



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

**“EFECTO DEL ORDEN DE ADICIÓN DEL ANHÍDRIDO
TRIMELÍTICO Y METILENDIFENILDIIISOCIANATO
PARA LA OBTENCIÓN DE POLIAMIDA-IMIDA”**

T E S I S

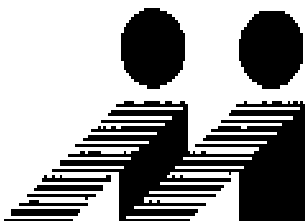
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES**

P R E S E N T A

I.Q. MIGUEL ANGEL GARCÍA CASTRO

Tutor: Dra. Larissa Alexandrova



México, D.F.

2008



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

A Dios...

*por permitirme gozar
de una vida llena de
satisfacciones y
oportunidades de progreso.*

*Él me dió el mejor apoyo que
pude haber tenido, mi familia...*

*Mis padres Joaquín García y Teresa Castro,
y mi hermano Joaquín.*

*A ellos les brindo el más sincero
reconocimiento con todo mi cariño
por todo lo que estuvo a su alcance.*

Agradecimientos:

A mi tutor la Dra. Larissa Alexandrova por el asesoramiento para la realización del presente trabajo.

Al Dr. Ricardo Vera Graciano, Dra. María del Pilar Carreón Castro, Dr. Franciso López Serrano Ramos y M. en C. Marco Antonio Uresti Maldonado por sus sugerencias y el tiempo que me dedicaron para el mejoramiento del presente trabajo.

A la Q. Carmen Vázquez y al Q. Esteban Fregoso por su colaboración en la realización de los análisis térmicos.

A Gerardo Cedillo Valverde por su participación en el trabajo con las pruebas de RMN.

A todos mis compañeros y amigos del Instituto por su ayuda que tan amablemente me proporcionaron.

A todas las personas del Instituto de Investigaciones en Materiales que me apoyaron durante y para el desarrollo de la tesis.

Gracias Universidad Nacional Autónoma de México por un progreso más en mi vida.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN i
RESUMEN Y OBJETIVOS v

CAPÍTULO I. POLIAMIDA-IMIDAS AROMÁTICAS (PAI)

I.1 GENERALIDADES 1
 I.1.1 Poliamida-imidas aromáticas como polímeros de alto rendimiento 1
I.2 MÉTODOS DE SÍNTESIS 4
 I.2.1 Métodos de síntesis para poliamida imidas aromáticas lineales 4
 I.2.1.1 Método estándar:
 Poliamida-imida basada en 4,4'-metilendifenildiamina(MDA) 5
 I.2.1.2 Método conveniente a nivel proceso:
 Poliamida-imida basada en 4,4'-metilendifenildiisocianato (MDI) 7
I.3 CINÉTICA QUÍMICA 9
 I.3.1 Molecularidad y Mecanismo de reacción 9
 I.3.2 Análisis de ecuaciones de velocidad 10
 I.3.2.1 Método integral de análisis de datos 10
 I.3.2.2 Método diferencial de análisis de datos 14
 I.3.3 Tipos de Reacciones Químicas 15
 I.3.3.1 Generalidades de la reacción S_N2 16
 I.3.3.2 Efectos del disolvente en la reacción S_N2 17
 I.3.3.2.1 Disolventes próticos 20
 I.3.3.2.2 Disolventes apróticos 22
 I.3.3.3 S_N2 para el método conveniente a nivel proceso 25
 I.3.3.3.1 Reacción del isocianato con el grupo anhídrido 28
 I.3.3.3.2 Reacción del isocianato con el grupo ácido 29
I.4 FACTORES QUE INFLUYEN EN LAS PROPIEDADES DE LA POLIAMIDA-IMIDA EN UN PROCESO ISOTÉRMICO 31
 I.4.1 Pureza de los monómeros y del disolvente 31
 I.4.2 Orden de adición de los monómeros 31

CAPÍTULO II. ANÁLISIS DE MATERIAS PRIMAS

II.1 INTRODUCCIÓN 33
II.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL 34
 II.2.1 Técnicas de análisis para materias primas 34
 II.2.1.1 Equipos 34
 II.2.1.2 Espectroscopia de Infrarrojo 35
 II.2.1.3 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear 36
 II.2.1.4 Calorimetría diferencial de barrido 39
 II.2.1.5 Análisis termogravimétrico (TGA) 40
 II.2.1.6 Solubilidad 41
II.3 CARACTERIZACIÓN 41
 II.3.1 Solubilidad de TMA-P, TMA-C, MDI-P y MDI-C 41
 II.3.2 TMA-P 44
 II.3.3 TMA-C 47
 II.3.4 MDI-P 50
 II.3.5 MDI-C 53
II.4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS 57
 II.4.1 TMA-P vs TMA-C 57
 II.4.2 MDI-P vs MDI-C 62
II.5 CONCLUSIONES 68

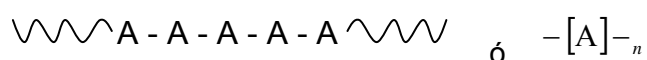
CAPÍTULO III. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLIAMIDA-IMIDA

III.1 INTRODUCCIÓN	70
III.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL	71
III.2.1 Reactivos y disolventes	71
III.2.2 Técnicas de análisis para el polímero.....	72
III.2.2.1 Equipos.....	72
III.2.2.2 Viscosimetría	73
III.2.3 Resina Comercial.....	75
III.2.4 Condiciones de Reacción para PAI a nivel laboratorio.....	76
III.2.4.1 Concentración.....	76
III.2.4.2 Temperatura	78
III.3 CARACTERIZACIÓN DEL POLÍMERO PARA ENCONTRAR LAS CONDICIONES DE REACCIÓN	82
III.3.1 PAI-Comercial vs PAI-Prueba3.....	82
III.4 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLIAMIDA-IMIDA HACIENDO ÉNFASIS EN EL ORDEN DE ADICIÓN DE LOS MONÓMEROS	88
III.4.1 Policondensación en dos pasos con reactivos puros de Aldrich.....	89
$MDI + NMP \xrightarrow{110^{\circ}C / 15\text{ min}} +TMA \xrightarrow{140^{\circ}C / 3h} PAI + 2CO_2$	
III.4.2 Policondensación en un paso con reactivos puros de Aldrich	90
$TMA + MADI \xrightarrow[NMP]{\begin{matrix} 110^{\circ}C / 15\text{ min} \\ 140^{\circ}C / 3h \end{matrix}} PAI + 2CO_2$	
III.4.3 Policondensación en dos pasos con reactivos puros de Aldrich.....	91
$TMA + NMP \xrightarrow{110^{\circ}C / 15\text{ min}} +MDI \xrightarrow{140^{\circ}C / 3h} PAI + 2CO_2$	
III.4.4 Estudio Cinético.	93
III.4.4.1 Investigación de una ecuación cinética por el método integral.....	95
III.4.4.2 Investigación de una ecuación cinética por el método diferencial.	97
III.4.5 Policondensación en un paso con reactivos industriales	99
III.5 CARACTERIZACIÓN Y EFECTOS EN LA SÍNTESIS DE POLIAMIDA-IMIDA CUANDO SE TOMA UNA PUREZA INADECUADA DE LOS MONÓMEROS ...	105
III.5.1 Estudio Cinético.	112
III.6 DISCUSIÓN DE RESULTADOS	116
III.6.1 PAI-P4 vs PAI-P5 vs PAI-P6 vs PAI-I5.....	116
III.6.2 PAI-P4 vs PAI-C4, PAI-P5 vs PAI-C5 y PAI-P6 vs PAI-C6	119
III.7 CONCLUSIONES	122
APÉNDICE	124
REFERENCIAS	125

INTRODUCCIÓN

Debido a la continua demanda de materiales que satisfagan las necesidades tecnológicas actuales, la ciencia de materiales busca mejorar técnicas así como desarrollar innovaciones aplicables a nivel industrial.

Un ejemplo de ello son los polímeros, que recordando su definición convencional, son macromoléculas que constan de un gran número de unidades base de baja masa molar (monómeros) los cuales están conectados por diferentes tipos de enlaces. Si A es una molécula monomérica y -A- la unidad base, entonces una molécula de polímero se representa así:

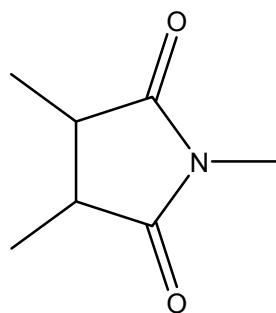


donde n es llamado el grado de polimerización de este polímero, e indica el número de veces que se repite la unidad base.

Los polímeros los cuales se van a tratar a partir de este momento son los denominados de alto rendimiento, ya que han tenido un gran impacto a nivel tecnológico y/o industrial debido a sus propiedades óptimas bajo condiciones severas de trabajo. Un ejemplo de estos polímeros son las llamadas poliamida-imidas aromáticas, las cuales han tenido amplia aceptación en la industria moderna para el esmaltado de alambres eléctricos (entre otras aplicaciones), y se distinguen por su capacidad de proveer recubrimientos flexibles capaces de resistir temperaturas altas. La familia principal de la cual se derivan las poliamida-imidas son las poliimidas (PI) y las poliamidas (PA), cuya importancia también es de gran interés en el sector productivo. Las poliamidaimidas muestran propiedades tanto de PI, cuya propiedad principal es la resistencia a altas temperaturas hasta 500°C, como de PA, que le proporcionan mejor procesabilidad.

Con ellas se producen barnices, fibras, espumas, adhesivos, recubrimientos de alambres entre otros productos; además de que sus aplicaciones se pueden encontrar en la industria eléctrica, automotriz, aeroespacial, petroquímica y de transportación.

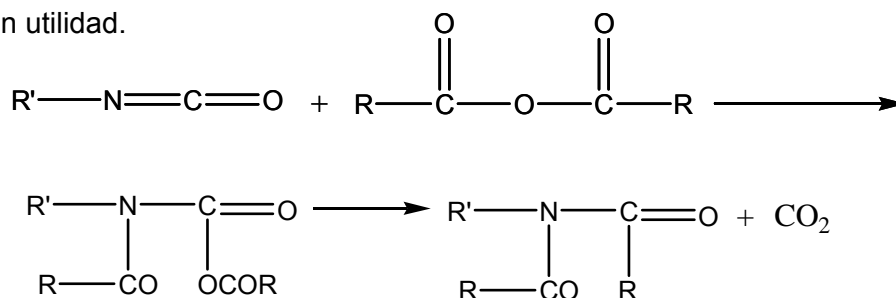
Las poliamida-imidas aromáticas lineales, pertenecen a la familia de los poliheteroarilenos debido al grupo cíclico imida -Esquema A-:



Esquema A. Grupo cíclico imida.

éste, se une con unidades aromáticas para dar origen a macromoléculas. Cabe aclarar que la estructura de dichas unidades afecta determinadamente las propiedades del polímero final.

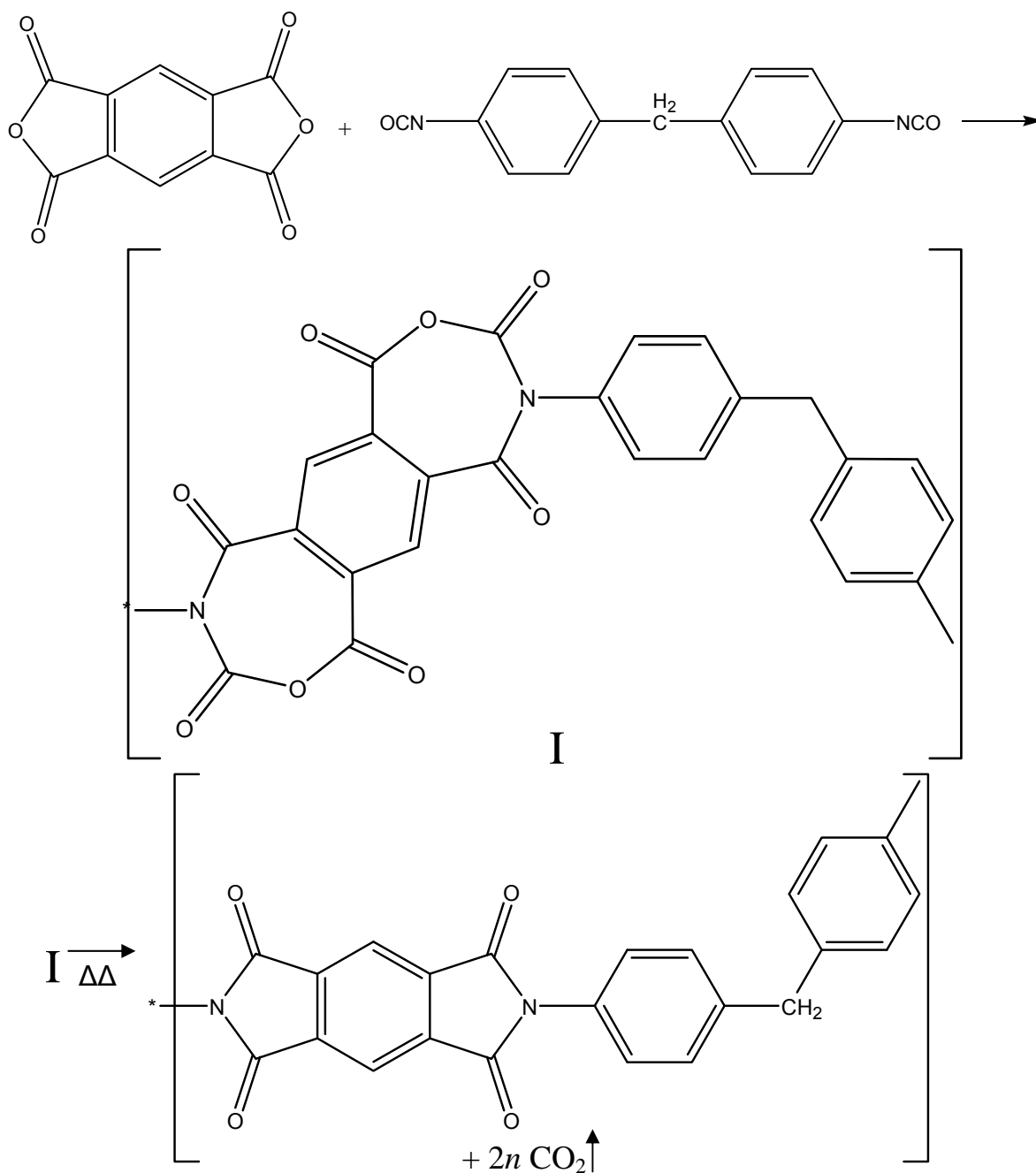
Los primeros intentos para preparar esta clase de polímeros de alto rendimiento fueron realizados por Wurtz¹ en el año de 1848, él descubrió que el anhídrido acético reacciona con etil isocianato para formar la imida llamada N-etilacetamida. Este primer método para la síntesis de imidas permaneció sin investigar por más de 100 años a partir de su descubrimiento; se retomó el tema con Hurd y Prapas², Marton y Meisel-Agoston³ los cuáles afirmaron que la reacción -Esquema B- tendría gran utilidad.



Esquema B. Reacción general de un grupo isocianato con un anhídrido.

Podemos ver en la reacción anterior que el grupo isocianato juega un rol importante para la formación del polímero, gracias a éste el subproducto (dióxido de carbono) de la reacción es fácilmente removido. Este tipo de síntesis fue reportada en patente hasta 1967⁴.

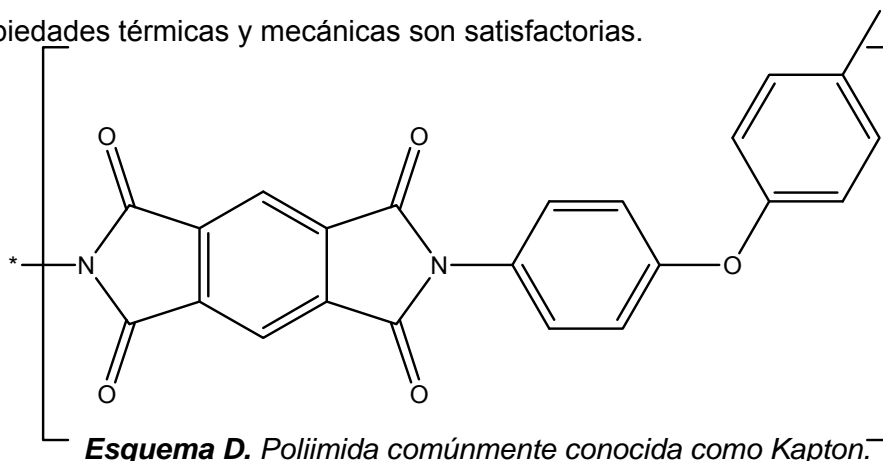
A partir de este momento se enfatizó en la síntesis de poliimidas aromáticas la utilización de isocianatos, principalmente en aquella llamada polidifenilmetanopirromelitimida, cuya ruta de síntesis -Esquema C- viene de la reacción de policondensación del dianhídrido piromelítico con el diisocianato difenil metano:



Esquema C. Primeras síntesis reportadas con diisocianato difenil metano.

Hasta este momento ésta es la ruta más utilizada en la práctica industrial, gracias a las condiciones de reacción, para la producción de películas comerciales de PI y PAI de alto rendimiento⁵.

Du Pont es líder mundial en el área de PI; las fabrica y comercializa desde 1961 en el mercado internacional⁶, la más conocida de ellas es el *Kapton* -Esquema D- cuyas propiedades térmicas y mecánicas son satisfactorias.



Como la procesabilidad de la mayoría de las PI es difícil, consecuencia de su insolubilidad en disolventes orgánicos, el copolímero utilizado por tener propiedades similares a ellas pero fácilmente procesables, fue el llamado *POLIAMIDA-IMIDA*.

Los resultados de la presente investigación se presentan en tres capítulos.

En el capítulo I, además de presentarse las generalidades e importancia de las poliamida-imidas, se exponen ampliamente las bases teóricas que van a servir como fundamento para la parte experimental. Abarca desde la ruta de síntesis conveniente a nivel laboratorio, el mecanismo de reacción propuesto -tomando como base la reacción de sustitución nucleofílica bimolecular-, los disolventes adecuados para la reacción de sustitución hasta las condiciones necesarias que deben tomarse en cuenta antes de llevar a cabo la síntesis de reacción.

En el capítulo II, se exponen las técnicas utilizadas para la caracterización de las materias primas industriales, tomando como base las propiedades de monómeros puros. La estructura molecular de los monómeros se confirma por espectroscópicas RMN e IR, la estabilidad térmica y punto de fusión por TGA y DSC respectivamente; y como análisis elemental: la SOLUBILIDAD para determinar la pureza en primera instancia por el por ciento de sólidos.

Finalmente en el capítulo III, se describen las tres rutas de síntesis de reacción de la poliamida-imida, su caracterización, se deduce la ruta de síntesis más estable a nivel laboratorio, las condiciones de reacción que permiten la fácil manipulación de las variables de control, y su estudio cinético. Todo lo anterior fue realizado con monómeros puros e industriales, exponiéndose, las ventajas y desventajas de no tomar en cuenta la correcta pureza de los reactivos.

RESUMEN Y OBJETIVOS

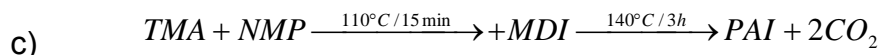
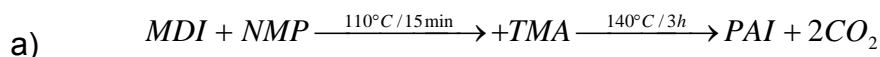
En el presente trabajo se reporta un estudio detallado de la ruta de síntesis - más apta a nivel proceso industrial- para la formación de una resina útil como material aislante, químicamente conocida como poliamida-imida.

La síntesis de esta resina, se realizó a partir de la reacción entre dos monómeros: el metilendifenildiisocianato (MDI) y anhídrido trimelítico (TMA) en N-metilpirrolidona (NMP) -como disolvente-.

La reacción se sintetizó y se caracterizó primero con monómeros puros, para después estudiarla y compararla con monómeros de pureza industrial.

Los objetivos que se persiguen en el presente estudio son:

- I. Caracterizar las materias primas industriales y comparar sus propiedades, tomando como base monómeros puros. Las técnicas a utilizar son: espectroscópicas de resonancia magnética nuclear (RMN) e infrarrojo (IR), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA) y solubilidad.
- II. Encontrar las condiciones óptimas de la síntesis de reacción para 130g de resina.
- III. La síntesis de la poliamidaimida, PAI, haciendo énfasis en los siguientes órdenes de adición:



De las reacciones previas, decir la ruta más segura -menos violenta- a nivel proceso industrial.

- IV. Análisis de las rutas de síntesis previas mediante estudios cinéticos.

CAPÍTULO I
POLIAMIDA-IMIDAS AROMÁTICAS (PAI)

I.1 GENERALIDADES**I.1.1** Poliamida-imidas aromáticas como polímeros de alto rendimiento

La innovación de materiales poliméricos que pueden sustituir al vidrio, cerámica, acero, aluminio, etc. en muchas de sus aplicaciones dió origen a la industria de los polímeros (plásticos de ingeniería).

Estos plásticos ofrecen una serie de ventajas para las aplicaciones que sean requeridas: elasticidad, propiedades mecánicas factibles, aislantes, resistencia a la corrosión, ligereza, disponibilidad de materias primas en cualquier momento, costos bajos de producción, fácil procesabilidad a nivel tecnológico, entre otros.

El desarrollo acelerado de la tecnología moderna hace imprescindible el requerimiento de polímeros actualizados que puedan funcionar a la par sin ninguna restricción.

Algunas de las funciones comunes para las que son utilizados son para recubrimientos, membranas de separación, adhesivos, aplicaciones eléctricas y electrónicas; además de que el material se conserve ante condiciones críticas tales como: temperaturas elevadas, exposición ante sustancias químicas agresivas, radiaciones e impactos mecánicos severos. Los polímeros que mantienen sus propiedades útiles bajo estas condiciones se conocen como polímeros de alto rendimiento.

Dentro de esta clase de polímeros se encuentran las poliamida-imidas aromáticas lineales, cuya importancia en el sector productivo es relevante. La PAI - Figura I.1- presenta en su estructura el heterociclo imida constituido generalmente de 5 miembros y el grupo amida en combinación con fragmentos aromáticos conectados entre sí, formando la cadena polimérica principal ⁷⁻¹¹

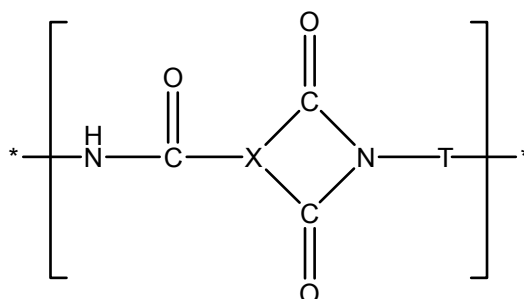
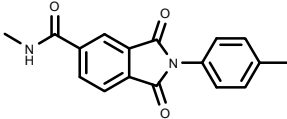
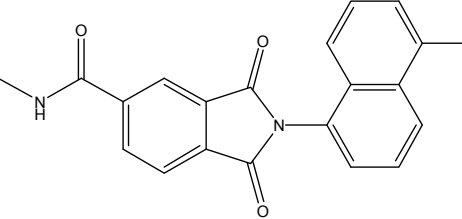
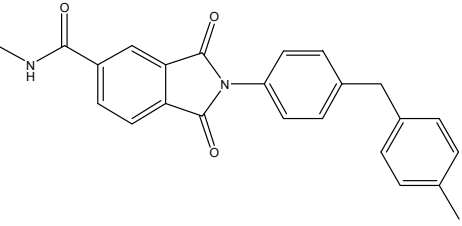


Figura I.1 Estructura general de la PAI

X y T proviene de anhídridos de ácidos tricarbóxicos, y de diaminas aromáticas ó diisocianatos aromáticos respectivamente. Los ejemplos particulares¹² de X y T se presentan en la Tabla I.1.

Tabla I.1 Reactantes, estructuras y propiedades de PAI's aromáticas lineales.

No.	Reactantes	Estructura	Rendimiento %	Viscosidad inherente, dL/g
1 ^a	PPDI + TMA		94.7	0.229
2 ^a	NDI + TMA		97.5	0.222
3 ^b	MDI + TMA		98.5 (al 35% de sólidos)	0.291

PPDI: 1,4 - fenilen diisocianato
 NDI: 1,5 – naftalen diisocianato
 MDI: 4,4'-metilenbis(fenilisocianato)

^a La concentración para determinar la viscosidad inherente fue medida a 0.5g/dL en H₂SO₄ a 30°C,
^b Datos obtenidos del presente experimento, Sección III.4.

La presencia de los grupos imida, amida, junto con los fragmentos aromáticos determinan las propiedades generales de la PAI tales como: estabilidad térmica, alta resistencia a sustancias químicas agresivas y buenas propiedades mecánicas. El uso a temperaturas elevadas que se le pueda dar a la PAI tiene como restricción la temperatura de descomposición térmica, cuyo valor se obtiene por termogravimetría (TGA). Para la mayoría de ellas la pérdida del 10% de peso en nitrógeno se encuentra en el intervalo de temperatura comprendido entre 300 y 550°C, dependiendo de la estructura molecular -ver datos experimentales expuestos en el capítulo III-.

En la Figura I.2 se muestran los polímeros de alta resistencia térmica, además del año en que se comenzaron a comercializar. También debemos observar que según la clasificación norteamericana, toda clase de PI (incluyendo a las PAI's) forman parte de la clase C-H¹, esto significa según esta terminología que son las de mayor resistencia térmica^{13,14}.

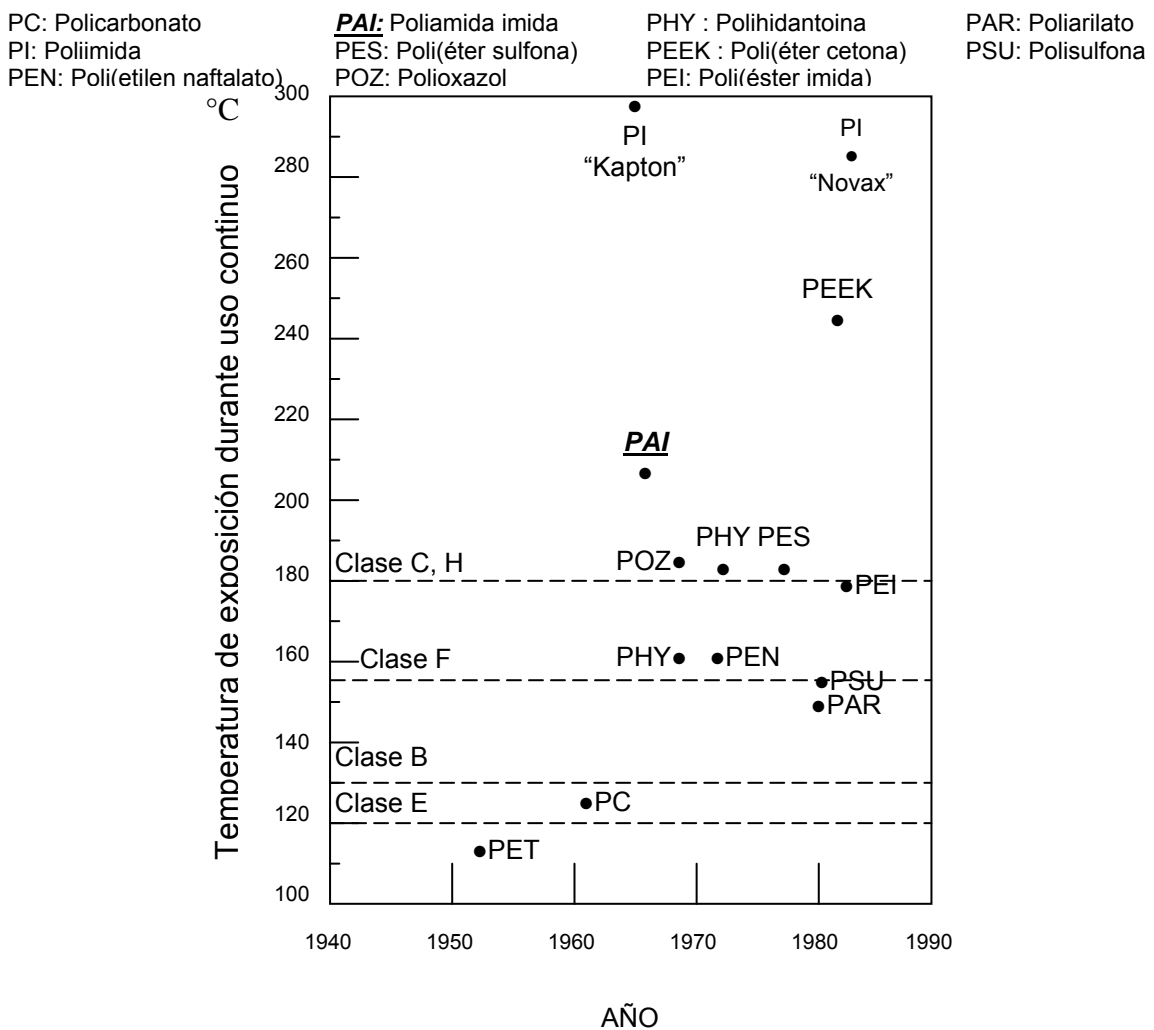


Figura I.2 Polímeros de alto rendimiento más conocidos

Las PAI's son insolubles en disolventes orgánicos tales como: cloroformo, tetrahidrofurano, metanol, etanol, acetona y benceno. Y perfectamente solubles en disolventes polares apróticos tales como dimetilacetamida (DMAc), dimetilformamida (DMF), y N-metil pirrolidona (NMP); y otros menos polares próticos como m-cresol, o-clorofenol, y piridina. Cabe aclarar que algunas PAI's, según su estructura química, son más resistentes y por tanto de limitada solubilidad, que por lo general son las aromáticas lineales, las cuales son sumamente fuertes y resistentes. Sin embargo, la parte amida las hace más procesables buscando así un excelente balance de propiedades fisicoquímicas cuyo requerimiento es importante para aplicaciones específicas en la industria moderna.

I.2 MÉTODOS DE SÍNTESIS

I.2.1 Métodos de síntesis para poliamida imidas aromáticas lineales.

Además de que las PAI's formen parte de la clasificación de las PI's, existe una extensa variedad de estos polímeros y de sus propiedades termomecánicas.

Después de 36 años de continuas investigaciones sobre el tema se han llegado a desarrollar alrededor de 500 poliamida-imidas aromáticas lineales, resultado de numerosas combinaciones entre anhídridos ácidos tricarbóxicos con diaminas aromáticas y diisocianatos aromáticos.

Las estructuras de los fragmentos aromáticos, determinan las características particulares de las PAI's correspondientes.

Dependiendo de la estructura que tenga, X y T de la Figura I.1, algunas PAI's son frágiles, quebradizas ó muy flexibles a temperatura ambiente.

La reactividad del monómero, la mínima sucesión de pasos en la síntesis de la reacción y la no obtención de subproductos, también juegan un papel importante para ello, y deben tomarse en cuenta a nivel tecnológico para su fácil producción. Esto puede verse claramente cuando queremos sintetizar una PAI basada en un anhídrido ácido tricarbóxico. Teóricamente el anhídrido en cuestión puede reaccionar con base en:

1.2.1.1 El método estándar

1.2.1.2 El método conveniente a nivel proceso

I.2.1.1 Método estándar^{11,15-17}

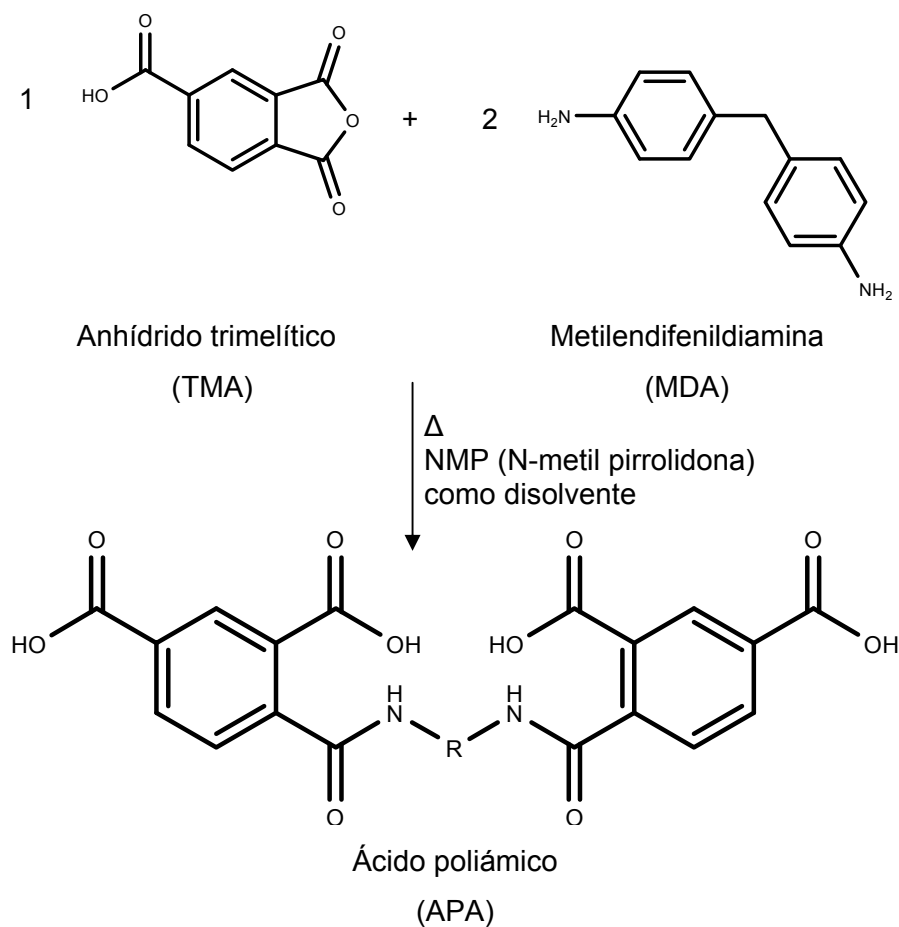
Poliamida imida basada en 4,4'-diaminodifenilmetano (MDA)

Método exitoso de síntesis basado en la policondensación por pasos, éste se presenta en el esquema 1:

a) La síntesis de un intermediario procesable comúnmente llamado ácido poliámico (APA), este prepolímero dado es soluble en disolventes orgánicos y tiene la ventaja de poder utilizarlo para películas, fibras, espumas o recubrimientos no sin antes someterse a un tratamiento de secado, es decir, retirar el disolvente y pasar el prepolímero a estado condensado.

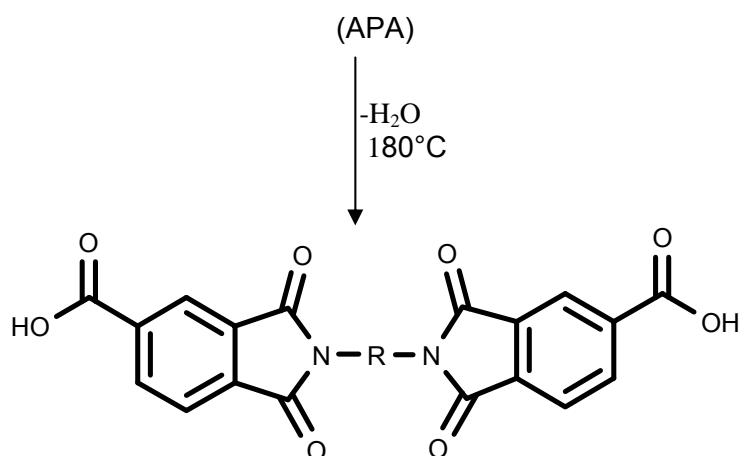
El APA se forma por la acilación de una amina aromática a través de un anhídrido ácido di, tri ó tetra carboxílico, mediante una sustitución nucleofílica donde la amina como nucleófilo ataca al átomo de carbono con hibridación sp^2 del grupo carbonilo.

Los disolventes óptimos para esta síntesis son los polares apróticos. Entre los más usados con frecuencia se encuentran N-metilpirrolidona (NMP), N-dimetilacetamida (DMAc) y dimetilformamida (DMF).



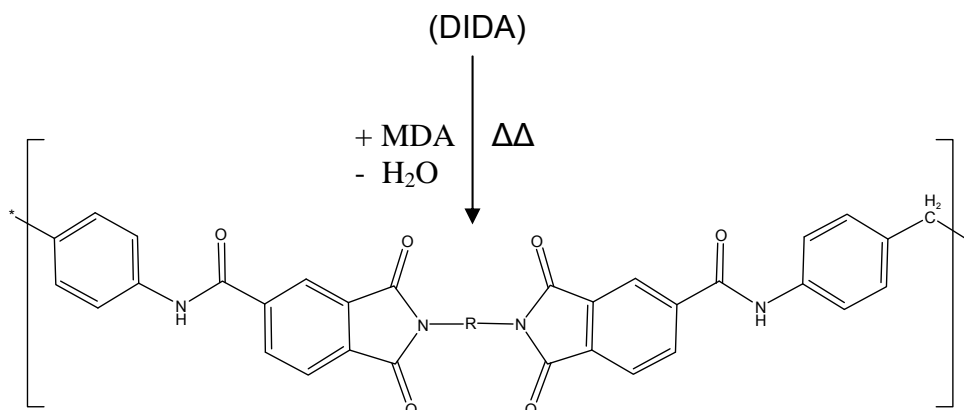
b) Ciclodeshidratar el ácido poliámico para dar paso a la diimida diácida (DIDA) cuyos grupos terminales ácidos participarán en las reacciones de poliamidación.

Para convertir el prepolímero a DIDA, se hace a través de imidación térmica del ácido poliámico. Por lo tanto, se requiere el calentamiento gradual del APA hasta la obtención de la diimida diácida. La ciclodeshidratación se efectúa arriba de 115°C de donde habrá desprendimiento de agua de reacción.

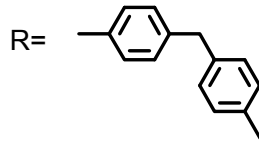


Diimida diácida (DIDA), la cual tiende a precipitar

c) El precipitado obtenido, DIDA, de acuerdo a datos reportados en la literatura¹⁵⁻¹⁷ no es soluble en disolventes orgánicos. Por consiguiente una vez sintetizada participará en la formación de los grupos amida mediante otra sustitución nucleofílica donde la amina aromática como nucleófilo ataca al grupo carbonilo, dándose como resultado final la poliamida imida.



Poliamida imida (PAI)



Esquema 1: Método estándar “Poliamidaimida basada en 4,4'-diaminodifenilmetano”

I.2.1.2 Método conveniente a nivel proceso^{8,9,18-22}

Poliamida imida basada en 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI)

Desde que los isocianatos fueron utilizados para síntesis por primera vez por Wurtz¹ en 1848, la química de isocianatos ha crecido hasta ser reconocidos como ideales para la polimerización de poliuretanos, fibras, plásticos, espumas, adhesivos, recubrimientos (poliamida imidas), entre otros.

Dentro del 90% de la producción mundial de isocianatos²³ se encuentran tres productos:

- a) Polímero de MDI (PMDI)
- b) Su coproducto MDI
- c) TDI (toluendiisocianato)

Los principales productores son: BASF, Bayer, Dow e ICI.

Como división general, los isocianatos se dividen en:

- a) Monoisocianatos
- b) Diisocianatos

A su vez los monoisocianatos se subdividen en:

- a) Alquilo y arilo
- b) Insaturados
- c) Halogenados tanto alquilo como arilo.
- d) Carbonil, tiocarbonil e imidoil isocianatos
- e) Azufrados, fosforados e inorgánicos

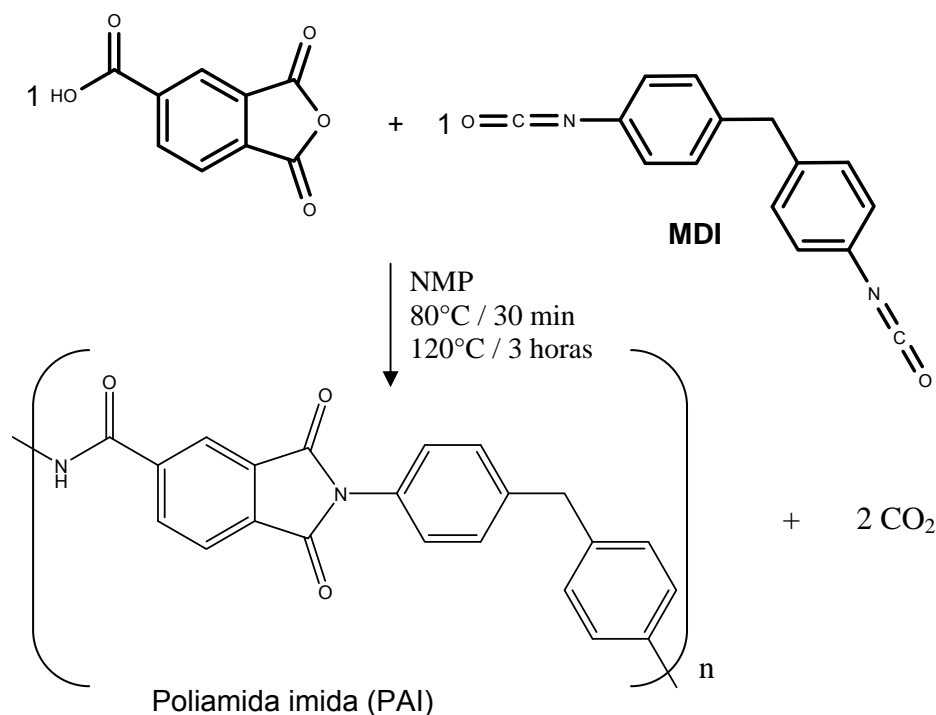
Los diisocianatos se subdividen en:

- a) Alifáticos
- b) Aromáticos

Para el presente trabajo sólo se hará referencia al diisocianato aromático: 4,4'-**diisocianatodifenilmetano (MDI)** -Esquema 2-.

Gracias a este tipo de reactivo adaptado a la síntesis de polímeros ha sido posible el progreso en la modificación de las condiciones de reacción favorables a nivel laboratorio, es decir, la ruta de síntesis se hace más conveniente mediante el uso de isocianatos porque:

- El grupo carboxílico del isocianato es más reactivo en comparación con los amino grupos.
- Tanto las aminas como los isocianatos reaccionan fácilmente con los anhídridos, pero, para que las aminas reaccionen con el grupo ácido del anhídrido se requieren además de temperaturas muy elevadas, la remoción del agua como subproducto de la reacción, la obtención del precipitado "DIDA", el intermediario APA hasta que finalmente se de el producto PAI.
- La reacción se llevará a cabo a temperaturas relativamente bajas²⁴, sin la obtención de un intermediario como en el caso anterior (ácido poliámico) y sobre todo, la remoción del subproducto obtenido no es difícil, puesto que se trata de dióxido de carbono.



Esquema 2: Método conveniente a nivel proceso "Poliamidaimida basada en 4,4'-diisocianatodifenilmetano".

I.3 CINÉTICA QUÍMICA

La mira de la cinética química es predecir la velocidad de las reacciones químicas, así como, la descripción del mecanismo correspondiente.

Impurezas y trazas de diferentes reactivos la afectan de manera que sea difícil obtener resultados reproducibles principalmente a nivel proceso. Para lo cual es necesario realizar estudios exhaustivos de las materias primas, los factores externos que las afectan, para después proponer las condiciones de reacción necesarias para la síntesis.

I.3.1 Molecularidad y Mecanismo de reacción.

La molecularidad de una reacción es el número de moléculas que intervienen en la reacción, y se ha encontrado que puede valer uno (unimolecular), dos (bimolecular), y en ocasiones, tres (trimolecular).

Frecuentemente encontramos que la velocidad con que transcurre una reacción en la que intervienen las sustancias A, B, ..., D puede darse aproximadamente por una expresión del tipo siguiente:

$$r_A = kC_A^a C_B^b \dots C_D^d \quad a + b + \dots + d = n$$

a, b, \dots, d no han de estar necesariamente relacionados con los coeficientes estequiométricos. El orden de reacción es el exponente a que están elevadas las concentraciones. Así la reacción anterior es de:

orden a con respecto a A

orden b con respecto a B

y de un orden global n

Como el orden se refiere a expresiones cinéticas determinadas experimentalmente, no tiene por qué ser un número entero, mientras que la molecularidad de una reacción ha de expresarse por un número entero, ya que se refiere al mecanismo de reacción.

Para entender qué es un mecanismo de reacción, lo primero que se debe saber es el significado de una reacción química. Una reacción química es el resultado de una secuencia compleja de procesos moleculares elementales. Cada molécula en una mezcla de reacción experimenta cambios químicos reales: rompimiento y formación de enlaces, cambios conformacionales, cambios de hibridación, etc. La mayoría de estos cambios quizá son muy pequeños y poco notables, otros son repentinos y violentos como resultado de colisiones extremadamente disruptivas.

Cuando se observa la mezcla de reacción como un sistema macroscópico, la agitación molecular es invisible, y lo que se ve es un impulso al parecer con un fin determinado hacia el equilibrio, rápido al principio, luego más lento, hasta que finalmente se alcanza el equilibrio y finaliza la reacción química.

Un mecanismo de reacción es nuestra perspectiva de este impulso paso por paso hacia el equilibrio, es en cierto sentido, un mapa del camino seguido por reactivos al convertirse en productos.

¿Cómo se presenta esta conversión?

Para empezar, las dos moléculas tienen contacto a través de un choque de las especies reactivas. Si esta colisión es de suficiente energía y si las moléculas se encuentran en una orientación apropiada, se forman los productos.

Pueden haber muchos eventos infructuosos antes de que se logre una colisión para que se formen los productos.

I.3.2 Análisis de ecuaciones de velocidad

El procedimiento experimental más común para establecer ecuaciones de velocidad consiste en medir la descomposición de la mezcla reaccionante en varios puntos del curso de la reacción²⁵. En un sistema por lotes, esto significa un análisis a diversos tiempos después de iniciarse la reacción. Inmediatamente después se comparan los datos obtenidos con varios tipos de ecuaciones de velocidad, para determinar cuál es la que mejor concuerda. Esta comparación puede llevarse a cabo en dos formas^{26,27}:

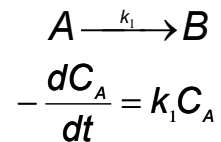
1. El método integral de análisis de datos.
2. El método diferencial de análisis de datos.

I.3.2.1 Método integral de análisis de datos

En el método integral de análisis de datos se ensaya siempre una ecuación cinética particular, se integra y se comparan los datos calculados de la concentración frente al tiempo con los datos experimentales en la misma forma. Si el ajuste no es satisfactorio se sugiere y ensaya otra ecuación cinética. Los ajustes expresados en el presente experimento son para:

- a) Reacciones unimoleculares irreversibles de primer orden.
- b) Reacciones bimoleculares irreversibles de segundo orden.

Una reacción de *primer orden* -esquema 3- es aquella en la cuál se encuentra experimentalmente que la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración de la sustancia reaccionante. Evidentemente, la cantidad de material que reacciona depende de la cantidad que se halla presente y si el volumen se mantiene constante; la situación se describe matemáticamente de la siguiente manera:



Donde C_A es la concentración del material, k_1 es un factor de proporcionalidad el cual se denomina velocidad específica o constante de velocidad específica, t , el tiempo y $-dC_A/dt$ el régimen a que disminuye la concentración.

Las dimensiones de k_1 se deducen integrando la ecuación anterior:

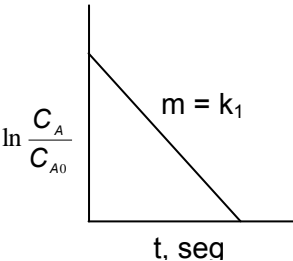
$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = \int_{t_0}^t k_1 dt$$

$$[\ln C_A]_{C_{A0}}^{C_A} = [k_1 t]_{t_0}^t$$

$$\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -k_1 t$$

$$\ln C_{A0} - \ln C_A = k_1 t$$

$$\ln C_A = -k_1 t + \ln C_{A0}$$

$$y = mx + b$$


Esquema 3: Reacción unimolecular irreversible de primer orden

Por lo tanto k_1 , es el recíproco del tiempo, es decir, la frecuencia. Para cualquier reacción de primer orden, k_1 debe ser una constante característica de la reacción, independiente de la concentración y función únicamente de la temperatura.

El tiempo de vida media o, el tiempo en el cual se ha descompuesto la mitad de los reactantes para una reacción de primer orden, se calcula de la siguiente manera:

$$(1) \quad (t_{1/2}), C_B = \frac{C_{A0}}{2}$$

$$(2) \quad \ln \frac{C_{A0}}{C_A} = k_1 t_{1/2}$$

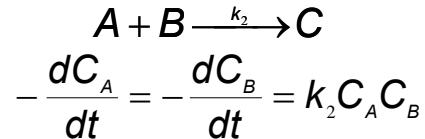
$$(3) \quad \ln \frac{C_{A0}}{(C_{A0} - \frac{C_{A0}}{2})} = k_1 t_{1/2}$$

$$(4) \quad \ln \frac{2C_{A0}}{C_{A0}} = k_1 t_{1/2}$$

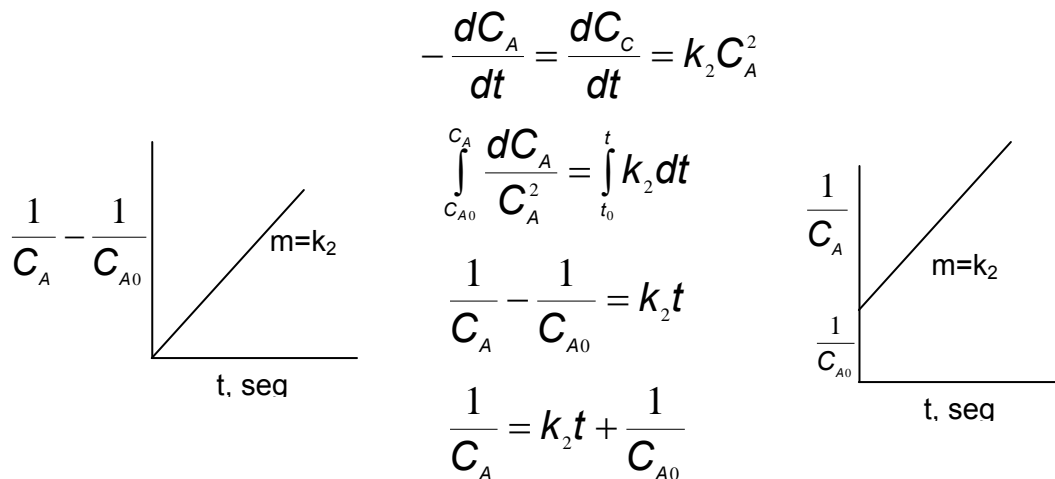
$$(5) \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

El tiempo de vida media no depende de la concentración de los reactantes, es independiente de la concentración inicial.

Cuando la velocidad de reacción determinada en laboratorio es proporcional a la concentración de dos sustancias reaccionantes, la reacción es de *segundo orden*.



En el caso más simple -esquema 4-, las dos sustancias A y B, se hallan en concentraciones iguales $A = B$, bajo estas condiciones las ecuaciones de velocidad se transforman en:



Esquema 4: *Reacción bimolecular irreversible de segundo orden, cuando las concentraciones iniciales son iguales $A = B$.*

El tiempo de vida media o, el tiempo en el cual se ha descompuesto la mitad de los reactantes para una reacción de segundo orden, se calcula de la siguiente manera:

El tiempo de vida media ($t_{1/2}$) para reacciones de segundo orden solo se puede obtener para reacciones donde $A = B$ o bien para reacciones del orden $2A \rightarrow \text{Pr oductos}$

$$C_C = \frac{C_{A0}}{2} \qquad \frac{1}{(C_{A0} - C_C)} = k_2 t_{\frac{1}{2}} + \frac{1}{C_{A0}}$$

Sustituyendo el valor de "x" y desarrollando nos queda: $t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{C_{A0} k_2}$

Por otro lado, si las dos sustancias se hallan en concentraciones diferentes tales que $A \neq B$ -esquema 5-, la velocidad de la reacción de segundo orden es:

$$-\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = k_2 C_A C_B$$

$$C_A = C_{A0} - C_C$$

$$-\frac{d(C_{A0} - C_C)}{dt} = k_2 (C_{A0} - C_C)(C_{B0} - C_C)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 (C_{A0} - C_C)(C_{B0} - C_C)$$

Integrando:

$$\int \frac{dC_C}{(C_{A0} - C_C)(C_{B0} - C_C)} = \int k_2 dt$$

$$\frac{1}{(C_{A0} - C_C)(C_{B0} - C_C)} = \frac{A}{(C_{A0} - C_C)} + \frac{B}{(C_{B0} - C_C)}$$

$$1 = A(C_{B0} - C_C) + B(C_{A0} - C_C)$$

$$\text{Si } C_C = C_{B0}: 1 = B(C_{A0} - C_{B0}), \text{ por lo tanto: } B = \frac{1}{C_{A0} - C_{B0}}$$

$$\text{Si } C_C = C_{A0}: 1 = A(C_{B0} - C_{A0}), \text{ por lo tanto: } A = \frac{1}{C_{B0} - C_{A0}} = -\frac{1}{C_{A0} - C_{B0}}$$

$$\int_0^{C_C} \frac{dC_C}{(C_{A0} - C_C)(C_{B0} - C_C)} = -\frac{1}{C_{A0} - C_{B0}} \int_0^{C_C} \frac{dC_C}{(C_{A0} - C_C)} + \frac{1}{(C_{A0} - C_{B0})} \int_0^{C_C} \frac{dC_C}{(C_{B0} - C_C)}$$

$$\begin{aligned} u &= (C_{A0} - C_C) \quad du = -dC_C \\ v &= (C_{B0} - C_C) \quad dv = -dC_C \end{aligned} = \frac{1}{(C_{A0} - C_{B0})} \int \frac{du}{u} - \frac{1}{(C_{A0} - C_{B0})} \int \frac{dv}{v}$$

$$\left[\frac{1}{C_{A0} - C_{B0}} \ln u - \frac{1}{C_{A0} - C_{B0}} \ln v \right]_0^{C_C} =$$

$$\left[\frac{1}{C_{A0} - C_{B0}} \ln(C_{A0} - C_C) - \frac{1}{C_{A0} - C_{B0}} \ln(C_{B0} - C_C) \right]_0^{C_C} =$$

$$\left[\frac{1}{C_{A0} - C_{B0}} \ln(C_{A0} - C_C) - \frac{1}{C_{A0} - C_{B0}} \ln(C_{B0} - C_C) \right] - \left[\frac{1}{C_{A0} - C_{B0}} \ln C_{A0} - \frac{1}{C_{A0} - C_{B0}} \ln C_{B0} \right] =$$

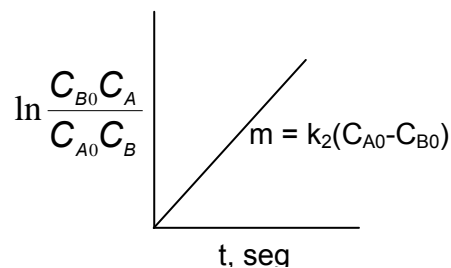
$$= \frac{1}{C_{A0} - C_{B0}} \left[\ln \frac{(C_{A0} - C_C)}{(C_{B0} - C_C)} + \ln \frac{C_{B0}}{C_{A0}} \right] = K_2 t \quad \frac{1}{C_{A0} - C_{B0}} \ln \frac{C_{B0}(C_{A0} - C_C)}{C_{A0}(C_{B0} - C_C)} = k_2 t$$

Finalmente se tiene:

$$\frac{1}{C_{A0} - C_{B0}} \ln \frac{C_{B0} C_A}{C_{A0} C_B} = k_2 t$$

Y mediante la ecuación de la recta:

$$\ln \frac{C_{B0} C_A}{C_{A0} C_B} = k_2 (C_{A0} - C_{B0}) t$$



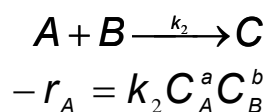
Esquema 5: Reacción bimolecular irreversible de segundo orden, cuando las concentraciones iniciales son diferentes $A \neq B$.

I.3.2.2 Método diferencial de análisis de datos

En el método diferencial se emplea directamente la ecuación diferencial a ensayar: se evalúan todos los términos de la ecuación incluida la derivada $\frac{dC_i}{dt}$, y se ensaya la bondad del ajuste de la ecuación con los datos experimentales.

1. A partir de un mecanismo supuesto se obtiene la ecuación cinética.
2. Se obtienen los datos concentración-tiempo y se representan gráficamente.
3. Se traza la curva ajustada a los puntos representados.
4. Se determinan las pendientes de esta curva tomados a intervalos regulares. Estas pendientes, son las velocidades de reacción para las concentraciones consideradas.

5. Se representa el consumo $-r_A$ frente a $f(C)$ mediante:



Si $C_A = C_B$, tenemos: $-r_A = k_2 C_A^{a+b} = k_2 C_A^n$

Y tomando logaritmos resulta: $\log(-r_A) = \log k_2 + \log C_A^n = \log k_2 + n \log C_A$

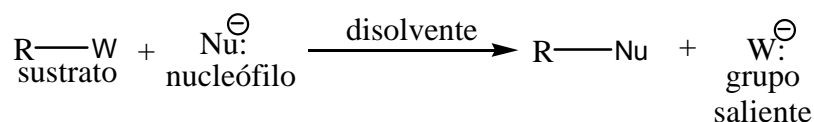
Los datos ajustados deben estar sobre una recta, cuya pendiente "n" será el orden de dicha reacción.

Como en el presente trabajo nos interesa únicamente la ecuación de velocidad para la etapa química, se cuidará en todo momento que el proceso sea isotérmico, tanto durante el curso de la reacción como en todas partes del equipo de síntesis. Con estas restricciones, se pueden usar sin problema alguno los métodos expuestos previamente.

I.3.3 Tipos de Reacciones Químicas

1. *Desplazamiento ó sustitución*: un átomo o grupo de átomos en una molécula o ion es reemplazado por otro átomo o grupo de átomos.

La ecuación general de reacciones tipo S_N es:



En donde W es un agrupamiento polar fuertemente receptor de electrones y Nu^\ominus un reactivo nucleofílico.

En la presente investigación se indagará ampliamente en este tipo de reacción ya que es el soporte para la obtención de poliamida-imida.

2. *Adición*: dos moléculas se combinan para formar una sola. Con frecuencia, la adición se presenta en un enlace doble o triple y, en ocasiones en anillos de tamaño pequeño. La adición puede ser electrofílica o nucleofílica según como el proceso se inicie, ya sea por un reactivo electrofílico o nucleofílico.
3. *Eliminación*: Es el inverso de la adición. Dos átomos o grupos de átomos se separan de una molécula. Si los átomos o los grupos se toman de átomos adyacentes, se forma un enlace múltiple; si se toman de átomos que no son adyacentes, se produce un anillo.

4. *Reordenamiento o transposición*: en la molécula los enlaces se mezclan, convirtiéndola en un isómero. Las reordenaciones también pueden llevarse a cabo por la intervención de reactivos electrofílicos, nucleofílicos, o de radicales y tienen lugar ya sea por simple migración de un grupo funcional o bien por reordenación efectiva de una estructura carbonada.

Estas reacciones se subdividen en dos grupos:

- a) Aquellas donde no hay cambio en la estructura hidrocarbonada
- b) Aquella donde no tiene lugar un cambio en la estructura hidrocarbonada.

I.3.3.1 Generalidades de la reacción S_N2 ^{28,29}

Este tipo de reacción implica el reemplazo (sustitución) de un nucleófilo por otro. En química orgánica constituye una de las clases más importantes de reacciones generales.

La basicidad tiene un lugar importante en la comprensión de los nucleófilos y de los grupos salientes. Los nucleófilos se caracterizan por ser bases, y los grupos salientes por ser bases débiles. Encontramos una correlación aproximada entre grado de basicidad -por una parte-, y poder nucleofílico o capacidad de salida -por otra-; entre dos bases, la de mayor poder nucleofílico es a menudo la más fuerte, mientras que corrientemente el mejor grupo saliente es la base más débil. Sin embargo, esto sólo se cumple para conjuntos de nucleófilos o de grupos salientes estrechamente relacionados: aquellos que, entre otras cosas, implican un mismo elemento central -oxígeno por ejemplo ó nitrógeno-. Hay muchas excepciones a tales correlaciones, siendo evidentemente, la basicidad sólo uno de los factores involucrados.

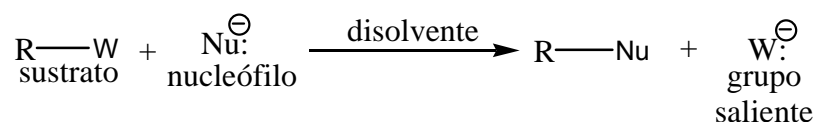
Debemos comprender con claridad la diferencia entre basicidad y poder nucleofílico o capacidad de salida. Ambas tienen que ver con la tendencia -o en el caso de la capacidad de salida, con la falta de tendencia- a compartir un par de electrones para formar un enlace covalente. Sin embargo, hay dos diferencias fundamentales:

- a) La basicidad es una cuestión de *equilibrio*; el poder nucleofílico y la tendencia a salir son cuestiones de *velocidad*. De dos bases, se dice que una es más fuerte porque -en equilibrio- fija una mayor proporción del ácido. De dos nucleófilos, el más poderoso es el que ataca más velozmente al carbono; de dos grupos salientes, se dice que uno es mejor que el otro porque abandona más velozmente al carbono.

b) La basicidad (en el sentido de Bronsted-Lowry) implica una interacción con un protón; el poder nucleofílico y la capacidad de salida implican interacciones con el carbono. Por lo tanto, es normal que no exista un paralelo exacto entre la basicidad y esas otras dos propiedades

En 1937, Hughes e Ingold propusieron la primera explicación satisfactoria al formular el mecanismo de lo que ellos llamaron reacción **S_N2**, abreviatura de Sustitución Nucleofílica bimolecular (bimolecular, debido a que en el paso de la cinética, participan dos moléculas).

Los componentes requeridos para una sustitución nucleofílica son: sustrato, nucleófilo y disolvente. El sustrato consta de dos partes: un sustituyente y un grupo saliente.



La característica esencial del mecanismo de reacción **S_N2** es que la reacción transcurre en un solo paso, sin intermediarios, cuando el nucleófilo entrante ataca el sustrato.

Se puede decir que la reacción ocurre cuando un par de electrones del nucleófilo Nu:^{\ominus} , obliga al grupo saliente W:^{\ominus} a separarse del sustrato. Esto ocurre a través de un estado de transición en el cual el nuevo enlace está parcialmente unido - al carbono central- al igual que el grupo saliente, y que después de un determinado instante ocurre la separación total.

Algunas reacciones **S_N2** son rápidas y otras lentas, algunas tienen altos rendimientos, y otras rendimientos bajos. Esto dependerá tanto del tipo de nucleófilo, reactivos que intervienen en la síntesis, concentración, pureza, disolvente, entre otros factores.

I.3.3.2 Efectos del disolvente en la reacción S_N2 ²⁸⁻³⁰

Cuando se disuelve un sólido en un líquido, las unidades estructurales -iones o moléculas- se separan unas de otras y el espacio entre ellas pasa a ser ocupado por moléculas de disolvente. Durante la disolución, igual que en la fusión y ebullición, debe suministrarse energía para vencer las fuerzas interiónicas o intermoleculares que mantienen unido al sólido.

¿De dónde proviene esta energía?

La energía que se requiere para romper los enlaces entre partículas del soluto es aportada por la formación de enlaces entre partículas del sólido y moléculas de disolvente: las fuerzas atractivas anteriores son reemplazadas por otras nuevas.

Entonces es de comprender que la función del disolvente no es pequeña. La presencia de un disolvente puede acelerar -o incluso retardar- la velocidad de una reacción química una reacción en un factor de 10^{20} unidades.

El disolvente³⁰ -la elección de un disolvente en particular- es un factor importante para determinar la rapidez de una reacción e incluso si se realiza o no; y puede determinar cuál de los distintos caminos alternativos se seguirá realmente.

Evidentemente, un disolvente no es simplemente un lugar donde las moléculas del soluto pueden brincar y chocar ocasionalmente. Sino que está íntimamente implicado en toda reacción que se realiza en él, por lo que es importante comprender cuánto y de qué modo.

Las moléculas y los iones de soluto no existen en solución como partículas desnudas; están solvatadas: es decir hay muchas moléculas de disolvente rodeando a cada partícula disuelta mediante un determinado enlace, dichos enlaces presentan la suficiente energía para romper la unión entre las partículas del soluto -Figura 1.3-.

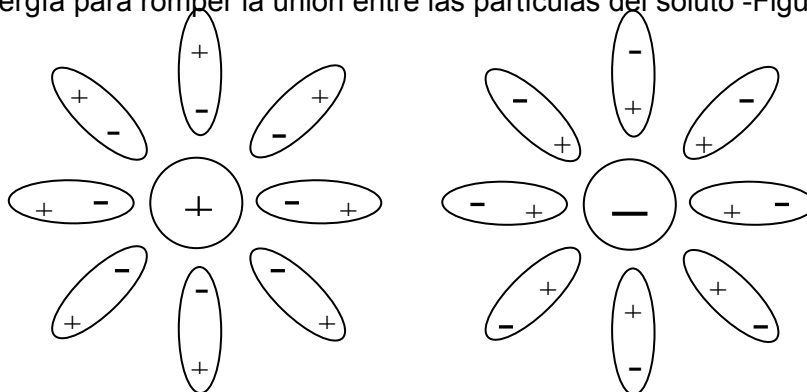


Figura 1.3. Moléculas o iones de soluto solvatados

En solución, todos los participantes de una reacción química están solvatados, tanto los reactivos como los productos -e incluso el estado de transición-.

Lo primero que debemos conocer para tener una idea de que si un disolvente cumple su función ante un determinado soluto es una regla empírica que dice: “Una sustancia disuelve sólo a otra similar”, en otras palabras, sólo se necesita poder de solvatación.

El poder de solvatación no depende simplemente de un elevado momento dipolar por parte del disolvente, sino de la naturaleza de los enlaces existentes en el soluto.

- a) Las sustancias no polares se disuelven en disolventes no polares.
- b) Las sustancias débilmente polares se disuelven en disolventes ligeramente polares.
- c) Las sustancias muy polares lo hacen en disolventes de alta polaridad.

Por lo tanto el tipo de disolvente es un factor importantísimo y único que empieza con la solvatación y posteriormente cumple con la reacción química para la formación de un determinado producto.

Los disolventes se dividen según su estructura en:

- a) Próticos
- b) Apróticos

Éstos a su vez se subdividen en:

- a) Polares
- b) No polares

La constante dieléctrica “ ϵ ” es una propiedad que nos indica qué tan aislante es un disolvente ante solutos iónicos o muy polares para disminuir la atracción entre iones de carga opuesta cuando están solvatados -ver Tablas I.2 y I.3-.

Esto es:

- a) Entre mayor es el valor de “ ϵ ”, más polar es el disolvente y por tanto disuelve mejor a solutos iónicos y muy polares; y
- b) Entre menor sea el valor de “ ϵ ”, menos polar es el disolvente, y por ende, disuelve mejor a los solutos no polares o poco polares.

Dicho de otra manera, un disolvente no por tener momentos dipolares considerables y altas constantes dieléctricas son eficaces para cualquier soluto; debemos recordar que lo que se necesita es poder de *solvatación*: la capacidad para formar enlaces fuertes con lo disuelto. Esto es entre mayor poder de solvatación mejor solubilidad.

Pero hay que tener en cuenta que cuanto mayor sea la solvatación (solvatación fuerte), la reacción química entre reactivos será más lenta debido a que el disolvente los está separando perfectamente.

I.3.3.2.1 Disolventes próticos

Son moléculas que tienen un H (hidrógeno) unido a un átomo muy electronegativo (sea oxígeno o nitrógeno), de modo que son lo suficientemente ácidos (aceptan pares de electrones) para formar puentes de hidrógeno.

Los más utilizados son los altamente polares debido que éstos solvatan solutos iónicos de la siguiente manera:

- a) Los cationes del soluto, son solvatados mediante los pares de electrones no compartidos del disolvente.
- b) Los aniones del soluto, son solvatados por medio de puentes de hidrógeno.

De acuerdo a lo anterior, para poder disolver un soluto iónico se necesita una cantidad considerable de energía para vencer las poderosas fuerzas electrostáticas que sostienen un retículo iónico. Sólo el agua y otros disolventes muy polares próticos pueden disolver apreciablemente compuestos iónicos.

Por definición, una molécula polar tiene un extremo positivo y otro negativo; por lo tanto, hay atracción electrostática entre el ion positivo del soluto y el extremo negativo de una molécula de disolvente, y entre el ion negativo del soluto y la parte positiva de la molécula de disolvente.

Cada uno de estos enlaces ion-dipolo es relativamente débil, pero en conjunto aportan suficiente energía para vencer las fuerzas interiónicas del cristal.

El ejemplo de disolvente prótico altamente polar más utilizado y representativo para solutos iónicos es el agua.

El agua debe sus relevantes propiedades como disolvente de sustancias iónicas, no solamente a su polaridad y a su elevada constante dieléctrica, sino también a otro factor: contiene el grupo –OH, por lo que puede formar puentes hidrógeno.

El agua solvata tanto cationes como aniones; el polo negativo de ésta está en el oxígeno, que es altamente electronegativo, y por lo que es más importante, tiene pares de electrones no compartidos -ver Figura I.4-. Además con sólo dos minúsculos hidrógenos unidos, el oxígeno está bien expuesto: varios átomos de éste de otras tantas moléculas de agua pueden agruparse en torno al catión sin amontonarse.

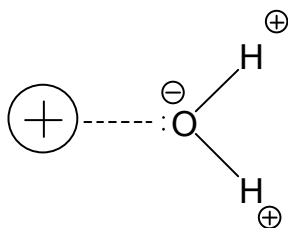


Figura I.4. Agua solvatando cationes gracias a sus electrones no compartidos

Los aniones son atraídos al polo positivo de una molécula polar. En el agua, los polos positivos se encuentran claramente sobre los hidrógenos -Figura I.5-. Los enlaces ion-dipolo que sujetan los aniones al agua son puentes de hidrógeno.

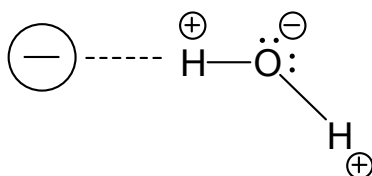


Figura I.5. Agua solvatando aniones gracias a puentes de hidrógeno formados

Tabla I.2 Propiedades físicas y químicas de los disolventes próticos.

<i>Disolventes Próticos</i> ^a Nombre (abreviado)	Fórmula	PM g/mol	ϵ	p.e. ^b °C	p.f. °C	densidad ^c g/cm ³	Índice de Refr. ^c
propionic ácido	CH ₃ CH ₂ CO ₂ H	74.1	3.44	141	-21	0.993	1.3865
dietilamina	(CH ₃ CH ₂) ₂ NH	73.1	3.58	55	-50	0.707	1.3854
butilamina	CH ₃ (CH ₂) ₃ NH ₂	73.1	4.88	77	-49	0.739	1.4014
propilamina	CH ₃ (CH ₂) ₂ NH ₂	59.1	5.31	49	-83	0.717	1.3882
ácido acético	CH ₃ CO ₂ H	60.1	6.15	118	17	1.049	1.3719
ácido trifluoroacético (TFA)	CF ₃ CO ₂ H	114.0	8.55	72	-15	1.489	1.2850
fenol	C ₆ H ₅ OH	94.1	9.78	182	41	1.054	1.4746
alcohol isopropílico	(CH ₃) ₂ CHOH	60.1	19.9	82	-88	0.785	1.3772
amoníaco (anhidro)	NH ₃	17.0	22.4	-33	-78	0.685	1.325
etanol (alcohol etílico)	CH ₃ CH ₂ OH	46.1	24.6	78	-114	0.789	1.3614
2,2,2-trifluoroetanol	CF ₃ CH ₂ OH	100	26.5	79	-44	1.393	1.2907

alcohol metílico	CH ₃ OH	32.0	32.7	65	-98	0.791	1.3284
etilenglicol	HOCH ₂ CH ₂ OH	62.1	37.7	197	-13	1.114	1.4318
glicerol	HOCH ₂ CH(OH)CH ₂ OH	92.1	42.5	290	18	1.261	1.4746
ácido fórmico	HCO ₂ H	46.0	58.5	101	8.3	1.220	1.3714
agua	H ₂ O	18.0	80.2	100	0.0	0.998	1.3330
formamida	HCONH ₂	45.0	109	211	2.6	1.133	1.4475

- (a) en orden creciente de constante dieléctrica, ϵ
 (b) Puntos de ebullición a 760 torr
 (c) valores a 20 °C

I.3.3.2.2 Disolventes apróticos

Un disolvente aprótico no presenta hidrógenos ácidos y, por lo tanto, no presenta grupos -OH.

Como en la práctica es difícil trabajar con disolventes apróticos no polares, ya que la mayoría de las moléculas son insolubles en ellos, los más utilizados son los polares de constante dieléctrica moderadamente elevada -Figura I.6-:

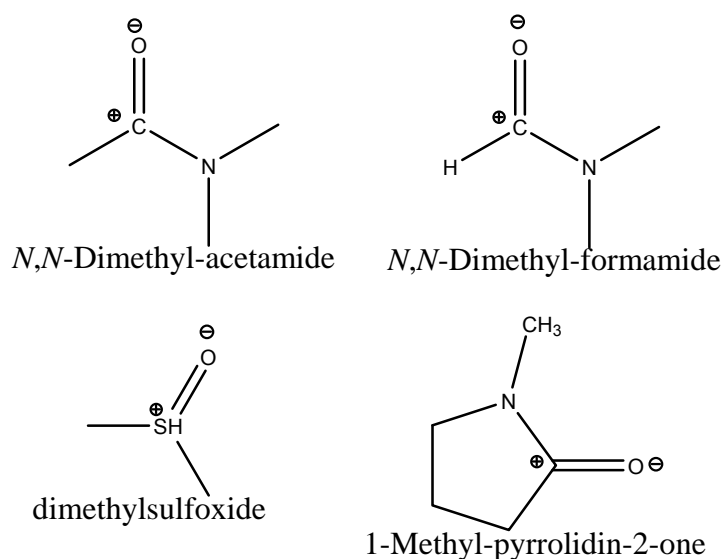


Figura I.6. Disolventes polares apróticos más utilizados

Éstos disuelven compuestos muy polares y hasta iónicos, pero lo hacen de modo muy diferente a los disolventes próticos, es decir, son incapaces de formar puentes de hidrógeno con los aniones.

En cada una de las fórmulas anteriores el polo negativo se halla sobre el átomo de oxígeno que sobresale de la molécula. Los pares de electrones no compartidos de estos átomos muy expuestos, cargados negativamente, pueden solvatar los cationes muy fuertemente.

Pero como el polo positivo se halla sumergido dentro de la molécula, como carga difusa y protegida, la molécula solvata a los aniones muy débilmente.

En otras palabras, los disolventes apróticos polares disuelven compuestos iónicos y polares mediante la solvatación de cationes.

Gran parte de la química orgánica se ocupa de reacciones entre compuestos no iónicos (generalmente orgánicos) e iónicos (tanto inorgánicos, como orgánicos), por lo que es necesario elegir un disolvente en el que sean perfectamente solubles los reactivos y además permitan la interacción entre ellos.

En otras palabras: el agua y los alcoholes -como disolventes próticos- solvatan a los aniones fuertemente mediante puentes de hidrógeno, disminuyendo de forma radical su reactividad, es decir, se debilita su basicidad y, junto con esto su poder nucleofílico (velocidad para reaccionar mediante una base).

Es aquí donde actúan los disolventes apróticos solvatando a los cationes, y dejando más o menos libres a los aniones para permitir la reacción; se incrementa la basicidad y su poder nucleofílico.

En muchas reacciones se han logrado efectos espectaculares al utilizar disolventes apróticos; reacciones que proceden lentamente a temperaturas elevadas para dar rendimientos bajos en disolventes próticos, pueden a menudo ser más rápidas -muchas veces a temperatura ambiente-, lográndose rendimientos elevados si se realizan en un disolvente aprótico. El cambio a un disolvente aprótico puede aumentar la velocidad de la reacción hasta un millón de veces.

Tabla I.3 Propiedades físicas y químicas de los disolventes apróticos.

<i>Disolventes Apróticos</i>^a Nombre (abreviado)	Fórmula	PM g/mol	ε	p.e.^b °C	p.f. °C	densidad^c g/cm ³	Índice de Refr.^c
perfluorohexano	CF ₃ (CF ₂) ₄ CF ₃	338		59	-4	1.669	1.2515
pentano	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	72.2	1.84	36	-130	0.626	1.3575
hexano	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	86.2	1.88	69	-95	0.659	1.3749
ciclohexano	C ₆ H ₁₂	84.2	2.02	81	6.5	0.779	1.4262
metilciclohexano	CH ₃ -C ₆ H ₁₁	98.2	2.02	101	-127	0.769	1.4231
dioxano	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	2.21	101	11.8	1.034	1.4224
tetracloruro de carbono	CCl ₄	153.8	2.24	77	-23	1.584	1.4164
freon-11	CFCl ₃	137.4	2.28	24	-111	1.494	1.3821
benceno	C ₆ H ₆	78.1	2.28	80	5.5	0.879	1.5011
tolueno	CH ₃ -C ₆ H ₅	92.1	2.38	111	-95	0.867	1.4970
trietilamina	(C ₂ H ₅) ₃ N	101.2	2.42	90	-115	0.728	1.4010
sulfuro de carbono	CS ₂	76.1	2.64	46	-112	1.270	1.6280
diisopropil eter	[(CH ₃) ₂ CH] ₂ O	102.2	3.88	68	-86	0.724	1.3681
dietil eter (eter)	(C ₂ H ₅) ₂ O	74.1	4.34	35	-116	0.713	1.3524
cloroformo	CHCl ₃	119.4	4.81	61	-64	1.480	1.4429
1,2-dimetoxietano	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	90.1	7.20	84	-58	0.867	1.3800
tetrahidrofurano (THF)	C ₄ H ₈ O	72.1	7.58	66	-109	0.889	1.4072
cloruro de metileno	CH ₂ Cl ₂	84.9	8.93	40	-95	1.317	1.4242
piridina (Py)	C ₅ H ₅ N	79.1	12.4	115	-42	0.983	1.5102
2-butanona (MEK)	CH ₃ COC ₂ H ₅	72.1	18.5	80	-87	0.805	1.3788
acetona	CH ₃ COCH ₃	58.1	20.7	56	-95	0.790	1.3587
hexametilfosforamida	C ₆ H ₁₈ N ₃ PO	179.2	30.0	235	7	1.028	1.4588
N-metilpirrolidinone, NMP	C ₆ H ₉ NO	99.1	32.0	202	-24	1.028	1.4700
dimetilformamida, DMF	HCON(CH ₃) ₂	73.1	36.7	153	-60	0.949	1.4305
acetonitrilo	CH ₃ CN	41.1	37.5	82	-44	0.782	1.3441
sulfolano	C ₄ H ₈ SO ₂	120.2	43.3	287	28.5	1.262	1.4820
dimetil sulfoxido, DMSO	(CH ₃) ₂ SO	78.1	46.7	189	18.5	1.096	1.4783
propilen carbonato	C ₄ H ₆ O ₃	102.1	64	240	-55	1.189	1.4210

(a) en orden creciente de constante dieléctrica, ε

(b) Puntos de ebullición a 760 torr

(c) valores a 20 °C

I.3.3.3 S_N2 para el método conveniente a nivel proceso.

La reactividad del grupo isocianato²³ -Figura I.7- en reacciones de sustitución nucleofílica puede ser comprendida considerando la estructura electrónica de este grupo:

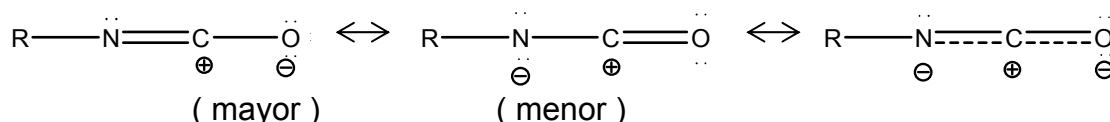


Figura I.7. Estructura electrónica del grupo isocianato

Desde el punto de vista de la teoría de orbital molecular, la densidad de carga electrónica es mayor sobre el átomo de oxígeno y menor sobre el átomo de carbono, el átomo de nitrógeno funciona como intermediario pero con carga neta negativa.

Como vemos en la estructura electrónica previa, el isocianato se comporta como nucleófilo, es decir como una base de Lewis, el cual dona un par de electrones para formar un nuevo enlace covalente; pero también como un electrófilo (por parte del carbocatión) el cual espera a un anión para permitir la reacción de sustitución nucleofílica y obtener así un producto con carga neutra.

No hay que olvidar que el anhídrido trimelítico³¹ -Figura I.8- también juega un rol imprescindible para la formación de PAI, este monómero posee una característica especial, tiene presente en su estructura el mismo átomo nucleofílico (el oxígeno) de dos formas:

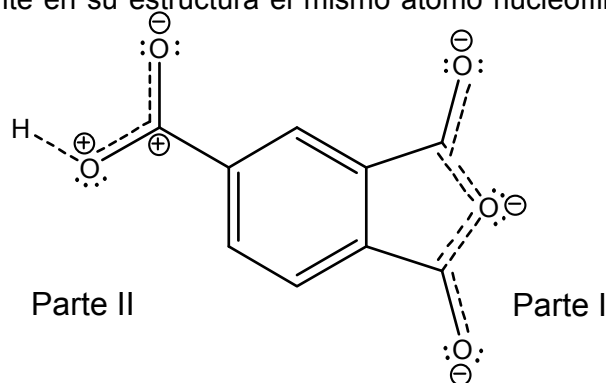


Figura I.8. Estructura electrónica del anhídrido trimelítico

La Parte I (grupo anhídrido) y la Parte II (grupo ácido), no pueden escribirse mediante estructuras de Lewis sencillas, por lo que se hace uso de la teoría de resonancia para tratar de indicar la estructura más estable para la molécula a la cuál se le da el nombre de híbrido de resonancia por ser una combinación de estructuras contribuyentes (resonantes).

En la Parte I, las líneas punteadas corresponden a enlaces parciales en los cuáles hay electrones p deslocalizados en un enlace π extendido, creado por la superposición de los orbitales p en cada átomo. Para comprender mejor lo anteriormente dicho se representarán en la Figura I.9 cada una de las estructuras resonantes del grupo anhídrido:

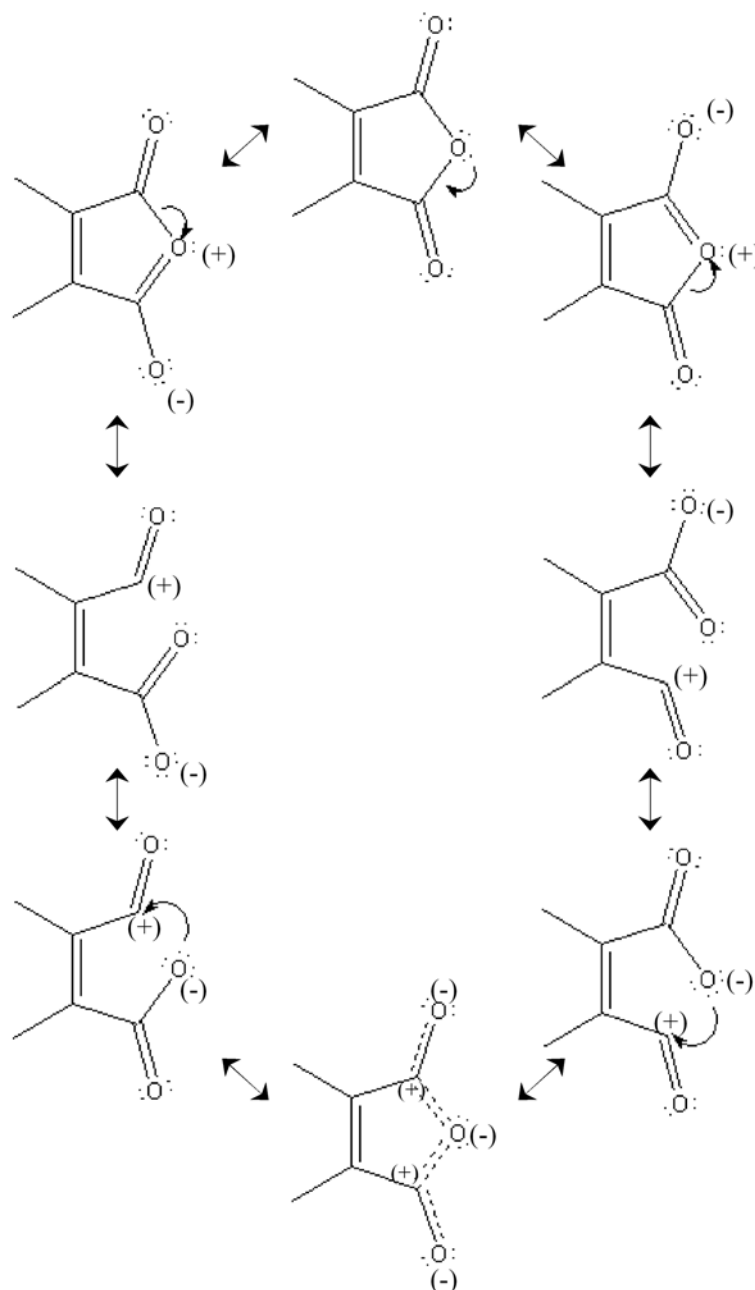


Figura I.9 Estructura electrónica del grupo anhídrido

La Parte II -Figura I.10- corresponde a la estructura de un ácido carboxílico ya que tiene presente el grupo carboxilo $\begin{array}{c} \text{—C—OH} \\ || \\ \text{O} \end{array}$, que es un grupo acilo $\begin{array}{c} \text{R—C—} \\ || \\ \text{O} \end{array}$ unido al grupo OH.

El carbono del COOH utiliza híbridos sp^2 para formar los tres enlaces σ coplanares. Un orbital atómico p del oxígeno del grupo OH, que acomoda un par de electrones, se superpone con el enlace π del doble enlace C = O.

En este sistema π extendido, hay carga negativa en el oxígeno que está solo y una carga positiva en el otro.

Las estructuras resonantes de dicho grupo son:

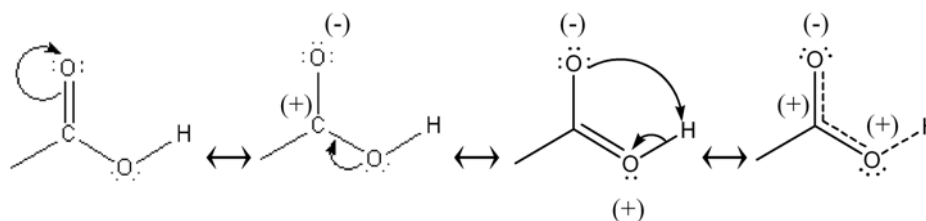


Figura I.10 Estructura electrónica del ácido carboxílico

Como podemos apreciar la carga electrónica se reparte hacia ambos oxígenos, pasando el protón de uno a otro continuamente. Por lo tanto, esto hace que el ácido posea baja reactividad hacia sustituciones nucleofílicas en comparación con reactivos que tienen el mismo átomo nucleofílico, en este caso el anhídrido (el cual se encuentra listo para reaccionar). Es importante hacer notar que cuando reacciona el MDI con TMA se formará primero el grupo imida y después el grupo amida, ¿por qué?

Se puede explicar por el concepto de carácter nucleofílico el cuál nos dice:

En una serie de monómeros con el mismo átomo nucleofílico los que poseen carga negativa reaccionarán con más fuerza que los neutrales.

Por lo tanto, el grupo anhídrido (Parte I del TMA) como ya se encuentra en forma de base conjugada reaccionará a más baja temperatura que su grupo ácido (Parte II del TMA) para la formación de la imida.

La Parte II del TMA como se encuentra en forma de ácido (con carga neutral) es necesario pasarlo a su base conjugada para que pueda reaccionar, esto es, la temperatura para la síntesis (formación del grupo amida) será mayor.

Por la revisión de investigaciones ya publicadas³²⁻³⁵ la reacción de isocianato-ácido da como resultado un producto muy inestable -no aislable- conocido como: N-carboxianhídrido (NCA), Figura I.11:

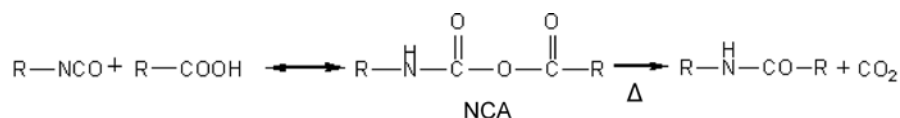
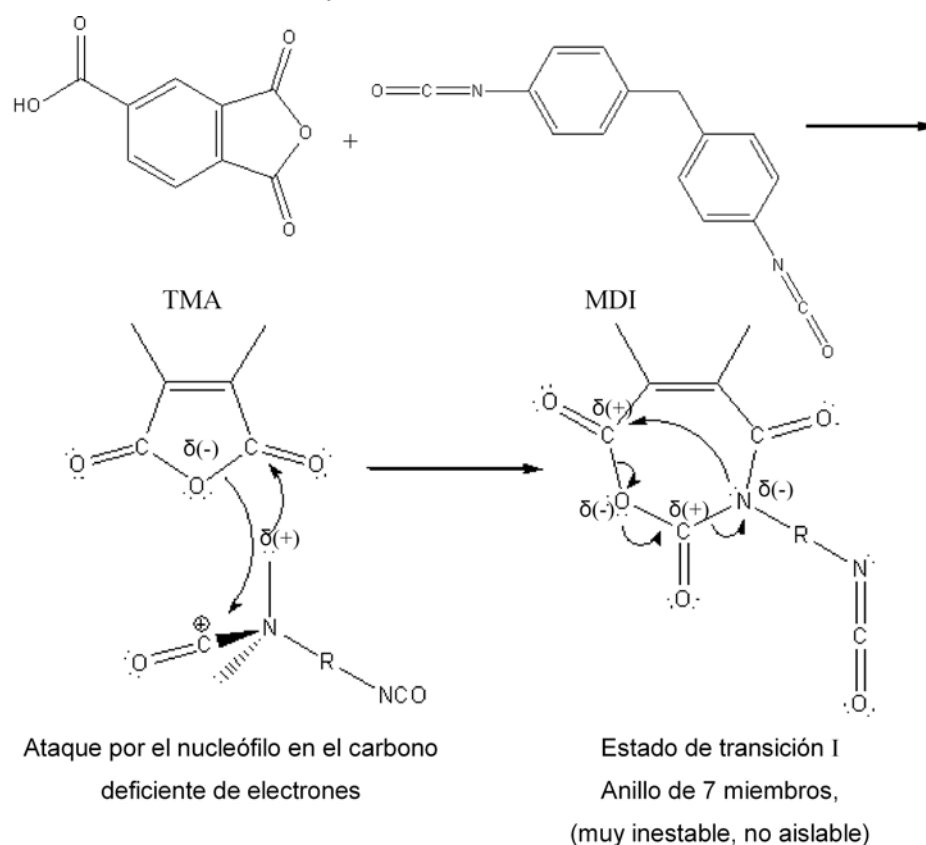


Figura I.11 Complejo N-carboxianhídrido

Como ya se mencionó, el grupo anhídrido reaccionará más fácilmente que el grupo ácido y por lo tanto se analizará primero el mecanismo para la formación del grupo imida.

I.3.3.3.1 Reacción del isocianato con el grupo anhídrido.

En la reacción bimolecular que involucra al TMA y al MDI -Figura I.12- el estado de transición I -anillo de siete miembros⁵-, se formará a la par del grupo imida^{12,36} en el rango de temperaturas de entre 70 y 90°C:



Estado de transición ó complejo activado:

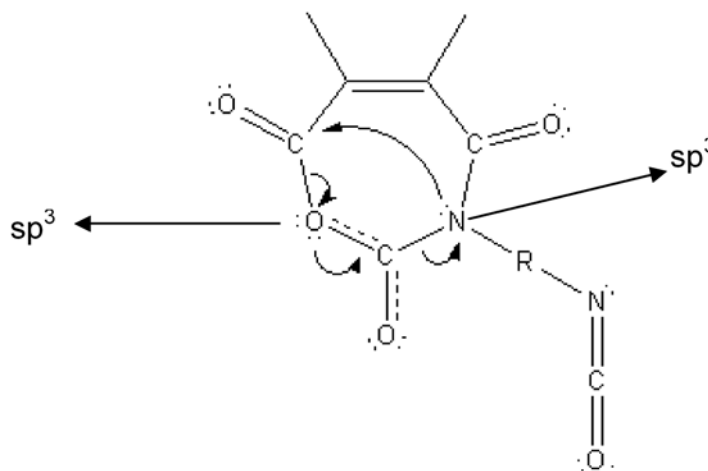


Figura I.12 Formación hipotética del estado de transición I:
"Anillo de siete miembros"

a) Rompimiento de enlace $C \rightleftharpoons N$

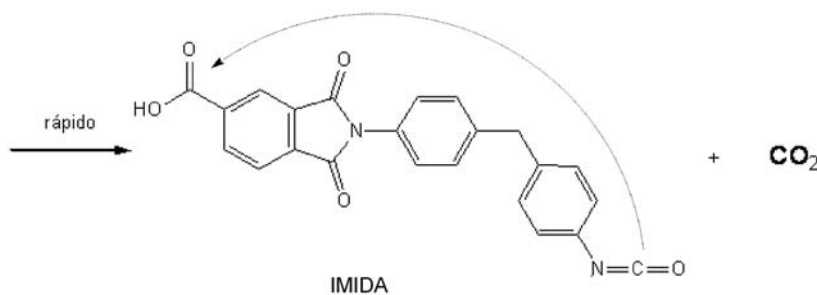
Nitrógeno conservando su hibridación sp^3 -cuya geometría es tetraédrica- por ser más electronegativo.

b) Rompimiento de enlace $C \rightleftharpoons O$

Oxígeno pasando de una hibridación sp^3 -con geometría tetraédrica- a una sp^2 -con geometría trigonal plana- cuando se desprende el CO_2 .

I.3.3.2 Reacción del isocianato con el grupo ácido.

La reacción isocianato y ácido^{32-35,37}, da como resultado el estado de transición II -conocido como (NCA) N-Carboxiahídrido-. El NCA es muy difícil de aislar, ya que se descompone rápidamente por debajo de los $140^\circ C$, dando sin lugar a duda desprendimiento de CO_2 . Una vez que se formó el grupo imida mediante el estado de transición I, se expone en la Figura I.13 la formación del grupo amida mediante el estado de transición II.



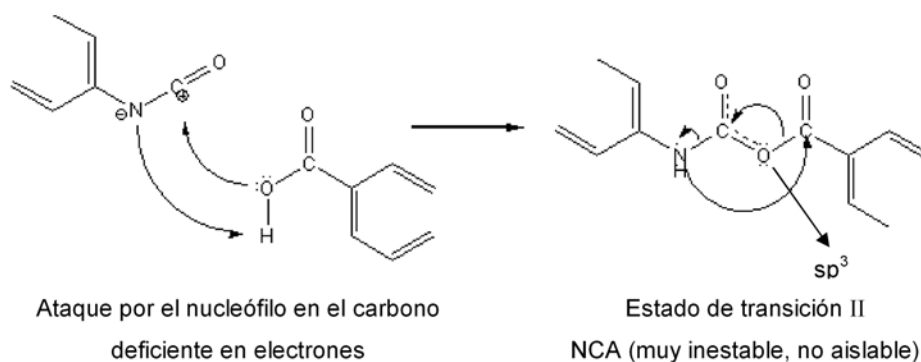


Figura I.13 Formación hipotética del estado de transición II: "N-carboxianhídrido"

a) Rompimiento de enlace $C \rightleftharpoons O$

El oxígeno pasa de una hibridación sp^3 -con geometría tetrahédrica- por ser más electronegativo, a una hibridación sp^2 para la formación de CO_2 .

b) Rompimiento de enlace $C \rightleftharpoons N$

Nitrógeno conservando su hibridación sp^3 -cuya geometría es tetrahédrica- por ser más electronegativo que el carbono, para así llegar a formar el grupo amida de la PAI (Figura I.14).

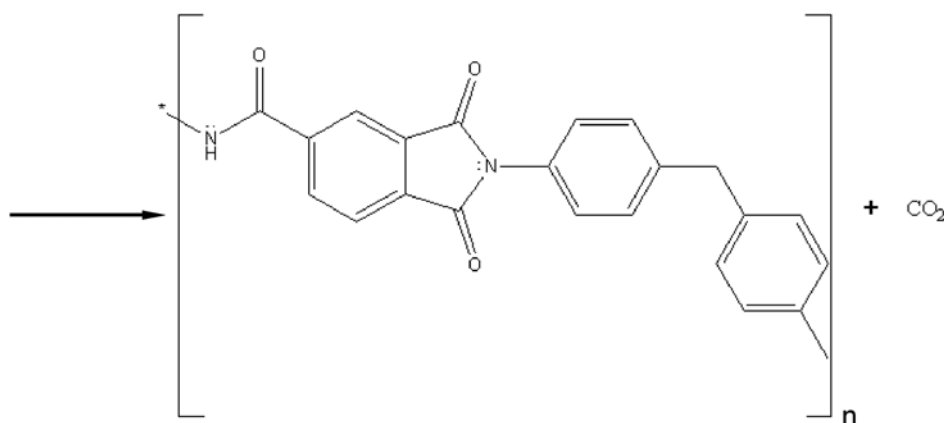


Figura I.14 Producto poliamidaimida, resultado de la síntesis entre TMA y MDI

I.4 FACTORES QUE INFLUYEN EN LAS PROPIEDADES DE LA POLIAMIDA- IMIDA EN UN PROCESO ISOTÉRMICO.

Los factores considerados en el presente trabajo son:

- 1.4.1 Pureza de los monómeros y del disolvente.
- 1.4.2 Orden de adición de los monómeros.

I.4.1 Pureza de los monómeros y del disolvente.

El peso molecular de los polímeros es afectado directamente por la pureza de los monómeros y del disolvente, ya que las impurezas pueden provocar el cese en el crecimiento de las cadenas poliméricas debido a un falso balance estequiométrico.

La concentración como factor imprescindible de toda síntesis, es uno de los más importantes para mantener un control preciso sobre el tamaño de polímero que se desea obtener.

La pureza es uno de los problemas más comunes en la industria, ya que como los monómeros vienen en lotes grandes (con un grado industrial de pureza) y no son utilizados por completo, tienden a almacenarse por cortos o prolongados períodos de tiempo causando una disminución en la reactividad, resultado de su descomposición, absorción de humedad, oxidación u otras causas propias del monómero. Por tal motivo, las industrias químicas deben tomar en cuenta este punto cuando se trata de producción a gran escala.

Hablando de disolventes orgánicos polares apróticos, que en su mayoría son higroscópicos; se recomienda a nivel industrial mantenerlos lo más herméticamente posible para evitar la absorción de humedad, y a nivel laboratorio destilarlos y almacenarlos en malla molecular previamente activada.

En policondensación, el principal inconveniente para la producción de PAI's es extraer la mayor parte de humedad, ya que el agua puede funcionar como un agente que impida el fácil control sobre las condiciones de síntesis de este polímero.

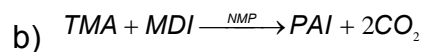
I.4.2 Orden de adición de los monómeros

Cuando se realiza una síntesis tanto a nivel laboratorio como a nivel proceso es necesario considerar tanto el aspecto químico de la reacción como la forma de agregar el o los monómeros dentro de un reactor. Ya que se pueden provocar incidentes que abarcan desde peligro de quien realiza la operación, hasta cambios severos en el producto deseado.

Por tal motivo, el presente estudio experimental consiste en encontrar la mejor ruta de síntesis para:

- a) Obtener una buena conversión en poliamida-imida en el menor tiempo posible.
- b) Que el número de pasos para mezclar a los monómeros sea el mínimo, con el fin de evitar -lo más que se pueda- que la reacción química tenga contacto directo con el exterior, esto para reducir la probabilidad de formaciones de impurezas o reacciones laterales que impidan el crecimiento correcto del polímero.
- c) Que se logre la fácil manipulación del proceso piloto.

Las rutas de síntesis que se van a seguir en el presente trabajo para la obtención de poliamida-imida son:



CAPÍTULO II
ANÁLISIS DE MATERIAS PRIMAS

II.1 INTRODUCCIÓN

La pureza de las materias primas es un factor determinante para poder obtener polímeros de alto peso molecular con propiedades termomecánicas adecuadas.

Un error en la estequiometría de los monómeros -causada precisamente por impurezas que contengan los monómeros y el disolvente- del 2%, hace que la velocidad de reacción disminuya en un 20%, y el peso molecular del polímero en un 25% aproximadamente. La pureza de los monómeros es imprescindible para el control de todas las variables que intervienen en la reacción y para la obtención de propiedades óptimas que se requieren para la resina. Las impurezas de las materias primas pueden generar reacciones laterales y tener un impacto indeseable en las propiedades del producto terminado. Éste es uno de los problemas más comunes en los procesos industriales, los monómeros almacenados por prolongados períodos de tiempo causan la disminución de su reactividad, resultado de su descomposición, absorción de humedad, oxidación u otras causas propias del monómero. Por tal motivo, las industrias químicas deben tomar en cuenta este punto cuando se trata de producción a gran escala. En el presente capítulo se presentan las técnicas que se utilizaron para el análisis de las materias primas. Los reactivos a analizar se muestran en la Tabla II.1, los datos que aparecen en ella fueron copiados tanto de los certificados de materia prima del proveedor de la empresa, como del empaque de cada reactivo.

Tabla II.1 Características de los reactivos, según certificados de materia prima del proveedor de la empresa y del empaque de los reactivos puros.

Monómero	Marca	Temperatura de fusión, °C	Pureza %	Peso molecular
Anhídrido trimelítico puro TMA-P	Aldrich	163°C	97	192.13
Anhídrido trimelítico industrial, TMA-C	Industrial	165 - 168 °C	---	192.12
Metilendifenildiisocianato puro MDI-P	Aldrich	42 - 44°C	98	250.26
Metilendifenildiisocianato industrial, MDI-C	Industrial	40 - 46°C	99.5	250

Como el objetivo experimental, pretende realizar una comparativa entre las síntesis realizadas con monómeros puros e industriales, las materias primas se analizaron para ver si cumplen con los datos reportados en la Tabla II.1 mediante las siguientes técnicas:

- a) Espectroscopia en el infrarrojo (IR)
- b) Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN).
- c) Calorimetría diferencial de barrido (DSC)
- d) Análisis termogravimétrico (TGA)
- e) Solubilidad

II.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

II.2.1 Técnicas de análisis para materias primas

II.2.1.1 Equipos

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN¹H) y Resonancia Magnética Nuclear de Carbono (RMN¹³C) para el TMA-P y TMA-C fueron obtenidos en un espectrómetro de RMN Varian-Unity 300MHz usando dimetilsulfóxido deuterado ((CD₃)₂SO) como disolvente; y para el MDI-P y MDI-C en un espectrómetro de RMN Eclipse 300MHz Joel usando cloroformo deuterado (CDCl₃) como disolvente; la referencia interna para ambos experimentos fue tetrametilsilano (TMS). Los desplazamientos químicos (δ) para los protones y carbonos se expresan en partes por millón. La multiplicidad de las señales en los diferentes espectros se abrevia como s = señal simple, d = señal doble, dd = señal doblete de dobletes, t = señal triple y m = señal múltiple. Las constantes de acoplamiento (J) se expresan en Hertz (Hz). Los datos se presentan en el siguiente orden: desplazamiento químico, integración, multiplicidad, constante de acoplamiento y asignación.

Para las mediciones de absorción infrarroja se utilizó un espectrofotómetro Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR), marca Nicolet Modelo 510P con una resolución espectral de 4cm⁻¹. El espectro de la materia prima se corrió en estado sólido en pastilla de KBr. Los datos se presentan en el siguiente orden: número de onda (cm⁻¹), intensidad de la absorción (s = fuerte, m = media, w = débil, sb = ancha y fuerte) y asignación (para las absorciones más importantes).

Las mediciones de Calorimetría diferencial de barrido (DSC) y Análisis termogravimétrico (TGA) fueron llevadas a cabo en un equipo Universal V3.5B TA Instruments, con 2910 MDSC V4.4E para DSC y 2950 TGA HR V5.4A para TGA.

Las mediciones fueron realizadas desde temperatura ambiente hasta 200°C para el caso de DSC -en la determinación de los puntos de fusión de los monómeros-, y hasta 500°C para TGA, a una razón de calentamiento de 10°C/min usando atmósfera de nitrógeno.

II.2.1.2 Espectroscopia de Infrarrojo

Esta espectroscopia se puso de moda a principios de 1950 cuando se dispuso de diversos espectrofotómetros IR a precios tan bajos que todos los laboratorios de investigación y enseñanza pudieron contar con ellos.

Los espectros en el infrarrojo dan una gran cantidad de información sobre los detalles estructurales de los compuestos orgánicos. La espectroscopia en el infrarrojo permite la localización e identificación de, virtualmente, todos los grupos funcionales, pues muestran absorciones específicas y características en la región del infrarrojo del espectro electromagnético. De los métodos espectrales estudiados, el IR es el único que permite la determinación directa del grupo funcional.

El espectro IR es único para un compuesto dado, de manera que la espectroscopia IR es un método excelente para confirmar la estructura de un compuesto desconocido, siempre que se conozca el mismo compuesto a partir de otras fuentes.

Es poco probable que dos compuestos orgánicos cualesquiera posean IR idénticos, tanto en posición como en intensidad de picos. Un ejemplo del uso de la espectroscopia infrarroja estriba en la síntesis de los compuestos orgánicos. Si un producto natural conocido, se sintetiza en el laboratorio, y si su espectro IR es completamente idéntico con el que procede de una fuente natural, entonces los dos compuestos son idénticos y la síntesis resulta satisfactoria.

Los espectros en el infrarrojo son complejos y a menudo difíciles de interpretar completamente. La espectroscopia en el infrarrojo es ampliamente empírica y se deben reconocer e identificar ciertos picos de absorción característicos de diversos grupos funcionales.

La espectroscopia IR mide los cambios en las vibraciones de estiramiento y flexión que ocurren cuando una molécula absorbe energía electromagnética.

Los movimientos vibratorios posibles de una molécula dependen de dos cosas:

1. La masa de los átomos que forman un enlace dado.
2. La naturaleza del enlace en sí, esto es, su energía de enlace.

Los espectros de infrarrojo se obtienen por irradiación de la muestra con luz de la región IR del espectro electromagnético. Se trata de la región 5000 a 500 cm^{-1} .

Las posiciones de las bandas de absorción en los espectros IR se expresan comúnmente en micrones (μ) o en números de onda (cm^{-1}). Ambos métodos son útiles, pero en el presente trabajo experimental sólo se utilizará en números de onda.

En general, las absorciones IR entre 5000 y 1250 cm^{-1} se atribuyen a los modos de estiramiento vibratorio de diversos grupos funcionales. La correlación entre el enlace que se ve afectado y la radiación IR se puede encontrar en cualquier tabla de "frecuencias de absorción IR de grupos funcionales". Un cuidadoso análisis de esta región proporciona considerable información acerca de los grupos funcionales en una molécula.

Los picos de absorción observados entre 1250 y 500 cm^{-1} del espectro IR generalmente son resultado de una compleja combinación de excitación, de vibración y de rotación de la molécula completa. Gran parte de esta absorción se debe a la flexión que requiere menos energía que el estiramiento, hay numerosas direcciones en la que puede ocurrir una flexión leve.

El espectro en la región 1250 a 500 cm^{-1} es característico y único para el caso de cada compuesto y a menudo recibe el nombre de región de huellas digitales. Hay poca posibilidad de que dos moléculas tengan las mismas absorciones (posición e intensidad) en esta región, aún cuando pueden ser semejantes en la región del grupo funcional (5000 a 1250 cm^{-1}).

II.2.1.3 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

Esta espectroscopia se desarrolló en los primeros años de la década de 1960, y actualmente la mayoría de los laboratorios de investigación cuentan con espectrómetros RMN. Dicha espectroscopía es una técnica muy útil para identificar y analizar compuestos orgánicos.

Esta técnica de suma importancia experimental se basa en la propiedad magnética del espín nuclear, mostrada por múltiples núcleos atómicos: ^1H , ^{15}N , ^{13}C , ^{19}F , ^{17}O , ^{31}P , por ejemplo, el núcleo con números de masa impares.

Los núcleos que tienen números de masa pares y números atómicos impares, como ^2H , ^{10}B , ^{14}N , presentan otros tipos de propiedades magnéticas, en tanto que los elementos con número de masa y números atómicos pares, como ^{12}C , ^{16}O , ^{32}S , no cuentan con propiedades magnéticas. Como se verá, los núcleos atómicos presentan espines nucleares, y, por tanto, propiedades magnéticas importantes en RMN.

Si todos los protones en una molécula orgánica fueran idénticos, absorberían energía en condiciones idénticas de campo magnético y frecuencia, y RMN sería poco o de ningún uso práctico.

No obstante, los compuestos orgánicos contienen átomos de hidrógeno que se encuentran en diferentes ambientes moleculares. Los electrones en los enlaces entre, por ejemplo, el carbono y el hidrógeno, hidrógeno y oxígeno o hidrógeno y nitrógeno colocan una "pantalla electrónica" alrededor del núcleo. Esto hace que difiera el campo magnético efectivo (debido al campo aplicado H_0) en el núcleo, de un núcleo al otro en la misma molécula. Cuando los protones de una molécula se encuentran en diferentes ambientes electrónicos (como lo determina su estructura molecular), están cubiertos por diferentes pantallas. Esto hace que los protones en las moléculas orgánicas muestren resonancia (absorben energía cuando cambian los espines) a diferentes energías. Esta medición de la resonancia de dipolos magnéticos nucleares (cambio de espines) es la base de la espectroscopía RMN, y el espectro obtenido de RMN depende mucho de la estructura de la molécula particular que se estudia. Por esta razón, la RMN es una herramienta útil para estudiar la estructura molecular.

Las posiciones de los picos en los espectros RMN de la mayoría de los compuestos se miden en relación con la posición del pico producido por un compuesto estándar. En el caso de la mayoría de las mediciones, el patrón es tetrametilsilano ($(\text{CH}_3)_4\text{Si}$), que se abrevia como TMS. Este patrón se emplea debido a que sus 12 hidrógenos equivalentes producen un solo pico agudo que se presenta en un campo más alto que las absorciones de los protones en la mayoría de los compuestos orgánicos.

Los valores en hertz "Hz" del espectro reciben el nombre de desplazamientos químicos -que se miden en relación con el pico de TMS y están a campo bajo con respecto a él-, y representan los tipos de núcleos de hidrógeno en el compuesto. Sin embargo, un método más conveniente de expresar los valores de desplazamiento químico requiere su conversión a una escala independiente de la frecuencia, la escala delta " δ ".

La división del desplazamiento químico en Hz entre la frecuencia del oscilador en Hz, seguida por la multiplicación por 10^6 da como resultado " δ " (escala sin unidades).

En esta escala, el TMS tiene $\delta=0$, y los picos a campo bajo con respecto al TMS presentan valores positivos δ ; los que están a campo más alto que el TMS poseen valores negativos de δ .

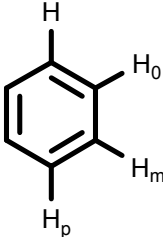
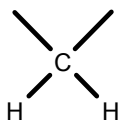
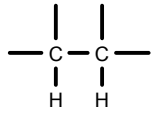
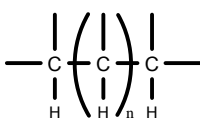
Los espectros de RMN suelen determinarse para algunos compuestos en algún disolvente orgánico adecuado.

Un requisito indispensable para el disolvente es que no contenga hidrógenos que pudieran aparecer en el espectro. Para satisfacer esta necesidad de que no contenga hidrógenos, se emplean disolventes deuterados, los más comunes son: CDCl_3 (deuterocloroformo), $(\text{CD}_3)_2\text{C}=\text{O}$ (hexadeuteroacetona) y el $(\text{CD}_3)_2\text{S}=\text{O}$ (sulfóxido de dimetilo hexadeuterado).

Cuando se analiza un espectro de RMN, se observan diversos rasgos importantes en el desdoblamiento espín-espín de absorciones protónicas. Uno es la magnitud de las constantes de separación o acoplamiento espín-espín entre los núcleos de hidrógeno, que normalmente se mide en ciclos por segundo (hertz), tales valores se denominan constantes de acoplamiento, J . La magnitud de dicha constante suele proporcionar valiosa información acerca de la estructura de una molécula orgánica. Algunos valores de las constantes de acoplamiento hidrógeno-hidrógeno típicas, J_{HH} , se muestran en la Tabla II.2.

Los patrones de separación espín-espín no siempre son fáciles de analizar, ya que los picos suelen superponerse y adicionarse aun cuando provienen de la absorción de distintos protones.

Tabla II.2 Constantes de acoplamiento hidrógeno-hidrógeno típicas, J_{HH} , para algunas estructuras.

Estructura	Acoplamiento H - H	Número de enlaces	J_{HH} (Hz)
	H - H _o	3	6 - 9
	H - H _m	4	2 - 3
	H - H _p	5	0 - 1
	H - H	2	0 - 18
	H - H	3	5 - 8
	H - H $n > 1$	m	0

II.2.1.4 Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica que se emplea para estudiar qué ocurre cuando un material es calentado, es decir, se usa para analizar sus cambios o transiciones térmicas -la fusión y la transición vítrea son ejemplos-. Esta técnica consiste de los siguientes pasos: el primero obviamente es calentar la muestra mediante un dispositivo similar al de la Figura II.1:

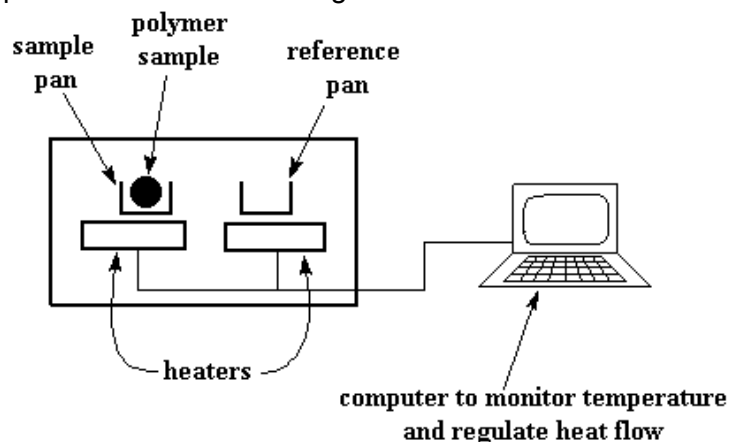


Figura II.1 Dispositivo de DSC

Tenemos dos platillos, en uno colocamos la muestra polimérica. El otro solo es de referencia. Cada platillo se apoya sobre la parte superior de un calefactor. Luego mediante un software se ordena el funcionamiento de los calefactores para que calienten los platillos a una velocidad específica, generalmente a 10°C por minuto. La computadora se asegura totalmente de que la velocidad de calentamiento sea exactamente la misma a lo largo de todo el experimento. Lo que es más importante, es asegurar que los dos platillos separados, con sus dos calefactores, se calienten a la misma velocidad. La razón es que los dos platillos son diferentes. Uno contiene a la muestra y el otro no. La muestra implica que hay material extra en el platillo. Y tener material extra, significa que hará falta más calor para lograr que la temperatura del platillo de la muestra aumente a la misma velocidad que la del platillo de referencia.

De modo que el calefactor situado debajo del platillo de la muestra, debe trabajar más intensamente que aquél que está debajo del platillo de referencia, es decir, tiene que suministrar más calor. Lo que hacemos en un experimento de DSC, es medir cuánto calor adicional debe suministrarse.

Y lo hacemos del siguiente modo: Trazamos una curva a medida que la temperatura se incrementa. Sobre el eje "x" graficamos la temperatura. Sobre el eje "y" la diferencia de producción de calor entre los dos calefactores, a una temperatura dada.

II.2.1.5 Análisis termogravimétrico (TGA)

La termogravimetría es una técnica de análisis térmico en la cual el cambio en masa (pérdida o ganancia) es determinada continuamente como una función de la temperatura y/o del tiempo. Los métodos de termogravimetría comúnmente usados son: i) el isotérmico, en el cual la masa es medida como una función del tiempo manteniendo una temperatura constante; ii) el dinámico, en el cual la muestra es calentada en un ambiente cuya temperatura es cambiada en una manera predeterminada, preferentemente de manera lineal.

En el método dinámico, la curva experimental de cambio en masa contra temperatura es llamada termograma y provee información concerniente a la estabilidad térmica y composición de la muestra inicial, la estabilidad y composición de cualquier compuesto intermedio que se pueda formar y la composición del residuo (si es que lo hay).

En un termograma, se pueden identificar dos temperaturas características: la temperatura inicial o de descomposición, que es la temperatura a la cual el cambio en masa alcanza una magnitud tal que la balanza puede detectarla; y la temperatura final, que es la temperatura a la cual la acumulación del cambio de masa alcanza su valor máximo, correspondiendo al fin de la reacción.

La estabilidad térmica en términos generales indica la habilidad de una sustancia a mantener sus propiedades sin cambio durante el calentamiento.

Sin embargo, la estabilidad necesita ser considerada en términos del ambiente a ser impuesto sobre el material. Así la termogravimetría es una técnica muy útil para estudiar la habilidad de un material para mantener sus propiedades durante el calentamiento bajo una gran variedad de condiciones.

II.2.1.6 Solubilidad

Este concepto se manejó ampliamente en el capítulo I, sección I.3.2.2

De acuerdo a lo estudiado en el capítulo I, podemos observar que la solubilidad puede ser aplicada como un método de análisis rápido, para mostrar físicamente si un reactivo contiene impurezas o no, y obtener datos cuantitativos acerca de la cantidad que posee.

II.3 CARACTERIZACIÓN

II.3.1 Solubilidad de TMA-P, TMA-C, MDI-P y MDI-C.

Para la presente investigación la SOLUBILIDAD, será la primera técnica de análisis utilizada para el estudio de las materias primas, esto es, por su fácil aplicación.

El método experimental consiste en:

1. Verificar su estado físico.

Tabla II.3 Diferencias en la apariencia física entre monómeros puros e industriales.

Monómero	Proveedor	Apariencia física	Diferencias físicas
TMA-P	Aldrich	Hojuelas blancas	No existen (son idénticas en apariencia)
TMA-C	Industrial	Hojuelas blancas	
MDI-P	Aldrich	Hojuelas ligeramente amarillas	Existen muchas diferencias en su apariencia
MDI-C	Industrial	Gránulos muy amarillos	

2. Realizar pruebas de solubilidad de los monómeros TMA-P, TMA-C, MDI-P y MDI-C, en diferentes tipos de disolventes:

Tabla II.4 Pruebas de Solubilidad a los monómeros puros e industriales.

Monómero	Disolventes							
	DMSO		DMAc		CHCl ₃	NMP	Etanol	Metanol
TMA-P	+		+		-	+	+	+
TMA-C	+		+		-	+	+	+
MDI-P	+/-	+↑	+/-	+↑	+	+	-	-
MDI-C	+/-	+↑	+/-	+↑	+↓	+	-	-
+ Soluble; - Insoluble; +/- Hinchado; +↓ Soluble con pequeños precipitados: +↑ Soluble con calentamiento								
El experimento se realizó a temperatura ambiente en tubos de ensaye y pequeñas cantidades tanto de monómero como de disolvente.								

3. Verificar visualmente que se disuelva todo el monómero sin percibir precipitado alguno (Tabla II.4).
4. Escoger el disolvente adecuado para realizar el análisis cuantitativamente.

De acuerdo con los resultados de solubilidad del punto 2, los disolventes que se utilizarán son:

Monómero	Disolvente
TMA-P	DMSO
TMA-C	
MDI-P	CHCl ₃
MDI-C	
Este resultado nos ayudó también para escoger el disolvente adecuado para las muestras que se correrán en RMN.	

5. Pesar cierta cantidad de monómero y diluirlo en un determinado volumen del disolvente para determinar la cantidad de sólidos precipitados.

Tabla II.5 Cuantificación del por ciento de impurezas mediante Solubilidad.

	MONÓMEROS			
	TMA-P	TMA-C	MDI-P	MDI-C
W ₁ (g)	2	2	2	2
W ₂ (g)	0.8112	0.8122	0.8128	0.8106
W ₃ (g)	0.8181	0.8195	0.82	0.8808
DMSO (ml)	200	200	--	--
CHCl ₃ (ml)	--	--	200	200
%insolubles	0.345	0.365	0.36	3.506
%Pureza	99.655	99.635	99.64	96.494
$\% \text{Insolubles} = \frac{W_3 - W_2}{W_1} \quad \text{donde:}$ <p>W₁: muestra de monómero en gramos W₂: peso del papel filtro W₃: peso del papel filtro + precipitado (secados a vacío a 22 inHg vac y a 40°C -en caso del MDI- y 150°C -en caso del TMA- por un tiempo de cinco horas)</p> <p>%Pureza = 100% - %Insolubles</p> <p>Todos los resultados son promedio de 4 repeticiones del mismo experimento.</p>				

Inmediatamente después, cada una de las materias primas fue caracterizada por FT-IR, RMN¹H y RMN¹³C de estado sólido; DSC y TGA con el fin de verificar si los valores expuestos en la Tabla II.1 corresponden a los obtenidos experimentalmente.

II.3.2 TMA-P

La Figura II.2 muestra el espectro IR del TMA-P tomado en pastilla de KBr. Sus datos se presentan a continuación: 3600(w), 3102(sb), 1863(s), 1780(s), 1718(s), 1492(w), 1407(s), 1348(w), 1230-1260(s), 1172(s), 1124-1107(s), 925(s), 889(m), 721(s).

La Figura II.3 muestra el espectro de RMN¹H en (CD₃)₂SO, las asignaciones de los picos de absorción se presentan a continuación. δ: 13.746(1H, s, OH), 8.445(1H, dd, J = 7.95Hz y 1.35Hz, H²), 8.363(1H, dd, J = 1.5Hz y 0.9Hz, H³), 8.1645(1H, dd, J = 7.8Hz y 0.9Hz, H⁴)

La Figura II.4 muestra el espectro de RMN¹³C en (CD₃)₂SO, las asignaciones de los picos de absorción se presentan a continuación. δ: 165.37 (C¹), 162.514 (C²), 162.456 (C³), 137.734 (C⁷), 136.51 (C⁶), 134.514 (C⁴), 131.906 (C⁹), 125.686 (C⁸), 125.219 (C⁵).

La Figura II.5 muestra la curva de TGA para medir la estabilidad térmica del monómero TMA-P. En dicha curva se observa que el monómero es estable hasta una temperatura de 165°C, a mayor temperatura sólo presenta una región de pérdida de peso gradual de alrededor del 99.55%. Esta pérdida en peso se debe a la descomposición gradual del compuesto orgánico. La tendencia de dicha curva en la que sólo se observa una región nos da a entender que el monómero se encuentra libre de impurezas.

La Figura II.6 muestra la curva de DSC para TMA-P. En ella se observa que el reactivo puro absorbe calor de 164.69°C a 170.29°C, temperatura necesaria para el cambio de fase de sólido a líquido, esto es, la estructura del monómero abandona sus arreglos ordenados para moverse libremente en ese rango de temperaturas.

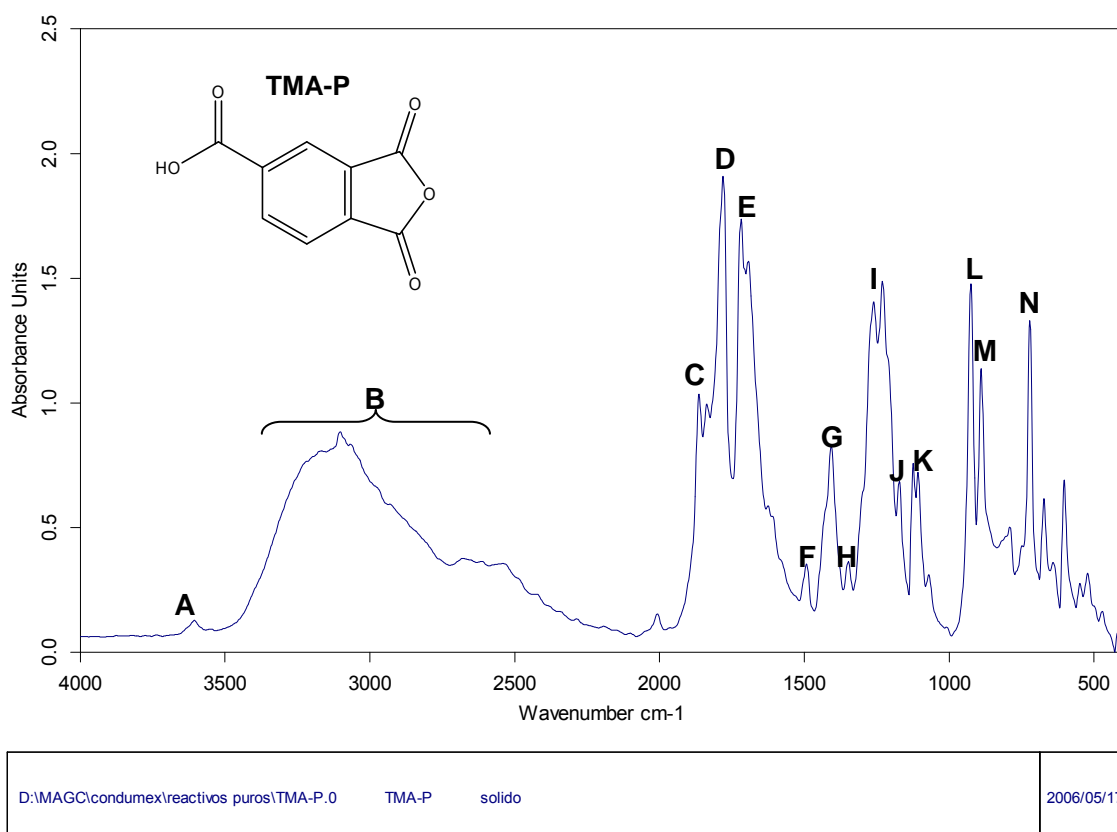


Figura II.2 Espectro IR del TMA-P en el rango espectral de 4000-400cm⁻¹

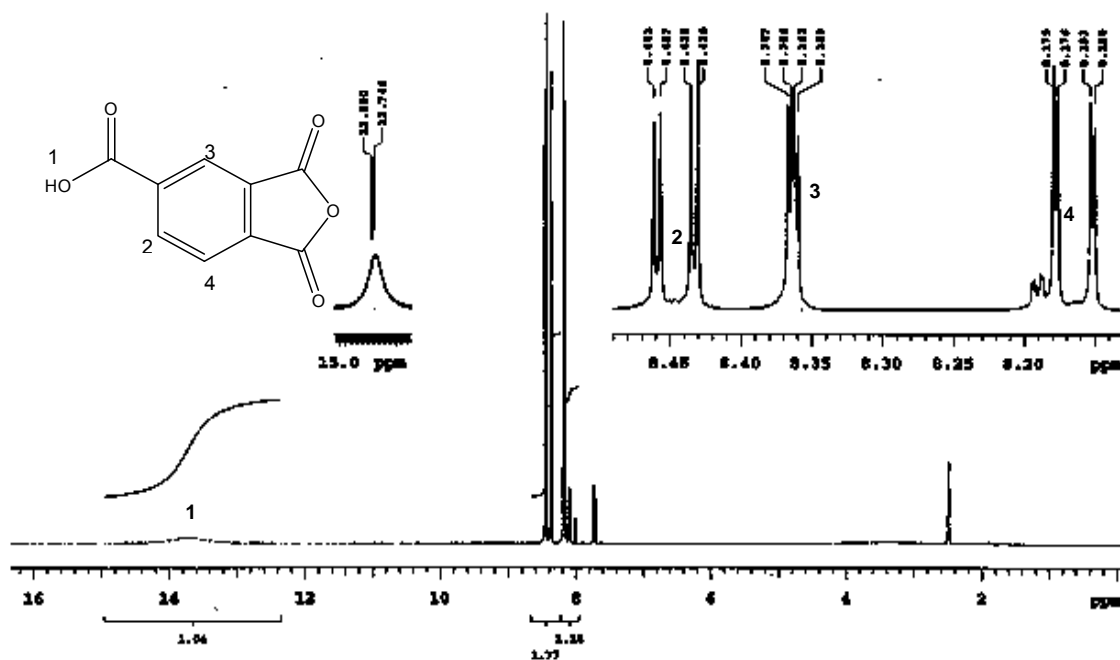


Figura II.3 Espectro RMN¹H (300MHz) del TMA-P en (CD₃)₂SO

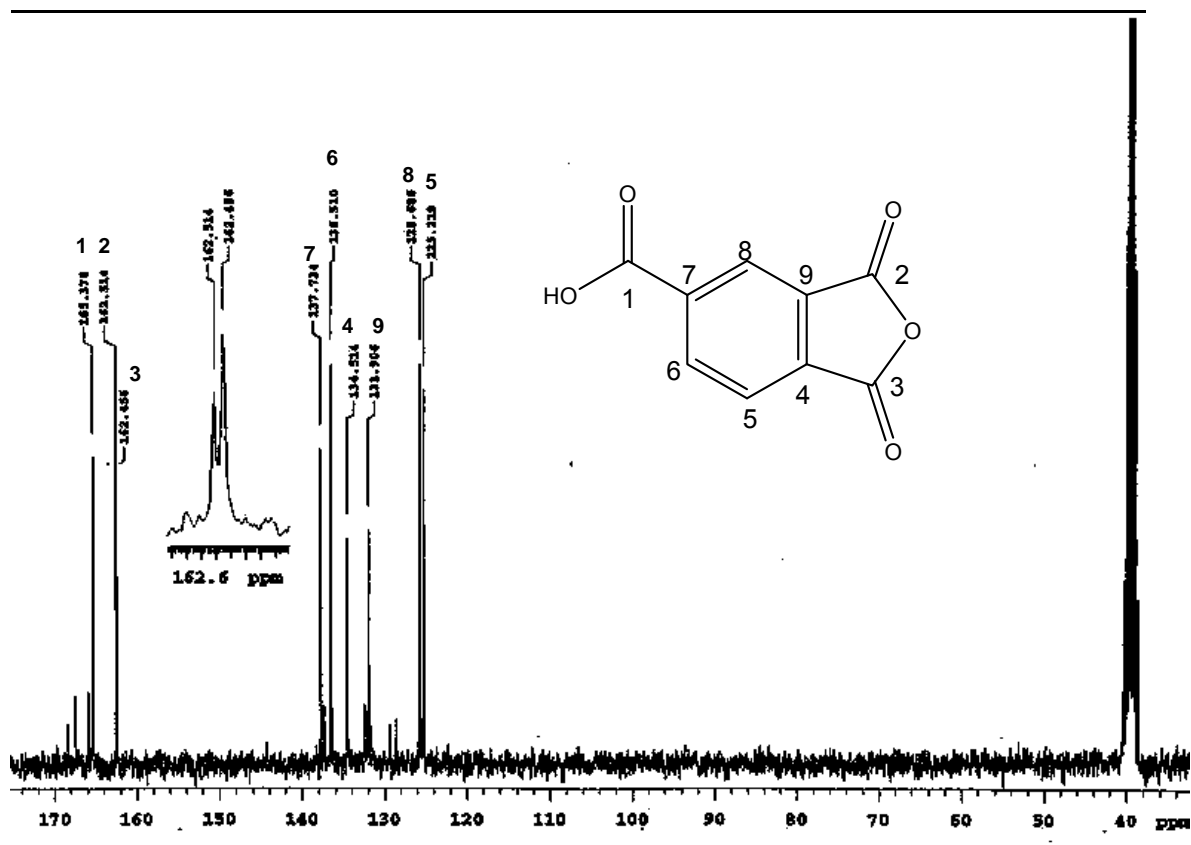


Figura II.4 Espectro $RMN^{13}C$ (75.4MHz) del TMA-P en $(CD_3)_2SO$

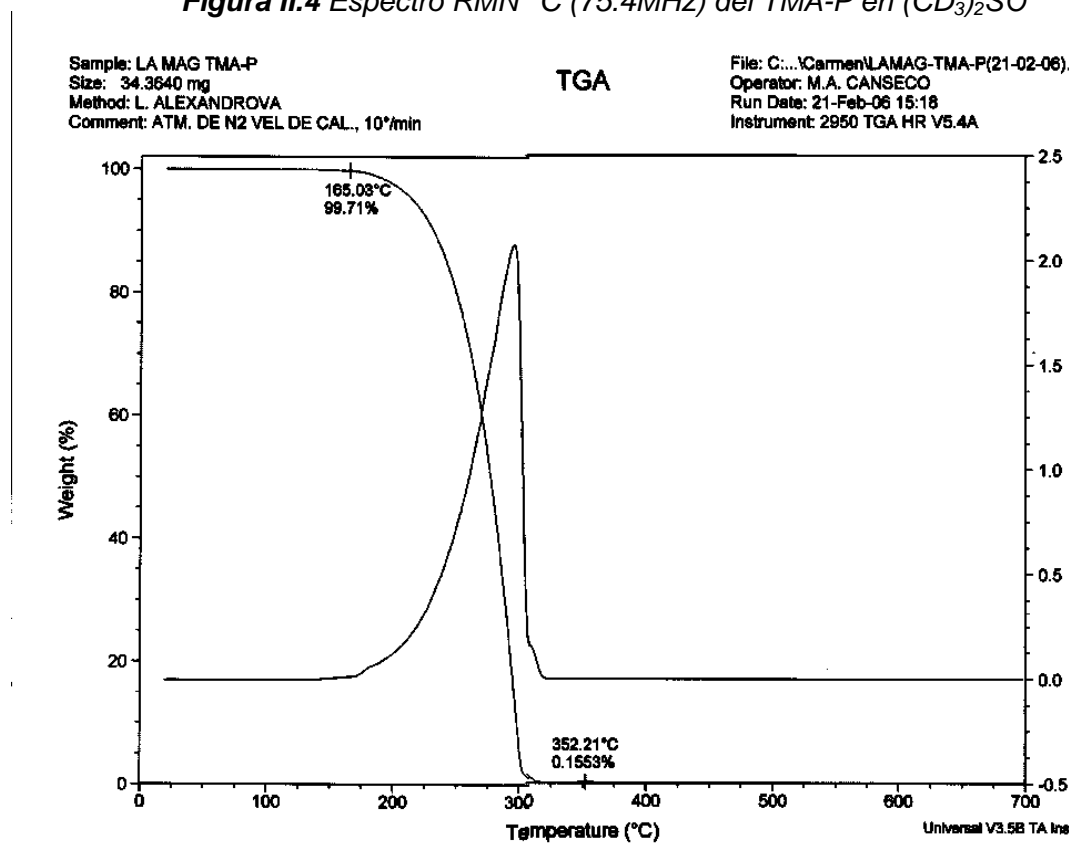


Figura II.5 Curva de TGA del monómero TMA-P

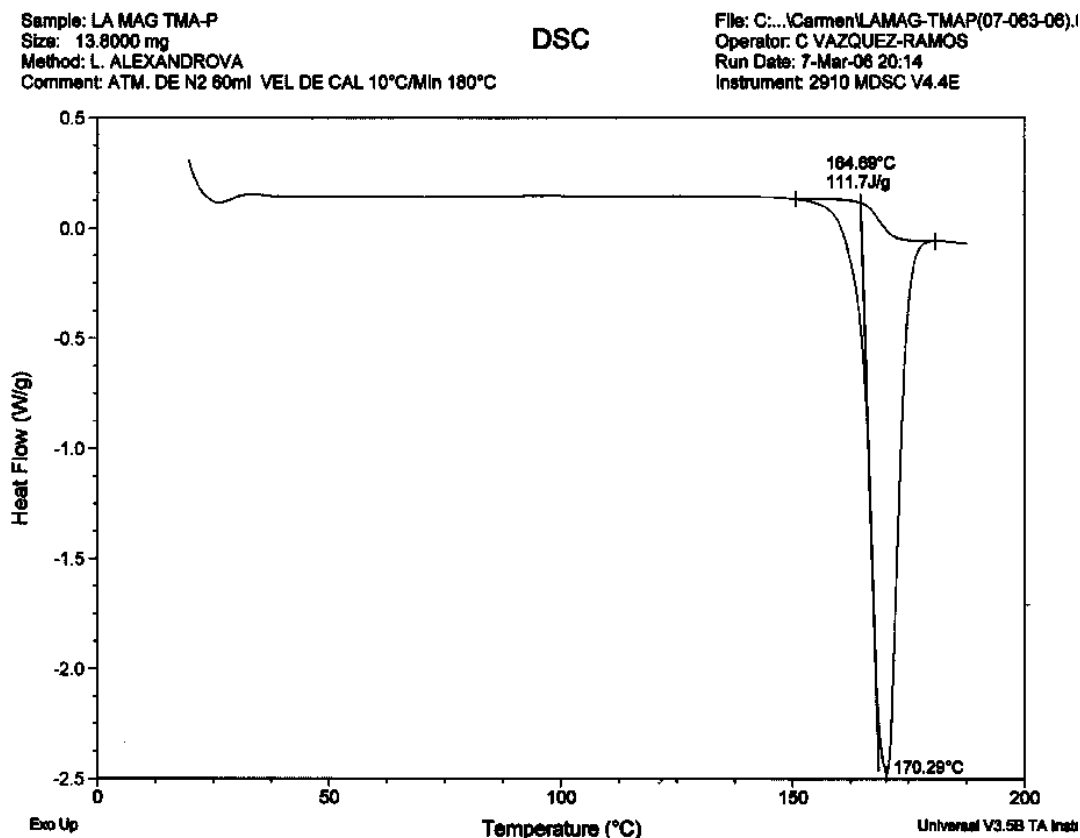


Figura II.6 Curva de DSC del monómero TMA-P

II.3.3 TMA-C

La Figura II.7 muestra el espectro IR del TMA-C tomado en pastilla KBr. Sus datos se presentan a continuación: 3600(w), 3102(sb), 1862(s), 1784(s), 1719(s), 1495(w), 1408(s), 1349(w), 1231-1262(s), 1173(s), 1126(s), 926(s), 890(m), 723(s).

La Figura II.8 muestra el espectro de RMN¹H en (CD₃)₂SO, las asignaciones de los picos de absorción se presentan a continuación. δ : 13.685(1H, s, OH), 8.4475(1H, dd, J = 7.8Hz y 1.5Hz, H²), 8.366(1H, dd, J = 1.35Hz y 0.75Hz, H³), 8.1665(1H, dd, J = 7.8Hz y 0.9Hz, H⁴). Como se obtuvieron resultados muy parecidos en las asignaciones de los picos de absorción de RMN¹H de TMA-P respecto a TMA-C, no fue necesario el espectro de RMN¹³C, porque las señales muy seguramente saldrán equivalentes.

La Figura II.9 muestra la curva de TGA para medir la estabilidad térmica del monómero TMA-C. En dicha curva se observa que el monómero es estable hasta una temperatura de 159.5°C, a mayor temperatura sólo presenta una región de pérdida de peso gradual de alrededor del 99.63%. Esta pérdida en peso se debe a la descomposición gradual del compuesto orgánico.

La tendencia de dicha curva en la que sólo se observa una región nos da a entender que el monómero se encuentra libre de impurezas.

La Figura II.10 muestra el termograma DSC para TMA-C. En ella se observa que el reactivo industrial absorbe calor de 164.4°C a 167.46°C, temperatura necesaria para el cambio de fase de sólido a líquido, esto es, la temperatura de fusión.

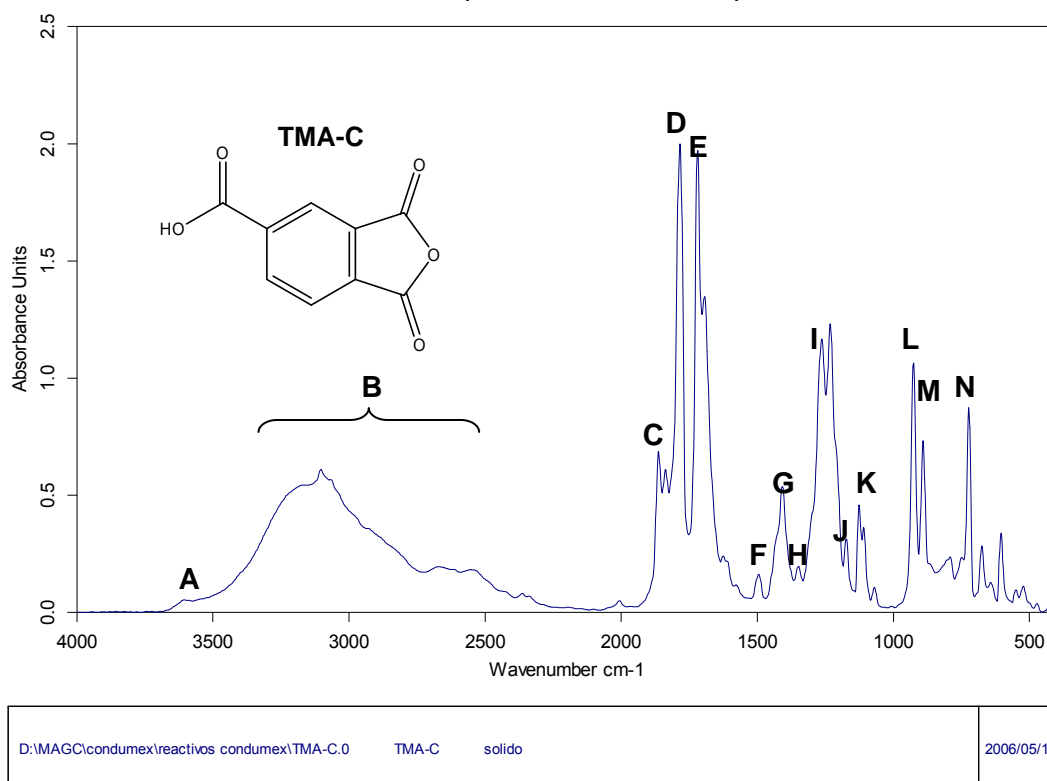


Figura II.7 Espectro IR del TMA-C en el rango espectral de 4000-400 cm^{-1}

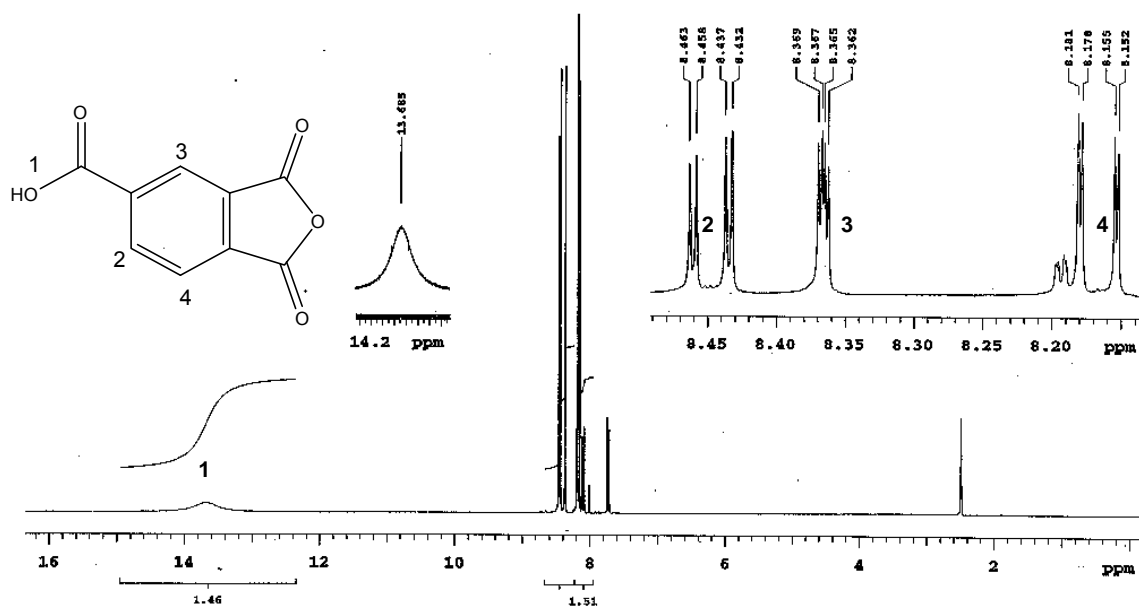


Figura II.8 Espectro RMN^1H (300MHz) del TMA-C en $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$

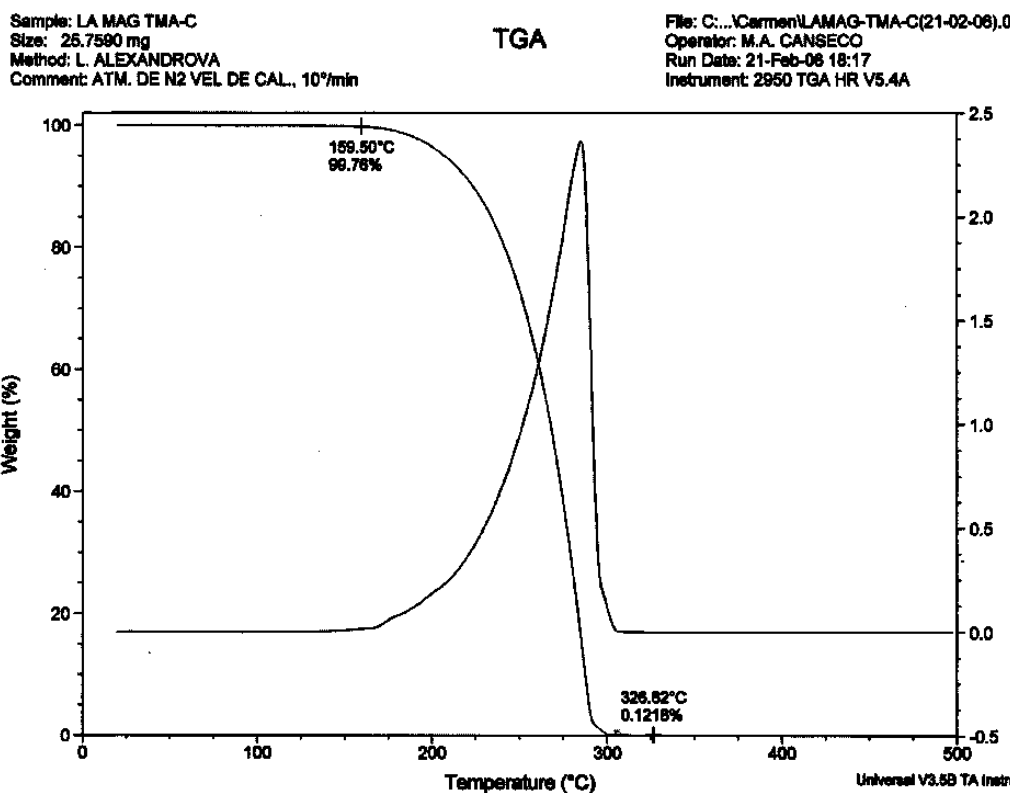


Figura II.9 Curva de TGA del monómero TMA-C

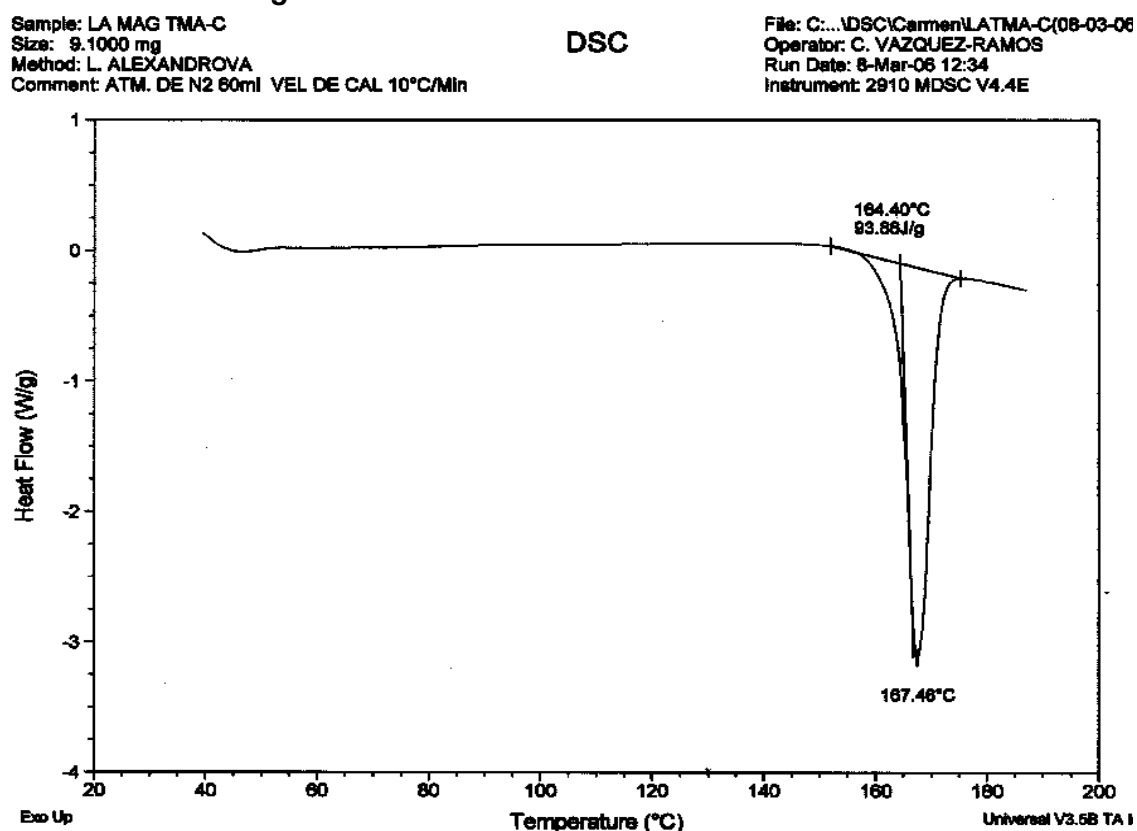


Figura II.10 Curva de DSC del monómero TMA-C

II.3.4 MDI-P

Para la obtención del espectro de IR -Figura II.11- correspondiente al MDI-P, fue tomado en pastilla de KBr.

La Figura II.11 muestra el espectro IR del MDI-P y sus datos se presentan a continuación: 2277(sb), 1606(m), 1575(m), 1520(s), 1376(w), 1103(w), 1014(w), 858(m), 804(s), 752(w), 691(w), 615(m), 560(s), 498(w).

La Figura II.12 muestra el espectro de RMN¹H en CDCl₃, las asignaciones de los picos de absorción se presentan a continuación. δ : 7.091(4H, d, J = 8.4Hz, H¹), 6.998(4H, d, J = 8.4Hz, H²), 3.908(2H, s, CH).

La Figura II.13 muestra el espectro de RMN¹³C en CDCl₃, las asignaciones de los picos de absorción se presentan a continuación. δ : 138.29 (C⁵), 131.541 (C²), 129.907 (C⁴), 124.792 (C³), 117.020 (C¹), 40.644 (C⁶).

La Figura II.14 muestra la curva de TGA para medir la estabilidad térmica del monómero MDI-P. En dicha curva se observa que el monómero es estable hasta una temperatura de 143.24°C, a mayor temperatura sólo presenta una región de pérdida de peso gradual de alrededor del 86.41%. Esta pérdida en peso se debe a la descomposición gradual del compuesto orgánico. La tendencia de dicha curva en la que sólo se observa una región nos da a entender que el monómero se encuentra al libre de impurezas.

La Figura II.15 muestra la curva de DSC para MDI-P. En ella se observa que el reactivo puro absorbe calor en el rango de temperaturas de entre 44.31 y 49.6°C necesarias para el cambio de fase de sólido a líquido -punto de fusión-.

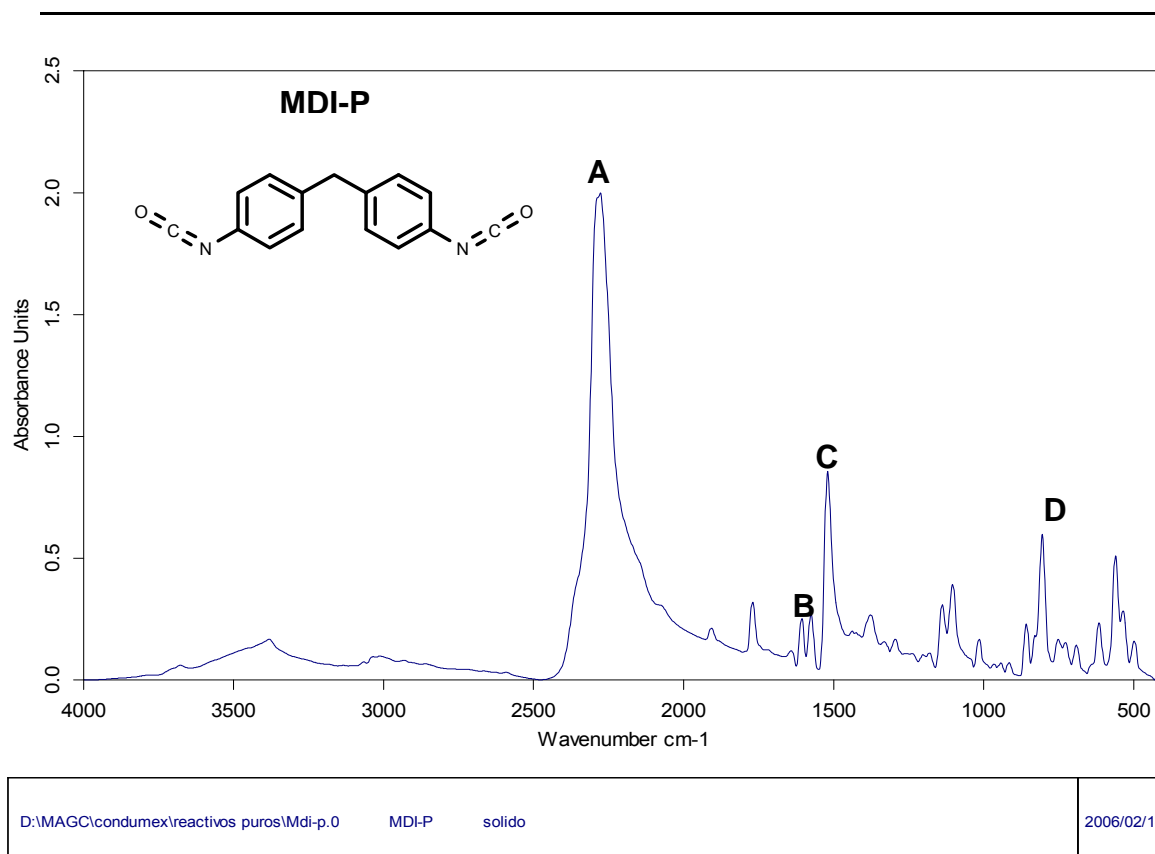


Figura II.11 Espectro IR de MDI-P en el rango espectral de 4000-400cm⁻¹

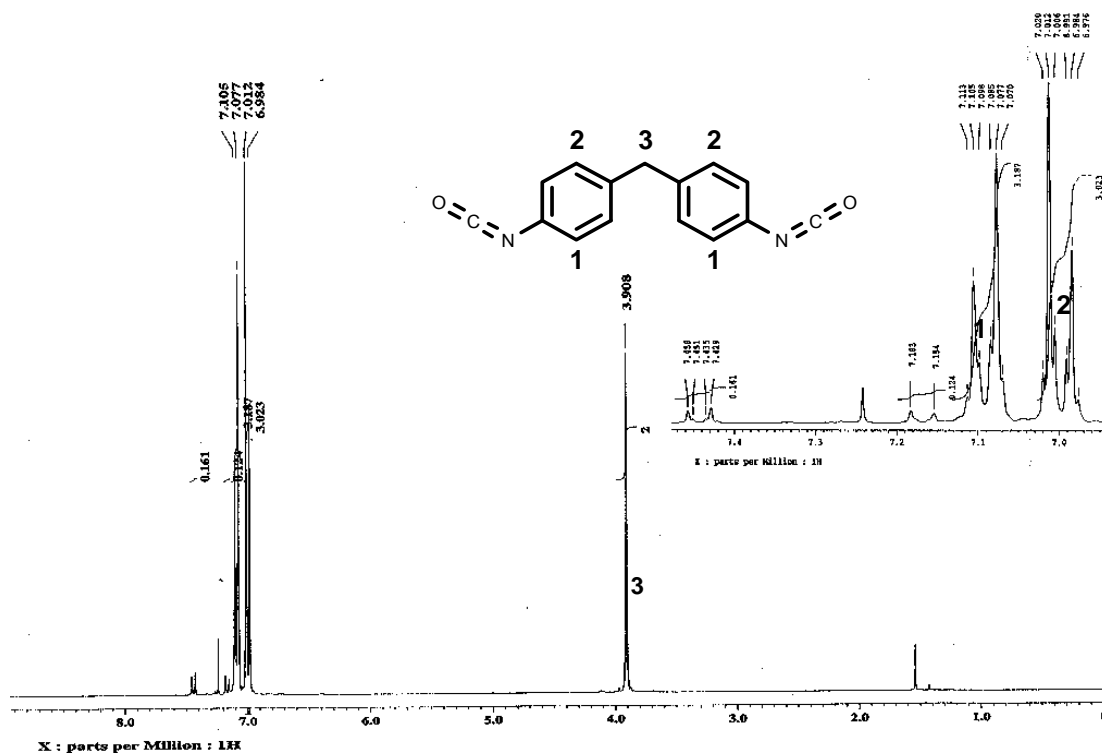


Figura II.12 Espectro RMN¹H (300MHz) del MDI-P en CDCl₃

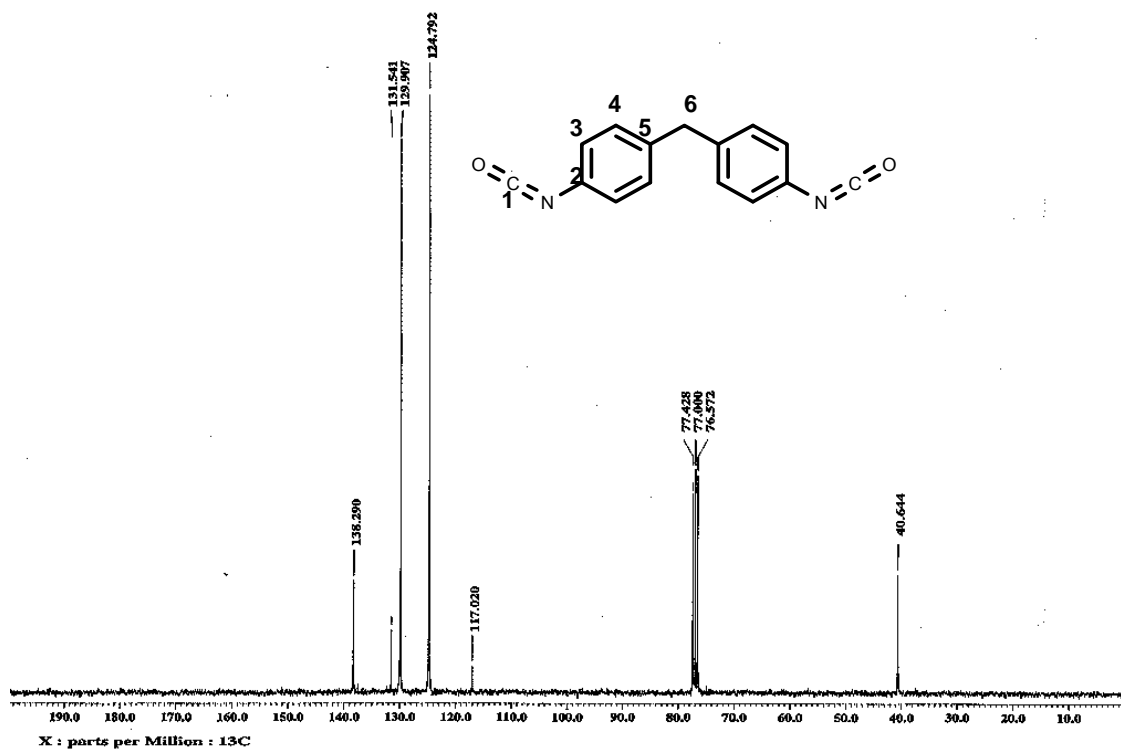


Figura II.13 Espectro RMN¹³C (300MHz) del MDI-P en CDCl₃

Sample: LA MAG MDI-P
 Size: 25.8740 mg
 Method: L. ALEXANDROVA
 Comment: ATM. DE N2 VEL DE CAL., 10°/min ISO 400°

TGA

File: C:\...Carmen\LAMAG-MDI-P(22-02-06)
 Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS
 Run Date: 22-Feb-06 11:15
 Instrument: 2950 TGA HR V5.4A

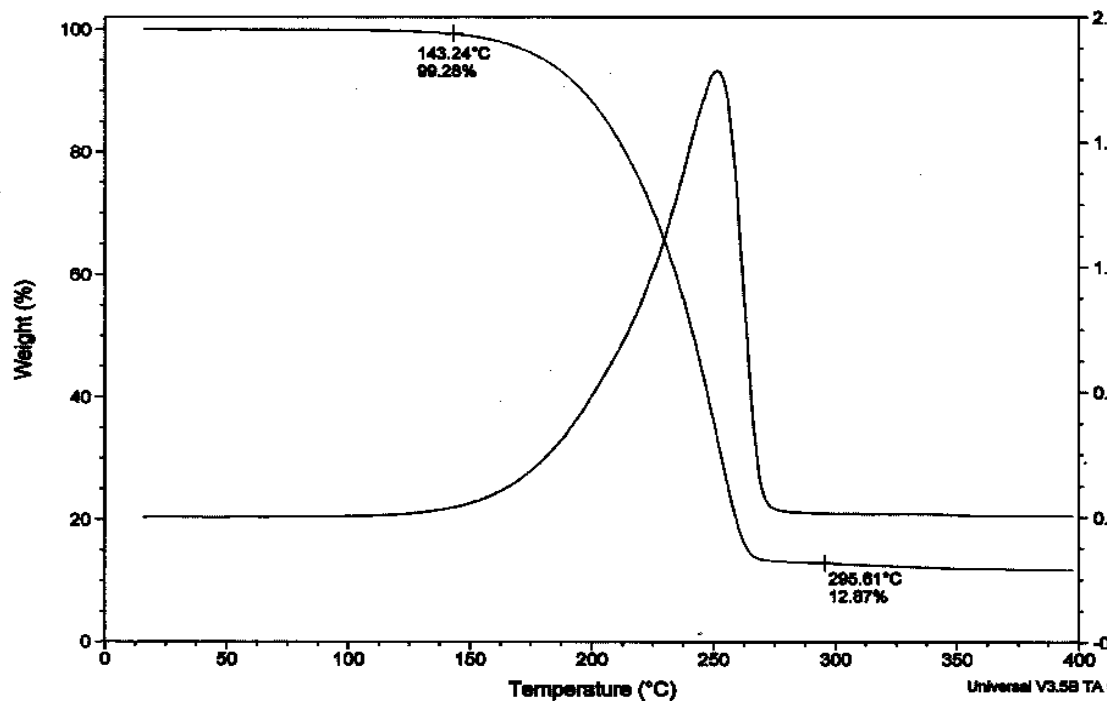


Figura II.14 Curva de TGA del monómero MDI-P

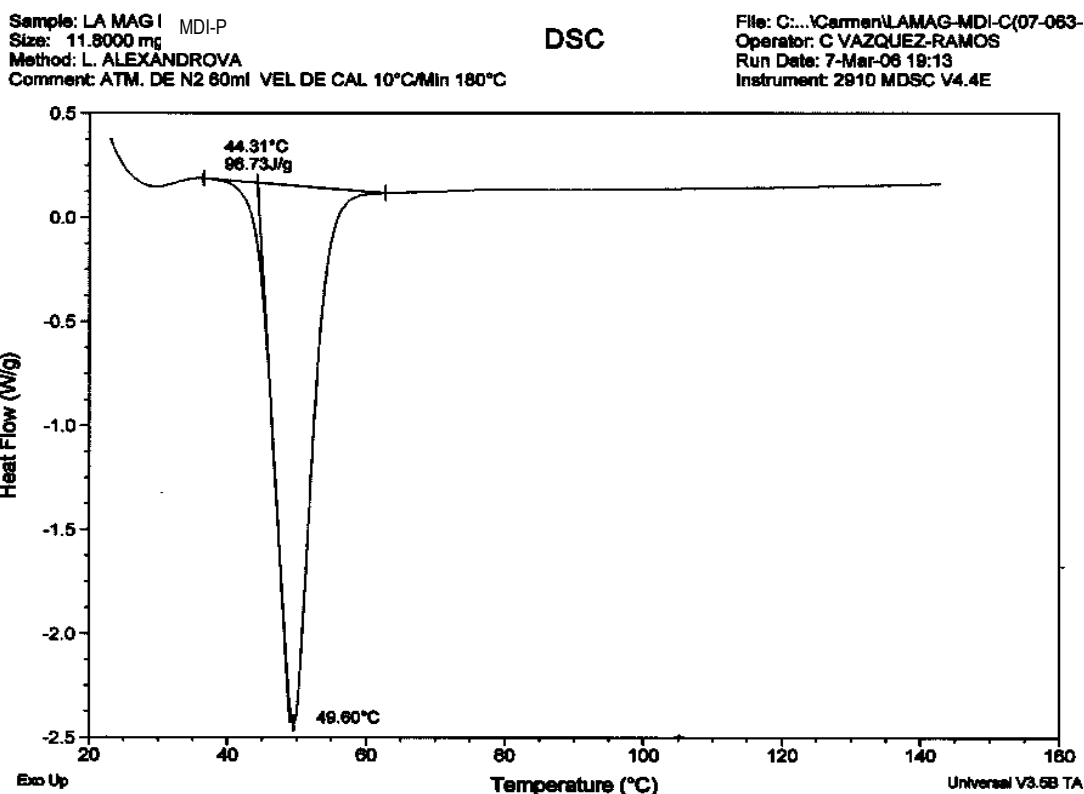


Figura II.15 Curva de DSC del monómero MDI-P

II.3.5 MDI-C

La Figura II.16 muestra el espectro IR del MDI-C tomado en pastilla de KBr. Sus datos se presentan a continuación: 2250-2277(sb), 1605(m), 1576(m), 1520(s), 1139(w), 1104(w), 858(m), 805(s), 751(w), 691(w), 616(m), 561(s).

La Figura II.17 muestra el espectro de RMN¹H en CDCl₃, las asignaciones de los picos de absorción se presentan a continuación. δ : 7.092(4H, d, J = 8.4Hz, H¹), 6.999(4H, d, J = 8.1Hz, H²), 3.909(2H, s, CH).

La Figura II.18 muestra el espectro de RMN¹³C en CDCl₃, las asignaciones de los picos de absorción se presentan a continuación. δ : 138.29 (C⁵), 131.541 (C²), 129.907 (C⁴), 124.792 (C³), 117.020 (C¹), 40.644 (C⁶).

La Figura II.19 muestra la curva de TGA para medir la estabilidad térmica del monómero MDI-C. En dicha curva se observa que el monómero es estable hasta una temperatura de 142.47°C, a mayores temperaturas presenta dos distintas regiones de pérdida de peso, en la primera región ocurre una pérdida gradual en peso de alrededor del 88.4% asociada a la descomposición gradual del compuesto orgánico.

En la segunda región cerca del 1.871% del peso es perdido entre los 300.14 y 372.66°C, que representa la descomposición de la impureza en el compuesto orgánico.

La Figura II.20 muestra el termograma de DSC para MDI-C. En este se observa que el reactivo industrial absorbe calor en dos rangos de temperatura uno ubicado entre 45.79 y 51.11°C, y el otro entre 65 y 67.47°C de temperatura necesaria para el cambio de fase de sólido a líquido -temperatura de fusión-.

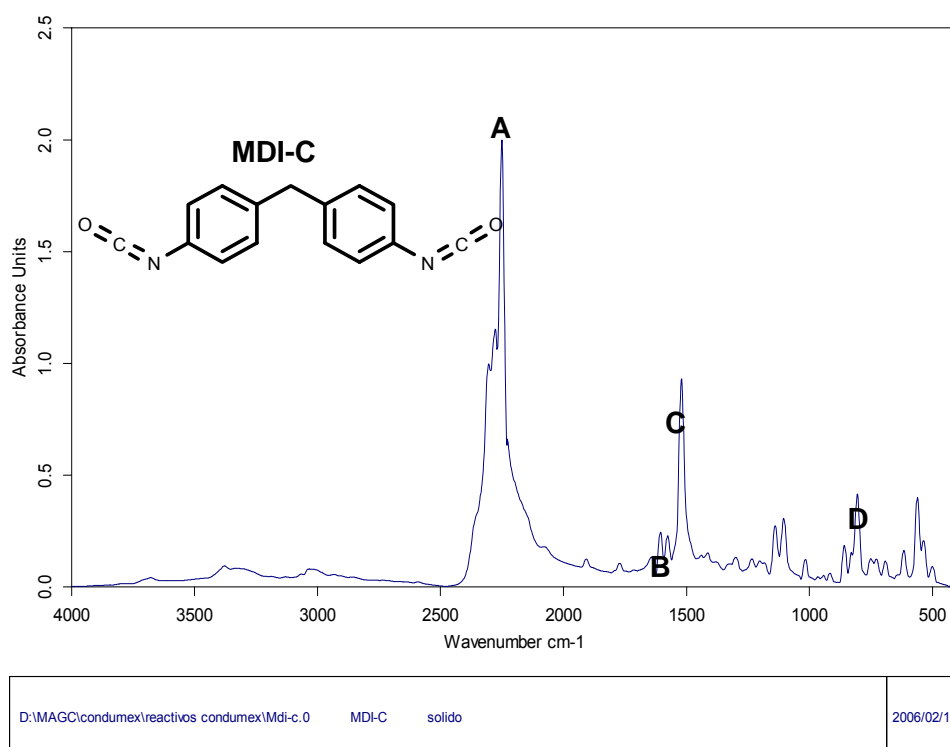


Figura II.16 Espectro IR de MDI-C en el rango espectral de 4000-400cm⁻¹

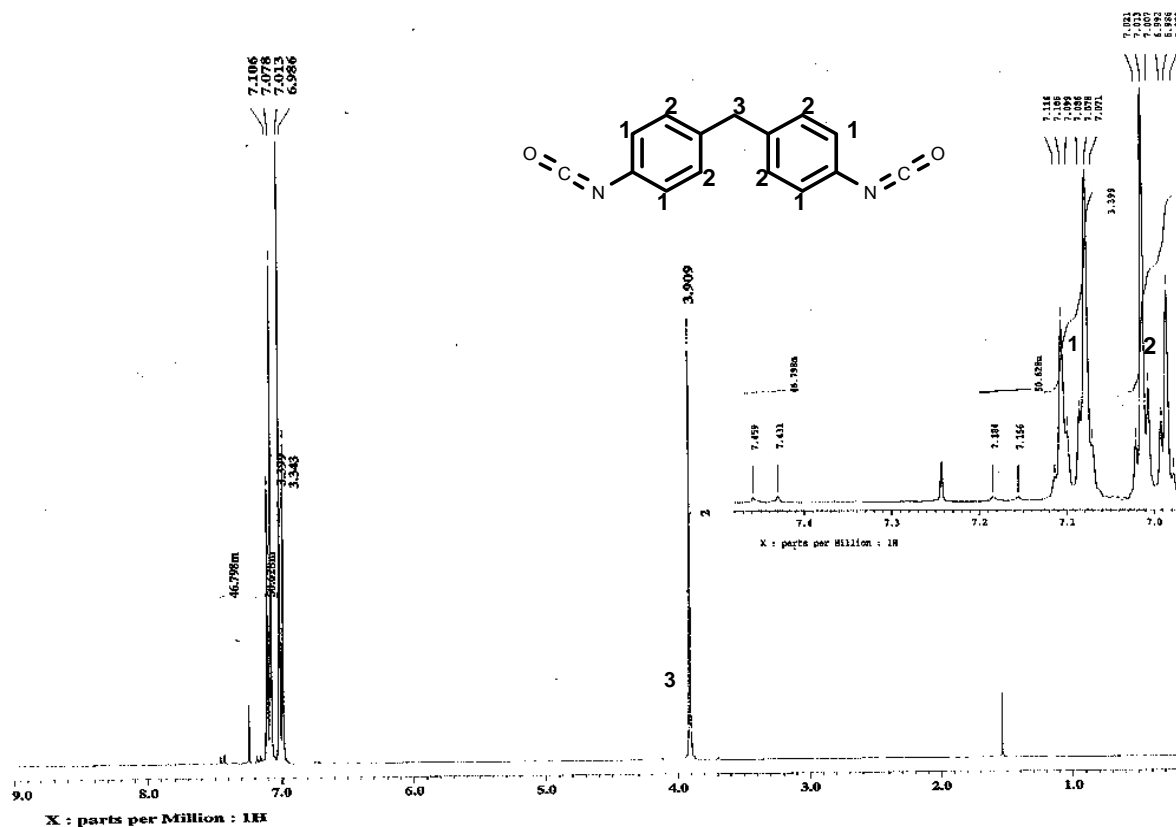


Figura II.17 Espectro RMN¹H (300MHz) del MDI-C en CDCl₃

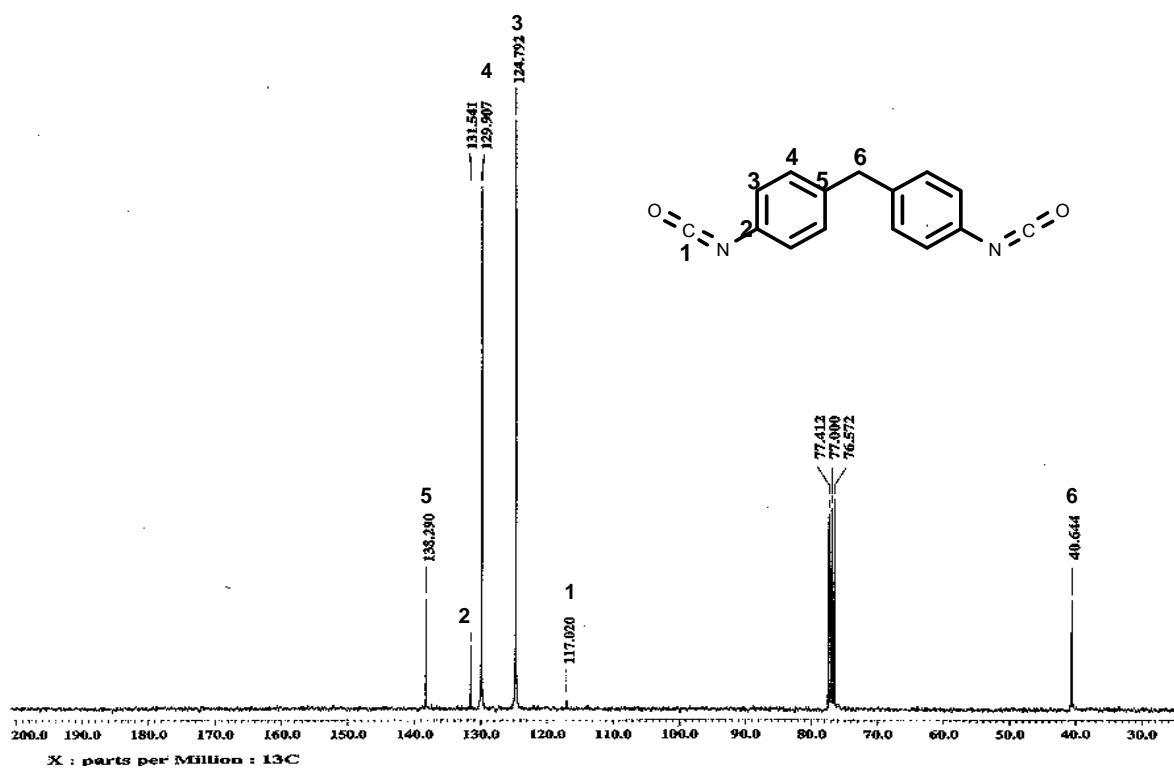


Figura II.18 Espectro RMN¹³C (300MHz) del MDI-C en CDCl₃

Sample: LA MAG MDI-C
 Size: 33.3660 mg
 Method: L. ALEXANDROVA
 Comment: ATM. DE N2 VEL DE CAL., 10*/min

TGA

File: C:\...Carmen\LAMAG-MDI-C(21-02-08).
 Operator: M.A. CANSECO
 Run Date: 21-Feb-08 20:15
 Instrument: 2950 TGA HR V6.4A

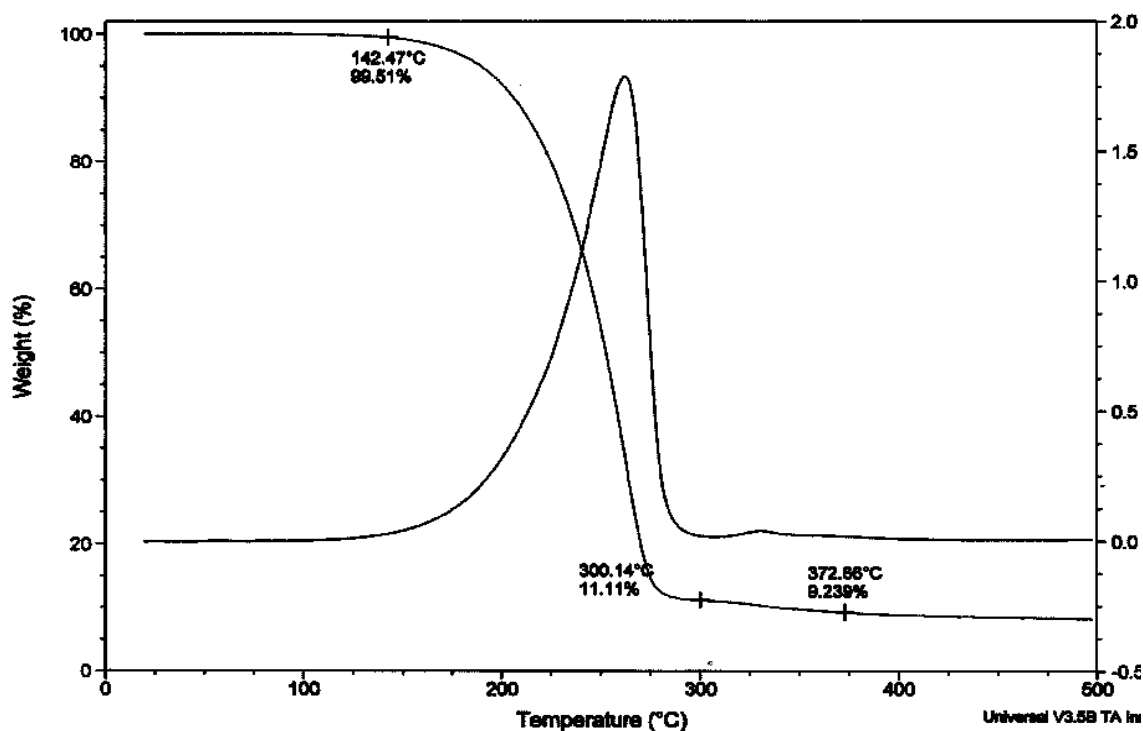


Figura II.19 Curva de TGA del monómero MDI-C

Sample: LA MAG MDI-C
 Size: 9.6000 mg
 Method: L. ALEXANDROVA
 Comment: ATM. DE N2 60ml VEL DE CAL 10°C/Min 200°C

DSC

File: C:\...Carmen\LAMAG-MDI-P(07-08)
 Operator: C VAZQUEZ-RAMOS
 Run Date: 7-Mar-08 18:35
 Instrument: 2910 MDSC V4.4E

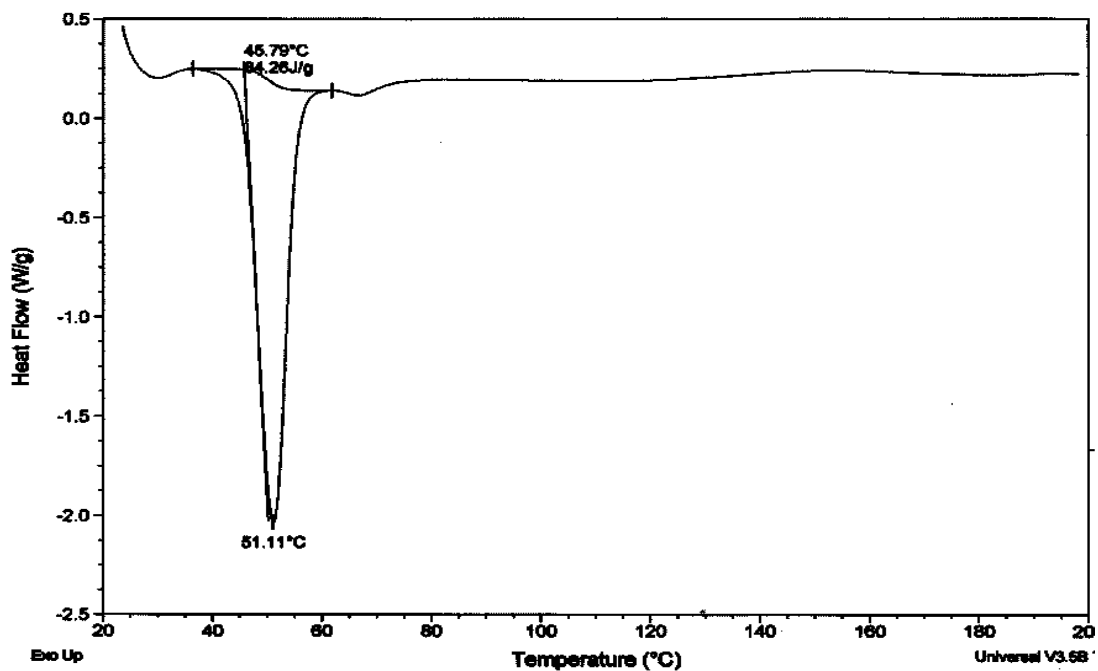


Figura II.20 Curva de DSC del monómero MDI-C

II.4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La discusión de resultados se abordará de acuerdo a la secuencia experimental, es decir, desde la caracterización en solubilidad hasta la determinación de sus propiedades térmicas.

Hay que remarcar que el objetivo del presente capítulo es desmentir o confirmar los datos expuestos en la Tabla II.1

II.4.1 TMA-P vs TMA-C.

El anhídrido trimelítico fue caracterizado por diferentes técnicas, la más sencilla por su fácil aplicación fue la solubilidad.

De acuerdo con los datos obtenidos y expuestos en la Tabla II.3, ya podemos tener una idea de que los anhídridos -puro e industrial- no difieren físicamente, pero no podemos afirmar todavía de que se trate de la misma sustancia.

Posteriormente al realizar disoluciones del TMA -puro e industrial- con diferentes disolventes, podemos observar que es perfectamente soluble en etanol y metanol -disolventes polares próticos, con $\epsilon = 24.6, 32.7$ respectivamente-, lo que hace pensar que como el anhídrido presenta en su estructura el grupo funcional ácido, éste tiende a formar dímeros mediante puentes de hidrógeno, Figura II.21.

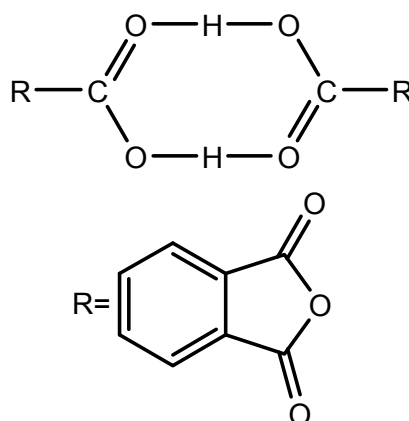


Figura II.21 Dímero formado mediante puentes de hidrógeno.

El metanol y etanol tienen la fuerza suficiente para romper los puentes de hidrógeno de los dímeros de ácidos carboxílicos. En otras palabras, cuentan con la suficiente ionicidad para poder vencer las interacciones dipolo-dipolo de los puentes de hidrógeno. Y por lo tanto, tienen alto poder de solvatación funcionando como un fuerte aislante ante los solutos iónicos o muy polares disminuyendo sus atracciones. Por lo que se confirma que el TMA tiene alta polaridad.

Pero hay que tener en cuenta que cuanto mayor sea la solvatación (solvatación fuerte), la reacción química entre reactivos será más lenta debido a que el disolvente los está separando ó aislando perfectamente.

Por fortuna, el TMA también es soluble en NMP, DMSO y DMAc -disolventes polares apróticos, con $\epsilon = 32, 46.7, 36$ respectivamente-, recuerde que estos disolventes favorecen la reacción de sustitución nucleofílica, solvatando a los cationes y dejando más o menos libres a los aniones para permitir la reacción. Esto pudo hacerse posible gracias a que el monómero presenta alta polaridad.

Obviamente, por lo anteriormente discutido es de esperarse que el TMA-C y TMA-P no fueran solubles en cloroformo -disolvente aprótico no polar, con $\epsilon = 4.81$ - ya que estos reactivos son polares.

Por otro lado, la solubilidad ayudó a cuantificar el porcentaje de probables impurezas en el reactivo. Con los valores expuestos en la Tabla II.5 se puede afirmar que se trata de reactivos sin impurezas ya que el por ciento de insolubles es mínimo: TMA-P = 0.365% y TMA-C =0.345%.

El TMA -puro e industrial- también fue caracterizado por espectroscopía IR, poderosa herramienta para el estudio de compuestos orgánicos identificando los grupos funcionales mediante sus picos de absorción característicos. En la Figura II.22, se muestra una comparativa de los espectros de absorción IR TMA-P vs TMA-C.

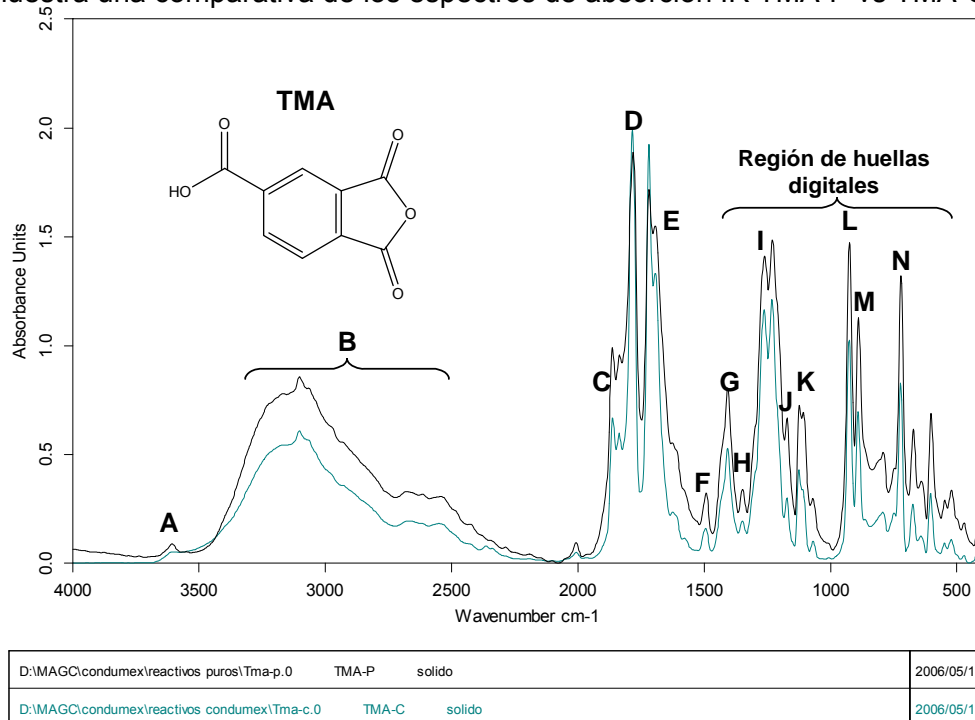


Figura II.22 Espectros de absorción IR TMA-P vs TMA-C.

Un análisis detallado de los picos característicos de absorción IR -Tabla II.6- nos revela claramente la existencia de los mismos grupos funcionales para ambos anhídridos. Tomando como referencia la sección II.2.1.2, en donde se certifica que cuando dos moléculas presentan las mismas absorciones (posición e intensidad) en la región de huellas digitales además de ser equivalentes en la región del grupo funcional, ya se puede afirmar con toda certeza de que se trata de la misma molécula. Sin embargo, se verificará esta información con la ayuda de las espectroscopias RMN¹H y RMN¹³C.

Además se confirmó por FT-IR la hipótesis propuesta por la técnica de solubilidad, de la existencia de dímeros formados por puentes de hidrógeno entre los grupos funcionales ácidos, por los siguientes picos característicos:

- La presencia de la banda ancha de absorción correspondiente a los modos de vibración elongación de OH, la cual se localiza en 3102cm⁻¹.
- La banda fuerte de deformación de OH en 1407cm⁻¹.
- La banda intensa de absorción correspondiente a los modos de vibración elongación de C-O, la cual se localiza de 1230-1260cm⁻¹.
- La banda media de deformación de OH en 890cm⁻¹.

Tabla II.6 Picos característicos de absorción IR para TMA-P vs TMA-C

		Número de onda, cm ⁻¹	Intensidad de absorción; s, m, w, sb.	Asignación	Grupo funcional
A	TMA-P	3600	w	ν(OH)	ácido carboxílico como monómero
	TMA-C	3600			
B	TMA-P	3102	sb	ν(OH)	ácido carboxílico como dímero
	TMA-C	3102			
C	TMA-P	1863	s	ν(C=O)	anhídrido cíclico
	TMA-C	1862			
D	TMA-P	1780	s	ν(C=O)	anhídrido cíclico
	TMA-C	1784			
E	TMA-P	1718	s	ν(C=O)	ácido carboxílico
	TMA-C	1719			
F	TMA-P	1492	w	ν(C-C)	anillo aromático
	TMA-C	1495			
G	TMA-P	1407	s	δ(OH)	ácido carboxílico como dímero
	TMA-C	1408			

H	TMA-P	1348	w	$\delta(\text{OH})$	ácido carboxílico como monómero
	TMA-C	1349			
I	TMA-P	1230-1260	s	$\nu(\text{C-O})$	ácido carboxílico como dímero
	TMA-C	1231-1262			
J	TMA-P	1172	s	$\nu(\text{C-O})$	ácido carboxílico como monómero
	TMA-C	1173			
K	TMA-P	1124-1107	s	$\nu(\text{C-O})$	anhídrido cíclico
	TMA-C	1126			
L	TMA-P	925	s	$\nu(\text{C-O})$	anhídrido cíclico
	TMA-C	926			
M	TMA-P	889	m	$\delta(\text{OH})$	ácido carboxílico como dímero
	TMA-C	890			
N	TMA-P	721	s	$\delta(\text{OH})$	anillo aromático
	TMA-C	723			
ν : modo vibración elongación δ : modo vibración deformación					

El TMA-P y TMA-C caracterizado por RMN¹H y RMN¹³C demuestra ya con toda certeza que se trata del mismo reactivo.

De acuerdo con los resultados de RMN¹H, el TMA -puro e industrial- presenta en total cuatro protones. Como puede apreciarse en las Figuras II.3 y II.8, todos los protones son no equivalentes.

a) El protón del grupo ácido absorbe a campos bajos, 13.746 ppm, ya que es la parte de la molécula menos estable.

b) Los tres diferentes protones aromáticos que posee la molécula dan tres señales con acoplamiento espin-espin. Percibiéndose en el espectro como tres diferentes dobletes de dobletes, éstos se observan a 8.445-8.447 , 8.363-8.366 y 8.1645-8.1665 ppm correspondiendo sus posiciones a las reportadas en la Tabla II.2.

La división de cada una de las señales indica que los protones resuenan o se acoplan de la siguiente manera: el protón 2 se acopla con los protones vecinos 3 (en posición meta) y 4 (en posición orto), tales deducciones salen por la obtención de las constantes de acoplamiento del espectro: $J_{2,3} = 1.35\text{Hz}$ y $J_{2,4} = 7.95\text{Hz}$; el protón 3 se acopla con los protones vecinos 2 (en posición meta) y 4 (en posición para) con las siguientes constantes de acoplamiento: $J_{3,2} = 1.5\text{Hz}$ y $J_{3,4} = 0.9\text{Hz}$.

El protón 4 se acopla con los protones vecinos 2 (en posición orto) y 3 (en posición para) con las siguientes constantes de acoplamiento: $J_{4,2} = 7.8\text{Hz}$ y $J_{4,3} = 0.9\text{Hz}$.

Como podemos apreciar para el TMA -puro e industrial- se dan los tres acoplamientos raramente vistos en RMN¹H. De los espectros de RMN¹³C (Figura II.4), la señal del carbono del grupo ácido se encuentra en 165.37 ppm, las señales de los carbonos acilo del grupo anhídrido se encuentran en 162.514 y 162.456 ppm; finalmente las señales de los carbonos aromáticos aparecen entre 125.219 y 137.734 ppm. Los resultados de RMN¹H y RMN¹³C se resumen en la Tablas II.7 y II.8.

Tabla II.7 Asignación de las señales de RMN¹H del monómero TMA.

Desplazamiento químico $\delta(\text{ppm})$	Integración	Multiplicidad	Constante de acoplamiento $J_{\text{H-H}}$ (Hz)	Asignación
13.75	1	s		OH ó H ¹
8.44	1	dd	7.95, 1.35	H ²
8.36	1	dd	1.5, 0.9	H ³
8.16	1	dd	7.8, 0.9	H ⁴

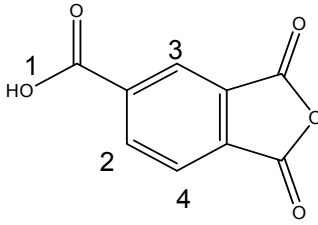
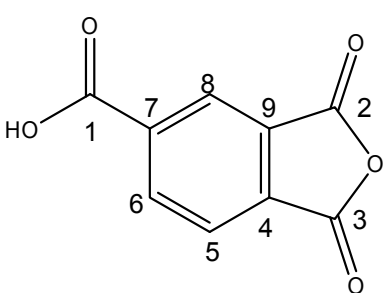


Tabla II.8 Asignación de las señales de RMN¹³C del monómero TMA.

Desplazamiento químico $\delta(\text{ppm})$	Asignación
165.37	C ¹
162.51	C ²
162.45	C ³
134.51	C ⁴
125.21	C ⁵
136.51	C ⁶
137.73	C ⁷
125.68	C ⁸
131.90	C ⁹



Las Figuras II.5 y II.9 muestran el comportamiento de estabilidad térmica para TMA-P y TMA-C por análisis termogravimétrico (TGA). En ambas curvas se observa que el monómero presenta tendencias idénticas, esto quiere decir, que conserva su estructura molecular sin cambio alguno hasta 165 y 159.5°C respectivamente, a mayores temperaturas la pérdida de peso se da de forma gradual -sin cambio de pendiente- hasta alrededor del 99.55 a 99.63%, esto es, el monómero no presenta impurezas.

Los datos por TGA refuerzan los anteriormente obtenidos por solubilidad -Tabla II.5- en donde el por ciento de insolubles es mínimo y, por ende, el por ciento de pureza es alto.

Otra información importante que nos está dando esta técnica es que el TMA le va a conferir al polímero suficiente resistencia térmica puesto que el anhídrido la posee hasta alrededor de los 165°C.

Los termogramas de DSC -Figuras II.6 y II.10- para el anhídrido trimelítico muestran que los puntos de fusión tanto del reactivo puro como del industrial son muy parecidos: de 164.69 a 170.29°C para TMA-P, y de 164.4 a 167.46°C para TMA-C.

Cuando alcanzamos la temperatura de fusión del material, las moléculas comenzarán a separarse abandonando sus arreglos para moverse libremente. La fusión es una transición de primer orden, esto quiere decir que cuando se alcanza la temperatura de fusión, la temperatura del material no se incrementará hasta que se haya fundido todo. O sea, para la Figura II.1, el pequeño calefactor que está debajo del platillo de la muestra deberá suministrar una gran cantidad de calor al monómero para fundirlo y para que la temperatura siga aumentando a la misma velocidad que lo hace la del platillo de referencia. Este calor extra durante la fusión aparece como un gran pico en nuestras curvas de DSC de las Figuras II.6 y II.10 respectivamente.

Con esta información ya se pueden confirmar sin duda alguna que los datos de la Tabla II.1 para el anhídrido trimelítico son correctos. Y por lo tanto, el TMA-C es apto para realizar la síntesis de PAI.

II.4.2MDI-P vs MDI-C.

De acuerdo con lo reportado en las Tablas II.3 y II.4, el MDI-P con respecto al MDI-C, presenta una tendencia anormal:

- a) En apariencia física: el MDI-P es ligeramente amarillo, mientras que el MDI-C es muy amarillo.

- b) En pruebas de solubilidad: el MDI-C no se disolvió del todo; lo que asegura las sospechas de presentar impurezas.

El MDI-P y gran parte del MDI-C se disuelven perfectamente en cloroformo - disolvente aprótico no polar, con $\epsilon = 4.81$ - lo que asegura su baja polaridad.

Afortunadamente, al ser solubles en NMP, DMSO y DMAc -disolventes apróticos polares, con $\epsilon = 32, 46.7, 36$ respectivamente- la reacción de S_N2 puede llevarse a cabo junto con el TMA sin dificultad, esto gracias a la parcialidad de polaridad del diisocianato. El MDI en general no es soluble en etanol ni en metanol - disolventes polares próticos, con $\epsilon = 24.6, 32.7$ respectivamente-, no cuenta con la suficiente ionicidad para poder vencer las interacciones dipolo-dipolo de los puentes de hidrógeno que forman entre sí estas moléculas de disolvente.

Además, por los valores expuestos en la Tabla II.5 se afirma la existencia de impurezas gracias al por ciento de insolubles: MDI-P = 0.36% y MDI-C = 3.506%. Al precipitado del MDI-C se le trató de diluir en todo tipo de disolventes polares tanto próticos como apróticos -Tabla II.9- sin lograrlo, lo que hace pensar que se trata probablemente de un material entrecruzado.

Tabla II.9 Pruebas de Solubilidad del precipitado del MDI-C

Precipitado del	DISOLVENTES							
	CHCl ₃	DMSO	DMAc	NMP	Etanol	Metanol	CH ₃ CN	H ₂ SO ₄
MDI-C	-	-	-	-	-	-	-	-
- Insoluble								
El experimento se realizó a: temperatura ambiente, 40°C, 60°C, 80°C y 100°C.								

La comparativa de la caracterización del MDI -puro e industrial- por FT-IR se muestra la Figura II.23:

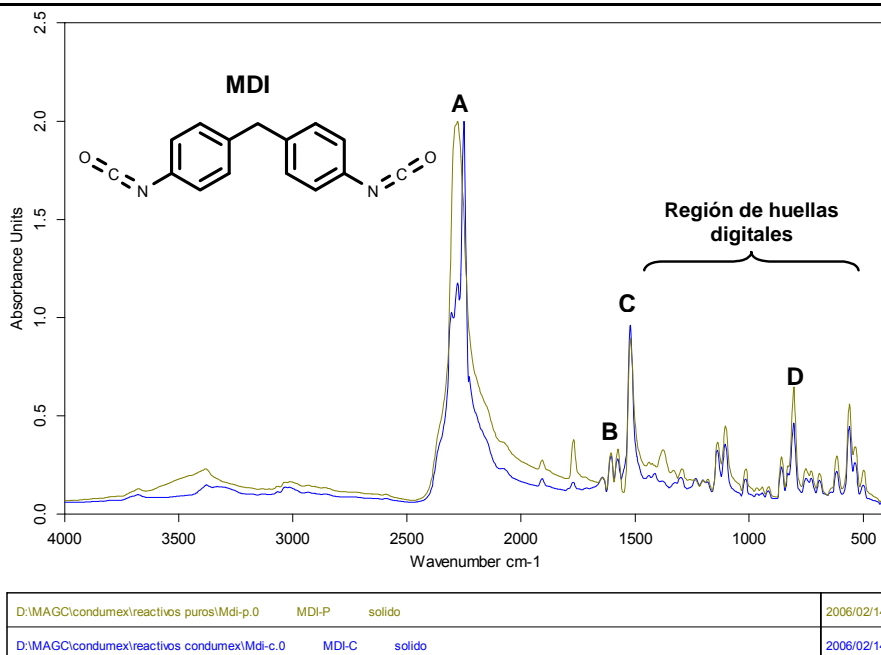


Figura II.23 Espectros de absorción IR MDI-P vs MDI-C.

Un análisis detallado de los picos característicos de absorción IR -Tabla II.10- nos revela claramente la existencia de los mismos grupos funcionales para ambos diisocianatos.

Tabla II.10 Picos característicos de absorción IR para MDI-P vs MDI-C

		Número de onda, cm^{-1}	Intensidad de absorción; s, m, w, sb.	Asignación	Grupo funcional
A	MDI-P	2277	sb	ν^a	isocianato
	MDI-C	2250-2277			
B	MDI-P	1606-1575	m	$\nu(\text{C-C})$	anillo aromático con sustituyente nitrógeno
	MDI-C	1605-1576			
C	MDI-P	1520	s	$\nu(\text{C-C})$	anillo aromático
	MDI-C				
D	MDI-P	804	s	$\delta(\text{CN})$	anillo aromático con sustituyentes en posición 1,4
	MDI-C	805			

ν : modo vibración elongación
 ν^a : modo vibración elongación asimétrica
 δ : modo vibración deformación

El MDI-P y MDI-C tienen la misma estructura, pues poseen IR idénticos tanto en posición como en intensidad de picos:

a) La presencia de la banda intensa de absorción correspondiente a los modos de vibración elongación asimétrica del grupo isocianato, la cual se localiza en 2277cm^{-1} .

b) La banda de intensidad media correspondiente al modo de vibración elongación C-C en anillos aromáticos con sustituyente nitrógeno, localizada a 1575cm^{-1} .

c) Banda de intensidad fuerte en 1520cm^{-1} , la cual indica la existencia de grupos aromáticos.

d) Banda de intensidad fuerte en 804cm^{-1} , correspondiente a grupos aromáticos cuyos sustituyentes se encuentran en posiciones 1,4.

Como ya se ha mencionado, siempre que espectros en la región de huellas digitales -1250 a 500cm^{-1} de dos moléculas tengan las mismas absorciones -lo cual es casi imposible-, sin duda, se tratará de la misma molécula.

Sin embargo, cabe aclarar que existe una pequeña diferencia entre las bandas de absorción del grupo isocianato -a 2277cm^{-1} -, la del MDI-C por la forma que presenta -menor anchura-, se piensa que se encuentra degradado o con menos grado de reactividad hacia el grupo. Por ello, cuando se lleve a cabo la síntesis de polimerización deberá guardarse la relación estequiométrica tomando en cuenta el por ciento de impurezas.

El MDI-P y el MDI-C (soluble en cloroformo), caracterizados por RMN¹H y RMN¹³C demuestran con certeza que se trata del mismo reactivo.

De acuerdo con los resultados de RMN¹H -Figuras II.12 y II.17- el MDI-P y MDI-C presentan en total diez protones. Como la molécula de diisocianato presenta simetría se tiene lo siguiente:

a) Dos protones equivalentes aromáticos, 1, además de integrar para cuatro resuenan o se acoplan al protón 2 dando un doblete observado a 7.091 ppm con una constante de acoplamiento de $J_{1,2} = 8.4\text{Hz}$.

b) Los otros dos protones equivalentes aromáticos, 2, además de integrar para cuatro resuenan o se acoplan al protón 1 dando un doblete observado a 6.998 ppm con una constante de acoplamiento de $J_{2,1} = 8.4\text{Hz}$.

c) La señal simple, singulete, correspondiente al metileno, protón 3, se observa a 3.908 ppm con integración para dos.

De los espectros de RMN¹³C -Figuras II.13 y II.18-, la señal del carbono del grupo isocianato se encuentra en 117.02 ppm, las señales de los carbonos aromáticos se encuentran entre 124.792 y 138.29 ppm; finalmente las señales del carbono del grupo metileno aparece a 40.644 ppm. Los resultados de RMN¹H y RMN¹³C se resumen en la Tablas II.11 y II.12.

Tabla II.11 Asignación de las señales de RMN¹H del monómero MDI.

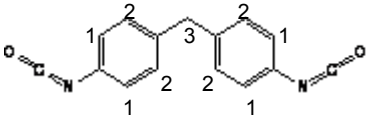
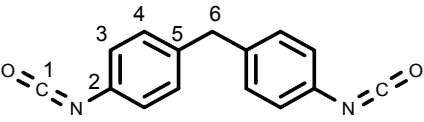
Desplazamiento		Constante de			Asignación	
químico	Integración	Multiplidad	acoplamiento			
δ (ppm)			J_{H-H} (Hz)			
7.09	4	d	8.4	H ¹		
6.99	4	d	8.4	H ²		
3.90	2	s		H ³		

Tabla II.12 Asignación de las señales de RMN¹³C del monómero MDI.

Desplazamiento		Asignación	
químico			
δ (ppm)			
117.02		C ¹	
131.54		C ²	
124.79		C ³	
129.90		C ⁴	
138.29		C ⁵	
40.64		C ⁶	

El comportamiento de estabilidad térmica por análisis termogravimétrico (TGA) para MDI-P y MDI-C se muestran en las Figuras II.14 y II.19. En ambas curvas se observa que el monómero presenta tendencias idénticas -esto es, con la misma estructura molecular- hasta 143.24 y 142.47°C respectivamente. A mayores temperaturas -hasta 295.61 y 300.14°C- la pérdida de peso se da de forma gradual -sin cambio de pendiente- hasta alrededor del 86.41 a 88.4% asociada a la descomposición gradual del compuesto orgánico.

El compuesto orgánico de MDI-P se degrada por completo a 295.61°C, punto en el que ya no se observan pérdidas en peso, esto es, el 86.41% por TGA y 99.64% para solubilidad (Tabla II.5) representan el 98% de pureza para el dato reportado por Aldrich.

Por otro lado el MDI-C se degrada casi por completo a 300.14°C, pero se observa una segunda región del 1.871% entre la temperatura anterior y los 372.66°C. Claramente se puede percibir la existencia de impurezas en el material posiblemente a un polímero entrecruzado -ya que esta clase de materiales resisten temperaturas por arriba de los 300°C- resultado de la autopóimerización del MDI expuesto al medio durante el almacenaje.

Corrigiendo este dato tenemos que el 88.4% de pérdida en peso por TGA no representa el 98% de pureza por Aldrich porque se debe tomar en cuenta el 1.871% de impurezas y, por ende, la pureza real del monómero industrial será del 96.12% que como puede observarse corresponde por completo al dato obtenido por solubilidad del 96.49% -Tabla II.5-.

Los termogramas de DSC -Figuras II.15 y II.20- para el metilendifenildiisocianato muestran las siguientes temperaturas de fusión:

- a) El monómero MDI-P absorbe calor en el rango de temperatura de 44.31 a 49.6°C.
- b) El monómero MDI-C absorbe calor en dos rangos de temperatura: de 45.79 a 51.11°C y de 65 a 67.47°C.

Sin duda alguna, se demuestra otra vez pero ahora con la técnica de DSC que el diisocianato industrial contiene impurezas, debido a que se observan dos puntos de fusión en el mismo material MDI-C.

El punto de fusión de 45.79 a 51.11°C corresponde sin duda al 96% de metilendifenildiisocianato contenido en el MDI-C, y el punto de fusión de 65 a 67.47°C corresponde al 1.871% de impurezas contenidas en el MDI-C.

Por lo tanto, el dato expuesto para pureza en la Tabla II.1 es incorrecto. Cuando se lleve a cabo la reacción con cualquiera de los isocianatos antes mencionados, deberá para MDI-C hacerse una corrección por pureza del 96.12% y para MDI-P del 98% para que la síntesis resulte satisfactoria.

II.5 CONCLUSIONES

- ❖ Por los resultados de las técnicas: FT-IR, RMN¹H, RMN¹³C, TGA, DSC y solubilidad, los reactivos TMA-P y TMA-C son el mismo monómero - anhídrido trimelítico- con pureza idéntica del 97%.
- ❖ La solubilidad de los anhídridos en disolventes polares próticos dieron la pauta de la existencia de puentes de hidrógeno entre los ácidos carboxílicos del TMA; la técnica FT-IR confirmó dicha hipótesis.
- ❖ Las técnicas de TGA y DSC demostraron la alta estabilidad térmica del anhídrido y, por lo tanto, al no degradarse tan fácilmente se podrá almacenar por prolongados períodos de tiempo bajo ciertas condiciones. Gracias a esta característica cuando se sintetice el polímero muy seguramente también tendrá una excelente resistencia térmica.
- ❖ El diisocianato industrial, MDI-C, difiere en pureza con respecto al MDI-P. Para la síntesis deberá realizarse una corrección por pureza del 96.12% para MDI-C y del 98% para MDI-P.
- ❖ El monómero MDI en general es sumamente reactivo no debe dejarse a la intemperie ni almacenarse por tiempos prolongados ya que tiende a autopolimerizar disminuyendo su reactividad.
- ❖ Como el TMA presenta una menor reactividad que el MDI, para la síntesis se recomienda diluir primero el anhídrido y agregar posteriormente el diisocianato, o agregar ambos desde un principio. Además, la reacción se monitoreará mediante la técnica de FT-IR verificando que el pico del anhídrido cíclico -a 1780-1863cm⁻¹- vaya desapareciendo conforme crecen los picos amida e imida.
- ❖ Al ser disueltos ambos monómeros -MDI y TMA- en disolventes polares apróticos la reacción se llevará a cabo por sustitución nucleofílica bimolecular.

- ❖ La Tabla II.1 se cambia por la presente donde se exponen los datos correctamente:

Monómero	Marca	Temperatura de fusión, °C	Pureza %	Impurezas %	Peso molecular
Anhídrido trimelítico puro TMA-P	Aldrich	164.69 a 170.29 °C	97	3	192.13
Anhídrido trimelítico industrial, TMA-C	Industrial	164.4 a 167.46 °C	97	3	192.12
Metilendifenildiisocianato puro MDI-P	Aldrich	44.31 a 49.6°C	98	2	250.26
Metilendifenildiisocianato industrial, MDI-C	Industrial	45.79-51.11°C y 65 - 67.47°C	96.12	3.871	250

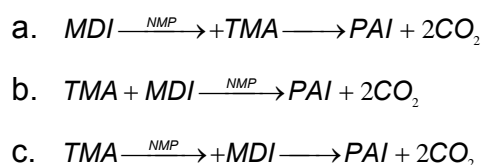
CAPÍTULO III
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLIAMIDA-IMIDA

III.1 INTRODUCCIÓN

Una ruta de síntesis a nivel laboratorio, a nivel piloto y a nivel proceso debe considerar que las condiciones de reacción además de ser las correctas, permanezcan estables desde el inicio y durante todo el tiempo que dure la corrida del experimento. Llámese condiciones de reacción a los pasos a seguir para un buen funcionamiento del proceso y para un buen rendimiento de producto terminado. El agregar el o los monómeros sin tomar en cuenta el orden de adición de los mismos dentro de un reactor en funcionamiento puede provocar accidentes de quien realiza la operación debido a una reacción altamente exotérmica, hasta cambios severos en el producto. Por tal motivo, el presente estudio experimental consiste en encontrar la mejor ruta de síntesis para llegar a lograr:

- a. Buena conversión en poliamida-imida en el menor tiempo posible.
- b. Mínimo número de pasos que eviten que la reacción química tenga contacto directo con el exterior, con el fin de reducir la probabilidad de formaciones de impurezas o reacciones laterales que impidan el crecimiento correcto del polímero.
- c. Seguridad para quien realiza la síntesis.
- d. Fácil manipulación de las variables de control.

Las rutas de síntesis probables, basadas en el orden de adición de los monómeros, que se van a estudiar cinéticamente en el presente experimento para la obtención de poliamida-imida son:



Dichas reacciones se van a realizar por un lado con monómeros puros y por otro con monómeros industriales.

III.2DESARROLLO EXPERIMENTAL

III.2.1Reactivos y disolventes

Los reactivos TMA-P, TMA-C, MDI-P y MDI-C fueron utilizados directamente de su empaque tal y como fueron recibidos. Pero la N-metilpirrolidona, NMP, fue destilada a presión reducida y guardada en malla molecular previamente activada. Para destilar el disolvente, fue mucho más sencillo extraer el agua absorbida por él ya que el punto de ebullición de la NMP se da hasta 202°C. Por la técnica de Karl Fisher -ver Tabla III.1- pudo asegurarse que la humedad del disolvente fuera apta para la síntesis.

Tabla III.1 *Humedad de la NMP obtenida por el método de Karl Fisher*

Disolvente	Humedad a 25°C ppm
NMP sin destilar	36519
NMP destilada	4269

Las características generales de los reactivos utilizados para las síntesis se muestran en la Tabla III.2 que son un resumen de las obtenidas en el capítulo II:

Tabla III.2 *Características de los reactivos utilizados en las síntesis*

Reactivo	Temperartura de fusión, °C	Temperartura de ebullición, °C	Humedad ppm	Pureza %	Marca
TMA-P	164.69-170.29	-	-	97	Aldrich
TMA-C	164.4-167.46	-	-	97	Industrial
MDI-P	45.79-51.11	-	-	98	Aldrich
MDI-C	44.31-49.6	-	-	96.12	Industrial
NMP	-	202	4269	99	Aldrich

III.2.2 Técnicas de análisis para el polímero

III.2.2.1 Equipos

Para las síntesis de las resinas PAI, a nivel laboratorio fue ensamblado un sistema el cual se muestra en la Figura III.1, y cuyo material se enlista a continuación: 1) Matraz de cinco bocas fondo redondo de 150ml. 2) Manta de calentamiento conectada a 3) Un controlador de temperatura Digi-Sense de Cole Palmer Instrument Company. 4) Termopar tipo J. 5) Agitador mecánico Arrow modelo 850. 6) Flecha de vidrio de 1/8". 7) Propelas de plástico de 2cm de longitud. 8) Elevador mecánico. 9) Condensador. 10) Embudo para sólidos y líquidos.

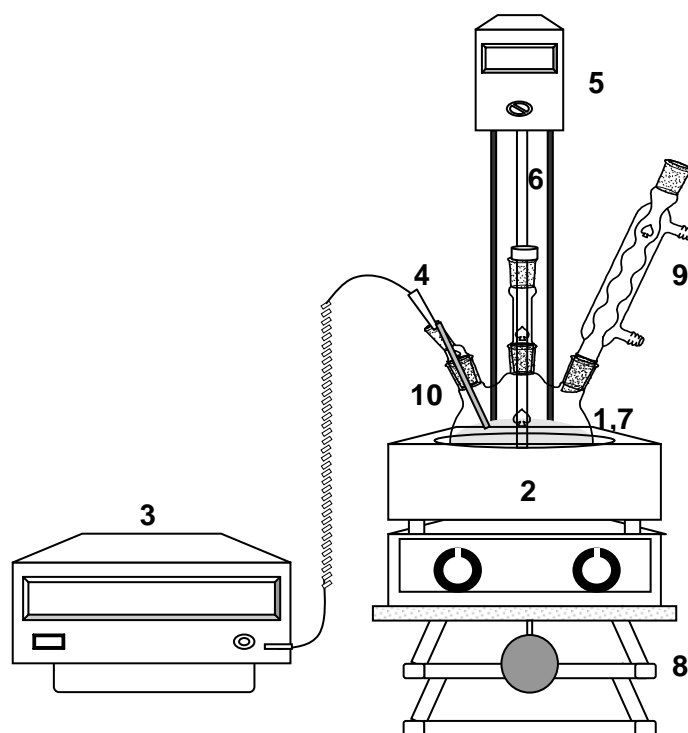


Figura III.1 Equipo de laboratorio utilizado para la síntesis

El curso de las reacciones -para encontrar las condiciones de reacción- se siguió por FT-IR en un espectrofotómetro Infrarrojo con Transformada de Fourier Nicolet Modelo 510P con una resolución espectral de 4cm^{-1} , esta técnica será utilizada para monitorear la reacción verificando que los picos del anhídrido cíclico -a 925 y 1851cm^{-1} - vayan desapareciendo conforme crecen los picos amida (1680cm^{-1}) e imida (1778cm^{-1}) del polímero.

El espectro del polímero PAI fue tomado en pastilla de KBr. Los datos se presentan en el siguiente orden: número de onda (cm^{-1}), intensidad de la absorción (s = fuerte, m = media, w = débil, sb = ancha y fuerte) y asignación (para las absorciones más importantes).

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN^1H) para la PAI fueron obtenidos en un espectrómetro de RMN Eclipse 300MHz Joel usando dimetilsulfóxido deuterado ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) como disolvente; la referencia interna para ambos experimentos fue tetrametilsilano (TMS). Los desplazamientos químicos (δ) para los protones expresan en partes por millón. La multiplicidad de las señales se abrevia m = señal múltiple.

Las mediciones por Análisis termogravimétrico (TGA) fueron llevadas a cabo en un equipo Universal V3.5B TA Instruments, 2950 HR V5.4A para TGA.

Las mediciones fueron realizadas desde temperatura ambiente 700°C para TGA, a una razón de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ usando atmósfera de nitrógeno.

III.2.2.2 Viscosimetría

Las medidas de viscosidad juegan un papel muy importante en química macromolecular, desde que en 1926, Staudinger³⁸ mostró su utilidad en la caracterización de polímeros. De hecho, entre las propiedades que diferencian los compuestos macromoleculares de las otras moléculas orgánicas, es el aumento considerable de la viscosidad de sus soluciones con respecto al disolvente puro aún a concentraciones muy bajas.

Por otra parte, se observa experimentalmente que este aumento de viscosidad depende del peso molecular del polímero, de su estructura lineal o ramificada y de sus características con el disolvente.

Considerando un sistema polidisperso en un disolvente puro. Los polímeros son grandes con relación a las moléculas del disolvente (aproximadamente 10 veces más voluminosas); de manera que se puede considerar este último como un medio continuo, pero también suficientemente pequeñas para que el flujo del disolvente alrededor de ellas sea todavía laminar. La presencia del polímero perturba el flujo del disolvente puro. De hecho, ellas constituyen nuevas fronteras sólidas a lo largo de las cuales el disolvente tiene que moverse, lo que implica un trabajo suplementario de las fuerzas de frotamiento y correlativamente un aumento de la energía disipada en el medio.

El peso molecular de los polímeros está relacionado con la viscosidad intrínseca, ó índice de viscosidad límite a través de la ecuación Mark-Houwink

$$[\eta] = k M^{\alpha}$$

A su vez, la viscosidad intrínseca de los polímeros puede calcularse por viscosimetría de disoluciones a partir del tiempo de vertido del disolvente “ t_0 ” respecto al de la disolución “ t ”, según las expresiones:

$$\text{Viscosidad relativa: } \eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}$$

$$\text{Viscosidad específica: } \eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

$$\text{Viscosidad reducida: } \eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C}$$

$$\text{Viscosidad inherente: } \eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{C}$$

Las mencionadas viscosidades están relacionadas con la viscosidad intrínseca, a través de las expresiones^{39,40}:

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k_H [\eta]^2 C \quad (\text{Huggins})$$

$$\frac{\ln \eta_{rel}}{C} = [\eta] + k_K [\eta]^2 C \quad (\text{Kraemer})$$

$$\eta_{sp} = [\eta] + k_{SB} [\eta] \eta_{sp} \quad (\text{Schultz-Blaschke})$$

De modo que a su vez calculadas las correspondientes constantes es posible conocer la viscosidad intrínseca a partir de una sola disolución de polímero mediante la relación de las expresiones de Huggins y Kraemer⁴¹, esta relación se aplicará al presente trabajo:

$$[\eta] = \frac{[2(\eta_{sp} - \ln \eta_{rel})]^{1/2}}{C}$$

Las pruebas de viscosidad se realizaron en un viscosímetro capilar de Ubbelohde No. 1C y los tiempos de vertido se han medido a 25°C, previa ambientación en baño termostático mediante el equipo Cannon Instruments 5010.

La forma de realizar las medidas es:

- a. Con el polímero seco de 12 horas (con 22 inHg de vacío y a 140°C), pesar 0.125g de muestra y agregarle 20ml de DMF -previamente destilado a presión reducida- a agitación constante hasta dilución completa.
- b. Hecho lo anterior, filtrar la solución antes de aforar a 25ml con el objeto de eliminar cualquier material extraño que no se haya disuelto.
- c. Cada una de las disoluciones incluyendo el disolvente se hace subir por medio de una perilla de hule a través del bulbo hasta que rebasa la marca y se toma el tiempo de escurrimiento. Se repite la operación hasta obtener lecturas constantes con el cronómetro, la diferencia no debe ser mayor de 0.2 a 0.4 segundos.

III.2.3 Resina Comercial

Se llevó a cabo la caracterización y análisis de una muestra de resina comercial de PAI, con el propósito de establecer los factores físicos y químicos que servirán como referencia para las resinas PAI obtenidas en el laboratorio.

La resina se analizó por termogravimetría, TGA, para definir el contenido de sólidos -y, por ende, la cantidad de disolvente utilizado- además de determinar la resistencia térmica de la capa polimérica de PAI después de la evaporación del disolvente. Para la determinación del contenido de sólidos, se tomaron muestras de aproximadamente 40mg de resina comercial en atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 10°C/min; el registro de la variación en peso fue en el rango de temperatura entre 20 y 900°C tal como lo muestra la Figura III.2. En este termograma de TGA, se observan tres regiones de pérdida de peso: en las dos primeras regiones ocurre una pérdida gradual en peso de alrededor del 65% asociada a la evaporación de agua y del disolvente tipo amida, NMP, ya que tienen puntos de ebullición de entre 100 a 202°C. Después se observa una estabilidad en peso correspondiente al 33.38% de sólidos presentes en la resina.

En la tercera región cerca del 10% del peso es perdido entre los 460 y 600°C, que representa la descomposición de la estructura orgánica del polímero, esto es, la PAI conserva sus propiedades estructurales por encima de los 400°C.

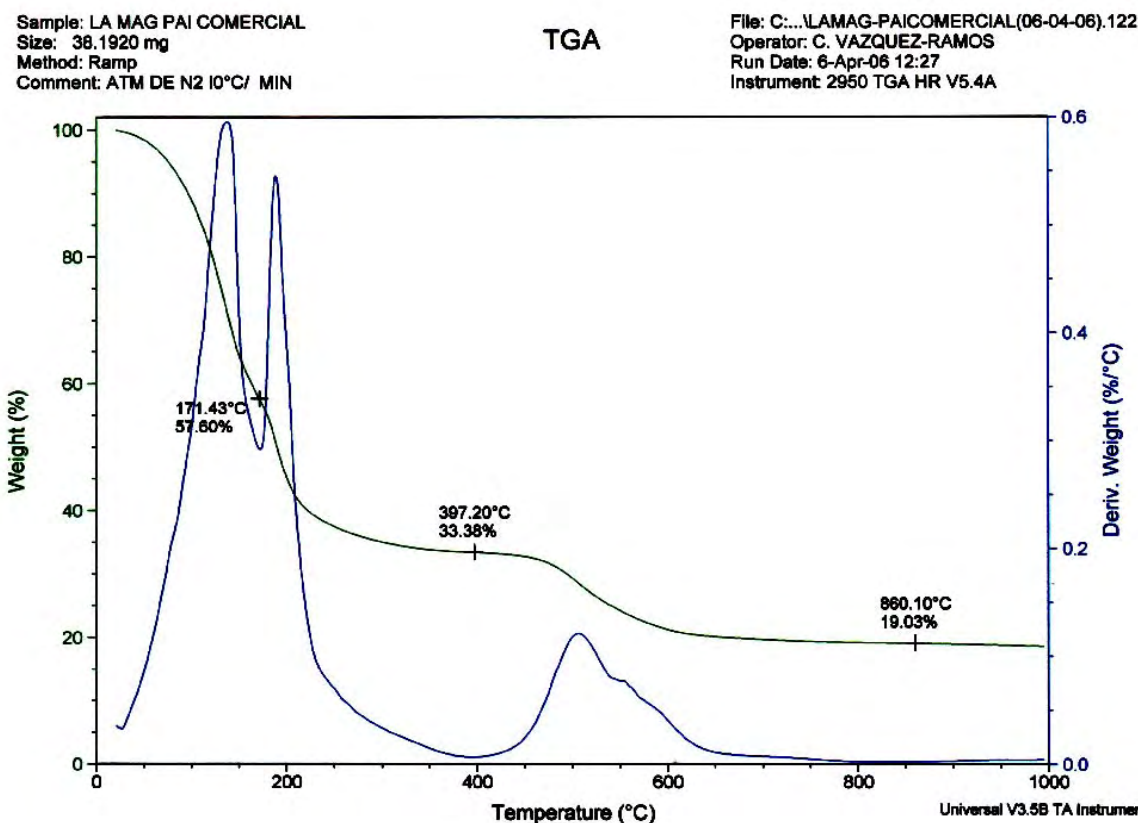


Figura III.2 Curva de TGA de la resina comercial de PAI

III.2.4 Condiciones de Reacción para PAI a nivel laboratorio:

III.2.4.1 Concentración

La concentración y la temperatura en una reacción son factores importantísimos para aumentar el número de colisiones, y por ende, su velocidad de síntesis. Cuantos más choques haya, más probable es que se siga la orientación correcta para la formación del polímero.

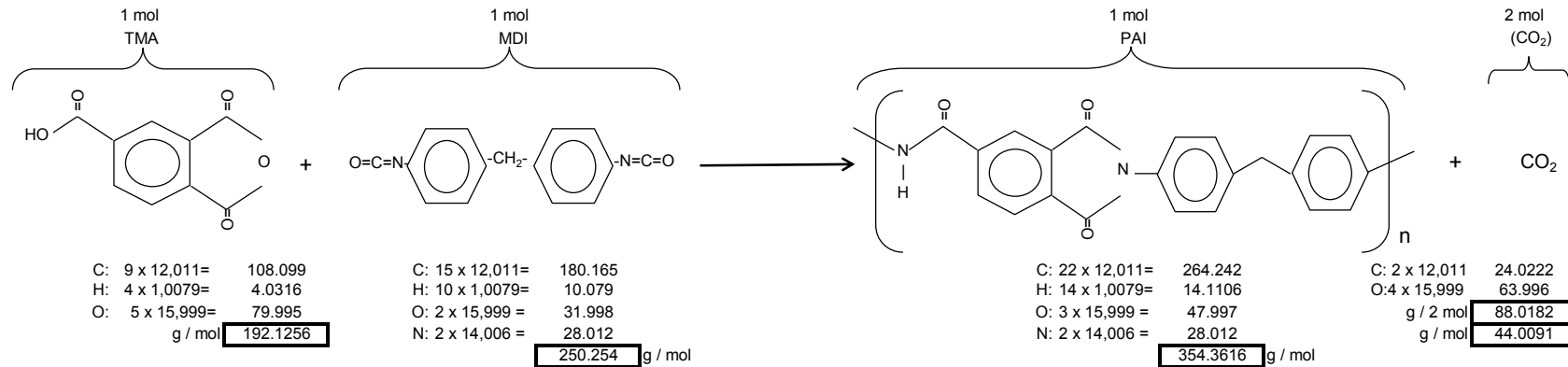
La técnica de TGA de la resina comercial de PAI indica un 33% en la concentración respecto a los sólidos a utilizar; para la reacción en laboratorio se utilizará 35% de sólidos puros de Aldrich, los monómeros y el disolvente se adicionarán desde un principio. La síntesis se correrá en una relación molar de 1:1 de TMA respecto a MDI no olvidando la corrección por pureza en el cálculo estequiométrico, Figura III.3.

FIGURA III.3

Estequiometría de la Reacción para la obtención
de 130 grs de resina con reactivos
puros de Aldrich

CP: corregido por pureza
TMA: anhídrido 1,2,4-benzenotricarboxílico = 97%
MDI: 4,4'-metileno-bis(fenilisocianato) = 98%
NMP: 1-metil-2-pirrolidona, disolvente = 99%

RELACION TMA, MDI 1:1, con 35.0% de sólidos alimentados



TMA + MDI

45.5 gramos alimentados

$\xrightarrow{\hspace{10em}}$

PAI + CO₂

45.5 gramos a la salida

	+		+
192.1256 g / mol		250.254 g / mol	
19.76065544 g	+	25.739324 g	→
0.102852798 mol		0.1028528 mol	
442.3798 g / mol		442.3798 g / mol	
45.5 g		45.5 g	
354.3616 g / mol	+	88.0182 g / mol	+
36.4470819 g	+	9.0529181 g	+
0.1028528 mol	+	0.1028528 mol	+
36.4470819 g / 0,1028mol	+	9.0529181 g / 0,1028mol	

	NMP	NMP-CP
gramos	84.5	85.3535354
densidad	1.026	1.026
ml	82.3586745	83.1905803

III.2.4.2 Temperatura

Una vez deducida por TGA la cantidad de monómeros a utilizar se buscará la temperatura adecuada, de un rango de 60 a 180°C, para la formación de 130g de resina de PAI en un tiempo máximo de tres horas, se tomarán como referencias las condiciones de reacción de algunas publicaciones^{10,18,22,34,36,42,43}.

Para el presente trabajo se tendrá mucho cuidado en mantener la temperatura estable de manera que se trate de un proceso isotérmico, esto se logrará utilizando un controlador de temperatura Digi-sense de Cole Palmer Instrument Company que trabaja en un rango de +/- 2°C. En cuanto al disolvente, sólo se utilizará NMP porque evita la solvólisis^{33,33}.

La reacción para obtener la temperatura correcta en la búsqueda de la resina PAI se llevó a cabo en el equipo expuesto en la Figura III.1.

El rango de temperatura depende mucho de las propiedades físicas y químicas de los monómeros a utilizar, como es de esperarse la síntesis debe de ser mayor a 45°C -para que se funda y reaccione adecuadamente el diisocianato-, muy cercana a 165°C -para que el anhídrido se funda por completo- pero no mayor a 202°C -porque es la temperatura a la cual la NMP comienza a evaporarse-. De acuerdo con lo analizado se propuso que el punto de partida de la reacción fuera como lo muestra el **Formato de Síntesis Prueba 1**. No obstante, fue necesario cambiar tanto la temperatura como el tiempo de reacción conforme la síntesis lo requirió, dando pie a las condiciones de los **Formatos de Síntesis Prueba 2 y Prueba 3**.

FORMATO DE SÍNTESIS	<u>Prueba 1</u>
Notas: Se obtendrán aproximadamente 130 g de producto (resina)	<i>Relación MDI/TMA 1:1</i> Sólidos alimentados: 35%
OBJETIVO: Hacer énfasis en el siguiente orden de adición: TMA + MDI $\xrightarrow[100^{\circ}\text{C} / 3 \text{ horas}]{60^{\circ}\text{C} / 15\text{min}}$ PAI	

No.	Procedimiento	Cantidad	Temp,	Tiempo	Observaciones
1	Verificar el flujo de nitrógeno		ambiente		Hasta tener un flujo constante, ya que se utilizará durante toda la reacción
2	Prender el agitador a 50 rpm's para agregar los reactivos al matraz		ambiente		Con la finalidad de evitar que los reactivos se queden pegados en las paredes del matraz
3	Agregar al matraz: NMP TMA MDI	83.19 ml 20.3718 g 26.2646 g	ambiente	30 seg 30 seg 30 seg	
4	Ya agregados los reactivos incrementar a 100rpm's		ambiente		
5	Prender la manta de calentamiento		60°C		Los 60°C se alcanzan en un tiempo de 10 minutos
6	Mantener los 60°C por 15 min.		60°C	15 min	La dilución del MDI se observa a esta temperatura pero el anhídrido no se ha solubilizado del todo.
7	Incrementar la temperatura hasta 100°C y monitorear por 3 horas		100°C	3 horas	Conforme la temperatura se acerca a 100°C, en la reacción se presenta más desprendimiento de CO ₂ por lo que es necesario disminuir el flujo de N ₂ .
8	Pasadas las 3h, detener el calentamiento y la agitación				Se obtuvieron 127.7g de resina

CONCLUSIONES: Con estas condiciones de reacción, la resina se presenta muy líquida. Su viscosidad es demasiado baja.

FORMATO DE SÍNTESIS	<u>Prueba 2</u>
Notas: Se obtendrán aproximadamente 130 g de producto (resina)	<i>Relación MDI/TMA 1:1</i> Sólidos alimentados: 35%
OBJETIVO: Hacer énfasis en el siguiente orden de adición: TMA + MDI $\xrightarrow[120^{\circ}\text{C} / 3 \text{ horas}]{80^{\circ}\text{C} / 15\text{min}}$ PAI	

No.	Procedimiento	Cantidad	Temp,	Tiempo	Observaciones
1	Verificar el flujo de nitrógeno		ambiente		Hasta tener un flujo constante, ya que se utilizará durante toda la reacción
2	Prender el agitador a 50 rpm's para agregar los reactivos al matraz		ambiente		Con la finalidad de evitar que los reactivos se queden pegados en las paredes del matraz
3	Agregar al matraz: NMP TMA MDI	83.19 ml 20.3718 g 26.2646 g	ambiente	30 seg 30 seg 30 seg	
4	Ya agregados los reactivos incrementar a 100rpm's		ambiente		
5	Prender la manta de calentamiento		80°C		Los 80°C se alcanzan en un tiempo de 15 minutos
6	Mantener los 80°C por 15 min.		80°C	15 min	La dilución tanto del MDI como del TMA a esta temperatura es completa. Se percibe desprendimiento de CO ₂ .
7	Incrementar la temperatura hasta 120°C y monitorear por 3 horas		120°C	3 horas	A 120°C la reacción presenta mucho desprendimiento de CO ₂ de forma violenta, fue necesario disminuir el flujo de N ₂ .
8	Pasadas las 3h, detener el calentamiento y la agitación				Se obtuvieron 126.38g de resina

CONCLUSIONES: La resina mejora su viscosidad. Pero todavía no es la adecuada.

FORMATO DE SÍNTESIS	<u>PRUEBA3</u>
Notas: Se obtendrán aproximadamente 130g de producto (resina)	<i>Relación MDI/TMA 1:1</i> Sólidos alimentados: 35%
OBJETIVO: Hacer énfasis en el siguiente orden de adición: $\text{TMA} + \text{MDI} \xrightarrow[140^{\circ}\text{C} / 3 \text{ horas}]{110^{\circ}\text{C} / 15\text{min}} \text{PAI}$	

No.	Procedimiento	Cantidad	Temp,	Tiempo	Observaciones
1	Verificar el flujo de nitrógeno		ambiente		Hasta tener un flujo constante, ya que se utilizará durante toda la reacción
2	Prender el agitador a 50 rpm's para agregar los reactivos al matraz		ambiente		Con la finalidad de evitar que los reactivos se queden pegados en las paredes del matr�az
3	Agregar al matraz: NMP TMA MDI	83.19 ml 20.3718 g 26.2646 g	ambiente	30 seg 30 seg 30 seg	
4	Ya agregados los reactivos incrementar a 100rpm's		ambiente		
5	Prender la manta de calentamiento		110°C		Los 110°C se alcanzan en un tiempo de 20 y 25 minutos.
6	Mantener los 110°C por 15 min.		110°C	15 min	La dilución del MDI se observa entre 55 y 65°C. El desprendimiento de CO ₂ comienza entre los 75 y 85°C.
7	Incrementar la temperatura hasta 140°C y monitorear por 3 horas		140°C	3 horas	Conforme la temperatura se acerca a 140°C, en la reacción se presenta más desprendimiento de CO ₂ por lo que es necesario disminuir el flujo de N ₂ .
8	Pasadas las 3h, detener el calentamiento y la agitación				Se obtuvieron 124.55g de resina

CONCLUSIONES: Se obtiene la resina con apariencia idéntica a la industrial. No se observan precipitados al paso del tiempo.

III.3 CARACTERIZACIÓN DEL POLÍMERO PARA ENCONTRAR LAS CONDICIONES DE REACCIÓN

III.3.1 PAI-Comercial vs PAI-Prueba3

La Figura III.4 muestra el comportamiento TGA para medir la estabilidad térmica de la resina PAI-Prueba3. En dicha curva se observa que la tendencia es idéntica a la de la resina comercial; se presentan tres regiones de pérdida de peso, 65% se asocia a la evaporación de agua y de N-metilpirrolidona entre 100 y 202°C, 10% representa la descomposición de la estructura orgánica de la PAI la cual se da entre 460 y 600°C. Además se observa claramente la misma estabilidad en peso correspondiente al 33.63% de sólidos presentes en la resina entre 275 y 475°C.

Sample: LA MAG PAI-Prueba3
 Size: 42.120 mg
 Method: L ALEXANDROVA
 Comment: ATM DE N2 10°C/ MIN

TGA

File: C:\...Carmen\LAMAG-PAI-P5(02-04-06).110
 Operator: C.VAZQUEZ-RAMOS
 Run Date: 3-Apr-06 12:15
 Instrument: 2950 TGA HR V5.4A

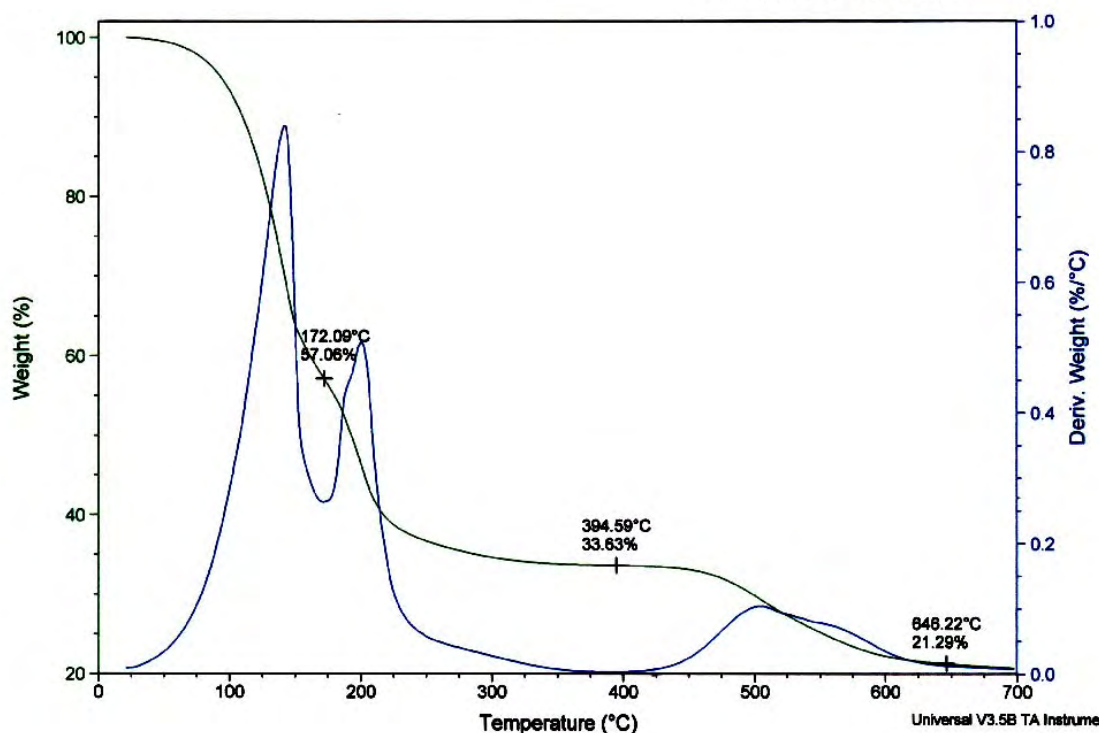


Figura III.4 Curva de TGA de la resina PAI-Prueba3

Para encontrar la resistencia térmica de la fracción polimérica de las resinas, se precipitó el polímero contenido en aproximadamente 5 g de resina con 20 ml de etanol, posteriormente se filtró y se lavó por dos veces más con metanol para eliminar los restos de disolvente original; se puso a recircular la muestra usando un extractor Soxhlet con etanol durante 8 horas para asegurar el purificado. Entonces se secó bajo vacío a 100°C por 12 horas y se mantuvo al vacío hasta su caracterización.

La PAI precipitada de las resinas: Comercial y Prueba3 son solubles -Tabla III.3- en disolventes polares apróticos tales como dimetilformamida, dimetilsulfóxido, dimetilacetamida y N-metilpirrolidona; e insolubles en polares próticos tales como etanol, metanol y agua.

Tabla III.3 Pruebas de Solubilidad de las PAI-Comercial y PAI- Prueba3.

Monómero	DISOLVENTES						
	DMF	DMSO	DMAc	NMP	Etanol	Metanol	Agua
PAI-Comercial	+	+	+	+	-	-	-
PAI-Prueba3	+	+	+	+	-	-	-
+ Soluble; - Insoluble							
El experimento se realizó a temperatura ambiente.							

También fueron caracterizadas por FT-IR en estado sólido en pastilla de KBr. En las Figuras III.5 y III.6, se muestran los espectros de absorción IR para ambas.

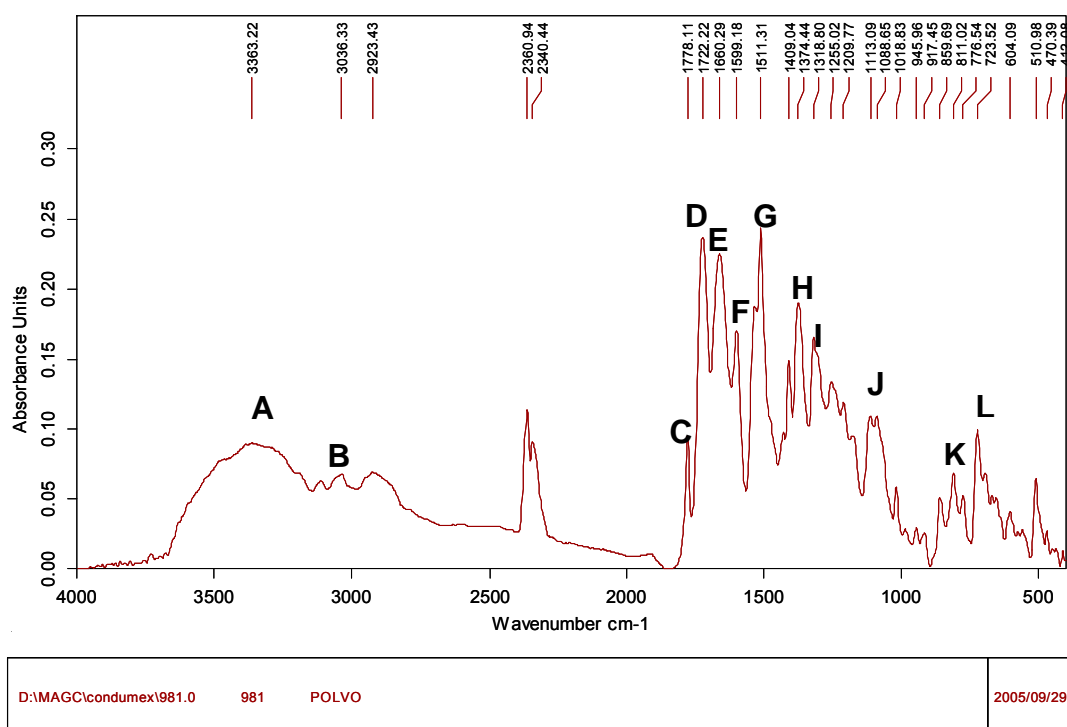


Figura III.5 Espectros de absorción IR de PAI-Comercial

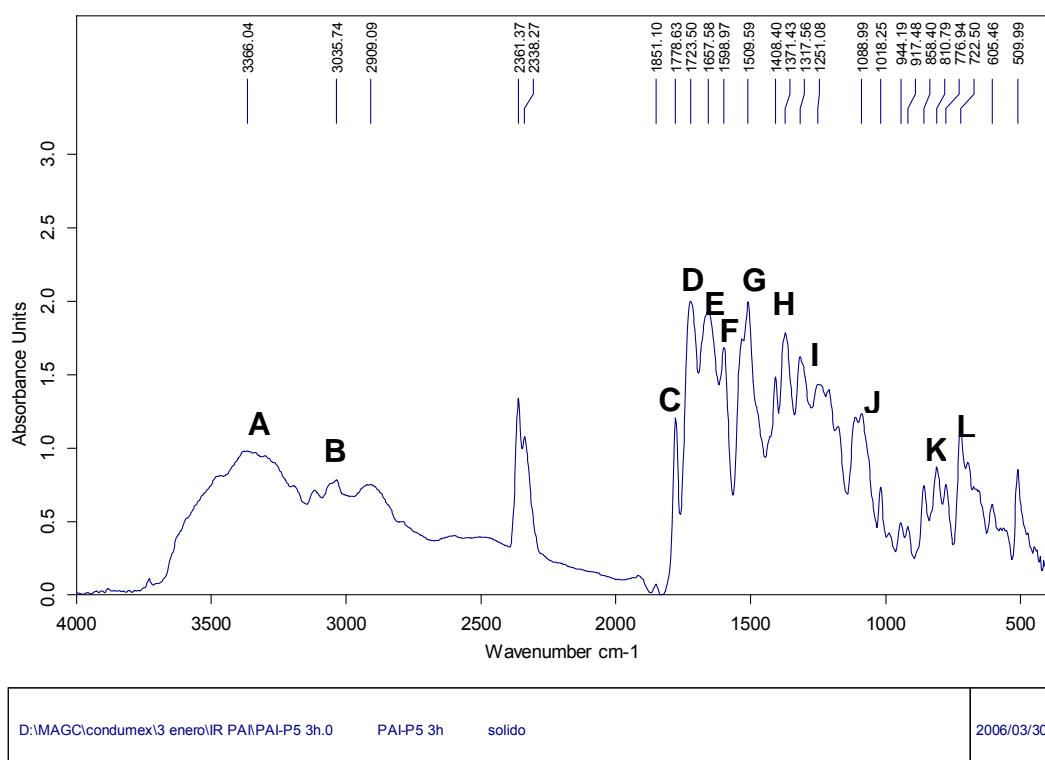


Figura III.6 Espectros de absorción IR de PAI-Prueba3

Un análisis detallado de los picos característicos de absorción IR -Tabla III.4- nos revela claramente la existencia de los mismos grupos funcionales para ambas poliamida-imidas. Cabe recordar que cuando dos moléculas presentan las mismas absorciones (posición e intensidad), sección II.2.1.2, en la región de huellas digitales además de ser equivalentes en la región del grupo funcional, ya se puede afirmar con toda certeza de que se trata de la misma molécula.

Tabla III.4 Picos característicos de absorción IR para PAI-Comercial y PAI-Prueba3.

	PAI	Número de onda, cm ⁻¹	Intensidad de absorción; s, m, w, sb.	Asignación	Grupo funcional
A	Comercial	3363	sb	ν(NH)	Amida N-sustituida
	Prueba3	3366			
B	Comercial	3036	w	ν(CN)	Amida N-sustituida
	Prueba3	3035			
C	Comercial	1778	m	ν(C=O)	Imida
	Prueba3	1778			

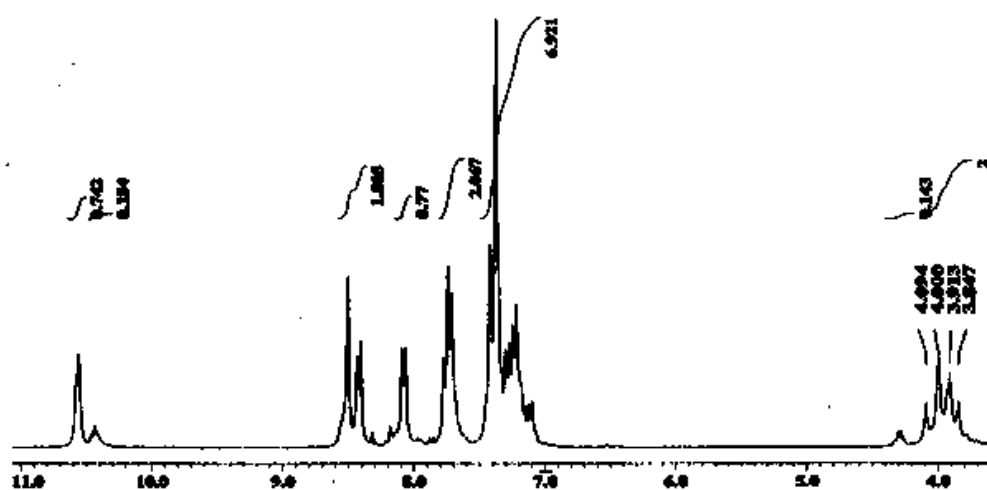
D	Comercial	1722	s	$\nu(\text{C=O})$	Imida
	Prueba3	1723			
E	Comercial	1660	s	$\nu(\text{C=O})$	Amida I
	Prueba3	1657			
F	Comercial	1599	s	$\nu(\text{C-C})$	anillo aromático con sustituyente nitrógeno
	Prueba3	1598			
G	Comercial	1511	s	$\nu(\text{CN})^+$ $\delta(\text{OH})$	Amida II
	Prueba3	1509			
H	Comercial	1374	w	$\nu(\text{CNC})$	Imida II
	Prueba3	1371			
I	Comercial	1255	s	$\nu(\text{CNH})$	Amida III
	Prueba3	1251			
J	Comercial	1088	m	$\nu(\text{CNC})$	Imida III
	Prueba3	1088			
K	Comercial	811	m	$\nu(\text{CNC})$	anillo aromático con sustituyentes en posición 1,4
	Prueba3	810			
L	Comercial	723	s	$\nu(\text{CNC})$	Imida IV
	Prueba3	722			
ν : modo vibración elongación δ : modo vibración deformación					

Por la espectroscopia RMN¹H, se verifica que la PAI tanto comercial como Prueba3 tienen la misma estructura molecular; se trata del mismo polímero.

De las Figuras III.7 y III.8, se ve que todos los protones son no equivalentes, con las siguientes características:

- La señal del grupo metileno absorbe a campos altos, en el intervalo de 3.8-4.2 ppm.
- Las señales múltiples de los protones aromáticos fueron detectados en el intervalo de 7.1-8.7 ppm, que es la región característica para este tipo de protones.
- Mientras que otras señales múltiples que se encontraron entre 10.4 y 10.6 ppm corresponden al protón de la amida.

Es importante mencionar con lo observado en la espectroscopia de RMN¹H que el desdoblamiento en las señales indica que hay acoplamientos múltiples entre los diferentes tipos de protones existentes en el polímero.



K : partes por Million : 1H

Figura III.7 Espectro RMN¹H (300MHz) de la PAI-Comercial en (CD₃)₂SO

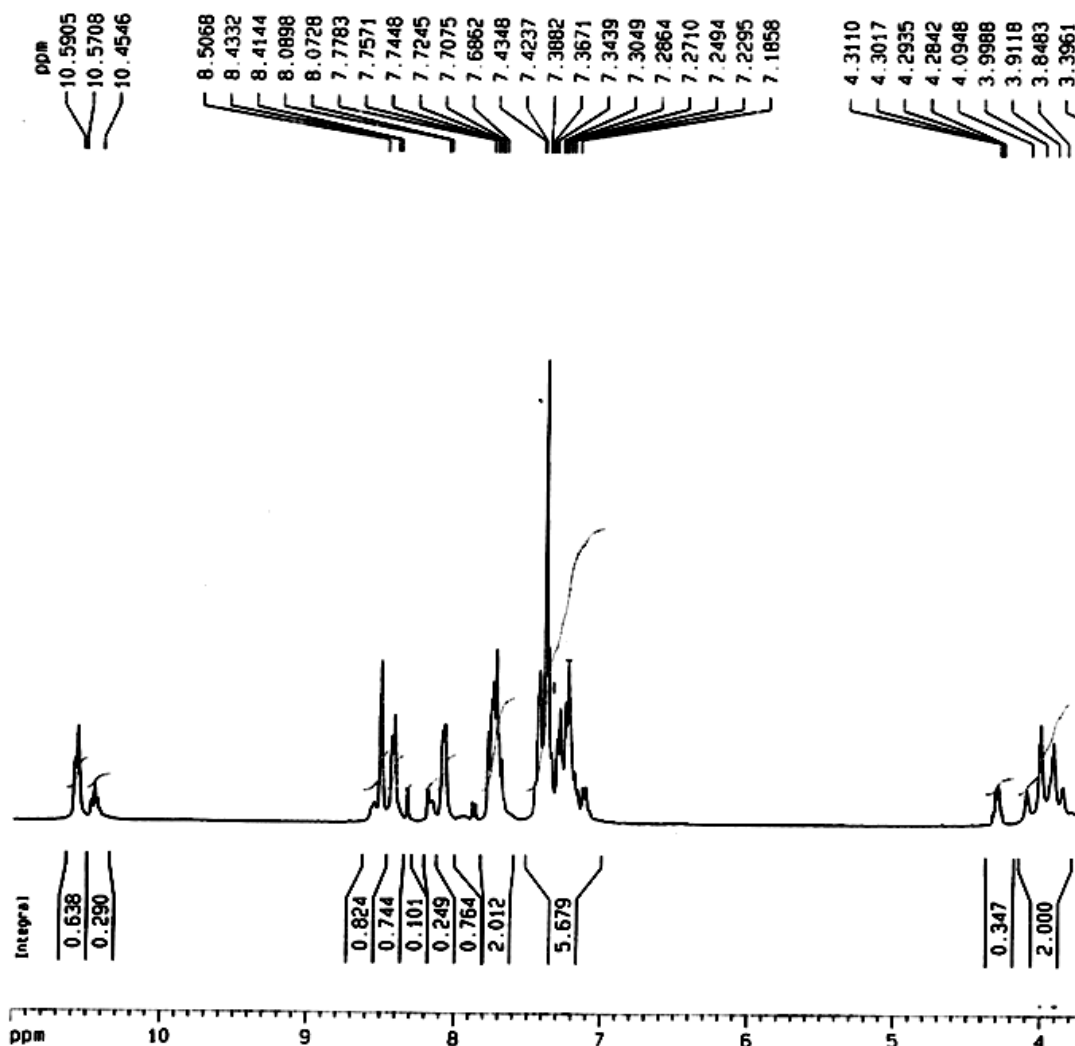


Figura III.8 Espectro RMN¹H (300MHz) de la PAI-Prueba3 en (CD₃)₂SO

La Figura III.9 muestra el comportamiento TGA del polímero PAI-Comercial en atmósfera de aire a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. En dicha curva se presenta una primera pérdida de peso alrededor de 200°C asociada a la evaporación de N-metilpirrolidona, una estabilidad en peso entre 275 y 400°C que representa la resistencia del material a perder sus propiedades características, a mayor temperatura, de 400 a 600°C, la descomposición de la estructura orgánica de la PAI es gradual.

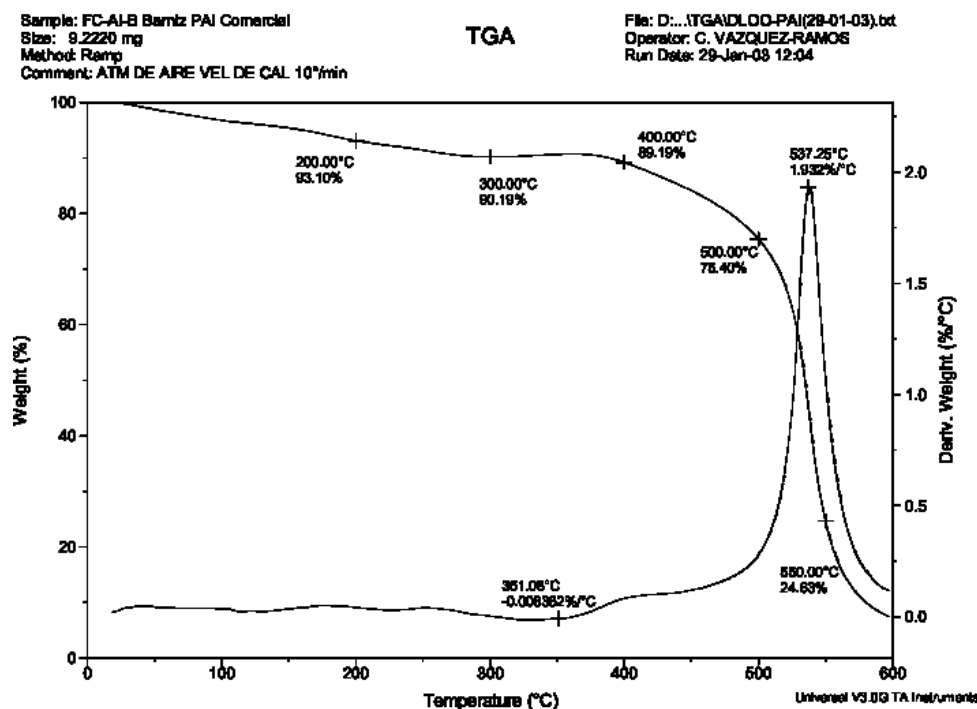


Figura III.9 Curva de TGA del polímero PAI-Comercial

El comportamiento TGA del polímero PAI-Prueba3 -Figura III.10- en atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, presenta una primera pérdida de peso del 5% entre 110 y 275°C asociada a la evaporación de agua y N-metilpirrolidona, una estabilidad en peso entre 275 y 425°C que representa la resistencia del material a perder sus propiedades características; de 425°C hasta 600°C, la descomposición de la estructura orgánica de la PAI es gradual.

De acuerdo con los datos obtenidos la síntesis a nivel laboratorio se logró satisfactoriamente con las condiciones de reacción presentadas en el formato de síntesis PAI-Prueba3. Se reprodujo el mismo polímero PAI con una estabilidad térmica idéntica a la comercial, esto es, el material presenta una resistencia a perder sus propiedades de 275 a 425°C.

Simple: LA MAG PAI-PRUEBA3

Size: 10.1500mg

Method: L. Alexandrova

Comment: ATM. DE N2 VEL DE CAL10°C/min to 600°C

TGA

File: C:\...CarmenLAMAG-PAI-P5(30-01-06).024

Operator: C. VAZQUEZ RAMOS

Run Date: 30-Jan-06 18:31

Instrument: 2950 TGA HR V5.4A

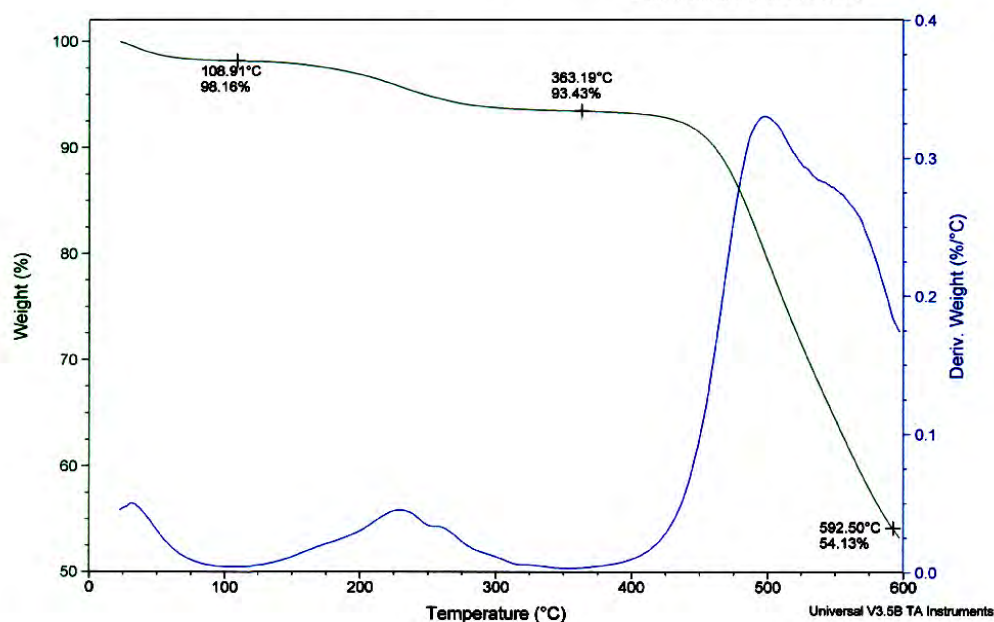


Figura III.10 Curva de TGA del polímero PAI-Prueba3

La última técnica utilizada para verificar la plena reproducción de la PAI a nivel laboratorio fue por viscosimetría, la cual se empleó como una medida equivalente del peso molecular del polímero. Para las determinaciones se prepararon soluciones del polímero en DMF en concentraciones de 0.5g/dL a 25°C, ver Tabla III.5.

Tabla III.5 Comparativa en η_{inh} entre polímeros PAI-Comercial y PAI-Prueba3.

SÍNTESIS	VISCOSIDAD INHERENTE, dL/g	%Sólidos	%Rendimiento en polímero
PAI-Comercial	0.2694	33	***
PAI-Prueba3	0.2966	35	98.95

III.4 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLIAMIDA-IMIDA HACIENDO ÉNFASIS EN EL ORDEN DE ADICIÓN DE LOS MONÓMEROS

Una vez encontradas todas las condiciones de reacción importantes para la síntesis de PAI a nivel laboratorio, en la siguiente sección, se procederán a estudiar minuciosamente las rutas de síntesis basadas en el orden de adición de los monómeros para la obtención de poliamida-imida con monómeros puros de Aldrich: PAI-P4, PAI-P5 y PAI-P6.

III.4.1 Policondensación en dos pasos con reactivos puros de Aldrich FORMATO DE SÍNTESIS Notas: Se obtendrán aproximadamente 130 g de producto (resina)	<i>PAI-P4</i>
	<i>Relación MDI/TMA 1:1</i> Sólidos alimentados: 35%
OBJETIVO: Hacer énfasis en el siguiente orden de adición: $\text{MDI + NMP} \xrightarrow[15 \text{ min}]{110^\circ\text{C}} \text{TMA} \xrightarrow[3 \text{ horas}]{140^\circ\text{C}} \text{PAI}$	

No.	Procedimiento	Cantidad	Temp,	Tiempo	Observaciones
1	Verificar el flujo de nitrógeno		ambiente		Hasta tener un flujo constante, ya que se utilizará durante toda la reacción
2	Prender el agitador a 50 rpm's para agregar los reactivos al matraz		ambiente		Con la finalidad de evitar que los reactivos se queden pegados en las paredes del matr�az
3	Agregar al matraz: NMP MDI	83.19 ml 26.2646 g	ambiente	30 seg 30 seg	
4	Ya agregados los reactivos incrementar a 100rpm's		ambiente		
5	Prender la manta de calentamiento		110°C		Los 110°C se alcanzan en un tiempo de entre 15 y 20 minutos
6	Mantener los 110°C por 15 min.		110°C	15 min	La dilución del MDI se observa entre los 55 y 65°C.
7	Pasados los 15 min agregar el TMA	20.3718 g	110°C	5 min	La reacción es muy violenta por el desprendimiento de CO ₂ . Debe agregarse poco a poco el TMA y cesar el flujo de N ₂ para tener un mejor control.
8	Incrementar la temperatura hasta 140°C y monitorear por 3 horas		140°C	3 horas	Conforme incrementa la temperatura a 140°C, la reacción se hace más violenta.
9	Muestrear por hora aproximadamente de 5 a 6 gramos de resina para su caracterización	5 - 6 gramos	140°C(+/- 2)	por hora	Purificar y caracterizar para obtener: TGA, IR, RMN ¹ H, viscosidad inherente
10	Pasadas las 3h, detener el calentamiento y la agitación				Se obtuvieron 125.249g de resina

CONCLUSIONES: El MDI es un monómero que por sí mismo reacciona aún y con temperatura ambiente, esto aunado a que se encuentra en solución y a una temperatura de 110°C, es obvio que reaccione de forma violenta al agregarle el TMA, por lo tanto, la adición del anhídrido debe realizarse muy lentamente para evitar un descontrol en las variables de control.

III.4.2 Policondensación en un paso con reactivos puros de Aldrich FORMATO DE SÍNTESIS Notas: Se obtendrán aproximadamente 130 g de producto (resina)	<u>PAI-P5</u>
	<i>Relación MDI/TMA 1:1</i> Sólidos alimentados: 35%
OBJETIVO: Hacer énfasis en el siguiente orden de adición: TMA + MDI $\xrightarrow[140^{\circ}\text{C} / 3 \text{ horas}]{110^{\circ}\text{C} / 15\text{min}}$ PAI	

No.	Procedimiento	Cantidad	Temp,	Tiempo	Observaciones
1	Verificar el flujo de nitrógeno		ambiente		Hasta tener un flujo constante, ya que se utilizará durante toda la reacción
2	Prender el agitador a 50 rpm's para agregar los reactivos al matraz		ambiente		Con la finalidad de evitar que los reactivos se queden pegados en las paredes del matríz
3	Agregar al matraz: NMP TMA MDI	83.19 ml 20.3718 g 26.2646 g	ambiente	30 seg 30 seg 30 seg	
4	Ya agregados los reactivos incrementar a 100rpm's		ambiente		
5	Prender la manta de calentamiento		110°C		Los 110°C se alcanzan en un tiempo de entre 15 y 20 minutos
6	Mantener los 110°C por 15 min.		110°C	15 min	La dilución del MDI se observa entre 55 a 65°C. El desprendimiento de CO ₂ comienza entre los 75 y 85°C.
7	Incrementar la temperatura hasta 140°C y monitorear por 3 horas		140°C	3 horas	Conforme la temperatura se acerca a 140°C, en la reacción se presenta más desprendimiento de CO ₂ por lo que es necesario disminuir el flujo de N ₂ .
8	Muestrear por hora aproximadamente de 5 a 6 gramos de resina para su caracterización	5 - 6 gramos	140°C(+/- 2)	por hora	Purificar y caracterizar para obtener: TGA, IR, RMN ¹ H, viscosidad inherente
9	Pasadas las 3h, detener el calentamiento y la agitación				Se obtuvieron 124.2337g de resina

CONCLUSIONES: El agregar desde un principio los monómeros facilita los pasos y evita tener contacto con el desprendimiento violento de CO₂. Este procedimiento es el más adecuado porque hay un mejor control sobre la temperatura.

III.4.3 Policondensación en dos pasos con reactivos puros de Aldrich FORMATO DE SÍNTESIS Notas: Se obtendrán aproximadamente 130 g de producto (resina)	<u>PAI-P6</u>
	<i>Relación MDI/TMA 1:1</i> Sólidos alimentados: 35%
OBJETIVO: Hacer énfasis en el siguiente orden de adición: $\text{TMA + NMP} \xrightarrow[15 \text{ min}]{110^\circ\text{C}} \text{MDI} \xrightarrow[3 \text{ horas}]{140^\circ\text{C}} \text{PAI}$	

No.	Procedimiento	Cantidad	Temp,	Tiempo	Observaciones
1	Verificar el flujo de nitrógeno		ambiente		Hasta tener un flujo constante, ya que se utilizará durante toda la reacción
2	Prender el agitador a 50 rpm's para agregar los reactivos al matraz		ambiente		Con la finalidad de evitar que los reactivos se queden pegados en las paredes del matrás
3	Agregar al matraz: NMP TMA	83.19 ml 20.3718 g	ambiente	30 seg 30 seg	
4	Ya agregados los reactivos incrementar a 100rpm's		ambiente		
5	Prender la manta de calentamiento		110°C		Los 110°C se alcanzan en un tiempo de entre 15 y 20 minutos.
6	Mantener los 110°C por 15 min.		110°C	15 min	La dilución del TMA se observa entre los 90 y 100°C.
7	Pasados los 15 min agregar el MDI	26.2646 g	110°C	30 seg	El MDI se agrega en un solo paso, la reacción es un poco violenta por el desprendimiento de CO ₂ . Hay un mejor control de la temperatura que para PAI-P4.
8	Incrementar la temperatura hasta 140°C y monitorear por 3 horas		140°C	3 horas	Conforme incrementa la temperatura a 140°C, hay más desprendimiento de CO ₂ .
9	Muestrear por hora aproximadamente de 5 a 6 gramos de resina para su caracterización	5 - 6 gramos	140°C(+/- 2)	por hora	Purificar y caracterizar para obtener: TGA, IR, RMN ¹ H, viscosidad inherente
10	Pasadas las 3h, detener el calentamiento y la agitación				Se obtuvieron 126.2955g de resina

CONCLUSIONES: El agregar en un solo paso el MDI no causa desprendimiento violento de CO₂, esto se observa al paso de la reacción. Es decir, conforme la temperatura se acerca a los 140°C se observa mayor cantidad de CO₂ pero de manera estable. Sólo fue necesario reducir el flujo de N₂ por unos minutos conforme la temperatura se acerca a 140°C.

CARACTERIZACIÓN

Aproximadamente 5 gramos de cada resina PAI-P4, PAI-P5 y PAI-P6 fue tratada con metanol para la obtención de la muestra polimérica, su purificación se realizó a recirculación con etanol dentro de un equipo Soxhlet por 8 horas. Finalmente fue secada en vacío a 100°C por 12 horas y se mantuvo al vacío hasta su caracterización.

Todas las muestras son solubles en disolventes polares apróticos tales como: DMF, DMSO, DMAc y NMP; pero insolubles en polares próticos tales como etanol, metanol y agua.

Además presentan comportamientos de TGA idénticos como el de la Figura III.11, las tres muestras presentan resistencia a perder sus propiedades de 275 a 425°C.

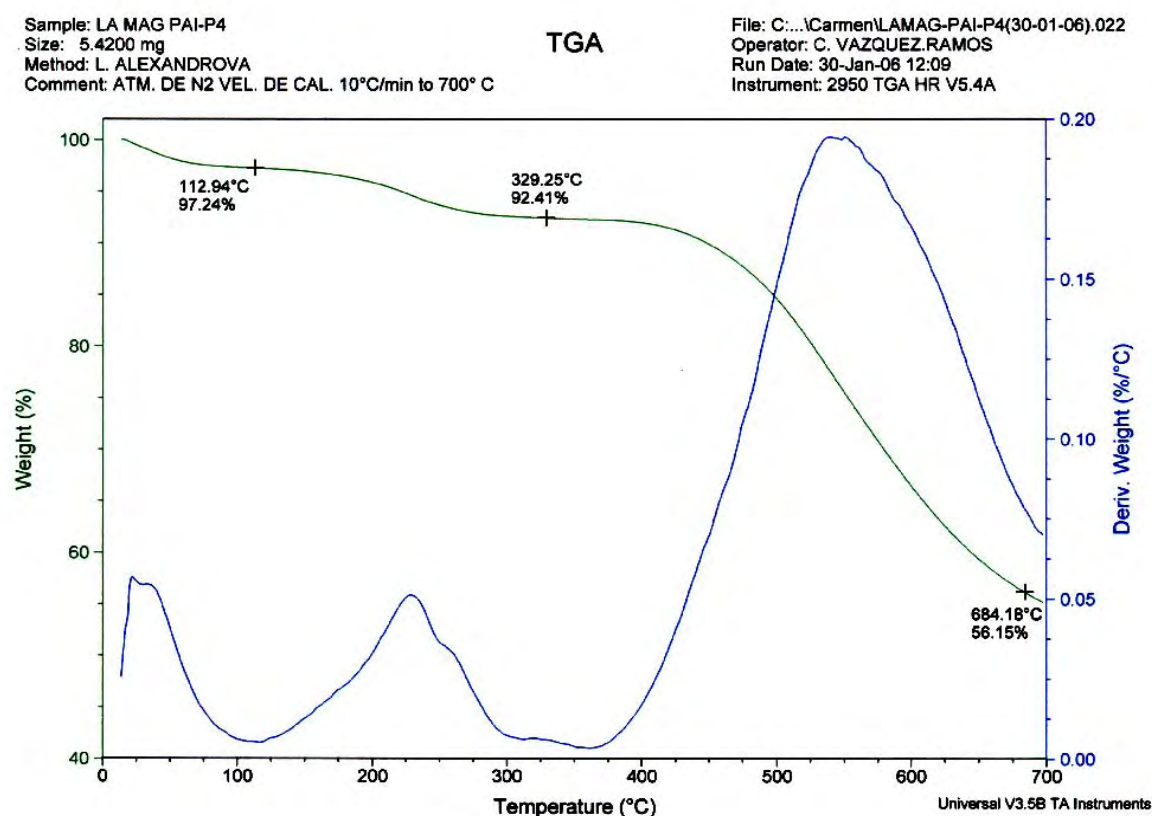


Figura III.11 Curva de TGA del polímero PAI con monómeros puros

Los espectros IR -Figura III.12- presentan los mismos picos característicos de absorción: 3304(sb), 3036(w), 1778(m), 1722(s), 1661(s), 1599(s), 1510(s), 1372(w), 1251(s), 1089(m), 810(m), 722(s).

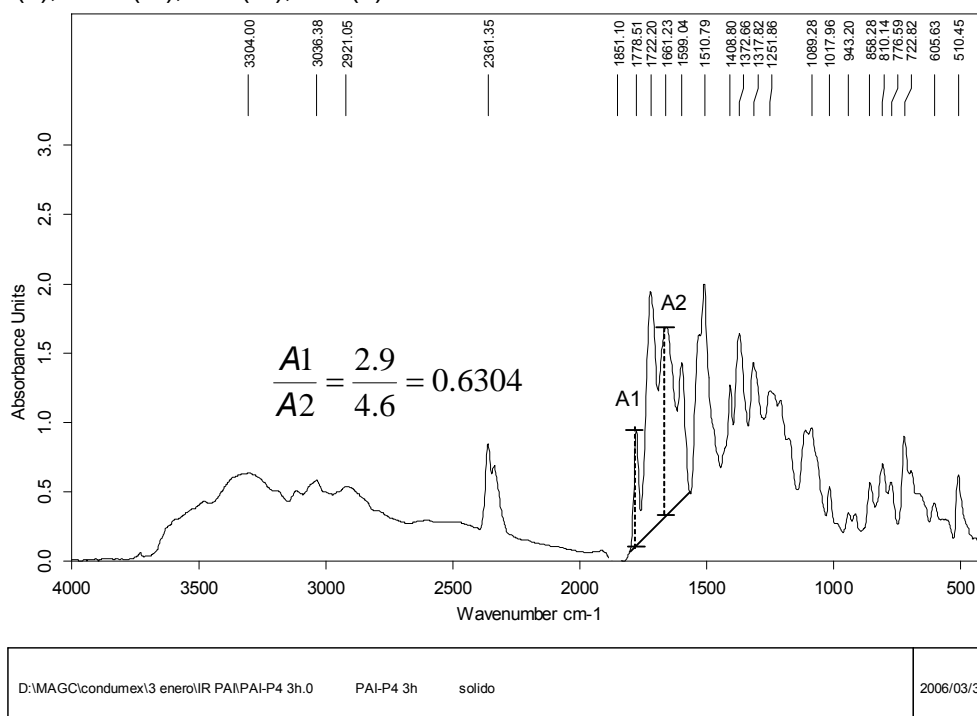


Figura III.12 Espectros de absorción IR de la PAI con monómeros puros

III.4.4 Estudio Cinético.

Si la hipótesis del mecanismo que controla la velocidad de reacción implica la colisión o interacción de una sola molécula A con una sola molécula B, entonces el número de colisiones de las moléculas A con B es proporcional a la velocidad de reacción. Como en un proceso isotérmico el número de colisiones es proporcional a la concentración de los reactantes en la mezcla, la velocidad de desaparición de A vendrá dada por:

$$-r_A = kC_A C_B$$

Este tipo de reacciones en las que la ecuación cinética corresponde a una ecuación estequiométrica se denominan reacciones elementales.

De acuerdo con lo anterior, y con el análisis de datos viscosimétricos expuestos en la Tabla III.6 y Figura III.13 mediante los métodos diferencial e integral, se verificará si se trata de una reacción elemental.

Tabla III.6		TIEMPO DE CAÍDA EN SEGUNDOS P4							TIEMPO DE CAÍDA EN SEGUNDOS P5							TIEMPO DE CAÍDA EN SEGUNDOS P6						
	C (g/ml)	20min	30min	53min	68min	98min	158min	218min	20min	30min	53min	68min	98min	158min	218min	20min	30min	53min	68min	98min	158min	218min
DMF	0	31.9	31.9	31.9	31.9	31.9	31.9	31.9	31.9	31.9	31.9	31.9	31.9	31.9	31.9	31.9	31.9	31.9	31.9	31.9	31.9	31.9
C/2	0.005	34.1	34.8	35.7	36	36.4	36.7	36.9	34.2	34.8	35.8	36.1	36.5	36.7	36.9	34.1	34.8	35.8	36.2	36.5	36.8	36.9
Viscosidades para 0.5g/100ml (C/2)																						
	η_{rel}	1.0690	1.0909	1.1191	1.1285	1.1411	1.1505	1.1567	1.0721	1.0909	1.1223	1.1317	1.1442	1.1505	1.1567	1.0690	1.0909	1.1223	1.1348	1.1442	1.1536	1.1567
	η_{sp}	0.0690	0.0909	0.1191	0.1285	0.1411	0.1505	0.1567	0.0721	0.0909	0.1223	0.1317	0.1442	0.1505	0.1567	0.0690	0.0909	0.1223	0.1348	0.1442	0.1536	0.1567
ml/g	η_{red}	13.793	18.182	23.824	25.705	28.213	30.094	31.348	14.420	18.182	24.451	26.332	28.840	30.094	31.348	13.793	18.182	24.451	26.959	28.840	30.721	31.348
dl/g	η_{inh}	0.1334	0.1740	0.2251	0.2418	0.2639	0.2803	0.2912	0.1392	0.1740	0.2307	0.2474	0.2694	0.2803	0.2912	0.1334	0.1740	0.2307	0.2529	0.2694	0.2858	0.2912
ml/g	η_{int}	13.488	17.658	22.939	24.680	26.986	28.705	29.845	14.087	17.658	23.520	25.258	27.560	28.705	29.845	13.488	17.658	23.520	25.835	27.560	29.275	29.845

PAI-P4, PAI-P5 y PAI-P6

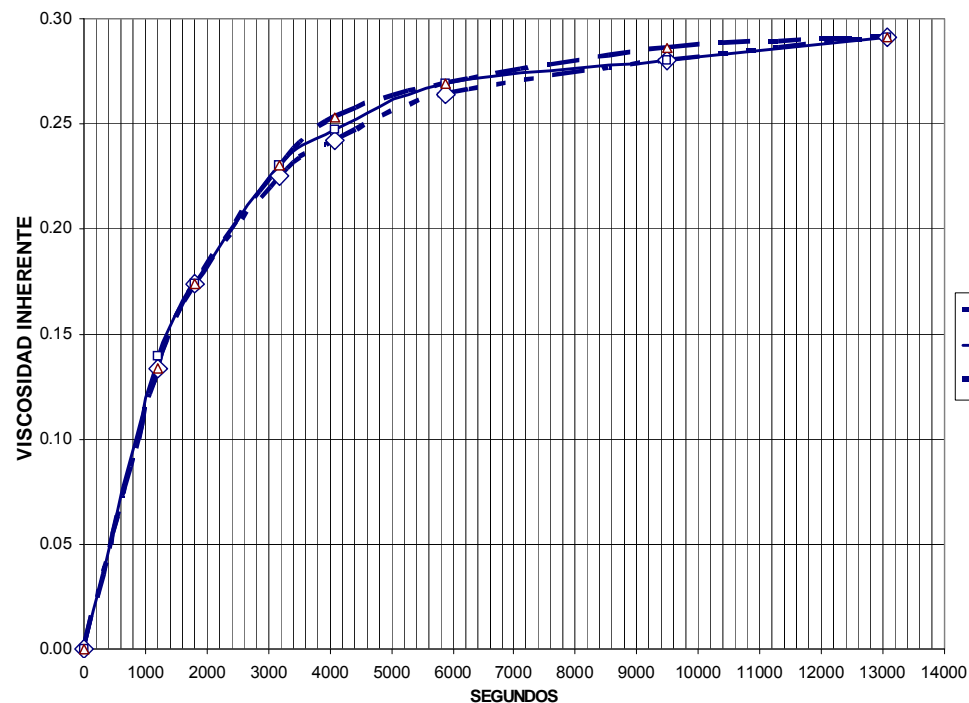


Tabla III.6 y Figura III.13 Tendencias en viscosidad inherente de las tres rutas de síntesis con monómeros puros

III.4.4.1 Investigación de una ecuación cinética por el método integral.

En primer lugar veremos si la cinética de estas reacciones pueden describirse por una ecuación cinética sencilla, ya sea de primero o segundo orden tal como lo fue explicado en la sección I.3. 2.1:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \qquad -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = k_2 C_A C_B$$

Solucionando las ecuaciones previas para los datos de la Tabla III.6, se obtuvieron los de la Tabla III.7.

Tabla III.7 Análisis de datos por el método integral para PAI-P4

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Corrida	t, seg	η_{inh} , dL/g	X, %	Cc, mol/L	C_A , mol/L	-rA, mol/L*seg	K_1 , seg ⁻¹	K_2 , L/mol*seg
0	0	0	0	0	1.00479	***	***	***
1	1200	0.1334	0.4130	0.4150	0.58981	0.000345819	0.000443946	0.0005835
2	1800	0.1740	0.5387	0.5413	0.46351	0.000210498	0.000401617	0.00077
3	3180	0.2251	0.6969	0.7002	0.30455	0.00011519	0.000304348	0.000816
4	4080	0.2418	0.7486	0.7522	0.25260	5.77229E-05	0.000207813	0.0007503
5	5880	0.2639	0.8170	0.8209	0.18385	3.81939E-05	0.000176491	0.0008224
6	9480	0.2803	0.8678	0.8720	0.13283	1.41715E-05	9.02867E-05	0.0005803
7	13080	0.2912	0.9015	0.9059	0.09892	9.41885E-06	8.18702E-05	0.0007168
A: desaparición de los reactivos, ya sea en relación al MDI ó TMA C: formación del producto poliamidaimida							0.000210404	0.00074

Con los datos de la columna 6, se construyeron las curvas -Figura III.14- correspondientes a los ensayos de las ecuaciones cinéticas de primero y segundo orden:

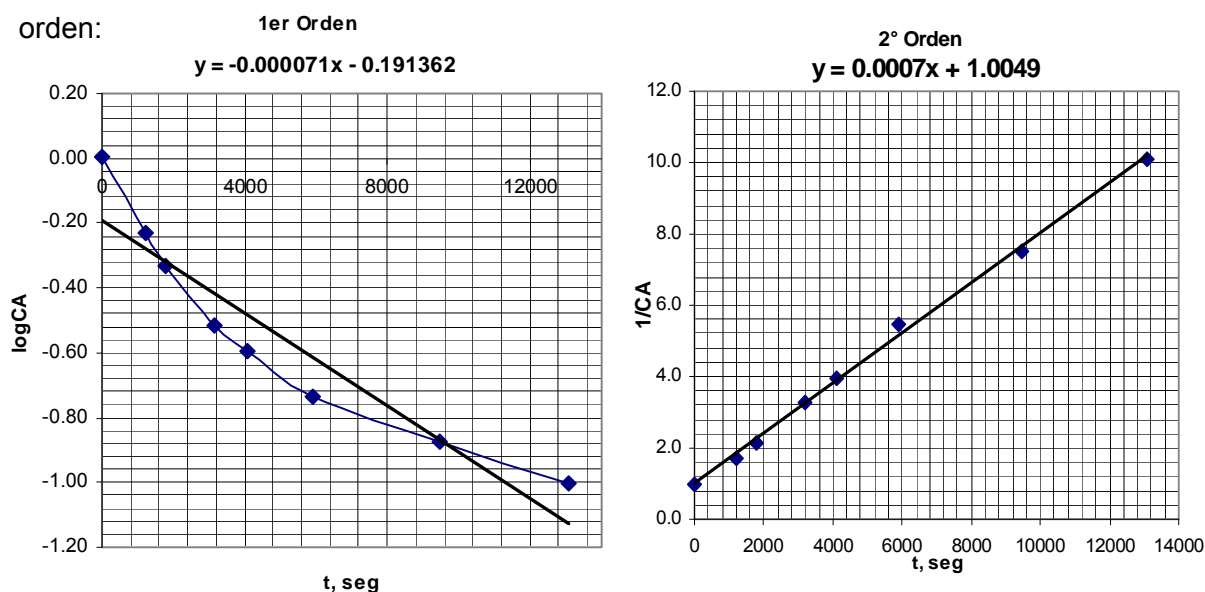


Figura III.14 Ensayos de ecuaciones cinéticas para PAI-P4

La misma mecánica fue aplicada para el análisis de datos de la PAI-5 y PAI-6. Los resultados son expuestos en la Tabla III.8, Tabla III.9 y en las Figuras III.15 y III.16.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Corrida	t, seg	η_{inh} , dL/g	X	Cc, mol/L	C _A , mol/L	-r _A , mol/L*seg	K ₁ , seg ⁻¹	K ₂ , L/mol*seg
0	0	0	0	0	1.06017	***	***	***
1	1200	0.1392	0.4310	0.4569	0.60328	0.000380744	0.000469837	0.0005953
2	1800	0.1740	0.5387	0.5711	0.48906	0.000190372	0.000349837	0.0006452
3	3180	0.2307	0.7142	0.7572	0.30295	0.000134859	0.000347031	0.0009102
4	4080	0.2474	0.7659	0.8120	0.24814	6.09044E-05	0.000221764	0.0008102
5	5880	0.2694	0.8341	0.8842	0.17593	4.01167E-05	0.00019106	0.0009189
6	9480	0.2803	0.8678	0.9200	0.14015	9.938E-06	6.31528E-05	0.000403
7	13080	0.2912	0.9015	0.9558	0.10438	9.938E-06	8.18702E-05	0.0006794
A: desaparición de los reactivos, ya sea en relación al MDI ó TMA							0.000209119	0.00073
C: formación del producto poliamidaimida								

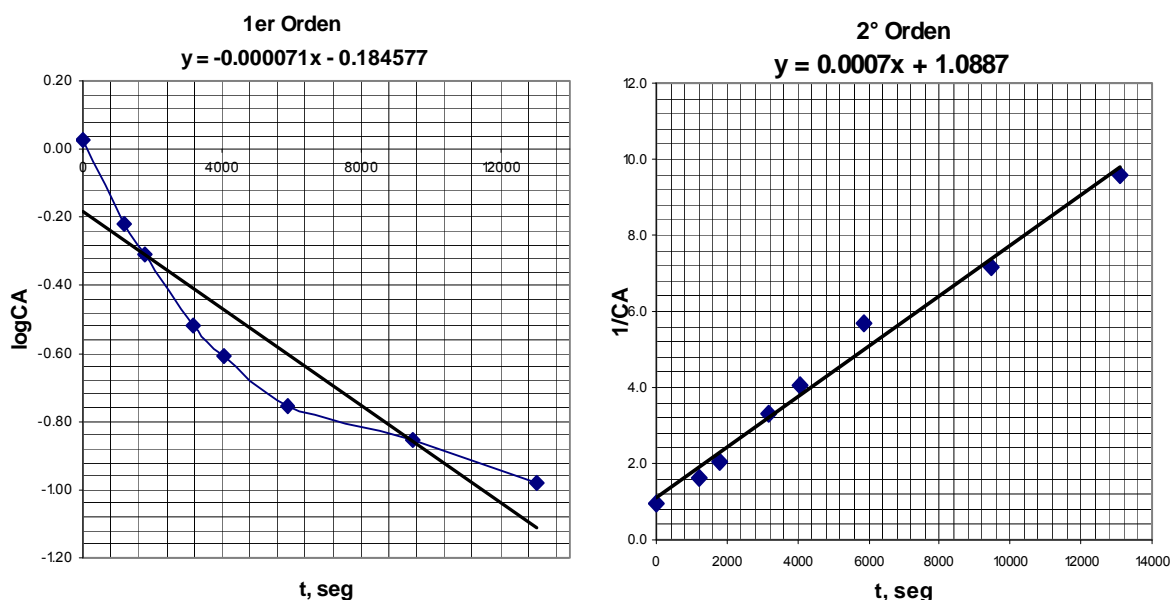


Tabla III.8 y Figura III.15 Ensayos de ecuaciones cinéticas para PAI-P5

Tabla III.9 Análisis de datos por el método integral para PAI-P6

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Corrida	t, seg	η_{inh} , dL/g	X	Cc, mol/L	C _A , mol/L	-r _A , mol/L*seg	K ₁ , seg ⁻¹	K ₂ , L/mol*seg
0	0	0	0	0	1.06809	***	***	***
1	1200	0.1334	0.4130	0.4411	0.62696	0.000367603	0.000443946	0.0005489
2	1800	0.1740	0.5387	0.5754	0.49271	0.000223758	0.000401617	0.0007243
3	3180	0.2307	0.7142	0.7629	0.30521	0.000135865	0.000347031	0.0009035
4	4080	0.2529	0.7830	0.8363	0.23180	8.1567E-05	0.00030569	0.0011529
5	5880	0.2694	0.8341	0.8908	0.17724	3.03121E-05	0.000149097	0.0007378
6	9480	0.2858	0.8848	0.9451	0.12301	1.50642E-05	0.000101456	0.0006909
7	13080	0.2912	0.9015	0.9629	0.10516	4.96016E-06	4.35674E-05	0.0003835
A: desaparición de los reactivos, ya sea en relación al MDI ó TMA							0.000224743	0.00077
C: formación del producto poliamidaimida								

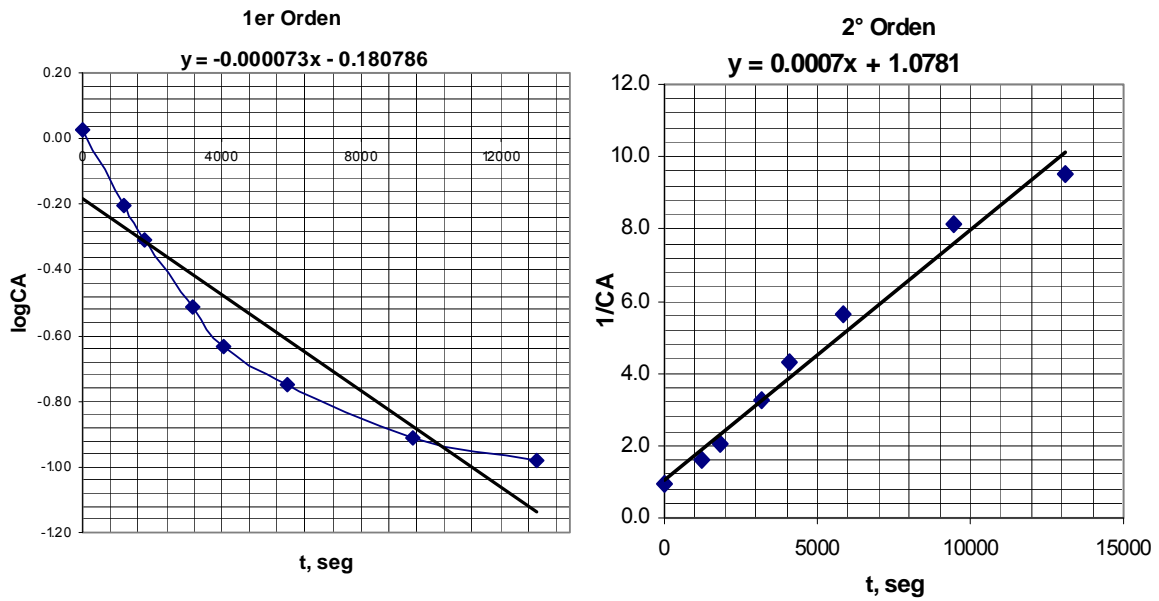


Figura III.16 Ensayos de ecuaciones cinéticas para PAI-P6

III.4.4.2 Investigación de una ecuación cinética por el método diferencial.

En el método diferencial comprobamos directamente el ajuste de las ecuaciones de primero y segundo orden a los datos empíricos:

$$-r_A = k_1 C_A \qquad -r_A = k_2 C_A C_B$$

Tomando logaritmos y teniendo en cuenta que CA = CB, tenemos:

$$\log(-r_A) = \log k_1 + \log C_A \qquad \log(-r_A) = \log k_2 + 2 \log C_A$$

Por consiguiente, si cualquiera de las dos ecuaciones se ajusta en todo intervalo de concentraciones, la representación de log (-r_A) frente a log (C_A) debe dar una recta con pendiente 1 (en caso de ser de primer orden) y con pendiente 2 (en caso de ser de segundo orden). La velocidad de reacción para diversas condiciones se determina evaluando ΔC/Δt, tal como lo muestra la Tabla III.10 y la Figura III.17:

Tabla III.10 Análisis de datos por el método diferencial para PAI-P4

A	B	C	D	E	1er Orden		2do Orden	
Corrida	t, seg	ΔC/Δt, mol/L*seg	logCA	log rC	x	y	x	y
0	0	***	-0.0021	3.1292				
1	1200	0.000345819	0.2293	3.4612	0.23	3.461	0.23	3.461
2	1800	0.000210498	0.3339	3.6768	1.005	4.237	1.005	5.012
3	3180	0.00011519	0.5163	3.9386	Δx	Δy	Δx	Δy
4	4080	5.77229E-05	0.5976	4.2387	0.775	0.775	0.775	1.551
5	5880	3.81939E-05	0.7355	4.4180	m=Δy/Δx		m=Δy/Δx	
6	9480	1.41715E-05	0.8767	4.8486	1		2	
7	13080	9.41885E-06	1.0047	5.0260				

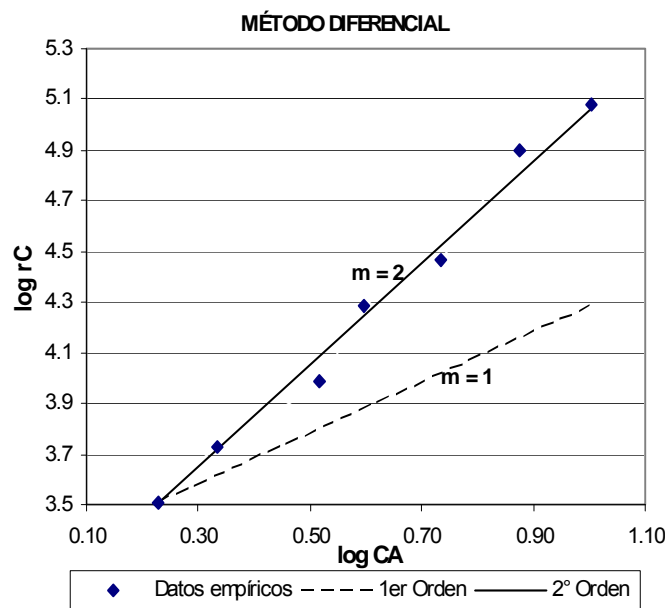


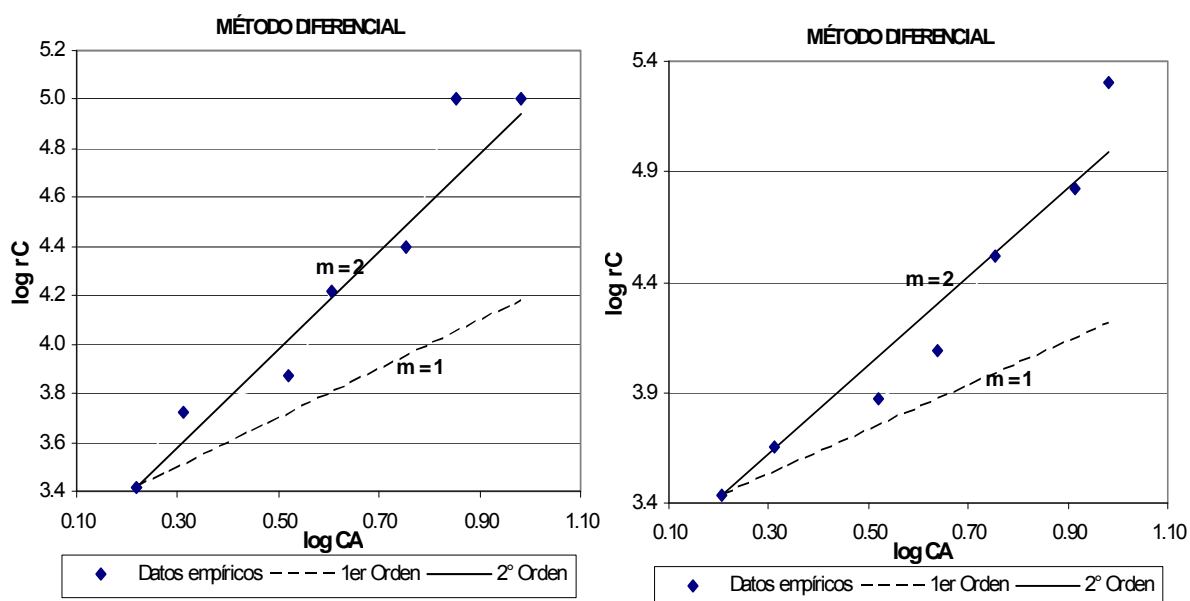
Figura III.17 Análisis de datos por el método diferencial para PAI-P4

La misma mecánica fue aplicada para el análisis de datos de la PAI-5 y PAI-6. Los resultados son expuestos en la Tabla III.11, Tabla III.12 y en las Figuras III.18 y III.19.

A	B	C	D	E	1er Orden		2do Orden	
Corrida	t, seg	$\Delta C/\Delta t, \text{mol/L} \cdot \text{seg}$	logCA	log rC	x	y	x	y
0	0	***	-0.0254	3.1380				
1	1200	0.000380744	0.2195	3.4194	0.22	3.419	0.22	3.419
2	1800	0.000190372	0.3106	3.7204	0.981	4.181	0.981	4.943
3	3180	0.000134859	0.5186	3.8701	Δx	Δy	Δx	Δy
4	4080	6.09044E-05	0.6053	4.2154	0.762	0.762	0.762	1.524
5	5880	4.01167E-05	0.7547	4.3967	m= $\Delta y/\Delta x$		m= $\Delta y/\Delta x$	
6	9480	9.938E-06	0.8534	5.0027	1		2	
7	13080	9.938E-06	0.9814	5.0027				

A	B	C	D	E	1er Orden		2do Orden	
Corrida	t, seg	$\Delta C/\Delta t, \text{mol/L} \cdot \text{seg}$	logCA	log rC	x	y	x	y
0	0	***	-0.0254	3.1128				
1	1200	0.00036488	0.2060	3.4379	0.21	3.438	0.21	3.438
2	1800	0.000222101	0.3106	3.6535	0.981	4.213	0.981	4.989
3	3180	0.000134859	0.5186	3.8701	Δx	Δy	Δx	Δy
4	4080	8.09628E-05	0.6381	4.0917	0.775	0.775	0.775	1.551
5	5880	3.00875E-05	0.7547	4.5216	m= $\Delta y/\Delta x$		m= $\Delta y/\Delta x$	
6	9480	1.49526E-05	0.9133	4.8253	1		2	
7	13080	4.92341E-06	0.9814	5.3077				

Tablas III.11 y III.12 Análisis de datos por el método diferencial, PAI-P5 y PAI-P6



Figuras III.18 y III.19 Análisis por el método diferencial PAI-P5 y PAI-P6

III.4.5 Policondensación en un paso con reactivos industriales

De acuerdo con lo estudiado en las secciones III.4.1, III.4.2 y III.4.3, donde se analizaron cada una de las síntesis basadas en el orden de adición de los monómeros, se obtuvo que: la mayor estabilidad y fácil manipulación sobre las variables de control de la reacción se dió en la PAI-P5. Por ende, la reproducción de dicha reacción con monómeros industriales -PAI-I5- también se correrá bajo las mismas características, esto es: a relación molar de 1:1 de TMA-C respecto a MDI-C al 35% de sólidos y respetando los datos de pureza para la estequiometría de la reacción -Tabla III.2-.

El objetivo principal de la presente sección es obtener un polímero con el mismo peso molecular, es decir, los valores en viscosidad inherente tanto de la PAI-P5 como de la PAI-I5 deben presentar valores muy cercanos o idénticos. Esto sólo podrá lograrse si las correcciones por pureza son las adecuadas.

Los cálculos con monómeros industriales se presentan en la Figura III.20 y las observaciones de la reacción en marcha se exponen en el Formato de Síntesis PAI-I5.

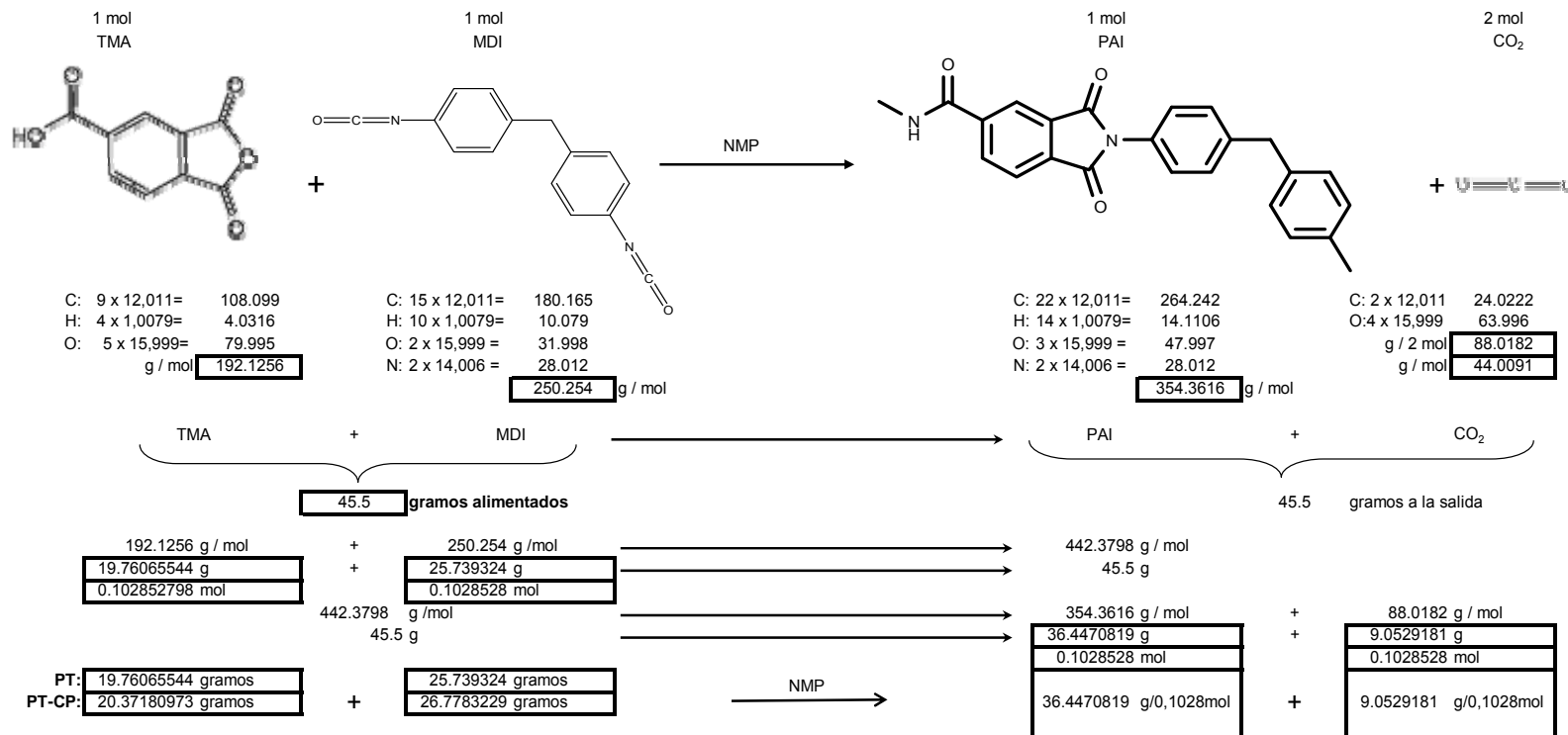
Figura III.20

Estequiometría de la Reacción para la obtención de 130 grs de resina con reactivos INDUSTRIALES

CP: corregido por pureza

TMA: anhídrido 1,2,4-bencenotricarboxílico = 97%
 MDI: 4,4'-metileno-bis(fenilisocianato) = 96.12%
 NMP: 1-metil-2-pirrolidona, disolvente = 99%

RELACIÓN TMA, MDI 1:1, con 35.0% de sólidos alimentados



	NMP	NMP-CP
gramos	84.5	85.3535354
densidad	1.026	1.026
ml	82.3586745	83.1905803

FORMATO DE SÍNTESIS	<u>PAI-15</u>
Notas: Se obtendrán aproximadamente 130 g de producto (resina)	<i>Relación MDI/TMA 1:1</i> Sólidos alimentados: 35%
OBJETIVO: Hacer énfasis en el siguiente orden de adición: TMA + MDI $\xrightarrow[140^{\circ}\text{C} / 3 \text{ horas}]{110^{\circ}\text{C} / 15\text{min}}$ PAI	

No.	Procedimiento	Cantidad	Temp,	Tiempo	Observaciones
1	Verificar el flujo de nitrógeno		ambiente		Hasta tener un flujo constante, ya que se utilizará durante toda la reacción
2	Prender el agitador a 50 rpm's para agregar los reactivos al matraz		ambiente		Con la finalidad de evitar que los reactivos se queden pegados en las paredes del matrás
3	Agregar al matraz: NMP TMA MDI	83.19 ml 20.3723 g 26.7784 g	ambiente	30 seg 30 seg 30 seg	
4	Ya agregados los reactivos incrementar a 100rpm's		ambiente		
5	Prender la manta de calentamiento		110°C		Los 110°C se alcanzan en un tiempo de entre 15 y 20 minutos
6	Mantener los 110°C por 15 min.		110°C	15 min	La dilución del MDI se observa entre 58 a 65°C. El desprendimiento de CO ₂ comienza a 90°C.
7	Incrementar la temperatura hasta 140°C y monitorear por 3 horas		140°C	3 horas	Conforme la temperatura se acerca a 140°C, en la reacción se presenta más desprendimiento de CO ₂ por lo que es necesario disminuir el flujo de N ₂ .
8	Muestrear por hora aproximadamente de 5 a 6 gramos de resina para su caracterización	5 - 6 gramos	140°C(+/- 2)	por hora	Purificar y caracterizar para obtener: TGA, IR, y viscosidad inherente
9	Pasadas las 3h, detener el calentamiento y la agitación				Se obtuvieron 124.3366g de resina

CONCLUSIONES: Se confirma nuevamente que al agregar desde un principio los monómeros facilita los pasos y evita el contacto con el desprendimiento violento de CO₂. Además de que hay una mejor manipulación sobre las variables de control.

CARACTERIZACIÓN

Aproximadamente 5 gramos de resina PAI-I5 fue tratada con metanol para la obtención de la muestra polimérica, su purificación se realizó a recirculación con etanol dentro de un equipo Soxhlet por 8 horas. Finalmente fue secada en vacío a 100°C por 12 horas y se mantuvo al vacío hasta su caracterización.

La muestra es soluble en disolventes polares apróticos tales como: DMF, DMSO, DMAc y NMP; pero insolubles en polares próticos tales como etanol y metanol agua.

El comportamiento de TGA -Figuras III.21- muestra que el polímero no funde a menos de 425°C.

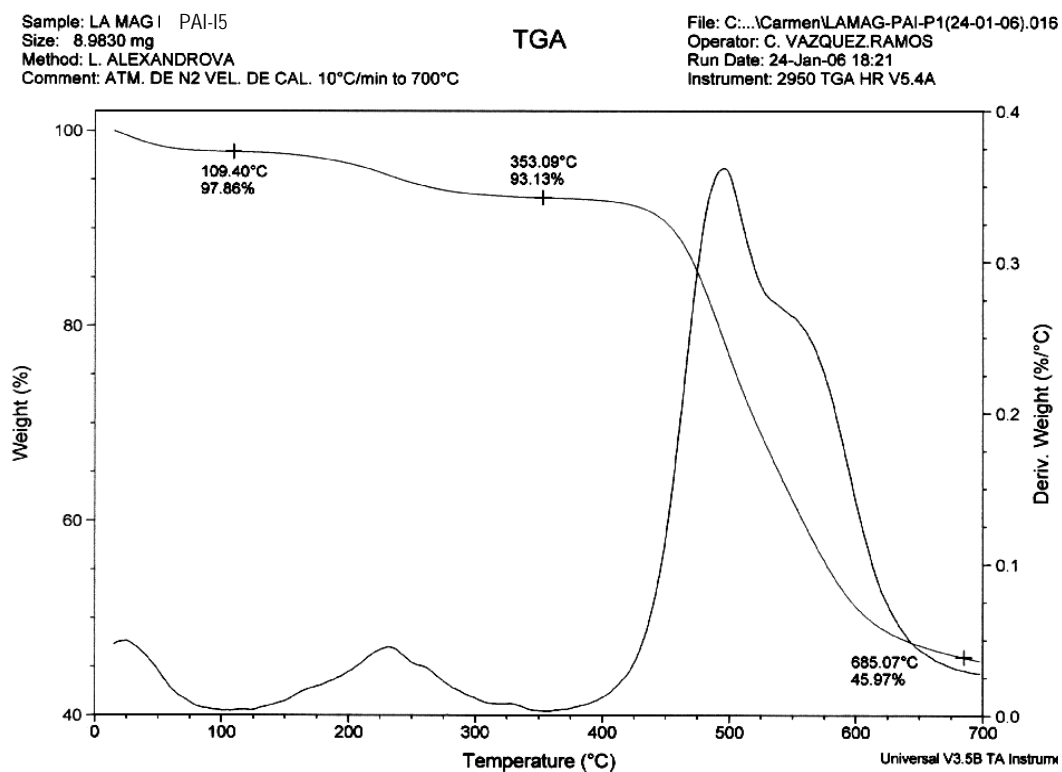


Figura III.21 Curva de TGA del polímero PAI-I5

La Figura III.22 muestra el espectro IR de la PAI-I5 y sus datos se presentan a continuación: 3342(sb), 3036(w), 1778(m), 1721(s), 1661(s), 1598(s), 1510(s), 1372(w), 1237(s), 1089(m), 809(m), 723(s).

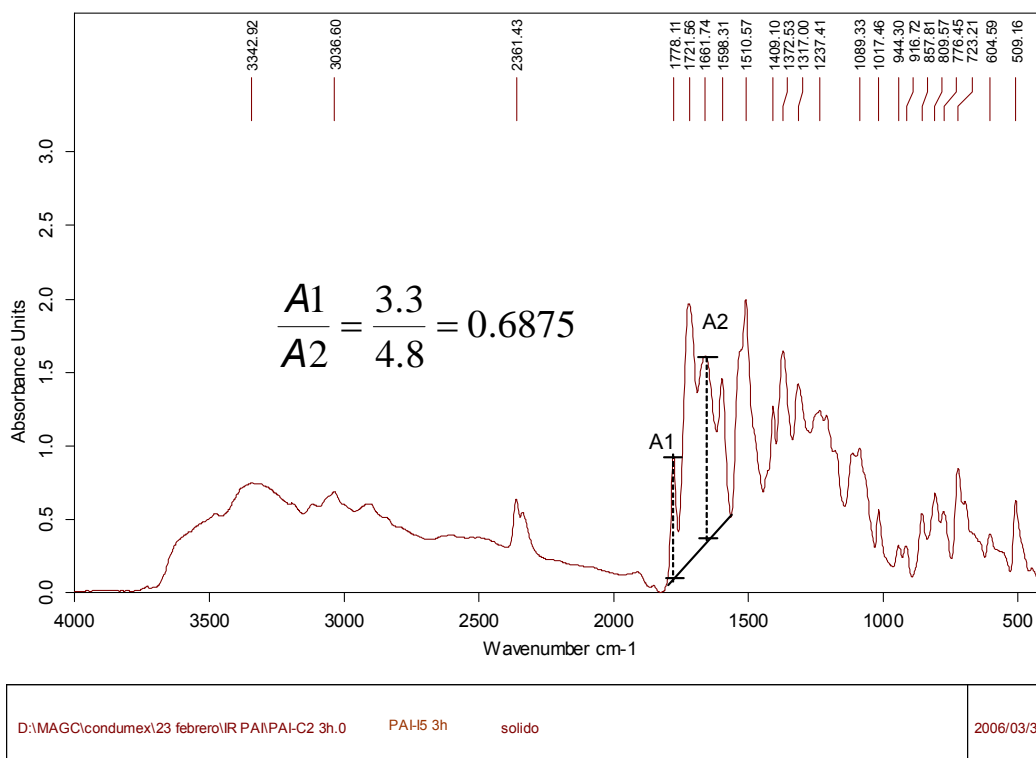


Figura III.22 Espectro de absorción IR para PAI-I5

Con el análisis de datos viscosimétricos expuestos en la Tabla III.13 y Figura III.23 mediante los métodos diferencial e integral explicados ampliamente en la sección I.3.2, se verificará si se trata de una reacción elemental.

Los resultados cinéticos de la PAI-I5 se exponen en la Tabla III.14 y Figura III.24 obtenidos por el método integral; y en la Tabla III.15 y Figura III.25 obtenidos por el método diferencial.

Tabla III.13 Lecturas viscosimétricas para PAI-I5

Tabla III.13		TIEMPO DE CAÍDA EN SEGUNDOS I5						
	C (g/ml)	20min	30min	53min	68min	98min	158min	218min
DMF	0	31.9	31.9	31.9	31.9	31.9	31.9	31.9
C/2	0.005	34.2	34.8	35.8	36.1	36.5	36.7	36.9
Viscosidades para 0.5g/100ml (C/2)								
	η_{rel}	1.0721	1.0909	1.1223	1.1317	1.1442	1.1505	1.1567
	η_{sp}	0.0721	0.0909	0.1223	0.1317	0.1442	0.1505	0.1567
ml/g	η_{red}	14.420	18.182	24.451	26.332	28.840	30.094	31.348
dl/g	η_{inh}	0.1392	0.1740	0.2307	0.2474	0.2694	0.2803	0.2912
ml/g	η_{int}	14.087	17.658	23.520	25.258	27.560	28.705	29.845

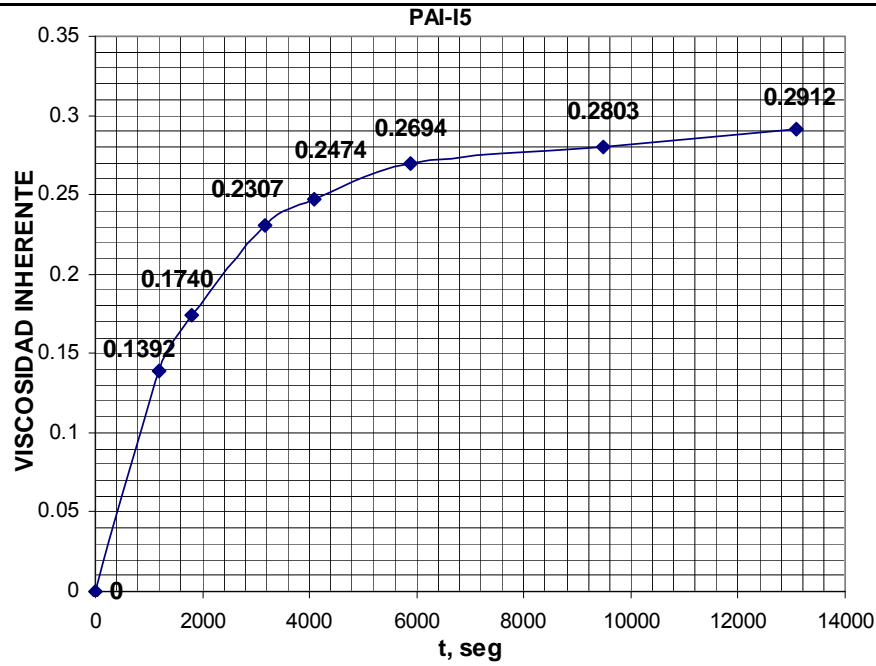


Figura III.23 Tendencia de η_{inh} para PAI-I5

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Corrida	t, seg	η_{inh} , dL/g	X	Cc, mol/L	C_A , mol/L	$-r_A$, mol/L*seg	K_1 , seg ⁻¹	K_2 , L/mol*seg
0	0	0	0	0	1.06017	***	***	***
1	1200	0.1392	0.4310	0.4569	0.60328	0.000380744	0.000469837	0.0005953
2	1800	0.1740	0.5387	0.5711	0.48906	0.000190372	0.000349837	0.0006452
3	3180	0.2307	0.7142	0.7572	0.30295	0.000134859	0.000347031	0.0009102
4	4080	0.2474	0.7659	0.8120	0.24814	6.09044E-05	0.000221764	0.0008102
5	5880	0.2694	0.8341	0.8842	0.17593	4.01167E-05	0.00019106	0.0009189
6	9480	0.2803	0.8678	0.9200	0.14015	9.938E-06	6.31528E-05	0.000403
7	13080	0.2912	0.9015	0.9558	0.10438	9.938E-06	8.18702E-05	0.0006794
A: consumo de los reactivos MDI o TMA							0.000209119	0.00073
B: formación del producto poliamidaimida								

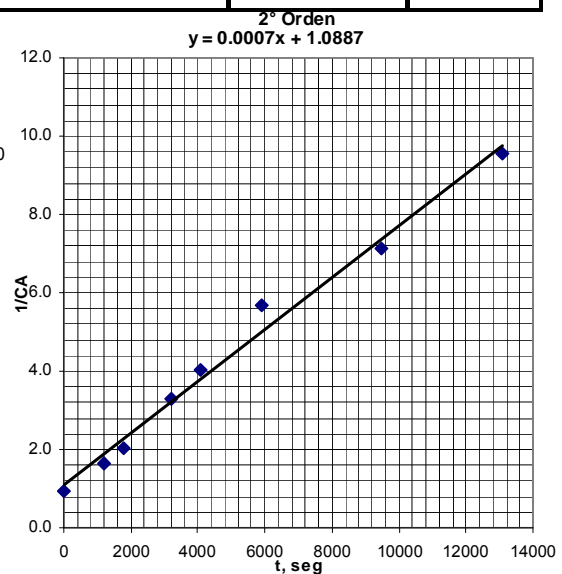
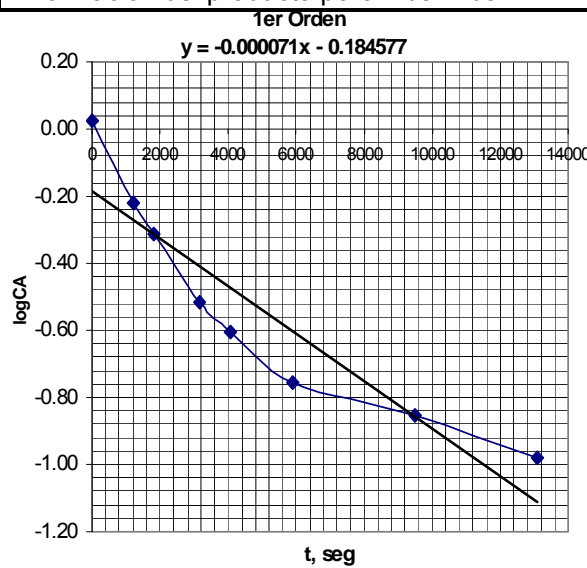


Tabla III.14 y Figura III.24 Ensayos de ecuaciones cinéticas por el método integral para PAI-I5

A	B	C	D	E	1er Orden		2do Orden	
Corrida	t, seg	$\Delta C/\Delta t, \text{mol/L} \cdot \text{seg}$	$\log CA$	$\log rC$	x	y	x	y
0	0	***	-0.0254	3.1380				
1	1200	0.000380744	0.2195	3.4194	0.22	3.419	0.22	3.419
2	1800	0.000190372	0.3106	3.7204	0.981	4.181	0.981	4.943
3	3180	0.000134859	0.5186	3.8701	Δx	Δy	Δx	Δy
4	4080	6.09044E-05	0.6053	4.2154	0.762	0.762	0.762	1.524
5	5880	4.01167E-05	0.7547	4.3967	$m=\Delta y/\Delta x$		$m=\Delta y/\Delta x$	
6	9480	9.938E-06	0.8534	5.0027	1		2	
7	13080	9.938E-06	0.9814	5.0027				

MÉTODO DIFERENCIAL

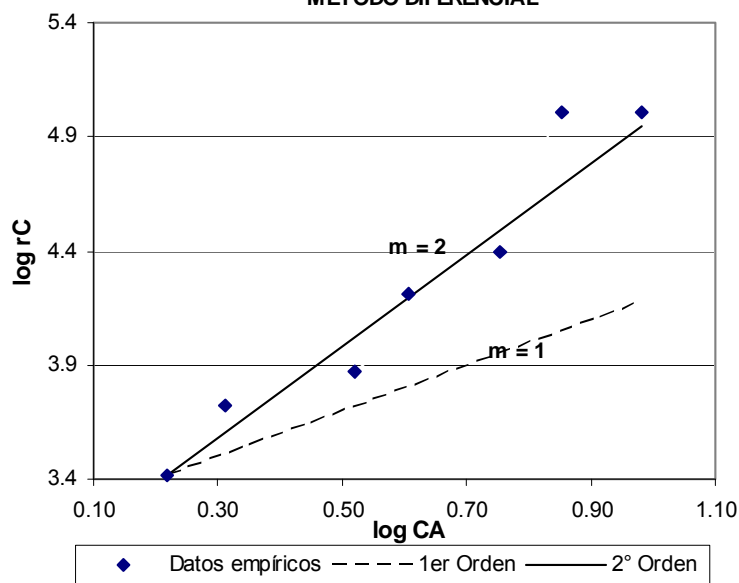


Tabla III.15 y Figura III.25 Análisis de datos por el método diferencial, PAI-15

III.5 EFECTOS EN LA SÍNTESIS DE POLIAMIDA-IMIDA CUANDO SE TOMA UNA PUREZA INADECUADA DE LOS MONÓMEROS.

Otro punto de suma importancia a tratar a partir de este momento es el o los efectos garrales sobre el peso molecular si no se toma en cuenta adecuadamente la pureza tanto de los monómeros como del disolvente.

Como se mencionó en la sección I.4.1, las impurezas pueden provocar el cese en el crecimiento de las cadenas poliméricas debido a un falso balance estequiométrico. Debemos recordar que la concentración es un factor imprescindible para mantener un control preciso sobre el tamaño del polímero que se desea.

A nivel industrial, el mantener la pureza es un problema debido a que se almacena la materia prima por prolongados períodos de tiempo causando su degradación. Desafortunadamente esto se ve reflejado al obtener una producción que no cumple con las normas de calidad.

Como ya se ha comentado el disolvente juega un papel importantísimo, no solo como medio de reacción sino como iniciador de la reacción S_N2 . Por tal motivo se recomienda mantenerlo lo más herméticamente posible para evitar la absorción de humedad. Las reacciones de policondensación se ven muy afectadas por la humedad debido a que se retardan grandemente; para evitar este efecto el disolvente no debe sobrepasar -tal como lo muestra la Tabla III.1- las 4269 ppm de agua.

En la presente sección se estudiarán las mismas rutas de síntesis que en la III.4, pero se harán con monómeros industriales en apariencia a relación molar de 1:1 de TMA-C respecto a MDI-C al 35% de sólidos con pureza del 97% para el anhídrido y “98%” para el diisocianato.

Los cálculos estequiométricos para PAI-C4, PAI-C5 y PAI-C6 se presentan en la Figura III.26 y las observaciones de cada reacción se exponen en el Formato de Síntesis correspondiente.

Figura III.26

Estequiometría de la Reacción para la obtención de 130 grs de resina con reactivos INDUSTRIALES

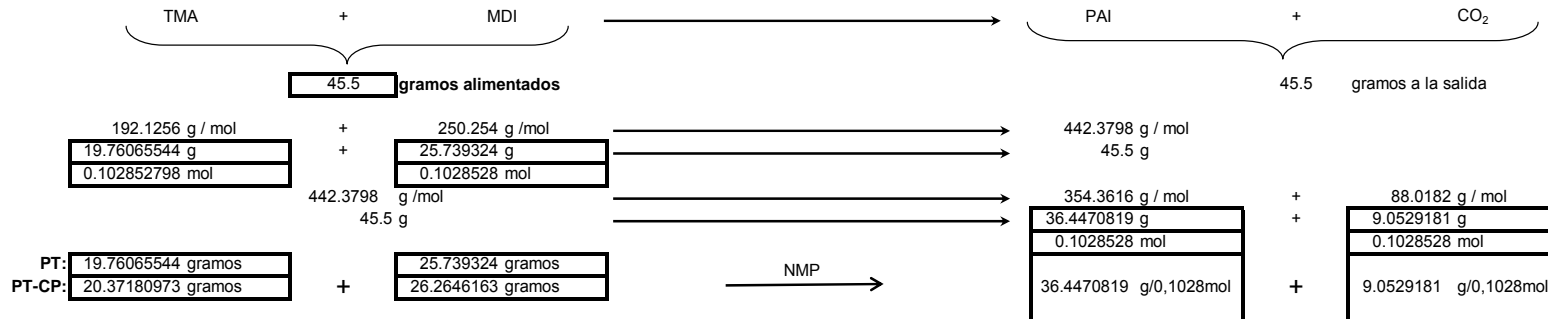
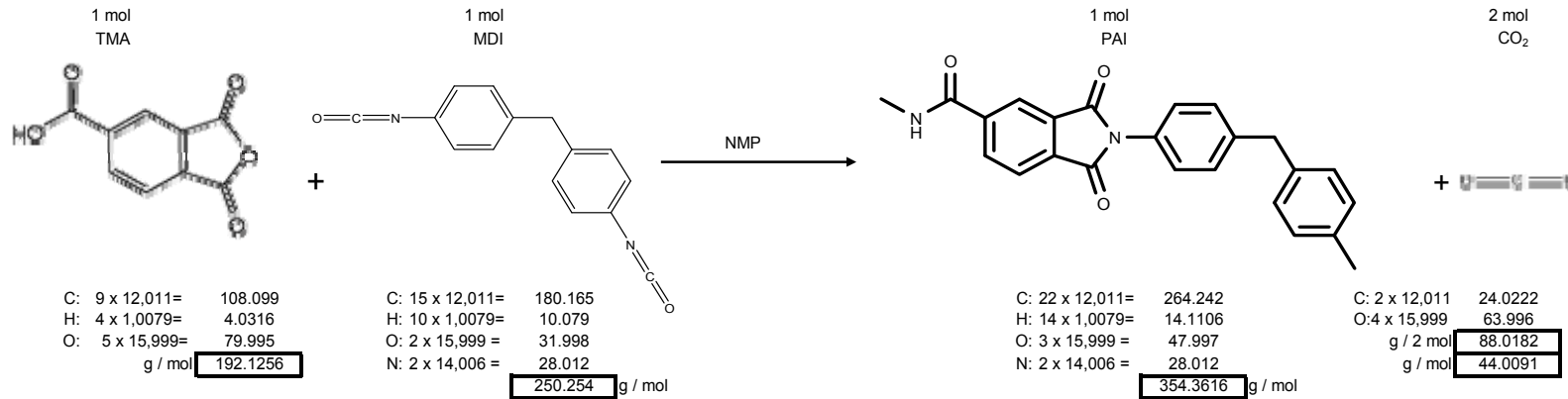
CP: corregido por pureza

TMA: anhídrido 1,2,4-benzenotricarboxílico = 97%

MDI: 4,4'-metilenbis(fenilisocianato) = 98%

NMP: 1-metil-2-pirrolidona, disolvente = 99%

RELACIÓN TMA, MDI 1:1, con 35.0% de sólidos alimentados



	NMP	NMP-CP
gramos	84.5	85.3535354
densidad	1.026	1.026
ml	82.3586745	83.1905803

Policondensación en dos pasos con reactivos industriales FORMATO DE SÍNTESIS	<u>PAI-C4</u>
Notas: Se obtendrán aproximadamente 130 g de producto (resina)	<i>Relación MDI/TMA 1:1</i> Sólidos alimentados: 35%
OBJETIVO: Hacer énfasis en el siguiente orden de adición: $\text{MDI} + \text{NMP} \xrightarrow[15 \text{ min}]{110^\circ\text{C}} + \text{TMA} \xrightarrow[3 \text{ horas}]{140^\circ\text{C}} \text{PAI}$	

No.	Procedimiento	Cantidad	Temp,	Tiempo	Observaciones
1	Verificar el flujo de nitrógeno		ambiente		Hasta tener un flujo constante, ya que se utilizará durante toda la reacción
2	Prender el agitador a 50 rpm's para agregar los reactivos al matraz		ambiente		Con la finalidad de evitar que los reactivos se queden pegados en las paredes del matríz
3	Agregar al matraz: NMP MDI	83.19 ml 26.2646 g	ambiente	30 seg 30 seg	
4	Ya agregados los reactivos incrementar a 100rpm's		ambiente		
5	Prender la manta de calentamiento		110°C		Los 110°C se alcanzan en un tiempo de entre 15 y 20 minutos
6	Mantener los 110°C por 15 min.		110°C	15 min	La dilución del MDI se observa entre los 55 y 65°C.
7	Pasados los 15 min agregar el TMA	20.3718 g	110°C	5 min	La reacción es muy violenta por el desprendimiento de CO ₂ . Debe agregarse poco a poco el TMA y cesar el flujo de N ₂ para tener un mejor control.
8	Incrementar la temperatura hasta 140°C y monitorear por 3 horas		140°C	3 horas	Conforme incrementa la temperatura a 140°C, la reacción se hace más violenta.
9	Muestrear por hora aproximadamente de 5 a 6 gramos de resina para su caracterización	5 - 6 gramos	140°C(+/- 2)	por hora	Purificar y caracterizar para obtener: TGA, IR, RMN ¹ H, viscosidad inherente
10	Pasadas las 3h, detener el calentamiento y la agitación				Se obtuvieron 121.49g de resina

CONCLUSIONES: El MDI es un monómero que por sí mismo reacciona aún y con temperatura ambiente, esto aunado a que se encuentra en solución y a una temperatura de 110°C, es obvio que reaccione de forma violenta al agregarle el TMA, por lo tanto, la adición del anhídrido debe realizarse muy lentamente para evitar un descontrol en las variables de control.

Policondensación en un paso con reactivos industriales FORMATO DE SÍNTESIS	<u>PAI-C5</u>
Notas: Se obtendrán aproximadamente 130 g de producto (resina)	<i>Relación MDI/TMA 1:1</i> Sólidos alimentados: 35%
OBJETIVO: Hacer énfasis en el siguiente orden de adición: TMA + MDI $\xrightarrow[140^{\circ}\text{C} / 3 \text{ horas}]{110^{\circ}\text{C} / 15\text{min}}$ PAI	

No.	Procedimiento	Cantidad	Temp,	Tiempo	Observaciones
1	Verificar el flujo de nitrógeno		ambiente		Hasta tener un flujo constante, ya que se utilizará durante toda la reacción
2	Prender el agitador a 50 rpm's para agregar los reactivos al matraz		ambiente		Con la finalidad de evitar que los reactivos se queden pegados en las paredes del matraz
3	Agregar al matraz: NMP TMA MDI	83.19 ml 20.3718 g 26.2646 g	ambiente	30 seg 30 seg 30 seg	
4	Ya agregados los reactivos incrementar a 100rpm's		ambiente		
5	Prender la manta de calentamiento		110°C		Los 110°C se alcanzan en un tiempo de entre 15 y 20 minutos
6	Mantener los 110°C por 15 min.		110°C	15 min	La dilución del MDI se observa entre 55 a 65°C. El desprendimiento de CO ₂ se comienza entre los 75 y 85°C.
7	Incrementar la temperatura hasta 140°C y monitorear por 3 horas		140°C	3 horas	Conforme la temperatura se acerca a 140°C, en la reacción se presenta más desprendimiento de CO ₂ por lo que es necesario disminuir el flujo de N ₂ .
8	Muestrear por hora aproximadamente de 5 a 6 gramos de resina para su caracterización	5 - 6 gramos	140°C(+/- 2)	por hora	Purificar y caracterizar para obtener: TGA, IR, RMN ¹ H, viscosidad inherente
9	Pasadas las 3h, detener el calentamiento y la agitación				Se obtuvieron 122.5g de resina

CONCLUSIONES: El agregar desde un principio los monómeros facilita los pasos y evita tener contacto con el desprendimiento violento de CO₂. Este procedimiento es el más adecuado porque hay un mejor control sobre la temperatura.

Policondensación en dos pasos con reactivos industriales FORMATO DE SÍNTESIS Notas: Se obtendrán aproximadamente 130 g de producto (resina)	<u>PAI-C6</u> <i>Relación MDI/TMA 1:1</i> Sólidos alimentados: 35%
OBJETIVO: Hacer énfasis en el siguiente orden de adición: $\text{TMA} + \text{NMP} \xrightarrow[15 \text{ min}]{110^\circ\text{C}} + \text{MDI} \xrightarrow[3 \text{ horas}]{140^\circ\text{C}} \text{PAI}$	

No.	Procedimiento	Cantidad	Temp,	Tiempo	Observaciones
1	Verificar el flujo de nitrógeno		ambiente		Hasta tener un flujo constante, ya que se utilizará durante toda la reacción
2	Prender el agitador a 50 rpm's para agregar los reactivos al matraz		ambiente		Con la finalidad de evitar que los reactivos se queden pegados en las paredes del matríz
3	Agregar al matraz: NMP TMA	83.19 ml 20.3718 g	ambiente	30 seg 30 seg	
4	Ya agregados los reactivos incrementar a 100rpm's		ambiente		
5	Prender la manta de calentamiento		110°C		Los 110°C se alcanzan en un tiempo de entre 15 y 20 minutos.
6	Mantener los 110°C por 15 min.		110°C	15 min	La dilución del TMA se observa entre los 90 y 100°C.
7	Pasados los 15 min agregar el MDI	26.2646 g	110°C	30 seg	El MDI se agrega en un solo paso, la reacción es un poco violenta por el desprendimiento de CO ₂ . Hay un mejor control de la temperatura que para PAI-C4.
8	Incrementar la temperatura hasta 140°C y monitorear por 3 horas		140°C	3 horas	Conforme incrementa la temperatura a 140°C, hay más desprendimiento de CO ₂ .
9	Muestrear por hora aproximadamente de 5 a 6 gramos de resina para su caracterización	5 - 6 gramos	140°C(+/- 2)	por hora	Purificar y caracterizar para obtener: TGA, IR, RMN ¹ H, viscosidad inherente
10	Pasadas las 3h, detener el calentamiento y la agitación				Se obtuvieron 121.8481g de resina

CONCLUSIONES: El agregar en un solo paso el MDI no causa desprendimiento violento de CO₂, esto se observa al paso de la reacción. Es decir, conforme la temperatura se acerca a los 140°C se observa mayor cantidad de CO₂ pero de manera estable. Sólo fue necesario reducir el flujo de N₂ por unos minutos conforme la temperatura se acerca a 140°C.

CARACTERIZACIÓN

Aproximadamente 5 gramos de cada resina PAI-C4, PAI-C5 y PAI-C6 fue tratada con metanol para la obtención de la muestra polimérica, su purificación se realizó a recirculación con etanol dentro de un equipo Soxhlet por 8 horas. Finalmente fue secada en vacío a 100°C por 12 horas y se mantuvo al vacío hasta su caracterización.

Todas las muestras son solubles en disolventes polares apróticos tales como: DMF, DMSO, DMAc y NMP; pero insolubles en polares próticos tales como etanol, metanol y agua.

Los comportamientos de TGA de cada muestra son idénticos al de la Figura - III.27, el cual muestra que la resistencia del material se da entre los 270 y 425°C.

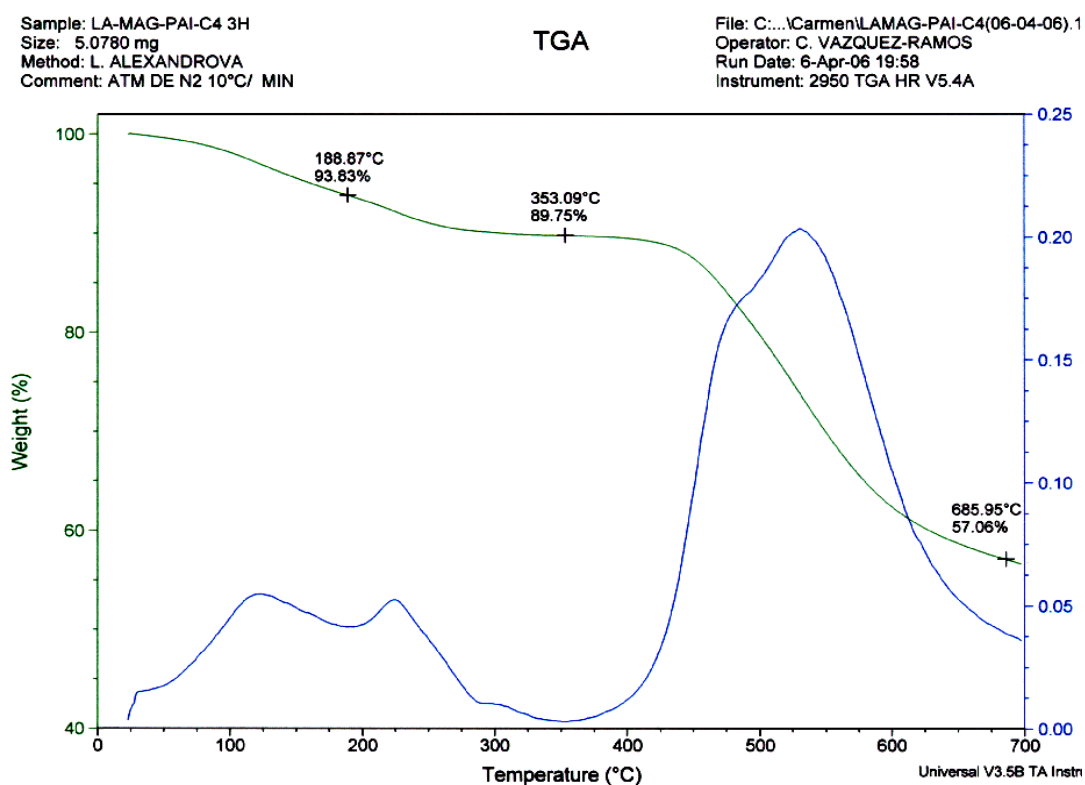


Figura III.27 Curva de TGA del polímero PAI con monómeros industriales

El espectro IR -Figura III.28- presenta los picos característicos de absorción: 3370 (sb), 3035(w), 1778(m), 1722(s), 1661(s), 1598(s), 1510(s), 1372(w), 1236(s), 1088(m), 809(m), 723(s).

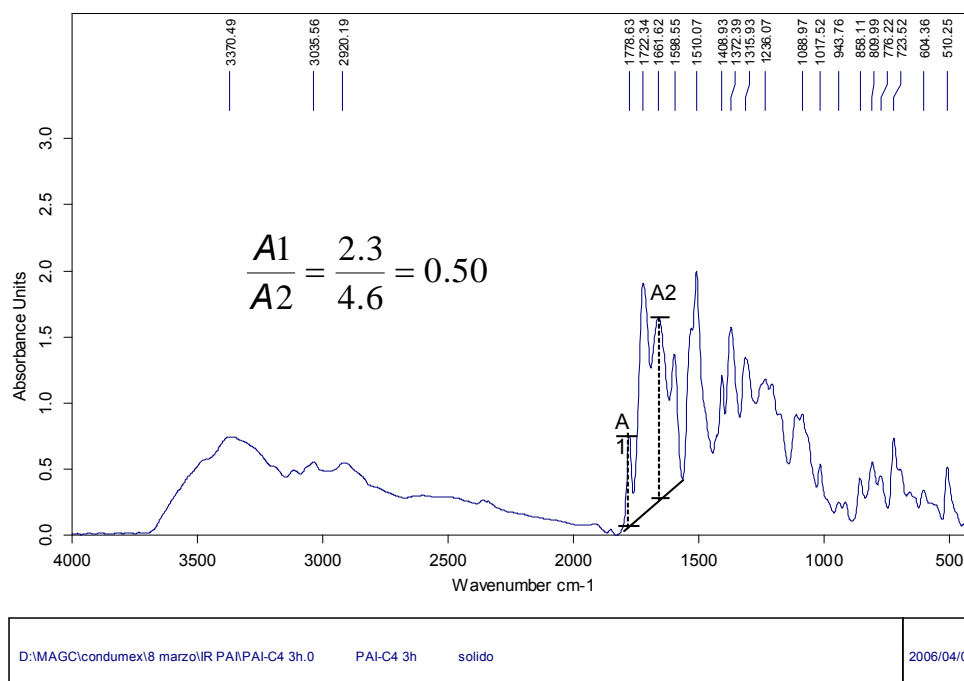


Figura III.28 Espectro de absorción IR de la PAI con monómeros industriales

III.5.1 Estudio Cinético.

Los cálculos por viscosimetría son expuestos en la Tabla III.16 y Figura III.29.

Podemos apreciar que no se obtuvieron resultados equivalentes con respecto a los reproducidos con monómeros puros. Esto se debe indudablemente a la inadecuada corrección por pureza. Debido a esto, el estudio cinético no puede seguirse con la restricción de que $C_A = C_B$. Por lo tanto, la velocidad de reacción a estudiar se realizará siguiendo la metodología del Esquema 5, sección I.3.2.1:

$$\ln \frac{C_{B0} C_A}{C_{A0} C_B} = k_2 (C_{A0} - C_{B0}) t$$

La aplicación de dicha metodología se muestra gráficamente en las Figuras III.30, III.31 y III.32 y matemáticamente en las Tabla III.17, III.18 y III.19 para PAI-C4, PAI-C5 y PAI-C6 respectivamente.

Tabla III.16		TIEMPO DE CAÍDA EN SEGUNDOS C4							TIEMPO DE CAÍDA EN SEGUNDOS C5							TIEMPO DE CAÍDA EN SEGUNDOS C6						
	C (g/ml)	20min	30min	53min	68min	98min	158min	218min	20min	30min	53min	68min	98min	158min	218min	20min	30min	53min	68min	98min	158min	218min
DMF	0	31.9	31.9	31.9	31.9	31.9	31.9	31.9	31.9	31.9	31.9	31.9	31.9	31.9	31.9	31.9	31.9	31.9	31.9	31.9	31.9	31.9
C/2	0.005	32.7	33.4	34.4	34.6	35.1	35.3	35.5	32.8	33.5	34.5	34.7	35.2	35.4	35.6	32.8	33.5	34.5	34.7	35.2	35.5	35.6
Viscosidades para 0.5g/100ml (C/2)																						
	η_{rel}	1.0251	1.0470	1.0784	1.0846	1.1003	1.1066	1.1129	1.0282	1.0502	1.0815	1.0878	1.1034	1.1097	1.1160	1.0282	1.0502	1.0815	1.0878	1.1034	1.1129	1.1160
	η_{sp}	0.0251	0.0470	0.0784	0.0846	0.1003	0.1066	0.1129	0.0282	0.0502	0.0815	0.0878	0.1034	0.1097	0.1160	0.0282	0.0502	0.0815	0.0878	0.1034	0.1129	0.1160
ml/g	η_{red}	5.016	9.404	15.674	16.928	20.063	21.317	22.571	5.643	10.031	16.301	17.555	20.690	21.944	23.197	5.643	10.031	16.301	17.555	20.690	22.571	23.197
dl/g	η_{inh}	0.0495	0.0919	0.1509	0.1625	0.1912	0.2026	0.2139	0.0556	0.0979	0.1567	0.1683	0.1969	0.2082	0.2195	0.0556	0.0979	0.1567	0.1683	0.1969	0.2139	0.2195
ml/g	η_{int}	4.974	9.261	15.282	16.473	19.429	20.603	21.773	5.590	9.868	15.878	17.066	20.016	21.189	22.357	5.590	9.868	15.878	17.066	20.016	21.773	22.357

PAI-C4, PAI-C5 y PAI-C6

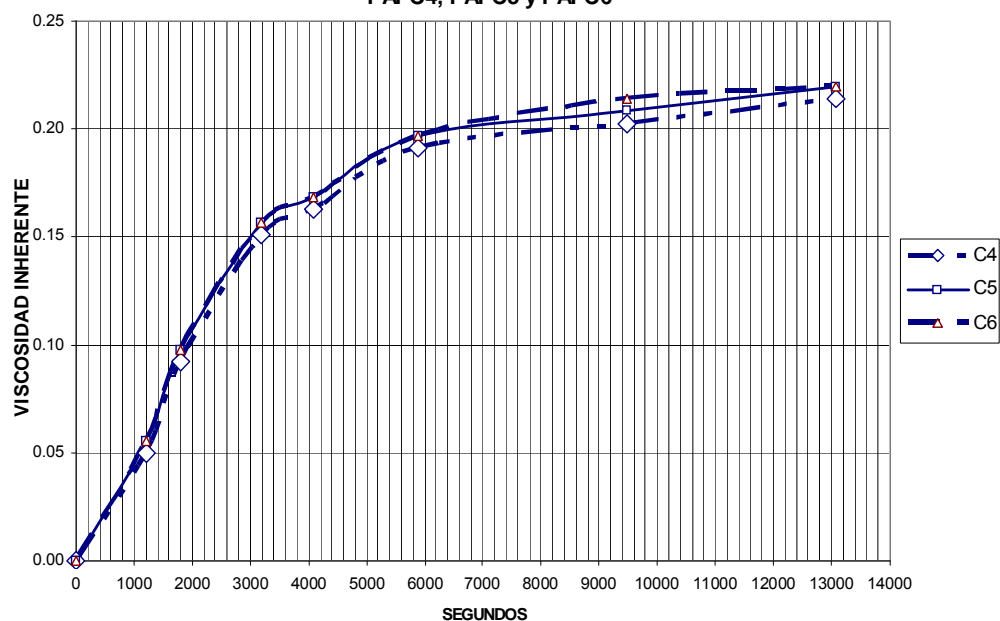


Tabla III.16 y Figura III.29 Tendencias en viscosidad inherente de las tres rutas de síntesis con monómeros industriales

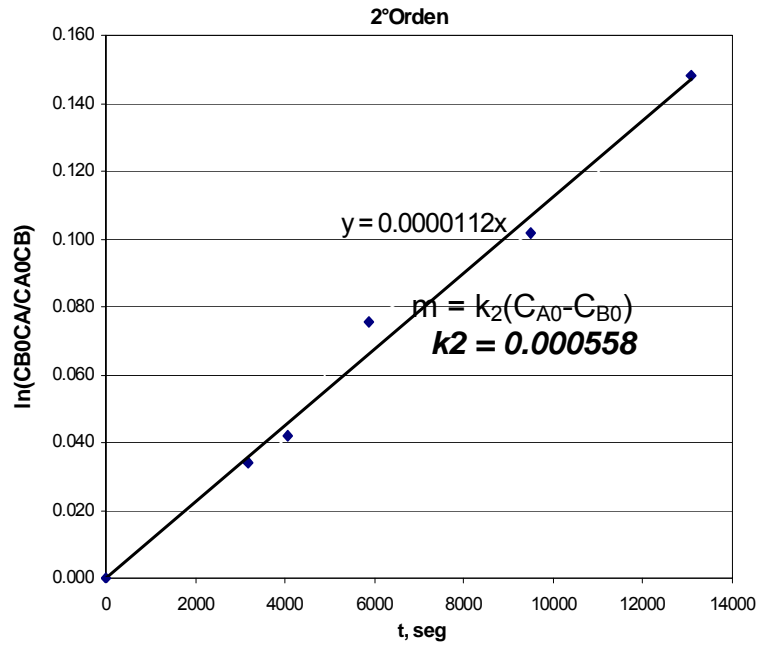


Figura III.31 Estudio cinético gráfico para PAI-C5

Corrida	t, seg	η_{inh}	Conv, X	Cc	C_A	C_B	$\ln \frac{C_{B0} C_A}{C_{A0} C_B}$	K2, L/mol*seg
0	0	0	0	0	1.005	0.985	0.00000	****
1	3180	0.1567	0.62183	0.62481	0.380	0.360	0.03406	0.0005341
2	4080	0.1683	0.66786	0.67106	0.334	0.314	0.04181	0.0005110
3	5880	0.1969	0.78135	0.78509	0.220	0.200	0.07556	0.0006408
4	9480	0.2139	0.84881	0.85288	0.152	0.132	0.12141	0.0006386
5	13080	0.2195	0.87103	0.87521	0.130	0.110	0.14797	0.0005641
A: Anhídrido Trimelítico, TMA C: Poliamidaimida, PAI								0.0005777
B: Metilendifenildiisocianato, MDI								

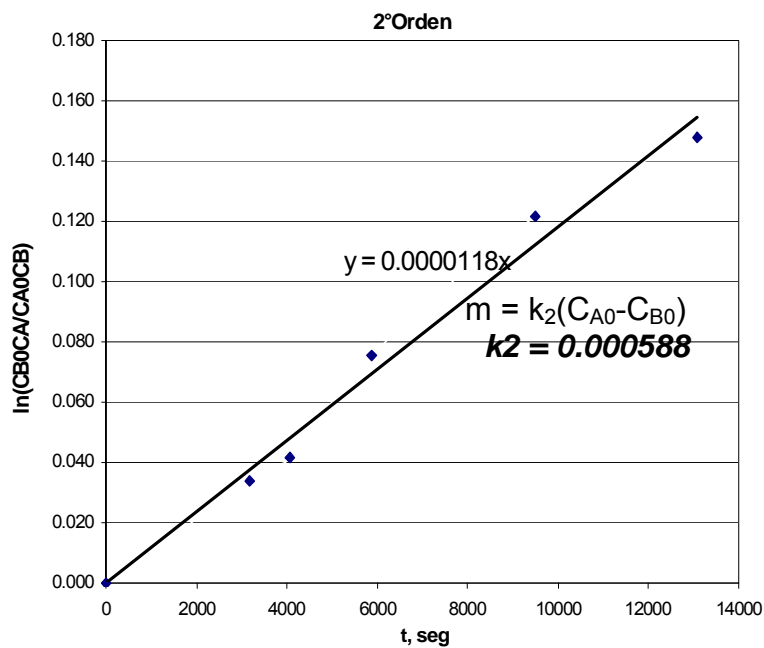


Tabla III.19 y Figura III.32 Estudio cinético matemático y gráfico para PAI-C6

III.6 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La discusión de resultados abordará el estudio cinético: de las rutas de síntesis basadas en el orden de adición de los monómeros y de la influencia de las impurezas presentes en los monómeros en la síntesis de PAI.

III.6.1 PAI-P4 vs PAI-P5 vs PAI-P6 vs PAI-I5

En cada uno de los Formatos de Síntesis para PAI-P4, PAI-P5, PAI-P6 y PAI-I5 se muestran los pasos a seguir así como las observaciones para la obtención de poliamida-imida. Como podemos apreciar la ruta de síntesis más estable es la de un paso (PAI-P5 y PAI-I5): cuando los monómeros y el disolvente se agregan desde un principio. Además de facilitar el número de pasos y evitar el contacto directo con la reacción química, las variables de control fueron muy estables durante toda la corrida que duró el experimento. Esto es importante ya que la seguridad para quien realiza el experimento es la adecuada.

Por otro lado, la síntesis para PAI-P6 presenta una menor estabilidad que la anterior, hubo un descontrol momentáneo sobre las condiciones de reacción debido a la exposición del experimento en curso -aproximadamente de 30 segundos- con la humedad del medio ambiente.

Cabe aclarar, que la síntesis para PAI-P4 es la más peligrosa debido a que el MDI es sumamente reactivo y más cuando se encuentra en disolución y bajo temperatura. El TMA debe agregarse muy lentamente -por un tiempo de aproximadamente 5 minutos- ya que la reacción es altamente exotérmica, lo que ocasiona un descontrol casi total sobre las condiciones de reacción.

Un análisis detallado de los picos característicos de absorción IR para los polímeros PAI-P4, PAI-P5, PAI-P6 -Figura III.12- y PAI-I5 -Figura III.22- revela claramente la existencia de los mismos grupos funcionales en cada una de las síntesis por orden de adición de los monómeros, y por lo tanto del mismo polímero obtenido por diferentes rutas. Como una manera de monitorear el crecimiento del polímero durante la síntesis -Figura III.33- se dió mediante la formación del pico característico de absorción IR del grupo imida y amida,

- a) La banda media correspondiente al modo de vibración elongación del grupo imida se da en $\sim 1778\text{cm}^{-1}$.
- b) La banda intensa de absorción correspondiente al modo de vibración elongación del grupo amida se da en $\sim 1660\text{cm}^{-1}$.

y la desaparición de los picos de absorción IR del anhídrido trimelítico:

- c) La banda intensa de absorción correspondiente al modo de vibración elongación del anhídrido cíclico C=O en $\sim 1851\text{cm}^{-1}$.
- d) La banda intensa de absorción al modo de vibración elongación C-O del anhídrido cíclico en $\sim 925\text{cm}^{-1}$.

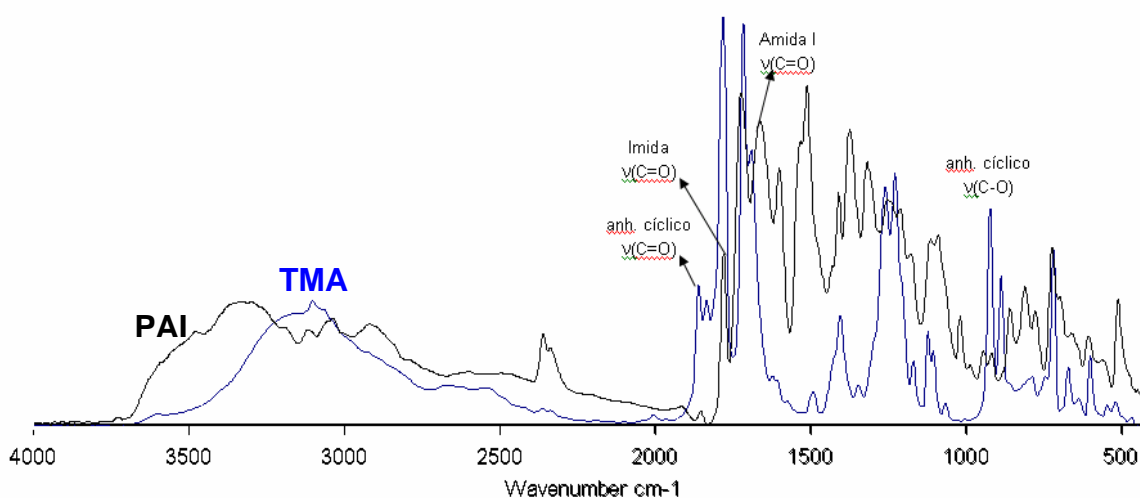


Figura III.33 Espectros IR del polímero PAI con respecto al anhídrido trimelítico

Los resultados por RMN¹H para las poliamida-imidas sintetizadas por las tres rutas de síntesis demuestran que se trata del mismo polímero.

Como puede apreciarse en la Figura III.34 -PAI-P5- todos los protones son no equivalentes, con las siguientes características:

- a) Señal de absorción a campos altos del grupo metileno en el intervalo de 3.8-4.2 ppm.
- b) Señales múltiples de protones aromáticos detectadas en el intervalo de 7.1-8.7 ppm.
- c) Señales múltiples entre 10.4 y 10.6 ppm correspondientes al protón de la amida.

En la espectroscopia de RMN¹H el desdoblamiento en las señales indica que hay acoplamientos múltiples entre los diferentes tipos de protones existentes en el polímero.

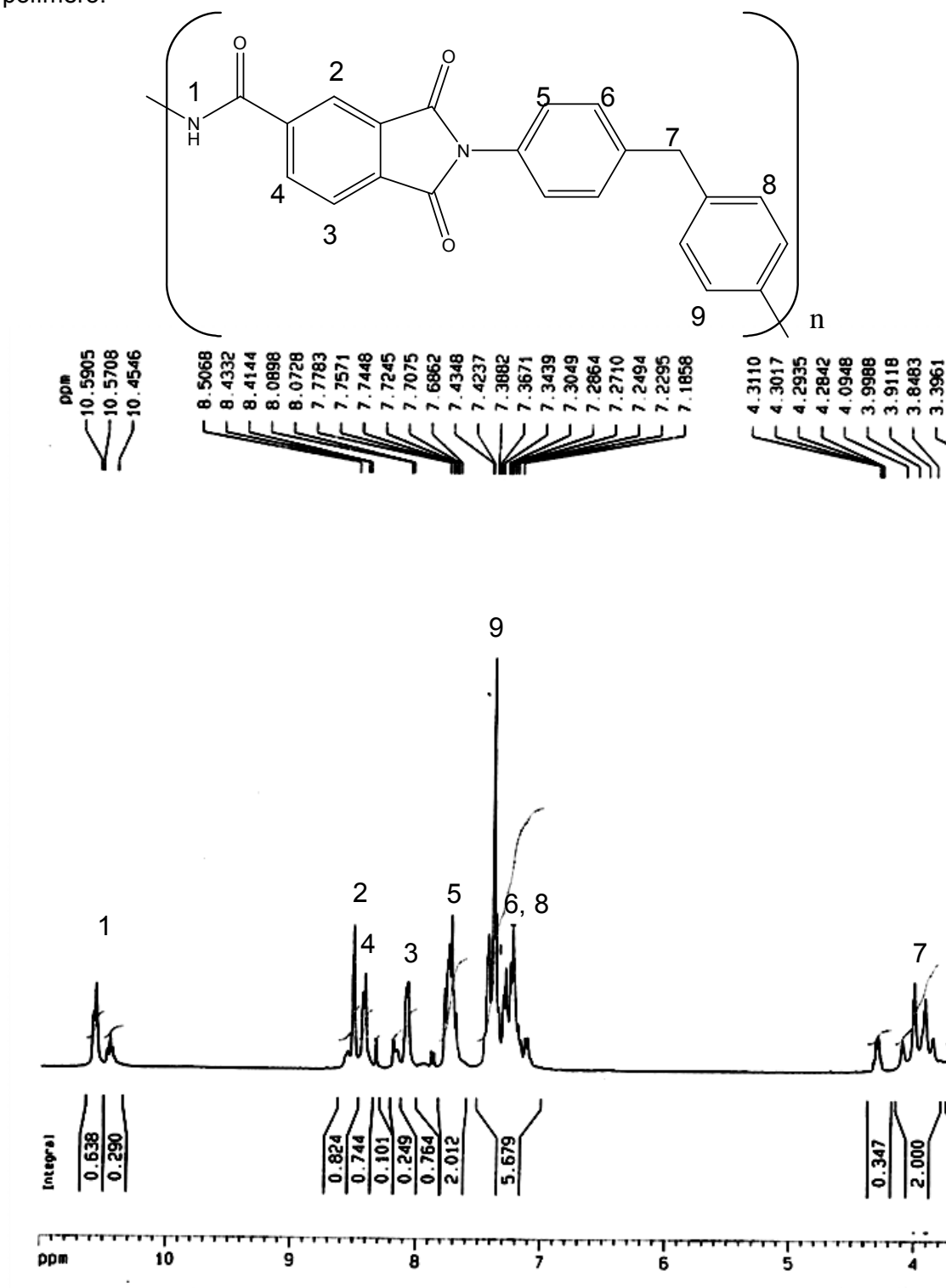


Figura III.34 Espectro RMN¹H (300MHz) de la PAI-P5 en (CD₃)₂SO

Las curvas de TGA de las poliamida-imidas representadas en las Figura III.11, muestra el comportamiento de estabilidad térmica para las tres rutas de síntesis. Presenta tendencias idénticas: una primera pérdida de peso del 5% entre 110 y 275°C debida a la evaporación del disolvente, una estabilidad en peso entre 275 y 425°C asociada a la resistencia del material a perder sus propiedades características; a mayores temperaturas la pérdida de peso se da de forma gradual sin cambio de pendiente por la descomposición de la estructura orgánica de la PAI.

Con respecto al estudio cinético de las tres rutas de síntesis PAI-P4, PAI-P5, PAI-P6 y PAI-I5, sus datos correspondientes se distribuyen sobre una recta ensayada de una ecuación cinética bimolecular irreversible de segundo orden, obtenida ya sea por el método integral o diferencial tal como lo muestran las Figuras III.14, III.15, III.16, III.17, III.18, III.19, III.24 y III.25, por lo que cinéticamente la *reacción es elemental*, esto es, encaja perfectamente en una ecuación estequiométrica.

Sea C_{A0} = Concentración de TMA = C_{B0} = Concentración de MDI, el consumo de reactivos y/o la formación de la PAI por cualquiera de las tres rutas se da a una velocidad de 0.07% por cada L/mol*seg, quedando la ecuación cinética/estequiométrica de la siguiente forma:

$$-r_{TMA} = -r_{MDI} = r_{PAI} = 0.00074C_{TMA}^2$$

El tiempo en el cual se ha descompuesto la mitad de los reactantes para esta reacción es calculada mediante: $t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{C_{A0}k_2}$ el cual es de 1340 segundos.

III.6.2 PAI-P4 vs PAI-C4, PAI-P5 vs PAI-C5 y PAI-P6 vs PAI-C6.

En cada uno de los Formatos de Síntesis: PAI-C4, PAI-C5 y PAI-C6 se verifica el procedimiento y las observaciones para la reacción. De nueva cuenta se confirma que la ruta de síntesis más estable es la de un paso (PAI-C5) tanto por seguridad como para mantener un buen control sobre todas las condiciones de reacción.

Las impurezas indudablemente tienen un gran efecto sobre el crecimiento del polímero cuando la corrección por pureza en los cálculos no es tomada adecuadamente. Realizando una comparativa de los polímeros PAI-P4 vs PAI-C4, PAI-P5 vs PAI-I5 vs PAI-C5 y PAI-P6 vs PAI-P6, se tuvieron los siguientes resultados, ver Tabla III.20 y Figura III.35:

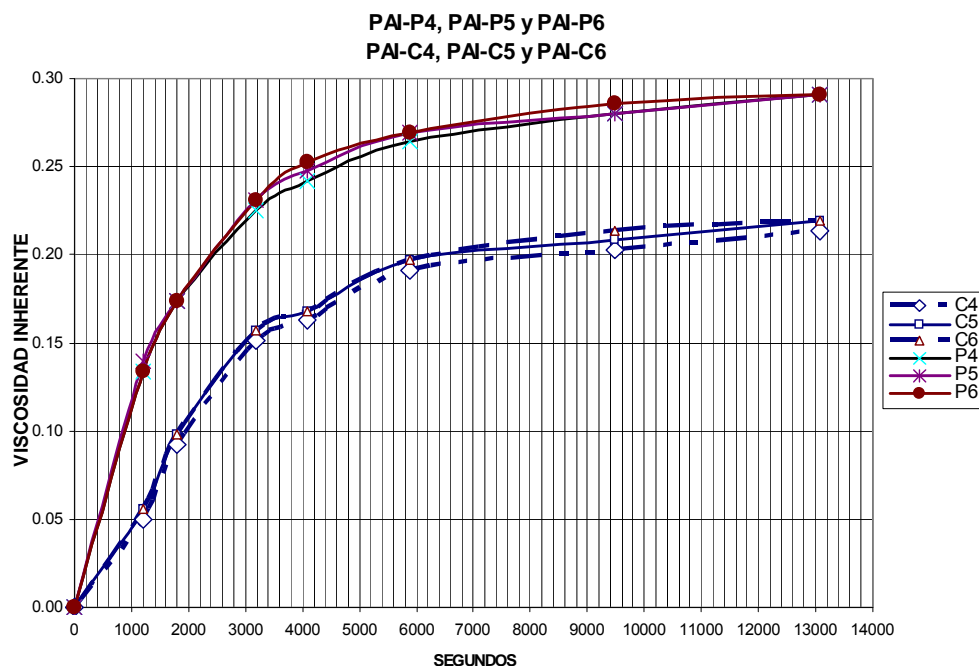


Figura III.35 Tendencias en η_{inh} , para las PAI's sintetizadas en laboratorio

Tabla III.20 Datos de viscosidad inherente, η_{inh} , para las PAI's sintetizadas a nivel laboratorio.

		VISCOSIDAD INHERENTE						
		20min	30min	53min	68min	98min	158min	218min
PAI-Comercial		***	***	***	***	***	***	0.2694
MDI + NMP $\xrightarrow[15\text{ min}]{110^{\circ}\text{C}}$ + TMA $\xrightarrow[3\text{ horas}]{140^{\circ}\text{C}}$ PAI								
PAI-P4		0.1334	0.1740	0.2251	0.2418	0.2639	0.2803	0.2912
PAI-C4		0.0495	0.0919	0.1509	0.1625	0.1912	0.2026	0.2139
MDI + TMA $\xrightarrow[140^{\circ}\text{C} / 3\text{ horas}]{110^{\circ}\text{C} / 15\text{min}}$ PAI								
A	PAI-P5	0.1392	0.1740	0.2307	0.2474	0.2694	0.2803	0.2912
B	PAI-I5	0.1392	0.1740	0.2307	0.2474	0.2694	0.2803	0.2912
C	PAI-C5	0.0556	0.0979	0.1567	0.1683	0.1969	0.2082	0.2195
TMA + NMP $\xrightarrow[15\text{ min}]{110^{\circ}\text{C}}$ + MDI $\xrightarrow[3\text{ horas}]{140^{\circ}\text{C}}$ PAI								
	PAI-P6	0.1334	0.1740	0.2307	0.2529	0.2694	0.2858	0.2912
	PAI-C6	0.0556	0.0979	0.1567	0.1683	0.1969	0.2139	0.2195

Tomando como base la reacción en un solo paso de la tabla anterior, el error estequiométrico del 2% de impurezas no contempladas en los cálculos, bajaron el peso molecular del polímero en un 27%. Esto es, para las poliamidaimidas sintetizadas a nivel laboratorio con la pureza correcta "A y B" aún siendo con monómeros puros e industriales respectivamente, se alcanzó el peso molecular idéntico con respecto a la PAI-Comercial a los 98 minutos de la corrida de la reacción.

En cambio, cuando hay error estequiométrico la poliamida-imida “C” aún y con tres horas y media de reacción no llega a alcanzar el peso molecular deseado, apenas si llega a igualar el valor de viscosidad inherente correspondiente los 53 minutos de las síntesis con pureza correcta “A y B”.

Seguramente, esto sucede, debido a que no se tienen las concentraciones iniciales adecuadas, el estudio cinético se realizó siguiendo la metodología del Esquema 5, sección I.3.2.1 cuando $C_{A0} \neq C_{B0}$.

$$\ln \frac{C_{B0} C_A}{C_{A0} C_B} = k_2 (C_{A0} - C_{B0}) t$$

La aplicación de dicha metodología mostrada gráficamente en las Figuras III.30, III.31 y III.32 y matemáticamente en las Tabla III.17, III.18 y III.19 para PAI-C4, PAI-C5 y PAI-C6 respectivamente muestra que la velocidad de la reacción disminuyó en un 28%, ya que la PAI se forma a una velocidad de 0.05 por ciento por cada L/mol seg, quedando la ecuación cinética de la siguiente forma:

$$\frac{dC_{PAI}}{dt} = 0.0005(C_{TMA, inicial} - C_{PAI})(C_{MDI, inicial} - C_{PAI})$$

La ecuación cinética es bimolecular elemental irreversible de segundo orden del tipo $C_{A0} \neq C_{B0}$, esto es, encaja perfectamente en una ecuación estequiométrica.

Los picos característicos de absorción IR para los polímeros PAI-C4, PAI-C5 y PAI-C6 -Figura III.28- revelan claramente la existencia de los mismos grupos funcionales en cada una de las síntesis, y por lo tanto del mismo polímero.

El comportamiento de estabilidad térmica por TGA -Figura III.27- muestra: una primera pérdida de peso de ~6% entre 110 y 275°C debida a la evaporación del disolvente, una estabilidad en peso entre 275 y 425°C asociada a la resistencia del material a perder sus propiedades características; a mayores temperaturas la pérdida de peso se da de forma gradual sin cambio de pendiente por la descomposición de la estructura orgánica de la PAI.

III.7 CONCLUSIONES

- ❖ Por el resultado de la técnica de TGA aplicada a una resina comercial, se encontró la concentración idónea de monómeros a utilizar para la síntesis de poliamidaimida a nivel laboratorio, esto es, del 35% de sólidos a una relación molar de 1:1. Así como la resistencia de la capa polimérica entre 275 y 475°C.
- ❖ Se logró sintetizar a nivel laboratorio desde los primeros 30 minutos de reacción a la poliamidaimida, las técnicas de viscosidad inherente, FT-IR y RMN¹H confirman lo dicho.
- ❖ El polímero presenta una estabilidad en sus propiedades características a temperaturas extremas, hasta 425°C.
- ❖ La reacción S_N2 en un paso -PAI-P5, PAI-I5, PAI-C5- fue la más estable y apta para el proceso a nivel laboratorio por su alto grado de seguridad y control sobre las condiciones de reacción.
- ❖ La reacción se monitoreó mediante la técnica de FT-IR, por la desaparición de los picos del anhídrido cíclico -a ~925cm⁻¹ y ~1851cm⁻¹- con respecto al crecimiento de los picos amida e imida -a ~1660cm⁻¹ y ~1778cm⁻¹-.
- ❖ Se trabajaron con reacciones bimoleculares elementales irreversibles de segundo orden del tipo C_{A0} = C_{B0} y C_{A0} ≠ C_{B0}. Cuyas ecuaciones estequiométricas son: $-r_{TMA} = -r_{MDI} = r_{PAI} = 0.00074C_{TMA}^2$

$$\frac{dC_{PAI}}{dt} = 0.0005(C_{TMA, inicial} - C_{PAI})(C_{MDI, inicial} - C_{PAI})$$
- ❖ Como las velocidades de reacción se describen dando el valor numérico de la “*constante específica de velocidad de reacción, k*”, o a veces, dando el período de vida media “*t*_{1/2}” (sólo para cuando C_{A0}=C_{B0}), es decir, el tiempo necesario para que descomponga la mitad de una cantidad dada de material; tenemos que:
- ❖ La velocidad de formación de la PAI por cualquiera de las tres rutas de síntesis cuando C_{A0} = C_{B0}, se da a una relación de 0.07 por ciento por cada L/mol*seg. Y el tiempo en el cual se ha descompuesto la mitad de los reactantes para esta reacción fue a los 1340 segundos.

- ❖ La velocidad de formación de la PAI por cualquiera de las tres rutas de síntesis cuando $C_{A0} \neq C_{B0}$, se da a una velocidad de 0.05 por ciento por cada L/mol*seg.
- ❖ Las impurezas disminuyeron la velocidad de reacción en un 28%. Por lo tanto, la pureza es un factor importantísimo para las síntesis de reacciones químicas, la solubilidad es una técnica bastante sencilla para proponer de manera inmediata el por ciento de corrección por pureza a utilizar en los cálculos para la reacción.
- ❖ No se logró percibir por ninguna técnica experimental utilizada en este trabajo, al anillo de siete miembros expuesto en la referencia 38.
- ❖ Sin embargo se nombran algunas hipótesis que le dan significado al mecanismo expuesto en la sección I.3.3.3 aún y cuando ya se sabe que son reacciones elementales. Se supone el estado de transición I con la formación del grupo imida a los 80°C, éste se percibe con los primeros burbujeos de desprendimiento de CO₂ observados experimentalmente. Se supone el estado de transición II al llegar al rango de temperaturas entre 120 a 140°C cuando la reacción se vuelve más violenta y es necesario disminuir el flujo de N₂; no se obtienen intermediarios al paso de la reacción.

APÉNDICE

ABREVIATURAS

APA	Ácido poliámido
DMAc	N,N-dimetilacetamida
DMF	N,N-dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
IR	Espectroscopía de infrarrojo
MDI	Metilendifenildiisocianato
MDI-C	Metilendifenildiisocianato industrial
MDI-P	Metilendifenildiisocianato puro
NMP	1-metil-2-pirrolidona
PAI	Poliamidaimida
RMN	Resonancia magnética nuclear
S _N 2	Sustitución nucleofílica bimolecular
TGA	Análisis termogravimétrico
TMA	Anhidrido trimelítico
TMA-C	Anhidrido trimelítico industrial
TMA-P	Anhidrido trimelítico puro
ϵ	Constante dieléctrica
η_{inh}	Viscosidad inherente
η_{int}	Viscosidad intrínseca
r_i	Velocidad de reacción para el componente i
K	Constante específica de velocidad de reacción

REFERENCIAS

1. A. Wurtz, Ann. Chem. Phys., 42, No. 3, 54 (1854).
2. C. D. Hurd y A. G. Prapas, J. Org. Chem., 24, 338 (1959).
3. J. Marton y J. Meisel-Agoston, Acta. Chem. Acad. Sci. Hung., 24, 327 (1960).
4. Neth. Application 6 609 214 (1967).
5. J. Polym. Sci. Part A-1: vol. 7, 2757,-2762 (1969).
6. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering; John Wiley & Sons Inc.; N.Y 1989.
7. U. S Patent Office 3, 485, 796 Dec. 23, 1969.
8. U. S Patent Office 3, 752, 791 Aug. 14, 1973.
9. U. S. Patent 3, 852, 106 Dec. 3, 1974.
10. U. S. Patent 3, 843, 587 Oct. 22, 1974.
11. U. S Patent 4, 066, 631 Jan. 3, 1977.
12. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 37, 2245-2250, 1999.
13. C.E. Sroog; Prog. Polym. Sci., 1991, 16, 561
14. St. Clair, A. K.; St Cair, T. L. In Polyimides: Synthesis and Characterization; Mittlal, N., Ed.; Plunum: New York, 1984.
15. U. S Patent Office 3, 260, 691 July 12, 1966.
16. U. S Patent Office 3, 518, 230 June 30, 1970.
17. U. S Patent Office 3, 716, 519 Feb 13, 1973.
18. U. S Patent Office 3, 803, 100 Apr 9, 1974.
19. U. S. Patent Office 3, 652, 471 Mar. 28, 1972.
20. U. S Patent Office 3, 578, 639 May 11, 1971.
21. U. S Patent Office 3, 541, 038 Nov 17, 1970.
22. U. S Patent Office 3, 922, 252 Nov 25, 1975.
23. Henri Ulrich, "Chemistry and technology of isocyanates", John Wiley and Sons Ltd., 1996.
24. J. Polym Sci A: Polym Chem 35: 1711-1717, 1997.
25. F. J. W. Roughton y B. Chance, en S. L. Friess y A. Weissberger "Rates and Mechanisms of Reactions", Cap 10, Interscience Publishers, Nueva York, 1953.
26. Levenspiel, "Ingeniería de las reacciones Químicas" Ed. Reverté 1975.
27. J. Polym Engineering Vol. 17, No. 1, 1997.
28. Alan S. Wingroove, Química orgánica, Harla 1984.

29. Robert Thornton Morrison, Química orgánica, Addison-Wesley Iberoamericana.
30. J. Polymer Sci.: Macromolecular Reviews, vol. 11, 93-133 (1976)
31. H. Meislich, H. Nechamkin, J. Sharefkin y J. Hademenos; "Química Orgánica" Mc Graw Hill, 2001.
32. Polymer Preprints, Vol. 21, Number 2, August 1980.
33. W. Dieckmann and F. Breest, Ber; 39, 3052 (1906).
34. H. Staudinger, Helv. Chim. Acta; 5, 87 (1922).
35. C. Naegeli and A. Tyabji, ibid; 17, 931 (1934).
36. J. Appl. Polym. Sci. vol 77, 1102-1107, (2000)
37. F.A. Carey and R. J. Sundberg, "Advanced Organic Chemistry". Part. A, Structure and Mechanisms, Plenum, New York, 1977.
38. Miguel Uribe Velasco "Los Polímeros, Síntesis y Caracterización" Limusa 1986.
39. Kissinger, J.B., "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Ed. Gaylord, vol 14, p. 717, Wiley, New York.
40. Shultz, G.B. y Blaschke, J.; Journal Prakt. Chem. 158, p 130 (1941).
41. Seymour, R.B. y Carracher, "Introducción a la Química de los Polímeros", p 78, Reverte 1995.
42. U. S. Patent Office 3, 555, 113 Jan. 12, 1971.
43. U. S. Patent 3, 922, 252 Nov. 25, 1975.