

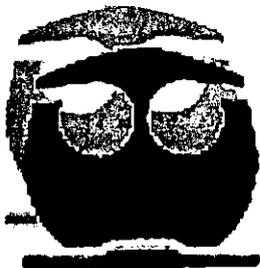
216



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

ANÁLISIS COMPARATIVO DE PELÍCULAS DE
poli(N,N'-difenilpiromelitimida) EN ESTADO DE
ALTA ORIENTACIÓN OBTENIDAS POR
DIFERENTES RUTAS

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO
P R E S E N T A :
JARDIEL TORRES ROBLES



FACULTAD
DE QUÍMICA

MÉXICO, D.F.



EXÁMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

295406

2001



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.

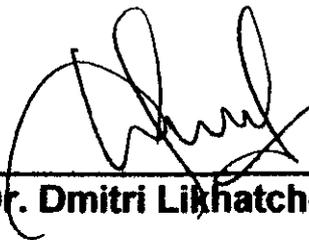
H. JURADO ASIGNADO:

Presidente	Prof. Enrique Saldívar Guerra
Vocal	Prof. Marco Antonio Uresti Maldonado
Secretario	Prof. Dmitri Likhatchev
1er. Suplente	Prof. Raúl Alejandro Valenzuela Monjarás
2º Suplente	Prof. Eduardo Vivaldo Lima

Tema desarrollado en el

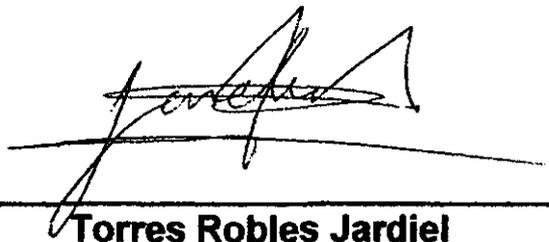
**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
(IIM)**

Asesor:



Dr. Dmitri Likhatchev

Sustentante:



Torres Robles Jardiel

El presente trabajo lo dedico a...

Mis padres Marsella y Juan
por la vida, el inconmensurable
apoyo y enseñanzas que me brindaron.

A mi hermano Juan Andrés
por impulsarme para ser
siempre mejor.

A mi novia Brenda por el amor,
la comprensión y la inspiración
que me ha dado. Espero que
continúes a mi lado haciéndome
feliz.

A mamá Anita por su cariño,
sus oraciones y sus consejos.

A mis abuelos, espero que
desde donde se encuentren
compartan este logro con su nieto,
el cuál también es de ustedes.

Al resto de mi familia por los
bellos recuerdos que tengo de
cada uno de ustedes que
enriquecen mi vida.

A mis padrinos Ceci, Salvador y
Jesús quienes siempre han sido
parte de mi familia.

A todos mis amigos que en cada
momento de mi vida me han
brindado parte sí mismos y con
quienes he compartido felices
momentos.

Al doctor Dmitri ya que no únicamente
me guió y compartió sus conocimientos
sino que también me brindó su amistad.

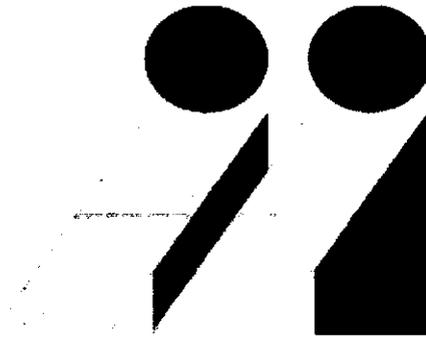
A mis profesores quienes
desinteresadamente me
ofrecieron sus conocimientos
y me ayudaron a ser un
profesional.

Al Colegio Vilaseca Esparza, al Colegio
Martín de la Cruz, al Colegio México,
a los Futuros Líderes de América,
a la Universidad Nacional Autónoma de
México y a la Facultad de Química
por ser las instituciones que me ayudaron
a desarrollarme como profesionista,
mexicano y persona.

Al honorable jurado profesional
por su valioso tiempo, comentarios
y observaciones.

Agradezco a...

**Al Instituto de Investigaciones en
Materiales por haberme brindado
los medios para el desarrollo del
presente estudio.**



**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
EN MATERIALES**

**A la Fundación UNAM por la beca
de tesis de licenciatura que me
brindó durante el desarrollo de
la investigación.**

**Al CONACIT por los recursos
que ofrece a la universidad
para el desarrollo de proyectos
de investigación.**

Índice

1. Introducción	1
2. Antecedentes	3
2.1. Importancia Industrial, Historia, Características y Propiedades de las fibras sintéticas de Ultra Alto Módulo de Young con principal desarrollo comercial	3
2.1.1. Aramidas	3
2.1.2. Polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE)	9
2.2. Limitaciones de las fibras sintéticas comerciales de Ultra Alto Módulo de Young	15
2.3. Los polímeros heterocíclicos lineales como candidatos para desarrollar fibras de Ultra Alto Módulo de Young	16
2.3.1. Polibencimidazoles (PBI)	16
2.3.2. Poliimididas (PI)	19
2.4. Selección del objeto de estudio	25
2.5. Objetivos y Metas	30
3. Desarrollo Experimental	33
3.1. Características y descripción de los compuestos utilizados en el presente estudio	33
3.2. Purificación, Almacenamiento y Manejo de materias primas.	36
3.2.1. Purificación y Almacenamiento de Líquidos	36
3.2.2. Purificación y Almacenamiento de Dianhídrido Piromelítico	37
3.2.3. Purificación y Almacenamiento de Bencidina	39

3.3.	Síntesis de poli(ácido ámico) (PAA)	40
3.4.	Proceso de Orientación de la película polimérica.	44
3.5.	Síntesis de la poliimida PMDA-B a partir del poli(ácido ámico)	46
3.5.1.	Síntesis por imidación térmica	46
3.5.2.	Síntesis por imidación química	47
3.6.	Caracterización de las poliimidias PMDA-B sintetizadas por las distintas rutas de síntesis	48
3.6.1.	Análisis por espectroscopia de infrarrojo para determinar estructura y grado de imidación de los polímeros sintetizados	49
3.6.2.	Pruebas de cristalinidad por difracción de rayos X de ángulo amplio	52
3.6.2.1.	Descripción y configuración del equipo	52
3.6.2.2.	Preparación de la muestra	53
3.6.2.3.	Procedimiento para tomar la fotografía de rayos X	54
3.6.3.	Medición de la viscosidad inherente del polímero	55
3.6.4.	Pruebas mecánicas y medición del módulo de Young	55
3.6.4.1.	Preparación de la muestra	56
3.6.4.2.	Manejo del equipo	57
3.6.4.3.	Cálculo del módulo de Young	57
4.	Resultados y discusión	58
4.1.	Optimización del proceso de purificación de monómeros para la reacción de policondensación y desarrollo de las condiciones ideales para la síntesis del poli(ácido ámico)	58
4.2.	Estiramiento del precursor poli(ácido ámico)	63
4.3.	Caracterización de las películas poliméricas obtenidas de la Imidación Térmica del poli(ácido ámico) orientado	68

4.4.	Caracterización de las películas poliméricas obtenidas de la Imidación Química del poli(ácido ámico) orientado	77
4.5.	Análisis de la estructura química de las poliimidas sintetizadas	81
4.6.	Análisis comparativo de las poliimidas obtenidas por los diferentes métodos	82
4.7.	Comparación del polímero PMDA-B (imidación térmica, $\lambda=1.8$) con los polímeros de ultra alto módulo de Young comerciales	83
5.	Conclusiones	85
6.	Bibliografía	88
7.	Anexos	90
7.1.	Anexo I. Normas de Seguridad e Higiene	90
7.2.	Anexo II. Índice de Tablas	93
7.3.	Anexo III. Índice de Figuras	94
7.4.	Anexo IV. Glosario	96

1. Introducción

Las fibras de alto rendimiento actualmente tienen una gran gama de aplicaciones industriales y su demanda está en crecimiento. Por esta razón el desarrollo de tecnología enfocado al estudio de este tipo de fibras sintéticas se incrementa año con año.¹

Es necesario contar con nuevos productos que satisfagan la creciente demanda del mercado. Los polímeros heterocíclicos aromáticos son candidatos prometedores para satisfacerla ya que al tener una estructura molecular rígida, en forma de vara, teóricamente pueden tener altos módulos de Young y con ello gran resistencia mecánica, características propias de las fibras de alto rendimiento.

El propósito de la presente tesis es determinar la factibilidad de uso de las poliimidias aromáticas, tipo de polímeros heterocíclicos aromáticos, como fibras de alto rendimiento y con esto abrir nuevas perspectivas de desarrollo en este campo.

En el presente trabajo de tesis se realizó una investigación bibliográfica en donde se seleccionó el objeto de estudio, se optimizó el proceso de purificación de monómeros, se determinaron los métodos y condiciones de síntesis para obtener

el polímero deseado con el mayor peso molecular posible, así como también se obtuvo la poliimida aromática deseada por tres diferentes tipos de procedimientos.

Se realizó un estudio comparativo de las propiedades físicas y químicas de las películas obtenidas por los tres diferentes métodos y en base a esto se realizó un estudio comparativo de los polímeros obtenidos con los polímeros de ultra alto módulo de Young comerciales.

El objetivo general de este trabajo es el desarrollo de un material polimérico que cuente con características equiparables o incluso superiores a las de los polímeros actualmente utilizados como fibras de alto rendimiento en el mercado.

Finalmente, basándose en los resultados obtenidos, se concluyó sobre las perspectivas de desarrollo comercial de fibras sintéticas con Ultra Alto módulo de Young basadas en poliimidias aromáticas con estructura de esqueleto tipo vara y se compararon las características del polímero sintetizado con el de otros materiales disponibles en el mercado.

2. Antecedentes

2.1. Importancia Industrial, Historia, Características y Propiedades de las fibras sintéticas de Ultra Alto Módulo de Young con principal desarrollo comercial

Las fibras sintéticas de alto rendimiento con principal desarrollo comercial son las aramidas y el polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE), a continuación se mencionará su historia, sus características y principales aplicaciones.

2.1.1. Aramidas

Las principales fibras sintéticas comerciales de alto rendimiento son las aramidas cuyo volumen de producción anual ha crecido a más de 25,000 toneladas por año generando más de \$500 millones de dólares en ganancias. A continuación se realizará una vista general de la historia, la tecnología, las aplicaciones y los nuevos desarrollos que envuelven a estas fibras de alto rendimiento.¹

Desde el punto de vista histórico, es ampliamente conocido que la industria moderna de fibras sintéticas comenzó hace más de 50 años cuando DuPont introdujo al mercado una excelente fibra llamada Nylon la cual fue inmediatamente aceptada por la industria en una amplia gama de aplicaciones comerciales.

A partir de 1940 con la aparición del Nylon y otras fibras sintéticas se llevó a cabo la más grande sustitución de materiales de nuestro tiempo, en la cual las fibras celulósicas fueron reemplazadas por fibras sintéticas. Con esto los esfuerzos tecnológicos fueron dirigidos hacia la investigación de nuevas fibras con mejores características.

Los éxitos obtenidos por el Nylon y subsecuentes fibras sintéticas abrieron un gran horizonte para los esfuerzos de investigación de nuevas "súper fibras" orgánicas con dos propiedades específicas: la resistencia térmica de los asbestos y la rigidez del vidrio. Rápidamente esta visión fue cristalizada mediante la investigación de poliamidas aromáticas, conocidas actualmente como Aramidas, las cuales tienen una estructura muy parecida al Nylon pero que contienen anillos aromáticos en lugar de fragmentos alifáticos.²

Las aramidas pueden ser clasificadas en dos tipos, el primer tipo tiene cadenas flexibles, y el segundo tipo tiene cadenas extremadamente rígidas. Las Aramidas de tipo flexible, también llamadas meta-aramidas pueden ser procesadas fácilmente ya que son solubles en compuestos orgánicos convencionales (como N-Metilpirrolidona). Esta propiedad permitió el desarrollo directo del poli(meta-fenilenisoftalamida), por DuPont en 1957, el cual fue comercializado a principios de los 60s como Nomex® (Fig. 1 y 2).

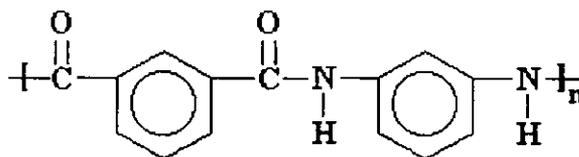


Figura 1. Estructura Química del Nomex®.

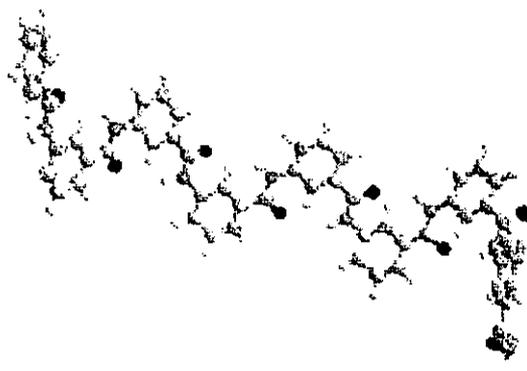


Figura 2. Geometría de la aramida Nomex®.

Sin embargo, las aramidas con estructuras moleculares rígidas, llamadas comúnmente para-aramidas, ni se disuelven ni se funden, por lo que son difícilmente procesables. En 1965, Stephanie Kwolek, investigador de DuPont, encontró un sistema por el cual era posible solubilizar aramidas con estructuras rígidas, sin embargo, debido a que era un proceso caro, no fue factible emplearlo comercialmente.

Continuos esfuerzos permitieron eventualmente a DuPont comercializar una Aramida con estructura molecular rígida llamada poli(para-fenilentereftalamida) o

comercialmente nombrada Kevlar® (Fig. 3 y 4). Grandes esfuerzos fueron realizados por DuPont para lograr desarrollar este tipo de para-aramidas incluso tuvieron que adquirir tecnología resistente a agentes altamente corrosivos ya que dentro del proceso de producción del Kevlar® se utiliza ácido sulfúrico altamente concentrado, como solvente.²

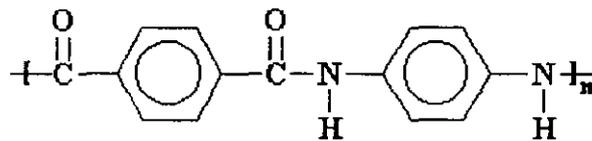


Figura 3. Estructura Química del Kevlar®.

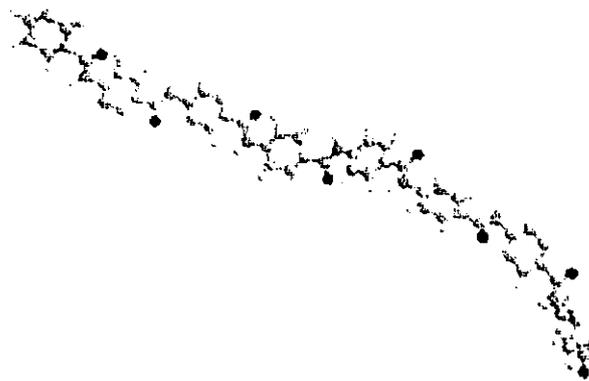


Figura 4. Geometría de la Aramida Kevlar®.

Posteriormente, nuevas marcas de Aramidas surgieron al mercado como el Teijincomex® de Teijin Limited y Apyiel® de Unitika, productos japoneses equivalentes a Nomex® de DuPont. También surgieron productos equivalentes al Kevlar® de DuPont los cuales son, el Twaron® de Akzo Nobel y el Heracron® de Kolon. A la vez en Rusia se desarrollaron diferentes Aramidas como son

Technora, SVM/Vnivilon, Torlon y Armos, las cuales sin embargo no tuvieron gran demanda comercial.²

Debido a su estructura rígida, derivada de su geometría, las para-aramidas se han utilizado como reemplazo de metales y asbesto en muchas aplicaciones. Por otra parte, las para-aramidas comerciales tiene una alta resistencia a la tensión, la cual es entre 5 y 6 veces mayor que el acero en bases de igual peso e igual longitud.³ A continuación se muestra una tabla donde se muestran las propiedades de algunas de la aramidas existentes en el mercado.

Tabla 1. Tabla comparativa de las diferentes aramidas existentes en el mercado

Descripción de la Fibra.				
Tenacidad.	Modulo.	Elongación.	Ejemplos	Aplicaciones Típicas
(GPa)	(GPa)	(%)		
2.2-2.4	100-109.9	2.6-3.5	Kevlar 29 Twaron 1000	Industria de páneces antibala, industria automotriz y mecánica.
2.2-2.4	110-125	2.6-3.5	Kevlar 49 Twaron 1050	Industria de Aviación, Aeroespacial y materiales compositos.
2.2-2.4	80-99.9	2.6-3.5	Kevlar 119	Gomas de alta resistencia mecánica.
2.5-2.8	100-109.9	2.6-3.5	Kevlar 129 Twaron 2000	Balística civil. Trajes antibala para uso civil.
2.5-2.8	100-109.9	2.6-3.5	Kevlar KM2	Trajes antibala para uso militar.
2.2-2.4	100-109.9	2.6-3.5	Kevlar 68	Cables de fibra óptica.
2.2-2.4	110-125	2-2.5	Kevlar 149	Compositos avanzados.
2.5-2.8	100-109.9	2.6-3.5	Technora	Cuerdas y cordones para alpinismo.
1.8-2.1	60-79.9	3.6-5.5	Nomex Tejiconex	Pantallas protectoras al calor, y filtración de gas caliente.

Estos polímeros también tienen gran rigidez y son estables térmicamente hasta los 400°C bajo ciertas condiciones ambientales, sin embargo, no soportan agentes químicos corrosivos, ni la combustión y no conducen la electricidad.³

Por estas propiedades, las para-aramidas se han convertido en la fibra líder en sistemas protectores antibalas. Los Estados Unidos de Norte América comenzaron la producción de trajes y cascos antibala hechos de Kevlar® en los ochentas. Los trajes y cascos hechos de para-aramidas por militares de varios países como son los Estados Unidos de Norte América, el Reino Unido, Alemania y naciones Orientales. La efectividad, durabilidad y aceptación de los trajes y cascos hechos con para-aramidas han excedido las expectativas bajo condiciones de rutina y de batalla.⁴

Las meta-aramidas tienen muchas características similares a las para-aramidas pero debido a su estructura química son más suaves y flexibles. Las principales aplicaciones de las fibras de meta-aramidas son trajes protectores contra incendio, membranas de separación de gases y aislantes eléctricos.

En los años sesenta, la armada de los Estados Unidos de Norte América comenzó a aplicar la meta-aramida de DuPont marca Nomex® en trajes contra incendio y en la actualidad es utilizada en los trajes contra incendio comerciales utilizados en todo el mundo.⁵

2.1.2. Polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE)

Como primer punto se tratará la estructura química y la historia del Polietileno. El Polietileno pertenece al grupo de los polímeros llamados poliolefinas. Estas provienen de hidrocarburos simples, compuestos de átomos de carbono e hidrógeno. El polietileno es el polímero más simple ya que carece de grupos funcionales y anillos aromáticos. Su unidad repetitiva se muestra a continuación:

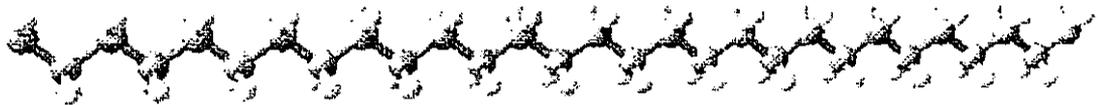
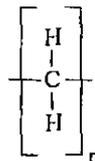


Figura 5. Ecuación y Geometría del polietileno lineal.

En 1898, Von Pechman obtuvo el primer polietileno a partir de diazometano. Para 1935, en Inglaterra, los químicos e ingenieros W. Faucett, G. Paton, W. Perrin y G. Williams, polimerizaron etileno utilizando altas presiones y temperaturas. Este descubrimiento permitió a la empresa ICI la fabricación de polietileno en 1938.⁶

Posteriormente, en 1952 K. Ziegler desarrolló en Alemania un procedimiento de polimerización de etileno a baja presión recurriendo a catalizadores de alquil-aluminio y otros similares. En 1954, se desarrolla el proceso Phillips con el uso de catalizadores de óxidos metálicos. Estos procesos proporcionan polímeros a bajas

presiones y temperaturas. En consecuencia se obtienen modificaciones en la estructura reflejando un aumento en la densidad, mayor dureza y más altas temperaturas de ablandamiento.⁶

Es difícil pensar que un polímero tan simple pueda tener propiedades mecánicas superiores a las de polímeros más complejos, sin embargo, el polietileno de alto rendimiento alcanza valores de tenacidad de hasta 2 Gpa y módulos de Young de hasta 150 Gpa.⁷

En la industria se manejan varios tipos de polietileno comercial. El polietileno que se utiliza para obtener fibras de alta ingeniería es el Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (UHMWPE) el cual presenta cadenas lineales (sin ramificaciones) y elevado peso molecular (entre 3,000,000 y 6,000,000g/mol), por lo que es un material altamente cristalino, y debido a esto tiene alta densidad. Por las características antes mencionadas es un material muy difícil de moldear. Debido a su bajo índice de fluidez es casi imposible utilizarlo en procesos de inyección, soplado o extrusión.⁶

El UHMWPE presenta una excelente resistencia al impacto, aún a temperaturas tan bajas como -200°C , tiene muy bajo coeficiente de fricción debido a que es un material autolubricante, prácticamente no absorbe agua, además reduce los niveles de ruido ocasionados por impacto y presenta gran resistencia a la fatiga.⁶

Es resistente a la abrasión (aproximadamente 10 veces mayor que la del acero al carbón) tiene muy buena resistencia a medios agresivos; inclusive a agentes oxidantes fuertes, hidrocarburos aromáticos y halogenados, que disuelven a otros polietilenos con menor peso molecular. No es resistente a los ácidos sulfúrico y nítrico concentrados.⁶

La razón por la cual el UHMWPE manifiesta estas asombrosas propiedades es el gran orden que presentan sus cadenas ya que al tener cadenas largas y lineales presenta un factor de empaquetamiento mayor que el del polietileno ramificado (conocido comercialmente como de baja densidad), el cual tiene cadenas poliméricas ramificadas y cortas que no permiten un correcto ordenamiento. En los siguientes esquemas se muestran dos pares de moléculas de polietileno de diferentes densidades para hacer más evidente la aseveración anterior.⁸

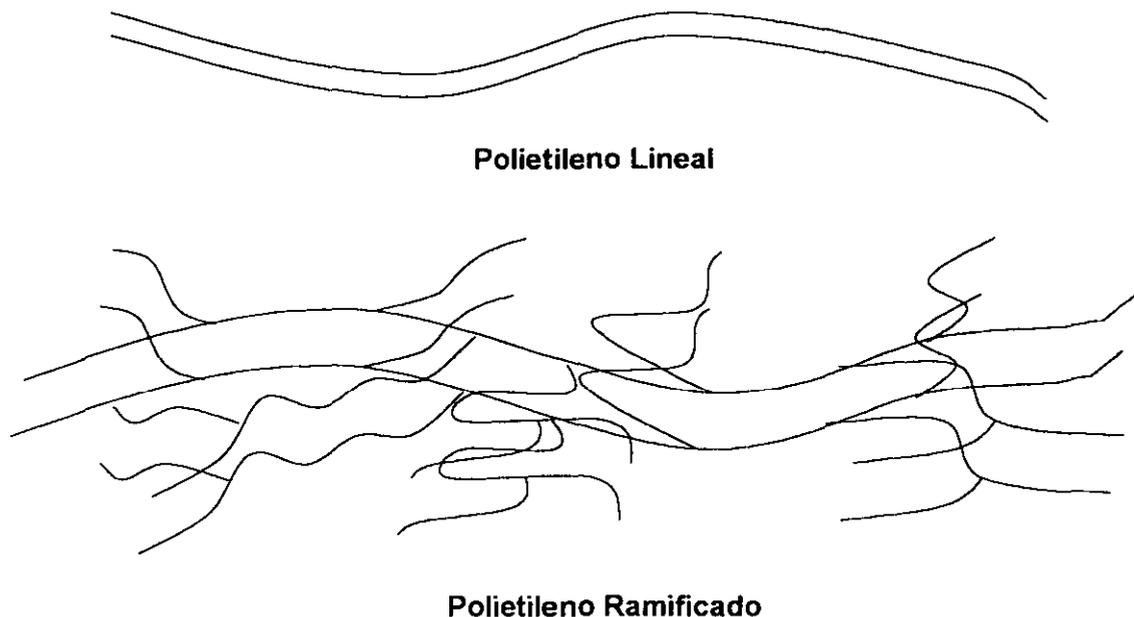


Figura 6. Diagrama del Polietileno Lineal y Ramificado.

El UHMWPE debido a sus propiedades singulares ha adquirido gran variedad de aplicaciones que van desde material de construcción hasta partes de maquinaria para la industria minera. Gracias al gran ordenamiento que presentan sus cadenas es posible fabricar fibras las cuales son tan resistentes que compiten con las Aramidas tipo Kevlar por su resistencia mecánica a tal grado que en la actualidad el UHMWPE es ampliamente requerido en el mercado de cascos y chalecos a prueba de balas.⁶

En polímeros lineales tipo vara, como el Kevlar[®] o el UHMWPE, a diferencia de polímeros de cadenas flexibles poseen un ordenamiento intrínseco pero solamente por dominios y para aumentar el orden general de la matriz polimérica es necesario realizar el proceso de orientación.^{7,8}

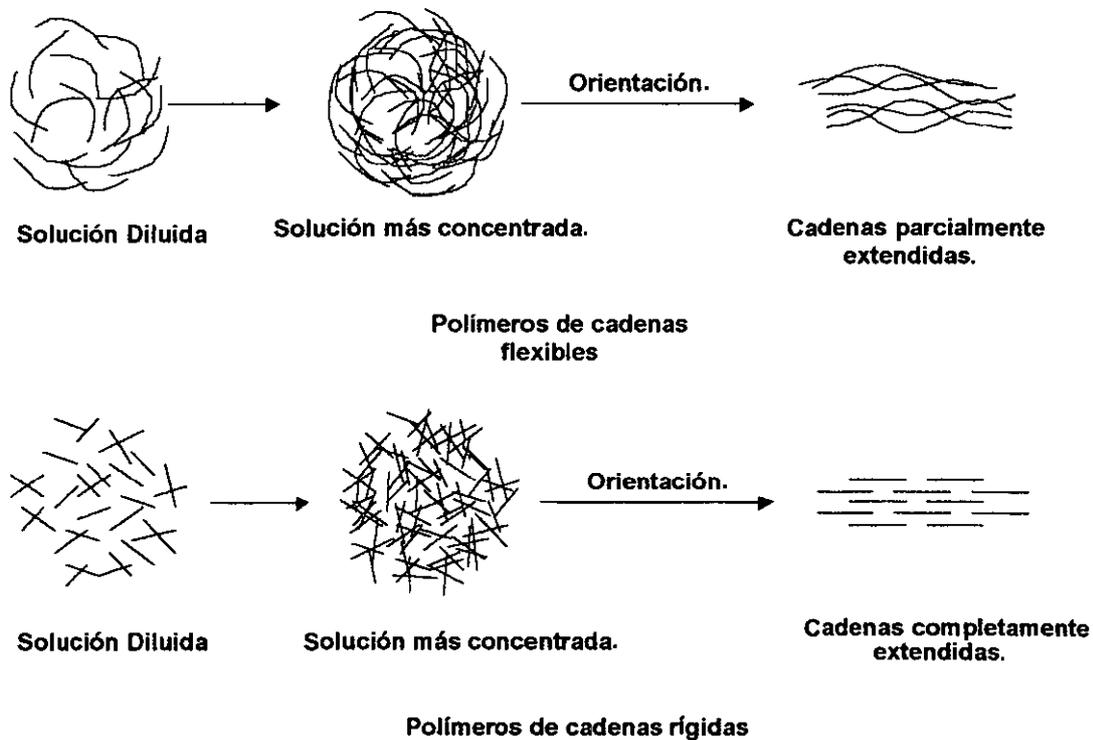


Figura 7. Comparación entre polímeros con cadenas de diferentes flexibilidades.

Al extenderse completamente las cadenas poliméricas se obtiene una estructura tan ordenada que inclusive puede considerarse como un cristal líquido, lo que produce un mejoramiento en las propiedades mecánicas del material.^{7,8}

Las fibras de Polietileno de alto módulo de Young se producen orientando la matriz polimérica por el método conocido como GSP (Gel-like Spherulite Press), el cual fue desarrollado en 1983. Este método se caracteriza por el ultra estiramiento de una hoja prensada formada por compresión de un material acumulado con cristales solvatados de polietileno obtenido de una solución semidiluida de polietileno de ultra alto peso molecular con apariencia de gel.⁹



Figura 8. Cristales solvatados de UHMWPE (Gel-like Spherulite).⁹

Para formar los cristales solvatados de UHMWPE primero se prepara una solución de UHMWPE (PM=2,000,000 g/mol) al 2% en peso a 160°C agregando di-terbutil-p-cresol como antioxidante. Posteriormente, a razón de 1.5°C/min se

enfria la solución hasta 60°C. Cada esferita tiene apariencia de gel porque contiene alrededor de 90% de solvente.⁹

Se filtra la solución para separar la esferitas tipo gel del solvente y posteriormente a temperatura ambiente se comprimen a 50 kg/cm² y se obtiene una fibra húmeda con un ultra estiramiento entre 100 y 200%. A continuación, es nuevamente estirada a 100% y se obtiene finalmente el polietileno de alto rendimiento.⁹

Al ultra estirar la matriz polimérica se orientan en el sentido de la fuerza de tensión, colocándose paralelas unas a otras. Este proceso es posible realizarlo en moléculas de polímeros tipo vara y normalmente da como resultado un mejoramiento en las propiedades mecánicas de los materiales, produciendo una fibrilación de la red polimérica.⁹



Figura 9. *Fibras de Polietileno Orientado.*⁹

2.2. Limitaciones de las fibras sintéticas comerciales de Ultra Alto Módulo de Young.

Las fibras poliméricas comerciales con gran resistencia mecánica tales como el Kevlar® y al polietileno de Ultra Alto Módulo de Young poseen un nicho en el mercado bastante amplio, sin embargo con el desarrollo de nuevas tecnologías se requieren cada vez materiales superiores a los disponibles, por lo que es necesario continuar con el desarrollo de más y mejores fibras poliméricas de alta resistencia mecánica.

Las nuevas aplicaciones en la industria aeroespacial, petroquímica, electrónica y de protección personal exigen día a día materiales más ligeros y resistentes que los utilizados en la actualidad, el pretender reemplazar a los metales en sus aplicaciones clásicas implica un nuevo reto para la ciencia de materiales.

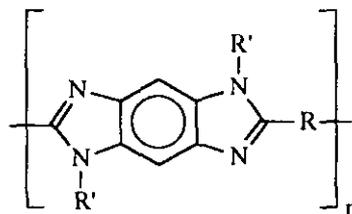
El Kevlar® y el Polietileno de Ultra Alto Módulo de Young, tienen gran resistencia mecánica, sin embargo, su resistencia térmica y química debe ser mejorada para cumplir con los requerimientos de las nuevas tecnologías. Es necesario intentar obtener polímeros con resistencia mecánica comparable al del Kevlar® y al del polietileno de Ultra Alto Peso Molecular pero con mayor resistencia térmica y química. Los polímeros heterocíclicos aromáticos, en este momento son posiblemente los candidatos más prometedores para satisfacer las nuevas

exigencias tecnológicas, que las aramidas y el polietileno de Ultra Alto Peso Molecular no podrán cumplir.

2.3. Los polímeros heterocíclicos lineales como candidatos para desarrollar fibras de alto rendimiento

2.3.1. Polibencimidazoles (PBI)

Los polibencimidazoles son una clase de polímeros heterocíclicos lineales que contienen núcleos bencimidazol como unidad repetitiva la cual se muestra a continuación (R y R' pueden ser cualquier sustituyente orgánico).



Los grupos bencimidazol muestran estabilidad térmica hasta los 600°C, resistencia a hidrólisis por ácidos y bases pero no tiene estabilidad termo oxidativa.¹⁰ Polibencimidazoles parcialmente aromáticos derivados del 3,3',4,4'-tetraaminobifenil y diácidos carboxílicos alifáticos fueron estudiados en 1959 por Brinker y Robinson. Un año después, por Vogel y Marvel, fue sintetizado y estudiado un polibencimidazol completamente aromático que presenta alta estabilidad térmica y química superior a la de los polibencimidazoles con fragmentos alifáticos.¹¹

La excelente incombustibilidad inherente de los polibencimidazoles aromáticos permitió tremendos avances en el desarrollo de escudos poliméricos protectores a altas temperaturas. El poli[2,2'-(*m*-fenilen)-5,5'-bencimidazol] fue comercializado por Celanese Corp. en 1983, y este polímero fue registrada como PBI®.¹⁰

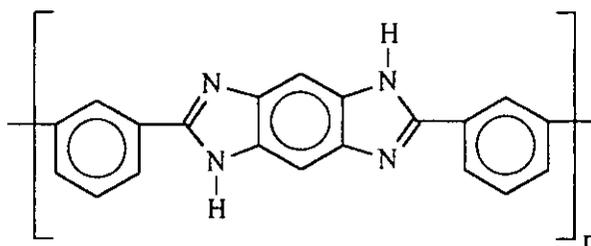


Figura 10. Estructura Química del poli(2,2'-(*m*-fenilen)-5,5'-bencimidazol).

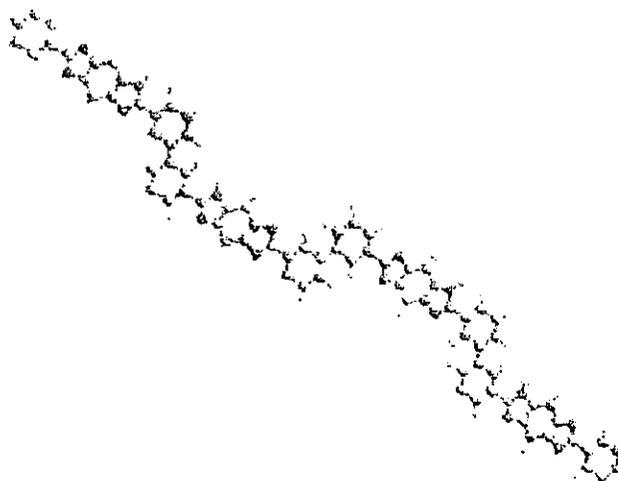


Figura 11. Geometría del poli(2,2'-(*m*-fenilen)-5,5'-bencimidazol).

Un gran número de bencimidazoles, con diferentes variantes, han sido sintetizados en las pasadas tres décadas. La Fundación Nacional de Ciencias fue la institución en la que se desarrolló el trabajo de Marvel.¹² Subsecuentemente, el

Laboratorio de Materiales de la Fuerza Aérea de los Estados Unidos de Norte América, en la base aérea de Wright-Patterson, comenzó un desarrollo de polibencimidazoles aromáticos para adhesivos de altas temperaturas y láminas para Narmco Research and Development división de Whottaker Corporation.

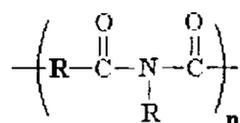
La gran resistencia mecánica y térmica de estos polímeros permitió su uso para fabricar trajes para astronautas y pilotos, así como accesorios para cabinas de naves espaciales. Los accidentes en la misión Apolo donde tres astronautas murieron en un incendio impulsaron aún más el desarrollo de dichos materiales.

El laboratorio de Investigación y Desarrollo de la Armada de los Estados Unidos de Norte América y el Laboratorio de Materiales de la Fuerza Aérea del mismo país realizaron una evaluación de campo de trajes de vuelo y se mostró que los polibencimidazoles aromáticos tenían resistencia térmica superior a incluso materiales como el Nomex®.¹¹

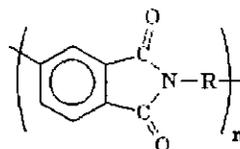
Por estas razones este tipo de polímeros puede llegar a tener gran importancia comercial en caso de lograr obtener vías sintéticas más económicas y eficientes. El principal problema que presentan los polibencimidazoles es su mala procesabilidad incluso se han realizado estudios para facilitar la producción y procesamiento de PBI mediante mezclas con poliimidas aromáticas los cuales son polímeros con también alta resistencia térmica y son más fáciles de sintetizar y procesar.¹³

2.3.2. Poliimididas (PI)

Las Poliimididas son también polímeros heterocíclicos lineales que contienen núcleos imídicos como unidad repetitiva. El grupo imida se conforma de un nitrógeno unido a dos grupos carbonilo. A continuación se muestra la estructura química general de este grupo funcional.



Las Poliimididas con mejores características son las aromáticas, las cuales tienen una estructura heterocíclica donde el grupo imida forma parte de una unidad cíclica en la cadena polimérica, y cuyo grupo funcional principal tiene la siguiente estructura química.



La historia de las Poliimididas comienza en 1962 cuando L. A. Endrey de la compañía DuPont^{15,16} logró obtener una ruta exitosa para sintetizar Poliimididas aromáticas de alto peso molecular que constaba de dos pasos, el primero consistía en preparar un prepolímero soluble que posteriormente, en el segundo paso, se convertía en la poliimida deseada. A partir de este momento se publicaron artículos en Estados Unidos de Norte América e Inglaterra.

El principal éxito de L. A. Endrey fue desarrollar una ruta sintética por la cual las poliimididas pudieran ser producidas tanto como películas, fibras o recubrimientos.

Esta ruta sintética implicaba la preparación de un prepolímero soluble, llamado poli(ácido ámico), haciendo reaccionar una diamina y un dianhídrido a temperatura ambiente en un solvente polar y aprótico como por ejemplo n,n-dimetilpirrolidona (NMP), n,n-dimetilformamida (DMF) y n,n-dimetilacetamida (DMAc). El precursor tiene la ventaja de ser soluble pero carece de resistencia térmica, química y a la radiación.

El precursor es fácilmente procesado mediante técnicas convencionales de fabricación de polímeros y posteriormente mediante el proceso químico conocido como ciclodeshidratación es posible obtener la poliimida deseada. En la siguiente figura se ilustra la reacción química general de producción del poli(ácido ámico).

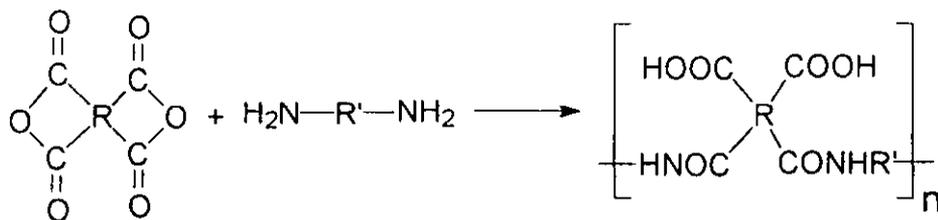


Figura 12. Síntesis del poli(ácido ámico).

Esta síntesis inició una enorme investigación y actividad industrial sobre las poliimidas, debido a que, gracias a la procesabilidad y fácil manejo del prepolímero soluble, es posible producir la rígida e insoluble poliimida. La conversión del prepolímero soluble a poliimida puede realizarse por dos rutas, una es la ciclodeshidratación térmica (llamada comúnmente imidación térmica) y la otra es la ciclodeshidratación catalítica (llamada comúnmente imidación Química).

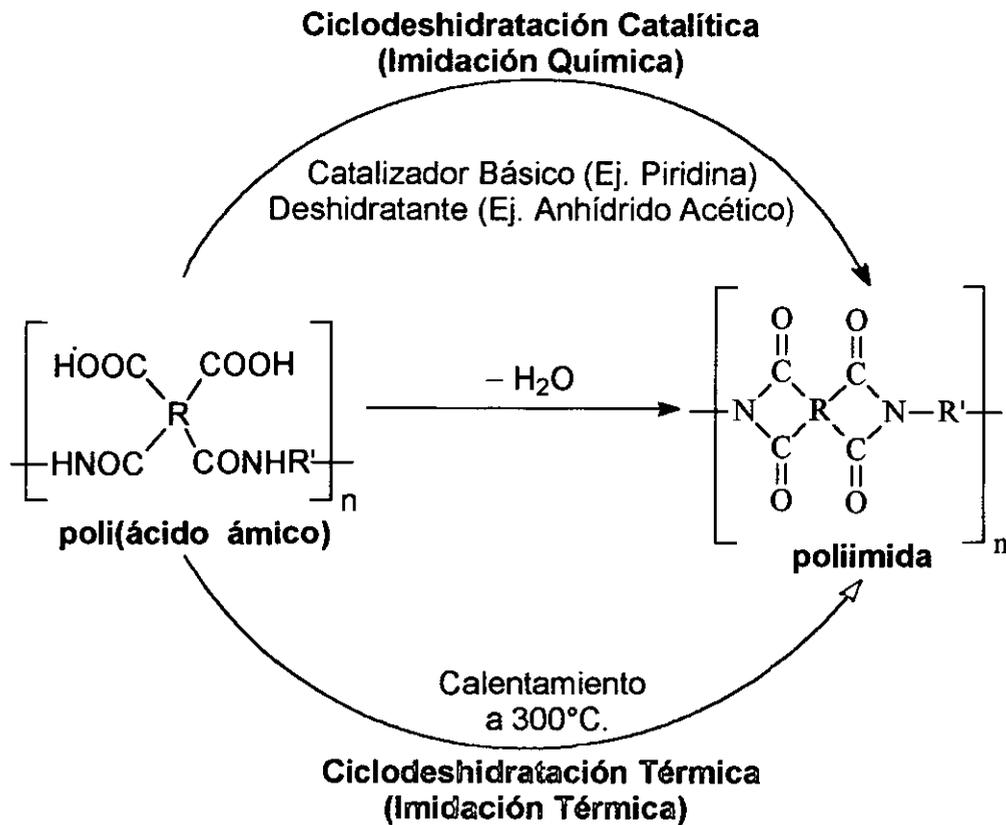


Figura 13. Diagrama de las posibles rutas de síntesis de poliimidas a partir de un poli(ácidoámico).

A continuación se explicará en que consiste cada una de las rutas de síntesis.

El proceso de imidación térmica del poli(ácidoámico) a poliimidas se encuentra descrito en varias patentes y artículos publicados. En general, consiste en un secado parcial de la película solvatada de poli(ácidoámico) con un contenido de sólidos de 65-75%; la película es entonces calentada a 300°C y mantenida a esta temperatura durante una hora. La conversión puede ser rastreada por la desaparición de la banda en el espectro infrarrojo correspondiente al enlace N-H a 3080cm⁻¹.

La imidación química fue reportada por L. A. Endrey quien demostró que al sumergir el poli(ácido ámico) en estado condensado dentro de una solución de benceno con agentes deshidratantes como anhídrido acético y catalizadores básicos como piridina a temperatura ambiente durante varias horas la imidación era completada. Posteriormente, la película era removida de la solución y secada. Otros agentes deshidratantes también pueden ser utilizados como el anhídrido propiónico, anhídrido n-butírico. Otros catalizadores básicos como 3-metil piridina, 4-metil piridina, trimetilamina e isoquinona son también utilizados.

Una variación en la metodología de la imidación química permite adicionar directamente los ingredientes de conversión química en la solución fría del poli(ácido ámico). Posteriormente este sistema es colocado como película o fibra y, finalmente, calentado. Esto evita la peligrosa manipulación de baños de sustancias corrosivas, tóxicas e inflamables.

En todos estos métodos de conversión, es necesario realizar un calentamiento final, a temperaturas superiores a los 300°C, para asegurar una completa conversión a la Poliimida.

Las Poliimidias aromáticas son polímeros de alto rendimiento que mantienen su resistencia a la tensión en un 90% al ser expuestos durante 100 hrs a 371°C en atmósfera de aire, no pierden flexibilidad al ser expuestos a vapor de agua, tienen un modulo de Young de aproximadamente 200GPa e incluso mantienen sus propiedades mecánicas después de ser expuestos a electrones de alta energía

por encima de 100 MGy y también después de ser expuestos durante 45 días a neutrones térmicos a 175°C. En pocas palabras las poliimidas tiene alta resistencia térmica, mecánica, química y a la radiación. Debido a sus excelentes propiedades han adquirido un sin fin de aplicaciones y consecuentemente gran importancia industrial.

Desafortunadamente, debido a su difícil producción y procesabilidad, su costo de producción se incrementa de forma considerable por lo que son considerados como polímeros de bajo consumo.

Algunas Poliimidas Aromáticas tienen estructura molecular tipo vara (ver Fig. 14 y 15) por lo que teóricamente son estructuralmente superiores incluso al Kevlar® y al Polietileno de alto rendimiento, ya que de forma espontánea simulan un cristal líquido el cual únicamente requiere de una ligera orientación para conformarse completamente. Por lo anterior, es de esperar que este tipo de polímero tenga aplicaciones como fibra con alto módulo de Young.

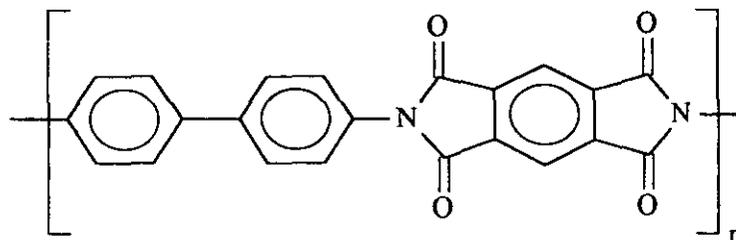


Figura 14. Estructura química de una poliimida aromática tipo vara. Poli(*n,n'*-difeníl-piromelitimida).

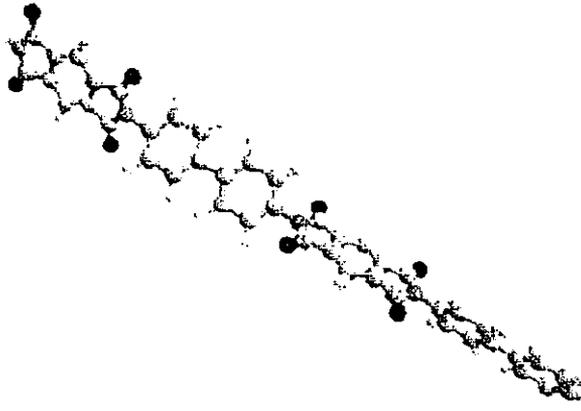


Figura 15. Geometría de una poliimida aromática tipo vara. Poli(*n,n*-difeníl-piromelitimida).

En la actualidad, existen estudios sobre este tipo de aplicaciones para las poliimidias. A continuación se mencionarán algunos de los principales relacionados con estos sorprendentes polímeros. La primera referencia de fibras de Poliimida aparece en los trabajos de Irwin en donde preparan fibras de Poliimida basadas en piromelitimida.¹⁷

Posteriormente, Kaneda y colaboradores reportaron propiedades de fibras de Poliimidias derivadas de BPDA, en estas investigaciones se muestra que Poliimida lineales tipo vara pueden tener módulos de Young tan altos como 195GPa con una tenacidad de 3.3GPa y elongación de 2.6%.

Estas propiedades mecánicas son incluso superiores a las del Kevlar[®] 49. En los trabajos de Kaneda se muestra una mayor resistencia química en ácido sulfúrico concentrado a 85°C y ante una solución acuosa de hidróxido de sodio al 10%.¹⁴

2.4. Selección del objeto de estudio

Los polímeros heterocíclicos aromáticos son en la actualidad los polímeros con mayor futuro para cumplir los requerimientos de las nuevas tecnologías y competir en el mercado contra los actuales polímeros de Ultra Alto Módulo de Young comerciales.

Además, los polímeros especiales de alto rendimiento en un país como México cuya industria es principalmente pequeña y mediana deben ser considerados como grandes con gran importancia ya que a diferencia de los plásticos de alto consumo, no requieren de un volumen de producción alto para obtener grandes rendimientos ya que debido al gran valor agregado de estos polímeros es posible obtener altas ganancias aún con bajos volúmenes de producción.

A continuación, se muestra una gráfica (Fig.16) donde se observa la cantidad de venta requerida en toneladas para obtener un volumen de venta de \$1,500.00 USD con polímeros de alto consumo (como el polietileno y el PET) y con polímeros especiales de alto rendimiento (como el PEN, poliimidas tipo Kapton y poliimidas grado recubrimiento electrónico).

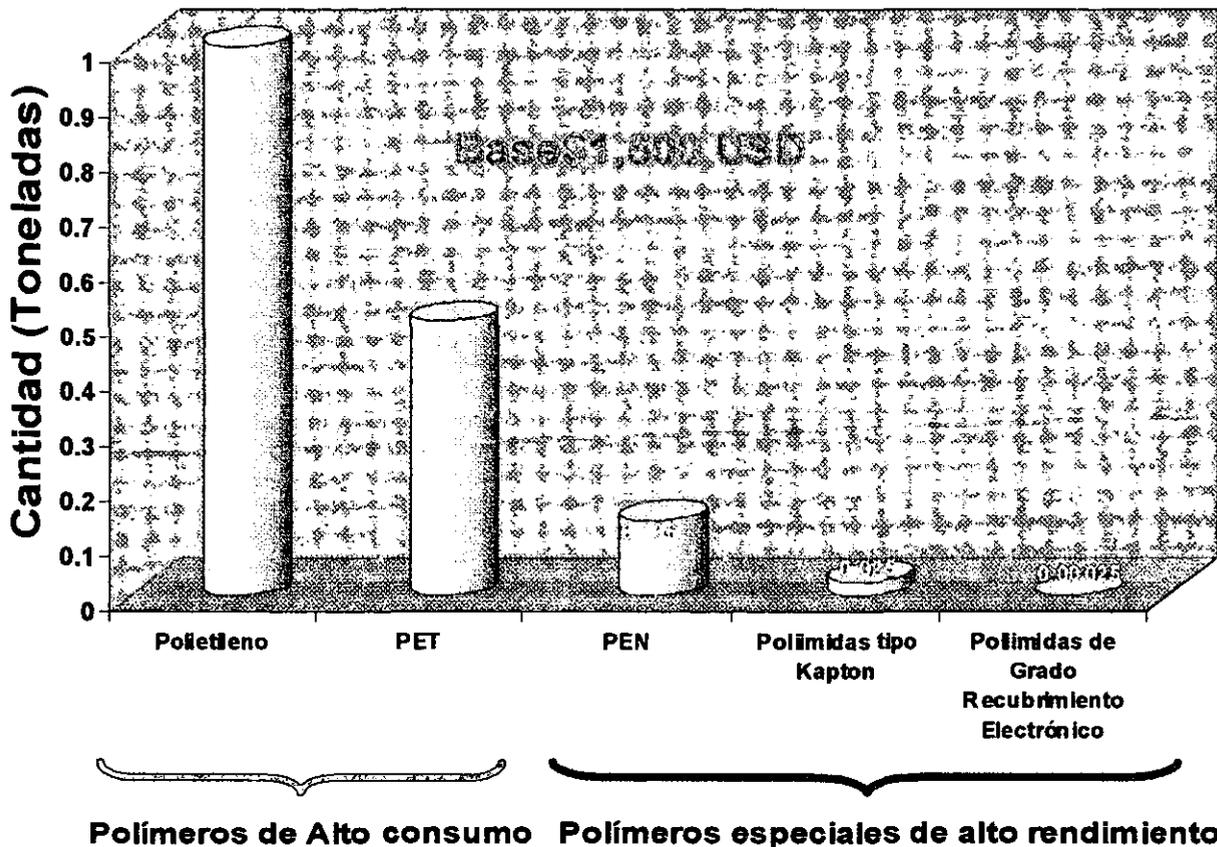


Figura 16. Gráfica comparativa de cantidad vendida contra tipo de polímero usando para volumen de ventas base de \$1,500.00 USD.

Es importante que en los Estados Unidos Mexicanos se realice investigación sobre este tipo de polímeros ya que la tendencia actual del mercado mundial de la industria polimérica se enfoca hacia el desarrollo de polímeros de alto rendimiento, y si México desea permanecer con actividad en la industria de los polímeros es importante continuar la investigación en este campo.

La nueva tecnología abocada al desarrollo de fibras sintéticas aumenta año con año y se espera que continúe aumentando ya que en estos momentos apenas comienza una nueva etapa de desarrollo tecnológico. Para ejemplificar lo anterior,

se presenta una gráfica, de por ciento de inversión en nueva tecnología contra años, en la que se observa como fue sustituida la industria de las fibras derivadas de la celulosa por las fibras sintéticas tipo Nylon y el cómo se prevé el reemplazo de la tecnología textil tradicional por nuevas tecnologías.

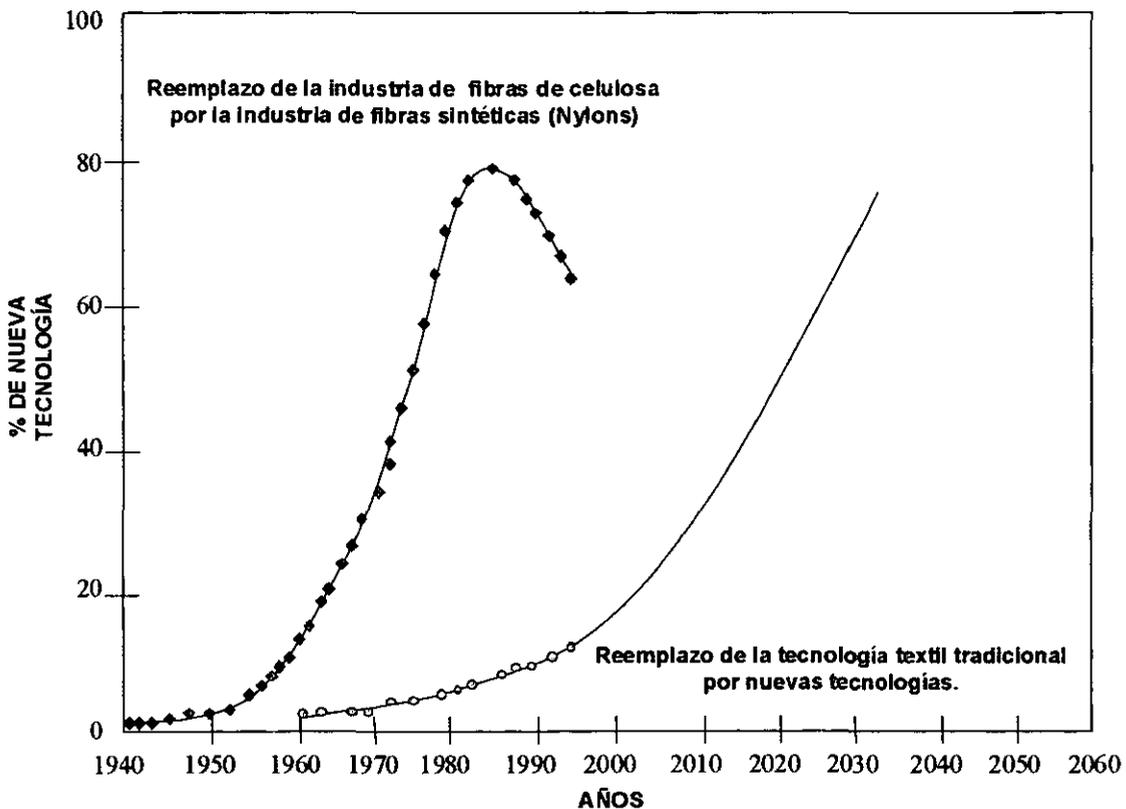


Figura 17. Reemplazo tecnológico en la industria de las fibras.

A la vanguardia de este reemplazo tecnológico se encuentran los polímeros de ultra alto módulo de Young ya que pueden tener aplicaciones tan variadas que van principalmente desde la industria automotriz (autopartes), la industria petroquímica (recubrimientos anticorrosivos especiales para equipo petroquímico) hasta aplicaciones especiales como trajes contra incendio, chalecos antibalas, cuerdas para alpinismo y paracaidismo. Incluso en la actualidad se aplican a productos de

uso cotidiano como son partes de automóviles, pantalones de mezclilla reforzados con Kevlar® o incluso artículos deportivos como son los tenis deportivos Adidas Torsion®.

Dentro de este desarrollo tecnológico se incluye la búsqueda de nuevos materiales con propiedades superiores a los actuales. Anteriormente, se había mencionado que tanto las poliimididas como los polibencimidazoles eran candidatos importantes para producir nuevas fibras de alta ingeniería, sin embargo, los polímeros que se analizarán en la presente tesis son las poliimididas aromáticas ya que son productos comercialmente más conocidos y con mayor factibilidad de explotación comercial al ser más fáciles de producir y manipular que los polibencimidazoles y tener superior resistencia termo oxidativa.

Compañías reconocidas internacionalmente como son DuPont y General Electric han comercializado de gran forma las poliimididas utilizándolas como película, membrana y empaques para circuitos electrónicos, por lo que en la actualidad ya existe la infraestructura para producir los monómeros y otras materias primas de estos polímeros lo que facilitaría aún más sus perspectivas de comercialización como fibras.

En especial la poliimida aromática que se utilizará en el presente estudio es derivada del dianhídrido piromelítico y la bencidina, ya que la poliimida resultante es completamente lineal por lo que presenta un gran ordenamiento que le confiere cualidades de cristal líquido. Tiene alta resistencia mecánica (modulo de Young

alrededor de 6GPa, resistencia a la ruptura alrededor de 250Mpa, con una elongación a la ruptura de 90-100%, alta resistencia térmica (superior a 500°C) y además mantiene una gran estabilidad dimensional a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas.

El nombre de esta poliimida tipo vara es poli(N,N'-difenil piromelitimida) pero para fines prácticos de la presente tesis será llamada en adelante por sus siglas en inglés PMDA-B que es el nombre que se le da normalmente en artículos y textos especializados en la materia.

A continuación se muestra un esquema de la estructura química de una unidad repetitiva de PMDA-B así como su longitud, se puede observar que posee una estructura completamente lineal.

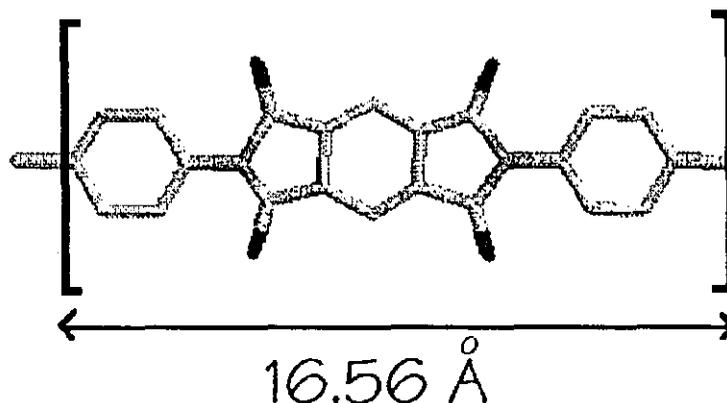


Figura 18. Unidad repetitiva de PMDA-B.

Su estructura completamente extendida le permite conformar un sistema autoorganizable.

De acuerdo a las características que tiene esta poliimida y de cómo se prevé el avance en el desarrollo de los polímeros de alto rendimiento y en específico en los polímeros de súper alto módulo de Young es factible el desarrollo de una nueva familia de materiales basados en dicho polímero.

Por otra parte, con el surgimiento de nuevas tecnologías se requieren de nuevos materiales con mejores propiedades por lo que en el siguiente capítulo se plantean los objetivos y metas del presente trabajo.

2.5. Objetivos y Metas

El objetivo general del presente estudio es evaluar las perspectivas de desarrollo de nuevos tipos de fibras sintéticas con ultra alto módulo de Young y alta resistencia térmica basadas en poliimidias aromáticas con estructura de esqueleto tipo vara mediante la síntesis, orientación y caracterización de la poliimida aromática poli(4,4'-difeníl piromelitimida) en estado de alta orientación por diferentes métodos de síntesis.

Con la finalidad de alcanzar el objetivo del estudio se han planteado las siguientes metas.

- Optimización del proceso de purificación de monómeros para obtener más del 99.5% de pureza el cual es requerido para desarrollar adecuadamente la reacción de policondensación.

- Determinación de los métodos y condiciones de síntesis para obtener un polímero con el mayor peso molecular posible evaluado en base a la viscosidad intrínseca del producto obtenido.

- Desarrollo de métodos de obtención con mayor efectividad para obtener el mayor grado de orientación en la poliimida PMDA-B evaluando diferentes procesos. Análisis comparativo de la poliimida PMDA-B en estado de alta orientación por tres diferentes tipos de procedimientos los cuales son:
 - Imidación Térmica del poli(ácido ámico) orientado.
 - Imidación Química del poli(ácido ámico) orientado.
 - Imidación Química del poli(ácido ámico) orientado con tratamiento térmico posterior.
 - Orientación de la poliimida PMDA-B resultante de la imidación química.

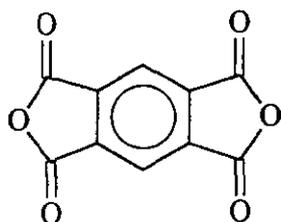
- Estudio de las propiedades físicas y químicas de los polímeros orientados obtenidos por las tres diferentes técnicas sintéticas.

- Comparación del polímero obtenido con los polímeros de ultra alto módulo de Young comerciales para evaluar su rendimiento y con esto dilucidar las perspectivas de desarrollo de fibras sintéticas con ultra alto módulo de Young basadas en poliimidas aromáticas tipo vara.

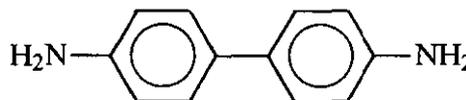
3. Desarrollo Experimental

3.1. Características y descripción de los compuestos utilizados en el presente estudio

Los monómeros utilizados en la presente tesis para sintetizar la poliimida PMDA-B fueron dianhídrido piromelítico y bencidina. A continuación se presentan las estructuras químicas de estos compuestos.



Dianhídrido piromelítico.



Bencidina

El dianhídrido piromelítico fue adquirido de la compañía Chriskev Company, Inc. con una pureza del 99.8% y a su vez la bencidina fue adquirida de Aldrich Chemical, Inc. con una pureza del 99.0%.

Estos monómeros fueron adquiridos con alto grado de pureza, sin embargo, debido su almacenamiento es factible su contaminación y degradación. Para poder ser utilizados de forma apropiada en la reacción de policondensación, es necesario tener monómeros de alta pureza para poder garantizar que se esta cumpliendo con la estequiometría de la reacción.

Otra materia prima necesaria para la síntesis del precursor poli(ácido ámico) es el disolvente la N,N-dimetilformamida (DMF) la cual fue adquirida de la marca Aldrich Chemical, Inc. con una pureza del 99.8%.

Para realizar el proceso de orientación se utilizaron varios medios líquidos (THF, dioxano, cloroformo, tetracloroetano, isopropanol, m-cresol, etanol, metanol y agua). Para realizar la conversión del precursor a la poliimida PMDA-B se utilizó un agente deshidratante que en este caso fue anhídrido acético y una amina terciaria como catalizador que en este caso fue piridina. En las siguientes tablas se presentan las propiedades y toxicidad de los compuestos utilizados para en la presente tesis.

Tabla 2. Propiedades y toxicidad de los monómeros y agentes de imidación catalítica.

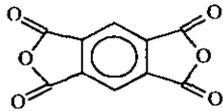
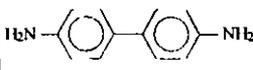
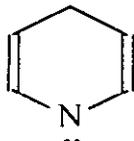
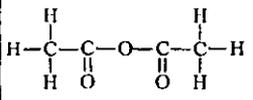
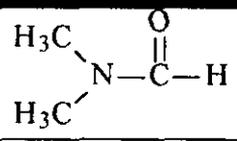
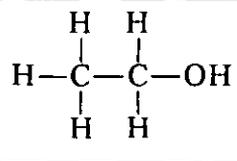
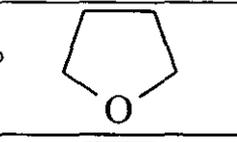
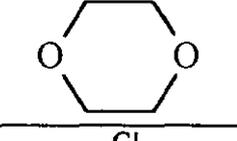
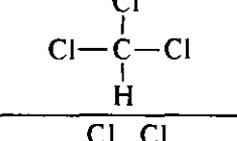
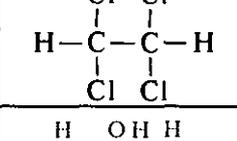
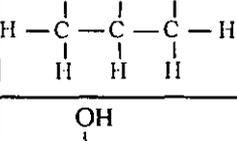
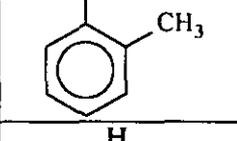
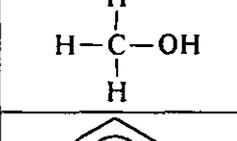
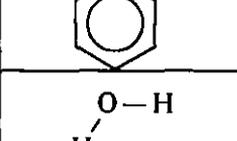
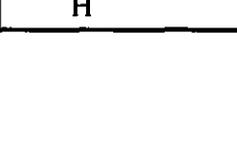
Compuesto	Fórmula	Pureza (%)	P.F. (°C)	P.E. (°C)	Toxicidad.	Estado
MONOMEROS						
Dianhídrido Piomelítico		99.8 Chriskev Com. Inc.	286	397-400	Carcinógeno y mutagénico. Irritante.	Sólido
Bencidina (4,4'-diamino bifenil)		99 Chriskev Com. Inc.	127-128		Carcinógeno y mutagénico.	Sólido
AGENTES DE IMIDACIÓN CATALÍTICA.						
Piridina		99.8 Anhidro Aldrich	-42	115	Afecta el sistema nervioso central, hígado y riñones. Es irritante, se absorbe por la piel y puede causar esterilidad masculina. Líquido inflamable.	Líquido
Anhídrido acético		99.1 Aldrich	-73	138-140	Provoca daños graves a la salud, es moderadamente inflamable, al ingerirse puede ser mortal irrita piel, ojos y mucosas.	Líquido

Tabla 3. Propiedades y toxicidad de los solventes utilizados en la presente tesis.

Compuesto	Fórmula	Pureza (% V)	P.F. (°C)	P.E. (°C)	Toxicidad.	Estado
SOLVENTES						
N,N-dimetil formamida		99.8 Anhidro Aldrich.	-61	73.1	Irrita piel, ojos y mucosas. En caso de embarazo puede causar daño al feto Se sospecha carcinógeno	Líquido
Etanol		99.5 Absoluto Aldrich.		78-79	Inflamable. Al ser ingerido en grandes cantidades causa alteraciones en el sistema nervioso central	Líquido
Tetrahidrofurano (THF)		99.0 Anhidro Aldrich.	-108	65-67	Líquido Flamable Altamente Irritante Se sospecha carcinógeno	Líquido
Dioxano		99.5 Anhidro Aldrich.	11.8	100-102	Se sospecha carcinógeno Líquido Flamable	Líquido
Cloroformo		99.8 Aldrich.	-64	60.9	Altamente Tóxico Se sospecha carcinógeno	Líquido
Tetracloroetano		99.5 Aldrich.	-43	145-147	Corrosivo, Irritante Se sospecha carcinógeno	Líquido
Isopropanol		99.5 Anhidro Aldrich.	-89.5	82	Líquido flamable Irritante	Líquido
m-cresol		90 Aldrich.	8-10	203	Corrosivo Altamente Tóxico	Líquido
Metanol		99.5 Aldrich	-98	64.7	Tóxico Líquido Flamable	Líquido
Benceno		99 Aldrich	5.5	80.1	Carcinógeno Tóxico Flamable	Líquido
Agua		Desionizada	0	100		Líquido

3.2. Purificación, Almacenamiento y Manejo de Materias Primas

Las sustancias fueron manipuladas y almacenadas de acuerdo a lo estipulado en el Reglamento Federal de Seguridad, Higiene y Medio Ambiente de Trabajo, Título segundo (Condiciones de Seguridad), Capítulo Sexto (Manejo, transporte y almacenamiento en general, materiales y sustancias químicas peligrosas), Artículos del 54 al 75. Para su uso y manipulación se prosiguió de acuerdo a lo estipulado en el Reglamento Federal de Seguridad, Higiene y Medio Ambiente de Trabajo, Título tercero (Condiciones de Higiene), Capítulo Tercero (Sustancias químicas contaminantes sólidas, líquidas o gaseosas), Artículos 82, 83 y 84. Ver anexos 1 y 2.

3.2.1. Purificación y Almacenamiento de Líquidos

La N,N-dimetilformamida, la piridina, el anhídrido acético y los medios de orientación (THF, dioxano, cloroformo, tetracloroetano, isopropanol, m-cresol, etanol, metanol y agua) fueron utilizados sin aplicarles ningún proceso de purificación ya que el grado de pureza que tenían era suficiente para los fines de la presente tesis. En cuanto a su almacenamiento, la N,N-dimetilformamida se conservó en un frasco de vidrio color ámbar de doble tapa con sitios moleculares en el interior de 4Å de diámetro de poro para eliminar la humedad remanente. La piridina, el anhídrido acético y la N,N-dimetilformamida fueron almacenados en

botellas de vidrio color ámbar ya que son sustancias fotosensibles y se corre el riesgo de que sufran degradación.

3.2.2. Purificación y Almacenamiento de Dianhídrido Piromelítico

El dianhídrido piromelítico fue recristalizado disolviéndolo en anhídrido acético manteniendo una relación de 1:4 en peso. Se calentó la mezcla hasta ebullición observando una solución homogénea manteniendo una agitación continua.

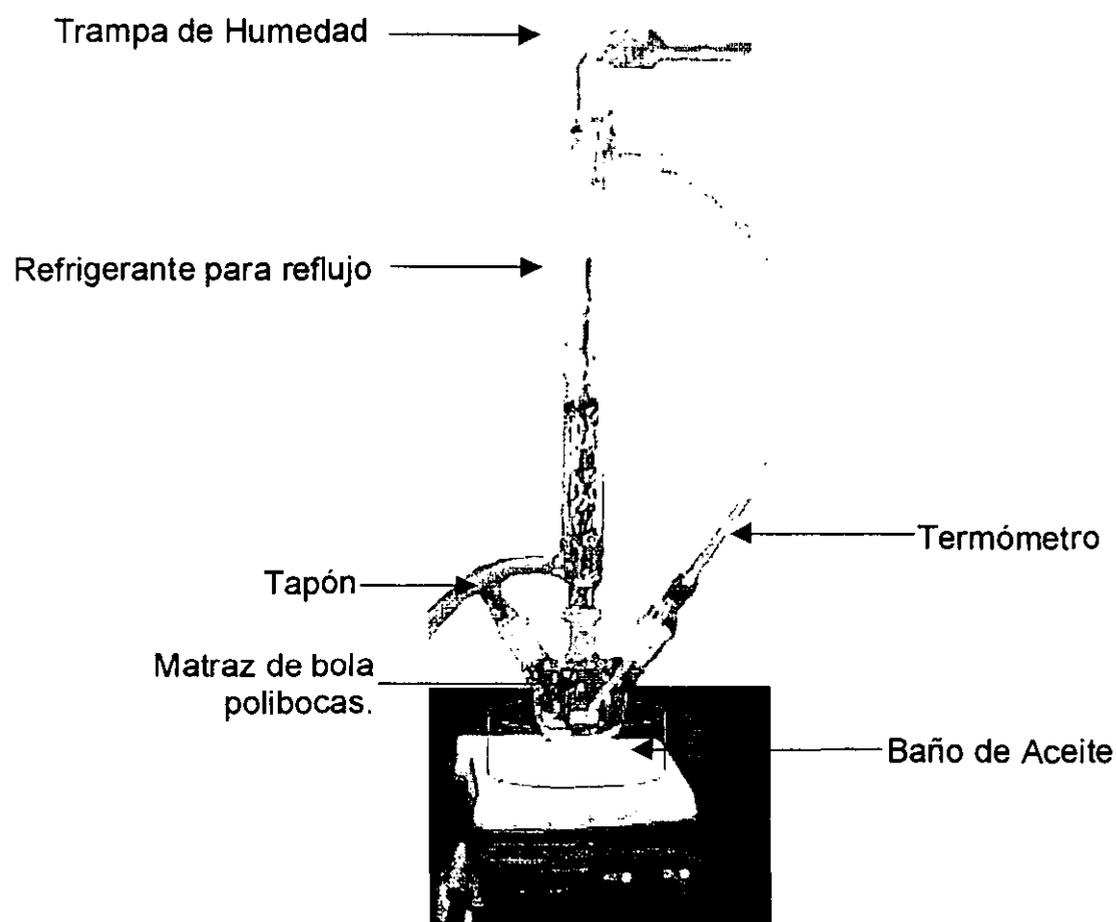


Figura 19. Sistema de recristalización.

Posteriormente, se filtró en caliente para eliminar impurezas, y se dejaron reposar las aguas madres a temperatura ambiente y se observó la formación de cristales de dianhídrido piromelítico. Después de un reposo de aproximadamente 8hrs, se filtró nuevamente la mezcla para recuperar los cristales mediante una nueva filtración. Posteriormente, los cristales son colocados en una ampollita y secados a una presión reducida de 6.2×10^{-2} Torr y calentando a una temperatura entre 50-150°C hasta el observar que el peso se mantiene constante.

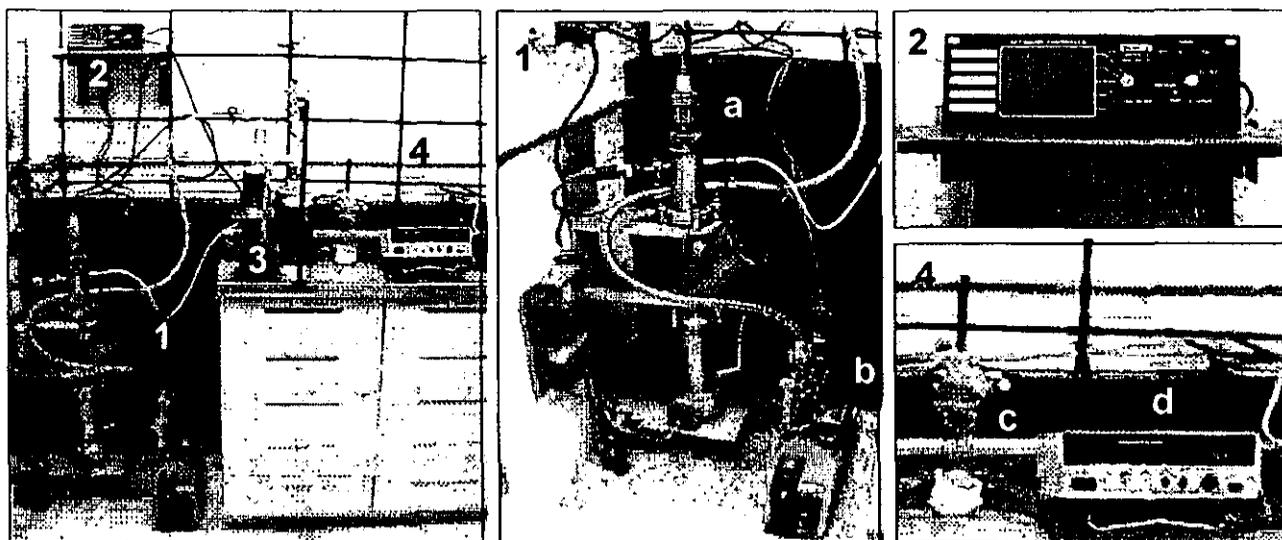


Figura 20. Sistema de vacío. 1. Bombas de vacío: a) Bomba de difusión, b) Bomba mecánica. 2. Controlador de vacío. 3. Trampas de nitrógeno. 4. Sistema de calentamiento: c) Sublimador o ampollita con mantilla de calentamiento, d) Controlador de temperatura.

Finalmente, se sublimó el anhídrido piromelítico a una temperatura, inferior a la de su punto de fusión, de 215°C con un vacío de 1×10^{-4} Torr. Una muestra de los cristales obtenidos fueron fundidos para medir su punto de fusión y tener una idea de su pureza. El punto de fusión fue de 286.3°C.

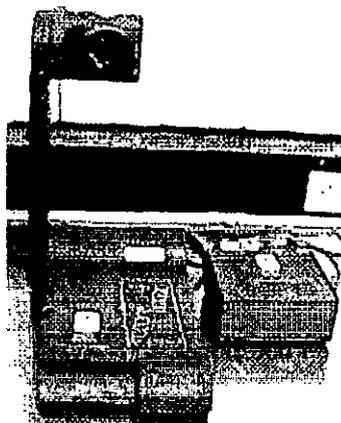


Figura 21. Equipo para medir el punto de Fusión marca Electrothermal.

Los cristales de dianhídrido piromelítico finalmente fueron almacenados al vacío en una ampolleta para evitar una posible degradación.

3.2.3. Purificación y Almacenamiento de Bencidina

La bencidina fue recristalizada en etanol manteniendo una relación 1:4 a una temperatura de 60°C filtrando la mezcla caliente y dejando reposar las aguas madres a temperatura ambiente. Después de aproximadamente 8 horas se filtraron las aguas madres para recuperar los cristales obtenidos.

Los cristales obtenidos se secaron al vacío en una ampolleta y secados a una presión reducida de 6.2×10^{-2} Torr, con un calentamiento de 50 a 100°C hasta observar que el peso se mantenía constante. Posteriormente, se sublimó a una temperatura, inferior a la de su punto de fusión, de 120°C y con un vacío de 1×10^{-4} Torr.

Posteriormente, se midió el punto de fusión de los cristales de bencidina obtenidos como producto del proceso de purificación el cual fue de 128.1°C.

Los cristales de bencidina fueron finalmente almacenados al vacío en una ampollita para evitar posibles descomposiciones con el ambiente.

3.3. Síntesis del poli(ácidoámico) (PAA)

El precursor de la poliimida deseada (PMDA-B) se prepara mediante una reacción de policondensación llevada a cabo entre el dianhídrido piromelítico y la bencidina. Las condiciones de reacción fueron 0°C de temperatura y agitación continua durante cuatro horas. Posteriormente, dos horas de agitación a temperatura ambiente. A continuación, se muestra la ecuación de la reacción química que se lleva a cabo.

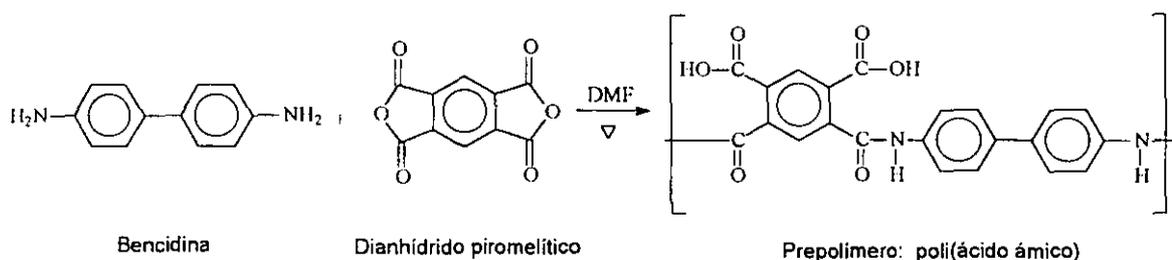


Figura 22. Ecuación química del proceso de policondensación.

El mantener una baja temperatura es importante ya que de esta forma se desfavorecen las reacciones secundarias que ocurren entre el dianhídrido piromelítico y la bencidina propiciando de esta manera la conversión final de la

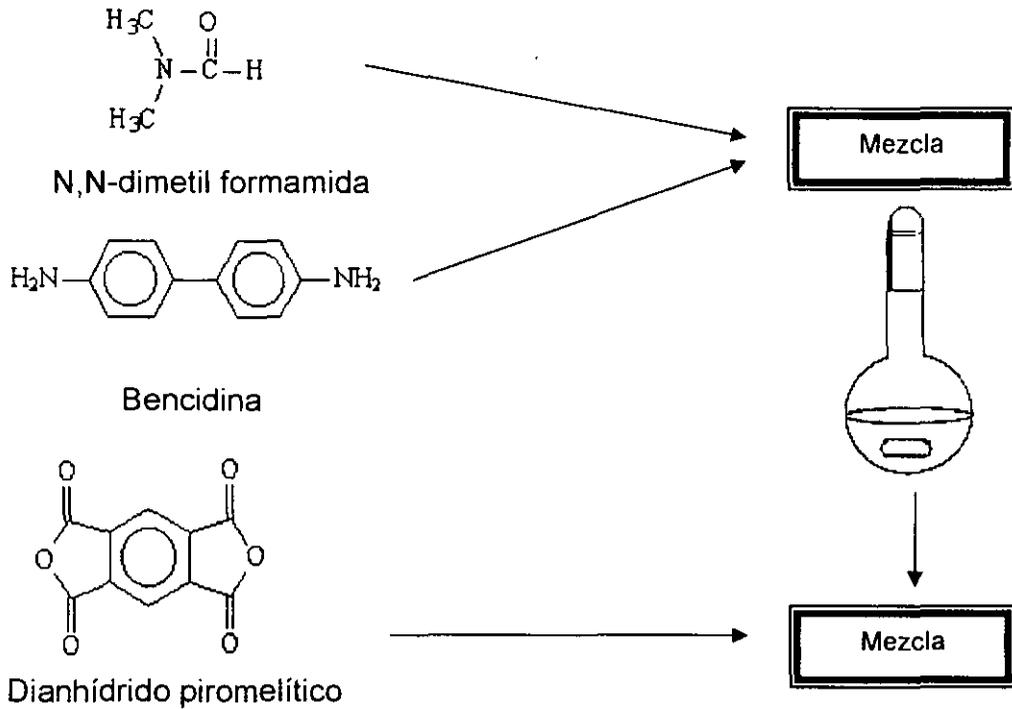
reacción principal. Esto se debe a que la reacción es de tipo exotérmica por lo que se produce un aumento en la temperatura del sistema y las velocidades de las reacciones que se llevan a cabo (principal y secundarias) aumentan por ser directamente proporcionales a la temperatura.

Así, al enfriar el sistema, mediante un baño de hielo, se disminuye la velocidad de reacción haciendo casi despreciables las expresiones cinéticas de las reacciones secundarias, favoreciendo de esta forma la cinética de la reacción principal, aumentando la conversión del producto deseado y obteniendo un prepolímero de alto peso molecular.

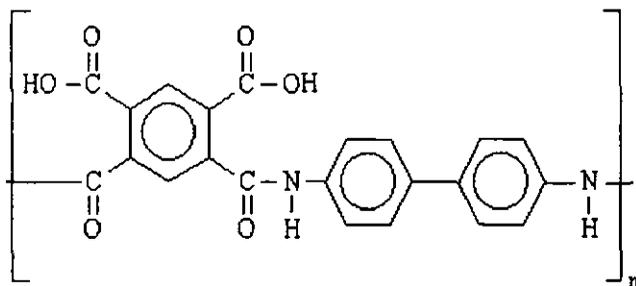
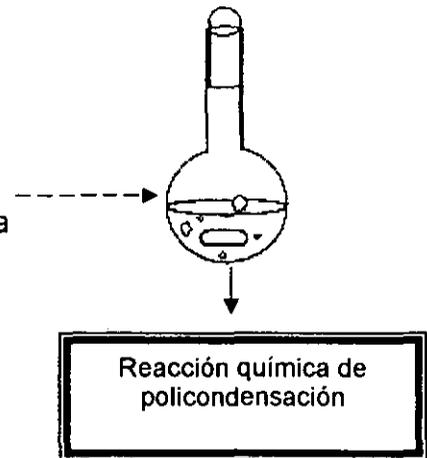
A continuación, se explicará el método experimental. En un matraz de bola se disuelve la bencidina en N,N-dimetilformamida y posteriormente el dianhídrido piromelítico en cantidades equimolares,. La forma de agregar los reactivos es importante ya que el anhídrido piromelítico es mucho mas inestable que la bencidina y al ser agregado después se reduce el tiempo de descomposición y se espera que reaccione directamente con la bencidina antes de ser hidrolizado.

Posteriormente, la mezcla de reacción (10% en sólidos) se sumerge en un baño de hielo para disminuir la temperatura hasta 0°C.

A continuación, se muestra el diagrama de flujo de la síntesis del prepolímero.



Se agrega el dianhídrido piromelítico en forma de terrones para controlar la velocidad de reacción y con esto evitar que la temperatura del sistema aumente demasiado ya que la reacción es exotérmica. Un aumento en la temperatura propiciaría un incremento en la conversión de las reacciones secundarias aumentando la cantidad de productos no deseados degradando la calidad del polímero esperado. Debe haber agitación vigorosa para incrementar la transferencia de calor y de masa.



Prepolímero poli(ácido ámico)

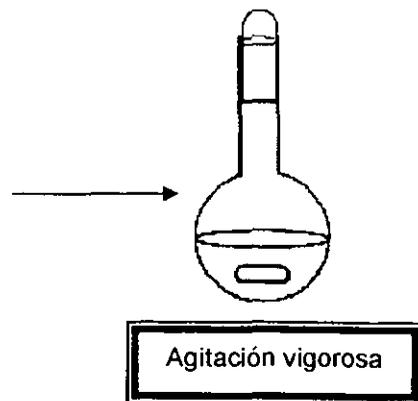


Figura 23. Diagrama de flujo de la síntesis del prepolímero.

Posteriormente, el poli(ácido ámico) fue preparado en forma de película para lo cual se utilizó una barra metálica con superficie altamente pulida y un vidrio perfectamente limpio y sin ralladuras. Se colocó parte de la solución sobre el vidrio y posteriormente fue esparcida homogéneamente sobre la superficie del mismo. Finalmente, la capa de polímero fue secada en una estufa de vacío a una presión reducida de 25psia calentando a 60°C durante dos horas. Posteriormente, la película formada se desprende cuidadosamente con una navaja y pinzas.

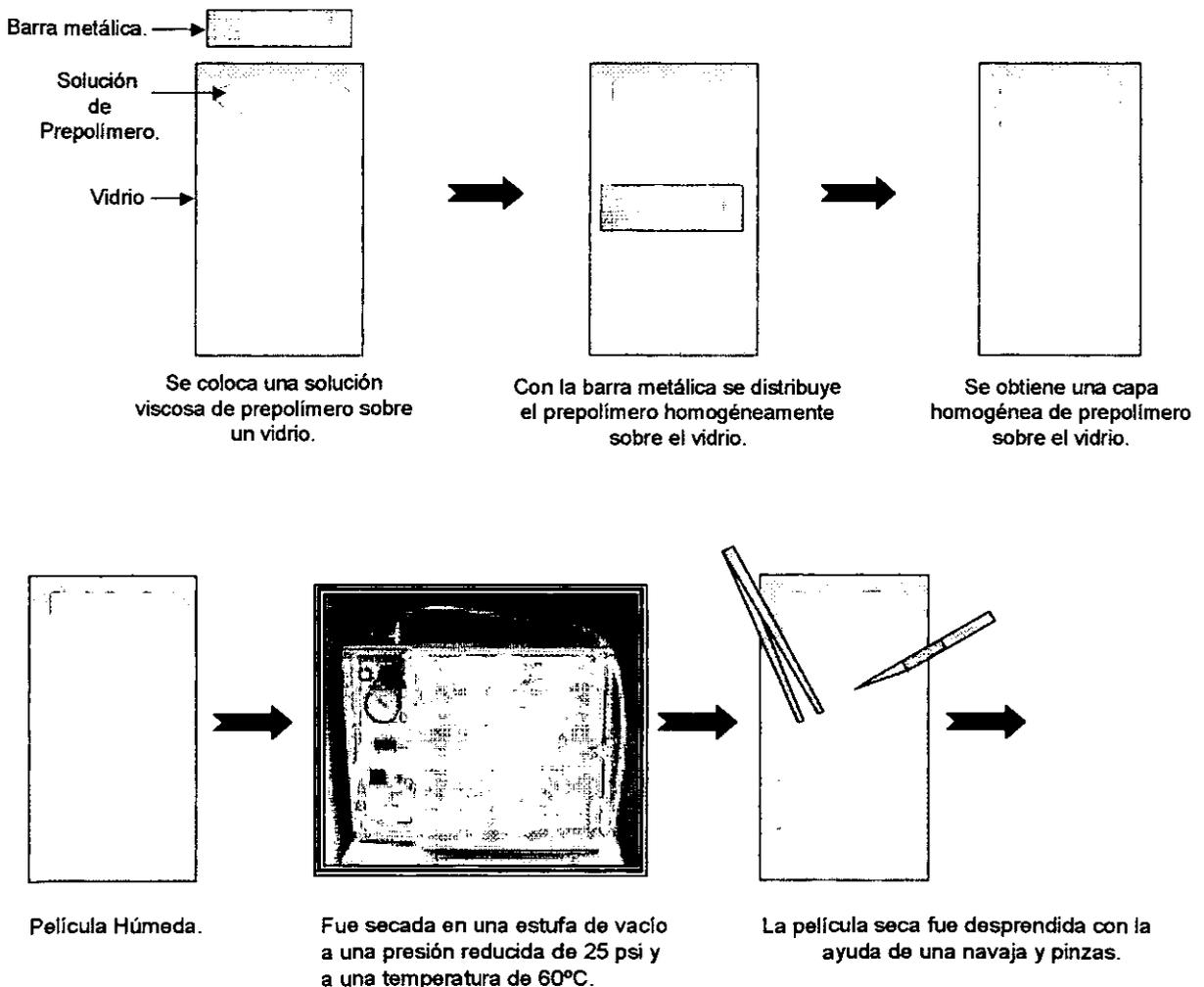


Figura 24. Pasos para la preparación de la película de poli(ácido ámico).

El espesor de la película puede ser controlado mediante la profundidad del pulido de la barra de acero inoxidable utilizada para distribuir la solución viscosa del prepolímero sobre el vidrio. De tal forma se obtuvieron películas con espesores comprendidos entre 60 y 5 μm mediante las barras de acero que se disponen.

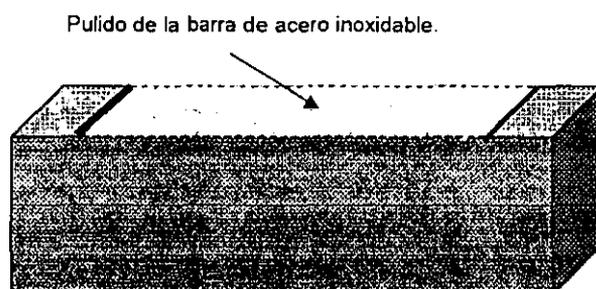


Figura 25. Esquema de la barra de acero usada para establecer el espesor de la película polimérica.

Para cada tipo de prueba de caracterización existe un espesor adecuado, por lo que es importante saber escoger la barra de acero adecuada para la preparación de las muestras de películas poliméricas. En el caso de muestras para orientación se utilizaron películas con un espesor entre 30 y 40 μm de 20x100mm. Los espesores fueron medidos con un micrómetro marca Mitutoyo.

3.4. Proceso de Orientación de la película polimérica

El proceso de orientación se realizó en dos películas de poli(ácido ámico) y en una poliimida obtenida por imidación química, con la finalidad de estudiar el efecto del método de síntesis sobre las propiedades mecánicas de las poliimidias tipo vara obtenidas. Los métodos de síntesis considerados fueron:

- Imidación Térmica posterior a la orientación de el poli(ácido ámico).
- Imidación Química posterior a la orientación de el poli(ácido ámico).
- Orientación de la poliimida PMDA-B obtenida por la Imidación Química.

El procedimiento para realizar la orientación fue exactamente el mismo en los tres métodos de síntesis por lo cual solamente se describe el proceso general de orientación que se realizó en esta tesis.

La orientación de una película polimérica, consiste en un ultraestiramiento del polímero bajo un medio líquido en el cual las macromoléculas son dispuestas en la dirección de la fuerza ejercida durante el proceso. En la presente tesis se utilizó un dispositivo fabricado en Rusia, consiste de dos mordazas una fija y otra que puede ser móvil mediante un tornillo.

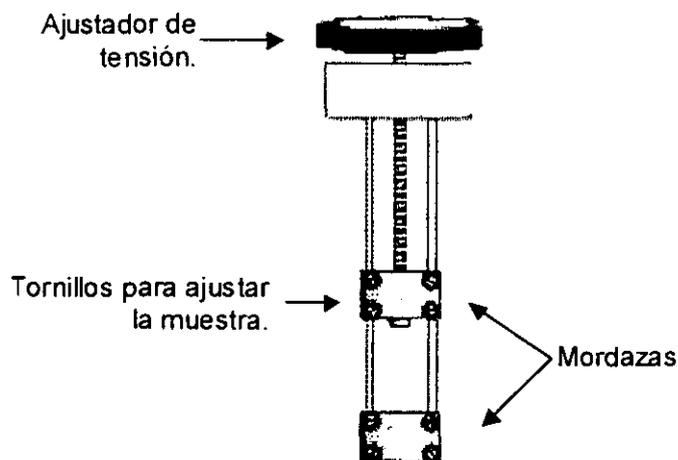


Figura 26. Esquema del tensor para orientar películas poliméricas.

El dispositivo fue introducido en un matraz Erlen Meyer que contenía un solvente. Para determinar el tipo de medio adecuado para obtener la mayor orientación posible se probó con diferentes solventes. Los solventes utilizados fueron THF, dioxano, cloroformo, tetracloroetano, isopropanol, m-cresol, etanol, metanol y agua. En el siguiente esquema se muestra el sistema completo de orientación.

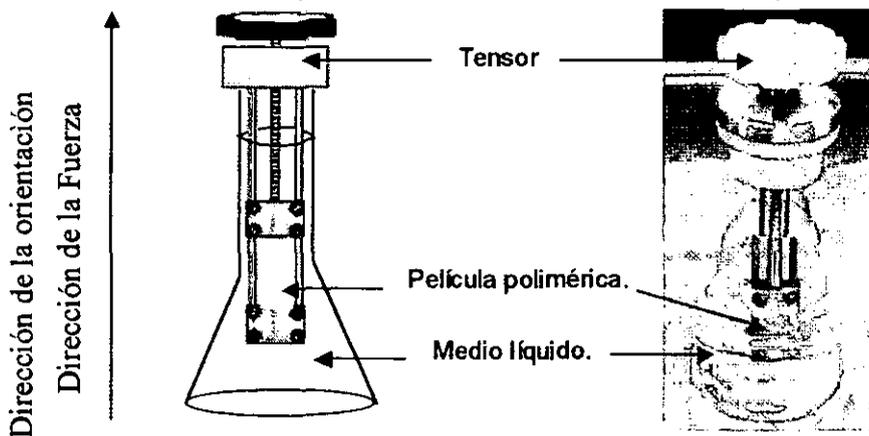


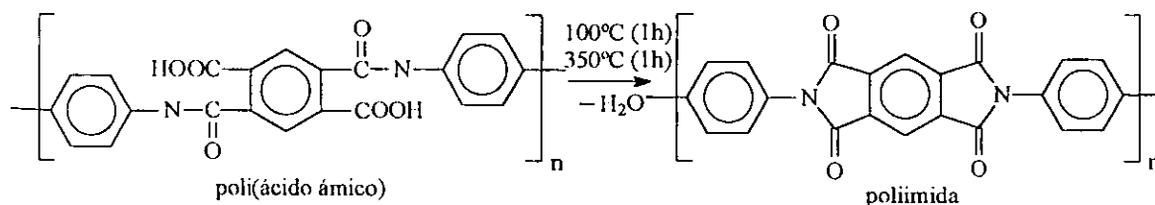
Figura 27. Sistema para orientar película poliméricas.

3.5. Síntesis de la poliimida PMDA-B a partir del poli(ácido ámico)

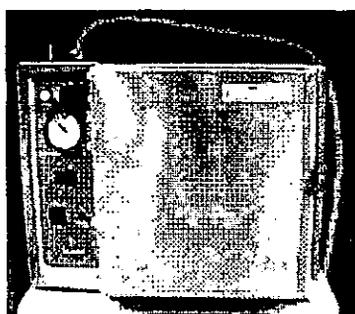
Las películas de poli(ácido ámico) fueron convertidas a poliimida mediante los métodos de imidación térmica y química. Se describirá como fueron desarrollados cada uno de los procesos de imidación.

3.5.1. Síntesis por imidación térmica

El método de síntesis por imidación térmica consiste en el calentamiento de una película de poli(ácido ámico) a alta temperatura, de acuerdo a la siguiente reacción.



La película de poli(ácido ámico) se calentó a 100°C durante una hora aproximadamente. Para realizar este calentamiento se utilizó una estufa de vacío marca Cole Parmer (Figura 28 inciso a). Posteriormente, se realiza un nuevo tratamiento calentando a 350°C durante 1 hora para garantizar una conversión completa del poli(ácido ámico) a la poliimida deseada. El vacío fue generado mediante una bomba mecánica marca Alcatel (Figura 28 inciso b).



(a)



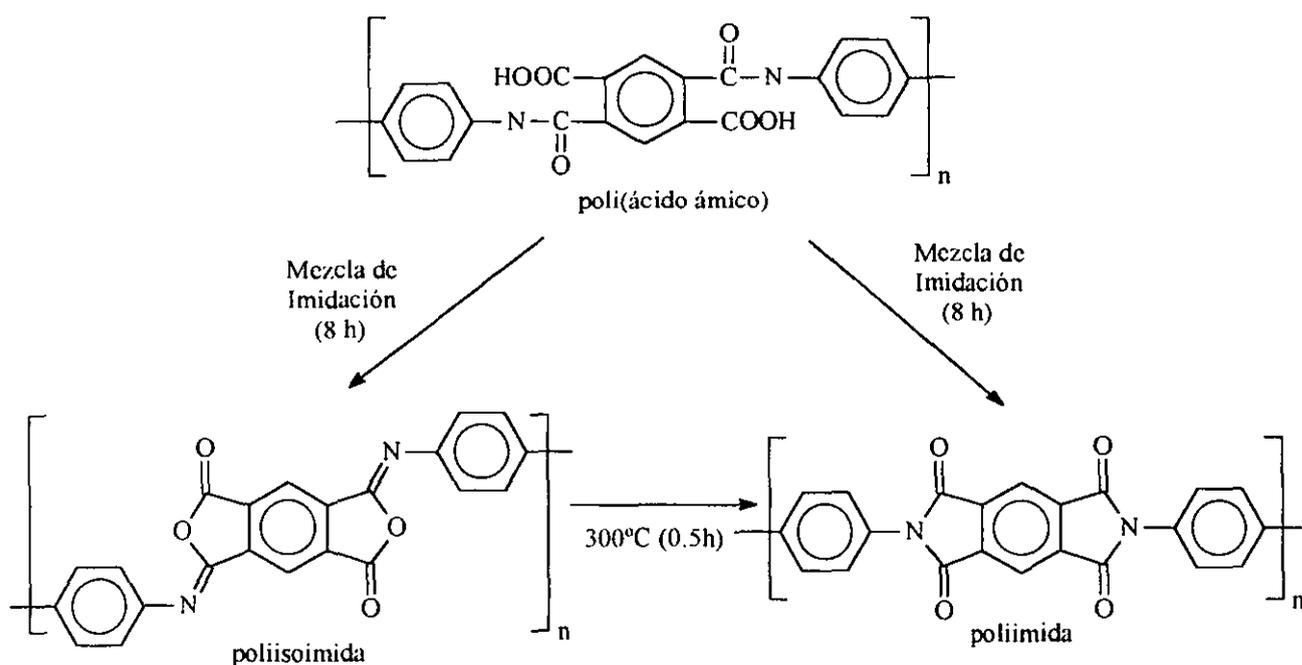
(b)

Figura 28. (a) Estufa de vacío marca Cole Parmer y (b) Bomba mecánica de vacío marca Alcatel.

3.5.2. Síntesis por imidación química

La imidación química consiste en la inmersión del poli(ácido ámico) en una mezcla de anhídrido acético, piridina y Benceno (1:1:2) a temperatura ambiente durante 8 horas. Todo lo anterior se realizó con extremo cuidado debido a la naturaleza de los solventes y bajo la protección de la campana extractora. La

mezcla de imidación química fue almacenada en un recipiente de plástico con tapa hermética. Durante la ciclodeshidratación química se obtiene un subproducto indeseado llamado poliisoimida por lo que debe realizarse un tratamiento térmico posterior para propiciar la conversión tanto de poliisoimida como de poli(ácido ámico) remanente a poliimida. El tratamiento térmico consiste en calentar la película a 350°C durante una hora usando vacío proporcionado mediante una bomba de vacío acoplada al horno de vacío. La ecuación química representativa de este proceso se muestra a continuación:



3.6. Caracterización de las poliimidas PMDA-B sintetizadas por las distintas rutas de síntesis

Cada una de las películas fue caracterizada mediante difracción de rayos X de ángulo amplio y pruebas mecánicas de tensión con el fin de estudiar el efecto

del método de síntesis en la estructura y en las propiedades mecánicas de los polímeros obtenidos.

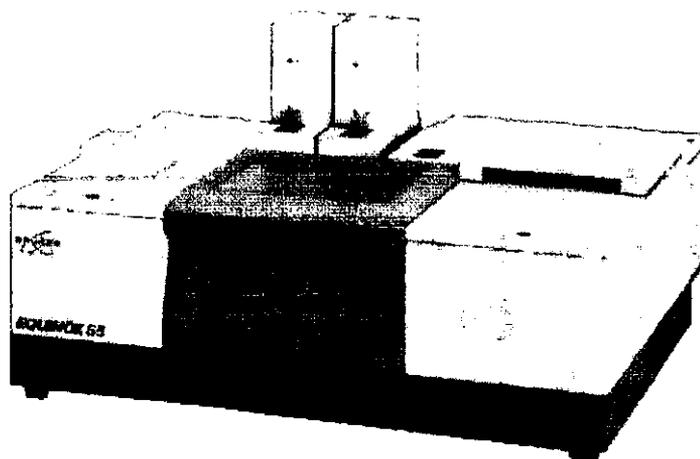
En total se obtuvieron 6 películas poliméricas, cada una con diferentes rutas de síntesis y/o tratamientos posteriores, las cuales son:

- Película de poli(ácido ámico), sin conversión a poliimida, orientado y no orientado.
- Película de PMDA-B obtenida por imidación térmica, a partir de PAA orientado, con un tratamiento térmico posterior a 350°C durante 1 hora.
- Película de PMDA-B obtenida por imidación química, a partir de PAA orientado, sin ningún tratamiento térmico posterior.
- Película de PMDA-B obtenida por imidación química y estirada sin ningún tratamiento térmico posterior.
- Película de PMDA-B obtenida por imidación química y estirada con un tratamiento térmico posterior a 350°C durante 1 hora.

3.6.1. Análisis por espectroscopía de infrarrojo para determinar estructura y grado de imidación de los polímeros sintetizados

Para confirmar la estructura química de los polímeros sintetizados se realizó una caracterización por espectrofotometría infrarroja con un espectrofotómetro marca Bruker, modelo Equinox 55.

Este equipo se encuentra acoplado a una PC marca Gateway operado mediante un software llamado Opus mediante el cual se calibra el equipo previo a la medición para eliminar posibles errores por humedad del ambiente, cambios de temperatura y con esto incrementar la precisión de la lectura. Posteriormente, se les dió formato a los espectros mediante el programa llamado CHEMWINDOW (desarrollado por Bio-Rad Laboratories). A continuación se muestra una imagen del espectrofotómetro de IR utilizado en el presente estudio.



Las estructuras químicas de los polímeros obtenidos se analizaron mediante el análisis de los espectros de IR a partir de las bandas características de las poliimidas estudiadas desde 1979 por Hatsuo Ishida.²⁴

Los contenidos de imida (grado de imidación) fueron medidos utilizando la absorbancia de la banda característica de imida IV a 724 cm^{-1} normalizada a la absorbancia interna estándar de 1010 cm^{-1} . Se eligió la banda de segmento aromático de 1010 cm^{-1} ya que permanece sin variación a lo largo del procesamiento de las películas.

Consecuentemente, se observó la absorbancia de la banda más intensa y característica de la imida, nombrada vibración asimétrica de la Imida IV, a la temperatura máxima de imidación (cuando ya no se observa variación al incrementarse la temperatura). Dicho valor dividido entre la absorbancia de la banda de normalización da el máximo grado de imidación que se considerará como 100% (comúnmente se requiere por lo menos 0.5h a 300°C). La misma relación se obtuvo con las intensidades que se presentaron a menores temperaturas. Estas relaciones se compararon con la correspondiente al 100% para obtener los porcentajes de imidación parcial.

$$\% \text{ Imidación} = \frac{(I_{ix})(I_{R100})}{(I_{i100})(I_{Rx})}$$

Donde:

I_{ix} = Intensidad de la banda de imida de la muestra

I_{Rx} = Intensidad de la banda de referencia de la muestra

I_{i100} = Intensidad de la banda de imida de una película con 100% de grado de imidación (Calentada a 350°C durante 1 horas)²⁵

I_{R100} = Intensidad de la banda de referencia de una película con 100% de grado de imidación (Calentada a 350°C durante 1 horas)²⁵

El factor de orientación f de las películas de PMDA-B orientadas uniaxialmente fue estimado por el radio de dicroísmo R de las bandas características de imida tanto a 1780 ($\nu_{C=O}$, en fase) como a 724 cm^{-1} ($\nu_{CO-N-CO}$, imida IV) usando la siguiente ecuación:

$$f = \frac{(R-1)(R_0+2)}{(R_0-1)(R+2)}$$

donde R es el radio dicroico medido de la banda de absorción investigada y R_0 es el radio dicroico del polímero perfectamente uniaxialmente orientado. Los valores de R_0 fueron calculados como describe R.D.B. Fraser ¹⁸ tomando en cuenta la mutua perpendicularidad de la transición de momentos para las bandas a 1780 y 724 cm^{-1} .¹⁹

El espectro de FT-IR fue tomado por transmisión, en películas con un espesor entre 3 y 5 μm , usando un espectrofotómetro Bruker Equinos 55 equipado con un polarizador Grasby Specac.

3.6.2. Pruebas de cristalinidad por difracción de rayos X de ángulo amplio

Mediante el uso del equipo de difracción de rayos X es posible analizar la orientación de las cadenas en regiones amorfas y estimar la distancia promedio entre las mismas. Los polímeros obtenidos por presentar orientación pueden ser estudiados por este método. Para fines de la presente tesis este estudio fue realizado únicamente cualitativamente.

3.6.2.1. Descripción y Configuración del equipo

Los estudios de rayos X en este trabajo fueron realizados mediante la técnica conocida como difracción de rayos X de ángulo amplio con el fin de determinar el grado de orientación de las películas poliméricas sintetizadas por los diferentes métodos.

El equipo de difracción de rayos X de ángulo amplio debe ser configurado como se muestra en la figura 29 para poder ser utilizado en la toma de fotografías de rayos X de una película polimérica.

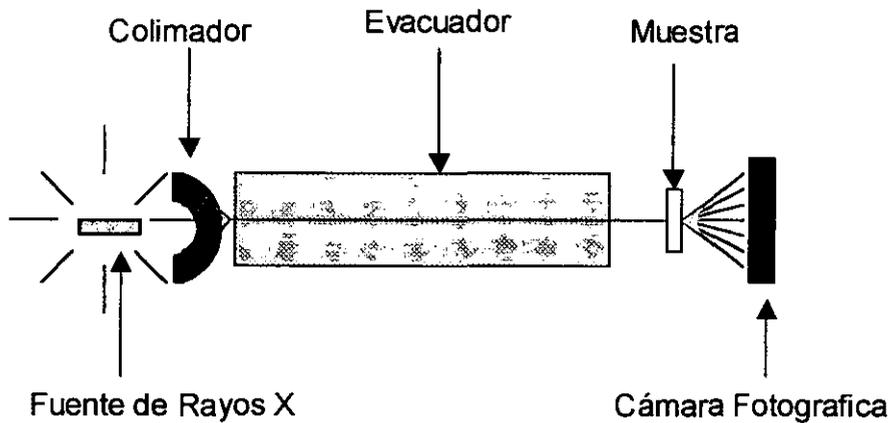


Figura 29. Dibujo esquemático del equipo para tomar fotos de Rayos X.

3.6.2.2. Preparación de la muestra

Las películas fueron colocadas en porta muestras (Figura 30) y dispuestas de tal forma que el eje de la película sea normal al rayo X de incidencia. Por seguridad al depositar el porta muestras en el equipo debe cerciorarse que la fuente de rayos X este apagada.

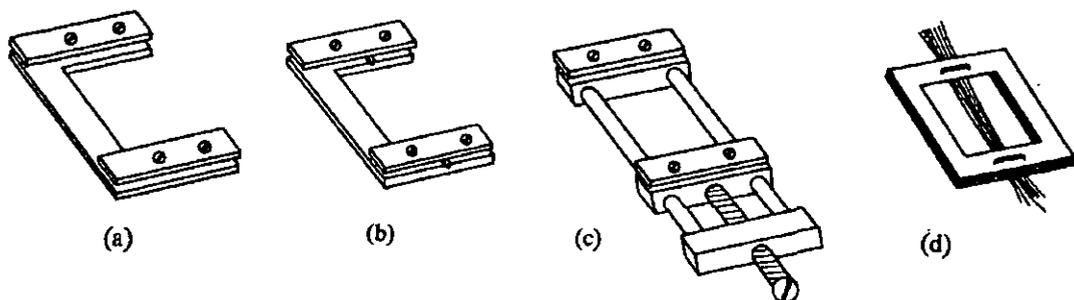


Figura 30. Tipos de porta muestras disponibles en el mercado.

En la figura 31 se muestra la forma como debe ser colocada la película en relación al rayo X de incidencia y se observa la geometría de la difracción de los rayos X al pasar a través de la película y el como son registrados en la película fotográfica.

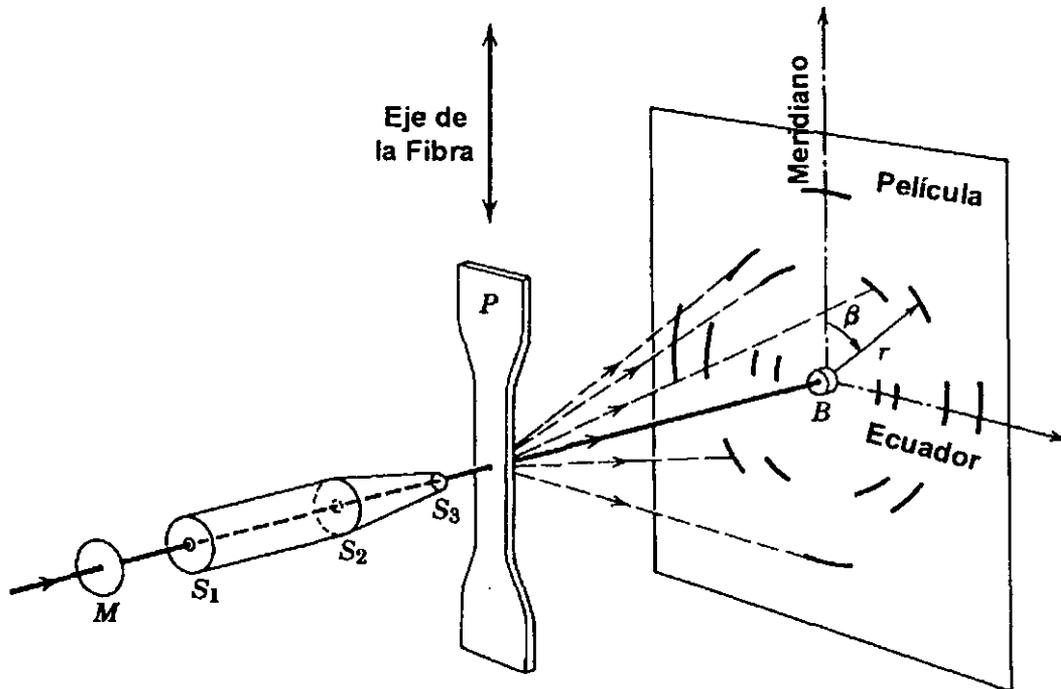


Figura 31. Esquema con perspectiva de la geometría de la difracción de muestras con orientación axial (fibras o películas orientadas).

3.6.2.3. Procedimiento para tomar la fotografía de rayos X

Una vez ya dispuesta la muestra en el equipo de rayos X se enciende la fuente de rayos X y se cerciora que la muestra se encuentre alineada con el rayo X. Se expone la película al rayo X durante aproximadamente 2 horas con el fin de que el tiempo de exposición sea el suficiente para lograr una fotografía nítida.

Después se procede al revelado de la fotografía el cual es bastante rápido y sencillo debido a que la cámara utilizada es polaroid por lo que simplemente se siguen los pasos descritos en el instructivo de la película para finalmente obtener la foto de rayos X de nuestra muestra.

3.6.3. Medición de la viscosidad inherente del polímero

La viscosidad fue medida para el poli(ácido ámico) ya que por ser soluble en DMF permite la medición de la viscosidad inherente utilizando un viscosímetro Ubbelohde capilar. El poli(ácido ámico) presentaba una consistencia melosa. La técnica es bastante sencilla, simplemente se toma el tiempo que tarda la solución del polímero en atravesar un bulbo y la que tarda el solvente puro en hacerlo. Posteriormente, usando la siguiente ecuación se calcula la viscosidad inherente:

$$\eta_{inh} = \frac{\ln(\theta_{solución} / \theta_{disolvente})}{C}$$

Siendo:

η_{inh} = viscosidad inherente (dL/g)

$\theta_{solución}$ = tiempo que tarda la solución en atravesar el bulbo

$\theta_{disolvente}$ = tiempo que tarda el disolvente puro en atravesar el bulbo

C = concentración de la disolución (0.5g/dL)

3.6.4. Pruebas mecánicas y medición del módulo de Young

Con el fin de evaluar las propiedades mecánicas de los polímeros obtenidos y después poder compararlas con las de polímeros comerciales es requerido

medir el módulo de Young. Para esto se utilizó una maquina universal de tracción marca INSTRON el cual es un equipo diseñado con este fin.

3.6.4.1. Preparación de la muestra

De una película de poliimida se corta una tira delgada en el mismo sentido de la orientación de las cadenas poliméricas y se monta en mordazas especiales del INSTRON. Se instalan las mordazas en el equipo de tal forma que la película se encuentre extendida. En el caso que se requiera calentamiento puede ser montada una celda de calentamiento en el equipo, la cual debe ser llevada a la temperatura deseada antes de comenzar las pruebas.



(a)



(b)

Figura 32. Equipo para la medición de módulos de Young (a) INSTRON, (b) Celda de calentamiento.

3.6.4.2. Manejo del equipo.

Posteriormente, se enciende el equipo estableciendo una velocidad continua de 0.5mm/min y se prende la graficadora para registrar la deformación de la película en función del esfuerzo ejercido. La fuerza de tensión es medida mediante una celda de carga incorporada al equipo y de ser requerido se verifica que la temperatura de la celda se mantenga constante.

3.6.4.3. Cálculo del módulo de Young

Basándose en los datos medidos se calcula el módulo de Young. La fórmula que define el módulo de Young (Y) es:

$$Y = \frac{F/A}{\Delta L/L_0}$$

La fuerza (F) es una medida que ofrece la máquina universal de tracción, el área (A) es el área de la muestra en la cual se ejerce la fuerza (área = longitud * espesor), L_0 es la longitud inicial de la muestra y ΔL es la diferencia entre la longitud final e inicial de la muestra.

4. Resultados y Discusión

4.1. Optimización del proceso de purificación de monómeros para la reacción de policondensación y desarrollo de las condiciones ideales para la síntesis del poli(ácido ámico)

Con el fin de evaluar las perspectivas de desarrollo de nuevos tipos de fibras sintéticas con ultra alto módulo de Young y alta resistencia térmica, basadas en poliimidas aromáticas con estructura de esqueleto tipo vara, es preciso obtener polímeros con un alto peso molecular debido a la naturaleza de las pruebas utilizadas durante la caracterización del polímero.

En la síntesis de una poliimida la etapa crítica que determina el peso molecular del polímero es la reacción de policondensación en donde se sintetiza el prepolímero poli(ácido ámico).

Para lograr obtener el polímero con el mayor peso molecular es necesario comprender cuales son los factores que afectan su síntesis, así, encontrar las mejores condiciones de reacción. La ecuación química correspondiente al proceso de policondensación en estudio se muestra en la Figura 33.

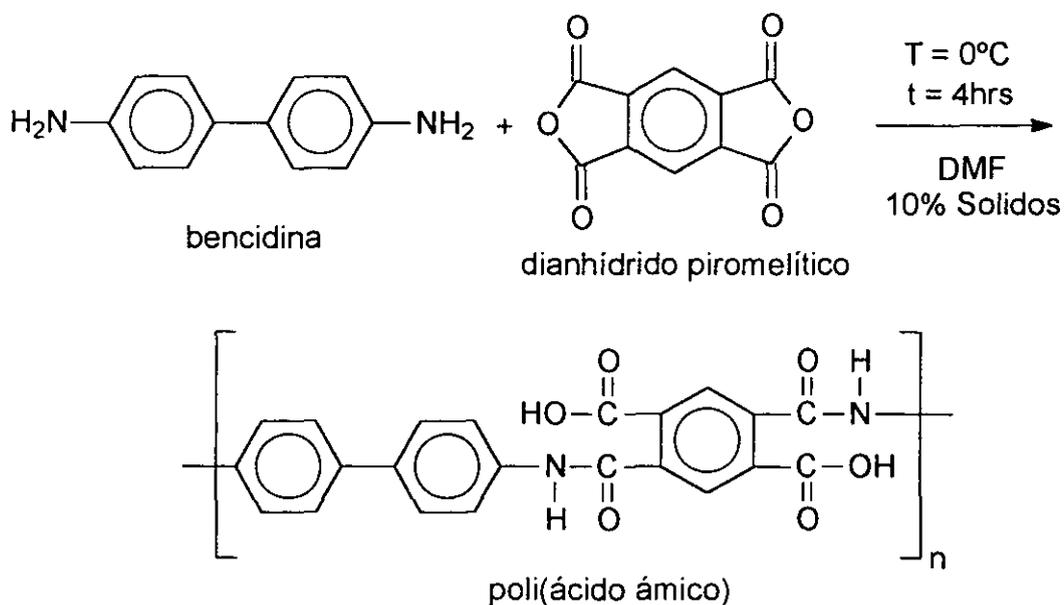


Figura 33. Reacción de policondensación para la síntesis del poli(ácido ámico) PAA.

La policondensación es una reacción química en la cual la calidad del producto se ve seriamente afectada por la estequiometría (de acuerdo a la teoría de inequivalencia de Flory), la temperatura, la concentración y el tiempo. Con el fin de asegurar la estequiometría de la reacción además de tener una depurada técnica en el pesado y manejo de los monómeros, es necesario que los monómeros tengan una pureza superior al 99%. Para obtener monómeros con una pureza superior se analizaron dos técnicas de purificación que fueron la recristalización y la sublimación.

Se realizó un primer intento de síntesis con los monómeros tal y como fueron adquiridos a pesar de tener una apariencia oscura. El resultado de la síntesis fue insatisfactorio obteniendo una solución con una viscosidad intrínseca de 0.3 y con

un color amarillo muy oscuro. La calidad del polímero obtenido no fue buena, ya que se formaron películas poliméricas muy frágiles, completamente inadecuadas para cumplir con los requerimientos de las pruebas a realizar posteriormente.

En base a estos resultados se decidió purificar las materias primas mediante sublimación, sin embargo, los monómeros obtenidos a pesar de mejorar en apariencia no mejoraron hasta el grado requerido ya que al medir su punto de fusión se observó que estaban alrededor de dos grados debajo de la temperatura de fusión esperada de acuerdo a la bibliografía²³ (para la bencidina fue de 126.2°C y para el dianhídrido piromelítico fue de 284.5°C).

Se utilizó una combinación de dos métodos de purificación, primero se empleó una serie de recristalizaciones y finalmente sublimación. Los monómeros obtenidos, además de ser de color blanco con apariencia cristalina, presentaron un puntos de fusión parecidos a los presentados en la literatura.²³

La bencidina obtuvo un punto de fusión de 128.1°C y el dianhídrido piromelítico de 286.3°C. Con esto se puede asegurar que los monómeros obtenidos tienen una pureza cercana al 100%. Con esta pureza y una técnica de pesado y manejo adecuada es posible asegurar la estequiometría de la reacción.

Con el fin de evitar el favorecer reacciones laterales que afecten la calidad del producto deseado, la reacción se realizó manteniendo la temperatura alrededor de los 0°C la cual es una temperatura que permite el desarrollo de la reacción de

policondensación y que a la vez inhibe las reacciones secundarias. La reacción de policondensación es una reacción exotérmica por lo cual, con el fin de evitar que se dispare la temperatura de la reacción, se agrega el dianhídrido piromelítico en forma de terrones para que, al disolverse poco a poco en el solvente, reaccione controlando la rapidez de la reacción.

Para favorecer la reacción de policondensación se mantuvo en todo momento una agitación vigorosa con el fin de incrementar la probabilidad de encuentro de las moléculas de dianhídrido piromelítico y de bencidina.

Se obtuvo una solución de prepolímero transparente de color amarillo claro. La estructura del polímero así como la pureza del mismo fue confirmada mediante un espectro de infrarrojo (ver Fig. 34).

El espectro muestra una banda ancha que va de $2700-3700\text{cm}^{-1}$ correspondiente al ácido carboxílico, a la amina y al grupo OH, así como otra banda en 1718cm^{-1} correspondiente al grupo carbonilo del ácido carboxílico, además de dos bandas una a 1661cm^{-1} y otra a 1550cm^{-1} correspondientes al carbonilo de la amida (amida I) y al enlace CO-NH de la amida (amida II) respectivamente. El espectro obtenido confirma una completa conversión ya que no se presenta la banda característica del anhídrido piromelítico (a 1860cm^{-1}) lo que hace inferir que este anhídrido reaccionó totalmente con la bencidina para formar el producto deseado. (Ver Fig.34)

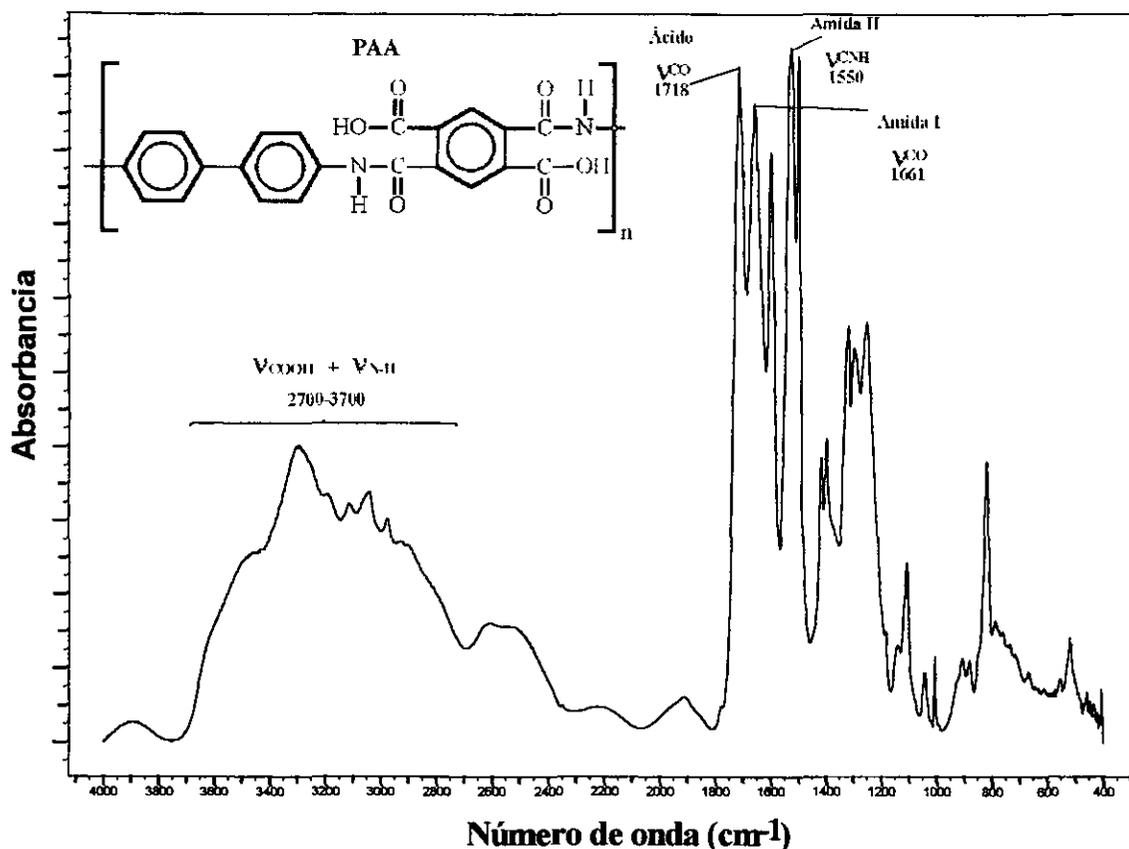


Figura 34. Espectro IR del poli(ácidoámico) obtenido (precursor de la poliimida PMDA-B).

El prepolímero obtenido tuvo una viscosidad inherente de 3.3dL/g lo que, de acuerdo a diversos artículos científicos, indica un peso molecular comprendido entre 50,000 y 100,000g/gmol el cual es un peso molecular adecuado para realizar procesos de orientación y de caracterización de propiedades mecánicas.

El peso molecular no fue medido de forma absoluta debido a que técnicas como cromatografía de permeación en gel no funcionan con el polímero utilizado en el presente estudio debido a la alta polaridad de las moléculas que requieren de columnas especiales no disponibles en el IIM (Instituto de investigaciones en

materiales) y además no puede ser usado el poliestireno como estándar debido a que su cadena es sumamente flexible y el polímero en estudio es sumamente rígido. Además, otras técnicas alternativas para la medición del peso molecular como la dispersión de luz son demasiado complicadas y podrían ser tema de estudio de futuras tesis.

El intervalo de pesos moleculares estimado en base a la viscosidad inherente, esta bastante bien tipificado para este tipo de polímeros y para los fines del estudio no es necesario conocer con precisión el peso molecular sino simplemente que presente propiedades físicas que permitan su procesamiento posterior de forma adecuada.

El prepolímero al ser procesado en forma de película presentó una excelente resistencia mecánica que permitió el estiramiento de la misma con el fin de orientarlo.

4.2. Estiramiento del precursor poli(ácido ámico)

Con el fin de desarrollar métodos de estiramiento efectivos para obtener el mayor grado de orientación en la poliimida PMDA-B se evaluarán diferentes sistemas de orientación. Primero, se realizará el estiramiento del precursor PAA en estado condensado y se evaluará su grado de orientación y cristalinidad mediante difracción de rayos X (WADXR).

Se realizó un intento de estiramiento de la película de poli(ácido ámico) en atmósfera de aire caliente a temperaturas comprendidas entre 20 y 80°C (utilizando la celda de calentamiento acoplada al Instron). Sin embargo, se demostró ineffectividad del método ya que la máxima razón de estiramiento fue 1.2 en todos los casos. La razón de estiramiento se define como L/L_0 donde L_0 es la longitud inicial y L la longitud final de la película.

Antes de la fractura, un área se tornó opaca. Al realizar una amplificación, utilizando un microscopio óptico, se reveló la formación de grietas superficiales con un tamaño entre 0.1 y 0.5 μm dispuestos en forma perpendicular a la dirección de la orientación (ver Fig. 35).

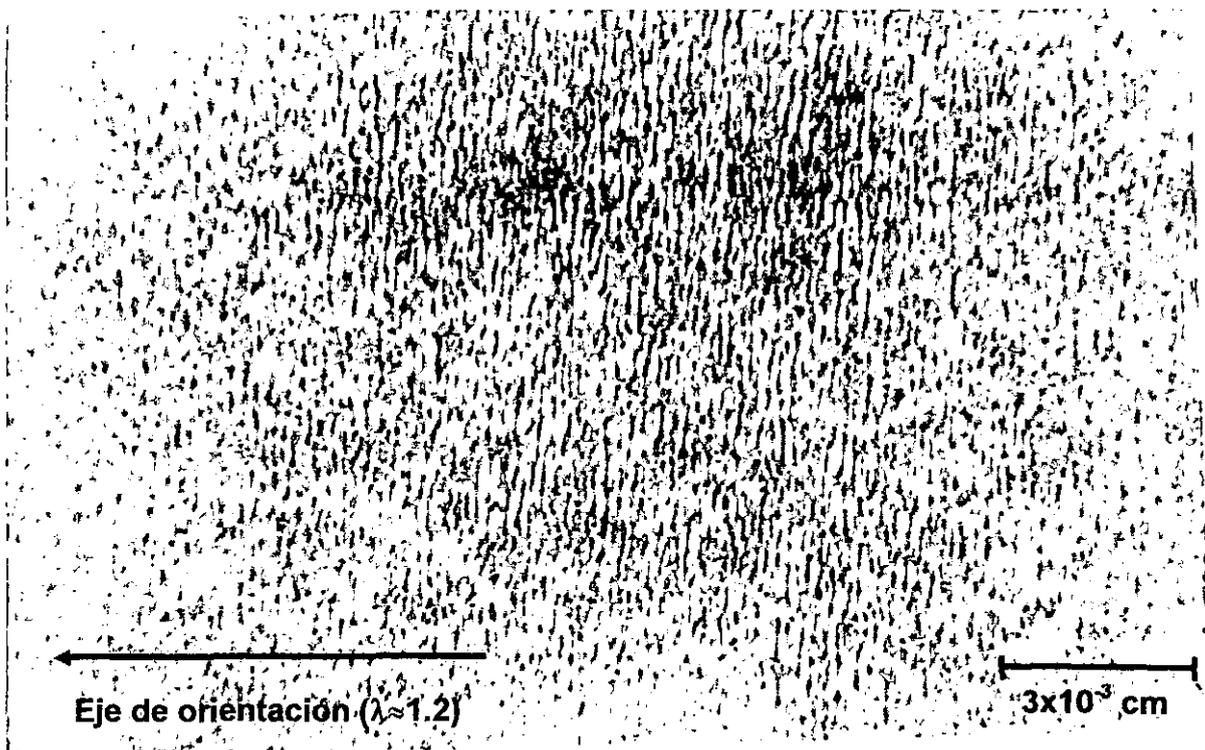


Figura 35. Amplificación de la película de poli(ácido ámico orientada en aire).

Al tomar una fotografía de rayos X (ver Fig. 36) se observa un halo disperso con ausencia de reflejos cristalinos y no hay indicación de orientación.

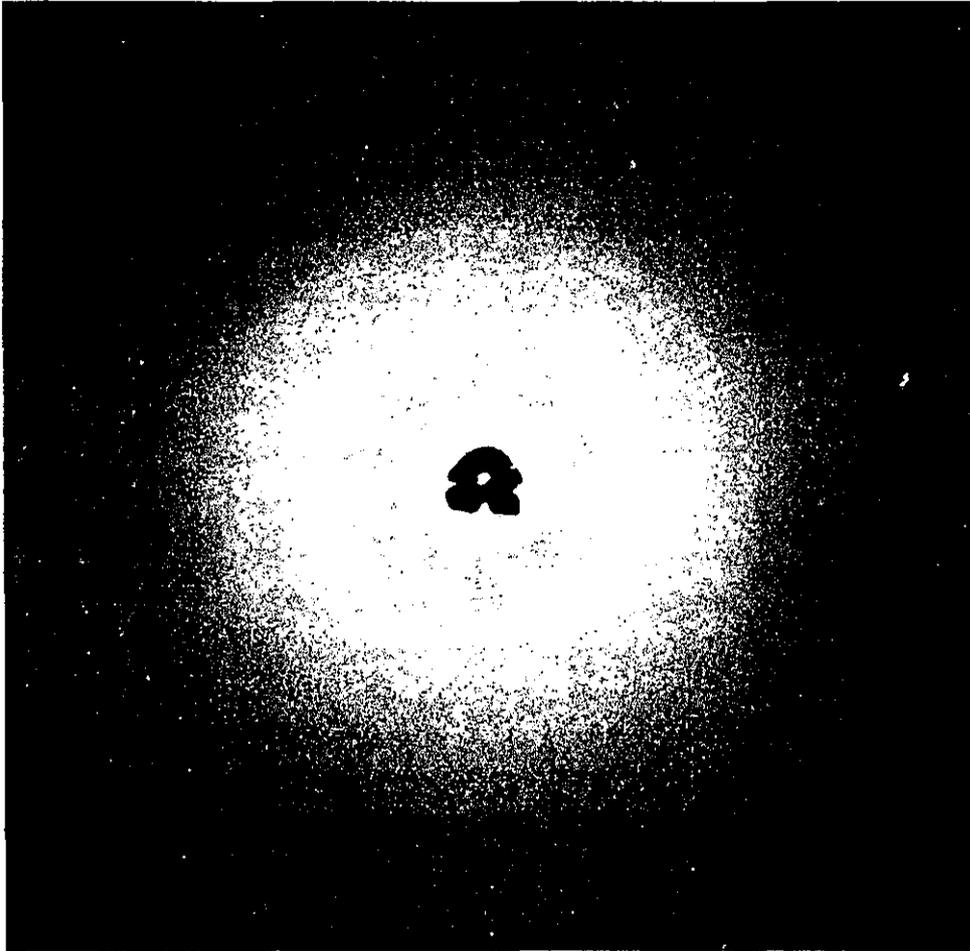


Figura 36. Foto WAXD de PAA isotrópico en atmósfera de aire a 20°C ($\lambda \approx 1.2$).

La ausencia de reflejos cristalinos denota una completa isotropía y hace evidente que al estirar el PAA en atmósfera de aire no se logra brindar orden a las macromoléculas comprendidas en la película estirada.

La deformación de las películas en medios líquidos normalmente ofrecen una mayor razón de estiramiento mostrando una deformación homogénea sin la formación de ningún tipo de cuarteadura superficial en todos los medios estudiados. Sin embargo, los disolventes relativamente fuertes, como el THF y el dioxano utilizados a temperatura ambiente, provocaron una fractura prematura de la películas a una elongación menor al 10%. La razón de estiramiento de 1.40 a 1.65 fue obtenida en solventes como m-cresol, cloroformo y tetracloroetano, y los más altos valores de razón de estiramiento fueron de 1.80, 1.95 y 2.10 obtenidos en sustancias polares como agua, etanol y metanol, respectivamente.

Los resultados obtenidos mediante las pruebas de orientación de los polímeros con diferentes medios (presentados en la Tabla 4) ofrecen como resultado que el proceso de estiramiento fue efectuado de la mejor forma utilizando metanol como medio obteniendo una razón de elongación de 2.1. Sin embargo, al utilizar metanol se corría riesgo de sufrir daños a la salud al manipularlo y ya que el etanol brinda resultados adecuados se optó por utilizar etanol como medio.

TABLA 4. Razón de estiramiento en cada medio de orientación utilizado.

MEDIO	Razón de estiramiento
THF	0
DIOXANE	1.10
CLOROFORMO	1.55
TETRACLOROETANO	1.65
ISOPROPANOL	1.25
m-CRESOL	1.40
ETANOL	1.95
METANOL	2.10
WATER	1.80

El análisis posterior fue efectuado en las muestras estiradas en etanol a una razón de 1.8 de su longitud inicial. La foto de difracción por rayos X de ángulo amplio (WAXD) resultante del precursor poli(ácido ámico) con una razón de estiramiento (λ) de 1.8 se muestra en la Figura 37, en donde se continúa viendo un halo disperso pero ahora acompañado de algunos reflejos suaves meridionales formando mesofases que indican orden unidimensional.

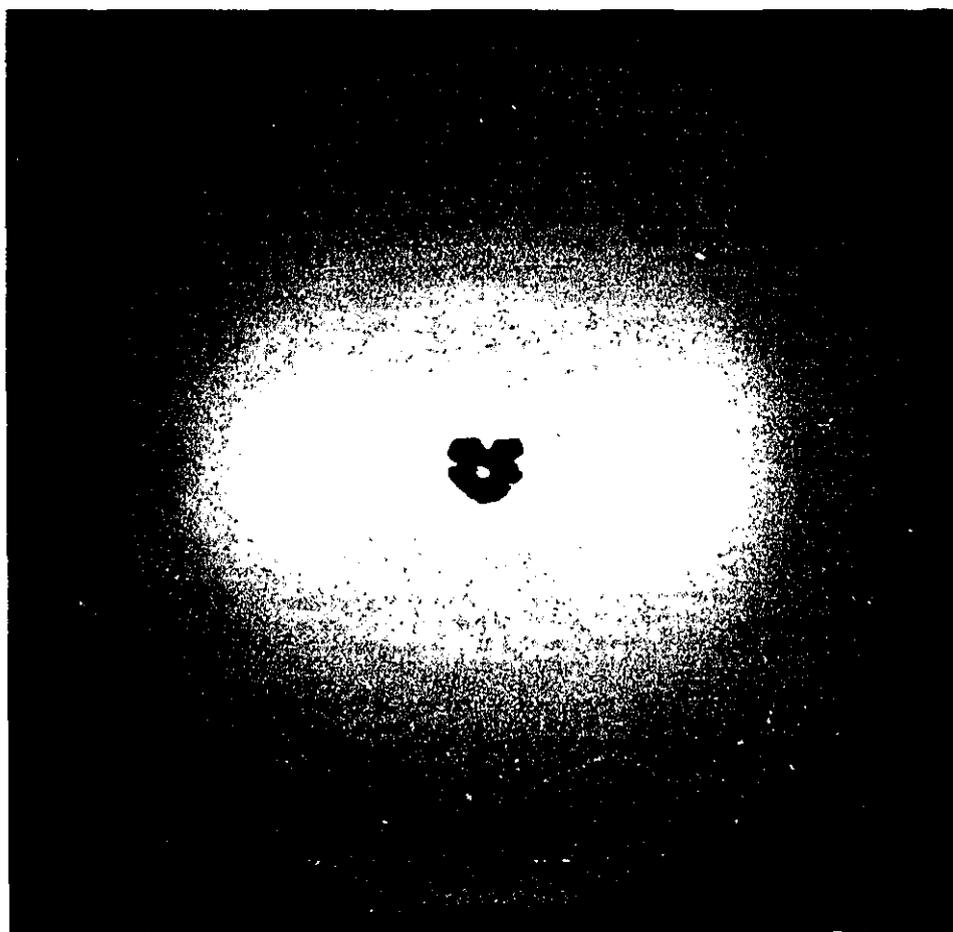


Figura 37. Foto WAXD de PAA con $\lambda=1.8$.

Mediante el proceso de estiramiento en medio líquido (etanol) es posible brindar a la película polimérica orden unidimensional en la disposición de las

macromoléculas que la conforman a diferencia del proceso de estiramiento en aire donde no se presenta ningún ordenamiento en la matriz polimérica.

4.3. Caracterización de las películas poliméricas obtenidas de la Imidación Térmica del poli(ácido ámico) orientado

En el proceso de imidación química se obtiene un subproducto no deseado nombrado poliisoimida el cual puede ser convertido en la poliimida deseada mediante un tratamiento térmico posterior.

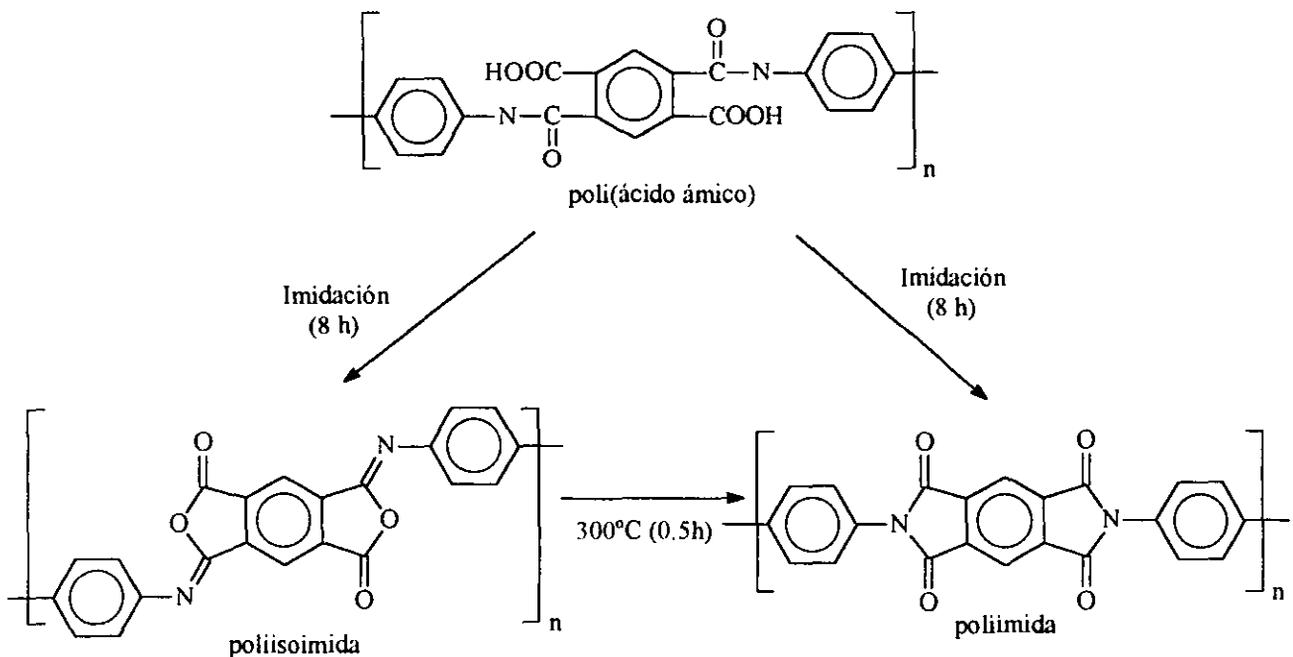


Figura 38. Posibles productos de la ciclodeshidratación del poli(ácido ámico).

La poliisoimida puede ser caracterizada por espectroscopia. El espectro correspondiente a la poliisoimida se muestra a continuación:

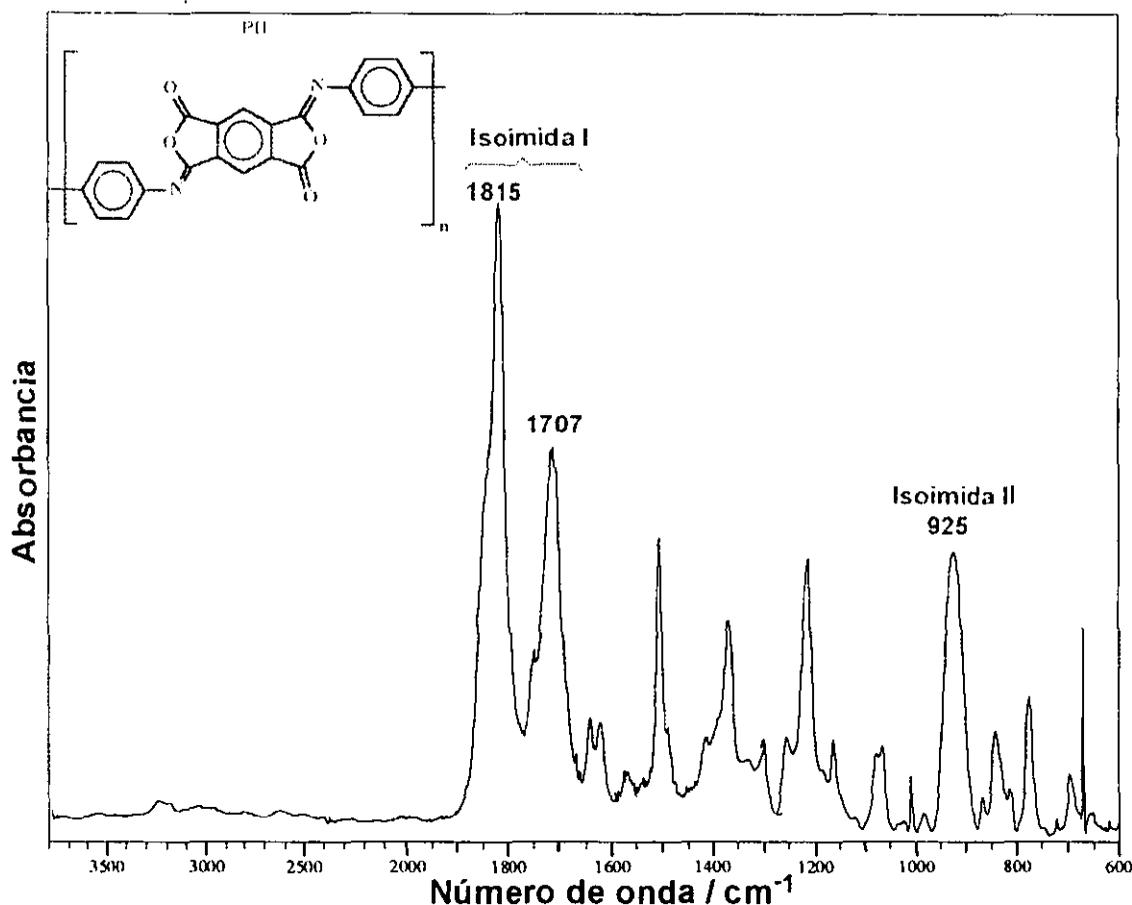


Figura 39. Espectro IR de la poliisoimida.

La imidación térmica de las películas de poli(ácido ámico) orientadas requieren un calentamiento más lento que la ciclodeshidratación de los polímeros no orientados de la misma estructura química. A una razón de calentamiento desde 10 a 20°C/min, la imidación de las muestras con una razón de estiramiento de 1.8 fue acompañada por la formación de cavernas internas longitudinalmente orientadas a lo largo del eje de orientación (ver Fig. 38). Estas películas se analizaron con Microscopía óptica. La amplificación de una de las muestras se muestra a continuación.



Figura 40. Amplificación de una película de PMDA-B imidada térmicamente ($\lambda=1.8$).

El tamaño de las cavernas decreció a $5\mu\text{m}$, calentando a una velocidad de $20^\circ\text{C}/\text{min}$, a valores microscópicos a velocidades de calentamiento menores. El calentamiento rápido trae consigo la completa destrucción de la muestra debido a la intensa fibrilación por lo que se utilizó una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ya que con esta velocidad de calentamiento se elimina cualquier tipo de formaciones indeseadas en las muestras. El efecto observado parece ser debido a la liberación del solvente y del agua producida en la imidación que se produce en el bulto del material constantemente durante la conversión de poli(ácido ámico) a poliimida.

Estos dos factores, la movilidad molecular y el tiempo de residencia del solvente en el bulto del polímero, juegan un importante papel en la cinética de la imidación térmica en estado condensado. La reacción química de la imidación térmica y las condiciones de la síntesis utilizadas en el presente trabajo han sido ampliamente estudiadas.²³ Primero se realizó un calentamiento a 100°C durante 1 hora en el cual se eliminó el agua y fracciones remanentes del solvente. Durante el siguiente calentamiento a 350°C durante 1 hora se aumentó la conversión de poli(ácido ámico) a la poliimida deseada. Cabe mencionar que mediante la imidación térmica no se produce la poliisoimida en ninguna parte del proceso a diferencia de la imidación química. El esquema de reacción de la imidación térmica se muestra a continuación.

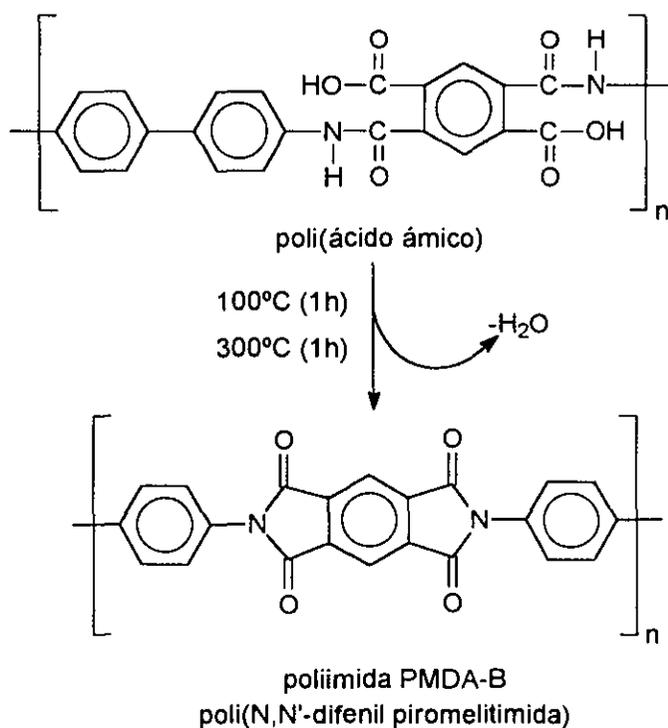


Figura 41. Ecuación química de la reacción de obtención de la poli(N,N'-difenil piromelitimida) a partir de la ciclodeshidratación térmica del poli(ácido ámico).

Un estudio cinético de la ciclodeshidratación de películas isotrópicas y orientadas ($\lambda=1.8$) del precursor de la poliimida PMDA-B a 153°C mostró que la velocidad de la reacción y la conversión final decrece notablemente para la muestra orientada (ver Fig. 40). A continuación se presenta la gráfica de Intensidad Relativa o Normalizada (D_{720}/D_{1010}), la cual es directamente proporcional a la conversión, contra Tiempo manteniendo la temperatura constante.

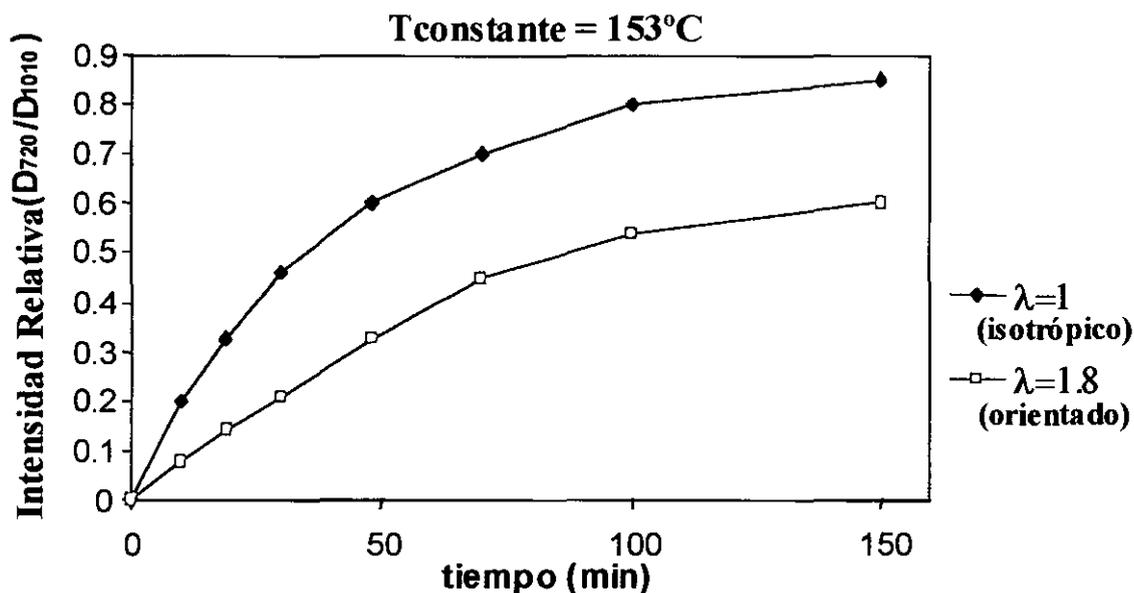


Figura 42. Gráfica cinética de la imidación térmica en estado isotrópico y altamente orientado.

Se encontró que con un calentamiento a 350°C durante una hora se completó totalmente la reacción de ciclodeshidratación en las películas orientadas al 80%.

La orientación de la poliimida PMDA-B teóricamente debería ser muy efectiva debido a la gran linealidad y rigidez de su macromolécula tipo vara. Sin embargo,

la extrema fragilidad de las películas obtenidas como resultado de la imidación térmica en estado condensado no permiten verificar esto experimentalmente. La fragilidad de las poliimidas obtenidas por ciclodeshidratación térmica se debe a una disminución del peso molecular, que a su vez es ocasionado por degradación de las cadenas.

Por lo tanto, la orientación debe ser llevada a cabo directamente en el precursor poli(ácido ámico) el cual es un polímero de cadena relativamente flexible capaz de formar películas con propiedades aceptables que permitan su manejabilidad para posteriores procesamientos.

Las fotos obtenidas por WAXD (difracción de rayos X de ángulo amplio) de películas de PAA estiradas a una razón de 1.2 y 1.8 se muestran en las figuras 36 y 37 respectivamente, en donde se observa que solamente existe una moderada orientación a estas razones de estiramiento, no alcanzando así el grado de orientación esperado para este tipo de polímeros.

Sin embargo, después de ser imidadas térmicamente a 350°C las películas de poli(ácido ámico) orientadas, las películas de poliimida obtuvieron un increíble aumento de la orientación (ver figuras 41 y 42) el cual fue acompañado por una autoelongación de la muestra a lo largo de la dirección del estiramiento de entre 4 y 8%.

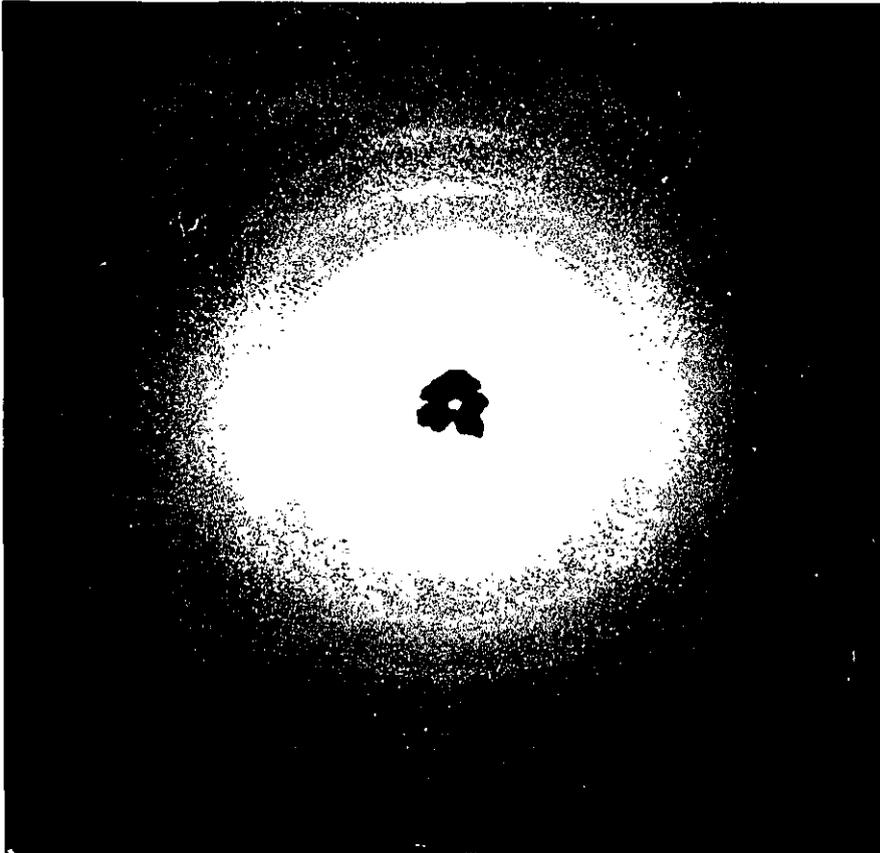


Figura 43. Foto WAXD de PMDA-B por imidación térmica con $\lambda=1.2$.

En la foto de difracción de rayos X de ángulo amplio tomada para la película de PMDA-B obtenida por imidación térmica a partir del precursor (PAA) con una razón de estiramiento de 1.2 (ver figura 41) se observan además de varios anillos algunos reflejos tenues meridionales que indican cierta orientación y orden unidimensional. En cambio en la foto de difracción de rayos X de ángulo amplio tomada para la película de PMDA-B obtenida por imidación térmica a partir del precursor (PAA) con una razón de estiramiento de 1.8 se muestran reflejos meridionales y ecuatoriales bien definidos que hacen evidente la orientación y

muestran un orden bidimensional sin llegar a ser un cristal líquido pero siendo una estructura bastante ordenada (ver Fig. 42).

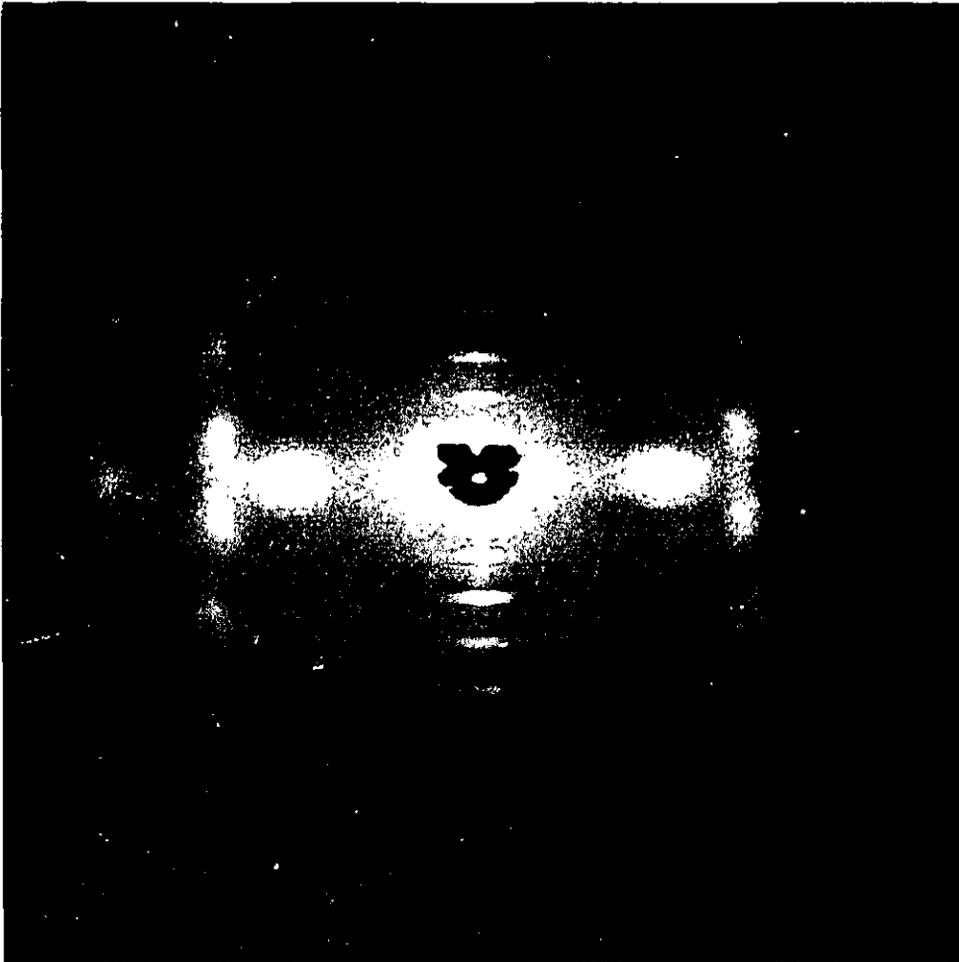


Figura 44. Foto WAXD de PMDA-B por imitación térmica de PAA con $\lambda=1.8$.

La orientación uniaxial fue acompañada por el desarrollo de la textura pronunciada en el plano de la película que se puede observar en la Figura 43.

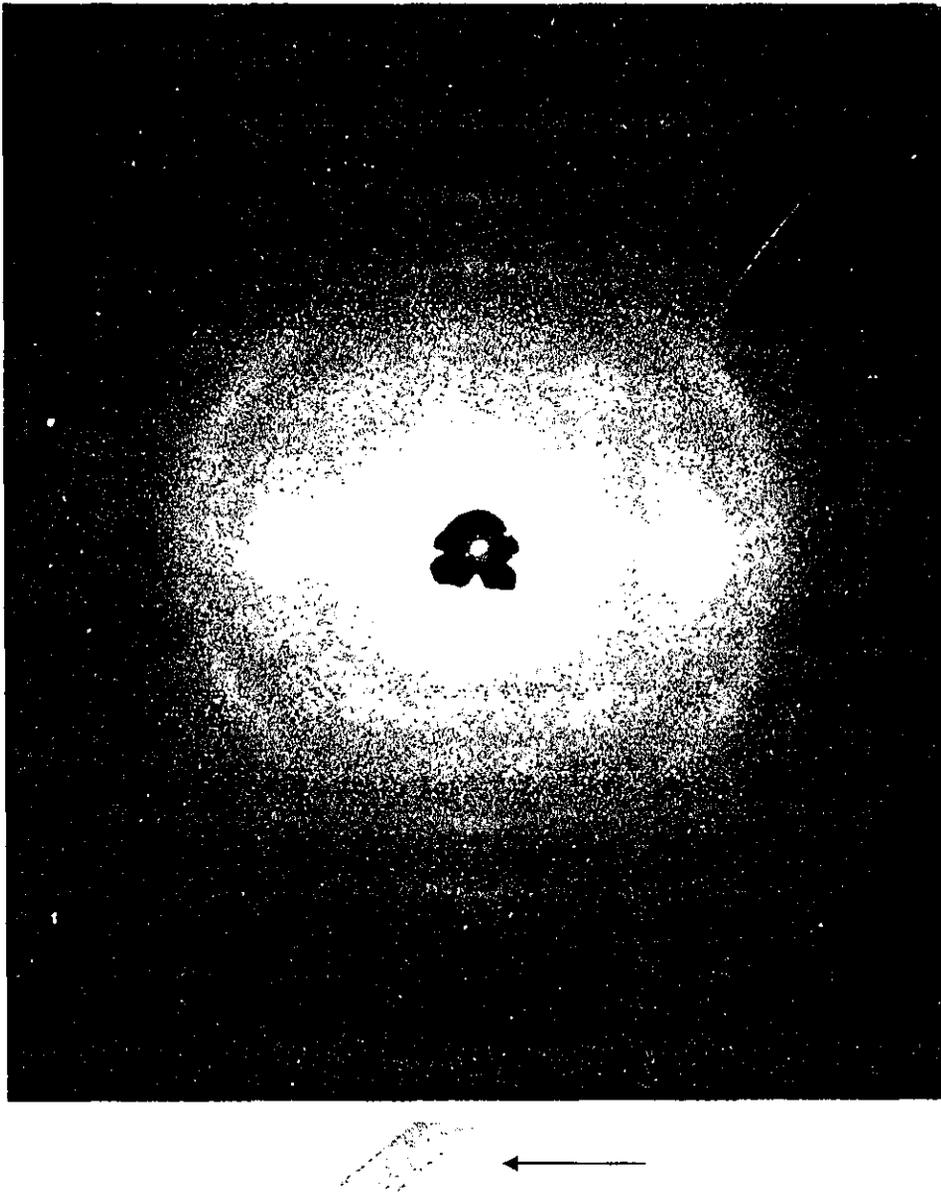


Figura 45. Foto axial WAXD de PMDA-B por imitación térmica ($\lambda=1.8$).

El principal logro de esta sección es haber obtenido una película notablemente orientada, aplicando el estiramiento sobre el poli(ácido ámico), posteriormente efectuando el calentamiento lentamente hasta alcanzar 350°C y finalmente, manteniendo esta temperatura por una hora. Al comparar las fotografías WAXD

correspondientes a las películas de PAA ($\lambda=1.8$) y PMDA-B ($\lambda=1.8$), se observan ciertas diferencias. En el caso de PMDA-B pueden apreciarse reflejos tanto meridionales como ecuatoriales muy definidos, a diferencia de la foto WAXD del PAA en donde se observan algunos reflejos meridionales con poca definición que indican baja orientación. Esto se debe a que al realizar la imidación térmica se lleva a cabo una auto-orientación del polímero.

4.4. Caracterización de las películas poliméricas obtenidas de la Imidación Química del poli(ácido ámico) orientado.

La imidación química, por llevarse a cabo en la película polimérica hinchada sumergida en una mezcla de anhídrido acético y piridina, no es afectada por el efecto de interrupción cinética observado en el caso de las muestras imidizadas térmicamente ya que el solvente al hinchar la película genera un espacio entre las macromoléculas brindando a las mismas mayor espacio de movimiento.

Para completar la imidación de las películas no orientadas se utilizó una mezcla (1:1:2) de anhídrido acético, piridina y benceno durante 24hrs a temperatura ambiente. Esta vía de ciclodeshidratación ha sido ampliamente estudiada con anterioridad, encontrándose que generalmente se lleva a formación de ciertos fragmentos isoimídicos, en ocasiones de hasta un 15%.²⁶

Para las muestras orientadas, el grado de imidación (i) decrece dramáticamente en función de la razón de estiramiento (ver Fig. 44). Solamente una muy pequeña conversión ($i < 10\%$) fue obtenida bajo las condiciones de imidación química para el poli(ácido ámico) orientado al 80%. Esto es debido a la baja difusión del agente deshidratante y del catalizador en el polímero altamente orientado. Aún en una mezcla de imidación (1:1) de anhídrido acético y piridina tomó 72 horas en lograr una conversión de aproximadamente el 100%.

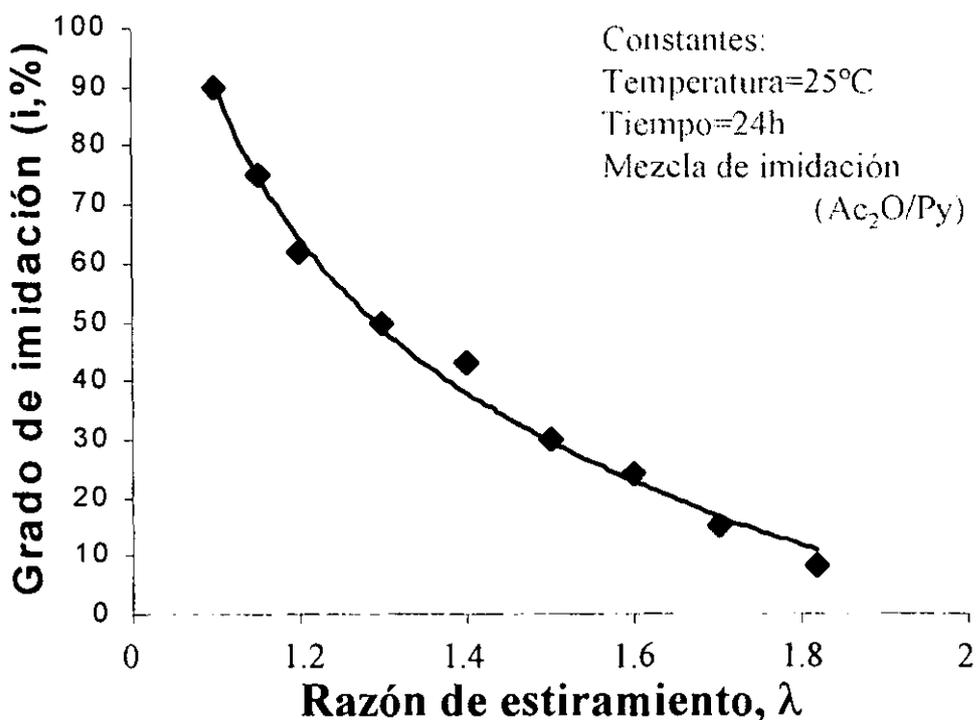


Figura 46. Gráfica de grado de imidación contra razón de estiramiento ($\lambda = L/L_0$) de la poliimida PMDA-B resultante de la imidación química.

La reacción química de la ciclodeshidratación catalítica (imidación química) y sus condiciones de la síntesis se describen a detalle por Bessonov.²³ El poli(ácido ámico) en forma de película fue sumergido en una solución de piridina, anhídrido acético y benceno durante 8 horas durante la cual se formó la poli(N,N'-difetil

piromelitimida) de forma catalítica, sin embargo debido a fenómenos propios de este proceso también se forma poliisoimida por lo es requerido un tratamiento térmico posterior a 350°C durante 1 hora. El agua se elimina mediante la acción del anhídrido acético que actúa como agente deshidratante.

La ecuación química que representa el proceso global de imidación química, realizada en el presente estudio, se muestra a continuación.

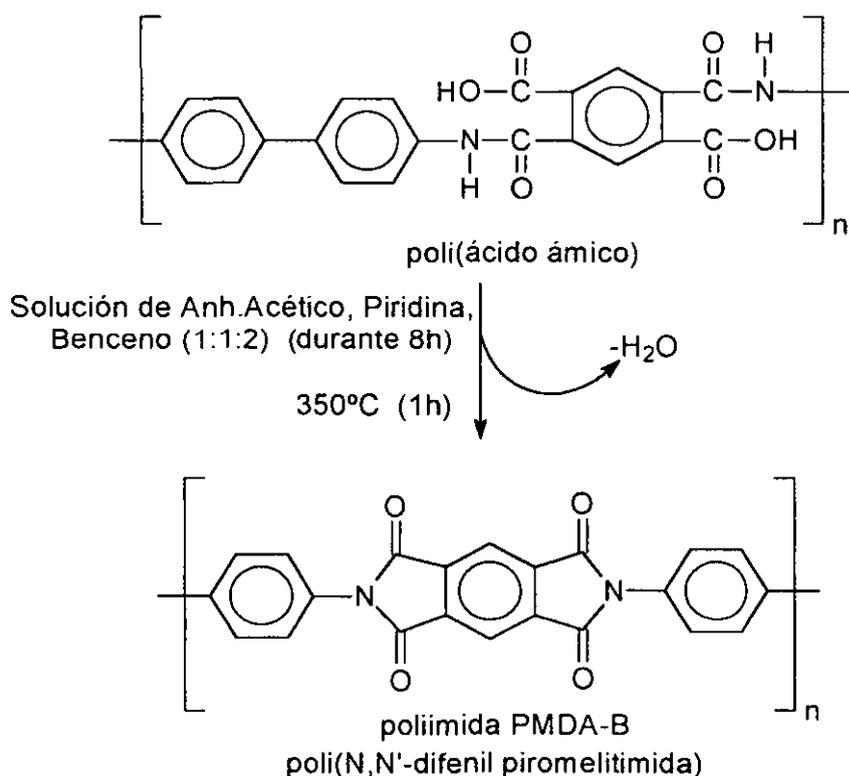


Figura 47. Ecuación química de la reacción de obtención de la poli(N,N'-difenil piromelitimida) a partir de la ciclodeshidratación catalítica del poli(ácido ámico).

La imidación química de las películas de precursores orientados en presencia de anhídrido acético y piridina fue mucho menos efectiva por el desarrollo de las orientaciones uniaxiales y en el plano de las macromoléculas de PMDA-B (ver Fig.

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

46 y tabla 5). La intensidad de las reflexiones meridionales ($00l$) en este caso fue significativamente menor y los reflejos fueron mucho más anchos.

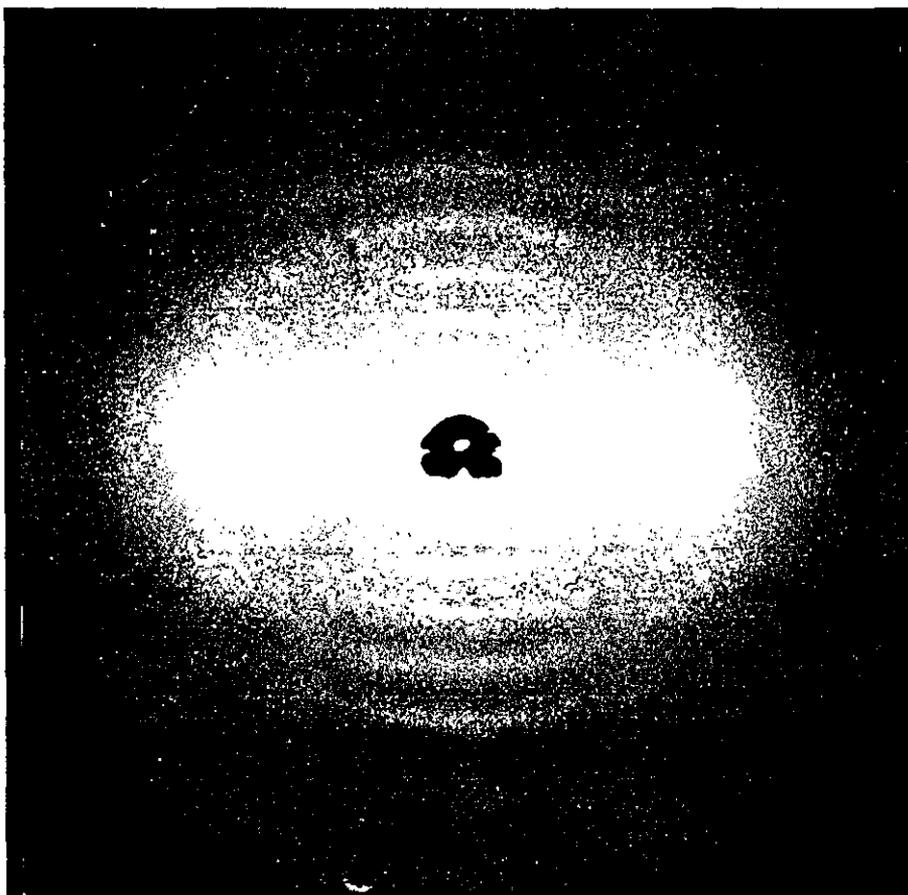


Figura 48. Foto WAXD de PMDA-B por imidación química de PAA isotrópico y estirada posteriormente a $\lambda=1.8$.

El tratamiento posterior a la imidación a 350°C por 1 hora mejoró la orientación uniaxial pero aun continuó menor el nivel que el alcanzado durante la imidación térmica de películas de PAA orientadas bajo el mismo tiempo y régimen de temperatura. En el caso de la imidación química no se presentó la textura en el plano de la película ni antes ni después del tratamiento térmico efectuado en las películas a 350°C .

4.5. Análisis de la estructura química de las poliimidas sintetizadas.

La estructura de la poliimida obtenida después del proceso de ciclodeshidratación (térmica o catalítica) de la película de poli(ácido ámico) se analizó mediante espectroscopia de infrarrojo y se observan los picos característicos de una poliimida (ver Fig. 47). Se observa el pico correspondiente a la vibración simétrica de la imida I en un número de onda de 1778cm^{-1} , el pico de la vibración asimétrica de la imida I a 1721cm^{-1} , el pico correspondiente a la imida II en 1382cm^{-1} , el pico correspondiente a la imida III en 1111cm^{-1} y el pico correspondiente a la imida IV en 724cm^{-1} .

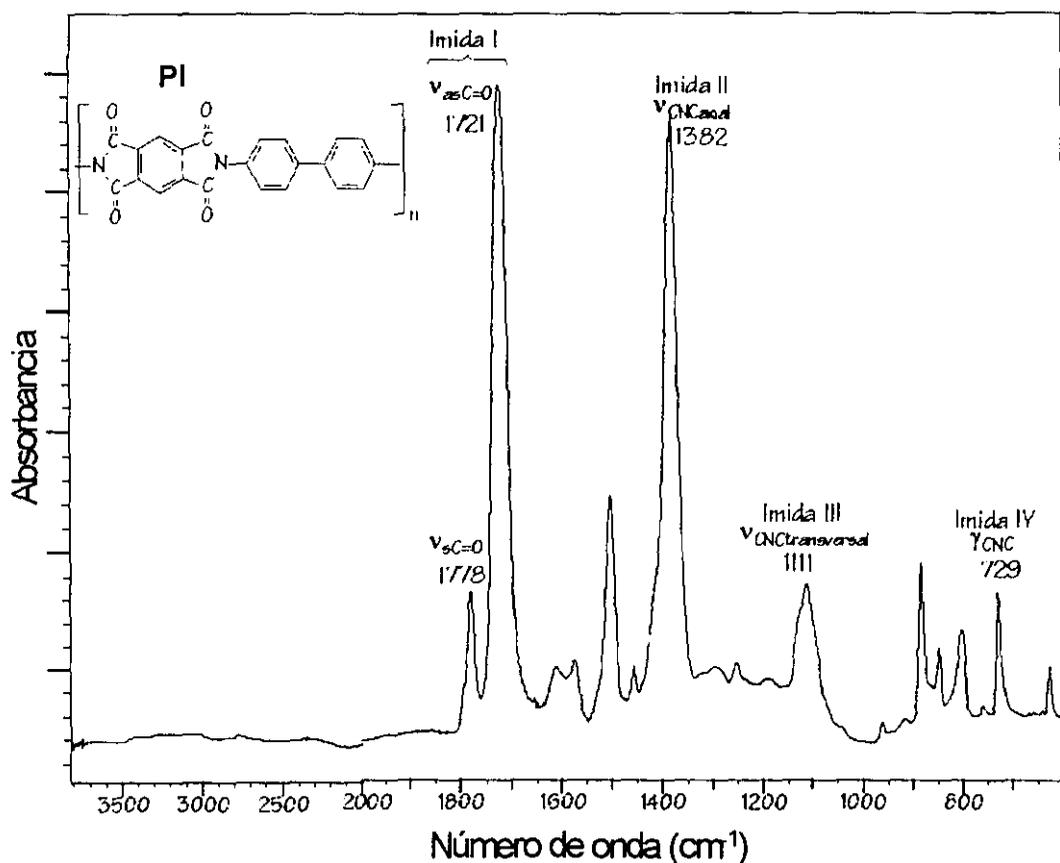


Figura 49. Espectro de IR de la poliimida PMDA-B con $\bar{I}=100\%$.

4.6. Análisis comparativo de las poliimidas obtenidas por los diferentes métodos.

El análisis comparativo lo realizaremos en función de las propiedades mecánicas que presentan las poliimidas PMDA-B sintetizadas por los diferentes métodos de síntesis. En la siguiente tabla se muestra el factor de orientación de las películas, el módulo de Young y la elongación a la ruptura para cada método de síntesis y también se muestra el prepolímero.

Tabla 5. Resultados Obtenidos de las Mediciones del Módulo de Young.

Método de Imidación	Factor de Orientación f	Módulo de YOUNG, E_o (Gpa)	Elongación a la ruptura (%)
Prepolímero (PAA) $\lambda=1.8$	---	9.5	---
Imidación Térmica del PAA estirado a $\lambda=1.8$ (tratamiento térmico a 350°C durante 1h)	0.91	103	2(10)-2
Imidación Química del PAA estirado a $\lambda=1.8$ (Sin tratamiento térmico posterior)	0.7	30	---
Imidación Química del PAA estirado a $\lambda=1.8$ (con tratamiento térmico a 350°C durante 1h)	0.88	72	0.1
Orientación de la poliimida Imidada Químicamente a $\lambda=1.8$ (sin tratamiento térmico posterior)	0.67	27	---
Orientación de la poliimida Imidada Químicamente a $\lambda=1.8$ (con tratamiento térmico posterior a 350°C durante 1h)	0.82	48	1.5

El polímero con la mayor resistencia mecánica fue el obtenido por la ciclodeshidratación térmica. El poli(ácido ámico) orientado fue posteriormente tratado a 350°C durante 1h con un factor de orientación del 0.91. El módulo de Young que obtuvo fue de 103Gpa. Esto es debido a que mediante la imidación térmica se realiza un proceso de auto orientación el cual se constata con los polímeros imidados térmicamente ya que su factor de orientación aumenta después de realizarse el tratamiento térmico y esto conlleva a un mejoramiento de las propiedades mecánicas.

4.7. Comparación del polímero PMDA-B (imidación térmica, $\lambda=1.8$) con los polímeros de ultra alto módulo de Young comerciales

La poliimida PMDA-B obtenida por el método térmico con un tratamiento térmico posterior a 350°C durante 1h con un factor de orientación del 91% obtuvo un módulo de 103Gpa el cual es superior al de muchos de los polímeros comerciales usados para chalecos y paneles blindados, fibras para cuerdas de alpinismo y paracaídas y con una resistencia térmica superior al de los polímeros comerciales utilizados para hacer trajes contra incendio de Bombero. A continuación en la siguiente tabla se harán evidentes estas aseveraciones.

Tabla 6. Tabla comparativa del polímero de alto rendimiento obtenido con el de polímeros de alto rendimiento comerciales.

POLÍMERO	MÓDULO DE YOUNG (GPa)	TEMPERATURA DE SERVICIO MÁXIMA POR PERIODOS 30 min (°C)
Polietileno de Alto imoacto	150	140
Kevlar 29	101	160
Twaron 1000	105	155
Nomex	79.9	210
Tejicomex	60	220
PMDA-B	103	350

Se puede observar en esta tabla comparativa que el polímero sintetizado y orientado en este estudio presenta la mejor combinación de propiedades ya que ninguno de los polímeros comerciales lo supera en resistencia térmica y a la mayoría, incluyendo el Kevlar 29, la supera en propiedades mecánicas. Solamente el Polietileno de alto impacto lo supera en resistencia mecánica pero no es comparable en resistencia térmica.

5. Conclusiones

Mediante la optimación de las condiciones de síntesis del poli(ácido ámico) y las técnicas de purificación de materias primas fue posible obtener un prepolímero con buenas propiedades mecánicas, alto peso molecular (entre 50,000 y 100,000g/gmol) y con una alta conversión a imida.

Al encontrar el medio de orientación apropiado (etanol) para este tipo de polímeros, fue posible obtener un polímero altamente orientado el cual fue caracterizado mediante difracción de rayos X de ángulo amplio, espectroscopia de infrarrojo y medición del módulo de Young.

Se observó que la ciclodeshidratación de los poli(ácido ámico)s orientados ocurre a una velocidad bastante menor que en los poli(ácidos ámico)s isotrópicos. Esto es debido a que la movilidad de las macromoléculas se aminora en el estado de alta orientación.

Estos fenómenos dificultan el proceso de imidación tanto química como térmica. Se observó la presencia de cavernas en los polímeros obtenidos por la imidación térmica a altas velocidades y se observó que el proceso de imidación térmica se ve afectado de forma negativa por la orientación presentándose una menor conversión en los polímeros orientados.

También el proceso de imidación química se vio afectado por la orientación de las películas de poli(ácido ámico) presentando una menor imidación las películas orientadas que las no orientadas.

Estos problemas fueron resueltos en el caso de la imidación térmica realizando un calentamiento a una temperatura de 350°C durante 1 hora. En el caso de la imidación química este problema se solucionó cambiando la mezcla de imidación de (1:1:2) de piridina, anhídrido acético y benceno por la mezcla (1:1) de piridina y anhídrido acético y además dejando tres horas más la película en la mezcla de imidación.

En el presente estudio se constató la influencia del método de síntesis en las propiedades de los polímeros, teniendo las mejores propiedades la poliimida sintetizada térmicamente a partir del poli(ácido ámico) estirado a razón de 1.8. Dicho tratamiento térmico, posterior a la formación del PAA, se realiza a 350°C durante 1h.

Se encontró que la imidación química produce poliimidias menos ordenadas con menor grado de orientación uniaxial y con mayor elasticidad que puede ser debida a la presencia de unidades de poliisoimida de diferente geometría de menor longitud. Un tratamiento térmico posterior a la imidación química a 350°C aumenta la orientación uniaxial y mejora las propiedades mecánicas (aumenta el módulo de Young) de las poliimidias. Sin embargo, aún con este mejoramiento en sus

propiedades, no se compara con el de las poliimidas obtenidas directamente mediante la imidación térmica.

Se logró desarrollar con éxito un polímero de alto rendimiento (PMDA-B) con características que superan a las de los polímeros comerciales en casi todas sus propiedades, lo anterior fue constatado mediante la caracterización del mismo.

La poliimida PMDA-B obtenida, por el método térmico con un tratamiento térmico posterior a 350°C durante 1h con un factor de orientación del 91%, obtuvo un módulo de 103Gpa el cual es superior al de muchos de los polímeros comerciales usados para chalecos y paneles blindados, fibras para cuerdas de alpinismo y paracaídas y con una resistencia térmica superior al de los polímeros comerciales utilizados para hacer trajes contra incendio de Bombero.

El polímero sintetizado y orientado en este estudio presenta la mejor combinación de propiedades ya que ninguno de los polímeros comerciales lo supera en resistencia térmica y solamente el Polietileno de alto impacto y el Twaron 1000 lo superan en resistencia mecánica.

6. Bibliografía

1. Fitzgerald, J. A., *"Polymeric Materials Encyclopedia"*, CRC: Boca Raton, FL., 1996.
2. B.R. Bichlmeir and J.B. Rappaport, *"Aramid Fibers And Nonwovens"*, DuPont Advanced Fiber Systems.
3. J.B. Rappaport, *"Kevlar Aramid Fiber Properties and Applications"*, Clemson University, Industrial Fiber and Fabrics Conference, Greenville, SC, May 14-15, 1990.
4. Riewald, P.G., Folgar, F., Yang, H. H., Shaughnessy, W.F. *"Lightweight Helmet from a New Aramid Fiber,"* International SAMPE Technical Conference, October 21-24, 1991, Vol. 23.
5. *"In the Heat of Combat Flame Resistant Protective Apparel of Nomex Gives You a Fighting Chance"*, DuPont Brochure H-29286, 12/90.
6. Instituto Mexicano del Plástico Industrial (IMPI), *"Enciclopedia del Plástico"*, Cap. III, México D.F., 1997.
7. <http://www.psrc.usm.edu/macrog/fiber.htm>
8. Jaffe, M., Jones R.S. *"Handbook of Fiber Science and Technology"*, Vol. III, High Technology Fibers, Part A; Marcel Dekker, New York, 1985, Cap. 9.
9. Toshihiko Ohta, *"Polyethylene, High Performance (Gel-Like Spherulite Press Method and Ultradrawing)"*, Polymer 1989, Vol. 30, Pag. 2170.
10. Levine, H.H., *Encycl. Polym. Sci. Technol.*, 1969, 11, 188.
11. Korshak, V. V. *"Heat Resistance Polymers"*, I Zdate "Nauka", Moscow, 1969, Israel translation, Keter: Jerus 1971, Pag. 244-248.
12. Vogel, H. A., Marvel, C.S., *Journal of Polimer Science*, 1961, Vol. 50, Pag. 511.

13. Jaffe, M., Haider M.I., Menczel, J., Rafalko. J., *Polymer Engineering And Science.*, 1992, 32(17),1236.
14. Kaneda, *High Performance Polymers*, Pag. 260,1993.
15. Endrey A. L. Can. Patent 645,073. E.I. DuPont & Co. 1962; Can. Patent 659 328, 1963.
16. Endrey A. L. U. S. Patent 3 179 630. E.I. DuPont & Co. 1965; U.S. Patent 3 179 631, 1965.
17. Irwin. R.S., U.S. Patent 4 640 972. E.I. DuPont & Co., 1987.
18. R.D.B. Fraser, *J. Chem. Phys.*, 21, 1511-1528, 1953.
19. L.A. Laius, *Polym. Sci. of USSR (Vysokomolec. Soed.)*, 16,2101-2106, 1974.
20. Yu. A. Zubov, V.I. Selikhova, V. S. Shirets and A.N. Ozerin, *Polym. Sci. of USSR (Vysokomolec. Soed.)*, 16, 1950-1959, 1974.
21. S.N. Chvalun, V. S. Shirets, Yu. A. Zubov and N. F. Bakeyev, *Polym. Sci. of USSR (Vysokomolec. Soed.)*, 27, 2728-2738, 1974.
22. R.N. Nurmukhametov, D. Likhatchev, S. V. Lavrov and I. Ye. Kardash, *Polym. Sci. of USSR (Vysokomolec. Soed.)*, 31(2), 434-443, 1989.
23. Bessonov et. all., *POLYIMIDES Thermally Stable Polymers*, Ed. Consultants Bureau, New York, 1987.
24. Hatsuo Ishida, Stephen T. Wellinghoff, Eric Baer, and Jack L. Koenig, *Spectroscopic Studies of poly[(N,N'-bis(phenoxyphenil)pyroelitimide]*, American Chemical Society, 1980.
25. L.A. Laius, M.I. Bessonov, Ye. V. Kallistova, N.A. Adrova and F.S. Florinskii, *Polym. Sci. USSR A9 (10) (1967) 2470*.
26. Wilson, D., "POLYIMIDES". Blackie & Son, USA, 1990, pp. Varias.

7. Anexos

7.1. Anexo I. Normas de Seguridad e Higiene

REGLAMENTO GENERAL DE SEGURIDAD, HIGIENE Y MEDIO AMBIENTE

TÍTULO SEGUNDO. CAPITULO SEXTO. MANEJO, TRANSPORTE Y ALMACENAMIENTO DE MATERIALES EN GENERAL, MATERIALES Y SUSTANCIAS QUÍMICAS PELIGROSAS

ARTICULO 54. El manejo, transporte y almacenamiento de materiales en general, materiales o sustancias químicas peligrosas, deberá realizarse en condiciones técnicas de seguridad para prevenir y evitar daños a la vida y salud de los trabajadores, así como al centro de trabajo, de acuerdo a las disposiciones del presente Capítulo.

ARTICULO 55. Los requerimientos de seguridad e higiene para el manejo, transporte, proceso y almacenamiento de materiales en general, materiales o sustancias químicas peligrosas en los centros de trabajo, deberán estar incluidos en el programa de seguridad e higiene y será responsabilidad del patrón hacerlos del conocimiento de los trabajadores por escrito.

ARTICULO 56. El patrón deberá elaborar una relación del personal autorizado para llevar a cabo las actividades de manejo, transporte y almacenamiento de materiales y sustancias químicas peligrosas, así como para operaciones en espacios confinados.

ARTICULO 57. Las instalaciones y áreas de trabajo en las que se manejen, transporten y almacenen materiales y sustancias químicas peligrosas, deberán contar con las características necesarias para operar en condiciones de seguridad e higiene. Será responsabilidad del patrón realizar un estudio para analizar el riesgo potencial de dichos materiales y sustancias químicas, a fin de establecer las medidas de control pertinentes, de acuerdo a las Normas correspondientes.

ARTICULO 58. Para el manejo, transporte y almacenamiento de materiales y sustancias químicas peligrosas, el patrón deberá establecer las medidas preventivas y los sistemas para la atención de emergencias de acuerdo a las Normas correspondientes.

ARTICULO 59. Para el manejo, transporte y almacenamiento de materiales y sustancias químicas peligrosas, se deberá contar con sistemas de comunicación de riesgos que permitan al trabajador realizar sus actividades en condiciones de seguridad e higiene, de acuerdo con las Normas respectivas.

ARTICULO 60. Cuando el manejo, transporte y almacenamiento de materiales en general, materiales o sustancias químicas peligrosas, se realice en forma

manual, el patrón estará obligado a realizar un estudio de estas actividades, a fin de determinar el equipo de transporte y de protección personal adecuados que debe proporcionar a los trabajadores, de acuerdo a la Norma correspondiente.

ARTICULO 61. Cuando el manejo, transporte y almacenamiento de materiales en general, materiales o sustancias químicas peligrosas, se realice en forma automática o semiautomática, los sistemas y equipos deberán contar con los requisitos establecidos en las Normas respectivas, y en especial con:

- I. Dispositivos de paro y seguridad,
- II. Aviso de la capacidad máxima de carga,
- III. Señalización audible o visible, y
- IV. las condiciones de seguridad e higiene para no sobrepasar las capacidad de funcionamiento de los mismos

En el caso del mantenimiento de los sistemas y equipos de referencia, el patrón estará obligado a llevar un registro, el cual exhibirá a la Secretaría cuando así se lo requiera.

ARTICULO 62. El patrón es responsable de que los materiales y sustancias químicas peligrosas se identifiquen en función al tipo y grado de riesgo, estando obligado a comunicar al trabajador las medidas preventivas y correctivas que deberá observar en su manejo, transporte y almacenamiento, de acuerdo a las Normas correspondientes.

ARTICULO 63. El patrón deberá elaborar y difundir entre los trabajadores, de acuerdo a la Norma correspondiente, las hojas de datos de seguridad de los materiales y sustancias químicas peligrosas que se manejen en el centro de trabajo.

ARTICULO 64. Los sistemas y equipos que se utilicen para el transporte de materiales en general, materiales o sustancias químicas peligrosas, deberán verificarse en sus elementos de transmisión, carga, protecciones y dispositivos de seguridad, de acuerdo a sus características técnicas y a las Normas aplicables y ser probados en su funcionamiento antes de ponerse en servicio.

ARTICULO 65. Los envases, embalajes, recipientes y contenedores utilizados para el transporte de materiales en general, materiales o sustancias químicas peligrosas en los centros de trabajo, deberán ser los requeridos o adecuados para el tipo de material que contengan y contar con dispositivos de seguridad para evitar riesgos, así como estar señalizados de acuerdo a la Norma correspondiente.

ARTICULO 66. En los centros de trabajo se deberá contar con el programa de seguridad e higiene para el transporte de materiales y sustancias químicas peligrosas en equipos y sistemas, el cual contendrá los elementos señalados

en las Normas aplicables, así como la señalización y limitación de las zonas para el tránsito de personas.

ARTICULO 67. Los trabajadores no deberán transportarse en los sistemas y equipos destinados al traslado de materiales en general, materiales o sustancias químicas peligrosas, con excepción de aquellos equipos que cuenten con las condiciones adecuadas de seguridad, higiene y ergonomía, así como cuando lo requiera la actividad laboral específica.

ARTICULO 68. El patrón está obligado a proporcionar mantenimiento preventivo y correctivo a los sistemas y equipos para el manejo, transporte y almacenamiento de materiales en general, materiales o sustancias químicas peligrosas en los centros de trabajo, conforme al programa de seguridad e higiene que al efecto establezca la empresa.

ARTICULO 69. Las maniobras de estiba y desestiba, entrega y recepción de materiales en general, materiales o sustancias químicas peligrosas en los centros de trabajo, deberá planearse y realizarse bajo condiciones de seguridad e higiene y de acuerdo a las Normas aplicables.

ARTICULO 70. Cuando se transporten materiales en general, materiales o sustancias químicas peligrosas a granel, deberán controlarse de tal modo que se evite su diseminación, para lo cual los patrones podrán utilizar la técnica de control apropiada, de acuerdo a las características físico-químicas de dichos materiales y sustancias.

ARTICULO 71. Los sistemas y equipos que se utilicen para el manejo, transporte y almacenamiento de materiales y sustancias químicas peligrosas, deberán ser sometidos a control para su descontaminación y limpieza, cuando éstos vayan a ser utilizados para otros materiales.

ARTICULO 72. El almacenamiento de materiales en general, materiales o sustancias químicas peligrosas, deberá realizarse en lugares especialmente destinados a ese fin. Dichos lugares deberán tener las características técnicas que señalen las Normas aplicables.

ARTICULO 73. En los centros de trabajo donde existan áreas en las que se encuentren sustancias inflamables, combustibles o explosivas, se deberán colocar señales y avisos en lugares visibles, que indiquen la prohibición de fumar, introducir fósforos, dispositivos de llamas abiertas, objetos incandescentes y cualquier otra sustancia susceptible de causar incendio o explosión, de acuerdo con las Normas respectivas.

ARTICULO 74. En todo equipo, sistema eléctrico, estructuras, tanques y recipientes para el almacenamiento de materiales y sustancias químicas peligrosas, inflamables, combustibles o explosivas, en donde se pueda generar o acumular electricidad estática, se deberán instalar dispositivos a tierra, conforme a la Norma correspondiente.

ARTICULO 75. En el manejo, transporte y almacenamiento de materiales explosivos o radiactivos, independientemente de lo establecido en este Reglamento, se estará a lo dispuesto por la Ley Federal de Armas de Fuego y Explosivos y por la Ley Reglamentaria del Artículo 27 Constitucional en Materia Nuclear y sus reglamentos, según corresponda, así como a las Normas respectivas.

TÍTULO TERCERO. CAPITULO TERCERO. SUSTANCIAS QUÍMICAS
CONTAMINANTES SOLIDAS, LIQUIDAS O GASEOSAS.

ARTICULO 82. En los centros de trabajo donde se utilicen sustancias químicas sólidas, líquidas o gaseosas, que debido a los procesos, operaciones, características físico-químicas y grado de riesgo, sean capaces de contaminar el ambiente de trabajo y alterar la salud de los trabajadores, el patrón estará obligado a establecer las medidas de seguridad e higiene que señalen las Normas respectivas.

ARTICULO 83. Será responsabilidad del patrón que se realicen los exámenes médicos específicos a los trabajadores expuestos a las sustancias indicadas en este capítulo, en los términos y condiciones que señalen las Normas aplicables.

ARTICULO 84. Será responsabilidad del patrón establecer el programa de seguridad e higiene que permita mejorar las condiciones del medio ambiente laboral y reducir la exposición de los trabajadores a las sustancias químicas contaminantes sólidas, líquidas o gaseosas y de manera particular para fertilizantes, plaguicidas y pesticidas, conforme a las Normas respectivas.

7.2. Anexo II. Índice de Tablas

Tabla 1. *Tabla comparativa de las diferentes Aramidias existentes en el mercado.* (Pág.7)

Tabla 2. *Propiedades y toxicidad de los monómeros y agentes de imitación catalítica.* (Pág. 34)

Tabla 3. *Propiedades y toxicidad de los solventes utilizados en la presente tesis.* (Pág. 35)

Tabla 4. *Por ciento de orientación en cada medio de orientación utilizado.* (Pág. 66)

Tabla 5. *Resultados Obtenidos de las Mediciones del Módulo de Young.* (Pág. 82)

Tabla 6. *Tabla comparativa del polímero de alto rendimiento obtenido con el de polímeros de alto rendimiento comerciales.* (Pág. 84)

7.3. Anexo III. Índice de Figuras.

- Figura 1.** Estructura Química del Nomex[®]. (Pág. 5)
- Figura 2.** Geometría de la aramida Nomex[®]. (Pág. 5)
- Figura 3.** Estructura Química del Kevlar[®]. (Pág. 6)
- Figura 4.** Geometría de la Aramida Kevlar[®]. (Pág. 6)
- Figura 5.** Ecuación y Geometría del polietileno lineal. (Pág. 9)
- Figura 6.** Diagrama del Polietileno Lineal y Ramificado. (Pág. 11)
- Figura 7.** Comparación entre polímeros con cadenas de diferentes flexibilidades. (Pág. 12)
- Figura 8.** Cristales solvatados de UHMWPE (Gel-like Spherulite). (Pág.13)
- Figura 9.** Fibras de Polietileno Orientado. (Pág. 14)
- Figura 10.** Estructura Química del poli(2,2'-(*m*-fenilen)-5,5'-bencimidazol). (Pág. 17)
- Figura 11.** Geometría del poli(2,2'-(*m*-fenilen)-5,5'-bencimidazol). (Pág.17)
- Figura 12.** Síntesis del poli(ácido ámico). (Pág. 20)
- Figura 13.** Diagrama de las posibles rutas de síntesis de poliimidas a partir de un poli(ácido ámico). (Pág. 21)
- Figura 14.** Estructura química de una poliimida aromática tipo vara. Poli(*n,n*-difenil-piromelitimida). (Pág. 23)
- Figura 15.** Geometría de una poliimida aromática tipo vara. Poli(*n,n*-difenil-piromelitimida). (Pág. 24)
- Figura 16.** Gráfica comparativa de cantidad vendida contra tipo de polímero usando para volumen de ventas base de \$1,500.00 USD. (Pág. 26)
- Figura 17.** Reemplazo tecnológico en la industria de las fibras. (Pág. 27)
- Figura 18.** Unidad repetitiva de PMDA-B. (Pág. 29)
- Figura 19.** Sistema de recristalización. (Pág. 37)

Figura 20. Sistema de vacío. 1. Bombas de vacío: a) Bomba de difusión, b) Bomba mecánica. 2. Controlador de vacío. 3. Trampas de nitrógeno. 4. Sistema de calentamiento: c) Sublimador o ampolleta con mantilla de calentamiento, d) Controlador de temperatura. (Pág. 38)

Figura 21. Equipo para medir el punto de Fusión marca Electrothermal. (Pág. 39)

Figura 22. Ecuación química del proceso de policondensación. (Pág. 40)

Figura 23. Diagrama de flujo de la síntesis del prepolímero. (Pág. 42)

Figura 24. Pasos para la preparación de la película de poli(ácido ámico). (Pág. 43)

Figura 25. Esquema de la barra de acero usada para establecer el espesor de la película polimérica. (Pág. 44)

Figura 26. Esquema del tensor para orientar películas poliméricas. (Pág. 45)

Figura 27. Sistema para orientar película poliméricas. (Pág. 46)

Figura 28. (a) Estufa de vacío marca Cole Parmer y (b) Bomba mecánica de vacío marca Alcatel. (Pág. 47)

Figura 29. Dibujo esquemático del equipo para tomar fotos de Rayos X. (Pág. 53)

Figura 30. Tipos de porta muestras disponibles en el mercado. (Pág. 53)

Figura 31. Esquema con perspectiva de la geometría de la difracción de muestras con orientación axial (fibras o películas orientadas). (Pág. 54)

Figura 32. Equipo para la medición de módulos de Young (a) INSTRON, (b) Celda de calentamiento. (Pág. 56)

Figura 33. Reacción de policondensación para la síntesis del poli(ácido ámico) PMDA-B. (Pág. 59)

Figura 34. Espectro del poli(ácido ámico) obtenido (precursor de la poliimida PMDA-B). (Pág. 62)

Figura 35. Amplificación de la película de poli(ácido ámico) orientada en aire. (Pág. 64)

Figura 36. Foto WAXD de PAA isotrópico en atmósfera de aire a 20°C ($\lambda \approx 1.2$). (Pág. 65)

Figura 37. Foto WAXD de PAA con $\lambda=1.8$. (Pág. 67)

Figura 38. Posibles productos de la ciclodeshidratación del poli(ácidoámico). (Pág. 68)

Figura 39. Espectro IR de la poliisoimida. (Pág. 69)

Figura 40. Amplificación de una película de PMDA-B imidada térmicamente ($\lambda=1.8$). (Pág. 70)

Figura 41. Ecuación química de la reacción de obtención de la poli(N,N'-difeníl piromelitimida) a partir de la ciclodeshidratación térmica del poli(ácidoámico). (Pág. 71)

Figura 42. Gráfica cinética de la imidación térmica en estado isotrópico y altamente orientado. (Pág. 72)

Figura 43. Foto WAXD de PMDA-B por imidación térmica con $\lambda=1.2$. (Pág. 74)

Figura 44. Foto WAXD de PMDA-B por imidación térmica de PAA con $\lambda=1.8$. (Pág. 75)

Figura 45. Foto *axial* WAXD de PMDA-B por imidación térmica ($\lambda=1.8$). (Pág. 76)

Figura 46. Gráfica de grado de imidación contra razón de estiramiento ($\lambda = L/L_0$) de la poliimida PMDA-B resultante de la imidación química. (Pág. 78)

Figura 47. Ecuación química de la reacción de obtención de la poli(N,N'-difeníl piromelitimida) a partir de la ciclodeshidratación catalítica del poli(ácidoámico). (Pág. 79)

Figura 48. Foto WAXD de PMDA-B por imidación química de PAA isotrópico y estirada posteriormente a $\lambda=1.8$. (Pág. 80)

Figura 49. Espectro de IR de la poliimida PMDA-B con $\dot{I}=100\%$. (Pág. 81)

7.4. Anexo IV. Glosario

Aramidas. Poliamidas aromáticas.

UHMWPE. Ultra high molecular weight polyethylene. Polietileno de ultra alto peso molecular.

PBI. Polibencimidazoles. Polímeros heterocíclicos lineales que contienen núcleos bencimidazol como unidad repetitiva.

PAA. Poli(ácido ámico). Polímero utilizado como precursor para la síntesis de las poliimididas.

PI. Poliimididas. Polímeros heterocíclicos lineales que contienen núcleos imida como unidad repetitiva.

PII. Poliisoidimida. Polímero isómero de la poliimida el cual contiene los mismos átomos que la molécula de la poliimida pero diferente estructura química.

Polímeros tipo vara. Roth like polymers. Polímeros con macromoléculas lineales. También llamados polímeros tipo barra, bastón o cilindros.

Imidación química. Reacción de ciclodeshidratación catalítica. El catalizador normalmente es una mezcla de un disolvente orgánico, un agente deshidratante y una base orgánica. Dicha mezcla normalmente se denomina mezcla de imidación.

Imidación térmica. Reacción de ciclodeshidratación térmica. Reacción endotérmica en la cuál el agua es eliminada por acción de temperaturas superiores a los 300°C.

Cristal. Estructura en la cual las moléculas se encuentran dispuestas según un ordenamiento regular.

WAXRD. Wide angle X ray diffraction. Difracción de rayos X de ángulo amplio.

Módulo de Young. Módulo de elasticidad. En general el módulo de se define como la razón entre el esfuerzo y deformación unitaria. Cuando la fuerza aplicada (esfuerzo) es de tensión, el módulo que caracteriza la deformación unitaria (elongación) se denomina módulo elástico o módulo de Young. Se representa con el símbolo Y.

Esfuerzo. Se define como la razón de la fuerza aplicada entre el área en la cual se aplica dicha fuerza.