



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

“Síntesis y caracterización de poliamidaimidas con cadenas alifáticas laterales”

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

I. Q. César Augusto Fernández Gijón



**Ciencias
Químicas**

TUTOR: Dra. Larissa Alexandrova

AÑO: 2010



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.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: César Augusto
Tejedor Giron
FECHA: 09/02/10
FIRMA: [Signature]

654319

*Dans la vie, rien n'est à craindre,
tout est à comprendre.*

Marie Curie.



Agradecimientos.

Quisiera que las próximas líneas sirvan como reconocimiento a las personas e instituciones que han hecho posible la realización de esta tesis. A todas ellas les quiero agradecer de todo corazón el apoyo otorgado:

A mi tutora, Larissa Alexandrova, por su apoyo y su guía, sin la cual este trabajo no hubiera sido posible.

A la Dra. Martha Albores, Dra. Lioudmila Fomina, Dr. Humberto Vázquez, Dr. Ernesto Rivera y Dra. María del Pilar Carreón por sus sugerencias y el tiempo dedicó para el mejoramiento del presente trabajo.

Al I. Q. Gerardo Cedillo, por su colaboración con la RMN H¹.

Al I. Q. Esteban Fregoso, por su colaboración en el TGA y DSC.

Al Q. Miguel Ángel Canseco, por su colaboración en el IR.

A la M. en C. Lucía del Carmen Márquez y la Q. Eréndida García, por su colaboración en la cromatografía de líquidos.

Al Posgrado en Ciencias Químicas por su apoyo económico para participar en el congreso POLYMAT 2009.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales por permitirme utilizar sus instalaciones.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por el apoyo económico otorgado.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por sus instalaciones deportivas, por el CELE, por la educación que me brindó, pero especialmente a la gente que he conocido, mis amigos, profesores y al amor de mi vida.

A mi familia, que es la base de todo.

A mis amigos, por su apoyo.

A Jess, muy especialmente, siempre a mi lado y dispuesta a ayudarme. Gracias por el ánimo y el apoyo que me has brindado. Gracias por todo.

A Jess.

Índice.

Sección	Contenido	Página
	Índice.	i
	Índice de esquemas.	iv
	Índice de figuras.	v
	Índice de gráficas.	vi
	Índice de tablas.	vii
	Abreviaturas.	viii
	Resumen	ix
	Introducción.	xi
1.	Antecedentes.	1
1.1	Introducción a los polímeros.	2
1.1.1	Arquitectura en los polímeros.	3
1.1.2	Homopolímero.	4
1.1.3	Copolímero.	4
1.1.4	La industria de los polímeros.	5
1.1.5	Polimerización por pasos.	5
1.1.5.1	Mecanismo de la polimerización por pasos.	7
1.2	Polímeros de alto rendimiento.	8
1.3	Poliamidaimidas (PAIs).	9
1.3.1	Métodos de síntesis de poliamidaimidas (PAIs) aromáticas lineales.	12
1.3.1.1	Policondensación directa entre diimidadiácidas (DIDAs) y diaminas (síntesis en dos etapas).	13
1.3.1.2	Policondensación directa entre dicloruros de ácidos (Cl ₂ -DIDAs) y diaminas (síntesis en tres etapas).	16
1.3.1.3	Policondensación directa entre diisocianatos y anhídrido trimelítico (TMA) (síntesis de una etapa).	17
1.3.2	Mecanismo de reacción de la obtención de las PAIs.	19
1.3.2.1	Reacción del isocianato con el grupo anhídrido.	19
1.3.2.2	Reacción del isocianato con el grupo ácido.	21
1.3.3	Principales aplicaciones.	22
1.3.3.1	Alambre magneto.	22
1.3.4	Grupos terminales en las PAIs.	24
2	Objetivos e hipótesis.	25
2.1	Objetivo general.	26
2.2	Objetivos particulares.	26
2.3	Hipótesis.	27
3.	Procedimiento experimental.	28
3.1.	Efecto de los grupos terminales en los barnices a base de PAIs.	29
3.1.1	Síntesis de las PAIs para observar el efecto del grupo terminal.	30
3.1.1.1	Formulación A, referencia.	30
3.1.1.2	Formulación B, incremento de la constante dieléctrica.	31
3.1.1.3	Formulación C, mayor incremento de la constante dieléctrica.	31
3.1.1.4	Formulación D, bloqueo de grupos terminales ácido.	31
3.1.1.5	Formulación E, bloqueo de grupos terminales isocianato.	32
3.2	Poliamidaimidas con cadenas laterales alifáticas.	32

3.2.1	Síntesis del TMA modificado.	33
3.2.1.1	TMA modificado con 1-octanol.	34
3.2.1.1.1	Síntesis del TMA modificado con 1-octanol a 140 °C.	34
3.2.1.1.2	Síntesis del TMA modificado con 1-octanol a 160 °C.	35
3.2.1.2	TMA modificado con 1-octadecanol.	35
3.2.1.2.1	Síntesis del TMA modificado con 1-octadecanol a 115 °C.	35
3.2.1.	Síntesis del TMA modificado con 1-octadecanol a 80 °C.	36
3.2.1.3	Purificación de los TMA modificados con alcoholes alifáticos.	36
3.2.2	Cinética química del TMA modificado.	36
3.2.2.1	TMA con R ₁₈ OH a una temperatura de 80 °C.	37
3.2.2.2	TMA con R ₈ OH a una temperatura de 140 °C.	37
3.2.2.3	TMA con R ₁₈ OH a una temperatura de 140 °C.	38
3.2.2.4	TMA con R ₈ OH a una temperatura de 80 °C.	38
3.2.3	Medición del coeficiente de fricción estático de las PAIs modificadas con cadenas alifáticas laterales.	38
3.2.3.1	Síntesis del barniz a base de PAI con cadenas laterales de ocho átomos de carbono en una concentración del 10 % (PAI-1).	39
3.2.3.2	Síntesis del barniz a base de PAI con cadenas laterales de dieciocho átomos de carbono en una concentración del 10 % (PAI-2a).	39
3.2.3.3	Síntesis del barniz a base de PAI con cadenas laterales de dieciocho átomos de carbono en una concentración del 15 % (PAI-2b).	40
3.2.3.4	Síntesis del barniz a base de PAI con cadenas laterales de veintidós átomos de carbono en una concentración del 10 % (PAI-3).	40
3.2.4	Caracterización de las PAIs.	41
3.2.4.1	PAI sin modificar con 30 min de reacción. (PAI-4).	41
3.2.4.2	PAI sin modificar con 15 min de reacción. (PAI-5).	42
3.2.4.3	PAI modificada con una cadena lateral de ocho átomos de carbono (PAI-C8).	42
3.2.4.4	PAI modificada con una cadena lateral de dieciocho átomos de carbono (PAI-C18)	43
3.2.4.5	PAI modificada con una cadena lateral de veintidós átomos de carbono (PAI-C22)	43
3.2.4.6	Método de purificación de las PAIs.	44
3.3	Equipos utilizados en la caracterización.	44
4	Análisis de resultados y discusión.	46
4.1	Efecto de los grupos terminales en los barnices a base de PAIs.	47
4.2	Poliamidaimidas con cadenas laterales alifáticas.	49
4.2.1	Caracterización de los TMA modificados.	49
4.2.1.1	TMA modificado con 1-octanol a 140 °C.	49
4.2.1.2	TMA modificado con 1-octanol a 160 °C.	51
4.2.1.3	TMA modificado con 1-octadecanol a 140 °C.	52
4.2.1.4	TMA modificado con 1-octadecanol a 80 °C.	54
4.2.2	Cinética química de los TMAs modificados.	57
4.2.3	Coefficiente de fricción estático de las PAIs con cadenas laterales alifáticas.	58

4.2.4	Caracterización de las PAIs con y sin modificación.	59
4.2.4.1	PAIs sin cadena alifática lateral.	59
4.2.4.2	PAIs con cadenas alifáticas laterales.	64
4.2.5	Propiedades termicas de las PAIs con y sin modificación.	67
4.2.5.1	Termogavimetria (TGA) de las PAIs.	67
4.2.5.2.	Determinación de la Tg en las PAIs con cadenas alifáticas laterales.	68
5.	Conclusiones.	70
5.1	Conclusiones.	71
5.2	Trabajo a futuro.	72
	Referencias bibliográficas	73
	Anexos.	75
A.1	Reología.	75
A.2	Espectroscopia.	76
A.2.1	Espectroscopia de IR.	76
A.2.2	Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN).	78
A.3	Cromatografía.	79
A.3.1	Cromatografía de líquidos.	80
A.4	Propiedades térmicas.	80
A.4.1	Calorimetría diferencial de barrido.	80
A.4.2	Análisis termogavimétrico.	81
A.5	Coefficiente de fricción estático (μ_e).	82

Índice de figuras.

Sección	Contenido	Página
I.1	PAI con cadenas alifáticas laterales.	i
1.1	Diferentes representaciones del poliestireno.	2
1.2	Diferentes arquitecturas que puede presentar un polímero.	3
1.3	Estructura del poli(etilen tereftalato) (PET).	4
1.4	Diferentes estructuras o arreglos de los meros.	4
1.5	Grupo cíclico imida.	9
1.6	Estructura de la PI "Kapton".	10
1.7	Estructura general de las PAIs.	10
1.8	Formación del ciclotrímico.	18
1.9	Formación del carbamato.	19
1.10	Formación del anillo de 7 miembros en la reacción entre el TMA y MDI.	20
1.11	Formación de <i>N</i> -carboxiahídrido (NCA) a partir de la reacción entre el grupo isocianato y el ácido.	21
1.12	PAI como producto final y CO ₂ como subproducto.	22
4.1	Espectro de IR del TMA modificado con 1-octanol a 140 °C.	49
4.2	Espectro de RMN H ¹ del TMA modificado con 1-octanol a 140 °C.	50
4.3	Espectro de IR del TMA modificado con 1-octadecanol a 140 °C.	52
4.4	Espectro de RMN H ¹ del TMA modificado con 1-octadecanol a 140°C.	53
4.5	Espectro de IR del TMA modificado con 1-octadecanol a 80 °C.	54
4.6	Espectro de RMN del TMA modificado con 1-octadecanol a 80 °C.	55
4.7	Espectro de IR de la PAI-4. Tiempo de reacción 30 min.	59
4.8	Espectro de IR de la PAI-5. Tiempo de reacción 15 minutos.	60
4.9	Espectro de RMN H ¹ de la PAI-4. Tiempo de reacción 30 min.	62
4.10	Espectro de RMN H ¹ de la PAI-5. Tiempo de reacción 15 min.	62
4.11	Espectro de RMN H ¹ de PAI modificada con octanol (PAI-C8).	64
4.12	Espectro de RMN H ¹ de PAI modificada con octadecanol (PAI-C18).	64
4.13	Espectro de RMN H ¹ de PAI modificada con docosanol (PAI-C22).	65
4.14	DSC de la PAI con cadenas alifáticas laterales de 8 átomos de C.	68
4.15	DSC de la PAI con cadenas alifáticas laterales de 18 átomos de C.	69
4.16	DSC del PAI con cadenas alifáticas laterales de 22 átomos de C.	69
A.1	Espectro electromagnético.	76
A.2	Vibraciones de los átomos.	77
A.3	Coficiente de fricción estático (μ_e).	82
A.4	Dispositivo para medir el (μ_e).	82

Índice de gráficas.

Sección	Contenido	Página
4.1	Cinética química del TMA con 1-octadecanol.	57
4.2	Cinética química del TMA con 1-octanol.	57
4.3	Porcentaje de pérdida en peso de las PAIs con y sin modificación de 0 a 600 °C a 10°C/min bajo atmosfera de nitrógeno.	67

Índice de tablas.

Sección	Contenido	Página
1.1	Estructura de poliamidaimidas a partir de diferentes reactivos.	12
3.1	Características físicas principales de los reactivos que se usaron en la síntesis de las PAIs para observar el efecto del grupo terminal.	29
3.2	Características físicas principales de los reactivos que se utilizaron en la síntesis de las PAIs con cadenas alifáticas laterales.	33
4.1	Datos de la viscosidad dinámica (μ) y viscosidad inherente (η_{inh}) medidas a 25 °C en diferentes formulaciones del barniz de PAI almacenadas a 35 °C.	47
4.2	Bandas principales del IR del TMA modificado con 1-octanol a 140 °C.	49
4.3	Asignación de las señales de RMN H ¹ para el TMA modificado con 1-octanol a 140 °C.	51
4.4	Bandas principales del IR del TMA modificado con 1-octadecanol a 140°C.	52
4.5	Asignación de las señales de RMN H ¹ del TMA modificado con 1-octadecanol a 140°C.	54
4.6	Bandas principales del TMA modificado con 1-octadecanol a 80 °C.	55
4.7	Asignación de las señales de RMN H ¹ del TMA modificado con 1-octadecanol a 80 °C.	56
4.8	Coefficiente de fricción estático (μ_e) de las poliamidaimidas con cadenas alifáticas laterales.	59
4.9	Principales bandas en los espectros de IR de la PAI-4 y PAI-5.	61
4.10	Asignación del δ para las PAI-4 y PAI-5.	63
4.11	Asignación del δ para las PAIs modificadas con cadenas alifáticas laterales.	66
4.12	Perdida en peso de las PAIs en función de la temperatura.	68

Abreviaturas.

APA	Ácido poliámico.
ASTM	American Society for Testing Materials
Cl ₂ -DIDA	Dicloruro de ácido.
DIDA	Diimidadiácidas.
DMAc	<i>N,N'</i> -dimetilacetamida.
DMF	<i>N,N'</i> -dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfoxido.
DSC	Calorimetría diferencial de barrido.
HPP	Polímeros de alto rendimiento.
IR-ATR	Espectroscopia de infrarrojo de reflectancia total atenuada.
MDA	4,4'-diaminodifenilmetano
MDI	Metilendifenildiisocianato.
NCA	<i>N</i> -carboxiahídrido
NEMA	National Electric Manufacture Association
NMP	1-metil-2-pirrolidona.
PA	Poliamida.
PAI	Poliamidaimida.
PhOH	Fenol.
PI	Poliimidaz
Py	Piridina.
R ₈ OH	1-octanol.
R ₁₈ OH	1-octadecanol.
R ₂₂ OH	1-docosanol.
RMN H ¹	Resonancia magnética de hidrógeno.
S _N 2	Substitución nucleofílica bimolecular.
SOCl ₂	Cloruro de tionilo.
TGA	Análisis termogavimétrico.
TMA	Anhídrido trimelítico.
TPP	Trifenilfosfina
δ	Desplazamiento químico.
ε	Constante dieléctrica
η _{inh}	Viscosidad inherente.
μ	Viscosidad dinámica.
μ _e	Coefficiente de fricción estático.

Resumen

Las poliamidaimidas (PAIs) tienen varias aplicaciones; una de las principales es como recubrimiento aislante de cables para motores eléctricos debido, a sus buenas propiedades térmicas y mecánicas.

Anteriormente, en la formulación industrial para sintetizar un recubrimiento aislante se adicionaban compuestos parafínicos, que disminuyen el coeficiente de fricción estático. Sin embargo, la introducción física del lubricante en la formulación causa problemas de separación de fases, que con el tiempo hace que el recubrimiento aislante pierda sus propiedades. Últimamente ha aumentado la demanda de las PAIs por parte de la industria eléctrica, en las PAIs el lubricante se encuentra incluido en la cadena polimérica. Este tipo de materiales no presenta problemas de separación de fases y además muestra un coeficiente de fricción estático muy bajo.

En el presente trabajo, se sintetizaron PAIs a partir de:

- a) Anhídrido trimelítico (TMA) con metilendifenildiisocianato (MDI)
- b) TMA y del 10-15% de TMA modificado con MDI.

En ambos casos se utilizó 1-metil-2-pirrolidona (NMP) como disolvente. El TMA modificado se preparó a partir de TMA con un alcohol alifático y se caracterizó utilizando las técnicas espectroscópicas de infrarrojo (IR-ATR) y resonancia magnética de protón (RMN H^1). La cinética de la reacción se siguió mediante la cromatografía de líquidos.

Con las PAIs sintetizadas se preparó un barniz con dos finalidades:

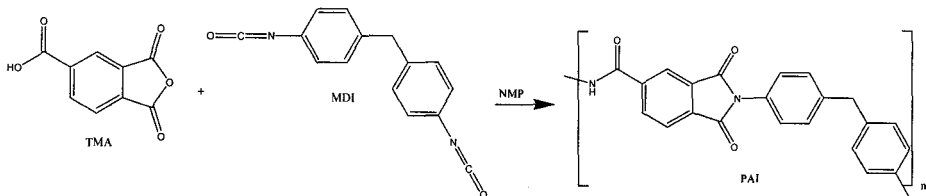
- a) Variar la formulación para determinar las causas del aumento en la viscosidad del barniz durante su almacenamiento.
- b) Esmaltar el alambre magneto con el barniz que tiene el TMA modificado y medir su coeficiente de fricción estático (μ_e).

Las PAIs se caracterizaron por las técnicas espectroscópicas de IR y RMN H^1 y las técnicas termogavimétricas de análisis termogavimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés: differential Scanning Calorimetry). También se les midió su μ_e .

Introducción

La vida no puede existir sin macromoléculas biológicas, ya que éstas sirven como portadores de información (ácidos nucleicos), catalizadores (enzimas), elementos estructurales (fibras para formar proteínas, celulosa), reservas de alimento (glucógeno, almidón, poliésteres) ó como transporte de moléculas (hemoglobina).

Los polímeros sintéticos sustituyen a las materias primas de origen natural. Pero existen polímeros que son diseños para realizar una tarea en específico, estos polímeros se conocen como polímeros de alto rendimiento (HPP del inglés high performance polymers). Entre este tipo de polímeros se encuentran las poliamidaimidas (PAIs), que se usan como recubrimiento de alambre magneto, debido a sus buenas propiedades térmicas y mecánicas. Las PAIs se sintetizan a base de anhídrido trimelítico (TMA) y el metilendifenildiisocianato (MDI), como se muestra en el esquema a continuación.



Esquema I.1. Síntesis de PAI en base a TMA con MDI.

Estas PAIs presentan problemas de aumento de la viscosidad con el tiempo, para determinar las causas del incremento en la viscosidad, si sintetizaron diferentes formulaciones; bloqueo de los grupos terminales y aumento de la constante dieléctrica, para terminar con las interacciones tipo puente de hidrógeno entre los grupos terminales.

Para mejorar las propiedades lubricantes de la PAI, se le insertaron cadenas laterales alifáticas, en el esqueleto principal de la PAI (ver esquema).

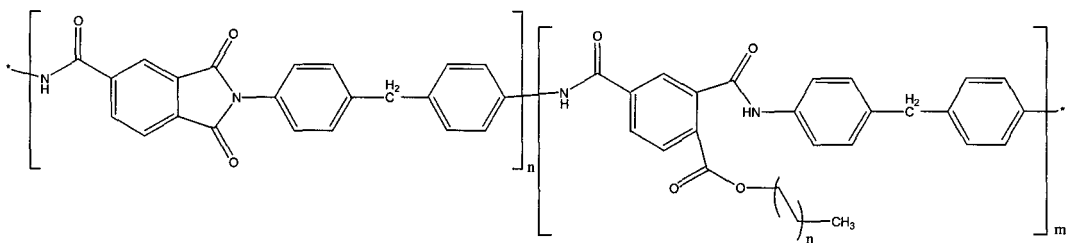


Figura I.1. PAI con cadenas alifáticas laterales.

Se determinó, que el incremento de la viscosidad en las PAIs se debe a las interacciones, que existen entre los grupos terminales y la mejor forma de terminar con esas interacciones es con el bloqueo de los grupos ácidos.

Se sintetizaron PAIs con cadenas alifáticas laterales como las de la figura, en la cuales se varió el tamaño de la cadena y se encontró, que se disminuye el coeficiente de fricción estático (μ_e) en la PAI en función del tamaño de la cadena y no de la concentración. Sin que se vean afectadas las buenas propiedades térmicas de la PAI.

El trabajo a futuro es seguir sintetizando PAIs con cadenas laterales mayores a las que se sintetizaron en el presente trabajo y determinar si el μ_e disminuye con en el tamaño de la cadena insertada en el esqueleto del polímero.

Descripción de los capítulos presentes en el desarrollo del trabajo:

Capítulo 1. Antecedentes.

En este capítulo se presenta información general sobre polímeros, además de presentar información relevante relacionada con las poliamidaimidas, en donde se explican los métodos de síntesis.

Capitulo 2. Objetivos e Hipótesis.

Se plantean la hipótesis y las expectativas del trabajo realizado.

Capitulo 3. Procedimiento Experimental.

Se explican las técnicas experimentales empleadas en las síntesis del TMA modificado y de las PAI's modificadas con cadenas alifáticas laterales, además de los equipos y reactivos empleados.

Capitulo 4. Análisis de Resultados y Discusión.

En este capítulo se discuten los resultados obtenidos del trabajo desarrollado a través de las diferentes técnicas de caracterización empleadas.

Capitulo 5. Conclusiones.

Se pretende dar un análisis concluyente con base en el análisis de los resultados obtenidos.

Capitulo 1.
Antecedentes.

1. Antecedentes

1.1. Introducción a los polímeros.

El término polímero proviene de las raíces griegas *poli* (mucho) y *mero* (parte), el significado etimológico de la palabra polímero es “muchas partes”. La palabra polímero sirve para designar a una molécula constituida por una unidad, la cual se repite miles de veces. Como los polímeros contienen millones de átomos en una molécula, también son conocidos como macromoléculas. La unidad repetitiva tiene como nombre monómero, el cual proviene de las raíces griegas *mono* (uno) y *mero* (parte), “una sola parte”. La estructura del poliestireno puede ser escrita como en la figura 1.1; donde n representa el número de veces que se repite el monómero¹.

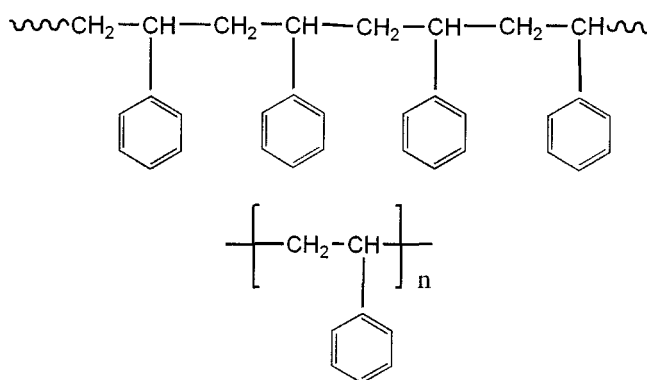


Figura 1.1. Diferentes representaciones del poliestireno.

El grado de polimerización P , la masa molecular número promedio \overline{M}_n y la arquitectura, son de las características más importantes en un polímero, ya que determinan sus propiedades mecánicas. El grado de polimerización nos indica cuantas unidades de monómero están unidas para formar una cadena polimérica. La masa molecular de un homopolímero está dado por la siguiente ecuación:

$$M = P * M_{ru}$$

Donde M_{ru} corresponde a la masa molar del monómero y ru a la unidad repetitiva (repetitive unit).

Las moléculas puras de baja masa molecular consisten en moléculas de estructura y masa idéntica. Pero en un polímero, se tiene una mezcla de cadenas poliméricas, las cuales difieren en el grado de polimerización y por lo tanto en la masa molecular².

El desarrollo de los polímeros sintéticos se fue acelerando debido a la escasez de materias primas, por ejemplo en tiempo de guerras. En los principios, la sustitución de las materias naturales (como lana, algodón, etc.) fue empírica debido a que se desconocía la naturaleza macromolecular de estos materiales¹. Sin embargo, en las últimas décadas químicos, bioquímicos e ingenieros químicos están involucrados en alguna área de la ciencia o tecnología de los polímeros².

En nuestra vida nos encontramos rodeados de polímeros, desde la ropa (fibras de nylon ó poliéster), envases de botellas (PET), bolsas del supermercado (polietileno), televisiones planas (cristales líquidos), sartenes (Teflón), tuberías (PVC), etc. Debido a esto, algunos han llamado a esta época la edad de los polímeros³.

1.1.1. Arquitectura en los polímeros.

Un polímero puede tener una arquitectura lineal, ramificada, entrecruzada ó dendrímica (ver figura 1.2).

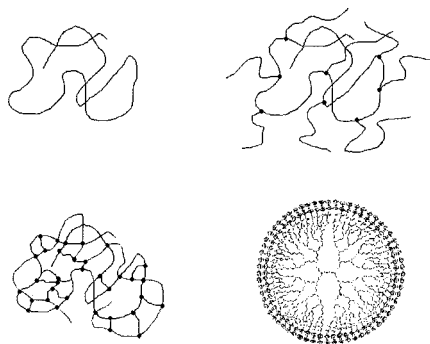


Figura 1.2. Diferentes arquitecturas que puede presentar un polímero.

1.1.2. Homopolímero.

Cuando una macromolécula está constituida de una sola especie de monómero, se conoce como homopolímero. La palabra homopolímero también se usa para describir a los polímeros y su estructura se puede simplificar por un monómero que proviene de una o más especies. Por ejemplo, el poli(etileno tereftalato) (PET) (ver figura 1.3), el cual proviene de la esterificación de etilenglicol con ácido tereftálico.

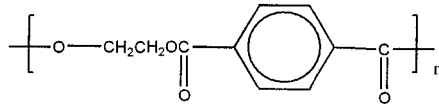


Figura 1.3. Estructura del poli(etileno tereftalato) (PET)

1.1.3. Copolímero.

Es un polímero derivado de más de una especie de monómero en su síntesis. De acuerdo al orden que exista entre las unidades repetitivas del copolímero puede tener diferentes estructuras o arreglos de los “meros” (ver figura 1.4). En un copolímero alternado, las unidades repetitivas se encuentran alternadas de manera regular en toda la cadena polimérica. En un copolímero por bloque, se tiene una larga secuencia ininterrumpida de una de las unidades repetitivas en la cadena polimérica. En un copolímero al azar, los “meros” carecen de orden para unirse unos con otros dentro de la cadena polimérica. En un copolímero injertado, se tiene un esqueleto de una sola unidad repetitiva en la cadena polimérica y se tienen cadenas laterales de otro tipo de “mero”.

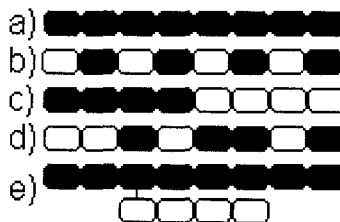


Figura 1.4. Diferentes estructuras o arreglos de los meros.

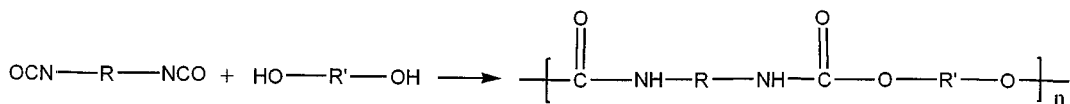
El objetivo de la copolimerización, es el mismo que el de las aleaciones para la metalurgia. Sintetizar polímeros con la combinación de las propiedades de las unidades repetitivas que lo constituyen¹.

1.1.4. La industria de los polímeros.

En la industria polimérica, la producción combinada de polipropileno, polietileno de alta densidad y lineal de baja densidad, estos polímeros se producen mediante catálisis con metales de transición, representan el 42% de las 41 millones de toneladas métricas de resinas termoplásticas producidas en los Estados Unidos en el año 2000, mientras que otro 40% está representado por un puñado de polímeros producidos por radicales libres, polietileno de baja densidad, policloruro de vinilo, poliestireno, polialcohol vinílico, poliacrilato de metilo y poliacetato de vinilo. La mayoría del 18% restante corresponde a poliuretanos y algunos cuantos polímeros de condensación ó por pasos, como el polietilentereftalato (PET), polibutilentereftalato (PBT), poliamidas (PAs) y policarbonatos (PCs).

1.1.5. Polimerización por pasos.

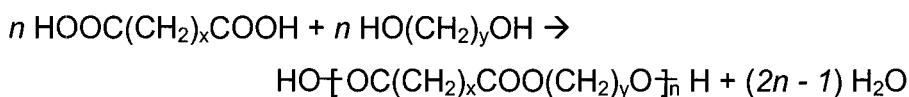
Este tipo síntesis es principalmente para los polímeros naturales. La baquelita, el primer polímero sintético fue producido por la condensación entre fenol y formaldehído. En 1930 Carothers propuso que la química de la polimerización de condensación es la misma que la reacción clásica de condensación para la formación de ésteres, amidas, etc. La principal diferencia es que en la formación de polímeros se usan moléculas bifuncionales (moléculas con dos grupos funcionales por molécula) en lugar de monofuncionales (un grupo funcional por molécula). Para producir polímeros lineales se tiene que partir de monómeros bifuncionales (ver esquema 1.1) y para polímeros entrecruzados se tiene que partir de mezclas de monómeros bifuncionales con multifuncionales (tres o más grupos funcionales por molécula).



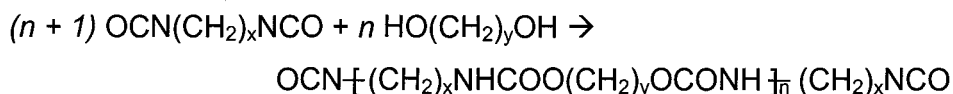
Esquema 1.1. Síntesis de polímeros por condensación.

La polimerización de monómeros bifuncionales puede describirse como una conversión gradual o progresiva de monómeros con dos grupos terminales reactivos que reaccionan entre sí para formar una molécula homóloga de mayor masa molecular, la cual conserva los dos grupos terminales reactivos.

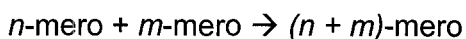
La polimerización por pasos puede ser una condensación, si se tiene la formación de un subproducto de baja masa molecular; por ejemplo, la poliesterificación:



ó una adición, en donde todos los átomos de los reactantes son integrados a la cadena polimérica y no hay formación de un subproducto; por ejemplo, la formación de un poliuretano:



Estas ecuaciones representan la totalidad de las reacciones en las polimerizaciones por pasos. El crecimiento de las moléculas del polímero, ocurre gradualmente por reacciones intermoleculares. Por lo tanto, dos moléculas de monómero reaccionan para formar un dímero; un dímero reacciona con un monómero para formar un trímero, o con otro dímero para formar un tetrámero, y así prosigue por pasos. De hecho, cualesquiera dos especies en la mezcla de reacción pueden reaccionar entre sí. Por lo tanto la polimerización por pasos puede ser expresada por la reacción general:

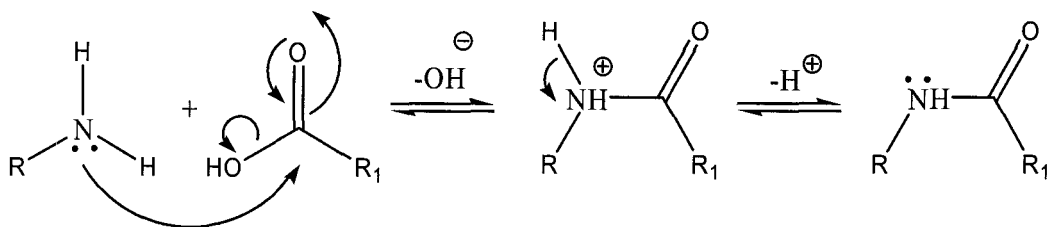


donde n y m pueden tener cualquier valor, desde uno hasta un número muy grande.

La reactividad que tiene un grupo funcional en un monómero es la misma que tiene un grupo funcional al final de un n -mero de cualquier tamaño en la mezcla de reacción. Este es el concepto de *igualdad de reactividad de los grupos funcionales*. La cadena polimérica puede contener átomos diferentes al carbono (poliamidas, poliuretanos, etc)¹.

1.1.5.1. Mecanismo de la polimerización por pasos.

El mecanismo propuesto para una polimerización por pasos del tipo de condensación es esencialmente el mismo que el de las pequeñas moléculas en química orgánica. De esta forma, la síntesis de poliamidas (nylons) es vista como una simple reacción de S_N2 tipo ácido-base de Lewis (ver esquema 1.2), con la amina como nucleófilo de Lewis atacando al electrófilo, que es el sitio carbonilo, seguido por la pérdida de un protón:



Esquema 1.2. Mecanismo de polimerización por pasos.

Particularidades de la polimerización por pasos.

- La reacción puede proceder sin la ayuda de un catalizador.
- Moléculas de monómero y polímero con grupos funcionales terminales pueden reaccionar, con igualdad de reactividad.
- La energía de activación es casi la misma para cada paso en la reacción.
- Las moléculas del monómero desaparecen lentamente; más del 99% de las moléculas del monómero reaccionaron cuando se obtiene un grado de polimerización de 10.

- Las moléculas del monómero primero forman oligómeros; se tienen polímeros de alto peso molecular al final de la reacción
- La masa molecular promedio se incrementa constantemente con el tiempo de reacción; se requieren largos tiempos de reacción para producir polímeros con alta masa molecular⁴.

1.2. Polímeros de alto rendimiento.

Además de los polímeros industriales mencionados en la sección 1.1.4, de los cuales la mayoría nos encontramos en nuestra vida diaria, hay cientos de otros polímeros, los cuales desempeñan un papel especial y a menudo crítico en diversos sectores de la actividad humana. Estos polímeros especiales poseen, intrínsecamente, una o más propiedades que los hacen indispensables para aplicaciones específicas, mientras que hay otros que se hacen a la medida ó fabricados por la modificación de los polímeros industriales antes mencionados para satisfacer necesidades especiales y críticas.

Entre estos polímeros especiales se encuentran los polímeros de alto rendimiento (HPP del inglés high performance polymers), los cuales tienen un gran impacto tecnológico e industrial debido a sus propiedades óptimas bajo condiciones severas de trabajo. Un ejemplo de estos polímeros son las poliamidaimidas (PAIs) aromáticas lineales, las cuales han tenido amplia aceptación en la industria eléctrica para el esmaltado de alambre magneto, debido a su capacidad de proveer recubrimientos flexibles capaces de resistir temperaturas altas. Las poliamidaimidas son copolímeros que provienen de las poliimidas (PI) y poliamidas (PA), mostrando propiedades de ambos. 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 poliamidaimidas aromáticas lineales pertenecen a la familia de los poliheteroarilenos, debido al grupo cíclico imida (ver figura 1.5), este se une con unidades aromáticas para dar origen a macromoléculas. La estructura de dichas unidades afecta directamente en las propiedades del polímero final.

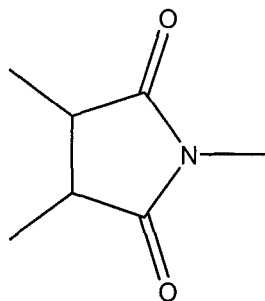
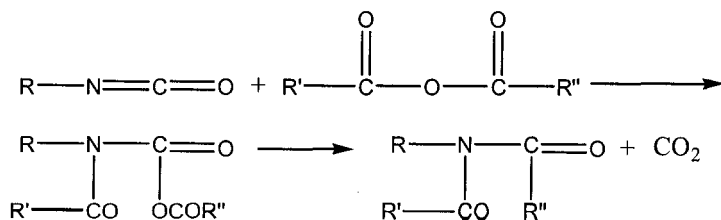


Figura 1.5. Grupo cíclico imida.

En los últimos 20 años, la industria de HPP ha crecido en ventas de \$ 1 mil millones de dólares a más de \$ 7 mil millones de dólares⁵. Los HPP son un conjunto de materiales muy diferentes de otros termoplásticos de ingeniería, metales y cerámicos. Estos productos de alto valor, normalmente superan a los materiales con una excepcional resistencia al calor, tienen mayor resistencia química y al desgaste, resistencia a la fluencia y rigidez y estabilidad dimensional, entre otras propiedades críticas. Estas propiedades de alto rendimiento también ayudan a reducir el costo total de por vida de las piezas fabricadas, en las aplicaciones de automoción, aeroespacial e industrial⁵.

1.3. Poliamidaimidas (PAIs)

Los primeros intentos para preparar esta clase de polímeros de alto rendimiento (HPP) fueron realizados por Wurtz⁶ en 1848. Wurtz descubrió que el anhídrido acético reacciona con etil isocianato para formar *N*-etilacetamida (ver esquema 1.3). 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 Prapas⁷, Marton y Meisel-Agoston⁸.



Esquema 1.3. Síntesis de *N*-etilacetamida.

Este tipo de síntesis fue reportada en patente hasta 1967⁹; la principal ventaja es que se tiene dióxido de carbono como subproducto, el cual es fácil de eliminar de la reacción. Desde ese momento se enfatizó en la síntesis de poliimidas aromáticas a partir de isocianatos.

DuPont es líder mundial en el área de PI, fabrica y comercializa PI desde 1961 en el mercado internacional¹⁰, el más conocido es el Kapton (ver figura 1.6) cuyas propiedades térmica y mecánicas son satisfactorias.

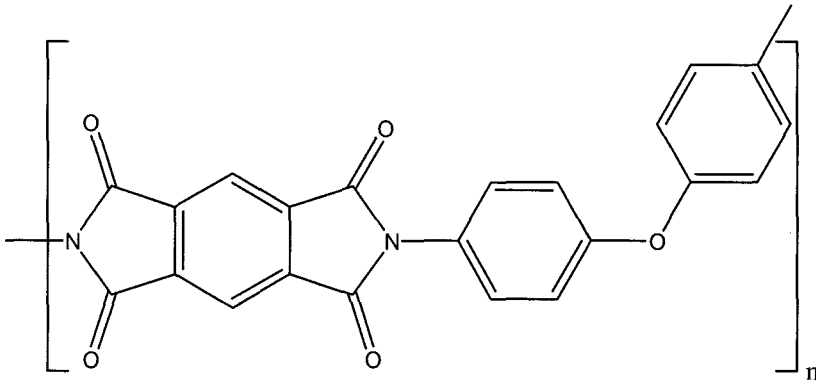


Figura 1.6. Estructura de la PI Kapton.

La procesabilidad de la mayoría de las PI es difícil, debido a su insolubilidad en disolventes orgánicos; el copolímero poliamidaimida (PAI) se utiliza en lugar de las PI por tener propiedades similares. Pero mejor procesabilidad, debido a la presencia de la poliamida.

Las poliamidaimidas (PAIs) (ver figura 1.7) se han utilizado desde la década de los 60' como materiales de recubrimiento de alambre. Poco después, esta clase de polímeros fue considerada para aplicaciones aeroespaciales. Las PAIs presentan propiedades tanto de poliamidas (PA) como de poliimidas (PI)¹¹⁻¹⁴.

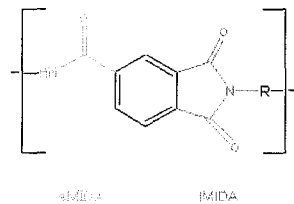


Figura 1.7. Estructura general de las PAIs.

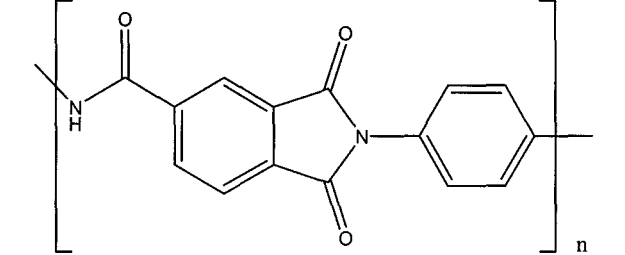
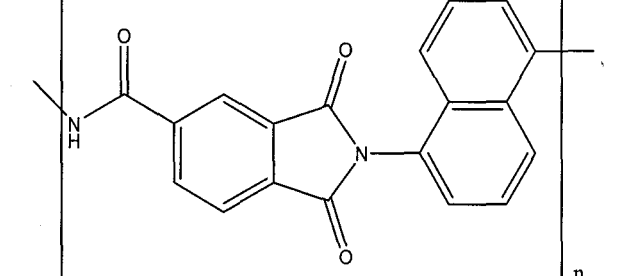
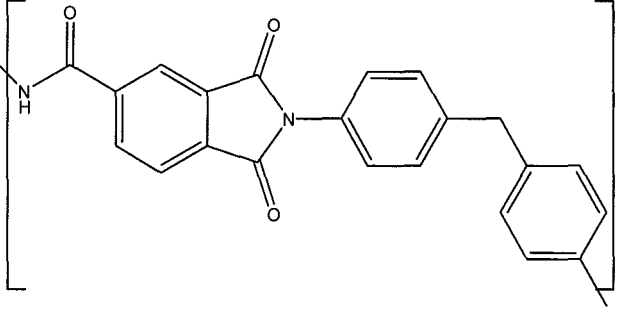
La presencia de los grupos imida, amida, junto con los fragmentos aromáticos determinan las propiedades generales de las PAIs tales como: estabilidad térmica, alta resistencia a sustancias químicas agresivas y buenas propiedades mecánicas. Gracias a la parte imida, las PAIs se pueden exponer a temperaturas de hasta 250 °C por cortos períodos de tiempo sin afectar las propiedades mecánicas. Cabe mencionar que cuando se exponen a prolongados períodos de tiempo (máximo 1 año) la afectación es mínima.

El uso a temperaturas elevadas que se le pueda dar a la PAI tiene como restricción la temperatura de descomposición térmica. Para la mayoría de ellas, la pérdida del 10% de peso bajo atmósfera de nitrógeno se encuentra en el intervalo de temperatura comprendido entre 300 y 550 °C, dependiendo de la estructura molecular.

Las PAIs son insolubles en disolventes orgánicos tales como: cloroformo, tetrahidrofurano, metanol, etanol, acetona y benceno; y completamente solubles en disolventes polares apróticos como *N,N'*-dimetilacetamida (DMAc), *N,N'*-dimetilformamida (DMF), y *N*-metil pirrolidona (NMP); y otros menos polares próticos como *m*-cresol, *o*-clorofenol, y piridina.

Algunas PAIs, según su estructura química, son más resistentes y por lo tanto de limitada solubilidad. Por lo general, son las aromáticas lineales, las cuales son sumamente fuertes y resistentes. Sin embargo, la parte amida las hace más procesables, logrando así un excelente balance de propiedades fisicoquímicas cuyo requerimiento es importante para aplicaciones específicas en la industria moderna. En la tabla 1.1 se muestran las estructuras de diferentes PAIs¹⁵.

Tabla 1.1. Estructura de poliamidaimidas a partir de diferentes reactivos.

Reactantes	Estructura
PPDI + TMA	
NDI + TMA	
MDI + TMA	
PPDI: 1,4-fenilen diisocianato NDI: 1,5-naftalen diisocianato MDI: 4,4'-metilenbis(fenilisocianato)	

1.3.1. Métodos de síntesis de poliamidaimidas (PAIs) aromáticas lineales.

Las PAIs forman parte de la clasificación de las PIs, y existe una extensa variedad de estos polímeros y de sus propiedades termomecánicas.

Después de 36 años de investigación, se han desarrollado alrededor de 500 poliamidaimidas aromáticas lineales, resultado de combinaciones entre anhídridos ácidos tricarbóxicos con diaminas aromáticas ó diisocianatos

aromáticos. Las estructuras de los fragmentos aromáticos determinan las características particulares de las PAIs correspondientes. Dependiendo de su estructura que tengan algunas PAIs pueden ser frágiles, quebradizas o 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, juegan un papel importante para la producción a nivel industrial.

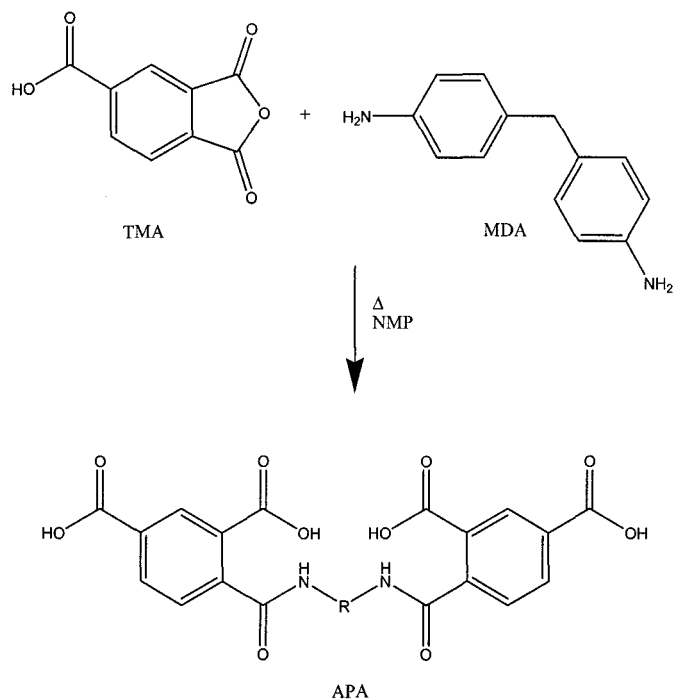
1.3.1.1. Policondensación directa entre diimidadiácidas (DIDAs) y diaminas (síntesis de dos etapas)¹⁶⁻¹⁹.

Poliamidaimida basada en 4,4'-diaminodifenilmetano (MDA).

El intermediario procesable, el ácido poliámico (APA) es un prepolímero soluble en disolventes orgánicos que se puede utilizar para hacer películas, fibras, espumas o recubrimientos, después de eliminar disolvente.

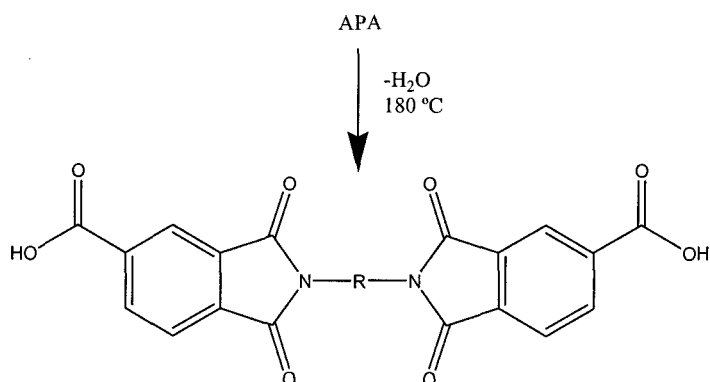
Se lleva a cabo por la acilación de una amina aromática a través de un anhídrido ácido, di, tri o tetra carboxílico, mediante una sustitución nucleofílica, donde la amina actúa como nucleófilo y ataca al átomo de carbono con hibridación sp^2 del grupo carbonilo del anhídrido (ver esquema 1.4).

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



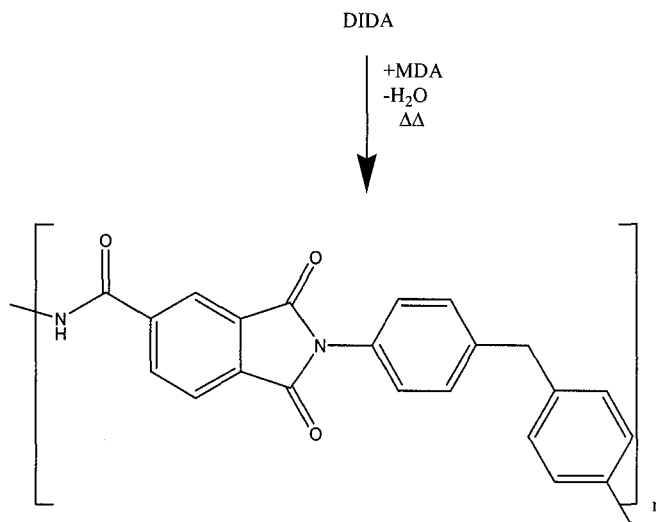
Esquema 1.4. Síntesis del ácido poliámico (APA).

El segundo paso es ciclodeshidratar el ácido poliámico para dar paso a la diimida diácida (DIDA) cuyos grupos terminales ácidos participarán en las reacciones de poliamidación. La conversión del prepolímero a DIDA, se hace una imidación térmica del APA (ver esquema 1.5). Se requiere el calentamiento gradual del APA hasta la obtención de la DIDA. La ciclodeshidratación se efectúa arriba de 115 °C, en donde habrá desprendimiento de agua de la reacción como subproducto. El precipitado obtenido, no es soluble en disolventes orgánicos¹²⁻¹⁴



Esquema 1.5. Síntesis de la diimida diácida (DIDA).

En el tercer paso, la DIDA participará en la formación de los grupos amida mediante la sustitución nucleofílica, donde la amina aromática actúa como nucleófilo y ataca al átomo de carbono con hibridación sp^2 del grupo carbonilo del ácido carboxílico (ver esquema 1.6). La reacción se activa con trifenilfosfina (TPP), es importante señalar que sin la activación de las aminas aromáticas, estas no reaccionan con los ácidos aromáticos bajo ninguna temperatura¹⁹.



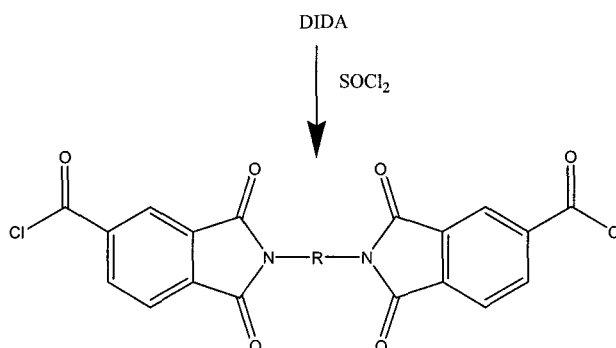
Esquema 1.6. Síntesis de la PAI a partir de la DIDA.

También se usa piridina (Py) para formar enlaces amida de las diaminas y sales de litio o calcio ($LiCl$, $CaCl_2$) para aumentar la constante dieléctrica del disolvente (NMP) y así disminuir los puentes de hidrógeno entre las moléculas del polímero y evitar la precipitación de oligómeros (polímeros de bajo peso molecular); de esta manera aumenta la masa molecular¹⁸. Sin embargo, el método no se ha empleado ampliamente para la síntesis de polímeros a escala industrial, principalmente por la aplicación de agentes activadores como TPP y Py, porque ambos son tóxicos; además la TPP es relativamente cara.

1.3.1.2. Policondensación directa entre dicloruros de ácidos (Cl_2 -DIDAs) y diaminas (síntesis de tres etapas)²⁰.

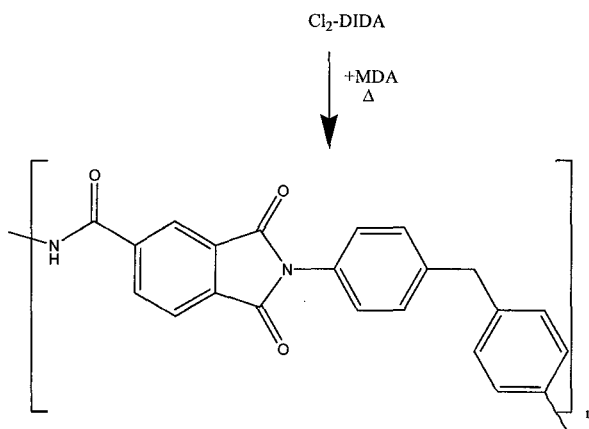
Poliamidaimida basada en 4,4'-diaminodifenilmetano (MDA).

Se sintetiza la DIDA, de manera idéntica, como en el método anterior y se convierte el grupo carboxílico de baja reactividad de la DIDA a un cloruro de ácido muy reactivo utilizando cloruro de tionilo (SOCl_2), convirtiendo la DIDA a dicloruro de DIDA (Cl_2 -DIDA) (ver esquema 1.7).



Esquema 1.7. Síntesis del dicloruro de DIDA (Cl_2 -DIDA).

La policondensación directa entre el Cl_2 -DIDA y la diamina aromática (ver esquema 1.8). Debido a la alta reactividad del grupo cloruro de ácido la policondensación, a diferencia del método 1, no requiere temperaturas elevadas. El ácido clorhídrico (HCl) saliente se neutraliza con aminas terciarias (trietilamina, TEA).



Esquema 1.8. Síntesis de la PAI a partir del Cl_2 -DIDA.

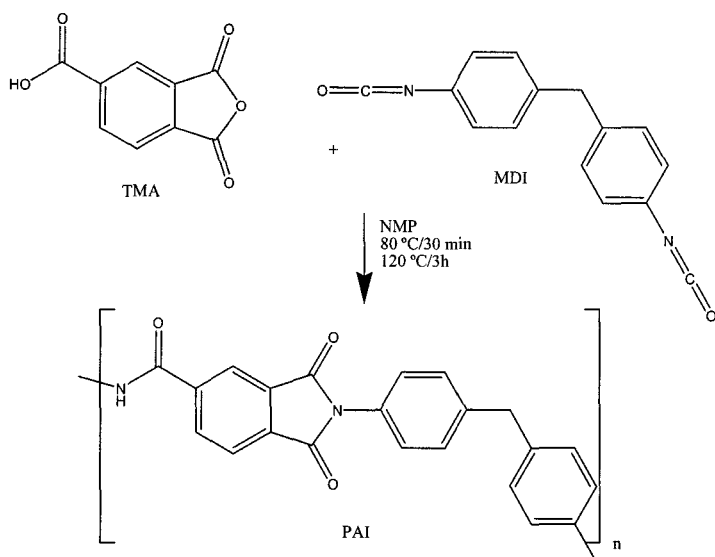
La policondensación con cloruros de diácido dan lugar a altas masas moleculares, usualmente más altos que los del método anterior, además de buen control de la estructura macromolecular sin que requieran aditivos. Sin embargo, la gran desventaja de este segundo método, es el precio elevado de los cloruros de ácidos y una etapa adicional de convertir ácidos a cloruros de ácidos. Para bajar el precio se ha modificado la técnica, de tal manera que se pueda utilizar una mínima cantidad de SOCl_2 , además de sintetizar Cl_2 -DIDAs *in situ* para disminuir el número de etapas. Sin embargo, este método continúa siendo demasiado caro para realizar la síntesis a nivel industrial.

1.3.1.3. Policondensación directa entre diisocianatos y anhídrido trimelítico (TMA) (síntesis de una etapa)^{12,13,21-25}.

Poliamidaimida basada en 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI).

Desde que se sintetizaron los isocianatos para síntesis por primera vez por Wurt en 1848⁴, la química de isocianatos ha crecido hasta ser reconocidos como ideales para la polimerización de poliuretanos, fibras, plásticos, espumas adhesivos, recubrimientos (PAIs), entre otros.

El grupo isocianato es más reactivo que el grupo amino, reacciona no solamente con el grupo anhídrido del TMA formando el grupo imida, sino también a temperaturas relativamente bajas²⁶ se lleva a cabo la reacción entre el grupo isocianato y el grupo ácido carboxílico del TMA para obtener el grupo amida, sin la obtención del intermediario APA²⁷. A nivel industrial se utiliza el metilendifenildiisocianato (MDI). Las PAIs se obtienen por una ruta de una sola etapa, a diferencia de los métodos anteriores (ver esquema 1.9). Lo que hace a este método el más aceptable a nivel industrial, porque se tiene como subproducto dióxido de carbono, el cual es fácil de retirar del medio de reacción.



Esquema 1.9. Síntesis de PAI en una sola etapa.

Sin embargo, debido a la alta reactividad del grupo isocianato, la reacción no es muy pura y siempre ocurren reacciones laterales indeseables²⁰. De esta forma es inevitable que se lleve a cabo la reacción de formación del ciclotrímico, el cual se forma entre tres moléculas de diisocianato (ver figura 1.8).

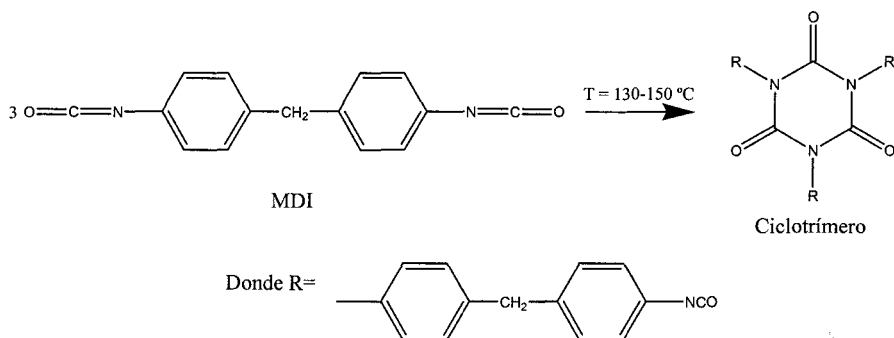


Figura 1.8. Esquema de la formación del ciclotrímico.

La formación de carbamatos es también otra posible reacción lateral (ver figura 1.9).

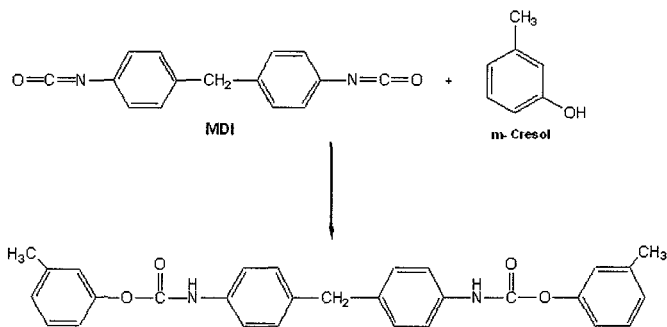


Figura 1.9. Formación del carbamato.

Todo esto restringe las condiciones de reacción, como opción de disolvente, concentración de reactivos y régimen de temperaturas. El mejor disolvente para este método es NMP. El diisocianato más reactivo es MDI. Optimizando las condiciones de la policondensación es posible obtener polímeros de alto peso molecular y con gran rendimiento (minimizando reacciones laterales). Otra forma de minimizar las reacciones laterales es utilizando diisocyanatos bloqueados. Por la reacción entre ellos y diversos fenoles, como cresoles o clorofenoles. La temperatura de desbloqueo depende del grupo saliente y generalmente está entre 80 y 120 °C.

1.3.2. Mecanismo de reacción de la obtención de las PAIs.

Para la síntesis de PAIs se necesita de la ayuda de dos mecanismos: la reacción del grupo isocianato con el grupo anhídrido y la reacción del grupo isocianato con el grupo ácido. En el primer caso, para formar la imida cíclica y en el segundo para formar el grupo amida.

1.3.2.1. Reacción del isocianato con el grupo anhídrido.

En la reacción bimolecular que involucra al TMA y al MDI (ver figura 1.10) el estado de transición I (anillo de siete miembros²⁸) se formará a la par del grupo imida^{29,30} en el intervalo de temperaturas entre 70 y 90 °C.

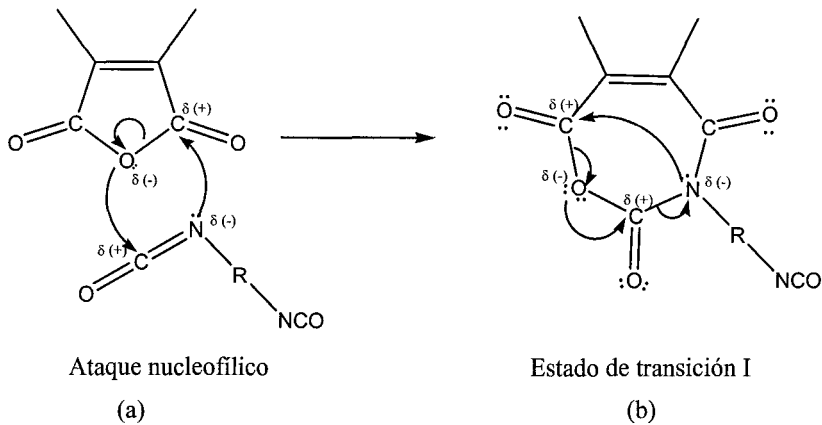
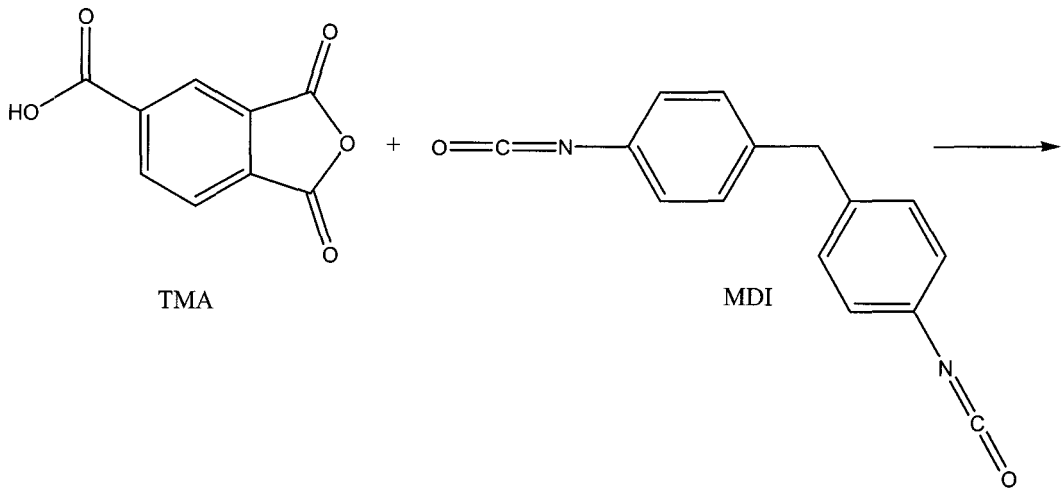


Figura 1. 10. Formación del anillo de 7 miembros en la reacción entre el TMA Y MDI.

En la figura 1.10 los pasos fundamentales son:

a) Rompimiento de enlace C-N.

Nitrógeno conservando su hibridación sp^3 con geometría tetraédrica por ser más electronegativo que el carbono, formando el grupo imida de la PAI.

b) Rompimiento de enlace C-O.

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

1.3.2.2. Reacción del isocianato con el grupo ácido.

La reacción isocianato y ácido³¹⁻³⁵ (ver figura 1.11), da como resultado el estado de transición II, conocido como *N*-carboxiahídrido (NCA). El NCA es muy difícil de aislar, ya que se descompone rápidamente por debajo de los 140 °C desprendiendo CO₂. Una vez que se formó el grupo imida mediante el estado de transición I, se expone la formación del grupo amida mediante el estado de transición II y finalmente se obtiene la PAI (ver figura 1.12).

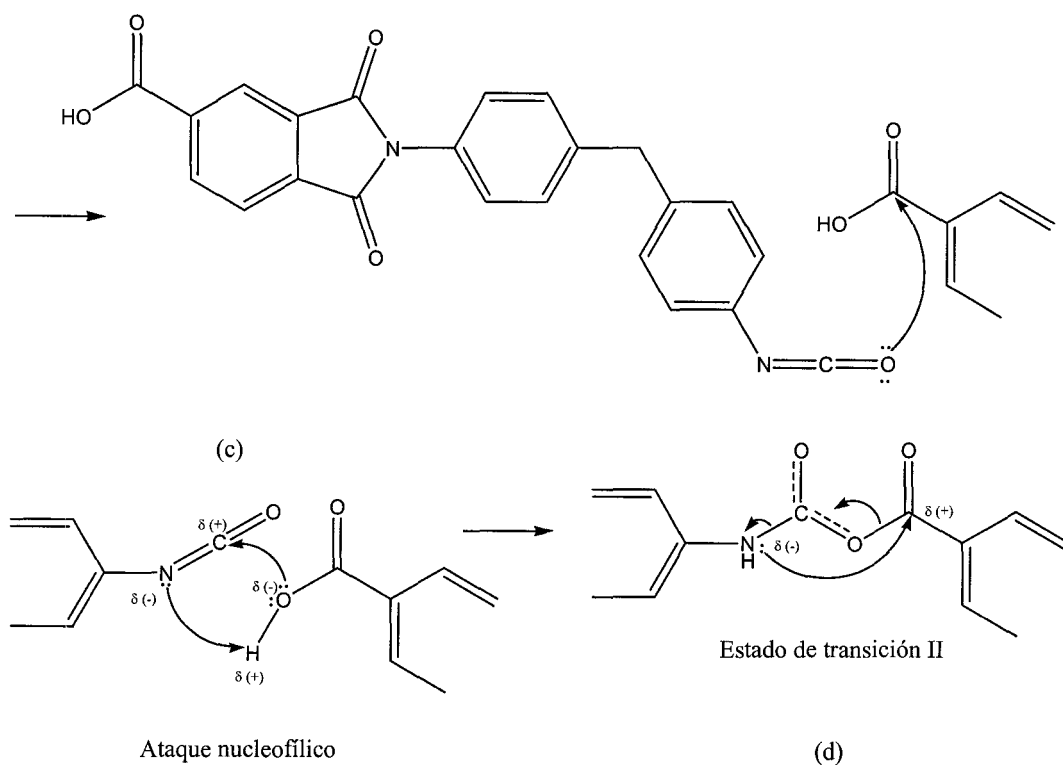


Figura 1.11. Formación de *N*-carboxiahídrido (NCA) a partir de la reacción entre el grupo isocianato y el ácido.

En la figura 1.11 los pasos fundamentales son:

c) Rompimiento de enlace C-N

Conservando su hibridación sp^3 el N, con geometría tetraédrica por ser más electronegativo que el C, formando el grupo amida de la PAI.

d) R rompimiento de enlace C-O

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

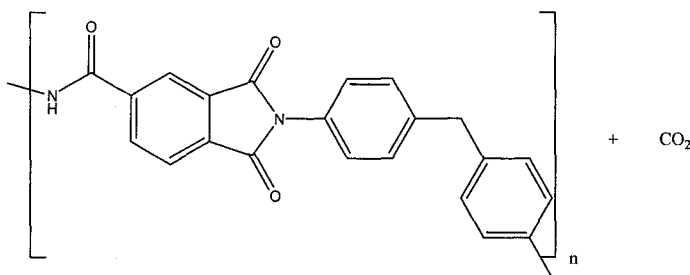


Figura 1.12. PAI como producto final y CO_2 como subproducto.

1.3.3. Principales aplicaciones.

Las resinas termoplásticas de PAI tienen muchas aplicaciones, como adhesivos, recubrimientos, fibras, películas, membranas, materiales compuestos y laminados. Particularmente en la industria aeronáutica, en la industria automotriz, en la industria eléctrica y en el equipo de procesamiento de petróleo y gas.

1.3.3.1 Alambre magneto.

Las resinas de poliamidaimida son usadas en la formulación de barnices para alambre magneto. Un barniz es una disolución de una resina polimérica más aditivos (formulaciones patentadas) en un disolvente; se aplica a los alambres de cobre como un recubrimiento, usando una máquina esmaltadora.

Originalmente, un esmalte se entendía como un material vítreo aplicado a un metal o porcelana. Sin embargo, el significado se ha extendido a los recubrimientos y es comúnmente utilizado por los expertos y en las normas. Los esmaltes de alambre magnetos son PAIs que consisten de TMA y MDI. Como disolvente se utiliza NMP que en algunos casos es diluye con un hidrocarburo ³⁶.

Este recubrimiento tiene propiedades eléctricas aislantes; cuando el disolvente se elimina por medio de una técnica de curado, el barniz queda adherido a la superficie del alambre, lo cual se lleva a cabo por repetidas aplicaciones en un alambre de cobre; al finalizar esta etapa se dice que el alambre está esmaltado.

Clasificación NEMA de los alambres magneto.

Este alambre magneto esmaltado recibe una clasificación según la norma oficial NEMA (National Electric Manufacture Association). La clase térmica del alambre magneto se determina con base en el índice de temperatura y el impacto térmico.

Índice de temperatura, es un número el cual permite una comparación de las características de tiempo/temperatura de un material eléctrico aislante, realizada con la prueba estándar, ASTM D 2307, Standard Test Method for Thermal Endurance Of Film-Insulated Round Magnet Wire. Esta prueba se realiza con base en la temperatura en grados Celsius la cual se obtiene por extrapolación de la gráfica de Arrhenius de vida vs temperatura a un tiempo específico, generalmente es de veinte mil horas.

Impacto térmico, es una prueba que mide la capacidad de una película aislante que cubre al alambre magneto de resistir un cambio brusco de temperatura, éste puede ser al menos 20 °C arriba de la clase térmica a la que pertenece.

Las PAIs corresponden a la clase térmica K, con una temperatura de servicio de 200 °C, según la norma NEMA³⁷.

Anteriormente en los recubrimientos de alambre magneto se ponía el lubricante de forma física pero con el tiempo causaba separación de fases, perdiéndose las propiedades aislantes; ahora se buscan recubrimientos que contengan el lubricante insertado en el esqueleto de la poliamidaimida (PAI).

1.3.4. Grupos terminales en las PAIs.

Los grupos terminales en polímeros de condensación, entre los cuales están las PAIs, que quedan al final de la cadena no presentan gran problema debido a que ya no hay reacción entre ellos principalmente, por dos razones: la concentración de ellos es muy baja y la alta viscosidad y muy baja movilidad de las moléculas. Además, algunos grupos terminales requieren temperaturas altas para reaccionar. Sin embargo, en el caso de barnices a base de PAI es un caso excepcional porque los grupos terminales determinan hasta un cierto grado la estabilidad del barniz y su comportamiento durante el proceso de esmaltado. Para aumentar el contenido del polímero en el barniz y facilitar el esmaltado se utilizan polímeros con pesos moleculares relativamente bajos (viscosidad inherente menos de 0.4 dL/g) y por eso la concentración de los grupos terminales en solución es grande. Además, en la síntesis de PAIs se utilizan diisocianatos y anhídridos, grupos funcionales que son de alta reactividad. Todo esto causa un grave problema en la estabilidad del barniz durante el almacenamiento: la viscosidad del barniz aumenta notablemente al almacenarlo y en algunos casos se logra observar un precipitado.

Capítulo 2.
Objetivos e Hipótesis.

2. Objetivos e Hipótesis.

2.1 Objetivo general.

- ❖ Sintetizar nuevas poliamidaimidas (PAIs) en base de anhídrido trimelítico (TMA) y metilendifenildiisocianato (MDI), que tengan en el esqueleto del polímero cadenas alifáticas laterales. En las cuales se busca mejorar sus propiedades lubricantes (bajo μ_e) sin perder sus buenas propiedades térmicas. Además determinar el efecto que tienen los grupos terminales, en el incremento de la viscosidad en los barnices a base de PAI durante su almacenado.

2.2 Objetivos particulares.

- Sintetizar diferentes formulaciones de barnices a base de PAIs y medir el cambio de la viscosidad con el tiempo.
- Sintetizar y evaluar las propiedades lubricantes y térmicas de las PAIs con cadenas alifáticas laterales, en función de la longitud y concentración de las cadenas alifáticas laterales.
- Sintetizar y caracterizar el TMA modificado con alcoholes alifáticos, que es el precursor de la PAI con cadenas alifáticas laterales.
- Mejorar las condiciones de reacción para la síntesis del TMA modificado con cadenas alifáticas mediante el seguimiento de la cinética de la reacción.

2.3 Hipótesis.

Al incrementar la constante dieléctrica en las formulaciones del barniz a base de PAI, se eliminarán las interacciones de tipo puente de hidrógeno entre los grupos terminales y no habrá incremento de la viscosidad durante el almacenado.

Se bloquearán los grupos terminales presentes en la PAI, impidiendo que sigan reaccionando y la viscosidad se mantenga constante.

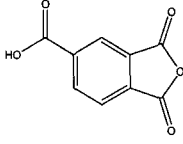
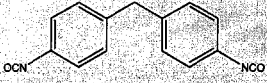
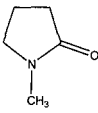

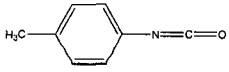
Se insertarán cadenas alifáticas laterales en bajas concentraciones al esqueleto principal de la poliamidaimida lineal, con lo cual se mejorarán sus propiedades lubricantes (bajo coeficiente de fricción estático) sin afectar sus buenas propiedades térmicas.

Capitulo 3.
Procedimiento experimental.

3. Procedimiento experimental.

3.1. Efecto de los grupos terminales en los barnices a base de PAIs.

Tabla 3.1. Características físicas principales de los reactivos que se utilizaron en la síntesis de las PAIs para observar el efecto del grupo terminal.

Reactivo	Características	T _{eb} ó T _f	PM	δ	CAS
 Anhídrido 1,2,4-bencenotricarboxílico	Sólido blanco, se usó sin purificar. Reactivo industrial. Acronimo: TMA.	163-66	192.13	-/-	552-30-7
 4,4'-metilénbisfenil isocianato	Sólido blanco, se usó sin purificar. Reactivo industrial Acronimo: MDI.	42-45	250.25	-/-	101-68-8
 1-Metil-2-pirrolidona	Líquido incoloro, se usó sin purificar. Reactivo industrial. Acronimo: NMP.	202	99.13	1.028	872-50-4
Aromina 100 (mezcla de hidrocarburos aromáticos)	Líquido incoloro, olor característico. se usó sin purificar 99% pureza Reactivo industrial.	145-175	-/-	0.866	67442-95-6
CaCl ₂ Cloruro de calcio	Sólido blanco, se usó sin purificar. Reactivo industrial.	772	110.98	-/-	10043-52-4
 Fenol	Sólido blanco, se usó sin purificar Reactivo industrial. Acronimo: PhOH.	40-42	94.11	-/-	108-95-2
 p-tolilisocianato	Líquido incoloro, se usó sin purificar. 99% pureza Sigma-Aldrich Acronimo: PTI.	70-72	133.15	1.058	622-58-2

T_{eb} = temperatura de ebullición (°C), T_f = temp. de fusión (°C), PM = peso molecular (g/mol), δ = densidad (g/ml)

3.1.1. Síntesis de las PAIs para observar el efecto del grupo terminal.

Para determinar el efecto de los grupos terminales en el barniz, se realizaron diferentes formulaciones. Las formulaciones se realizaron en un reactor tipo Kettle de 1L de vidrio; con cuatro bocas 24/40, cuello y tapa esmeriladas, se usa un sujetador metálico para la base y tapa del reactor. El reactor es de la marca SEV. Se adapta la agitación, la cual es de tipo propela. Se pone un termopar para el control de la temperatura de la reacción; de la marca Cole-Parmer, modelo Digi-Sense termopar termómetro tipo J. Otra boca se usa para alimentar al reactor. Todas las formulaciones se realizaron en atmósfera ambiente.

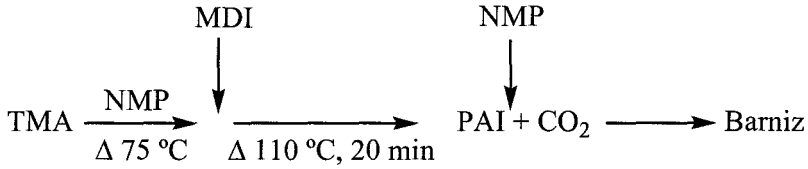
3.1.1.1. Formulación A, referencia.



La formulación A es la base para elaborar el barniz; a partir de esta formulación se hicieron las modificaciones para todas las PAIs sintetizadas en el presente trabajo.

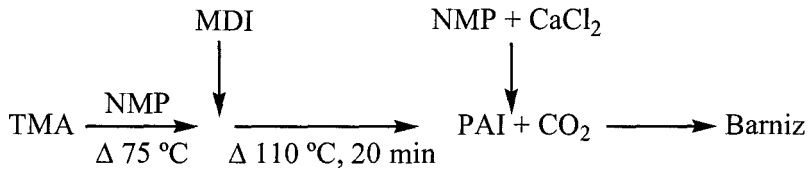
En el reactor de tres bocas, por la boca de alimentación se agregan 152 ml de NMP. A continuación se adicionan 75 g (0.39 mol) de TMA. Se inicia el calentamiento y la agitación para disolver el TMA en la NMP. Se calienta hasta una temperatura de 75 °C y se adicionan 97.7 g (0.39 mol) de MDI. Se aumenta hasta 110 °C y se deja reaccionar por 20 min. Se apaga el calentamiento y se adicionan 121 ml de aromina 100. Se deja en agitación unos minutos más para disolver completamente la PAI.

3.1.1.2. Formulación B, incremento de la constante dieléctrica.



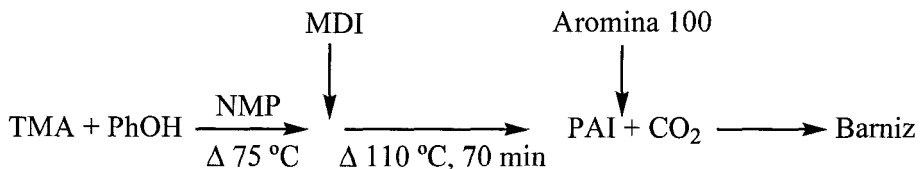
En esta formulación se incrementó la constante dieléctrica (ϵ) para eliminar las interacciones de los grupos terminales en la PAI; se siguió el procedimiento anterior por lo cual al final se agrega 89 ml de NMP ($\epsilon = 32$) en vez de aromina 100 ($\epsilon = 2.4$). Se deja la agitación unos minutos para disolver la PAI.

3.1.1.3. Formulación C, mayor incremento de la constante dieléctrica.



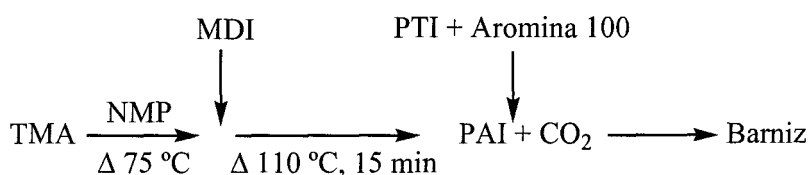
En esta formulación se incrementó más la constante dieléctrica para eliminar las interacciones de los grupos terminales en la PAI. La síntesis se llevó a cabo de la misma manera que la formulación B, sin embargo, al final se agrega CaCl_2 , porque las sales aumentan la ϵ .

3.1.1.4. Formulación D, bloqueo de grupos terminales ácido.



En esta formulación se bloquearon los grupos terminales isocianato con fenol (PhOH). Desde el principio se adicionan 75 g (0.39 mol) de TMA y 5.5 g (58.44 mmol) de PhOH. Se inicia el calentamiento y la agitación para disolver el TMA y el PhOH en la NMP, de esta forma la parte ácida del TMA se bloquea con PhOH. Se calienta hasta una temperatura de 75 °C y se adicionan 97.7 g (0.39 mol) de MDI. Se calienta hasta 110 °C, a esta temperatura y se deja reaccionar por 70 min. Se apaga el calentamiento y se adicionan 123.5 ml de aromina 100. Se deja la agitación unos minutos más para disolver la PAI.

3.1.1.5. Formulación E, bloqueo de grupos terminales isocianato.


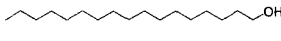
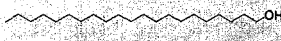


En esta formulación se bloquearon los grupos terminales ácidos con *p*-tolilisocianato (PTI). El procedimiento es similar al anterior, pero no se agrega PhOH. Después de dejar reaccionar por 15 minutos a 110 °C, se agregan 4.9 ml (38.93 mmol) de PTI y se deja reaccionar por 5 min. Después se apaga el calentamiento y se adicionan 134 ml de aromina 100. Se deja la agitación unos minutos más para disolver la PAI.

Los barnices sintetizados son almacenados a 35 °C durante 3 meses, se les midió la viscosidad inherente y dinámica periódicamente. Para la viscosidad inherente se precipita el polímero en metanol y se filtra al vacío; este paso se una vez más. La PAI se disuelve en *N,N'*-dimetilformamida (DMF) y se mide la viscosidad en un viscosímetro Ubbelohde. Para la viscosidad dinámica, se midió con el viscosímetro Brookfield de lectura dial a 25 °C; se introduce un usillo en el barniz y se lee el valor que marca el viscosímetro. Con una tabla en función del número de usillo y las revoluciones empleadas, la lectura del viscosímetro se convierte a centipoises.

3.2. Poliamidaimidas con cadenas alifáticas laterales.

Tabla 3.2 Características físicas principales de los reactivos que se utilizaron en la síntesis de las PAIs con cadenas alifáticas laterales.

Reactivo	Características	T _{eb} ó T _f	PM	δ	CAS
 1-octanol	Líquido incoloro, olor característico, se usó sin purificar 99% pureza Sigma-Aldrich Abreviación, R ₈ OH.	196	130.23	0.82	111-87-5
 1-octadecanol	Sólido blanco, se uso sin purificar 99% pureza Sigma-Aldrich Abreviación, R ₁₈ OH.	58	270.5	-/-	112-92-5
 1-docosanol	Sólido blanco, se usó sin purificar. 98% pureza Sigma-Aldrich Abreviación, R ₂₂ OH.	70	326.61	-/-	661-19-8

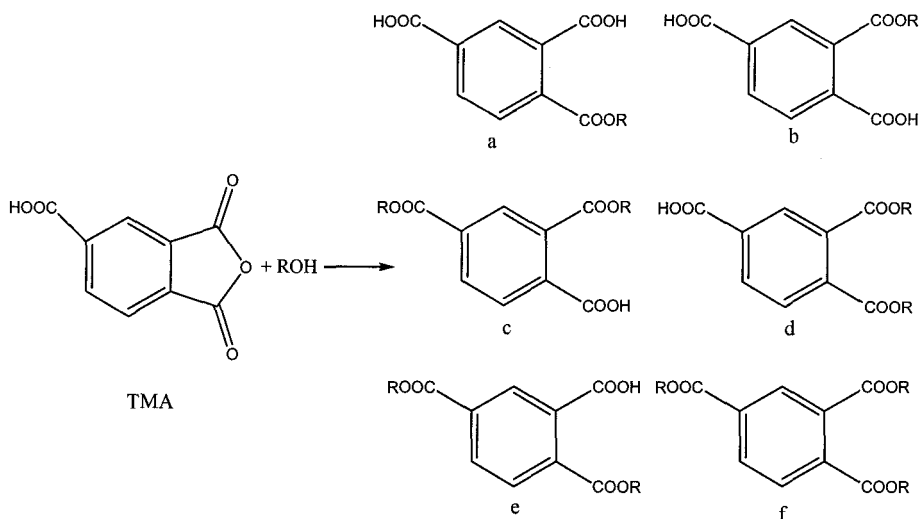
T_{eb} = temperatura de ebullición (°C), T_f = temperatura de fusión (°C), PM = peso molecular (g/mol), δ = densidad (g/ml)

También se emplearon TMA, MDI, NMP y aromina 100 que aparecen en la tabla 3.1; además de TMA con 97% de pureza (Sigma-Aldrich) y NMP grado HPLC (Sigma-Aldrich).

3.2.1 Síntesis del TMA modificado

En esta parte de la investigación, se buscó sintetizar el producto a ó b (ver esquema 3.1), debido a que los demás compuestos no son de interés porque no tienen dos grupos funcionales. Para esta parte se usaron los reactivos comprados a Sigma-Aldrich, excepto el MDI.

Se sintetizaron cuatro diferentes TMA modificados, variando las condiciones de reacción para sintetizar los productos a ó b y también encontrar las condiciones para sintetizar el producto d. Las síntesis se describen a continuación.

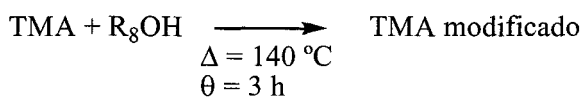


Esquema 3.1. Diferentes estructuras del TMA modificado con un alcohol.

3.2.1.1. TMA modificado con 1-octanol.

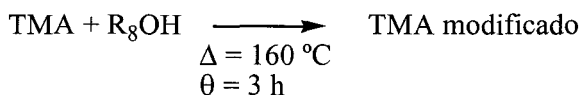
En esta parte de la investigación se modificó el TMA con el alcohol alifático 1-octanol (R_8OH), el cual tiene una cadena de ocho átomos de carbono. Para modificar el TMA se usó el mismo tiempo de reacción, pero se varió la concentración del R_8OH y la temperatura de reacción.

3.2.1.1.1. Síntesis del TMA modificado con 1-octanol a 140 °C.



En un matraz bola de 25 ml con reflujo se agregan 5 g (26 mmol) de TMA y 12.3 ml (77.4 mmol) de octanol. La reacción se pone con agitación a 140 °C dentro de un baño de aceite; se deja reaccionar durante 3 h.

3.2.1.1.2. Síntesis del TMA modificado con 1-octanol a 160 °C.

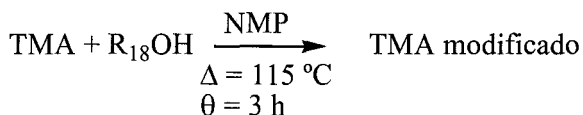


En un matraz bola de 25 ml con reflujo se agregan 5 g (26 mmol) de TMA y 16.4 ml (103.3 mmol) de octanol. La reacción se pone con agitación y a una temperatura de 160 °C dentro de un baño de aceite, se deja reaccionar por 3 h.

3.2.1.2. TMA modificado con 1-octadecanol.

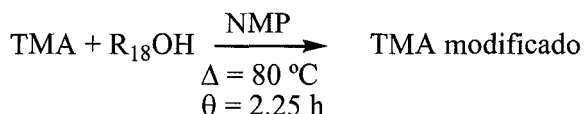
Para esta parte de la investigación se modificó el TMA con el alcohol alifático 1-octadecanol (R_{18}OH), el cual tiene una cadena de dieciocho átomos de carbono. Para modificar el TMA se dejó fija la concentración del R_{18}OH , pero se varió la temperatura y el tiempo de reacción.

3.2.1.2.1. Síntesis del TMA modificado con 1-octadecanol a 115 °C.



Se usó un matraz bola de 25 ml de dos bocas; en una de las bocas se pone un refrigerante y por la otra se agregan los reactivos. Como medio de calentamiento se utiliza un baño de aceite. En el matraz se ponen 7 ml de NMP como disolvente. Por la boca de alimentación se agregan 1.55 g (8 mmol) de TMA, se pone la agitación y se calienta hasta 75 °C, para que el TMA se disuelva en la NMP. Después se agregan 2.2 g (8 mmol) de octadecanol y se eleva la temperatura hasta 115 °C y se deja reaccionar por 3 h.

3.2.1.2.2. Síntesis del TMA modificado con 1-octadecanol a 80 °C.



El sistema de reacción se monta de la misma forma que en el sistema de reacción anterior. En el matraz se ponen 3 ml de NMP como disolvente. Por la boca de alimentación se agregan 1.5 g (7.8 mmol) de TMA, se pone la agitación y se calienta hasta 75 °C, para que el TMA se disuelva en la NMP. Posteriormente se agregan 2.1 g (7.8 mmol) de octadecanol y se eleva la temperatura a 80 °C; se deja reaccionar por 2.25 h.

3.2.1.3. Purificación de los TMA modificados con alcoholes alifáticos.

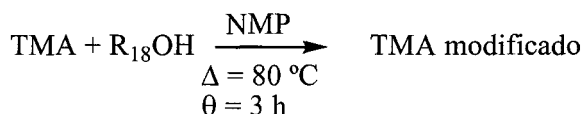
De las síntesis de TMA modificados con 1-octanol a 140 °C, 1-octadecanol a 115 °C y 1-octadecanol a 80 °C, se obtiene un precipitado blanco cuando aún esta caliente. Pero una vez que se enfría la mezcla de reacción, el producto queda atrapado en la NMP, por lo que no se puede filtrar al vacío. Para liberar el compuesto de interés se calienta el producto y se la agrega éter para limitar la afinidad del producto con la NMP. Se retira el exceso de disolvente en el rotavapor y el producto que se obtiene se filtra al vacío. Después los productos se meten a la estufa a una temperatura de 50 °C con vacío por cuatro horas, para retirar la NMP. El producto de la síntesis del TMA con 1-octanol a 160 °C, no se purifico porque se obtuvo un producto líquido. Los productos se caracterizan por IR y RMN H¹.

3.2.2. Cinética química del TMA modificado.

Con el fin de mejorar las condiciones de reacción para sintetizar el TMA modificado, se llevó a cabo la cinética química de la reacción de esterificación de cuatro compuestos, todos con el mismo tiempo de reacción, misma relación

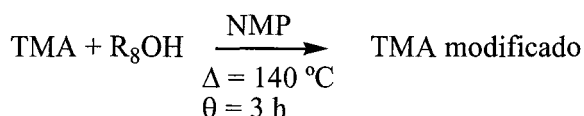
molar 1:1, TMA: alcohol alifático; sólo se varió la temperatura de reacción. Se utilizaron los reactivos comprados a Sigma-Aldrich excepto el MDI. Para determinar el progreso de la reacción se utilizó la cromatografía de líquidos, donde sólo se detecta el TMA y el TMA modificado.

3.2.2.1 TMA con R₁₈OH a una temperatura de 80 °C.



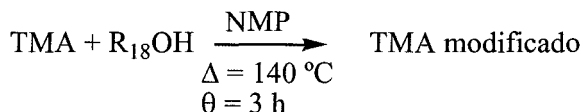
En un matraz bola de 25 ml con reflujo se agregan 6 mL de NMP como disolvente. Se agregan 2.84 g (14.8 mmol) de TMA y 4 g (14.8 mmol) de 1-octadecanol. La reacción se pone con agitación en un baño de aceite a 80 °C y en seguida se toma la muestra cero. Se deja reaccionar por tres horas, y durante este periodo de reacción se toma una muestra cada quince minutos.

3.2.2.2. TMA con R₈OH a una temperatura de 140 °C.



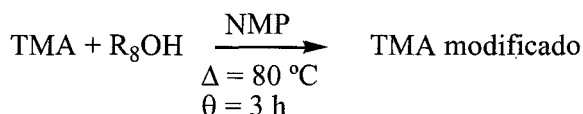
De la misma forma que el sistema anterior. En el matraz se ponen 5 ml de NMP como disolvente, se agregan 2.84 g (14.8 mmol) de TMA y 2.35 ml (14.8 mmol) de 1-octanol. La reacción se pone con agitación y se calienta hasta 140 °C. Se deja reaccionar por tres horas. Se toma una muestra al tiempo cero y después cada hora.

3.2.2.3. TMA con R₁₈OH a una temperatura de 140 °C.



Igual que en el sistema 3.2.2.1 que se describió con anterioridad, pero con la única diferencia de que la reacción se llevó hasta 140 °C, todo lo demás es igual.

3.2.2.4. TMA con R₈OH a una temperatura de 80 °C.



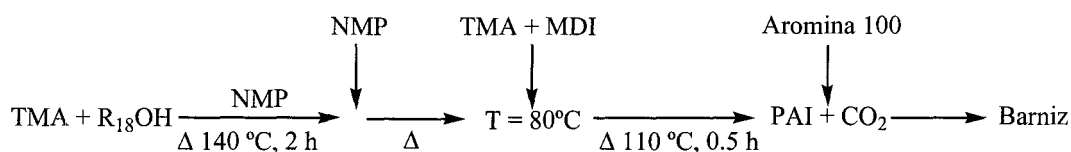
De la misma forma que en el sistema 3.2.2.2 mencionado con anterioridad, pero con la diferencia de que la temperatura de reacción fue de 80 °C, todo lo demás es lo mismo.

3.2.3. Medición del coeficiente de fricción estático de las PAIs modificadas con cadenas alifáticas laterales.

En esta parte de la investigación se sintetizaron diferentes barnices a base de PAI con cadenas alifáticas laterales partiendo de diferentes TMA modificados. Para lo cual se movieron tres variables: tamaño de la cadena alifática, concentración de cadenas alifáticas en el esqueleto de la PAI y la temperatura de reacción para producir el TMA modificado. Se dejó fijo el tiempo de reacción en la síntesis del TMA modificado. El TMA, MDI y NMP utilizados son grado industrial; los alcoholes son de alta pureza comprados a Sigma-Aldrich.

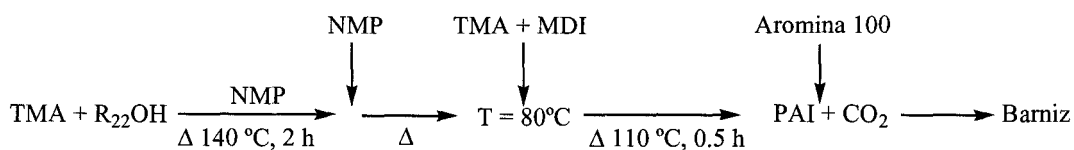
hasta una temperatura de 80 °C y se adicionan 48 g (0.2 mol) de 1-octadecanol. La reacción se deja por 2 h. Después se agregan 415 ml de NMP. A la temperatura de 75 °C se agregan 310 g (1.6 mol) de TMA y 450 g (1.8 mol) de MDI. La temperatura se lleva a 110 °C y se deja reaccionar por una hora y media. Finalmente se adiciona 860 ml de aromina 100.

3.2.3.3. Síntesis del barniz a base de PAI con cadenas laterales de 18 átomos de carbono en una concentración del 15 % (PAI-2b).



En un sistema parecido a los anteriores, se ponen 63 g (0.3 mol) de TMA, 88 g (0.3 mol) de 1-octadecanol y 100 ml de NMP se agregan al reactor. Se calienta hasta una temperatura de 140 °C y se deja reaccionar por 2 h. Después se agregan 800 ml de NMP. A la temperatura de 80 °C se agregan al reactor 353 g (1.8 mol) de TMA y 540 g (2.1 mol) de MDI. La temperatura se lleva hasta 110 °C y se deja reaccionar media hora. Finalmente se adiciona 715 ml de aromina 100.

3.2.3.4. Síntesis del barniz a base de PAI con cadenas laterales de 22 átomos de carbono en una concentración del 10 % (PAI-3).



En el sistema igual a los anteriores, se ponen 42 g (0.2 mol) de TMA y 65 g (0.2 mol) de 1-docosanol y 100 ml de NMP. Se calienta hasta una temperatura de 100 °C y se deja reaccionar por 2 h. Después se agregan 800

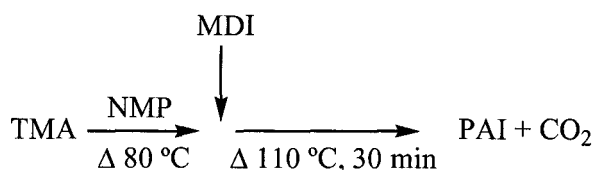
ml de NMP, a la temperatura de 80 °C se agregan al reactor 381 g (2 mol) de TMA y 550 g (2.2 mol) de MDI. La temperatura se lleva hasta 110 °C y se deja reaccionar media hora. Finalmente se adicionan 715 ml de aromina 100.

Los barnices son esmaltados y se les determinó el coeficiente de fricción estático en el laboratorio de CONDUMEX.

3.2.4. Caracterización de las PAIs.

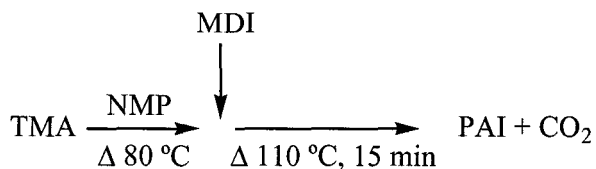
Para esta parte del proyecto se sintetizaron cinco PAIs, dos PAIs sin modificación, pero con variando el tiempo de reacción y tres PAIs modificadas al variar longitud de la cadena alifática lateral pero con la misma concentración y temperatura de reacción. Las PAIs sin modificar se caracterizaron por IR, RMN H¹ y TGA. Las modificadas se usó RMN H¹, TGA y DSC.

3.2.4.1 PAI sin modificar con 30 min. de reacción (PAI-4).



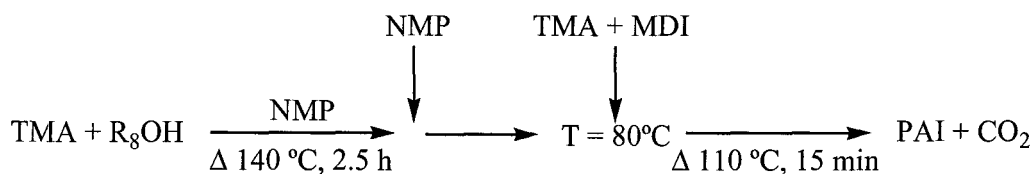
En un matraz bola de 25 ml de dos bocas, se coloca un refrigerante en una de las bocas y por la otra se añaden los reactivos. Se pone un baño de aceite para controlar la temperatura de reacción. En el matraz se ponen 3.66 g (19 mmol) de TMA en 7 ml de NMP como disolvente. La mezcla se calienta hasta una temperatura de 80 °C. Una vez que se ha disuelto todo el TMA se agregan 4.77 g (19 mmol) de MDI. La temperatura se incrementa a 110 °C y se deja reaccionar por 30 min.

3.2.4.2 PAI sin modificar con 15 min. de reacción (PAI-5).



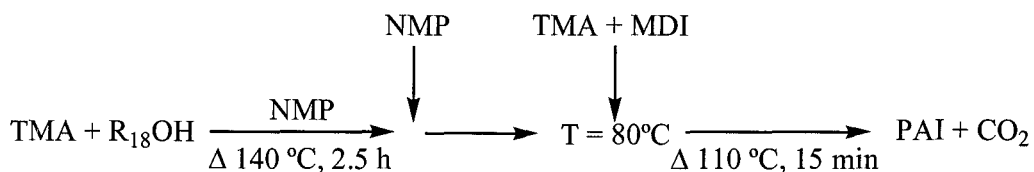
Se adapta un sistema igual al anterior y al matraz se le agregan 1.83 g (9.5 mmol) de TMA en 4 ml de NMP. La mezcla se calienta hasta 80 °C. Una vez que se ha disuelto todo el TMA se agregan 2.39 g (9.5 mmol) de MDI. La temperatura se incrementa a 110 °C y se deja reaccionar por 15 min.

3.2.4.3. PAI modificada con una cadena alifática lateral de 8 átomos de carbono (PAI-C8).



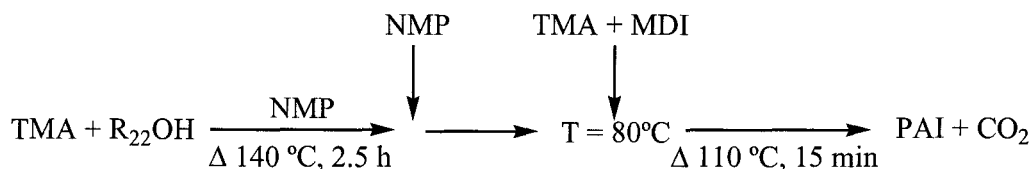
En un matraz bola de 25 ml de dos bocas se coloca un reflujo y por la otra se usa para añadir reactivos. Se pone un baño de aceite para controlar la temperatura de reacción. En el matraz se ponen 0.14 g (0.75 mmol) de TMA y 0.12 ml (0.75 mmol) de 1-octanol. Se usan 0.3 ml de NMP como disolvente. La mezcla se calienta hasta una temperatura de 140 °C y se deja reaccionar por 2.5 h. Después se agregan 0.7 ml de NMP y se baja la temperatura. Una vez que la reacción alcanza la temperatura de 80 °C, se añaden 1.26 g (6.55 mmol) de TMA y 1.83 g de MDI (7.3 mmol). La temperatura se eleva hasta 110 °C y se deja reaccionar por 15 min.

3.2.4.4. PAI modificada con una cadena alifática lateral de 18 átomos de carbono (PAI-C18).



De la misma forma que los sistemas de reacción anteriores, en el matraz se colocan 0.135 g (0.71 mmol) de TMA y 0.19 g (0.71 mmol) de 1-octadecanol y 0.3 ml de NMP. La mezcla se calienta hasta una temperatura de 140 °C y se deja reaccionar por 2.5 h. Después se agregan 0.7 ml de NMP y se baja la temperatura. Una vez que la reacción alcanza la temperatura de 80 °C, se añaden 1.22 g (6.3 mmol) de TMA y 1.76 g de MDI (7 mmol). La temperatura se eleva hasta 110 °C y se deja reaccionar por 15 min.

3.2.4.5. PAI modificada con una cadena alifática lateral de 22 átomos de carbono (PAI-C22).



En forma similar a los sistemas anteriores, en el matraz se ponen 0.133 g (0.7 mmol) de TMA y 0.23 g (0.7 mmol) de 1-docosanol. Y se usan 0.3 ml de NMP. La mezcla se calienta hasta una temperatura de 140 °C y se deja reaccionar por 2.5 h. Después se agregan 0.7 ml de NMP y se baja la temperatura. Una vez que la reacción alcanza la temperatura de 80 °C, se añaden 1.2 g (6.2 mmol) de TMA y 1.74 g de MDI (6.9 mmol). La temperatura se eleva hasta 110 °C y se deja reaccionar por quince minutos.

3.2.4.6. Método de purificación de las PAIs.

Las PAIs con y sin modificación se precipitan en etanol. El precipitado se filtra al vacío. Después, este precipitado se lava con etanol y se filtra al vacío. Las muestras se meten a la estufa por una semana a una temperatura de 80 °C y con vacío. Las muestras se caracterizan por IR, RMN H¹ y TGA.

Como en la TGA no se tienen buenos resultados, las PAIs se purifican ocupando un equipo Soxhlet, se pone la muestra y se usa etanol para extraer la NMP, se pone a reflujo por 24 h; una vez concluidas las 24 h se filtra al vacío. Una vez que se han purificado todas las muestras, estas se meten a la estufa a una temperatura de 80 °C con vacío por 6 días. Las muestras se caracterizan por TGA y DSC.

3.3 Equipos usados para caracterizar los productos sintetizados.

En la parte de grupos terminales se utilizó la viscosimetría para caracterizar el barniz a base de PAI. La viscosidad dinámica se midió a una temperatura de 25 °C y se utilizó un viscosímetro Brookfield de lectura dial. Para controlar la temperatura se utilizó un baño de aceite de nujol. Para la viscosidad inherente, se utilizó el viscosímetro Ubbelohde y se tomó el tiempo que tarda una disolución con una concentración de 0.5g/dl de PAI en DMF en pasar a una temperatura de 25 °C, cada muestra se midió tres veces. La temperatura se controló por medio de un baño térmico (Cannon CT-5000),

Para los TMA modificados. En el IR se utilizó el equipo Thermo Scientific Nicolet 6700 con un accesorio de ATR de diamante, Thermo Scientific Smart Orbit. La muestra se pone directamente en el detector. Para la RMN H¹ se utilizó el equipo Eclipse 300 MHz Jeol y se utilizó DMSO-d₆ como disolvente.

Para la cinética química se utilizó el cromatógrafo marca Agilent Modelo 110 con detector de UV DAD, con una columna Nucleosil 100 5um C8 250 x

4.0 mm, utilizando como eluyente una mezcla de acetonitrilo/agua (80/20) con un flujo de 1 ml/min.

Para la medición del coeficiente de fricción estático (μ_e), los barnices producidos son enviados al laboratorio de CONDUMEX. El μ_e medido es con relación a la PAI contra la PAI.

Para la caracterización de las PAIs con y sin modificación. Para el IR se utilizó el equipo Thermo Scientific Nicolet 6700 con un accesorio de ATR de diamante, Thermo Scientific Smart Orbit., la muestra se pone directamente en el detector. Para la RMN H^1 se utilizó el equipo Bruker Avance 400, con una frecuencia de 400 MHz y 300 MHz y se utilizó DMSO- d_6 como disolvente. Para el TGA se utilizó un equipo de TA instruments modelo SDT Q 600. La adquisición de los datos se llevó bajo flujo de nitrógeno gaseoso a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Para el DSC se empleó un equipo de TA Instruments modelo DSC 2910. La adquisición de los datos se llevó a cabo en flujo de nitrógeno gaseoso a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Capitulo 4.
Análisis de Resultados y Discusión.

4. Análisis de Resultados y Discusión.

4.1. Efecto de los grupos terminales en los barnices a base de PAIs.

Tabla 4.1. Datos de la viscosidad dinámica (μ) y viscosidad inherente (η_{inh}) medidas a 25 °C en diferentes formulaciones del barniz de PAI almacenadas a 35 °C.

Formulación	θ @ 35 °C (mes)	μ @ 25 °C (cP)	η_{inh} @ 25 °C
A	0	1750	0.2
	1	4700	0.2
	2	9500	0.2
	3	14600	0.2
B	0	4000	0.2
	1	8900	0.2
	2	9700	0.2
	3	9900	0.2
C	0	4200	0.25
	1	7400	0.25
	2	7400	0.25
	3	7600	0.25
D	0	1900	0.2
	1	4600	0.2
	2	4800	0.2
	3	5300	0.2
E	0	1600	0.2
	1.5	2300	0.2

θ es el tiempo, μ es la viscosidad absoluta o dinámica, η_{inh} es la viscosidad inherente.

Como podemos ver en la Tabla 4.1, durante todo el tiempo de observación los valores de la viscosidad dinámica van aumentando con respecto del tiempo para todas las formulaciones. Al medir la viscosidad

inherente de las diferentes formulaciones, se observa que desde el inicio y durante todo el tiempo de observación no hubo cambios. Por lo tanto, en base a estos resultados podemos concluir que no hay procesos de post-polimerización en todos los sistemas bajo las condiciones observadas ya que la η_{inh} tiene el mismo valor. La viscosidad dinámica aumenta, sin embargo, el grado de incremento depende de la formulación. El crecimiento más grande de la viscosidad se observó en la formulación A, donde ninguno de los grupos terminales fueron bloqueados y ε tiene el valor menor. En las formulaciones B y C, donde se usaron disolventes con ε más grande el aumento es mucho menor; además, en la formulación C, el sistema con ε más grande, el aumento fue menos significativo. Los valores más grandes de viscosidad dinámica desde el principio en los sistemas B y C se explica porque la NMP tiene densidad mayor que la aromina 100. La viscosidad dinámica en la formulación D, formulación con bloqueo de grupos isocianatos, aumentó aproximadamente en 3 veces, que es mucho menos que en la formulación A. En la formulación A se observó aumento de la viscosidad dinámica en 7 veces. En la formulación E con bloqueo de grupos ácidos casi no se ha notado aumento de la viscosidad dinámica durante el tiempo de observación.

Con el análisis de los resultados mencionados se puede concluir que el aumento de la viscosidad del barniz a base de PAI durante su almacenamiento procede por la formación de conglomerados intermoleculares, a través de enlaces tipo hidrógeno y no por procesos de post-polimerización. Los grupos terminales por su relativa alta concentración y polaridad llevan el papel principal en este fenómeno. Pero el bloqueo de los grupos ácidos es probablemente más importante que el de los isocianatos, debido a que la viscosidad aumenta menos. Entonces, para evitar que la viscosidad del barniz a base de PAI siga aumentando, se deben bloquear los grupos terminales ácidos y con esto sus propiedades reológicas no cambiarán, o el incremento será mínimo, durante el almacenamiento hasta tiempos muy largos.

4.2. Poliamidaimidas con cadenas alifáticas laterales.

4.2.1. Caracterización de los TMA modificados.

4.2.1.1. TMA modificado con 1-octanol a 140 °C.

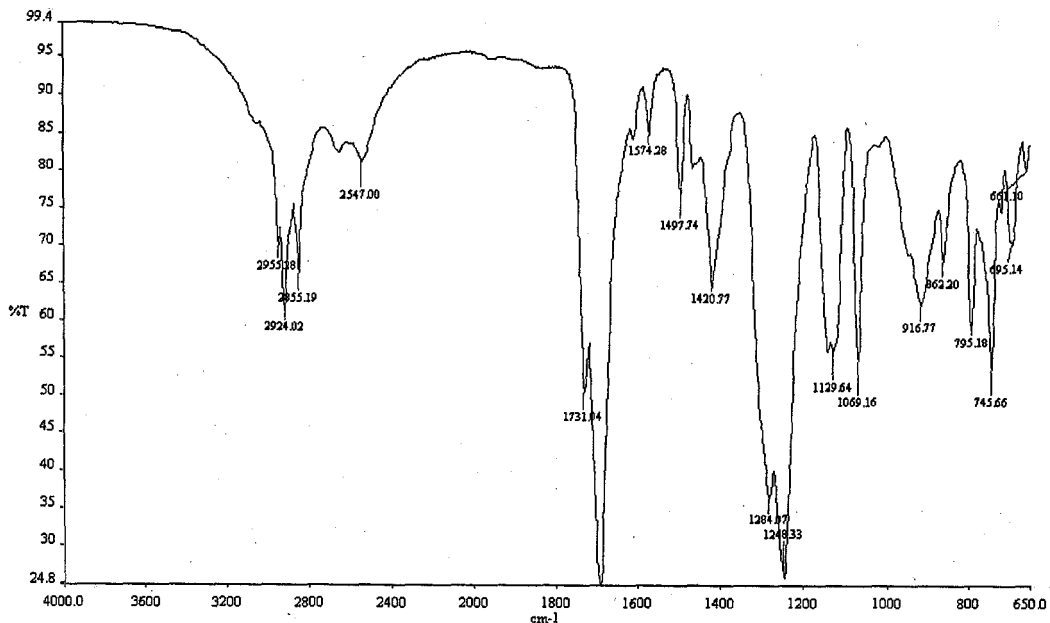


Figura 4.1. Espectro de IR del TMA modificado con 1-octanol a 140 °C.

Tabla 4.2. Bandas principales del IR del TMA modificado con 1-octanol a 140 °C.

Grupo funcional	Número de onda (cm ⁻¹)	Intensidad	Vibración
Alifáticos saturados (-CH ₃)	2955	Media	Estiramiento asimétrico
	2855	Media	Estiramiento simétrico
Alifáticos saturados (-CH ₂ -)	2924	Media	Estiramiento asimétrico
	745	Media	Mecedora
Anillo aromático	1605	Baja	Estiramiento simétrico del anillo
	1497	Baja	Estiramiento
	695	Baja	Flexión fuera del plano
Carbonilo	1695	Alta	Estiramiento (C=O)
Ácido carboxílico	2547	Baja	Sobretono
	1420	Media	Flexión/estiramiento, OH/O-C-C
	1284	Alta	Estiramiento/flexión, O-C-C/OH
Ester	1731	Media	Estiramiento
	1248	Alta	Estiramiento O-C(O)-C
	1069	Media	Estiramiento C-O acoplado al C-C

En el espectro de IR en principio no aparecen señales en $3500-3000\text{ cm}^{-1}$ que corresponderían a la presencia del alcohol y tampoco aparecen señales en 1863 y en 1780 cm^{-1} , las cuales corresponden al anhídrido. Por lo que podemos concluir que han reaccionado. La señal del carbonilo se encuentra desplazada y ésto se debe a la presencia del grupo funcional éster. Las señales del éster aparecen en 1731 , 1248 y 1069 cm^{-1} . Además de las señales correspondientes a la parte alifática y aromática de nuestro compuesto (ver tabla 4.2.). De esta forma observamos que se ha logrado modificar el TMA con el 1-octanol.

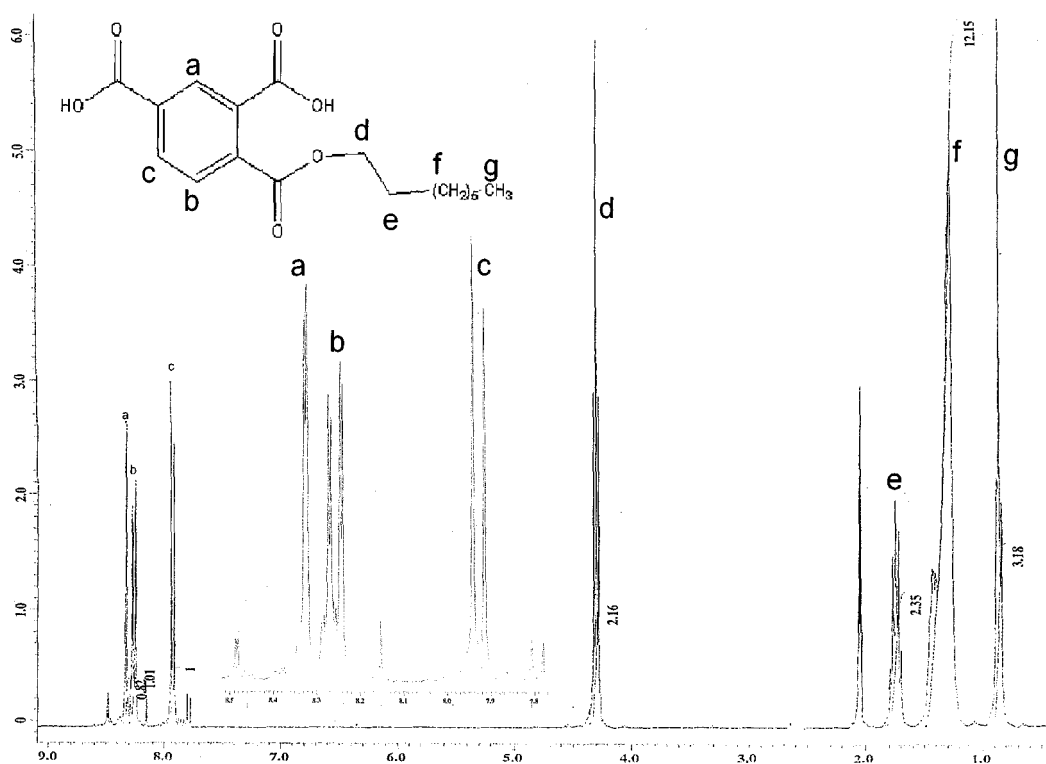


Figura 4.2. Espectro de RMN H^1 del TMA modificado con 1-octanol a $140\text{ }^\circ\text{C}$.

En el espectro (ver figura 4.2) vemos que en la parte alifática tenemos cuatro señales. En 4.32 ppm y 1.74 ppm las señales corresponden a los hidrógenos de los metilenos más próximos al oxígeno, las cuales integran para dos protones cada señal. En 1.28 ppm se tiene una señal que integra para 10 hidrógenos, los cuales corresponden a los demás metilenos. Y finalmente en

campo alto (0.88 ppm) se encuentran los hidrógenos del metilo, esta señal integra para tres hidrógenos.

Tabla 4.3. Asignación de las señales de RMN H^1 para el TMA modificado con 1-octanol a 140 °C.

Desplazamiento químico δ (ppm)	Asignación	Integración	Multiplicidad
8.32	H ^a	1	Doble de doble
8.26	H ^b	1	Doble de doble
7.94	H ^c	1	Doble de doble
4.32	H ^d	2	Triplete
1.74	H ^e	2	Quintuplete
1.28	H ^f	10	Multiplete
0.88	H ^g	3	Triplete

En la parte aromática tenemos tres señales que integran para tres hidrógenos, correspondientes a los protones del TMA modificado. Las tres señales son dobles de dobles debido al acoplamiento *orto* y *para* en el anillo aromático. En 8.32 ppm aparece la señal que corresponde al protón aromático que se encuentra a adyacente a dos grupos carbonilos. En 8.26 ppm aparece el protón *b* en posición *para* al protón etiquetado con la letra *a*, porque en el primer y segundo enlace de distancia *b* y *c* tienen los mismos sustituyentes, pero a tres enlaces de distancia *b* tiene dos grupos carbonilo y *c* solo uno, por lo que esta más desprotegido y se va a campo bajo.

Con base en el análisis de los espectros de IR y RMN H^1 , podemos concluir que se logró modificar el TMA con 1-octanol y obtener el producto de interés.

4.2.1.2. TMA modificado con 1-octanol a 160 °C.

El compuesto no se purificó porque a diferencia de todos los demás TMAs modificados, este es un líquido, por lo que ya no se caracterizó.

4.2.1.3. TMA modificado con 1-octadecanol a 140 °C.

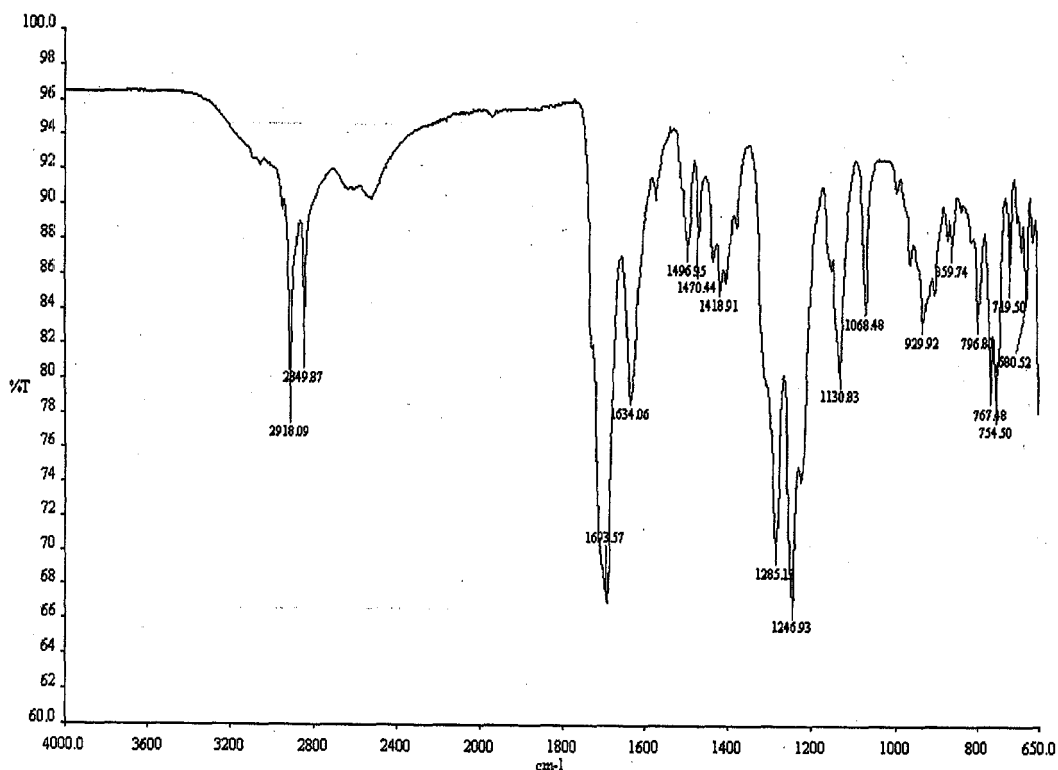


Figura 4.3. Espectro de IR del TMA modificado con 1-octadecanol a 140 °C.

Tabla 4.4. Bandas principales del IR del TMA modificado con 1-octadecanol a 140°C.

Grupo funcional	Número de onda (cm ⁻¹)	Intensidad	Vibración
Alifáticos saturados (-CH ₃)	2918	Media	Estiramiento asimétrico
	2849	Media	Estiramiento simétrico
Alifáticos saturados (-CH ₂ -)	745	Media	Mecedora
Anillo aromático	1496	Baja	Estiramiento
	680	Baja	Flexión fuera del plano
Carbonilo	1693	Alta	Estiramiento (C=O)
Ácido carboxílico	2547	Baja	Sobretono
	1418	Media	Flexión/estiramiento, OH/O-C-C
	1285	Alta	Estiramiento/flexión, O-C-C/OH
Ester	1246	Alta	Estiramiento O-C(O)-C
	1068	Media	Estiramiento C-O acoplado al C-C

En el espectro (figura 4.3) podemos observar que no aparecen señales del alcohol (3500-3000 cm⁻¹) ni del anhídrido cíclico (1863 y 1780 cm⁻¹). Por lo

que han reaccionado. La señal que aparece en 1693 cm^{-1} corresponde al carbonilo la cual esta desplazada debido a los grupos ésteres. Pero no aparece la señal 1730 cm^{-1} que corresponde al grupo éster, pero aparece una señal en 1634 cm^{-1} con la misma intensidad que la del grupo éster (1730 cm^{-1}) como en la figura 4.1. En 1246 y 1068 cm^{-1} aparecen las demás señales correspondientes al éster, además de las señales correspondientes a la parte aromática y alifática del compuesto de interés.

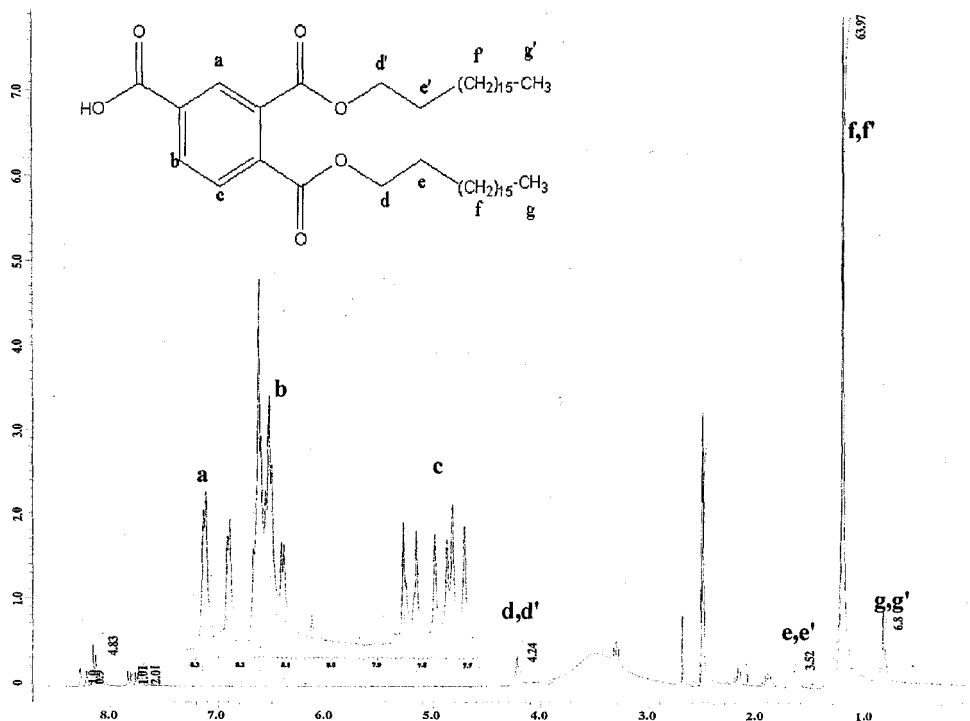


Figura 4.4. Espectro de RMN H^1 del TMA modificado con 1-octadecanol a 140°C .

En el espectro de RMN H^1 (ver figura 4.4) vemos en la parte alifática dos señales en 4.22 y 1.64 ppm ; corresponden a los hidrógenos de los metilenos más próximos al oxígeno del éster, cada señal integra para cuatro hidrógenos. En 1.21 ppm aparece un singulete que integra para 60 protones correspondiente a los demás metilenos y en 0.86 ppm se tiene un triplete que integra para seis correspondientes a dos metilos.

Con base en el análisis de los espectros de IR y RMN H^1 , podemos concluir que se logró modificar el TMA con 1-octadecanol. Con base en las

integraciones, no se obtuvo el monoéster. En la parte aromática tenemos los portones correspondientes al monoéster, pero en la parte alifática las integraciones de los diferentes protones están al doble, por lo podemos concluir que logramos modificar el TMA pero no obtener el compuesto de interés si no el diéster.

Tabla 4.5. Asignación de las señales de RMN H^1 del TMA modificado con 1-octadecanol a 140°C.

Desplazamiento químico δ (ppm)	Asignación	Integración	Multiplicidad
8.27	H^a	-/-	-/-
8.16	H^b	-/-	-/-
7.81	H^c	-/-	-/-
4.22	$H^{d,d'}$	4	-/-
1.64	$H^{e,e'}$	4	-/-
1.21	$H^{f,f'}$	10	Singlete
0.86	$H^{g,g'}$	3	Triplete

4.2.1.4. TMA modificado con 1-octadecanol a 80 °C.

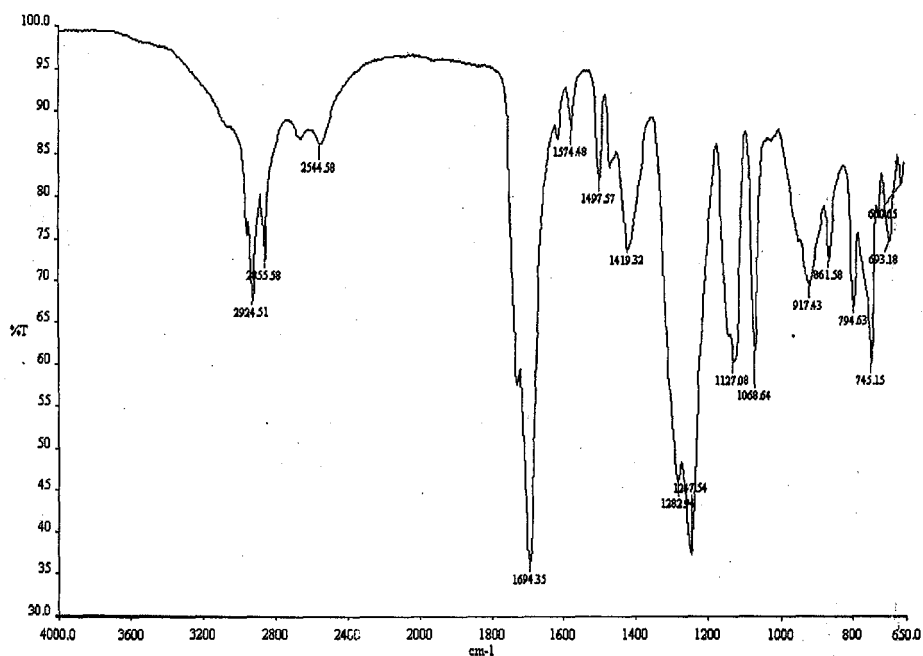


Figura 4.5. Espectro de IR del TMA modificado con 1-octadecanol a 80 °C.

Tabla 4.6. Bandas principales del TMA modificado con 1-octadecanol a 80 °C.

Grupo funcional	Número de onda (cm ⁻¹)	Intensidad	Vibración
Alifáticos saturados (-CH ₃)	2855	Media	Estiramiento simétrico
Alifáticos saturados (-CH ₂ -)	2924	Media	Estiramiento asimétrico
	745	Media	Mecedora
Anillo aromático	1605	Baja	Estiramiento simétrico del anillo
	1497	Baja	Estiramiento
	693	Baja	Flexión fuera del plano
Carbonilo	1694	Alta	Estiramiento (C=O)
Ácido carboxílico	2544	Baja	Sobretono
	1419	Media	Flexión/estiramiento, OH/O-C-C
	1282	Alta	Estiramiento/flexión, O-C-C/OH
Ester	1730	Media	Estiramiento
	1247	Alta	Estiramiento O-C(O)-C
	1068	Media	Estiramiento C-O acoplado al C-C

Del espectro de IR (ver figura 4.5) vemos que el alcohol y el TMA han reaccionado porque no aparecen las señales del alcohol (3500-3000 cm⁻¹) y del anhídrido cíclico en (1863 y 1780 cm⁻¹). La señal en 1694 cm⁻¹ corresponde al carbonilo, el cual está desplazado debido al grupo éster. Y las señales que nos interesan están en 1730 cm⁻¹ (estiramiento), 1247 cm⁻¹ (estiramiento O-C(O)-C) y en 1068 cm⁻¹ (estiramiento C-O acoplado al C-C adyacente), del grupo éster. Debido a estas señales, podemos concluir que se logró modificar el TMA con el 1-octadecanol.

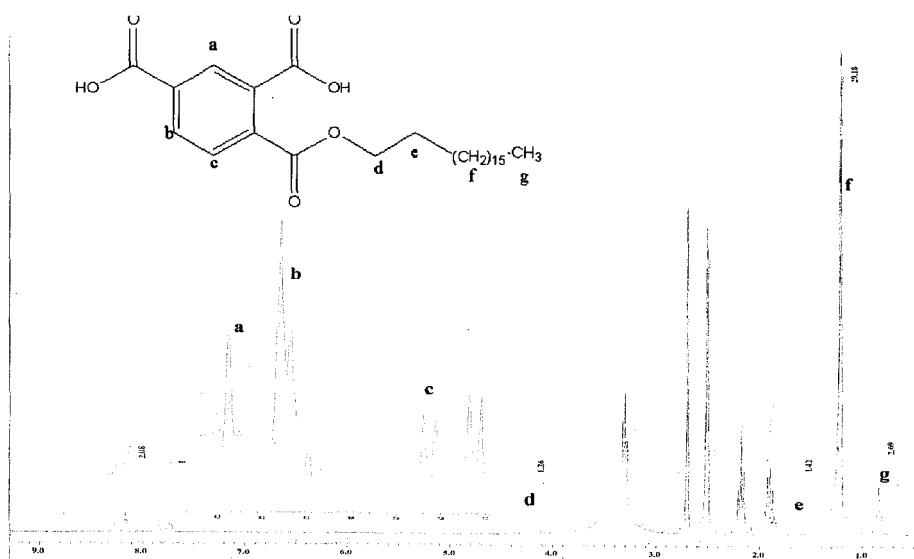


Figura 4.6. Espectro de RMN del TMA modificado con 1-octadecanol a 80 °C.

Tabla 4.7. Asignación de las señales de RMN H^1 del TMA modificado con 1-octadecanol a 80 °C.

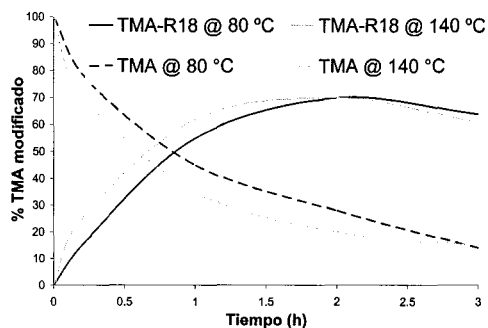
Desplazamiento químico δ (ppm)	Asignación	Integración	Multiplicidad
8.27	H ^a	1	Doble de doble
8.16	H ^b	1	Doble de doble
7.81	H ^c	1	Doble de doble
4.22	H ^d	2	Triplete
1.64	H ^e	2	Quintuplete
1.28	H ^f	30	Multiplete
0.84	H ^g	3	Triplete

De las señales obtenidas del espectro de RMN H^1 (ver figura 4.6) se pueden ver en la zona alifática cuatro señales; como en la figura 4.2; las señales tienen los mismos desplazamientos químicos que en la figura 4.4, solo que integran para la mitad. Así que se debe de tratar de un monoéster.

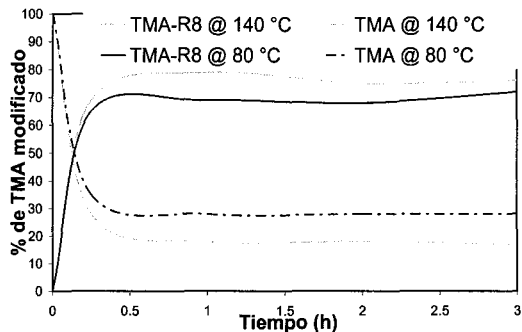
En la zona aromática aparecen tres señales, con los mismos δ que en la figura 4.4, por lo que han de tener estructuras similares, pero las integraciones de los protones en la parte alifática están a la mitad y en la parte aromática, cada señal (8.27, 8.16 y 7.81 ppm) integra para un protón; por lo que debe ser un monoéster. Pero los dobles de dobles no están muy definidos, por lo que purificar el TMA modificado con 1-octadecanol a 80 °C es más difícil que el TMA modificado con 1-octanol a 140 °C.

Con base en el análisis de los espectros de IR y RMN H^1 , podemos concluir que se logró modificar el TMA con 1-octadecanol a 80 °C y se sintetizó el compuesto de interés, el monoéster del TMA.

4.2.2. Cinética química de los TMAs modificados.



Gráfica 4.1. Cinética química del TMA con 1-octadecanol.



Gráfica 4.2. Cinética química del TMA con 1-octanol.

En la gráfica 4.1 se tienen las gráficas correspondientes a la reacción del TMA con 1-octadecanol a dos temperaturas diferentes, las líneas fuertes corresponden a la reacción a 80 °C y las claras a la reacción a 140 °C; las líneas continuas corresponden a la formación de TMA modificado y las líneas punteadas al consumo de TMA; ambas reacciones con la misma relación molar (TMA:R₁₈OH; 1:1) y el mismo tiempo de reacción. Se observa que antes de las dos horas en la reacción a 140 °C con 1-octadecanol se tiene ligeramente mayor conversión que en la reacción a 80 °C, sin embargo a las dos horas de reacción el rendimiento de TMA modificado a 80 y 140 °C es el mismo. Pasando las dos horas, en la reacción a 140 °C empieza a descomponerse, ya que decrece la curva de % de TMA modificado. La curva de porcentaje de TMA modificado en la reacción a 80 °C también empieza a disminuir después de la 2h de reacción. Finalmente, en las dos reacciones se obtiene el TMA modificado con 1-octadecanol casi con el mismo rendimiento y el TMA sin reaccionar es el mismo para ambas reacciones. Como ya habíamos analizado, el compuesto que se forma la esterificación del TMA con 1-octadecanol a 140 °C es un diéster; con la cinética se puede ver que al principio se forma el monoéster y después se forma el diéster. Por lo tanto, las condiciones para el TMA con 1-octadecanol son una relación molar 1:1 a una temperatura de hasta 140 °C, pero no por más de 2.5 h, porque se forma un subproducto (diéster).

En la gráfica 4.2 se tiene la misma simbología para las líneas que en la gráfica 4. En la gráfica se tiene la cinética del TMA con 1-octanol a 80 °C y 140 °C, con una relación molar de (TMA:R₈; 1:1) a tres horas de reacción. Al ver las gráficas se observa que las dos reacciones son muy rápidas, desde el principio se tiene alto porcentaje de TMA modificado. Esto se mantiene constante durante la reacción y no se observa la formación de otro subproducto. Por lo tanto en la reacción de TMA con 1-octanol la temperatura es una variable importante para obtener mayor cantidad de producto. Las condiciones para el TMA con 1-octanol son relación 1:1 a una temperatura de 140 °C y con dos horas y media de reacción.

4.2.3. Coeficiente de fricción estático de las PAIs con cadenas laterales alifáticas.

Como podemos observar de la tabla 4.8 al introducir una cadena alifática lateral al esqueleto de la poliamidaimida se logra disminuir el coeficiente de fricción estático (μ_e); al introducir una cadena lateral de 8 carbonos el μ_e es de 0.16 y al introducir una cadena de 22 carbonos el μ_e es de 0.095, por lo tanto para disminuir el μ_e se tiene que aumentar el tamaño de la cadena lateral y no depende de la concentración de TMA modificado, porque en la síntesis de la PAI-2a y la PAI-2b, la primera con 10 % y la segunda con 15 % de TMA modificado con 1-octadecanol, no se observa disminución en el μ_e .

De esta forma se logra tener mejores propiedades lubricantes de las PAIs conforme se incrementa el tamaño de la cadena alifática, el cual no es proporcional al incremento en la concentración del TMA modificado.

Tabla 4.8. Coeficiente de fricción estático (μ_e) de las poliamidaimidas con cadenas alifáticas laterales.

Muestra	Tamaño de la cadena lateral.	Concentración de TMA modificado.	μ_e
PAI-0	0	0	0.25
PAI-1	8 carbons	10 %	0.16
PAI-2a	18 carbons	10 %	0.11
PAI-2b	18 carbons	15 %	0.11
PAI-3	22 carbons	10 %	0.095

4.2.4. Caracterización de las PAIs con y sin modificación.

4.2.4.1. PAIs sin cadena alifática lateral.

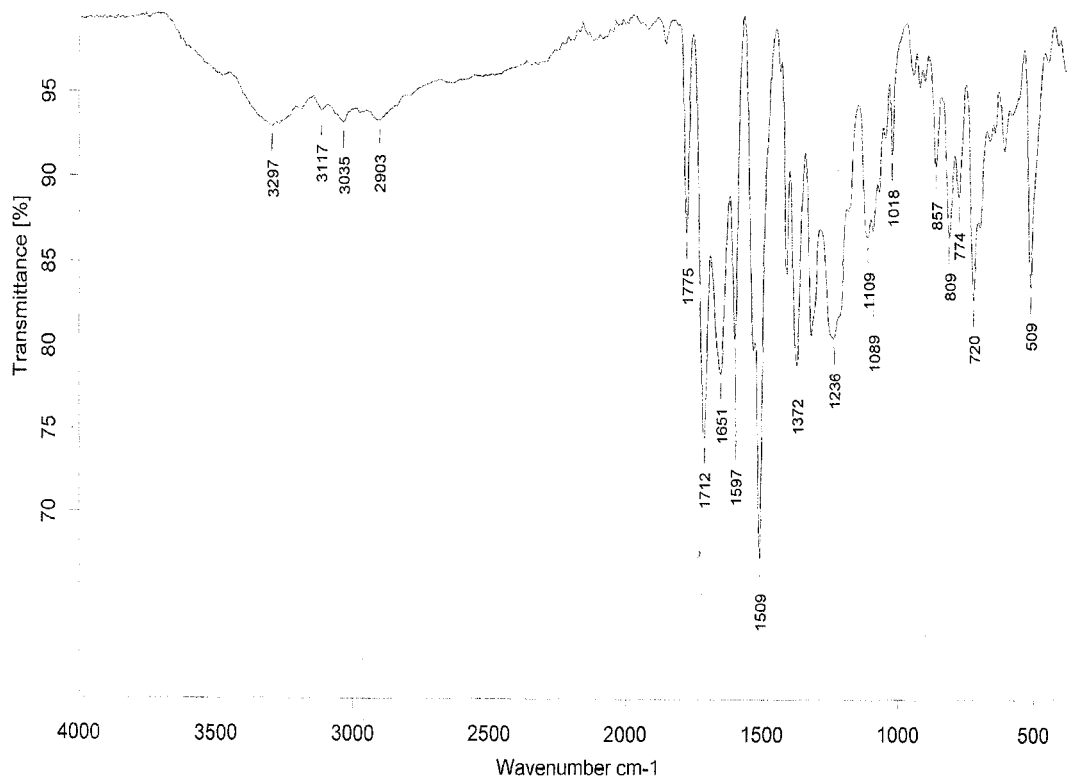


Figura 4.7. Espectro de IR de la PAI-4. Tiempo de reacción 30 min.

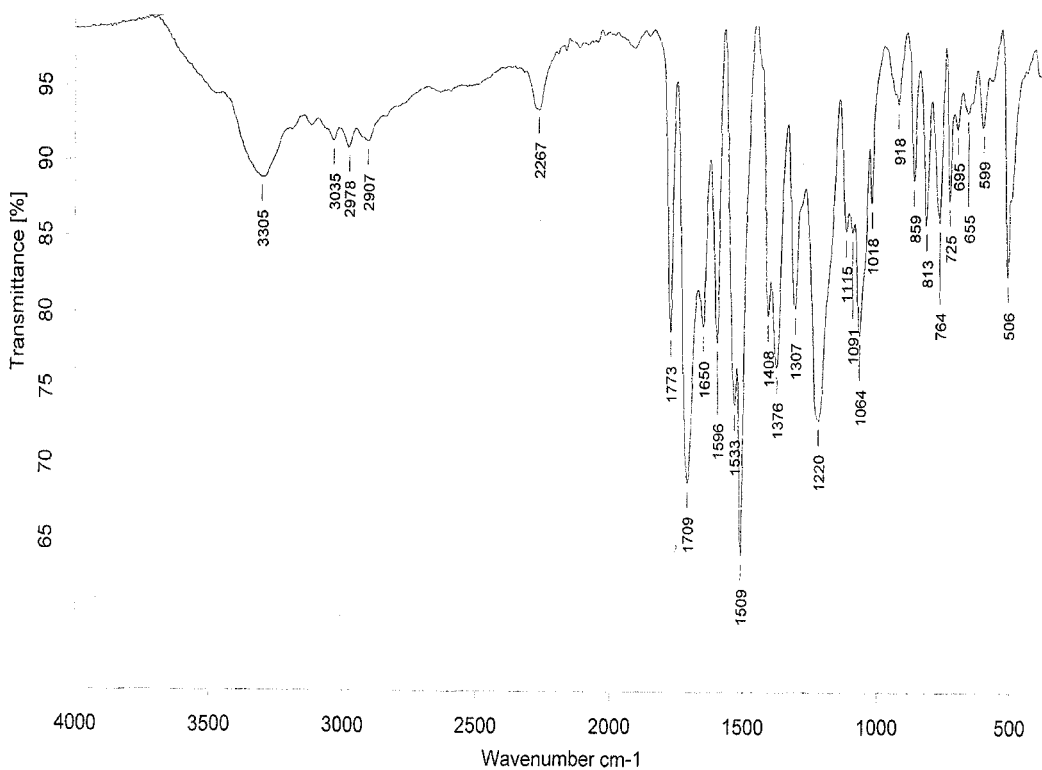


Figura 4.8. Espectro de IR de la PAI-5. Tiempo de reacción 15 minutos.

En la tabla 4.9, se tienen las señales principales de los espectros de IR de las PAI-4 (ver figura 4.7) y PAI-5 (ver figura 4.8). Los picos característicos de la PAI que se forman son el grupo amida e imida, pero como es una PAI aromática lineal, también aparecen los picos de los anillos aromáticos. La única diferencia apreciable, es que en la PAI-5 (ver figura 4.8) aparece una señal 2267 cm^{-1} que corresponde al grupo isocianato del metilendifenildisocianato (MDI), por lo que con 15 minutos de reacción el MDI no ha reaccionado completamente en comparación con la PAI-4 (ver figura 4.7), en la cual no aparece señal del isocianato.

Tabla 4.9. Principales bandas en los espectros de IR de la PAI-4 y PAI-5.

PAI	Número de onda (cm ⁻¹)	Intensidad	Vibración	Grupo funcional
4	3297	Media	Estiramiento (NH)	Amida N-substituida
5	3305			
4	3035	Baja	Estiramiento (CN)	Amida N-substituida
5	3035			
4	-/-	-/-	Estiramiento asimétrico	Isocianato
5	2267	Baja		
4	1775	Media	Estiramiento (C=O)	Imida
5	1773			
4	1712	Alta	Estiramiento (C=O)	Carbonilo de amida e imida
5	1709			
4	1651	Media	Estiramiento (C=O)	Amida
5	1650			
4	1597	Media	Estiramiento (C-C)	Anillo aromático con sustituyente nitrógeno.
5	1596			
4	1509	Alta	Estiramiento (CN) Flexión (OH)	Amida
5	1509			
4	1372	Alta	Estiramiento (CNC)	Imida
5	1376			
4	1089	Media	Estiramiento (CNC)	Imida
5	1091			
4	809	Media	Estiramiento (CNC)	Anillo aromático sustituido en 1,4
5	819			
4	720	Media	Estiramiento (CNC)	Imida
5	725			

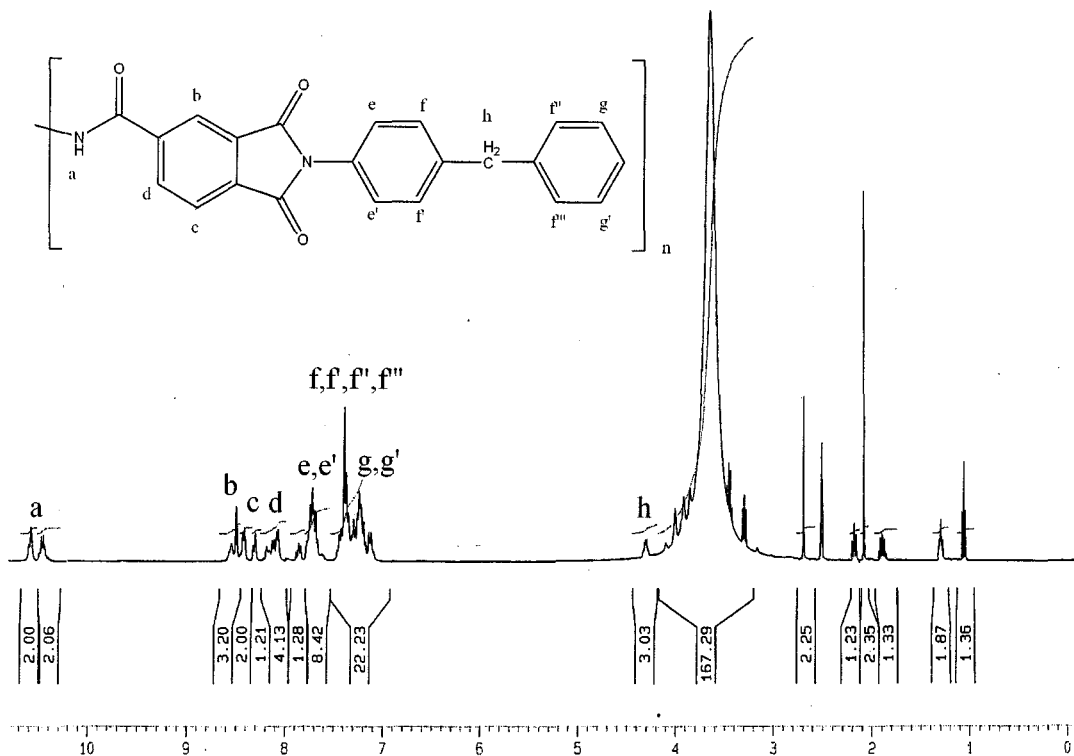


Figura 4.9. Espectro de RMN H¹ de la PAI-4. Tiempo de reacción 30 min.

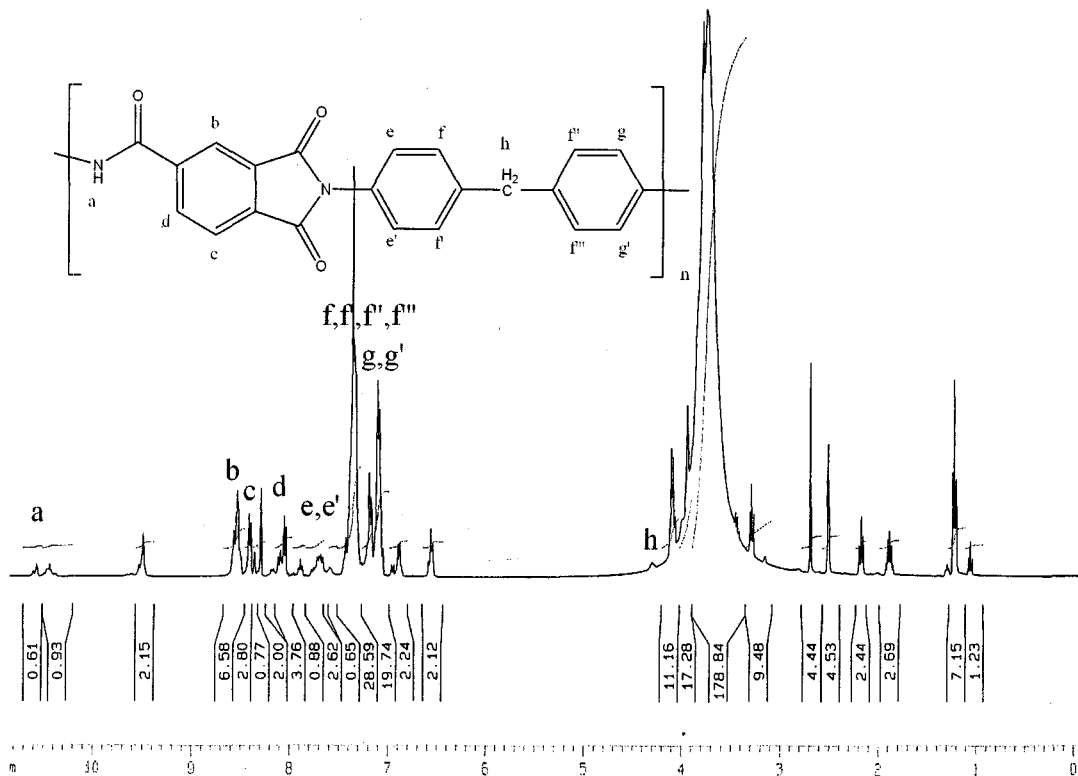


Figura 4.10. Espectro de RMN H¹ de la PAI-5. Tiempo de reacción 15 min.

Tabla 4.10. Asignación del δ para las PAI-4 y PAI-5.

Asignación	PAI	Desplazamiento químico δ (ppm)
H ^a	4	10.56
	5	10.58
H ^b	4	8.54
	5	8.49
H ^c	4	8.41
	5	8.4
H ^d	4	8.06
	5	8.08
H ^{e,e'}	4	8.03
	5	7.74
H ^{f,f',f'',f'''}	4	7.40-7.32
	5	7.41-7.34
H ^{g,g'}	4	7.18-7.10
	5	7.18-7.11
H ^h	4	4.23
	5	4.28

En la tabla 4.10 se puede ver que las señales de los espectros de RMN H¹ de la PAI-4 (ver figura 4.9) y la PAI-5 (ver figura 4.10); en los dos espectros salen los mismos desplazamientos químicos. En 10.56 ppm aparece el protón de la amida, en 8.54-7.11 ppm se tienen los protones aromáticos y finalmente en 4.23 ppm se encuentra la señal correspondiente a los hidrógenos del metileno, esta señal se encuentra desplazada a campo bajo debido a la presencia de los anillos aromáticos vecinos; de acuerdo con las señales identificadas que se muestran en la tabla 4.10, se puede decir que se trata de una poliamidaimida (PAI). Estos espectros nos servirán de referencia para determinar las estructuras de las PAIs modificadas con cadenas alifáticas laterales.

4.2.4.2. PAIs con cadenas alifáticas laterales.

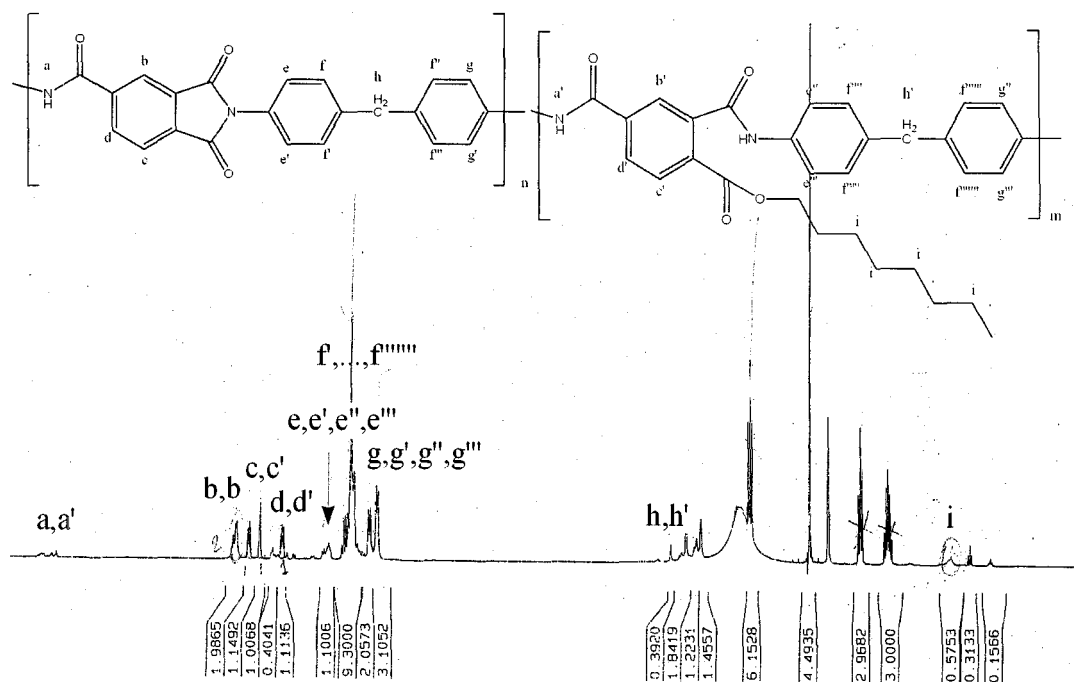


Figura 4.11. Espectro de RMN H^1 de PAI modificada con octanol (PAI-C8).

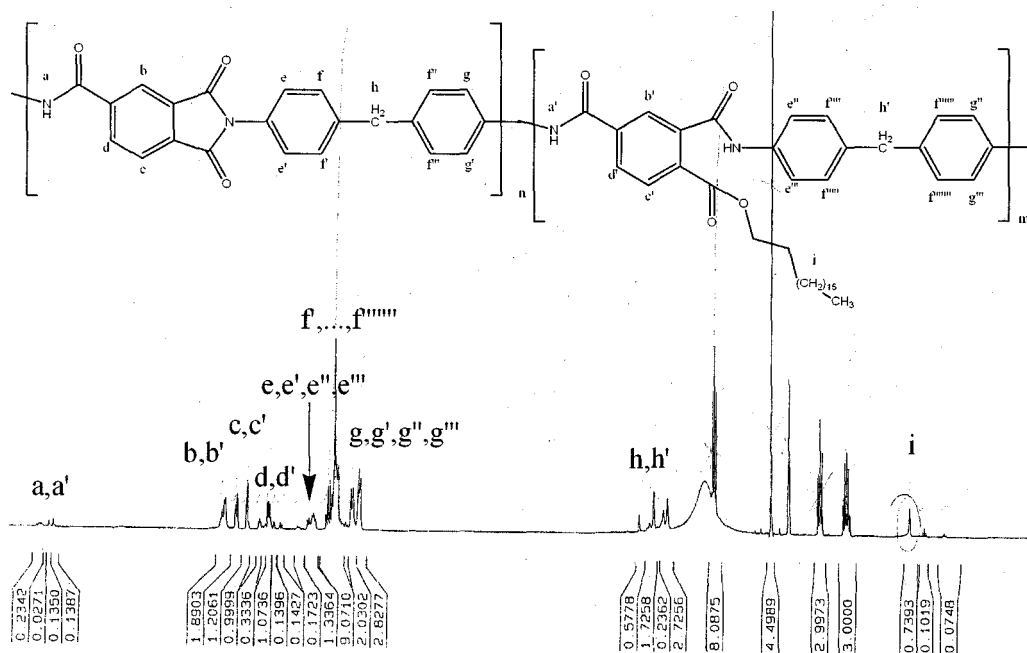


Figura 4.12. Espectro de RMN H^1 de PAI modificada con octadecanol (PAI-C18).

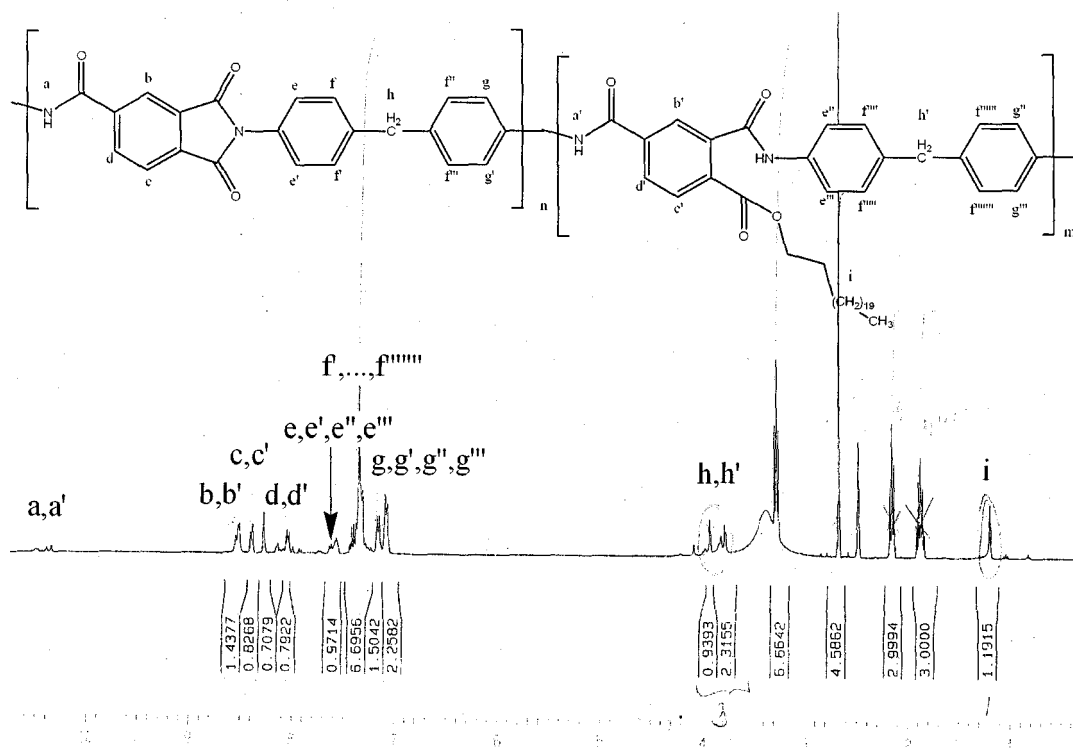


Figura 4.13. Espectro de RMN H¹ de PAI modificada con docosanol (PAI-C22).

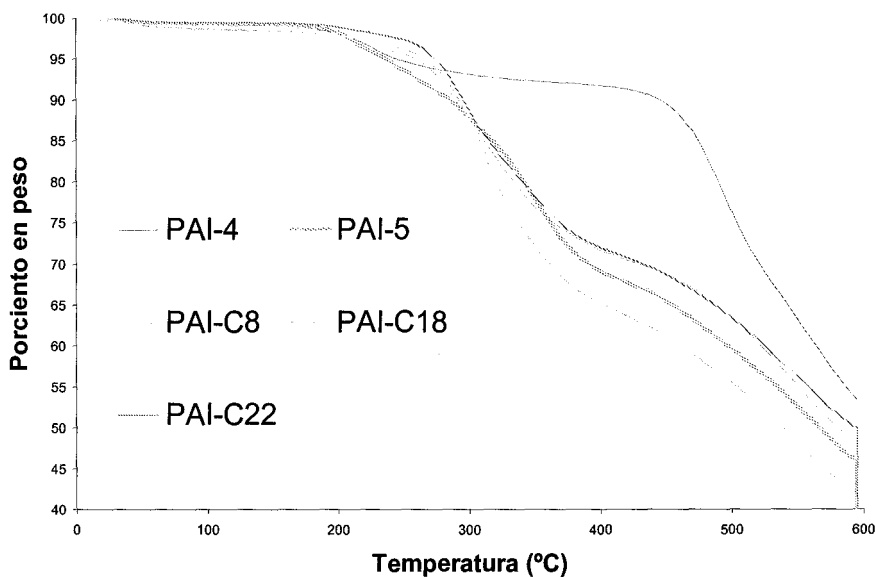
En la tabla 4.11 se puede ver que las tres PAIs con cadenas alifáticas laterales tiene la misma estructura que la de la PAI-4 (ver figura 4.9) y la pAI-5 (ver figura 4.10). Una parte aromática con señales en la región de 8.56-7.07 ppm, la cual integra para 22 hidrógenos, lo cual corresponde con la estructura de la PAI con cadenas alifáticas laterales; 16 hidrógenos salen en 7.6-7.07 ppm; estos protones provienen del MDI y los protones provenientes del TMA aparecen en 8.55-8.06 ppm, los cuales integran para 6 hidrógenos. En la parte alifática la señal que corresponde al metileno esta en 3.92 ppm, la cual integra para cuatro; la señal en 1.22 ppm corresponde a los metilenos de la cadena alifática lateral. Y en 10.52 ppm se encuentra la señal que corresponde al protón del hidrógeno del grupo amida. Se calculó con los espectros de RMN H¹ de las PAIs con cadenas alifáticas el porcentaje de cadenas laterales añadidas; para la PAI-C8 se tiene un 5 % de cadenas alifáticas introducidas, para la PAI-C18 se tiene un 2 % de cadenas introducidas y para la PAI-C22 se tiene un 2.5 % de cadenas alifáticas introducidas.

Tabla 4.11. Asignación del δ para las PAIs modificadas con cadenas alifáticas laterales.

Asignación	Tamaño de la cadena alifática lateral en la PAI.	Desplazamiento químico δ (ppm)
$H^{a,a'}$	8 carbonos	10.56
	18 carbonos	10.52
	22 carbonos	10.52
$H^{b,b'}$	8 carbonos	8.55
	18 carbonos	8.52
	22 carbonos	8.52
$H^{c,c'}$	8 carbonos	8.4
	18 carbonos	8.4
	22 carbonos	8.4
$H^{d,d'}$	8 carbonos	8.06
	18 carbonos	8.06
	22 carbonos	8.05
$H^{e,e',e'',e'''}$	8 carbonos	7.6
	18 carbonos	7.55
	22 carbonos	7.55
$H^{f,f',\dots,f''''''''}$	8 carbonos	7.42-7..31
	18 carbonos	7.427.31
	22 carbonos	7.42-7.33
$H^{g,g',g'',g'''}$	8 carbonos	7.17-7.07
	18 carbonos	7.17-7.07
	22 carbonos	7.17-7.07
$H^{h,h'}$	8 carbonos	3.92
	18 carbonos	3.92
	22 carbonos	3.92
H^i	8 carbonos	1.22
	18 carbonos	1.22
	22 carbonos	1.22

4.2.5. Propiedades térmicas de las PAIs con y sin modificación.

4.2.5.1. Termogavimetría (TGA) de las PAIs.



Grafica 4.3. Porcentaje de pérdida en peso de las PAIs con y sin modificación de 0 a 600 °C a 10°C/min bajo atmosfera de nitrógeno.

En la gráfica 4.3 se puede ver que las PAIs con y sin modificación presentan un comportamiento muy parecido, excepto la PAI-4 que tuvo un tiempo de reacción del doble, la cual posee mejores propiedades térmicas. También se puede ver que todas las PAIs empiezan a perder peso por arriba de los 200 °C. Es importante resaltar que aunque las PAIs fueron modificadas con cadenas alifáticas laterales y tengan un grupo éster en el esqueleto del polímero, éste no afecta en sus propiedades térmicas, debido a la cantidad de cadenas alifáticas laterales que se pudieron introducir, con un máximo del 5%. En la tabla 4.12 se muestra la pérdida en peso de las PAIs en función de la temperatura.

Tabla 4.12. Perdida en peso de las PAIs en función de la temperatura.

Poliamidaimida		Porcentaje de perdida de peso	
		5 % (°C)	10 % (°C)
Sin modificar	PAI-4	253	453
	PAI-5	247	293
Modificada	PAI-C8	267	297
	PAI-C18	276	302
	PAI-C22	275	294

Como se observa en la tabla 4.12, las PAIs modificadas con cadenas alifáticas laterales tienen una pérdida en peso del 5% a temperaturas un poco mayores que en las PAIs sin modificación. Las PAIs modificadas y la PAI-5 tienen pérdida del 10% en peso en un intervalo de temperaturas muy cercano, lo que se debe a que el tiempo de reacción al cual fueron sintetizadas fue el mismo. La PAI-4 al tener un tiempo mayor de reacción, presenta mejores propiedades térmicas, debido a que posee más grupos imida.

4.2.5.2. Determinación de la Tg en las PAIs con cadenas alifáticas laterales.

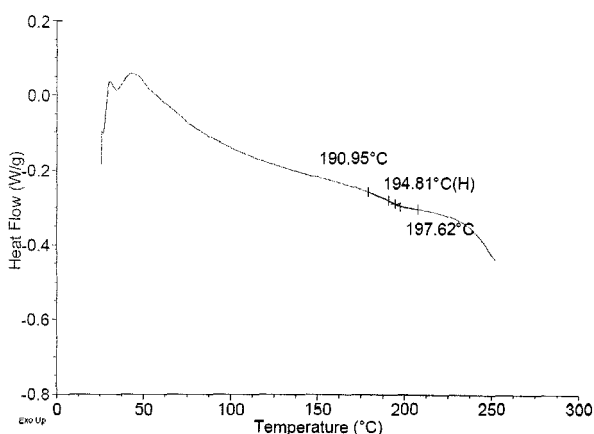


Figura 4.14. DSC de la PAI con cadenas alifáticas laterales de 8 átomos de C.

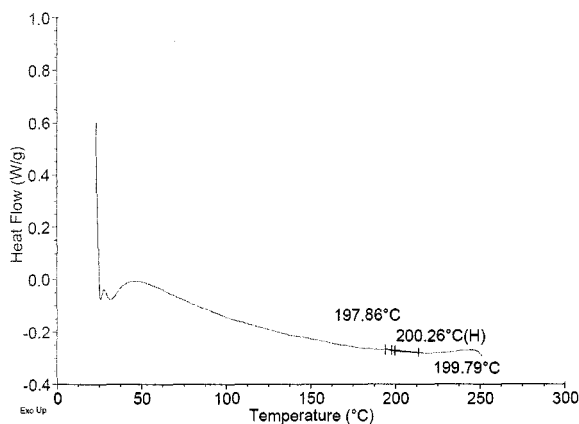


Figura 4.15. DSC de la PAI con cadenas alifáticas laterales de 18 átomos de C.

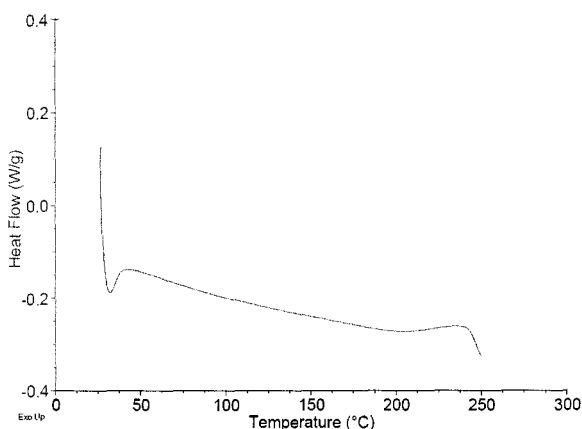


Figura 4.16. DSC del PAI con cadenas alifáticas laterales de 22 átomos de C.

Las Tgs de las PAIs modificadas con cadenas alifáticas laterales se encuentran entre 190–200 °C. Conforme aumenta el tamaño de la cadena alifática se tienen Tg más altas. Para la PAI-C8 (ver figura 4.15), la Tg se encuentra a la temperatura de 190 °C; para la PAI-C18 (ver figura 4.16) la Tg está en 200 °C; para la PAI-C22 (ver 4.17) no se alcanza a ver como en las otras dos, pero se debe encontrar por 200 °C. Las Tgs, de la PAI-C18 y PAI-C22 son parecidas, se debe a que la longitud de las cadenas alifáticas laterales son muy parecidas y el efecto que tienen en las propiedades térmicas de estas PAIs modificadas es similar.

Capitulo 5.
Conclusiones.

5. Conclusiones.

5.1 Conclusiones.

- Se sintetizaron nuevas poliamidaimidas (PAIs) en base de anhídrido trimelítico (TMA) y metilendifenildiisocianato (MDI), con cadenas alifáticas laterales en el esqueleto del polímero.
- Se sintetizaron y caracterizaron diferentes TMAs modificados, a partir de TMA y tres alcoholes alifáticos; 1-octanol, 1-octadecanol y 1-docosanol.
- Se logró determinar las condiciones de reacción para sintetizar los TMAs modificados, con la cinética química de la reacción de esterificación.
- Con el bloqueo de los grupos terminales, principalmente de los grupos ácidos, se controla el aumento de la viscosidad dinámica en los barnices en base a poliamidaimida durante el tiempo de su almacenamiento.
- Se sintetizaron poliamidaimidas con cadenas alifáticas laterales. Estas nuevas PAIs presentan bajo coeficiente de fricción estático (μ_e). El μ_e varió inversamente con el tamaño de las cadenas alifáticas laterales.
- No se logró introducir el porcentaje de cadenas alifáticas laterales que se pusieron a reaccionar, lo más que se logró introducir fue un 5%.
- Con la concentración de cadenas alifáticas laterales que se introdujeron, se logró obtener el efecto deseado en la PAI; bajar el μ_e . La PAI con menor μ_e , se sintetizó con 2.5% de TMA modificado con 1-docosanol.
- Las propiedades térmicas de la PAI no se ven afectadas por la presencia de las cadenas alifáticas en el esqueleto del polímero; debido a su baja concentración en el polímero.

5.2 Trabajo a futuro.

Se continuará en el desarrollo de nuevas poliamidaimidas (PAIs). Ahora que se conocen las causas del aumento en la viscosidad en los barnices a base de PAI; se buscará un compuesto para bloquear los grupos terminales en la PAI y además que sea fácil de retirar durante el proceso de esmaltado.

También se continuará con el desarrollo de PAIs con cadenas laterales, variando el tamaño de la cadena insertada en el esqueleto del polímero. Por lo que se probarán compuestos con lineales más largos. Estos compuestos pueden ser éteres ó siloxanos.

Referencias Bibliograficas.

- 1) Elias, Hans-George, "An Introduction to Polymer Science". VCH, Weinheim, 1997.
- 2) Chanda, Manas, "Introduction to Polymer Science and Chemistry: a Problem Solving Approach". CRC/ Taylor & Francis, Florida, 2006.
- 3) Carraher, C. E., "Introduction to Polymer Chemistry". CRC/ Taylor & Francis, Florida, 2007.
- 4) Braun, Dietrich, "Polymer Synthesis: Theory and Practice: Fundamentals, Methods, Experiments". Springer, Berlin, 2001.
- 5) <http://www.principiaconsulting.com/publishing/PDF/HPP08.pdf>
- 6) Wurtz, A.; Ann. Chem. Phys., 42, No. 3, 54 (1854).
- 7) C, D, Hurd Y A, G, Prapas, J Org Chem, 24, 338 (1959)
- 8) J, Marton y J; Meisel-Agoston, Acta, Chem, Acad Sci, Hung, 24, 327 (1960)
- 9) Neth , Applications; 6 609 214 (1967)
- 10) Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley & Sons Inc, New York, 1989.
- 11) Naselow, A. B.; U. S. 3,485,796. Dec. 23, 1969.
- 12) Zecher, W. and Merten, R.U.; S. Patent 3, 752, 791. Aug. 14, 1973.
- 13) Incremona, J. H. and Strugar, D.;U. S. Patent 3, 852, 106. Dec. 3, 1974.
- 14) Keating, J. T. and Simonian, J. L.; U. S. Patent 3, 843, 587 Oct. 22, 1974
- 15) J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem. 37, 2245-2250 (1999).
- 16) Dimmig, D. A.; U. S. Patent 4, 066, 631 Jan. 3, 1978.
- 17) Lavin, E.; Markhart A. H.; Santer, J. O.; U. S. Patent 3, 260, 691. July 12, 1966.
- 18) Sheffer, H. E. and Zielinski, G. C.; U. S. Patent 3, 518, 230. June 30, 1970.
- 19) Yoda, Naoya; Kurihara, M.; Dogoshi, N.; Tanaka, C.; Eguchi, M.; U. S. Patent 3, 716, 519. Feb. 13, 1973.
- 20) Choi, K-Y; Suh, D-H; Yi, M-H; Hong, Y-T; Jin, M-Y; U. S. Patent 5, 955, 568. Sept 21, 1999
- 21) Matsumura, S.; Asano, N.; Kawaguchi, M.; Izumi, M.; U. S. Patent 3, 803, 100. Apr. 9, 1974.

- 22) Sattler, F. A.; U. S. Patent 3, 652, 471. Mar. 28, 1972.
- 23) Sheffer, H. E.; U. S. Patent 3, 578, 639. May. 11, 1971.
- 24) Hitachi Chemical Co., Ltd.; U. S. Patent 3, 541, 038. Nov. 17, 1970.
- 25) Holub, F. R.; Cacciotti, P. J.; Pauze, D. R.; U. S. Patent 3, 922, 252. Nov. 25, 1975.
- 26) J. Polym. Sci.A: Polym Chem 35: 1711-1717, (1997).
- 27) U. S. Patent 3, 541, 038 Nov 17, 1970.
- 28) J. Polym. Sci. Part A-1: vol. 7, 2757. 2762 (1969).
- 29) J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem. 37, 2245-2250 (1999).
- 30) J. Appl. Polym. Sci. vol 77, 1102-1107 (2000).
- 31) Polymer preprints, vol 21, number 2, August 1980.
- 32) W. Dieckmann and F. Breest, Ber; 39, 3052 (1906).
- 33) H. Staudinger, Helv. Chim. Acta; 5, 87 (1922).
- 34) C. Naegeli and A. Tyabji, ibid; 17, 931 (1934).
- 35) F. A. Carey and R. J. Sundberg, "Advanced Organic Chemistry". Part A, Structure and Mechanisms, Plenum, New York, 1977.
- 36) Fink, Johannes Karl, "High Performance Polymers". W. Andrew, New York, 2008.
- 37) <http://www.nema.org/>

A n e x o s.

A.1. Reología.

La reología es la parte de la física que estudia la relación entre el esfuerzo y la deformación en los materiales que son capaces de fluir. La reología es una parte de la mecánica de medios continuos.

La viscosimetría es el método más ampliamente utilizado para la determinación del peso molecular puesto que proporciona los medios más rápidos y fáciles para obtener datos sobre el peso molecular y necesita de una instrumentación mínima. Una de las características más obvias de las disoluciones de polímeros es su alta viscosidad, incluso cuando la cantidad de polímero añadida es pequeña.

La relación de las viscosidades de una disolución de un polímero y la del disolvente se denomina viscosidad relativa (η_r). Este valor menos uno se llama viscosidad específica (η_{sp}) y la viscosidad reducida (η_{red}) ó índice de viscosidad, se obtiene dividiendo η_{sp} por la concentración de la disolución. La viscosidad inherente o índice de viscosidad logarítmico se obtiene al sacar el logaritmo natural de η_r entre la concentración de la disolución. La viscosidad intrínseca o índice de viscosidad límite, se obtiene extrapolando η_{red} a una concentración cero.

Tabla A.1. Terminología de uso común en viscosimetría.

Viscosidad	Definición	Símbolo
Relativa	h/h_0	η_r
Específica	$\eta_r - 1$	η_{sp}
Reducida	η_{sp}/c	η_{red}
Inherente	$\ln \eta_r/c$	η_{inh}
Intrínseca	$\text{Lím}(\ln \eta_r/c)_{c \rightarrow 0}$	η

A.2. Espectroscopia.

La espectroscopia de absorción, es una técnica analítica que se basa en la interacción de la materia y la luz, es la medida de la cantidad de luz absorbida por un compuesto en función de la longitud de onda de la luz. En general se irradia una muestra con una fuente de luz y se mide la cantidad de luz transmitida a varias longitudes de onda, utilizando un detector y registrando el fenómeno en un gráfico.

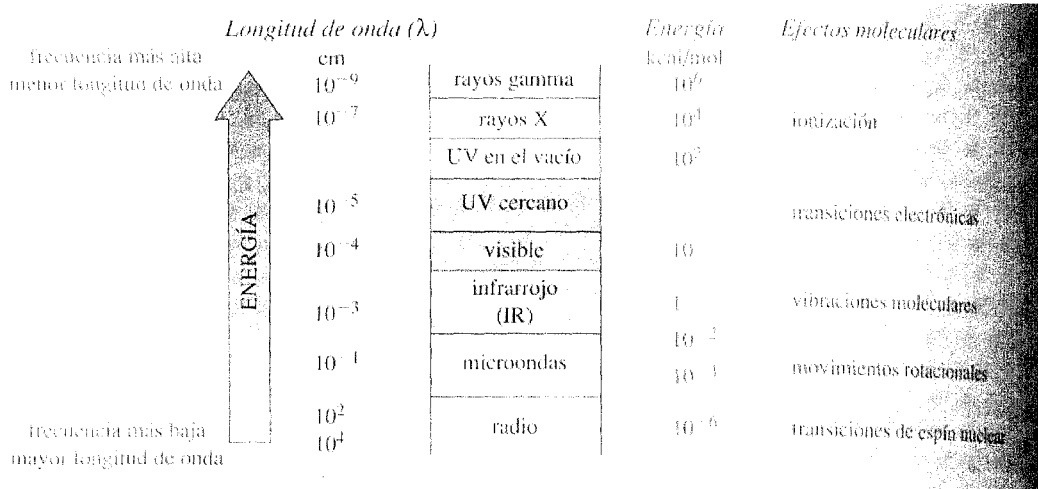


Figura A.1. Espectro electromagnético.

Para el trabajo experimental se usaron las siguientes técnicas espectroscópicas:

A.2.1. Espectroscopia de IR.

Espectroscopia infrarroja (IR) es la rama de la espectroscopia que trata con la parte infrarroja del espectro electromagnético. La porción infrarroja del espectro electromagnético se divide en tres regiones; el infrarrojo cercano, medio y lejano, así nombrados por su relación con el espectro visible.

La espectroscopia infrarroja funciona porque los enlaces químicos tienen frecuencias específicas a las cuales vibran correspondientes a niveles de

energía. Para que un modo vibracional en una molécula sea activo al IR, debe estar asociada con cambios en el dipolo permanente. Sin embargo, las frecuencias resonantes pueden estar en una primera aproximación relacionadas con la fuerza del enlace, y la masa de los átomos a cada lado del mismo. Así, la frecuencia de las vibraciones puede ser asociadas con un tipo particular de enlace.

Las moléculas diatómicas simples tienen solamente un enlace, el cual se puede estirar. Moléculas más complejas pueden tener muchos enlaces, y las vibraciones pueden ser conjugadas, llevando a absorciones en el infrarrojo a frecuencias características que pueden relacionarse a grupos químicos. Los átomos en compuestos orgánicos pueden vibrar de seis formas distintas, vibraciones de tensión y vibraciones de flexión; como se muestra a continuación:

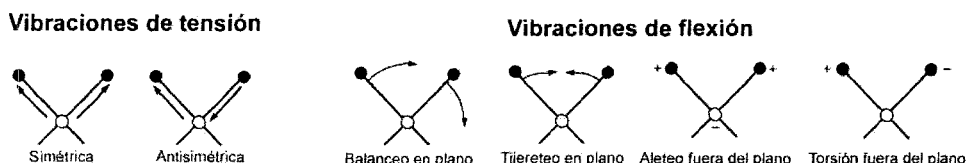


Figura A.2. Vibraciones de los átomos.

Reflectancia total atenuada (attenuated total reflectance ATR). El principio de esta medida se basa en el fenómeno de reflexión total interna y la transmisión de la luz a través de un cristal con un elevado índice de refracción. La radiación penetra (unos μm) más allá de la superficie del cristal donde se produce la reflexión total, en forma de onda evanescente. Si en el lado exterior del cristal se coloca un material absorbente (muestra), la luz que viaja a través del cristal se verá atenuada (de ahí el nombre de la técnica) y se puede registrar el espectro de la muestra.

El ángulo de la luz incidente y la geometría del cristal facilitan que se produzca sucesivas reflexiones en sus caras internas. El espectro medido tiene una apariencia similar al espectro de transmisión, excepto por ciertas

variaciones en la intensidad de la función de la longitud de onda que reproducen y permite una interpretación de cuales enlaces están presentes.

A.2.2 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN).

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN), es una técnica empleada principalmente en la elucidación de estructuras moleculares, aunque también se puede emplear con fines cuantitativos.

Algunos núcleos atómicos sometidos a un campo magnético externo absorben radiación electromagnética en la región de las frecuencias de radio o radiofrecuencias (Hz). Como la frecuencia exacta de esta absorción depende del entorno de estos núcleos, se puede emplear para determinar la estructura de la molécula en donde se encuentran éstos.

Para que se pueda emplear la técnica los núcleos deben tener un momento magnético distinto de cero. Los núcleos más importantes en química orgánica son: ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{19}F y ^{15}N . Uno de los isótopos más útiles en la elucidación de estructuras es el ^1H , dando lugar a la espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón. También es importante en química orgánica el ^{13}C , pero se trata de un isótopo poco abundante y presenta dificultades.

La técnica de RMN con transformada de Fourier (FT-NMR), funciona con la muestra (espines nucleares) sometida a un campo magnético externo constante. Se irradia la muestra con un pulso electromagnético de muy corta duración en la región de las radiofrecuencias.

Un pulso policromático con una anchura en frecuencia de unos pocos kHz puede llegar a excitar simultáneamente sólo a los espines nucleares de un mismo tipo de núcleo atómico dentro de una molécula (H^1 o C^{13}). Antes del pulso el vector de polarización neta de cada uno de los espines nucleares se encuentra en situación de equilibrio alineado en la dirección del campo

magnético. Durante el tiempo que se aplica el pulso, el pulso introduce un segundo campo magnético en una dirección perpendicular al campo principal del imán y el vector polarización realiza un determinado movimiento de precesión. Tras cesar el pulso, el vector polarización de todos los espines afectados puede formar un cierto ángulo con el eje del campo magnético principal. En este momento, los espines comportándose como pequeños imanes polarizados empieza el movimiento de precesión con su frecuencia característica en torno al campo magnético externo. A medida que los núcleos van regresando poco a poco a la situación inicial de equilibrio alineados con el campo magnético principal, la señal detectada va disminuyendo de intensidad hasta hacerse cero. Esta caída de la señal se conoce como caída libre de la inducción (Free Induction Decay) (FID), es una onda que contiene todas las señales del espectro en una forma que es dependiente del tiempo. Esta onda puede convertirse en un espectro de señales en función de su frecuencia, para ello se utiliza una función matemática conocida como Transformada de Fourier, el resultado es lo que se conoce como un espectro de RMN.

A.3. Cromatografía.

La cromatografía es una técnica analítica, que se basa en el principio de adsorción selectiva, cuyo objetivo es separar los distintos componentes de una mezcla.

El principio se basa en que hay una fase móvil que consiste en un fluido (gas, líquido o fluido supercrítico) que arrastra a la muestra a través de una fase estacionaria (sólido o líquido fijado en un sólido). Los componentes de la mezcla interactúan en distinta forma con la fase estacionaria y con la fase móvil. De este modo, los componentes atraviesan la fase estacionaria a distintas velocidades y se van separando. Después de haber pasado los componentes por la fase estacionaria y haberse separado pasan por un

detector que genera una señal. Las distintas técnicas cromatográficas se pueden dividir según cómo esté dispuesta la fase estacionaria.

A.3.1. Cromatografía de líquidos.

La cromatografía líquida, también conocida como cromatografía de líquidos, como se dijo con anterioridad, en toda cromatografía existe un contacto entre dos fases, una fija que suele llamarse fase estacionaria, y una móvil (fase móvil) que fluye permanente durante el análisis, y que en este caso es un líquido. La fase estacionaria por su parte puede ser alúmina, sílice o resinas de intercambio iónico. Dependiendo de la relación carga / tamaño unos constituyentes de la mezcla serán retenidos con mayor fuerza sobre el soporte sólido que otros, lo que provocará su separación. Las sustancias que permanecen más tiempo, libres en la fase móvil, avanzan más rápidamente con el fluir de la misma y las que quedan más unidas a la fase estacionaria o retenidas avanzan menos y por tanto tardarán más en salir o fluir.

A.4. Propiedades térmicas.

A.4.1. Calorimetría diferencial de barrido.

La calorimetría de barrido diferencial (del inglés: Differential Scanning Calorimetry, DSC) es una técnica termoanalítica en la que la diferencia de calor entre una muestra y una referencia es medida como una función de la temperatura. La muestra y la referencia son mantenidas aproximadamente a la misma temperatura a través de un experimento. Generalmente, el programa de temperatura para un análisis DSC es diseñado de tal modo que la temperatura del portador de muestra aumenta linealmente como función del tiempo. La muestra de referencia debería tener una capacidad calorífica bien definida en el intervalo de temperaturas en que vaya a tener lugar el barrido. El principio básico subyacente a esta técnica es que, cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una transición de fase, se necesitará que fluya

más (o menos) calor a la muestra que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. El que fluya más o menos calor a la muestra depende de si el proceso es exotérmico o endotérmico. Determinando la diferencia de flujo calorífico entre la muestra y la referencia, los calorímetros DSC son capaces de medir la cantidad de calor absorbido o eliminado durante las transiciones (fusión, cristalización, sublimación, etc.). La DSC puede ser utilizada también para determinar cambios de fase más sutiles tales como las transiciones vítreas.

Las transiciones vítreas se presentan cuando se aumenta la temperatura de un sólido amorfo. Estas transiciones aparecen como una alteración (o peldaño) en la línea base de la señal DSC registrada. Esto es debido a que la muestra experimenta un cambio en la capacidad calorífica sin que tenga lugar un cambio de fase formal. A medida que la temperatura aumenta, un sólido amorfo se hará menos viscoso. En algún momento las moléculas pueden obtener suficiente libertad de movimiento para disponerse por si mismas en una forma cristalina. Esto es conocido como temperatura de cristalización (T_c). Esta transición de sólido amorfo a sólido cristalino es un proceso exotérmico y da lugar a un pico en la curva del DSC. A medida que la temperatura aumenta, la muestra alcanza eventualmente su temperatura de fusión (T_m). El proceso de fusión resulta evidenciado por un pico endotérmico en la curva DSC. La capacidad para determinar temperaturas de transición y entalpías hace de las curvas DSC una herramienta valiosa para producir diagramas de fase para diversos sistemas químicos.

A.4.2. Análisis termogravimétrico.

El análisis termogravimétrico (TGA), mide la cantidad y la razón de cambio del peso de un material como una función de temperatura o tiempo en una atmósfera controlada. Las mediciones se utilizan, principalmente, para determinar la composición de materiales y predecir su estabilidad térmica a temperaturas de hasta 1000°C. La técnica puede caracterizar materiales que

experimentan pérdida o ganancia de peso debido a su descomposición, oxidación, o deshidratación.

Para el caso de los polímeros nos da información sobre su estabilidad térmica. También para comparar la estabilidad térmica de los copolímeros (bloques vs. aleatorio) y su composición. Así como para determinar la composición de las mezclas de polímeros.

A.5. Coeficiente de fricción estático (μ_e).

El coeficiente de rozamiento estático es igual a la tangente del ángulo del plano inclinado (ver figura A.3) , en el que el cuerpo se mantiene en equilibrio sin deslizar, ello permite calcular los distintos coeficientes de rozamiento, simplemente colocando un cuerpo de un material concreto sobre un plano inclinado (ver figura A.4) del material con el que se pretende calcular su coeficiente de rozamiento, inclinando el plano progresivamente se observa el momento en el que el cuerpo comienza a deslizarse, la tangente de este ángulo es el valor del coeficiente de rozamiento. Del mismo modo conocido el coeficiente de rozamiento entre dos materiales podemos saber el ángulo máximo de inclinación que puede soportar sin deslizar.

$$\frac{\sin(\alpha)}{\cos(\alpha)} = \tan(\alpha) = \mu_e$$

Figura A.3. Coeficiente de fricción estático (μ_e).

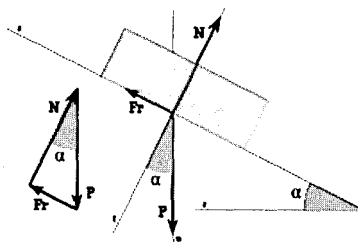


Figura A.4. Dispositivo para medir el (μ_e).