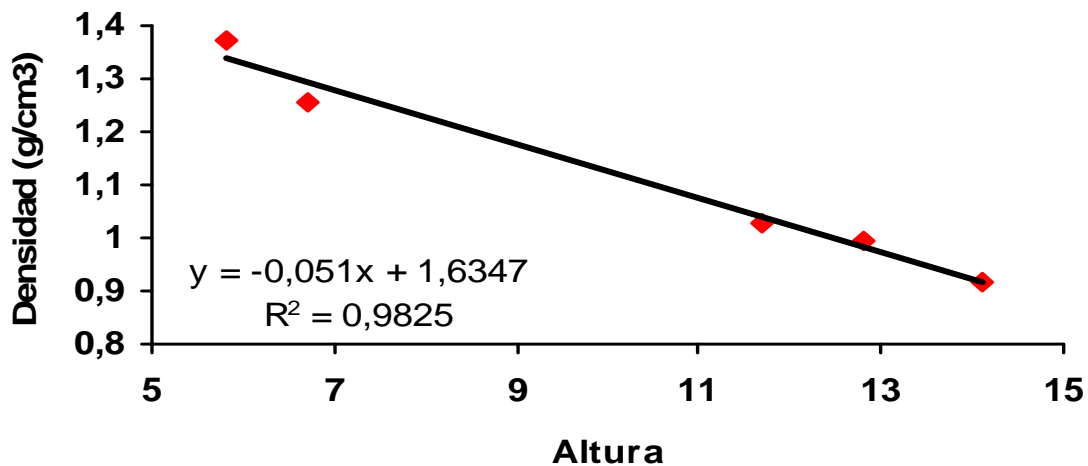


Figura 32. Curva de calibración del gradiente de densidad para el sistema tetracloruro de carbono-tolueno (0.87-1.59 g/cm³), a 23°C.

Las densidades de los polímeros obtenidos, a 23 °C, se muestran en la tabla 14, y en las figuras 33 y 34.

Tabla 14. Alturas alcanzadas por las poli (imidas) en la columna y sus respectivas densidades para el sistema PMDA –TrmPD, a 23 °C.

Muestra	Altura	ρ (g/cm ³)
AF21	6.75	1.2904
AF23	6.73	1.2914
AF24	6.70	1.2930
AF26	6.60	1.2981
AF27	6.50	1.3032
AF28	6.50	1.3032
AF210	6.50	1.3032
AF16	6.60	1.2981
AF36	6.50	1.3032
AF46	6.40	1.3083
AF56	6.40	1.3083

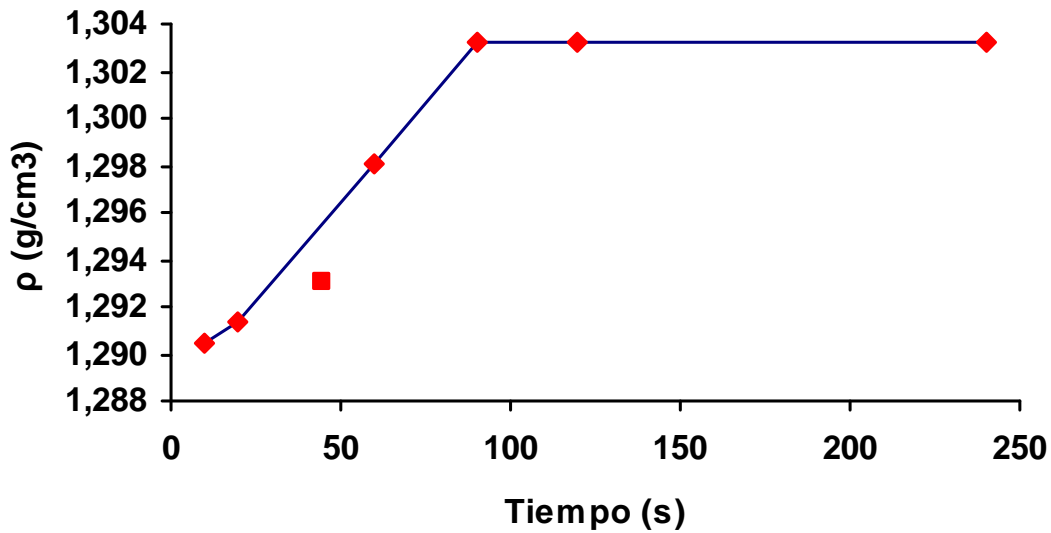


Figura 33. Efecto del tiempo de exposición a las microondas en la densidad para el sistema PMDA-TrmPD, sistema A, a 100 W de potencia en DMF, muestras AF21-AF230.

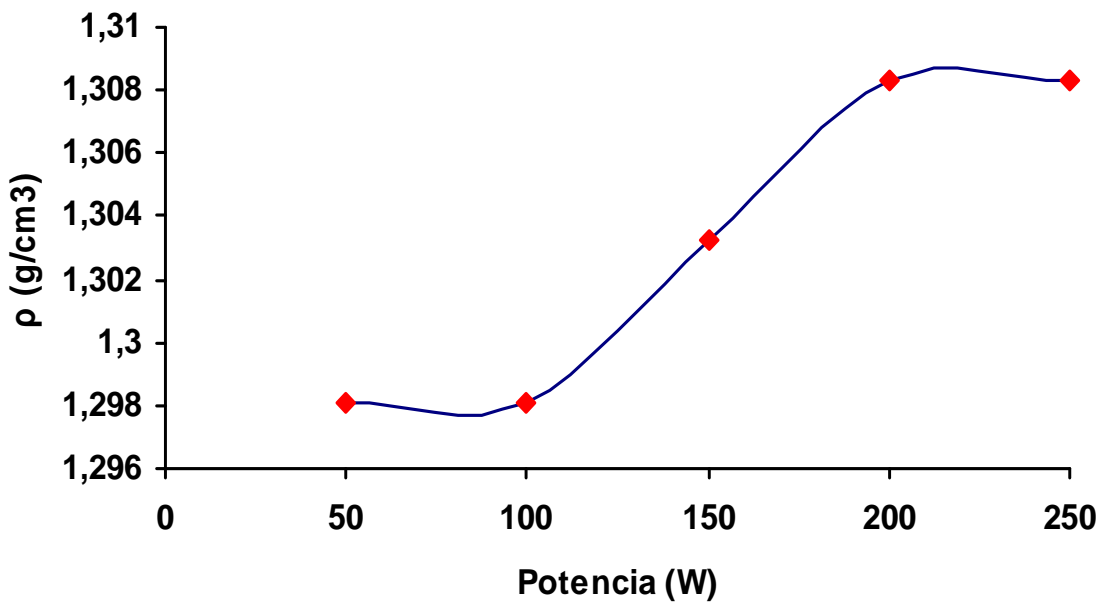


Figura 34. Efecto de la potencia en la densidad para el sistema PMDA-TrmPD, sistema A, a un tiempo fijo de 60 s de irradiación por microondas, en DMF, muestras AF16-AF256.

Como puede observarse en la figura 33, existe una ligera tendencia al aumento de densidad conforme aumenta el tiempo de exposición a las microondas, para después mantenerse constante. Esta tendencia también se ve en las muestras donde se varió la potencia, figura 34, manteniendo el tiempo de irradiación por microondas en 60 segundos.

5.5) Solubilidad

Se determinó la solubilidad de los polímeros obtenidos disolviendo una pequeña muestra de aproximadamente ± 10 mg de los mismos en tres gotas de disolvente a temperatura ambiente de 23 °C. Los resultados se muestran en la tabla 15.

Tabla 15. Solubilidad para una muestra polimérica de PMDA-TrmPD en DMF, a 100 W de potencia.

Disolventes	ϵ	Muestra AF28
Acetona	20.6	\pm
DMF	36.7	+
THF	7.6	\pm
DMSO	47	+
MeOH	24.6	-
m-cresol	5	-
CCl ₄	2.2	-
Dioxano	2.2	-
Pirrol	7.5	-
Metil-etil cetona	18.4	-
Tolueno	2.4	-
H ₂ O	78	-

.+ soluble, \pm parcialmente soluble, - insoluble.

En DMF y DMSO los polímeros se disolvieron completamente una vez que entraron en contacto con los disolventes. En THF la disolución fue parcial después de un periodo de 24 horas, cambiando la solución de transparente a un color violeta oscuro. En acetona las muestras poliméricas se disolvieron parcialmente después de unos cuantos minutos. En el resto de los disolventes los polímeros no mostraron cambio alguno permaneciendo en estado sólido aun después de 24 horas de contacto con los respectivos disolventes.

5.6) Propiedades térmicas de las poli (imidas)

Se llevaron a cabo las pruebas de DSC y TGA para comparar el comportamiento térmico de las muestras de poli (imidas), obteniéndose las temperaturas de descomposición de 5 muestras de polímeros, así como su temperatura de transición vítrea. Los resultados se muestran en la tabla 16. Las figuras 36, 37, 38 y 39 muestran los DSC y TGA obtenidos para dos muestras poliméricas a 30 y 120 segundos de exposición a las microondas (AF24 y AF28). Como podemos observar, los polímeros son muy estables ya que su pérdida total en peso se encuentra en un intervalo del 11-16%, a una temperatura tan alta como 480 °C. Las temperaturas de transición vítrea muestran un ligero incremento conforme aumenta el tiempo de exposición de los polímeros a las microondas, confirmando la tendencia presente en la cinética de la reacción. Para el último punto el comportamiento es el esperado ya que se obtuvo un menor rendimiento como se recordará.

Tabla 16. Comportamiento térmico de los polímeros para el sistema PMDA-TrmPD en DMF a 100 W de potencia, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/ minuto en atmósfera de N₂.

Muestra (Sistema A)	T ₁ °C	Masa perdida (%)	T ₂ °C	Masa perdida (%)	T ₃ °C	Masa perdida (%)	Perdida total (%) T=480 °C	T _g °C DSC
AF21	45.0	3.8	244	3.0	472	4.9	11.7	396.0
AF24	55.0	4.4	240	10.1	469	2.1	16.6	397.0
AF26	60.2	5.6	247	6.9	475	2.4	14.9	399.5
AF28	51.5	2.9	235	8.8	470	2.9	14.6	404.0
AF210	58.0	2.3	240	7.8	469	3.0	13.1	398.0

Este comportamiento es confirmado por la ecuación Fox-Flory, ecuación 9, la cual relaciona el peso molecular de un polímero con su temperatura de transición vítrea. Haciendo uso de la ecuación modificada de Fox-Flory, ecuación 11, y mediante los datos de viscosidades conocidas para las muestras AF21, AF24,

AF26, AF28 (tabla 6) y T_g s (tabla 16) se determinó la K_g y la T_∞ . La figura 35 da cuenta de ello y permite establecer las constantes como; $K_g = m = -2.4867$ y $T_\infty = 410.81 \text{ } ^\circ\text{C}$

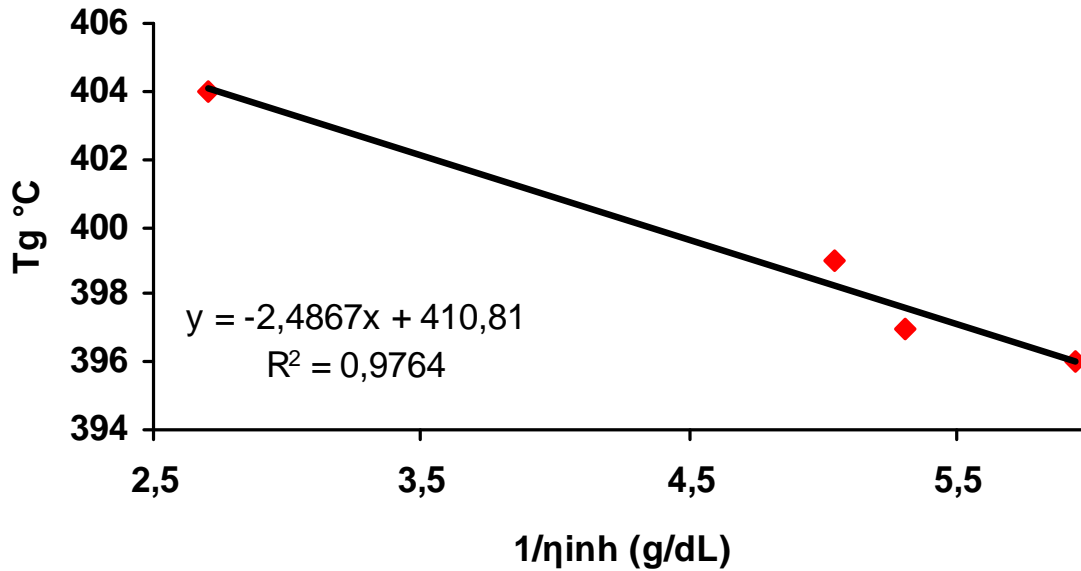


Figura 35. Efecto de la variación de la η_{inh} , sobre la T_g en las poli (imidas), sistema A, a 100 W de potencia en DMF, muestras AF21, AF24, AF26, y AF28.

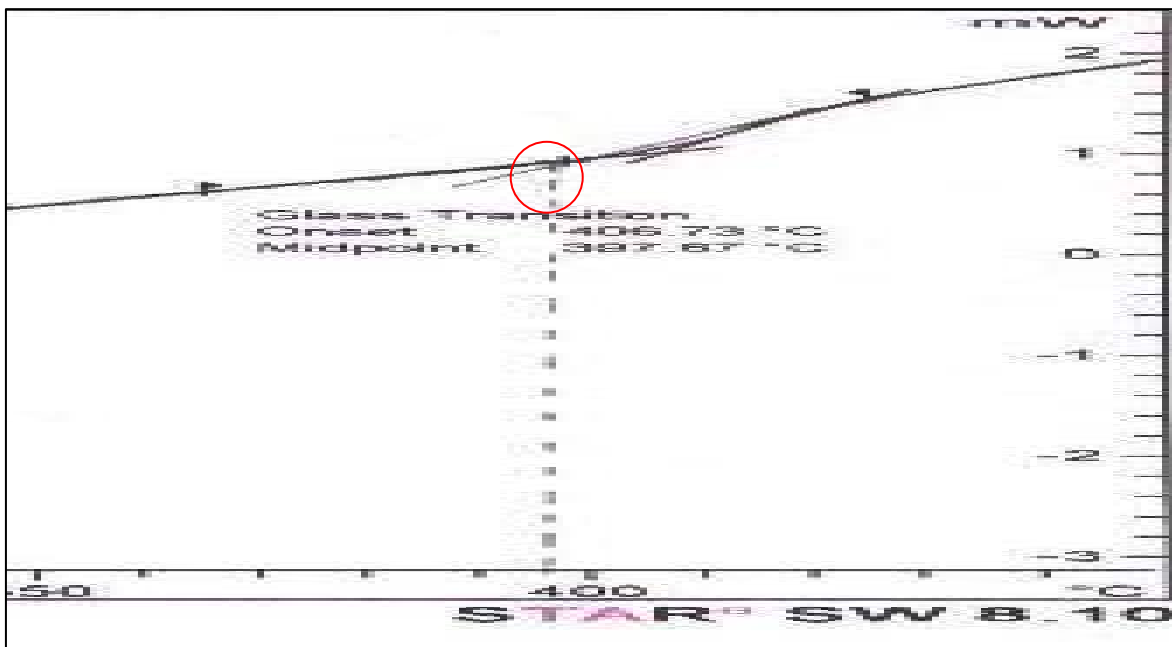


Figura 36. Termograma, DSC, de la poli (imida), sistema A, formado por policondensación asistida por microondas de 1 mmol de PMDA-TrmPD en 10 ml de DMF a 100 W de potencia después de 30 s de polimerización, muestra AF24.

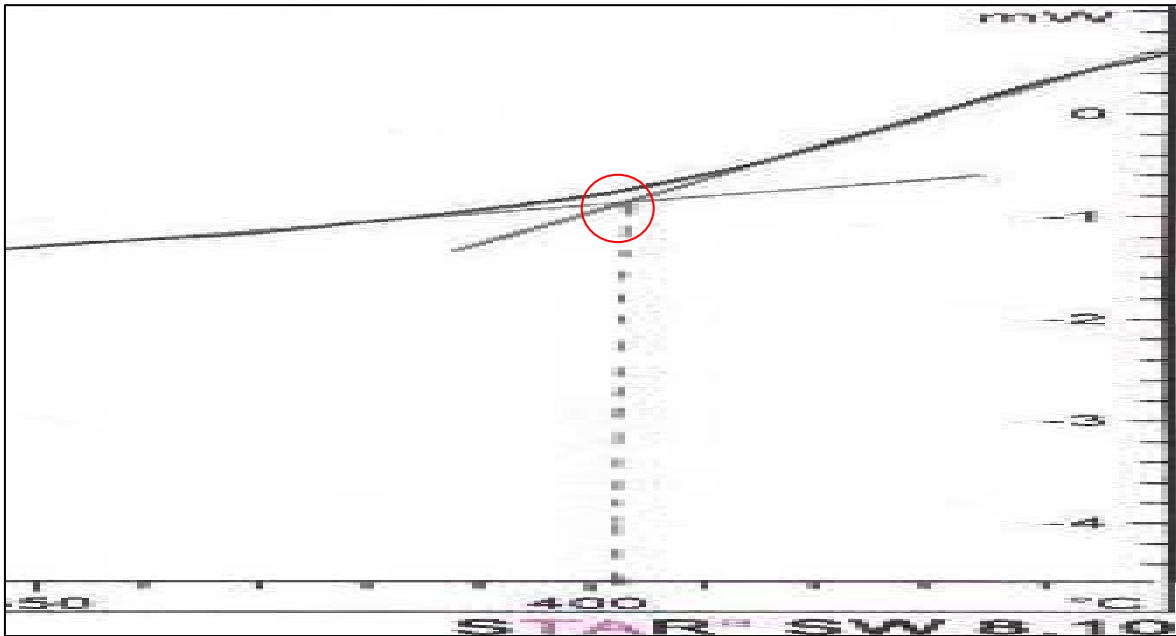


Figura 37. Termograma, DSC, de la poli (imida), sistema A, formado por policondensación asistida por microondas de 1 mmol de PMDA-TrmPD en 10 ml de DMF a 100 W de potencia después de 120 s de polimerización, muestra AF28.

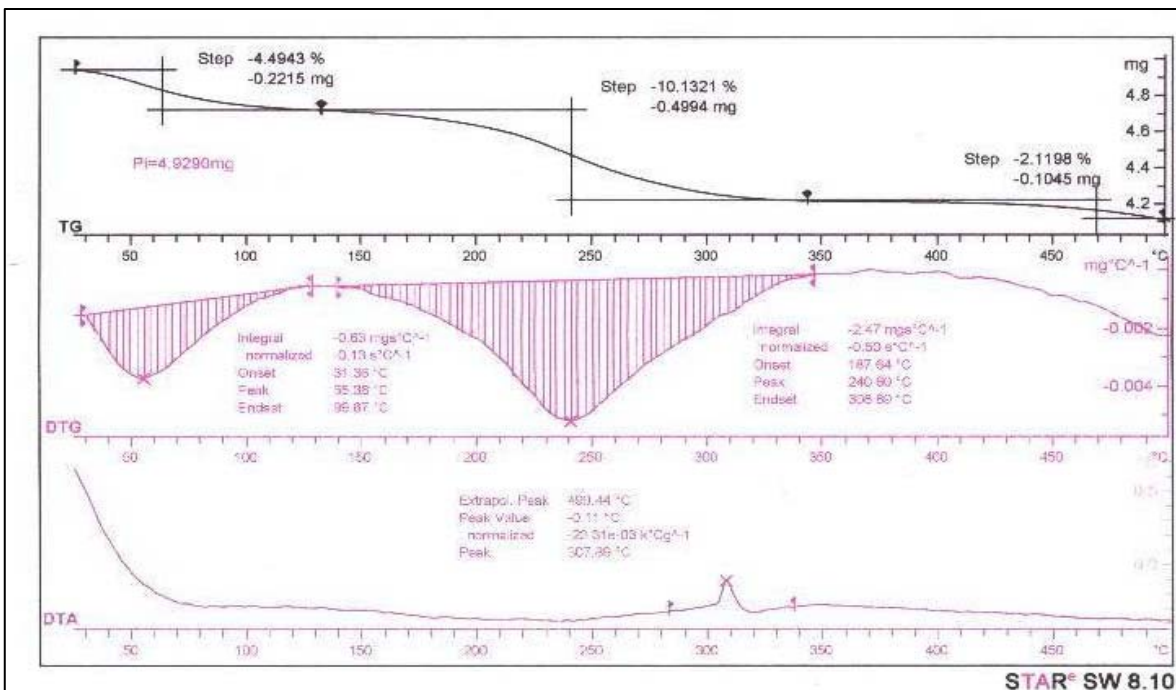


Figura 38. Termograma, TGA, de la poli (imida), sistema A, formado por policondensación asistida por microondas de 1 mmol de PMDA y TrmPD en 10 ml de DMF a 100 W de potencia después de 30 s de polimerización, muestra AF24.

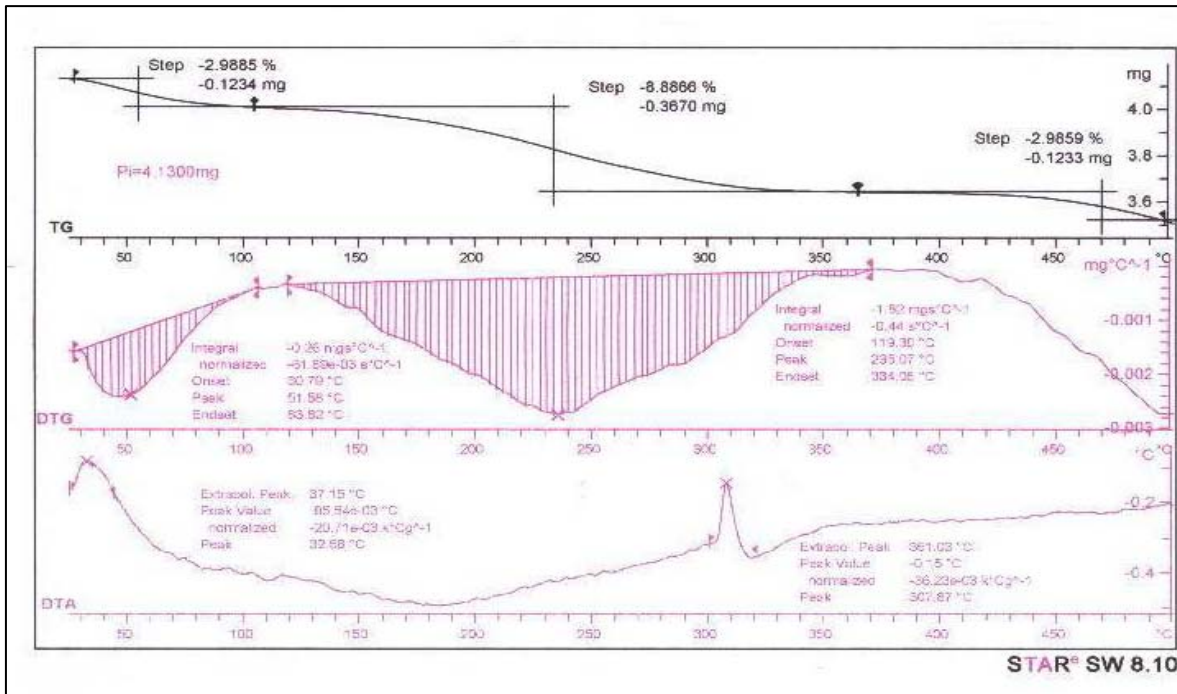


Figura 39. Termograma, TGA, de la poli (imida), sistema A, formada por policondensación asistida por microondas de 1 mmol de PMDA y TrmPD en 10 ml de DMF a 100 W de potencia después de 120 s de polimerización, muestra AF28.

5.7) FTIR

- 4,4' (hexafluoroisopropil) anhídrido diftálico (6FDA) -- 2,4,6-trimetil-m-fenilendiamina (TrmPD).

Con base en la metodología antes descrita se logró obtener una película quebradiza de color amarillo, la cual fue sometida a caracterización por espectroscopia infrarroja mostrando las siguientes bandas características:

1725 atribuída al anillo de la imida

1785 atribuída a la vibración del grupo carbonilo

1370, 725 atribuídas también al anillo heterocíclico de la imida

2930 atribuída al enlace C-H del anillo

Además presenta una banda amplia en 3430, atribuída al enlace característico N-H de las amidas. Dicho enlace creemos que pertenece a un remanente de poli (ácido-ámico), dado que la polimerización no se llevó acabo en un 100 por ciento. Otra evidencia de la formación del polímero fue el efecto mostrado en las bandas características de los monómeros, que a continuación se presentan en la tabla 17.

Tabla 17. Bandas características del espectro infrarrojo para los monómeros 6FDA y TrmPD, en cm^{-1} .

Monómero. Bandas (cm^{-1})	Polímero. Efecto sobre la banda en el polímero
4,4' (hexafluoroisopropil) anhídrido diftálico (6FDA)	
720	Disminuye y se sitúa en 725
900 (doblete)	Aparece como singulete en 910
1260 (doblete)	Aparece como singulete en 1256
1775,1850,2850,2930	Desaparecen
2,4,6-trimetil-m-fenilendiamina (TrmPD)	
725	Disminuye y se sitúa en 887
1485	Disminuye y se sitúa en 1487
1640	Disminuye y se sitúa en 1661
2850,2950	Desaparecen
3350	Desaparece

A continuación se presentan en las figuras 40 y 41 los espectros infrarrojos del polímero obtenido tras 45 y 120 segundos de polimerización, respectivamente.

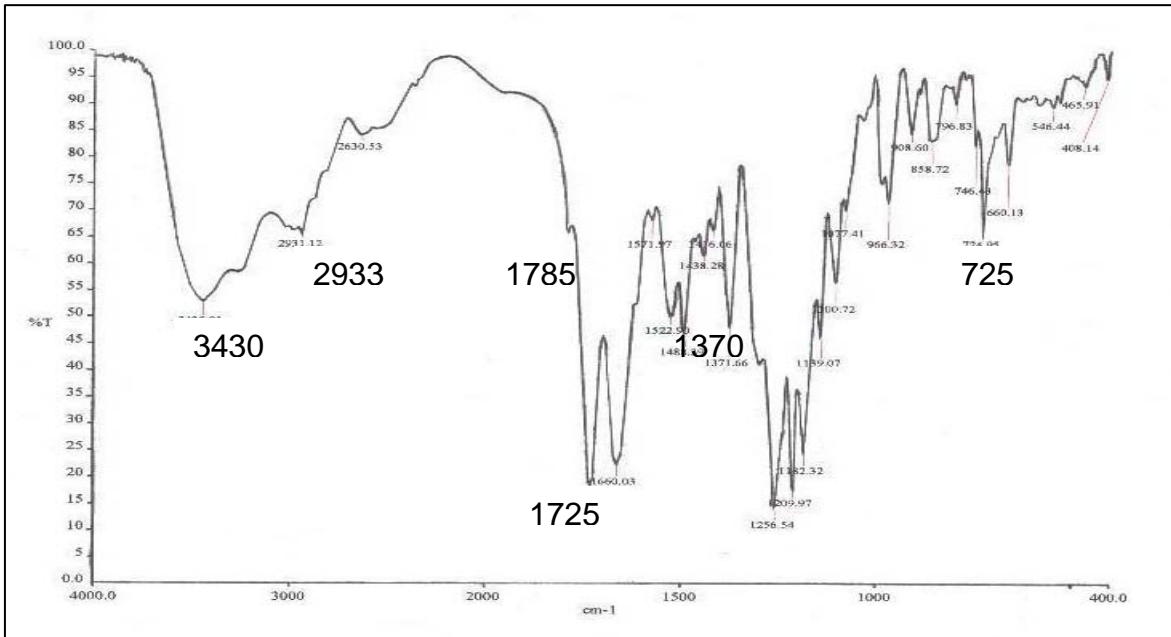


Figura 40. FTIR de la poli (imida) formada por policondensación asistida por microondas de 1 mmol de 6FDA y TrmPD en 10 ml de DMF a 100 W de potencia, tras 45 s de polimerización.

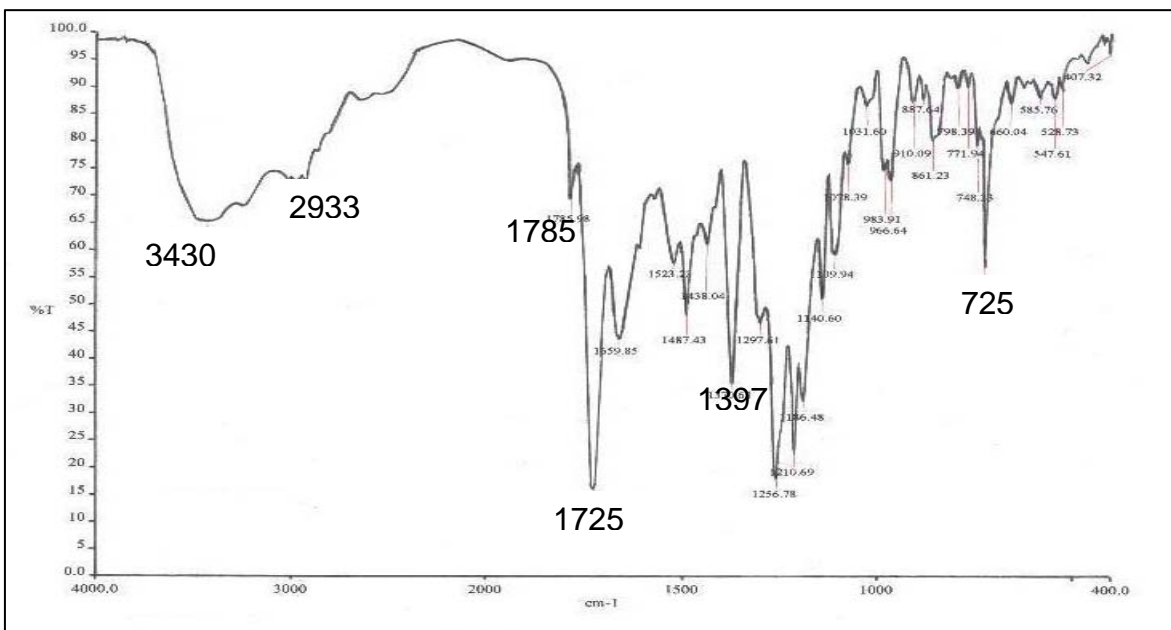


Figura 41. FTIR de la poli (imida) formada por policondensación asistida por microondas de 1 mmol de 6FDA y TrmPD en 10 ml de DMF a 100 W de potencia, tras 120 s de polimerización.

5.8) Polimerización

Para este segundo sistema (6FDA-TrmPD), se llevó a cabo el cambio de dianhídrido piromelítico a dianhídrido fluorado con el fin de investigar si al llevar a cabo esta acción se podría obtener un polímero con mejores propiedades.

Se tomó como base la experiencia adquirida con el sistema anterior y se propuso un rango de polimerización entre 1-5 minutos.

La principal diferencia entre este sistema, 6FDA-TrmPD, y el anterior fue que desde el inicio, en DMF se obtuvo una película quebradiza de un color amarillento en lugar de los polvos obtenidos con anterioridad. De hecho al poner en contacto los monómeros con el disolvente se produjo un cambio de color de la mezcla del amarillo claro al café claro. Creemos que esto es una muestra de la buena interacción entre los monómeros y el disolvente.

Los resultados de la polimerización se muestran en la tabla 18 y en la figura 42. De ellas se desprende que se alcanzan rendimientos altos desde los primeros 15 segundos de la reacción de polimerización. Cabe mencionar que al igual que en el sistema anterior, para los primeros tres tiempos de reacción no se alcanzó la temperatura de reflujo del disolvente por la rapidez con la que transcurre dicha reacción.

Tabla 18. Rendimiento para la reacción 6FDA-TrmPD, en DMF a 100 W de potencia

Tiempo (s)	Rendimiento (%)	Temperatura °C
15	89.81	48
30	93.95	71
45	96.48	95
60	99.21	134
120	99.53	134
180	90.70	134
240	83.15	134

Como podemos observar de la figura 42, el mayor rendimiento se obtuvo a los 120 segundos de polimerización para luego descender a los 180, y 240 segundos.

Creemos que al igual que en el sistema anterior, PMDA-TrmPD, en este sistema se presenta el fenómeno de depolimerización una vez que se alcanza el mayor rendimiento a los 120 segundos de exposición a las microondas.

Con respecto a la segunda variable de interés, la variación del rendimiento con respecto de la potencia, los resultados se muestran la tabla 19 y figura 43.

Tabla 19. Efecto de la potencia en el rendimiento para la policondensación de 1 mmol de 6FDA-TrmPD y 10 ml DMF, a 180 s de exposición a las microondas.

Potencia (W)	Rendimiento (%)	Temperatura °C
50	83.79	98
100	90.70	134
150	92.78	134
200	96.90	134
250	97.91	134

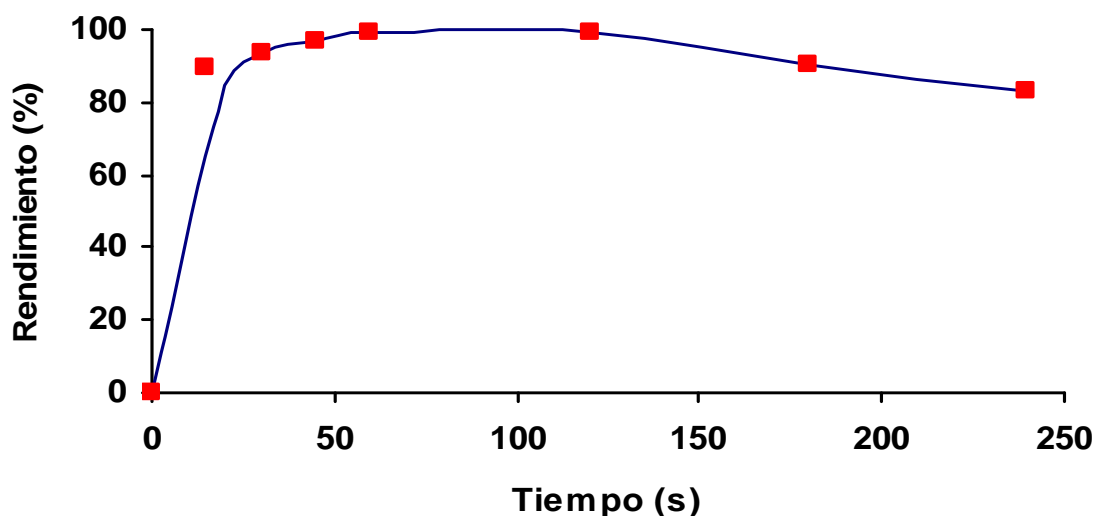


Figura 42. Cinética de polimerización de las poli (imidaz) formadas por policondensación asistida por microondas de 1 mmol de 6FDA y TrmPD en 10 ml de DMF a 100 W de potencia.

En esta etapa de la parte experimental se decidió tomar un tiempo fijo de reacción de 180 segundos ya que nos interesaba conocer cuál era el comportamiento del sistema a un tiempo en el que se presenta depolimerización. Cabe recordar que

para el sistema PMDA-TrmPD se eligió un tiempo, 60 segundos, en el cual el rendimiento mostraba una tendencia ascendente conforme aumentaba el tiempo de exposición a las microondas y al variar la potencia, a una mas alta, también mejoraba dicho rendimiento

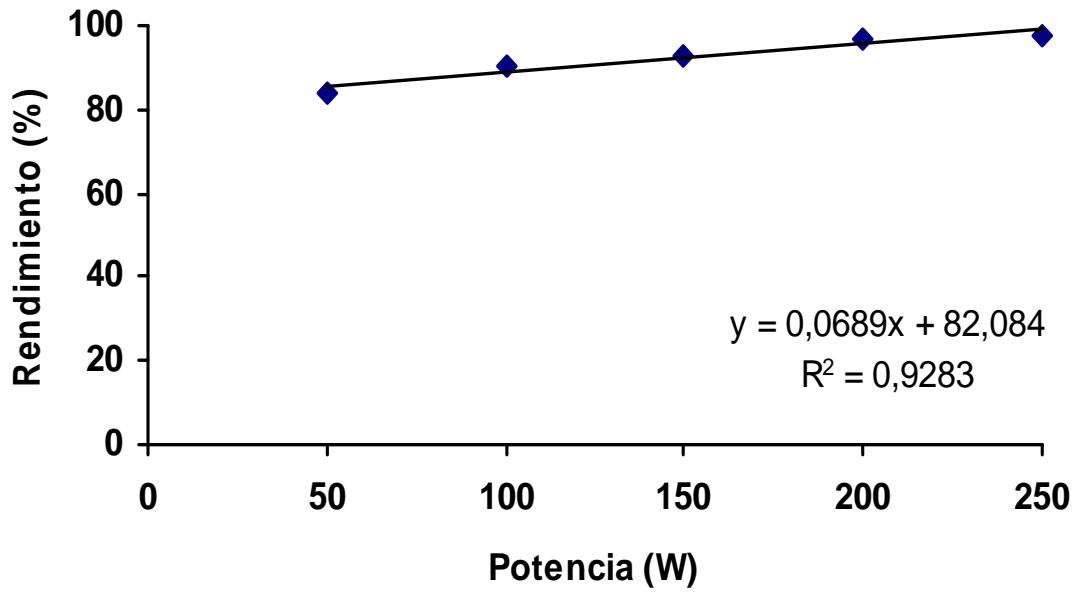


Figura 43. Efecto en la variación de la potencia para las poli (imidaz) formadas por policondensación asistida por microondas de 1 mmol de 6FDA y TrmPD en 10 ml de DMF a 180 s de exposición a las microondas.

De la figura 43 se logro establecer, que si bien existe una tendencia al alza, conforme aumenta la potencia a un tiempo fijo, dicha tendencia es pequeña y genera resultados pobres. Por ejemplo, a 150 watts en 180 segundos apenas se alcanzó un rendimiento de 92.78 mientras que a 100 watts en 30 segundos el rendimiento fue de 93.95. Por otra parte, aun a la potencia más alta de 250 watts no logra alcanzarse el rendimiento que se alcanza en 60 segundos a 100 watts. Como podemos ver, el fenómeno de depolimerización tiene un gran efecto ya que reduce la producción del polímero sin importar que se incremente la potencia dos y medio veces, sin llegar a alcanzar el rendimiento superior a una potencia mas baja.

Respecto a los resultados generados en DMSO a una potencia de 100 watts, la tabla 20 y la figura 44 dan cuenta de ellos.

Tabla 20. Rendimiento para la reacción 1 mmol de 6FDA-TrmPD, 10 ml DMSO a 100 W de potencia.

Tiempo (s)	Rendimiento (%)	Temperatura °C
15	89.84	50.8
30	91.67	100.1
45	92.47	107.2
60	93.82	155.0
90	99.46	155.0
120	96.95	155.0
180	96.45	155.0

La principal diferencia con el cambio de disolvente se dio en el hecho de que nuevamente se obtuvieron polvos en lugar de películas quebradizas y el rendimiento máximo se obtuvo a los 90 segundos de exposición a las microondas, es decir 60 segundos antes que en DMF.

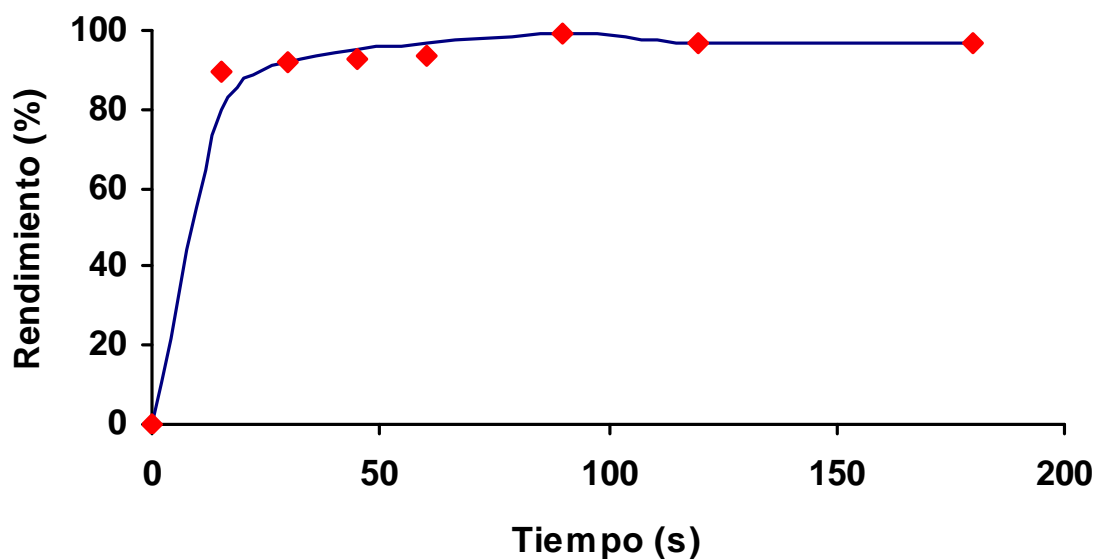


Figura 44. Cinética de polimerización de las poli (imidaz) formadas por policondensación asistida por microondas de 1 mmol de 6FDA y TrmPD en 10 ml de DMSO a 100 W de potencia.

La figura 45 presenta una comparación del cambio de disolvente en la cinética de polimerización. En términos generales, puede decirse que la DMF resultó ser mejor disolvente que el DMSO, lo que nuevamente, como en el sistema anterior, atribuimos a la mejor solubilidad de los monómeros en dicho disolvente

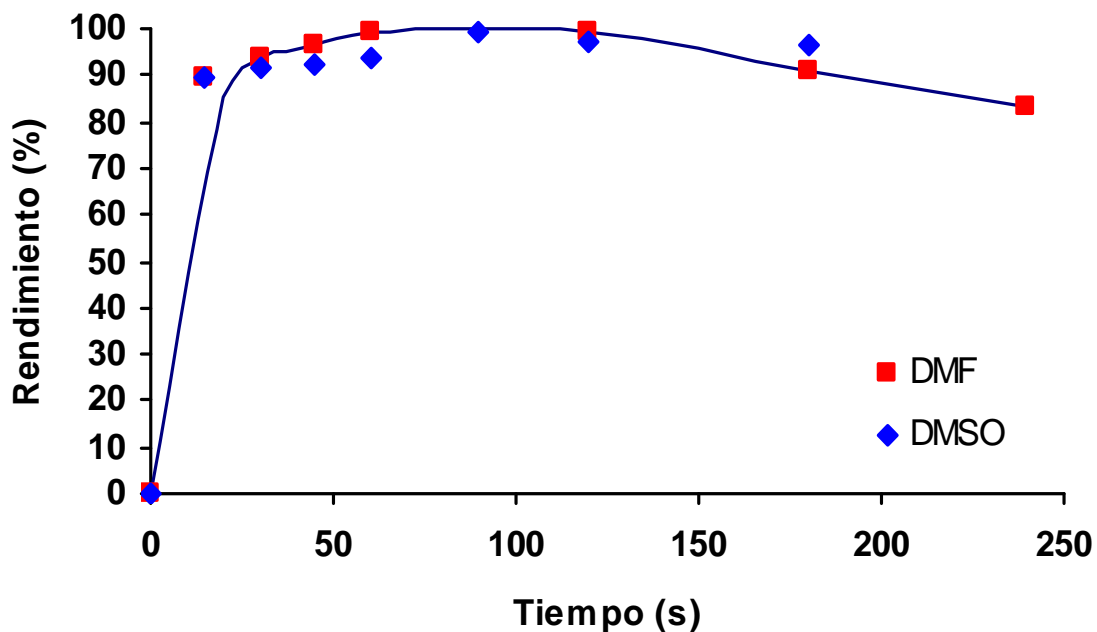


Figura 42. Efecto de la variación del rendimiento con respecto del tiempo de exposición a las microondas en las poli (imidaz) para 1 mmol de 6FDA y TrmPD en 10 ml de los dos disolventes, DMF y DMSO, a 100 W de potencia.

5.9) Viscosidad

La viscosidad inherente se calculó siguiendo el mismo procedimiento que el utilizado para el sistema PMDA-TrmPD. El número de ensayos y los tiempos promedio utilizados en las ecuaciones 6, 7 y 5 se reportan en la tabla 21.

Tabla 21. Tiempo de descenso de las disoluciones, en s, en el viscosímetro a una concentración de 0.1 g/dL a 25 °C.

Muestra	Ensayo (s)			Promedio (s)
	1	2	3	
BF22	204.4	204.8	204.6	204.6
BF24	204.6	204.8	204.7	204.7
BF25	204.9	205.0	204.8	204.9
BF26	205.1	205.3	205.2	205.2
BF28	207.1	206.8	207.1	207.0
BF29	200.4	200.2	200.3	200.3
BF210	199.2	199.3	199.4	199.3
BF19	199.9	200.2	200.2	200.1
BF39	200.5	200.3	200.1	200.3
BF49	200.6	200.3	200.3	200.4
BF59	200.6	200.8	200.4	200.6

El tiempo de descenso del disolvente puro en el viscosímetro fue de 195 segundos.

Tabla 22. Efecto de la variación del tiempo de reacción en la η_{inh} , 1mmol de 6FDA y TrmPD, 10 ml de DMF, 100 W de potencia.

Tiempo (s)	η_{inh} dL/g
15	0.4844
30	0.4894
45	0.4993
60	0.5142
120	0.6032
180	0.2693
240	0.2189

Tabla 23. Efecto de la variación de la potencia en la η_{inh} , 1mmol de 6FDA y TrmPD, 10 ml de DMF, 180 s de exposición a las microondas.

Potencia (W)	η_{inh} dL/g
50	0.2592
100	0.2693
150	0.2693
200	0.2744
250	0.2844

La variación de la viscosidad inherente con respecto al tiempo de exposición a las microondas a una potencia de 100 watts en DMF se muestra en la tabla 22 y la figura 46.

De las tablas se desprende que la viscosidad inherente aumentó considerablemente con respecto del sistema PMDA-TrmPD. Desde los primeros segundos de exposición a las microondas ya que se cuenta con viscosidades grandes hasta alcanzar un máximo a los 120 segundos, para luego descender a valores de viscosidad bajos.

El efecto de la variación de la potencia en la viscosidad inherente se muestra en la tabla 23 y la figura 47; en ella se ve reflejado el efecto de haber tomado un tiempo en el cual se presenta depolimerización, ya que las viscosidades inherentes obtenidas son bajas a pesar de aumentar progresivamente la potencia.

El efecto del cambio de disolvente de DMF a DMSO se ve reflejado en los tiempos de descenso de la disolución, tabla 24, y la viscosidad inherente, tabla 25 y figura 48.

Como podrá notarse las viscosidades inherentes son bajas, alcanzando un máximo en 60 segundos para luego descender progresivamente.

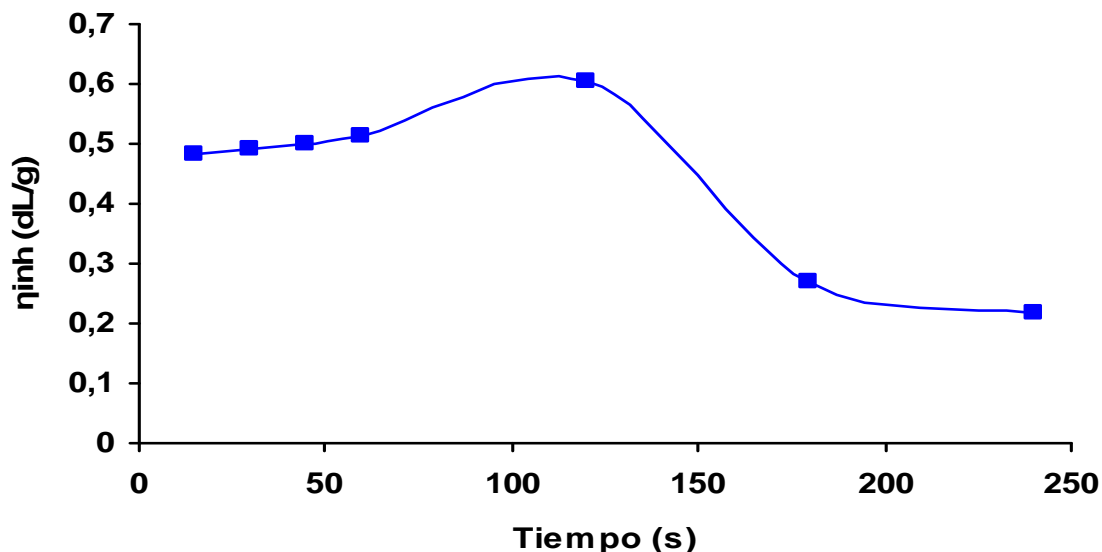


Figura 46. Dependencia de la viscosidad inherente con respecto al tiempo de exposición a las microondas en las poli (imidaz) para 1 mmol de 6FDA y TrmPD en 10 ml de DMF a 100 W de potencia.

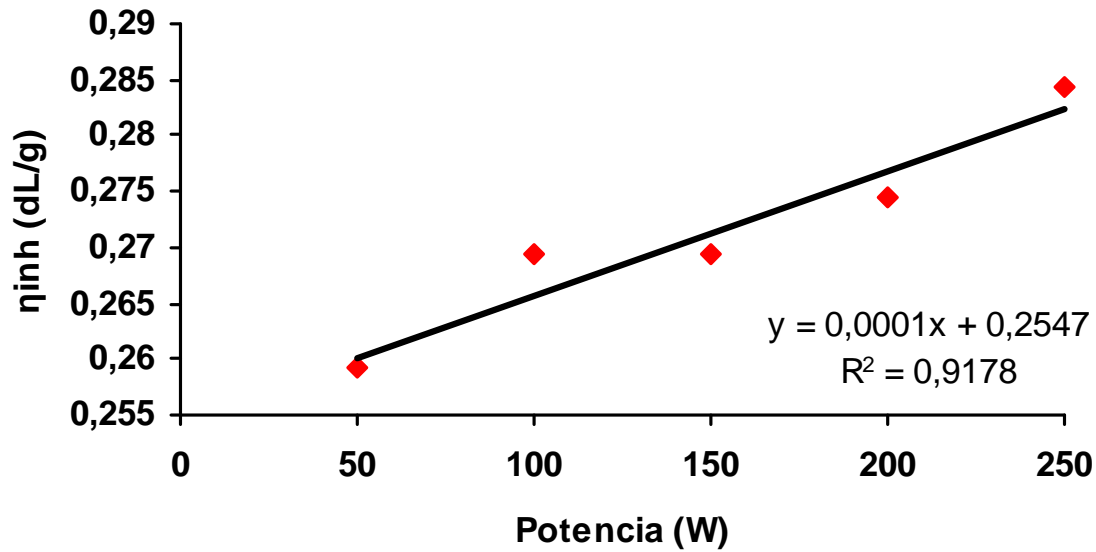


Figura 47. Dependencia de la viscosidad inherente con respecto a la variación de la potencia del horno en las poli (imidas) para 1 mmol de 6FDA y TrmPD en 10 ml de DMF a 180 s de exposición a las microondas.

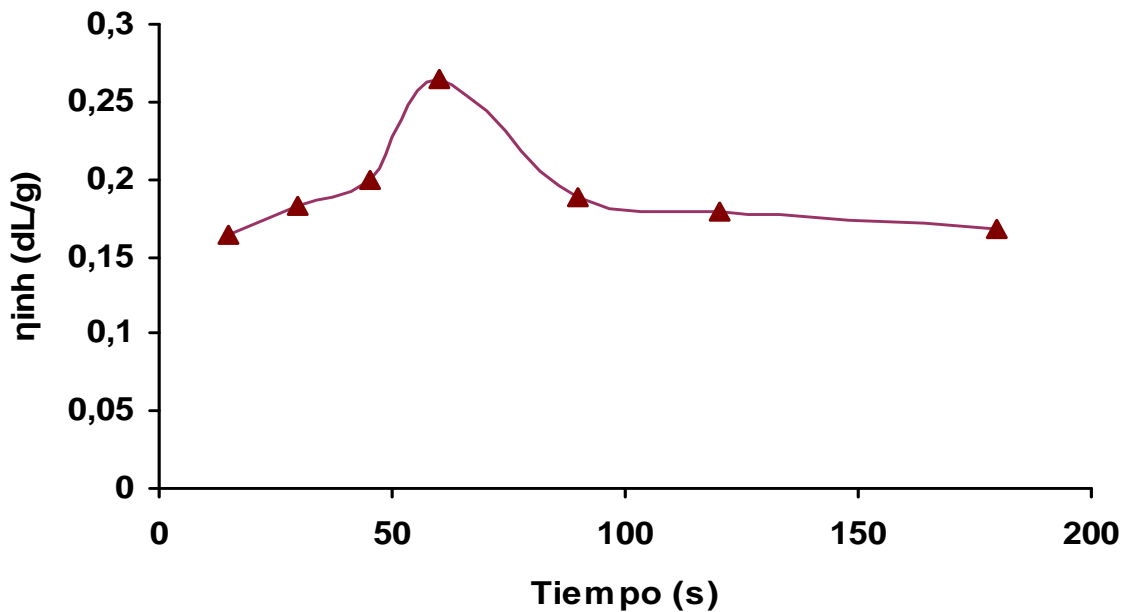


Figura 48. Dependencia de la viscosidad inherente con respecto al tiempo de exposición a las microondas en las poli (imidas) para 1 mmol de 6FDA y TrmPD en 10 ml de DMSO a 100 W de potencia

Como podrá notarse las viscosidades inherentes son bajas, alcanzando un máximo en 60 segundos para luego descender progresivamente.

Tabla 24. Tiempo de descenso de las disoluciones, en s, en el viscosímetro a una concentración de 0.1 g/dL a 25 °C.

Muestra	Ensayo (s)			Promedio (s)
	1	2	3	
BS22	198.1	198.3	198.2	198.20
BS24	198.4	198.8	198.6	198.60
BS25	198.9	199.1	198.8	198.93
BS26	200.3	200.2	200.1	200.20
BS27	198.6	198.8	198.7	198.70
BS28	198.6	198.5	198.4	198.50
BS210	198.3	198.4	198.2	198.30

El tiempo de descenso del disolvente puro en el viscosímetro fue de 195 segundos.

Tabla 25. Efecto de la variación del tiempo de exposición a las microondas en la η_{inh} , 1mmol de 6FDA y TrmPD, 10 ml de DMSO, 100 W de potencia.

Tiempo (s)	η_{inh} dL/g
15	0.1632
30	0.1834
45	0.2002
60	0.2643
90	0.1885
120	0.1784
180	0.1682

La figura 49 presenta el efecto comparativo entre las viscosidades inherentes, a 100 watts, para los dos disolventes. De manera general podemos decir que debido a la mayor solubilidad de los monómeros en DMF, este disolvente conduce a viscosidades más altas y a un polímero con un poco de mayor flexibilidad ya que

se obtienen películas quebradizas mientras que en DMSO siempre se obtienen polvos.

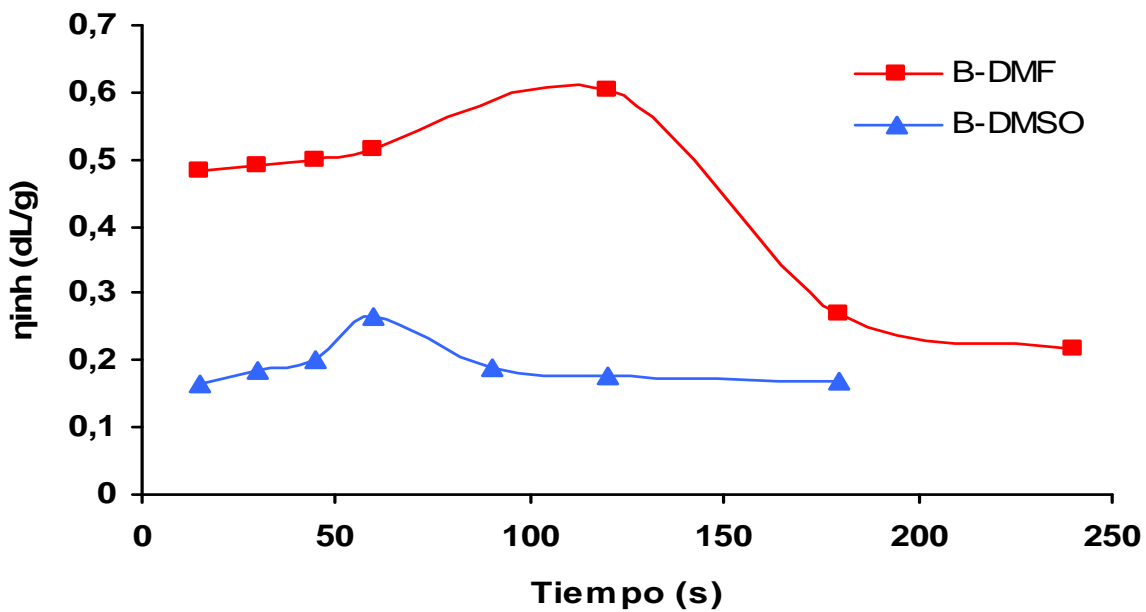


Figura 49. Dependencia de la viscosidad inherente con respecto a la variación del tiempo de exposición a las microondas de las poli (imidas) en 1 mmol de 6FDA y TrmPD para 10 ml de los dos disolventes, DMF y DMSO, a 100 W de potencia.

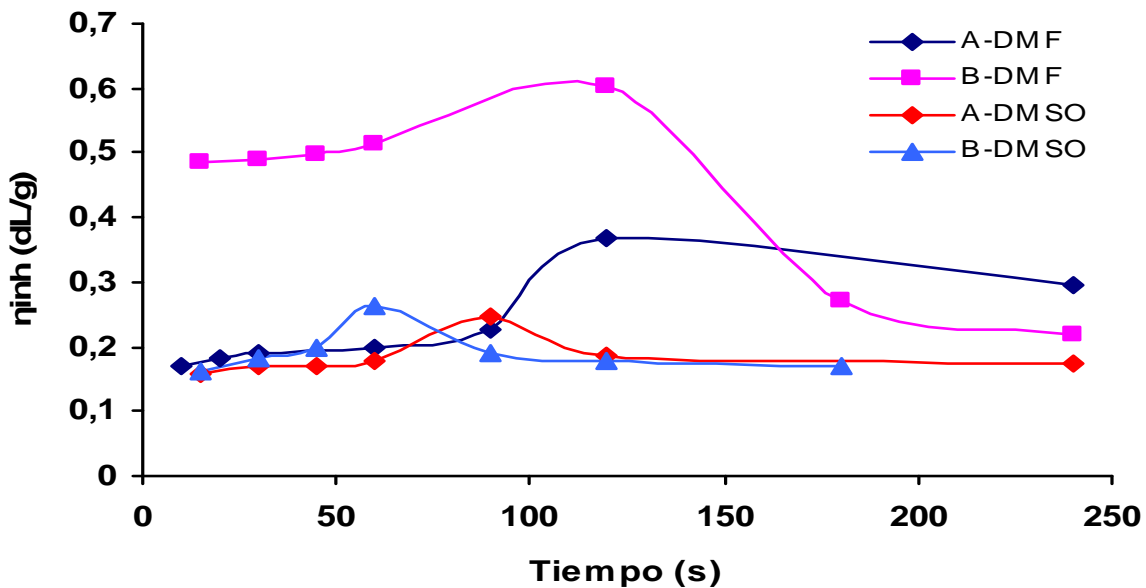


Figura 50. Dependencia de la viscosidad inherente con respecto a la variación del tiempo de exposición a las microondas de las poli (imidas) para 1 mmol de PMDA-TrmPD (sistema A) y 6FDA-TrmPD (sistema B) en 10 ml de los dos disolventes, DMF y DMSO, a 100 W de potencia.

La figura 50 muestra el efecto comparativo de las distintas viscosidades inherentes para los dos sistemas y sus respectivas variables. Es claro que las mayores viscosidades fueron obtenidas para el sistema (6FDA-TrmPD) en dimetilformamida (S2DMF) a 100 watts de potencia del horno. Estos polímeros se caracterizaron por formar películas quebradizas a diferencia de los obtenidos para el sistema (PMDA-TrmPD), cuyas viscosidades son inferiores, en forma de polvos. Creemos que esta diferencia se da por el hecho de que en el segundo sistema, (6FDA-TrmPD), se obtienen polímeros con un peso molecular mas elevado, como se ve reflejado en la viscosidad inherente, ya que el dianhídrido utilizado posee grupos enlazantes, grupo 6FDA, que le confieren mayor flexibilidad a la cadena polimérica.

5.10) Densidad

Con base en las pruebas de solubilidad realizadas al polímero, en las densidades reportadas en la literatura de familias de poli (imidas) similares, 1.28-1.41 [24] y a la experiencia previa con el sistema anterior (PMDA-TrmPD) se hizo la selección del sistema tolueno- tetracloruro de carbono ($0.87-1.59 \text{ g/cm}^3$) para ser utilizado en la columna de gradiente de densidad. El volumen de los disolventes a emplear para lograr la formación del gradiente de densidad se calculó con la ecuación 8.

La densidad de los estándares se determinó por picnometría y los resultados se presentan en la tabla 26. Las alturas alcanzadas por los mismos en el gradiente de densidad fueron utilizadas para establecer la curva de calibración que se muestra en la figura 51.

Tabla 26. Altura de los estándares en la columna para el sistema tolueno-tetracloruro de carbono ($0.87-1.59 \text{ g/cm}^3$) a 23 °C.

Estándar	Altura	Densidad
Esfera		(g/cm^3)
Azul turquesa (PI)		0.8
Plástico	12.8	0.9147
Azul (v)	12.2	1.0274
Amarilla (12)	10.4	1.1296
Café ®	7.3	1.2572
Azul (S)	4.3	1.3711
Amarilla (3)	0.7	1.4855

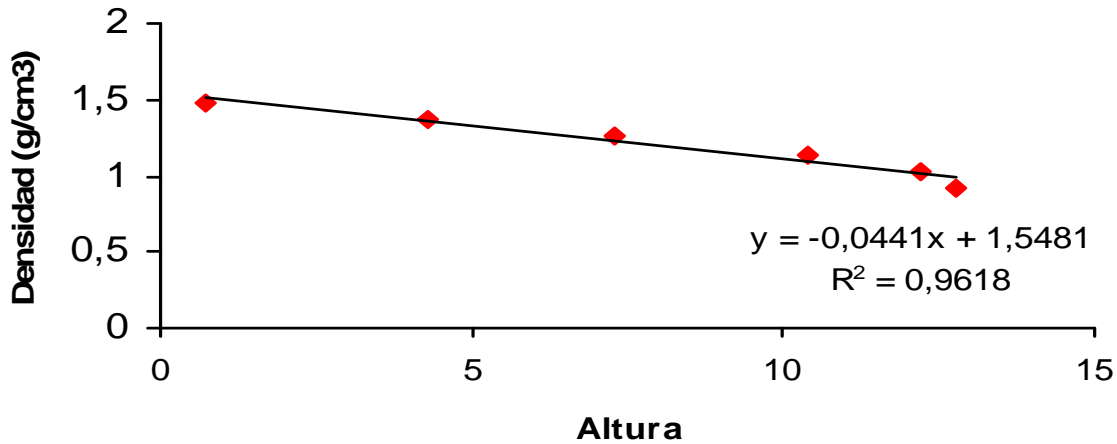


Figura 51. Curva de calibración del gradiente de densidad la columna tolueno-tetracloruro de carbono ($0.87-1.59 \text{ g/cm}^3$) a $23 \text{ }^\circ\text{C}$.

Las densidades de los polímeros obtenidos, a $23 \text{ }^\circ\text{C}$, se muestran en la tabla 27. Como puede observarse, existe una ligera tendencia al aumento de densidad conforme aumenta el tiempo de exposición a las microondas, figura 52, para después descender. Esta tendencia a la alza también se ve en las muestras donde se varió la potencia, figura 53, manteniendo el tiempo de irradiación fijo en 180 segundos. Se observa que la densidad alcanza un máximo para después descender y mantenerse constante, debido nuevamente a que las muestras corresponden a un tiempo en el que se presenta el fenómeno de depolimerización.

Tabla 27. Alturas alcanzadas por las poli (imidas) en la columna y sus respectivas densidades a $23 \text{ }^\circ\text{C}$.

Muestra	Altura	$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$
BF22	4.2	1.3628
BF24	4.1	1.3672
BF25	4.1	1.3672
BF26	4.0	1.3717
BF28	3.8	1.3805
BF29	4.0	1.3717
BF210	4.1	1.3673
BF19	4.4	1.3540
BF39	4.2	1.3628
BF49	4.2	1.3628
BF59	4.2	1.3628

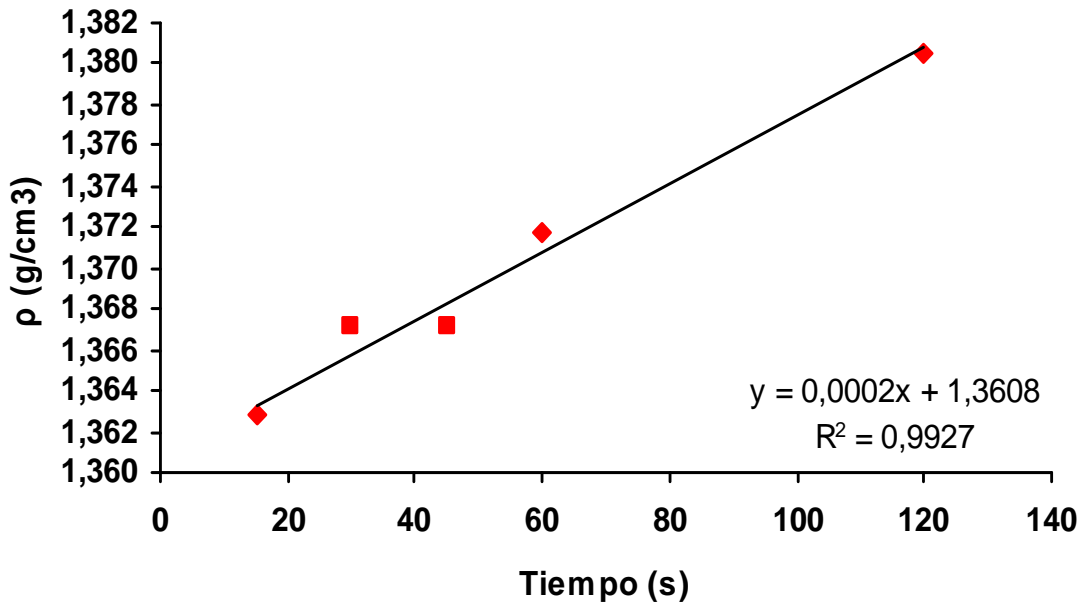


Figura 52. Efecto del tiempo de exposición a las microondas en la densidad para el sistema 6FDA-TrmPD, sistema B, a 100 W de potencia en DMF, muestras BF22, BF24, BF25, BF26, BF28.

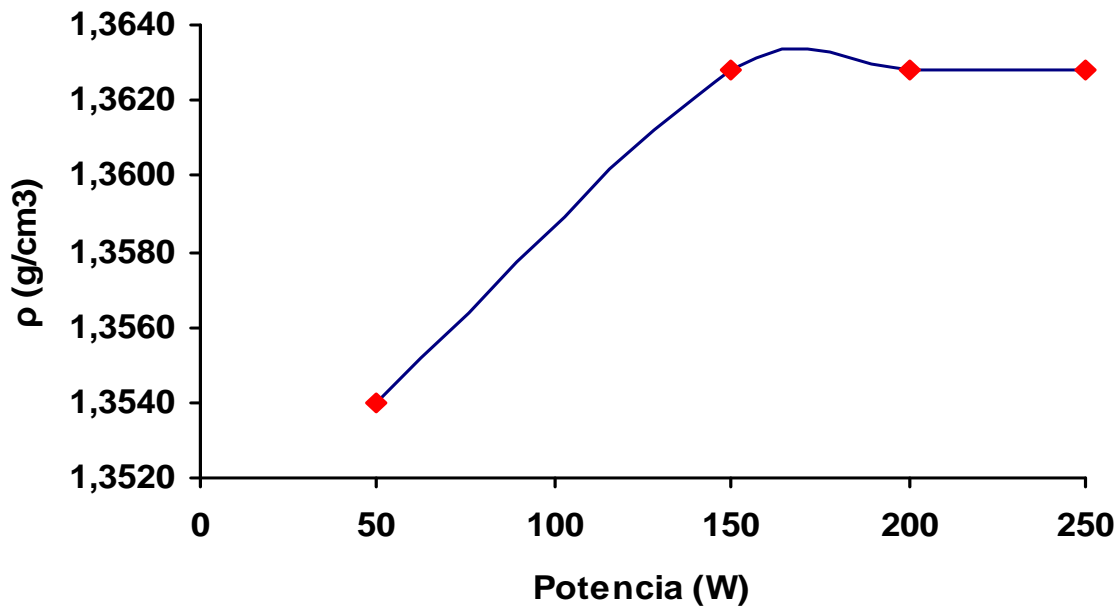


Figura 53. Efecto de la potencia en la densidad para el sistema 6FDA-TrmPD, sistema B, a 180 s de irradiación por microondas, en DMF, muestras BF19-BF59.

5.11) Solubilidad

Se determinó la solubilidad de los polímeros obtenidos disolviendo una pequeña muestra de aproximadamente ± 10 mg de los mismos en tres gotas de disolvente a temperatura ambiente de 23 °C. Los resultados se muestran en la tabla 28.

Tabla 28. Solubilidad para una muestra polimérica de 6FDA-TrmPD en DMF, a 100 W de potencia.

Disolventes	ϵ	Muestra BF28
Acetona	20.6	\pm
DMF	36.7	+
THF	7.6	\pm
DMSO	47	+
MeOH	24.6	\pm
m-cresol	5	-
CCl ₄	2.2	-
Dioxano	2.2	-
Pirrol	7.5	-
Metil-etil cetona	18.4	-
Tolueno	2.4	-
H ₂ O	78	-

.+ soluble, \pm parcialmente soluble, - insoluble.

Los polímeros se disolvieron completamente en DMF y DMSO una vez que entraron en contacto con los disolventes. En THF la disolución fue parcial después de un periodo de 24 horas, cambiando la solución de transparente a un color violeta oscuro. En acetona las muestras poliméricas se disolvieron parcialmente después de unos cuantos minutos. En el resto de los disolventes los polímeros no mostraron cambio alguno permaneciendo en estado sólido aun después de 24 horas de contacto con los respectivos disolventes. La principal diferencia con respecto a la solubilidad consistió en el hecho de que este sistema, 6FDA-TrmPD, si es parcialmente soluble en metanol, con un poco de agitación, después de un periodo de 15 minutos. Creemos que estos resultados se deben principalmente a la polaridad de los disolventes, en disolventes polares los polímeros presentan buena o muy buena solubilidad, mientras que en solventes poco polares o no polares la solubilidad es muy pobre.

5.12) Propiedades térmicas de las poli (imidaz)

Se llevaron a cabo las pruebas de DSC y TGA para comparar el comportamiento térmico de las muestras de poli (imidaz), obteniéndose las temperaturas de descomposición de 5 muestras de polímeros, así como sus temperaturas de transición vítrea. Los resultados se muestran en la tabla 29. Las figuras 54, 55, 56 y 57 muestran los termogramas DSC y TGA obtenidos para dos muestras poliméricas a 45 y 120 segundos de exposición a las microondas (BF25 y BF28). Como podemos observar, los polímeros son muy estables ya que su pérdida total en peso se encuentra en un intervalo del 10-16%, a una temperatura tan alta como 380 °C. Las temperaturas de transición vítrea muestran un incremento conforme aumenta el tiempo de exposición de los polímeros a las microondas, confirmando la tendencia presente en la cinética de la reacción. Para el último punto el comportamiento es el esperado ya que se obtuvo un menor rendimiento. Este comportamiento es similar al del sistema anterior, PMDA-TrmPD, es decir, conforme aumenta el tiempo de exposición a las microondas aumenta el peso molecular, o en nuestro caso la viscosidad inherente como medida indirecta del mismo. Con los datos para las viscosidades inherentes de las muestras BF22, BF25, BF26, y BF28 (tabla 22) y sus respectivas temperaturas de transición vítrea (tabla 29) se procedió a calcular los parámetros K_g y T_∞ . La figura 58 da cuenta de ello y nos permite determinar $K_g = m = 191.7$ y $T_\infty = 680.07$ °C

Tabla 29. Comportamiento térmico de los polímeros, sistema 6FDA-TrmPD, en DMF a 100 W de potencia a una velocidad de calentamiento de 10 °C/ minuto en atmósfera de N₂.

Muestra (Sistema B)	T ₁ °C	Masa perdida(%)	T ₂ °C	Masa perdida(%)	Perdida total (%) T=380 °C	T _g °C DSC
BF22	-	-	206.8	12.09	12.30	290
BF25	75.5	4.11	196.7	12.57	16.68	293
BF26	55.0	3.69	235.6	7.23	10.92	303
BF28	59.9	3.56	226.6	6.62	10.18	364
BF29	68.1	3.63	207.8	10.57	14.20	287

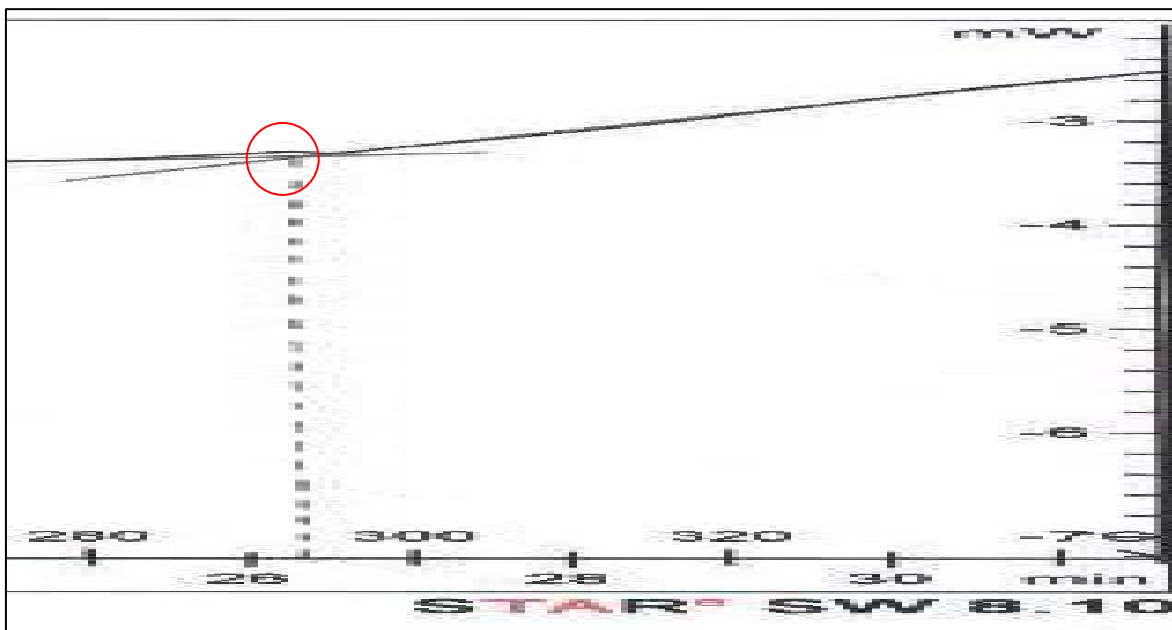


Figura 54. Termograma, DSC, de la poli (imida), sistema B, formada por policondensación asistida por microondas de 1 mmol de 6FDA y TrmPD en 10 ml de DMF a 100 W de potencia después de 45 s de polimerización, muestra BF25.

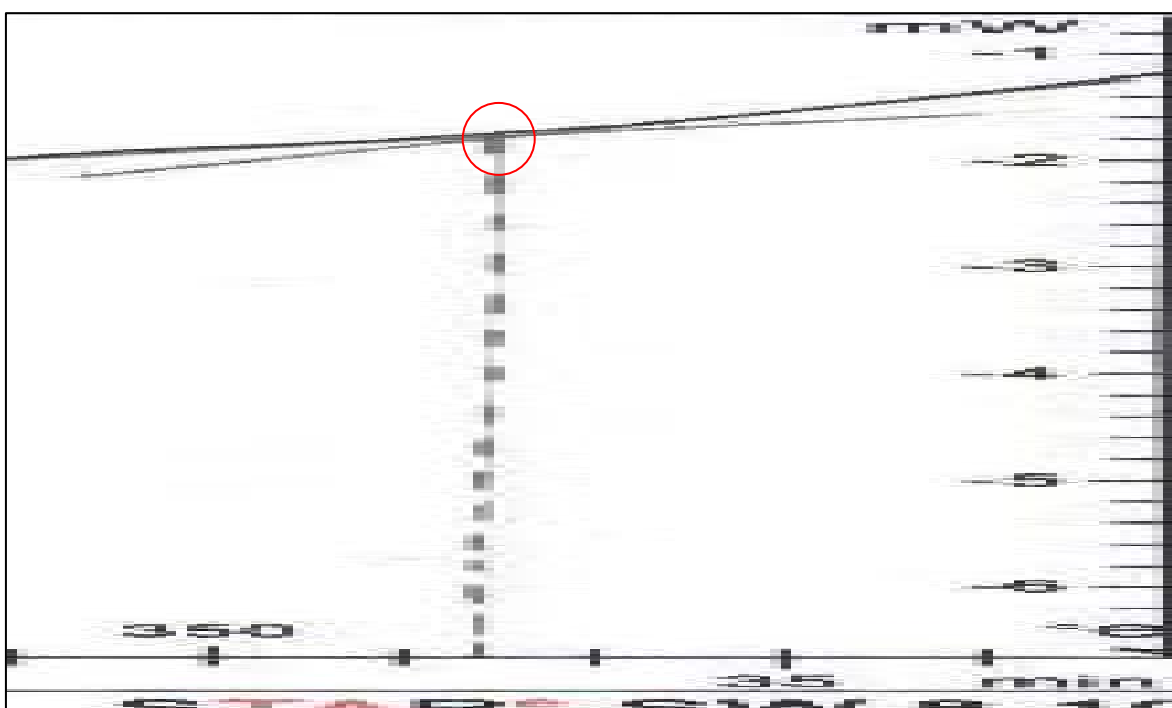


Figura 55. Termograma, DSC, de la poli (imida), sistema B, formada por policondensación asistida por microondas de 1 mmol de 6FDA -TrmPD en 10 ml de DMF a 100 W de potencia después de 120 s de polimerización, muestra BF28.

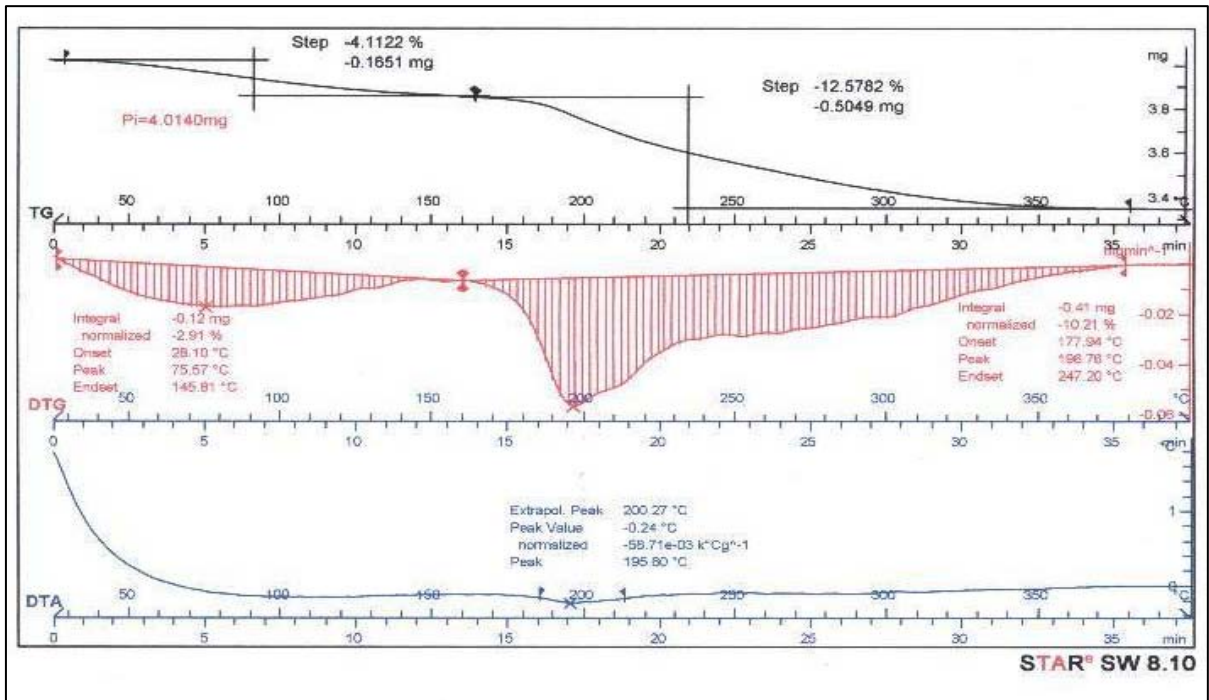


Figura 56. Termograma, TGA, de la poli (imida), sistema B, formada por policondensación asistida por microondas de 1 mmol de 6FDA y TrmPD en 10 ml de DMF a 100 W de potencia después de 45 s de polimerización, muestra BF25

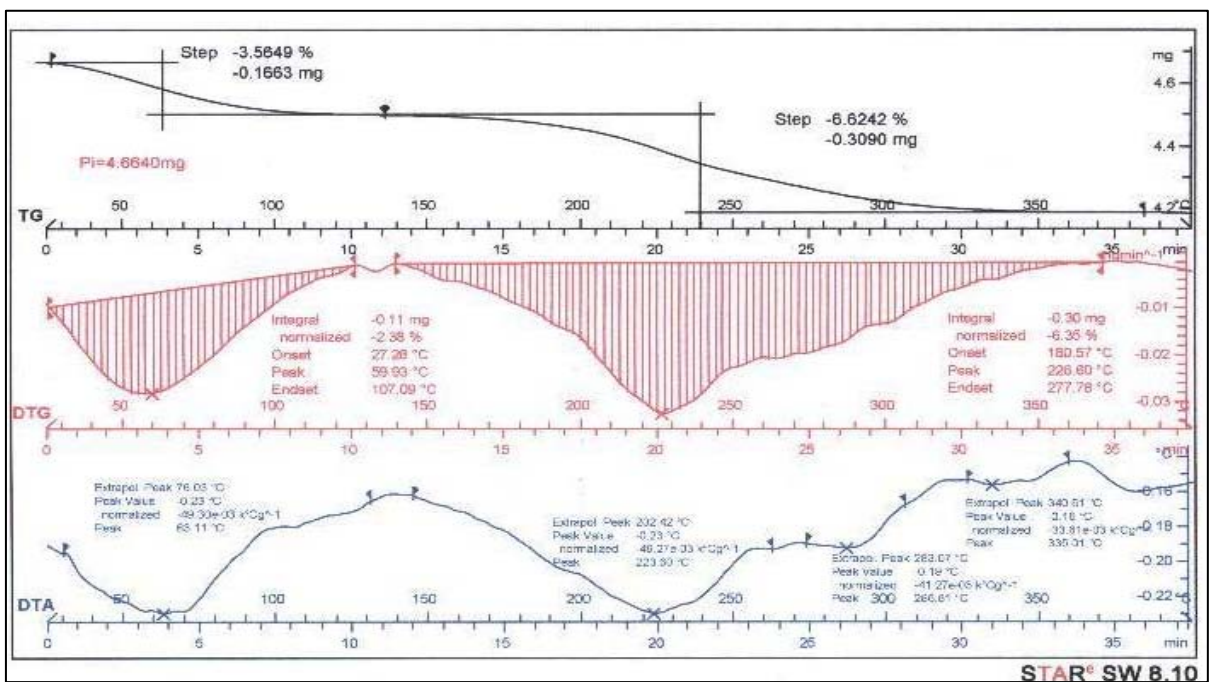


Figura 57. Termograma, TGA, de la poli (imida), sistema B, formada por policondensación asistida por microondas de 1 mmol de 6FDA y TrmPD en 10 ml de DMF a 100 W de potencia después de 120 s de polimerización, muestra BF28.

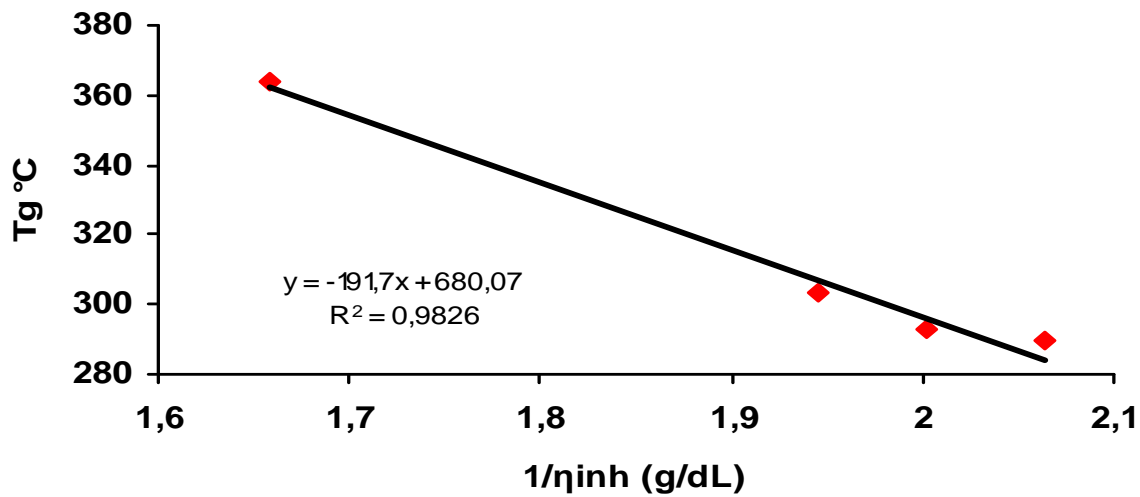


Figura 58. Efecto de la variación de η_{inh} , sobre T_g en las poli (imidaz), sistema B, a 100 W de potencia en DMF, muestras BF22, BF25, BF26, y BF28.

5.13) Índices de refracción

Los índices de refracción fueron determinados siguiendo el método ASTM D542, diluyendo una pequeña cantidad de muestra polimérica, ≈ 10 mg, en dos disolventes. Mediante datos para distintos polímeros, tabla 30, se obtuvo una correlación entre la constante dieléctrica y el índice de refracción, figura 59. Con ella se aproximaron las constantes dieléctricas de las muestras AF28 y BF28.

Tabla 30. Constantes dieléctricas para distintos polímeros a 20 °C. *Valores experimentales. **Valores interpolados de la figura 59.

Polímero	n_D	ϵ
Poli(acrilonitrilo)	1.158	4.2
Poli(cloruro de vinilo)	1.548	3.5
Poli(acetato de vinilo)	1.501	3.5
Poli(metil-metacrilato)	1.492	3.6
Poli(amida) 6	1.571	3.5
PMDA-TrmPD(AF28)	1.5609*	3.4687**
6FDA-TrmPD(BF28)	1.5561*	3.4773**

Datos tomados de Polymer Handbook. J Brandrup. E.H.Immrgut. John Wiley & Sons. 1975.

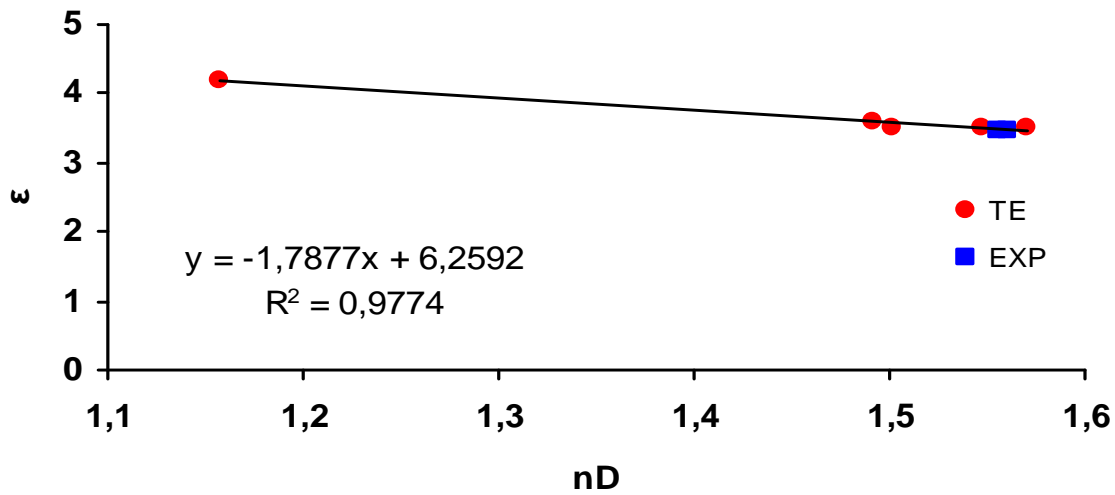


Figura 59. Comportamiento de la constante dieléctrica (ϵ) con la variación de índice de refracción (nD) para distintos polímeros a 20 °C.

Como podemos observar los valores interpolados de la constante dieléctrica para las muestras poliméricas se aproximan al valor reportado para la poli (amida) 6 confirmándonos la formación de un polímero cuya estructura es similar a ésta. Los índices de refracción también son muy cercanos, confirmando la formación de un polímero de carácter amorfo con baja cristalinidad.

CONCLUSIONES

Para el sistema A, PMDA-TrmPD.

- El mejor rendimiento (93.56%) se alcanzó a un tiempo de exposición a las microondas de 120 segundos, en DMF, a 100 watts de potencia, con una viscosidad inherente de 0.3697.
- Existe una tendencia al aumento del rendimiento conforme aumenta la potencia, a un tiempo fijo, así a una potencia de 250 watts se obtiene el mayor rendimiento de la reacción (98.81).
- El cambio de disolvente de DMF a DMSO, origina que la reacción se lleve a cabo de manera más rápida alcanzando un porcentaje de rendimiento (90.61) en tan solo 90 segundos, a 100 watts de potencia, 30 segundos menos que en DMF. Sin embargo, la viscosidad es menor, apenas alcanzando el valor de 0.2456, indicándonos la presencia del fenómeno de depolimerización en la reacción.
- Existe una ligera tendencia al aumento de densidad conforme aumenta el tiempo de exposición a las microondas para después mantenerse constante. La muestra de 120 segundos en DMF, se encuentra entre las más altas, con 1.3032 g/cm^3 , al igual que las correspondientes a las potencias mas altas.
- En DMF y DMSO los polímeros se disolvieron completamente una vez que entraron en contacto con los disolventes, mientras que resultaron insolubles en la mayoría de los disolventes orgánicos. Es decir, en disolventes polares o muy polares el polímero presenta buena solubilidad, mientras que en disolventes no polares o poco polares es insoluble.
- Los polímeros son muy estables ya que su pérdida total en peso se encuentra en un intervalo del 11-16% a una temperatura tan alta como $480 \text{ }^\circ\text{C}$. El polímero correspondiente a la muestra de 10 segundos de exposición a las microondas en DMF es el que presenta la menor T_g ($396 \text{ }^\circ\text{C}$), mientras que el correspondiente con la muestra 120 segundos, en DMF, a 100 watts

de potencia que tiene el mayor peso molecular, η_{inh} (0.3697), presenta la T_g más alta con 404 °C.

Para el sistema B, 6FDA-TrmPD.

- ❖ El mejor rendimiento (99.53%) se alcanzó a un tiempo de exposición a las microondas de 120 segundos, en DMF, a 100 watts de potencia, con una viscosidad inherente de 0.6032.
- ❖ Existe una tendencia al aumento del rendimiento conforme aumenta la potencia, a un tiempo fijo, sin embargo, dado que se tomó un tiempo de exposición a las microondas donde se presenta depolimerización este efecto origina que aun aumentando 2.5 veces la potencia no se alcance el rendimiento que se alcanza a 100 watts (99.53).
- ❖ El cambio de disolvente de DMF a DMSO, origina que la reacción se lleve a cabo de manera más rápida, alcanzando un porcentaje de rendimiento (99.46) en tan solo 90 segundos a 100 watts de potencia, 30 segundos menos que en DMF. Sin embargo, la viscosidad es menor a penas alcanzando el valor de 0.1885. nuevamente creemos que seto se debe a la presencia del fenómeno de depolimerización en la reacción.
- ❖ Existe una ligera tendencia al aumento de densidad conforme aumenta el tiempo de exposición a las microondas para después mantenerse constante, la muestra de 120 segundos en DMF, es la más altas con 1.3805 g/cm³.
- ❖ En DMF y DMSO los polímeros se disolvieron completamente una vez que entraron en contacto con los disolventes. En THF, metanol y acetona fueron parcialmente solubles, mientras que resultaron insolubles en los disolventes orgánicos empleados en el sistema anterior.
- ❖ Los polímeros son muy estables ya que su pérdida total en peso se encuentra en un intervalo del 10-16% a una temperatura tan alta

como 380 °C. El polímero correspondiente a la muestra de 10 segundos de exposición a las microondas en DMF es el que presenta la menor T_g (290 °C), mientras que el correspondiente con la muestra 120 segundos, en DMF, a 100 watts de potencia, que tiene el mayor peso molecular, η_{inh} (0.6032), presenta la T_g más alta con 364 °C.

REFERENCIAS

- [1] A novel direct method for preparation of aromatic polyimides via microwave-assisted polycondensation of aromatic dianhydrides and diisocyanates. Hamid Yeganeh, Bahman Tamami, Iraj Ghazi. *European Polymer Journal*.2004; Vol.40; 2059-2064.
- [2] Synthesis and characterization of fluorinated polyimides for pervaporation of n-heptane/thiopheneLihua Wang, Zhiping Zhao. *J. Polym.Sci.Part A*. 2006; Vol. 34; 701-704.
- [3] Synthesis and properties of a novel sulfonated polyimides bearing sulfophenyl pendant groups of polymer electrolyte fuel cell application. Zhaoxia Hu. Yoshiki Suto. *Polymer*. 2007; Vol. 48; 1962-1971.
- [4] Morphology control of various aromatic polyimides by using phase separation during polymerization. Kanji Wakabayashi, Shin-ichiro Kohama. *Polymer*. 2007; Vol. 48; 458-466.
- [5] Synthesis and characterization of new polyimides derived from di(4-cyanophenyl) isosorbide. A. Caouthar. P. Roger. *European Polymer Journal*. 2007; Vol. 43; 220-230.
- [6] A New Facile and Rapid Synthesis of Aliphatic Polypyromellimides by Microwave-Assisted Polycondensation of Salt Monomers Composed of Aliphatic Diamines and Pyromellitic Acid. Yoshio Imai. Hisashi Nemoto. *J. Polym.Sci.Part A*. 1998; Vol. 34; 701-704.
- [7] Recent advances in synthesis of high-temperature aromatic polymers. Yoshio Imai. *Reactive and functional polymers*.1995; 30; 3-15.
- [8] Synthesis, cross-linking and carbonization of co-polyimides containing internal acetylene units for gas separation. Youchang Xiao, Tai-Shung Chunga. *Journal of Membrane Science*. 2007; Vol. 302; 254-264
- [9] Synthesis and characterization of a novel sulfonated naphthalenic polyimides as proton conductive membrane for DMFC applications. Yuming Shang, Xiaofeng XIE. *European Polymer Journal*.2006; Vol. 42; 2987-2993.

- [10] One-pot synthesis of polyimides via Ni-catalyzed coupling. Of bis(chlorophthalimide)s. Zhenping Shang, Changlu Gao. . European Polymer Journal. 2007; Vol. 43; 2135-2140.
- [11] Hyperbranched polyimides containing crosslinked whit ethylene glycol diglycidyl ether: Glass transition dynamics and permeability. V.A.Bershtein, L. M. Egorova. Polymer. 2006; Vol. 47; 6765-6772.
- [12] Third-Order Nonlinear Optical Properties of Polyureas and Polyimide Synthesized by Microwave Irradiation. Jian-Mei Lu, Shun-Jun Ji, Nai-Yong Chen, Zhen-Rong Sung, Xiu-Lin Zhu, Wei-Ping Shi, Zu-Geng Wang. Journal Applied Polymer Science. 2003; Vol. 89; 2611-2617.
- [13] Microwave-Assisted Polycondensation of 4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)-N,N'-bis(phthaloyl-L-leucine) Diacid Chloride with Aromatic Diols. Shadpour E. Mallakpour, Abdol-Reza Hajipour, Sepideh Khoei. Journal Applied Polymer Science. 1999; Vol. 77; 3003-3009
- [14] Facile Synthesis of Novel Optically Active Poly (amide-imide)s Containing N,N'-bis (Pyromellitoyl)-bis-L-phenylalanine Diacid Chloride and 5,5'-Disubstituted Hydantoin Derivatives under Microwave Irradiation. Khalil Faghihi, Khosrow Zamani, Azzizullah Mirsamie, Shadpour E. Mallakpour. Journal Applied Polymer Science. 2004; Vool. 91; 516-524.
- [15] Microwave Heating in Conjunction with Ionic Liquid as a Novel Method for the Fast Synthesis of Optically Active Poly(amide-imide)s Derived from N,N'-(4,4'-Hexafluoroisopropylidenediphthaloyl)- bis-L- methionine) and Various Aromatic Diamines. Shadpour Mallakpour, Elaheh Kowsari. Iranian Polymer Journal. 2006; Vol. 15; 239-247.
- [16] Ordered porous films based on fluorinated polyimides derived from 2,20-bis(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride and 3,30-dimethyl-4,40-diaminodiphenylmethane. Xutong Hang, Lihua Wnag. European Polymer Journal.2007; Vol. 43; 1-7
- [17] The optical and dielectric characterization of light-colored fluorinated polyimides based on 1,3-bis(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy)benzene.

-
- Woonbong Jang, Ho-Seong Lee. *Materials Chemistry and Physics*. 2007; Vol. 207; 342-349.
- [18] Synthesis and characterization of a novel fluorinated polyimides derived from bis[4-(40-aminophenoxy)phenyl]-3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl phosphine oxide. Yuanqin Zhu, Pinqiao Zhao. *Polymer*. 2007; Vol. 48; 3116-3124.
 - [19] Thermally Stable and Optically Active Poly (amide-imide)s Derived from N,N'-(4,4'-Hexafluoroisopropylidene)- N,N'-bis- (phthaloyl-L-methionine) Diacid Chloride and Various Aromatic Diamines: Synthesis and Characterization. Shadpour Mallakpour, Elaheh Kowsari. *Polymer Bulletin*. 2006; Vol. 57; 169-178.
 - [20] Microwave cooking and Processig .Buffler C.R.. Van Nostrand Reinhold: New York. 1993.
 - [21] Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating. Gabriel C., Gabriel S., Grant E. H., Halstead B. S.J., Mingos D.M.P. *Chemical Society Review*. 1998; Vol 27; 213-224.
 - [22] The use of microwave ovens for rapid organic synthesis. Gedye R., Smith F, Westaway K., Ali H., Baldisera L., Laberge L., Rousell J. *Tetrahedron Letters*. 1986; Vol 27; 279-282.
 - [23] Microwave assisted high speed chemistry: a new technique in drug discovery. Larhed Mats, Hallberg Anders. *Drug Discovery Today*. 2001; Vol 6; 406-416.
 - [24] Microwave assisted organic synthesis- a review. Lidstrom P., Tierney J., Wathey B., Westman J. *Tetrahedron*. 2001; Vol 57; 9225-9283.
 - [25] Microwave assisted organic reactions. Caddick S. *Tetrahedron*. 1995.; Vol 51; 10403-10432.
 - [26] Developments in microwave assisted organic chemistry. Strauss C. R., Trainor R. W. *Aust. J. Chem*. 1995; Vol 48;1665-1692.
 - [27] Synthèse organique sous champ microondes : premier exemple d'activation spécifique en phase homogène. Berlan J., Giboreau P., Lefeuvre S., Marchand C. *Tetrahedron Letters*. 1991; Vol 32; 2363-2366.

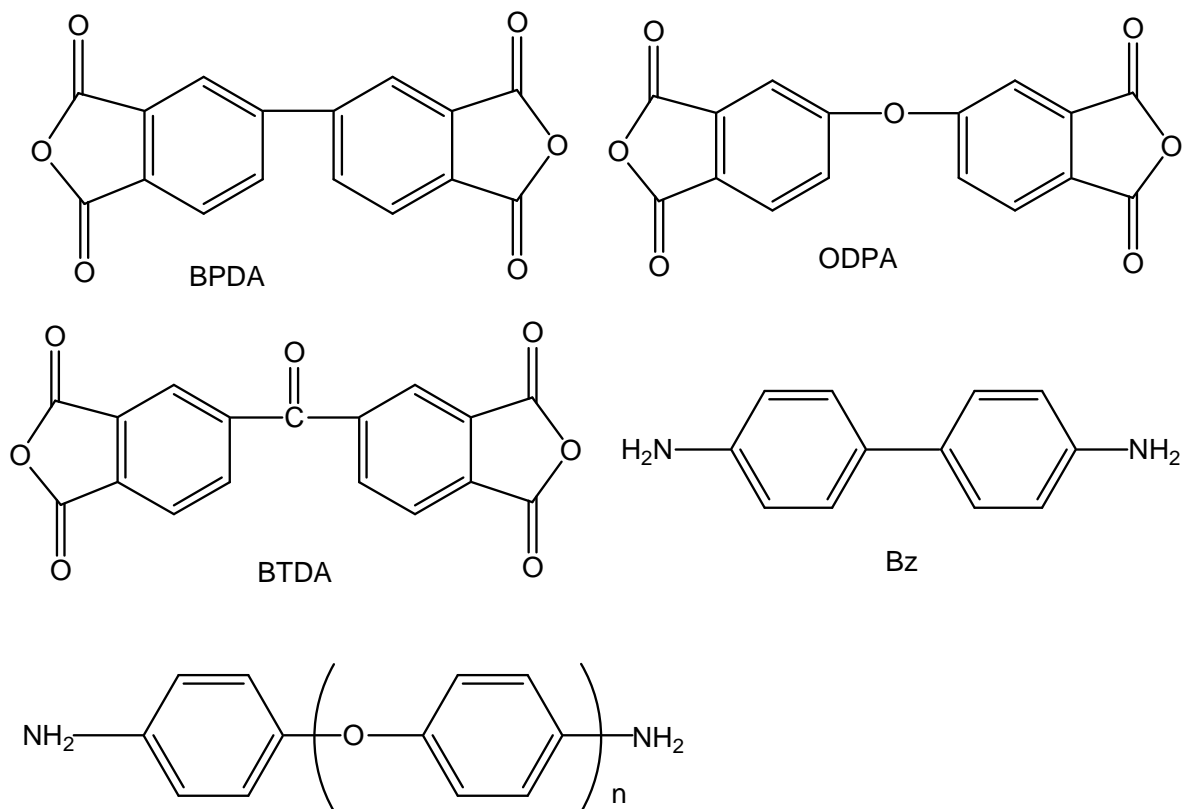
- [28] Microwave heating as a new way to induce selectivity between competitive reactions. application to isomeric ratio control in sulfonation of naphthalene. Stuerge D., Gonon K., Lallemand M. *Tetrahedron*. 1993; Vol 49; 6229-6234.
- [29] Microwave assisted combinatorial chemistry synthesis of substituted pyridines. Cotterill I.C., Usyatinsky A.Y., Arnold J.M., Clark D.S., Dordick J.S., Micles P.C., Khmelnitsky Y.L. *Tetrahedron Letters*. 1998; Vol 3; 1117-1120.
- [30] Microwave activation in phase transfer catalysis. Deshayes S., Liagre M., Loupy A., Luche J. L., Petit A. *Tetrahedron*. 1999; Vol 55; 10851-10870.
- [31] Invited Review. A Combinatorial Approach to the Development of Environmentally Benign Organic Chemical Preparations. Strauss C. R. *Aust. J. Chem.* 1999; Vol 52; 83-96.
- [32] Development and Application of a Continuous Microwave Reactor for Organic Synthesis. Cablewski T., Faux A.F., Strauss C. R. *J. Org. Chem.* 1994; Vol 59; 3408-3412.
- [33] *Polymer Chemistry an Introduction*. Stevens M.P. Oxford University Press Inc. 1999. 382-389.
- [34] *Principles of polymerization*. Odian G. John Wiley & Sons. 1991.158-165.
- [35] *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Herman F. Mark. John Wiley & Sons. 1994. 6275-6285.
- [36] Détermination de la Viscosité Intrinsèque de Solutions de Polymères par une Simple Détermination de la Viscosité. Solomon O. F, Ciuta I. Z. *J. Appl. Polymer. Sci.* 1963; Vol. 6; 683-686.
- [37] Single-Point Determination of Intrinsic Viscosity. Shroff Ramesh. *J. Appl. Polymer. Sci.* 1965; Vol. 9;1547-1551.
- [38] Determination of intrinsic viscosity of polymeric compounds through a single specific viscosity measurement. Abdel-Azim A, Aiman M. Atta. *Polymer*. 1998; Vol. 39; 6827-6833.

- [39] In-line monitoring of weight average molecular weight in solution polymerizations using intrinsic viscosity measurements. Vega M.P, Lima E.L. Polymer. 2001; Vol. 42; 3909-3914.
- [40] Effect of Molecular Structures on Polyimide Properties: Comparison between Estimations and Experiments. Yexin Xu, Cuixian Chen. J. Appl. Polymer. Sci. 2006; Vol. 103; 998-1003.

APÉNDICE

Estructuras de monómeros y disolventes mencionados en este trabajo.

Dianhídridos y diaminas

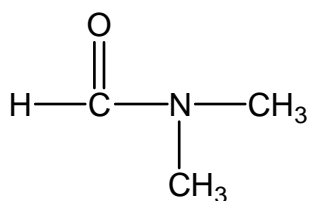


$n=1$ 4,4' diaminofenil eter ODA

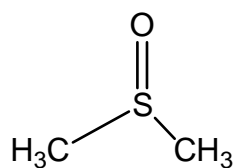
$n=2$ 1,4-bis(4-aminofenoxy) benceno APB 4-1,4

$n=3$ 4,4'-bis(4-aminofenoxy) oxido de difenil 4,4'-APDO

Disolventes



DMF



DMSO