



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA**

FACULTAD DE QUÍMICA

**OBTENCIÓN DE POLI(IMIDAS) DE TIPO AA-BB, A PARTIR
DE DIANHÍDRIDOS Y DIAMINAS, POR MEDIO DE UNA
REACCIÓN ACTIVADA POR MICROONDAS**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA

INGENIERÍA QUÍMICA-MATERIALES (POLÍMEROS)

P R E S E N T A:

M.I. HUGO MENDOZA TELLEZ

TUTOR:

DR. JOAQUÍN PALACIOS ALQUISIRA



2012



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

Presidente: Dr. Ricardo Vera Graziano

Secretario: Dra. Martha Eugenia Albores Velasco

Vocal: Dr. Mikhail Zolotukhin

1^{er} Suplente: Dra. Sofia Guillermina Burillo Amezcua

2^{do} Suplente: Dr. Carlos Rius Alonso

Lugar donde se realizó la tesis:

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

TUTOR DE TESIS.

DR. JOAQUÍN PALACIOS ALQUISIRA

FIRMA

Por medio del presente quiero hacer patente mi agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el financiamiento económico, mediante la modalidad de beca mensual por dedicación de tiempo completo, otorgado durante la realización de mis estudios de doctorado comprendidos en el periodo de febrero del 2008 a febrero del 2011.

FOLIO: 202005

*Ca nican tonca in tinopiltzin, in tinocozqui,
in tinoquetzal, in tinotlacachiual, in tinotlatlacatiliz.
In tinezyo, in tinotlapallo, in tinoneiximachiliz.*

*Aquí estás, mi hijita, mi collar de piedras finas,
mi plumaje de quetzal, mi hechura humana, la nacida de mí.
Tú eres mi sangre, mi color, en ti está mi imagen.*

Poesía náhuatl

AGRADECIMIENTOS

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

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

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

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

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

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

AL DOCTOR CARLOS RÍOS ALONSO POR SU APOYO INCONDICIONAL EN LA REALIZACIÓN DE ESTE PROYECTO

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

DEDICATORIAS

A MI PADRE CUYO ESPIRITU VIVE EN MI Y ME ACOMPAÑA SIEMPRE.

A MI MADRE POR SU FORTALEZA ANTE LAS ADVERSIDADES DE LA VIDA

A MI ESPOSA POR COMPARTIR LA VIDA CONMIGO CON AMOR Y CARIÑO.

A MI PEQUEÑA CUYA LUZ ILUMINA MI CAMINO

A MIS HERMANAS POR SU APOYO Y CARIÑO.

A MIS SOBRINOS POR ALEGRARME Y HACERME MAS DULCE LA VIDA

A MI CUÑADO Y SU FAMILIA POR TODO SU APOYO,

CONTENIDO

| | |
|--|-----|
| Índice de figuras | i |
| Índice de tablas | iv |
| Índice de esquemas | v |
| Abreviaturas | vi |
| Resumen | vii |
| Abstract | ix |
| | |
| Introducción | 1 |
| Objetivo General | 4 |
| Objetivos Particulares | 4 |
| | |
| Antecedentes | |
| | |
| a) Microondas como fuente de activación en las reacciones químicas | 5 |
| b) Ultrasonido como fuente de activación en las reacciones químicas | 6 |
| | |
| Generalidades | |
| | |
| 1) Microondas | |
| | |
| 1.1) Polarización bipolar | 8 |
| 1.2) Conducción | 9 |
| 1.3) Disolventes utilizados en la síntesis activada con microondas | 10 |
| 1.4) Dispositivos generadores de microondas (hornos) | 11 |
| 1.4.1) Hornos multimodales | 11 |
| 1.4.2) Hornos monomodales | 11 |
| | |
| 2) Ultrasonido | 12 |
| | |
| 3) Poli(imidas) | 13 |
| | |
| 3.1) Polimerización de poli(imidas) en dos pasos | 15 |
| 3.1.1) Formación del poli(ácido ámico) | 15 |
| 3.1.2) Reactividad de los monómeros en la formación de poli(ácido ámico) | 16 |
| 3.1.3) Efecto del disolvente en la formación de poli(ácido ámico) | 17 |
| 3.1.4) Reacciones paralelas en la formación de poli(ácido ámico) | 18 |
| 3.1.5) Imidación del poli(ácido ámico) | 19 |
| 3.1.5.1) Imidación Térmica | 19 |

| | |
|---|----|
| 3.1.5.2) Imidación Química | 21 |
| 3.1.5.2.1) Mecanismo de la Imidación Química | 22 |
| 3.2) Poli(imidas) obtenidas en una policondensación en un solo paso | 24 |
| 3.3) Cinética de la reacción de formación de poli(imidas) | 24 |
| 3.4) Poli(imidas) sintetizadas a partir de una reacción asistida por microondas | 29 |

Diseño Experimental

4) Descripción general del diseño experimental 33

| | |
|---|----|
| 4.1) Materiales | 34 |
| 4.2) Equipo | 37 |
| 4.3) Metodología para la síntesis de los polímeros | 38 |
| 4.3.1) Síntesis de las poli(imidas) 6FDA-BAPP, 6FDA-BAPB, 6FDA-BAPHF, ODPa-BAPP, ODPa-BAPB, ODPa-BAPHF, BPADA-BAPB, BPADA-BAPP, BPADA-BAPHF mediante irradiación por microondas | 39 |
| 4.3.2) Síntesis de la poli(imida) BPADA-BAPP mediante irradiación con ultrasonido | 40 |
| 4.3.3) Síntesis de la poli(imida) BPADA-BAPP mediante calentamiento convencional | 40 |
| 4.3.4) Cinética de la reacción de formación de poli(ácido ámico) 6FDA-BAPHF | 41 |
| 4.4) Caracterización de los materiales poliméricos | |
| 4.4.1) Análisis infrarrojo FTIR | 43 |
| 4.4.2) Técnica viscométrica ASTM 05225 | 43 |
| 4.4.3) Determinación de la densidad | 44 |
| 4.4.4) Determinación de la solubilidad | 45 |
| 4.4.5) Propiedades térmicas ASTM E1131-98(TGA) y E537-02(DSC) | 45 |
| 4.4.6) Determinación de la permeabilidad teórica | 45 |

Discusión de resultados

| | |
|---|----|
| 5.1) Cinética comparativa de poli(imida) BPADA-BAPP | 47 |
| 5.1.1) Viscosidad intrínseca de la poli(imida) BPADA-BAPP | 51 |
| 5.1.2) Caracterización espectroscópica FTIR de la poli(imida) BPADA-BAPP | 52 |
| 5.1.3) Análisis TGA de la poli(imida) BPADA-BAPP | 53 |
| 5.2) Síntesis de poli(imidas) 6FDA-BAPP, 6FDA-BAPB, 6FDA-BAPHF, ODPa-BAPP, ODPa-BAPB, ODPa-BAPHF, BPADA-BAPB, | |

| | |
|--|-----|
| BPADA-BAPHF mediante activación de la reacción por irradiación con microondas | 55 |
| 5.2.1) Caracterización por espectroscopia de infrarrojo (FTIR) de las muestras poliméricas sintetizadas | 57 |
| 5.2.2) Caracterización por columna de gradiente de densidad de las macromoléculas sintetizadas | 64 |
| 5.2.3) Solubilidad de las macromoléculas obtenidas mediante irradiación por microondas | 66 |
| 5.2.4) Propiedades térmicas de las poli(imidas) sintetizadas mediante irradiación por microondas | 68 |
| 5.2.5) Cálculos teóricos de permeabilidad en las poli(imidas) sintetizadas | 80 |
| 5.3) Cinética de la reacción de formación de poli(ácido ámico) PAA | 81 |
| 5.4) Efecto no térmico en la síntesis de el poli(ácido ámico) 6FDA-BAPHF | 94 |
| 5.5) Estudio del efecto difusional sobre la rapidez de reacción del sistema polimérico BPDA-ODA activado mediante irradiación con microondas | 108 |
| Conclusiones | 124 |
| Referencias | 129 |
| Artículo publicado | 139 |

Índice de figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1. Estructura general de las poli(imidas) | 13 |
| Figura 2. Variación del rendimiento con respecto al tiempo de polimerización para la poli(imida) BPADA-BAPP | 49 |
| Figura 3. Variación de la viscosidad intrínseca con respecto al tiempo de polimerización para la poli(imida) BPADA-BAPP | 49 |
| Figura 4. Espectro FTIR del dianhídrido (I) y la diamina (III), precursores de la poli(imida) BPADA-BAPP (II) | 53 |
| Figura 5. Termograma TGA de la poli(imida) BPADA-BAPP, muestra activada por microondas (III), ultrasonido (II), y calentamiento convencional (I) | 54 |
| Figura 6. FTIR de la poli(imida) 6FDA-BAPB. Reacción activada mediante irradiación con microondas. | 60 |
| Figura 7. FTIR de la poli(imida) 6FDA-BAPP. Reacción activada mediante irradiación con microondas. | 60 |
| Figura 8. FTIR de la poli(imida) 6FDA-BAPHF. Reacción activada mediante irradiación con microondas. | 61 |
| Figura 9. FTIR de la poli(imida) ODP A-BAPB. Reacción activada mediante irradiación con microondas. | 61 |
| Figura 10. FTIR de la poli(imida) ODP A-BAPP. Reacción activada mediante irradiación con microondas. | 62 |
| Figura 11. FTIR de la poli(imida) ODP A-BAPHF. Reacción activada mediante irradiación con microondas. | 62 |
| Figura 12. FTIR de la poli(imida) BPADA-BAPB. Reacción activada mediante irradiación con microondas. | 63 |
| Figura 13. FTIR de la poli(imida) BPADA-BAPHF. Reacción activada mediante irradiación con microondas. | 63 |
| Figura 14. Curva de calibración del gradiente de densidad la columna tolueno-tetracloruro de carbono ($0.87-1.59 \text{ g/cm}^3$) a $23 \text{ }^\circ\text{C}$. | 64 |
| Figura 15. Termograma, DSC, de la poli(imida) 6FDA-BAPB. Reacción activada mediante irradiación con microondas. | 69 |
| Figura 16. Termograma, DSC, de la poli(imida) 6FDA-BAPP. Reacción activada mediante irradiación con microondas. | 70 |
| Figura 17. Termograma, DSC, de la poli(imida) 6FDA-BAPHF. Reacción activada mediante irradiación con microondas. | 70 |
| Figura 18. Termograma, DSC, de la poli(imida) ODP A-BAPB. Reacción activada mediante irradiación con microondas. | 71 |
| Figura 19. Termograma, DSC, de la poli(imida) ODP A-BAPP. Reacción activada mediante irradiación con microondas. | 71 |

| | |
|---|----|
| Figura 20. Termograma, DSC, de la poli(imida) ODPa-BAPHF. Reacción activada mediante irradiación con microondas. | 72 |
| Figura 21. Termograma, DSC, de la poli(imida) BPADA-BAPB. Reacción activada mediante irradiación con microondas. | 72 |
| Figura 22. Termograma, DSC, de la poli(imida) BPADA-BAPP. Reacción activada mediante irradiación con microondas. | 73 |
| Figura 23. Termograma, DSC, de la poli(imida) BPADA-BAPHF. Reacción activada mediante irradiación con microondas. | 73 |
| Figura 24. Termograma, TGA, de la poli(imida) 6FDA-BAPB. Reacción activada mediante irradiación con microondas. | 75 |
| Figura 25. Termograma, TGA, de la poli(imida) 6FDA-BAPP. Reacción activada mediante irradiación con microondas. | 75 |
| Figura 26. Termograma, TGA, de la poli(imida) 6FDA-BAPHF. Reacción activada mediante irradiación con microondas. | 76 |
| Figura 27. Termograma, TGA, de la poli(imida) ODPa-BAPB. Reacción activada mediante irradiación con microondas. | 76 |
| Figura 28. Termograma, TGA, de la poli(imida) ODPa-BAPP. Reacción activada mediante irradiación con microondas. | 77 |
| Figura 29. Termograma, TGA, de la poli(imida) ODPa-BAPHF. Reacción activada mediante irradiación con microondas. | 77 |
| Figura 30. Termograma, TGA, de la poli(imida) BPADA-BAPB. Reacción activada mediante irradiación con microondas. | 78 |
| Figura 31. Termograma, TGA, de la poli(imida) BPADA-BAPHF. Reacción activada mediante irradiación con microondas. | 78 |
| Figura 32. Gráfica de permeabilidad vs selectividad para distintas poli(imidas). | 81 |
| Figura 33. Efecto del disolvente y el tiempo de polimerización en el rendimiento para el poli(ácido amico) 6FDA-BAPHF y el poli(ácido amico) PMDA-ODA-BTDA. | 82 |
| Figura 34. Rendimiento de la reacción vs tiempo de polimerización para el sistema 6FDA-BAPHF, reacciones activadas mediante calentamiento convencional. | 85 |
| Figura 35. Rendimiento de la reacción vs tiempo de polimerización para el sistema 6FDA-BAPHF, reacciones activadas por microondas. | 85 |
| Figura 36. Rendimiento de la reacción vs tiempo de polimerización para el sistema 6FDA-BAPHF, reacciones activadas por ultrasonido. | 87 |
| Figura 37. Rendimiento de la reacción vs tiempo para el sistema 6FDA-BAPHF, reacciones activadas por calentamiento convencional, microondas y ultrasonido. | 87 |

| | |
|--|-----|
| Figura 38. Cinética de polimerización para el sistema 6FDA-BAPHF reacciones activadas mediante calentamiento convencional. | 90 |
| Figura 39. Cinética de polimerización para el sistema 6FDA-BAPHF reacciones activadas mediante irradiación con microondas. | 90 |
| Figura 40. Cinética de polimerización para el sistema 6FDA-BAPHF reacciones activadas mediante ultrasonido. | 91 |
| Figura 41. Cinética de polimerización para el sistema 6FDA-BAPHF reacciones activadas mediante calentamiento conductivo, microondas y ultrasonido. | 91 |
| Figura 42. Determinación de la energía de activación para el sistema 6FDA-BAPHF. | 97 |
| Figura 43. Gráfica $\ln(k/T)$ versus $1/T$ para el sistema 6FDA-BAPHF activado mediante microondas, ultrasonido y calentamiento convencional. | 101 |
| Figura 44. Diagrama esquemático de la difusión de un grupo final durante la formación de una poli(imida). | 109 |
| Figura 45. Cinética de polimerización, $1/(1-\alpha)$ vs tiempo de reacción para el sistema BPDA-ODA en DMF. | 113 |
| Figura 46. Cinética de polimerización, $1/(1-\alpha)$ vs tiempo de reacción para el sistema BPDA-ODA en DMSO. | 114 |
| Figura 47. Gráfica $\ln(k_{exp})$ versus $1/T$ para el sistema BPDA-ODA en DMF activado mediante microondas. | 116 |
| Figura 48. Gráfica $\ln(k_{exp})$ versus $1/T$ para el sistema BPDA-ODA en DMSO activado mediante microondas. | 116 |
| Figura 49. Variación de la curva de conversión con el tiempo para distintos valores de la constante K en la reacción de policondensación BPDA-ODA en DMF. | 117 |
| Figura 50. Gráfica comparativa entre los datos experimentales y el modelo cinético-difusivo para el sistema BPDA-ODA en DMF. | 118 |
| Figura 51. Gráfica comparativa entre los datos experimentales y el modelo cinético-difusivo para el sistema BPDA-ODA en DMSO. | 118 |
| Figura 52. Efecto del tiempo de polimerización sobre el logaritmo natural de la constante difusiva k_D y la conversión del monómero α para el sistema de reaccionante BPDA-ODA en DMSO. | 120 |
| Figura 53. Efecto del disolvente sobre el peso molecular promedio en número \overline{M}_n y la conversión del monómero en el sistema BPDA-ODA. | 122 |

Índice de tablas

| | |
|--|-----|
| Tabla 1. Constante dieléctrica ϵ' , pérdida dieléctrica ϵ'' , factor δ para distintos disolventes | 10 |
| Tabla 2. Reactivos utilizados en la síntesis de poli(imidas) | 35 |
| Tabla 3. Disolventes utilizados en la síntesis de poli(imidas) y poli(ácido ámico) | 35 |
| Tabla 4. Propiedades toxicológicas de los reactivos utilizados en la síntesis de poli(imidas) y poli(ácido ámico) | 36 |
| Tabla 5. Propiedades toxicológicas de los disolventes utilizados en la síntesis de poli(imidas) y poli(ácido ámico) | 37 |
| Tabla 6. Estructura general de las poli(imidas) | 39 |
| Tabla 7. Bandas características de poli(imidas) | 43 |
| Tabla 8. Bandas características del espectro infrarrojo para los monómeros y la macromolécula BPADA-BAPP | 54 |
| Tabla 9. Efecto del disolvente en la policondensación del sistema 6FDA-BAPB | 57 |
| Tabla 10. Propiedades de las poli(imidas) sintetizadas | 58 |
| Tabla 11. Bandas características del espectro infrarrojo para los monómeros 6FDA y BAPHF | 59 |
| Tabla 12. Altura de los estándares en la columna para el sistema tolueno- tetracloruro de carbono | 64 |
| Tabla 13. Densidades de las poli(imidas) sintetizadas | 66 |
| Tabla 14. Solubilidad de las muestras poliméricas sintetizadas | 67 |
| Tabla 15. Valores de la fracción de volumen libre FFV, permeabilidad teórica P y selectividad α para las poli(imidas) | 80 |
| Tabla 16. Resultados arrojados mediante la aplicación de modelos cinéticos para la reacción activada por CC (30 y 50°C) | 88 |
| Tabla 17. Resultados arrojados mediante la aplicación de modelos cinéticos para la reacción activada por CC (70°C) | 89 |
| Tabla 18. Coeficiente de correlación, r^2 , de modelos cinéticos de orden 1, 2, 3 para la reacción activada por CC | 89 |
| Tabla 19. Parámetros cinéticos para el poli(ácido ámico) 6FDA-BAPHF. Constante de rapidez k, energía de activación E_a , ΔE_a y factor pre-exponencial A | 93 |
| Tabla 20. Constante de rapidez k para varias reacciones de amidación de moléculas simples | 93 |
| Tabla 21. E_a y ΔH en kJ/mol para la reacción de amidación entre anhídrido ftálico y diferentes diaminas | 99 |
| Tabla 22. Entalpia de activación y la entropía de activación para el sistema 6FDA-BAPHF | 100 |

| | |
|--|-----|
| Tabla 23. Parámetros fisicoquímicos teóricos E_a^{*MO} , A^{*MO} , β , T^{*MO} y ΔT para el sistema 6FDA-BAPHF | 105 |
| Tabla 24. Constante de rapidez k y tiempo de inducción para la reacción de formación del poli(ácidoámico) 6FDA-BAPHF | 107 |
| Tabla 25. Rendimiento de la polimerización BPDA-ODA a 70, 90 y 110 °C en DMF y DMSO | 113 |
| Tabla 26. Constante química experimental, k_{exp} , energía de activación E_a y factor pre-exponencial A de la polimerización BPDA-ODA | 114 |
| Tabla 27. Constante de rapidez química k_q , constante de rapidez difusiva k_D y constante de rapidez aparente k_{ap} | 119 |
| Tabla 28. Peso molecular promedio en número \overline{M}_n para la polimerización BPDA-ODA a 70, 90 y 110 °C en DMF y DMSO. | 121 |

Índice de esquemas

| | |
|---|----|
| Esquema 1. Formación del Poli(ácidoámico) PAA | 16 |
| Esquema 2. Imidación térmica del PAA | 20 |
| Esquema 3. Imidación química del PAA | 23 |
| Esquema 4. Mecanismo de formación del PAA a partir de un complejo de sal de amina | 26 |
| Esquema 5. Secuencia para la determinación de la energía de activación | 41 |
| Esquema 6. Síntesis de la poli(imida) BPADA-BAPP | 48 |
| Esquema 7. Síntesis del poli(ácidoámico), PAA, a partir de tres fuentes de activación | 83 |

Abreviaturas

| Abreviatura | Significado |
|-------------------|--|
| MO | Irradiación con microondas |
| US | Irradiación con ultrasonido |
| CC | Calentamiento convencional |
| BPDA | Dianhídrido bencentetracarboxílico |
| 6FDA | Anhídrido 4,4' (hexafluoroisopropil) diftálico |
| ODPA | Anhídrido 4,4' oxidiftálico |
| BPADA | Anhídrido 4,4'-(4,4'-isopropilidendifenoxi) diftálico |
| BAPHF | 2,2'-Bis[4(4-aminofenoxi)fenil] hexafluoropropano |
| BAPP | 2,2'-Bis[4(4-aminofenoxi)fenil] propano |
| BAPB | 4,4'-Bis(4-aminofenoxi)bifenil |
| BTDA | Dianhídrido 3,3',4,4'-benzofenona tetracarboxílico |
| PMDA | Dianhídrido piromelítico |
| PLA | Poli(ácido láctico) |
| ODA | 4,4'-oxidianilina |
| DSDA | Dianhídrido 3,3',4,4'-difenilsulfon tetracarboxílico |
| TMBPS | Diamina 3,3',5,5'-tetrametil bis[4-(4-aminofenoxi) fenil]sulfona |
| MDA | 4,4' - Diaminodifenilmetano |
| m-PDA | m-Fenilendiamina |
| TrmPD | 2, 4, 6-Trimetil- <i>m</i> -fenilendiamina |
| PDA | Fenilendiamina |
| BZD | Bencidina |
| T _{Des} | Temperatura de descomposición |
| T _{eb} | Temperatura de ebullición |
| T _{fus} | Temperatura de fusión |
| T _g | Temperatura de transición vítrea |
| t _{ind} | Tiempo de inducción |
| E _a | Energía de activación |
| BGA | Benzoguanamina |
| PM | Peso molecular del monómero |
| PI | Poli(imida) |
| PAI | Poli(amida-imida) |
| PAA | Poli(ácido ámico) |
| DMSO | Dimetilsulfóxido |
| DMF | Dimetilformamida |
| DMAc | Dimetilacetamida |
| NMP | n-metil-pirrolidona |
| THF | Tetrahidrofurano |
| DMI | 1,3-Dimetil-2-imidazolidinona |
| FTIR | Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier |
| DSC | Calorimetría Diferencial de Barrido |
| TGA | Análisis termogravimétrico |
| GPC | Cromatografía de permeación en gel |
| dLg ⁻¹ | Decilitro por gramo |
| MHz | Megahertz |

Resumen

El uso de fuentes alternas de energía, como las microondas y el ultrasonido, han encontrado un campo de aplicación amplio en la síntesis de polímeros, particularmente es de destacar la utilización de la irradiación con microondas en la síntesis de poli(imidas). Las poli(imidas) pertenecen a un grupo de polímeros de alta especialidad conocidos como plásticos de ingeniería, se caracterizan por poseer buenas propiedades: termo-oxidativas, mecánicas y una alta resistencia ante ácidos y bases diluidos. La reducción de los tiempos de polimerización en las reacciones de obtención de poli(imidas) a partir de dianhídridos y diaminas aromáticas bajo la acción de las microondas ha traído a la par una reducción en el consumo de energía, comparada con la energía utilizada en la activación de este mismo tipo de reacciones por medios convencionales.

El éxito de la aplicación de las microondas como fuente alterna de energía en la activación de reacciones ha generado la observación de fenómenos muy interesantes que a su vez han llevado al surgimiento de dos preguntas que ha atraído poderosamente la atención de la comunidad científica, estas cuestiones son: ¿existe un efecto específico de las microondas sobre las especies reaccionantes?, ¿este efecto es de tipo no térmico?

Con estas cuestiones en mente, en este trabajo se llevó a cabo un diseño de experimentos orientado a aportar evidencia experimental sobre la existencia de efectos específicos de las microondas en un sistema reaccionante formado por un dianhídrido y una diamina aromáticos, en un medio transparente a este tipo de radiación. El análisis de los datos cinéticos experimentales permitió el cálculo de las constantes de rapidez de la reacción y el cálculo de las energías de activación. La reducción en el parámetro de la energía de activación observado es una evidencia de la presencia de efectos no térmicos de las microondas en el sistema estudiado.

En este trabajo también se estudia de manera comparativa la cinética de la reacción de poli(imidación) de la macromolécula BPADA-BAPP activada mediante irradiación con microondas, ultrasonido y de manera convencional. Con base en los datos experimentales obtenidos se eligió a la irradiación con microondas como el método para llevar a cabo la síntesis y caracterización de otras ocho poli(imidas) producto de la combinación de tres dianhídridos y tres diaminas aromáticas. Los polímeros sintetizados presentan buenas propiedades térmicas y de viscosidad intrínseca, densidad y solubilidad. Estas propiedades son comparables con las propiedades reportadas en la literatura para poli(imidas) similares.

Otro aspecto que cubre esta investigación es el referente al efecto difusional, de las cadenas poliméricas, sobre la constante de rapidez de la reacción en un sistema altamente viscoso bajo irradiación con microondas. Mediante el estudio de la constante de rapidez difusiva se determinó que a altas conversiones el sistema está controlado por la difusión de las cadenas poliméricas en el sistema más que por la reactividad de los grupos terminales y su concentración.

Abstract

The use of alternative sources of energy as microwaves and ultrasound has found an important research field in polymer synthesis. Particularly, the use of microwave energy for the preparation of polyimides has had great acceptance. Polyimides (PI)s are classified as engineering plastics, since they have high thermal and oxidative stability, good mechanical properties and excellent chemical resistance. The implementation of microwave and ultrasound as sources of energy for the polycondensation reaction of polyimides reduce the polymerization times and save energy in comparison with the same reaction activated by conventional heating.

Microwaves have demonstrated to enhance the reaction rate in polycondensation reactions, but the reasons for this phenomenon are still not clear. Thus, there are two important questions unsolved among microwave community research: Is there a microwave specific effect?, It is non thermal?

With these two questions in mind, an experimental design was made to provide evidence about non-thermal effects on our reaction system in a low microwave absorbing solvent. Constant rate of reaction and activation energy were calculated by means of the analysis of experimental kinetic data. An observed decrement in the activation energy is the evidence about the presence of non thermal effects in the PIs reaction systems studied.

In this work, the kinetic of polymerization reaction of polyimide BPADA-BAPP under microwave irradiation, ultrasound irradiation and conventional heating techniques was studied. According to the experimental results obtained in this synthesis, microwave activation was selected as technique for the preparation of other eight polyimides. Macromolecules obtained presents good, thermal properties, intrinsic viscosity, density and solubility. These properties are comparable with the properties that show similar polyimides reported in the literature.

The diffusional effect on the rate constant of the reaction activated under microwave irradiation is also studied. It was found that at high conversion, reaction rate not only depends on the inherent reactivity and concentration of the reactive groups in the system, it also depends on the diffusion of chains and how they can approach to each other to a certain distance and react.

INTRODUCCIÓN

La demanda mundial en el uso de recursos naturales utilizados como una fuente de energía va en aumento con el transcurso de los años, sin embargo, estos recursos se agotan sistemáticamente obligando a las nuevas generaciones de investigadores a enfocar sus esfuerzos en la búsqueda de procedimientos que permitan el mejoramiento de los aspectos involucrados en los procesos de transformación de materiales en productos útiles para el consumo humano. De este modo, los esfuerzos de la comunidad científica están enfocados en satisfacer las necesidades energéticas tomando en cuenta la parte económica, la parte social, y la parte referente al medio ambiente.

Actualmente existe una preocupación por diseñar procesos y productos químicos que puedan reducir o eliminar el uso y la generación de sustancias dañinas al medio ambiente. El diseño de nuevos procesos que toman en cuenta los puntos antes mencionados se conoce como Química Verde. El desarrollo de un proceso de síntesis que evite incrementar la rapidez de reacción mediante calentamiento, controlar la reactividad a través de enfriamiento, purificar los productos a través de destilación, cristalización o ultracentrifugación; significa un ahorro potencial de energía.

Durante los últimos 20 años la aplicación de la irradiación con microondas y ultrasonido como fuentes de energía alternas en las reacciones químicas se ha incrementado notablemente. Estas dos técnicas, no solo permiten ahorrar energía sino reducir los tiempos de reacción, simplificar las condiciones experimentales e incluso en algunos casos aumentar la efectividad de la catálisis. En la química asistida con microondas, ahora es posible el utilizar equipo comercial para controlar el calentamiento dieléctrico y mejorar la seguridad y reproducibilidad. El uso de las microondas permite un rápido calentamiento del sistema reaccionante evitando la necesidad de tiempos prolongados de residencia a altas temperaturas. La investigación en el uso de las microondas como fuente de energía está enfocada también a brindar apoyo a otras técnicas verdes, como la síntesis química libre de disolventes o la síntesis química, mediante la utilización de catalizadores o soportes de reacción reciclables. Por otra parte, la irradiación con

ultrasonido, conocida como sonoquímica o mecanoquímica, se refiere al uso de ondas de sonido a alta frecuencia para promover las reacciones químicas. Las ondas de sonido pueden provocar efectos análogos a un sistema de agitación a alta velocidad que puede mejorar la eficiencia de las reacciones químicas. Hoy en día existen muchos ejemplos de reacciones químicas en las cuales la utilización de la irradiación con ultrasonido ha incrementado el rendimiento y reducido el tiempo de reacción en comparación con el mismo proceso activado mediante fuentes de energía convencionales.

En el área de los polímeros también existe un gran interés por la aplicación de los principios de la Química Verde en la síntesis de nuevos materiales. Es de destacarse la implementación de la síntesis asistida con microondas en la obtención de los plásticos de alto desempeño como poliésteres, poliamidas y policarbonatos. Otra clase de polímeros de alto desempeño en los cuales la activación con microondas está experimentando un gran auge son las poli(imidas). Las poli(imidas) son uno de los mejores plásticos de ingeniería ya que poseen muy buena resistencia termo-oxidativa, buenas propiedades mecánicas y excelente resistencia a ácidos y bases. Este tipo de polímeros se sintetizan de manera tradicional mediante una polimerización en dos pasos, en la cual el primer paso consiste en la formación de un compuesto de alto peso molecular, conocido como poli(ácido ámico) PAA. Este precursor es sometido a una segunda etapa en la cual se lleva a cabo la formación de la poli(imida) como tal. Todo el proceso anterior toma un tiempo no menor a 32 horas, lo cual genera a su vez un alto consumo energético.

En este trabajo se aborda el estudio de la reacción de policondensación de dianhídridos y diaminas aromáticas mediante la activación del sistema reaccionante con dos fuentes alternas de energía como lo son la irradiación con microondas (MO) y ultrasonido (US). El estudio está centrado en la combinación de tres dianhídridos y tres diaminas aromáticas previamente seleccionadas. En la primera parte, se sintetizó la poli(imida) BPADA-BAPP a partir del anhídrido 4,4'-(4,4'-isopropilidendifenoxi)diftálico (BPADA) y la diamina 2,2'-Bis[4(4-aminofenoxi)fenil]propano (BAPP) mediante irradiación con microondas y

ultrasonido. La macromolécula obtenida se caracterizó y comparó con la misma poli(imida) sintetizada mediante la activación de la reacción de policondensación con el método de calentamiento convencional. Con base en los resultados obtenidos en esta síntesis se procedió a la obtención por medio de activación por microondas y caracterización de ocho poli(imidas), ver estructuras en la página 39. En una segunda parte de este trabajo se estudió un fenómeno que ha interesado a la comunidad científica y que tiene que ver con la presencia de efectos específicos de la activación de reacciones con microondas. En este caso se estudió la presencia de efectos no térmicos en la reacción de formación de poli(ácido ámico) 6FDA-BAPHF a partir del anhídrido 4,4' (hexafluoroisopropil) diftálico (6FDA) y la diamina 2,2'-Bis[4(4-aminofenoxi)fenil]hexafluoropropano (BAPHF) cuando se utiliza un medio de reacción, como lo es el p-dioxano, casi transparente al efecto de las microondas. Para probar la presencia de un efecto no térmico de las microondas y el ultrasonido se estudió, la cinética de la reacción de obtención del poli(ácido ámico) PAA, polímero precursor de la poli(imida). Se calcularon y compararon las energías de activación E_a para las reacciones activadas por microondas (MO), ultrasonido (US) y calentamiento convencional (CC). Del mismo modo, se determinó el efecto de las fuentes alternas de activación, MO y US, sobre los tiempos de inducción de las mismas reacciones para el sistema 6FDA-BAPHF. Con base en los análisis cinético y termodinámico de los resultados experimentales obtenidos se pudo discutir la existencia de efectos no térmicos producidos por la acción de las radiaciones MO y US sobre los reactivos y la manera como estos se combinan para formar un complejo activado que requiere de menos energía para formarse en un tiempo de reacción muy corto.

Por último, en una tercera parte del trabajo de tesis, se estudió el efecto difusivo sobre la rapidez de la reacción de policondensación de la poli(imida) BPDA-ODA, a partir del dianhídrido bencentetracarboxílico (BPDA) y la diamina oxidianilina (ODA), activada con microondas, ya que el sistema es altamente viscoso cuando la conversión es alta.

OBJETIVO GENERAL

Obtener poli(imidas) aromáticas de tipo AA-BB por medio de una reacción activada por microondas, ultrasonido y calentamiento convencional. Estudiar la cinética de estas reacciones y los efectos no térmicos producidos durante la activación por microondas.

OBJETIVOS PARTICULARES

- 1) Llevar a cabo la síntesis de diferentes poli(imidas) mediante una reacción activada por microondas y ultrasonido a partir de 3 dianhídridos aromáticos y tres diaminas aromáticas:
 - 4,4'-Bis(4-aminofenoxi)bifenil (BAPB)
 - 2,2'-Bis[4(4-aminofenoxi)fenil]propano(BAPP)
 - 2,2'-Bis[4(4-aminofenoxi)fenil]hexafluoropropano(BAPHF)
 - Anhídrido 4,4' oxidiftálico (ODPA)
 - Anhídrido 4,4'-(4,4'-isopropilidendifenoxi) diftálico (BPADA)
 - Anhídrido 4,4' (hexafluoroisopropil) diftálico (6FDA)
- 2) Caracterización de los productos poliméricos obtenidos por medio de las técnicas FTIR, densidad, calorimetría y viscosidad intrínseca.
- 3) Estudiar de manera comparativa la cinética de la reacción de formación del poli(ácido ámico) precursor de la poli(imida) 6FDA-BAPHF a través de los valores de las constantes de rapidez de la reacción (k_{MO} , k_{US} , k_{CC}) y de las respectivas energías de activación (E_{MO} , E_{US} , E_{CC}) activando la reacción de policondensación mediante irradiación con microondas, ultrasonido y calentamiento convencional.
- 4) Identificar la presencia de efectos no térmicos o específicos de las microondas en el sistema 6FDA-BAPHF, aplicando los principios termodinámicos y cinéticos.
- 5) Estudiar el efecto de la constante difusional k_D en la rapidez de reacción del sistema polimérico BPDA-ODA activado mediante irradiación con microondas.

ANTECEDENTES

a) Microondas como fuente de activación en las reacciones químicas

Una de las primeras aplicaciones registradas del uso de la energía de las microondas en síntesis orgánica fue reportada para la polimerización en emulsión de acrilato de butilo, ácido acrílico y ácido metacrílico utilizando como fuente de energía una radiación pulsada electromagnética¹. Desde la publicación de este trabajo en el año 1986 por Gedye² y Giguere¹, hasta años recientes la popularidad del uso de las microondas como fuente de activación para reacciones químicas ha tenido un gran auge. La cantidad de trabajos publicados en este campo alcanzó un número mayor a 3000 publicaciones, a mediados del 2008, y la tendencia es que continúe su incremento en el futuro.

El uso reciente de la energía de las microondas como un método amigable con el medioambiente ofrece beneficios importantes sobre métodos de síntesis convencionales tales como: rapidez, selectividad dirigida, reducción del consumo energético, bajo costo, reducción de desechos contaminantes al medio ambiente, operaciones seguras; además del potencial para ser utilizado para la producción comercial a gran escala. Así, este método de calentamiento, limpio y barato, ofrece resultados con altos rendimientos, tiempos cortos de reacción, seguridad y reproducibilidad³⁻⁶.

Se han realizado estudios importantes usando los efectos del calentamiento dieléctrico, los cuales incluyen: síntesis orgánica⁷⁻¹⁰, extracción de productos naturales de plantas¹¹⁻¹², síntesis de nanopartículas¹³⁻¹⁴, liberación de medicamentos¹⁵, preparación de polímeros con propiedades farmacéuticas y biológicas¹⁶⁻¹⁷, polímeros ramificados¹⁸⁻¹⁹, degradación de polímeros naturales²⁰ y cerámicos²¹. Esta técnica también ha sido utilizada en la obtención de polímeros con gran importancia comercial. Por ejemplo, Erdmenger et al²², reportaron la obtención de poliestireno, mediante la utilización de la síntesis asistida por microondas, sin la utilización de ningún iniciador de reacción de polimerización a

temperatura media, 150 °C, con pesos moleculares entre 6000-46000 g/mol y polidispersidades entre 1.4-1.9.

Nagahata et al²³ llevaron a cabo un estudio para la síntesis de poli(ácido láctico), PLA, por policondensación directa del ácido láctico a un tiempo entre 60-300 minutos con un peso molecular entre 6400-15000 g/mol, este peso molecular alcanzado durante la irradiación de la reacción con microondas es superior al peso molecular de 2300-8600 g/mol obtenido en el mismo tiempo de polimerización para la reacción activada por calentamiento conductivo. Por su parte Pandey et al²⁴, también incursionaron en el estudio de la polimerización de esta macromolécula mediante la adición de un catalizador como el octanoato de estaño, llegando a la obtención de polímeros con pesos moleculares de 30×10^3 g/mol en solo dos horas de reacción comparadas con las 28-48 horas necesarias para obtener el mismo polímero mediante calentamiento convencional.

Otra técnica que merece especial atención es la aplicación de la activación por microondas a la denominada química click. Este término es aplicado a una reacción con las siguientes características: la reacción debe ser modular, de amplio alcance, generar altos rendimientos, generar subproductos inofensivos que sean removidos por métodos no cromatográficos y ser estereoespecífica²⁵. Desde su introducción en el 2002, las reacciones click han encontrado muchas aplicaciones, entre las que se incluyen la síntesis de polímeros, por lo cual la aplicación de la síntesis asistida por microondas en la obtención de polímeros biodegradables, por medio de reacciones click, presenta un futuro muy prometedor²⁶⁻²⁷.

b) Ultrasonido como fuente de activación en las reacciones químicas

Otra técnica que también ha tenido mucho éxito en la síntesis orgánica es la activación de reacciones por medio del ultrasonido.

El ultrasonido comprende ondas con frecuencias en un intervalo entre 0.001 y 107 MHz. Cuando estas ondas se propagan a través de un medio, como el agua, se llevan a cabo procesos físicos y químicos que proveen una nueva ruta para las reacciones químicas²⁸.

El uso de esta técnica al igual que las microondas genera productos con altos rendimientos y tiempos cortos de reacción²⁹⁻³⁰. Por lo cual ha sido utilizada para la síntesis de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos como poli(acrilamida)-y zirconio-fosfato³¹, compuestos intermedios para su uso en síntesis orgánica (isoxazoles)³², polimerización de metil metacrilato por emulsión³³, y materiales poliméricos como la polimerización de la ϵ -caprolactama a poli(amida 6) en apenas 5-15 minutos a una temperatura de reacción de 70-110 °C³⁴⁻³⁵.

El ultrasonido también se utiliza para mejorar las propiedades de los polímeros, como la conductividad de la poli(anilina)³⁶, la degradación de polisacáridos³⁷, poli(metil metacrilato)³⁸, además de mejorar la transferencia de masa en sistemas gas-líquido ($N_2 - H_2O$)³⁹ y sólido-líquido ($N_2S - C_6H_6 - CH_2Cl$)⁴⁰.

GENERALIDADES

1) Microondas

La utilización de la energía de las microondas se dio desde principios de los años 40s, para detectar y situar objetos, con equipos de radar.

Las microondas son ondas electromagnéticas con longitudes de onda entre 1 mm y 1 m, y frecuencias entre 300 Mz y 300 GHz localizándose en la región entre el infrarrojo y las ondas de radio en el espectro electromagnético. Las telecomunicaciones y el radar ocupan muchas de las frecuencias de esta banda en dicha región. Para evitar interferencia con estos sistemas los hornos de microondas convencionales e industriales operan a una frecuencia de 2.45 GHz⁴¹, este campo oscila 4.9×10^9 veces por segundo. La energía cuántica implicada en esta frecuencia se puede calcular mediante la ley de Planck como $E = h \cdot \nu$, generando un valor de 0.3 cal/mol.

El calentamiento por medio de la utilización de las microondas puede seguir dos caminos, polarización bipolar o conducción.

1.1) Polarización bipolar

Cuando una molécula bipolar se somete a un campo electromagnético, como el que poseen las microondas, los dipolos tienden a alinearse, por rotación, con dicho campo. En los líquidos, la presencia de moléculas vecinas muy cercanas detiene esta alineación de manera instantánea. En la región de las microondas la frecuencia de la irradiación es lo suficientemente baja para que los dipolos tengan tiempo para responder al campo eléctrico alternante y así rotar. Sin embargo, la frecuencia no es lo suficientemente alta para que la rotación siga el campo de manera precisa. Esto genera una diferencia de fase entre la orientación del campo eléctrico y la del dipolo. Esta diferencia de fase provoca que se pierda energía por fricción molecular y colisiones dando origen al calentamiento dieléctrico.

1.2) Conducción

Si se irradia una disolución que contiene iones, estos iones pueden moverse a través de la disolución bajo influencia del campo eléctrico aplicado, como resultado de este comportamiento se presenta un gasto de energía debido al incremento en la frecuencia de colisiones entre moléculas, convirtiendo la energía cinética en calor. Este mecanismo predomina cuando la mezcla sometida a irradiación contiene iones en solución⁴².

La aceleración de las reacciones químicas por su exposición a las microondas es el resultado de la interacción entre el material y el campo electromagnético. Para que se lleve a cabo el calentamiento por microondas la sustancia debe poseer un momento dipolo alto. Por lo cual, el calentamiento por microondas es directamente dependiente de las propiedades dieléctricas de la sustancia, es decir, la pérdida dieléctrica ϵ'' y la constante dieléctrica ϵ' .

La habilidad del material para convertir la energía electromagnética en energía calorífica a una frecuencia y temperatura dadas se expresa mediante el término que se conoce como factor δ y que usualmente tiene la forma de una tangente, ecuación 1:

$$\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon' \dots\dots\dots(1)$$

donde

ϵ' la constante dieléctrica, ϵ'' la pérdida dieléctrica.

La pérdida dieléctrica ϵ'' mide la eficiencia con la cual se genera calor a partir de la radiación electromagnética, mientras que la constante dieléctrica ϵ' , proporciona una idea de la habilidad de una molécula para ser polarizada por un campo eléctrico⁴³. Un valor alto del factor δ , expresado en forma de su tangente, es decir, $\tan \delta$ indica una gran susceptibilidad a la energía de las microondas. El factor $\tan \delta$ es proporcional a la polarizabilidad y a la conductividad eléctrica del medio de reacción cuando se utilizan disolventes polares y iónicamente conductivos en reacciones asistidas por microondas. Por otro lado, la rapidez del incremento de la

temperatura es función de: $\tan \delta$, la capacidad calorífica específica, la emisividad, la geometría, el volumen de la mezcla de reacción y la fuerza del campo aplicado.

Tabla 1. Constante dieléctrica ϵ' , pérdida dieléctrica ϵ'' , $\tan \delta$ para distintos disolventes.

| Disolvente | ϵ' | ϵ'' | $\tan \delta$ |
|------------------|-------------|--------------|---------------|
| Etanol | 24.3 | 22.9 | 0.941 |
| DMSO | 45.0 | 37.1 | 0.825 |
| DMF | 37.7 | 6.07 | 0.161 |
| Agua | 80.4 | 9.89 | 0.123 |
| Acetonitrilo | 37.5 | 2.32 | 0.062 |
| Acetato de etilo | 6.0 | 0.354 | 0.059 |
| THF | 7.4 | 0.348 | 0.047 |
| Diclorometano | 9.1 | 0.382 | 0.042 |
| Tolueno | 2.4 | 0.096 | 0.040 |
| Hexano | 1.9 | 0.038 | 0.020 |

Datos tomados de la referencia 43.

1.3) Disolventes utilizados en la síntesis activada con microondas

Dado que la habilidad de una molécula para acoplarse con la radiación por microondas es función de su polarizabilidad, es decir, esta en función de su momento dipolo, únicamente moléculas polares interactúan con la energía de las microondas. Como una guía, compuestos con valores de factores de disipación δ de medios a elevados como: dimetilsulfóxido (DMSO), N,N-dimetilformamida (DMF), acetonitrilo, CH_2Cl_2 , etanol, acetona, ácido acético y agua, tienden a calentarse rápidamente bajo irradiación por microondas. Por otro lado, moléculas no polares como dietil éter, tetracloruro de carbono, benceno y tolueno, así como sustancias con una alta cristalinidad son inactivas a las microondas o absorben muy poco de esta radiación, tabla 1. De este modo, en una mezcla que contenga un disolvente polar y un disolvente no polar, las moléculas polares pueden absorber energía de las microondas, mientras que la sustancia no polar no lo hace.

1.4) Dispositivos generadores de microondas (hornos)

En la actualidad existen dos tipos de hornos utilizados en la síntesis asistida por microondas: los multimodales y los monomodales.

1.4.1 Hornos multimodales

El aparato utilizado mas generalmente es el reactor multimodal, identificado comúnmente como un horno convencional. Este tipo de aparatos, cuya potencia se encuentra entre los 100 – 1200 watts, se caracterizan por una distribución no homogénea del campo eléctrico. En este dispositivo, la radiación creada por el magnetrón es dirigida a través de una guía de ondas y distribuida mecánicamente en un volumen amplio (cavidad del horno de microondas). En la cavidad la radiación es homogéneamente distribuida evitando la formación de ondas estacionarias. Los hornos multimodales tienen las siguientes limitaciones:

- La distribución del campo eléctrico dentro de la cavidad es resultado de múltiples reflexiones de las microondas en las paredes del reactor, así como del envase de reacción por lo cual es heterogéneo.
- Existen complicaciones para medir la temperatura de manera adecuada.
- La potencia está limitada.

Varios autores han sugerido algunas modificaciones a este tipo de hornos. Entre las modificaciones propuestas se sugieren la colocación de condensadores en la parte superior del horno o envases con condensadores fijos⁴⁴.

1.4.2 Hornos monomodales.

En un horno monomodal las dimensiones de la guía de onda están especialmente diseñadas para permitir solamente un modo de propagación o resonancia. Esto permite obtener una distribución homogénea del campo eléctrico en la cavidad y

con ello un mejor calentamiento de la mezcla de reacción. Estos dispositivos pueden ser utilizados con una potencia menor y un menor consumo de energía.

La principal diferencia entre los dos tipos de hornos es que mientras en las cavidades multimodales se pueden irradiar varias muestras de reacción simultáneamente, los sistemas monomodales generalmente se limitan a una sola muestra, a un tiempo.

2) Ultrasonido

Los efectos químicos producidos por el ultrasonido son derivados de la creación, expansión y destrucción de burbujas pequeñas que aparecen cuando un líquido está siendo irradiado por medio de ultrasonido. Durante la fase de expansión de la burbuja los gases y moléculas volátiles del disolvente se difunden dentro de la burbuja, se conoce que este proceso es relativamente lento y la superficie del área o pared de la burbuja disponible para el transporte de masa es alto. Por otro lado, durante la fase de compresión de la burbuja, conocida como colapso, el material del interior de la burbuja se difunde afuera de la misma. Dado que el colapso de la burbuja es relativamente rápido y que hay una superficie muy pequeña para el transporte de masa; la cantidad de material que se difunde fuera de la burbuja es siempre la que se difunde dentro de ella⁴⁵. Las burbujas crecen entre 50-100 μm de tamaño antes de colapsar explosivamente como una onda de sonido que se propaga a través del fluido. El colapso de las burbujas genera condiciones extremas dentro del núcleo de la burbuja resultando en temperaturas y presiones muy elevadas en puntos definidos dentro del líquido, este fenómeno se llama cavitación⁴⁶. La temperatura de cavitación varía en un intervalo de entre 4500-5500 $^{\circ}\text{C}$. Aunque el intervalo de temperaturas obtenidas experimentalmente va desde los 1023 a 6273 $^{\circ}\text{C}$ dependiendo de la técnica usada y de las condiciones del experimento⁴⁷. Estas condiciones tan extremas de presión (> 500 bar) y temperatura duran solo unos microsegundos, sin embargo, la región del líquido alrededor de la burbuja también posee altos gradientes de temperatura, presión y esfuerzo. El movimiento del fluido alrededor de las burbujas es muy rápido, dando

como resultado un muy eficiente efecto de mezclado y la formación de chorros de líquido debido al choque de las ondas emitidas después del colapso final⁴⁸.

3) Poli(imidas)

Actualmente existe un gran interés por el desarrollo de polímeros que puedan ser utilizados como materiales de alto desempeño. Dentro de estos polímeros, las poli(imidas) han atraído poderosamente la atención. Estos materiales poliméricos presentan alta estabilidad térmica y oxidativa, buenas propiedades mecánicas y excelente resistencia química a ácidos y bases diluidas, además de exhibir una alta permeabilidad y selectividad hacia varios pares de gases⁴⁹⁻⁵².

La figura 1, presenta una estructura general de las poli(imidas), aquí, R₁ y R₂, se refieren al dianhídrido y a la diamina en la parte media de la cadena polimérica.

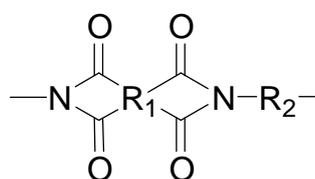


Figura 1. Estructura general de las poli(imidas)

La estabilidad de las poli(imidas) depende del anillo aromático en la cadena polimérica de la imida. Desafortunadamente la aromaticidad de la macromolécula trae consigo asociaciones intermoleculares e impacta en la flexibilidad de las cadenas en la poli(imida). Esta es la razón por la cual el procesar una poli(imida) en estado fundido se vuelve una tarea sumamente complicada. Para superar estos problemas se han adoptado medidas para mejorar la flexibilidad de las cadenas poliméricas mediante la incorporación de ligaduras asimétricas, no coplanares y flexibles entre los anillos aromáticos o la inclusión de grupos pendientes en la unidad repetitiva⁵³⁻⁵⁸. Por ello, mejorar la flexibilidad de las cadenas poliméricas conlleva a una mejora en las condiciones de procesamiento, desafortunadamente,

mejorar la procesabilidad y la solubilidad en el último de los casos ocurre a expensas de las propiedades mecánicas y de la estabilidad térmica.

El lograr obtener polímeros estables y procesables, sin sacrificar las propiedades antes referidas resulta un esfuerzo continuo. La incorporación de unidades heterocíclicas, en la cadena polimérica lleva a una mejora sustancial en propiedades térmicas, como la temperatura de transición vítrea (T_g). Estructuras como el 1,3,4-oxadiazol proveen un ángulo de 134° en la unidad repetitiva, extendiendo la estructura para formar macromoléculas más rígidas⁵⁹⁻⁶¹. Por otro lado ligaduras aril-éter son los primeros candidatos como unidades flexibles que dotan a las poli(imidas) con buenos atributos de solubilidad y mejoran su dureza. Un buen balance entre las propiedades que brindan los grupos antes referidos resulta de la unión de grupos que aumenten las propiedades térmicas de la cadena polimérica, por ejemplo el 1,3,4-oxadiazol, y ligaduras aril-éter⁶².

El procedimiento típico para preparar poli(imidas) consiste en la policondensación de un dianhídrido con una diamina aromática. En el mercado están disponibles numerosos monómeros de estos compuestos, haciendo posible que sus combinaciones pueden originar diversas poli(imidas) con un gran potencial para su uso como materiales de alto desempeño. La reacción involucra uno o dos pasos. El proceso en un paso es el menos utilizado debido a las dificultades que implica remover el disolvente de la mezcla de reacción una vez que el proceso de polimerización ha concluido. En la mayoría de las policondensaciones no es posible la obtención directa de poli(imidas) aromáticas de alto peso molecular en una polimerización de un solo paso ya que las macromoléculas son insolubles e infusibles y las cadenas de polímero se precipitan en el medio de reacción antes de alcanzar altos pesos moleculares, por lo cual la polimerización se da en dos pasos⁶³. El primer paso es una reacción de amidación realizada en un disolvente aprótico polar, tal como la N,N-dimetilacetamida (DMAc), para preparar un polímero precursor soluble, poli(ácido ámico), PAA, de elevado peso molecular⁶⁴. El PAA se mantiene en solución durante la reacción de amidación mediante temperaturas medias no mayores a 70°C y no más bajas de 30°C para mantener

la extensión de la ciclación al mínimo. El PAA es propenso a la ruptura hidrolítica y tiene relativamente poca estabilidad para su almacenaje a menos de que se mantenga en un ambiente seco durante este proceso. El procesamiento del polímero puede realizarse antes del segundo paso.

El segundo paso tiene como fin la preparación de la poli(imida) por dos mecanismos:

- Imidación térmica
- Imidación química

3.1) Polimerización de poli(imidas) en dos pasos

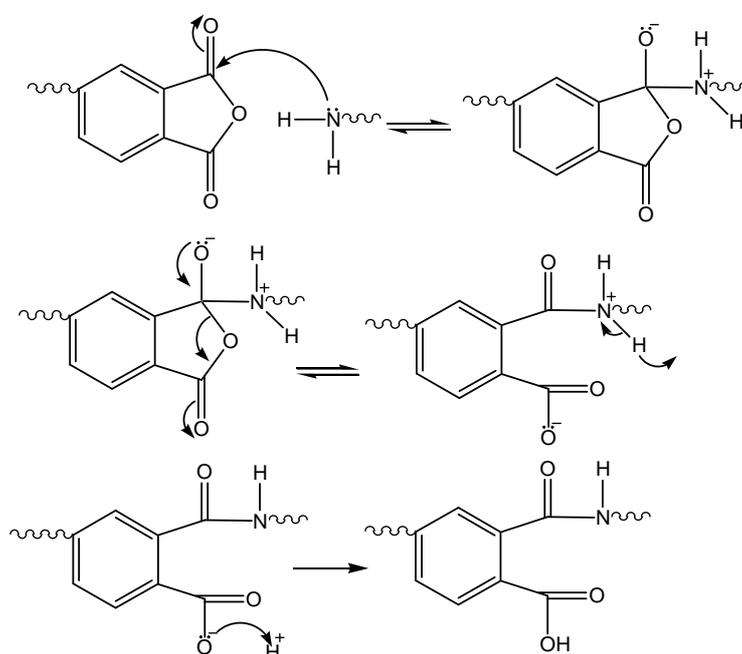
3.1.1) Formación del poli(ácido ámico)

La ruta principal de formación de una poli(imida) se da mediante la reacción entre un dianhídrido y una diamina en un medio polar.

Como se mencionó anteriormente, en una primera etapa se da la formación del poli(ácido ámico) PAA. El mecanismo de reacción por el cual se forma este compuesto involucra un ataque nucleofílico del grupo amino sobre un átomo de carbono del grupo carbonilo del dianhídrido, para posteriormente abrir el anillo del compuesto antes mencionado y formar el PAA, Esquema 1. En este tipo de proceso el valor en la constante de rapidez de la reacción es mucho más grande que el valor de la reacción inversa. La reacción, en disolventes polares es una reacción de segundo orden, mientras que la reacción en el sentido inverso es de primer orden. Como un ejemplo puede citarse la reacción de poliamidación de la 4,4'-metilendianilina más anhídrido ftálico en ácido acético glacial a 140 °C. En esta reacción la constante de rapidez de la reacción hacia la formación del poli(ácido ámico) fué de 8100 [$\text{l mol}^{-1} \text{min}^{-1}$], mientras que la reacción inversa, es decir, hacia la formación de los monómeros a partir del poli(ácido ámico) fué de 370 [min^{-1}]⁶⁵.

3.1.2) Reactividad de los monómeros en la formación de poli(ácidoámico)

La reacción de formación del poli(ácidoámico) está gobernada por el carácter electrofílico de los grupos carbonilo en la estructura del dianhídrido y el carácter nucleofílico del átomo de nitrógeno en la estructura de la diamina⁶⁶. Los grupos carbonilo en el dianhídrido, situados en posición orto uno con respecto al otro, poseen un fuerte carácter electrotractor que activa a uno con respecto del otro para que se lleve a cabo la reacción.



Esquema1. Formación del Poli(ácidoámico) PAA

El carácter electrofílico de los carbonos de los grupos carbonilos en un dianhídrido puede ser medido en términos de la electroafinidad, la cual, es una medida de la tendencia de una molécula a aceptar un electrón. Para dianhídridos con estructura biftálica, en cuya estructura posean un grupo puente, la electronegatividad se verá fuertemente influenciada por la presencia de dicho grupo. Así grupos puente altamente electroattractores como el SO_2 y $\text{C}=\text{O}$, incrementan el valor de la electronegatividad sustancialmente, mientras que grupos electrodonadores, tales como éteres, disminuyen el mismo.

La reactividad en las diaminas no se encuentra tan bien relacionada con su estructura como en el caso de los dianhídridos, sin embargo, puede relacionarse de manera muy adecuada con su basicidad. Entre mayor es esta propiedad, mas reactiva es la diamina. La estructura de las diaminas parece ejercer una mayor influencia en la reacción que la estructura de los dianhídridos⁶⁷.

3.1.3) Efecto del disolvente en la formación de poli(ácido ámico)

En el proceso de formación de las poli(imidas) el uso de un disolvente que favorezca la reacción tiene un papel muy importante, el empleo de disolventes apróticos polares tales como dimetilformamida(DMF), dimetilacetamida(DMAc), n-metil-pirrolidona(NMP) se ha consolidado con el transcurso del tiempo.

Una de las propiedades más importantes del disolvente es su basicidad, lo cual parece contrastar con el hecho de que a pesar de que se inicia con una mezcla altamente básica, en el proceso de formación de las poli(imidas), se da la formación de un producto ácido, PAA. La fuerte interacción entre el ácido ámico y el disolvente, es el origen del carácter exotérmico de la reacción, y una de sus fuerzas conductoras más importantes. Dado este hecho, es de esperarse que la rapidez de formación del poli(ácido ámico) se incremente conforme aumenta la polaridad del disolvente⁶⁸. Por ejemplo, la rapidez de reacción entre el anhídrido ftálico y la 4-fenoxianilina se incrementa en el siguiente orden para: THF<acetonitrilo<DMAc.

Un fenómeno muy interesante es el que se presenta cuando se utilizan disolventes con carácter ácido, tal como el m-cresol; la reacción se ve favorecida indicando que la reacción de acilación de la amina es catalizada por este ácido. De hecho la reacción es autocatalizada por el producto ácido formado en la misma.

Por otro lado, cuando se utiliza un disolvente como el THF, el ácido ámico formado es un ácido fuerte y actúa como catalizador de la reacción. Mientras que en

disolventes amídicos éste efecto de autocatálisis no se presenta debido a que el protón ácido del poli(ácido ámico) está fuertemente rodeado por el disolvente.

La formación de poli(ácidos ámicos) de bajo peso molecular generalmente se lleva a cabo, cuando se utilizan diaminas básicas débiles en disolventes amídicos bipolares, sin embargo, reacciones de dianhídridos altamente reactivos, como el BTDA, y diaminas básicas débiles tales como la 3,3' y 4,4'diaminodifenilsulfona generan poli(ácidos ámicos) de altos pesos moleculares en disolventes menos polares como el THF. Este resultado se explica en términos de la interacción específica del oxígeno del éter con el hidrógeno de grupo amino, aumentando la basicidad del sistema, aunque éste también podía ser el resultado de la reducción en la rapidez de la reacción inversa, ya que ésta requiere de la extracción de un protón del ácido ámico para generar el grupo carboxilato.

3.1.4) Reacciones paralelas en la formación de poli(ácido ámico)

Es bien conocido el hecho de que el poli(ácido ámico) experimenta degradación hidrolítica aun a temperatura ambiente, esto se debe a que cuando dicho compuesto se encuentra en solución siempre existe la presencia de pequeñas cantidades de grupos anhídridos en la concentración de equilibrio. En presencia de pequeñas cantidades de agua, estos grupos anhídridos tienden a hidrolizarse para formar el grupo ortodicarboxílico, el cual permanece estabilizado como uno de los grupos terminales del poli(ácido ámico) y no sufre un retroceso para formar nuevamente el anhídrido, con lo cual el peso molecular del polímero obtenido es muy reducido⁶⁹.

La presencia de agua como impureza en los monómeros al inicio de la reacción y su formación durante el proceso de imidación, aunque en cantidades muy bajas puede causar una disminución gradual en el peso molecular en un periodo largo de tiempo. Esta es una de las razones por las cuales se recomienda mantener el poli(ácido ámico) en refrigeración cuando se necesite almacenar por largos periodos de tiempo.

La presencia de reacciones paralelas en la formación de poli(imidas) se ve también afectada por la manera en la cual se prepara el polímero. La adición de un exceso en el dianhídrido o la diamina tiene un efecto significativamente diferente. Un exceso en la cantidad de diamina agregada puede compensarse con la cantidad estequiométrica correspondiente de dianhídrido, sin embargo, un exceso de dianhídrido da como resultado una disminución permanente en el peso molecular del polímero. Un exceso de dianhídrido deshidrata al ácido ámico de la imida autohidrolizándose para formar ácido ortodicarboxílico.

Los grupos ácidos ortodicarboxílicos permanecen sin reaccionar a las condiciones de la reacción a las que se obtiene el poli(ácido ámico), por lo cual se prefiere adicionar el dianhídrido a la solución de la diamina, de esta manera existe la seguridad de que la solución reactiva no contiene un exceso de dianhídrido en ningún momento.

3.1.5) Imidación del poli(ácido ámico)

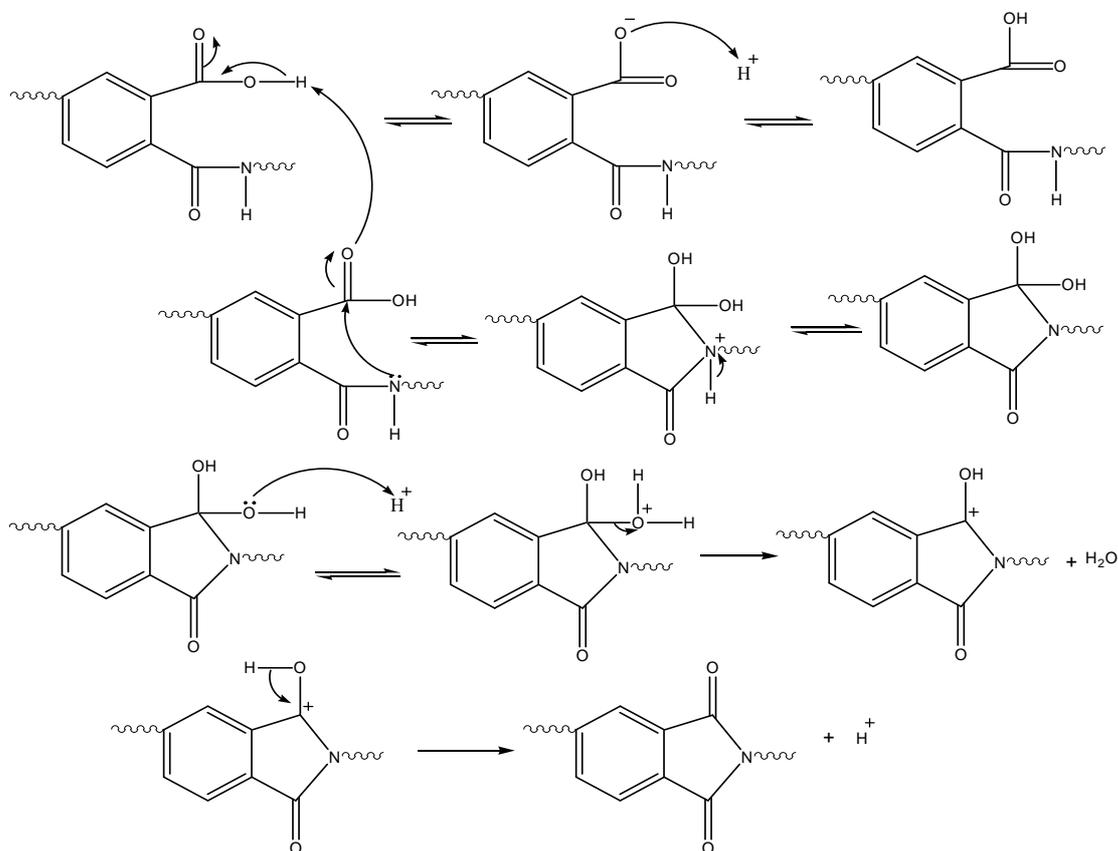
La transformación del poli(ácido ámico) obtenido en el primer paso de formación de las poli(imidas) puede llevarse a cabo en un segundo paso que implica la formación y cierre de un anillo aromático con desprendimiento de dos moléculas de agua, a partir de los siguientes procedimientos:

3.1.5.1) Imidación Térmica.

El PAA puede imidizarse gradualmente, mediante calentamiento a temperaturas tan altas como 250-350 °C dependiendo de la estabilidad y la temperatura de transición vítrea del polímero, así como del tipo de disolvente utilizado⁷⁰.

El mecanismo por el cual procede la reacción se ilustra en el Esquema 2. Cuando una muestra de PAA, en DMAc, se seca a temperatura ambiente, la película resultante puede contener una cantidad sustancial de disolvente (por arriba del 25% en peso, dependiendo de la forma de calentamiento). Por otro lado un

calentamiento muy rápido de la muestra puede provocar la aparición de burbujas en la misma.



Esquema 2. Imidación térmica del PAA.

La presencia de disolvente residual juega un papel muy importante en el proceso de imidación, ya que ésta procede a una mayor rapidez en disolventes amídicos dipolares. Este efecto se ha atribuido al efecto de solvatación que permite que el PAA tome una conformación favorable para la ciclación o bien, que el disolvente ejerza un efecto plastificante el cual incrementa la movilidad de los grupos funcionales reactivos. Las propiedades favorables de los disolventes amídicos también sugieren que su capacidad para aceptar protones puede ser responsable de este efecto específico.

La imidación térmica del PAA es un proceso complejo que aun no ha sido posible describir mediante una expresión cinética simple. Sin embargo, se cree que su comportamiento sigue el comportamiento tradicional de una cinética de reacción de segundo orden. Al inicio, la etapa de imidación procede rápidamente, posteriormente disminuye de manera constante. Keunok et al⁷¹, llevaron a cabo un estudio sobre la imidación térmica de un copoli(ácido ámico - ácido éster) encontrando que por debajo de 160 °C y por arriba de 250 °C la imidación procede de manera lenta, mientras que entre este intervalo de temperaturas, es decir, entre 160-250 °C, procede de manera muy rápida. La rigidez de las cadenas poliméricas se incrementa conforme se incrementa el grado de imidación y desciende marcadamente cuando la temperatura de la reacción se acerca a la temperatura de transición vítrea del polímero⁷². La rapidez de la etapa inicial de imidación se atribuye a una conformación favorable del PAA que le permite cerrar el anillo. Por otro lado, una conformación poco favorable se verá reflejada en una disminución en la rapidez de imidación, ya que las cadenas poliméricas tenderán a reestructurarse a una conformación más favorable antes de cerrar el anillo, tal reestructuración conformacional requiere movimientos rotacionales de las cadenas poliméricas y un fuerte movimiento de las moléculas de disolvente.

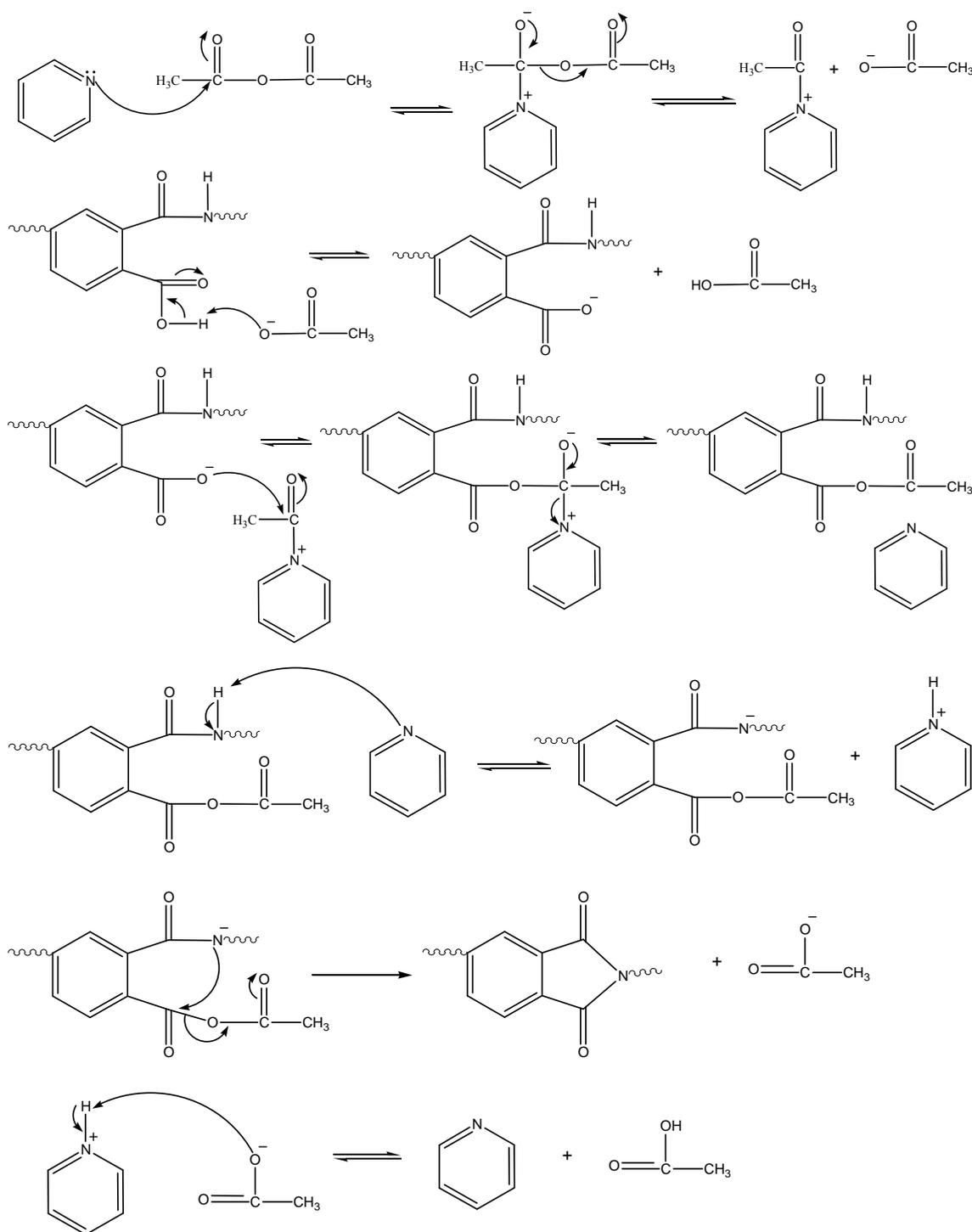
3.1.5.2) Imidación Química.

El segundo procedimiento por el cual puede llevarse a cabo la transformación de poli(ácido ámico), PAA, a poli(imida), es mediante la adición a la solución de PAA de anhídridos de ácidos en disolventes apróticos polares, como agentes deshidratantes, en presencia de aminas terciarias⁷³. Entre los agentes deshidratantes usados con mayor regularidad se encuentran el anhídrido acético, anhídrido propiónico, anhídrido butírico y el anhídrido benzoico entre otros. Por su parte, las principales aminas catalizadoras son: piridina, metilpiridina, lutidina, N-metilmorfolina, trietilaminas, entre otras. Los polímeros de mayor peso molecular generalmente se obtienen cuando se utilizan 2-metil-piridina y la isoquinolina como catalizadores

3.1.5.2.1) Mecanismo de la Imidación Química

Las imidas se forman mezclando de un anhídrido intermediario por acilación del grupo carboxílico del ácido ámico mediante una sustitución nucleofílica intermolecular en el carbonilo del anhídrido por el átomo de nitrógeno de la amida, esquema 3. La ciclación de los ácidos N-fenilftalámicos con anhídrido acético procede sin problemas a temperatura ambiente en dimetilacetamida en presencia de una amina terciaria. La amina actúa por un lado como catalizador y por el otro como un donador. Usando un poco menos que la cantidad estequiométrica de la diamina conduce a completar la reacción, aunque, a una rapidez muy baja.

El uso de trietilamina como catalizador produce exclusivamente imidas normales. Sin embargo, cuando se utilizan aminas menos básicas, como la piridina, se obtiene una mezcla de imidas e isoimidas. Un análisis a detalle indica que la rapidez de formación de las isoimidas en la etapa inicial fue más rápida que la formación de la imida en la misma etapa. Posteriormente la isoimida formada se reestructura para formar una imida⁷⁴. Por otro lado, cuando se utilizan aminas tales como la trietilamina se lleva a cabo la transformación de la isoimida a imida en el proceso de anillación.



Esquema 3. Imidación química del PAA

3.2) Poli(imidas) obtenidas en una policondensación en un solo paso

La obtención de poli(imidas) también es posible en un solo paso, cuando estas son solubles en disolventes orgánicos a las temperaturas de la reacción. Mediante esta técnica se calienta una mezcla estequiométrica de monómeros a la temperatura de ebullición del disolvente en un intervalo de temperatura entre 140-250 °C, bajo estas condiciones la reacción de imidación ocurre rápidamente.

Los disolventes más utilizados son nitrobenceno, benzonitrilo, o-cloronaftaleno, o-diclorobenceno, triclorobenceno y disolventes fenólicos como el m-cresol, en compañía de disolventes apróticos bipolares amidicos⁷⁵⁻⁷⁷.

Por otro lado, se acostumbra utilizar un cosolvente, generalmente tolueno, para formar un azeótropo que permita separar el agua formada en la policondensación, mediante un proceso de destilación. La imidación aún procede mediante un ácido ámico intermediario, el cual es inestable a alta temperatura y rápidamente imidiza. En este proceso, como resultado de la formación de la imida, se desprenden pequeñas cantidades de agua, las cuales rápidamente hidrolizan a algunos grupos anhídridos para formar ácido orto-dicarboxílico⁷⁸. Sin embargo, cuando la temperatura de la reacción alcanza entre 120-160 °C ocurre una transformación de este ácido nuevamente a dianhídrido. En este tipo de proceso el perfil cinético está compuesto por una reacción rápida de segundo orden en la etapa inicial seguida de una reacción lenta de primer orden.

3.3) Cinética de la reacción de formación de poli(imidas)

El estudio cinético de la formación de poli(imidas) envuelve fenómenos fisicoquímicos muy complejos, por lo cual, resulta necesario llevar a cabo varios supuestos y considerar la cinética de la reacción como una policondensación idealizada de una mezcla estequiométrica de dos monómeros bifuncionales, AA y BB. Los fundamentos para considerar la cinética de la reacción de policondensación como un sistema ideal, son los siguientes⁷⁹.

- a) La reactividad de ambos grupos funcionales de un monómero bifuncional es la misma.
- b) La reactividad de estos grupos se mantiene sin importar si uno de los grupos finales del monómero ha reaccionado y el otro no.
- c) La reactividad de un grupo funcional es independiente del tamaño de la molécula a la cual se está uniendo.

Como se ha mencionado anteriormente la reacción de formación de poli(imidas) consta de dos etapas. La formación del poli(ácido ámico) y su posterior imidación con la pérdida de dos moléculas de agua. Dimitrakopoulos et al⁸⁰ proponen la formación y el crecimiento de las cadenas del PAA a partir de un complejo de sal de amina carboxilada entre una molécula de dianhídrido piromelítico (PMDA) y dos moléculas de oxidianilina (ODA), de este modo se consumen dos moléculas diferentes de ODA por cada molécula de dianhídrido y eventualmente se crea una deficiencia de grupos amina en el sistema reaccionante, por lo cual un monómero de PMDA reacciona con un dímero PMDA-ODA para formar un trímero PMDA-ODA-PMDA o con un grupo terminal amina de un monómero de ODA que ya se ha formado en el complejo carboxilado de la amina, Esquema 4.

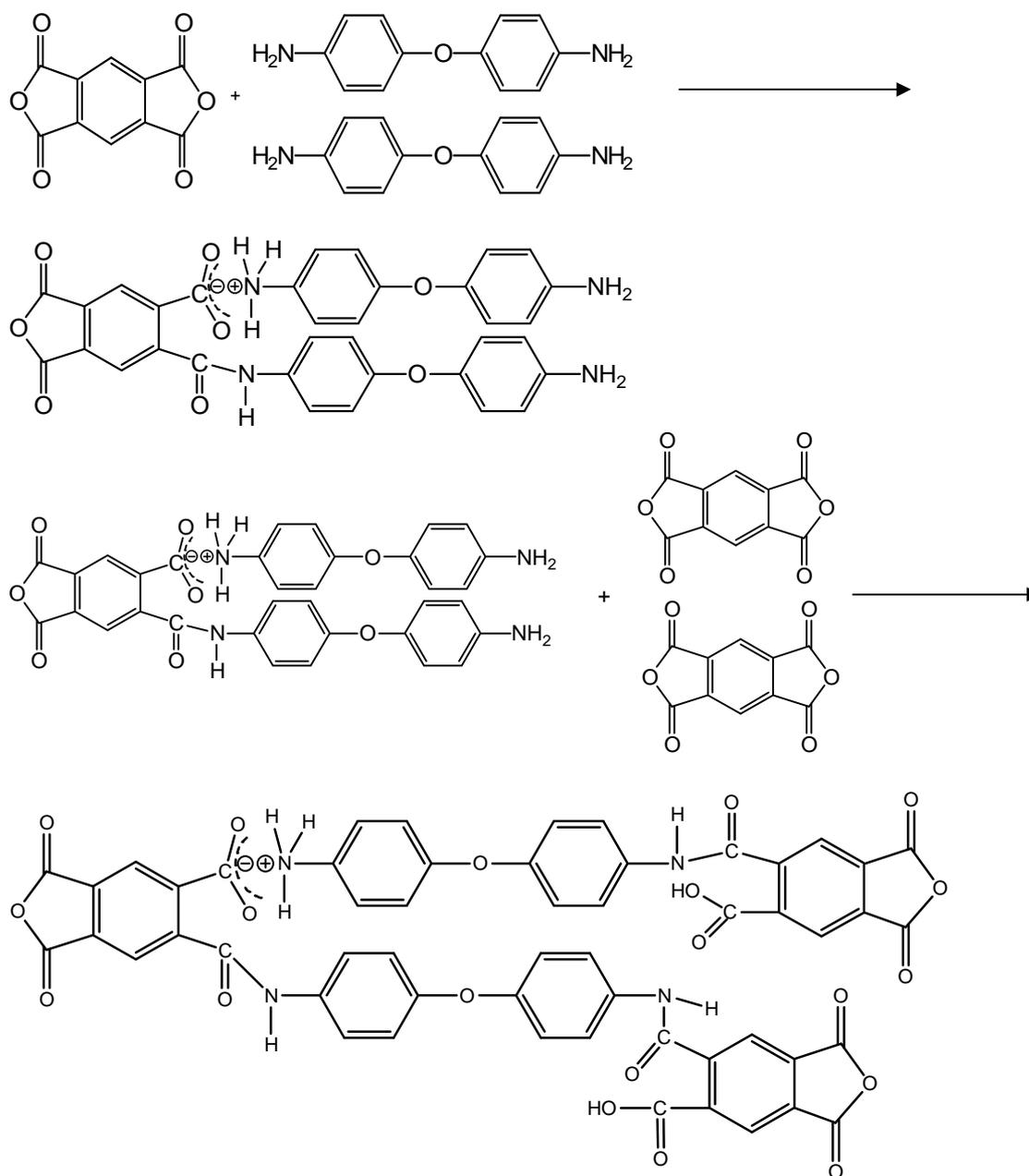
El análisis de los datos cinéticos de la reacción se llevó a cabo a partir de estudios espectroscópicos FTIR de las bandas características de los dianhídridos y su cambio durante el transcurso de la reacción. La conversión fraccional de los reactivos se calculó a partir de la ecuación 2:

$$X_{AN} = \frac{I_{AN}^0 - I_{AN}}{I_{AN}^0} \dots\dots\dots(2)$$

donde

I_{AN}^0 = es la intensidad del pico de la vibración de estiramiento del grupo carbonilo en el dianhídrido al inicio de la reacción.

I_{AN} = es la intensidad del pico de la vibración de estiramiento del grupo carbonilo en el dianhídrido al tiempo t.



Esquema 4. Mecanismo de formación del PAA a partir de un complejo de sal de amina

Los trabajos cinéticos sobre la formación de poli(imidas) se han enfocado en el estudio de las reacciones en solución. A este respecto Kim et al⁸¹ reportaron una ecuación cinética de segundo orden que describe el comportamiento de la polimerización de dos diahidridos (BTDA, DSDA) con una diamina (ODA),

utilizando como disolvente n-metilpirrolidona. Los resultados arrojados por el sistema muestran que la cinética de imidación puede ser descrita por un modelo cinético de primer orden a bajas conversiones, ecuación 3, graficando $-\ln(1-p)$ contra tiempo de reacción. Sin embargo, a altas conversiones los datos muestran severas desviaciones, por lo cual, a partir de la demostración del efecto de la concentración inicial de los monómeros en la constante de rapidez, se empleó un modelo de segundo orden, ecuación 4.

$$\ln(1-p) = -kt \dots\dots\dots(3) \qquad -\frac{dN}{dt} = kN^2 \dots\dots\dots(4)$$

donde

N: número de grupos funcionales ácidos al tiempo t.

k: constante de rapidez.

p: conversión del monómero.

Integrando la ecuación 4 se obtiene:

$$\frac{1}{N} - \frac{1}{N_0} = kt \dots\dots\dots(5)$$

donde:

N_0 : número de grupos funcionales ácidos iniciales al tiempo $t=0$

Si se define $N = N_0(1-p)$, entonces la ecuación 5 toma la forma:

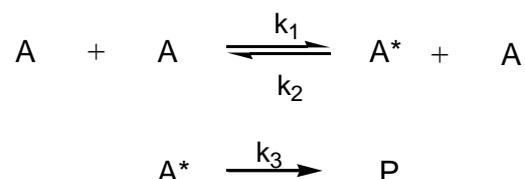
$$\frac{1}{1-p} = N_0kt + 1 \dots\dots\dots(6)$$

Los datos experimentales se ajustan mejor a este modelo de segundo orden que a un modelo de primer orden, demostrando que efectivamente la cinética sigue un modelo de este tipo.

Dado que la rapidez de imidación depende en gran medida de la concentración del PAA y en última instancia de la concentración de los monómeros, es de suponerse que siga una cinética de segundo orden. Furukawa et al⁸² llevaron a cabo la síntesis de una copoli(imida) en solución a partir de dianhídrido 3,3',4,4'-difenilsulfon tetracarboxílico (DSDA), 2,2'-bis[4-(aminofenoxi) fenil] propano

(BAPP) y diamino poli(siloxano) en NMP. Los datos obtenidos experimentalmente son consistentes con la aplicación de un modelo de segundo orden, ecuación 7, apoyando la idea de que la reacción de imidación procede mediante un mecanismo de autocatálisis ácida, de este modo, el ataque de la amida del PAA a los grupos carbonilo de otra molécula resulta en el paso determinante de la rapidez de reacción y por ello la basicidad de la amida resulta un factor muy importante.

Leu et al⁸³ estudiando la cinética de imidación de un PAA, en cuya estructura se encuentra como grupo lateral el naftaleno, proponen la formación de cadenas largas de PAA a partir del choque de cadenas pequeñas del mismo poli(ácido ámico), identificado con la letra (A), mediante colisiones bimoleculares, este mecanismo incluye la formación de un intermediario (A*), que posteriormente es deshidratado para formar la poli(imida). El mecanismo cinético es el siguiente:



$$r_p = \frac{k_1 k_3 [A]^2}{k_3 + k_2 [A]} \dots \dots \dots (7)$$

La ecuación (7) de rapidez de la reacción puede reducirse a la ecuación característica de segundo orden mediante las siguientes consideraciones:

$k_2[A]$ es muy pequeño por lo tanto puede no ser tomado en consideración y dado que $k_2[A] \ll k_3$, entonces la ecuación se reduce a la siguiente expresión:

$$r_p = k_1 [A]^2 \dots \dots \dots (8)$$

Por otro lado, se ha especulado que la adición de 1.5% de agua a una mezcla de reacción, utilizando n-metilpirrolidona (NMP) como disolvente, incrementa la

constante de rapidez, sin embargo en estudios recientes llevados a cabo por Krishnan et al⁸⁴ se encontró que la adición de agua provoca una reacción de hidrólisis, la cual predomina por debajo de los 60 °C y que a pesar de ello a 80°C la reacción de imidación es la que predomina. La presencia de agua reduce el proceso de imidación, sugiriendo que este compuesto no actúa como un catalizador y los puentes de hidrógeno generados por el mismo no inducen la imidación.

3.4) Poli(imidas) sintetizadas a partir de una reacción asistida por microondas

El uso de las microondas en el campo de la obtención de las poli(imidas) se remonta a la década de los 90s. Entre los primeros trabajos encontramos el realizado por Imai et al⁸⁵⁻⁸⁶ para la obtención de poli(imidas) a partir de sales de tipo Nylon, las diaminas utilizadas fueron diaminas alifáticas $H_2N-(CH_2)_x-NH_2$ ($x=6-12$) y ácido piromelítico, en este caso se obtuvieron poli(imidas) con una viscosidad inherente de 0.7 dL/g o superior y buenas propiedades térmicas (T_m entre 300-470°C), así como buena solubilidad en disolventes orgánicos tales como: N-metil-pirrolidona (NMP), y 1,3-Dimetil-2-imidazolidinona (DMI), la polimerización presentó una alta eficiencia energética mediante la reducción del tiempo de la reacción a tan solo 2 minutos de polimerización cuando se utilizó 1,3-dimetil-2-imidazolidinona (DMI) como medio de reacción.

Lu et al⁸⁷ han descrito la obtención de un polímero con buenas propiedades ópticas a partir de benzoguanamina (BGA) y 2,4 tolilendiisocianato formando una poliurea intermedia, la cual se hace reaccionar con dianhídrido piromelítico mediante radiación por microondas. El polímero resultante posee altos coeficientes ópticos no lineales de 3^{er} orden. Simultáneamente la no linealidad óptica de 3^{er} orden mejoró notablemente mediante esta técnica de polimerización. Li⁸⁸ et al reportan resultados muy similares en cuanto a la mejora de las propiedades ópticas de estos polímeros, sin embargo, a pesar de utilizar estos mismos monómeros, el grupo de trabajo sintetizó únicamente el PAA utilizando un

agente de acoplamiento azo además de estudiar las propiedades de fluorescencia de los materiales obtenidos. Tang et al⁸⁹ siguiendo esta misma línea de investigación sintetizaron poli(imidas) a partir de fenil naftionato de tetrasodio y dianhídrido piromelítico utilizando dimetilformamida como disolvente. Para alcanzar un porcentaje de imidación (56%) en la reacción activada mediante calentamiento convencional, se requirió un tiempo de 5 horas mientras que el mismo porcentaje de imidación se alcanzó en tal solo 6 minutos utilizando como fuente de activación las microondas.

Una ruta alternativa para la obtención de poli(imidas) mediante activación por microondas fue la desarrollada por Yeganeh et al⁹⁰ partir de dianhídrido piromelítico y p-fenilendiisocianato, estos autores estudian los efectos de la potencia de las microondas, el tipo y cantidad de disolvente utilizado, el tiempo de reacción y la presencia de distintos catalizadores. Utilizando las mejores condiciones para la reacción se obtuvieron 6 poli(imidas) aromáticas, cuya viscosidad inherente y rendimiento resultaron ser superiores con respecto de las mismas poli(imidas) obtenidas mediante métodos de calentamiento convencionales.

Por lo que respecta a la obtención de copolímeros Mallakpour et al⁹¹ han reportado la síntesis de poli(éster-imidas) de alto peso molecular ópticamente activas mediante la policondensación de diácidos clorados con varios dioles en presencia de pequeñas cantidades de medios orgánicos para favorecer la reacción. De este modo en tan solo 10 minutos de polimerización se obtuvieron polímeros con viscosidades inherentes entre 0.5-1.12 dL/g y buena solubilidad en disolventes tales como DMF, DMAc y THF. Este mismo autor ha extendido sus trabajos a la síntesis de poli(amidas-imidas) mediante la policondensación de N, N'-(4, 4'-oxidiftaloilo) bis amino ácidos clorados (L-leucina, L-valerina y L-isoleucina)⁹²⁻⁹⁴. En este mismo tenor, Faghihi et al⁹⁵ han reportado la síntesis de poli (amidas-imidas), a partir de la reacción de N,N'-(piromelitol)-bis-L-fenilalanina diácida clorada con 6 diferentes componentes 5,5' disustituidos, este monómero

contiene grupos de anillos piromelitimida y el grupo quiral L-fenilalanina. Las PAIs, obtenidas por radiación con microondas, son polímeros aromáticos ópticamente activos, solubles en varios disolventes orgánicos (DMF, DMAc, DMSO) y poseen una buena estabilidad térmica ($T_{Des} > 245$ °C). Estos polímeros tienen un uso potencial en las técnicas cromatográficas de columna para la separación de mezclas enantioméricas.

La polimerización por microondas también ha sido utilizada en conjunción con líquidos iónicos para la obtención de poli(imidas) ópticamente activas⁹⁶⁻⁹⁷. Los líquidos iónicos son disolventes con propiedades tales como: no volatilidad, alta concentración iónica, alta fluidez, baja toxicidad, buena estabilidad térmica y pueden disolver tanto materiales orgánicos como inorgánicos. Mallakpour et al⁹⁸ han reportado la obtención de polímeros sintetizados directamente del N,N'-(4,4'-hexafluoroisopropilidenediftaloilo)-bis-metionina y varias diaminas aromáticas en presencia de tiofenil fosfito. Los polímeros obtenidos presentan buena solubilidad en disolventes como dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMAc), dimetilsulfóxido (DMSO), y N-metil-pirrolidona (NMP). Térmicamente son muy estables ya que no se descomponen por debajo de los 378 °C.

Mallakpour también reportó la obtención de poli(amidas-imidas) a partir de monómeros de ácidos clorados no simétricos como el epiclon y L-isoileucina⁹⁹, L-metionina¹⁰⁰ o L-valina¹⁰¹. Los cloruros ópticamente activos obtenidos mediante síntesis orgánica fueron subsecuentemente polimerizados con diferentes diaminas aromáticas mediante irradiación por microondas.

Por otro lado un diácido obtenido a partir de N-trimeltilimido-L-valina se polimerizó con diferentes diisocianatos para obtener poli(amidas-imidas) utilizadas para estudiar las relaciones estructura-propiedad en este tipo de materiales, encontrándose que la incorporación de unidades espaciadoras flexibles mejora la solubilidad de estos materiales sin ejercer una influencia negativa en la estabilidad térmica¹⁰². La incorporación de la L-valina como unidad central en el diácido también fue utilizada para la preparación de un terpolimero poli(amida-imida-

uretano)¹⁰³, este diácido se hizo reaccionar con el poli(etilen glicol) utilizando 4,4'-metilen-bis(4-fenilisocianato) como agente de acoplamiento. Mediante los estudios realizados se encontró que las propiedades de estos polímeros fueron influenciadas por cambios en el catalizador, la potencia de las microondas, el tiempo de irradiación así como el peso molecular del poli(etilen glicol) utilizado. El termoplástico resultante presenta muy buena estabilidad térmica, con una pérdida en peso del 10% entre 320-340 °C y buenas propiedades de solubilidad frente a DMAc, DMF, NMP, THF y DMSO.

Más recientemente Li et al¹⁰⁴ reportó la copolimerización de dianhídrido 3,3',4,4'-benzofenona tetracarboxílico (BTDA), 4,4'-diaminodifenilmetano (MDA) y 4,4'-oxidianilina (ODA) en DMF activando la reacción tanto por medios de calentamiento convencionales como por el uso de las microondas. Como primer paso se llevó a cabo la reacción entre el MDA y la ODA en el disolvente antes referido, para después gotear el BTDA en el sistema reaccionante. El sistema fue irradiado por un periodo de 1-3 hr a 15 °C, encontrándose que en 2 hr se obtiene el mayor rendimiento (93%) y viscosidad inherente más alta (0.61 dL/g) para la formación del PAA. La imidación del PAA se llevó a cabo deshidratando el PAA mediante irradiación continua bajo atmósfera de N₂ por 1 hr. Siguiendo con esta línea de investigación, el mismo grupo de trabajo se dio a la tarea de preparar un copolímero a partir de dianhídrido 3,3',4,4'-benzofenona tetracarboxílico (BTDA), dianhídrido piromelítico (PMDA) y 4,4'-oxidianilina (ODA) en DMF, activando la reacción tanto por medios de calentamiento convencionales como por el uso de las microondas. Los resultados obtenidos fueron muy similares a los reportados en el trabajo anterior con buenas viscosidades intrínsecas en tiempos cortos de polimerización. El copolímero obtenido presenta muy buenas propiedades térmicas con una pérdida en peso del 10% a 587 °C en atmósfera de N₂ y buenas propiedades de solubilidad ante compuestos orgánicos como DMSO, DMF, NMP y THF¹⁰⁵. Comparando los resultados obtenidos en ambos trabajos, la utilización de la activación por microondas genera polímeros con mejores propiedades que los obtenidos mediante técnicas de calentamiento convencionales.

DISEÑO EXPERIMENTAL

4) Descripción general del diseño experimental

La primera parte del diseño experimental estuvo enfocada en llevar a cabo la reacción de policondensación de la pol(imida) BPADA-BAPP bajo las tres fuentes de activación de la reacción, calentamiento convencional, irradiación con microondas e irradiación con ultrasonido. El propósito de este diseño experimental fue obtener información que permitió la construcción de curvas cinéticas de rendimiento de la reacción versus tiempo de polimerización y su posterior estudio comparativo. Con base en los resultados arrojados por este estudio cinético comparativo, así como del estudio de las propiedades como la viscosidad intrínseca, densidad, solubilidad, temperatura de de transición vítrea y pérdida en peso de las macromoléculas sintetizadas, se eligió el método de activación de la reacción de policondensación con microondas para otros ocho sistemas poliméricos derivados de la combinación de los dianhídridos aromáticos y las diaminas aromáticas presentados en la tabla 6.

En una segunda etapa, el diseño experimental fue orientado con el fin de poder llevar a cabo un estudio de la cinética de formación de un poli(ácido ámico) empleando como medio de reacción un disolvente transparente al efecto de las microondas y en un intervalo de temperaturas bajas, lo cual permitió evidenciar la presencia de un efecto no térmico derivado de la aplicación de la irradiación con microondas como fuente de activación de la reacción. El enfoque experimental contempló obtener evidencia que mostró cuando menos un caso en el cual no se cumplió que los requerimientos establecidos en la ecuación de Arrhenius. Los parámetros susceptibles de análisis cinético contemplados fueron los siguientes.

- Comportamiento de la constante de rapidez (k) de la reacción a tres temperaturas.

- Determinación de la energía de activación (E_a)
- El valor del factor pre-exponencial (A).
- El comportamiento del tiempo de inducción para la reacción.

Estos parámetros se determinaron experimentalmente en el intervalo de temperatura estudiado con una precisión de ± 2 °C.

Este estudio tiene un carácter comparativo donde se contrastaron los valores de las constantes cinéticas (k), energías de activación (E_a), factor pre-exponencial (A) y tiempos de inducción (t_{ind}) obtenidos a partir de la activación de la reacción de policondensación mediante irradiación por microondas, ultrasonido, y calentamiento convencional, con el propósito de observar sus tendencias y poder evidenciar la presencia de un efecto no térmico.

Una tercera etapa del diseño experimental contempló el estudio del efecto difusivo en la constante de rapidez de la reacción, en la cinética de formación de la poli(imida) BTDA-ODA bajo irradiación con microondas. La determinación del efecto difusivo en la constante de rapidez general se estimó a partir del tratamiento de los datos experimentales mediante la aplicación de un modelo teórico propuesto en la literatura.

A continuación se presentan los materiales y la metodología empleada en el desarrollo del diseño experimental.

4.1) Materiales

Los materiales fueron proveídos por Sigma-Aldrich. A continuación se presentan sus propiedades físicas y toxicológicas en las tablas 2-5.

Tabla 2. Reactivos utilizados en la síntesis de poli(imidas)

| Nombre | Fórmula | T _{fus} (°C) | PM (g/mol) | Pureza (%) |
|--|--|-----------------------|------------|------------|
| 4,4'-Bis(4-aminofenoxi)bifenil (BAPB) | C ₂₄ H ₂₀ N ₂ O ₂ | 197-200 | 368.44 | 97 % |
| 2,2'-Bis[4(4aminofenoxi)fenil] propano (BAPP) | C ₂₇ H ₂₆ N ₂ O ₂ | 127-130 | 410.52 | 98% |
| 2,2'-Bis[4(4-aminofenoxi)fenil] hexafluoropropano (BAPHF) | C ₂₇ H ₂₀ F ₆ O ₂ N ₂ | 159 | 518.46 | 97% |
| Anhídrido 4,4' oxidiftálico (ODPA) | C ₁₆ H ₆ O ₇ | 225-229 | 310.2 | 97% |
| Anhídrido 4,4'-(4,4'-isopropiliden difenoxi) diftálico (BPADA) | C ₃₁ H ₂₀ O ₈ | 184-187 | 520.5 | 97% |
| Anhídrido 4,4' (hexafluoroisopropil) diftálico (6FDA) | C ₁₉ H ₆ F ₆ O ₆ | 244-247 | 444.24 | 99% |

Tabla 3. Disolventes utilizados en la síntesis de poli(imidas) y poli(ácido ámico)

| Nombre | Fórmula | T _{fus} (°C) | T _{eb} (°C) | PM (g/mol) | ρ(g/cm ³) | ε ¹ |
|---------------------|--|-----------------------|----------------------|------------|-----------------------|----------------|
| Dimetilacetamida* | C ₄ H ₉ NO | -20 | 164 | 87.12 | 0.94 | 37.8 |
| Dimetilformamida* | C ₃ H ₇ NO | -61 | 153 | 73.09 | 0.944 | 36.7 |
| Dimetilsulfóxido* | C ₂ H ₆ SO | 18.5 | 189 | 78.13 | 1.104 | 48 |
| N-metilpirrolidona* | C ₅ H ₉ NO | -24 | 202 | 99.13 | 1.028 | 32 |
| p-Dioxano* | C ₄ H ₈ O ₂ | 11.8 | 105 | 88.11 | 1.033 | 2.2 |

* secados mediante mallas de zeolitas A-4 1) Constante dieléctrica

Tabla 4. Propiedades toxicológicas de los reactivos utilizados en la síntesis de poli(imidas) y poli(ácido ámico)

| Propiedad | Sustancia | |
|----------------------------|--|---|
| | 6FDA | BPADA |
| Temperatura de fusión [°C] | 244 | 184-187 |
| Seguridad | | |
| Códigos de riesgo | Corrosivo (C) | Irritante (Xi) |
| Declaraciones de riesgo | Causa quemaduras | Irrita los ojos, el sistema respiratorio y la piel. Puede causar sensibilización por inhalación |
| Declaraciones de seguridad | En caso de contacto con los ojos enjuagar con agua y acudir al servicio medico Usar protección para cara y ojos. Utilizar guantes En caso de accidente o malestar acudir al servicio medico | En caso de contacto con los ojos enjuagar con agua y acudir al servicio médico. Utilizar el equipo de protección respiratoria adecuado |
| ODPA | | |
| Temperatura de fusión [°C] | 225-229 | 159-163 |
| Seguridad | | |
| Códigos de riesgo | Corrosivo (C) | Perjudicial (Xn) |
| Declaraciones de riesgo | Dañino para organismos acuáticos. Puede causar efectos a largo plazo en medio ambientes acuáticos | Dañino si es ingerido Irrita los ojos, el sistema respiratorio y la piel |
| Declaraciones de seguridad | Evitar liberar en el medio ambiente Usar guantes Usar protección para cara y ojos | En caso de contacto con los ojos enjuagar inmediatamente con agua y acudir al servicio medico Utilizar ropa de protección adecuada |
| BAPB | | |
| Temperatura de fusión [°C] | 197-200 | 27-130 |
| Seguridad | | |
| Códigos de riesgo | Irritante (Xi) | Perjudicial (Xn) |
| Declaraciones de riesgo | Irrita los ojos, el sistema respiratorio y la piel | Dañino si es ingerido Irrita los ojos, el sistema respiratorio y la piel |
| Declaraciones de seguridad | En caso de contacto con los ojos enjuagar inmediatamente con agua y acudir al servicio medico Utilizar ropa de protección adecuada | En caso de contacto con los ojos enjuagar inmediatamente con agua y acudir al servicio medico Utilizar ropa de protección adecuada |

Tabla 5. Propiedades toxicológicas de los disolventes p-dioxano y dimetilformamida utilizados en la síntesis de poli(imidas) y poli(ácido ámico)

| Propiedad | Sustancia | |
|----------------------------------|--|--|
| | p-dioxano | N,N-dimetilformamida |
| Presión de vapor [mmHg, 20 °C] | 27 | 2.7 |
| Temperatura de autoignición [°C] | 180 | 445 |
| Límite de explosión (%) | 22 | 15.2 |
| Índice de refracción | 1.92 | 1.43 |
| Punto flash [°C] | 12 | 58 |
| Seguridad | | |
| Códigos de riesgo | Altamente inflamable (F) Perjudicial (Xn) | Toxico (T) |
| Declaraciones de riesgo | Altamente inflamable Puede formar peróxidos explosivos Irrita los ojos y el sistema respiratorio Evidencia limitada de efecto cancerígeno Exposición repetida puede causar resequedad y grietas en la piel | Puede causar daño a los neonatos Daño por inhalación y en contacto con la piel Irrita los ojos |
| Declaraciones de seguridad | Mantener en un lugar bien ventilado Mantener lejos de superficies de ignición Utilizar ropa de protección y guantes Si es ingerido acudir al servicio médico inmediatamente | Evitar la exposición En caso de accidente o malestar acudir al servicio médico |

4.2) Equipo

- El equipo utilizado para la síntesis de las poli(imidas) 6FDA-BAPP, 6FDA-BAPB, 6FDA-BAPHF, ODPa-BAPP, ODPa-BAPB, ODPa-BAPHF, BPADA-BAPB, BPADA-BAPP, BPADA-BAPHF fué un horno monomodal modelo MIC-I marca Sev con control de potencia en un intervalo de 0-600 watts.
- Horno monomodal modelo Discovery Explorer Hybrid marca CEM con control de temperatura y potencia en un intervalo de 0-300 watts.
- Horno Precision, marca QCA Corporation con control de temperatura de 0-200 °C y capacidad para ejercer vacío de 0-30 in de mercurio.
- Aparato de ultrasonido, Ultrasonic Processor GEX 130 (130 W, $\nu=20$ KHz)

- Para medir la viscosidad se utilizó un viscosímetro Ubbelohde, marca Cannon, en un baño de agua, marca Haake NK 22, a temperatura constante de 25 °C.
- Los estudios de DSC y TGA se llevaron a cabo con un termoanalizador con módulos de calorimetría y gravimetría modelos DSC821^e y TGA/SDTA851^e, respectivamente. A una velocidad de calentamiento de 10 °C/ minuto, en atmósfera de N₂ en un intervalo de temperatura de 30-500 °C. Ambos equipos son de la marca Mettler-Toledo.
- El análisis FTIR fué realizado con un espectrofotómetro FTIR modelo 1605 marca Perkin-Elmer, la muestra se preparó en forma de pastillas de bromuro de potasio.

4.3) Metodología para la síntesis de los polímeros

Los monómeros de los dianhídridos y las diaminas utilizados en este proyecto se presentan en la tabla 6. Las poli(imidas) sintetizadas a partir de los dianhídridos y diaminas ilustrados en la tabla 6, se obtuvieron de acuerdo al siguiente procedimiento general.

- 1) Se colocó una cantidad equimolar de dianhídrido y diamina aromáticos en presencia de cierta cantidad de un disolvente amídico, en un reactor de vidrio.
- 2) La polimerización fue activada mediante una fuente de energía como: irradiación con microondas, irradiación con ultrasonido ó por medio de una técnica de calentamiento convencional. Se tomaron alícuotas de cierto volumen cada cierto tiempo de polimerización.
- 3) Se evaporó el exceso de disolvente mediante una operación de secado a temperatura media.
- 4) Se enjuagó el polímero con metanol, para eliminar trazas de monómeros remanentes, y se sometió nuevamente a un proceso de secado por 4 horas a 40 °C en un horno a vacío para eliminar los residuos de metanol.

Tabla 6. Estructura general de las poli(imidas)

| | R(1) | R(2) | Polímero |
|-------------------------------|---------------------------|-----------------------|--|
| | 6FDA | BAPB BAPP BAPHF | 6FDA-BAPB 6FDA-BAPP 6FDA-BAPHF |
| | ODPA | BAPB BAPP BAPHF | ODPA-BAPB ODPA-BAPP ODPA-BAPHF |
| | BAPHF | BAPB BAPP BAPHF | BAPHF-BAPB BAPHF-BAPP BAPHF -BAPHF |
| Dianhídrido (R ₁) | Diamina (R ₂) | | |
| 6FDA | BAPB | | |
| ODPA | BAPP | | |
| BPADA | BAPHF | | |

4.3.1) Síntesis de las poli(imidas) 6FDA-BAPP, 6FDA-BAPB, 6FDA-BAPHF, ODPA-BAPP, ODPA-BAPB, ODPA-BAPHF, BPADA-BAPB, BPADA-BAPP, BPADA-BAPHF mediante irradiación por microondas.

A continuación se presenta un ejemplo de la aplicación del procedimiento general a la síntesis de la poli(imida) BPADA-BAPP mediante irradiación con microondas. El procedimiento para este tipo de activación se llevó a cabo de la siguiente manera, se colocó 1 milimol (0.5205 g) del anhídrido 4,4'-(4,4'-isopropilidendifenoxi) diftálico (BPADA) mas 1 milimol (0.4105 g) de la diamina 2,2'-Bis[4(4-aminofenoxi)fenil]propano (BAPP) en presencia de 7 ml de dimetilformamida (DMF), en un reactor de vidrio de 20 ml de capacidad. La polimerización se activó mediante irradiación por microondas, en un horno monomodal modelo MIC-I marca Sev ($\lambda = 12.2$ cm, $\nu = 2.4$ GHz), y una potencia de

100 watts y un tiempo de irradiación de 1-6 minutos. La disolución viscosa resultante se sometió al tratamiento antes descrito en el procedimiento general en los pasos 3 y 4.

4.3.2) Síntesis de la poli(imida) BPADA-BAPP mediante irradiación con ultrasonido.

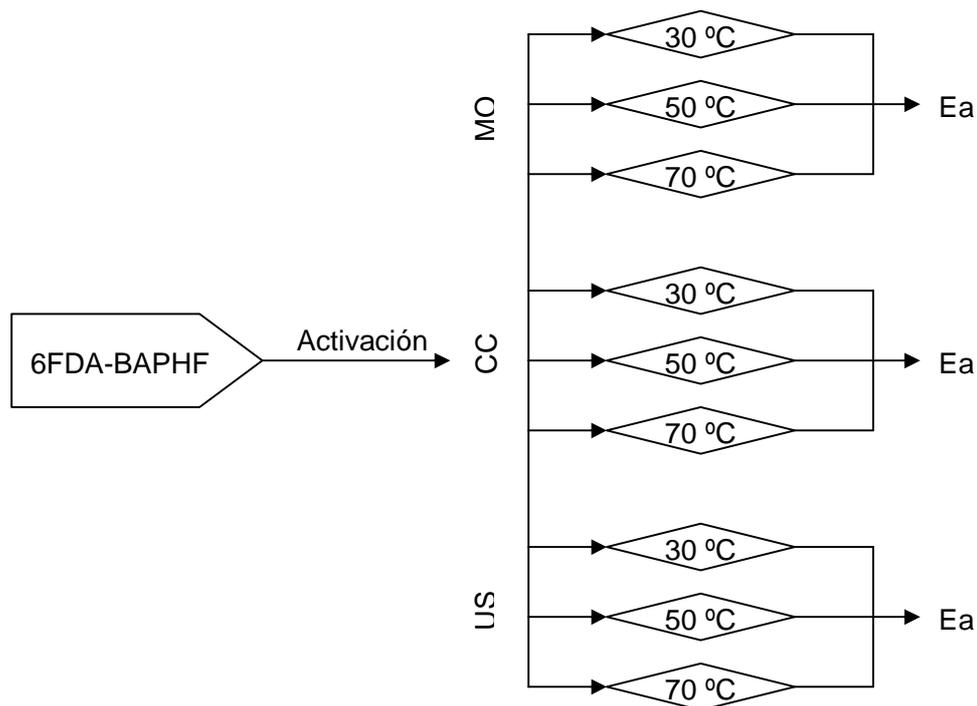
A continuación se presenta un ejemplo de la aplicación del procedimiento general a la síntesis de la poli(imida) BPADA-BAPP mediante irradiación con ultrasonido. El procedimiento para este tipo de activación se llevó a cabo de la siguiente manera, se colocó 1 milimol (0.5205 g) del anhídrido 4,4'-(4,4'-isopropilidendifenoxi) diftálico (BPADA) mas 1 milimol (0.4105 g) de la diamina 2,2'-Bis[4(4-aminofenoxi)fenil]propano (BAPP) en presencia de 20 ml de dimetilformamida (DMF), en un reactor de vidrio de 50 ml de capacidad. La polimerización se activó mediante ultrasonido, Ultrasonic Processor GEX 130 (130 W, $\nu=20$ KHz), a distintos tiempos de sonicación, 1-25 minutos. La disolución viscosa resultante se sometió al tratamiento antes descrito en el procedimiento general en los pasos 3 y 4.

4.3.3) Síntesis de la poli(imida) BPADA-BAPP mediante calentamiento convencional

A continuación se presenta un ejemplo de la aplicación del procedimiento general a la síntesis de la poli(imida) BPADA-BAPP mediante calentamiento convencional. Se colocaron 8 milimoles (4.164 g) del anhídrido 4,4'-(4,4'-isopropilidendifenoxi) diftálico (BPADA) mas 8 milimoles (3.284 g) de la diamina 2,2'-Bis[4(4-aminofenoxi)fenil]propano (BAPP) en presencia de 56 ml de dimetilformamida (DMF), en un matraz bola de vidrio de 100 ml de capacidad. Se llevó el sistema hasta una temperatura de 105 °C, mediante un baño de aceite, y se tomaron 8 alícuotas de 7 ml a distintos intervalos de tiempo cada una, durante un tiempo de polimerización de 1-300 minutos. La disolución viscosa resultante se sometió al tratamiento antes descrito en el procedimiento general en los pasos 3 y 4.

4.3.4) Cinética de la reacción de formación de poli(ácidoámico) PAA 6FDA-BAPHF

El procedimiento general para estudiar la activación y la cinética de la reacción se llevó a cabo de acuerdo con el siguiente procedimiento siguiendo el esquema 5.



Esquema 5. Secuencia para la determinación de la energía de activación E_a

- Se preparó una disolución disolviendo 1 milimol de dianhídrido más 1 milimol de diamina en presencia de 20 ml de p-dioxano.
- La polimerización se activó mediante una fuente de energía como: irradiación con microondas, irradiación con ultrasonido ó por medio de una técnica de calentamiento convencional a tres temperaturas.
- Se tomaron alícuotas de la disolución irradiada cada cierto tiempo y se agregó cierta cantidad de agua con el fin de detener la reacción y separar el poli(ácidoámico) formado

- d) La disolución resultante se sometió a un proceso de centrifugado durante 15 minutos.
- e) Se separó el sólido de los licores madre mediante decantación.
- f) Una vez hecho este procedimiento, se enjuagó el polímero con metanol y se sometió a un proceso de secado por cierto tiempo a temperatura ambiente.
- g) El seguimiento de la cinética se llevó a cabo por gravimetría, pesando el sólido seco obtenido mediante el procedimiento anterior.

A continuación se presenta un ejemplo del procedimiento de activación de la reacción utilizando la fuente de energía la irradiación con microondas. Se preparó una disolución 0.1 molar disolviendo 1 milimol (0.5184g) de 2,2'-Bis[4(4-aminofenoxi)fenil]hexafluoropropano(BAPHF) mas 1 milimol (0.4442g) de anhídrido 4,4' (hexafluoroisopropil) diftálico (6FDA) en presencia de 20 ml de p-dioxano. La polimerización se activó mediante irradiación por microondas, a diferentes tiempos de exposición (1-100 minutos) en un horno monomodal modelo Discovery Explorer Hybrid marca CEM con control de temperatura y potencia en un intervalo de 0-300 watts a las temperaturas 30, 50 y 70 °C a una potencia variable. Se tomaron alícuotas de 1 ml de la disolución irradiada cada 10 minutos y se colocaron en viales de 15 ml, para posteriormente agregarse 10 ml de agua con el fin de detener la reacción y separar por precipitación al poli(ácido ámico) formado. La disolución resultante se sometió a un proceso de centrifugado a 3000 rpm durante 15 minutos. Se separó el sólido de los licores madre mediante decantación. Una vez hecho este procedimiento, se enjuagó el polímero con 10 ml de metanol, para eliminar trazas de monómeros remanentes, y se sometió a un proceso de secado por 3 horas a temperatura ambiente. La conversión fraccional se calculó pesando el sólido seco obtenido.

Mediante el mismo procedimiento general también se activó el sistema reaccionante por medio de ultrasonido (Ultrasonic Processor GEX 130 (130 W, $\nu=20$ KHz)) y calentamiento convencional.

4.4) Caracterización de los materiales poliméricos.

4.4.1) Análisis infrarrojo FTIR

Los polímeros obtenidos se caracterizaron por análisis infrarrojo FTIR, mediante la identificación de las siguientes bandas características.

Tabla 7. Bandas características correspondientes a este tipo de polímeros.

| Compuesto | Banda característica cm^{-1} | Intensidad | Grupo |
|-------------|---------------------------------------|------------|--------------------------------------|
| Imidas | 1780-1785 | D | C=O Estiramiento asimétrico |
| | 1720-1725 | F* | C=O Estiramiento simétrico |
| | 1380 | F | C-N Estiramiento |
| | 725-730 | M | C=O Flexión |
| Ácido ámico | 2900-3200 | M | COOH y NH_2 |
| | 1710 | F | C=O (COOH) Estiramiento |
| | 1660 | F | C=O (CONH) Estiramiento |
| | 1550 | M | C-NH Estiramiento |
| Anhídridos | 1830-1850 | M | C=O Estiramiento simétrico |
| | 1780 | F | C=O Estiramiento asimétrico |
| | 720 | D | C=O Estiramiento |
| Aminas | 3200 | D | NH_2 Estiramiento Simétrico |
| | 1600 | M | NH_2 Doblamiento Asimétrico |

F*: muy fuerte, F: fuerte, M: media, D: débil

El estudio por espectroscopia FTIR se realizó con un aparato FTIR modelo 1605 marca Perkin-Elmer y las muestras fueron tratadas en forma de pastillas de bromuro de potasio.

4.4.2) Técnica viscométrica de un solo punto ASTM 05225

Esta técnica es ampliamente conocida y ha sido utilizada por varios investigadores durante el transcurso del tiempo¹⁰⁶⁻¹⁰⁹. La ecuación 9 permitió determinar la viscosidad intrínseca de las poli(imidas) a bajas concentraciones.

$$[\eta] = (\sqrt{2}/c) \sqrt{\eta_{sp} - \ln \eta_{rel}} \dots\dots\dots(9) \quad \eta_{sp} = t - t_0/t_0 \dots\dots\dots(10) \quad \eta_{rel} = t/t_0 \dots\dots\dots(11)$$

donde

$[\eta]$; viscosidad intrínseca [dLg^{-1}]. η_{sp} ; viscosidad específica. η_{rel} ; viscosidad relativa. c ; concentración de la disolución [gdL^{-1}]. t ; tiempo de descenso de la disolución. t_0 ; tiempo de descenso del disolvente puro.

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

- a) Se colocó un viscosímetro Ubbelohde en un baño a temperatura constante de 25°C . Se colocaron 10 ml de tetrahidrofurano (THF) y se dejaron transcurrir 20 minutos para que el disolvente tomara la temperatura del baño.
- b) Se midió el tiempo que tardó en descender el disolvente por el capilar del viscosímetro.
- c) Se retiró la disolución del viscosímetro, se enjuagó con acetona y agua destilada y se secó perfectamente, para volverse a colocar en el baño de agua a temperatura constante.
- d) Se preparó una disolución de 10 mg de polímero en 10 ml de disolvente (THF).
- e) Se colocó la solución en el viscosímetro Ubbelohde, a una temperatura constante de 25°C . Se esperaron 20 minutos para que la disolución tomara la temperatura del baño.
- f) Se midió el tiempo que tardó en descender la disolución por el capilar del viscosímetro.
- g) Se retiró la disolución del viscosímetro, se enjuagó con acetona y agua destilada y se secó perfectamente, para volverse a colocar en el baño de agua a temperatura constante.

4.4.3) Determinación de la densidad

Se determinó la densidad del polímero mediante el método de columna de gradiente de densidad (Norma ASTM D-1505-85).

- a) Para montar a la columna, se preparó una mezcla de dos disolventes de acuerdo a la relación volumétrica expresada en la ecuación (12). La calibración de la misma se llevó a cabo mediante esferas estándar de un material de densidad conocida.

$$V_A > d_B V_B / d_A \dots \dots \dots (12).$$

donde

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

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

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

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

b) Para determinar la densidad de una poli(imida), se introdujo en la columna una pequeña muestra de la misma y se observó a que altura quedó sumergida flotando. La densidad se determinó interpolando el valor observado en la relación altura–densidad encontrada mediante el calibrado con los estándares con una precisión de ± 0.0002 .

4.4.4) Determinación de la solubilidad

Se determinó la solubilidad de los polímeros obtenidos disolviendo una pequeña muestra de aproximadamente ± 10 mg de los mismos en 0.15 ml de disolvente a temperatura ambiente de 23 °C

4.4.5) Propiedades térmicas ASTM E1131-98(TGA) y E537-02(DSC)

Se determinó la temperatura de transición vítrea (T_g), mediante análisis térmico DSC y la pérdida en peso, por TGA, para los polímeros obtenidos. A una velocidad de calentamiento de 10 °C/ minuto en atmósfera de N_2 el barrido se hizo en un intervalo de temperatura de 30-500 °C.

4.4.6) Determinación de la permeabilidad teórica

Se calculó el volumen ocupado por las cadenas poliméricas y la permeabilidad teórica mediante el método de Park-Paul¹¹⁰ a partir de las siguientes ecuaciones:

$$V = \sum_{k=1}^k \beta_k (V_w)_k \dots \dots \dots (13)$$

$$(V_0)_n = \sum_{k=1}^k \gamma_{nk} (V_w)_k \dots \dots \dots (14)$$

$$(FFV)_n = [V - (V_0)_n] / V \dots\dots(15)$$

$$P = A \exp(-B / FFV) \dots\dots\dots(16)$$

donde:

V es el volumen de la muestra [cm³/mol]; V₀ es el volumen ocupado por las cadenas poliméricas; V_w es el volumen de Van Der Waals [cm³/mol]; P es la permeabilidad del gas (barrer); FFV es la fracción de volumen libre; γ, β, A, B son factores empíricos que dependen del gas *n* y del grupo *k*, y que fueron tomados de la misma referencia (110); *k* es el número total de grupos en los cuales se divide la unidad repetitiva.

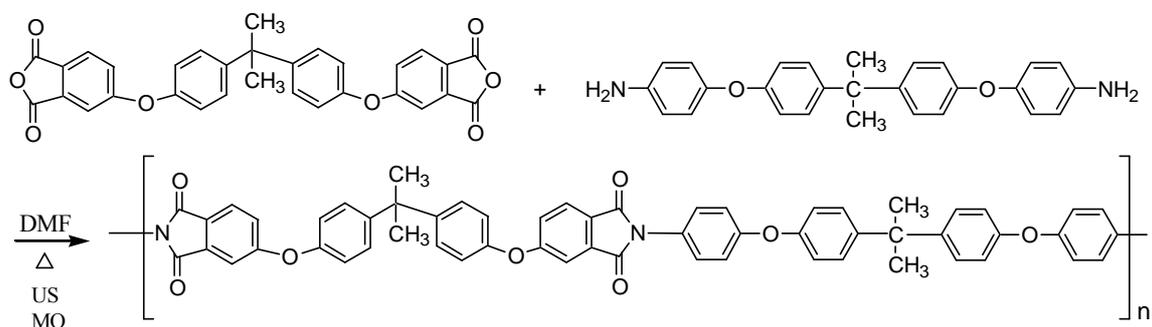
DISCUSION DE RESULTADOS

5.1) Cinética comparativa de poli(imida) BPADA-BAPP

El método sintético para la obtención de poli(imidas) mejor desarrollado y uno de los más estudiados es el método de polimerización en dos pasos. Este método consiste en la síntesis de un poli(ácidoámico) PAA a partir de la reacción de dianhídridos y diaminas aromáticos en un primer paso y su subsecuente imidación térmica o química. La transformación de PAA a poli(imida) se da a partir de tratamiento térmico de este compuesto. Usualmente se utiliza una alta temperatura de imidación, entre 300-400 °C, que provee una adecuada movilidad de las cadenas con lo cual se alcance un alto grado de imidación¹¹¹. El método de obtención de poli(imidas) en dos pasos es un proceso largo que consume una gran cantidad de energía. Así por ejemplo, para la obtención de la poli(imida) sintetizada a partir del dianhídrido 3,3',4,4' difenilsulfotetracarboxílico (DSDA) y la m-fenilendaimina (m-PDA) en N-metilpirrolidona (NMP) son necesarias 70 horas, 24 horas para la síntesis del PAA, 10 horas en la etapa de imidación y 36 horas para el secado de la poli(imida) final. El rendimiento de la reacción es de 97%¹¹². Como puede verse en este ejemplo, resulta deseable encontrar una fuente de activación de la reacción de policondensación que acelere el proceso, y permita a su vez disminuir el consumo de energía. Por ello, se probaron dos procedimientos como lo son la síntesis asistida con microondas y la síntesis asistida con ultrasonido.

Con el propósito de establecer un comparativo entre la activación de la reacción, por microondas, ultrasonido y calentamiento conductivo, se procedió a llevar a cabo la síntesis de la poli (imida) BPADA-BAPP mediante las tres fuentes de activación, a partir de los procedimientos descritos en las secciones 4.3.1 a 4.3.3

Las polimerizaciones procedieron de acuerdo al esquema 6 y los resultados de la cinética de reacción obtenidos para las tres fuentes de activación de la reacción pueden apreciarse en la figura 2.



Esquema 6. Síntesis de la poli(imida) BPADA-BAPP

El rendimiento en todas las polimerizaciones sigue la tendencia de aumentar conforme aumenta el tiempo de exposición a la fuente de activación hasta alcanzar un valor máximo de conversión de monómero.

En la figura 2 podemos observar que la polimerización que presentó el mayor consumo energético fue la activada por medio de calentamiento convencional, ya que una vez transcurridos 60 minutos, el rendimiento es apenas de 64 % y el valor máximo de conversión (94%) fué alcanzado después de 300 minutos (5 hr) de polimerización.

La activación por ultrasonido generó mejores rendimientos en tiempos de polimerización más cortos (1-25 min). En este caso se alcanzó la misma conversión del 95% en apenas 20 minutos de sonicación.

Los rendimientos obtenidos para la polimerización por microondas también pueden apreciarse en la figura 2, en ella podemos observar que el rendimiento aumenta paulatinamente desde un 30% hasta un 98% conforme aumenta el tiempo de exposición a las microondas. El rendimiento del 94% para esta fuente de activación se alcanzó en apenas 3.5 minutos de irradiación.

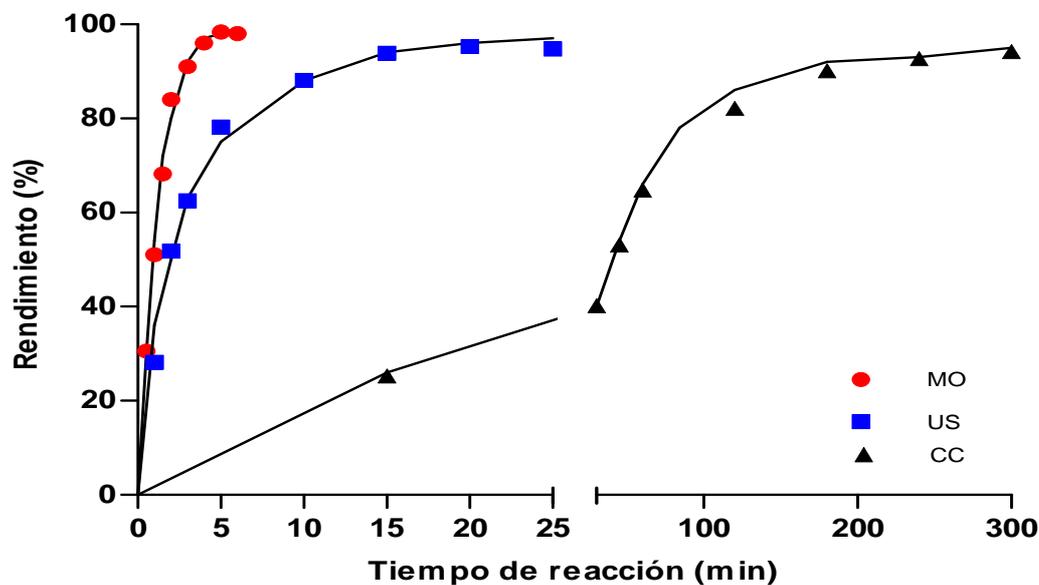


Figura 2. Variación del rendimiento con respecto al tiempo de polimerización. Cantidades equimolares de dianhídrido y diamina en dimetilformamida (DMF). Activación mediante microondas a 100 watts de potencia (MO), $T_{Max}=105\text{ }^{\circ}\text{C}$, ultrasonido (US), $T_{Max}=105\text{ }^{\circ}\text{C}$ y calentamiento convencional (CC), $T_{Max}=105\text{ }^{\circ}\text{C}$.

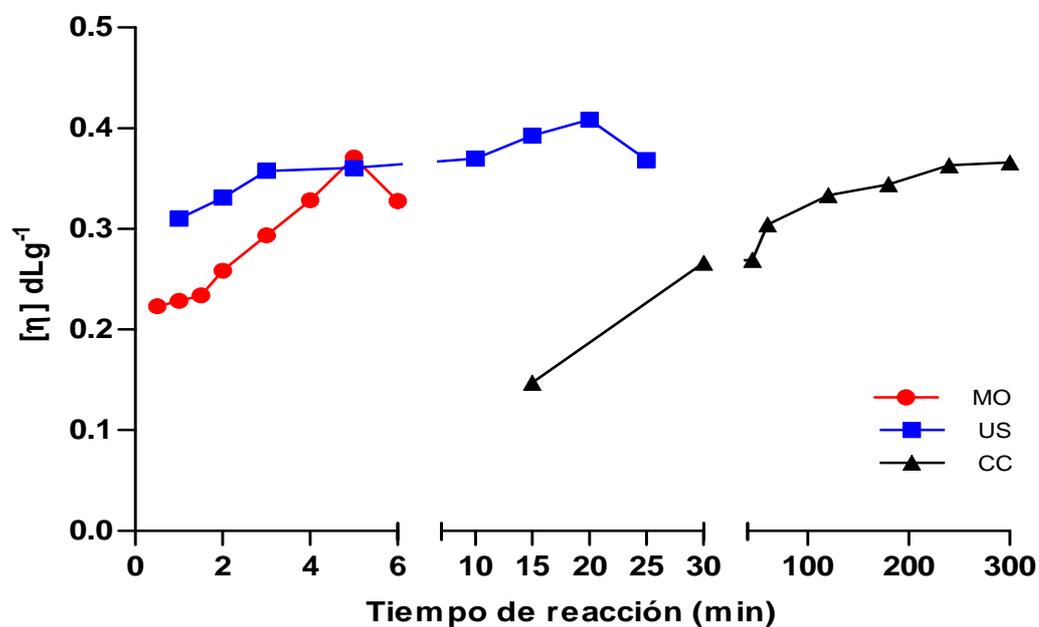


Figura 3. Variación de la viscosidad intrínseca con respecto al tiempo de polimerización. Cantidades equimolares de dianhídrido y diamina en dimetilformamida (DMF). Activación mediante microondas a 100 watts de potencia (MO), ultrasonido (US) y calentamiento convencional (CC).

Estos resultados están en el mismo tenor de los resultados reportados por Iwamura et al¹¹³ para la polimerización acrilamida en DMF bajo irradiación por microondas (100 watts). Ellos encontraron que el rendimiento de la polimerización aumenta del 39 al 96 % cuando el tiempo de polimerización va de 1.6 minutos a 3 minutos, a una temperatura de 138 °C. Al comparar los resultados de la polimerización por microondas con el método de calentamiento por baño de aceite, los autores encontraron que para obtener el mismo rendimiento del 96 %, a la misma temperatura de reacción de 138 °C, se requieren 90 minutos, es decir, la polimerización asistida por microondas disminuye el tiempo de la reacción a una razón de 1/30.

La mejoría en los rendimientos de la reacción activada tanto por microondas como por ultrasonido con respecto de los rendimientos obtenidos mediante la síntesis por medios convencionales se debe a los distintos mecanismos por los cuales se lleva a cabo la activación. De este modo, cuando la reacción es activada por calentamiento convencional, las moléculas de los monómeros, al recibir energía en forma de calor, producen movimientos cooperativos en los cuales participan un gran número de moléculas, estos movimientos a su vez forman corrientes convectivas que se desplazan desde el área de transferencia de la energía calorífica hacia la parte alta del recipiente contenedor, es decir, de las paredes del mismo hacia el interior del sistema. La energía proporcionada al sistema origina movimientos traslacionales y rotacionales de las moléculas promoviendo algunos choques efectivos entre las especies químicas, lo cual da lugar a que se produzcan las transformaciones de reactivos en productos. Este proceso de transferencia de energía es poco eficiente. Por otro lado, cuando un sistema reaccionante se activa por medio de una radiación de microondas o ultrasonido, las ondas de energía penetran al seno de la reacción y son absorbidas selectivamente por las especies reactivas, de este modo en un primer paso en las moléculas se producen movimientos rotacionales muy intensos, los cuales en una segunda instancia favorecen algunas vibraciones simples de tipo resorte, simétricas o asimétricas. De esta manera, debido a las reglas cuánticas de

selección, se produce un cambio vibracional de las moléculas que va acompañado a su vez de un cambio en el estado rotacional. Estos movimientos rotacionales-vibracionales se inician en el interior del sistema reaccionante y se generalizan rápidamente difundiéndose en todas direcciones hacia el exterior, hacia la superficie límite, hacia la frontera del contenedor o hacia el recipiente de reacción. De este modo la energía absorbida selectivamente se distribuye de manera discrecional entre algunos grados de libertad, lo cual hace más eficiente la transformación energética y por ende la transformación química, pues este proceso se lleva a cabo de manera eficiente.

5.1.1) Viscosidad intrínseca de la poli(imida) BPADA-BAPP.

La determinación de los pesos moleculares en número \overline{M}_n y masa \overline{M}_w es muy importante como parámetro de caracterización de un polímero. Por lo cual se pensó en hacer la determinación de este parámetro mediante la técnica de Cromatografía por Permeación en Gel (GPC), sin embargo, mediante pruebas de solubilidad se encontró que la poli(imida) BPADA-BAPP es difícil de disolver en la mayoría de los disolventes empleados en dicha técnica, por ello, se decidió utilizar la técnica de determinación de la viscosidad intrínseca por el método de un solo punto. De acuerdo con la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada (17), la viscosidad intrínseca $[\eta]$ es proporcional al peso molecular viscoso promedio \overline{M}_v de un polímero dado, por lo cual siguiendo el procedimiento antes descrito se determinó experimentalmente la variación de la $[\eta]$ con respecto del tiempo de polimerización para las muestras obtenidas mediante las tres fuentes de activación. Los resultados pueden apreciarse en la figura 3.

$$[\eta] \propto \overline{M}_v^a \dots\dots\dots(17)$$

En esta figura podemos observar que los valores de la $[\eta]$ aumentan conforme aumenta el tiempo de exposición a la fuente de activación de la reacción, ya sea a las microondas, el ultrasonido o la energía proporcionada por una fuente de calor

convencional. Para el caso de la activación tanto por microondas como por ultrasonido, el valor de la viscosidad intrínseca alcanza un máximo y después decrece, este comportamiento se debe a que probablemente se ha suministrado demasiada energía al sistema por lo que se está presentando el fenómeno de depolimerización. Este fenómeno de depolimerización, es similar al reportado por Brunel et al¹¹⁴ quien en la síntesis de poli(aril-cetonas) mediante irradiación por microondas encontró que los pesos moleculares ($[\eta]$) se incrementan rápidamente hasta alcanzar un pico a un tiempo de reacción de 30 min, después de este periodo de tiempo, una irradiación prolongada provoca un detrimento de los pesos moleculares, este comportamiento también fué observado en la obtención del mismo polímero bajo calentamiento convencional a un tiempo de reacción mayor a 12 horas.

Las viscosidades intrínsecas $[\eta]$ obtenidas en este trabajo alcanzan valores comparables con viscosidades reportadas en la literatura para poli(imidas) similares 0.2-0.45 dL/g⁹⁰. Por lo tanto podemos decir, que las poli(imidas) sintetizadas tanto por ultrasonido como por microondas poseen pesos moleculares, \overline{M}_v comparables o mas elevados que las macromoléculas obtenidas mediante un medio de calentamiento convencional ($[\eta]_{US} = 0.4086$ dL/g > $[\eta]_{MO} = 0.3712$ dL/g > $[\eta]_{CH} = 0.3658$ dL/g).

5.1.2) Caracterización espectroscópica FTIR de la poli(imida) BPADA-BAPP

La figura 4 presenta los espectros de infrarrojo (FTIR) correspondientes a los monómeros precursores (I, III) de la poli(imida) BPADA-BAPP (II), así como al polímero obtenido mediante activación por microondas, a 5 minutos de tiempo de polimerización y 100 watts de potencia. En dicha figura 4 pueden identificarse de manera clara las bandas características correspondientes al grupo imida localizadas a los siguientes números de onda: 1722 cm^{-1} (C=O estiramiento simétrico), 780 cm^{-1} (deformación del anillo de al imida)¹¹⁵. De mismo modo podemos apreciar una banda de fuerte intensidad en 1500 cm^{-1} correspondiente a

los anillos aromáticos presentes en la macromolécula y una banda de intensidad débil en 3002 cm^{-1} correspondiente a los H del anillo aromático. La banda en 1238 cm^{-1} fue asignada al grupo éter.

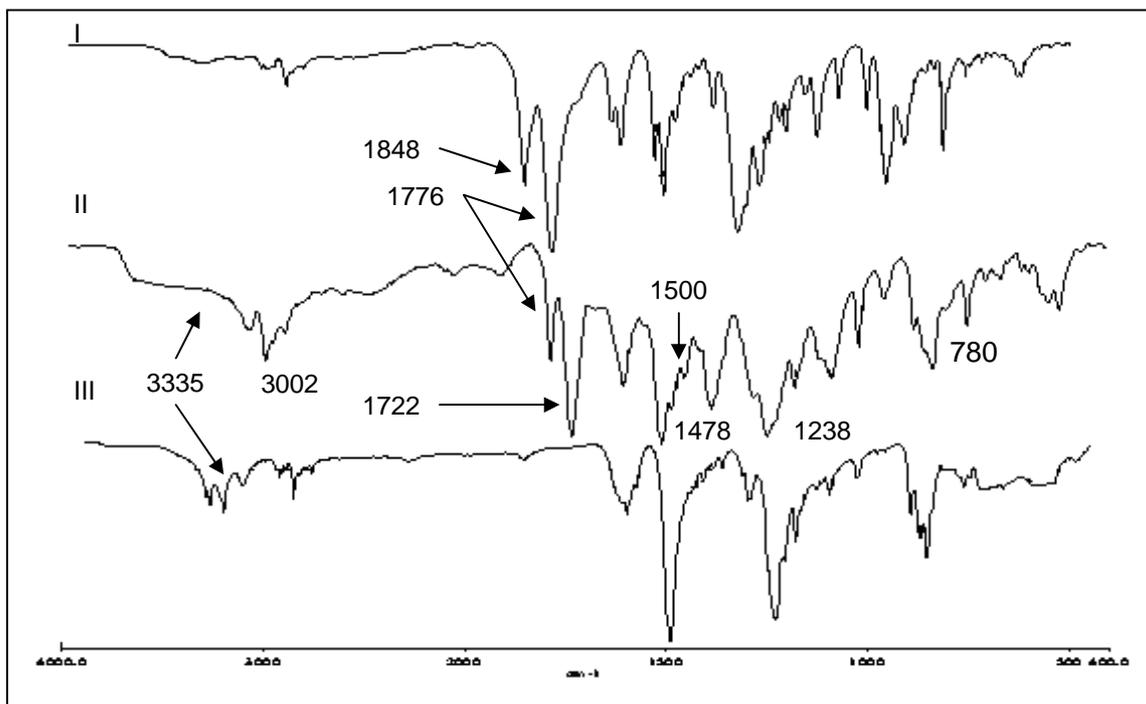


Figura 4. Espectro FTIR del dianhídrido (I) y la diamina (III), precursores de la poli(imida) BPADA-BAPP (II), para la muestra obtenida por microondas a 5 min de tiempo de reacción, a 100 watts de potencia en DMF.

La tabla 8 presenta el efecto de la polimerización sobre las bandas características de los monómeros. Como puede apreciarse las bandas correspondientes al dianhídrido desaparecen (1848) o disminuyen considerablemente (1776) indicando la desaparición de los monómeros y la aparición de la macromolécula.

5.1.3 Análisis TGA de la poli(imida) BPADA-BAPP

Con el fin de determinar la estabilidad térmica de la poli(imida) BPADA-BAPP se llevó a cabo el análisis termogravimétrico (TGA) para tres muestras activadas por microondas, ultrasonido y calentamiento convencional, la figura 5 presenta el

análisis termogravimétrico de dichas muestras una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno.

Tabla 8. Bandas características del espectro infrarrojo para los monómeros BPADA, BAPP y la macromolécula BPADA-BAPP, en cm^{-1} .

| Bandas del monómero(cm^{-1}) | Efecto sobre la banda en el polímero |
|---|--------------------------------------|
| Dianhídrido (BPADA) | |
| 1848 C=O estiramiento simétrico | Desaparece |
| 1776 C=O estiramiento asimétrico | Disminuye |
| 1500 anillo aromático | Aumenta |
| Diamina (BAPP) | |
| 3335 N-H estiramiento | Desaparece |
| 1500 anillo aromático | Disminuye |
| BPADA-BAPP | |
| 1722 C=O estiramiento simétrico | Aparece |
| 1238 C=C | Se mantiene |
| 1478 C-H flexión | Se mantiene |
| 1238 C-O-C estiramiento | Se mantiene |

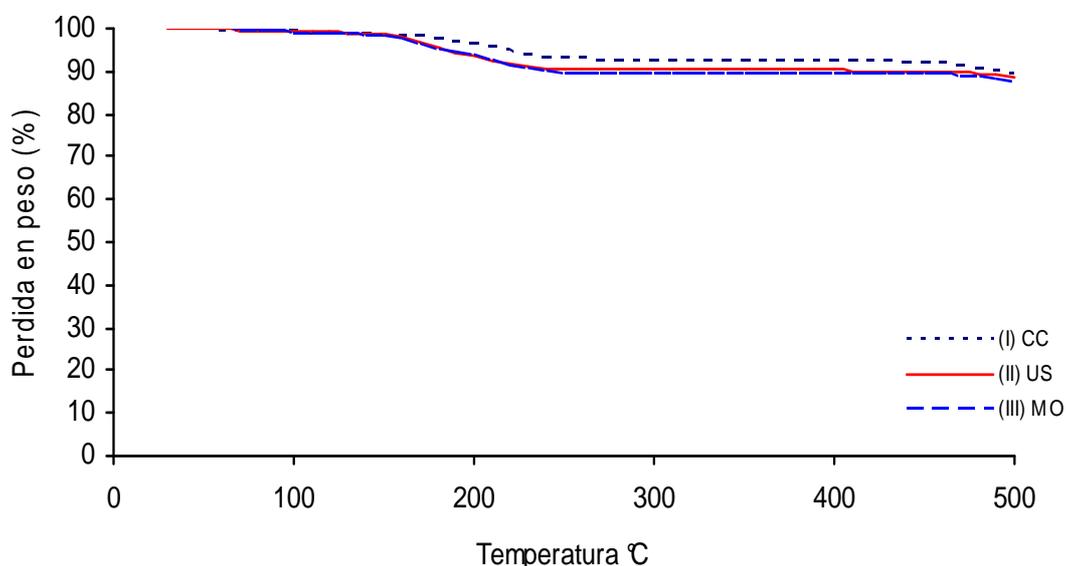


Figura 5. Termograma TGA de la poli(imida) BPADA-BAPP, muestra sintetizada con microondas a 5 min de tiempo de reacción, a 100 watts de potencia (III), muestra obtenida por medio de activación con ultrasonido a 25 min de tiempo de reacción (II), muestra obtenida por medio de activación con calentamiento conductivo a 300 min de tiempo de reacción en DMF(I).

De esta figura 5 podemos concluir que el polímero es muy estable y presenta un compartimento térmico muy similar, independientemente de la fuente de activación mediante la cual haya sido obtenido, su pérdida en peso no es mayor a 12 % de su peso original a una temperatura tan alta como 480 °C. El análisis de las curvas muestra que se pierde aproximadamente el 2 % de peso original en un intervalo de temperatura entre 30-160 °C, el cual es atribuido a la volatilización de compuestos de bajo peso molecular, principalmente agua. En un intervalo de temperatura entre 160-220 °C las muestras presentan la mayor pérdida de masa, la cual es atribuible al inicio del proceso de ciclación de remanentes de poli(ácido ámico) y a la evaporación de moléculas de disolvente presentes en la muestra. Después de 260 °C las muestras se mantienen estables y una vez que alcanzan 430 °C comienzan a degradarse.

La temperatura de transición vítrea (T_g) obtenida a estas condiciones de calentamiento mediante DSC fue de 255 °C, 258 °C, 261 °C para la muestra obtenidas por microondas, ultrasonido y calentamiento conductivo, respectivamente. Las T_g de los polímeros obtenidos activando la reacción tanto por microondas como por ultrasonido son del mismo orden de magnitud que la T_g de la muestra obtenida mediante calentamiento conductivo indicando que los pesos moleculares son muy altos.

5.2) Síntesis de poli(imidas) 6FDA-BAPP, 6FDA-BAPB, 6FDA-BAPHF, ODPABAPP, ODPABAPB, ODPABAPHF, BPADA-BAPB, BPADA-BAPHF mediante activación de la reacción por irradiación con microondas

Tomando en cuenta los resultados obtenidos en la síntesis de la poli(imida) BPADA-BAPP se eligió como medio de activación de la reacción, la irradiación con microondas y se procedió a la síntesis de las nueve poli(imidas) producto de la combinación de los tres dianhídridos y las tres diaminas aromáticas presentes en la tabla 6, en la elección de los tiempos de polimerización y la potencia de trabajo se tomaron en cuenta los resultados reportados por Mendoza et al¹¹⁶ y Brunel et al¹¹⁷. Mendoza et al¹¹⁶, llevaron a cabo un estudio sobre la polimerización de dos

poli(imidas) a partir de los dianhídridos 6FDA, PMDA y la diamina TrmPD mediante la activación por microondas, y determinaron los efectos del tiempo de polimerización, disolvente y potencia en la síntesis de las dos poli(imidas) antes referidas. Por otro lado, Brunel et al¹¹⁷ llevaron a cabo un estudio para la obtención de poli(imidas) mediante la activación de la reacción por microondas, se tomaron en consideración el tiempo de reacción y la potencia para la optimización de las condiciones de la reacción. Mediante este trabajo se encontró que a una potencia de 300 W, y 5 minutos de irradiación, se obtuvieron polímeros con pesos moleculares moderados los cuales se incrementaron con el tiempo de irradiación, por ejemplo, de 7090 g/mol a 11640 g/mol. Una potencia mas alta, 500 W, resultó ser más eficiente ya que en solo 5 minutos se alcanzaron pesos moleculares altos, 13100 g/mol. Los sistemas alcanzaron rápidamente temperaturas altas cuando se utilizaron potencias altas excediendo 200 °C en menos de 2 minutos a 500 W, mientras que para alcanzar las mismas condiciones, a 300 watts de potencia se requirieron 3 minutos de irradiación.

Es muy conocido el hecho de que los disolventes amídicos favorecen la interacción de los monómeros con las microondas. Un factor que determina las propiedades dieléctricas de un disolvente empleado en síntesis asistida con microondas es la pérdida dieléctrica de ángulo $\tan \delta$, referido en la ecuación 1. De este modo, un material que tiene una $\tan \delta=0$ es completamente transparente a la irradiación con microondas, mientras que un material cuya $\tan \delta$ se aproxime a 1 es un material fuertemente absorbedor de las microondas. De esta manera, si se lleva a cabo una reacción de polimerización activada con microondas, bajo las mismas condiciones experimentales, utilizando clorobenceno ($\tan \delta=0.101$), y DMSO ($\tan \delta=0.825$) como medios de reacción solo en este último medio se alcanzan pesos moleculares elevados, mientras que en clorobenceno, solo se obtienen oligómeros¹¹⁴.

Tomando en consideración que la formación de poli(imidas) se ve favorecida por la utilización de disolventes amídicos que poseen propiedades dieléctricas elevadas ($\tan \delta, \epsilon$) y temperaturas de ebullición elevadas¹¹⁸. Se procedió a

probar 4 distintos disolventes empleando el sistema 6FDA-BAPB en una relación milimolar 1:1. Los resultados se muestran en la tabla 9, todos los disolventes empleados generaron rendimientos superiores al 93 % y el disolvente que generó el mejor resultado fue el dimetilsulfóxido(DMSO).

Tabla 9. Efecto del disolvente en la policondensación de la poli(imida) 6FDA-BAPB. Reacción activada por microondas a 100 watts de potencia

| Disolvente (10ml) | Tiempo (min) | Temperatura (°C) | Rendimiento (%) |
|-------------------|--------------|------------------|-----------------|
| DMF | 5 | 142 | 94.6 |
| DMSO | 5 | 173 | 98.7 |
| DMAc | 5 | 153.4 | 95.4 |
| NMP | 5 | 180 | 93.9 |

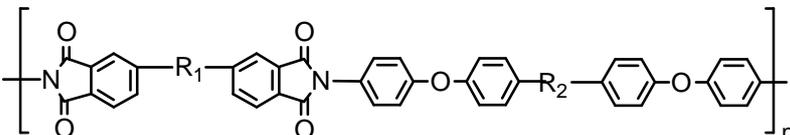
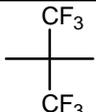
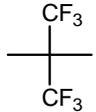
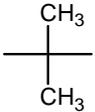
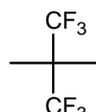
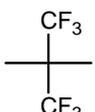
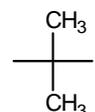
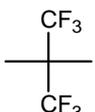
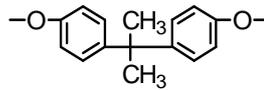
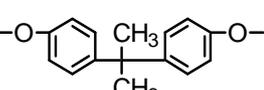
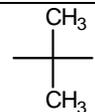
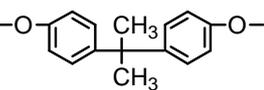
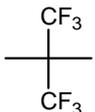
Con base en estos resultados se procedió a la elección de la dimetilformamida como disolvente de trabajo, ya que aunque, como se mencionó con anterioridad el dimetilsulfóxido genera un mayor rendimiento, también tiene un punto de ebullición más elevado, lo cual dificulta el procesamiento de las muestras en cuanto a la purificación por evaporación del mismo. Los resultados del rendimiento de las policondensaciones se presentan en la tabla 10.

Como puede observarse en esta tabla 10, los rendimientos para cada una de las nueve poli(imidas) son elevados ya que superan el 91% en tan solo 5 minutos de polimerización, por su parte las viscosidades intrínsecas obtenidas se mantienen en el mismo intervalo alcanzando valores moderados.

5.2.1 Caracterización por espectroscopia de infrarrojo (FTIR) de las muestras de las poli(imidas) sintetizadas.

La caracterización de las macromoléculas obtenidas se llevó a cabo a partir de la identificación de las bandas correspondientes a este tipo de polímeros, tabla 6, utilizando espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

Tabla 10. Propiedades de las nueve poli(imidas) sintetizadas por microondas a 100 watts de potencia, 5 minutos de polimerización.

|  | | | | | | |
|--|---|---|-----------|------------|---------------------|------|
| Acrónimo | R ₁ | R ₂ | Rend. (%) | [η] (dL/g) | T _g (°C) | w(%) |
| 6FDA-BAPB |  | — | 94.66 | 0.38 | 251.8 | 9.4 |
| 6FDA-BAPP |  |  | 92.75 | 0.32 | 228.6 | 11.9 |
| 6FDA-BAPHF |  |  | 91.80 | 0.27 | 238.7 | 9.8 |
| ODPA-BAPB | —O— | — | 97.52 | ----- | 230.0 | 14.9 |
| ODPA-BAPB | —O— |  | 97.86 | 0.39 | 205.8 | 13.4 |
| ODPA-BAPHF | —O— |  | 94.22 | 0.29 | 224.9 | 9.6 |
| BPADA-BAPB |  | — | 94.93 | 0.43 | 290 | 15.7 |
| BPADA-BAPP |  |  | 98.40 | 0.37 | 255 | 12.4 |
| BPADA-BAPHF |  |  | 98.50 | 0.25 | 278 | 13.4 |

Relación equimolar de reactivos 1:1 en 7ml de DMF. R₁, R₂ grupos puente en la unidad repetitiva. Rend, rendimiento del polímero en porcentaje. [η] viscosidad intrínseca. T_g temperatura de transición vítrea. w porcentaje de pérdida en peso del polímero a una temperatura de 450 °C.

La tabla 11 presenta un análisis sobre el efecto de la reacción de polimerización en las bandas características de los monómeros 6FDA y BAPHF, una vez que se llevó a cabo la policondensación asistida por microondas en 7 ml de DMF y 5 minutos de irradiación a 100 W de potencia. Como puede observarse las bandas características de los movimientos de vibraciones C=O en el dianhídrido, ubicadas en 1777,1851, desaparecen totalmente. Este mismo efecto puede observarse en las bandas características de las aminas, 1612 y 3380, ya que la primera disminuye considerablemente, mientras que la segunda desaparece completamente.

Tabla 11. Bandas características del espectro infrarrojo para los monómeros 6FDA y BAPHF, en cm^{-1} .

| Monómero. Bandas (cm^{-1}) (6FDA) | Polímero. Efecto sobre la banda en el polímero |
|---|---|
| 716 | Disminuye y se sitúa en 723 |
| 893 | Desaparece |
| 1253 | Aumenta y aparece en 1250 |
| 1777,1851 | Desaparecen |
| Monómero. Bandas (cm^{-1}) (BAPHF) | Polímero. Efecto sobre la banda en el polímero |
| 831 | Disminuye y se sitúa en 830 |
| 1502 | Se sitúa en 1503 |
| 1612 | Disminuye y se sitúa en 1606 |
| 2850,2950 | Desaparecen |
| 3380 | Desaparece |

En la figura 8 se confirmó la formación de la imida ya que aparecen de manera clara y con una fuerte presencia las bandas: 1728 cm^{-1} atribuida al anillo de la imida, 1786 cm^{-1} atribuida a la vibración del grupo carbonilo, 1379 cm^{-1} atribuida también al anillo heterocíclico de la imida. Además de presentar una banda débil en 3381 cm^{-1} atribuida al enlace característico N-H de las amidas. Dicho enlace pertenece a un pequeño remanente de poli (ácido-ámico).

Las figuras 6-13 muestran los espectros de infrarrojo de otras ocho poli(imidas) sintetizadas bajo las mismas condiciones de trabajo. Todas ellas presentan las bandas características a la formación de la imida en un intervalo de 1722-1728, así como la desaparición de las bandas correspondientes a los dianhídridos y las diaminas.

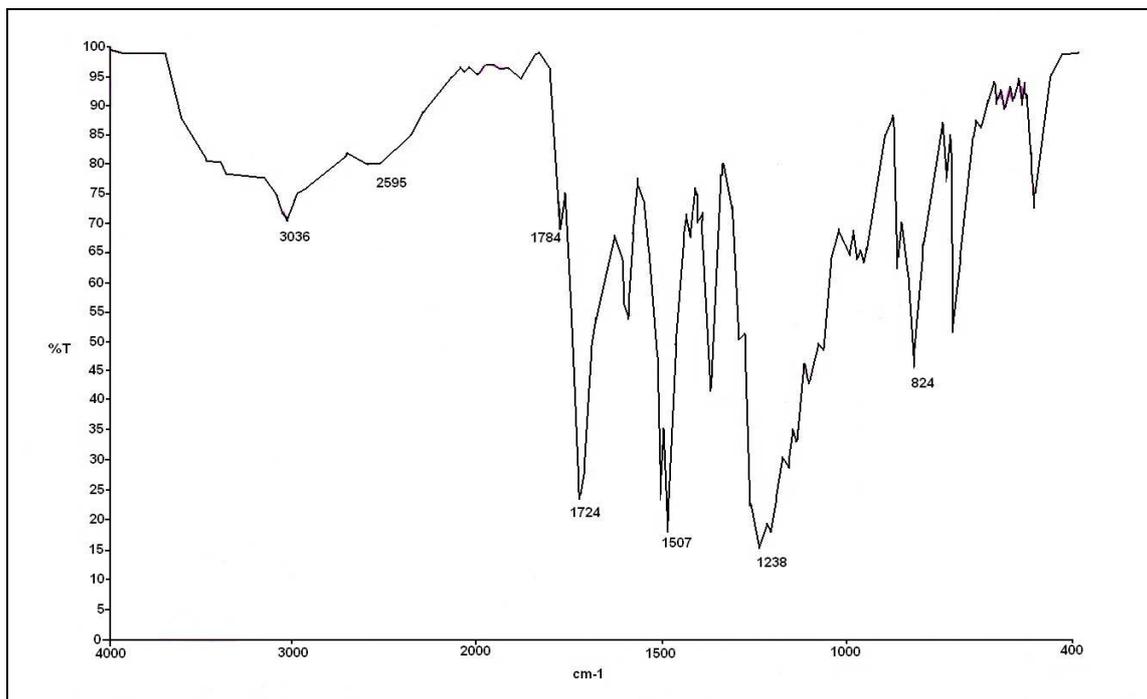


Figura 6. FTIR de la poli(imida) formada por policondensación asistida por microondas de 1 mmol de 6FDA y BAPB en 10 ml de DMF a 100 W de potencia tras 5 minutos de polimerización.

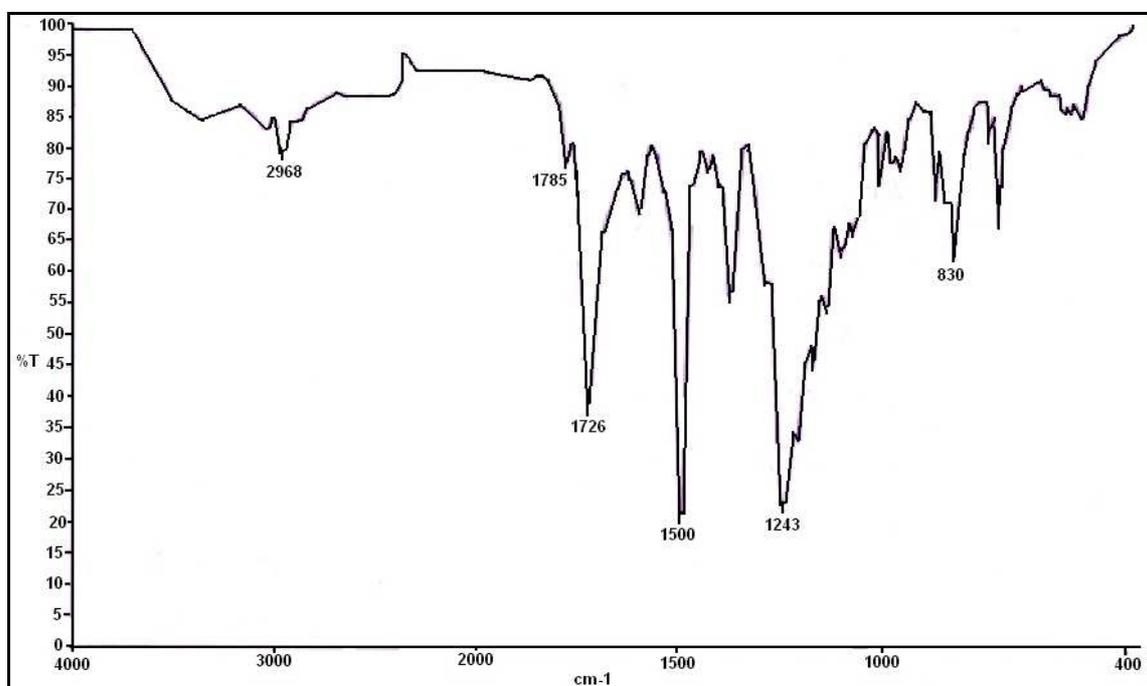


Figura 7. FTIR de la poli(imida) formada por policondensación asistida por microondas de 1 mmol de 6FDA y BAPP en 10 ml de DMF a 100 W de potencia tras 5 minutos de polimerización.

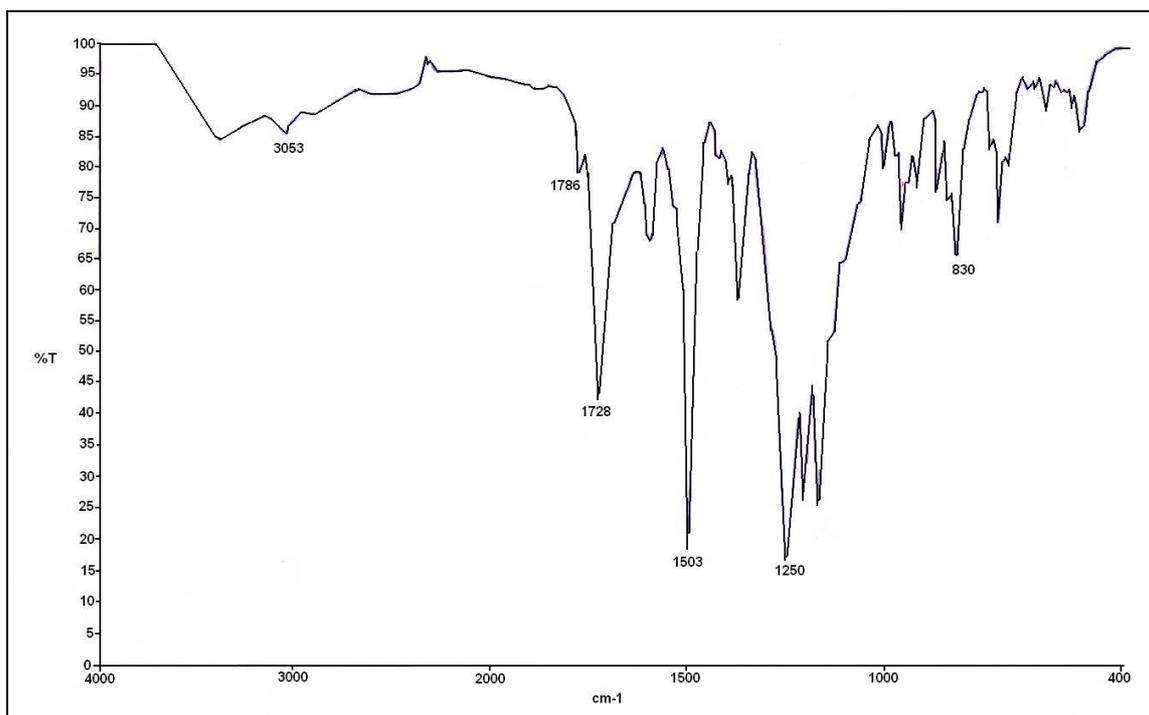


Figura 8. FTIR de la poli(imida) formada por policondensación asistida por microondas de 1 mmol de 6FDA y BAPHF en 10 ml de DMF a 100 W de potencia tras 5 minutos de polimerización.

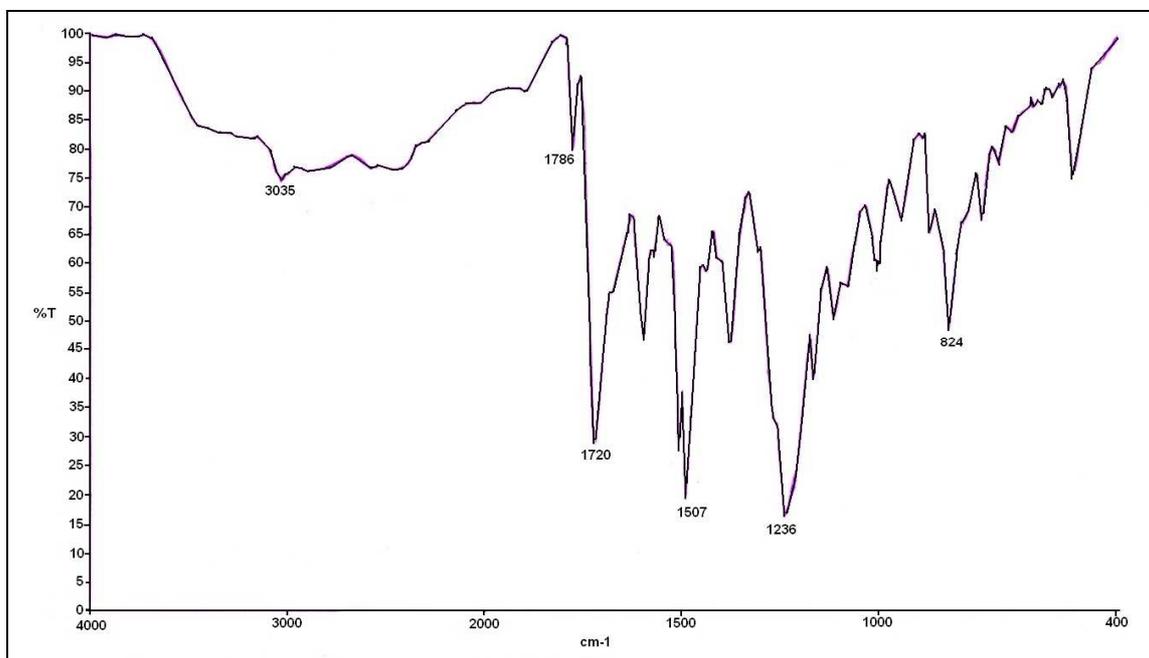


Figura 9. FTIR de la poli(imida) formada por policondensación asistida por microondas de 1 mmol de ODPA y BAPB en 10 ml de DMF a 100 W de potencia tras 5 minutos de polimerización.

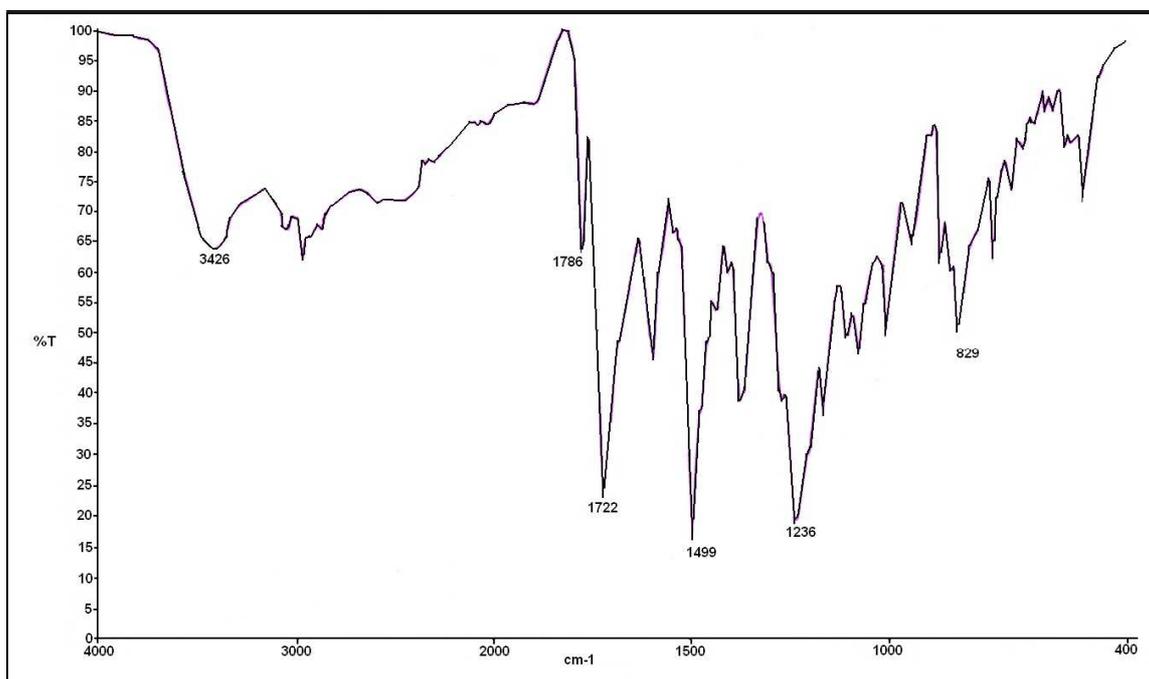


Figura 10. FTIR de la poli(imida) formada por policondensación asistida por microondas de 1 mmol de ODPA y BAPP en 10 ml de DMF a 100 W de potencia tras 5 minutos de polimerización

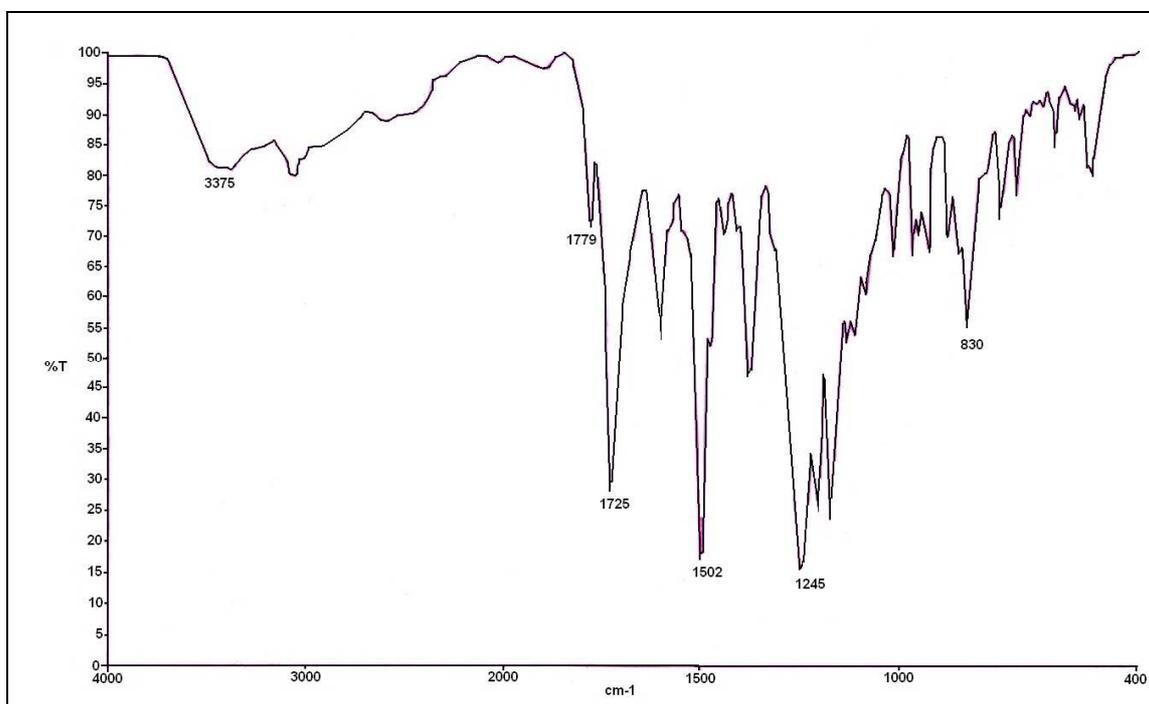


Figura 11. FTIR de la poli(imida) formada por policondensación asistida por microondas de 1 mmol de ODPA y BAPHF en 10 ml de DMF a 100 W de potencia tras 5 minutos de polimerización.

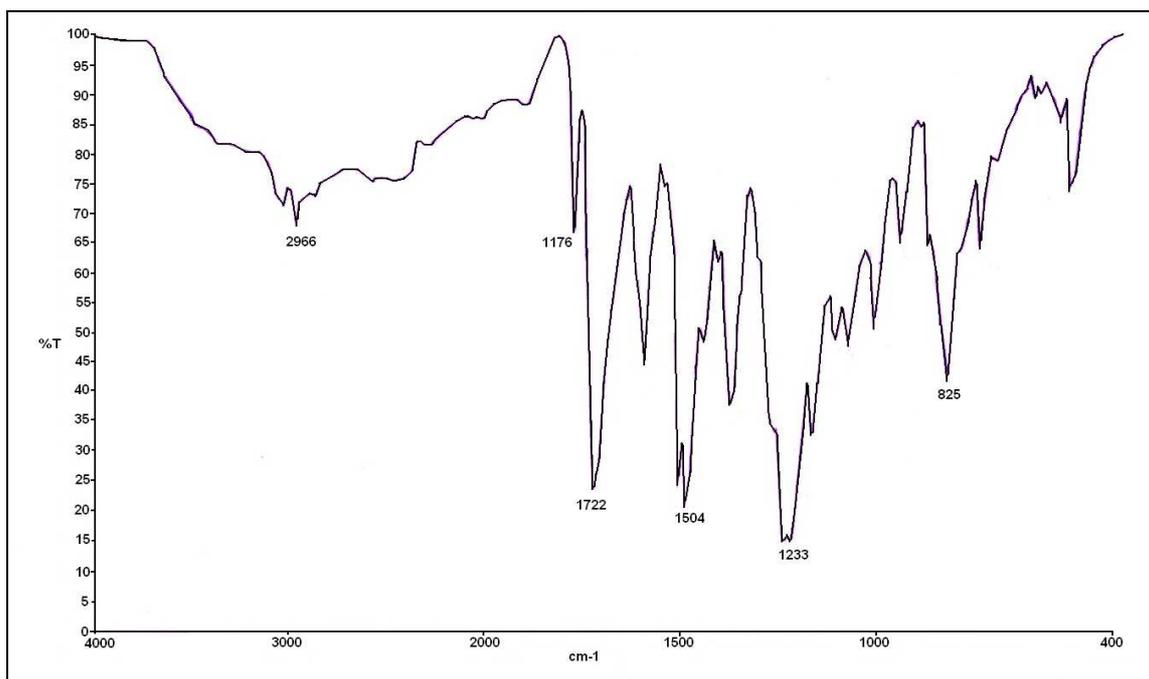


Figura 12. FTIR de la poli(imida) formada por policondensación asistida por microondas de 1 mmol de BPADA y BAPB en 10 ml de DMF a 100 W de potencia tras 5 minutos de polimerización

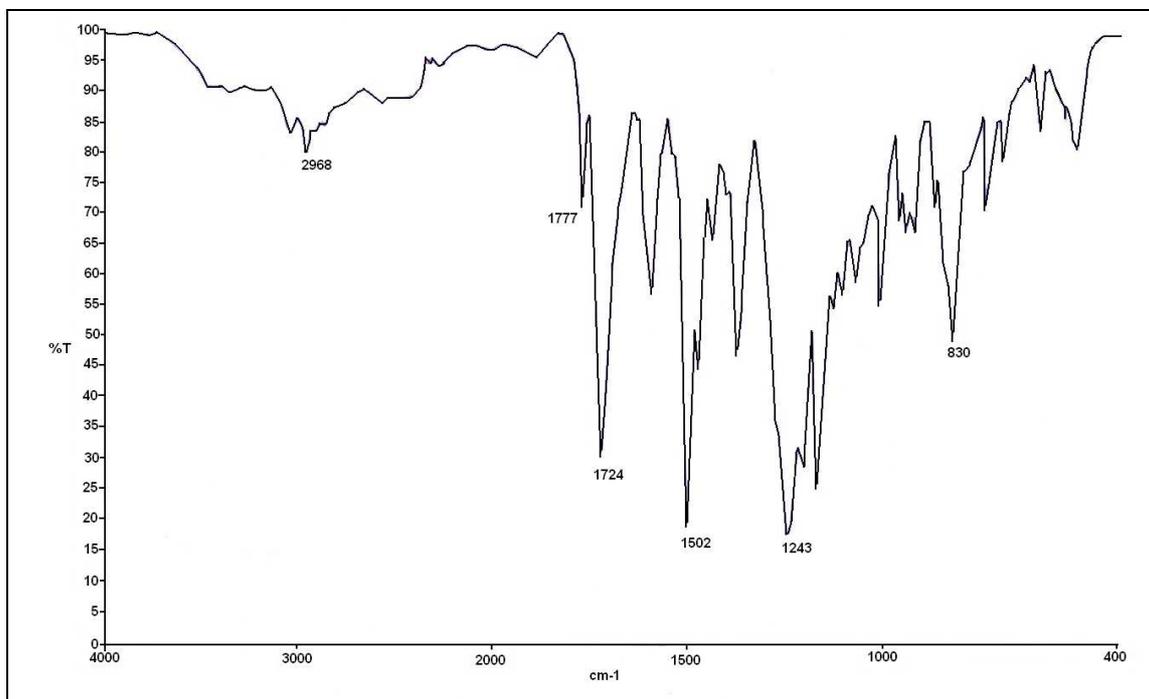


Figura 13. FTIR de la poli(imida) formada por policondensación asistida por microondas de 1 mmol de BPADA y BAPHF en 10 ml de DMF a 100 W de potencia tras 5 minutos de polimerización.

5.2.2) Caracterización por medio de una columna de gradiente de densidad de las macromoléculas sintetizadas

Con base en las pruebas de solubilidad realizadas al polímero se realizó la selección del sistema tolueno- tetracloruro de carbono ($0.87-1.59 \text{ g/cm}^3$) para ser utilizado en la columna de gradiente de densidad. El volumen de los disolventes a emplear para lograr la formación del gradiente de densidad se calculó mediante la ecuación 12, pagina 45. La densidad de los estándares se determinó por picnometría y los resultados se presentan en la tabla 12. Las alturas alcanzadas por los estándares en el gradiente de densidad fueron utilizadas para establecer la curva de calibración que se muestra en la figura 14.

Tabla 12. Altura de los estándares en la columna para el sistema tolueno- tetracloruro de carbono- ($0.87-1.59 \text{ g/cm}^3$), a 23°C .

| Código del estándar | Altura (mm) | Densidad (g/cm^3) |
|---------------------|-------------|------------------------------|
| AT | 298 | 0.800 |
| T1 | 175 | 0.914 |
| AV | 134 | 1.027 |
| CA | 55 | 1.257 |
| AS | 7 | 1.371 |

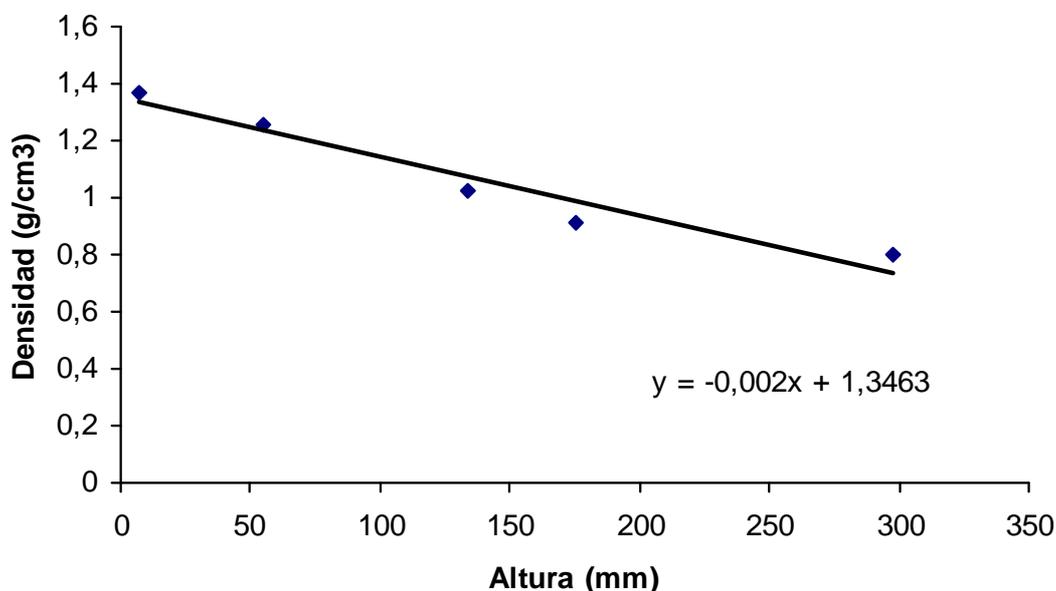


Figura 14. Curva de calibración del gradiente de densidad para la columna tolueno-tetracloruro de carbono ($0.87-1.59 \text{ g/cm}^3$) a 23°C .

De manera general puede decirse que la densidad de las poli(imidas) se encuentra determinada por la estructura molecular de los monómeros. Por ejemplo, Xu et al¹²⁰ encontraron que bajo las mismas condiciones experimentales, utilizando el mismo dianhídrido, dianhídrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico (ODPA), la densidad de las poli(imidas) sintetizadas a partir de tres diaminas distintas (fenilendiamina PDA, bencidina BZD, 4,4'-diaminodifenilmetano MDA), disminuye en el siguiente orden PDA>BZD>MDA. La diamina PDA posee un solo anillo aromático en su estructura, lo cual genera un buen empaquetamiento de las cadenas poliméricas y una densidad mayor, $\rho=1.41 \text{ gcm}^{-3}$, que las macromoléculas obtenidas a partir de la diaminas BZD ($\rho=1.35 \text{ gcm}^{-3}$) y MDA($\rho=1.32 \text{ gcm}^{-3}$). Las diaminas BZD y MDA poseen dos anillos aromáticos, y un grupo metileno en el caso de la diamina MDA, en su estructura molecular, por lo cual tienen cierta libertad de rotación que impide un buen empaquetado de las macromoléculas generando una densidad menor.

Las densidades de las poli(imidas) sintetizadas mediante activación de la reacción de poli(condensación) por microondas, a 23 °C, se muestran en la tabla 13. Como puede observarse, existe una ligera tendencia a disminución para cada una de las familias con la introducción de los grupos puente $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ y $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, en la cadena polimérica. Esto sugiere que grupos puente voluminosos, no permiten un eficiente empaquetado de las cadenas poliméricas, debido principalmente al efecto estérico ejercido por el grupo puente en la parte media tanto del dianhídrido como de la diamina, con ello se reduce la densidad de empaquetado. Por ejemplo, las poli(imidas) 6FDA-BAPP y 6FDA-BAPHF, que poseen los grupos puente $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ y $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ respectivamente, muestran una densidad menor que la poli(imida) 6FDA-BAPB que no posee ningún grupo puente en la parte media de la diamina. Cuando un grupo puente incluye otros elementos tales como el oxígeno y el flúor, la densidad puede ser influenciada no solo por el impedimento estérico sino por otros factores, como fuerzas de dispersión entre los grupos polares de la unidad repetitiva.

Las densidades de las 9 poli(imidas) sintetizadas con ayuda de las microondas es similar a las densidades reportadas en la literatura de familias de poli (imidas) aromáticas¹¹⁹, 1.28-1.41 gcm⁻³, obtenidas mediante activación de la reacción de policondensación por medio de calentamiento convencional.

Tabla 13. Alturas alcanzadas por las poli(imidas) en la columna y sus respectivas densidades a 23 °C.

| Muestra | Altura (mm) | ρ (g/cm ³) |
|-------------|-------------|-----------------------------|
| 6FDA-BAPB | 12 | 1.322 |
| 6FDA-BAPP | 56 | 1.234 |
| 6FDA-BAPHF | 60 | 1.226 |
| ODPA-BAPB | 8 | 1.330 |
| ODPA-BAPP | 52 | 1.242 |
| ODPA-BAPHF | 10 | 1.326 |
| BPADA-BAPB | 27 | 1.292 |
| BPADA-BAPP | 61 | 1.224 |
| BPADA-BAPHF | 55 | 1.236 |

5.2.3) Solubilidad de las macromoléculas obtenidas mediante irradiación por microondas

Uno de los caminos para aumentar la solubilidad y procesabilidad de las poli(imidas) es la introducción en su microestructura de ligaduras flexibles y grupos laterales voluminosos. Es bien conocido que grupos puente aril-éter imparten propiedades tales como mejor solubilidad y una mayor dureza en comparación con polímeros de estructura similar que no poseen este tipo de grupos¹²¹⁻¹²², las ligaduras éter insertadas en la unidad repetitiva, proveen a las cadenas poliméricas de una energía interna de rotación significativamente baja, tal modificación estructural tiende a disminuir la temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión, del mismo modo tiende a mejorar significativamente la solubilidad y otras características de procesado sin sacrificar propiedades ventajosas del polímero. La introducción de unidades voluminosas en la unidad repetitiva de las poli(imidas) reduce las interacciones cadena-cadena de la parte media aromática, como resultado, las macromoléculas adquieren una mayor solubilidad¹²³.

Dada la importancia de la solubilidad de las poli(imidas) para su caracterización y procesamiento, se procedió a la determinación de este parámetro en las macromoléculas sintetizadas bajo irradiación por microondas. Las pruebas de solubilidad se llevaron a cabo en varios disolventes comunes, disolviendo una pequeña muestra de aproximadamente ± 10 mg de polímero en 0.15 ml de disolvente a temperatura ambiente de 23 °C. Los resultados se muestran en la tabla 14.

Tabla 14. Solubilidad para 9 muestras poliméricas irradiadas durante 5 minutos a 100 W de potencia.

| <i>Polímero</i> | <i>DMSO</i> | <i>DMF</i> | <i>THF</i> | <i>CCl₄</i> | <i>Acetona</i> | <i>Metanol</i> | <i>Tolueno</i> |
|-----------------|-------------|------------|------------|------------------------|----------------|----------------|----------------|
| 6FDA-BAPB | ± | ± | + | - | ± | - | - |
| 6FDA-BAPP | + | + | + | - | ± | - | - |
| 6FDA-BAPHF | + | + | + | - | ± | - | - |
| ODPA-BAPB | - | - | - | - | - | - | - |
| ODPA-BAPP | + | + | + | - | - | - | - |
| ODPA-BAPHF | + | + | + | - | ± | - | - |
| BPADA-BAPB | ± | ± | ± | - | - | - | - |
| BPADA-BAPP | + | + | + | - | ± | - | - |
| BPADA-BAPHF | + | + | + | - | ± | - | - |

+ soluble, ± parcialmente soluble, - insoluble. T= 23 °C

Los polímeros obtenidos presentan una solubilidad moderada ante disolventes polares como DMF y DMSO. En THF, un disolvente menos polar, la solubilidad de las muestras poliméricas fué más lenta ya que la disolución se llevó a cabo después de unos cuantos minutos, cambiando la solución de transparente a un color violeta oscuro. En acetona las muestras poliméricas se disolvieron parcialmente después de un periodo de 24 h. En el resto de los disolventes los polímeros no mostraron cambio alguno permaneciendo en estado sólido aun después de 24 horas de contacto con los respectivos disolventes

Si se compara la solubilidad de las tres poli(imidas) obtenidas a partir del dianhídrido 6FDA, puede observarse que la incorporación de los grupos puente hexafluoroisopropilideno e isopropilideno en la parte media de la diamina mejoran la solubilidad con respecto al polímero cuya estructura no posee estos grupos. El

mismo efecto también se extiende a las otras dos familias, ODPA y BPADA. Esta observación está de acuerdo con los resultados obtenidos por Karangu¹²⁴, quien encontró que al incrementar el número de metilenos consecutivos en la cadena principal, mejora la solubilidad. Por otro lado, remplazar la parte media de un dianhídrido altamente planar como el dianhídrido PMDA por la unidad 6FDA, da como resultado poli(imidas) solubles en algunos disolventes a temperatura ambiente, esto puede ser explicado por la naturaleza disruptiva de las unidades hexafluoroisopropilideno las cuales interfieren con el empaqueo de la cadena y consecuentemente facilitan la solvatación.

5.2.4) Propiedades térmicas de las poli (imidas) sintetizadas mediante microondas

Es bien conocido que la temperatura de transición vítrea T_g puede servir como una medida de la rigidez de una macromolécula. Un polímero genera un alto valor de T_g debido a la inhibición tanto de la rotación como la vibración de su cadena principal. Si se compara la T_g de una poli(imida) con la misma diamina y un dianhídrido diferente en su microestructura, la T_g del polímero formado decrece en el siguiente orden: dianhídrido piromelítico (PMDA) > dianhídrido 4,4' hexafluoroisopropilideno ftálico (6FDA) > dianhídrido bencentetracarboxílico (BPDA)¹²⁵. La razón de que la poli(imida) obtenida a partir de PMDA muestre una alta T_g se debe a que posee una estructura rígida y planar que impide que las cadenas se muevan a menos que se suministre al sistema una cantidad alta de energía que le permita vencer las interacciones cadena-cadena y comenzar a fluir. Por otro lado, la T_g de las estructuras obtenidas a partir de los dianhídridos BPDA y 6FDA, es menor debido a una mayor facilidad de rotación de los anillos fenilénicos en el componente del dianhídrido, que les permiten reordenarse y fluir cuando se suministra una menor cantidad de energía al sistema respecto del caso anterior. Se ha observado que poli(imidas) que tienen una gran cantidad de enlaces mediante los grupos éter y tioeter poseen T_g más bajas que sus similares que poseen una menor cantidad de este tipo de enlaces¹²³. Por ejemplo, una

ligadura con el grupo tioeter(-S-) tiende a provocar una mayor flexibilidad de la cadena que la flexibilidad otorgada por un grupo como el SO_2 como resultado, la T_g de un polímero con SO_2 tiende a ser mayor en un intervalo de $30\text{ }^\circ\text{C}$ cuando se sustituye este grupo por un grupo $-\text{S}-$ ¹²⁶.

Dado que se ha encontrado que la inserción de grupos fluorados, éteres, grupos voluminosos pendientes, o no planares, proporcionan flexibilidad a la cadena polimérica. Se llevaron a cabo las pruebas de DSC y TGA para comparar el comportamiento térmico de las nueve poli(imidas) sintetizadas bajo la acción de las microondas, obteniéndose sus respectivas temperaturas de descomposición, así como sus temperaturas de transición vítrea T_g . Los resultados se muestran en la tabla 10 y las figuras 15-31.

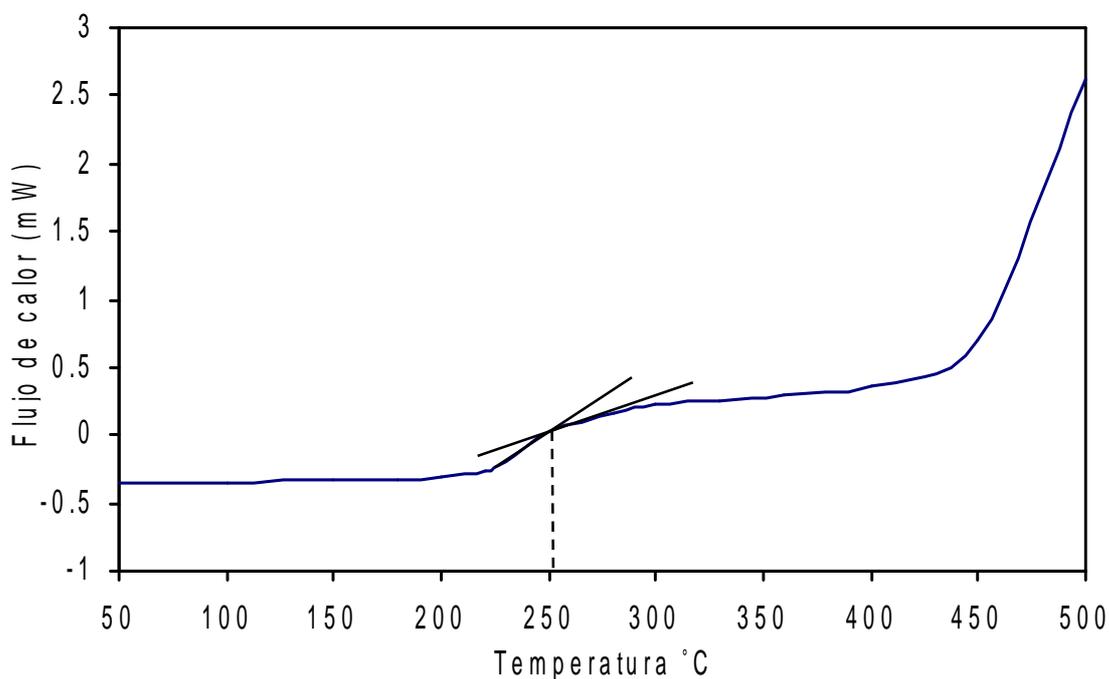


Figura 15. Termograma, DSC, de la poli(imida), formada por policondensación asistida por microondas de 1 mmol de 6FDA y BAPB en 10 ml de DMF a 100 W de potencia después de 5 min de polimerización

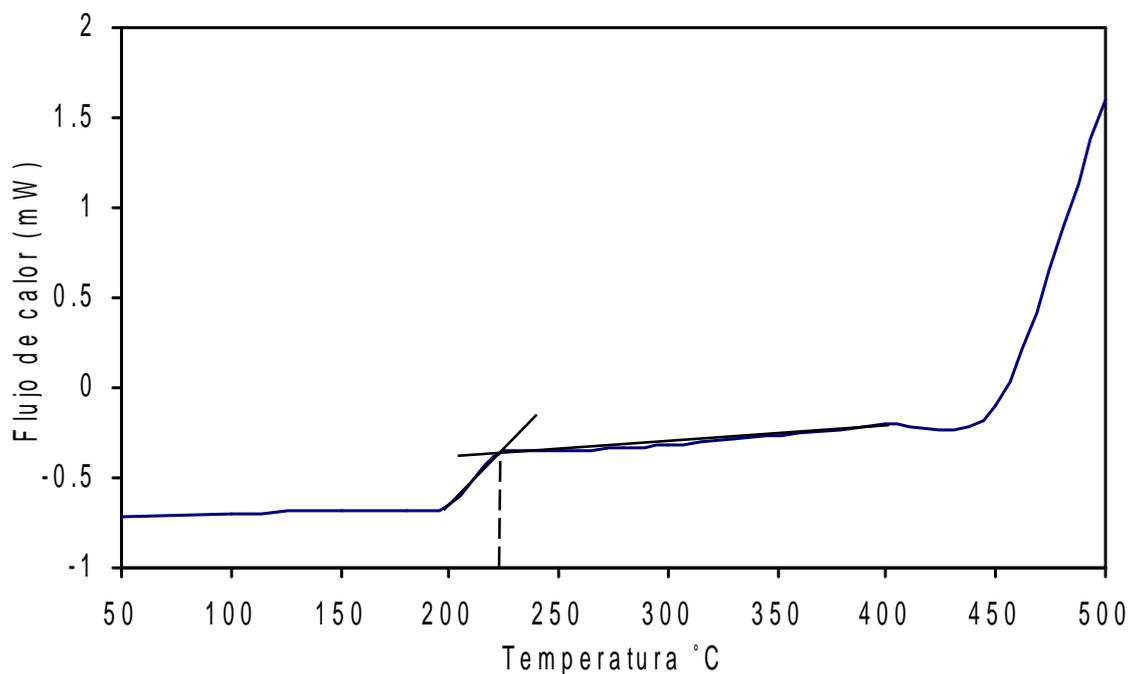


Figura 16. Termograma, DSC, de la poli(imida), formada por policondensación asistida por microondas de 1 mmol de 6FDA y BAPP en 10 ml de DMF a 100 W de potencia después de 5 min de polimerización

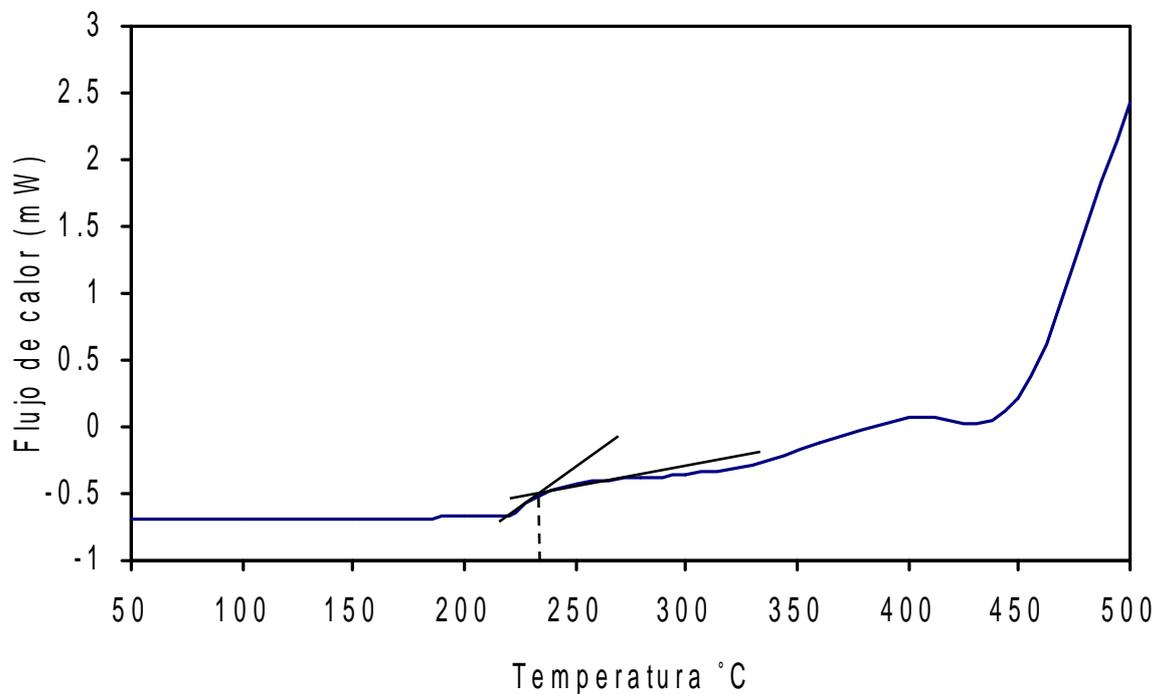


Figura 17. Termograma, DSC, de la poli(imida), formada por policondensación asistida por microondas de 1 mmol de 6FDA y BAPHF en 10 ml de DMF a 100 W de potencia después de 5 min de polimerización.

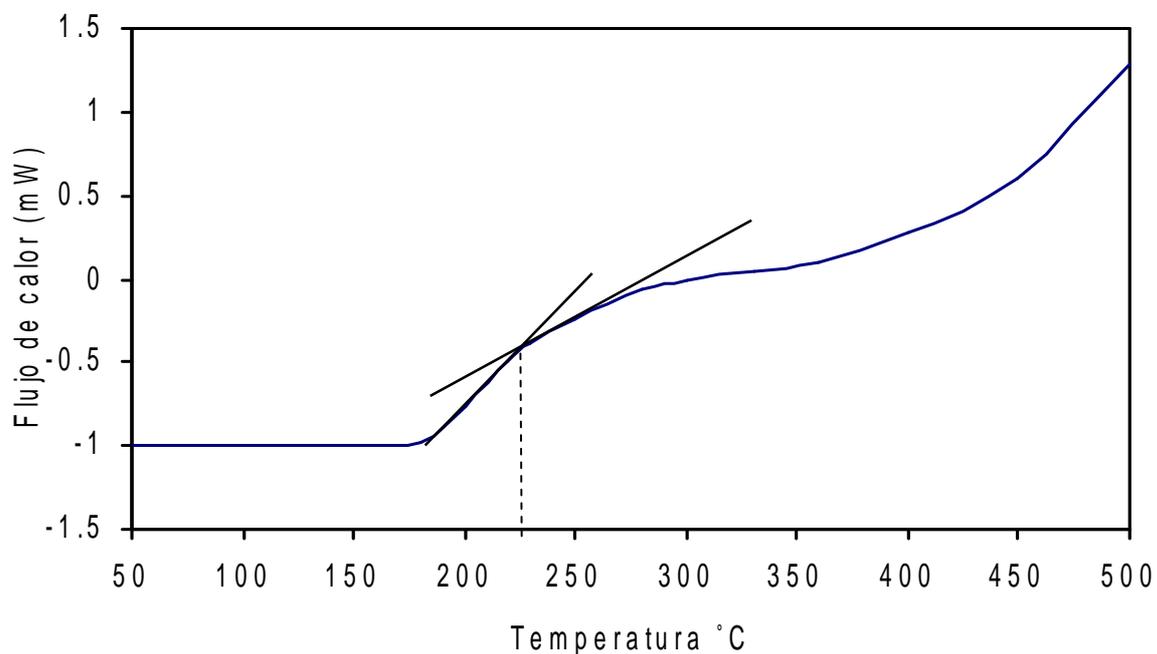


Figura 18. Termograma, DSC, de la poli(imida), formada por policondensación asistida por microondas de 1 mmol de ODPA y BAPB en 10 ml de DMF a 100 W de potencia después de 5 min de polimerización

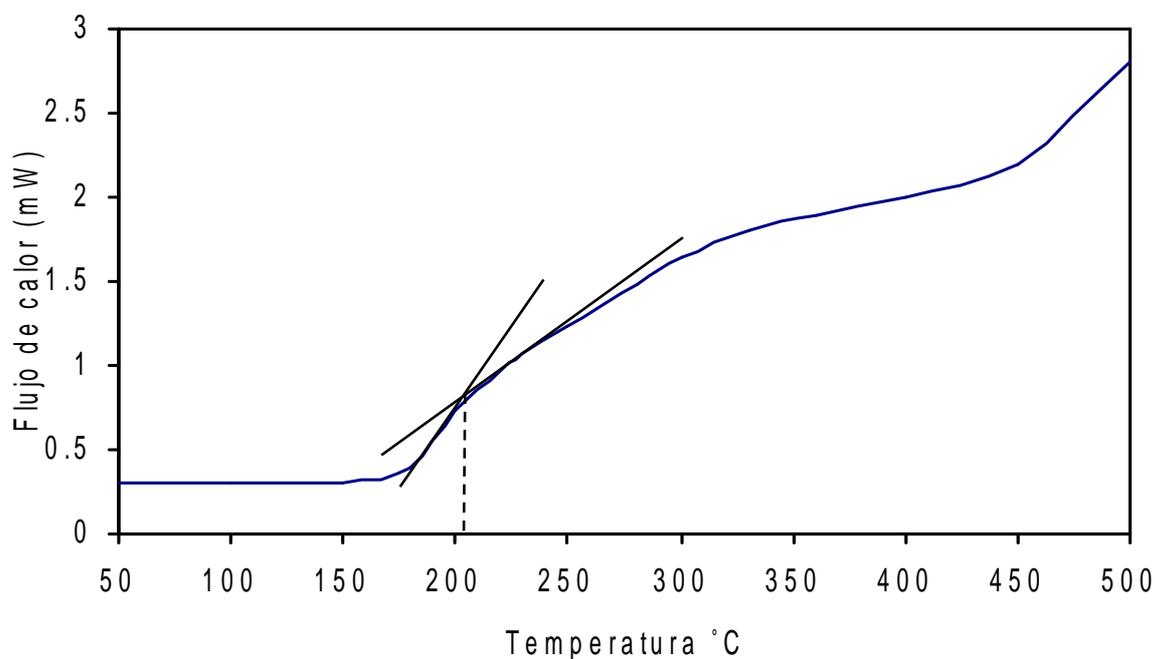


Figura 19. Termograma, DSC, de la poli(imida), formada por policondensación asistida por microondas de 1 mmol de ODPA y BAPP en 10 ml de DMF a 100 W de potencia después de 5 min de polimerización

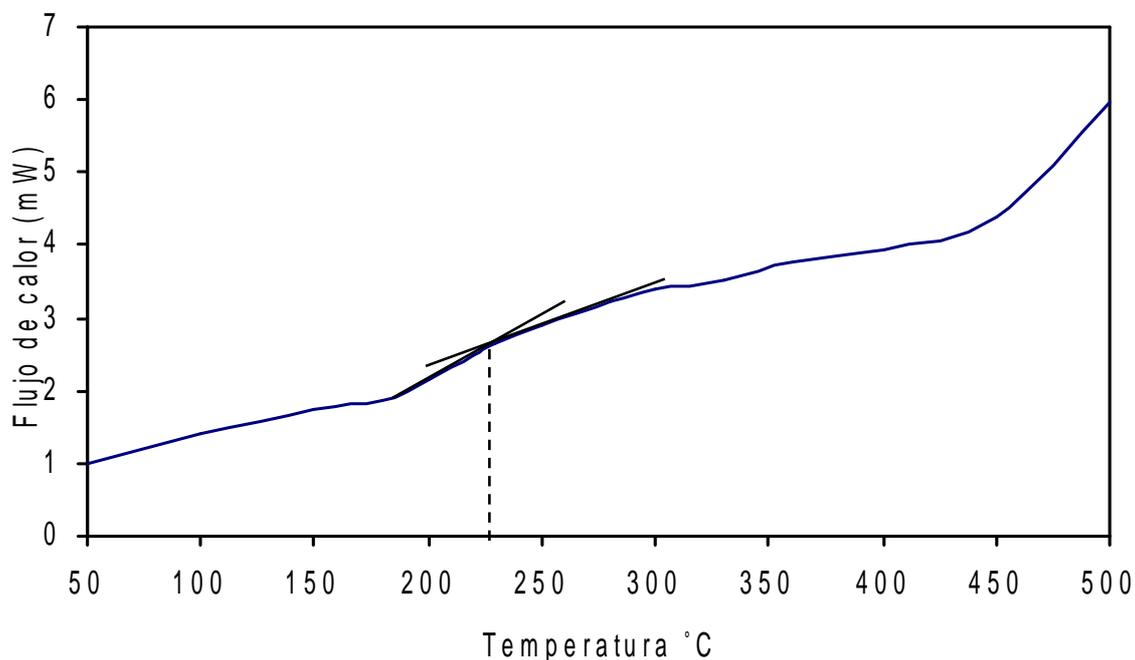


Figura 20. Termograma, DSC, de la poli(imida), formada por policondensación asistida por microondas de 1 mmol de ODPA y BAPHF en 10 ml de DMF a 100 W de potencia después de 5 min de polimerización.

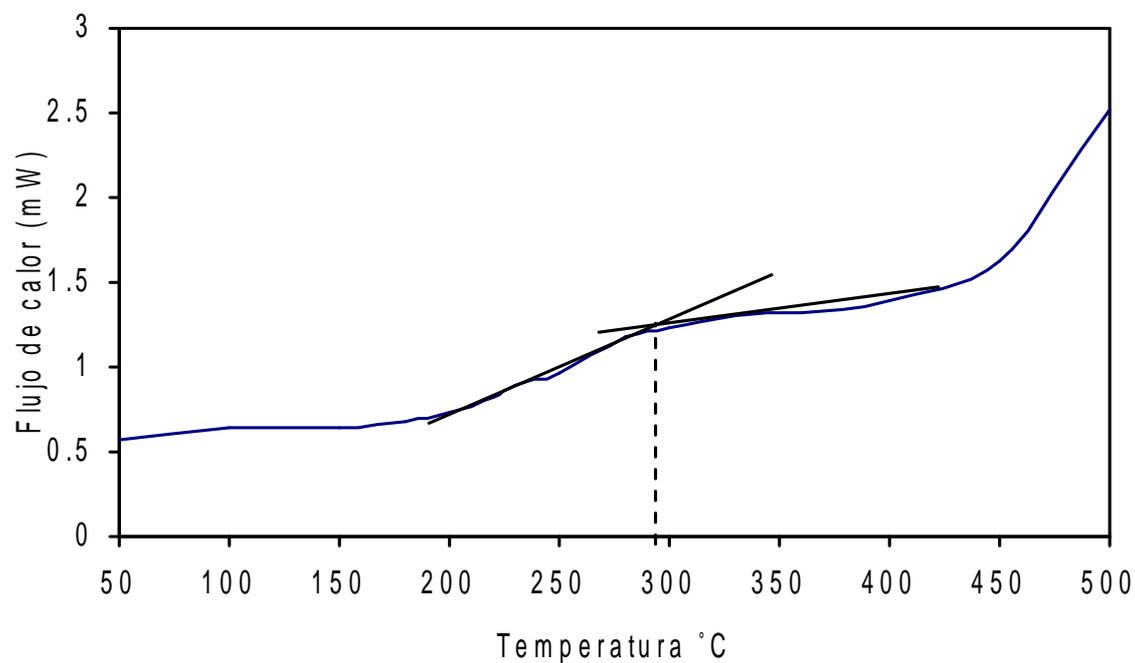


Figura 21. Termograma, DSC, de la poli(imida), formada por policondensación asistida por microondas de 1 mmol de BPADA y BAPB en 10 ml de DMF a 100 W de potencia después de 5 min de polimerización.

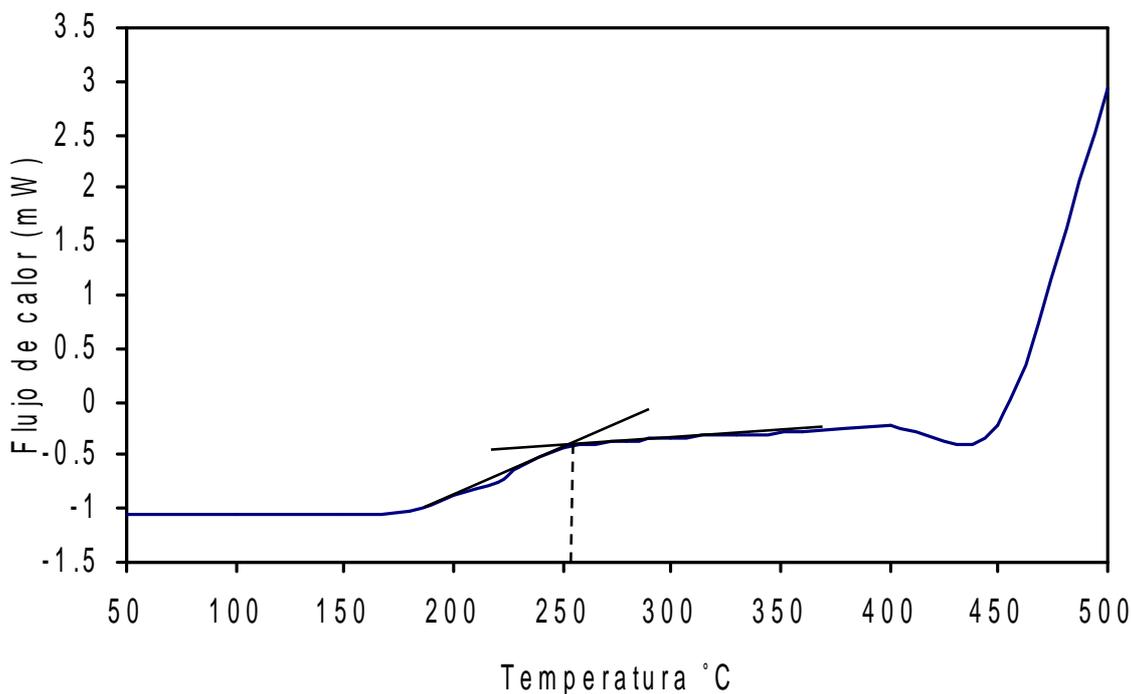


Figura 22. Termograma, DSC, de la poli(imida), formada por policondensación asistida por microondas de 1 mmol de BPADA y BAPP en 10 ml de DMF a 100 W de potencia después de 5 min de polimerización.

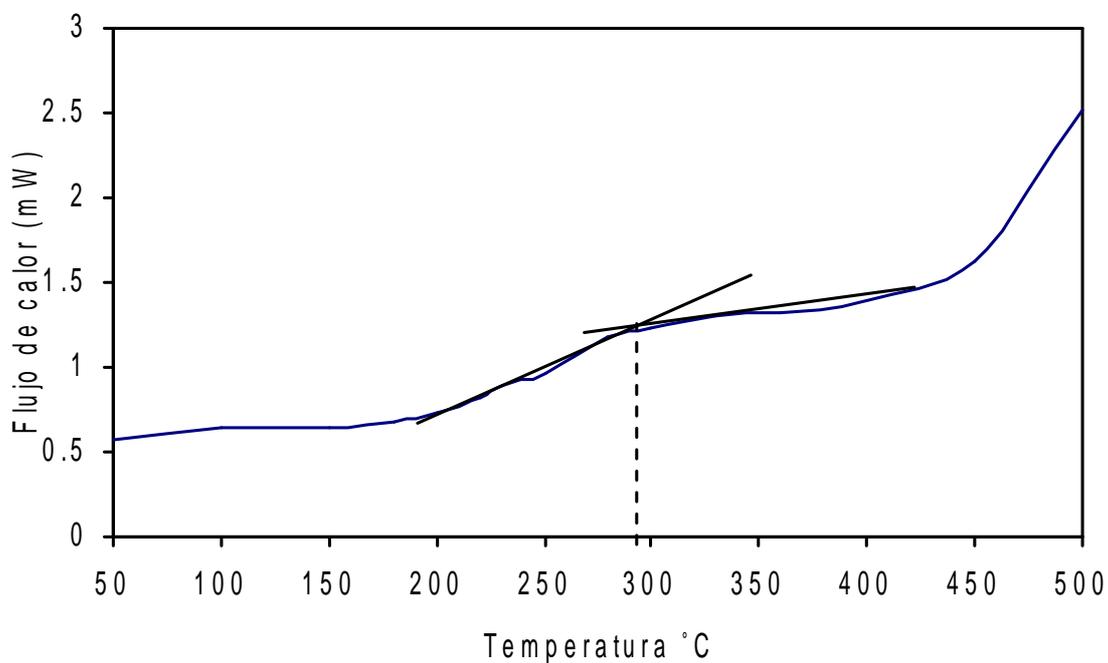


Figura 23. Termograma, DSC, de la poli(imida), formada por policondensación asistida por microondas de 1 mmol de BPADA y BAPHF en 10 ml de DMF a 100 W de potencia después de 5 min de polimerización

Los efectos de la inclusión de un grupo puente en la parte media de la diamina, de la unidad repetitiva, pueden observarse comparando las T_g s en cada una de las familias, figuras 15-23. Si por ejemplo, se toma la familia del dianhídrido BPADA y se varía la estructura de la diamina, se puede observar, tabla 10, una disminución en la T_g de 35 °C mediante la incorporación del grupo $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ en la poli(imida) BPADA-BAPP y una disminución de 18 °C en el valor de la T_g para la poli(imida) BPADA-BAPHF, mediante la incorporación del grupo $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, con respecto a la T_g de la poli(imida) BPADA-BAPB, cuya estructura no posee un grupo puente.

Por otro lado, si se compara la estructura del dianhídrido, manteniendo fija la diamina, es claro que la introducción de un grupo éter en el dianhídrido confiere una mayor flexibilidad a la cadena polimérica reduciendo la T_g , de este modo la T_g de las poli(imidas) sintetizadas a partir de la diamina BAPHF sigue el siguiente orden decreciente BPADA>6FDA>ODPA. Wang et al¹²⁷ encontraron que el grupo puente en la parte media del dianhídrido juega un papel muy importante, la T_g de las poli(imidas) sintetizadas en este trabajo a partir de la diamina 3,3',5,5'-tetrametil bis[4-(4-aminofenoxy) fenil] sulfona (TMBPS) y los dianhídridos 6FDA, BTDA y ODPA depende de la parte media del dianhídrido y decrece en el siguiente orden 6FDA>BTDA>ODPA. El anillo fenilénico restringe la torsión alrededor de la ligadura $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ generando un valor de T_g mayor para la poli(imida) sintetizada a partir del dianhídrido 6FDA ($T_g=304$ °C), en comparación con la poli(imida) obtenida a partir de ODPA cuya T_g fue de 291 °C. La diferencia entre las temperaturas de transición vítrea de estas dos macromoléculas se debe a la presencia de una ligadura éter en el dianhídrido ODPA que le confiere una mayor libertad de rotación.

Con respecto a la estabilidad térmica de las macromoléculas sintetizadas, puede observarse en la tabla 10 que los polímeros son muy estables ya que su pérdida de peso se encuentra en un intervalo del 10-16%, a una temperatura tan alta como 500 °C.

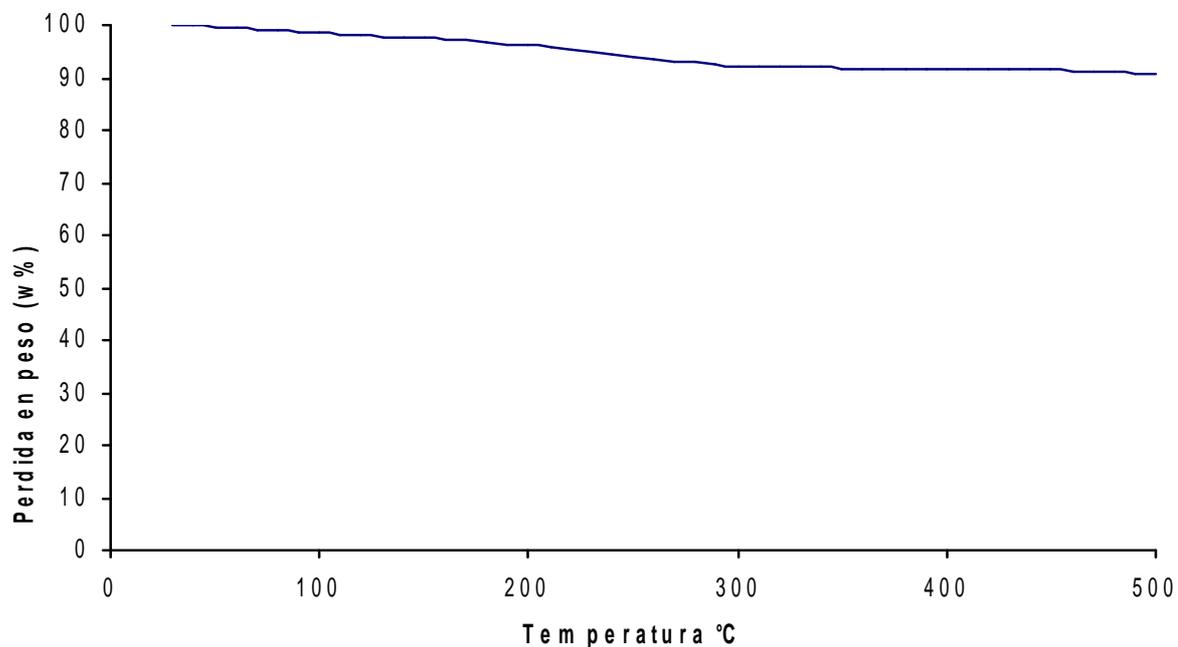


Figura 24. Termograma, TGA, de la poli(imida), formada por policondensación asistida por microondas de 1 mmol de 6FDA y BAPB en 10 ml de DMF a 100 W de potencia después de 5 min de polimerización.

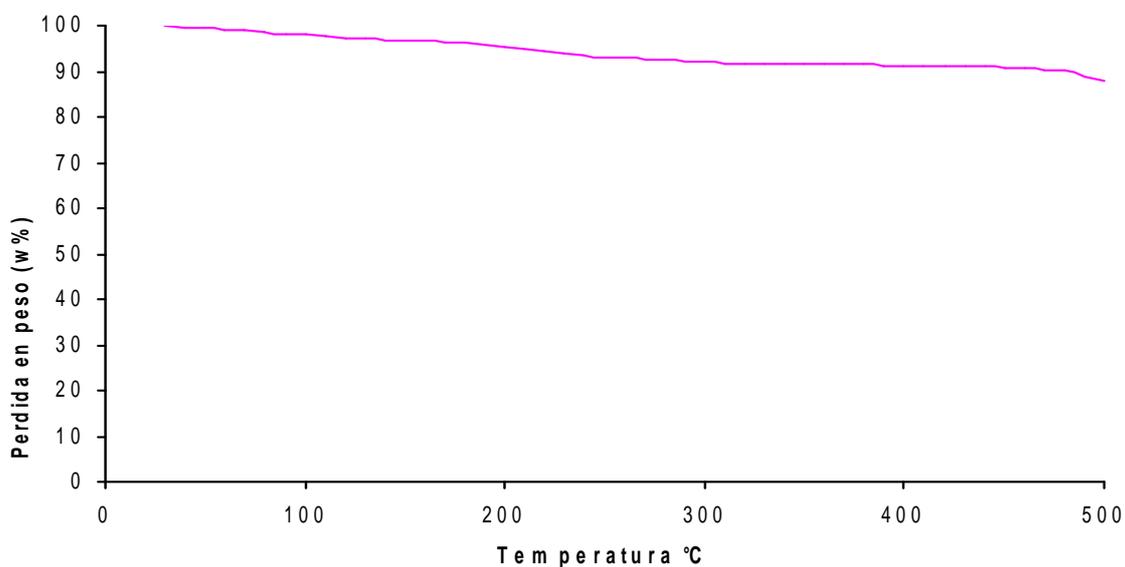


Figura 25. Termograma, TGA, de la poli(imida), formada por policondensación asistida por microondas de 1 mmol de 6FDA y BAPP en 10 ml de DMF a 100 W de potencia después de 5 min de polimerización

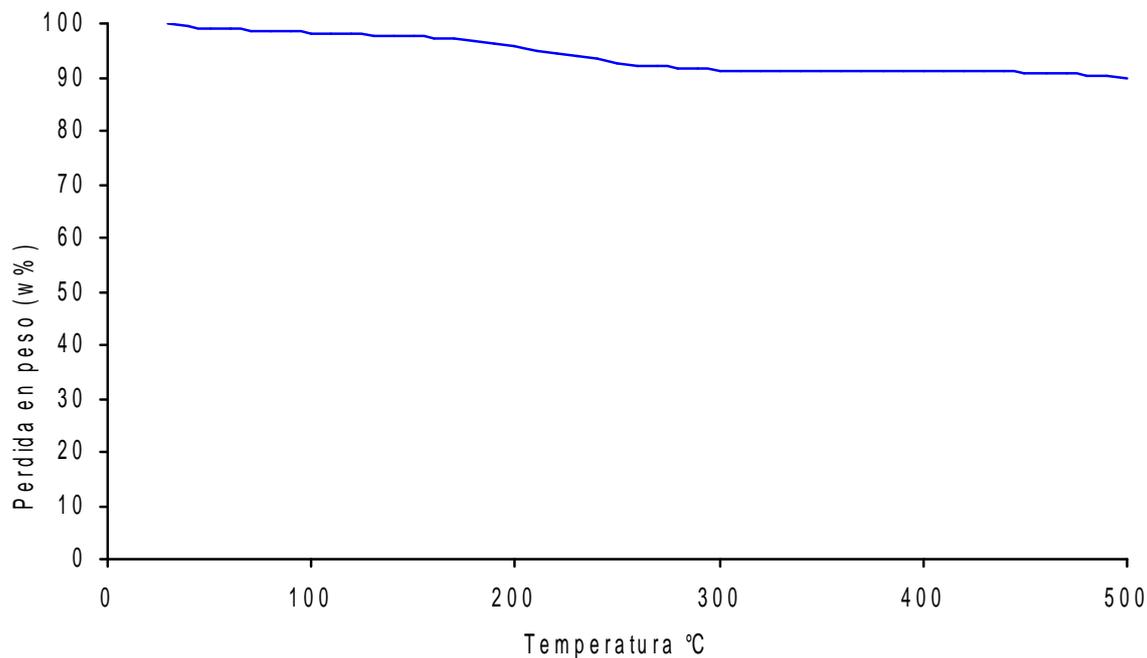


Figura 26. Termograma, TGA, de la poli(imida), formada por policondensación asistida por microondas de 1 mmol de 6FDA y BAPHF en 10 ml de DMF a 100 W de potencia después de 5 min de polimerización.

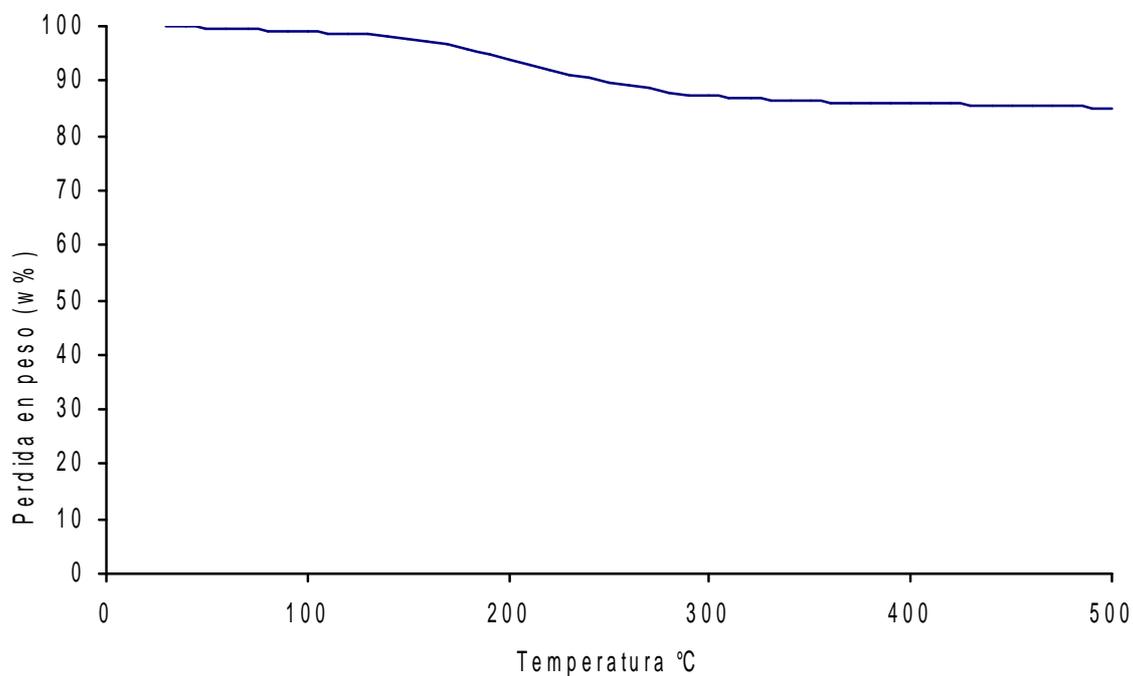


Figura 27. Termograma, TGA, de la poli(imida), formada por policondensación asistida por microondas de 1 mmol de ODPA y BAPB en 10 ml de DMF a 100 W de potencia después de 5 min de polimerización

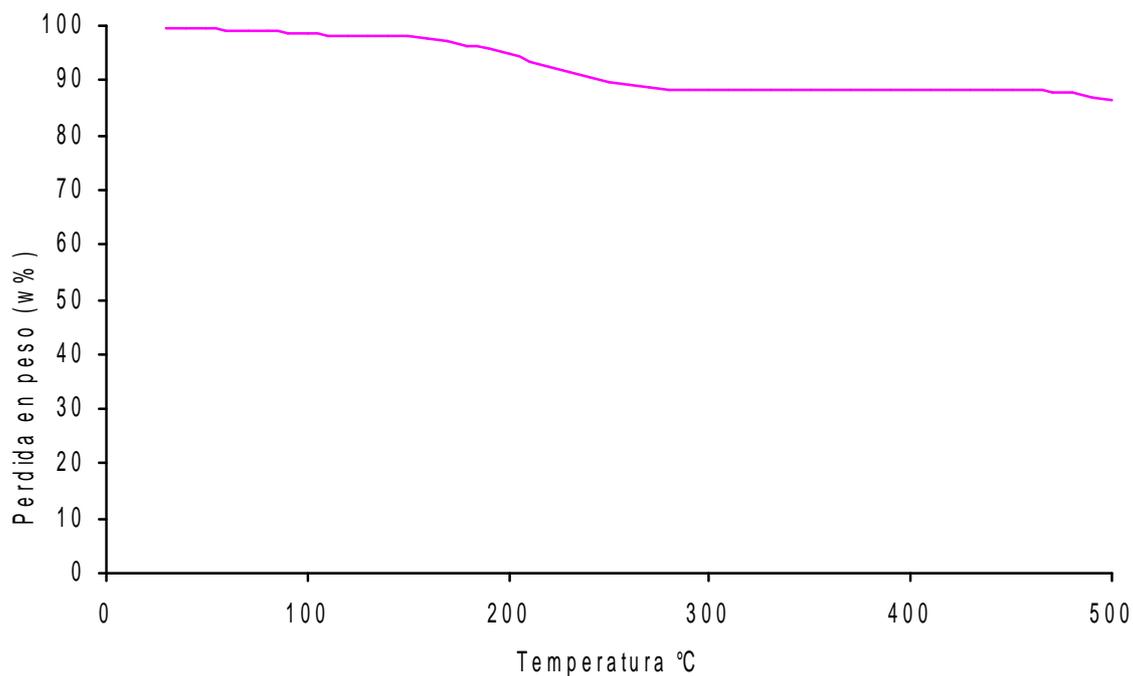


Figura 28. Termograma, TGA, de la poli(imida), formada por policondensación asistida por microondas de 1 mmol de ODPA y BAPP en 10 ml de DMF a 100 W de potencia después de 5 min de polimerización

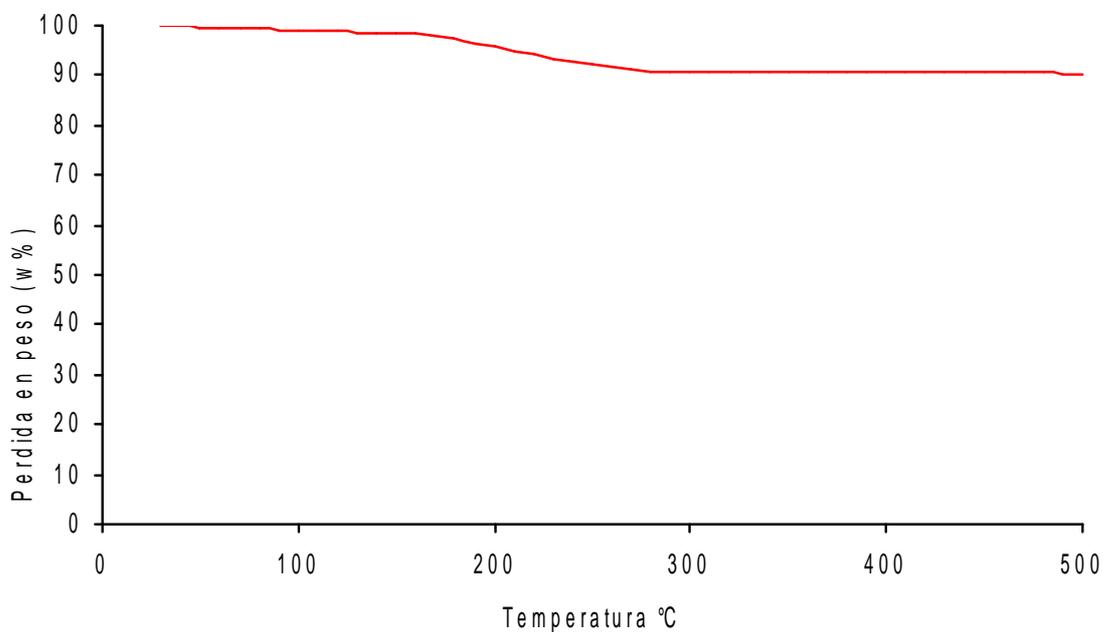


Figura 29. Termograma, TGA, de la poli(imida), formada por policondensación asistida por microondas de 1 mmol de ODPA y BAPHF en 10 ml de DMF a 100 W de potencia después de 5 min de polimerización.

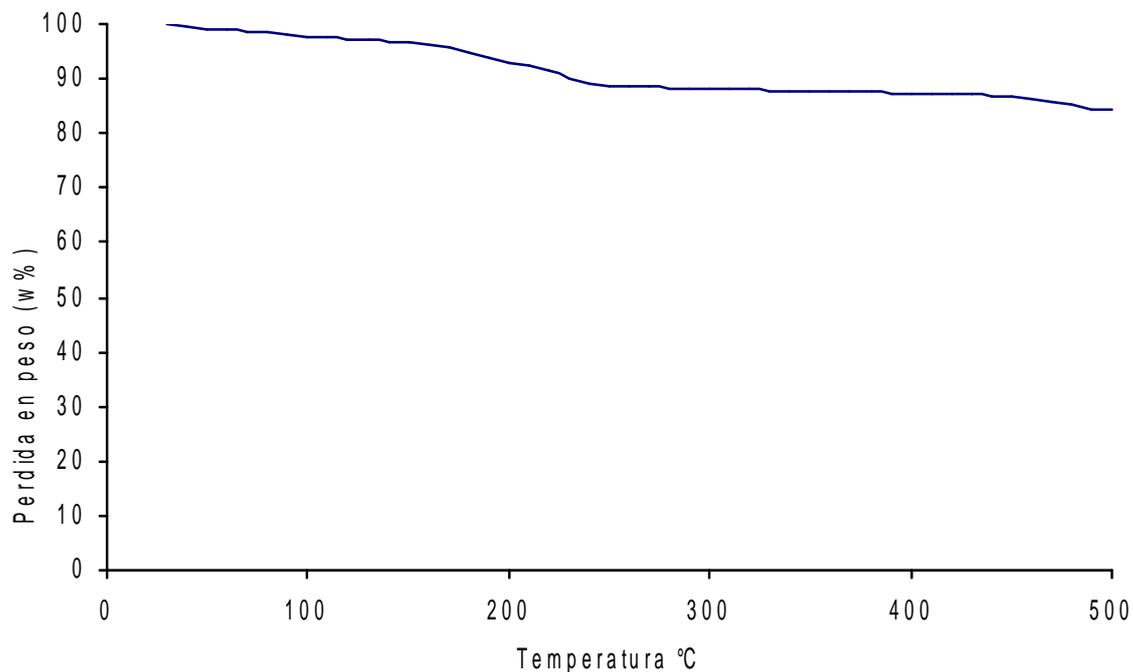


Figura 30. Termograma, TGA, de la poli(imida), formada por policondensación asistida por microondas de 1 mmol de BPADA y BAPB en 10 ml de DMF a 100 W de potencia después de 5 min de polimerización

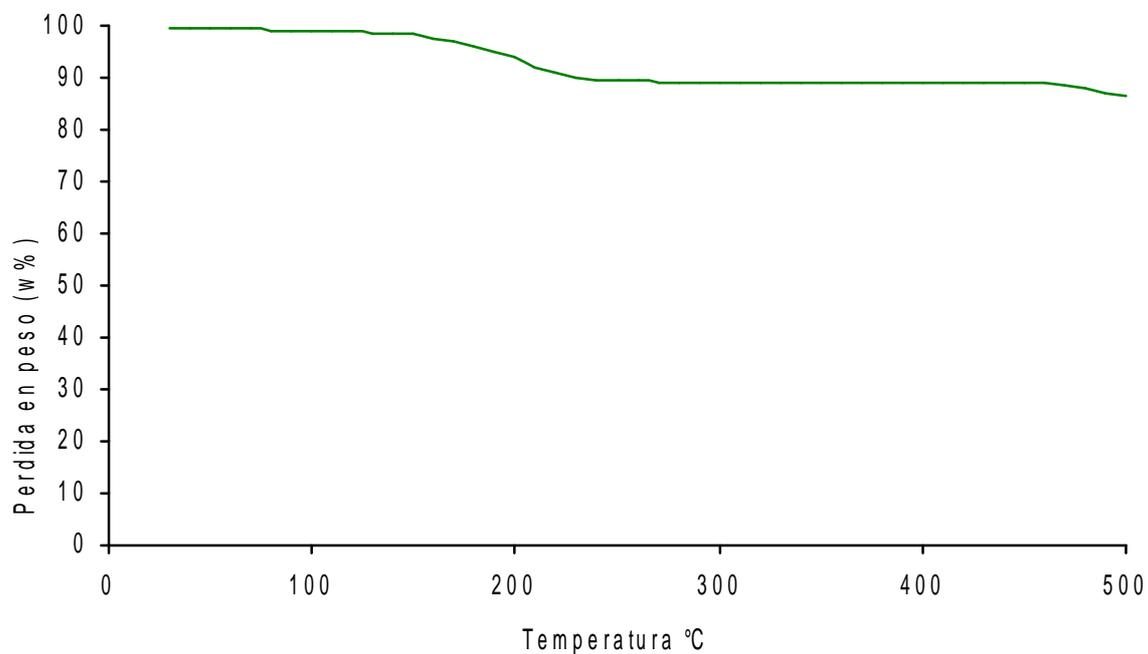


Figura 31. Termograma, TGA, de la poli(imida), formada por policondensación asistida por microondas de 1 mmol de BPADA y BAPHF en 10 ml de DMF a 100 W de potencia después de 5 min de polimerización.

Si se lleva a cabo un análisis de las curvas TGA, figuras 24-31, pueden distinguirse dos zonas en las cuales las curvas muestran cerca del 1-2% de pérdida en peso antes de los 100 °C. Esta ligera pérdida en peso se debe a la liberación de moléculas de sustancias volátiles, como el agua, contenidas en la macromolécula. Aproximadamente entre 175-290 °C se presenta la mayor pérdida de peso en todas las poli(imidas sintetizadas, esto puede deberse a dos factores primordiales. La primera disminución y pérdida de masa corresponde a la liberación de moléculas remanentes de disolvente contenidas en los polímeros. El segundo factor de pérdida de peso puede deberse al inicio del proceso de imidación de remanentes de poli(ácidoámico) en la muestra, esto es particularmente evidente en las muestras ODPA-BAPB y ODPA-BAPP, cuyas pérdidas en peso son las más elevadas, 14.9 y 13.4 respectivamente, sugiriendo que en dichas muestras se imidizó una mayor cantidad de poli(ácidoámico).

La pérdida de masa observada en los polímeros aquí sintetizados, es similar a los resultados reportados por Chiu¹²⁸, para la poli(imida) obtenida a partir del dianhídrido ODPA y la diamina TDA. En la curva TGA de este polímero el inicio de la reacción de ciclación por deshidratación y la mayor pérdida de peso se observa alrededor de 155-300°C. Después de superar los 300 °C la curva de pérdida en peso contra temperatura tiende a formar una meseta y no existe más pérdida de peso, hasta que se alcanza la temperatura de descomposición del polímero. El proceso de pérdida en peso por imidación térmica se explica de la siguiente forma. La reacción de deshidratación de poli(ácidoámico) PAA a poli(imida) PI es una reacción de sustitución nucleofílica que ocurre entre las cadenas del polímero. En la cadena molecular de PAA, los grupos imino son especies ricas en electrones que atacan al carbón deficiente en electrones del grupo carboxilo (-COOH), sustituyendo al grupo hidroxilo (-OH) menos básico, a través de una sustitución nucleofílica. La rapidez de la reacción de imidación depende del impedimento estérico, la basicidad del grupo imino, del efecto inductivo de los grupos atractores, del efecto electrodonador en la diamina y de la afinidad electrónica del grupo carboxilo en el dianhídrido. Un impedimento estérico

bajo y una alta basicidad de las diaminas generan una mayor rapidez de imidación.

5.2.5) Cálculos teóricos de permeabilidad en las poli(imidas) sintetizadas

Dado que las poli(imidas) sintetizadas podrían ser utilizadas como materiales para la separación de gases, se procedió a calcular la permeabilidad teórica a partir del método de contribución de grupos utilizado por Park-Paul¹¹⁰ mediante las ecuaciones 13-16. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 15.

Tabla 15. Valores de la fracción de volumen libre FFV, permeabilidad teórica P y selectividad α calculados de acuerdo con el modelo propuesto por Park-Paul.

| <i>Polímero</i> | <i>FFV(CO₂)</i> | <i>FFV(CH₄)</i> | <i>P(CO₂)*</i> | <i>P(CH₄)*</i> | <i>α(CO₂/CH₄)</i> |
|-----------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------|---|
| 6FDA-BAPB | 0.167 | 0.156 | 10.265 | 0.240 | 3.753 |
| 6FDA-BAPP | 0.164 | 0.154 | 9.495 | 0.216 | 3.782 |
| 6FDA-BAPHF | 0.193 | 0.181 | 20.749 | 0.553 | 3.623 |
| ODPA-BAPB | 0.098 | 0.093 | 0.281 | 0.003 | 4.336 |
| ODPA-BAPP | 0.101 | 0.095 | 0.358 | 0.004 | 4.352 |
| ODPA-BAPHF | 0.149 | 0.139 | 5.480 | 0.113 | 3.875 |
| BPADA-BAPB | 0.106 | 0.105 | 0.560 | 0.011 | 3.887 |
| BPADA-BAPP | 0.108 | 0.105 | 0.626 | 0.012 | 3.932 |
| BPADA-BAPHF | 0.156 | 0.159 | 7.123 | 0.266 | 3.286 |

*barrer

Como puede observarse en esta tabla, la inclusión de un grupo puente en la parte media de la diamina, manteniendo la estructura del dianhídrido, mejoró el valor el volumen libre fraccional, es decir, se generó una mayor probabilidad para la creación de espacios libres en la macromolécula. Esta mayor cantidad de espacios disponibles permite que las partículas de los gases a permear puedan desplazarse con facilidad aumentando el valor de la permeabilidad. Este hecho es mas evidente con la inclusión del grupo puente voluminosos CF₃, en el polímero 6FDA-BAPB comparado con el polímero 6FDA-BAPHF, en cuya estructura de la parte media de la diamina se incluye dicho grupo. Las permeabilidades teóricas de

las poli(imidas) obtenidas son buenas si se comparan con las reportadas en la literatura para polímeros similares, figura 32.

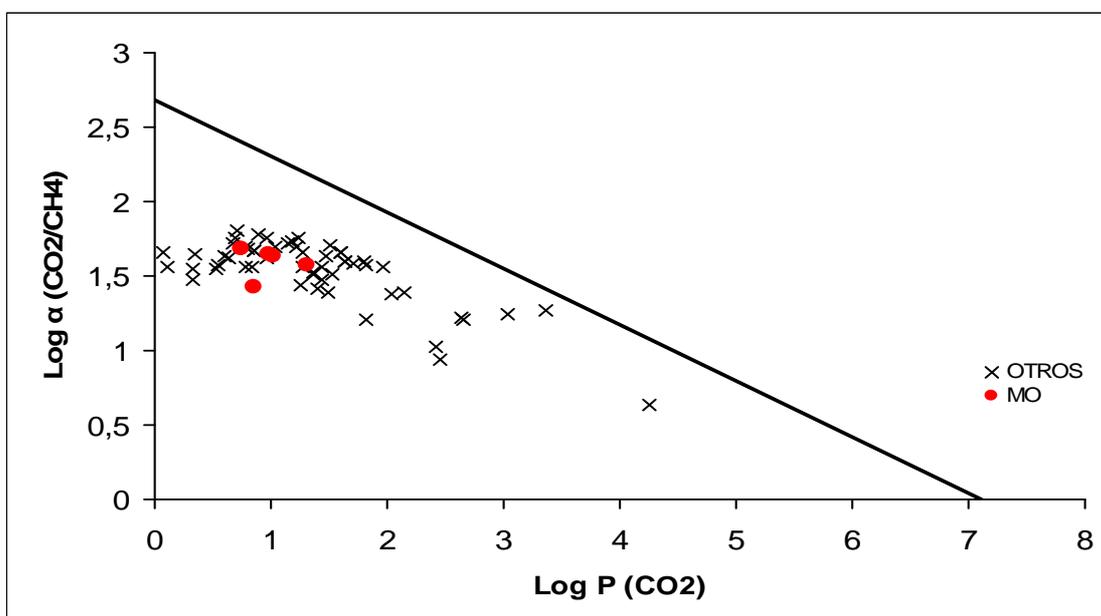


Figura 32. Gráfica de permeabilidad vs selectividad para distintas poli(imidas) y la ubicación de las macromoléculas aquí sintetizadas con respecto a la línea límite superior de desempeño reportada por Robeson¹²⁹.

5.3) Cinética de la reacción de formación de poli(ácidoámico) PAA

Como se ha mencionado con anterioridad, la reacción de formación de poli(imidas) consta de dos pasos, el primero de ellos es la formación del PAA, ilustrado en el esquema 1 y su posterior deshidratación para formar propiamente la poli(imida), esquemas 2 y 3. La formación de poli(ácidoámico) es un proceso que puede durar entre 2-24 horas dependiendo de factores como son la concentración de los monómeros, su naturaleza, el tipo de disolvente, la presión del sistema, solo por mencionar algunos¹³⁰. Generalmente la síntesis de PAA se lleva a cabo en un intervalo de temperatura entre 15 y 75 °C, por arriba de esta temperatura el peso molecular decrece marcadamente mientras que, si el sistema alcanza una temperatura de 100 °C se lleva a cabo la ciclación del PAA a anillos de imidas. Si

la ciclación a anillos de imida ocurre antes que el PAA crezca o madure la reacción de propagación no procede, así la reacción debe realizarse por debajo de los 70°C¹³¹.

Los disolventes utilizados en la reacción de formación de poli(ácido ámico) juegan un rol muy importante. Los disolventes amídicos bipolares como la dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMAc) y N-metilpirrolidona (NMP) son los que se utilizan con mayor frecuencia. La fuerte interacción entre el ácido ámico formado en la reacción de policondensación y el disolvente amídico es una de las fuerzas conductoras de la reacción, así se espera que la rapidez de formación del PAA sea más pronunciada en disolventes más básicos y mas polares. La utilización de un disolvente, como el p-dioxano, disminuye la rapidez de la reacción de policondensación facilitando el seguimiento de la misma en comparación con la rapidez alcanzada por el sistema cuando se lleva a cabo la reacción de polimerización en un medio polar como la DMF.

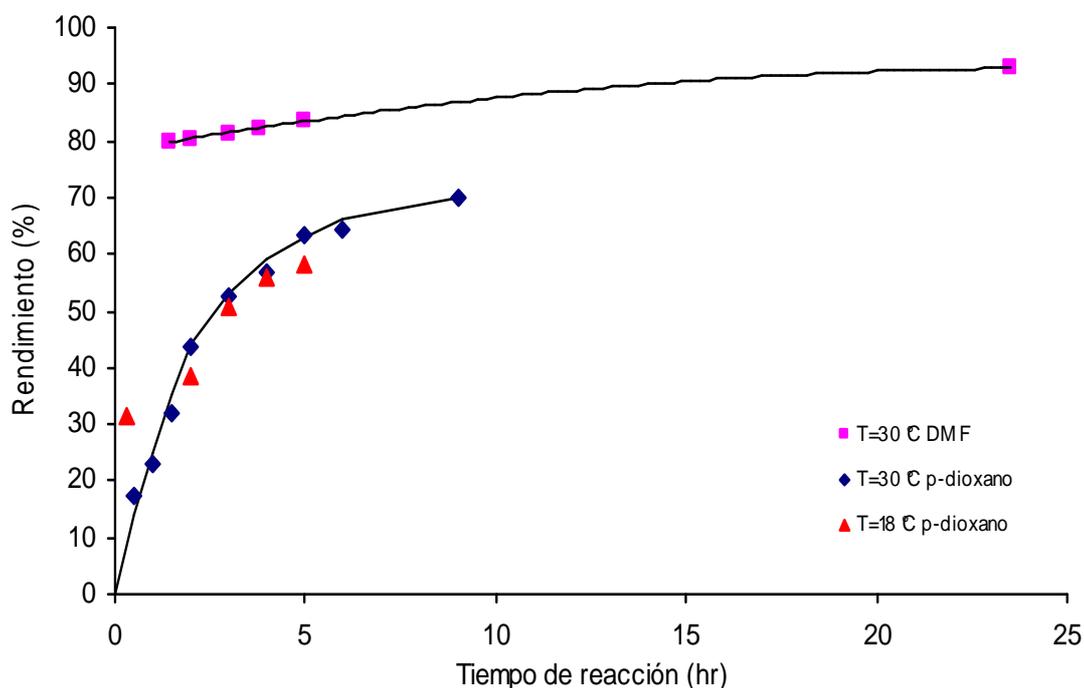
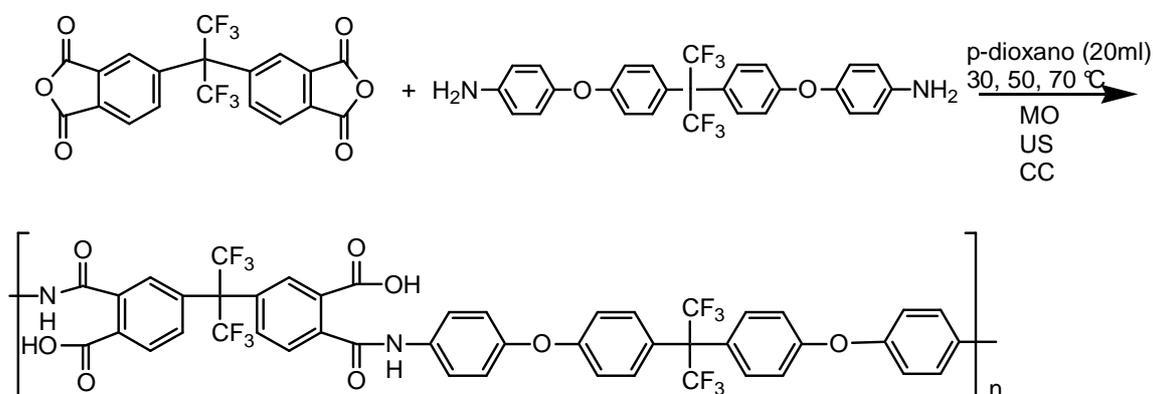


Figura 33. Efecto del disolvente y el tiempo de polimerización en el rendimiento para el PAA 6FDA-BAPHF en p-dioxano a 18, 30 °C y para el PAA PMDA-ODA-BTDA en DMF a 30 °C, reacciones activadas mediante calentamiento convencional.

En la figura 33 se comparan los valores de rendimiento contra tiempo de reacción del PAA 6FDA-BAPHF obtenido mediante activación de la reacción por calentamiento conductivo a 18 °C y 30 °C con los datos experimentales reportados por Li et al¹⁰⁵ para el poli(ácidoámico) PMDA-ODA-BTDA sintetizado utilizando dianhídrido piromelítico (PMDA), dianhídrido 3,3', 4, 4'- benzofenontetracarboxílico (BTDA) y 4,4'-oxydianilina (ODA) en DMF a 30 °C mediante calentamiento convencional. En esta figura el efecto del disolvente polar utilizado en ambos sistemas es evidente en el rendimiento de la polimerización, ya que la producción del polímero es siempre mayor en DMF que el rendimiento obtenido cuando la reacción es llevada a cabo en p-dioxano.

Con el propósito de estudiar de manera comparativa la cinética de la reacción de polimerización de poli(imidas) aromáticas del tipo AA-BB, en su primera etapa, es decir, la etapa de formación de poli(ácidoámico) se procedió a llevar a cabo la síntesis de acuerdo con el apartado 4.3.4. Las polimerizaciones se llevaron a cabo conforme al esquema 7.



Esquema 7. Síntesis del poli(ácidoámico), PAA, a partir de tres fuentes de activación.

La figura 34 presenta los resultados obtenidos para la cinética de polimerización de la reacción 6FDA-BAPHF utilizando como fuente de activación la energía proporcionada por una fuente de calor convencional. Como puede apreciarse la reacción procede de manera lenta ya que en los primeros 120 minutos de polimerización el rendimiento no rebasa el 65% a una temperatura de 70 °C. A una temperatura de 30 °C y tiempos de policondensación mas prolongados, el

rendimiento se incrementa lentamente, así por ejemplo, puede observarse que la producción de las macromoléculas se incrementa del 63% al 70% cuando el tiempo de reacción se incrementa de 300 a 540 minutos. Después de 180 minutos puede observarse una disminución en la reactividad del sistema ya que existen menos especies reactivas y la probabilidad de que dos moléculas de este tipo se encuentren y formen una macromolécula disminuye, así después de 540 minutos de reacción a 50 °C, la conversión alcanzada fue de 84%.

Los resultados de la cinética de reacción obtenidos para la activación de la reacción por medio de microondas a las temperaturas de 30, 50 y 70 °C pueden apreciarse en la figura 35. En todos los casos la polimerización procedió más rápidamente que la policondensación activada mediante calentamiento conductivo, el rendimiento aumenta conforme aumenta el tiempo de exposición a las microondas, de este modo en 60 minutos de reacción a 30 °C se alcanza un rendimiento de aproximadamente 55%, mientras que a 100 minutos de irradiación a esta misma temperatura la producción del polímero fue del 64 % de conversión.

En este sistema también se sigue la tendencia al incremento en el rendimiento cuando se lleva a cabo un aumento en la temperatura de la reacción, por ejemplo, el rendimiento va de 83% (50 °C) a 90.7% (70 °C) en el mismo tiempo de polimerización de 90 minutos. Estos resultados siguen la tendencia de los resultados reportados por Liao et al¹³² en la preparación de un copolímero de trimetilen carbonato y poli(etilen glicol) bajo irradiación por microondas, en este trabajo se encontró que la conversión del sistema se incrementa conforme se incrementa el tiempo de exposición a las microondas, la influencia de la cadena molecular en la actividad de la reacción de los grupos puede ignorarse cuando el grado de polimerización no es muy grande, así las macromoléculas se condensan continuamente tan pronto como se entrega la energía, esto explica la razón para el incremento en la conversión con el tiempo de reacción. Para el caso del sistema 6FDA-BAPHF en los primeros 40 minutos de tiempo de polimerización, el comportamiento de la conversión en función del tiempo para los experimentos

llevados a cabo a las tres temperaturas de 30, 50 y 70 °C siguen la misma tendencia y a tiempos de exposición más largos el efecto de la temperatura es más pronunciado, como puede corroborarse en la figura 35.

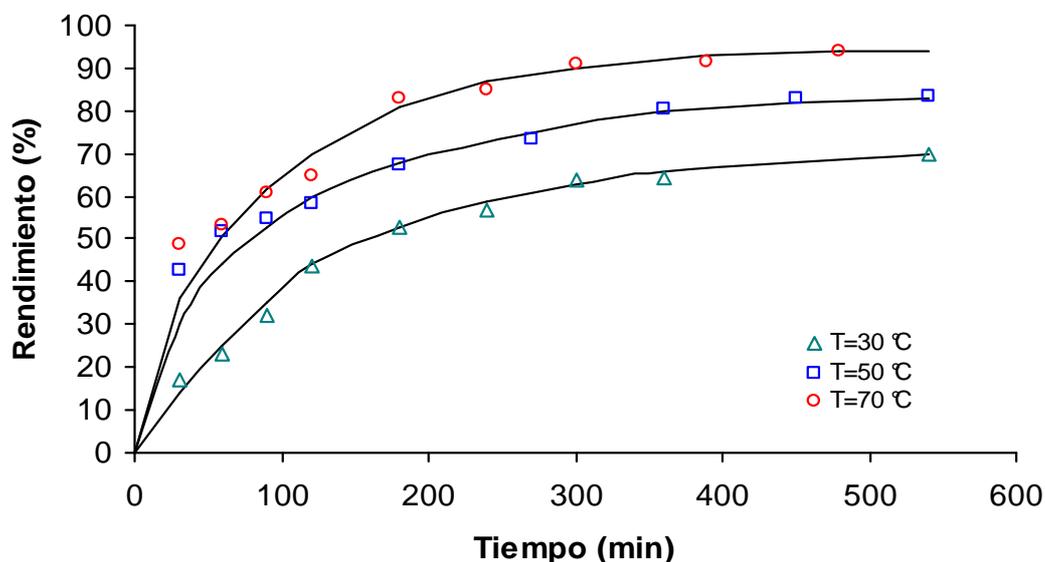


Figura 34. Rendimiento de la reacción vs tiempo de polimerización para el sistema 6FDA-BAPHF a tres temperaturas 70, 50, 30°C, cantidades equimolares en 20 ml de p-dioxano, reacciones activadas mediante calentamiento convencional

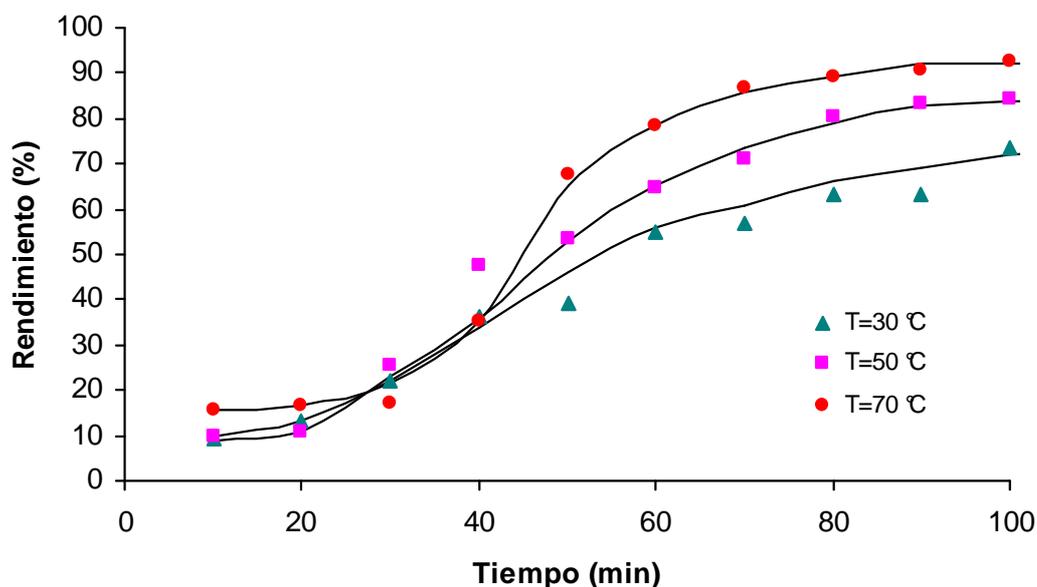


Figura 35. Rendimiento de la reacción vs tiempo de polimerización para el sistema 6FDA-BAPHF a tres temperaturas 70, 50, 30°C, cantidades equimolares en 20 ml de p-dioxano, reacciones activadas por microondas.

La figura 36 presenta los datos para la cinética de reacción activada mediante ultrasonido a las temperaturas de 30, 50 y 70 °C. Los rendimientos obtenidos por este método de activación de la reacción de policondensación son comparables con los obtenidos mediante la utilización de la irradiación por microondas. El sistema activado por ultrasonido alcanzó un rendimiento del 87% en 90 minutos a una temperatura de 70 °C, si se compara con el rendimiento alcanzado por el sistema en el mismo periodo de tiempo, a la misma temperatura, activando la reacción con microondas, la producción del polímero fue de 90.7%, es decir, casi un 4% más.

Los elevados rendimientos observados bajo la acción del ultrasonido pueden ser explicados por una efectiva cavitación acústica, cuando el disolvente en la reacción es sometido a las ondas de sonido, crecen y colapsan pequeñas microburbujas dando como resultado altas temperaturas y altas presiones en el sistema, estas condiciones proveen la energía suficiente para que la reacción de policondensación se lleve a cabo. La utilización del ultrasonido también favorece un eficiente mezclado en el sistema debido al movimiento rápido del fluido en la reacción³⁵. El efecto del aumento de la temperatura en el sistema es el mismo que el que presentan los dos métodos de activación precedentes y se ve marcado a conversiones por arriba del 50%.

En la figura 37 se muestran los valores de rendimiento contra tiempo de polimerización para el PAA a 70 °C para las tres fuentes de activación. De esta figura se desprende que la polimerización que requirió una mayor cantidad de energía para la síntesis de las macromoléculas fue la activada por medio de calentamiento convencional, ya que una vez transcurridos 240 minutos el rendimiento es de aproximadamente 85%, mientras que este mismo valor de conversión activando la reacción mediante irradiación por microondas se alcanzó en solo 70 minutos y 80 minutos mediante ultrasonido.

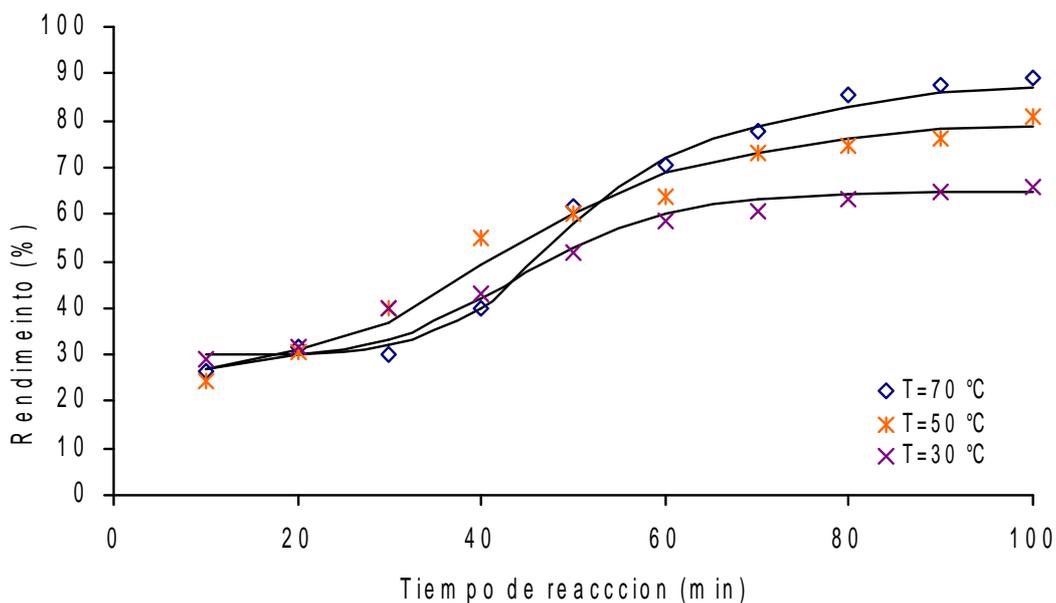


Figura 36. Rendimiento de la reacción vs tiempo de polimerización para el sistema 6FDA-BAPHF a tres temperaturas 70, 50, 30°C, cantidades equimolares en 20 ml de p-dioxano, reacciones activadas por ultrasonido.

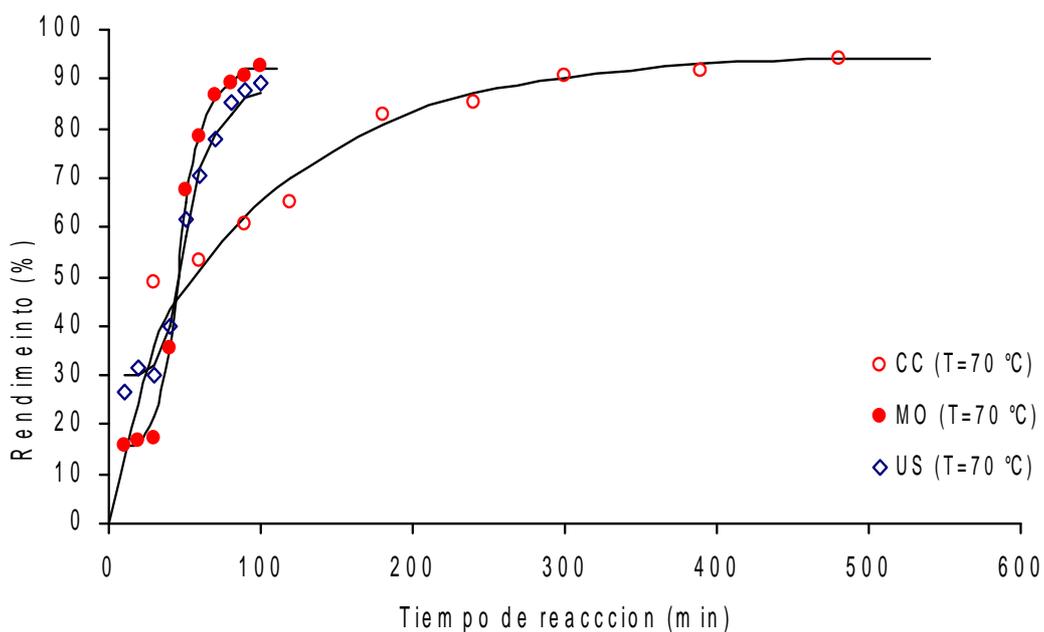


Figura 37. Rendimiento de la reacción vs tiempo de polimerización para el sistema 6FDA-BAPHF a 70 °C, cantidades equimolares en 20 ml de p-dioxano, reacciones activadas por calentamiento conductivo (CC), microondas (MO) y ultrasonido (US).

Es bien conocido el hecho de que las reacciones de policondensación de los dianhídridos aromáticos con diaminas aromáticas en su primera etapa, es decir, en la etapa de formación de poli(ácido ámico) siguen una cinética de orden 2, sin embargo, con objeto de determinar qué modelo cinético teórico representa mejor el comportamiento del sistema, se analizaron los datos experimentales a partir de las ecuaciones 18-20.

$$\ln(1 - p) = kt \dots\dots\dots(18) \quad (\text{Orden 1})$$

$$1/(1 - p) = kt[M]_0 + 1 \dots\dots\dots(19) \quad (\text{Orden 2})$$

$$1/(1 - p)^2 = 2kt + 1/[M]_0 \dots\dots\dots(20) \quad (\text{Orden 3})$$

Donde p es la conversión medida en términos de la producción de polímero, k es la constante de rapidez, [M]₀ es la concentración inicial del monómero

Los resultados obtenidos mediante la aplicación de los tres modelos a los datos experimentales generados por los experimentos con la activación de la reacción a través de calentamiento convencional se encuentran reportados en las tablas 16 y 17.

Tabla 16. Resultados arrojados mediante la aplicación de modelos cinéticos de orden 1, 2, 3 a 30 y 50°C para la reacción activada por CC.

| Calentamiento convencional | | | | | | | | |
|----------------------------|-------|----------|---------|----------------------|--------------------|----------|---------|----------------------|
| Tiempo (min) | p* | T=30 °C | | | p* | T=50 °C | | |
| | | Ln (1-p) | 1/(1-p) | 1/(1-p) ² | | Ln (1-p) | 1/(1-p) | 1/(1-p) ² |
| 30 | 0.172 | 0.189 | 1.208 | 1.460 | 0.425 | 0.553 | 1.739 | 3.025 |
| 60 | 0.230 | 0.262 | 1.299 | 1.689 | 0.516 | 0.726 | 2.068 | 4.278 |
| 90 | 0.319 | 0.385 | 1.470 | 2.162 | 0.548 | 0.795 | 2.214 | 4.905 |
| 120 | 0.438 | 0.576 | 1.780 | 3.170 | 0.580 | 0.868 | 2.383 | 5.682 |
| 180 | 0.525 | 0.745 | 2.108 | 4.444 | 0.671 | 1.114 | 3.048 | 9.291 |
| 240 | 0.567 | 0.837 | 2.310 | 5.338 | 0.731 ¹ | 1.314 | 3.722 | 13.855 |
| 300 | 0.635 | 1.009 | 2.745 | 7.538 | 0.804 ² | 1.632 | 5.114 | 26.160 |
| 360 | 0.644 | 1.033 | 2.809 | 7.894 | 0.829 ³ | 1.769 | 5.869 | 34.451 |
| 540 | 0.700 | 1.204 | 3.335 | 11.124 | 0.836 | 1.810 | 6.115 | 37.400 |

* Conversión 1)270 minutos 2)360 minutos 3) 450 minutos

Los coeficientes de correlación, r², para los tres modelos se encuentran reportados en la tabla 18. De los datos desplegados en esta tabla, el modelo de segundo orden es el que presenta una mayor correlación entre las variables experimentales

para las temperaturas manejadas. Por ello, mediante la utilización de un modelo de orden 2, ecuación 19, graficando $1/(1-p)$ vs tiempo se obtuvieron las distintas contantes de rapidez para el sistema 6FDA-BAPHF, a tres temperaturas, activando la reacción mediante calentamiento convencional, ultrasonido y microondas.

Tabla 17. Resultados arrojados mediante la aplicación de modelos cinéticos de orden 1, 2, 3 a 70°C para la reacción activada por CC.

| | | Calentamiento convencional | | |
|--------------|-------|----------------------------|--------------------|---------------------------------|
| | | T=70 °C | | |
| Tiempo (min) | p* | Orden 1 Ln (1-p) | Orden 2 1/(1-p) | Orden 3 1/(1-p) ² |
| 30 | 48.62 | 0.665 | 2.145 | 3.787 |
| 60 | 53.40 | 0.763 | 2.542 | 4.604 |
| 90 | 60.67 | 0.933 | 2.842 | 6.464 |
| 120 | 64.82 | 1.044 | 5.848 | 8.082 |
| 180 | 82.90 | 1.766 | 6.657 | 34.200 |
| 240 | 84.98 | 1.895 | 10.864 | 44.315 |
| 300 | 90.80 | 2.385 | 11.653 | 118.038 |
| 390 | 91.42 | 2.455 | 16.426 | 135.810 |
| 480 | 93.91 | 2.798 | 2.145 | 269.833 |

* conversión

Tabla 18. Coeficiente de correlación, r^2 , obtenido mediante la aplicación de modelos cinéticos de orden 1, 2, 3 para la reacción activada por CC.

| | | Calentamiento convencional | | |
|--------|-----------------|----------------------------|-----------------|--|
| T (°C) | r^2 (Orden 1) | r^2 (Orden 2) | r^2 (Orden 3) | |
| 30 | 0.897 | 0.958 | 0.987 | |
| 50 | 0.967 | 0.983 | 0.969 | |
| 70 | 0.948 | 0.973 | 0.886 | |

Las figuras 38, 39 y 40 muestran la relación entre el tiempo de polimerización versus el cociente $1/(1-p)$, ecuación 19, para la reacción activada mediante las tres fuentes de energía a las tres diferentes temperaturas. Todos los datos cinéticos se ajustan bien a un modelo de segundo orden. Los valores de los coeficientes de correlación calculados son siempre mayores a 0.958 y los mejores valores obtenidos fueron: 0.983 para la reacción activada por calentamiento conductivo a una temperatura de 50°C, 0.979 para la policondensación activada mediante microondas a una temperatura de 70°C y 0.975 para la síntesis asistida con ultrasonido a 30 °C.

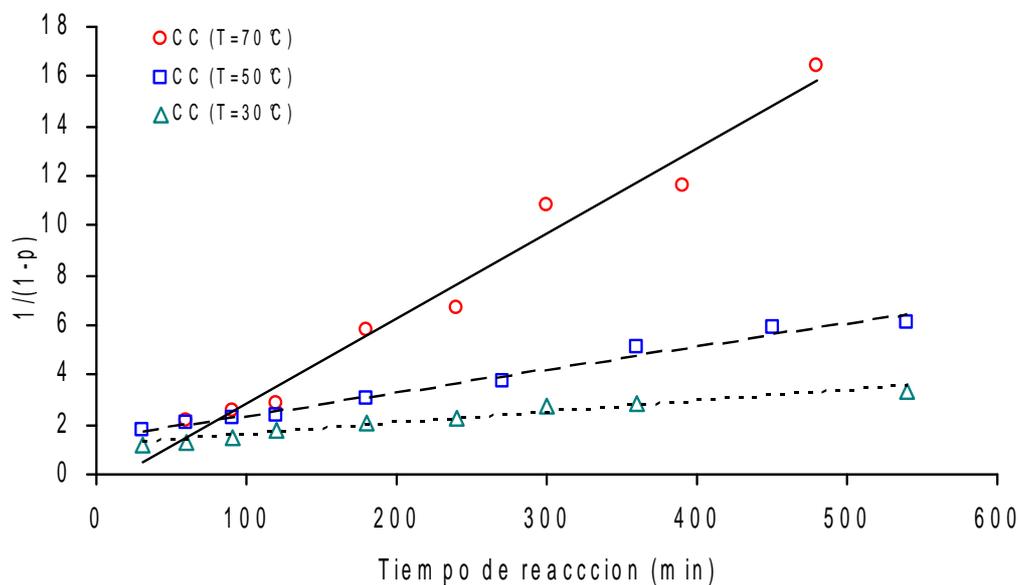


Figura 38. Cinética de polimerización para el sistema 6FDA-BAPHF a tres temperaturas, cantidades equimolares en 20 ml de p-dioxano, reacciones activadas calentamiento convencional.

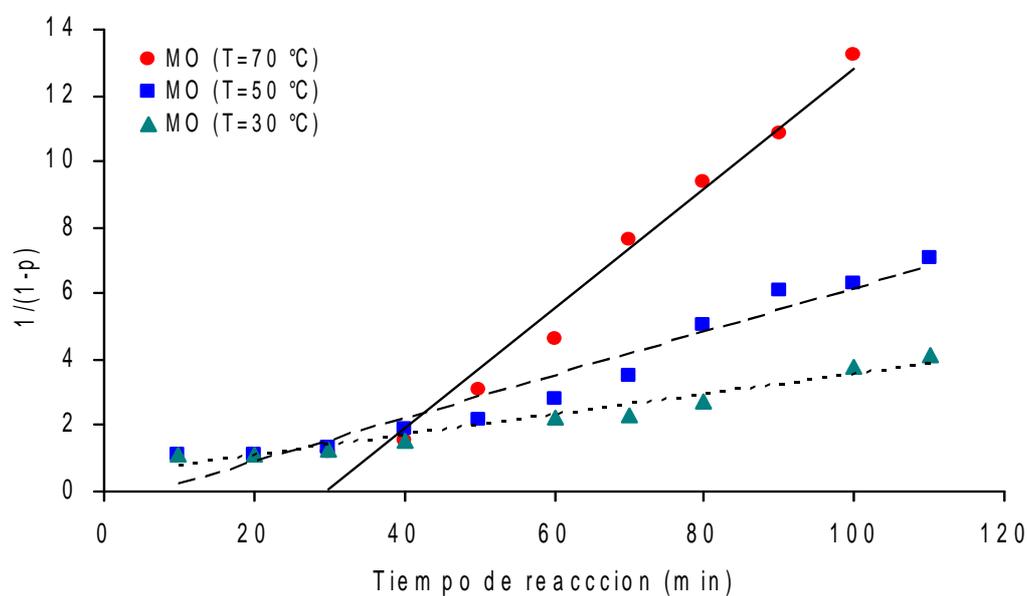


Figura 39. Cinética de polimerización para el sistema 6FDA-BAPHF a tres temperaturas, cantidades equimolares en 20 ml de p-dioxano, reacciones activadas mediante irradiación por microondas.

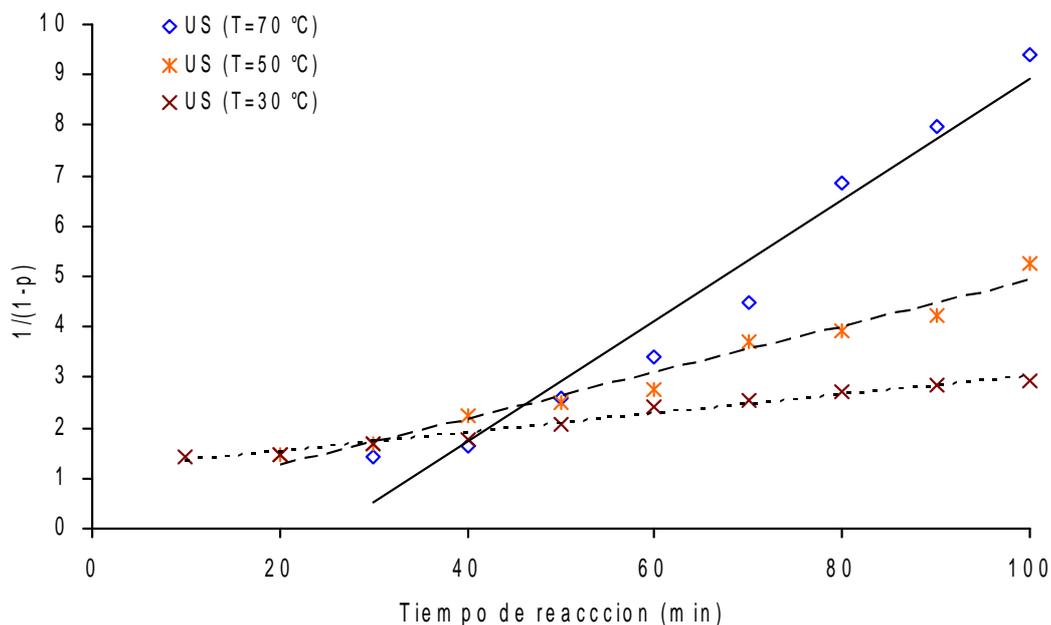


Figura 40. Cinética de polimerización para el sistema 6FDA-BAPHF a tres temperaturas, cantidades equimolares en 20 ml de p-dioxano, reacciones activadas mediante ultrasonido.

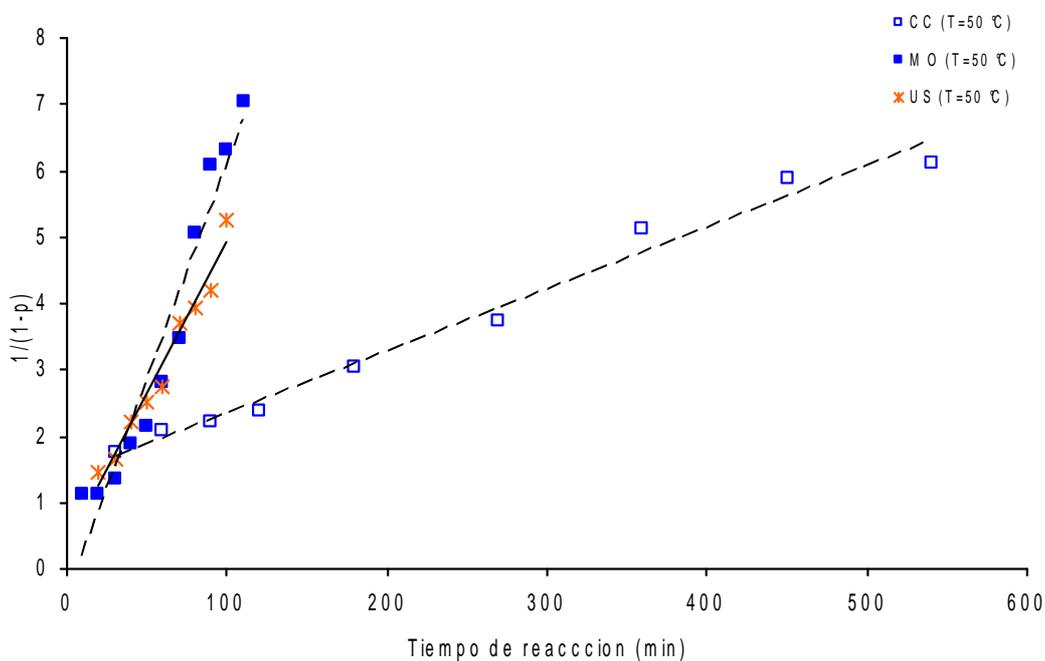


Figura 41. Cinética de polimerización para el sistema 6FDA-BAPHF a 50 °C, cantidades equimolares en 20 ml de p-dioxano, reacciones activadas mediante calentamiento conductivo, microondas y ultrasonido.

La figura 41 ilustra una gráfica cinética $1/(1-p)$ contra tiempo de reacción para el sistema 6FDA-BAPHF, la reacción fué activada por las tres fuentes de energía a 50 °C, como puede apreciarse las reacciones activadas por microondas y ultrasonido proceden de una manera mas rápida que la policondensación activada de manera convencional, por lo cual la pendiente de los datos experimentales obtenidos mediante la aplicación de la irradiación tanto por microondas como por ultrasonido es mayor que la pendiente observada en la síntesis llevada a cabo mediante calentamiento convencional aun cuando las condiciones experimentales fueron las mismas.

Como puede verse también en estas gráficas, la pendiente de los datos experimentales aumenta conforme aumenta la temperatura del sistema de reacción independientemente de la fuente de activación.

En la tabla 19 se encuentran reportados los valores de las constantes de rapidez k [$\text{mol}^{-1}\text{min}^{-1}$] para las reacciones activadas por medio de los tres métodos MO, US y CC, fueron obtenidas a partir de la pendiente de las gráficas cinéticas de segundo orden. Los valores de la constante de rapidez para el poli(ácido ámico) 6FDA-BAPHF sintetizado mediante calentamiento convencional a 30, 50 y 70°C se encuentran en el mismo intervalo de magnitud que los valores de k para varias reacciones de amidación de moléculas simples reportadas en la literatura¹³³, y que fueron obtenidas mediante esta técnica de activación, ver tabla 20. Es bien conocido el hecho de que los valores de la constante de rapidez presenta una clara dependencia de la temperatura, así un incremento de 20 °C en las condiciones de la reacción casi incrementa el valor de la constante por un factor de 3. Por ejemplo el valor de la constante para la reacción activada por ultrasonido incrementa su valor de 0.19 a 0.459 [$\text{Lmol}^{-1}\text{min}^{-1}$] cuando la temperatura del sistema se incrementa de 30 a 50 °C.

Los resultados cinéticos demostraron que la rapidez de polimerización cambia de acuerdo con el método de activación utilizado. Si se compara el valor de la

constante de rapidez obtenida mediante calentamiento convencional, $0.341 \text{ [Lmol}^{-1} \text{ min}^{-1}]$, con el valor de la constante generada por microondas $1.8 \text{ [Lmol}^{-1} \text{ min}^{-1}]$, a la misma temperatura de $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$, puede calcularse un factor de 5.5 entre las mismas.

Tabla 19. Parámetros cinéticos para la reacción de formación del poli(ácido ámico) 6FDA-BAPHF derivados de un modelo de segundo orden. Constante de rapidez k , energía de activación E_a , diferencia entre la energía de activación ΔE_a y factor pre-exponencial A .

| Método de Activación | T [$^{\circ}\text{C}$] | $k \text{ [Lmol}^{-1} \text{ min}^{-1}]$ | $E_a \text{ [kJ/mol]}$ | $\Delta E_a \text{ }^*$ | $A \text{ [Lmol}^{-1} \text{ min}^{-1}]$ |
|----------------------|--------------------------|--|------------------------|-------------------------|--|
| CC | 30 | 0.044 | 43.97 | 6.04 | 1.49×10^6 |
| | 50 | 0.093 | | | |
| | 70 | 0.341 | | | |
| US | 30 | 0.190 | 39.83 | 1.9 | 1.34×10^6 |
| | 50 | 0.459 | | | |
| | 70 | 1.204 | | | |
| MO | 30 | 0.309 | 37.93 | - | 1×10^6 |
| | 50 | 0.657 | | | |
| | 70 | 1.800 | | | |

* $\Delta E_a = E_a \text{ (CC)} - E_a \text{ (MO)}$ y $E_a \text{ (US)} - E_a \text{ (MO)}$

Tabla 20. Valores de la constante de rapidez k para varias reacciones de amidación de moléculas simples obtenidas mediante calentamiento convencional a 30 y $-10 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

| Anhídrido | Amina | Disolvente | $k \text{ [Lmol}^{-1} \text{ min}^{-1}]^*$ |
|-----------------------------|-----------------|--------------|--|
| Anhídrido Ftálico | 4-Fenoxyanilina | THF | $0.018^{(a)}$ |
| Anhídrido Ftálico | 4-Fenoxyanilina | Acetonitrilo | $0.006^{(a)}$ |
| Anhídrido Ftálico | Anilina | THF | $0.035^{(b)}$ |
| Anhídrido Tetrahydroftálico | 4-Fenoxyanilina | Acetonitrilo | $0.45^{(a)}$ |

* Datos tomados de la referencia 133. a) Reacción equimolar a $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ b) Reacción equimolar a $-10 \text{ }^{\circ}\text{C}$

En otro tipo de polimerizaciones como la polimerización en emulsión del estireno se observó una mejora en la rapidez de reacción bajo irradiación por microondas. Palacios et al¹³⁴ realizaron un estudio de la polimerización por emulsión de estireno activando la reacción mediante microondas y utilizando persulfato de potasio como iniciador, se encontró un cociente de $k_{p(\text{MO})}/k_{p(\text{CC})}=26.3$ al comparar los resultados obtenidos mediante microondas con los datos generados mediante la activación de la reacción de polimerización por calentamiento convencional. Chia et al¹³⁵ también reportan una mejoría en la rapidez de reacción del 120% en la polimerización del estireno cuando se utilizan microondas a 300 watts. Esta

mejora se dio en condiciones de reacción comparables a las seguidas cuando la reacción se lleva a cabo por medios térmicos convencionales. Lewis¹³⁶ también presenta evidencia experimental de que la irradiación por microondas mejora la reacción de imidación de un poli(ácidoámico) por un factor de 34 a 160 °C, comparado con el proceso térmico convencional. De acuerdo con nuestros experimentos las constantes de reacción pueden ser arregladas en el siguiente orden MO>US>CC.

5.4 Efecto no térmico en la síntesis de el poli(ácidoámico) 6FDA-BAPHF

Actualmente existe una gran cantidad trabajos relativos a la síntesis de polímeros mediante la utilización de irradiación por microondas como fuente de activación de las reacciones. La teoría más general de cómo actúan las microondas está relacionada con la interacción entre los dipolos de las moléculas reaccionantes y el campo electromagnético proporcionado por las microondas. Sin embargo, las razones exactas del por qué el calentamiento por microondas mejora los procesos químicos son aún desconocidas. Existe evidencia experimental de que ciertas transformaciones químicas cuando se llevan a cabo a la misma temperatura de reacción, utilizando microondas o calentamiento conductivo, llevan a diferentes resultados en términos de la distribución del producto (selectividad) y el rendimiento¹³⁷⁻¹³⁹. La dificultad para racionalizar estos efectos ha sido referida como “efectos específicos de las microondas o efectos no térmicos”.

Los efectos específicos de las microondas aunque parecen resultar de un fenómeno térmico, no pueden ser duplicados por calentamiento convencional y son el resultado de la manera tan singular en la que se lleva a cabo el calentamiento dieléctrico¹⁴⁰. En esta categoría caen por ejemplo:

- El efecto de supercalentamiento de disolventes a presión atmosférica. Este efecto provoca que disolventes que absorben eficientemente las microondas alcancen altos puntos de ebullición, los cuales no se alcanzan cuando se lleva a cabo el calentamiento de las mismas sustancias por medios convencionales. Este efecto de sobrecalentamiento puede reducirse

mediante la presencia de reguladores de nucleación tales como perlas de ebullición, una efectiva agitación del sistema o utilizando potencias bajas¹⁴¹.

- El calentamiento selectivo de catalizadores o reactivos fuertemente absorbentes de microondas en medios de reacción menos polares.

Los efectos no térmicos de las microondas se han propuesto como la consecuencia de una interacción directa del campo eléctrico con moléculas específicas en el medio de reacción que no está relacionada al efecto macroscópico de la temperatura. Dichos efectos han sido propuestos como la consecuencia de interacciones onda-material reactivo llevando a una disminución en la energía de activación, E_a , o a un cambio en el factor pre-exponencial en la ecuación de Arrhenius.

De acuerdo con la Teoría Cinética de las Colisiones, las moléculas reaccionantes deben tener al menos una energía crítica mínima para que la reacción pueda proceder, así la interpretación de la ecuación de Arrhenius aplicada a procesos bimoleculares incluye este factor pre-exponencial A , el cual es función del número de grados de libertad vibracionales, la energía crítica y la temperatura del sistema elevada a la $\frac{1}{2}$. Por lo tanto se puede decir que el complejo activado es una especie química compuesta por átomos que se consideran similares a los átomos de una molécula ordinaria, solo que presentan un modo de vibración especial, que conduce a la formación de nuevas uniones, respecto del cual son inestables. Este tipo de vibración conduce a la disociación de los átomos del complejo activado en productos.

El factor pre-exponencial A , el cual es representativo de la probabilidad de impactos moleculares, puede ser influenciado por la reorientación de las moléculas involucradas en la reacción ya que estas pueden aumentar su eficiencia de colisión bajo la acción de las microondas. Binner¹⁴² encontró que el incremento en la rapidez de reacción en la síntesis asistida por microondas de carburo de titanio puede explicarse más que por un cambio en la energía de activación, mediante un incremento en este factor pre-exponencial. Como el factor A es

dependiente de la frecuencia de vibración de los átomos en la interfase de reacción se supone que el campo electromagnético de las microondas puede afectar dicho factor.

Los efectos específicos de las microondas, pueden esperarse para mecanismos polares cuando la polaridad se incrementa durante el avance de la reacción del estado basal hacia el estado de transición. El resultado depende esencialmente del medio y del mecanismo de reacción. Si la estabilización del estado de transición es más efectiva que el estado basal, esto resulta en una mejora en la reactividad y una disminución en la energía de activación. Un efecto similar puede observarse para mecanismos de reacciones polares donde la polaridad se incrementa del estado basal al estado de transición¹⁴⁰.

Dado que mediante este trabajo se estudió la existencia de un efecto específico causado por la energía de las microondas al incidir en el sistema reaccionante 6FDA-BAPHF, se eligió trabajar con un disolvente, *p*-dioxano, cuya constante dieléctrica 2.2 es muy pequeña, por lo cual es considerado un disolvente casi transparente al efecto de las microondas. Lidström et al¹⁴³ llevaron a cabo una serie de experimentos en los cuales una muestra de agua y una muestra de *p*-dioxano, de manera separada, se calentaron en un horno monomodal a una potencia fija de 150 watts. La temperatura a la cual iniciaron los experimentos fue de 25 °C. Las muestras de *p*-dioxano y agua fueron irradiadas a distintos tiempos, 1-30 segundos, y la temperatura que alcanzó el disolvente fue registrada cuidadosamente. Para un tiempo fijo de calentamiento dieléctrico de 30 segundos la temperatura final de la muestra de agua fue de 132 °C mientras que para el mismo tiempo de irradiación por microondas la temperatura final de la muestra de *p*-dioxano fue de 26 °C. De estos experimentos se concluye que el *p*-dioxano carece de las características bipolares, momento dipolar $\mu=0.45$ D, necesarias para ser susceptible al calentamiento dieléctrico, mientras que las muestras de agua, que poseen un momento dipolar más elevado, $\mu=1.84$ D, elevan su temperatura rápidamente bajo la acción de las microondas. Esta es una de las razones por la cual el disolvente *p*-dioxano se considera un absorbente débil de

las microondas en comparación con disolventes fuertemente absorbedores de las microondas como la DMF ($\mu = 3.86$ D) y DMAc ($\mu = 3.7$ D)¹⁴⁴⁻¹⁴⁵.

El objetivo de la selección del p-dioxano como medio para la reacción de policondensación del sistema 6FDA-BAPHF fue asegurarse de que la energía de la irradiación por microondas fuese captada de manera directa por los monómeros y no por el disolvente, eliminando casi en su totalidad el efecto térmico de transferencia de calor del disolvente hacia los monómeros¹³⁷. Se ha sugerido que además de las mejoras en la constante de rapidez, una clara evidencia de la existencia de un efecto específico de las microondas puede verse reflejado en la disminución de la energía de activación, por tanto se procedió a calcular este parámetro fisicoquímico a partir de la ecuación de Arrhenius.

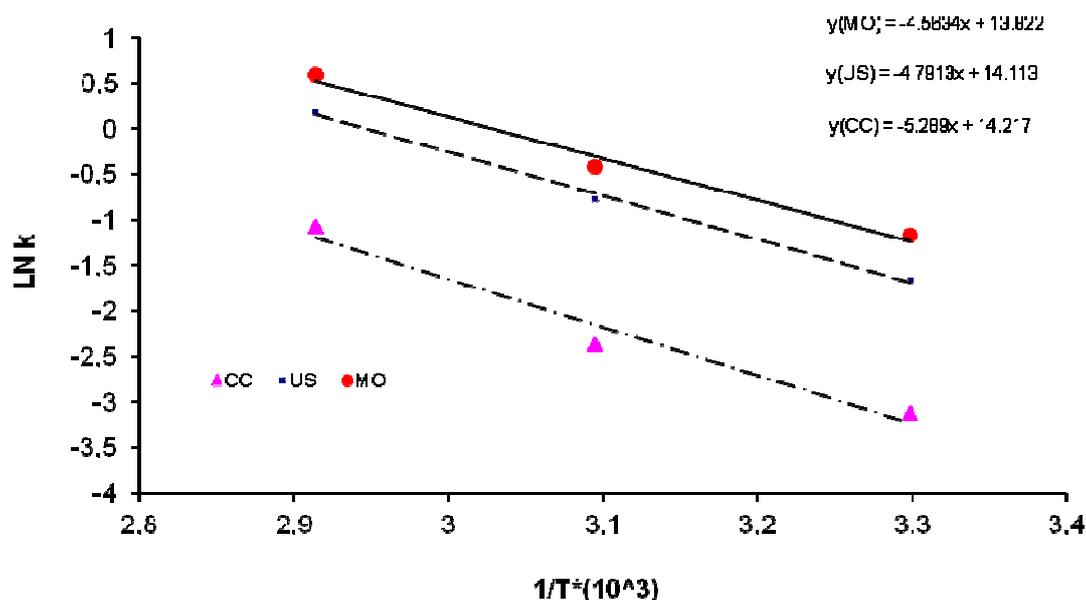


Figura 42. Determinación de la energía de activación mediante el modelo de Arrhenius para el sistema 6FDA-BAPHF, constantes de rapidez obtenidas mediante la activación de la reacción por microondas, ultrasonido y por calentamiento convencional.

La figura 42 presenta los resultados obtenidos a partir de una gráfica Ln k vs 1/T para las constantes de rapidez obtenidas mediante la activación de la reacción por

microondas, ultrasonido y por calentamiento convencional. De esta figura se obtuvieron las energías de activación y los factores pre-exponenciales reportados en la tabla 19. A este respecto puede observarse que para valores experimentales del factor pre-exponencial, A, tan elevados, las diferencias entre ellos resultan poco significativas. Por otro lado, el error experimental puede influenciar en buena medida los valores de A ya que la ordenada al origen es muy susceptible a ligeros cambios experimentales.

Los factores pre-exponenciales A para la síntesis del PAA, decrecen en el siguiente orden 1.49×10^6 (CC) > 1.34×10^6 (US) > 1×10^6 (MO), para los tres métodos de activación de la reacción. Esta observación esta de acuerdo con los resultados reportados por Lewis¹³⁶, quien encontró que el factor pre-exponencial para la reacción de imidación por microondas del poli(ácido ámico) BTDA-DDS fue menor que el factor pre-exponencial calculado cuando la reacción de imidación fue llevada a cabo mediante tratamiento térmico convencional. Los valores de los factores pre-exponenciales fueron 4.4×10^5 y 3.95×10^{10} para los tratamientos por microondas y térmico, respectivamente.

Los valores de energía de activación obtenidos en la síntesis del PAA mediante ultrasonido y microondas son comparables con los valores obtenidos en la reacción de amidación de moléculas sencillas, tabla 21, mediante calentamiento convencional reportados por Kuznetsov et al⁶⁶. La formación del PAA es una reacción intermolecular cuyo proceso envuelve colisiones de grupos reactivos para su posterior reacción. Por otro lado, la formación de la imida es un proceso intramolecular, el cual es un proceso mas lento y requiere una energía de activación mas alta que la etapa de amidación. De este modo, los valores de Ea para la formación del PAA son mas bajos que los valores de Ea para la reacción de imidación de varias poli(imidas), 67-101 kJ/mol, reportados por Yilmaz¹⁴⁶.

En la tabla 19 puede observarse que la Ea para la síntesis del PAA 6FDA-BAPHF cambia en el siguiente orden E_a (MO) < E_a (US) < E_a (CC), de aquí que existe una diferencia de 6.04 y 1.9 kJ/mol de energía entre las reacciones activadas

mediante calentamiento conductivo y ultrasonido, respectivamente, con respecto de la E_a requerida en la síntesis mediante microondas.

Tabla 21. E_a y ΔH en kJ/mol para la reacción de amidación entre anhídrido ftálico y diferentes diaminas en ácido acético glacial

| Grupo puente en la diamina (R) | E_a (kJ/mol) | ΔH (kJ/mol) |
|--------------------------------|----------------|---------------------|
| -O- | 34.4 | 44.0 |
| -CH ₂ - | 33.1 | 41.5 |
| -SO ₂ - | 28.07 | 40.6 |

Reacción equimolar a 20 °C. Datos tomados de la referencia 66

La relación entre la entalpía de activación, entropía de activación y la constante de rapidez fue establecida por Eyring–Polanyi, ecuación 21. Esta ecuación es parte de la teoría del estado de transición o teoría del complejo activado y tiene la forma de la ecuación de Arrhenius¹⁴⁷⁻¹⁴⁸.

$$k = \lambda(k_B T/h) \exp(\Delta S^\ddagger/R) \exp(-\Delta H^\ddagger/RT) \dots \dots \dots (21)$$

donde

ΔS^\ddagger entropía de activación J/mol

ΔH^\ddagger entalpía de activación J/mol

h es la constante de Plank, $6.626\ 068\ 96(33) \times 10^{-34}$ Js

R es la constante universal de los gases $8.314472(15)$ J mol⁻¹ °K⁻¹

k_B es la constante de Boltzmann $1.3806504 \times 10^{-23}$ J/°K

λ es el coeficiente de transmisión ($\lambda=1$)⁸³

T = temperatura absoluta °K

La ecuación 21 se puede reescribir como:

$$\ln(k/T) = \ln(k_B/h) + (\Delta S^\ddagger/R) + (-\Delta H^\ddagger/R)(1/T) \dots \dots \dots (21.1)$$

De este modo, si una cierta reacción química tiene lugar a diferentes temperaturas y se determina la rapidez de reacción, una gráfica de $\ln(k/T)$ versus $1/T$ genera una línea recta con pendiente $-\Delta H^\ddagger/R$ de la cual puede derivarse la entalpía de

activación y de la ordenada en el origen o punto de corte con el eje de ordenadas, $\ln(k_B/h) + (\Delta S^\ddagger/R)$ se deriva la entropía de activación.

La tabla 22 presenta la entalpía de activación y la entropía de activación derivadas de la gráfica $\ln(k/T)$ versus $1/T$, figura 43, para el sistema 6FDA-BAPHF activado mediante las tres fuentes de energía. El valor de la entalpía de activación $-\Delta H^\ddagger$ para la reacción de amidación del sistema 6FDA-BAPHF activado mediante calentamiento convencional se localiza en el mismo intervalo que los valores entálpicos obtenidos mediante calentamiento convencional en la reacción de amidación de moléculas sencillas⁶⁶, tabla 20.

Tabla 22. Entalpía de activación y entropía de activación derivadas de la gráfica $\ln(k/T)$ versus $1/T$, para el sistema 6FDA-BAPHF.

| Método de Activación | T [°C] | k [Lmol ⁻¹ min ⁻¹] | $-\Delta H$ [kJ/mol] | ΔS [J/mol ^o K] |
|----------------------|--------|---|----------------------|-----------------------------------|
| CC | 30 | 0.044 | 41.217 | -135.622 |
| | 50 | 0.093 | | |
| | 70 | 0.341 | | |
| US | 30 | 0.190 | 37.062 | -136.536 |
| | 50 | 0.459 | | |
| | 70 | 1.204 | | |
| MO | 30 | 0.309 | 35.234 | -138.946 |
| | 50 | 0.657 | | |
| | 70 | 1.800 | | |

En tabla 22 se puede apreciar que la entalpía de activación disminuye cuando se emplean las microondas como fuente de activación de la reacción de policondensación, es decir, se requiere una menor cantidad de energía para alcanzar el estado activado para que la reacción proceda. En un sistema reaccionante, la entropía está relacionada con el grado de desorden del mismo. Inicialmente un sistema como el 6FDA-BAPHF posee un alto grado de desorden ya que está compuesto por dos monómeros reactivos capaces de adoptar una configuración que les permita llevar a cabo la reacción de poli(amidación). En una polimerización activada por calentamiento convencional conforme avanza la reacción, la probabilidad de que dos grupos funcionales se encuentren es menor ya que las cadenas moleculares aumentan su tamaño generando un mayor

impedimento estérico, así el desorden del sistema o entropía disminuye conforme procede la reacción. Por otra parte, cuando el sistema es activado mediante microondas, estas pueden favorecer cierto modo de vibración de las moléculas, este efecto de activación se mantiene por un periodo mas largo que el efecto de activación de la reacción por calentamiento convencional, con lo cual incrementa el desorden del sistema o la entropía, este hecho se ve reflejado en una mayor probabilidad de reacción entre los grupos funcionales que a su vez incide en un aumento en el avance de la reacción.

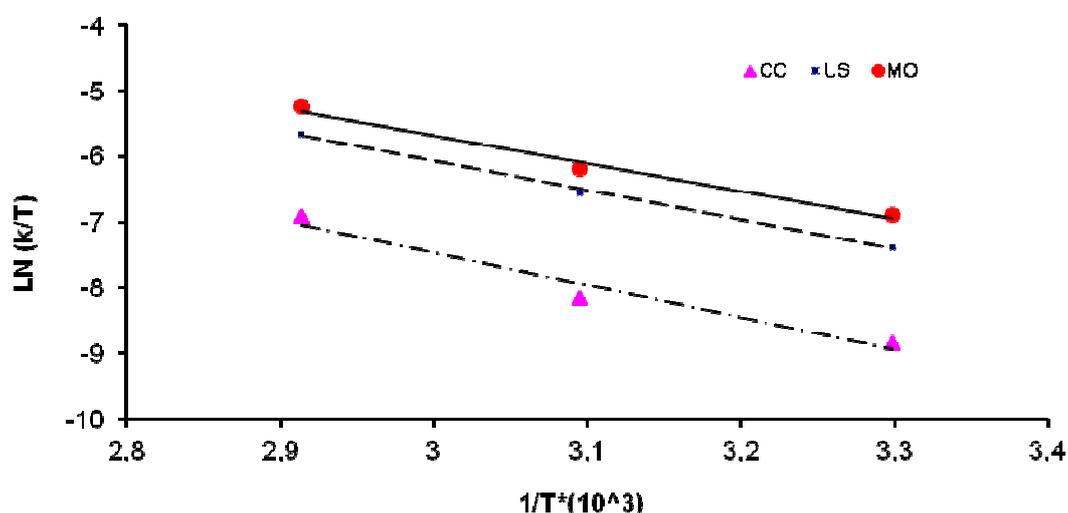


Figura 43. Gráfica Ln(k/T) versus 1/T para el sistema 6FDA-BAPHF activado mediante microondas, ultrasonido y calentamiento convencional.

La presencia de la forma tan particular en la cual las microondas interactúan de una manera específica con un material susceptible a la influencia de las mismas queda de manifiesto si se considera la definición de la energía libre de Gibbs.

Por definición, $G = H - TS$, de modo que a temperatura constante.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \dots \dots \dots (22)$$

El valor de ΔG depende de una contribución energética ΔH y una segunda contribución entrópica ΔS . En un cambio natural o espontáneo a temperatura y presión constantes, ΔG debe ser negativo por lo cual, resulta más favorable para el proceso si ΔH es negativo, reacción exotérmica, y ΔS es positivo.

Cuando se considera la contribución de entalpía y entropía al valor de ΔG podría predecirse que la magnitud del término $T\Delta S$ tendería a incrementarse en la reacción inducida por microondas cuando se compara con el calentamiento convencional, como una consecuencia de la polarización¹⁴⁹.

En un cambio natural el sistema tiende a lograr una energía libre mínima y su entropía más elevada. En el caso de la reacción de poli(amidación) del sistema 6FDA-BAPHF bajo la acción de las microondas, la entalpía alcanzó un valor más pequeño, mientras que la entropía alcanzó un valor más alto, cuando la reacción fue activada con microondas con respecto a los valores de entalpía y entropía del sistema activado con calentamiento convencional, ver tabla 22.

De acuerdo con Loupy¹⁵⁰, la posición del estado de transición a lo largo de la coordenada de reacción también puede ser considerada en la modificación de ΔG . Si la reacción solo necesita muy poca energía de activación, el estado de transición es muy similar al estado basal por lo que la polaridad solo se modifica ligeramente entre ambos estados durante el curso de la reacción y solo pueden verse efectos específicos débiles bajo esas condiciones. Por el contrario reacciones más difíciles implican una alta energía de activación. En este tipo de reacciones el estado de transición ocurre más adelante en la ruta de la reacción, por lo que la influencia de los efectos de la polaridad pueden ser más importantes. Por ello podría asumirse que el efecto de las microondas debería ser más pronunciado cuando el estado de transición ocurre después, a lo largo de la coordenada de reacción y es más propenso a desarrollar un incremento en la polaridad. Este efecto fue observado por Cózar et al¹⁵¹, en la formación de un anillo policíclico a partir de la reacción del 6,6-dimetilfulveno con anhídrido maleico bajo irradiación con microondas. La formación del producto en cuestión requiere de un proceso previo de isomerización que se da con una alta energía de activación, 144.32 kJ/mol, la cual es solamente alcanzada mediante calentamiento

dieléctrico. En la simulación de este sistema se observó un incremento en la polaridad del estado basal al estado de transición.

La influencia específica que las microondas ejercen sobre la cinética general de una reacción fué mostrada por Conner et al¹⁵², a partir de una simulación computacional. La energía proporcionada por las microondas al ser absorbida selectivamente por las especies intermedias en la secuencia de una reacción puede cambiar significativamente, por ejemplo, cuando en un paso intermedio de la reacción se forman o rompen enlaces polares. De este modo, la exposición a las microondas puede cambiar las energías relativas de las especies intermedias en una secuencia de reacción. El cambio en los niveles de energía, de los intermediarios en la secuencia de la reacción, tiene una influencia la constante de rapidez general de la reacción de manera similar a la forma en que lo hace un catalizador incrementando la rapidez de reacción general por varios órdenes de magnitud. La energía proporcionada por las microondas es menor que la energía requerida para romper enlaces químicos por tanto el mecanismo de la reacción no cambia, las microondas simplemente proporcionan una coordenada de reacción más favorable al proceso en general¹⁵².

Por otro lado, Adnađević et al¹⁵³, a partir del estudio de la formación de fulerol bajo la activación de la reacción tanto por irradiación con microondas como por calentamiento convencional, propone el cálculo de los parámetros fisicoquímicos de la energía de activación teórica, E_a^{*MO} , factor pre-exponencial teórico A^{*MO} y temperatura teórica de la reacción T^{*MO} como un indicativo del efecto específico de las microondas. Si los valores calculados de E_a^{*MO} , A^{*MO} y T^{*MO} son diferentes de los valores obtenidos experimentalmente, esto es una clara indicación de que la reacción activada por microondas sigue una ruta distinta que la reacción activada mediante calentamiento convencional.

Los parámetros E_a^{*MO} , A^{*MO} y T^{*MO} pueden calcularse a partir de las siguientes consideraciones. La relación que guarda la constante de rapidez para una

reacción asistida con microondas respecto de la constante de rapidez para una reacción activada mediante calentamiento convencional puede definirse mediante el parámetro β .

$$\beta = \frac{k^{MO}}{k^{CC}} \dots\dots\dots(23)$$

Si el sistema sigue el comportamiento que predice la ecuación de Arrhenius, entonces, puede escribirse:

$$\beta = \frac{k^{MO}}{k^{CC}} = \frac{A^{*MO} \exp\left[\frac{-Ea^{*MO}}{RT^{MO}}\right]}{A^{*CC} \exp\left[\frac{-Ea^{*CC}}{RT^{CC}}\right]} \dots\dots\dots(23.1)$$

donde

- T^{MO} : temperatura del sistema de reacción bajo la acción de las microondas
- T^{CC} : temperatura del sistema de reacción bajo calentamiento convencional
- A^{*MO} , Ea^{*MO} : parámetros cinéticos obtenidos bajo la acción de las microondas

La ecuación 23.1 puede derivar en un modelo más simple haciendo las siguientes consideraciones:

a) si $T^{MO} = T^{CC}$ y $A^{*MO} = A^{CC}$ entonces se obtiene

$$Ea^{*MO} = Ea^{CC} - Ln\beta RT^{CC} \dots\dots\dots(24)$$

b) si $T^{MO} = T^{CC}$ y $Ea^{*MO} = Ea^{CC}$ entonces se obtiene

$$A^{*MO} = \beta A^{CC} \dots\dots\dots(25)$$

c) si $A^{*MO} = A^{CC}$ y $Ea^{*MO} = Ea^{CC}$ entonces se obtiene

$$T^{MO} = \frac{T^{CC}}{(1 - Ln\beta RT^{CC} / -Ea^{CC})} \dots\dots\dots(26)$$

Una vez que se conoce el valor de T^{MO} , es posible determinar el valor del sobre calentamiento de la reacción del siguiente modo.

$$\Delta T = T^{MO} - T^{CC} \dots\dots\dots(26.1)$$

Con el propósito de saber si el sistema reaccionante 6FDA-BAPHF pudo seguir una ruta distinta cuando fué activado mediante irradiación con microondas de la ruta que siguió cuando fué activado mediante medios convencionales, se calcularon los parámetros correspondientes a β , Ea^{*MO} , A^{*MO} y de T^{*MO} a partir de las ecuaciones 23-26. Los resultados están reportados en la tabla 23.

Tabla 23. Parámetros fisicoquímicos teóricos β , T^{*MO} , ΔT , A^{*MO} y Ea^{*MO} para el sistema 6FDA-BAPHF.

| T (°K) | $\beta=k^{MO}/k^{CC}$ | T^{MO} (°K) | ΔT (°K) | A^{*MO} [Lmol ⁻¹ min ⁻¹] | Ea^{*MO} [kJ/mol] |
|--------|-----------------------|---------------|-----------------|---|---------------------|
| 303.15 | 7.1 | 339.27 | 36.12 | 4.6x10 ⁵ | 41.43 |
| 323.15 | 6.0 | 360.56 | 37.41 | 3.9x10 ⁵ | 41.55 |
| 343.15 | 5.0 | 380.84 | 47.69 | 3.3x10 ⁵ | 41.78 |

Como puede observarse en esta tabla conforme aumenta la temperatura en el sistema, aumenta el valor teórico de la temperatura bajo la acción de las microondas, la mayor diferencia se encuentra reportada cuando la reacción se lleva a cabo a 343.15 °K (70 °C) alcanzando un ΔT o sobrecalentamiento de casi 50 °C. Cabe mencionar que para el caso estudiado en este trabajo, sistema 6FDA-BAPHF, este sobrecalentamiento no se observó de manera experimental debido al diseño del experimento (control automático de la temperatura por parte del equipo). Los valores de A^{*MO} calculados difieren del valor experimental en un orden de magnitud. Por ejemplo, el valor calculado a partir de los datos experimentales para el factor pre-exponencial fue de 1x10⁶ [Lmol⁻¹min⁻¹], tabla 19, mientras que el valor calculado a partir de la ecuación 25 fue de 3.3x10⁵ [Lmol⁻¹min⁻¹]. De acuerdo con la referencia 153 esta diferencia puede explicarse considerando que las moléculas reaccionantes poseen grupos reactivos con diferentes niveles de energía. En el proceso de activación del sistema 6FDA-BAPHF por medio de métodos convencionales es necesario activar primero un gran número de centros activos de baja energía para que la reacción proceda. Por otro lado, cuando el sistema es activado, bajo las mismas condiciones experimentales, utilizando la

irradiación con microondas la energía proporcionada por la irradiación es rápidamente transferida de manera selectiva a un número menor de grupos reactivos de alta energía, orientados de manera correcta, para que la reacción se lleve a cabo. Considerando que el valor del factor pre-exponencial A es proporcional a la concentración de los sitios activos, es de esperarse que este parámetro alcance valores más elevados cuando se activa la reacción mediante calentamiento convencional que cuando se activa el mismo sistema mediante microondas. Por otro lado, dado que el valor de la energía de activación E_a es inversamente proporcional al número de sitios activados en las moléculas, y que bajo la acción de las microondas se activa un número menor de estos sitios, aunque de mayor energía, el valor de E_a^{MO} , también fue mayor que valor observado experimentalmente y que corresponde a, $E_a = 37.93$ [kJ/mol].

Otra forma de indagar sobre la presencia de efectos específicos producidos por las microondas puede darse a partir del estudio del tiempo de inducción de la reacción. El tiempo de inducción en una reacción química es usualmente definido como el tiempo necesario para que la reacción inicie o arranque totalmente. Este paso es afectado por el método de calentamiento. La observación de este parámetro es posible a partir de las gráficas de la cinética del proceso. Como un ejemplo, la línea cinética de la policondensación activada por microondas a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, figura 39, página 90, cruza el eje x del tiempo en 30 minutos, este tiempo corresponde al tiempo de inducción del sistema a la temperatura antes referida. De este modo, haciendo dicha consideración se observaron los tiempos de inducción para los tres métodos a las tres temperaturas y se encuentran reportados en la tabla 24. De acuerdo con los datos expuestos en la tabla, el tiempo de inducción para la activación de la policondensación mediante calentamiento conductivo disminuye proporcionalmente conforme la temperatura se incrementa de 30 a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sin embargo, las reacciones activadas mediante microondas y ultrasonido no siguen esta tendencia. Cuando el sistema fue irradiado con microondas o ultrasonido en un intervalo de temperatura de 30 a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, el tiempo de inducción disminuye conforme la temperatura del sistema se

incrementa. Por otro lado, un aumento en la temperatura por arriba de los 50 °C genera un incremento en los tiempos de inducción. De aquí que puede decirse que el tiempo de inducción varía de una manera anómala, es decir, diferente al comportamiento predicho por la teoría cinética clásica, con un incremento en la temperatura cuando el sistema es irradiado por microondas o ultrasonido. El tiempo de inducción para la reacción activada por microondas a 70 °C fué 30 minutos. Este tiempo de inducción fué mayor que el tiempo de inducción a una temperatura inferior de 30°C, 16.6 minutos, para el mismo sistema reaccionante bajo idénticas condiciones experimentales.

Tabla 24. Constante de rapidez k y tiempo de inducción para la reacción de formación del poli(ácido ámico) 6FDA-BAPHF

| Método de Activación | T [°C] | k [Lmol ⁻¹ min ⁻¹] | Tiempo de inducción [min] |
|----------------------|--------|---|---------------------------|
| CC | 30 | 0.044 | 270.0 |
| | 50 | 0.093 | 160.0 |
| | 70 | 0.341 | 20.0 |
| US | 30 | 0.190 | 58.3 |
| | 50 | 0.459 | 6.66 |
| | 70 | 1.204 | 21.1 |
| MO | 30 | 0.309 | 14.0 |
| | 50 | 0.657 | 8.0 |
| | 70 | 1.800 | 30 |

La tabla 24 también muestra la relación entre los datos para el tiempo de inducción y la constante de rapidez para las reacciones activadas por calentamiento convencional, microondas y ultrasonido. Es bien conocido que la constante de rapidez para un proceso químico activado por calentamiento convencional disminuye proporcionalmente conforme el tiempo de inducción se incrementa, este comportamiento fue observado bajo la activación por calentamiento convencional, sin embargo, mediante activación de la reacción por microondas y ultrasonido, dicho comportamiento no fué observado. En una primera etapa los valores de la constante de rapidez, cuando se activa la reacción con MO y US, aumentan conforme el tiempo de inducción disminuye, posteriormente, el valor de la constante de rapidez continuó incrementándose pese al hecho de que el valor del tiempo de inducción también presentó un

incremento. Efectos similares han sido observados para la polimerización por apertura de anillo de la ϵ -caprolactona en tolueno como disolvente, bajo la polimerización asistida por microondas a altas temperaturas de 165, 180, 197, 213 y 228 °C¹⁵⁴.

Como puede observarse las reacciones activadas mediante microondas y ultrasonido no siguen el comportamiento que predice la teoría cinética clásica.

5.5) Estudio del efecto difusional sobre la rapidez de reacción del sistema polimérico BPDA-ODA activado mediante irradiación con microondas.

De acuerdo con los principios de la Química Verde referentes a la utilización de metodologías que permitan el ahorro de energía (principio 6) y reducción de etapas en el proceso de manufactura de un producto (principio 8)¹⁵⁵ resulta interesante estudiar los aspectos cinéticos de la reacción completa de poli(imidación), amidación-imidación, activada por una fuente alterna de energía como lo es la irradiación con microondas, cuando se parte de un sistema reaccionante muy concentrado, por ejemplo cuando contiene 70% en peso de sólidos.

En un sistema reaccionante muy concentrado el aumento rápido de la viscosidad, cuando el avance de la reacción es elevado, provoca que el fenómeno de difusión de las macromoléculas presentes modifique la cinética de la policondensación. Por ello, resulta interesante obtener y estudiar información experimental relativa a este fenómeno cuando la reacción se activa por microondas. La obtención de poli(imidas) a partir de soluciones altamente concentradas con contenidos del 70% en peso o mas, presentan un comportamiento cinético distinto del comportamiento cinético habitual que presentan los sistemas reaccionantes de obtención de poli(imidas) en disolución. En una polimerización en disolución, los monómeros en la etapa inicial tienen una gran facilidad para tomar conformaciones que les permitan llevar a cabo tanto la formación del poli(ácido ámico), reacción de amidación, como la formación de la poli(imida) a partir del cierre del anillo del PAA, con desprendimiento de 2 moléculas de agua. Por otro

lado, en una polimerización llevada a cabo en un sistema altamente concentrado, 70% peso en sólidos, al inicio la reacción, ésta se controla cinéticamente por la reactividad de los monómeros, k_q , sin embargo, conforme avanza la reacción de policondensación, la viscosidad del sistema se incrementa dramáticamente e incluso puede presentarse el fenómeno de gelificación. En esta etapa la capacidad de los grupos funcionales para arreglarse y seguir reaccionando se ve muy disminuida. La física del sistema indica que en esta etapa el fenómeno difusivo de las cadenas es el que determina la rapidez de formación de las macromoléculas. De acuerdo con Lu et al¹⁵⁶ la rapidez de difusión de los grupos terminales en una macromolécula está dada por la ecuación 27.

$$R_{dif} = 4\pi DN_A N_B r_{AB} \dots \dots \dots 27$$

donde

D = coeficiente de difusión de los grupos terminales, A y B, en el sistema; se encuentra definido de la siguiente manera $D= D_A + D_B$, [cm^2s^{-1}]

N_A, N_B = número de grupos finales A y B por cm^3 .

r_{AB} = distancia crítica, en cm, para la reacción entre las moléculas A y B, suponiendo que el grupo final A esta localizado en el centro de una pequeña esfera, figura 44.

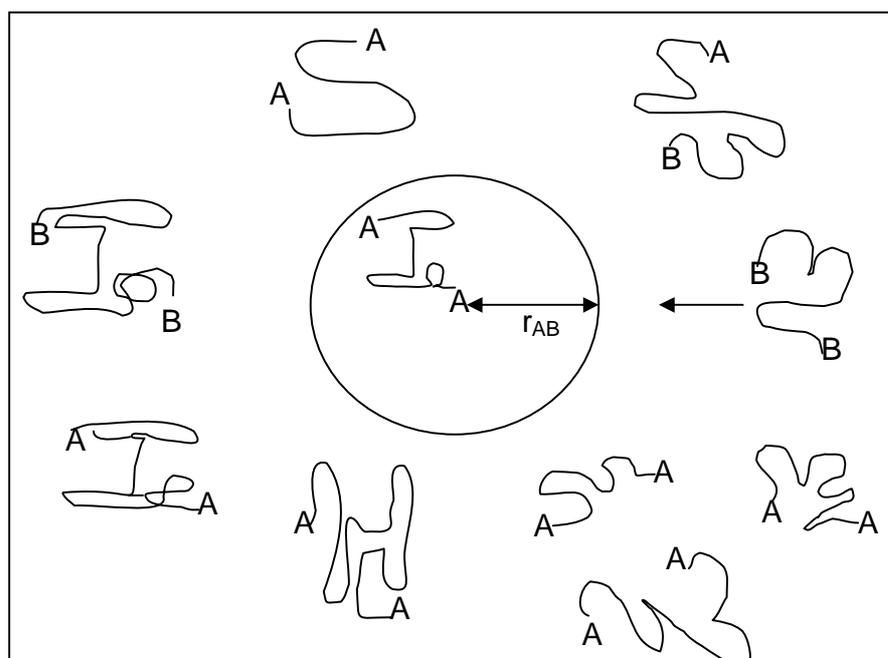


Figura 44. Diagrama esquemático de la difusión de un grupo final durante la formación de una poli(imida)

La dependencia del coeficiente de difusión de los grupos terminales con la temperatura y la viscosidad del sistema puede establecerse mediante la ecuación de Stokes-Einstein para esferas.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \dots\dots\dots 28$$

donde

k_B = constante de Boltzmann [$J^\circ K^{-1}$]

η = viscosidad del sistema [Pa s]

r = distancia critica para la reacción entre las moléculas A y B [m]

A partir de las ecuaciones 27 y 28, se llega a:

$$R_{dif} = \frac{4k_B T}{6\eta} N_A N_B \dots\dots\dots 29$$

Para dos monómeros de igual estequiometria, sustituyendo N_A y N_B con $(1-\alpha)$

$$R_{dif} = \frac{4k_B T}{6\eta} (1-\alpha)^2 \dots\dots\dots 30$$

Si se define $k'_D = (4k_B T)/6$, la ecuación 30 se transforma en

$$R_{dif} = \frac{k'_D}{\eta} (1-\alpha)^2 \dots\dots\dots (30.1)$$

donde

k'_D = constante relativa a la temperatura.

α = avance de la reacción.

La ecuación 30.1 puede utilizarse en sistemas controlados difusivamente si se conocen los valores del cambio de viscosidad en tiempo para un sistema dado. Sin embargo, si no se cuenta con datos experimentales de la viscosidad o no es posible estimarlos, en lugar de la expresión 30.1 debe considerarse la utilización de una expresión que incluya tanto el efecto cinético como el efecto difusivo en el sistema de reacción. A este respecto, Laidler¹⁵⁷ propone la siguiente ecuación para una cinética de segundo orden.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{k_q k_D}{k_q + k_D} \right) (1-\alpha)^2 \dots\dots\dots (31)$$

donde

k_q = constante de rapidez química, k_D = constante de rapidez difusiva, α = avance de la reacción.

Por otro lado, si se define

$$k_{apa} = \left(\frac{k_q k_D}{k_q + k_D} \right) \dots\dots\dots(32) \qquad \frac{d\alpha}{dt} = k_{apa} (1 - \alpha)^2 \dots\dots(31.1)$$

donde

k_{apa} = constante de rapidez aparente

Entonces la ecuación 31 se convierte en 31.1

De la ecuación 31.1 se desprende que si $k_q < k_D$ entonces $k_{apa} \approx k_q$ y la ecuación 31.1 se transforma en:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_q (1 - \alpha)^2 \dots\dots\dots(31.2) \quad \text{control químico de la reacción}$$

Por el contrario si $k_q > k_D$ entonces $k_{apa} \approx k_D$ y la ecuación 31.1 se transforma en:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_D (1 - \alpha)^2 \dots\dots\dots(31.3) \quad \text{control difusivo de la reacción}$$

Russell et al¹⁵⁸ estudiaron la cinética de imidación de la resina comercial AFR700B a partir de una mezcla de polímero-precursor-monómeros-disolvente en forma de pasta. La resina AFR700B fue diseñada por la fuerza aérea de los Estados Unidos con el propósito de contar con un material que tuviera una temperatura de servicio de 371 °C, un porcentaje de pérdida en peso menor al 2% a 371 °C después de 100 horas de trabajo, procesabilidad en autoclave a 1.38 MPa (200 psi) y baja toxicidad. Este material se utiliza en el fuselaje, los motores de los aviones de combate y en los misiles, por lo cual el estudio de las variables del proceso de obtención de dicha resina fue muy importante para el departamento de defensa de los Estados Unidos.

Para el estudio de la rapidez de reacción de la resina AFR700B como función de las variables del proceso (temperatura, presión y tiempo) se propuso un modelo cinético-difusivo de segundo orden, el cual toma en consideración el efecto de los

cambios en la viscosidad en las etapas avanzadas de la polimerización. El efecto difusivo puede estimarse a partir del valor de k_D resolviendo numéricamente un modelo cinético-difusivo integrado por las ecuaciones 31,33, 34 y 35.

$$k_q = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \dots (33) \quad k_D = k'_D \exp(-K\alpha) \dots (34) \quad k'_D = A_D \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) \dots (35)$$

donde

k'_D y K parámetros obtenidos mediante ajuste de prueba y error, a partir de regresiones lineales.

A_D = constante de ajuste para la ecuación 35

E_D = energía de activación para el flujo o energía de difusión.

El comportamiento de los datos experimentales en la reacción de formación de una poli(imida) a partir de una mezcla monomérica en forma de pasta de la resina comercial AFR700B se describe de una manera mas adecuada por el modelo cinético-difusivo propuesto por Russell, que por un modelo que no incluye los efectos difusivos en el sistema.

Con el propósito de estudiar el efecto de la constante difusiva en la formación de la poli(imida) BPDA-ODA, cuando la reacción se activa utilizando como fuente de energía las microondas, se procedió a llevar a cabo el tratamiento de los datos experimentales obtenidos a partir de la policondensación de dianhídrido bencentetracarboxílico (BPDA) y la oxidianilina (ODA) en dimetilsulfóxido (DMSO) y dimetilformamida (DMF) a tres temperaturas de 70 °C, 90 °C, y 110 °C. Los datos experimentales se tomaron del trabajo de Olivares¹⁵⁹ y se presentan en la tabla 25.

Para el empleo del modelo cinético difusivo es necesaria la determinación de la constante química experimental, la cual puede obtenerse mediante la ecuación 36

$$\frac{1}{1 - \alpha} - 1 = k_q t \dots (36)$$

donde

α = avance de la reacción, k_q = constante de rapidez química experimental y t = tiempo.

Tabla 25. Rendimiento de la polimerización BPDA-ODA a 70, 90 y 110 °C en DMF y DMSO.

| Temperatura | 70 (°C) | | 90 (°C) | | 110 (°C) | |
|-------------|-----------------|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|
| | Rendimiento (%) | | Rendimiento (%) | | Rendimiento (%) | |
| Tiempo(min) | DMF | DMSO | DMF | DMSO | DMF | DMSO |
| 4 | 75.15 | 91.03 | 82.98 | 93.47 | 80.82 | 84.25 |
| 6 | 80.93 | 93.49 | 84.19 | 85.28 | 88.22 | 93.25 |
| 8 | 87.77 | 95.14 | 88.66 | 95.56 | 93.27 | 94.75 |
| 10 | 91.00 | 99.53 | 93.06 | 96.48 | 95.65 | 96.60 |
| 12 | 92.37 | 95.74 | 94.92 | 96.59 | 96.64 | 97.20 |
| 14 | 91.73 | 91.37 | 95.79 | 97.48 | 84.24 | 96.09 |

Cantidades equimolares de dianhídrido y diamina (1:1) en 0.5 ml de DMF/DMSO.

La constante de rapidez química experimental se calculó a partir de la pendiente en las gráficas $((1/(1-\alpha))-1)$ vs tiempo, figuras 45 y 46, a tres temperaturas de 70 °C, 90 °C, 110 °C en DMF y DMSO.

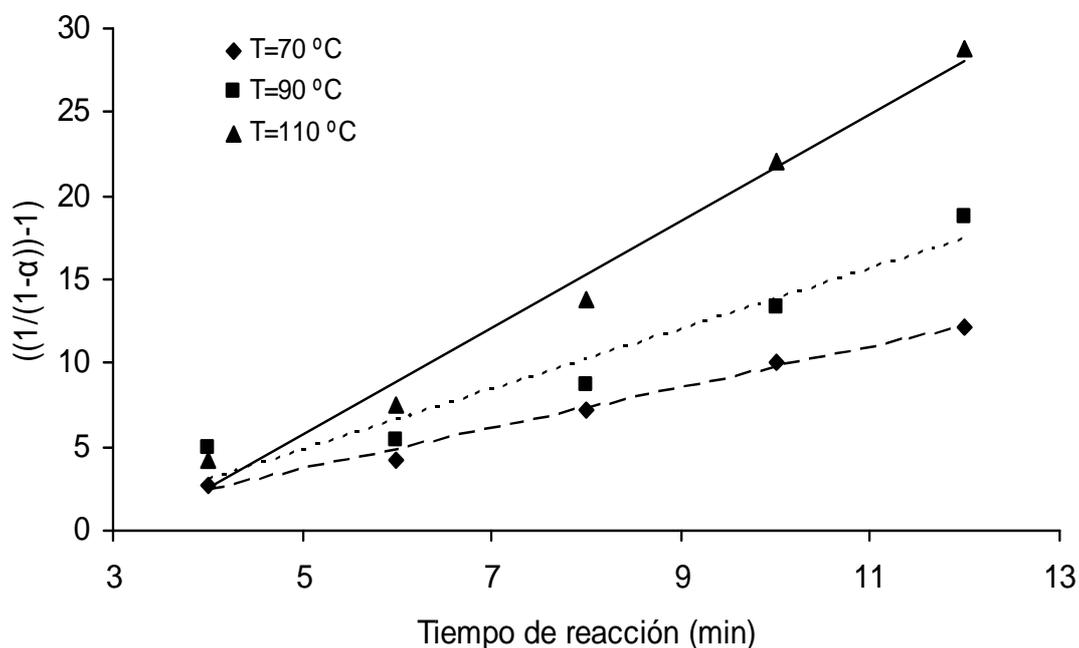


Figura 45. Cinética de polimerización, $1/(1-\alpha)$ vs tiempo de reacción para el sistema BPDA-ODA a tres temperaturas, cantidades equimolares en 0.5 ml de DMF, reacciones activadas mediante irradiación por microondas.

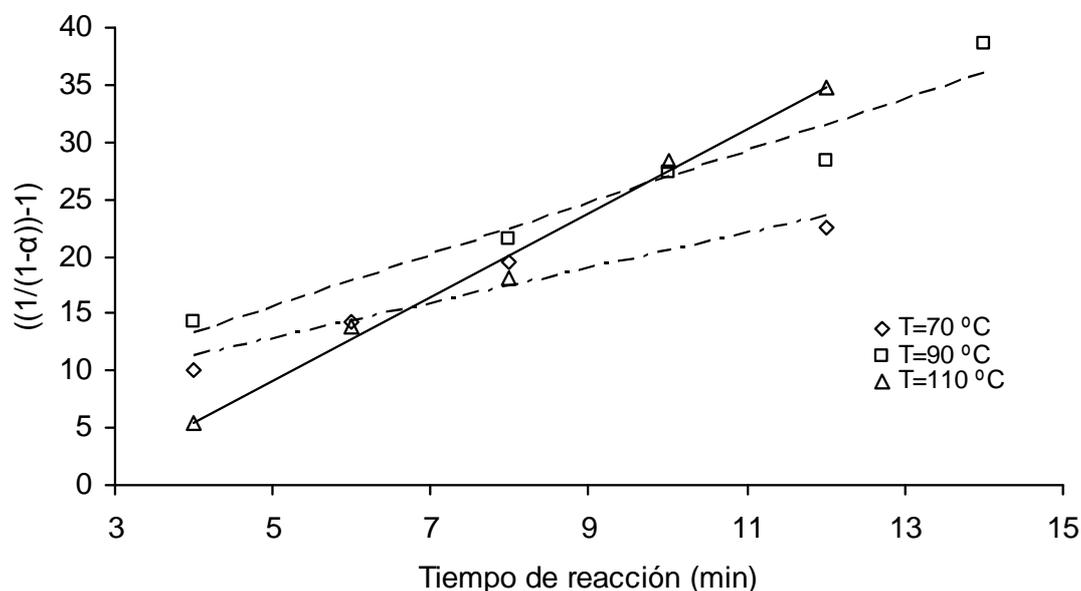


Figura 46. Cinética de polimerización, $1/(1-\alpha)$ vs tiempo de reacción para el sistema BPDA-ODA a tres temperaturas, cantidades equimolares en 0.5 ml de DMSO, reacciones activadas mediante irradiación por microondas

La tabla 26 presenta los valores de las k_q para el proceso de formación de la macromolécula BPDA-ODA sintetizada bajo la acción de la irradiación con microondas. Las constantes de rapidez muestran una clara dependencia de la temperatura en ambos disolventes. De este modo, un incremento de 40 °C en la temperatura de reacción incrementa el valor de la constante química al doble en el disolvente dimetilsulfóxido. Por ejemplo, k_q incrementa su valor de 1.53 a 3.66 [min^{-1}] cuando la temperatura del sistema reaccionante va de 70 °C a 110 °C. Por otra parte, para la dimetilformamida en el mismo intervalo de temperatura el valor de la constante química experimental aumenta con un factor de 2.4.

Tabla 26. Constante química experimental, k_{exp} , energía de activación E_a y factor pre-exponencial A de la polimerización BPDA-ODA, sistema en pasta activado por MO.

| Disolvente | T [°C] | k_q [min^{-1}] | A [min^{-1}] | E_a [kJ/mol] |
|------------|--------|-----------------------------|-------------------------|----------------|
| DMF | 70 | 1.23 | 9.7×10^3 | 25.72 |
| | 90 | 1.78 | | |
| | 110 | 3.17 | | |
| DMSO | 70 | 1.53 | 6.2×10^3 | 23.75 |
| | 90 | 2.27 | | |
| | 110 | 3.66 | | |

La constante química, k_q , es función de la temperatura y se propone una dependencia de tipo Arrhenius, por lo cual es posible determinar la energía de activación E_a y el factor pre-exponencial A , en la ecuación 33, a partir del valor de la constante de rapidez obtenida con datos experimentales mediante una grafica de $\ln k_q$ vs $1/T$, figuras 47 y 48. Los valores de E_a y A también se encuentran reportados en la tabla 26. De este modo la ecuación 33 toma la siguiente forma:

$$k_q = 9.7 \cdot 10^3 \exp\left(\frac{-25720}{RT}\right) \dots\dots\dots(33.1) \text{ para DMF}$$

$$k_q = 6.2 \cdot 10^3 \exp\left(\frac{-23750}{RT}\right) \dots\dots\dots(33.2) \text{ para DMSO}$$

Los valores de la constante de la constante A_D y de la energía de activación para el flujo E_D , en la ecuación 35, son $3.96 \cdot 10^{31}$ [min^{-1}] y $2.1 \cdot 10^5$ [Jmol^{-1}] respectivamente, estos valores fueron tomados del trabajo de Russell et al¹⁵⁸. Así la ecuación 35 toma la forma de 35.1

$$k'_D = 3.96 \cdot 10^{31} \exp\left(\frac{-2.1 \cdot 10^5}{RT}\right) \dots\dots\dots(35.1)$$

El valor de la constante K en la ecuación 34 se encontró por prueba y error, una vez que se resuelve el sistema de ecuaciones que integran el modelo cinético-difusivo.

El sistema fue resuelto numéricamente mediante el método de Runge-Kutta de cuarto orden en el software Polymat 5.1. El siguiente ejemplo ilustra la secuencia de cálculo; se eligió una temperatura de 110 °C, y un valor de la constante K , con los cuales se resolvió el modelo, las simulaciones se llevaron a cabo variando el valor de K hasta que los datos de avance de la reacción arrojados por el modelo cinético-difusivo se ajustaron a los datos de avance de la reacción obtenidos experimentalmente. La figura 49 muestra la variación de la curva de conversión con el tiempo para distintos valores de la constante K , y su posición con respecto de los valores obtenidos experimentalmente para la reacción de policondensación BPDA-ODA a las temperaturas de 70, 90 y 110 °C en DMF.

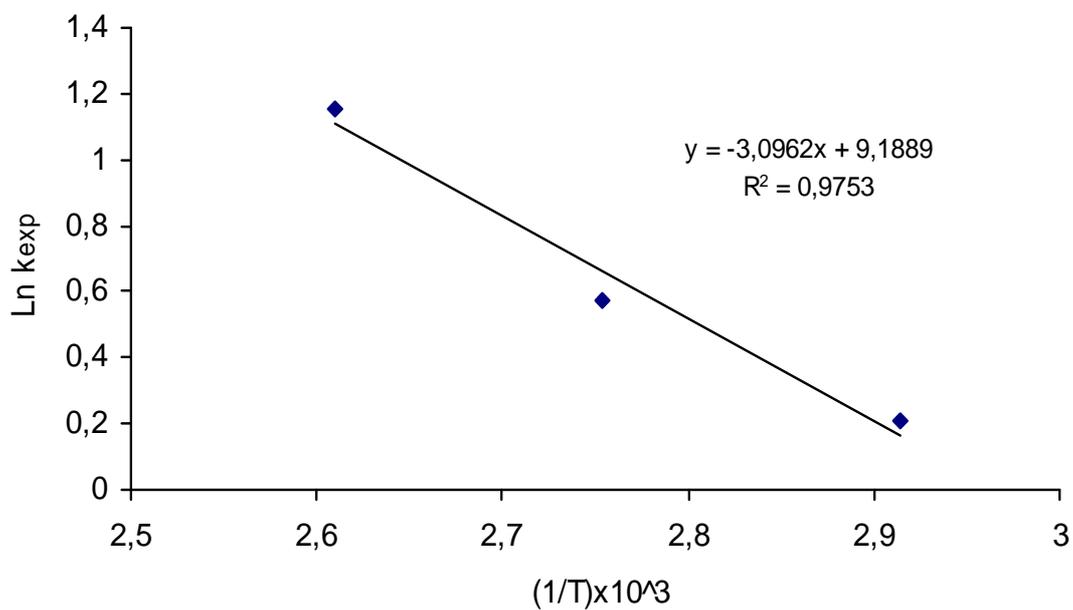


Figura 47. Gráfica $\ln(k_q)$ versus $1/T$ para el sistema BPDA-ODA en DMF activado mediante microondas.

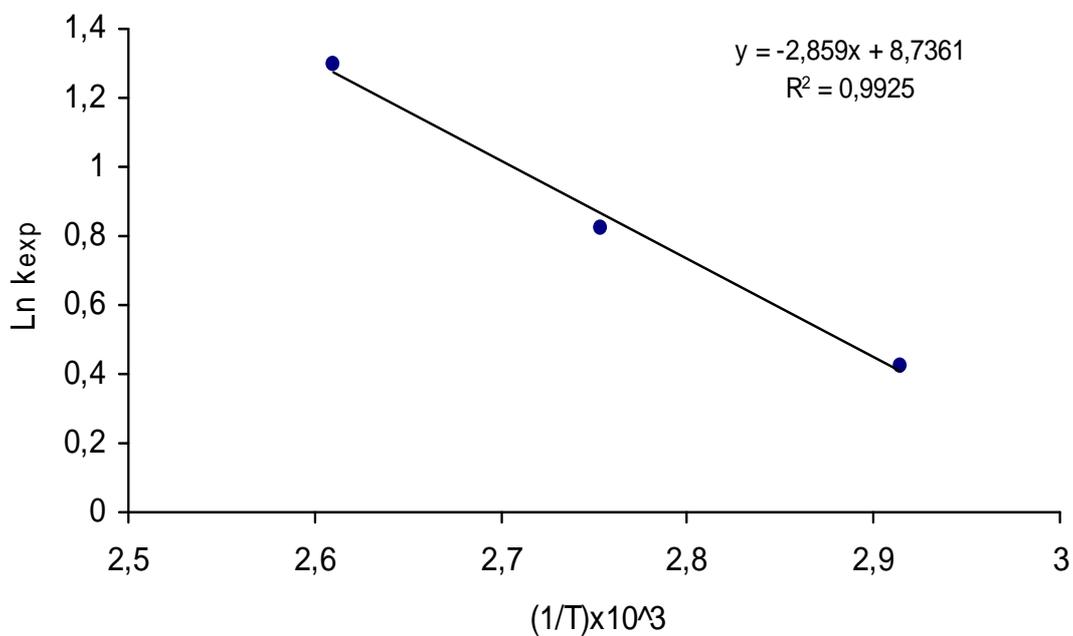


Figura 48. Gráfica $\ln(k_q)$ versus $1/T$ para el sistema BPDA-ODA en DMSO activado mediante microondas.

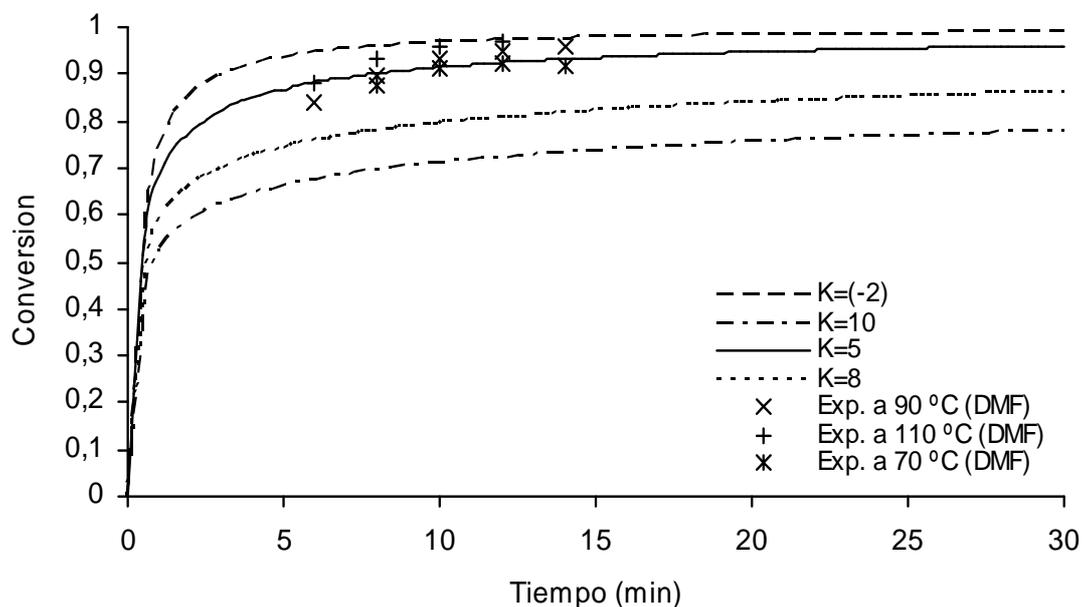


Figura 49. Variación de la curva de conversión con el tiempo para distintos valores de la constante K, y su posición con respecto de los valores obtenidos experimentalmente para la reacción de policondensación BPDA-ODA a tres temperaturas de 70, 90 100 °C en DMF.

En la figura 49 puede apreciarse que a un valor negativo de la constante K (-2), los datos de conversión generados mediante el modelo cinético-difusivo sobrepasan a los valores obtenidos experimentalmente, por otro lado, cuando la constante K tiene un valor de 10, las conversiones estimadas por el modelo cinético-difusivo quedan por debajo de los datos de conversión obtenidos experimentalmente.

Siguiendo el procedimiento antes descrito se encontró que el valor de $K=5$ para el sistema activado en DMF y de $K=3$ para la polimerización activada en DMSO fueron los que ajustaron mejor los datos experimentales de conversión con el tiempo. Las figuras 50 y 51 presentan un comparativo entre los datos experimentales y la curva teórica de conversión vs tiempo construida a partir de los datos arrojados por el modelo cinético-difusivo. La curva teórica en DMF refleja mejor la variación de la temperatura en el sistema, que la curva en DMSO, ya que los datos experimentales se localizan tanto por debajo como por arriba de las conversiones estimadas.

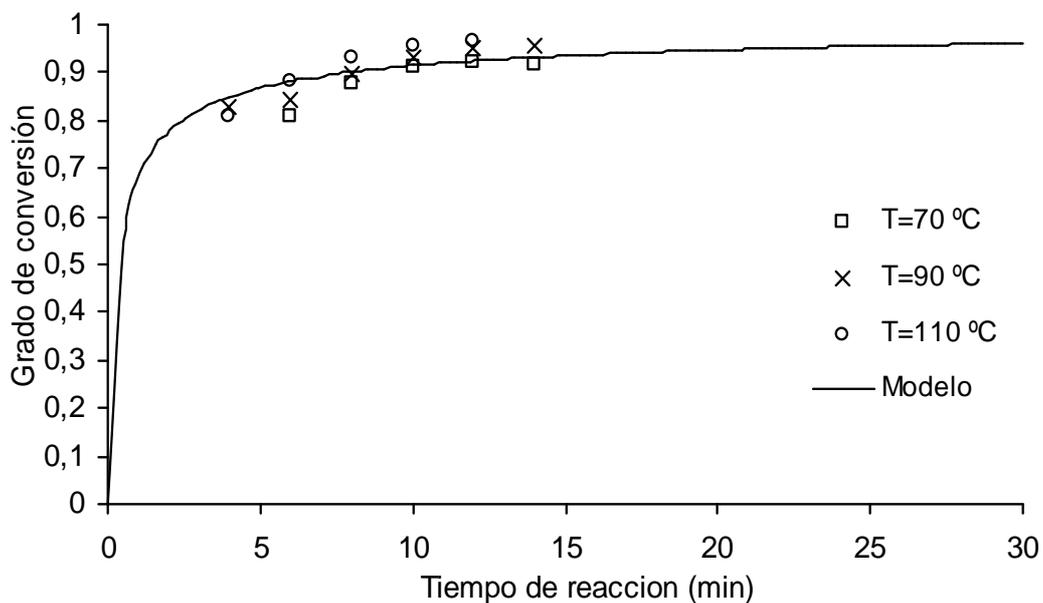


Figura 50. Gráfica comparativa entre los datos cinéticos experimentales y el modelo cinético-difusivo para el sistema BPDA-ODA en DMF activado mediante microondas a tres temperaturas

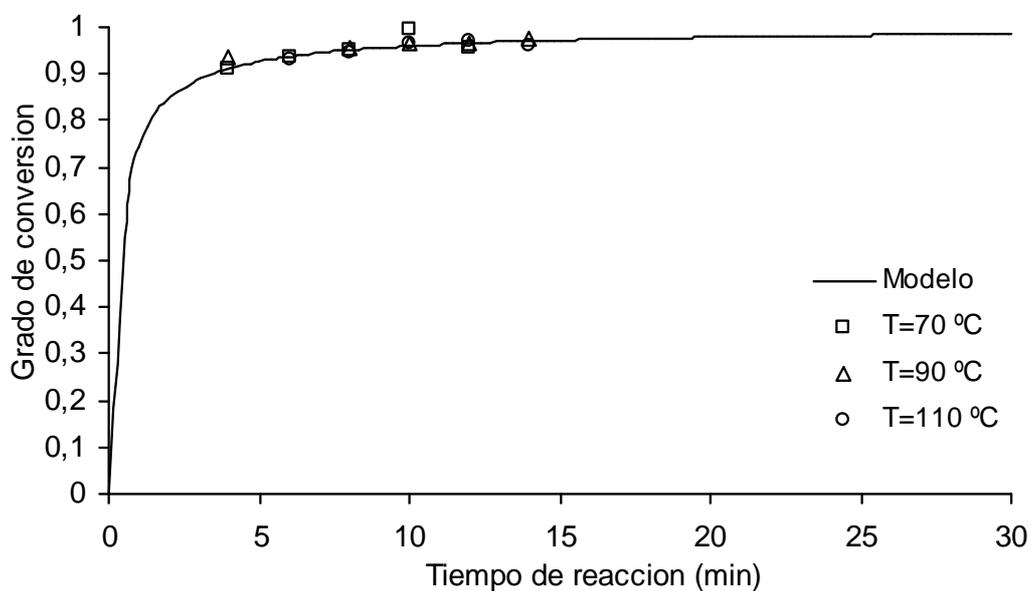


Figura 51. Gráfica comparativa entre los datos cinéticos experimentales y el modelo cinético-difusivo para el sistema BPDA-ODA en DMSO activado mediante microondas a tres temperaturas

La tabla 27 presenta los datos de la constante de rapidez química estimada mediante el modelo cinético-difusivo k_q^* , la constante de rapidez difusiva k_D y la constante de rapidez aparente k_{ap} calculados también mediante el modelo cinético-difusivo. Los valores de la constante de rapidez química estimada, k_q^* , son muy cercanos a los valores de la constante de rapidez experimental, k_q , ver tabla 26, con lo cual queda confirmado que el modelo tiene una buena concordancia con los datos obtenidos experimentalmente.

Tabla 27. Constante de rapidez química estimada k_q^* , constante de rapidez difusiva k_D y constante de rapidez aparente k_{ap} calculadas mediante el modelo cinético-difusivo.

| Disolvente | T [°C] | k_q^* [min ⁻¹] ^a | k_D^* [min ⁻¹] ^a | k_{ap}^* [min ⁻¹] ^a |
|------------|--------|---|---|--|
| DMF | 70 | 1.18 | 0.012 | 0.011 |
| | 90 | 1.94 | 0.076 | 0.073 |
| | 110 | 3.02 | 0.941 | 0.717 |
| DMSO | 70 | 1.49 | 0.017 | 0.016 |
| | 90 | 2.37 | 0.208 | 0.191 |
| | 110 | 3.57 | 5.427 | 2.155 |

a) Valores tomados a 14 minutos de tiempo de polimerización simulados mediante el modelo cinético-difusivo

En la tabla 27 podemos ver que la constante difusional k_D , al igual que k_q , también presenta una fuerte dependencia de la temperatura en ambos disolventes. Un aumento en la temperatura origina un incremento en el valor de la constante, así por ejemplo, un incremento de 40 °C en DMSO aumenta el valor de la constante de 0.017 a 5.42 [min⁻¹] en 14 minutos de reacción.

La figura 52 presenta una gráfica de Ln k_D versus tiempo de polimerización para el sistema de reaccionante BPDA-ODA en DMSO a 110 °C. Como puede observarse en esta figura, la constante difusional k_D disminuye en forma exponencial conforme transcurre el tiempo de polimerización de la reacción. Por ejemplo, el valor de la constante difusional disminuyó de 29.9 a 1.2 [min⁻¹] cuando el tiempo de reacción se incrementó de 0.25 a 6 minutos. La figura 52, también presenta la variación de la conversión (α) alcanzada por el sistema con respecto del tiempo de polimerización a la misma temperatura de 110 °C. Cuando la reacción de policondensación alcanza un alto valor de conversión de monómero, por ejemplo mas del 80%, la habilidad de los grupos funcionales para adoptar la configuración

adecuada que les permita llevar a cabo la reacción disminuye como resultado de un incremento drástico en la viscosidad del sistema. La curva del comportamiento de k_D con el tiempo de reacción y la curva de conversión del monómero con respecto del tiempo de polimerización se interceptan en el punto correspondiente a $\alpha=0.54$ de conversión del monómero. Antes de alcanzar este punto, la reacción es controlada cinéticamente, es decir, el valor de k_D es alto en comparación con el valor de k_q . Por el contrario, una vez que se sobrepasa este punto el valor de la k_q es mayor que el valor de la constante difusional, por lo cual la constante k_D controla el comportamiento del sistema reaccionante.

El valor de la constante aparente k_{ap} también indica que la reacción de formación de la poli(imida) BPDA-ODA, bajo las condiciones experimentales antes referidas, es controlada mediante un proceso difusional dado que los valores de k_{ap} son más cercanos a los valores de k_D que a los valores de k_q . En este sistema, bajo las condiciones de operación estudiadas, la rapidez de reacción no sólo depende de la reactividad y la concentración de los grupos funcionales en el sistema, también depende marcadamente de la difusión de las cadenas poliméricas.

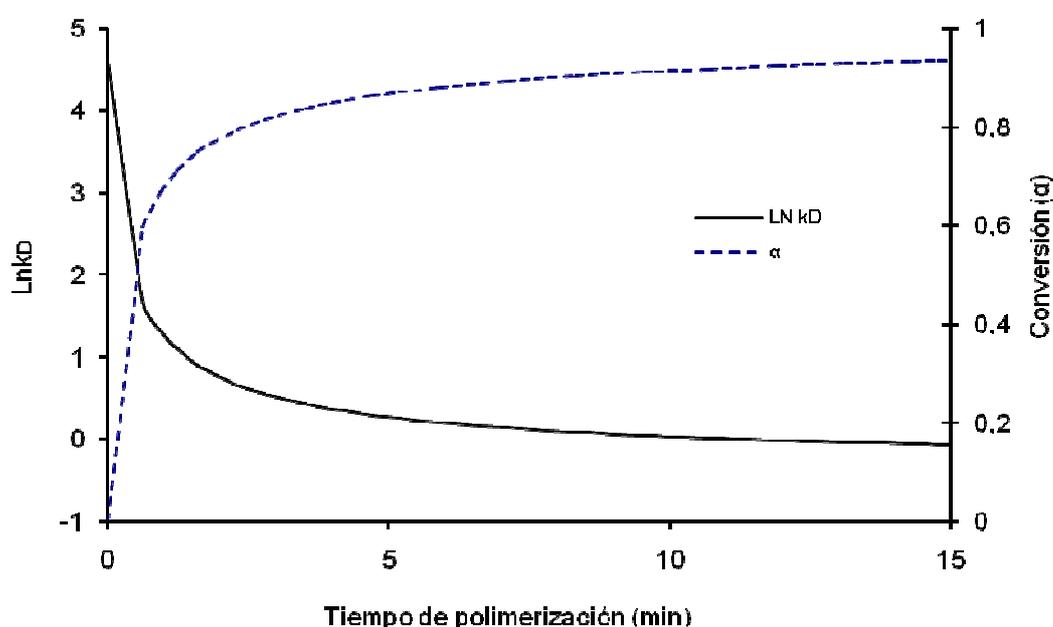


Figura 52. Efecto del tiempo de polimerización sobre el logaritmo natural de la constante difusiva k_D y la conversión del monómero α para el sistema de reaccionante BPDA-ODA en DMSO a 110 °C

El sistema BPDA-ODA, es un sistema de reacción consecutivo, reacción de amidación-imidación y dado que mediante el modelo cinético-difusional es posible estimar datos de conversión del monómero con el tiempo, resulta interesante comparar cual es el comportamiento del peso molecular teórico promedio en número \overline{M}_n con respecto del peso molecular promedio \overline{M}_n obtenido a partir de datos experimentales. De acuerdo con la bien conocida teoría de las reacciones de policondensación por pasos, el peso molecular promedio en número \overline{M}_n esta definido por la ecuación 37.

$$\overline{M}_n = DP(M_0) \dots\dots\dots (37)$$

donde

DP es el grado de polimerización y M_0 es el peso molecular de la unidad repetitiva en la macromolécula.

De este modo es posible conocer el valor de \overline{M}_n si se conocen tanto el valor de M_0 como el valor del DP. En el caso de la poli(imida) BPDA-ODA el valor calculado de M_0 fue de 458.46 gmol^{-1} . Por otro lado, es posible calcular el grado de polimerización DP, a partir de la aplicación de la ecuación de Carothers, ecuación 38, a los datos experimentales.

$$DP = \frac{1}{1-p} \dots\dots\dots(38)$$

donde p es la conversión del monómero.

Tabla 28. Peso molecular promedio en número \overline{M}_n para la polimerización BPDA-ODA a 70, 90 y 110 °C en DMF y DMSO.

| Temperatura | 70 (°C) | | 90 (°C) | | 110 (°C) | |
|-------------|-----------------------------|----------|-----------------------------|----------|-----------------------------|----------|
| | M_n [gmol ⁻¹] | | M_n [gmol ⁻¹] | | M_n [gmol ⁻¹] | |
| Tiempo(min) | DMF | DMSO | DMF | DMSO | DMF | DMSO |
| 4 | 1844.91 | 5111.03 | 2693.65 | 7020.83 | 2390.30 | 2910.86 |
| 6 | 2404.09 | 7042.39 | 2899.81 | 3114.54 | 3891.85 | 6792.00 |
| 8 | 3748.65 | 9433.33 | 4433.84 | 10325.68 | 6812.18 | 8732.57 |
| 10 | 5094.00 | ----- | 6606.05 | 13024.43 | 10539.31 | 13484.12 |
| 12 | 6008.65 | 10761.97 | 9024.80 | 13444.57 | 13644.64 | 16373.57 |
| 14 | 5543.65 | 5312.39 | 10889.78 | 18192.86 | 2909.01 | 11725.32 |

$M_0 = 458.46 \text{ gmol}^{-1}$.

La tabla 28 muestra el peso molecular promedio en número \overline{M}_n , calculado mediante la ecuación 37, para la polimerización BPDA-ODA a 70, 90 y 110 °C en los dos disolventes DMF y DMSO. Como puede verse en esta tabla, el peso molecular \overline{M}_n tiende a incrementarse conforme transcurre el tiempo de exposición a las microondas. En ambos disolventes se observa un aumento en el peso molecular hasta alcanzar un peso molecular máximo a 12 minutos, después de sobrepasar este tiempo de activación con microondas el sistema recibe una gran cantidad de energía por lo cual comienza a degradarse y se observa una disminución en el peso molecular. El disolvente que produjo los pesos moleculares más altos fue dimetilsulfóxido.

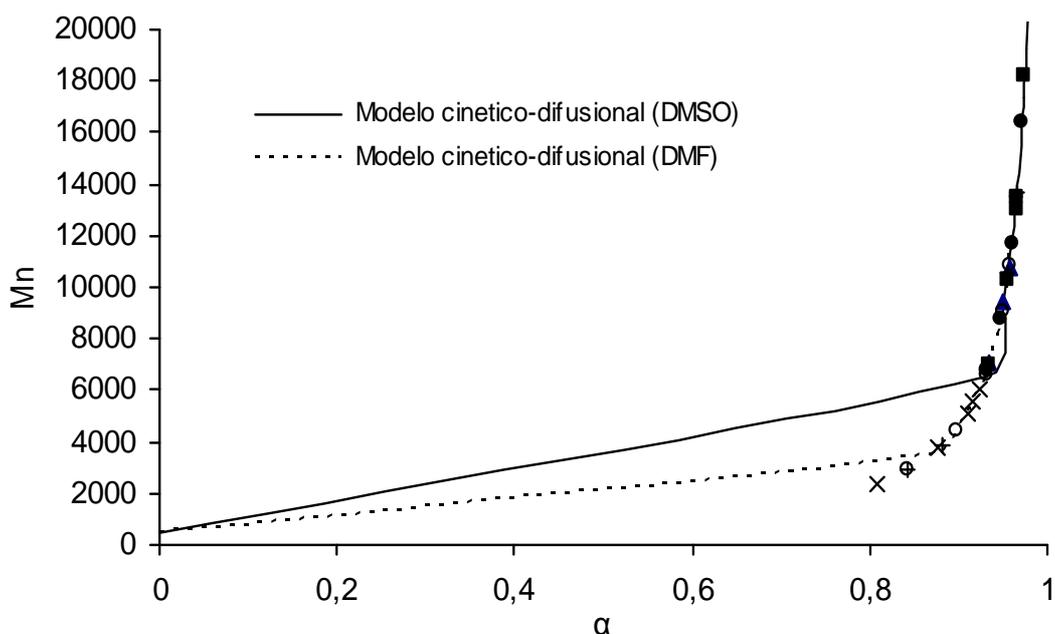


Figura 53. Efecto del disolvente sobre el peso molecular promedio en número \overline{M}_n y la conversión del monómero en el sistema BPDA-ODA. Comparación entre los datos experimentales en DMF (+,x,○), DMSO (●,▲,■) y el modelo cinético difusional.

La figura 53 presenta el efecto del disolvente sobre el peso molecular promedio en número \overline{M}_n obtenido a partir de la conversión del monómero en el sistema

BPDA-ODA. En esta figura se comparan los resultados de \overline{M}_n calculados a partir de los datos de conversión estimados mediante el modelo cinético difusional con los datos de peso molecular promedio en número calculados a partir de los datos experimentales, como puede verse en esta figura, existe una buena concordancia entre la curva que describe el comportamiento teórico del peso molecular y los valores experimentales reportados en la tabla 28. En la figura 53 puede observarse que para obtener pesos moleculares elevados, es necesario alcanzar conversiones superiores al 98%.

CONCLUSIONES

En este trabajo se estudiaron aspectos relacionados con la síntesis y caracterización de poli(imidas) a partir de dianhídridos y diaminas aromáticas en presencia de dos fuentes de activación de la reacción como lo son la irradiación con microondas y la irradiación con ultrasonido.

De acuerdo con el objetivo general se lograron sintetizar y caracterizar las siguientes poli(imidas): 6FDA-BAPP, 6FDA-BAPB, 6FDA-BAPHF, ODPa-BAPP, ODPa-BAPB, ODPa-BAPHF, BPADA-BAPB, BPADA-BAPP, BPADA-BAPHF mediante irradiación con microondas (ver tabla 6). Las propiedades que presentan las macromoléculas obtenidas son comparables a las propiedades que exhiben otros materiales similares descritos en la literatura, por lo cual, es posible pensar que los polímeros obtenidos mediante la activación de la reacción con microondas y ultrasonido sean susceptibles a ser utilizados, al igual que las poli(imidas) de estructura química similar obtenidas mediante activación de la reacción con fuentes tradicionales, como materiales base para fabricar membranas de separación de gases.

El estudio cinético comparativo entre la reacción de policondensación activada por las tres fuentes, irradiación con microondas, ultrasonido y calentamiento convencional permitió determinar que las técnicas de obtención de poli(imidas) mediante activación con microondas y ultrasonido reducen los tiempos de polimerización con respecto del tiempo requerido para obtener las mismas macromoléculas activando la reacción de manera convencional, por ello, al reducir el tiempo de policondensación se reduce el consumo de la energía necesaria para llevar a cabo las reacciones de síntesis de las poli(imidas) estudiadas en este trabajo.

El estudio cinético de la reacción de formación de poli(imidas) en su primera etapa, es decir, en la reacción de formación del poli(ácido ámico), permitió obtener evidencia experimental de la presencia de efectos específicos de las microondas en el sistema reaccionante, este hecho es relevante ya que en la actualidad hay

un interés creciente entre la comunidad científica que estudia los efectos producidos por las microondas en la activación de las reacciones químicas.

Los resultados obtenidos en la policondensación de la macromolécula BPADA-BAPP muestran que la activación de la reacción por microondas y ultrasonido es muy atractiva, si se compara con los resultados obtenidos en la síntesis del mismo sistema reaccionante, activado mediante una fuente de activación convencional bajo las mismas condiciones de operación.

El uso de las microondas y el ultrasonido permitió:

- Reducir el tiempo de polimerización para alcanzar un rendimiento del 94% de 5 horas mediante calentamiento convencional a 20 minutos mediante irradiación con ultrasonido y 3.5 minutos mediante irradiación con microondas.
- Alcanzar viscosidades intrínsecas comparables entre los tres métodos de activación, es decir, obtener pesos moleculares similares medidos en términos de la viscosidad intrínseca pero con una reducción en el tiempo de policondensación.
- Obtener macromoléculas con buenas propiedades térmicas, temperatura de transición vítrea T_g y % de pérdida en peso a alta temperatura, similares a las propiedades que exhiben los polímeros sintetizados con fuentes de energía convencionales.

Se logró sintetizar otras ocho poli(imidas), 6FDA-BAPP, 6FDA-BAPB, 6FDA-BAPHF, ODPa-BAPP, ODPa-BAPB, ODPa-BAPHF, BPADA-BAPB, BPADA-BAPHF mediante la activación de la reacción de policondensación con microondas en un tiempo de 5 minutos, con rendimientos superiores al 92%.

- Las macromoléculas sintetizadas exhiben viscosidades intrínsecas similares, 0.25-0.42 dLg⁻¹, a las viscosidades intrínsecas que presentan otras poli(imidas) reportadas en la literatura obtenidas mediante métodos convencionales de activación de la reacción (0.20-0.45 dLg⁻¹).

- La T_g de los polímeros muestra una disminución en su valor con la incorporación de los grupos puente, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ y $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, en la unidad repetitiva de las macromoléculas sintetizadas bajo la acción de las microondas.
- Los polímeros sintetizados poseen una estabilidad térmica elevada ya que su pérdida en peso no es mayor al 16% a una temperatura tan alta como 500 °C.
- Las densidades de las poli(imidas) obtenidas bajo la activación de la reacción con microondas, $1.22-1.32 \text{ gcm}^{-3}$, son similares a las densidades de poli(imidas) aromáticas reportadas en la literatura, $1.28-1.41 \text{ gcm}^{-3}$.
- Las poli(imidas) obtenidas presentan buena solubilidad en disolventes polares como la DMF y DMSO. La solubilidad de las macromoléculas se ve influenciada por la presencia de los grupos puente, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ y $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, en la unidad repetitiva aumentando ligeramente.
- La permeabilidad teórica calculada para las poli(imidas) sintetizadas ante la mezcla CO_2/CH_4 presenta buenos valores de acuerdo con su posición en la gráfica de límite superior de desempeño propuesta por Robeson.

El estudio de de la cinética de formación del poli(ácido ámico) 6FDA-BAPHF a tres temperaturas 70, 50, 30°C, utilizando como fuentes de activación de la reacción la energía proporcionada por las microondas, ultrasonido y calentamiento convencional arrojo las siguientes conclusiones.

- La naturaleza del disolvente empleado como medio de reacción en la policondensación juega un rol destacado. En DMF, un disolvente polar, la reacción de formación del PAA se ve favorecida y ocurre con una mayor rapidez comparada con la rapidez que alcanza el mismo sistema en un disolvente no polar como el *p*-dioxano.
- La activación de la reacción mediante ultrasonido y microondas redujo considerablemente los tiempos de polimerización de horas a minutos.

-
- La reacción de formación del PAA, es decir, la reacción de poliamidación sigue una cinética de segundo orden.
 - Las constantes de rapidez de la formación del poli(ácido ámico) 6FDA-BAPHF siguen el siguiente orden: $k_{MO} > k_{US} > k_{CC}$.

Derivado del estudio cinético se logró identificar la presencia de un efecto no térmico o específico de las microondas en el sistema 6FDA-BAPHF activado con irradiación por microondas.

- El valor calculado de la energía de activación E_a para el sistema reaccionante presenta una disminución cuando se emplea la irradiación con microondas y ultrasonido respecto del valor calculado de E_a cuando se activa la reacción por medios de calentamiento convencionales. $E_{aCC} > E_{aUS} > E_{aMO}$.
- Los factores pre-exponenciales, A , calculados mediante la aplicación de la ecuación de Arrhenius al sistema 6FDA-BAPHF aumentan en el siguiente orden: $A_{MO} < A_{US} < A_{CC}$.
- El valor calculado de la entalpía de activación disminuye cuando se activa el sistema mediante irradiación con microondas o ultrasonido con respecto al valor calculado cuando se activa el sistema mediante calentamiento convencional. $\Delta H_{MO} < \Delta H_{US} < \Delta H_{CC}$.
- El valor calculado de la entropía de activación aumenta cuando se activa el sistema mediante irradiación con microondas o ultrasonido con respecto del valor calculado cuando se activa el sistema mediante calentamiento convencional. $\Delta S_{MO} > \Delta S_{US} > \Delta S_{CC}$.
- Con base en los cálculos de los parámetros teóricos E_a^{*MO} , A^{*MO} y T^{*MO} propuestos por Adnađević, la activación del sistema 6FDA-BAPHF bajo irradiación con microondas podría seguir una ruta distinta de reacción que la ruta que sigue la reacción cuando se activa por medio de métodos convencionales, es decir, existen efectos específicos en la reacción de policondensación derivados de la activación con microondas.

- El tiempo de inducción en la polimerización asistida por microondas y ultrasonido en el sistema 6FDA-BAPHF presenta un comportamiento anormal, es decir, diferente del comportamiento que señala la teoría cinética clásica.

El estudio de la cinética de formación de poli(imidas) en un sistema de altamente viscoso bajo la irradiación de las microondas generó las siguientes conclusiones.

- El valor de la constante aparente k_{ap} , obtenido a partir de datos experimentales, indica que la reacción de formación de la poli(imida) BPDA-ODA, es controlada mediante un proceso difusional dado que los valores de k_{ap} son más cercanos a los valores de k_D que a los valores de k_q .
- La determinación de la constante de rapidez difusiva, k_D , se llevó a cabo a partir de un modelo cinético-difusivo capaz de estimar la conversión en función del tiempo de polimerización y la temperatura del sistema.
- La constante difusional k_D disminuye en forma exponencial conforme transcurre el tiempo de polimerización de la reacción, debido a que la habilidad de los grupos funcionales para adoptar la configuración adecuada que les permite llevar a cabo la reacción disminuye como resultado de un incremento drástico en la viscosidad del sistema.
- La difusión de las cadenas poliméricas en el sistema BPDA-ODA, estudiado en este trabajo, juega un papel muy destacado. En este caso, la constante de rapidez aparente no solo depende de la reactividad y la concentración de los grupos funcionales en el sistema, sino también de la rapidez con la cual se aproximan y se difunden dichas cadenas poliméricas en el sistema reaccionante.

- La resolución del modelo cinético-difusivo para el sistema BPDA-ODA permitió llevar a cabo el cálculo del peso molecular teórico de las macromoléculas sintetizadas. Se logró establecer que existe una buena concordancia entre la curva que describe el comportamiento teórico del peso molecular y los valores experimentales del mismo.
- La curva que describe el \overline{M}_n teórico confirma el bien establecido principio de que para que un polímero en una reacción de policondensación alcance pesos moleculares elevados es necesario alcanzar conversiones superiores al 99 %.

REFERENCIAS

- 1) R. J. Giguere, T. L. Bray, S. M. Duncan, G. Majetich. Application of commercial microwave ovens to organic synthesis. *Tetrahedron Letters*, **1986**, 27, 4945–4948.
- 2) R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge, J. Rousell. The use of microwave ovens for rapid organic synthesis. *Tetrahedron Letters*, **1986**, 27, 279–282.
- 3) S. Mallakpour, Z. Rafiee. Application of Microwave-assisted Reactions in Step-growth Polymerization: A Review. *Iranian Polymer Journal*, **2008**, 17, 907–935.
- 4) *Microwaves in Organic Syntheses*, ed. A. Loupy, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- 5) A. Loupy, A. Petit, J. Hamelin, F. Texier-Boulett, P. Jacquault, D. Mathé. New Solvent-Free Organic Synthesis Using Focused Microwaves. *Synthesis*, **1998**, 9, 1213–1234.
- 6) D. R. Baghurst, D. M. P. Mingos. Superheating effects associated with microwave dielectric heating. *Journal of Chemical Society, Chemical Communications*, **1992**, 9, 674–677.
- 7) M. Gonzalez, G. Souza, R. Oliveira, L. Forato, J. Nóbrega, A. Nogueira. Microwave-assisted digestion procedures for biological samples with diluted nitric acid: Identification of reaction products. *Talanta*, **2009**, 79, 396–401.
- 8) A. Procopio, G. De Luca, M. Nardi, M. Oliverio, R. Paonessa. General MW-assisted grafting of MCM-41: Study of the dependence on time dielectric heating and solvent. *Green Chemistry*, **2009**, 11, 770–773.
- 9) S. Yapar. Physicochemical study of microwave-synthesized organoclays. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2009**, 345, 75–81.
- 10) I. Carrera, M. Brovotto, J. Ramos, G. Seoane. Microwave-assisted, solvent-free oxidative cleavage of α -hydroxyketones. *Tetrahedron Letters*, **2009**, 50, 5399–5402.
- 11) V. Mandal, S. Dewanjee, S.C. Mandal. Microwave-assisted extraction of total bioactive saponin fraction from *Gymnema sylvestre* with reference to gymnemagenin: a potential biomarker. *Natural Product Communication*, **2009**, 8, 1047–1052.
- 12) P. Deevanhay, M. Suzuki, N. Maeshibu, S. Hirose. Microwave-Assisted Extraction of Protoberberine Alkaloids from *Coscium fenestratum*. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **2009**, 42, 752–759.
- 13) K. Essaki, E.J. Rees, G. T. Burstein. Synthesis of Nanoparticulate Tungsten Carbide Under Microwave Irradiation. *Journal of the American Ceramic Society*, **2010**, 93, 692–695.
- 14) A. Lorenzetti, D. Hrelja, S. Besco, M. Roso, M. Modesti. Improvement of nanoclays dispersion through microwave processing in polyurethane rigid nanocomposite foams. *Journal of Applied Polymer Science*, **2010**, 115, 3667–3674.
- 15) J. Gising, P. Ortqvist, A. Sandstrom, M. Larhed. A straightforward microwave method for rapid synthesis of N-1, C-6 functionalized 3,5-dichloro-2(1H)-pyrazinones. *Organic and Biomolecular Chemistry*, **2009**, 7, 2809–2815.
- 16) N. Arsalani, P. Zare, H. Namazi. Solvent free microwave assisted preparation of new telechelic polymers based on poly(ethylene glycol). *Express Polymer Letters*, **2009**, 3, 429–436.
- 17) E. Chauveau, C. Marestin, V. Martin, R. Mercier. Microwave-assisted polymerization process: A way to design new, high molecular weight poly(arylimidazole)s. *Polymer*, **2008**, 49, 5209–5214.
- 18) B. S. Kaith, R. Jindal, A. K. Jana, M. Maiti. Characterization and evaluation of methyl methacrylate-acetylated *Saccharum spontaneum* L. graft copolymers prepared under microwave. *Carbohydrate Polymers*, **2009**, 78, 987–996.
- 19) G. Sen, R. P. Singh, S. Pal. Microwave-initiated synthesis of polyacrylamide grafted sodium alginate: Synthesis and characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, **2010**, 115, 63–71.

- 20) H. Dogan, N. D. Hilmioglu. Dissolution of cellulose with NMMO by microwave heating. *Carbohydrate Polymers*, **2009**, *75*, 90–94.
- 21) Y. Xie, S. Yin, H. Yamane, T. Hashimoto, H. Machida, T. Sato. Microwave Assisted Solvothermal Synthesis of a New Compound, Pyrochlore-Type $\text{Sn}_{1.24} \text{Ti}_{1.94} \text{O}_{3.66} (\text{OH})_{1.50} \text{F}_{1.42}$. *Chemistry of Materials*, **2008**, *20*, 4931–4935.
- 22) T. Erdmenger, R. Becer, R. Hoogenboom, U.S. Schubert. Simplifying the Free-Radical Polymerization of Styrene: Microwave-Assisted High-Temperature Auto Polymerizations. *Australian Journal of Chemistry*, **2009**, *62*, 58–63.
- 23) R. Nagahata, D. Sano, H. Suzuki, K. Takeuchi. Microwave-Assisted Single-Step Synthesis of Poly(lactic acid) by Direct Polycondensation of Lactic Acid. *Macromolecular Rapid Communication*, **2007**, *28*, 437–442.
- 24) A. Pandey, P. B. Aswath. Microwave synthesis of poly(L-lactic acid). *Journal of Biomaterials Science: Polymer Edition*, **2009**, *20*, 33–48.
- 25) H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless. Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. *Angewandte Chemie International Edition*, **2001**, *40*, 2004–2021.
- 26) M. Dijk, M. L. Nollet, P. Weijers, A. C. Dechesne, C. F. van Nostrum, W. E. Hennink, D.T. S. Rijkers, R. M. J. Liskamp. Synthesis and Characterization of Biodegradable Peptide-Based Polymers Prepared by Microwave-Assisted Click Chemistry. *Biomacromolecules*, **2008**, *9*, 2834–2843.
- 27) C. O. Kappe, E. Van der Eycken. Click chemistry under non-classical reaction conditions. *Chemical Society Reviews*, **2010**, *39*, 1280–1290.
- 28) C. Albano, C. Parra, G. Gonzalez. Comparison Between Different Synthesis Methods of PMMA/HA Using Ultrasonic Radiation. *Macromolecular Symposia*, **2010**, *290*, 95–106.
- 29) M. M. Mojtahedi, M. Javadpour, M. S. Abaee. Convenient ultrasound mediated synthesis of substituted pyrazolones under solvent-free conditions. *Ultrasonics Sonochemistry*, **2008**, *15*, 828–832.
- 30) B. Toukoniitty, E. Toukoniitty, P. Maki-Arvela, J.-P. Mikkola, T. Salmi, D.Yu. Murzin, P.J. Kooyman. Effect of ultrasound in enantioselective hydrogenation of 1-phenyl-1,2-propanedione: comparison of catalyst activation, solvents and supports. *Ultrasonics Sonochemistry*, **2006**, *13*, 68–75.
- 31) J. Wang, Y. Hu, B. Li, Z. Gui, Z. Chen. Preparation of polyacrylamide and gamma-zirconium phosphate nanocomposites by intercalative polymerization. *Ultrasonics Sonochemistry*, **2004**, *11*, 301–306.
- 32) M. Martins, C. Pereira, W. Cunico, S. Moura, F. A. Rosa, R. L. Peres, P. Machado, N. Zanatta, H. G. Bonaccorso. Ultrasound promoted synthesis of 5-hydroxy-5-trihalomethyl-4,5-dihydroisoxazoles and β -enamino trihalomethyl ketones in water. *Ultrasonics Sonochemistry*, **2006**, *13*, 364–370.
- 33) B. M. Teo, S. W. Prescott, M. Ashokkumar, F. Grieser. Ultrasound initiated miniemulsion polymerization of methacrylate monomers. *Ultrasonics Sonochemistry*, **2008**, *15*, 89–94.
- 34) V. Ragaini, C. Guaita, C. Pirola. The beneficial influence of ultrasound in the polymerization of ϵ -caprolactam to polyamide-6 (Nylon 6). Part I: Primary experimental results. *Ultrasonics Sonochemistry*, **2007**, *14*, 680–688.
- 35) V. Ragaini, C. Pirola, G. Rocco, C. Guaita. The beneficial influence of ultrasound in the polymerization of ϵ -caprolactam to polyamide-6 (Nylon 6). Part II: Additional experiment to understand the “pre-sonication effect”. *Ultrasonics Sonochemistry*, **2007**, *14*, 689–694.
- 36) W.M. de Azevedo, A.J.H. de Oliveira Luna, E.F.V.B.N. Silva, R.O. Silva. The effect of ultrasonic waves in conducting polymer solution. *Ultrasonics Sonochemistry*, **2006**, *13*, 433–437.

- 37) A. Tayal, S. A. Khan. Degradation of a Water-Soluble Polymer Molecular Weight Changes and Chain Scission Characteristics. *Macromolecules*, **2000**, 33, 9488-9493.
- 38) N. Daraboina, G. Madras. Kinetics of the ultrasonic degradation of poly (alkyl methacrylates). *Ultrasonics Sonochemistry*. **2009**, 16, 273–279.
- 39) F. Laugier, C. Andriantsiferana, A.M. Wilhelm, H. Delmas. Ultrasound in gas–liquid systems: Effects on solubility and mass transfer. *Ultrasonics Sonochemistry*, **2008**, 15, 965–972.
- 40) L. C. Hagenson, L. K. Doraiswamy. Comparison of the effects of ultrasound and mechanical agitation on a reacting solid-liquid system. *Chemical Engineering Science*, **1998**, 53, 131-148.
- 41) R.S. Varma. Solvent-free organic syntheses using supported reagents and microwave irradiation. *Green Chemistry*, **1999**, 1, 43-55.
- 42) G. Ambrožič, Z. C. Orel, M. Žigon. Microwave-Assisted non-Aqueous Synthesis of ZnO Nanoparticles. *Materials and technology*, **2011**, 45, 173–177.
- 43) Microwave heating as a tool for sustainable chemistry, ed. N.E. Leadbeater, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton FL, USA, **2011**.
- 44) I. Plazl. Influence of microwaves on the rate of esterification of benzoic acid with ethanol in stirred tank reactor . *Acta Chimica Slovenica*, **1994**, 41, 437–445.
- 45) M. Ashokkumar, J. Lee, S. Kentish, F. Grieser. Bubbles in an acoustic field: An overview. *Ultrasonics Sonochemistry*. **2007**, 14, 470–475.
- 46) B. M. Teo, S. W. Prescott, G. J. Price, F. Grieser, M. Ashokkumar. Synthesis of Temperature Responsive Poly(N-isopropylacrylamide) Using Ultrasound Irradiation. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2010**, 114, 3178–3184.
- 47) J. Rae, M. Ashokkumar, O. Eulaerts, C. von Sonntag, J. Reisse, F. Grieser. Estimation of ultrasound induced cavitation bubble temperatures in aqueous solutions. *Ultrasonics Sonochemistry*, **2005**, 12, 325–329.
- 48) G. J. Price. Synthesis and modification of silicon-containing polymers using ultrasound. *Polymer International*, **2009**, 58, 290-295.
- 49) K. Tanaka, M. Okano, H. Toshino, H. Kita, K-I Okamoto. Effect of methyl substituents on permeability and permselectivity of gases in polyimides prepared from methyl-substituted phenylenediamines. *Journal Polymer Science: Part B, Polymer Physics*, **1992**, 30, 907-914.
- 50) R. Zhang, W. L. Mattice. Flexibility of a new thermoplastic polyimide studied with molecular simulations. *Macromolecules*, **1993**, 26, 6100-6105.
- 51) R. Paterson. Effective Membrane Processes. Information Press, Oxford England 1993. 363-367.
- 52) J-H Kim, S-B Lee, S. Y. Kim. Incorporation effects of fluorinated side groups into polyimide membranes on their physical and gas permeation properties. *Journal of Applied Polymer Science*. **2000**, 77, 2756–2767.
- 53) S. H. Hsiao, T. L. Huang. Synthesis and Characterization of New Polyimides Based on 3,6-Bis(4-aminophenoxy)benzonorbornane. *Journal of Polymer Research*. **2004**, 11, 9-21.
- 54) M. H. Tsai, W. T. Whang. High temperature lifetime of polyimide/poly(silsesquioxane)-like hybrid films. *Journal of Polymer Research*. **2001**, 8, 77-89.
- 55) E. Pinel, M. F. Barthe, J. de Baerdemaeker, R. Mercier, S. Neyertz, N. D. Alberola, C. Bas. Copolyimides containing alicyclic and fluorinated groups: Characterization of the film microstructure. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **2003**, 41, 2998-3010.
- 56) A. A. Goodwin. Thermal properties of a thermoplastic polyimide blend. *Journal of Applied Polymer Science*, **1999**, 72, 543-552.

- 57) Y. Zhu, P. Zhao, X. Cai, W. D. Meng, F. L. Qing. Synthesis and characterization of novel fluorinated polyimides derived from bis[4-(4'-aminophenoxy)phenyl]-3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl phosphine oxide. *Polymer*, **2007**, *48*, 3116-3124.
- 58) J. G. Liu, Y. Nakamura, Y. Shibasaki, S. Ando, M. Ueda. Synthesis and characterization of highly refractive polyimides from 4,4'-thiobis[(p-phenylenesulfanyl)aniline] and various aromatic tetracarboxylic dianhydrides. *Journal of Polymer Science A: Polymer Chemistry*, **2007**, *45*, 5606-5617.
- 59) B. Schulz, M. Bruma, L. Brehmer. Aromatic Poly(1, 3, 4-Oxadiazole)s as Advanced materials. *Advanced Materials*, **1997**, *9*, 601-613.
- 60) F. A. Bottino, G. Di Pasquale, P. Iannelli. Synthesis, Characterization, and Study of the Thermal Properties of New Poly(arylene ether 1,3,4-oxadiazole)s. *Macromolecules*, **2001**, *34*, 33-37.
- 61) R-D. Rusu, M-D. Damaceanu, L. Marin, M. Bruma. Copoly(peryleneimide)s containing 1,3,4-oxadiazole rings: Synthesis and properties. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2010**, *48*, 4230-4242.
- 62) M. Strukelj, J. C. Hedrick. Synthesis and Characterization of Novel Poly(aryl ether pyridyltriazine)s. *Macromolecules*, **1994**, *27*, 7511-7521.
- 63) H. F. Mark. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* John Wiley & Sons. **1994**. 6275-6285.
- 64) M. S. Butt, Z. Akhter, M. Z-uz-Zaman, H. M. Siddiqi. Synthesis and characterization of some Schiff-base-containing polyimides. *Colloid and Polymer Science*, **2008**, *286*, 1455-1461.
- 65) F.A. Carey, R.J. Sundberg. *Advanced organic chemistry. Part A: Structure and mechanisms*. 5th ed. New York: Plenum Press; **2006**.
- 66) A. Kuznetsov, A. Tsegelskaya, P. Buzin, M. Yablokova, G. Semenova. High Temperature Polyimide Synthesis in "Active" Medium: Reactivity Leveling of the High and the Low Basic Diamines. *High Performance Polymers*, **2007**, *19*, 711-721.
- 67) M.B. Saeed, M-S. Zhan. Effects of monomer structure and imidization degree on mechanical properties and viscoelastic behavior of thermoplastic polyimide films. *European Polymer Journal*, **2006**, *42*, 1844-1854.
- 68) J-Y. Jeon, T-M. Tak. Synthesis of aliphatic-aromatic polyimides by two-step polymerization of aliphatic dianhydride and aromatic diamine. *Journal of Applied Polymer Science*, **1996**, *60*, 1921-1926.
- 69) E.L. Johnson. The effects of reaction temperature and hydrolysis on polyamic acids and polyimides. *Journal of Applied Polymer Science*, **1971**, *15*, 2825-2839.
- 70) H. Lai, L. Qin, X. Liu, Yi Gu. Synthesis of novel polyimides with (tert-butyl)dimethylsiloxy)biphenyloxy groups and the effect of side-chains content on their properties. *European Polymer Journal*. **2008**, *44*, 3724-3731.
- 71) K. H. Yu, Y. H. Yoo, J. M. Rhee, M-H. Lee, S-C Yu. Synthesis of poly[(amic acid)-co-(amic ester)] precursors and studies of their imidization using FT-IR and FT-Raman spectroscopy. *Materials Research Innovations*, **2003**, *7*, 51-56.
- 72) T. H. Woo, M. Lee, C. Lee, S. B. Rhee, M-H. Lee. Poly(amic ester-co-imides) with Different Ratios of Amic Ester and Imide Moieties: Thermally Stable Precursors for Copolyimides. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **1999**, *20*, 141-143.
- 73) Y. Zhai, Q. Yang, R. Zhu, Y. Gu. The study on imidization degree of polyamic acid in solution and ordering degree of its polyimide film. *Journal of Material Science*, **2008**, *43*, 338-344.
- 74) M. H. Kailani, C. S. P. Sung. Chemical Imidization Study by Spectroscopic Techniques. 1. Model Amic Acids. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 5771-5778.
- 75) H. Inoue, Y. Sasaki, T. Ogawa. Comparison of one-pot and two-step polymerization of polyimide from BPDA/ODA. *Journal of Applied Polymer Science*, **1996**, *60*, 123-131.

- 76) H. Inoue, Y. Sasaki, T. Ogawa. Equilibrium of one-pot polymerization of polyimide. *Journal of Applied Polymer Science*, **1996**, *60*, 201-207.
- 77) Y.H. Kim, B.S. Moon, F.W. Harris, S.Z.D. Cheng. Polymerization, structure and thermal properties of ODPa-DMB polyimide films. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **1996**, *46*, 921-933.
- 78) L. Jin, Q. Zhang, Y. Xu, Q. Xia, D. Chen. Homogenous one-pot synthesis of polyimides in polyphosphoric acid. *European Polymer Journal*, **2009**, *45*, 2805–2811.
- 79) G. Odian. *Principles of polymerization*, John Wiley & Sons, **1991**, 158-165.
- 80) C. D. Dimitrakopoulos, E. S. Machlin, S. P. Kowalczyk. A Kinetic Study of the Mechanism of the Solid-State Reaction between Pyromellitic Dianhydride (PMDA) and Oxydianiline (ODA). *Macromolecules*, **1996**, *29*, 5818-5825.
- 81) Y. J. Kim, T. E. Glass, G. D. Lyle, J. E. McGrath. Kinetic and mechanistic investigations of the formation of polyimides under homogeneous conditions. *Macromolecules*, **1993**, *26*, 1344-1358.
- 82) N. Furukawa, M. Yuasa, Y. Kimura. Structure analysis of a soluble polysiloxane-block-polyimide and kinetic analysis of the solution imidization of the relevant polyamic acid. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **1998**, *36*, 2237-2245.
- 83) T-S. Leu, C-S. Wang. Kinetic models for solution imidization of polyamic acid containing naphthalene-pendant group. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2001**, *39*, 4139–4151.
- 84) P. S. G. Krishnan, R. H. Vora, T-S. Chung. Synthesis, characterization and kinetic study of hydrolysis of polyamic acid derived from ODPa and m-tolidine and related compounds. *Polymer*, **2001**, *42*, 5165-5174.
- 85) Y. Imai, H. Nemoto. A new facile and rapid synthesis of aliphatic polypyromellitimides by microwave-assisted polycondensation of salt monomers composed of aliphatic diamines and pyromellitic acid. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **1996**, *34*, 701-704.
- 86) Y. Imai. Recent advances in synthesis of high-temperature aromatic polymers. *Reactive and functional polymer*, **1996**, *30*, 3-15.
- 87) J-M Lu, S-J Ji, N-Y Chen, Z-R Sung, X-L Zhu, W-P Shi, Z-G Wang. Third-order nonlinear optical properties of polyureas and polyimide synthesized by microwave irradiation. *Journal of Applied Polymer Science*. **2003**, *89*, 2611-2617.
- 88) N. Li, J. Lu, S. Yao. Synthesis and Optical Properties of a New Series of Side-Chain Poly(amic acid)s With p- π Conjugation. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2005**, *206*, 559–565.
- 89) X. Tang, J. Lu, Z. Zhang, X. Zhu, L. Wang, N. Li, Z. Sun. Polycondensation of sodium tetrazodiphenyl naphthionate and pyromellitic dianhydride under microwave irradiation and the performance of the third-order nonlinear optics. *Journal of Applied Polymer Science*, **2003**, *88*, 1121–1128.
- 90) H. Yeganeh, B. Tamami, I. Ghazi. A novel direct method for preparation of aromatic polyimides via microwave-assisted polycondensation of aromatic dianhydrides and diisocyanates. *European Polymer Journal*, **2004**, *40*, 2059-2064.
- 91) S. E. Mallakpour, A-R. Hajipour, S. Khoei. Microwave-assisted polycondensation of 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)-N,N'-bis(phthaloyl-L-leucine) diacid chloride with aromatic diols. *Journal of Applied Polymer Science*, **2000**, *77*, 3003-3009.
- 92) S. Mallakpour, E. Kowsari. Soluble novel optically active poly(amide-imide)s derived from N,N'-(4,4'-oxydiphthaloyl)-bis-L-leucine diacid chloride and various aromatic diamines: Synthesis and characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, **2005**, *96*, 435-442.

- 93) S. Mallakpour, E. Kowsari. Preparation and characterization of new optically active poly(amide-imide)s derived from N,N-(4,4'-Oxydiphthaloyl)-bis-(s)-(+)-valine diacid chloride and aromatic diamines. *Polymer Engineering and Science*, **2006**, *46*, 558-565.
- 94) S. Mallakpour, E. Kowsari. Polycondensation Reaction of N,N-(4,4'-Oxydiphthaloyl)-bis-L-isoleucine Diacid Chloride with Aromatic Diamines. *Iranian Polymer Journal*, **2005**, *14*, 799-806.
- 95) K. Faghihi, K. Zamani, A. Mirsamie, S. E. Mallakpour. Facile synthesis of novel optically active poly(amide-imide)s containing N,N'-(pyromellitoyl)-bis-L-phenylalanine diacid chloride and 5,5-disubstituted hydantoin derivatives under microwave irradiation. *Journal of Applied Polymer Science*. **2004**, *91*, 516-524.
- 96) S. Mallakpour, M. H. Shahmohammadi. Synthesis of New Optically Active Poly(amide-imide)s Derived from N,N'-(pyromellitoyl)-bis-S-valine Diacid Chloride and Aromatic Diamines under Microwave Irradiation and Classical Heating. *Iranian Polymer Journal*, **2005**, *14*, 473-483.
- 97) S. Mallakpour, E. Kowsari. Thermally Stable and Optically Active Poly(amide-imide)s Derived from 4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)-N,N'-bis-(phthaloyl-L-methionine) Diacid Chloride and Various Aromatic Diamines: Synthesis and Characterization. *Polymer Bulletin*, **2006**, *57*, 169-178.
- 98) S. Mallakpour, E. Kowsari. Microwave Heating in Conjunction with Ionic Liquid as a Novel Method for the Fast Synthesis of Optically Active Poly(amide-imide)s Derived from N,N'-(4,4'-Hexafluoroisopropylidenediphthaloyl)-bis-L-methionine and Various Aromatic Diamines. *Iranian Polymer Journal*, **2006**, *15*, 239-247.
- 99) S. Mallakpour, E. Kowsari. Application of microwave irradiation for synthesis of novel optically active poly(amide imides) derived from diacid chloride containing epiclone and L-isoleucine with aromatic diamines. *Journal of Applied Polymer Science*, **2004**, *93*, 2218-2229.
- 100) S. Mallakpour, E. Kowsari. Synthesis and characterization of new optically active poly(amide-imide)s containing epiclone and L-methionine moieties in the main chain. *Polymers for Advanced Technologies*, **2005**, *16*, 732-737.
- 101) S. Mallakpour, E. Kowsari. Synthesis and Properties of Organosoluble and Optically Active Poly(amide-imide)s Based on Epiclone and (S)-(+)-Valine under Microwave Irradiation. *Iranian Polymer Journal*, **2005**, *14*, 81-90.
- 102) S. Mallakpour, F. Rafiemanzalat. Facile and Rapid Synthesis of Novel Optically Active Poly(amide-imide-urethane)s Derived from Bis(p-amido benzoic acid)-N-trimellitimidio-L-leucine and Polyoxyethylene-MDI under Microwave Irradiation. *Iranian Polymer Journal*, **2005**, *14*, 909-919.
- 103) S. Mallakpour, F. Rafiemanzalat. New optically active poly(amide-imide-urethane) thermoplastic elastomers derived from poly(ethylene glycol diols), 4,4'-methylene-bis(4-phenylisocyanate), and a diacid based on an amino acid by a two-step method under microwave irradiation. *Journal of Applied Polymer Science*, **2005**, *98*, 1781-1792.
- 104) Q. Li, Z. Xu, C. Yi. Preparation of poly(amic acid) and polyimide derived from 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride with different diamines by microwave irradiation. *Journal of Applied Polymer Science*, **2008**, *107*, 797-802.
- 105) Q. Li, X. Yang, W. Chen, C. Yi, Z. Xu. Preparation of poly(amic acid) and polyimide via microwave assisted polycondensation of aromatic dianhydrides and diamines. *Macromolecular Symposia*, **2008**, *261*, 148-156.
- 106) O.F. Solomon, I. Z. Ciuta. Détermination de la Viscosité Intrinsèque de Solutions de Polymères par une Simple Détermination de la Viscosité. *Journal of Applied Polymer Science*, **1963**, *6*, 683-686.
- 107) S. Ramesh. Single-Point Determination of Intrinsic Viscosity. *Journal of Applied Polymer Science*, **1965**, *9*, 1547-1551.

- 108) A. Abdel-Azim, A. M. Atta. Determination of intrinsic viscosity of polymeric compounds through a single specific viscosity measurement. *Polymer*, **1998**, 39, 6827-6833.
- 109) M.P Vega, E.L Lima. In-line monitoring of weight average molecular weight in solution polymerizations using intrinsic viscosity measurements. *Polymer*, **2001**, 42, 3909-3914.
- 110) J.Y Park, D.R. Paul. Correlation and prediction of gas permeability in glassy polymer membrane materials via a modified free volume based group contribution method. *Journal of Membrane Science*, **1997**, 125, 23-39.
- 111) H-L. Tyan, Y-C Liu, K-H Wei. Enhancement of imidization of poly(amic acid) through forming poly(amic acid)/organoclay nanocomposites. *Polymer*, **1999**, 40, 4877-4886.
- 112) H. Sun, H. Huo, H. Nie, S. Yang, L. Fan. Phenylethynyl terminated oligoimides derived from 3,3',4,4'-diphenylsulfonetetracarboxylic dianhydride and their adhesive properties. *European Polymer Journal*, **2009**, 45, 1169-1178.
- 113) T. Iwamura, K. Ashizawa, M. Sakaguchi. Efficient and Eco-Friendly Anionic Polymerization of Acrylamide under Microwave Irradiation and Hydrolysis of the Obtained Polymers by Microwave Irradiation. *Macromolecules*, **2009**, 42, 5001-5006.
- 114) R. Brunel, C. Marestin, V. Martin, R. Mercier, F. Schiets. Assisted Microwave Synthesis of High Molecular Weight Poly(Aryl Ether Ketone)s. *High Performance Polymers*, **2008**, 20, 185-207.
- 115) M. Ghaemy, M. Bazzar. Synthesis of soluble and thermally stable polyimides from 3,5-diamino-N-(4-(8-quinolinoxy) phenyl) aniline and various dianhydrides. *Journal of Applied Polymer Science*, **2011**, 119, 983-988.
- 116) H. Mendoza-Tellez, J. Palacios-Alquisira, J- G. López-Cortés, C. Alvarez-Toledano. Microwave assisted polycondensation of polyimides by [4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride, pyromellitic dianhydride] and [2,4,6-trimethyl-m-phenylenediamine]. Power, time, and solvent effect. *Journal of Applied Polymer Science*, **2010**, 116, 2816-2824.
- 117) R. Brunel, C. Marestin, V. Martin, R. Mercier. Water-borne Polyimides via Microwave-assisted Polymerization, *High Performance Polymers*, **2010**, 22, 82-94.
- 118) Y. Imai, H. Nemoto, S. Watanabe, M. Kakimoto. A New Facile and Rapid Synthesis of Aliphatic Polyamides by Microwave Assisted Polycondensation of ω -Amino Acids and Nylon Salts. *Polymer Journal*, **1996**, 28, 256-260.
- 119) Y. Hirayama, T. Yoshinaga, Y. Kusuki, K. Ninomiya, T. Sakakibara, T. Tamari. Relation of gas permeability with structure of aromatic polyimides I. *Journal of Membrane Science*, **1996**, 111, 169-182.
- 120) Y. Xu, C. Chen, P. Zhang, B. Sun, J. Li. Effect of molecular structures on polyimide properties: Comparison between estimations and experiments. *Journal of Applied Polymer Science*, **2007**, 103, 998 - 1003.
- 121) A. Ghosh, S. Banerjee. Synthesis and Characterization of New Fluorinated Polyimides derived from 9, 10-bis[3'-trifluoromethyl-4' (4''-aminobenzoyl) benzyl] Anthracene. *High Performance Polymers*, **2009**, 21, 173-186.
- 122) C-L. Chung, W-F. Lee, C-H. Lin, S-H. Hsiao. Highly soluble fluorinated polyimides based on an asymmetric bis(ether amine): 1,7-bis(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy)naphthalene. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2009**, 47, 1756-1770.
- 123) C. Hulubei, E. Hamciuc, M. Bruma, A. Muller. Synthesis and Characterization of Some Functional Polyimides. *IEEE Explore Semiconductor conference*, **2007**, 323-326.
- 124) N. T. Karangu, M. E. Rezac, H. W. Beckham. Synthesis and Properties of Processable Polyimides Containing Diacetylene Groups. *Chemistry of Materials*, **1998**, 10, 567-573.

- 125) Y. Hirayama, T. Yoshinaga, Y. Kusuki, K. Ninomiya, T. Sakakibara, T. Tamari. Relation of gas permeability with structure of aromatic polyimides II. *Journal of Membrane Science*, **1996**, *111*, 183-192.
- 126) J. Chen, H. Zuo, L. Fan, S. Jang. Synthesis and Properties of Novel Meltable Fluorinated Aromatic Oligoimides Endcapped with 4-Phenylethynylphthalic Anhydride. *High Performance Polymers*, **2009**, *21*, 187-204.
- 127) Y-C.Wang, S-H.Huang, C-C.Hu, C-L.Li, K-R.Lee, D-J.Liaw, J-Y.Lai. Sorption and transport properties of gases in aromatic polyimide membranes. *Journal of Membrane Science*, **2005**, *248*, 15-25.
- 128) H-T. Chiu, J. Cheng. Thermal imidization behavior of aromatic polyimides by rigid-body pendulum rheometer. *Journal of Applied Polymer Science*, **2008**, *108*, 3973-3981.
- 129) L.M. Robeson. The upper bound revisited. *Journal of Membrane Science*, **2008**, *320*, 390-400.
- 130) M.F. Grenier-Loustalot, F. Joubert, P. Grenier. Mechanism and kinetics of the polymerization of thermoplastic polyimides. I. Study of the pyromellitic anhydride/aromatic amine system. *Journal of Polymer Science: Part A. Polymer Chemistry*, **1991**, *19*, 1649-1660.
- 131) J.Jeon, T.Tak. Synthesis of aliphatic-aromatic polyimides by two-step polymerization of aliphatic dianhydride and aromatic diamine. *Journal of Applied Polymer Science*, **1996**, *60*, 1921-1926.
- 132) L. Liao, C. Zhang, S. Gong. Preparation of poly(trimethylene carbonate)-block-poly(ethylene glycol)-block-poly(trimethylene carbonate) triblock copolymers under microwave irradiation. *Reactive & Functional Polymers*, **2008**, *68*, 751-758.
- 133) T. Takekoshi. Synthesis of polyimides, editor Mark H. F, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 3rd edición, John Wiley & Sons, 6275-6285.
- 134) J. Palacios, C. Valverde. Microwave initiated emulsion polymerization of styrene: reaction conditions. *New Polymeric Materials*, **1996**, *5*, 93-101.
- 135) H.L. Chia, J. Jacob, F.Y.C. Boey. The microwave radiation effect on the polymerization of styrene. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **1996**, *34*, 2087-2094.
- 136) D.A. Lewis, J.D. Summers, T.C. Ward, J.E. McGrath. Accelerated imidization reactions using microwave radiation. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **1992**, *30*, 1647-1653.
- 137) M. Hosseini, N. Stiasni, V. Barbieri, C.O. Kappe. Microwave-Assisted Asymmetric Organocatalysis. A Probe for Nonthermal Microwave Effects and the Concept of Simultaneous Cooling. *The Journal of Organic Chemistry*, **2007**, *72*, 1417-1424.
- 138) B.K. Singh, V.P. Mehta, V.S. Parmar, E. Van der Eycken. Palladium-catalyzed copper(I)-mediated cross-coupling of arylboronic acids and 2(1H)-pyrazinones facilitated by microwave irradiation with simultaneous cooling. *Organic and Biomolecular Chemistry*, **2007**, *5*, 2962-2965.
- 139) R.K. Arvela, N.E. Leadbeater. Suzuki Coupling of Aryl Chlorides with Phenylboronic Acid in Water, Using Microwave Heating with Simultaneous Cooling. *Organic Letters*, **2005**, *7*, 2101-2104.
- 140) L. Perreux, A. Loupy. A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium, and mechanistic considerations. *Tetrahedron*, **2001**, *57*, 9199-9223.
- 141) A. Sandler, C.O. Kappe. High-Speed Couplings and Cleavages in Microwave-Heated, Solid-Phase Reactions at High Temperatures. *European Journal of Organic Chemistry*, **2001**, *2001*, 919-925.

- 142) J. G. P. Binner, N. A. Hassine, T. E. Cross. The possible role of the pre-exponential factor in explaining the increased reaction rates observed during the microwave synthesis of titanium carbide. *Journal of Material Science*, **1995**, *30*, 5389-5393.
- 143) P. Lidström, J. Tierney, B. Wathey, J. Westman. Microwave assisted organic synthesis-a review. *Tetrahedron*, **2001**, *57*, 9225-9283.
- 144) C.O. Kappe. Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, **2004**, *43*, 6250-6284.
- 145) Loupy A. *Microwave in Organic Synthesis*. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2006**.
- 146) T. Yilmaz, H. Guclu, O. Ozarlan, E. Yildiz, A. Kuyulu, E. Ekinci, A. Gungor. Kinetic investigations of formation of polyimides containing arylene sulfone ether linkages by potentiometric titration and their characterization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **1997**, *35*, 2981-2990.
- 147) K. J. Laidler, M. C. King. The Development of Transition-State Theory. *The Journal of Physical Chemistry*, **1983**, *87*, 2657-2664.
- 148) D. G. Truhlar, B. C. Garrett, S. J. Klippenstein. Current Status of Transition-State Theory. *Journal of Physical Chemistry*, **1996**, *100*, 12771-12800.
- 149) A. de la Hoz, A. Diaz-Ortiz, A. Moreno. Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects. *Chemical Society Reviews*, **2005**, *34*, 164-178.
- 150) A. Loupy. Solvent-free microwave organic synthesis as an efficient procedure for green chemistry. *Comptes Rendus Chimie*, **2004**, *7*, 103-112.
- 151) A. de Cózar, M. C. Millán, C. Cebrián, P. Prieto, A. Díaz-Ortiz, A. de la Hoz, F. P. Cossío. Computational calculations in microwave-assisted organic synthesis (MAOS). Application to cycloaddition reactions. *Organic and Biomolecular Chemistry*, **2010**, *8*, 1000-1009.
- 152) W.C. Conner, G.A. Tompsett. How Could and Do Microwaves Influence Chemistry at Interfaces?. *Journal of Physics Chemistry B*, **2008**, *112*, 2110-2118.
- 153) B. Adnađević, M. Gigov, M. Sindjic, J. Jovanović. Comparative study on isothermal kinetics of fullerol formation under conventional and microwave heating. *Chemical Engineering Journal*, **2008**, *140*, 570-577.
- 154) H. Li, L. Liao, L. Liu. Kinetic Investigation into the Non-Thermal Microwave Effect on the Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone. *Macromolecular Rapid Communications*, **2007**, *28*, 411-416.
- 155) P. Anastas, N. Eghbali. Green Chemistry: Principles and Practice. *Chemical Society Review*, **2010**, *39*, 301-312.
- 156) H. Lu, J. Zhou, T. He. Diffusion-limited kinetics modeling of one-step polyimide formation. *Journal of Applied Polymer Science*, **2001**, *79*, 2052-2059.
- 157) *Chemical Kinetics*. 3rd ed., K. J. Laidler, Harper & Row, New York, **1987**.
- 158) J. D. Russell, J. I. Kardos. Modeling the imidization kinetics of AFR700B polyimide. *Polymer Composites*, **1997**, *18*, 64-78.
- 159) Obtención de la poli(imida) poli(3,3',4,4' bifeniltetracarboxil-4,4' oxidifenil)imida, reacción activada por microondas. Marisol Olivares Sánchez. *Tesis Universidad Nacional Autónoma de México*, Facultad de Química, **2007**.

Article

Comparative Kinetic Study and Microwaves Non-Thermal Effects on the Formation of Poly(amic acid) 4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphthalic Anhydride (6FDA) and 4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)bis(*p*-phenyleneoxy)dianiline (BAPHF). Reaction Activated by Microwave, Ultrasound and Conventional Heating

Hugo Mendoza Tellez ^{1,*}, Joaquín Palacios Alquisira ¹, Carlos Rius Alonso ², José Guadalupe López Cortés ³ and Cecilio Alvarez Toledano ³

¹ Laboratorio de Físicoquímica Macromolecular, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Edificio “D” 108, Ciudad Universitaria, México 04510, D.F., C.P., Mexico; E-Mail: polylab1@servidor.unam.mx

² Laboratorio 204 de Química Orgánica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México 04510, D.F., C.P., Mexico; E-Mail: riusal@hotmail.com

³ Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, México 04510, D.F., Mexico; E-Mails: jglcvdw@servidor.unam.mx (J.G.L.C.); cecilio@servidor.unam.mx (C.A.T.)

* Author to whom correspondence should be addressed; E-Mail: hugo.men.te@gmail.com; Tel.: +55-5622-5249; Fax: +55-5622-5249.

Received: 11 July 2011; in revised form: 22 September 2011 / Accepted: 30 September 2011/

Published: 11 October 2011

Abstract: Green chemistry is the design of chemical processes that reduce or eliminate negative environmental impacts. The use and production of chemicals involve the reduction of waste products, non-toxic components, and improved efficiency. Green chemistry applies innovative scientific solutions in the use of new reagents, catalysts and non-classical modes of activation such as ultrasounds or microwaves. Kinetic behavior and non-thermal effect of poly(amic acid) synthesized from (6FDA) dianhydride and (BAPHF) diamine in a low microwave absorbing *p*-dioxane solvent at low temperature of 30, 50, 70 °C were studied, under conventional heating (CH), microwave (MW) and ultrasound irradiation (US). Results show that the polycondensation rate decreases (MW > US > CH) and that the

increased rates observed with US and MW are due to decreased activation energies of the Arrhenius equation. Rate constant for a chemical process activated by conventional heating declines proportionally as the induction time increases, however, this behavior is not observed under microwave and ultrasound activation. We can say that in addition to the thermal microwave effect, a non-thermal microwave effect is present in the system.

Keywords: kinetic; non thermal microwave effects; activation energy; poly(amic acid)

1. Introduction

Polyimides (PI)s possess the cyclic imide and aromatic groups in the main chain and they are some of the best engineering plastics, because of their high thermal and oxidative stability, their good mechanical properties and excellent chemical resistance to dilute acids and organic solvents. Polyimides have been used in nanofiltration [1], hydrogen purification [2], fuel cells [3], adhesive [4], and solar cells [5].

PIs are usually prepared by the so-called two-step method in which a dianhydride and a diamine are allowed to undergo condensation polymerization to form poly(amic acid) precursor, and subsequently the precursor is converted thermally or chemically into the final polyimide, but the reaction usually takes a long time, 20 hours or more. To find effective green chemistry alternative methods for synthesis of PIs, new techniques can be explored with a view to decreasing the reaction time and reaction temperature. Among these new techniques, the implementation of microwaves (MW) and ultrasound (US) energy are an emerging field of research. Ultrasound (US) has been applied in synthesis of inorganic-organic nanocomposite of polyacrylamide (PAM) and gamma-zirconium phosphate (γ -ZrP) [6], isoxazoles [7], polymeric materials as polyamide-6 (Nylon 6) [8,9] and polymethacrylate [10]. Microwave energy has been investigated as a method for processing resins, such as polyacrylamide [11,12] polyamides [13–15] polymethylmethacrylate [16] and more recently polyimides, because of its shorter processing time, its improved energy utilization, and the potential for lower processing temperatures and improved product uniformity. Thus the use of microwave energy for the assembly of polyimides has had great acceptance, for the synthesis of poly(piromellitimides) by means of monomers of nylon-salt-type [17,18], polyimides with nonlinear optical properties [19–22], poly (ester-imide) [23], and poly (amide-imide) [24–27].

Microwave irradiation tends to produce reaction accelerations as a consequence of the specific heating rate which can not be reproduced by classical heating.

Recently, the synthesis and characterization of two aromatic polyimides obtained from pyromellitic dianhydride (PMDA) and 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride (6FDA) monomers under microwave irradiation was reported. The microwave activation reduce the polymerization times and leads to an acceleration in the chemical process in comparison with the same reaction activated by conventional heating [28].

The observed reaction rate enhancements are explained primarily as a result of a purely thermal/kinetic effect, *i.e.*, a “thermal microwave effect”. However, some authors suggest the possibility of a “non-thermal microwave effect” [29,30]. These effects can be rationalized by consideration under

the Arrhenius Equation and are reflected in modifications on each of the terms in this model. Thus, the pre-exponential factor A , which depends on the vibration frequencies of the molecules, can be affected by the microwave field, increasing the probability of effective molecular collisions. It could be postulated that activation energy ΔG_a , can be possibly reduced through a change of the entropy of the system [31].

The aim of this work is to investigate the kinetic behavior of poly(amic acid) formation, synthesized from 4,4'-(hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride (6FDA) and 4,4'-(hexafluoroisopropylidene) bis(*p*-phenyleneoxy) dianiline (BAPHF) in a low microwave absorbing solvent as *p*-dioxane at low temperature range of 30, 50, 70 °C. According to our previous experimental evidence *p*-dioxane is a low microwave absorbing solvent. A series of experiments were performed by Lidström *et al.* [32] in which two samples containing water and *p*-dioxane, respectively, were heated in a single-mode microwave cavity at a fixed radiation power of 150 watts. Experiments were carried out at an initial temperature of 25 °C. Temperature of water and *p*-dioxane was recorded for different irradiation times and with this information, a comparative plot of temperature *versus* irradiation time was prepared. This plot shows that water sample is more sensitive to microwave irradiation than *p*-dioxane solvent. For a fixed dielectric heating time of 30 seconds the final temperature in the water sample was 132 °C while for the same irradiation time the final temperature in the *p*-dioxane sample was 27 °C. So, it is clear that *p*-dioxane lacks the dipole characteristics, dipolar moment $\mu = 0.45$ D, necessary for microwave dielectric heating, while water, which has a large dipole moment (1.84 D), heats readily under microwave irradiation. This is the reason why *p*-dioxane solvent is considered a low microwave absorbing medium for chemical reactions [29,33], since it has a low dipolar moment compared to the classical high microwave absorbing dimethylformamide (DMF) ($\mu = 3.86$ D), DMAc ($\mu = 3.7$ D) solvents used in this reaction.

The combination of a low temperature and solvent allowed us to look for experimental evidence of non-thermal effects, due to microwave activation of the reaction. Experimental design was made to provide evidence about deviations on kinetic parameters behavior related to Arrhenius equation: reaction temperature, T [°C], kinetic rate constant behavior at three temperatures, k [L mol⁻¹ s⁻¹], activation energy of the reaction, ΔG [kJ mol⁻¹], pre-exponential factor, A [L mol⁻¹ s⁻¹] and induction time behavior on the polycondensation reaction, t_{ind} [min].

The kinetic parameters were studied with a good precision in temperature and microwave power provided by the scientific microwave unit.

This is a comparative study, where rate constants, activation energies, pre-exponential factors and induction time values obtained by microwave irradiation, ultrasound irradiation and conventional heating techniques are compared for the purpose of observation to find evidence of non-thermal effects on the reaction system.

There is little information in the literature regarding non-thermal effects on the kinetics of the reactions activated by microwaves. So this study can help to clarify the benefits of the application of microwaves to produce polymers in short reaction times and good selectivity. The use of ultrasound and microwave energy in the preparation of poly(amic acid) by a condensation reaction, shows several advantages related to the eco-friendly approach, termed green chemistry.

2. Experimental

2.1. Materials

High purity 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride (6FDA) 99% and 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)bis(*p*-phenyleneoxy)dianiline (BAPHF) 97%, 1,4-dioxane $\geq 99\%$ were purchased from Sigma-Aldrich.

Commercial *p*-dioxane was dried with zeolites A4 for 12 h before use.

Reactions were carried out in a Discovery Explorer Hybrid monomodal microwave oven with 300 watts of maximum power, temperature control, and Ultrasonic Processor GEX a frequency of 20,000 Hz and 130 watts of maximum power.

2.2. General Procedure of Polymerization Reaction

Polymerization reactions were carried out as follows. An equimolar mixture of the dianhydride/diamina (1 mmol/1 mmol) and the appropriate amount of solvent was poured in a 35-mL glass reactor tube. The homogeneous mixture with constant stirring was activated by conventional heating (CH), microwave irradiation (MW) or ultrasound (US) for a set time, at the following temperature settings 30, 50, 70 °C. The temperature was recorded by a thermocouple and controlled to ± 2 °C. The thermocouple was set into the polymerization system for reaction activated by CH and US. When the reaction mixture was irradiated with microwaves, temperatures were recorded and controlled automatically with an infrared probe. The thermometer is part of the microwave oven and shows the actual temperature of the reaction mixture. All operations were done under atmospheric pressure. The resulting polymer solution was poured into 10 mL of distilled water. The solid polymer substance was separated from the liquid, washed with water and methanol, and dried at 30 °C in an electrical oven for 4 h. Poly(amic acid) PAA was obtained as a white solid.

All polymer samples were identified with one letter and two digits, according to the next description: first letter corresponds to the activation method used, in this case conventional heating (CH), microwave irradiation (MW) or ultrasound irradiation (US), the first number corresponds to the temperature selected for reaction activation and a second number corresponds to the polymerization time, in minutes. For example, sample C707, stands for poly(amic acid) (6FDA-BAPHF) synthesized by conventional heating in *p*-dioxane, at 70 °C and 300 min reaction time.

2.3. Methods of Polymer Characterization

(1) Fourier transform infrared spectra (FTIR) of our polymer samples were recorded in a FTIR-Spectrum 400 Perkin-Elmer instrument.

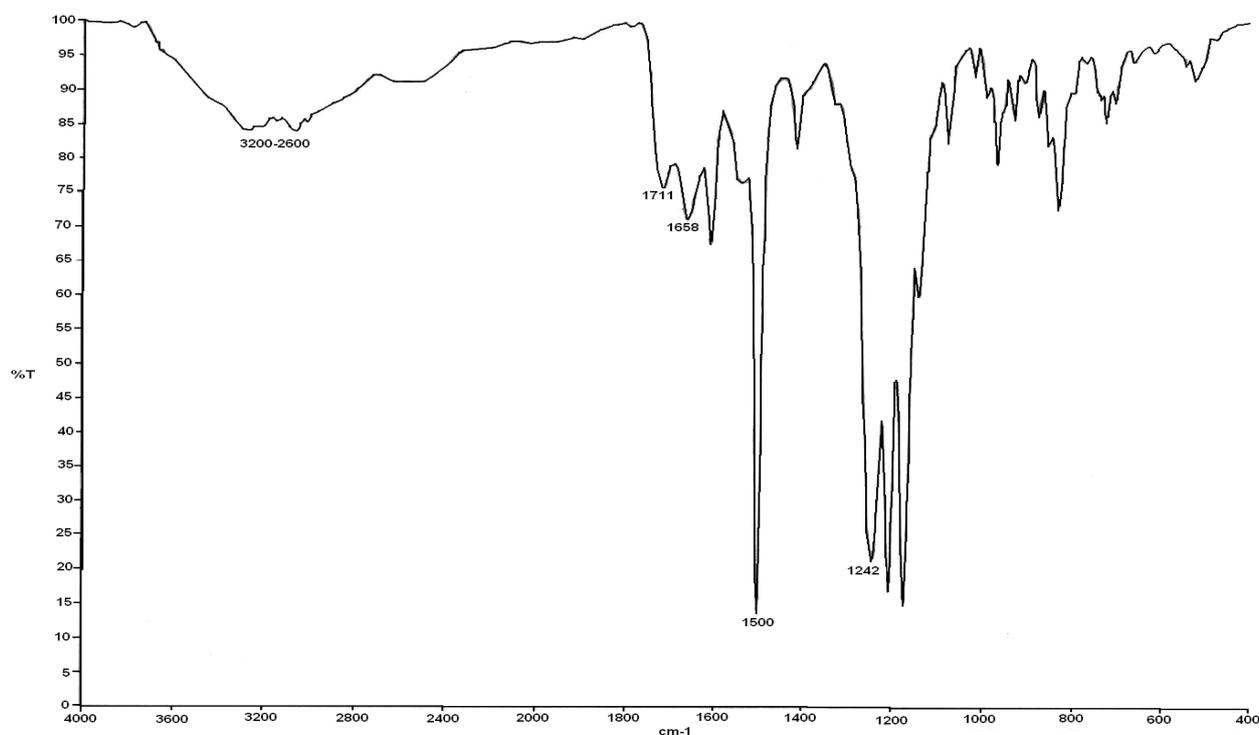
(2) The solubility of poly(amic acid) samples was studied in nine different solvents dissolving approximately 10 mg polymer sample in three drops of each solvent at constant temperature of 25 °C.

3. Results and Discussion

3.1. FTIR Poly (Amic Acid) Characterization

Polymers obtained were characterized by FTIR. Figure 1 presents the FTIR spectra of the polymer M504. According to this result, the formation of the poly(amic acid) structure under our experimental conditions was confirmed by the presence of infrared (IR) absorption bands located at: 3500–2500 cm^{-1} which indicates the existence of -OH group (-COOH), and 1711 cm^{-1} carbonyl group C=O (-COOH stretching vibration), 1658 cm^{-1} carbonyl group C=O (-CONH stretching vibration), 1539 cm^{-1} (N-H bending), 1500 cm^{-1} aromatic ring (C-C stretching), 1242 cm^{-1} indicates the existence of C-N bonds.

Figure 1. FTIR spectra of the polymer M504. Sample obtained by microwave irradiation at 50 °C and 40 min of irradiation time.



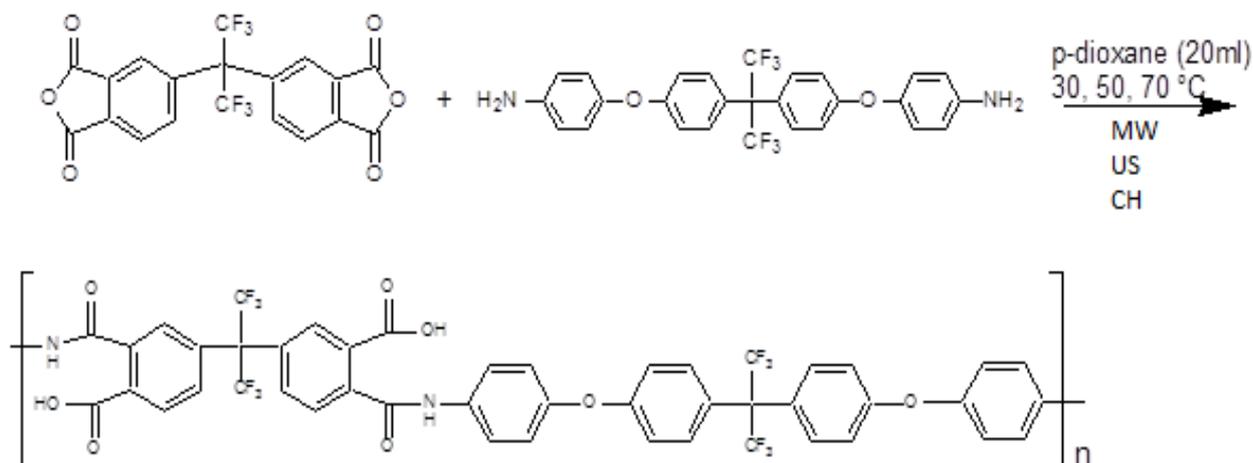
3.2. Solubility

The solubility of poly(amic acid) sample M504 in dimethylformamide (DMF), dimethyl sulfoxide (DMSO), tetrahydrofuran (THF), acetone, ethanol, hexane, toluene, carbon tetrachloride, and methyl ethyl ketone was investigated at 25 °C following a standard procedure. THF, DMF, ethanol, methyl ethyl ketone and acetone solvents gave good results. Right after the polymer sample came in contact with the liquid, it dissolved completely. Poly(amic acid) sample presents good solubility in DMSO solvent after a period of 30 min. For the remaining solvents tested, the poly(amic acid) did not show any change after 24 h of close contact.

3.3. Polymerization

Polymerization of 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride (6FDA) and 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)bis(*p*-phenyleneoxy)dianiline (BAPHF) at several reaction times was carried out as depicted, in the chemical reaction scheme in Figure 2. As an example for preparation of sample M302, 1 mmol (0.4442 g) of 6FDA and 1 mmol (0.5184 g) of BAPHF and 20 mL of *p*-dioxane solvent, $T_{bp} = 102\text{ }^{\circ}\text{C}$ at 760 mmHg, were microwave activated for 20 minutes at $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Upon reaction time completion, 1 mL of the polymer solution was separated into a 15 mL vial and 10 mL of water were added to fully stop the reaction process. Polymer solid sample was separated from the liquid, washed with water and methanol, and dried at $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 4 h. The polymer product was weighed to calculate the monomer conversion. The same procedure was repeated for different reaction times and temperatures and with this information, kinetic plots of conversion *versus* reaction time for polycondensation reactions were prepared. Polymerization reactions were carried out in solution to overcome vitrification and gelation which results in reactions becoming diffusion controlled at relative early stage in solid polymerization [34].

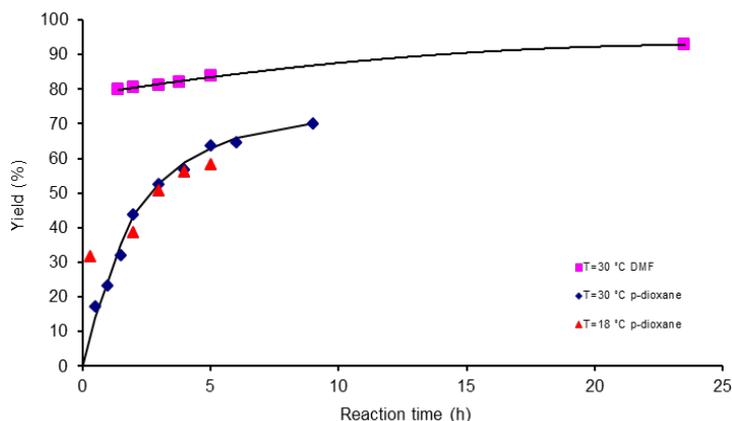
Figure 2. Polymerization reaction scheme.



Solvents used in reaction formation of poly(amic acid) play an important role. The most commonly used solvents are dipolar aprotic solvents such as dimethylformamide (DMF), dimethylacetamide (DMAc), and *n*-methylpyrrolidinone (NMP). The strong interaction between the amic acid and the amidic solvent is one of the most important driving forces. Therefore, it is expected that the rate of poly(amic acid) formation is generally faster in more basic and more polar solvents. However, in order to gain a better understanding of the non thermal effects of microwave activation for poly(amic acid) formation, *p*-dioxane solvent, was selected as medium for polycondensation reaction. In Figure 3 values of yield *versus* reaction time for poly(amic acid) 6FDA-BAPHF obtained by conventional heating at 18, $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ are compared with experimental data reported by Li *et al.* [35] for poly(amic acid) PMDA-ODA-BTDA synthesized using pyromellitic dianhydride (PMDA), 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride (BTDA) and 4,4'-oxydianiline (ODA) in dimethylformamide (DMF) at $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, under conventional heating. As shown in Figure 3, the effect of the polar solvent DMF is apparent, since the yields of the macromolecules are clearly different. Polymer production

using a polar solvent DMF is always higher than yield obtained when the same reaction is carried out in *p*-dioxane solvent. After 5 h reaction time, the yield value recorded for system PMDA-ODA-BTDA was 84% in DMF and 63% for system 6FDA-BAPHF in *p*-dioxane solvent.

Figure 3. Reaction time and solvent effect on yield (%) for poly (amic acid) 6FDA-BAPHF in *p*-dioxane solvent at two temperatures 18 °C, 30 °C and for poly (amic acid) PMDA-ODA-BTDA in DMF solvent at temperature of 30 °C; reactions activated by conventional heating.



Results for the polymerization reaction for three activation methods, CH, MW and US, at three temperatures, 30, 50, 70 °C are presented in Figures 4–6.

Figure 4 shows the kinetic data of reactions activated by conventional heating at 30, 50 and 70 °C. Polymerization reaction proceeded slowly based upon the first 120 min reaction time where yield does not reach more than 65% monomer conversion at a temperature of 70 °C.

At 30 °C and longer reaction times, more than 300 min, yield increases slightly. It can be explained as a reduction in the probability that two polymeric reactive molecules come together and produce a macromolecule of PAA. For example, it can be observed to augment polymer production from 63% to 70% when the reaction time increases from 300 to 540 min, as in samples C307 and C309.

Figure 4. Dependence of yield (%) on the reaction time, 1 mmol of 6FDA-BAPHF, 20 mL of *p*-dioxane solvent at three temperatures 30 °C, 50 °C and 70 °C; reactions activated by conventional heating.

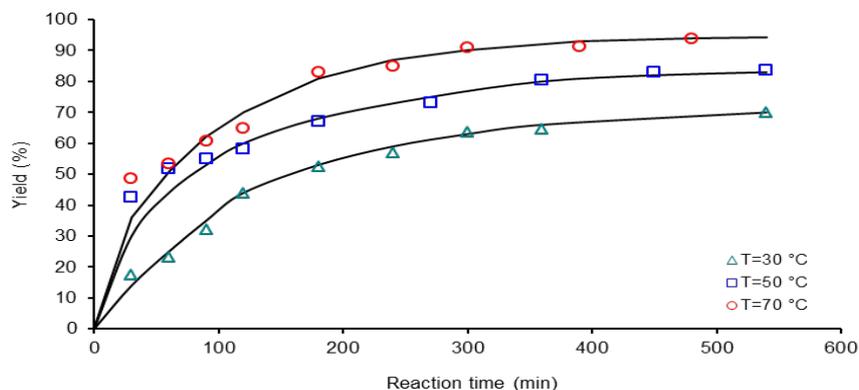


Figure 5. Dependence of yield (%) on the reaction time, 1 mmol of 6FDA-BAPHF, 20 mL of *p*-dioxane solvent at three temperatures 30 °C, 50 °C and 70 °C, reactions activated by microwave heating.

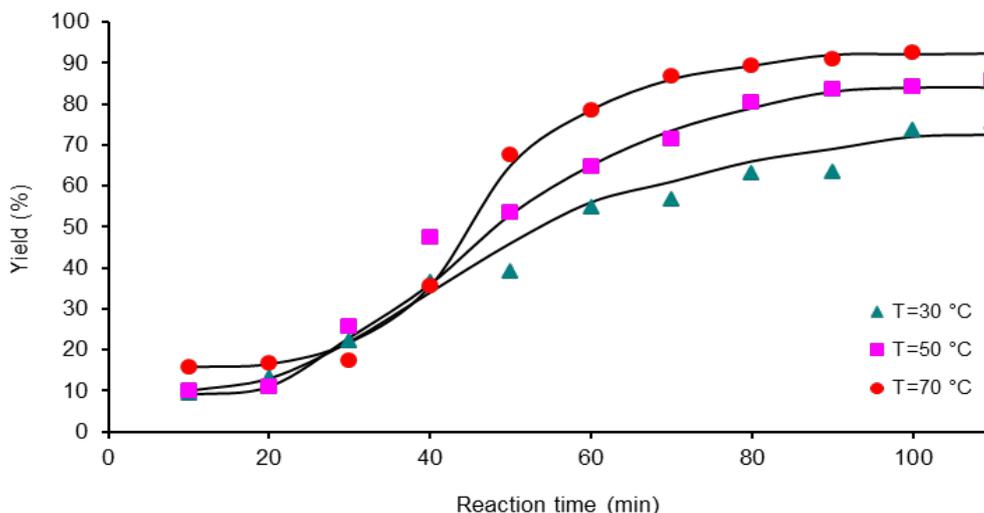
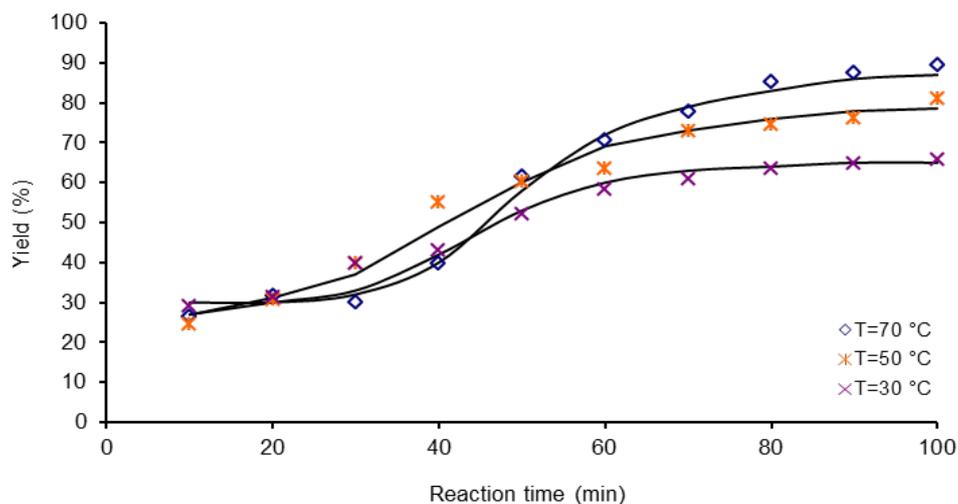


Figure 6. Dependence of yield (%) on the reaction time, 1 mmol of 6FDA-BAPHF, 20 mL of *p*-dioxane solvent at three temperatures 30 °C, 50 °C and 70 °C, reactions activated by ultrasound.



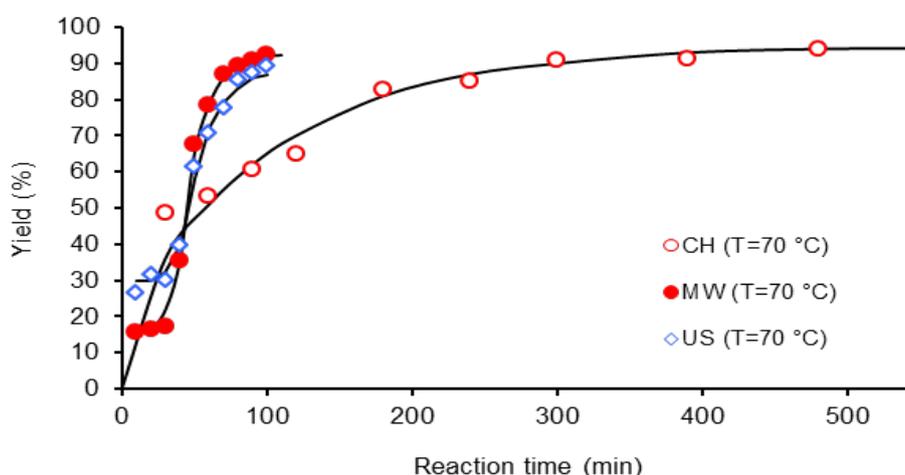
Kinetic data of three reactions activated by microwave heating at 30, 50 and 70 °C are shown in Figure 5. As expected, in all cases the polymerization proceeded faster than polycondensation activated by conductive heating, yield values increase as irradiation time increases. Thus, a monomer conversion of 55% was obtained at 60 min while 73% yield was reached in 100 min irradiation time at the same temperature of 30 °C; samples M306 and M3010. This trend is also followed by the yield of the reaction when an augment in temperature of polymerization is present. For example, yield goes from 83% at 50 °C to 90.7% at 70 °C in the same reaction time of 90 min; samples M509 and M709. These results are in agreement with values reported by Tang *et al.* [36] for polycondensation of sodium tetrazodiphenyl naphthionate and pyromellitic dianhydride under microwave irradiation, he found that the conversion continued increasing with the lengthening of the irradiation time, the influence of molecular size chains on the reaction activity of the groups, could be neglected when the

polymerization degree was not too large. Therefore, the macromolecules condensed continuously, as long as the microwave energy was supplied. In the first 40 min reaction time, the conversion *versus* time behavior for the experiments carried out at 30, 50, 70 °C followed almost the same trend as at longer reaction times, the temperature effect is clear as we can corroborate in Figure 5.

Figure 6 presents kinetic data for three reactions activated by ultrasound. Yields obtained by this activation method are comparable to those obtained by microwave activation experiments. A yield of 87% was reached with 90 min of sonication time, sample U709, if we compare this yield value with the value obtained in the same reaction conditions of temperature (70 °C) and time for sample synthesized by microwave irradiation, sample M709, just a slight difference of 4% was observed. The high yield observed under US conditions can be explained by effective acoustic cavitation, ultrasound comprises sonic waves with frequencies in the range of 0.001 to 107 MHz, when these waves are transmitted through a liquid cavitation takes place [37], it can be defined as the growth and violent collapse of micrometer-sized bubbles. The collapse of these bubbles generates extreme conditions within the core of the bubble, resulting in very high temperatures and pressures, which provide enough energy for polycondensation reaction; very efficient mixing and formation of liquid jets can also occur, due to the rapid motion of fluid [38].

In Figure 7 values of yield *versus* time for PAA at 70 °C obtained by the three activation methods MW, US and CH are compared. The microwave assisted polycondensation and ultrasound irradiation produced the best polymeric yield, since they reach 85% of monomer conversion in a time of 70 and 80 min respectively (samples M707 and U708) a similar yield was obtained in 240 min when the reaction was activated by conventional heating (CH), sample C706.

Figure 7. Dependence of yield (%) on the reaction time, 1 mmol of 6FDA-BAPHF, 20 mL of *p*-dioxane solvent at 70 °C, reactions activated by three methods: MO, US, CH.



With the aim to compare the polycondensation reaction rate constant values for three activation methods, kinetic data were analyzed using a second order kinetic Equation 1 [39].

$$\frac{1}{1-p} = M_0 kt + 1 \quad (1)$$

where M_0 is the monomer concentration at $t = 0$ [mol/L], p is the monomer conversion, k is a second order rate constant [L/mol s], $t =$ time [s].

Second order kinetic plots of reaction time vs. $1/(1 - p)$ for polycondensation reactions at three different temperatures are shown in Figures 8–10. All the kinetic data are fit to this second order kinetic equation. Calculated correlation coefficients values are always higher than 0.9586 and the best values obtained were: 0.9838 for a reaction activated by conventional heating at 50 °C, 0.9791 for microwave assisted polymerization at 70 °C and 0.9758 for the ultrasound assisted experiments at 30 °C.

Figure 8. Second order kinetic plot of $1/(1 - p)$ vs. reaction time, for 6FDA-BAPHF, 20 mL of *p*-dioxane solvent at three temperatures 30 °C, 50 °C and 70 °C, reactions activated by conventional heating.

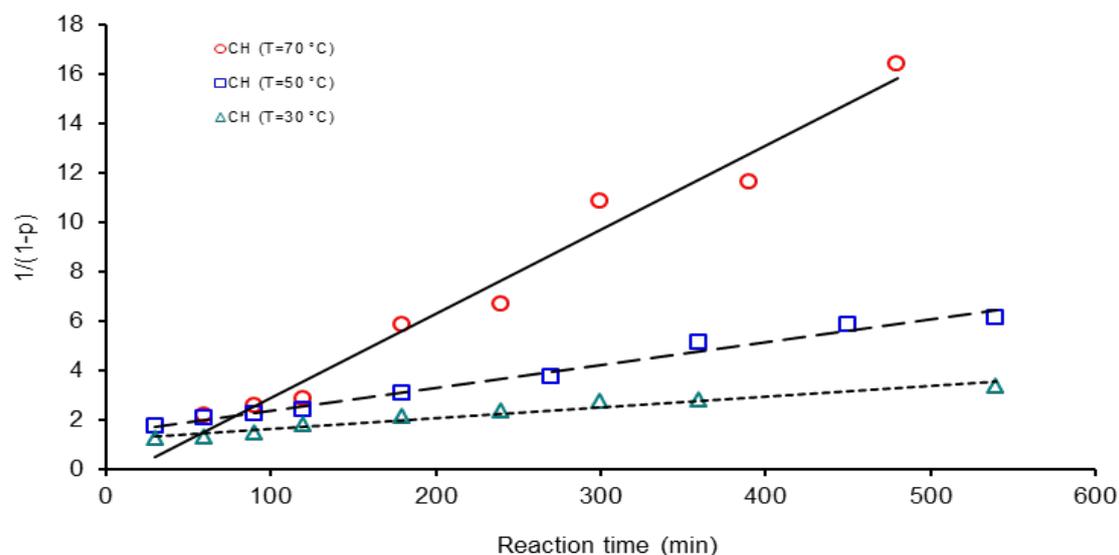


Figure 9. Second order kinetic plot of $1/(1 - p)$ vs. reaction time, for 6FDA-BAPHF, 20 mL of *p*-dioxane solvent at three temperatures 30 °C, 50 °C and 70 °C, reactions activated by microwave heating.

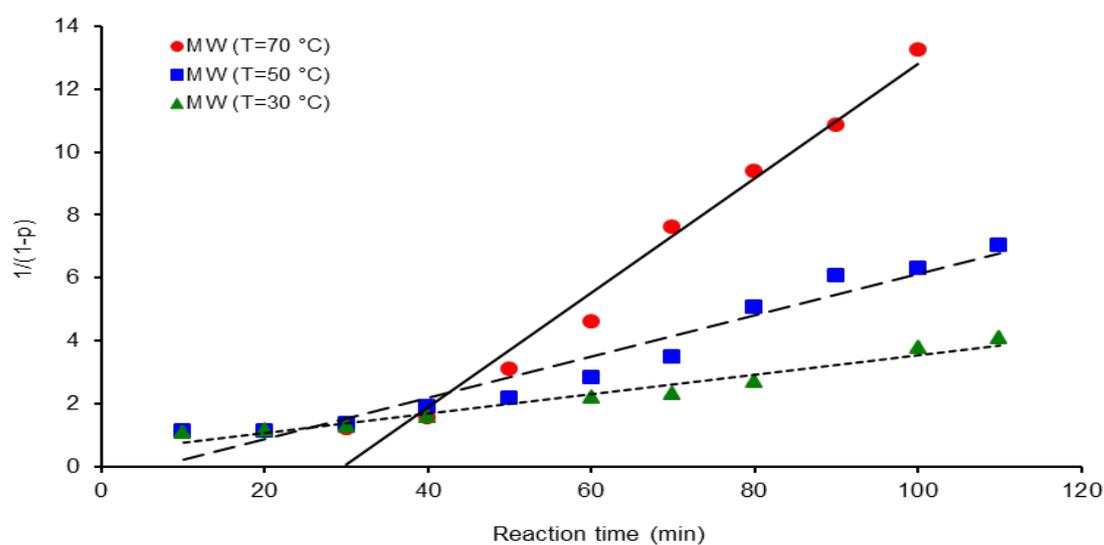


Figure 10. Second order kinetic plot of $1/(1 - p)$ vs. reaction time, for 6FDA-BAPHF, 20 mL of *p*-dioxane solvent at three temperatures 30 °C, 50 °C and 70 °C, reactions activated by ultrasound.

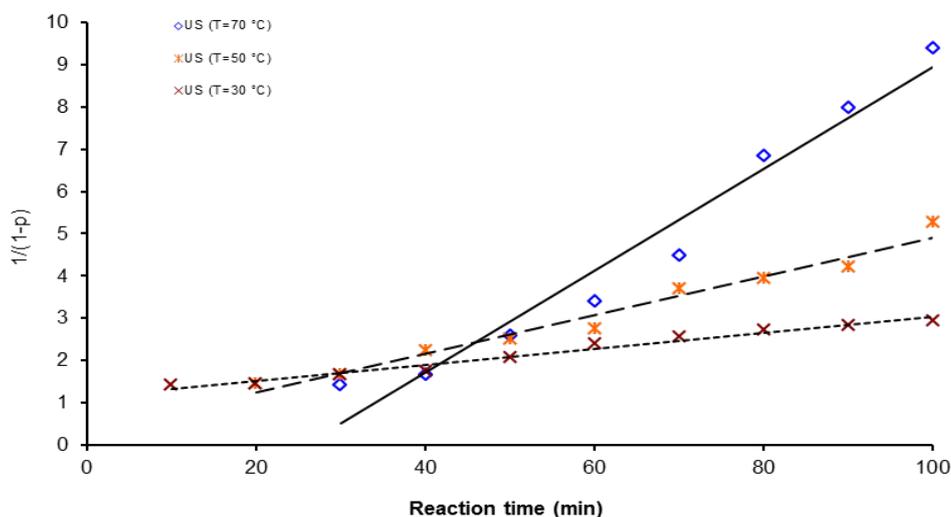


Figure 11 illustrates a second order kinetic plot of $1/(1 - p)$ vs. reaction time, for 6FDA-BAPHF system at 50 °C, reactions were activated by the three methods, microwaves (MW), samples M501 to M5011, ultrasound (US), samples U501 to U5010 and conventional heating (CH), samples C501 to C5010. As shown in this Figure 11, a rapid acceleration is induced in the synthesis of PAA under US and MW conditions, since slope values for reaction activated by microwaves and ultrasound are higher than slope value obtained when polymerization reaction was activated by conventional heating in all experiments, the reaction conditions were the same.

Figure 11. Second order kinetic plot of $1/(1 - p)$ vs. reaction time, for 6FDA-BAPHF, 20 mL of *p*-dioxane solvent at 50 °C, reactions activated by the three methods.

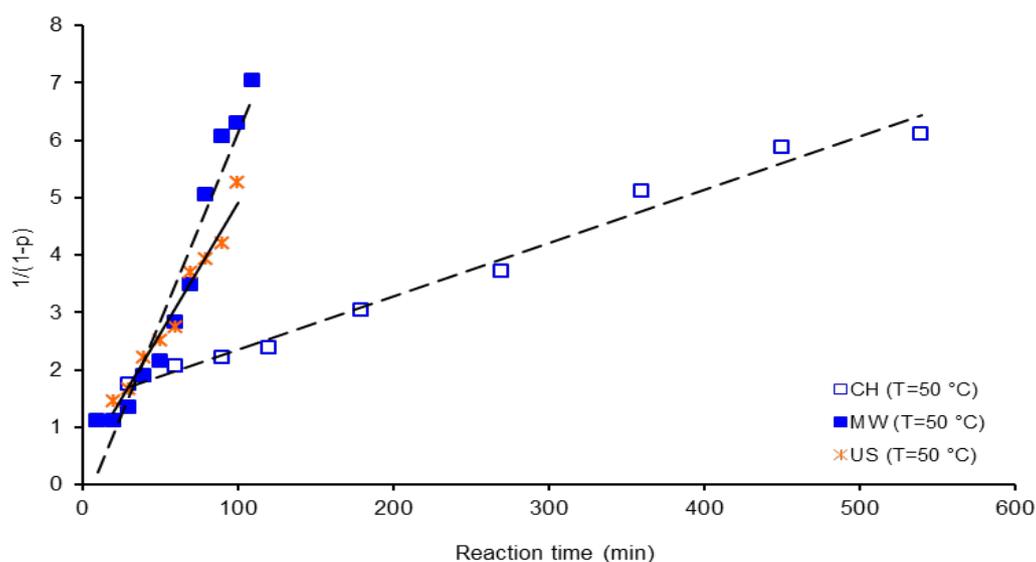


Table 1 summarized rate constant values k [$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$] for three reaction activation methods, obtained from the slope of the second order kinetic plots, see Figures 8–10. Constant rate values for poly (amic acid) 6FDA-BAPHF synthesized by conventional heating (CH) at 30, 50, 70 °C are of the

same order as k values reported for several amidation reactions of simple molecules obtained by this activation technique, CH [40], see Table 2. According to the well recognized fact, reaction rate values present a clear temperature dependence, an increment of 20 °C in the reaction conditions almost increases the reaction rate value by a factor of three. For example, rate constant for polymerization reaction activated by ultrasound increases its value from 3×10^{-3} to 8×10^{-3} [L mol⁻¹ s⁻¹], when temperature of the system goes from 30 °C to 50 °C. The kinetic results also demonstrated that the rate of the polymerization reaction changes according to the activation method; if we compare the rate constant obtained by conventional heating, 6×10^{-3} [L mol⁻¹ s⁻¹], with a rate constant generated by microwave activation, 30×10^{-3} [L mol⁻¹ s⁻¹], at the same temperature 70 °C, a factor of 5 can be calculated. The reaction rate enhancement under microwave irradiation has been also observed in the emulsion polymerization of styrene early reported by Palacios *et al.* [41], they studied the reaction kinetic on the emulsion polymerization of styrene using microwaves and potassium persulphate as initiator of the reaction, compared the results with data obtained in a traditional conductive experiment, a ratio of $k_{p(MW)}/k_{p(CH)} = 26.3$ was found. Chia *et al.* [42] reported a reaction rate enhancement of 120% on microwave cure of styrene at 300 watts, under comparable reaction conditions for the thermal cure. On the other hand, Lewis presented experimental evidence that microwave irradiation enhanced imidization reaction of one poly(amic acid) by a factor of 34 at 160 °C compared with the conventional thermal process [34].

Table 1. Kinetic parameters derived from second order kinetics for 6FDA-BAPHF system; rate constant k , activation energy ΔG_a , pre-exponential factor A and induction time t_{ind} .

| Activation Method | T(°C) | $k \times 10^3$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹) | ΔG_a (KJ/mol) | $\Delta *$ | A (L mol ⁻¹ s ⁻¹) | Induction time (min) |
|-------------------|-------|---|-----------------------|------------|--|----------------------|
| CH | 30 | 0.7 | 46.37 | 7.7 | 6.6×10^4 | 250.0 |
| | 50 | 2.0 | | | | 166.6 |
| | 70 | 6.0 | | | | 16.6 |
| US | 30 | 3.0 | 40.99 | 2.3 | 3.4×10^4 | 58.3 |
| | 50 | 8.0 | | | | 6.66 |
| | 70 | 2.0 | | | | 21.1 |
| MW | 30 | 5.0 | 38.67 | - | 2.2×10^4 | 16.6 |
| | 50 | 12 | | | | 3.3 |
| | 70 | 30 | | | | 30.0 |

* $\Delta = \Delta G_a$ (CH) – ΔG_a (MW) and ΔG_a (US) – ΔG_a (MW).

Table 2. Rate constant values for several amidation reactions of simple molecules obtained by conventional heating at 30 °C and –10 °C.

| Anhydride | Amine | Solvent | $k \times 10^3$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹) * |
|------------------------------|------------------|--------------|--|
| Phthalic anhydride | 4-Phenoxyaniline | THF | 0.3 ^a |
| Phthalic anhydride | 4-Phenoxyaniline | Acetonitrile | 0.1 ^a |
| Phthalic anhydride | Aniline | THF | 0.59 ^b |
| Tetrahydrophthalic anhydride | 4-Phenoxyaniline | Acetonitrile | 7.5 ^a |

* Data taken from reference 38; ^a equimolar reaction at 30 °C; ^b equimolar reaction at –10 °C.

According to our experiments the reaction rate constants can be arranged in the following order MW > US > CH.

Nowadays the exact reasons why microwave irradiation enhances chemical processes are still not clear. There is experimental evidence that certain chemical transformations, when carried out at the same measured reaction temperature using microwave or conventional heating, lead to different results in terms of product distribution (selectivity) and yield. These difficult to rationalize effects have been referred to as “specific” or “non-thermal” microwave effects [43].

In order to compare the results obtained by direct microwave heating irradiation with the outcome of a conventionally heated reaction, we have conducted experiments using dioxane as the solvent in our reactions. The macroscopic temperature value have to be taken with reserve, however, since the reaction mixture in our particular case is a low viscosity liquid, magnetic stirring was efficient enough to assure a good distribution of temperature, in this way ensuring that temperature profiles of the system were well controlled. So we are confident that our temperature control is correct.

It is well known that polar substances with high dipolar moment (μ , expressed in Debye D) and high dielectric constant (ϵ) as dimethylsulfoxide solvent, ($\epsilon = 46.7$, $\mu = 3.9$ D) or dimethylacetamide solvent ($\epsilon = 37.8$, $\mu = 3.7$ D) are considered a good media for reactions activated by microwaves, in contrast, *p*-dioxane solvent ($\epsilon = 2.2$, $\mu = 0.45$ D) can be considered as a low microwave absorbing solvent, since, like other common solvents such as carbon tetrachloride ($\epsilon = 2.24$, $\mu = 0$ D), benzene ($\epsilon = 2.27$, $\mu = 0$ D), it has a low dipole moment. Thus, under these conditions most of the microwave energy supplied to the reaction will indeed be absorbed by the polar monomer reagents. We considered experimental values of microwave heating rates for *p*-dioxane being of low significance.

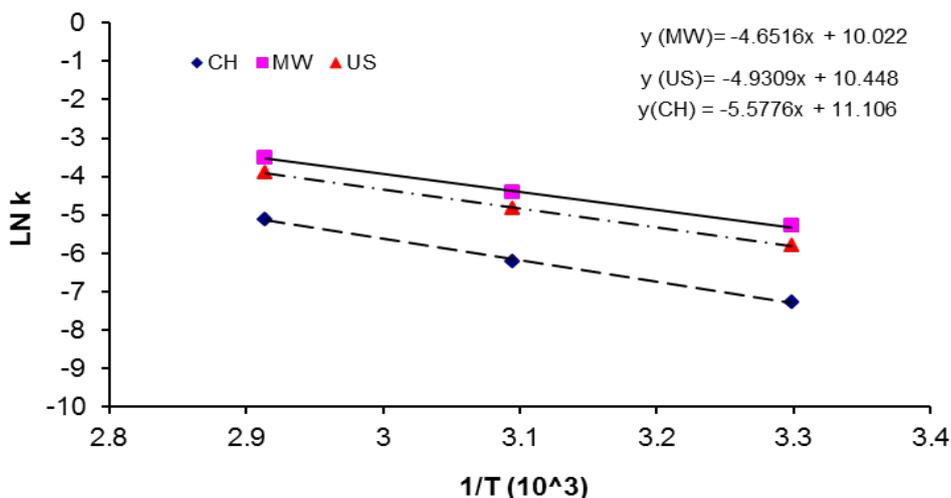
In order to investigate the existence of any non-thermal microwave effect on the condensation polymerization of PAA, Equation 2, was applied. Specific microwave effects have been proposed to be the consequence of wave-material interactions, leading to a decrease in activation energy or change in the pre-exponential factor in the Arrhenius Equation due to orientation effects of polar species maintained in an electromagnetic field.

$$k = Ae^{-\Delta G_a/RT} \quad (2)$$

A : pre-exponential factor; ΔG_a : activation energy [J/mol]; R : universal gas constant [J/mol °K].

For comparison purposes activation energies (ΔG_a), reaction rate constants, pre-exponential factors of the Arrhenius equation for the synthesis of PAA by the three activation methods were calculated. The rate constants were plotted, as shown in Figure 12. The calculated activation energies ΔG_a , differences among those calculated values (Δ) and pre-exponential factors (A) for the three activation methods are displayed in Table 1. The pre-exponential factors (A) decrease in the following order 6.6×10^4 (CH) > 3.4×10^4 (US) > 2.2×10^4 (MW) for poly(amic acid) synthesis by three activation methods. This observation is in good agreement with the results reported by Lewis [34] who found that pre-exponential factor A for microwave imidization reaction of poly(amic acid) BTDA-DDS was lower than pre-exponential factor calculated when imidization reaction was carried out by thermal treatment. The values of pre-exponential factors were 4.4×10^5 and 3.95×10^{10} for microwave and thermal treatments, respectively.

Figure 12. Arrhenius plot second order kinetic data for 6FDA-BAPHF, reactions activated by the three methods.



The microwave and ultrasound activation energy values obtained for the synthesis of PAA are comparable with values obtained under conventional heating for the amidation reaction of simple molecules, 28–34 kJ/mol, reported by Kuznetsov *et al.* [44]. Poly(amic acid) formation is an intermolecular reaction which involves reactive group collisions and reaction, while imide formation is an intramolecular process which is much slower and requires higher activation energy than the former reaction [45], so ΔG_a values for PAA formation, are lower than ΔG_a values for imidization reaction of several polyimides, 67–101 kJ/mol, as reported by Yilmaz [46].

From Table 1, it can be seen that ΔG_a changed in the following order ΔG_a (MW) < ΔG_a (US) < ΔG_a (CH), for polymerization synthesis of PAA. It is necessary to supply 7.7 and 2.3 kJ/mol more energy for polycondensation reaction activated by conventional heating and ultrasound irradiation, than ΔG_a required for activation by microwave irradiation.

The close comparative analysis of results between conventional heating experiments and microwave assisted polycondensation indicated the presence of a non-thermal microwave effect, according to our analysis, the microwave polycondensation reaction requires a lower activation energy, the polarity is only slightly modified between the ground state (GS) and the transition state (TS) during the course of the reaction and only weak specific microwave effects can be foreseen under this condition. According to Perreux *et al.* [47] specific microwave effects can be expected for the polar mechanism, when the polarity is increased during the reaction from the ground state toward the transition state. The outcome is essentially dependent on the solvent medium and the reaction mechanism. If stabilization of the transition state is more effective than that of ground state, this results in an enhancement of reactivity by a decrease in the activation energy. The transformation of the chemical species in our system is enhancing by a decrease in activation energy ΔG_a . This point is clearly shown by activation energy values calculated and presented in Table 1.

The induction time in a chemical reaction is usually defined as the necessary time to fully initiate the reaction and this step in the process is affected by the heating method. As an example, kinetic line for polycondensation activated by microwave irradiation at 70 °C, Figure 9, crosses the time axis at 30 minutes. Induction times for three methods at three temperatures were observed making this

consideration and data values are displayed in Table 1. According to Table 1, induction time for conventional heating activation decreases proportionally as the temperature increases from 30 to 70 °C; however, reaction activated by microwaves and ultrasound do not present this trend. When the system was irradiated with microwaves or ultrasound in a temperature range from 30 to 50 °C induction time decreased as the temperature of the system increases; however, after 50 °C an augment in temperature generates an increment in induction time values. So induction times vary anomalistically with an increment in temperature in the microwave and ultrasound reaction systems. Thus, induction time for polycondensation reaction activated by microwaves at 70 °C was 30 min, which was longer than induction time at 30 °C, 16.6 min, for reaction at the same experimental conditions.

Table 1 also shows the relationship between induction time data and the reaction rate constant for reactions activated by conventional heating, microwave and ultrasound irradiation. It is well known that rate constant for a chemical process activated by conventional heating declines proportionally as the induction time increases; however, this behavior was not observed under microwave and ultrasound activation. Induction time values for experiments under microwave irradiation first decline as constant rate value increases, and then it moves in the opposite direction. On the other hand, when polymerization reaction was activated by ultrasound radiation, constant rate values show a maximum of 8 [L mol⁻¹ s⁻¹] at 50 °C. It can be seen that induction time does not follow a regular path. Similar effects have also been observed for the ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone, in toluene solvent, under microwave assisted polymerization at high temperature of 165, 180, 197, 213 and 228 °C [48].

4. Conclusions

The synthesis and characterization of poly(amic acid) obtained from 6FDA and BAPHF monomers in *p*-dioxane solvent under conventional heating (CH), microwave (MW) and ultrasound irradiation (US) in a relatively low temperature range were studied to gain a better understanding of the accelerated reaction rates observed under US and MW conditions. It was found that the polycondensation reaction rate decreases in the following order MW > US > CH and that the increased reaction rates observed with US and MW are due to lower activation energies ΔG_a calculated from the Arrhenius equation. It is suggested that physical effects such as hot spots are important in the accelerated syntheses performed under US and MW conditions. If only this phenomenon is presented in microwave assisted polycondensation of PAA from 6FDA-BAPHF monomers, results must be the same as those obtained by CH activation; however, this is not the case.

Our results indicated that microwave irradiation could activate molecules directly since the microwave energy supplied to the reaction system was absorbed mainly by the monomer reagents. Induction time for conventional heating activation decreases proportionally as the temperature increases. However, for reactions activated by microwaves and ultrasound, the induction times varies anomalistically. Thus, it is reasonable to think that a non-thermal microwave effect is present in our system.

The PAA syntheses performed under US and MW activation may be very promising methods for attaining poly(amic acids) at lower temperatures and in shorter reaction times, which would reduce the energy consumption.

Acknowledgements

Financial support from the National Council for Science and Technology of México (CONACYT) Ph.D. scholarships to H M-T and UNAM (Project PAIP 3290-04), is gratefully acknowledged.

References

1. Ba, C.; Langer, J.; Economy, J. Chemical modification of P84 copolyimide membranes by polyethylenimine for nanofiltration. *J. Membr. Sci.* **2009**, *327*, 49–58.
2. Hosseini, S.S.; Chung, T.S. Carbon membranes from blends of PBI and polyimides for N₂/CH₄ and CO₂/CH₄ separation and hydrogen purification. *J. Membr. Sci.* **2009**, *328*, 174–185.
3. Hu, Z.; Yin, Y.; Okamoto, K.I.; Moriyama, Y.; Morikawa, A. Synthesis and characterization of sulfonated polyimides derived from 2,2-bis(4-sulfophenyl)-4,4'-oxydianiline as polymer electrolyte membranes for fuel cell applications. *J. Membr. Sci.* **2009**, *329*, 146–152.
4. Sun, H.; Huo, H.; Nie, H.; Yang, S.; Fan, L. Phenylethynyl terminated oligoimides derived from 3,3',4,4'-diphenylsulfonetetracarboxylic dianhydride and their adhesive properties. *Eur. Polym. J.* **2009**, *45*, 1169–1178.
5. Zachmann, H.; Heinker, S.; Braun, A.; Mudryi, A.V.; Gremenok, V.F.; Ivaniukovich, A.V.; Yakushev, M.V. Characterisation of Cu(In,Ga)Se₂-based thin film solar cells on polyimide. *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 2209–2212.
6. Wang, J.; Hu, Y.; Li, B.; Gui, Z.; Chen, Z. Preparation of polyacrylamide and gamma-zirconium phosphate nanocomposites by intercalative polymerization. *Ultrason. Sonochem.* **2004**, *11*, 301–306.
7. Martins, M.A.P.; Pereira, C.; Cunico, W.; Moura, S.; Rosa, F.A.; Peres, R.L.; Machado, P.; Zanatta, N.; Bonacorso, H.G. Ultrasound promoted synthesis of 5-hydroxy-5-trihalomethyl-4,5-dihydroisoxazoles and β -enamino trihalomethyl ketones in water. *Ultrason. Sonochem.* **2006**, *13*, 364–370.
8. Ragaini, V.; Guaita, C.; Pirola, C. The beneficial influence of ultrasound in the polymerization of ϵ -caprolactam to polyamide-6 (Nylon 6). Part I: Primary experimental results. *Ultrason. Sonochem.* **2007**, *14*, 680–688.
9. Ragaini, V.; Pirola, C.; Rocco, G.; Guaita, C. The beneficial influence of ultrasound in the polymerization of ϵ -caprolactam to polyamide-6 (Nylon 6). Part II: Additional experiment to understand the “pre-sonication effect”. *Ultrason. Sonochem.* **2007**, *14*, 689–694.
10. Teo, B.M.; Prescott, S.W.; Ashokkumar, M.; Grieser, F. Ultrasound initiated miniemulsion polymerization of methacrylate monomers. *Ultrason. Sonochem.* **2008**, *15*, 89–94.
11. Tang, Q.L.; Wang, K.W.; Zhu, Y.J.; Chen, F. Single-step rapid microwave-assisted synthesis of polyacrylamide–calcium phosphate nanocomposites in aqueous solution. *Mater. Lett.* **2009**, *63*, 1332–1334.
12. Sen, G.; Kumar, R.; Ghosh, S.; Pal, S. A novel polymeric flocculant based on polyacrylamide grafted carboxymethylstarch. *Carbohydr. Polym.* **2009**, *77*, 822–831.

13. Mallakpour, S.; Dinari, M. Soluble new optically active polyamides derived from 5-(4-methyl-2-phthalimidylpentanoylamino)isophthalic acid and different diisocyanates under microwave irradiation in molten ionic liquid. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *112*, 244–253.
14. Mallakpour, S.; Rafiee, Z. Expeditious synthesis of novel aromatic polyamides from 5-[3-phenyl-2-(9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracene-11,12-dicarboximido) propanoylamino] isophthalic acid and various diamines using microwave-assisted polycondensation. *React. Funct. Polym.* **2009**, *69*, 252–258.
15. Carretero, P.; Sandin, R.; Mercier, R.; Lozano, A.E.; Campa, J.G.; De Abajo, J. Microwave-Induced Synthesis of Aromatic Polyamides by the Phosphorylation Reaction. *Aust. J. Chem.* **2009**, *62*, 250–253.
16. Costa, C.; Santos, A.F.; Fortuny, M.; Araújo, P.H.H.; Sayer, C. Kinetic advantages of using microwaves in the emulsion polymerization of MMA. *Mater. Sci. Eng.* **2009**, *29*, 415–419.
17. Imai, Y.; Nemoto, H.; Kakimoto, M.A. A new facile and rapid synthesis of aliphatic polypyromellitimides by microwave-assisted polycondensation of salt monomers composed of aliphatic diamines and pyromellitic acid. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **1996**, *34*, 701–704.
18. Imai, Y. Recent advances in synthesis of high-temperature aromatic polymers. *React. Funct. Polym.* **1996**, *30*, 3–15.
19. Lu, J.M.; Ji, S.J.; Chen, N.Y.; Sung, Z.R.; Zhu, X.L.; Shi, W.P.; Wang, Z.G. Third-order nonlinear optical properties of polyureas and polyimide synthesized by microwave irradiation. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *89*, 2611–2617.
20. Li, N.; Lu, J.; Yao, S. Synthesis and optical properties of a new series of side-chain poly(amic acid)s with p- π conjugation. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 559–565.
21. Wu, G.; Yao, C.H.; Qiu, F. Synthesis, characterization and non-linear optical properties of polyimide and polyimide/silica hybrid materials. *Iran. Polym. J.* **2010**, *19*, 651–660.
22. Mallakpour, S.; Shahmohammadi, M.H. Synthesis of new optically active poly(amide-imide)s derived from *N,N'*-(pyromellitoyl)-bis-*S*-valine diacid chloride and aromatic diamines under microwave irradiation and classical heating. *Iran. Polym. J.* **2005**, *14*, 473–483.
23. Mallakpour, S.; Hajipour, A.R.; Khoei, S. Microwave-assisted polycondensation of 4,4-(hexafluoroisopropylidene)-*N,N'*-bis(phthaloyl-L-leucine) diacid chloride with aromatic diols. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *77*, 3003–3009.
24. Mallakpour, S.; Kowsari, E. Soluble novel optically active poly(amide-imide)s derived from *N,N'*-(4,4'-oxydiphthaloyl)-bis-L-leucine diacid chloride and various aromatic diamines: Synthesis and characterization. *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *96*, 435–442.
25. Mallakpour, S.; Kowsari, E. Preparation and characterization of new optically active poly(amide-imide)s derived from *N,N'*-(4,4'-Oxydiphthaloyl)-bis-(s)-(+)-valine diacid chloride and aromatic diamines. *Polym. Eng. Sci.* **2006**, *46*, 558–665.
26. Mallakpour, S.; Kowsari, E. Polycondensation reaction of *N,N'*-(4,4'-Oxydiphthaloyl)-bis-L-isoleucine diacid chloride with aromatic diamines. *Iran. Polym. J.* **2005**, *14*, 799–806.
27. Faghihi, K.; Zamani, K.; Mirsamie, A.; Mallakpour, S. Facile synthesis of novel optically active poly(amide-imide)s containing *N,N'*-(pyromellitoyl)-bis-l-phenylalanine diacid chloride and 5,5-disubstituted hydantoin derivatives under microwave irradiation. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *91*, 516–524.

28. Mendoza, H.; Palacios, J.; López, J.G.; Alvarez, C. Microwave assisted polycondensation of polyimides by [4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride, pyromellitic dianhydride] and [2,4,6-trimethyl-m-phenylenediamine]. Power, time, and solvent effect. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *116*, 2816–2824.
29. Kappe, C.O. Controlled microwave heating in modern organic synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6250–6284.
30. Shimizu, H.; Yoshimura, Y.; Hinou, H.; Nishimura, S.I. A new glycosylation method part 3: Study of microwave effects at low temperatures to control reaction pathways and reduce byproducts. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 10091–10096.
31. Loupy, A. Solvent-free microwave organic synthesis as an efficient procedure for green chemistry. *C. R. Chim.* **2004**, *7*, 103–112.
32. Lidström, P.; Tierney, J.; Wathey, B.; Westman, J. Microwave assisted organic synthesis—a review. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 9225–9283.
33. Loupy, A. *Microwave in Organic Synthesis*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2006.
34. Lewis, D.A.; Summers, J.D.; Ward, T.C.; McGrath, J.E. Accelerated imidization reactions using microwave radiation. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **1992**, *30*, 1647–1653.
35. Li, Q.; Yang, X.; Chen, W.; Yi, C.; Xu, Z. Preparation of poly(amic acid) and polyimide via microwave assisted polycondensation of aromatic dianhydrides and diamines. *Macromol. Symp.* **2008**, *261*, 148–156.
36. Tang, X.; Lu, J.; Zhang, Z.; Zhu, X.; Wang, L.; Li, N.; Sun, Z. Polycondensation of sodium tetrazodiphenyl naphthionate and pyromellitic dianhydride under microwave irradiation and the performance of the third-order nonlinear optics. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *88*, 1121–1128.
37. Albano, C.; Parra, C.; Gonzalez, G. Comparison between different synthesis methods of PMMA/HA using ultrasonic radiation. *Macromol. Symp.* **2010**, *290*, 95–106.
38. Teo, B.M.; Prescott, S.W.; Price, G.J.; Grieser, F.; Ashokkumar, M. Synthesis of temperature responsive poly(*N*-isopropylacrylamide) using ultrasound irradiation. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 3178–3184.
39. Kim, Y.J.; Glass, T.E.; Lyle, G.D.; McGrath, J.E. Kinetic and mechanistic investigations of the formation of polyimides under homogeneous conditions. *Macromolecules* **1993**, *26*, 1344–1358.
40. Mark, H.F. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Synthesis of Polyimides*; John Wiley & Sons: New York, NY, USA, 2004; pp. 6275–6285.
41. Palacios, J.; Valverde, C. Microwave initiated emulsion polymerization of styrene: Reaction conditions. *New Polym. Mater.* **1996**, *5*, 93–101.
42. Chia, H.L.; Jacob, J.; Boey, F.Y.C. The microwave radiation effect on the polymerization of styrene. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **1996**, *34*, 2087–2094.
43. de la Hoz, A.; Diaz, A.; Moreno, A. Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 164–178.
44. Kuznetsov, A.A.; Tsegelskaya, A.Y.; Buzin, P.V.; Yablokova, M.Y.; Semenova, G.K. High temperature polyimide synthesis in “Active” medium: Reactivity leveling of the high and the low basic diamines. *High Perform Polym.* **2007**, *19*, 711–721.
45. Lu, H.; Zhou, J.; He, T. Diffusion-limited kinetics modeling of one-step polyimide formation. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *79*, 2052–2059.

46. Yilmaz, T.; Guclu, H.; Ozarlan, O.; Yildiz, E.; Kuyulu, A.; Ekinci, E.; Gungor, A. Kinetic investigations of formation of polyimides containing arylene sulfone ether linkages by potentiometric titration and their characterization. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **1997**, *35*, 2981–2990.
47. Perreux, L.; Loupy, A. A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium and mechanistic considerations. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 9199–9223.
48. Li, H.; Liao, L.; Liu, L. Kinetic investigation into the non-thermal microwave effect on the ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 411–416.

© 2011 by the authors; licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution license (<http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/>).