



POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

*“DESARROLLO DE NUEVOS AISLAMIENTOS DIELECTRICOS A
BASE DE POLI(ÉSTER-IMIDAS).”*

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A

I.C.M. LUIS OCTAVIO ORTIZ MEZA

Tutor: Dra. Larissa Alexandrova





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.

- Agradecimientos -

- Principalmente a mi esposa, Sara, por el apoyo y acompañamiento no solamente para la realización del presente trabajo, sino por el inicio de nuestra vida en pareja y el resto de esta.
 - A mi familia por su cariño, apoyo, interés y bromas a lo largo de mi vida.
 - A la familia Gómez González, por aceptarme como parte de su familia.
 - A la Dra. Larissa Alesandrova y al Dr. Dmitri Likhatchev por su inapreciable guía, apoyo y confianza para llevar a cabo la presente tesis.
 - A todos mis compañeros del “Grupo de Investigación en Polímeros de Alto Rendimiento”, Adriana, Edgar, Sergio Granados, Sergio Barrientos, Alejandro, Nacho, Jardiel, Brenda, Luz-grande, Luz-chiquita, Amadeo, Salvador, Diego, Nelson, Gaby, Efraín, Estela, Rosa y alguien que posiblemente escape a mi memoria.
 - Al Ing. Alejandro Chio y QFB Ariel Velásquez, por su acompañamiento en el desarrollo del trabajo.
 - A la Q. Carmen Vázquez y Miguel Ángel Canseco Martínez, técnicos del Instituto de Investigaciones en Materiales en el área de análisis térmico e infrarrojo, por el apoyo proporcionado en la realización de análisis necesarios para la conclusión del presente trabajo.
 - Al Q. Gerardo Cedillo Valverde, técnicos del Instituto de Investigaciones en Materiales en el área de Resonancia Magnética Nuclear, por el apoyo proporcionado en la realización de análisis necesarios para la conclusión del presente trabajo.
 - Al Sr. Ernesto Sánchez Colín, técnicos del Instituto de Investigaciones en Materiales en el área de mecánica de polímeros, por el apoyo proporcionado en la realización de análisis necesarios para la conclusión del presente trabajo.
-
-

- Índice -

Índice	i
I.- Introducción	1
II.- Antecedentes	5
II.1 Polímeros de alto rendimiento	6
II.1.1 Poliimidias	7
II.1.1.1. Imida vía síntesis de dianhídridos y diaminas	9
II.1.1.2 Polimerización de un dianhídrido y un diisocianato.	11
II.1.1.3 Policondensación de un diésteres diácidos y diaminas.	12
II.1.2 Poliésteres	12
II.1.2.1 Clases de Poliésteres	13
II.1.3 Polímeros entrecruzados	15
II.1.4 Poli (Éster-Imidas) como recubrimientos dieléctricos.	18
II.1.4.1 El barniz polimérico como recubrimiento dieléctrico.	18
III.- Objetivos y metas	23
III.1 Objetivo primario	24
III.2 Hipótesis	25
IV.- Desarrollo experimental	26
IV.1 Formulaciones de trabajo	28
IV.2 Materias Primas.	30
IV.3 Caracterización de materiales	31
IV.3.1 Espectroscopia de Infrarrojo	31
IV.3.1 Resonancia Magnética Nuclear	31
IV.3.2 Análisis Termogravimétrico	32
IV.3.3 Calorimetría Diferencial de Barrido	33
IV.3.4 Viscosidad Inherente	33
IV.3.5 Tangente Delta	33
IV.4 Síntesis de nuevas formulaciones de barnices tipo Poli (Éster-Imida).	35

V.- Resultados y discusión	45
V.1 Síntesis y Caracterización del monómero Trimelitimida 4,4'-difenilmetano (DIDA)	48
V.1.1 Efecto del uso de la diamina 4,4'-Metilen dianilina en la síntesis del monómero trimelitimida de 4,4'-difenilmetano	48
V.1.2 Efecto del uso del reactivo: Diisocianato de 4,4'- difenilmetano, en la síntesis del monómero N, N', (4,4'- difenilmetano) bistrimelitimida.	55
V.2 Síntesis y caracterización del prepolímero tipo Poli (Éster-Imida)	68
V.2.1 Síntesis de prepolímero Poli (Éster-Imida) en medio prótico y aprótico.	70
V.2.2 Caracterización de Resinas Obtenidas	70
V.2.2.1 Análisis Termogravimétrico, TGA	70
V.2.2.2 Espectrometría de Infrarrojo, FT-IR	80
V.2.2.3 Pérdida Dieléctrica, Tan &	91
VI.- Conclusiones	93
VII.- Bibliografía	97

I - Introducción

I. Introducción

I.1 Materiales poliméricos de alto rendimiento.

Los avances científicos y tecnológicos están ligados muy frecuentemente al desarrollo de nuevos materiales. El campo en el que tal vez esta relación es más directa es el de la construcción y la ingeniería. Las innovaciones más destacadas en ésta y en muchas otras áreas se deben al descubrimiento de un nuevo compuesto para una aplicación común, o el hallazgo de una nueva aplicación para un material ya conocido. De esta manera, las características más importantes para los materiales de construcción e ingeniería son una alta resistencia mecánica y térmica; el menor peso posible y facilidad para el procesamiento son también características muy deseables¹.

Observando los materiales desde el punto de vista de la resistencia térmica y mecánica los mejores exponentes son los materiales cerámicos y los metálicos respectivamente, y es por esta razón que desde principios del siglo pasado han predominado en la industria de la construcción y la ingeniería. El único competidor disponible para estos materiales inorgánicos en el entonces fue la madera, la cual, es un polímero natural tipo orgánico y supera a sus contrapartes inorgánicas en cuanto a ligereza y facilidad de procesamiento¹.

Esta historia comenzó a modificarse a partir de los 20's y 30's, décadas cuando los primeros polímeros sintéticos empezaron a sustituir a algunos materiales de construcción e ingeniería usados entonces (cerámicos, metálicos y madera)². Estos nuevos materiales resultaban muy atractivos por poseer algunas propiedades interesantes, como ligereza y facilidades de procesamiento superiores a los materiales antes mencionados y comúnmente utilizados en estas áreas.

Lentamente, la enorme variedad de aplicaciones encontradas para estos materiales encontró ciertas limitantes:

La mayoría de los polímeros pierden sus propiedades útiles, principalmente su resistencia mecánica al ser expuestos a temperaturas elevadas, y para estos materiales significa 100°C^2 .

La necesidad de ampliar el intervalo de temperatura de servicio para estos nuevos materiales impulsó el desarrollo de estructuras con una resistencia térmica cada vez más alta. En el caso de los polímeros, la resistencia térmica está determinada por dos factores:

- Los efectos del calor sobre las propiedades mecánicas del material.
- La resistencia del material a la degradación térmica o termo-oxidativa

En relación al primer punto, estos materiales son afectados por las altas temperaturas tanto como por las bajas temperatura. Con las primeras el material se ablanda perdiendo rigidez y su forma original, con las temperaturas muy bajas el material pierde su elasticidad volviéndose frágil y quebradizo. Su resistencia a la degradación térmica o termo-oxidativa puede caracterizarse mediante la temperatura a la cual empieza a perder masa³.

Con el estudio del desarrollo histórico de los materiales poliméricos se puede observar una marcada tendencia a incrementar las temperaturas de uso de los mismos.

Los primeros plásticos utilizados tenían temperaturas de servicio que se encontraban muy cercanas a la temperatura ambiente, como el poliacetato de etilo, un poco mas adelante en el tiempo los materiales aumentaron su intervalo de temperatura de servicio pero manteniéndose por debajo de los 100°C , como por ejemplo el Nylon, y el PET.

Ahora bien, para la primera mitad de la década de los 60's, ya se habían desarrollado polímeros capaces de resistir temperaturas de 400°C sin presentar degradaciones térmicas o termo-oxidativas apreciables.

Un gran avance en el desarrollo de materiales de alta resistencia térmica fue la creación de compuestos heterocíclicos en su cadena principal. A esta familia pertenecen materiales

como las poliimidas, los polibencimidazoles, etc., los cuales son capaces de soportar temperaturas de hasta 400°C sin perder sus propiedades útiles¹⁴. Dichas estructuras confieren a los materiales una excelente combinación de estabilidad térmica y propiedades mecánicas, Estos nuevos compuestos constituyeron un enorme salto en resistencia térmica y mecánica, comparable con algunos los materiales metálicos y superando a éstos en aplicaciones donde es importante el peso del material. Los nuevos materiales marcan una nueva etapa en la utilización de los polímeros.

Hasta este punto los materiales poliméricos habían cubierto dos de las tres condiciones deseables para una material de alto desempeño: la procesabilidad.

En la década de los 60's se desarrolló una familia de polímeros que aglutinó propiedades de varias familias. Tomó la resistencia térmica de las poliimidas y las combinó con la facilidad de procesamiento de otros materiales como por ejemplo, las poliamidas y los poliésteres. De esta fusión surgieron nuevos materiales como las Poli (Amida-Imida) s y los que estudiaremos lo largo de este documento: *Las Poli (Éster-Imida) s*¹⁸.

El desarrollo de éste tipo de materiales no paso inadvertido para la industria eléctrica, la cual demandaba de materiales que con propiedades aislantes adecuadas y la capacidad para mantenerlas a temperaturas elevadas, y todo esto manteniendo un costo accesible, desempeño térmico comparable con las familias de poliimidas y polibencimidazoles, con la facilidad de procesamiento de los poliésteres.

II – Antecedentes

II. Antecedentes

II.1 Polímeros de alto rendimiento.

Una de las varias formas en las que se clasifican los polímeros se basa en la cantidad en que son producidos y la especialización de su utilización².

- ***Polímeros de alto consumo:*** Son los polímeros más producidos y utilizados por el hombre, su utilización es muy variada y las demandas de propiedades térmicas y mecánicas de estos no son muy exigentes, ejemplos de estos materiales son: El polietileno, polipropileno, poliestireno, etc.
- ***Polímeros de Ingeniería:*** Son materiales producidos en menor cantidad, su utilización es un poco mas especifica aumentando también los requerimientos en cuanto a lo referente a su resistencia térmica y mecánica, algunos ejemplos de estos materiales son: PVC, Nylon, PET, etc.
- ***Polímeros de Alto Rendimiento:*** Son también llamados “*de Especialidad*”, estos polímeros se producen en cantidad reducida y el valor agregado en su producción es muy elevado, a estos polímeros se les exige mucho en sus propiedades: eléctricas, térmicas, mecánicas, ópticas, entre otras. En esta familia los materiales son muy específicos, en su mayoría son desarrollados “a la medida”, algunos ejemplos de estos son las poliimidias aromáticas, el kevlar, las Poli (amida-imida)s, las Poli (Éster-Imida)s, entre muchos otros.

Como lo mencionamos anteriormente algunas de las propiedades deseables en los polímeros son la resistencia térmica, resistencia mecánica y la facilidad de procesamiento.

En lo referente a la resistencia térmica, la familia de polímeros consideradas como el máximo exponente en esta área son las Poliimididas, las cuales también presentan excelentes propiedades mecánicas, sin embargo adolecen de buenas propiedades de procesabilidad^{4,5,6}.

En el área de procesabilidad, los poliésteres son excelentes candidatos; son polímeros de Ingeniería pero tienen muy buenas cualidades deseables en las poliimididas y su resistencia térmica y mecánica se encuentra en niveles aceptables^{2, 16, 17}.

A continuación describiremos las características principales de estas dos familias de polímeros.

II.1.1 Poliimididas.

Las poliimididas son los polímeros termo-resistentes más populares. Son usados en varias industrias, en la de los aislantes eléctricos, espacial, aviación, electrónica y en la separación de gases⁴.

Hay dos tipos de poliimididas; aromáticas y alifáticas, fueron introducidas en la década de los 60's para cubrir la creciente demanda de polímeros resistentes al calor para aplicaciones militares y espaciales. Las poliimididas aromáticas son normalmente macromoléculas rígidas con un alto contenido de estructuras aromáticas. Estos polímeros fueron usados en diversas aplicaciones, tales como adhesivos, matrices en laminados, membranas para la separación de gases, como dieléctricos en la producción de circuitos impresos, películas, recubrimientos y en el área de microelectrónica^{8, 9, 10}.

Son polímeros lineales que poseen grupos imídicos como unidad repetitiva. El grupo imida se conforma de un nitrógeno unido a dos grupos carbonilo^{9, 10}. (Figura II.1.)

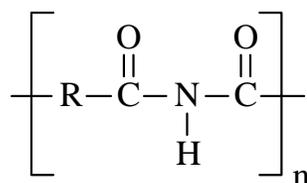


Figura II.1. Grupo funcional característico de las poliimidas.

Las poliimidas con características de “*alto rendimiento*” son las denominadas “*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 ^{4,6}. (Figura II.2.).

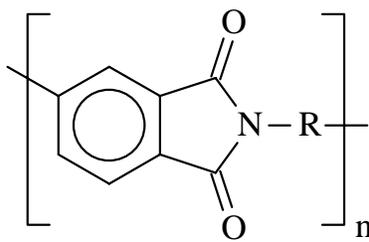


Figura II.2. Grupo funcional característico de las poliimidas aromáticas.

La historia de las poliimidas comienza cuando L. A. Endrey de la compañía DuPont de Neumors^{19, 20} logró obtener una ruta exitosa para sintetizar Poliimidas aromáticas de alto peso molecular por una ruta de dos pasos, el primero consiste en preparar un prepolímero soluble que posteriormente en el segundo paso se convierte en la poliimida deseada. A partir de este momento se publicaron artículos en Estados Unidos de Norteamérica e Inglaterra.

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

Para la obtención del grupo imida existen diversos métodos, dependen principalmente de las materias primas y de las condiciones usadas. Estas rutas se presentaran a continuación en forma sintetizada.

II.1.1.1 Síntesis de poliimidas vía dianhídridos y diaminas.

Esta ruta sintética presenta dos subdivisiones:

II.1.1.1.1 Síntesis de un paso.

La síntesis de la poliimida se lleva a cabo mediante el calentamiento de una diamina y un dianhídrido⁴⁻¹⁰ usando un disolvente fenólico todo esto en presencia de una amina terciaria y en algunas ocasiones de ácido fosfórico a una temperatura como 180°C, tal como lo muestra el esquema siguiente.

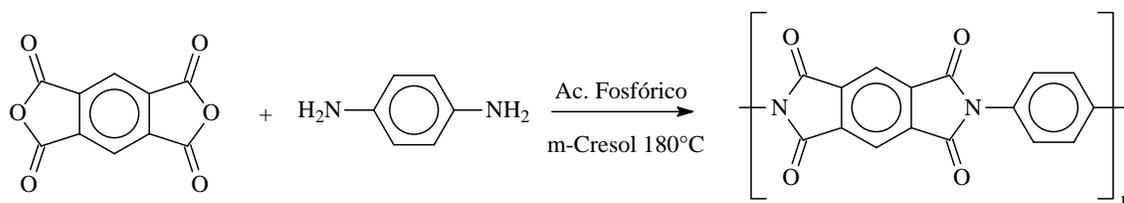


Figura II.3. Síntesis de poliimidas, método de un paso.

II.1.1.1.2 Síntesis de dos pasos

Es un método de síntesis de poliimidas desarrollado por L. A. Endrey en la compañía DuPont muy usado actualmente. Se basa en la policondensación en dos etapas. Su ventaja principal radica en la formación de un intermediario soluble que permita resolver problemas de procesamiento.

En el primer paso de éste método se lleva a cabo la síntesis del precursor soluble llamado Ácido poliámico. Para efectuar la reacción, un dianhídrido ácido tetracarboxílico se añade a una disolución de diamina en un disolvente polar aprótico. Se utiliza una agitación vigorosa

por un periodo de 2 a 4 hrs., y una temperatura entre -20°C y 70°C . El esquema de la reacción se presenta en la imagen siguiente.

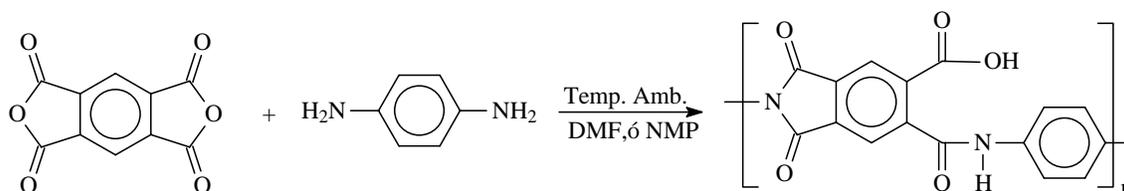


Figura II.4. Síntesis de ácido poliámico.

Una vez obtenido el prepolímero soluble se procede a darle la forma deseada, ya sea como película, recubrimiento, fibra espuma, etc., y se evapora el disolvente; la evaporación debe realizarse de forma lenta para evitar la aparición de imperfecciones en el material.

Durante la segunda etapa se procede con la ciclodeshidratación del prepolímero a la forma de la poliimida final, ya sea por calentamiento prolongado a temperaturas elevadas o por tratamiento químico con agentes deshidratantes.

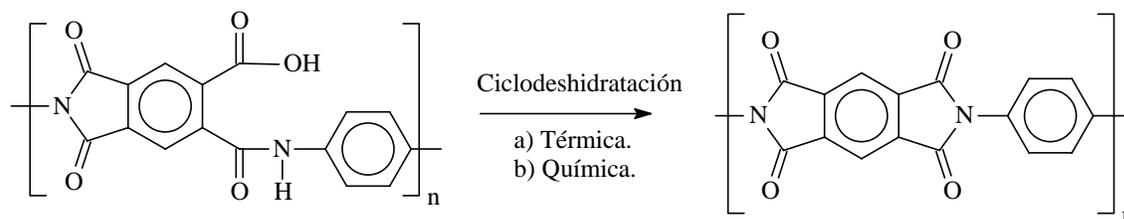


Figura II.5. Ciclodeshidratación de ácido poliámico a poliimida.

Dado que la poliimida es insoluble e infusible representa una enorme ventaja el que el polímero sea usualmente procesado en forma de Ácido poliámico gracias a ésto, el método de síntesis de dos pasos es el más utilizado en la producción de poliimidias comerciales más conocidas, como el Kapton (DuPont) o en forma de sus copolímeros poli(éster-imidas): Ultem (GE) y Upilex (UBE).

II.1.1.2 Polimerización de un dianhídrido y un diisocianato.

Las poliimidas pueden ser preparadas con una reacción directa entre dianhídridos y diisocianatos ⁹⁻¹².

En 1967 se observó que los diisocianatos aromáticos y alifáticos reaccionaban con Anhídrido piromelítico para producir una poliimida. Se puede utilizar una mezcla de diisocianatos con dianhídridos para obtener una poliimida moldeable.

La fase inicial de esta síntesis se lleva a cabo entre 70 y 110°C con una evolución de CO₂ como se muestra en el siguiente esquema.

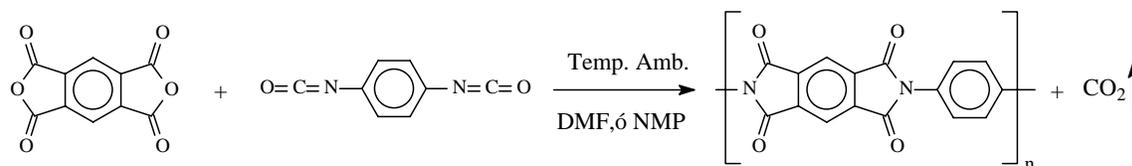


Figura II.6. Síntesis de poliimidas, ruta de diisocianato.

Una limitación que tiene la síntesis de poliimidas usando diisocianatos como materia prima es el bajo peso molecular del polímero que se puede obtener, el grupo funcional diisocianato es característico por su ligera inestabilidad; puede reaccionar consigo mismo y formar una red tridimensional de poliisocianurato, esta reacción disminuye la relación molar de los reactivos disponibles para la policondensación disminuyendo considerablemente el peso molecular del material. Este tipo de reacción se usa industrialmente para producir de Poliimida 2080 de Upjohn.

II.1.1.3 Policondensación de un diésteres diácidos y diaminas.

Gran cantidad de aplicaciones tales como los adhesivos, matrices para compósitos y recubrimientos aislantes necesitan un alto contenido de sólidos. La reactividad de diésteres diácidos es baja en comparación con su similar dianhídrido, por esta razón es posible obtener poliimidas solubles^{9, 10} de bajo peso molecular capaces de crecer su cadena con la reacción de diaminas.

El esquema siguiente muestra esta reacción para la obtención de poliimidas.

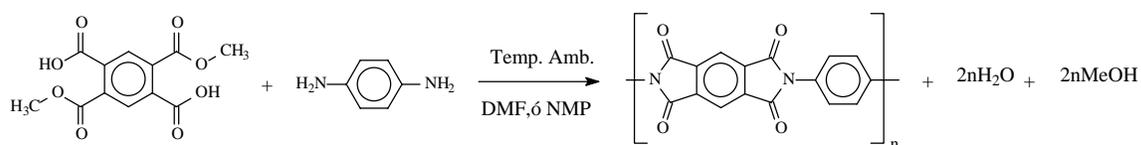


Figura II.7. Síntesis de poliimidas, ruta de diésteres.

II.1.2. Poliésteres

Los primeros estudios en estos materiales datan desde casi una centuria, sin embargo fue en la década de 1920's cuando Carothers realizó un intenso estudio de esta familia de polímeros^{16,17}.

Los poliésteres alifáticos, que fueron pioneros, no tuvieron una gran demanda comercial dado su bajo punto de fusión, y sólo se mantuvieron en el mercado por 15 años después.

Cuando Whinfield preparó el poli (etilen tereftalato) (PET) fue muy usado como fibra y películas. Recientemente los avances tecnológicos han permitido la fabricación de PET de alto peso molecular, y con ésto, incursionar en muchas más aplicaciones comerciales. Además de la introducción de otros poliésteres en el ámbito comercial como el poli (1,4-butilen tereftalato) (PBT), el cual ha tenido una amplia aceptación como material para moldeado.

II.1.2.1 Clases de Poliésteres

II.1.2.1.1 Poliésteres de alcoholes alifáticos y diácidos

Excepto para los ácidos oxálico y malónico, los diácidos carboxílicos alifáticos son elegibles para la realización de una esterificación directa con dioles alifáticos¹⁶. Tomando en cuenta su baja temperatura de fusión de dioles y diácidos carboxílicos alifáticos, la forma mas conveniente de obtener poliésteres es preparándolos por medio de una esterificación directa de las materias primas fundida a temperaturas de 180° a 230°C.

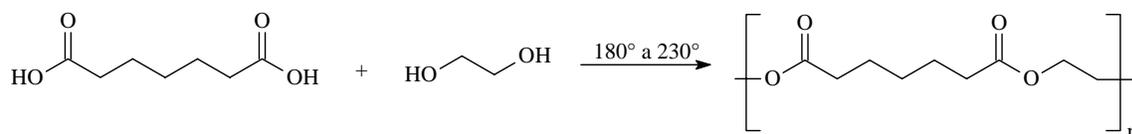


Figura II.8. Síntesis de poliésteres.

Esta clase de poliésteres se caracteriza por su bajo punto de fusión y su baja estabilidad hidrolítica, y por estas características tiene un limitado uso industrialmente.

Gran cantidad de poliésteres alifáticos se preparan con diácidos carboxílicos con 2 carbonos hasta 19, y varios dioles. Éstos se caracterizan mediante sus transiciones térmicas y su estructura cristalina.

II.1.2.1.2 Poliésteres de dioles alifáticos y diácidos aromáticos.

Los poliésteres alifáticos lineales en los cuales su grupo funcional está separado por al menos nueve átomos son fácilmente polimerizados de su correspondiente ω -hidroxiácido por esterificación directa.

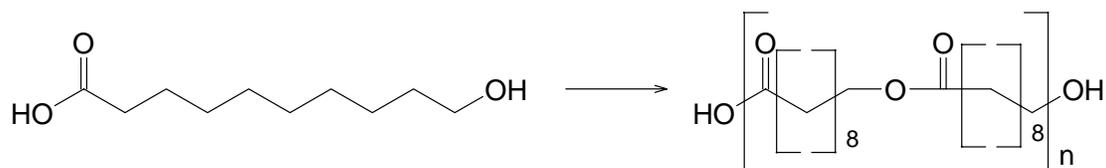


Figura II.9. Síntesis de poliésteres.

II.1.2.1.2.1 Polietilentereftalato.

El PET fue preparado por primera vez en 1946 y se introdujo al ámbito comercial en 1953 como una fibra textil y poco después como película¹⁷. Presenta un bajo grado de cristalinidad que lo hace insustituible como material de moldeo. Recientemente, se ha presentado un inusitado aumento en la producción de PET como resultado de la aplicación de la tecnología del moldeo por soplado, es muy utilizado en la obtención de envases para bebidas carbonatadas, en las cuales se han explotado las propiedades de barrera del PET.

El PET puede prepararse por diferentes métodos tales como:

- Etilenglicol y Cloruro de ácido tereftálico.

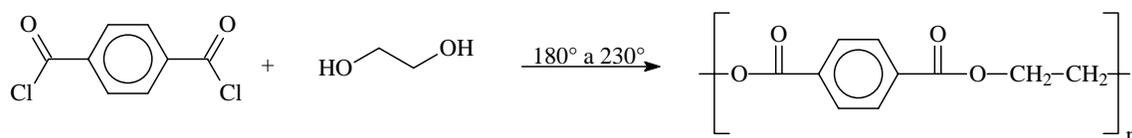


Figura II.10. Síntesis de poliésteres.

- Ácido tereftálico y óxido de etileno.

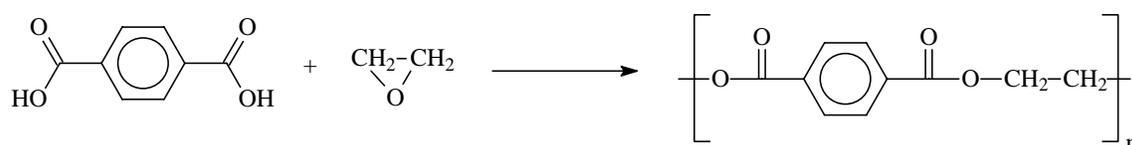


Figura II.11. Síntesis de poliésteres.

- Etilénglicol y Ácido tereftálico.

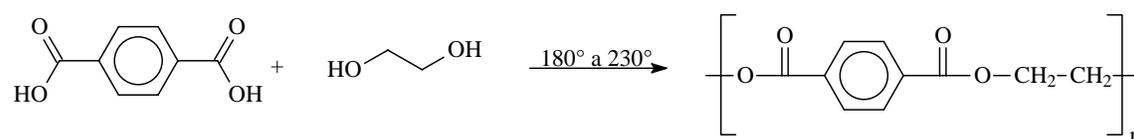


Figura II.12. Síntesis de poliésteres.

- Etilenglicol y Tereftalato de metilo.

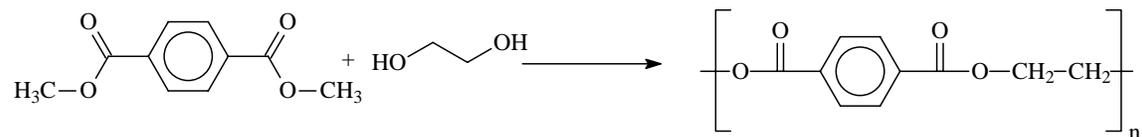


Figura II.13. Síntesis de poliésteres.

Por muchos años el PET fue preparado exclusivamente de Etilénglicol (EG) y terftalato de metilo (DMT) por la razón de que es muy difícil de obtener el ácido tereftálico con un grado de pureza adecuado y por un bajo control en la reacción aunado a un sistema de reacción heterogéneo. Recientemente, la disposición de ácido tereftálico de alta pureza y los desarrollos en el control de la reacción ha hecho que la esterificación directa sea una fuerte competidora de la alcoholisis en la obtención de PET en la industria, incluyendo entre las ventajas la disminución del requerimiento de catalizadores y la eliminación del metanol como subproducto.

II.1.3. Polímeros entrecruzados

La reacción de entrecruzado es muy importante para el ámbito comercial.

Los polímeros entrecruzados han estado aumentando su uso como materiales de ingeniería a causa de su excelente estabilidad enfocada en las altas temperaturas y el desempeño mecánico^{2,3}.

Estos materiales son altamente estables bajo una gran variedad de condiciones debidas a su estructura reticulada rígida.

A los polímeros que no fluyen cuando se calientan se los llama: “*polímeros termofijos*”, “*polímeros termoestables*” o “*polímeros termoendurecibles*”, también son conocidos como: “*termosets*”.

La importancia comercial de los “*termosets*” se observa en el hecho de que la producción anual de polímeros en Estados Unidos pertenece en casi el 20% a ésta clase de polímeros³.

La teoría sobre el proceso de entrecruzado y sus parámetros de control son muy importantes en el proceso comercial de los polímeros entrecruzados.

La aplicación de estos conceptos es muy importante antes y después del punto de gelado. El periodo posterior al punto de gelado es conocido como “*periodo de curado*”. Un entrecruzado muy rápido o muy lento puede ocasionar un detrimento en las propiedades deseables del material final. En la producción de espumas termosets la estructura de “espuma” puede colapsarse si la “gelación” ocurre muy lentamente. En el otro extremo, para materiales laminados o reforzados, la unión entre componentes puede ser pobre si el entrecruzamiento es muy rápido.

Una completa polimerización del polímero termoestable no es muy conveniente, pues su manufactura se convierte en poco menos que imposible y muy costosa.

Para la producción de cualquier producto de material polimérico termoestable se utiliza un material polimerizado de forma incompleta, un “*prepolímero*” el cual es completamente polimerizado en el momento de la fabricación del producto deseado.

Los prepolímeros se manejan usualmente con un bajo peso molecular, normalmente entre 500 y 5000 y estos pueden ser sólidos o líquidos.

Los polímeros termoestables se clasifican en etapas tales como: “A”, “B” y “C” de acuerdo al grado de extensión de la reacción (p) comparado contra el grado de extensión de la reacción en el punto de gelado (p_c)³.

Un polímero se encuentre en la etapa “A” si $p < p_c$, se encuentra en la etapa “B” si el material se encuentra muy cerca del punto de gelado p_c , y en la etapa “C” cuando éste ya ha pasado del punto de gelado p_c .

En la etapa “A” el material es soluble y fusible.

En la etapa “B” el material es aun fusible pero es apenas soluble.

El material polimérico en la etapa “C” se encuentra altamente entrecruzado y es insoluble e infusible.

Los prepolímeros se obtienen en una primera etapa deteniendo la reacción usualmente por enfriamiento, cuando se llega a una conversión deseada, usualmente entre las etapas “A” y “B”. La polimerización por entrecruzamiento generalmente se completa en un segundo paso de fabricación, usualmente por calentamiento.

II.1.4. Poli (Éster-Imidas) como recubrimientos dieléctricos.

Las Poli (Éster-Imidas) son un tipo de polímeros termoestables que ha tenido una amplia aceptación en la industria, principalmente en la eléctrica¹⁸. En 1997 la demanda de la industria eléctrica de barnices para recubrimiento de alambres basados en poli (éster-imidas) saturadas fue de aproximadamente 40,000 toneladas, y para poli (éster-imidas) insaturadas para impregnación de rollos fue de algunos cientos de toneladas en el mundo.

Después del golpe de suerte en la síntesis de las poli (éster-imidas) y su posterior uso como recubrimiento de alambres²¹ realizado a principios de la década de los 60's las investigaciones en éste tipo de polimeros no ha concluido aun. Los principios químicos básicos de éste tipo de materiales se ha condensado en algunas publicaciones^{22,23}.

La importancia económica de las poli (éster-imidas) ha ocasionado que la publicación de investigaciones con referencia a estos materiales sea escasa, el desarrollo de estos materiales se traduce directamente en el desarrollo de patentes. Existe una cantidad enorme de patentes relacionadas con las poli (éster-imidas), estas patentes cubren un amplio intervalo de aplicaciones, ya sea enfocado a la materia prima, a la composición de resinas, síntesis y formulación de barnices, usos y procesos, etc.

Las patentes son publicadas para proteger “el arte” de la síntesis y aplicaciones de las poli (éster-imidas), éstas contienen la información mínima indispensable para demostrar la investigación. La información contenida en las numerosas patentes no puede ser comparable entre si, los metodos de prueba usados para estos materiales algunos son métodos estandarizados pero otros no lo son y varian de patente a patente.

II.1.4.1 El barniz polimérico como recubrimiento dieléctrico.

En la década de los 50's, el poli (etilen tereftalato) (PET), poliéster entrecruzado con glicerina o propanotriol fue usado como recubrimiento en alambres de cobre^{27,28}.

La excelente estabilidad térmica de las poliimidas es descubierta a la par de la dificultad para procesar éste material²⁹. Para obtener una buena flexibilidad, procesabilidad y la estabilidad durante el almacenamiento de los poliésteres y el alto desempeño termico de las poliimidas, por esta razón los poliésteres tereftálicos fueron modificados incluyendo en su estructura porciones imida, y así, fueron creadas las poli (éster imidas).

Los nuevos bloques de poli (éster imidas) fue responsable en el mejoramiento de la resistencia al “choque térmico”, que es una combinación de resistencia térmica y mecánica realizada un alambre de cobre el cual ha sido enrollado sobre un mandril y almacenado a alta temperatura. También se consiguió mejoría en al materia al disminuir la perdida dieléctrica a elevada temperatura.

Por otra parte los mismos bloques imídicos causaron una disminución en la adhesión del material al alambre de cobre y dependiendo del contenido de fracciones imida, una reducción en la fractura del material.

En este mismo periodo se inició el uso de la materia prima isocianurato de tris-hidroxietilo (THEIC) como agente de entrecruzamiento para aumentar la resistencia a la fractura³⁰. Las poli (éster-imidas) fueron modificadas con esta materia prima como se muestra en la figura II.14.

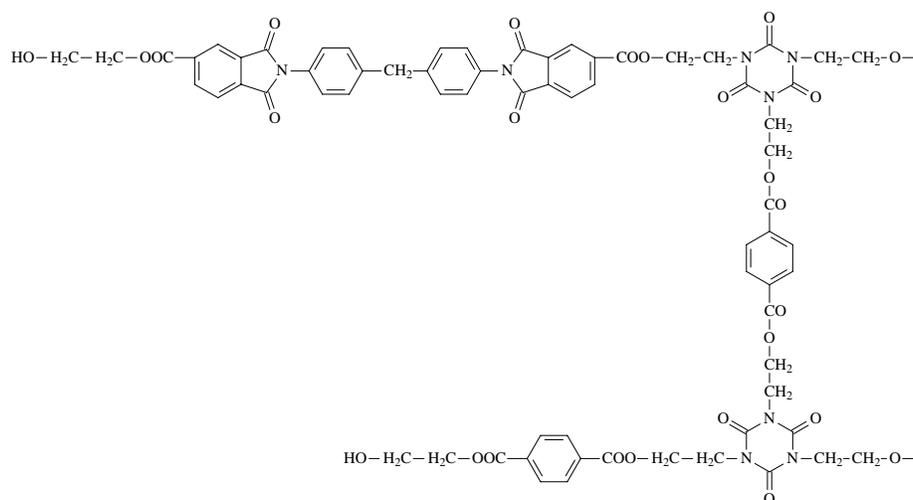


Figura II.14 estructura de una poli (éster imida) modificada con isocianurato de tris-hidroxi etilo

En la tabla II.1 se puede observar algunas de las propiedades generales de algunos tipos de barnices comerciales¹⁸ como: poliésteres entrecruzados con glicerina o isocianurato de tris-hidroxi etilo, y poli (éster imidas) entrecruzadas con glicerina o isocianurato de tris-hidroxi etilo.

	unidad	Glicerina PE	THEIC PE	Glicerina PEI	THEIC PEI
Elongación	%	20	25	25	25
Choque térmico	°C	130	155	200	200
Tangente delta	°C	120	155	180	220

Tabla II.1 Información comparativa de cuatro tipos diferentes de barnices.

A mediados de la década de los 60's los poliésteres insaturados fueron usados para recubrir alambres magneto, el comportamiento térmico de estos materiales se modificó utilizando la experiencia adquirida para entonces con los poliésteres saturados, de la misma forma se obtuvieron materiales poli (éster imidas) insaturadas solubles en estireno y con baja viscosidad.

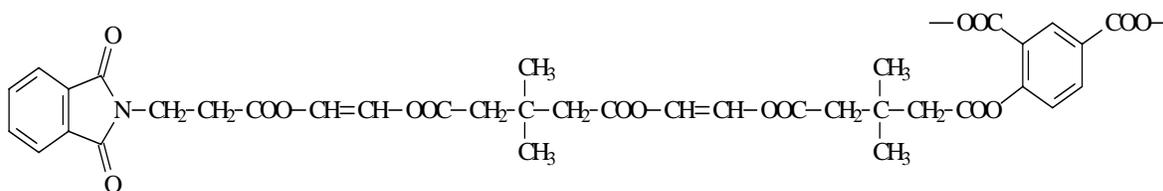


Figura II.15 Poli (éster imidas) insaturadas

II.1.4.1.2. Poli (éster-imidas) saturadas para barnices.

Las poli (éster-imidas) saturadas se sintetizan con poliésteres lineales o entrecruzados los cuales contienen en su estructura grupos funcionales imida. Las porciones imida se sintetizan por medio de la reacción entre una amina primaria, comúnmente se hace uso de aminas aromáticas, y un diácido o anhídrido, del mismo modo aromáticos, capaz de formar un anillo imídico de 5 miembros; las materias primas de esta reacción las podemos observar en la figura II.16.

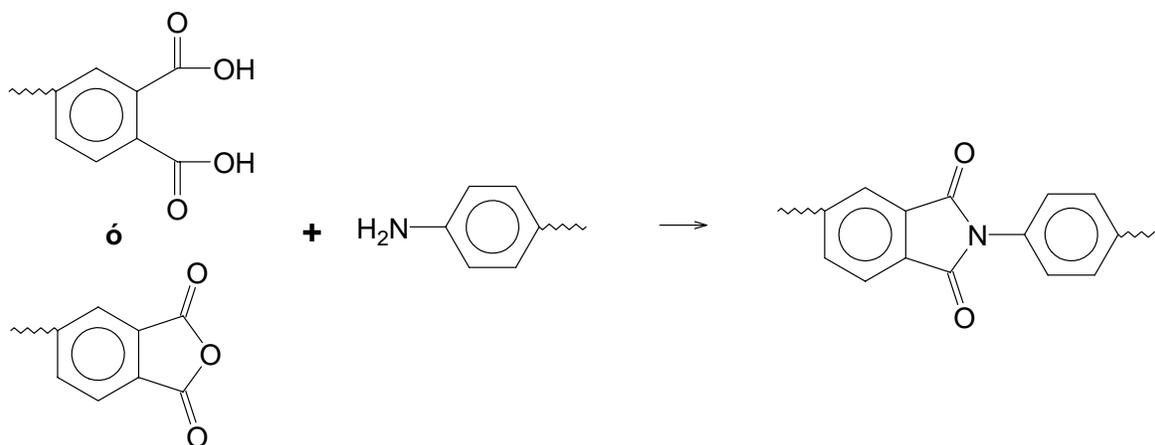


Figura II.16 Síntesis esquemática de la estructura de la imidas aromáticas

La estructura básica y la síntesis de las poliesterimidas fue patentada en la década de los 60's, desde entonces se ha realizado una gran cantidad de investigación que dio como

resultado gran número de patentes de poliésterimidas con diferentes composiciones para diferentes aplicaciones, Figura II.17

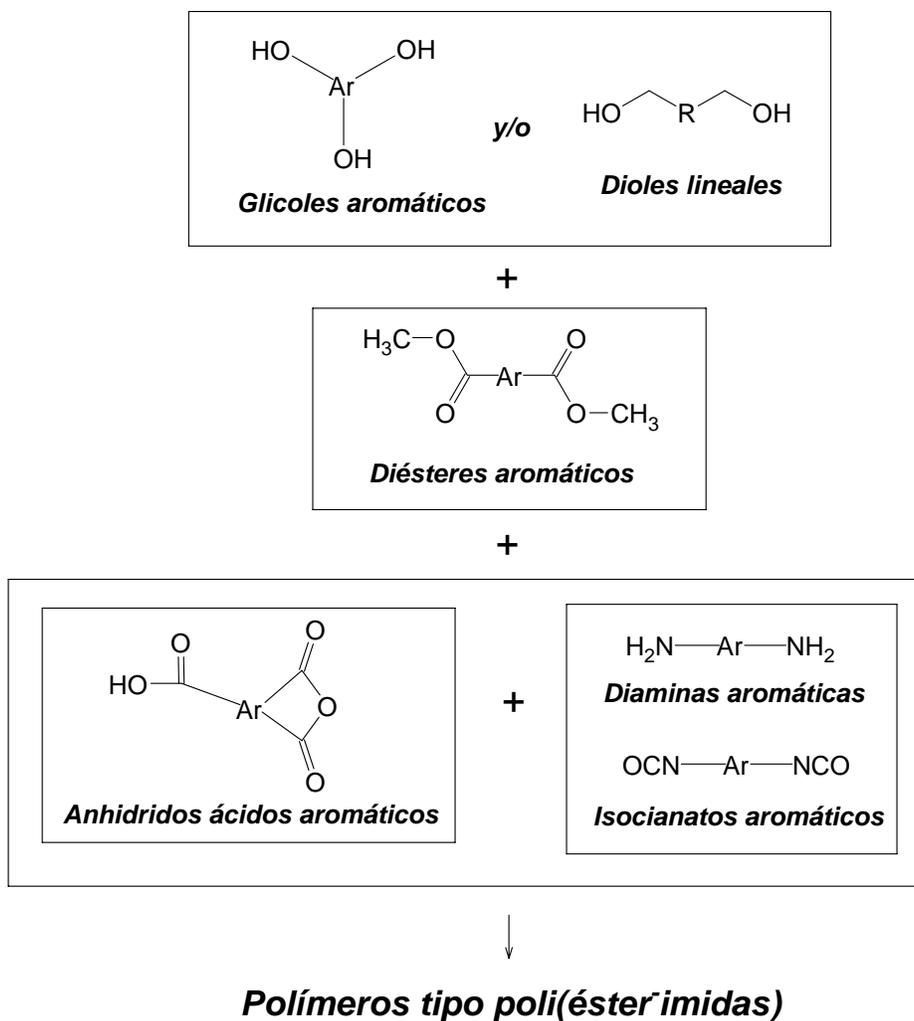


Figura II.17 Esquema de las materias primas en la síntesis de poli (éster-imidas)

La mayor parte de la poli (éster-imida) que se manufactura en el mundo se usa para recubrimientos dieléctricos.

III - OBJETIVOS Y METAS

III. OBJETIVOS Y METAS

Poli (Ester-Imidas)

El nombre de estos polímeros apunta a la presencia de dos tipos de grupos característicos: imida (marcado en color rojo, figura III.1.) y éster (color azul, figura III.1.). Las primeras resinas de este tipo fueron sintetizadas hace 40 años y recibieron muy buen reconocimiento en el campo industrial por su buena combinación de rendimiento térmico y costo moderado.

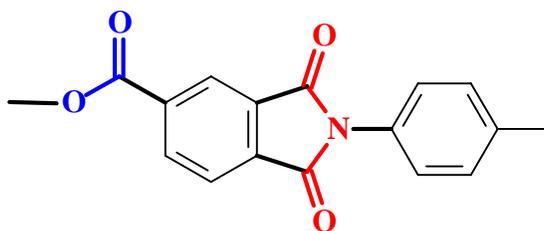


Figura III.1. Grupo funcional Poli (Éster-Imida).

III.1. OBJETIVOS PRIMARIOS.

En el presente trabajo se pretende evaluar la posibilidad de desarrollar una ruta sintética que permita obtener nuevos polímeros tipo Poli (Éster-Imida) con mejores propiedades en el área térmica.

III.1.1. Objetivos secundarios.

- Síntesis del monómero N, N'-(4, 4'-difenilmetano) bistrimelitimida (DIDA) utilizando la ruta alternativa de diisocianato de 4,4'-difenilmetano como materia prima.

- Desarrollo de nuevas formulaciones de barnices poliméricos tipo poli (éster-imida) basados en diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI) e Isocianurato de tris-hidroxi etilo (THEIC) como materia prima alternativa.
- Caracterización de las propiedades térmicas de los nuevos materiales desarrollados.
- Estudio del efecto de la relación molar DIDA/THEIC sobre las propiedades de los materiales sintetizados.

Se usará el Tereftalato de Dimetilo (DMT) como materia prima para la formación de la fracción poliéster del nuevo material polimérico Poli (Éster –Imida) en una relación molar constante en todos los estudios.

III.2. HIPÓTESIS

Tomando en cuenta que la fracción Imida (DIDA) es el elemento de mayor resistencia térmica en relación comparativa con la fracción poliéster, se puede establecer como hipótesis de trabajo que:

- Los nuevos materiales poliméricos Poli (Éster-Imida) de mayor contenido relativo de la fracción imida presentarán propiedades superiores en el área térmica.
- Los nuevos materiales poliméricos poli (éster-imida) de menor contenido relativo de la fracción imida presentarán propiedades inferiores en el área térmica, sin embargo, pueden presentar mejores propiedades de procesamiento y menores costos de producción, ésto último tomando en cuenta información general sobre costos de polímeros.

IV - DESARROLLO EXPERIMENTAL

IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental del presente trabajo se basa en los siguientes puntos a desarrollar:

- Establecer un grupo de formulaciones con diferentes relaciones molares de DIDA/THEIC para la síntesis de nuevos materiales poliméricos tipo Poli (Éster-Imida)
- Establecer las condiciones en que se encuentran y serán utilizadas las materias primas usadas en la síntesis de las formulaciones establecidas.
- Caracterización de las materias primas para su uso.
- Establecer una ruta de síntesis y estandarizar las condiciones de reacción a ser utilizadas en el presente trabajo.
- Síntesis del producto intermedio Diácido Diimídico (DIDA).
- Caracterización de este producto intermedio usando los métodos siguientes:
 - RMN, TGA, DSC y FT-IR.
- Síntesis de los nuevos materiales poliméricos tipo Poli (Éster-Imida).
- Caracterización de los materiales sintetizados usando los métodos siguientes:
 - TGA, FT-IR, Viscosidad Inherente, Tangente δ .

IV.1. FORMULACIONES DE TRABAJO

Para el presente trabajo se utilizó una familia del grupo de los materiales poliméricos tipo Poli (éster-imida) basados en las siguientes materias primas. (Figura IV.1.)

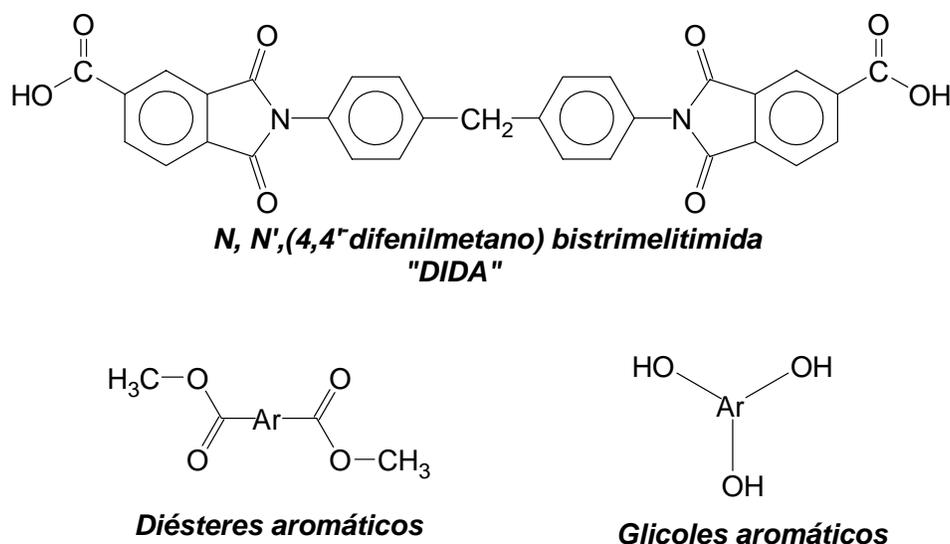


Figura IV.1. Materias primas usadas en la síntesis de Poli (Éster-Imida) s

Para la síntesis de los nuevos materiales tipo Poli (Éster-Imida) se recurrió a la variación sistemática de las materias primas del tipo de la Figura IV.1 basándose en una relación molar como se muestra en la tabla IV.1, en la cual se mantiene constante uno de los componentes y variado la relación molar de dos de ellos: la trimelitimida de 4,4'-difenilmetano, que se obtiene de hacer reaccionar Anhídrido trimelítico y Diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI), y el Isocianurato de tris-hidroxietilo.

Código	IM-EI-01	IM-EI-03	IM-EI-02	IM-EI-04
Relación molar DIDA/THEIC/DMT	1 / 4 / 2	1 / 3 / 2	1 / 2 / 2	1 / 1.5 / 2

Tabla IV.1. Relación molar de materia prima.

El material N, N',(4,4'-difenilmetano) bistrimelitimida "DIDA" podría considerarse como materia prima o como producto intermedio, éste material, el cual es producido según la reacción en la Figura IV.2, su nombre general es el de: Diácido Diimídico (Diimide Diacid, DIDA), para fines prácticos será considerado como un monómero.

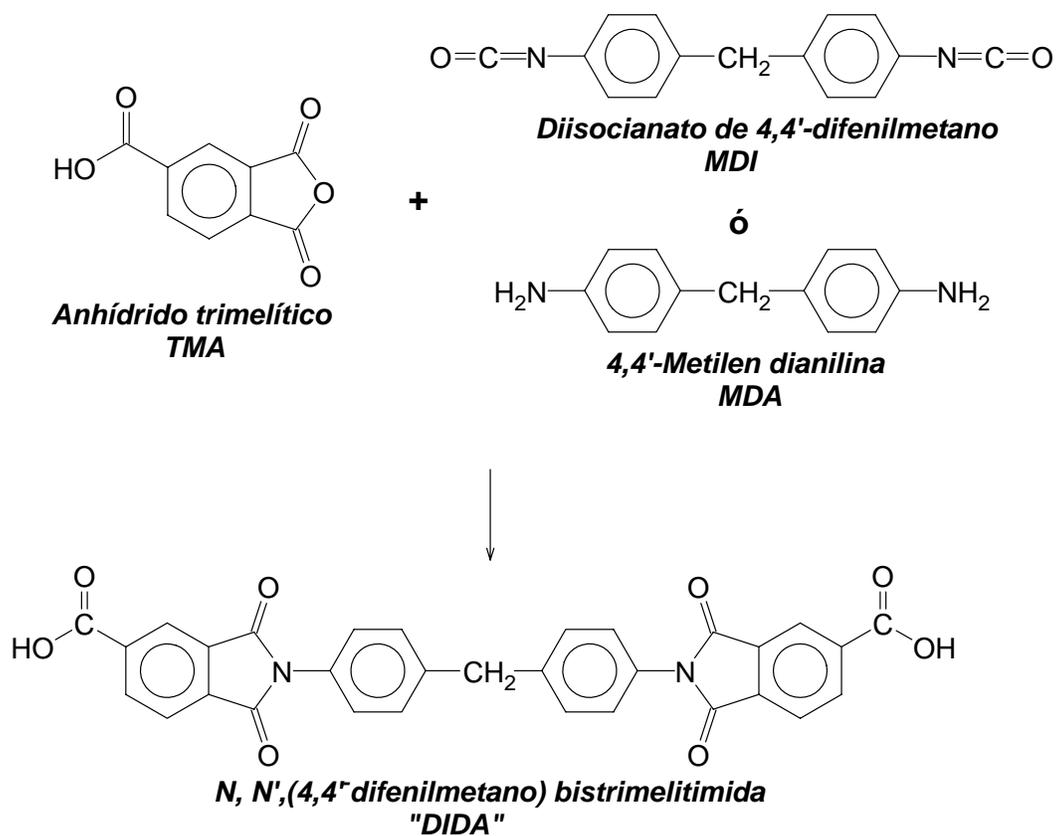


Figura IV.2. Esquema de síntesis de N, N', (4,4'-difenilmetano) bistrimelitimida

IV.2. MATERIAS PRIMAS

Las materias primas utilizadas en el presente trabajo son las siguientes:

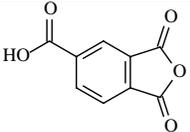
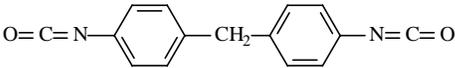
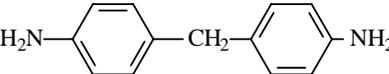
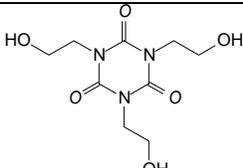
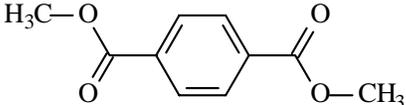
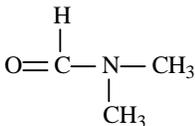
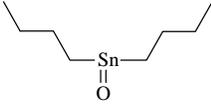
Compuesto	Proveedor	Método de purificación	Temp. de Fusión
 <p>Anhídrido trimelítico (TMA)</p>	Aldrich Chemical Corp.	Sublimación a $\approx 140^{\circ}\text{C}$ en 9×10^{-4} Torr.	165°C
 <p>Diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI)</p>	Aldrich Chemical Corp.	Sublimación a $\approx 30^{\circ}\text{C}$ en 9×10^{-4} Torr.	$40-46^{\circ}\text{C}$
 <p>4,4'-Metilen Dianilina (MDA)</p>	Aldrich Chemical Corp.	Sublimación a $\approx 80^{\circ}\text{C}$ en 9×10^{-4} Torr.	93°C
 <p>1,3,5-tris(2-hidroxietil)- 1,3,5-triazina 2,4,6-triona (THEIC)</p>	Aldrich Chemical Corp.	Sublimación a $\approx 110^{\circ}\text{C}$ en 9×10^{-4} Torr.	133°C
 <p>Tereftalato de dimetilo (DMT)</p>	Aldrich Chemical Corp.	Sublimación a $\approx 120^{\circ}\text{C}$ en 9×10^{-4} Torr.	140°C
 <p>Formamida de N,N-dimetilo (DMF)</p>	Aldrich Chemical Corp.	Secado y destilado con CaH_2 , se almacenó en oscuridad y BaO .	153°C T_{eb} .
 <p>Oxido de n-dibutil Estaño (DBTO)</p>	HULS	Se usó directo de proveedor 99.99%	$147-152^{\circ}\text{C}$

Tabla IV-2 Materias primas

IV.3. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

Para la confirmación de la estructura de la materia prima, de la pureza de ésta y de los productos, se utilizaron las siguientes técnicas:

Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR), resonancia magnética nuclear (RMN), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA).

Las muestras utilizadas para las técnicas de caracterización se prepararon de la siguiente forma:

Por precipitación de disoluciones de polímeros mediante el uso de etanol como agente precipitante (proporción 10:1, etanol:polímero), el precipitado fue lavado 5 veces con etanol, después, 2 veces con éter etílico, y finalmente secado a peso constante a 60°C y 10^{-4} torr. Los polímeros así separados fueron usados para preparar pastillas de KBr para espectroscopia FTIR, para preparar soluciones en DMSO-*d*6 para RMN, y para muestra para TGA y DSC.

IV.3.1. Espectroscopia de infrarrojo, resonancia magnética nuclear.

La confirmación de la estructura química de los productos intermedarios y de los materiales finales se llevó a cabo mediante las técnicas de espectroscopia de infrarrojo (IR), resonancia magnética nuclear (RMN)

Para el análisis de IR, los espectros de las muestra se corrieron en un intervalo de 600 a 4000 cm^{-1} a temperatura ambiente en un espectrofotómetro FTIR Bruker “Equinox 55”, empleando pastillas de bromuro de potasio y películas de 5 μm .

Para las pruebas de RMN de ^{13}C y ^1H de los materiales se utilizó un instrumento de resonancia magnética nuclear “Bruker Avance 400”, utilizando una frecuencia de 400 Mhz, usando Tetra metil silano (TMS) como línea de referencia. Se empleó dimetilsulfoxido deuterado, (DMSO- d_6) como disolvente.

IV.3.2. Análisis Termogravimétrico

Estos análisis se llevaron a cabo en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, se utilizó un Analizador Termogravimétrico de alta resolución TA INSTRUMENTS “TGA 2950”, utilizando una atmósfera de aire, y una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

IV.3.3. Calorimetría Diferencial de Barrido

Los análisis por calorimetría diferencial de barrido se realizaron en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM usando un calorímetro diferencial de barrido TA Instruments modelo 2100. Para estos estudios se usaron muestras secas y sólidas de monómeros recién purificados.

IV.3.4. Viscosidad Inherente

La viscosidad Inherente (η_{inh}), se empleó como una medida proporcional al peso molecular de los polímeros obtenidos de las formulaciones utilizadas.

Para las determinaciones se prepararon disoluciones del polímero en DMSO en concentración de 0.5 g/dL a 25°C .

Las mediciones se realizaron en un viscosímetro Ubbelohde.

Para mantener constante la temperatura de las disoluciones se empleó un termostato marca Techne model TU-16D

La formula utilizada para la obtención de la viscosidad inherente es la siguiente:

$$\eta_{inh} = \frac{(\ln \eta_r)}{C}$$

Donde:

η_{inh} = Viscosidad inherente, dL/g

$\eta_r = t / t_0$ = Viscosidad relativa.

C = Concentración de cada solución, g/dL

t = Tiempo de flujo de la solución polimérica, seg.

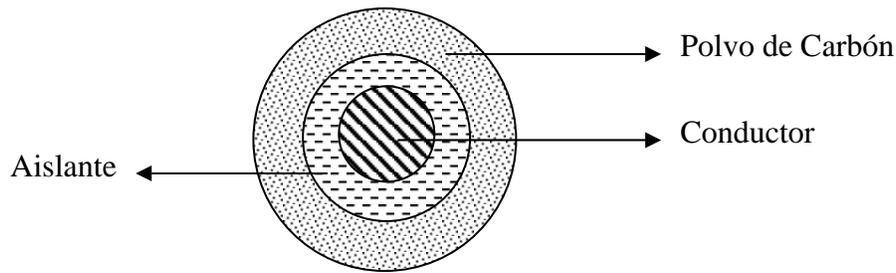
t_0 = Tiempo de flujo de disolvente, seg.

IV. 3.5 Tangente δ

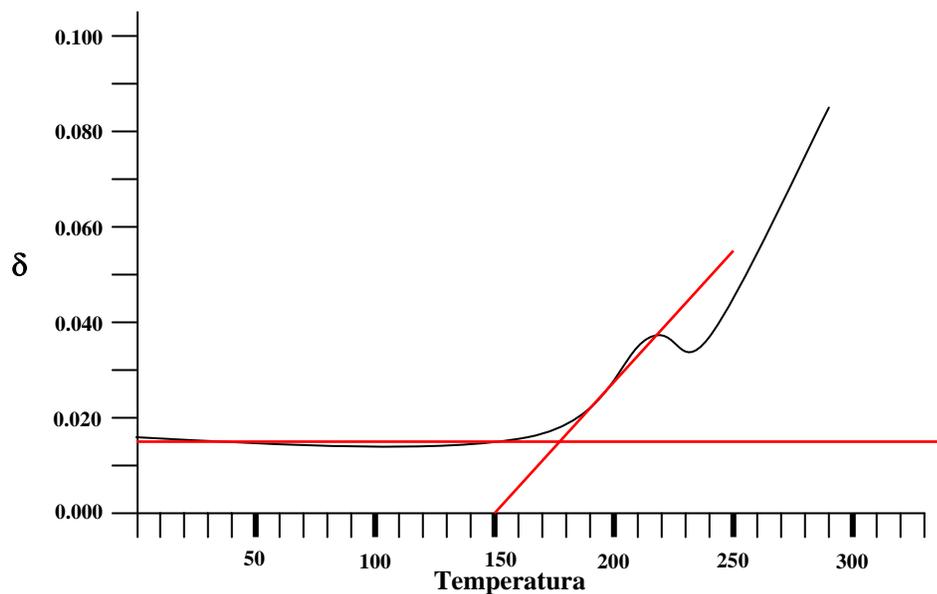
El análisis “Tangente δ ” es una herramienta utilizada para medir el grado de curado en barnices dieléctricos.

La prueba consiste en colocar un alambre conductor recubierto con el material aislante a analizar y hacer pasar una corriente por este conductor y medir la pérdida de corriente que presente este material.

El alambre conductor recubierto se “pinta” con una mezcla de polvo de carbón y emulsificante para formar una cubierta conductora en el alambre.

Figura IV.3 Esquema mal material usado para la prueba de Tangente δ

Para el análisis de Tangente δ , se realiza un barrido de temperaturas en el cual se mantiene el monitoreo de la pérdida de potencia, a temperaturas bajas se observará una pérdida de potencia de muy baja magnitud y de forma constante; en el momento en que ésta pérdida eleve su magnitud de forma abrupta, como en la gráfica de la Figura IV.4, se concidera que el material está cambiando su estructura. El valor para la Tangente δ se obtiene de extrapolar el cambio de la pérdida de la potencia en función de la temperatura, para los barnices Poli (éster-imidas) comerciales es de 180°C.

Figura IV.4 grafica de resultado para la prueba de Tangente δ

IV.4. Síntesis de nuevas formulaciones de barnices tipo Poli (Éster-Imida).

IV.4.1. Síntesis del monómero N, N'-(4,4'-difenilmetano) bis-trimelitimida.

IV.4.1.1. Ruta Diisocianato y anhídrido usando disolvente aprótico.

El anhídrido trimelítico puede reaccionar tanto con diamina como con diisocianato con formación de agua o dióxido de carbón, respectivamente. En la literatura se presenta muy frecuentemente la utilización de la amina para la síntesis de poli (Amida-Imida) s y muy poco frecuentemente el uso de diisocianatos.

En esta sección presentamos el procedimiento usado para la obtención del producto Dimido Diácido en base al empleo de Diisocianato y anhídrido trimelítico usando para ello un disolvente aprótico como la Formamida de N,N',-dimetilo (DMF).

El esquema de síntesis para el monómero Trimelitimida de 4,4' difenilmetano (DIDA), se muestra en el siguiente esquema:

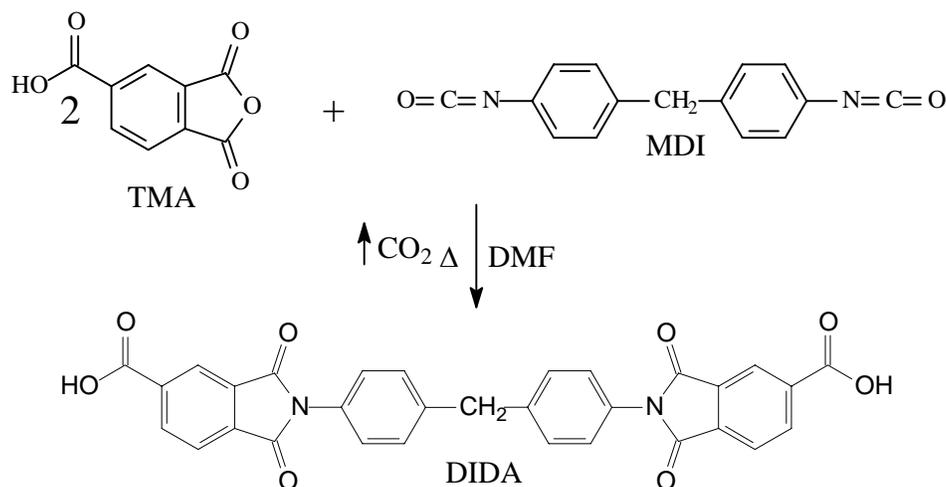


Figura IV.3. Síntesis de Trimelitimida de 4,4' difenilmetano

Para la síntesis a nivel laboratorio del monómero Trimelitimida de 4,4' difenilmetano, (DIDA) se utiliza un arreglo como se muestra en la figura IV.4.

Tomamos un matraz bola de fondo redondo con capacidad nominal de 50 ml. (como en la figura IV.4.), colocamos 10 ml de disolvente (DMF) y agregamos 5.83 mmoles de anhídrido trimelítico recién sublimado. Comenzamos la agitación colocando un agitador mecánico hasta una total disolución del anhídrido trimelítico. El siguiente reactivo en el orden de agregación es el diisocianato (MDI), se miden 2.91 mmoles los cuales son agregados muy lentamente en la disolución. Es muy importante que los reactivos se usen con una pureza muy alta, para reducir las posibles reacciones laterales, el envenenamiento de la reacción o la presencia de impurezas indeseables.

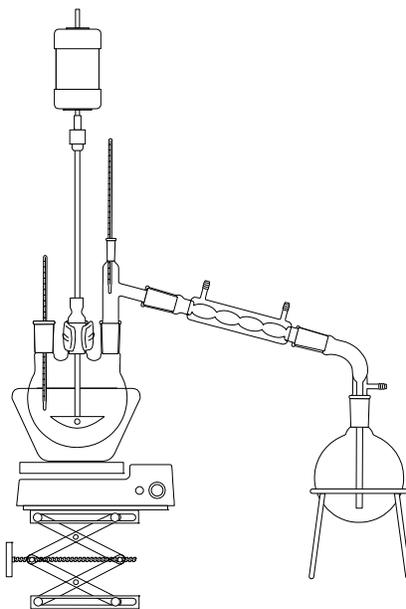


Figura IV.4. Esquema del sistema usado para la síntesis de DIDA

Con una agitación constante en la disolución formada se inicia el calentamiento usando una rampa de $\approx 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. La temperatura se elevará hasta llegar a 80°C donde la mantendremos por un lapso de 4 hrs. Durante este tiempo se observará la evolución de gas en el medio de reacción.

Al término de este tiempo se observa una disolución trasparente, amarillo claro. La disolución es filtrada en caliente para eliminar impurezas.

La disolución obtenida se deja enfriar, la Trimelitimida de 4,4' difenilmetano, (DIDA) es insoluble a temperatura ambiente en la mayoría de los disolventes orgánicos, a temperatura ambiente se observa un precipitado en la disolución el cual se filtra y se lava en DMF a temperatura ambiente, posteriormente se lava en etanol y por último se lava en éter etílico; al finalizar se obtiene un polvo blanco el cual se seca a vacío (2×10^{-2} torr) a una temperatura de 60°C . Para la caracterización del material se toman muestras para analizarse por la técnica de: Infrarrojo (IR), Termogravimetría (TGA), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

IV.4.1.2. Ruta Diisocianato y anhídrido usando disolvente prótico.

Para la síntesis de la Trimelitimida de 4,4' difenilmetano, (DIDA) se realiza el mismo procedimiento descrito en la sección anterior, (IV.4.1.1 Ruta Diisocianato y anhídrido usando disolvente aprótico), solo se realiza un cambio, se usará el disolvente prótico *m*-Cresol en lugar del disolvente aprótico Formamida de N,N',-dimetilo (DMF). El esque general para la reacción se muestra en la Figura IV.5

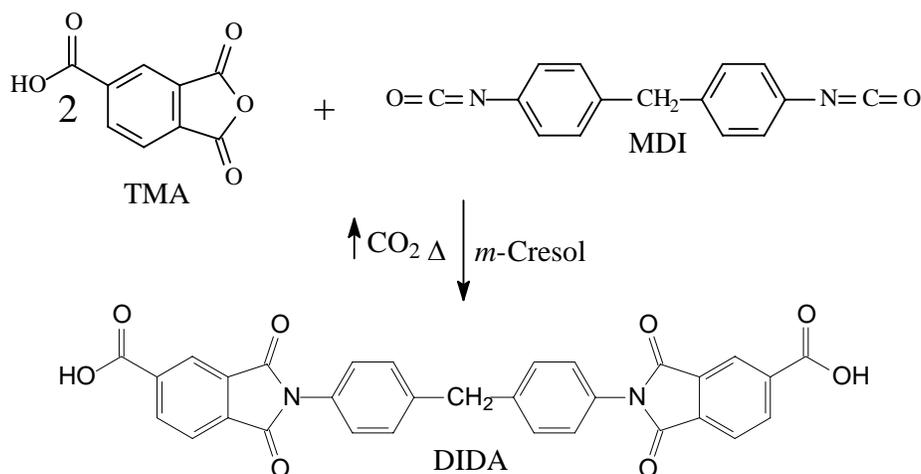


Figura IV.5. Síntesis de Trimelitimida de N, N'-(4, 4'-difenilmetano)

Al finalizar el procedimiento se obtiene el material en polvo para la caracterización, y se obtiene además una disolución a la cual se le realiza el siguiente procedimiento:

En las aguas madres de la disolución anterior se agrega una cantidad suficiente de Etanol y se debe precipitar un producto más, el cual será filtrado y lavado en etanol y en éter etílico, se obtiene un polvo blanco ligeramente amarillo el cual se seca a vacío (2×10^{-2} torr) a una temperatura de 60°C . Se toman muestras para caracterización por Infrarrojo (IR), Termogravimetría (TGA), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

IV.4.1.3. Ruta Diamina y anhídrido usando disolvente aprótico.

Esta sección presenta uno de los procedimientos más usados para la obtención del producto Dimido Diácido, usando como base al empleo de Diamina y anhídrido trimelítico usando para ello un solvente aprótico como el DMF.

El esquema de síntesis para el monómero DIDA se muestra en el siguiente esquema: Figura IV.6.

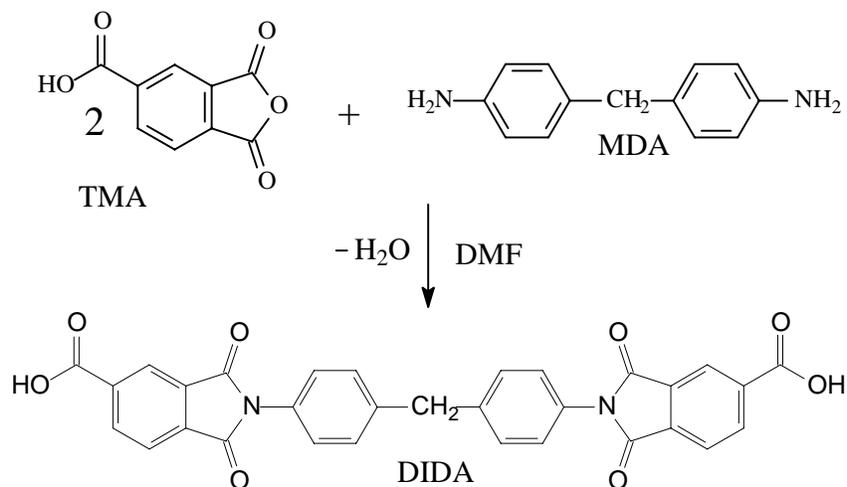


Figura IV.6. Síntesis de N, N'-(4, 4'-difenilmetano) bistrimelitimida

Para la síntesis a nivel laboratorio del monómero DIDA se utiliza un arreglo como se muestra en la figura IV.4.

En un matraz bola de fondo redondo con capacidad nominal de 50 ml. (como en la figura IV.4.), se colocan 10 ml de disolvente (DMF) y agregamos 5.83 mmoles de anhídrido trimelítico (TMA) recién sublimado. Comenzamos la agitación colocando un agitador mecánico hasta una total disolución del anhídrido trimelítico. El siguiente reactivo en el orden de agregación es la 4,4'-Metilen Dianilina (MDA), se miden 2.91 mmoles los cuales son agregados muy lentamente en la disolución.

Con agitación constante en la disolución formada se inicia el calentamiento usando una rampa de $\approx 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. La temperatura se elevó hasta llegar a 80°C donde se mantuvo por un lapso de 4 hrs. Durante este tiempo se observó la condensación de agua en el condensador.

Al término de este tiempo se observa una disolución transparente, amarillo claro. La disolución se filtra en caliente para eliminar impurezas.

La disolución obtenida se deja enfriar, se observa un precipitado a temperatura ambiente en la disolución el cual es filtrado, el precipitado obtenido se lava en etanol y en éter etílico; al finalizar se obtiene un polvo blanco el cual se seca a vacío (2×10^{-2} torr) a una temperatura de 60°C . Se toman muestras para caracterización por Infrarrojo (IR), Termogravimetría (TGA), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

IV.4.1.4. Ruta Diamina y anhídrido usando disolvente prótico.

Para la síntesis de la Trimelitimida de 4,4' difenilmetano, (DIDA) se realiza el mismo procedimiento descrito en la sección anterior, (*IV.4.1.3 Ruta Diamina y anhídrido usando disolvente aprótico*), solo se realiza un cambio, se usará el disolvente prótico *m*-Cresol en

lugar del disolvente aprótico Formamida de N,N' de dimetilo (DMF). El esquema general para la reacción se muestra en la Figura IV.7

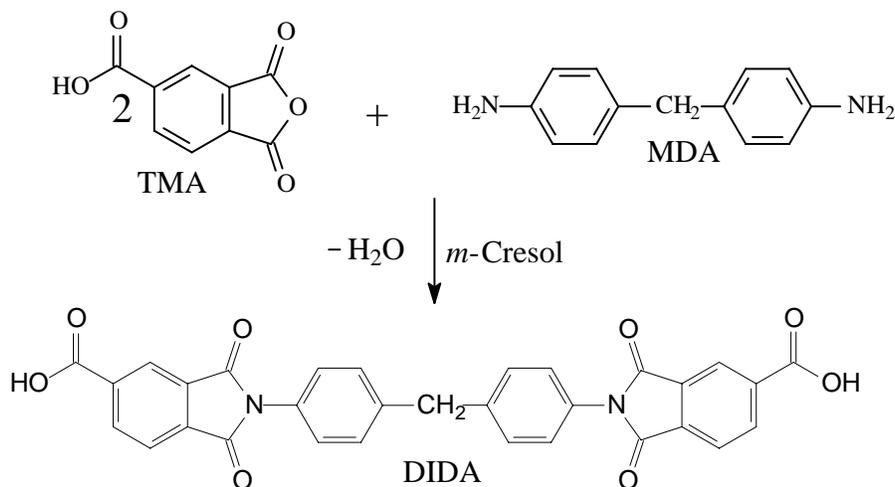


Figura IV.7. Síntesis de N, N'-(4, 4'-difenilmetano) bistrimelitimida

IV.4.2. Síntesis del prepolímero tipo Poli (Éster-Imida).

Con el prepolímero sintetizado y caracterizado se continuó con el desarrollo de las nuevas formulaciones de materiales tipo poli (éster-imida). Para esta etapa utilizaremos una serie de materias primas que ya hemos descrito anteriormente: Tereftalato de dimetilo (DMT) e Isocianurato de tris-hidroxietilo (THEIC), usando dos disolventes: m-Cresol y DMF; tomando como referencia la el siguiente esquema. (Figura IV.8.)

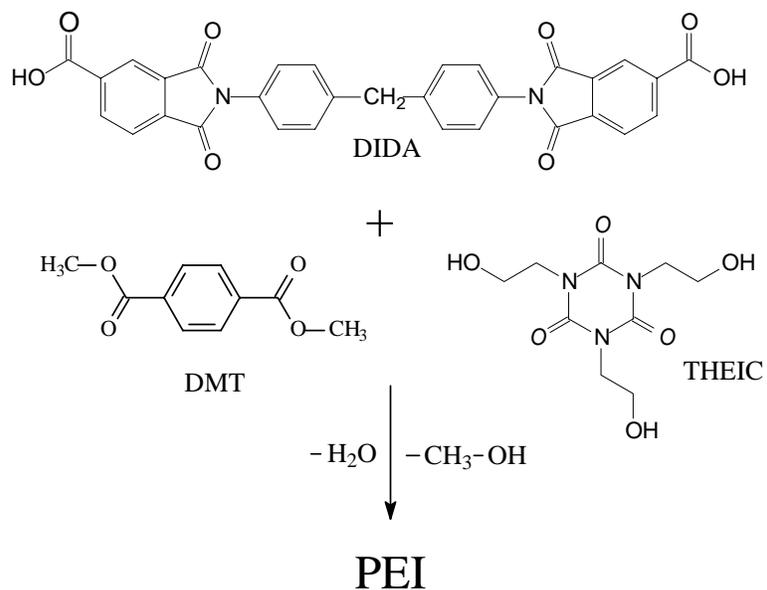


Figura IV.8. Síntesis del prepolímero tipo Poli (Éster-Imida)

Para la síntesis a nivel laboratorio del prepolímero tipo poli (éster-imida) se utiliza un sistema experimental como se muestra en la figura IV.9.

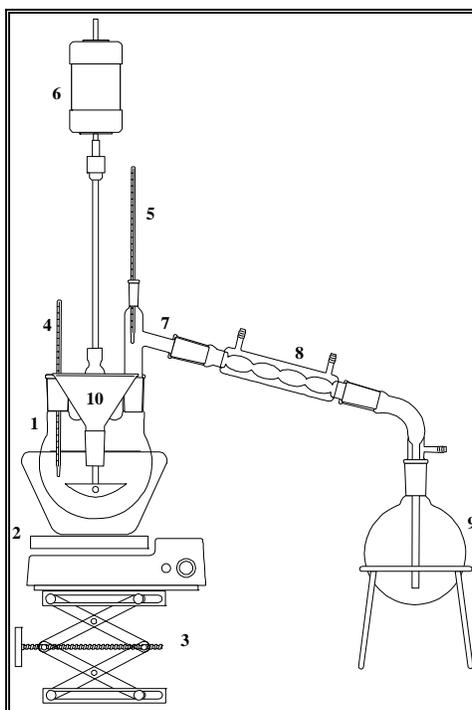


Figura IV.9. Esquema del sistema usado para la síntesis de prepolímero tipo poli (éster-imida)

Como base para la observación de las propiedades de los nuevos materiales tipo Poli (Éster-Imida) se utilizó una variación en la relación de dos de los componentes constitutivos del material, el grupo imida y el grupo Theic.

Se realiza esta consideración tomando como base las propiedades generales de los grupos funcionales de los polímeros en los cuales se toma al grupo “Imida” como el material de mejor desempeño térmico y una limitada capacidad de procesamiento. La proporción “alifática” dentro de los polímeros se considera como de alta capacidad de procesamiento y un reducido desempeño térmico, éste es representado por las fracciones alifáticas del Isocianurato de tris-hidroxiethyl (THEIC),

Las formulaciones se muestran en la tabla IV.3.

	PEI-01		PEI-02		PEI-03		PEI-04	
	Rel. Molar	Masa.						
DIDA	1	1.06235	1	1.24089	1	1.49156	1	1.59328
THEIC	4	2.03127	3	1.77949	2	1.42598	1.5	1.14242
DMT	2	0.75499	2	0.88188	2	1.06003	2	1.13232
Disolvente		20 ml		20 ml.		20 ml		20 ml

Tabla IV.3. Formulaciones de trabajo para prepolímeros tipo Poli (éster-imida).

IV.4.2.1 Síntesis del prepolímero tipo Poli (Éster-Imida) usando disolvente prótico.

En un matraz bola de fondo redondo con capacidad nominal de 50 ml. (figura IV.9.), se colocan 20 ml disolvente prótico (*m*-Cresol) y se agrega la cantidad necesaria de DIDA según la formulación a sintetizar (Tabla IV.3.) se inicia la agitación y el calentamiento colocando un agitador mecánico y una manta de calentamiento. Se coloca a continuación en

el medio de reacción el Tereftalato de dimetilo (DMT), el Isocianurato de tris-hidroxietilo (THEIC) y el catalizador óxido de n-dibutil Estaño (DBTO).

La mezcla de reacción se calienta hasta una temperatura de entre 198 – 200°C usando una rampa de calentamiento de $\approx 2^\circ\text{C}/\text{min}$, la agitación se mantiene a una velocidad aproximada de 350 rpm.

En el momento en que la mezcla de reacción llega a los $\approx 180^\circ\text{C}$ se observa la evolución del destilado y por la temperatura ($\approx 90^\circ\text{C}$) de la columna se puede asumir que se trata de agua producida en la reacción

Mantenemos la temperatura y a velocidad de agitación a $\approx 198 - 200^\circ\text{C}$ y 350 rpm.

Después de que se ha obtenido el agua de la reacción, la temperatura de la columna de destilación descenderá a $\approx 60^\circ\text{C}$ y continuara destilando. Por la temperatura se puede asumir que el destilado es metanol producido en la reacción.

El calentamiento y la velocidad de agitación se mantienen mientras continúe la destilación.

Al término de la reacción obtenemos una solución viscosa y transparente, color ámbar.

La mezcla se deja enfriar a temperatura ambiente y al final obtenemos una solución viscosa

IV.4.2.2. Síntesis del prepolímero tipo Poli (Éster-Imida) usando solvente aprótico

Para la síntesis del prepolímero poli (éster-imida) se realiza el procedimiento descrito en el apartado anterior (IV.4.2.1 Síntesis del prepolímero tipo Poli (Éster-Imida) usando disolvente prótico) intercambiando el disolvente prótico m-Cresol por el disolvente aprótico Formamida de 4,4 dimetilo (DMF)

IV.4.2.3. Preparación de muestras utilizadas para las técnicas de caracterización.

Las muestras se prepararon de la siguiente forma:

Por precipitación de disoluciones de polímeros mediante el uso de etanol como agente precipitante (proporción 10:1), el precipitado se lava con etanol, después con éter etílico, y finalmente se seca a peso constante a 60°C y 10^{-4} torr. Los polímeros así separados se usaron para preparar pastillas de KBr para espectroscopia FTIR, para preparar soluciones en DMSO-*d*6 para RMN, y para muestra para TGA y DSC.

IV.4.3. Obtención de polímero entrecruzado final.

Los nuevos materiales tipo Poli (Éster-Imida) son depositados sobre placas de vidrio y extendidos para la formación de una película uniforme.

Esta película es sometida posteriormente a un régimen de calentamiento para generar el entrecruzamiento del material. Se colocó en una estufa a una temperatura de 250°C por un lapso de tiempo de 30 minutos

V - RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

La posibilidad de síntesis de nuevas poli (éster-imidas) con propiedades superiores a las mostradas en patentes desarrolladas con anterioridad resulta muy atractiva, ya que permitirá obtener materiales con un gran número de aplicaciones.

Los polímeros de alto rendimiento, como los son las poliimidas, son muy importantes en el ámbito industrial, sus propiedades los hacen destacar en áreas en que los polímeros de ingeniería, como lo es el PET, no pueden competir.

En cambio, las propiedades que presenta un material tan versátil como el PET lo hacen encontrarlo en una gran cantidad de aplicaciones donde su capacidad de conformación es más importante que algunas de sus limitaciones.

Además de las marcadas diferencias en propiedades y desempeño, una característica que los hace diferentes es el costo de cada uno de estos materiales. Con el surgimiento de las poli (Éster-Imida)s se puede encontrar un compromiso intermedio y con un amplio intervalo de movilidad, es decir, aprovechando las excelentes propiedades que pueden aportar las poliimidas y el bajo costo relativo que se puede obtener de los poliésteres para obtener un material a la medida de nuestras necesidades.

A fin de cuentas se considera que este es el fin último de la Tecnología de los materiales, aprovechar los conocimientos aportados por la ciencia de los materiales para la obtención de materiales a la medida, con las propiedades exactas para la función que desempeñaran. Las propiedades de las poli (éster-imidas) pueden variar en un muy amplio intervalo de posibilidades, han sido usados en el área biomédica como fibras de sutura biodegradable, como material aislante en transformadores de gran capacidad, como aislante en alambres en bobinas y motores, etc.

Los resultados derivados de los experimentos realizados en este trabajo pueden dividirse en dos líneas principales:

- La primera se enfocada a la síntesis del monómero N,N',(4,4'-difenilmetano)bistrimelitimida (DIDA) mediante la variación de dos disolventes con diferentes características, uno aprótico (DMF) y otro prótico (m-Cresol), y reactivos de diferente naturaleza para la síntesis del monómero y del prepolímero.
- La segunda se enfoca en la variación en la relación molar Theic-DIDA y sus efectos en las propiedades finales del polímero.

V.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL MONÓMERO TRIMELITIMIDA DE 4,4'-DIFENILMETANO (DIDA).

V.1.1 Efecto del uso de la diamina 4,4'-Metilén dianilina en la síntesis del monómero N,N',(4,4'-difenílmetano)bistrimelitimida.

El primer paso en la síntesis de materiales tipo Poli (Éster-Imida) por la ruta que hemos elegido es la síntesis del monómero N,N',(4,4'-difenílmetano)bistrimelitimida (DIDA), en el esquema siguiente (Figura V.1) se muestra la estructura de éste compuesto.

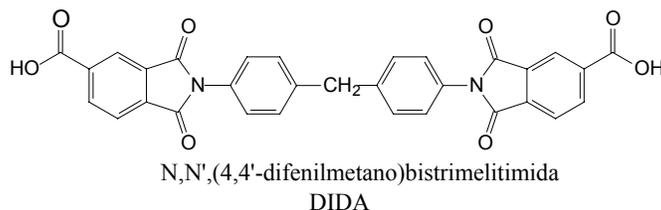


Figura V.1. Molécula de N, N'-(4, 4'-difenílmetano)bistrimelitimida

Tradicionalmente, esta molécula ha sido sintetizada mediante imidización en un paso a alta temperatura usando como reactivos un dianhídrido y una diamina²⁰, ambos aromáticos; en este caso usamos los siguientes reactivos: anhídrido trimelítico (TMA) y 4,4'-Metilén dianilina (MDA), utilizando un disolvente prótico y aprótico como lo son el: m-Cresol y la DMF respectivamente. Figura V.2

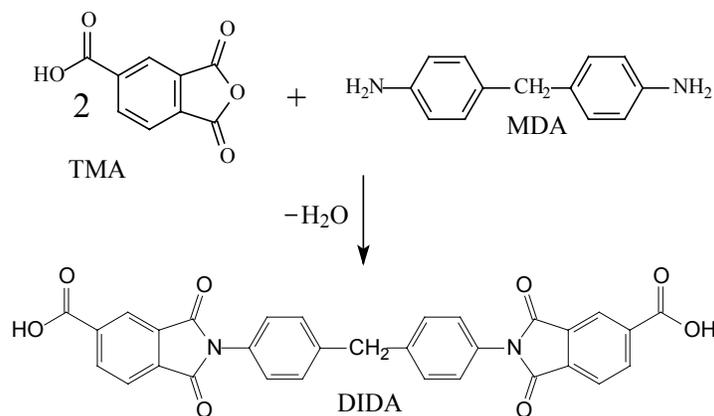


Figura V.2. Esquema de síntesis de N, N'-(4, 4'-difenilmetano) bistrimelitimida (DIDA)

En la literatura se encuentra reportado este experimento usando N, N'- Dimetilformamida como disolvente²⁰. Sin embargo, para la síntesis de poliimidas en un paso es más usual la utilización de m-Cresol como disolvente²¹.

Se utilizaron dos disolventes para la síntesis de la N, N'-(4, 4'-difenilmetano) bistrimelitimida, m-Cresol y DMF, los resultados de las síntesis realizados presentan el mismo rendimientos. La eficiencia de la reacción no depende del uso de un disolvente u otro. Por razones económicas, se prefiere el uso de m-Cresol como disolvente a la DMF, tomando en cuenta que de forma industrial el uso del m-Cresol tiene la ventaja que en un futuro cercano en la legislación Europea se prohibirá el uso de DMF y otros disolventes similares en bienes producidos en y para la comunidad Europea.

De los experimentos para la síntesis de la N, N'-(4, 4'-difenilmetano) bistrimelitimida a partir de la materias primas antes descritas se obtuvo la formación directa de ésta.

En la Figura V.2 se puede observar su estructura y el esquema de la reacción. La , N'-(4, 4'-difenilmetano) bistrimelitimida fue aislada del medio de reacción con un rendimiento cercano al 80 %; los espectros de FT-IR, 1H-RMN, TGA y DSC se presentan en las figuras V.3, V.4, y V.5.

El espectro de FT-IR muestra las señales características para la estructura propuesta: una banda ancha en el rango de los 3500 – 2200 cm^{-1} los cuales corresponden a estiramientos (ν) del grupo carboxilo; dos absorciones en 1780 y 1720 cm^{-1} atribuibles a los estiramientos (ν) simétricos y asimétricos de los enlaces C=O de la imida, una absorción de mediana intensidad en 1363 cm^{-1} atribuible al estiramiento axial (ν) del grupo $(\text{CO})_2\text{NC}$, una absorción débil en 1116 cm^{-1} atribuible a la flexión en el plano (δ) del grupo $(\text{CO})_2\text{NC}$ y una absorción en 779 cm^{-1} atribuible a la flexión fuera del plano (γ) del anillo aromático perteneciente en este caso a la diamina.

Para la asignación de las señales en RMN se utilizó el espectro del experimento monodimensional de protón ^1H , y la herramienta de análisis incluida en el paquete: ChemOffice 2002 de CambridgeSoft Corporation. Para cada protón químicamente no equivalente de la molécula presente en la muestra se obtiene una señal. La integral de cada señal en este espectro es proporcional al número de protones que originan esa señal y a la concentración de la especie molecular en la muestra. Es posible por tanto utilizar las integrales de este experimento para cuantificar la proporción de una mezcla de compuestos.

Los desplazamientos obtenidos en el experimento de ^1H RMN son mostrados en la tabla siguiente:

Átomo	Desplazamiento Químico	Multiplicidad	Integral
1	4.18	Singlete	2.0 base
2	7.35	Doblete	4.07
3	7.4	Doblete	3.91
4	8.17	Doblete	1.91
5	8.66	Doblete	1.98
6	8.73	Doblete	1.83
7	11.2	Doblete	...

Tabla V.1. ^1H RMN de DIDA usando TFA/ CDCl_3

El desempeño térmico del compuesto, como la temperatura de fusión, temperatura de descomposición y las velocidades máximas de descomposición térmica se determinaron por medio del análisis Termogravimétrico (TGA) y la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) utilizando muestras del material lavado en cloroformo. Las propiedades se muestran en la tabla V.2, y los termogramas se pueden apreciar en la Figura V.5.

Propiedad	Temperatura
Temperatura de fusión	361°C
Inicio de descomposición	375°C
Temp. a máxima vel. de descomposición	421°C

Tabla V.2. Desempeño térmico de DIDA

Figura V.3. FT-IR de DIDA sintetizada con metilen-dianilina (MDA)

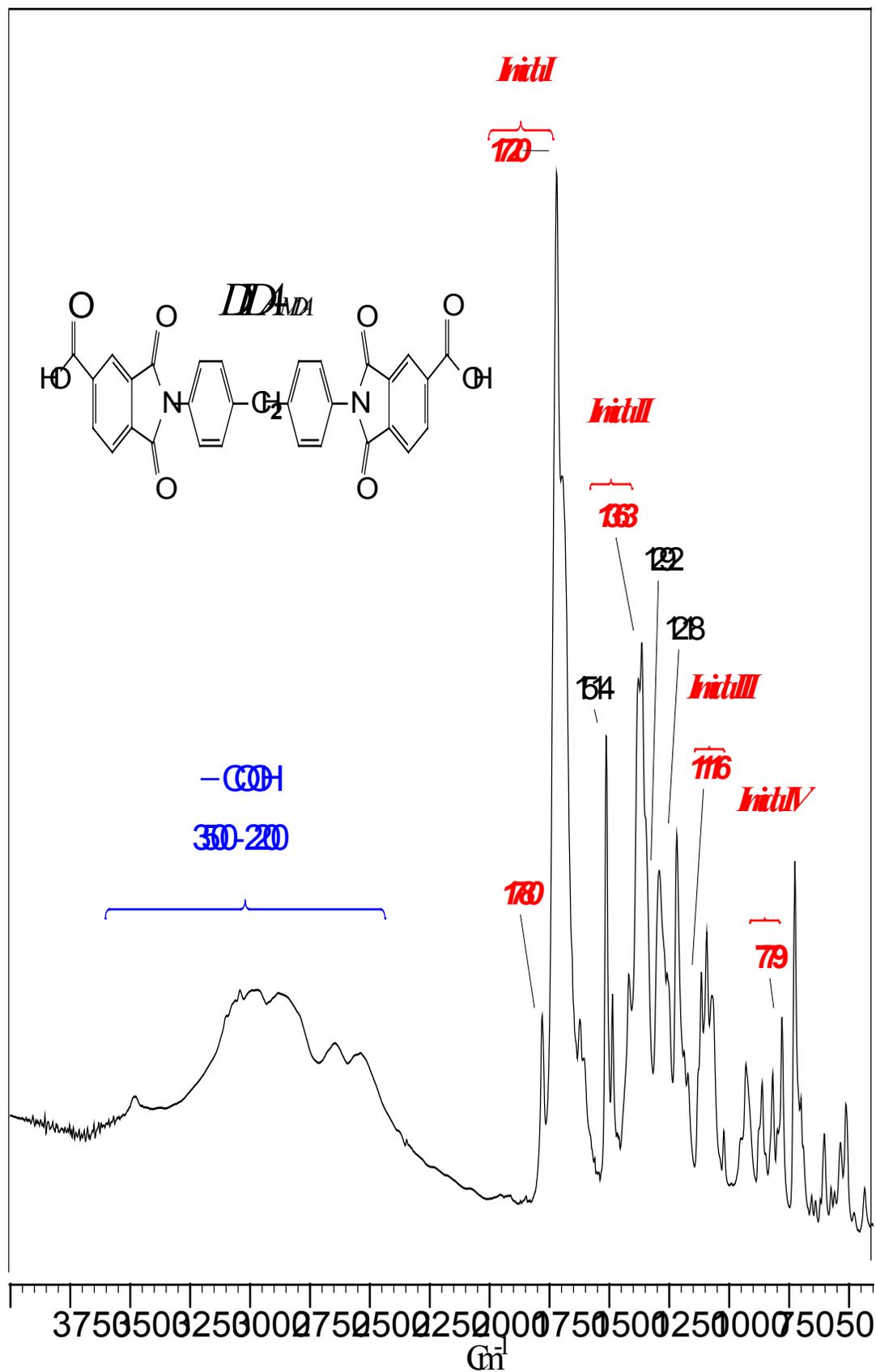
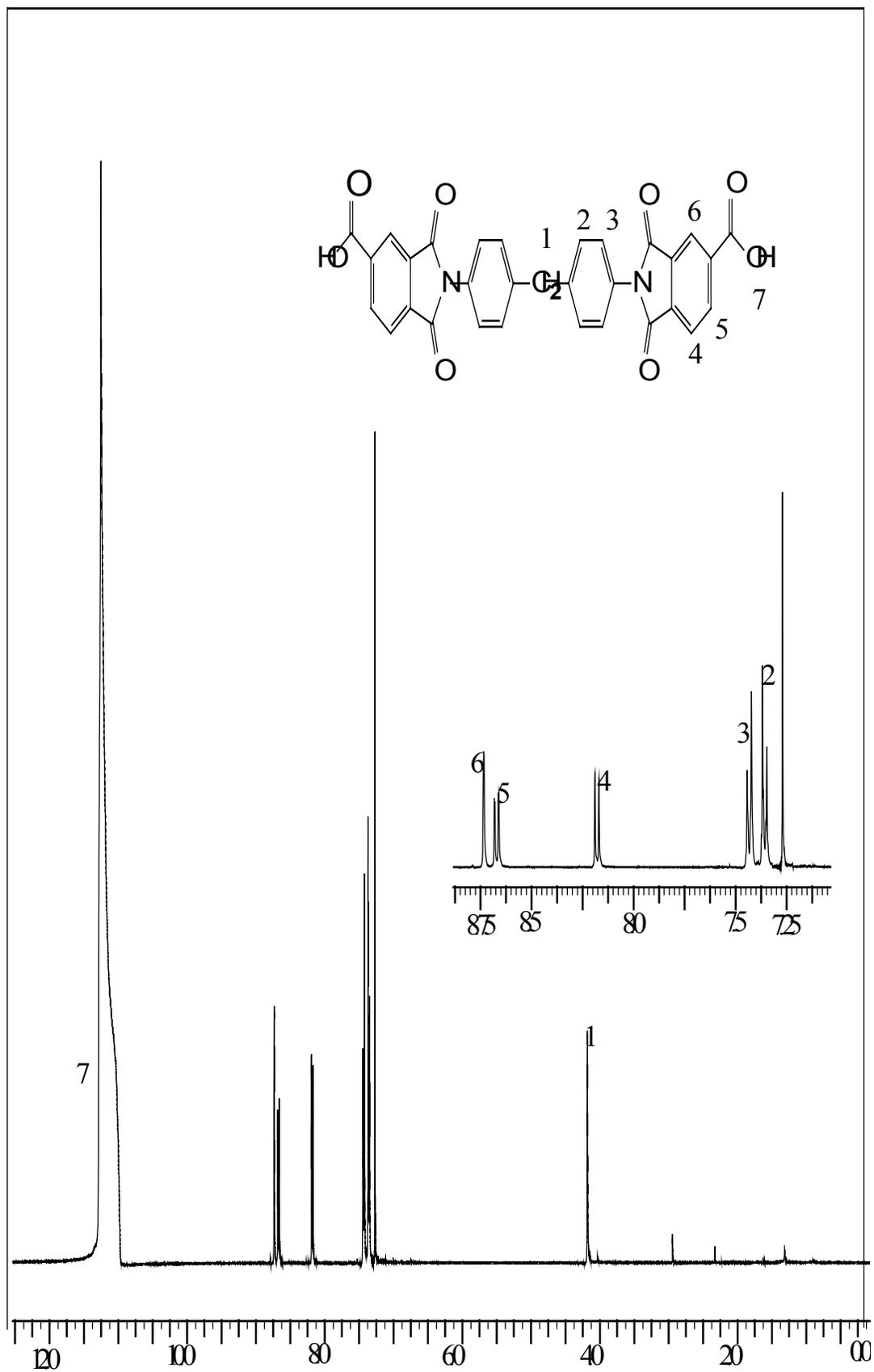
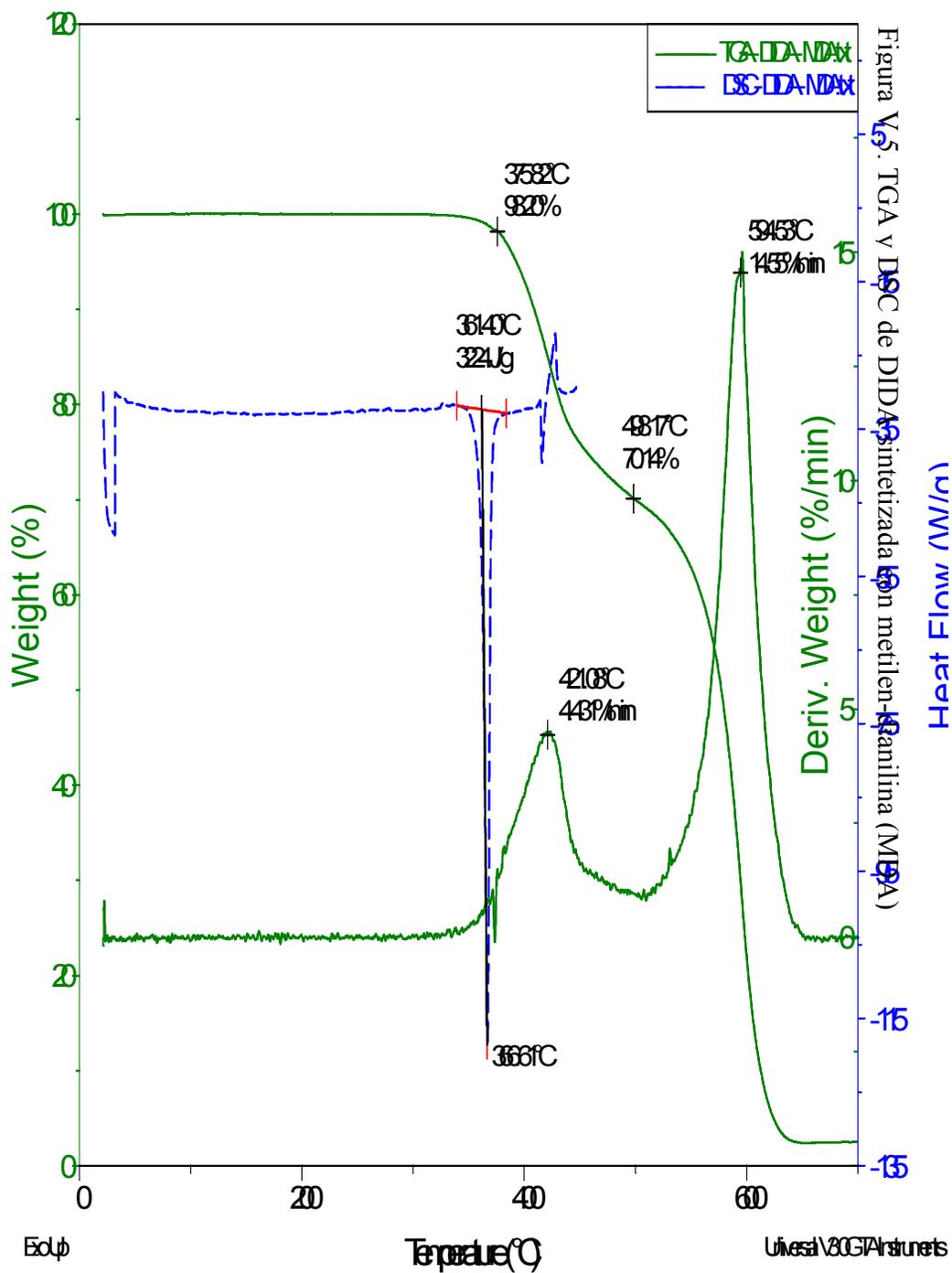


Figura V.4. ^1H RMN de DIDA sintetizada con metilen-dianilina (MDA)



V.1.2 Efecto del uso del reactivo: Diisocianato de 4,4'-difenilmetano, en la síntesis del monómero Trimelitimida de 4,4'-difenilmetano.

Para la síntesis de los materiales tipo poli (éster-imidas) se usaron las materias primas: anhídrido trimelítico y Diisocianato de 4,4'-difenilmetano, los cuales son muy comunes en la síntesis de materiales tipo poli (amida-imida), pero no así en las poli (éster-imidas); en esta investigación se usaron dos disolventes para tal efecto, uno aprótico y otro prótico, como se muestra en la Figura V.6.

Cada uno de estos disolventes se empleó por ser usados anteriormente^{4,5,6} en la síntesis de materiales tipo poliimida en rutas de uno y dos pasos.

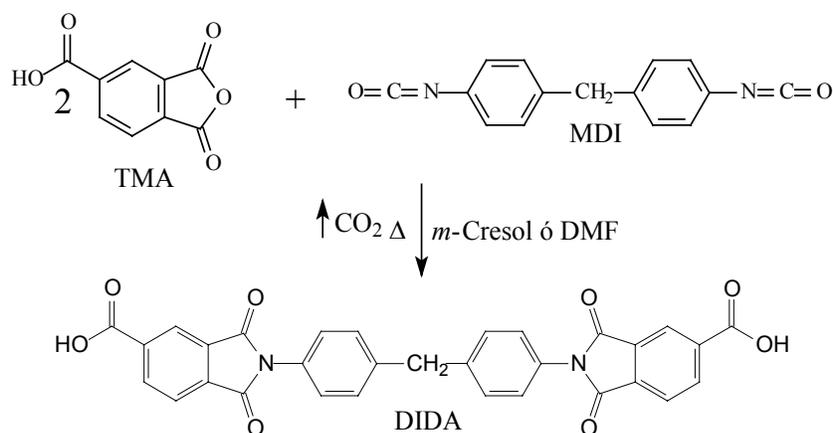


Figura V.6. Síntesis del monómero N, N', (4,4'-difenilmetano) bistrimelitimida

Se sustituyó la 4,4'-Metilen dianilina (MDA) por el empleo de diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI); el intercambio de los reactivos fueron motivados por la equivalencia en la reacción con la materia prima anhídrido trimelítico (TMA) pero un precio diferente en los mercados internacionales (\$MDI < \$MDA).

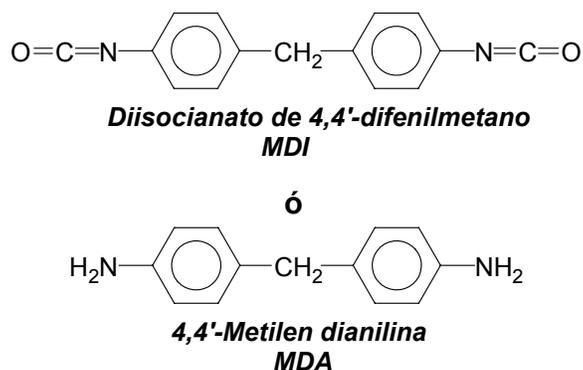


Figura V.7. Intercambio de reactivos para la síntesis de DIDA

Los experimentos realizados para la síntesis de la N, N'-(4, 4'-difenilmetano) bistrimelitimida a partir de la materias primas antes descritas resultaron en la formación de dos productos de reacción. Una fracción insoluble identificada en la figura V.6 con un rendimiento del cercano al 70%, y una fracción soluble con una estructura que se propone en el esquema de reacción de la figura V.8 con un rendimiento del orden del 25%.

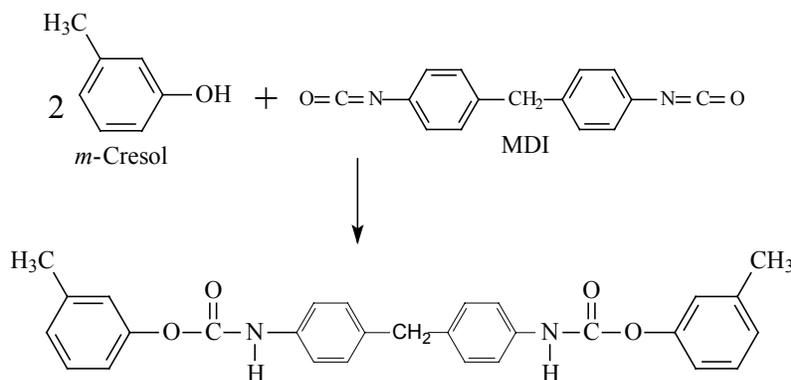


Figura V.8. Estructura de reacción secundaria, N,N'-(4,4 Difenilmetano)-éster m-tolil ácido carbámico

El espectro de FT-IR de la muestra insoluble muestra las señales características para la estructura propuesta (Figura V.6): una banda ancha en el intervalo de los 3500 – 2200 cm^{-1} , los cuales corresponden a estiramientos (ν) del grupo carboxilo; dos absorciones en 1780 y 1720 cm^{-1} (Imida I), los cuales son atribuidos a los estiramientos (ν) simétricos y

asimétricos de los enlaces C=O de la imida, una absorción de mediana intensidad en 1365 cm^{-1} (Imida II), atribuible al estiramiento axial (ν) del grupo $(\text{CO})_2\text{NC}$, una absorción débil en 1114 cm^{-1} (Imida III), atribuido a la flexión en el plano (δ) del grupo $(\text{CO})_2\text{NC}$ y una absorción en 779 cm^{-1} (Imida IV), atribuido a la flexión fuera del plano (γ) del anillo aromático perteneciente, en este caso, al diisocianato.

La fracción soluble obtenida en la síntesis anterior no presenta diferencias significativas de la dimida en el espectro de FT-IR; se detectan diferencias apreciables en los análisis de RMN ^1H y ^{13}C además de propiedades muy distintas en TGA y DSC.

Para la asignación de las señales en RMN se utilizaron los espectros de los experimentos monodimensionales de protón ^1H y de carbono ^{13}C , los experimentos bidimensionales ^1H - ^1H COSY (Figura 12) y ^1H - ^{13}C HMQC (Figura 13). Aunado a estos experimentos se utilizó la herramienta de análisis de RMN ^1H y ^{13}C incluida en el paquete: ChemOffice 2002 de CambridgeSoft Corporation.

Los desplazamientos obtenidos en el experimento de ^1H RMN son mostrados en la tabla siguiente:

Átomo	Desplazamiento Químico	Multiplicidad	Integral
1	2.32	Singulete	6.0 base
2	3.83	Singulete	1.96
3	6.98	Doblete	1.97
4	7.02	Singulete	1.93
5	7.06	Doblete	2.05
6	7.16	Doblete	4.01
7	7.29	Triplete	2.00
8	7.41	Doblete	3.87
9	10.11	Singulete	1.74

Tabla V.3 ^1H RMN de fracción insoluble, (Uretano).

Los desplazamientos obtenidos del experimento de ^{13}C RMN son mostrados en la tabla siguiente:

Átomo	Desplazamiento Químico
1	21.2
2	40.3
3	118.8
4	119.3
5	122.8
6	126.4
7	129.4
8	129.6
9	136.5
10	137
11	139.6
12	150.9
13	152.2

Tabla V.4. ^{13}C RMN de fracción insoluble, (Uretano)

El desempeño térmico de la fracción soluble (Uretano), como la temperatura de fusión, temperatura de descomposición y las velocidades máximas de descomposición térmica se determinaron por medio del análisis Termogravimétrico (TGA) y la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) utilizando muestras del material lavado y recristalizado en cloroformo. Las propiedades se muestran en la tabla V.5, y los termogramas se pueden apreciar en la Figura V.14.

Propiedad	Temperatura
Temperatura de fusión	121°C
Inicio de descomposición	313°C
Temp. a máxima vel. de descomposición	337°C, 459°C y 584°C

Tabla V.5. Desempeño térmico de DIDA

Figura V.9. FT-IR de DIDA sintetizada con diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI)

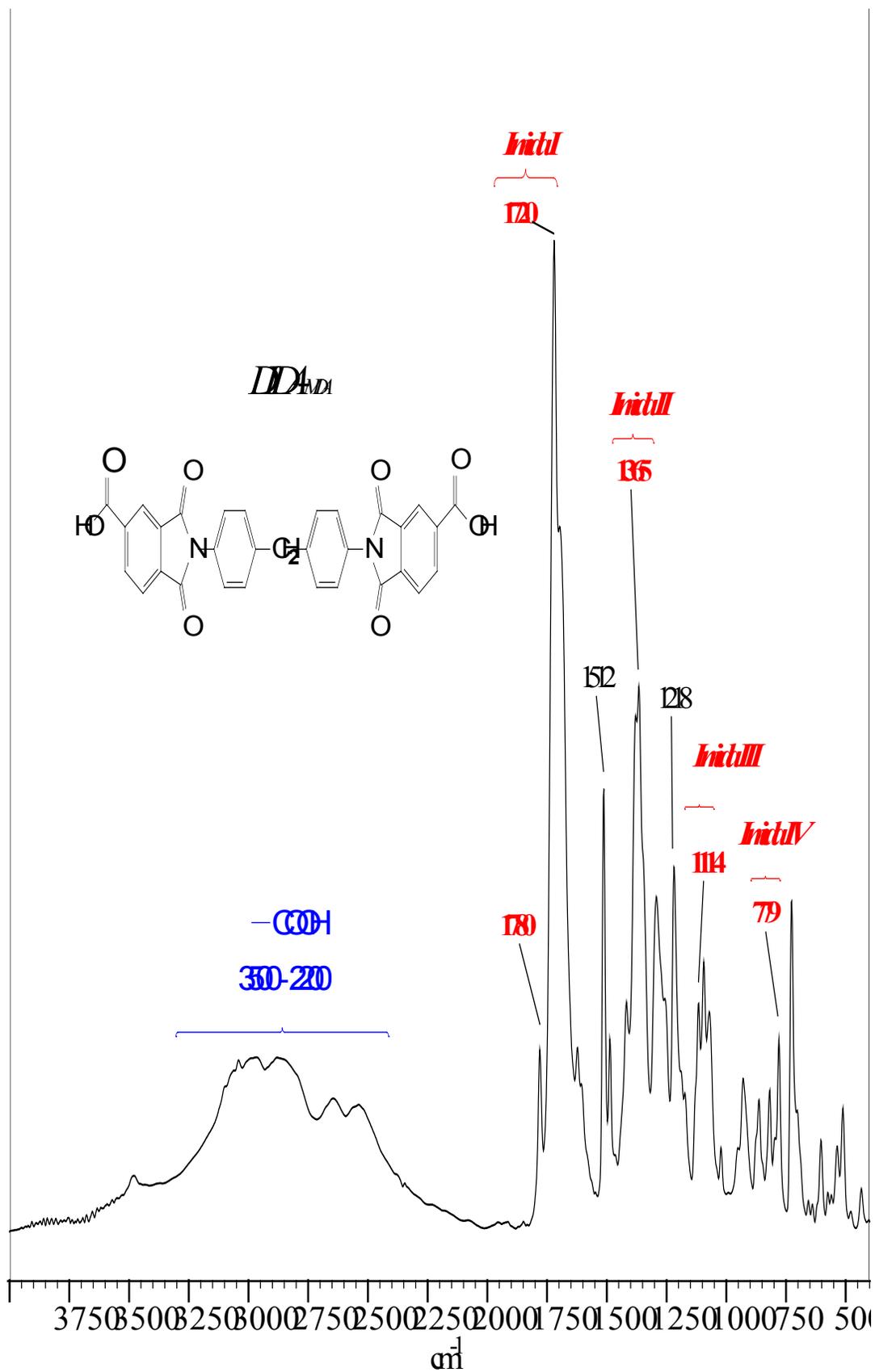


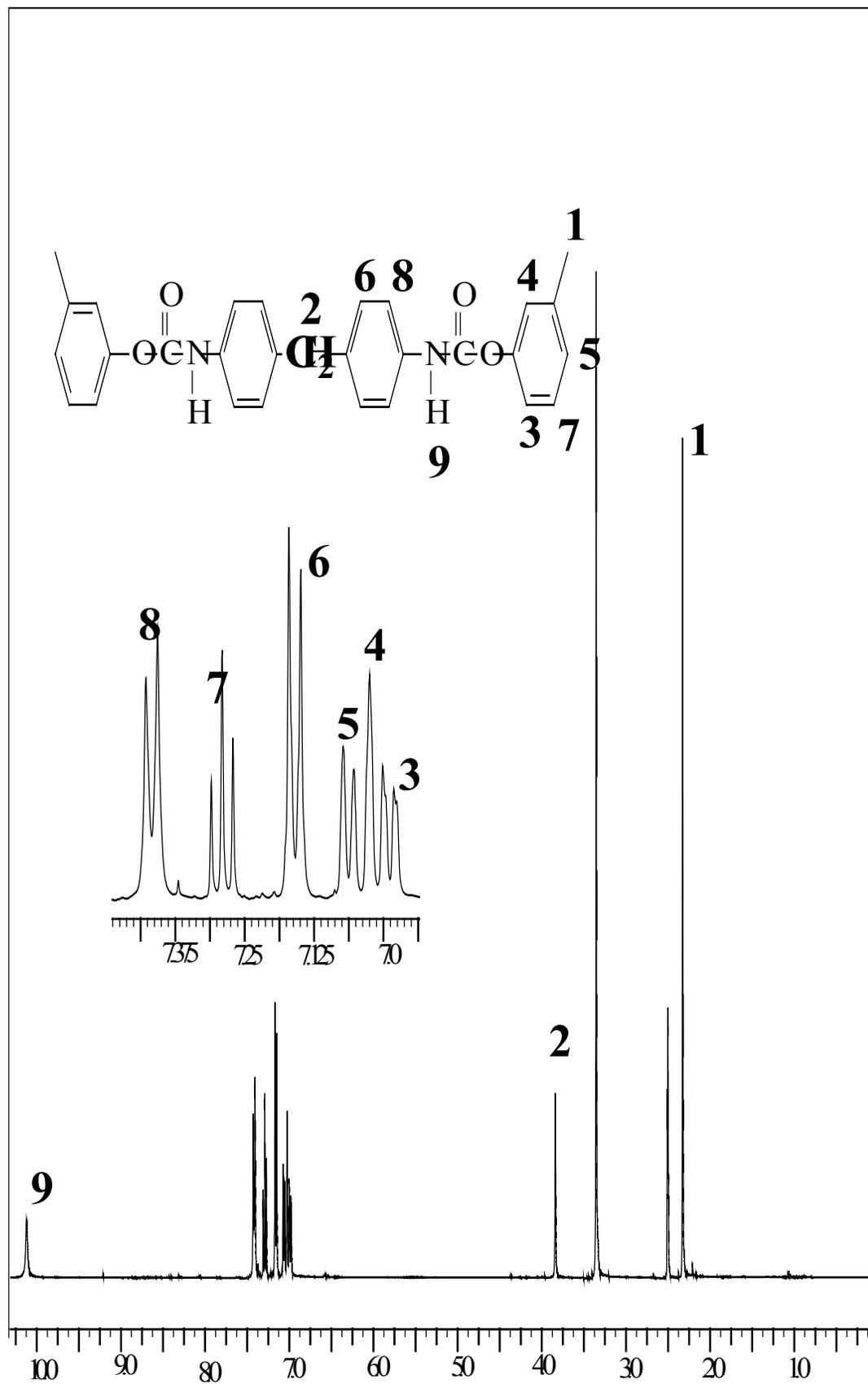
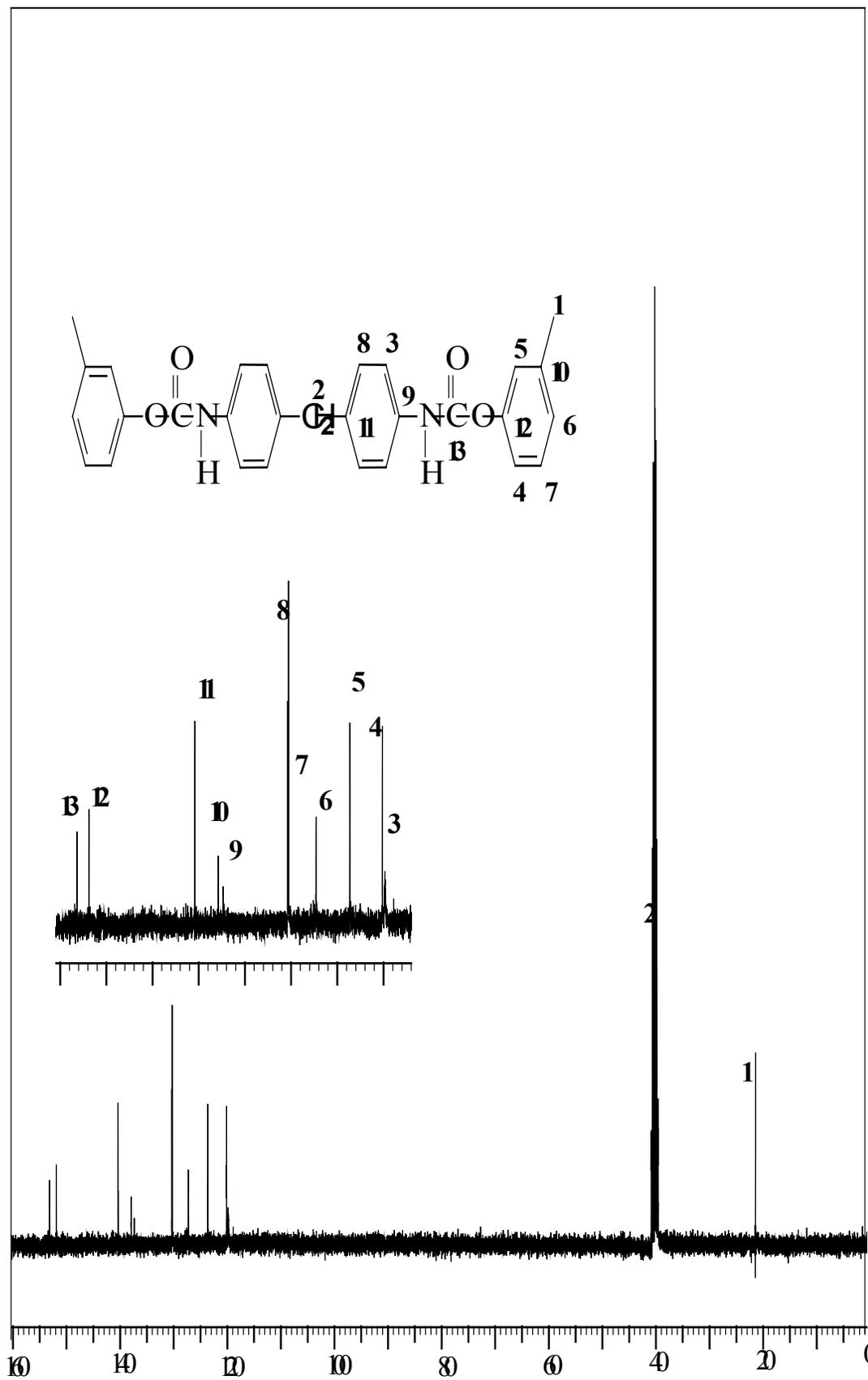
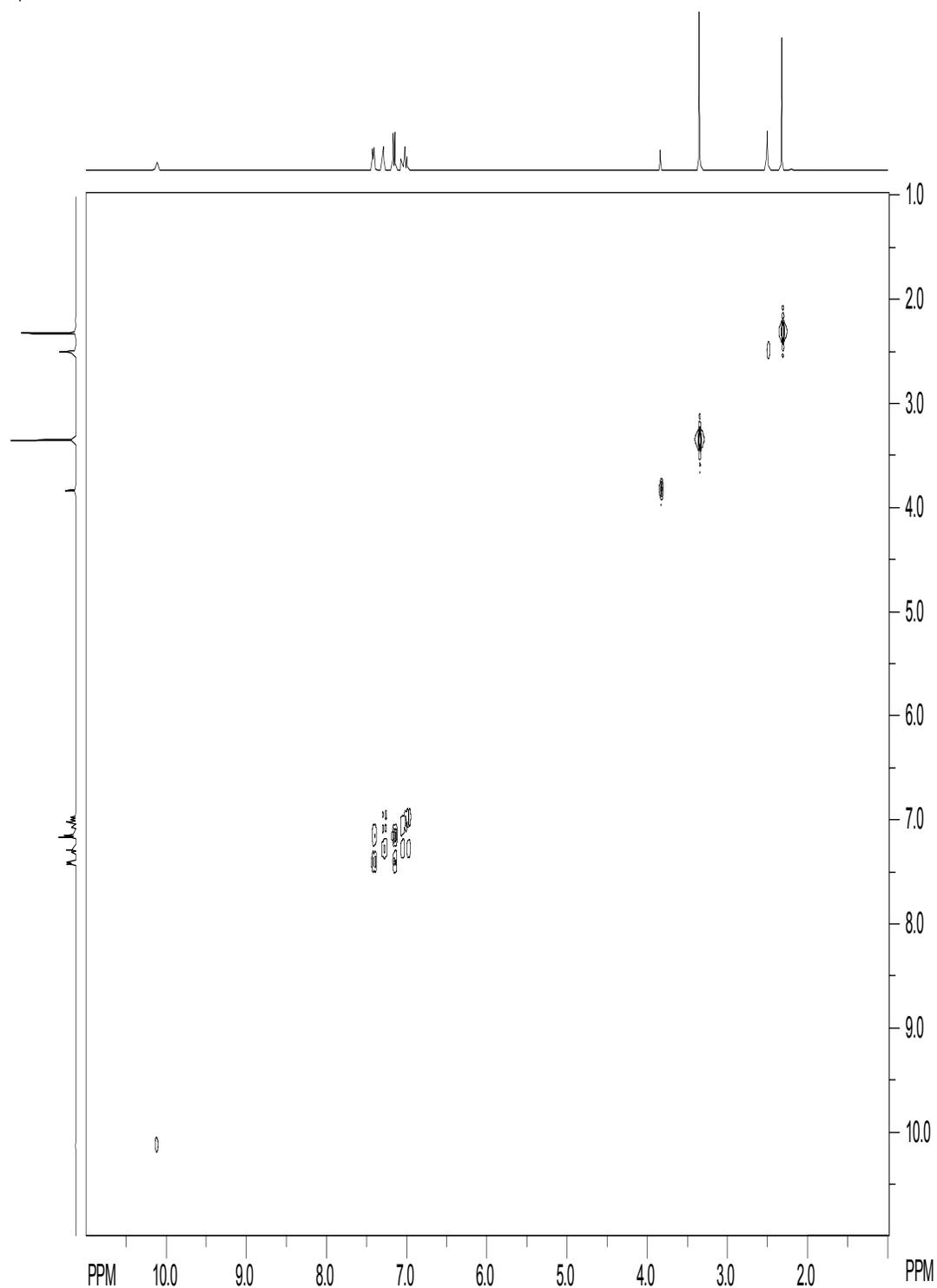
Figura V.10. ¹H RMN de Uretano sintetizado con diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI)

Figura V.11. ^{13}C RMN de Uretano sintetizado con diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI)

SpinWorks 2.0: COSY de DIP-95C en DMSO-d6

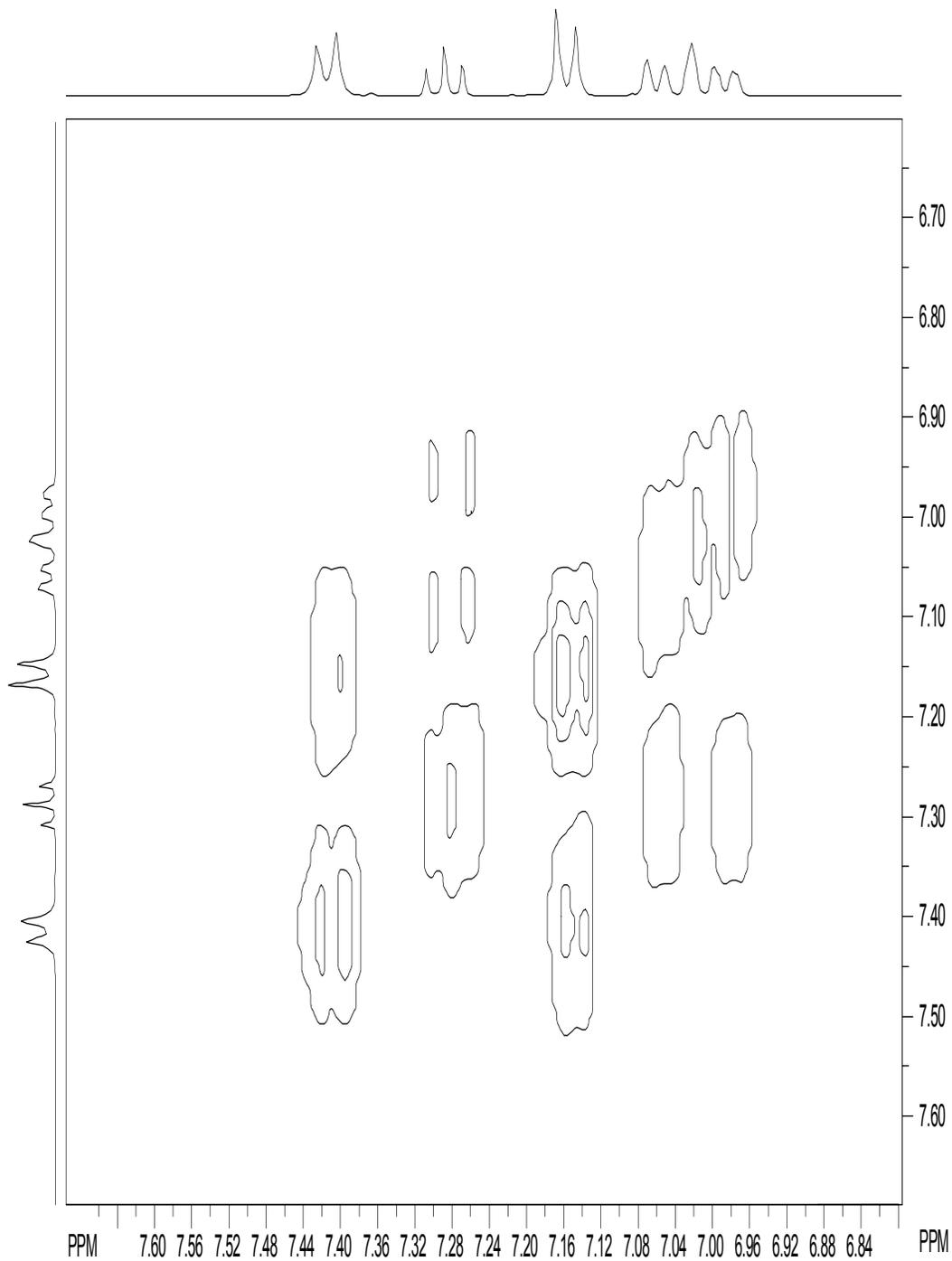
Figura V.12. 1H-1H RMN COSY de Uretano sintetizado con diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI)



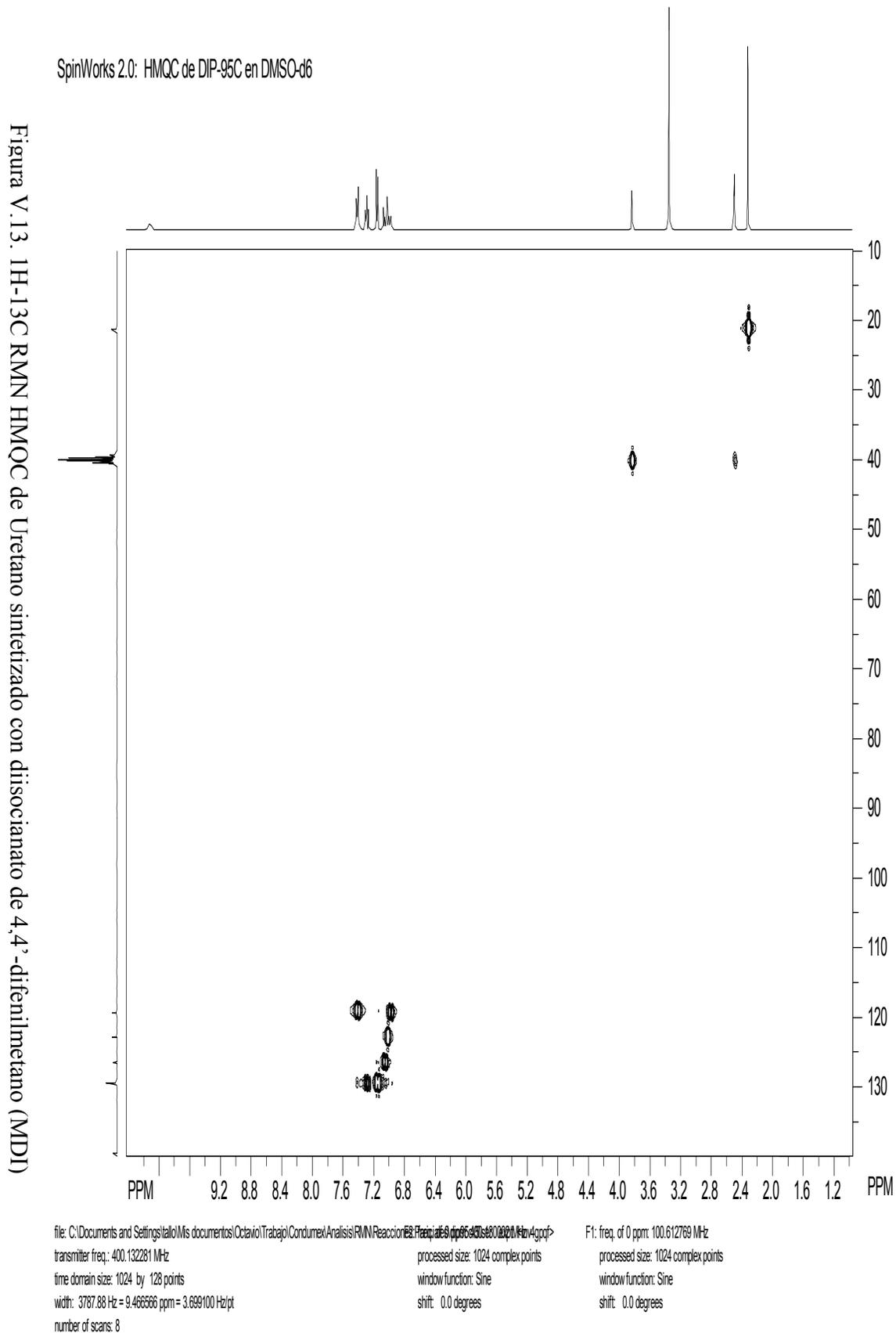
file: C:\Documents and Settings\lalo\My documents\Octavo\Trabajo\Conduex\Análisis\RMN\Reaccion\Final\1H-1H COSY\1H-1H COSY.gyf
 transmitter freq.: 400.132401 MHz
 time domain size: 2048 by 128 points
 width: 4006.41 Hz = 10.012711 ppm = 1.956255 Hz/pt
 number of scans: 8
 processed size: 1024 complex points
 window function: Sine
 shift: 0.0 degrees
 F1: freq. of 0 ppm: 400.130002 MHz
 processed size: 1024 complex points
 window function: Sine
 shift: 0.0 degrees

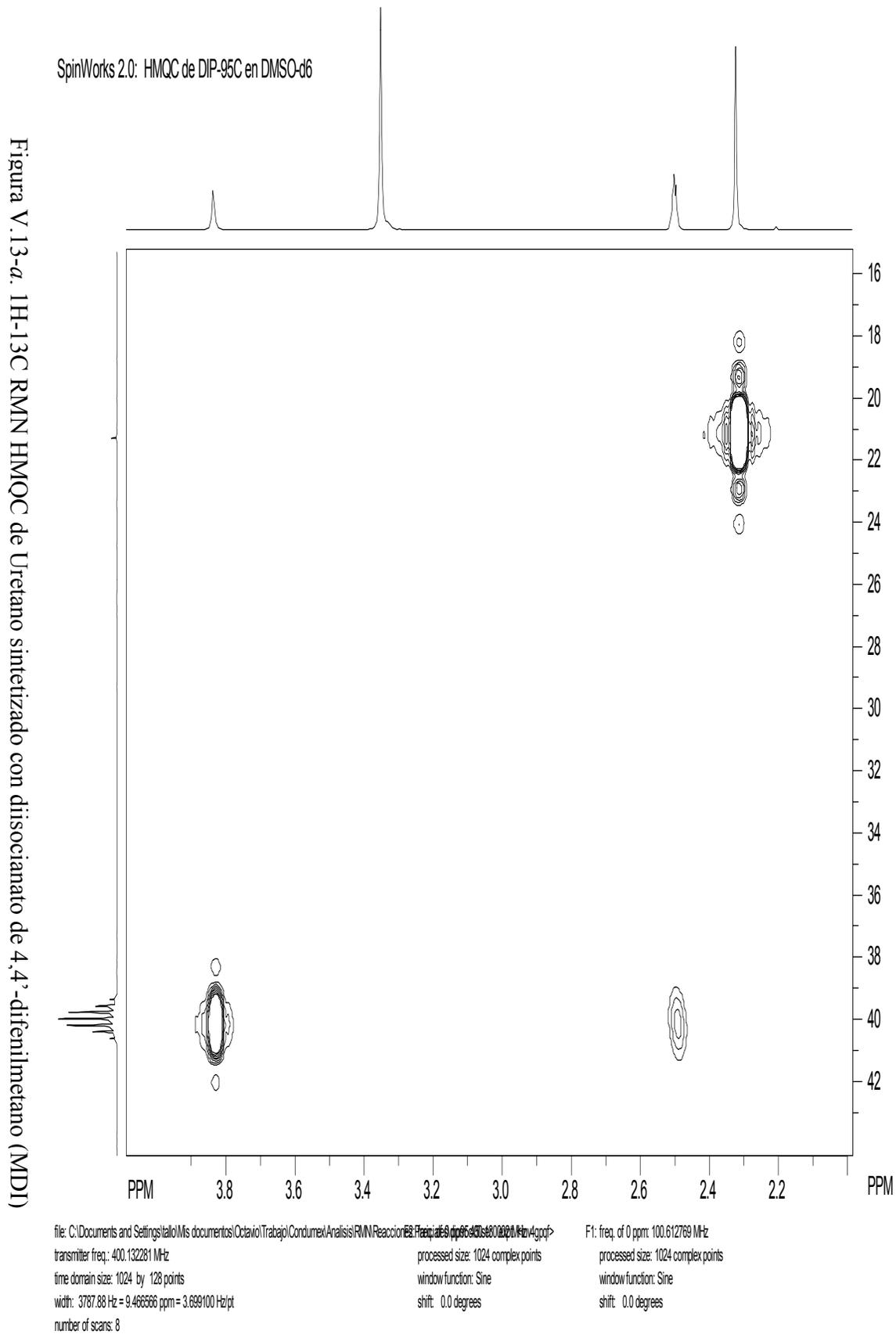
SpinWorks 2.0: COSY de DIP-95C en DMSO-d6

Figura V.12-a. 1H-1H RMN COSY de Uretano sintetizado con disocianato de 4,4'-difenilmetano



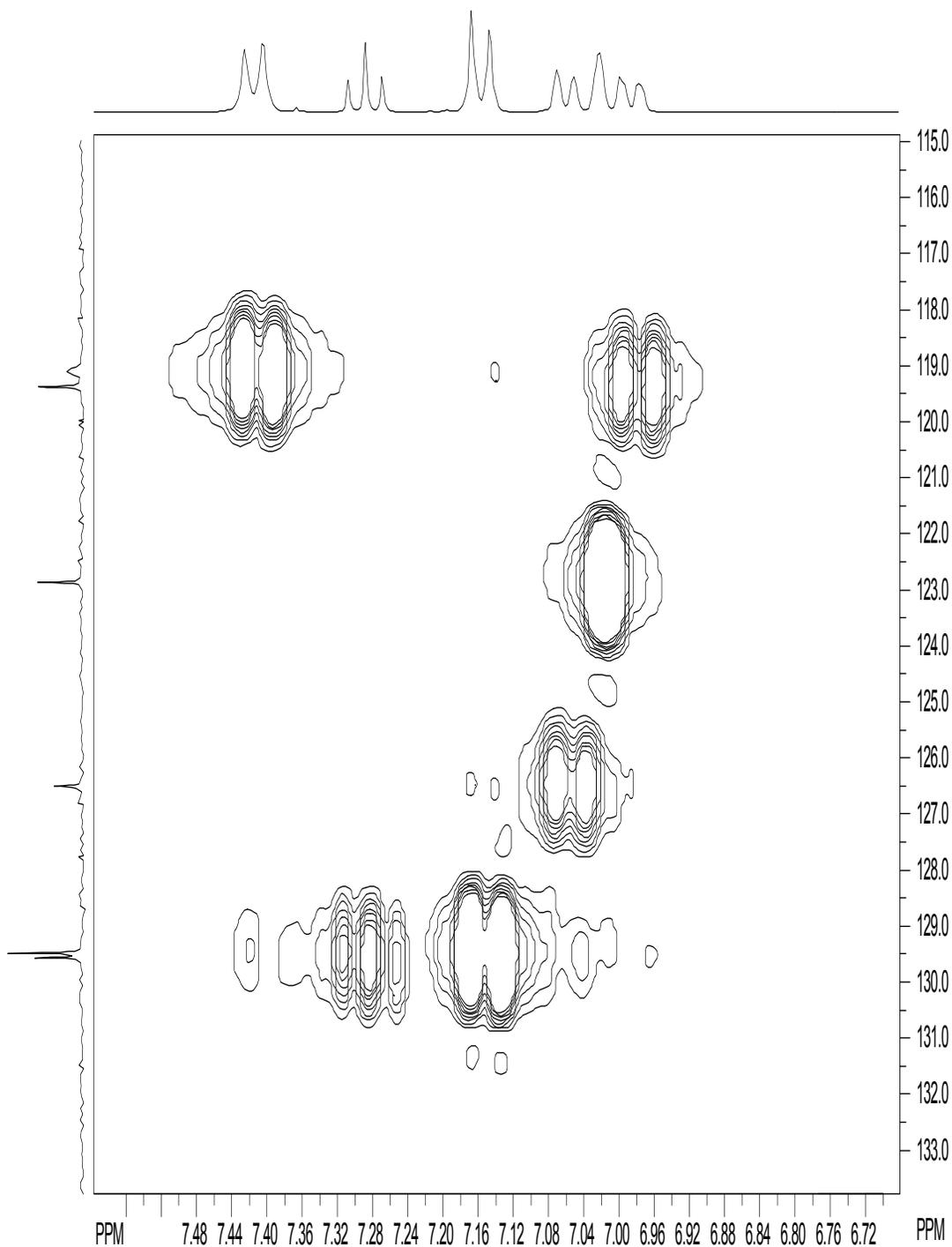
file: C:\Documents and Settings\lalo\My documents\Octavio\Trabajo\Condumex\Análisis RMN\Reaccion 52\Final 52 ppm 400.130002 MHz\sygof>	F1: freq. of 0 ppm: 400.130002 MHz
transmitter freq.: 400.132401 MHz	processed size: 1024 complex points
time domain size: 2048 by 128 points	processed size: 1024 complex points
width: 4006.41 Hz = 10.012711 ppm = 1.956255 Hz/pt	window function: Sine
number of scans: 8	shift: 0.0 degrees





SpinWorks 2.0: HMQC de DIP-95C en DMSO-d6

Figura V.13-b. 1H-13C RMN HMQC de Uretano sintetizado con diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI)



file: C:\Documents and Settings\lalo\My documents\Octavio\Trabajo\Conduex\Análisis\RMN\ReaccionE8_Fleapip64\64\0001\1h_4gqr>
 transmitter freq.: 400.132281 MHz
 time domain size: 1024 by 128 points
 width: 3787.88 Hz = 9.468566 ppm = 3.689100 Hz/pt
 number of scans: 8
 processed size: 1024 complex points
 window function: Sine
 shift: 0.0 degrees
 F1: freq. of 0 ppm: 100.612769 MHz
 processed size: 1024 complex points
 window function: Sine
 shift: 0.0 degrees

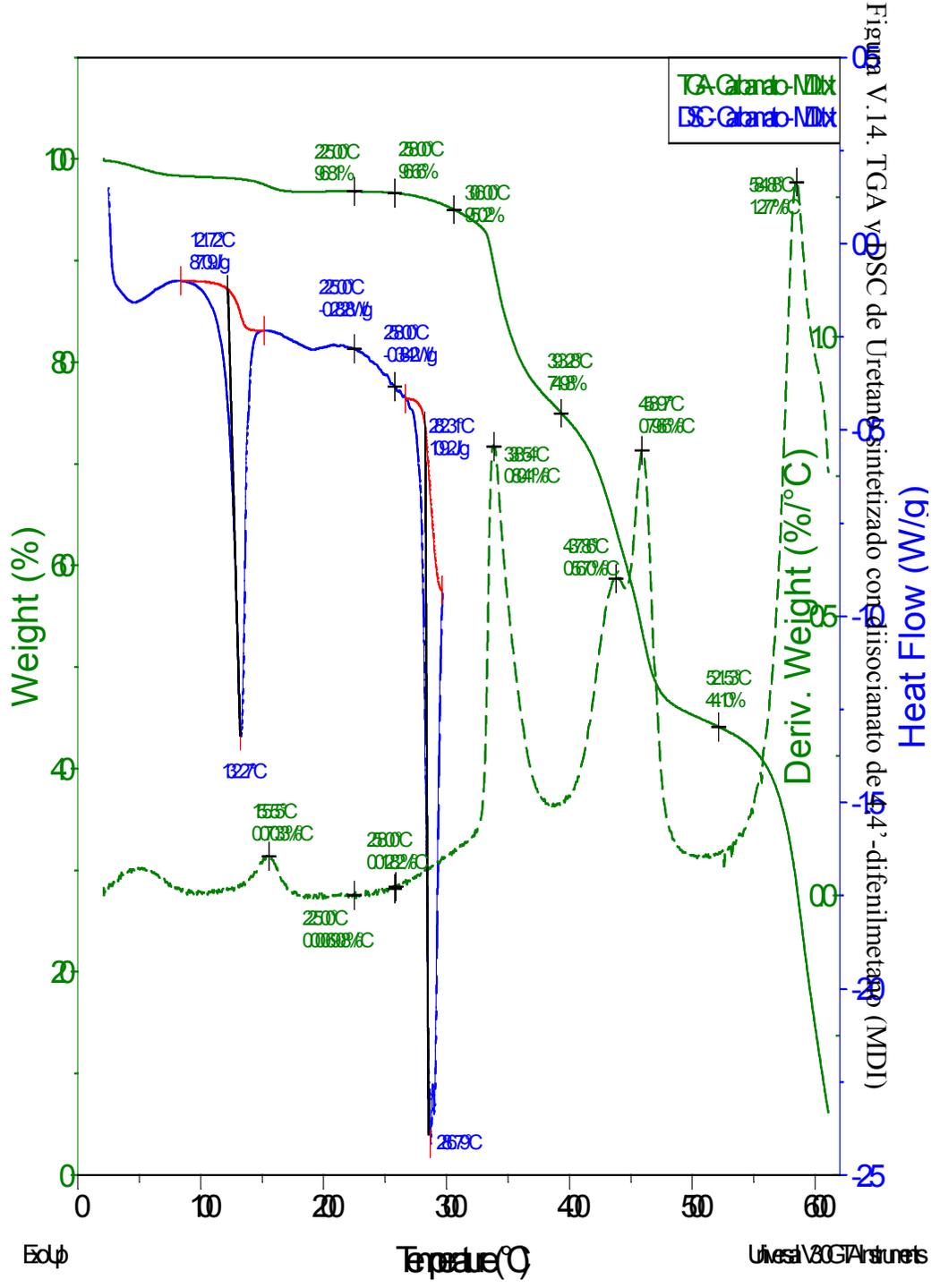


Figura V.14. TGA y DSC de Urethane sintetizado con diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI)

V.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL PREPOLÍMERO TIPO POLI (ÉSTER-IMIDA)

Los materiales tipo Poli (Éster-Imida) estudiados en la literatura que presentan las características de los polímeros de alto rendimiento están basadas en la utilización de diferentes materias primas englobadas en forma general en los siguientes grupos: alcoholes di- y tri-funcionales, diésteres aromáticos y dimido diácidos.

El estudio de éste tipo de polímeros se inició en la década de los 30's, sin embargo el mayor desarrollo se ha dado directamente en el área industrial, por esta razón casi la totalidad de la información se encuentra en patentes. Por tal razón la información disponible de este material, técnicas de síntesis, propiedades de los materiales, aplicaciones potenciales, tendencias de investigación, etc., es muy limitada y se encuentra protegida en una gran cantidad de patentes.

Para esta investigación se optó por el uso de una serie de materias primas muy utilizadas en patentes y además de un acceso relativamente frecuente. A nivel industrial, se pueden obtener materias primas de alta pureza en cantidades adecuadas para su utilización a nivel laboratorio: trimelitimida de 4,4'difenilmetano (DIDA), 1,3,5-tris(2-hidroxietil)-1,3,5-triazina 2,4,6-triona y Tereftalato de dimetilo. Las características de estos materiales han sido descritas en capítulos anteriores.

La síntesis puede ejemplificarse con el esquema general siguiente:

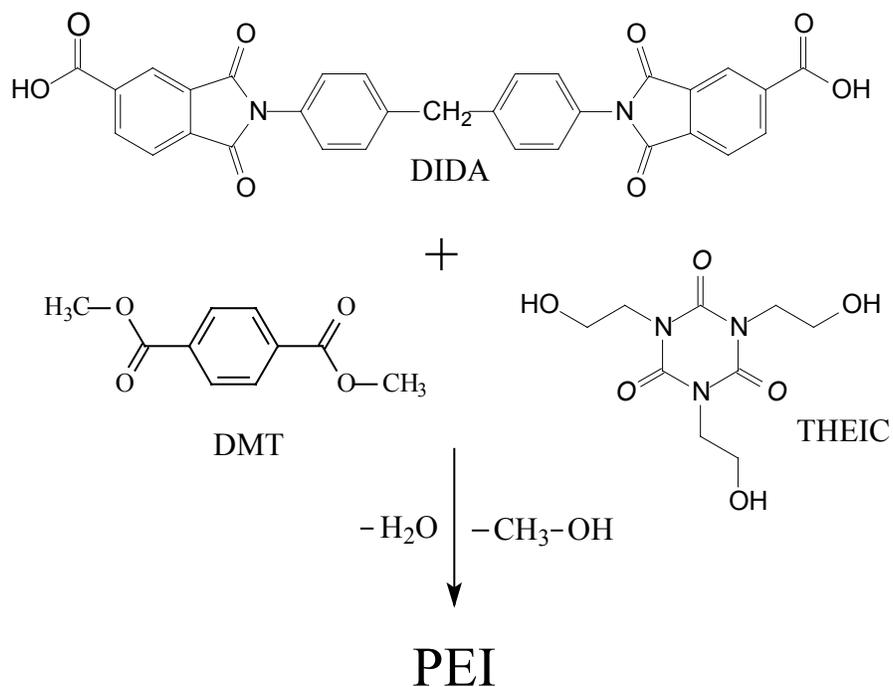


Figura V.15. Esquema síntesis de Poli (Éster-Ímida)

Para éste trabajo se eligieron cuatro formulaciones diferentes tomando como base las relaciones molares de las materias primas mencionadas, esta relación se muestra en la tabla siguiente:

	PEI-01		PEI-02		PEI-03		PEI-04	
	Relación Molar		Relación Molar		Relación Molar		Relación Molar	
DIDA	1		1		1		1	
THEIC	4		3		2		1.5	
DMT	2		2		2		2	
f_{avg}	1.71		2.0		2.4		2.67	
	$p_c = 0.778$	$r = 0.5$	$p_c = 0.8$	$r = 0.66$	$p_c = 0.8333$	$r = 1$	$p_c = 0.858$	$r = 0.75$

Tabla V.6. Formulaciones de trabajo para prepolímeros tipo Poli (éster-imida).

r = inbalance estequiométrico; p = extensión de reacción en el punto de gelado; f_{avg} = Promedio de funcionalidad

V.2.1 Síntesis de prepolímero Poli (Éster-Imida) en medio prótico y aprótico.

En la utilización de disolventes con diferentes características en la síntesis del diácido diimídico se pueden observar un cambio significativo en los análisis termogravimétricos (TGA) en principio atribuible a los productos de reacción.

En la síntesis del prepolímero se observaron diferencias significativas en el analisis termogravimetrico atribuible a las diferencias en los puntos de ebullición de los disolventes utilizados (DMF 153°C y *m*-Cresol 202°C), sin embargo, los espectros de infrarrojo y las medidas de viscosidad relativa muestran propiedades muy semejantes entre si.

V.2.2 Caracterización de Resinas Obtenidas

Las resinas obtenidas a partir de las formulaciones propuestas utilizando la ruta de síntesis indicada en capítulos anteriores se caracterizaron usando análisis termogravimétrico, FT-IR y viscosidad inherente; los resultados se presentan a continuación.

V.2.2.1 Análisis Termogravimétrico, TGA

Los análisis termogravimetricos se llevaron a cabo en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, se utilizó un Analizador Termogravimétrico de alta resolución TA INSTRUMENTS “TGA 2950”, utilizando una atmósfera de aire, y una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

De los termogramas obtenemos:

La temperatura de descomposición térmica: Las normas internacionales ASTM consideran este dato como: la temperatura en cual se pierde el 5% de la masa de la muestra y la

temperatura en la que el material pierde masa a mayor velocidad, la cual la obtenemos de la derivada de la variación del porcentaje de masa con respecto a la temperatura.

En la tabla V.7 observamos en forma condensada los datos obtenidos en el análisis termogravimétrico.

		Temperatura de descomposición	Máxima velocidad de pérdida, (I)	Máximo en velocidad de pérdida, (II)
PEI – 01	<i>m</i> -Cresol	≈259°C	≈349°C	≈370°C
	DMF	≈218°C	≈325°C	≈349°C
PEI – 02	<i>m</i> -Cresol	≈197°C	≈380°C	≈413°C
	DMF	≈158°C	≈350°C	≈369°C
PEI – 03	<i>m</i> -Cresol	≈275°C	≈437°C	≈455°C
	DMF	≈189°C	≈400°C	≈430°C
PEI – 04	<i>m</i> -Cresol	≈273°C	≈440°C	≈459°C
	DMF	≈253°C	≈430°C	≈458°C

Tabla V.7 Análisis termogravimétrico

En la tabla V.7 podemos observar que las resinas que presentan una mayor proporción de la fracción “imida” aumentan su resistencia térmica en comparación con las que la fracción “theic” es superior.

La utilización del disolvente DMF para la síntesis de los materiales ocasiona una disminución en la resistencia térmica del material atribuible a la disminución del punto de ebullición del disolvente DMF (153°C) en comparación del punto de ebullición del *m*-Cresol (202°C)

En las siguientes figuras se observaran los espectros de FT-IR utilizados para el análisis

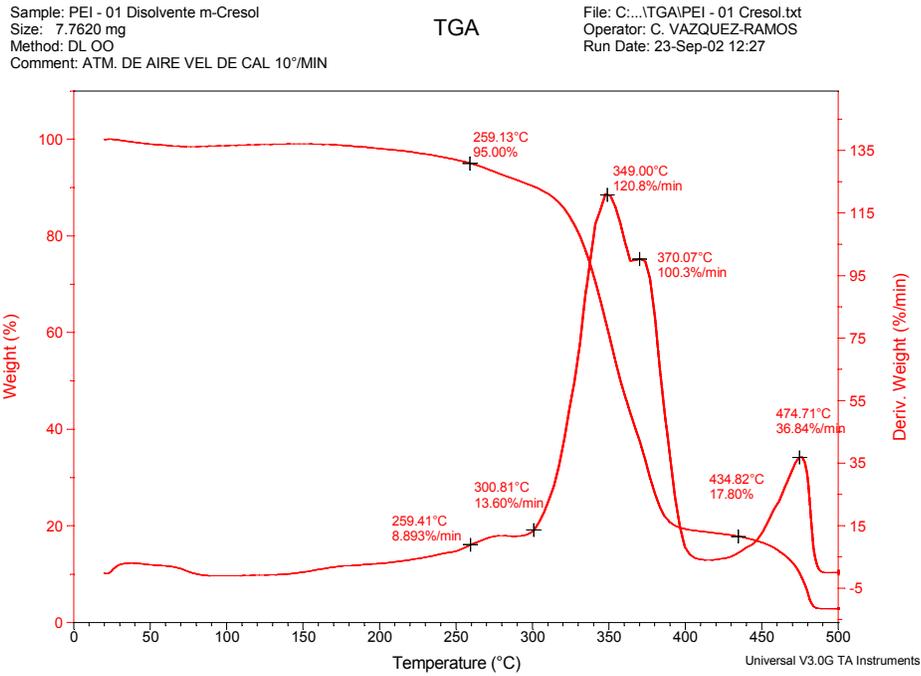


Figura V.16. Termograma de la resina "PEI-01" en m-Cresol

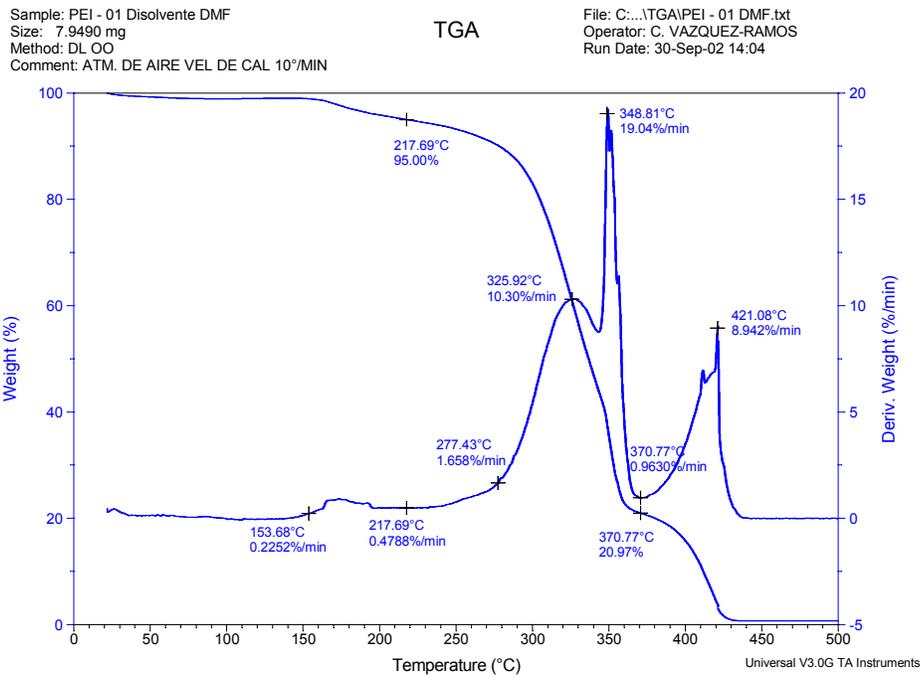
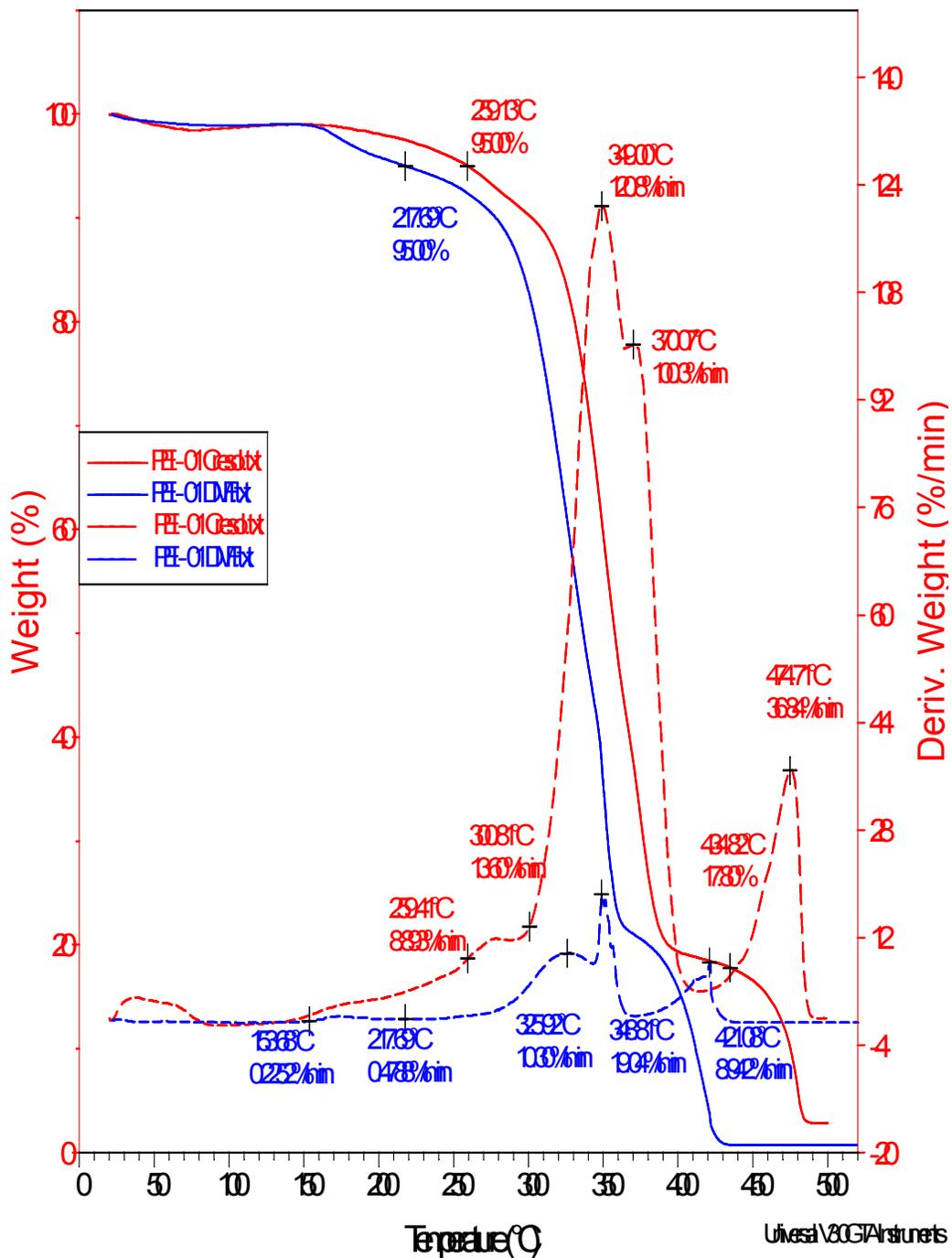


Figura V.17. Termograma de la resina "PEI-01" en DMF

Figura V.18. Termogramas de la resinas "PEI - 01" sintetizadas en m-Cresol y DMF



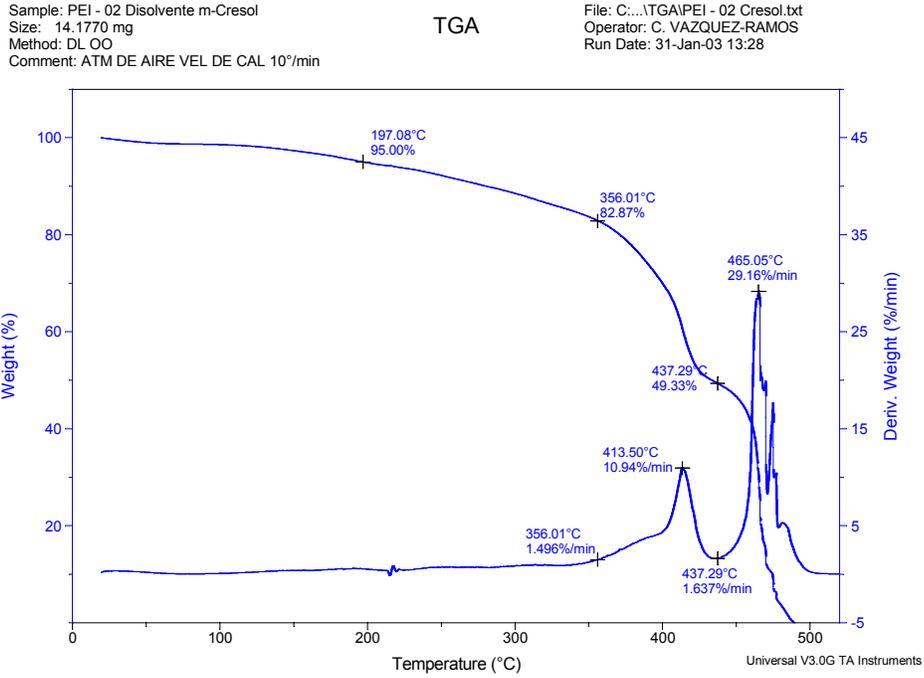


Figura V.19 Termograma de la resina "PEI - 02" en m-Cresol

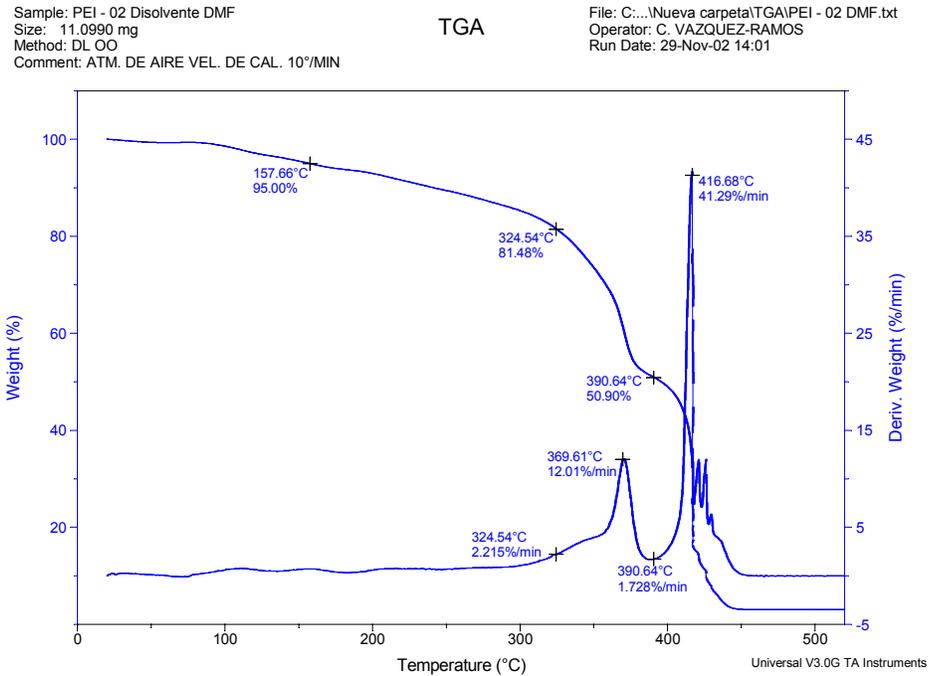
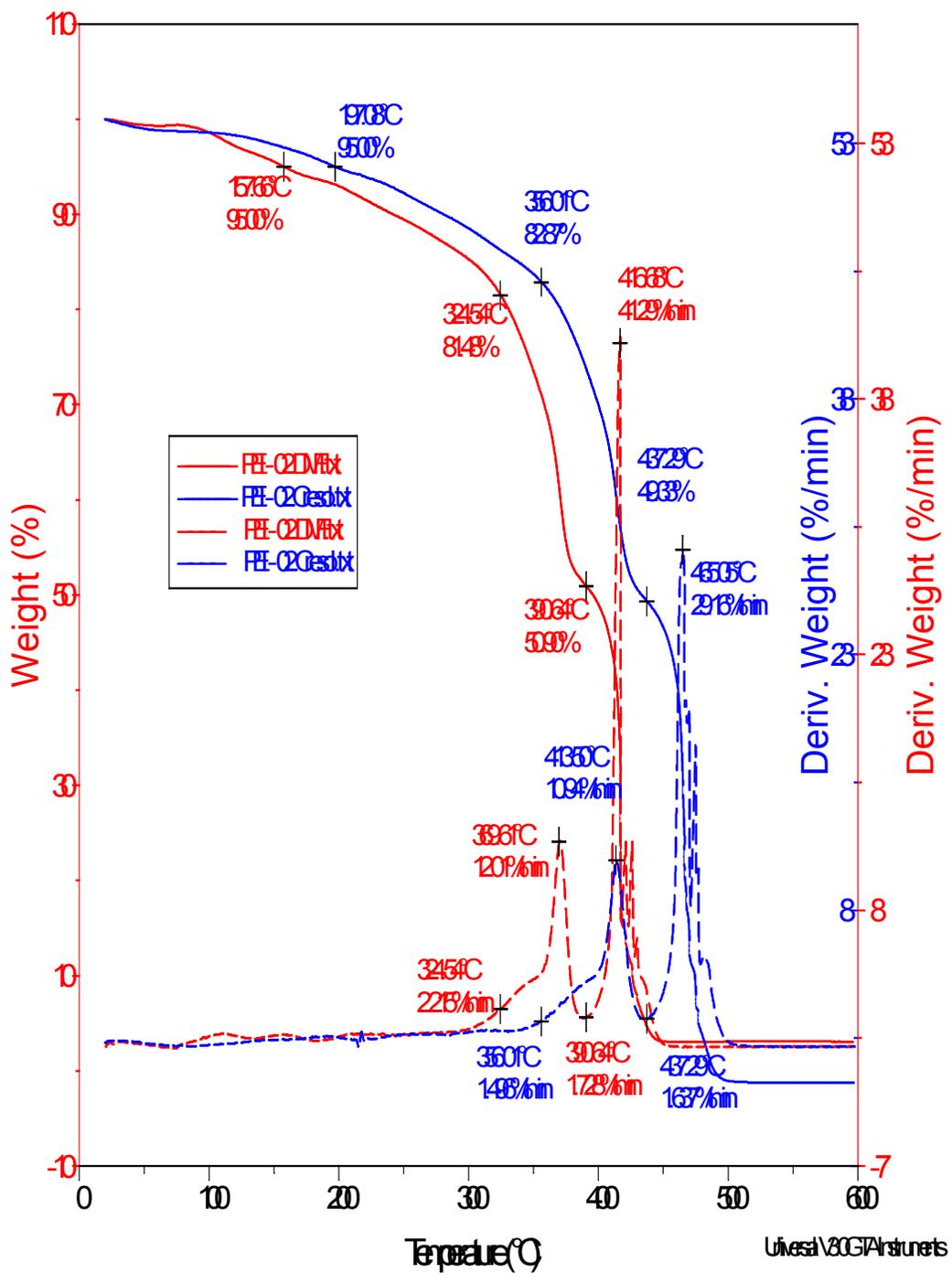


Figura V.20. Termograma de la resina "PEI - 02" sintetizada en DMF

Figura V.21. Termogramas de la resinas "PEI - 02" sintetizadas en m-Cresol v DMF



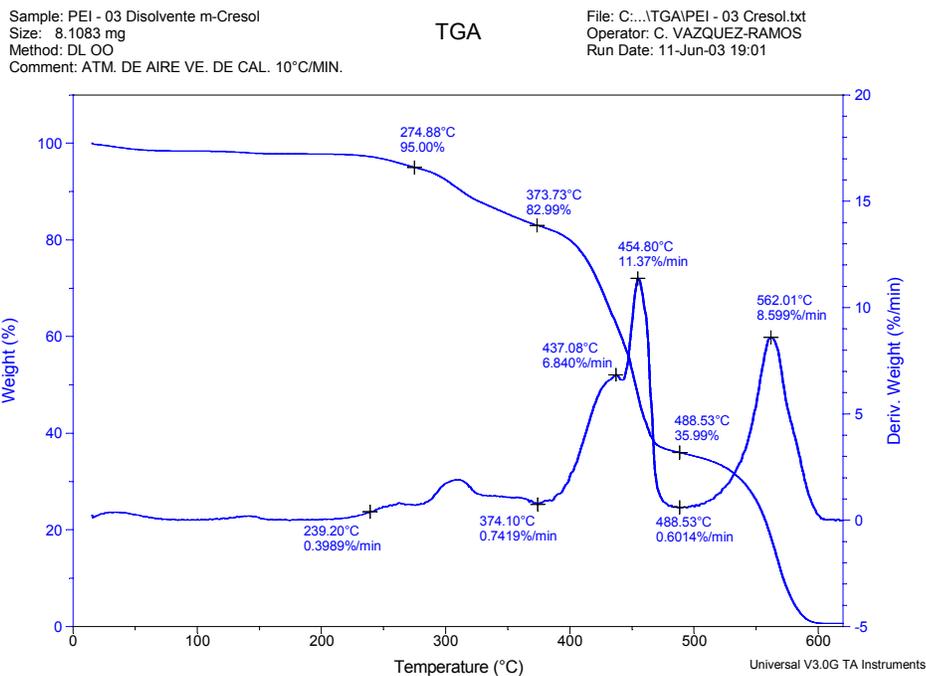


Figura V.22 Termograma de la resina "PEI-03" en m-Cresol

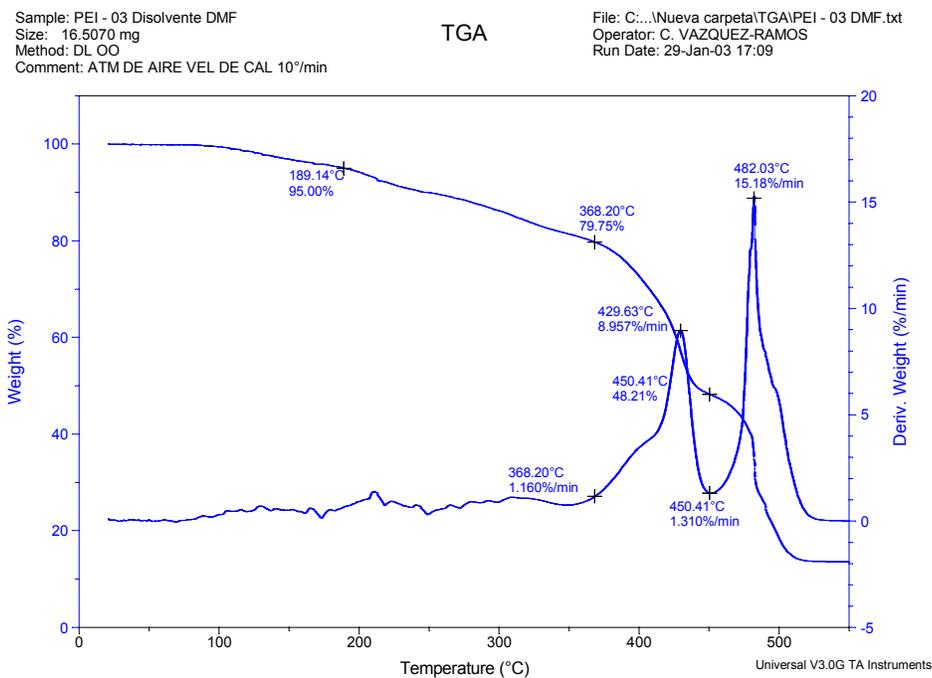
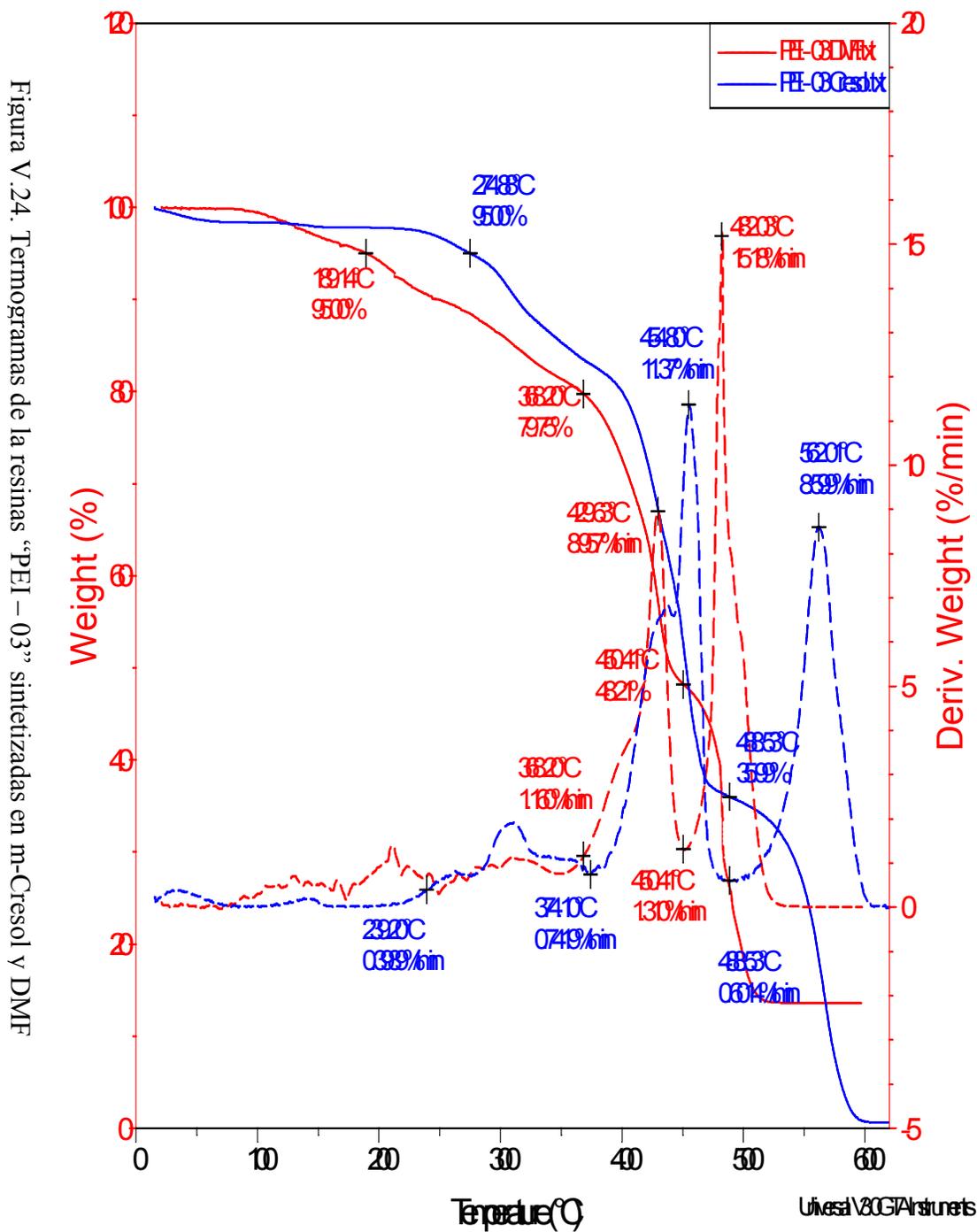


Figura V.23 Termograma de la resina "PEI-03" sintetizada en DMF



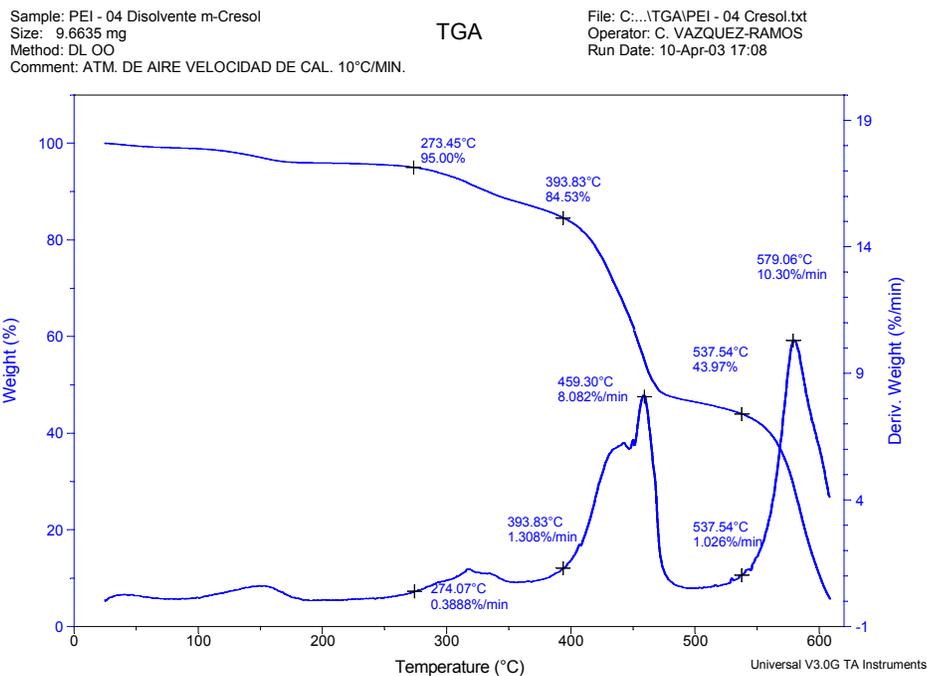


Figura V.25. Termograma de la resina "PEI - 04" sintetizada en m-Cresol.

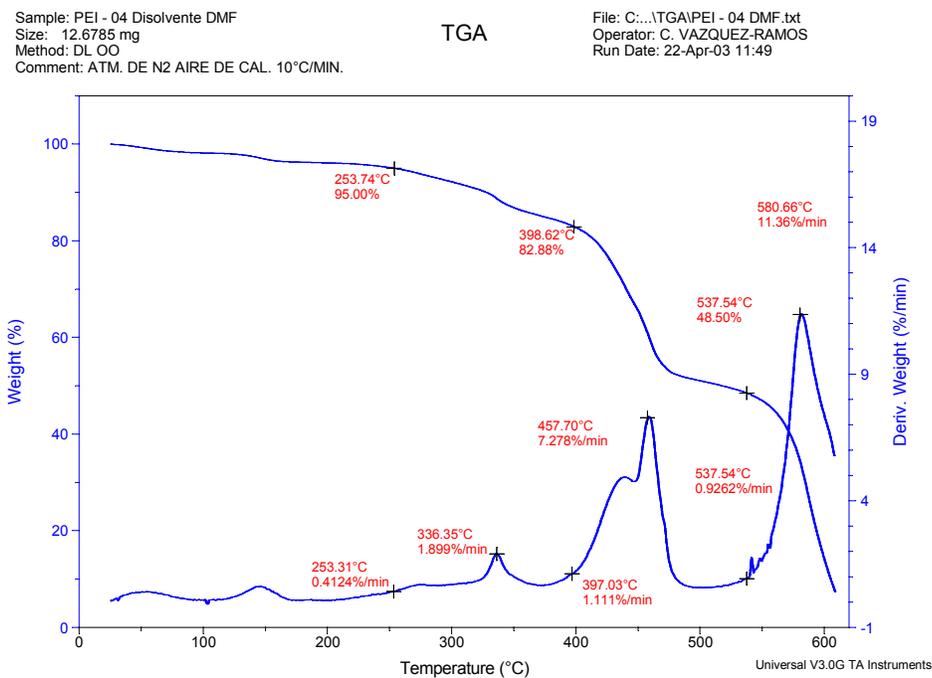
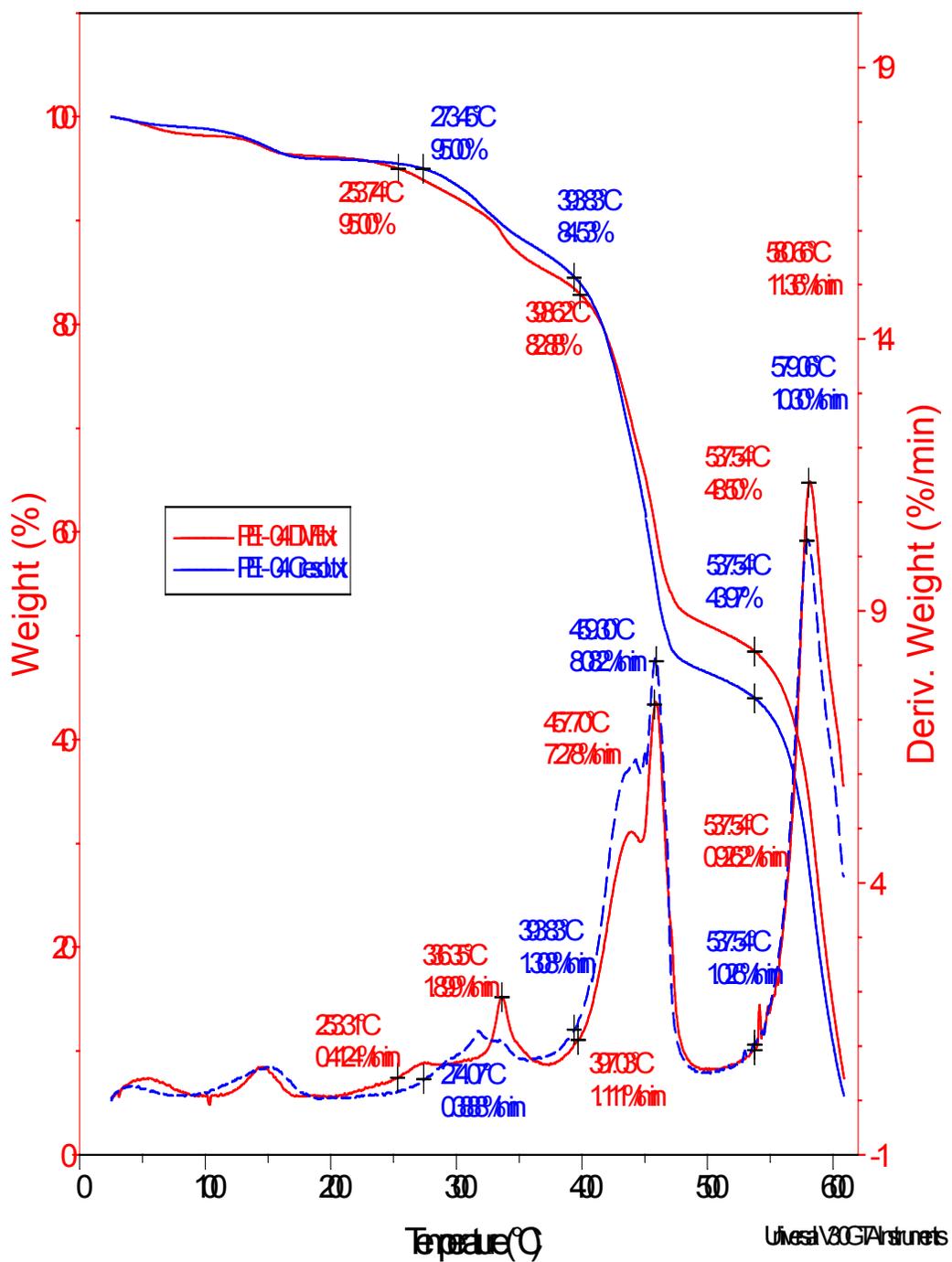


Figura V.26. Termograma de la resina "PEI - 04" sintetizada en DMF.

Figura V.27. Termogramas de la resinas "PEI - 04" sintetizadas en m-Cresol y DMF



V.2.2.2 Espectrometría de Infrarrojo, FT-IR

V.2.2.2.1 PEI – 01

Para el análisis de IR, los espectros de la muestra se corrieron en un intervalo de 600 a 4000 cm^{-1} a temperatura ambiente en un espectrofotómetro FTIR Bruker “Equinox 55”, empleando películas de 5 μm

El espectro de FT-IR muestra las señales características para la estructura propuesta: una banda ancha en el rango de los 3700 – 3200 cm^{-1} los cuales corresponden a estiramientos (ν) del los grupos OH's; dos absorciones en 1780 y 1720 cm^{-1} atribuibles a los estiramientos (ν) simétricos y asimétricos de los enlaces C=O de la imida, una absorción en 1689 cm^{-1} atribuibles a los estiramientos (ν) simétricos y asimétricos de los enlaces C=O del anillo de la estructura de Theic, una absorción de mediana intensidad en 1462 cm^{-1} atribuible al estiramiento axial (ν) del grupo $(\text{CO})_2\text{NC}$, una absorción de mediana intensidad en 1363 cm^{-1} atribuible al estiramiento axial (ν) del grupo $(\text{CO})_2\text{NC}$, una absorción débil en 1116 cm^{-1} atribuible a la flexión en el plano (δ) del grupo $(\text{CO})_2\text{NC}$ y una absorción en 779 cm^{-1} atribuible a la flexión fuera del plano (γ) del anillo aromático perteneciente en este caso a la diamina.

Para cuantificar la proporción DIDA/THEIC en los espectros de PEI's se usaron las densidades ópticas de las bandas a 1458 y 1365 cm^{-1} las cuales corresponden a las estructuras THEIC y DIDA respectivamente, la resina “PEI – 01” proporciona el valor de 3.51, el cual será comparado al final con los valores del resto de las resinas.

V.2.2.2.2 PEI – 02

El espectro de FT-IR muestra las señales características para la estructura propuesta: una banda ancha en el rango de los 3700 – 3200 cm^{-1} los cuales corresponden a estiramientos (ν) del los grupos OH's; dos absorciones en 1781 y 1726 cm^{-1} atribuibles a los

estiramientos (ν) simétricos y asimétricos de los enlaces C=O de la imida (Imida I), una absorción en 1691 cm^{-1} atribuibles a los estiramientos (ν) simétricos y asimétricos de los enlaces C=O del anillo de la estructura de Theic, una absorción de mediana intensidad en 1460 cm^{-1} atribuible al estiramiento axial (ν) del grupo $(\text{CO})_2\text{NC}$ (THEIC), una absorción de mediana intensidad en 1369 cm^{-1} atribuible al estiramiento axial (ν) del grupo $(\text{CO})_2\text{NC}$ (Imida II), una absorción débil en 1116 cm^{-1} atribuible a la flexión en el plano (δ) del grupo $(\text{CO})_2\text{NC}$ (Imida III), y una absorción en 779 cm^{-1} atribuible a la flexión fuera del plano (γ) del anillo aromático perteneciente en este caso a la diamina (Imida IV).

Para la proporción DIDA/THEIC en los espectros de la “PEI – 02” se usaron las densidades ópticas de las bandas a 1460 y 1369 cm^{-1} , la cual proporciona el valor de 2.23.

V.2.2.2.3 PEI – 03

El espectro de FT-IR muestra las señales características para la estructura propuesta: una banda ancha en el rango de los $3700 - 3200\text{ cm}^{-1}$ los cuales corresponden a estiramientos (ν) del los grupos OH's; dos absorciones en 1780 y 1724 cm^{-1} atribuibles a los estiramientos (ν) simétricos y asimétricos de los enlaces C=O de la imida (Imida I), una banda de absorción en 1691 cm^{-1} atribuibles a los estiramientos (ν) simétricos y asimétricos de los enlaces C=O del anillo de la estructura de Theic; una banda absorción de mediana intensidad en 1458 cm^{-1} atribuible al estiramiento axial (ν) del grupo $(\text{CO})_2\text{NC}$ (Theic), una absorción de mediana intensidad en 1375 cm^{-1} atribuible al estiramiento axial (ν) del grupo $(\text{CO})_2\text{NC}$ (Imida II), una absorción débil en 1118 cm^{-1} atribuible a la flexión en el plano (δ) del grupo $(\text{CO})_2\text{NC}$ (Imida III) y una absorción en 779 cm^{-1} atribuible a la flexión fuera del plano (γ) del anillo aromático perteneciente en este caso a la diamina (Imida IV).

Para la proporción DIDA/THEIC en los espectros de PEI's se usaron las densidades ópticas de las bandas a 1458 y 1375 cm^{-1} , las cuales proporcionan el valor de 1.86.

V.2.2.2.4 PEI – 04

El espectro de FT-IR muestra las señales características para la estructura propuesta: una banda ancha en el rango de los $3700 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ los cuales corresponden a estiramientos (ν) del los grupos OH's; dos absorciones en 1780 y 1724 cm^{-1} atribuibles a los estiramientos (ν) simétricos y asimétricos de los enlaces C=O de la imida (Imida I), una banda de absorción en 1691 cm^{-1} atribuibles a los estiramientos (ν) simétricos y asimétricos de los enlaces C=O del anillo de la estructura de Theic; una banda absorción de mediana intensidad en 1458 cm^{-1} atribuible al estiramiento axial (ν) del grupo $(\text{CO})_2\text{NC}$ (Theic), una absorción de mediana intensidad en 1375 cm^{-1} atribuible al estiramiento axial (ν) del grupo $(\text{CO})_2\text{NC}$ (Imida II), una absorción débil en 1118 cm^{-1} atribuible a la flexión en el plano (δ) del grupo $(\text{CO})_2\text{NC}$ (Imida III) y una absorción en 779 cm^{-1} atribuible a la flexión fuera del plano (γ) del anillo aromático perteneciente en este caso a la diamina (Imida IV).

Para la proporción DIDA/THEIC en los espectros de *PEI's* su usaron las densidades ópticas de las bandas a 1458 y 1375 cm^{-1} , un valor de 1.86.

Abrev.	PEI – 01	PEI – 02	PEI – 03	PEI – 04
DIDA/THEIC	4	3	2	1.5
I_{1458}/I_{1365}	3.51	2.33	1.86	2.0

Tabla V.8 Densidades ópticas comparativas de las resinas sintetizadas.

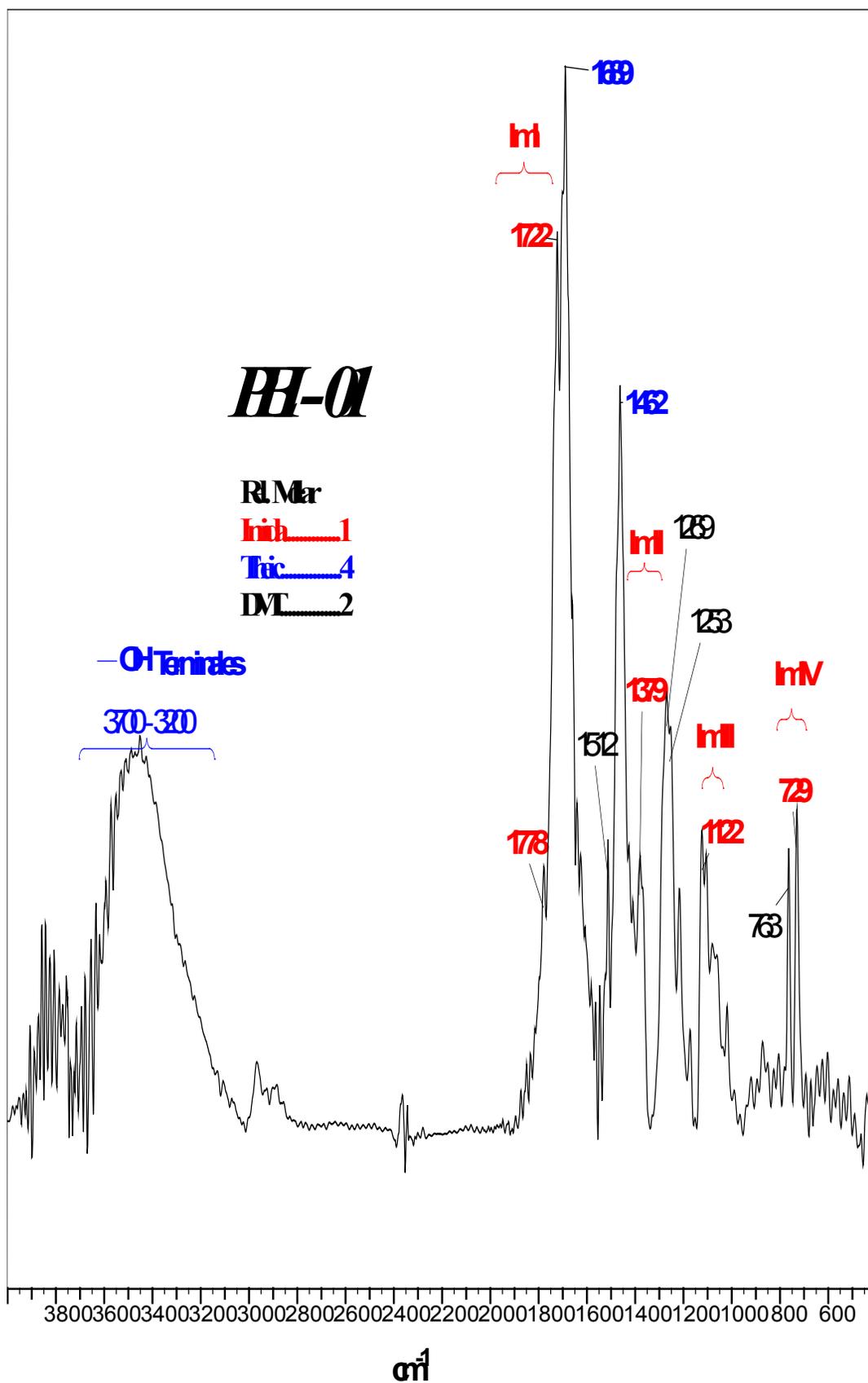
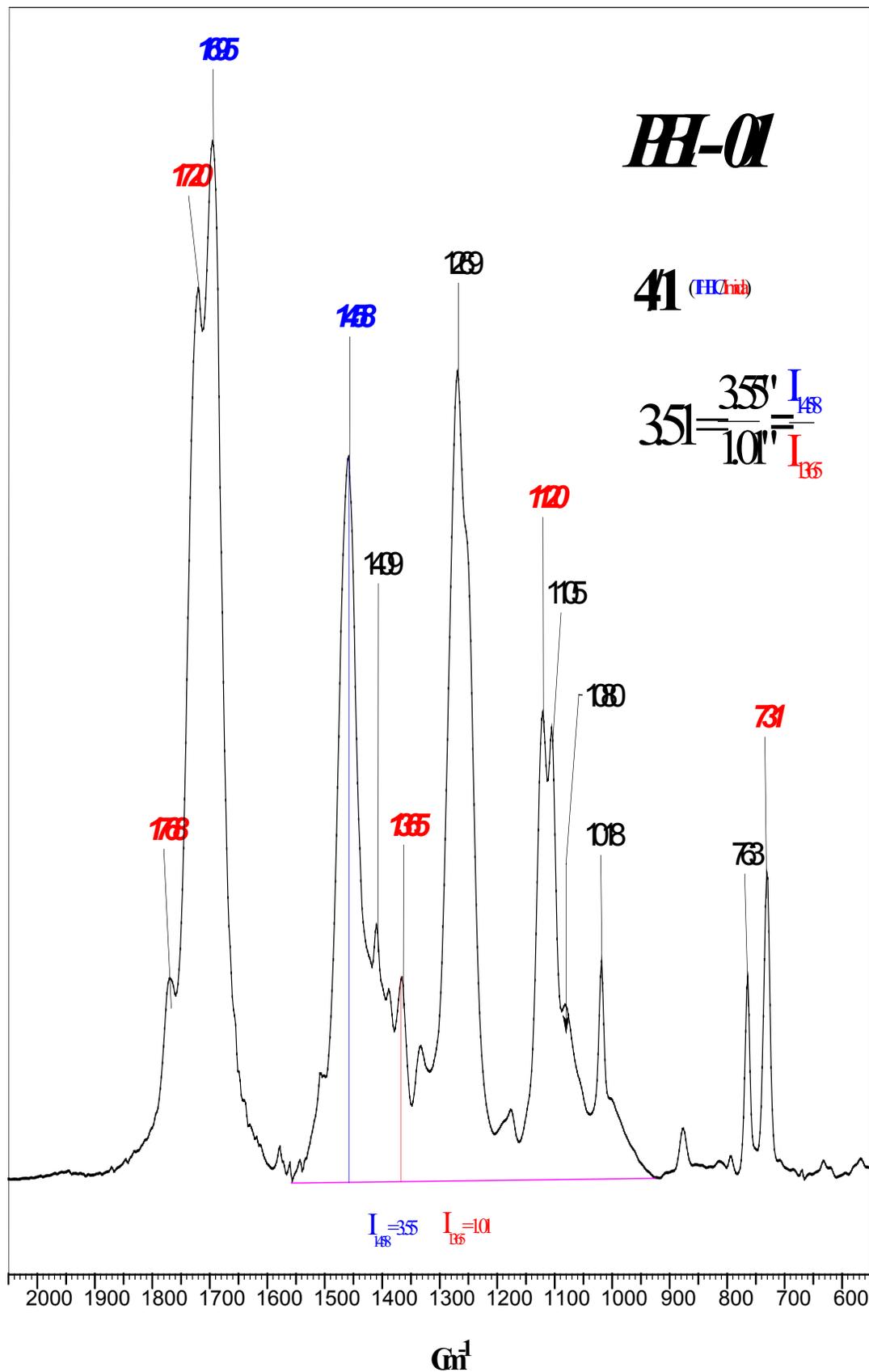


Figura V.28. FT-IR de PEI - 01.

Figura V.29. FT-IR “Extendido” de PEI - 01.



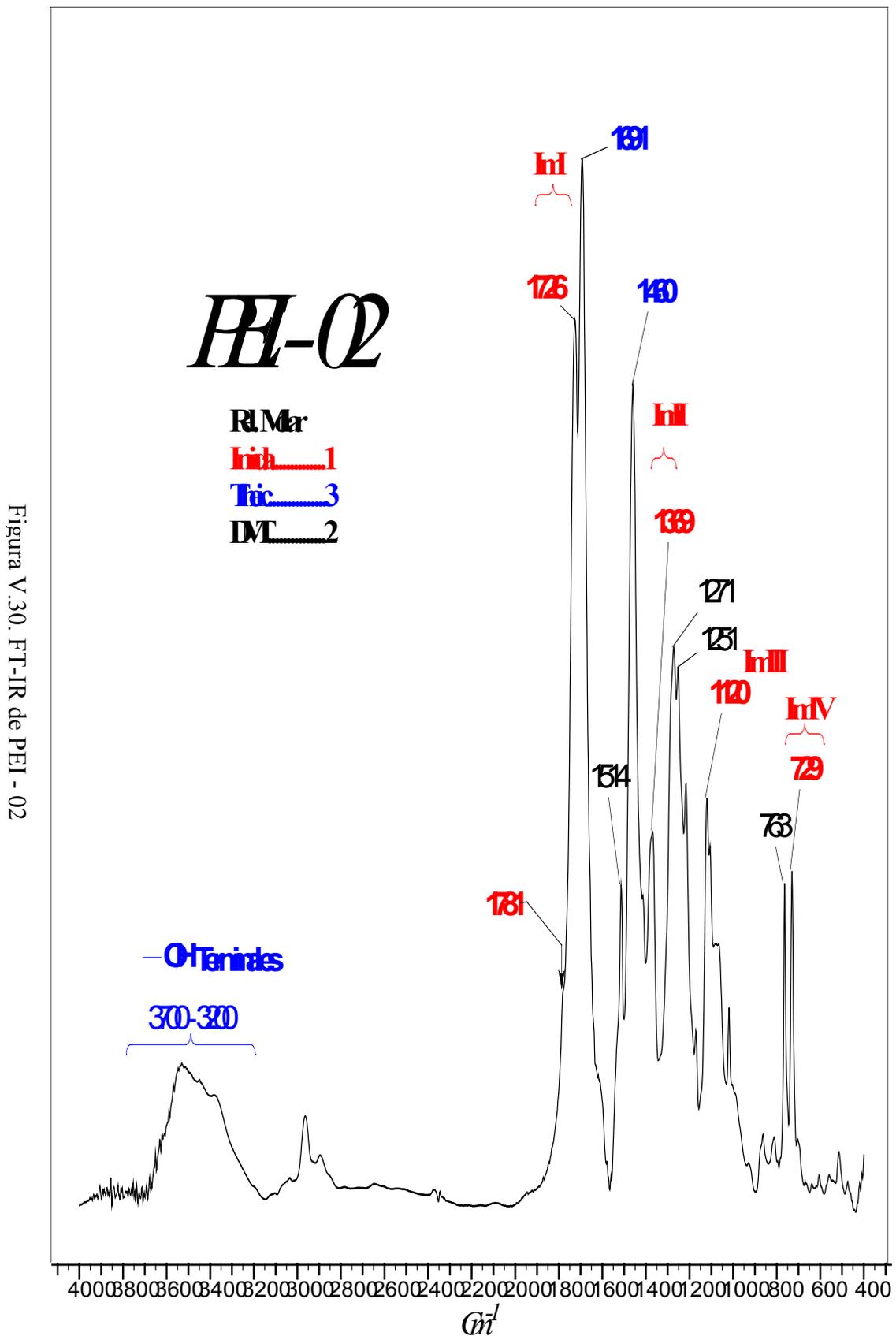
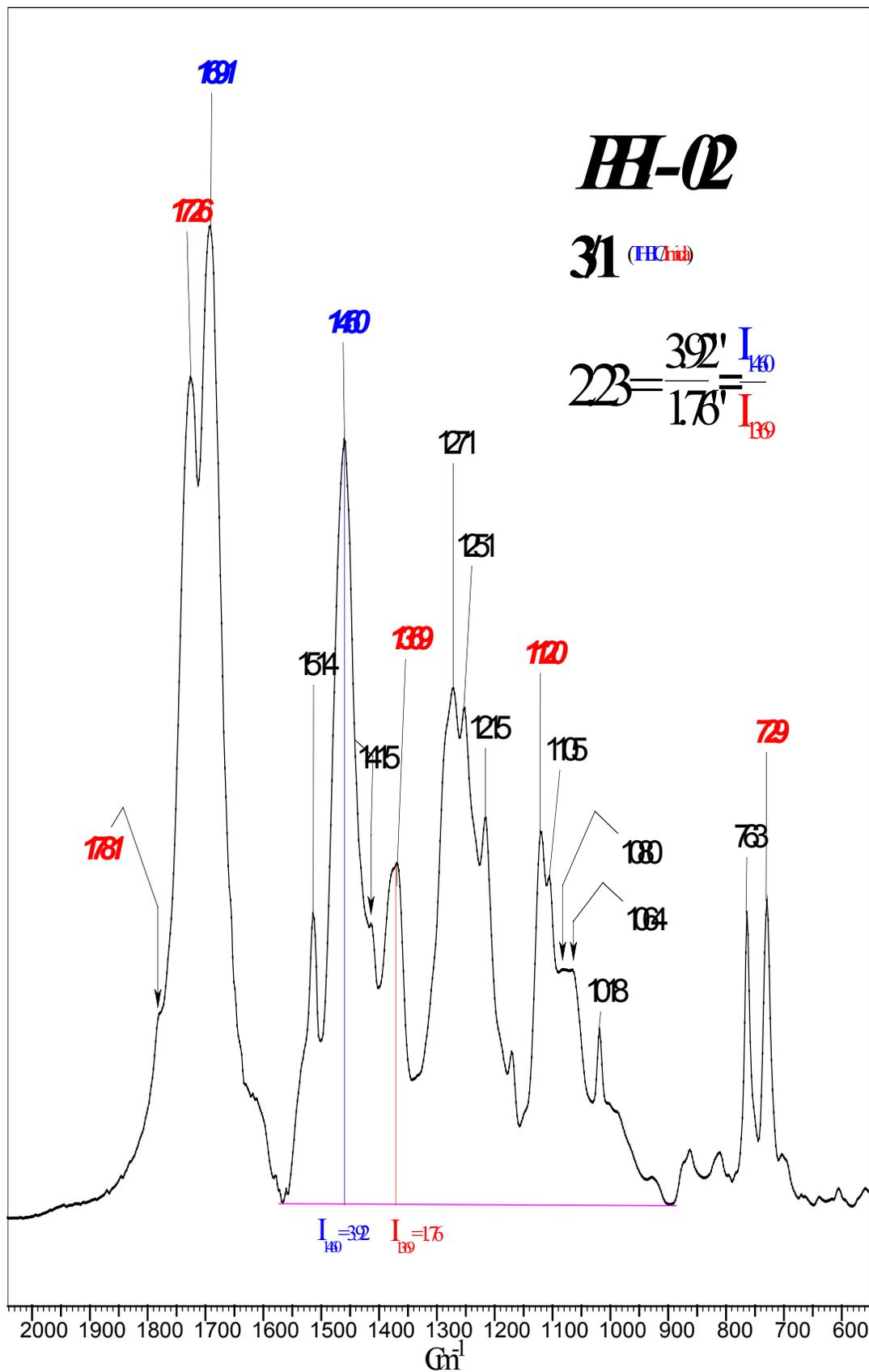


Figura V.30. FT-IR de PEI - 02

Figura V.31. FT-IR "extendido" de PEI - 02



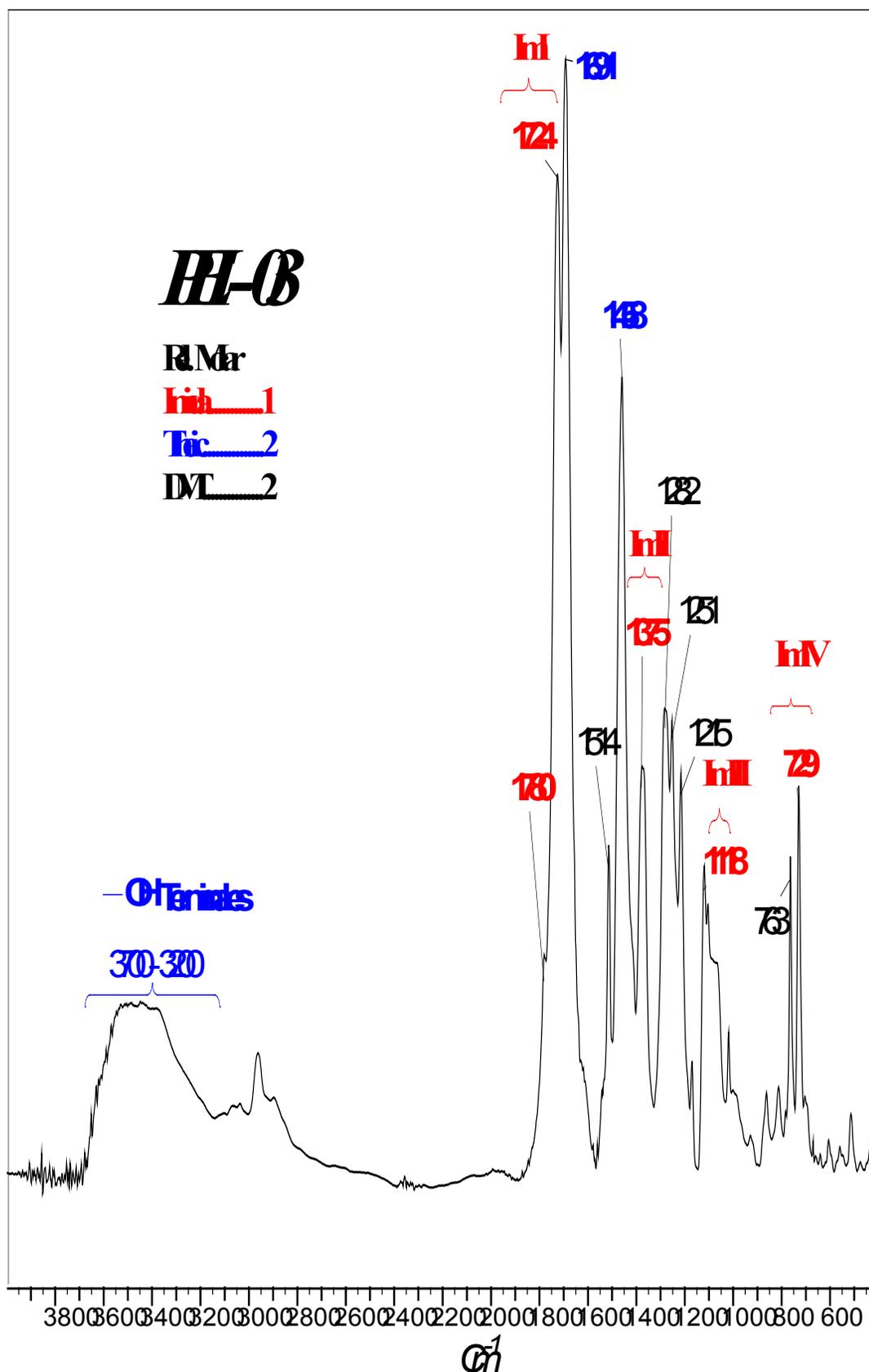
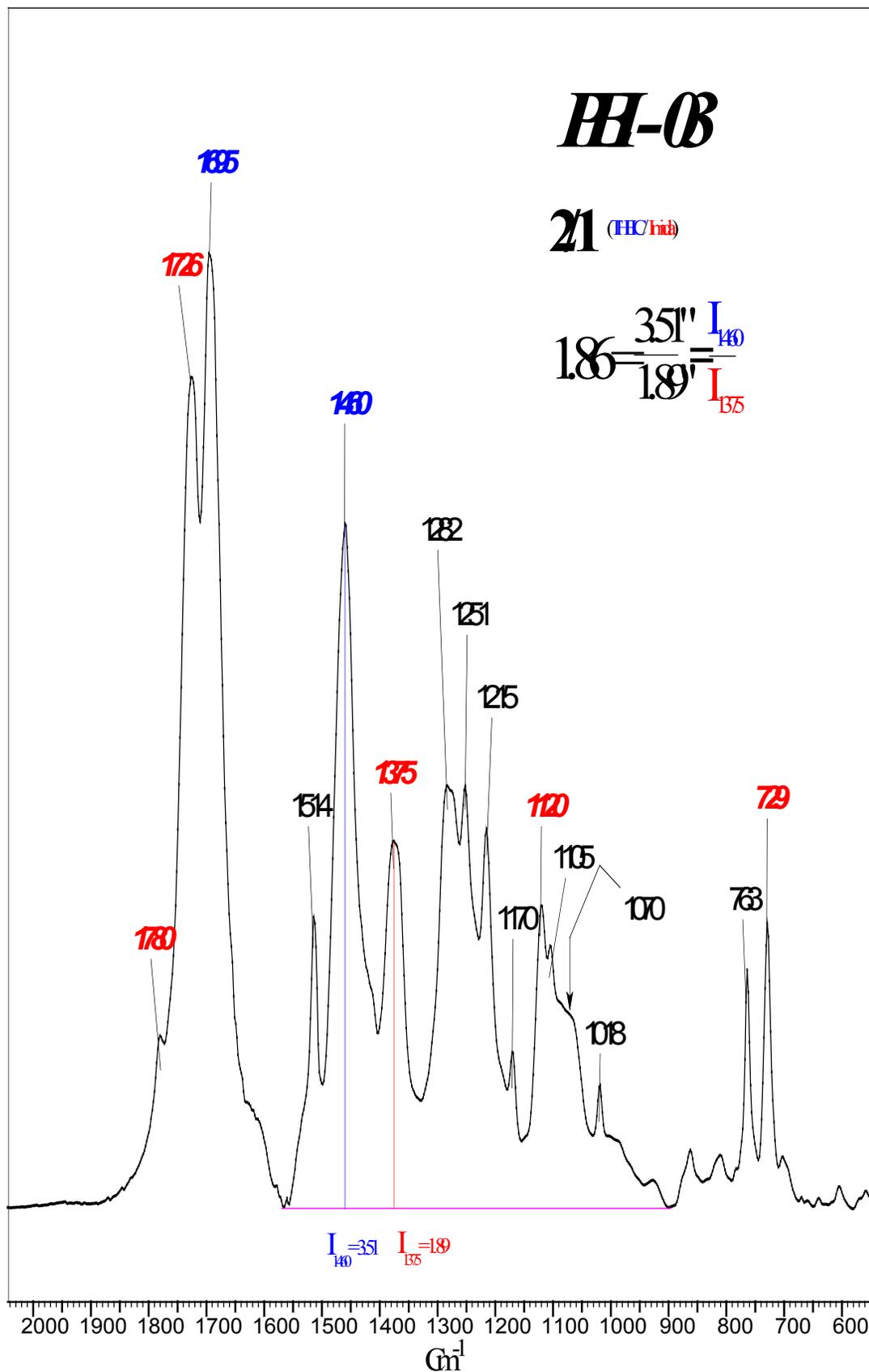


Figura V.32. FT-IR de PEI - 03.

Figura V.33. FT-IR “extendido” de PEI – 03.



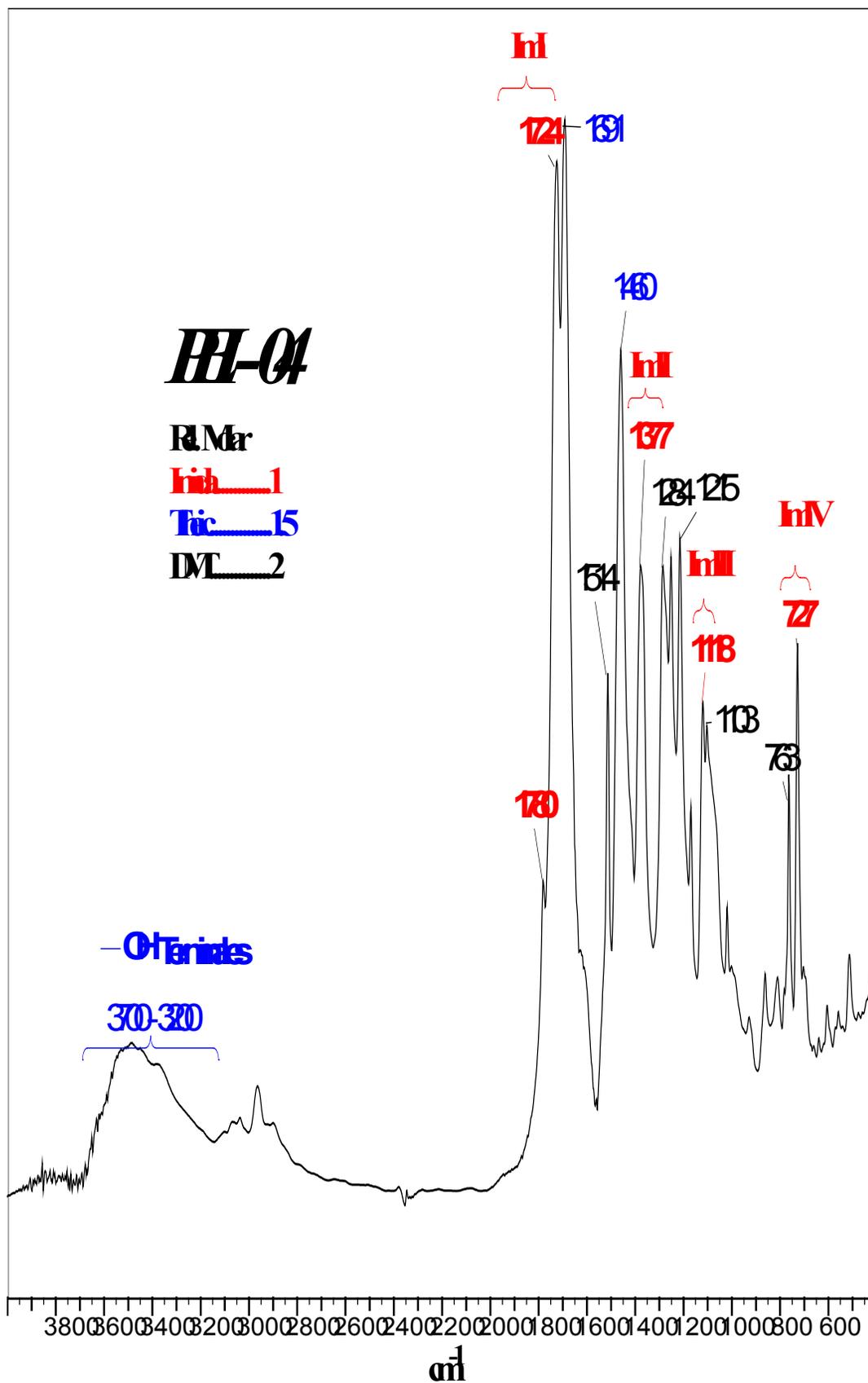
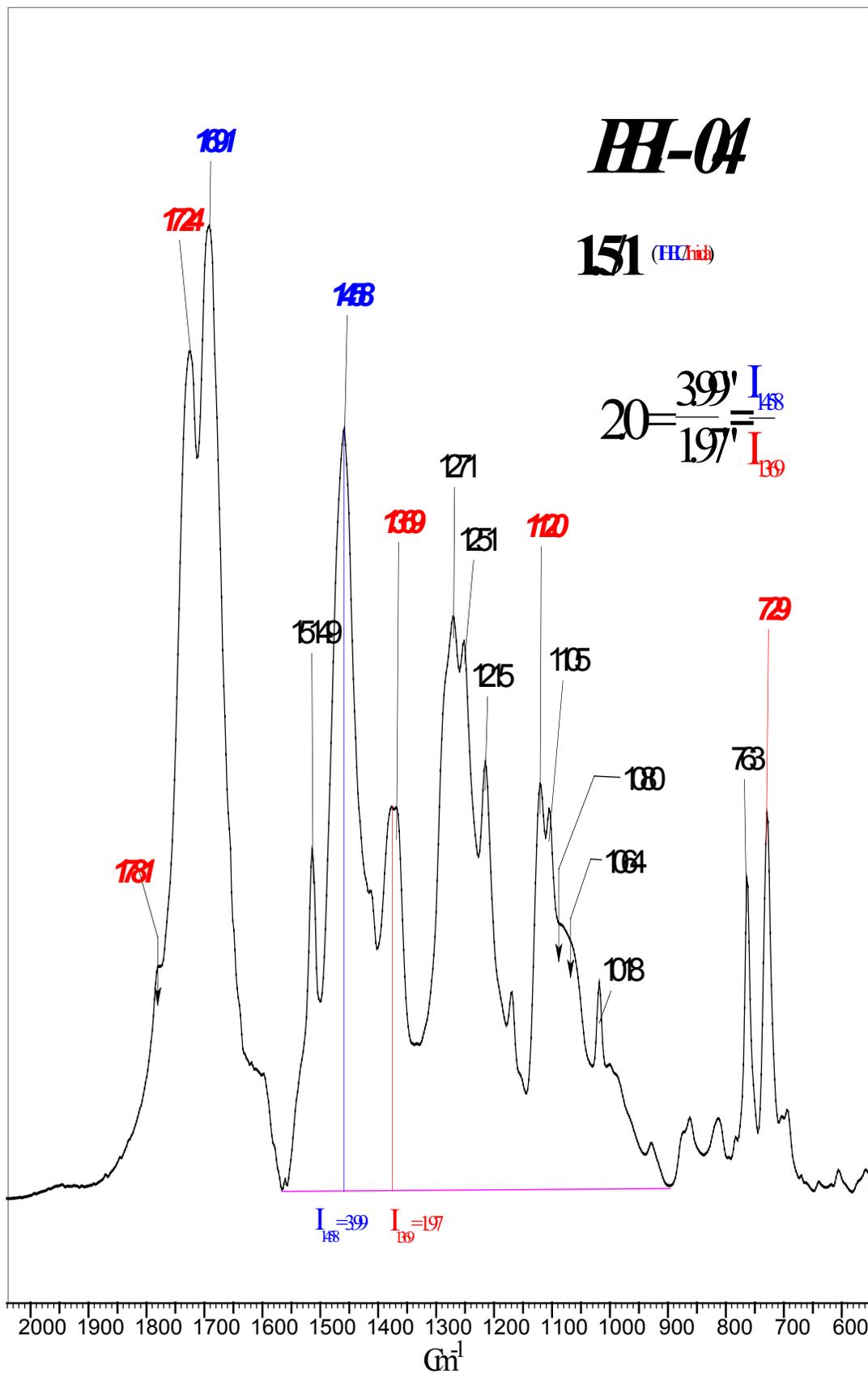


Figura V.34. FT-IR de PEI - 04.

Figura V.35. FT-IR “Extendido” de PEI – 04.



V.2.2.3 Pérdida Dieléctrica, Tan &

El análisis se usa para obtener el grado de curado que presenta un material polimérico dieléctrico. Los materiales dieléctricos presentan una pérdida de potencia debida a la polarización del material aislante, ésta pérdida es característica del material y la variación se atribuye al cambio de estructura del material aislante. Con el cambio se afecta la capacidad aislante que el material proporciona.

En la siguiente tabla se puede observar de forma comparativa la variación de Tan δ con respecto a la formulación.

Abrev.	PEI – 01	PEI – 02	PEI – 03	PEI – 04
DIDA/THEIC	4	3	2	1.5
<i>Tangente Delta</i>	178	200	233.8	241.5

Tabla V.9 Análisis de Tangente δ

En la tabla V.10 observamos los datos obtenidos de los análisis de FTIR, TGA y Tan δ .

Abrev.	PEI – 01	PEI – 02	PEI – 03	PEI – 04
DIDA/THEIC	4	3	2	1.5
I_{1458}/I_{1365}	3.51	2.33	1.86	2.0
<i>Descomposición</i>	259	197	274	273
<i>Tangente Delta</i>	178	200*	233.8	241.5

Tabla V.10. Tabla comparativa de los materiales Poli(ester-imida).

Se observa que a medida que aumenta el contenido de fracción “imida” en la estructura del material, éste ofrece una mayor resistencia a la descomposición térmica del material.

La fracción THEIC es una estructura térmicamente más susceptible a la descomposición que la fracción “imida” y una estructura trifuncional que provoca entrecruzamiento en el material polimérico, una estructura con un contenido excesivo de fracciones trifuncionales proporcionara al material una muy alta estabilidad dimensional y baja flexibilidad, es decir, el material perderá la capacidad de adaptarse a la conformación que sea necesaria dar al material conductor, un impacto negativo en las propiedades finales del material.

VI – Conclusiones

- Se desarrollaron las nuevas formulaciones para barnices dieléctricos para uso comercial con base en polímeros tipo poli (éster-imidas) utilizando cinco componentes principales: 1,3,5-tris(2-hidroxietil)- 1,3,5-triazina 2,4,6-triona (THEIC), Anhídrido trimelítico (TMA), Diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI), 4,4'-Metilen Dianilina (MDA) y Tereftalato de dimetilo (DMT).
- El proceso del que mejores resultados se obtuvieron esta basado en la síntesis en 2 etapas: la primera etapa consiste en la obtención del producto Trimelitimida de 4,4' difenilmetano, (DIDA) y en la segunda etapa la reacción de esterificación y transesterificación.
- Se establece la relación entre cada componente del barniz y sus propiedades físicas:
 - Resistencia térmica: La resistencia térmica aumenta cuando aumenta la proporción “imida” en la composición del barniz.
 - Tangente δ : Aumenta en relación al aumento en la proporción “imida”.
 - Propiedades elásticas: Su desempeño aumenta en relación al aumento de la fracción éster y disminuye con el aumento de las fracciones “theic” y contenidos aromáticos.
- La formulación óptima para el barniz se basa en la composición:
Dida/Theic/DMT:
1/1.5/2
- La reactividad del grupo isocianato con el grupo -OH del *m*-Cresol ocasiona la formación de un grupo “uretano” que disminuye el rendimiento de la reacción y la formación de impurezas térmicamente susceptibles en el polímero final.

- La síntesis del producto Trimelitimida de 4,4' difenilmetano, (DIDA) se realiza utilizando los reactivos Anhídrido trimelítico (TMA) y Diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI) en el disolvente DMF. Utilizar el disolvente *m*-Cresol ocasiona una reacción secundaria entre el Diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI) y *m*-Cresol.
- La síntesis del producto Trimelitimida de 4,4' difenilmetano, (DIDA) se realiza utilizando los reactivos Anhídrido trimelítico (TMA) y 4,4'-Metilen Dianilina (MDA) en el disolvente *m*-Cresol
- La utilización de DMF como disolvente ocasiona un aumento en el costo del material, el disolvente *m*-Cresol es un disolvente común a escala industrial y se puede obtener con la pureza y en cantidad necesarios para síntesis industriales con costos competitivos.
- La utilización de 4,4'-Metilen Dianilina (MDA) como materia prima para la síntesis de DIDA elimina los problemas de reacciones colaterales, permitiendo el uso de un disolvente mas barato y un ahorro en la utilización de materia prima al usar una materia prima de menor costo que el Diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI).
- En la síntesis de la resina Poli (éster-imida) se obtienen resistencias térmicas en los materiales finales superiores con la utilización del disolvente *m*-Cresol en comparación con el disolvente DMF.
- Se obtiene un aumento en la resistencia térmica del la resina Poli (éster-imida) al aumentar el contenido de fracción "imida" en comparación de la fracción Theic debido a que la estructura "imida" presenta un mejor desempeño a temperaturas elevadas.
- La temperatura en la cual, la Tangente δ del material es modificada, aumenta a medida que la relación Dida/Theic se reduce. La razón se atribuye a la variación de la relación Dida/Theic, mientras ésta se estrecha la cantidad del material con grupos "imida" en su estructura va aumentando los cuales proporcionan un mayor desempeño en temperaturas elevadas y es capaz de mantener sus propiedades dieléctricas. La tangente δ es

modificada a medida que la temperatura aumenta por la degradación del material, y al ser modificada la estructura del material puede conducir a la formación de un material con una menor capacidad aislante.

- Los resultados en las pruebas a nivel piloto (3 Kg. De material) de los barnices PEI – 04, y PEI – 03, los califican para continuar las pruebas en estas formulaciones a escalas superiores. (reactor con capacidad de 30 kg.)

Recomendaciones.

- Los resultados de ésta investigación superan, en principio, las expectativas para ésta familia de materiales y sobrepasan las normas en las cuales están clasificados, su utilización como dieléctrico podría limitarse a aplicaciones donde se requieran las características específicas de éstos materiales, para aplicaciones en donde las normas para materiales tipo poli (éster-imida) son menos exigentes. Debe ampliarse la investigación e incluir materias primas con menores desempeños térmicos y por ende menor costo

Agradezco el apoyo del Centro de Investigación y Desarrollo de Condumex y al Grupo Condumex por el apoyo proporcionado para la realización de la presente tesis, a los Investigadores: Alejandro Chio y Ariel Velásquez por su guía, acompañamiento y apoyo en la realización del presente trabajo.

VII - Bibliografía

1. Askeland, “Ciencia e Ingeniería de Materiales”, Editorial Thompson, 2001
2. Seymour R., “Introducción a la Química de los Polímeros” Editorial Reverte, 2002.
3. Odian. “Principles of Polymerization” 3ª Edición. John Wiley & Sons, Inc. New York, 1991.
4. Likhatchev, D. and Vera-Graziano, R. “*Polyimides High Performance Films*” Polymeric Materials Encyclopedia. Vol. 8, Edit. CRC, Massachusetts, 1996.
5. Sroog, C.E. “*Polyimides*”. Polymer consultants Inc., USA.
6. Sroog, Cyrus E. “*Polyimides: Introduction and overview*”. Progress in polymer Science., Vol. 16. p. 561 – 694, 1991
7. G. Rabilloud, B. Sillion, and G. Gaudemaris, *Makromol. Chem.*, 1967, 18, 108
8. Bessonov, Koton, Kudryatsev and Laius. “*Polyimides: Thermally Stable Polymers*”, Consultants Bureau, New York – London. 1987
9. Wilson, Stenzenberger and Hergenrother. “*Polyimides*”, Blackie, Glasgow and London, 1990.
10. A. Frances, Bystry-King and J. J. King, “*Polyimides*”, Ciba-Geigy Corporation, Ardsley, New York.
11. F. Parodi, “*Isocyanate-derived Polymers*” Blackie, Glasgow and London, Cap. 17. USA 1990.

12. R.A. Meyers, “*The polymerization of Pyromellitic Dianhydride with Diphenylmethane Diisocyanate*”. Journal of polymer Science: Part A-1 vol 7, 2757 – 2762. 1969
13. Folleto: “*Kapton. Película de poliimida*”. Dpto de polímeros de DuPont. División polímeros.
14. B. Sillion “*Polyimides and other heteroaromatic polymers*”, Blackie, Glasgow and London, Cap. 30. USA 1990.
15. G.D. Khune, “*Preparation and Properties of Polyimides from Diisocyanates*”, J. Macromol. Sci. –Chem., A14(5), pp. 687-711 1980.
16. F. Pilati. . “*Polyesters*”, Blackie, Glasgow and London, Cap. 17. USA 1990.
17. G. Holden, “*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*”, ed. J. I. Kroschwitz, New York, 1986, vol. 5.
18. Klaus-W. Lienert, “*Poly (ester-imides)s for Industrial Use*”, Advanced in Polymer Science, Vol. 141, 1999.
19. Endrey A.L. US Patent 645, 073. E.I. DuPont & Co. 1962; Can Patent 659,328. 1963.
20. Endrey A.L. US Patent 3,179,630. EI. DuPont & Co. 1965; US Patent 3,179,361. 1965.
21. Dr. Beck & Co GmbH, 1961, DE 1,445,263. (Patente)
22. Bornhaupt B von, Raiting W, 1971, Kunststoffe 61:46

23. Dünwald W, 1972, Kunststoffe 62:347
24. H.Naoki, F. Hiroyuki, T. Shigeru. “*Heat-resistant polyimide-based liquid adhesive compositions*” (Kanegafuchi Chemical Industry Co., Ltd, Japan) Jpn. Kokay Tokkyo Koho. 1999
25. W. Zhengxi, C. Liqun, “*Composition analysis of F-grade polyesterimide impregnating varnish*”, Chenguang research Institute of Chemical Industry, Chengdu, Peop. Rep. China. Suliao Gongye, 1999, 27(4), 42-45.
26. E. Wardzinska, P. Penczek, J. Stanecka, B. Loskuchta, “Method for making polyesterimide varnishes for electric wiring”, Instytut Chemii Przemyslowej, Patent US 5907028 1999.
27. General Electric, 1954, DE 1,033,291. (Patente)
28. Dr. Beck & Co GmbH, 1956, DE 1,199,909. (Patente)
29. EJ DuPont de Neumors & Co.; Fr 1,239,491; FR 1,256,203. 1962. (Patente)
30. Schenectady Chem Inc, 1961, US 3,342,780. (Patente)