

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
Departamento de Química Orgánica I



TESIS DOCTORAL

**Nuevos polímeros térmicamente estables poliamidas-imida y  
poliesteres-imida aromáticos entrecruzables**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Felipe José Serna Arenas**

Madrid, 2015

FELIPE JOSE SERNA ARENAS

547  
SER



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5322349164

**NUEVOS POLIMEROS TERMICAMENTE ESTABLES  
POLIAMIDAS-IMIDA Y POLIESTERES-IMIDA  
AROMATICOS ENTRECruzABLES.**

Directores: Dr. José González de la Campa

Dr. Javier de Abajo González

Departamento de Química Orgánica

Facultad de Ciencias Químicas

Universidad Complutense de Madrid

1985

INSTITUTO DE PLASTICOS Y CAUCHO C. S. I. C.

Los trabajos correspondientes a esta Memoria han sido realizados en la U. E. I. de Química Macromolecular del Instituto de Plásticos y Caucho del Consejo Superior de Investigaciones Científicas bajo la dirección del Dr. José González de la Campa y el Dr. Javier de Abajo González a quienes expreso mi mas sincero agradecimiento.

Agradezco asimismo al C. S. I. C. la concesión de una Beca de Formación del Personal Investigador para la realización de esta Tesis.

Igualmente deseo expresar mi agradecimiento al Dr. José V. García Ramos del Instituto de Optica Daza de Valdés por la realización de los Espectros Raman y al Dr. Jesús Sanz del Instituto de Edafología y Biología Vegetal por la realización de los Espectros de RMN de estado sólido.

Y a todas aquellas personas que de alguna forma han prestado su ayuda y sin cuya colaboración no habría sido posible la realización de este trabajo.

Madrid, Febrero de 1.985.

INDICE

<u>INTRODUCCION</u>	1
<u>1.-SINTESIS Y CARACTERIZACION DE MONOMEROS Y POLIMEROS</u>	12
INTRODUCCION	13
PARTE EXPERIMENTAL	21
PRODUCTOS DE PARTIDA Y DISOLVENTES	21
MONOMEROS	24
COMPUESTOS MODELO	34
POLIMEROS	35
RESULTADOS Y DISCUSION	43
<u>2.-ESTUDIO CALORIMETRICO DIFERENCIAL (DSC)</u>	61
INTRODUCCION	62
PARTE EXPERIMENTAL	64
RESULTADOS Y DISCUSION	65
HOMOPOLIMEROS	65
Temperatura de Transición Vítrea (Tg)	65
Exotermas de Entrecruzamiento	70
Método Dinámico	70
Método Isotérmico	79
Cinética de Entrecruzamiento	83
COPOLIMEROS	84
Temperatura de Transición Vítrea (Tg)	84
Exotermas de Entrecruzamiento	88
FILMES ENTRECruzADOS	90
<u>3.-ENTRECruzAMIENTO DE LOS POLIMEROS</u>	92
INTRODUCCION	93
PARTE EXPERIMENTAL	96
RESULTADOS Y DISCUSION	99
HOMOPOLIMEROS	99
Espectroscopía Infrarroja	100

Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear	103
Espectroscopía RMN de $^{13}\text{C}$ en Estado Sólido	111
Espectroscopía Raman	114
Resistencia a la Tracción	116
COPOLIMEROS	116
Medidas de Hinchamiento	119
<b>4.-<u>ESTUDIOS TERMOGRAVIMETRICOS</u></b>	<b>124</b>
<b>INTRODUCCION</b>	<b>125</b>
<b>PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>131</b>
<b>RESULTADOS Y DISCUSION</b>	<b>132</b>
Poliamidas-imida	132
Poliésteres-imida	139
Copoliamidas-imida	141
<b><u>CONCLUSIONES</u></b>	<b>147</b>
<b><u>BIBLIOGRAFIA</u></b>	<b>151</b>

## INTRODUCCION

Las poliamidas y poliésteres aromáticos son familias de polímeros relativamente modernas, pero por sus excelentes propiedades como materiales de altas prestaciones han conocido un gran desarrollo y se han extendido a múltiples campos de aplicación en estos últimos diez años. Al mismo tiempo, han despertado un creciente interés en numerosos grupos de investigadores en todo el mundo, que, coincidiendo con el desarrollo tecnológico de los polímeros aromáticos como materiales, vienen dedicando sus esfuerzos a la mejora de los métodos de síntesis y a la explicación del excepcional comportamiento de estos polímeros a la luz de los modernos postulados de la Química y la Fisico-Química de las Macromoléculas. El descubrimiento de las poliamidas aromáticas fue una consecuencia lógica en la búsqueda de nuevas poliamidas con propiedades cada vez superiores. Hacia 1930 Carothers, pionero y gran impulsor de los polímeros lineales de condensación y de sus métodos de síntesis, preparó las primeras poliamidas alifáticas que darían lugar en los años de la segunda guerra mundial a una de las clases más conocidas de fibras sintéticas, los "nylons", que constituyeron en la década de los cuarenta una verdadera revolución tecnológica y abrieron la puerta al impresionante avance que en esos años tuvo la Química y la Tecnología de los polímeros de condensación (1-4).

Ya en la misma década de los cuarenta aparecieron poliamidas y poliésteres alifático-aromáticos o cicloalifáticos (5-8). Dado que la mayoría de las investigaciones se llevaban a cabo con fines industriales, en especial orientadas a la fabricación de fibras solo se dio importancia a las especies formadoras de fibras de buenas propiedades (9,10). Mientras en poliamidas se intentaban toda suerte de combinaciones con diaminas cicloalifáticas o alifático-aromáticas y diácidos aromáticos, en poliésteres se encontraban hacia 1950 las mejores condiciones para obtener polímeros de alto peso molecular sobre la base del ácido tereftálico y glicoles o dialcoholes cicloalifáticos, lo que dio origen a la aparición y rapidísimo desarrollo del polietilentereftalato (politereftalato de eti-

lenglicol), que es todavía hoy la base química de las mas conocidas fibras sintéticas de poliéster y de películas y granzas para inyección de termoplásticos de excelentes propiedades (11-13).

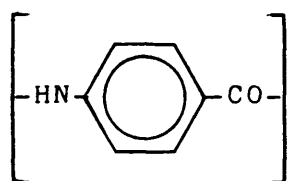
Estos pasos intermedios en la búsqueda de poliamidas y poliésteres con mejores propiedades culminaron a finales de los años cincuenta y principios de los sesenta con la aparición de las primeras especies de ambas familias totalmente aromáticas. Como ha sucedido con otros polímeros a lo largo de la Historia, los últimos pasos en la investigación para descubrir y explotar los métodos de síntesis adecuados se vieron favorecidos por el interés que se concentró en los polímeros totalmente aromáticos en esos años como potenciales materiales de alta temperatura que el rápido avance de la tecnología estaba demandando en los países mas industrializados (14,15). Por ello no sorprende que el mayor esfuerzo se llevara a cabo en USA y en la Unión Soviética, y las numerosas investigaciones en esta línea cristalizaron en un gran cúmulo de conocimientos que se hicieron públicos en la década de los sesenta concernientes principalmente a monómeros y métodos de polimerización que previamente se habían protegido con un gran número de patentes (16-18). Ello supuso la apertura de una línea de investigación de la que participan hoy numerosos países y cuyos frutos ya no son fácilmente resumibles puesto que los procedimientos puestos a punto en la síntesis de los poliésteres y poliamidas aromáticos han permitido preparar otras muchas familias de polímeros aromáticos y poliheterociclos que en conjunto han dado lugar a una nueva clase de materiales poliméricos del mayor interés científico y tecnológico y que se han agrupado bajo el nombre genérico de "Polímeros Térmicamente Estables". El término no es universalmente aceptado en tanto que no se ha adoptado una definición formal de los requisitos que ha de cumplir un polímero para ser considerado como estable térmicamente. Existen distintas definiciones mas o menos arbitrarias y en general se acepta que las poliamidas aromáticas son sin duda una de las familias mas importantes de en-

tre estos polímeros, mientras que los poliésteres aromáticos se pueden situar en el límite inferior entre los polímeros hoy descritos que satisfacen los requisitos exigidos a los polímeros térmicamente estables (19).

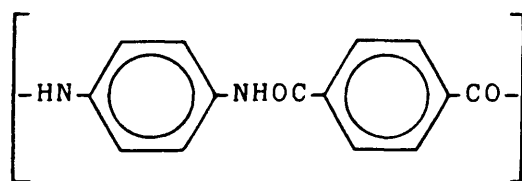
La diversificación de estructuras poliméricas y el avance de la Química en este campo ha dado lugar a un aumento de las aplicaciones de los poliésteres y poliamidas aromáticos y ha permitido la transformación de estos polímeros no solo en fibras de alta resistencia térmica y alto módulo mecánico, que ha sido la meta tradicionalmente perseguida, sino que hoy también se pueden utilizar como recubrimientos de alta temperatura en forma de esmaltados o de filmes aislantes (14,15), como membranas especiales para ósmosis inversa e hiperfiltración (20,21), o como productos para moldeo a alta temperatura (22).

Las especies mas estudiadas y que mayor interés han despertado han sido los polímeros derivados del ácido tereftálico y el ácido isoftálico. La estabilidad térmica de las unidades tereftaloílo e isoftaloílo está entre las mas altas, mientras que las unidades sustituidas en orto, de ácido ftálico, son mucho mas inestables. Por ello se han sintetizado politereftalatos, politereftalamidas, poliisofталatos y poliisofталamidas con una gran cantidad de restos aromáticos derivados de prácticamente todos los difenoles y diaminas aromáticos conocidos. Con ello ha habido una aportación de datos que ha permitido conocer, aunque sea en términos cualitativos, la contribución específica de cada resto aromático, y en especial de los restos isoftálico o tereftálico, a las propiedades generales del polímero. Así, ya se sabe que si bien la estabilidad térmica en términos de estabilidad de enlaces es semejante para restos 1,4-fenileno y 1,3-fenileno, las temperaturas de transición son siempre superiores para restos 1,4-fenileno. Ello es consecuencia de la mayor simetría de este resto frente al resto 1,3-fenileno lo que comporta una mayor capacidad de ordenación. Esta característica ha influido por ejemplo en un mayor esfuerzo tanto en poliamidas como en poliésteres con unidades

de tereftálico con vistas a potenciar al máximo las posibilidades de estos polímeros, llegándose a lo que se puede considerar el límite o el techo en estas investigaciones al haberse logrado en la pasada década fibras de poli-p-benzamida y poli-p-fenilentereftalamida, es decir, poliamidas de alto peso



Poli-p-benzamida



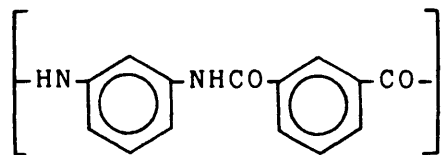
Poli-p-fenilentereftalamida

molecular en cadenas totalmente aromáticas y en una orientación "todo para". El extraordinario interés de estos polímeros se debe no solo a la posibilidad de ser hilados a fibras con resistencia y módulo mecánicos no alcanzados anteriormente con polímeros sintéticos, sino a que el esfuerzo realizado para resolver los problemas de su síntesis y transformación ha supuesto un inestimable avance para el conocimiento del peculiar comportamiento de los polímeros aromáticos en disolución y sus capacidades para dar lugar a cristales líquidos en medio de determinados disolventes (23-26). En poliésteres aromáticos, en los que su mayor tendencia a la cristalización no ha permitido hasta ahora encontrar un sistema en el que solubilizarlos, también se ha podido llegar a la preparación de estructuras lineales sustituidas "todo trans", pero su elevado punto de fusión y su insolubilidad no facilitan la transformación ni desde fundido ni desde disolución (27,28). Las soluciones alternativas han conducido a poliésteres aromáticos que en su composición química contienen restos de tereftalato y de isoftalato, o bien distintos restos de difenoles, y así, se han sintetizado y comercializado algunos poliésteres aromáticos con unidades de isopropilidendifenileno y/o m-fenileno y p-fenileno (18,22,29). La introducción de estos restos ha permitido disminuir la ordenación molecular e impedir la cristalización de los poliésteres aromáticos obtenidos y de esta forma, hacerlos mas solubles y disminuir su punto de fusión o

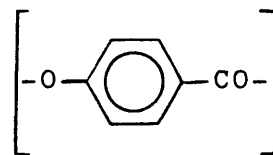
de reblandecimiento a temperaturas que permiten su transformación sin riesgos de degradación.

Al llegar aquí hemos de referirnos a los aspectos negativos que durante tanto tiempo impidieron el estudio y aplicación de los polímeros aromáticos. Hubo desde el principio un factor condicionante puesto que el elevadísimo punto de fusión de los polímeros totalmente aromáticos no solo no permitía pensar en su transformación de fundido sino que ni siquiera era posible sintetizarlos por los métodos tradicionales de los "nylons" y los poliésteres alifáticos o alifático-aromáticos, en masa, puesto que los diácidos y diaminas son susceptibles de fácil degradación por encima de su punto de fusión, y por otra parte no se puede sintetizar en masa un polímero que descompone antes de fundir. Una vez superada esta dificultad al haberse desarrollado los procedimientos de policondensación a baja temperatura, fundamentalmente por P. W. Morgan y V. V. Korshak (17,18), y obtenidos los polímeros con alto peso molecular ya se puso en evidencia que, mientras las poliamidas y poliésteres alifáticos podían ser solubilizados en disolventes orgánicos normales, los correspondientes polímeros aromáticos eran insolubles en la mayoría de los disolventes orgánicos por dos razones fundamentales: por la rigidez estructural de los restos aromáticos y por su tendencia a cristalizar, siendo estas características tanto más acusadas cuanto mayor es el porcentaje de uniones p-fenileno. Por ello, aunque siempre se aceptó que los polímeros "todo para" desarrollarían propiedades térmicas y mecánicas superiores, fueron los polímeros con restos m-fenileno los que se sintetizaron y estudiaron primero. Efectivamente todos los poliisoftalatos y poliisoftalamidas son solubles en disolventes polares apróticos o fuertemente ácidos pero a cambio ofrecen un menor nivel o balance de propiedades últimas. Por estas causas la poli-m-fenilenisoftalamida fue la única poliamida aromática estudiada y preparada a una gran escala hasta 1970 en que fue superada por las primeras fibras de poliamidas 1,4-sustituídas y es la razón de que todavía no se hayan encontrado los procedimientos para aplicar de una forma

razonablemente sencilla un poliéster aromático como el poli-p-hidroxibenzoato (poli-p-oxibenzoílo).



Poli-m-fenilenisoftalamida



Poli-p-hidroxibenzoato

Por todo ello son hoy del mayor interés todos los estudios orientados a ampliar el conocimiento en este campo y en particular todo intento de modificar por métodos químicos la estructura, y consiguientemente, las propiedades y aplicabilidad de las poliamidas y poliésteres aromáticos. De hecho, y a la vista de las dificultades que presentan estos polímeros a la hora de su transformación, desde que se describieron las primeras poliamidas y poliésteres aromáticos se intentó modificar su estructura química con el ánimo de mejorar sus aspectos negativos sin una pérdida grave de sus propiedades características. La copolimerización y la introducción de sustituyentes por distintos procedimientos han sido las dos vías generales mas utilizadas en estos intentos. A la hora de modificar químicamente una estructura polimérica se ofrecen dos alternativas: llevar a cabo la modificación mediante la acción de reactivos sobre el polímero ya sintetizado, o modificar la estructura original sencillamente preparando un nuevo polímero por modificación previa de la naturaleza química de los productos de partida o monómeros que se utilizaron en la síntesis del polímero original.

En polímeros poco solubles la posibilidad de reacción sobre el polímero está claramente limitada y se prefiere la segunda alternativa. No es de extrañar, por tanto, que la inmensa mayoría de las modificaciones químicas ensayadas con poliamidas y poliésteres aromáticos se hayan llevado a cabo mediante la utilización de monómeros modificados. En este sentido se puede considerar como tal modificación química la utilización de mo-

números difenileno con distintos grupos separando los dos anillos de benceno, como por ejemplo enlaces  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ , ó  $-\text{SO}_2-$ . De esta forma se ha conseguido romper la rigidez de las cadenas de poliamidas y poliésteres aromáticos permitiendo una mayor movilidad gracias a los enlaces con giro mas o menos libre introducidos en la espina dorsal polimérica (17,18,22,30-32).

Pero mas significativos son seguramente los cambios que se producen cuando la modificación se hace mediante la introducción de sustituyentes. Estos sustituyentes pueden "anclarse" en átomos de la cadena principal o sencillamente en alguna de las posiciones de los anillos de benceno (33). En particular en poliamidas aromáticas estos cambios estructurales han sido muy frecuentes y el fin perseguido en la mayoría de los casos ha sido mejorar la solubilidad de las poliamidas originales, rebajar la temperatura de transición o introducir un grupo que mejore el comportamiento de las poliamidas aromáticas respecto a una propiedad muy específica, como puede ser el caso de la introducción de halógenos para mejorar la resistencia a la llama (34) o el anclaje de grupos iónicos para aumentar la hidrofilia de las membranas de poliamida (21). Una modificación que se ha intentado en numerosas ocasiones con poliamidas aromáticas ha sido la sustitución del hidrógeno amídico por un resto alquílico; con ello se reduce drásticamente la posibilidad de interacciones entre cadenas a través de puentes de hidrógeno y en consecuencia aumentan tanto la solubilidad como la facilidad de manejo (8,35,36).

Como norma general, sin embargo, los resultados hasta ahora obtenidos con las modificaciones no han dado lugar a una mejora en el balance de propiedades de los polímeros nuevos con respecto a los polímeros totalmente aromáticos. Se ha comprobado que la introducción de sustituyentes y la incorporación de grupos con enlaces alifáticos en la cadena principal mejoran ciertamente la manejabilidad del polímero y permiten un mas fácil estudio de sus propiedades, pero a cambio se produce

una disminución muy considerable de sus propiedades térmicas e incluso de sus propiedades mecánicas, con lo cual muy pocas modificaciones químicas sobre poliésteres y poliamidas aromáticos pueden considerarse como una aportación de gran interés desde el punto de vista práctico (34,37).

Con estos antecedentes y a la luz de los resultados propios que han precedido a este trabajo (38,39), hemos planteado el programa de modificación de estructuras de poliamidas y poliésteres aromáticos yendo mas allá de las etapas normales de síntesis y caracterización de polímeros no sintetizados anteriormente. Hemos tratado de dar soluciones a los problemas de estabilidad térmica de polímeros aromáticos modificados eligiendo sustituyentes que posean una estabilidad térmica alta y que puedan ser "anclados" a la cadena polimérica a través de enlaces de alta energía de disociación. Y además se ha introducido un nuevo concepto en la modificación química por introducción de sustituyentes como es la posibilidad de entrecruzar por tratamiento térmico los polímeros modificados gracias a la presencia de enlaces insaturados en los grupos modificadores.

Los grupos elegidos como sustituyentes laterales son imidas cíclicas, que como es bien sabido constituyen la base de la familia de polímeros térmicamente estables mas importante y que mayor difusión ha alcanzado en nuestros días (40). Tanto las poliimidas aromáticas como las poliimidas de adición (polimaleimidas y polinadimidas) han sido ampliamente estudiadas (14,15,19) y la presencia de estos ciclos en nuestras poliamidas y poliésteres son una garantía de que las propiedades térmicas de los polímeros originales no se verán seriamente mermadas.

Al utilizar ciclos imida capaces de entrecruzar adoptamos las ideas de una de las líneas mas actuales de investigación en polímeros térmicamente estables. Tradicionalmente los polímeros muy aromáticos con gran densidad de anillos de benceno enlazados mediante funciones químicas de alta energía de diso-

ción o mediante heterociclos poseen excelentes propiedades térmicas y gran estabilidad merced a la deslocalización electrónica y la aromaticidad que se desarrolla a lo largo de las cadenas lineales, es decir, merced a la propia rigidez y fuerza de sus enlaces. Pero en los últimos años se viene observando que un recurso para mejorar aún sus propiedades, y ampliar sus campos de actuación y sus intervalos de utilización como materiales estructurales de altas prestaciones, está siendo la aplicación de los viejos conceptos empleados en los polímeros "termoestables" o "termoendurecibles". Y así, hoy existen ya poliimidias, poliquinoxalinas o polisulfonas entrecruzables. Generalmente el entrecruzamiento se produce mediante grupos activos incorporados en los extremos de cadena de polímeros de bajo peso molecular y el proceso de curado se lleva a efecto por vía térmica, con grandes ventajas sobre los antiguos procedimientos de entrecruzamiento (41).

En nuestro caso con el fin de facilitar el estudio de los polímeros finales se ha desarrollado el trabajo como modificación de poliisofalamidas y poliisofalatos, que como ya se ha dicho anteriormente no presentan problemas de solubilidad tan extremos como las politereftalamidas y los politereftalatos aromáticos, mucho mas rígidos e insolubles. Además, las poliisofalamidas y poliisofalatos objeto de nuestro estudio van a ser polímeros de alto peso molecular, con la particularidad de que los grupos imida laterales incorporados inicialmente a la molécula del monómero isoftaloílo quedarán como sustituyentes laterales en cada unidad estructural. Con ello se puede considerar que los polímeros finales serán poliamidas-imida y poliésteres-imida y constituyen dos nuevas familias de polímeros que vendrán a sumarse a los anteriormente aportados por nuestro laboratorio del IPC a la ya amplia gama de polímeros descritos y estudiados en este campo.

El programa desarrollado en la parte experimental ha sido el siguiente:

- Preparación, purificación e identificación de monómeros y modelos moleculares.
- Síntesis de poliamidas-imida y poliésteres-imida por policondensación a baja temperatura y por vía interfacial.
- Caracterización de los polímeros obtenidos por técnicas espectroscópicas y otras técnicas usuales en Química Macromolecular.
- Estudios de calorimetría diferencial de modelos y polímeros.
- Entrecruzamiento de los polímeros. Estudio de su efecto en las propiedades generales de los polímeros.
- Análisis termogravimétrico de modelos, polímeros lineales y entrecruzados.

Con el fin de exponer racionalmente los resultados y su discusión, la memoria se ha dividido en cuatro capítulos: En el primero se han expuesto y discutido todas las experiencias realizadas para la síntesis y caracterización de monómeros y polímeros, y en los otros tres, dedicados a calorimetría, reacciones de entrecruzamiento y termogravimetría, se estudian los aspectos mas sobresalientes de las propiedades y particular comportamiento de los nuevos polímeros, con especial énfasis en sus propiedades térmicas y en el efecto del entrecruzamiento sobre las propiedades generales, cubriendo así los objetivos finales de este trabajo.

CAPITULO 1

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE MONOMEROS Y POLIMEROS

## INTRODUCCION

Las poliamidas y poliésteres objeto de este trabajo son polímeros de condensación típicos que se sintetizan a partir de monómeros difuncionales por una reacción de polimerización por pasos.

Los polímeros de condensación se vienen sintetizando por tres procedimientos tradicionales:

- Policondensación en fundido.
- Policondensación en disolución.
- Policondensación interfacial.

Otras dos posibles vías de síntesis son, asimismo, la policondensación en emulsión y la policondensación en estado sólido, aunque estos procedimientos no son tan comunmente utilizados.

La policondensación en fundido es el método mas utilizado a escala industrial para la obtención de gran cantidad de productos poliméricos de enorme interés tales como los nylons, politereftalatos, resinas de poliéster, etc. Este método puede utilizarse siempre que los monómeros de partida posean puntos de fusión no excesivamente elevados y no descompongan fácilmente en fundido. En nuestro caso es imposible utilizar este procedimiento por dos razones: En primer lugar debido a que se utilizan monómeros de punto de fusión muy elevado (mayor de 300°C) y en segundo lugar debido a la existencia de dobles enlaces en los grupos laterales que sufrirían una polimerización pirolítica (42-44) obteniéndose directamente un polímero entrecruzado, infusible e insoluble.

La policondensación en disolución es un procedimiento que se ha venido utilizando siempre que, por la naturaleza de los

monómeros de partida o del polímero final, no fuese posible la policondensación en fundido. Este es en particular el caso de los poliésteres y poliamidas aromáticas, y en general el caso de todos los polímeros térmicamente estables, que poseen temperaturas de fusión extremadamente altas, muy próximas a las temperaturas de degradación, por lo que no es posible sintetizarlos en fundido (24,37).

El método utilizado en la síntesis de las poliamidas-imida objeto de este estudio ha sido por tanto la policondensación en disolución. La utilización de un disolvente cambia algunos aspectos fundamentales de la reacción de policondensación pero probablemente la mayor influencia del disolvente se manifiesta en el grado de asociación con las especies químicas presentes, monómeros o polímeros, jugando indiscutiblemente estos efectos un papel fundamental en el peso molecular del polímero final, e incluso en la distribución de pesos moleculares (45).

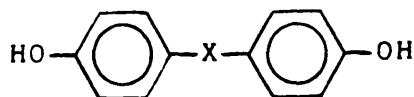
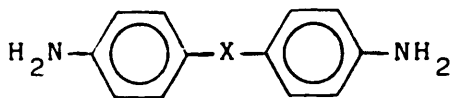
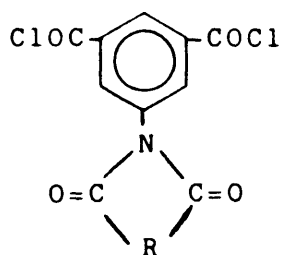
La reacción orgánica base de la policondensación debe tener un rendimiento elevado. Este condicionamiento resulta ser imprescindible si tenemos en cuenta las relaciones que gobiernan los procesos de policondensación y que Carothers dedujo ya al comienzo de la era de los polímeros (3). Es muy importante también que la reacción se produzca únicamente para obtener polímero y que no se consuman monómeros en reacciones secundarias que serían muy perjudiciales para el rendimiento de la reacción (46). Para que el rendimiento sea elevado y no se produzcan reacciones secundarias es necesaria la perfecta equivalencia de grupos funcionales, lo cual implica una perfecta estequiometría y una gran pureza de los monómeros. Igualmente debe asegurarse la ausencia de reacciones de descomposición u otro tipo de reacciones tales como reacción con el disolvente, formación de ciclos, etc., que puedan consumir monómero y consecuentemente romper el equilibrio estequiométrico (46).

La reacción de condensación entre un cloruro de ácido y una

amina (reacción de Schotten-Baumann (47)) es una reacción que se produce con elevado rendimiento en diferentes condiciones.

El primer requisito que debe cumplir un disolvente para dar lugar a la formación de un polímero de alto peso molecular es ser capaz de disolver al polímero hasta que se complete la reacción; de otra forma, el polímero precipita al alcanzar un peso molecular determinado paralizándose la etapa de propagación y el crecimiento de la cadena (25,46,48,49). Por otra parte, de todas las características físicas del propio disolvente, parece que es la polaridad la que mas influye en la marcha de la reacción. La constante dieléctrica, como medida de la polaridad se puede relacionar con el rendimiento y el peso molecular en reacciones de policondensación, llegándose a la conclusión que una alta constante dieléctrica del medio da lugar a una aceleración de las reacciones heterolíticas en las que se produce la sustitución de al menos un hidrógeno, como es el caso particular de las reacciones de adición-eliminación a un grupo carbonilo en las que intervienen diaminas o dialcoholes y dicloruros de ácido como productos de partida para poliamidas y poliésteres (48,50-52).

Los monómeros que hemos utilizado en este trabajo son de estructura aromática y sus grupos funcionales son cloruros de ácido, aminas y fenoles de fórmula general:



Corresponden por tanto a los típicos monómeros que han de ser policondensados por procedimientos a baja temperatura, en principio en disolución o eventualmente por vía interfacial.

Como apuntábamos al principio, la policondensación en disolución es el procedimiento casi universalmente utilizado en la síntesis de polímeros de alta estabilidad térmica habiendo adquirido una gran importancia práctica en los últimos años (53-59). Estos trabajos han permitido determinar la influencia de los distintos factores que condicionan la buena marcha de la policondensación en disolución, en especial a baja temperatura (60-66). Así, se puede saber que tipo de disolvente es el más adecuado en función de la naturaleza de los monómeros, solo con los datos de constante dieléctrica y basicidad (67-69), o como influye la concentración de los reactivos en el peso molecular de los polímeros (70-73), o en que forma deben ser introducidos los monómeros para alcanzar el mayor rendimiento (65,73,74). También se ha estudiado con detalle la mejor forma de eliminar los productos secundarios (17,75-77), normalmente ácido clorhídrico, y de esta forma es posible utilizar con toda garantía una serie de aceptores eficaces (64,78-80), e incluso llevar a cabo la reacción en medio de un disolvente básico que actúe a la vez como aceptor del ácido que se desprende (17).

En nuestro caso particular de poliamidas-imida a partir de dicloruros de ácido y diaminas, hay un gran conocimiento acumulado por la gran importancia práctica de este campo, directamente relacionado con las fibras aromáticas térmicamente estables de alto módulo y autoextinguibles (23,81). La especial estructura química de los dicloruros de ácido-imida que se utilizan en nuestro trabajo no implica en absoluto una restricción en cuanto al uso de estas técnicas estudiadas normalmente para especies químicas más sencillas.

En cuanto al disolvente, existían varias opciones para su elección, e incluso hubiera sido posible utilizar mezclas de disolventes (82,83). Sin embargo, en base a nuestra propia experiencia y de acuerdo con los resultados de numerosos autores (24,31,84-87), se eligió la N,N-dimetilacetamida, un disolvente suficientemente sancionado como óptimo para este

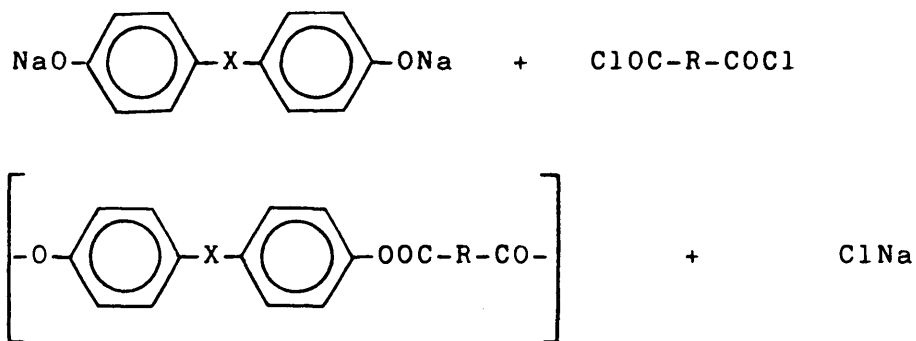
tipo de policondensaciones. La N,N-dimetilacetamida disuelve sin dificultad todos los monómeros utilizados en este trabajo así como los polímeros resultantes, es fácilmente asequible, se puede purificar por métodos sencillos (88) y por su elevada constante dieléctrica, 37,78 a 25°C (89), cabe esperar que favorezca las reacciones implicadas en el mecanismo de amidación que en nuestro caso darán lugar al polímero. La elevada constante dieléctrica favorece la disociación del nucleófilo y estimula la formación de las especies mas o menos ionizadas que entran en la formación de los intermedios. Por otra parte, la N,N-dimetilacetamida tiene un carácter ligeramente básico lo que permite llevar a cabo la reacción de polimerización sin necesidad de aceptor de ácido y con buen rendimiento en la mayoría de los casos, gracias a que el ácido clorhídrico que se desprende en la reacción se asocia inmediatamente con el gran exceso de moléculas del disolvente (24).

Sin embargo, contrariamente a lo que sucede en el caso de las poliamidas, la técnica de policondensación en disolución no es tan satisfactoria en el caso de los poliésteres aromáticos. Se recurrió por tanto a la policondensación interfacial que habitualmente conduce a muy buenos resultados en la síntesis de poliésteres (17,90-96).

La polimerización interfacial es un procedimiento de síntesis de polímeros de condensación cuyo fundamento es la reacción que tiene lugar entre dos especies monoméricas en la interfase de dos disolventes no miscibles. Los reactivos se disuelven separadamente en el respectivo disolvente antes de la reacción. Como norma se puede decir que uno de los disolventes es agua y el otro un disolvente que no reacciona con los monómeros y que no es miscible con el agua. Como la reacción se produce en la interfase de los dos disolventes el sistema se agita vigorosamente con el fin de aumentar al máximo la superficie de contacto.

La preparación de poliésteres por vía interfacial procede a

través de la reacción de un dicloruro de ácido con un bisfenol a través de su ión activo bisfenolato:



En la fase acuosa se encuentra disuelto el bisfenolato, y en la fase orgánica el dicloruro de ácido.

Para que un polímero determinado pueda ser obtenido por policondensación interfacial es preciso que la reacción principal, mediante la cual reaccionan los grupos activos, sea muy rápida. La polimerización interfacial está gobernada principalmente por un mecanismo de difusión (97-99). Este mecanismo de difusión es el que controla el desplazamiento de los monómeros hacia la zona de reacción y los factores que afectan esta difusión son los responsables realmente de la marcha de la reacción. Se deduce de todo ello que puede ser muy difícil el control de esta técnica de polimerización en la que intervienen parámetros tan importantes como:

- El equilibrio químico en la interfase.
- La orientación que adoptan las moléculas que entran a reaccionar y la orientación molecular de las primeras capas de polímero que se van formando.
- La velocidad de difusión a través de la interfase.
- La existencia de una diferencia de potencial en la interfase.

Todos ellos son factores que afectan drásticamente al proceso, y propios únicamente de este tipo de polimerización, puesto que no existen por ejemplo en la polimerización en masa o en la de disolución.

Paradójicamente, en la polimerización interfacial normalmente no son válidos los supuestos que han de cumplirse en toda polimerización por pasos en lo que se refiere a estequiometría (96). Las ecuaciones deducidas por Carothers (3) y desarrolladas posteriormente por Flory (100) no se pueden aplicar directamente a un procedimiento de polimerización en el que la velocidad de polimerización necesariamente ha de ser muy alta y muy superior a la velocidad de difusión, que es realmente el fenómeno que gobierna el proceso. Así, observamos que en policondensación interfacial el peso molecular máximo no se obtiene generalmente para la relación equimolecular de monómeros. El hecho de que para cada par de monómeros la relación de concentraciones correspondientes al peso molecular máximo sea constante, es la mejor prueba en favor del mecanismo de difusión.

Son variables características de este proceso: la temperatura, el tiempo de reacción, la velocidad de mezclado de los productos y la velocidad de agitación, y la naturaleza del disolvente (17). La naturaleza del disolvente afecta a varios parámetros químicos y físicos del proceso, siendo al mismo tiempo muy difícil establecer relaciones de uno a otro disolvente. Constantes del disolvente como pueden ser su constante dieléctrica, viscosidad, tensión superficial, densidad y muy especialmente su poder de disolución con respecto al polímero, juegan un papel importante, siendo este último factor el criterio de mas peso a la hora de la elección.

El disolvente orgánico se elige de forma que sea un disolvente o cuasidisolvente del polímero que se va formar (96). Los mas usados son disolventes orgánicos clorados como cloroformo, diclorometano, 1,2-dicloroetano, clorobenceno etc. Estos disolventes son inmiscibles con el agua, fácilmente purificables y no intervienen en la reacción de polimerización.

La ventaja de utilizar disolventes que mantengan disuelto

al polímero se debe a la mayor facilidad de agitación de la mezcla de polimerización y a que estando disuelto continúa el contacto con el cloruro de ácido y el fenolato (101) y la reacción prosigue.

Para facilitar el proceso de policondensación interfacial se añaden también al sistema sustancias detergentes y acelerantes (91-93,96). Estos compuestos influyen sobre las condiciones físicas en las que se produce la reacción mejorando los resultados finales. La adición de detergentes a una poliesterificación interfacial aumenta la viscosidad del producto obtenido. El efecto se debe a la mejora en la facilidad de agitación incrementando el área interfacial y consecuentemente el contacto entre los reactivos. Los detergentes son particularmente útiles cuando el poliéster precipita rápidamente o forma un producto gomoso que se pega al vaso de reacción.

Existen gran número de bases orgánicas y sus sales que se han utilizado como acelerantes en policondensación interfacial (91-93,96). Los acelerantes pueden añadirse a la fase acuosa, antes de que comience la polimerización o un poco después. El catión del acelerador es presumiblemente el agente efectivo; forma un complejo con el fenóxido que es mas soluble en la fase orgánica que el fenóxido propiamente dicho (91-93). Así se mejora el contacto con el cloruro de ácido y la velocidad de polimerización aumenta. El subproducto en forma de sal se extrae por la fase acuosa y el catión se libera de nuevo para continuar el ciclo. En la literatura existen gran cantidad de trabajos en los que se utilizan estos agentes para mejorar la reacción (91-93). Los mas utilizados son sales de amonio cuaternario, de arsénico cuaternario o de fósforo.

## PARTE EXPERIMENTAL

### PRODUCTOS DE PARTIDA Y DISOLVENTES

#### Cloruro de tionilo

El producto comercial se purificó por destilación sobre aceite de linaza inmediatamente antes de ser utilizado, obteniéndose un líquido incoloro o ligeramente amarillo.

#### N,N-Dimetilacetamida

El disolvente de la policondensación a baja temperatura se purificó destilándolo a presión reducida dos veces, sobre pentóxido de fósforo. Se almacenó posteriormente sobre tamices moleculares de 4 Å, durante un tiempo no superior a una semana.

#### Clorobenceno

El producto comercial se lavó repetidamente con ácido sulfúrico hasta que éste apareció incoloro, se lavó después con agua y finalmente con una disolución diluida de bicarbonato potásico. Se secó sobre cloruro cálcico y se destiló a través de una columna Vigreux recogiendo la fracción central.

El resto de los disolventes utilizados se purificó por destilación siguiendo los métodos tradicionales.

#### Acido 5-Nitroisoftálico

Se utilizó el producto comercial directamente sin purificación previa.

## Anhidridos

Los anhidridos utilizados fueron: anhídrido maléico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido ftálico y anhídrido náutico (anhídrido biciclo(2,2,1)hept-5-eno-2,3-dicarboxílico).

Figura 1-1.

Se comprobó por espectroscopía la riqueza en anhídrido y en los casos en los que era baja se procedió a la ciclación del mismo mediante reflujo en anhídrido acético.

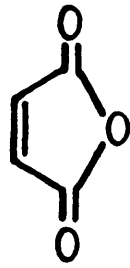
## Acido 5-Aminoisoftálico

En un matraz de 3 l con agitación magnética se disuelven 500 g de ácido 5-nitroisoftálico comercial en 2.500 ml de solución 6 N de hidróxido amónico. Una vez disueltos se enfría el matraz con un baño de hielo y se hace pasar una corriente de ácido sulfhídrico durante 10 horas, cuidando de que la temperatura no sobrepase los 50°C.

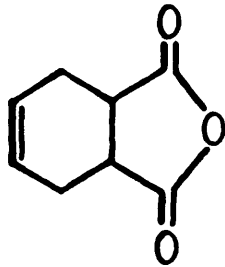
La solución que al principio es de color amarillo claro, va oscureciendo paulatinamente hasta llegar a marrón oscuro. A continuación, se sumerge el matraz en un baño de agua a 100°C para eliminar el exceso de ácido sulfhídrico y amoníaco, agitando hasta que no se aprecie olor. Aparece entonces una gran cantidad de precipitado amarillo de azufre. La disolución se filtra en caliente y al filtrado se le añade ácido acético glacial hasta pH ácido. Se obtiene entonces un precipitado amarillo pálido que se filtra, se lava con agua fría y se seca a vacío.

El producto se recristaliza de agua, obteniéndose un rendimiento del 93 %.

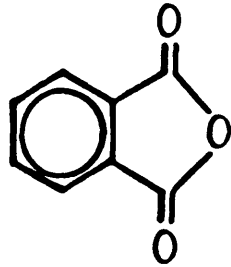
Punto de Fusión: 344°C (obtenido por DSC).



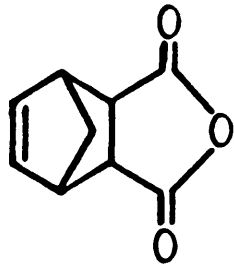
Anhidrido Maleico



.. Tetrahidroftálico



.. Ftálico



.. Nádico

FIGURA 1-1. Anhidridos utilizados en la síntesis de los diácidos-imida.

Análisis Elemental:  $C_8H_7NO_4$

Calculado: C= 53,04 %    H= 3,90 %    N= 7,73 %

Obtenido : C= 52,75 %    H= 3,87 %    N= 7,48 %

Análisis Espectroscópico.

I.R. ( $cm^{-1}$ ) : 3490,3400 ( $\nu_{N-H}$ ); 1720 ( $\nu_{C=O}$ ); 1600,1430 ( $\nu_{aromático}$ ); 1290 ( $\nu_{C-O}$ ); 760,700 (sustitución aromática).

$^1H$  RMN (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  ppm: 6,9 (s) 2H ( $-NH_2$ ); 7,3 (d) 2H (aromáticos en orto con respecto al grupo amino); 7,7 (t) 1H (aromático en para con respecto al grupo amino).

## MONOMEROS

### Acido Isoftálico

El producto comercial se recristalizó de agua destilada.

### Síntesis de Diácidos-imida

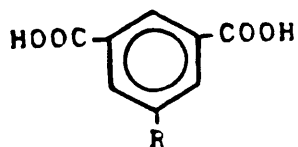
Todos los diácidos-imida se sintetizaron siguiendo el mismo procedimiento experimental que se describe a continuación para el caso del ácido 5-nadimidoisoftálico.

### Acido 5-Nadimidoisoftálico (Procedimiento General)

En un matraz de 2 l con agitación mecánica central y refrigerante de reflujo se disuelven 39,85 g (0,22 moles) de ácido 5-aminoisoftálico y 36,12 g (0,22 moles) de anhídrido nádic en 1 l de ácido acético. La disolución se calienta a reflujo durante 5 horas, observándose la aparición de un precipitado blanco al cabo de 2 horas de reacción. A continuación se deja enfriar la masa de reacción a temperatura ambiente, con lo que

TABLA 1-1

Caracterización de los diácidos-imida utilizados en la síntesis de poliamidas-imida y poliésteres-imida.



R	Rendimiento	P. Fusión	Análisis Elemental	
			Calculado	Hallado
	85 %	408°C	C= 61,74 % H= 2,92 % N= 4,50 %	61,13 % 2,79 % 4,43 %
<p>ftalimida</p>	88 %		C= 55,18 % H= 2,71 % N= 5,36 %	54,97 % 2,63 % 5,30 %
<p>Maleimida</p>	87 %		C= 60,95 % H= 4,16 % N= 4,44 %	60,86 % 4,03 % 4,34 %
<p>Tetrahydroftalimida</p>	87 %		C= 62,38 % H= 4,01 % N= 4,28 %	61,68 % 3,97 % 3,99 %
<p>Nadimida</p>				

aumenta la cantidad de precipitado, se filtra, se lava varias veces con agua y se seca 12 horas en una estufa de aire circulante a 60°C y 24 horas a vacío en un desecador sobre pentóxido de fósforo.

Se recristaliza de Etanol/Agua (1:1) obteniéndose un rendimiento del 87 %.

No tiene punto de fusión definido y polimeriza antes de fundir.

Análisis Elemental:  $C_{17}H_{13}NO_6$

Calculado: C= 62,38 %    H= 4,01 %    N= 4,28 %

Obtenido : C= 62,78 %    H= 3,98 %    N= 4,63 %

Análisis Espectroscópico.

I.R.( $cm^{-1}$ ): 3500-2500 (  $\nu_{O-H}$  asociado); 1770 (  $\nu_{C=O}$  imida); 1730-1690 (  $\nu_{C=O}$  imida y ácido); 1600,1420 (  $\nu_{aromático}$ ); 1290 (  $\nu_{C-O}$  ); 760,700 (sustitución aromática).

$^1H$  RMN (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  ppm: 1,6 (s) 2H (- $CH_2$ -, puente); 3,3 (2d) 2H (>CH-); 3,5 (2d) 2H (>CH-); 6,25 (2d) 2H (doble enlace); 7,85 (2d) 2H (aromáticos en orto con respecto al N); 8,4 (t) 1H (aromático en para con respecto al N). Figura 1-2.

En la Tabla 1-I se muestran los resultados para todos los diácidos-imida sintetizados.

#### Síntesis de Dicloruros de Acido

Todos los dicloruros de ácido se sintetizaron siguiendo el mismo procedimiento experimental que se describe a continuación para el caso del cloruro del ácido 5-nadimidoisoftálico.

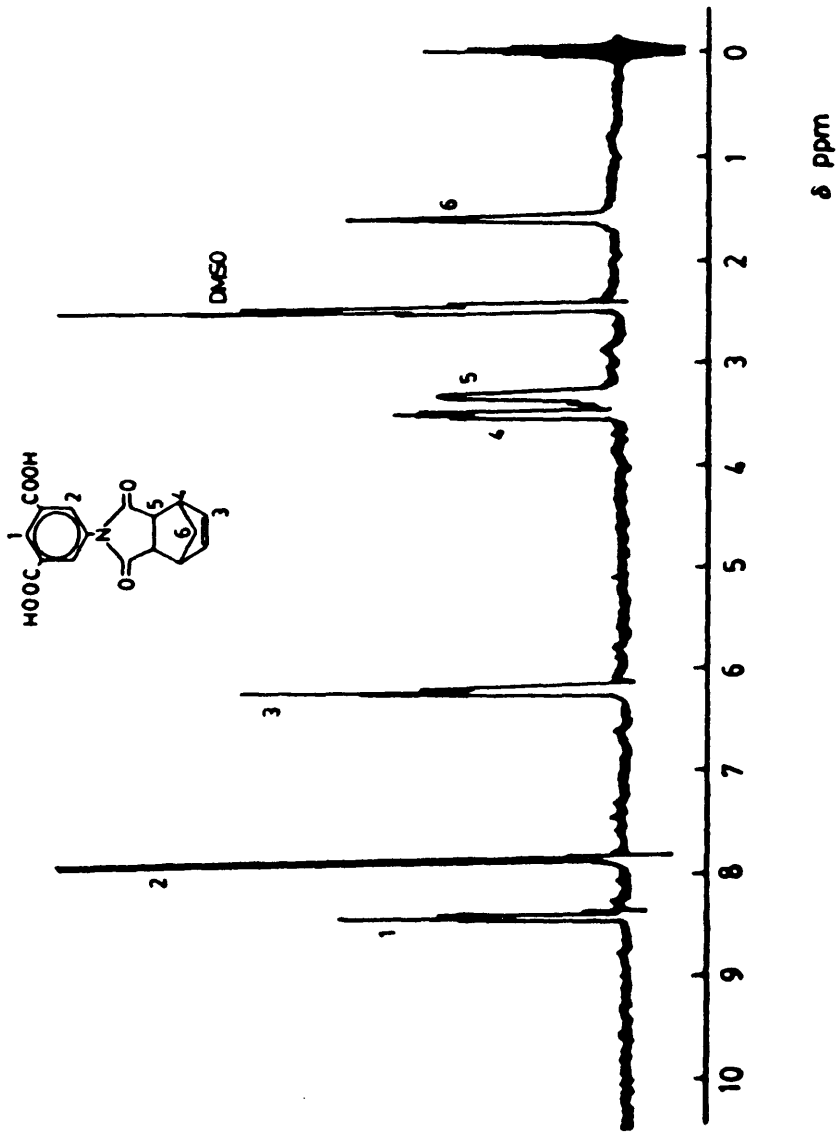


FIGURA 1-2. Espectro de <sup>1</sup>H RMN del ácido 5-nadimidoisofáltico.  
Disolvente DMSO-d6

## Cloruro de 5-Nadimidoisoftaloflo (Procedimiento General)

En un matraz de 1 l se ponen 40,0 g (0,12 moles) de ácido 5-nadimidoisoftálico, 90 ml (1,2 moles) de cloruro de tionilo recién destilado, 250 ml de tolueno seco y destilado y 3 gotas de N,N-dimetilformamida. Se pone el sistema a reflujo hasta la total disolución del diácido (3 horas) y se continúa durante una hora adicional para asegurar el máximo rendimiento. Se elimina el cloruro de tionilo y el tolueno hasta la mitad mediante vacío de trompa y se añaden nuevamente 125 ml de tolueno seco. Se elimina nuevamente el disolvente hasta la mitad para eliminar al máximo el cloruro de tionilo. A continuación se deja enfriar, observándose la aparición de un copioso precipitado blanco, el cual se filtra y se recristaliza dos veces de n-heptano seco y bidestilado. Se obtiene un rendimiento del 73 %.

Punto de fusión: 164°C.

Análisis Elemental:  $C_{17}H_{11}Cl_2NO_4$

Calculado: C= 56,04 %    H= 3,02 %    N= 3,84 %    Cl= 19,50 %

Obtenido : C= 55,79 %    H= 3,01 %    N= 3,73 %    Cl= 19,84 %

Análisis Espectroscópico.

I.R.( $cm^{-1}$ ): 3100 ( $\nu_{CH}$  insaturados); 3000-2870 ( $\nu_{CH}$  saturados); 1760 ( $\nu_{C=O}$  cloruro de ácido); 1710 ( $\nu_{C=O}$  imida); 1600,1450 (aromáticos)

$^1H$  RMN ( $CCl_3D$ )  $\delta$  ppm: 1,7 (d) 1H ; 1,9 (d) 1H ( $-CH_2-$ , puente); 3,6 (s) 4H ( $\rangle CH-$ ); 6,3 (s) 2H (doble enlace); 8,3 (d) 2H (aromáticos en orto con respecto al N); 8,8 (t) 1H (aromático en para con respecto al N). Figura 1-3.

Puede observarse que el comportamiento del ciclo norborneno es completamente distinto en  $^1H$  RMN para el caso del ácido

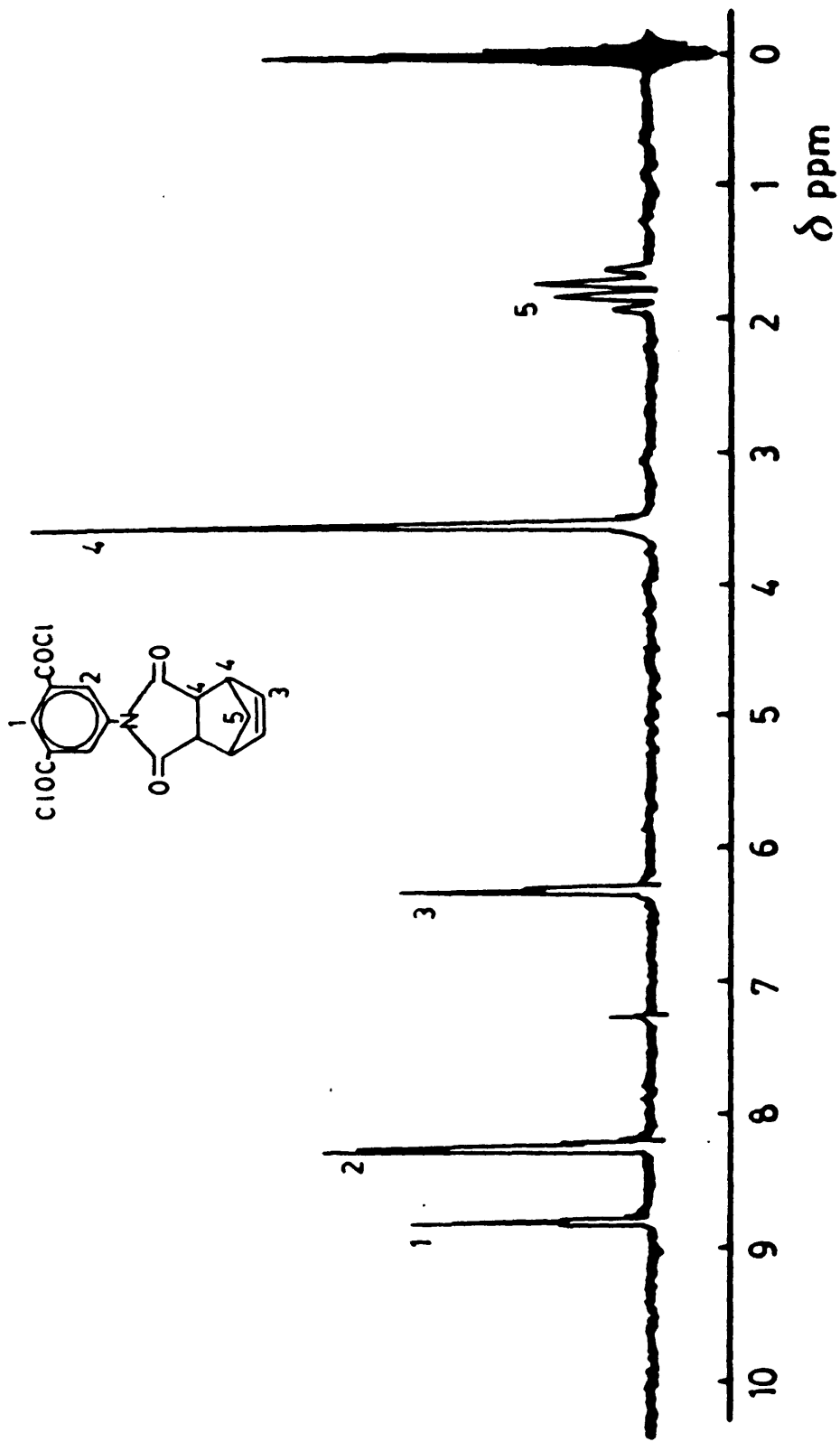


FIGURA 1-3. Espectro de <sup>1</sup>H RMN del cloruro de 5-nadimidoisofthaloylo.  
Disolvente Cl<sub>3</sub>CD.

5-nadimidoisoftálico y en el de su correspondiente dicloruro. Estas diferencias deben ser atribuidas únicamente a efectos del disolvente y no a modificaciones en la estructura química, como se verá posteriormente en el apartado dedicado a los poliésteres.

Los demás dicloruros de ácido se sintetizaron siguiendo el mismo procedimiento experimental, pero no precipitaron al enfriar. Por ello fue necesario eliminar el tolueno y el cloruro de tionilo en un 75 % y precipitar el dicloruro por adición de la disolución concentrada sobre n-heptano. Es conveniente no concentrar en exceso la disolución de los cloruros de ácido para evitar procesos de polimerización y resinificación que disminuyen sustancialmente el rendimiento, muy especialmente en el caso del cloruro del ácido 5-maleimidoisoftálico. En la Tabla 1-II se muestran los resultados para todos los diácidos-imida obtenidos.

#### Bis(4-aminofenil)metano (DDM)

El producto comercial se recrystaliza de agua (10 g por litro de agua) en atmósfera de nitrógeno.

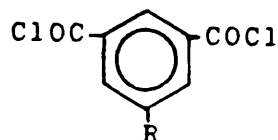
#### 2,2-Bis(4-aminofenil)propano (DDP)

El producto se sintetizó de acuerdo con un procedimiento previamente descrito (102).

Para ello, se disuelven 53,0 g (0,42 moles) de clorhidrato de anilina en la mínima cantidad posible de agua y se introduce la disolución en un reactor de acero. Se añaden 7,92 g (0,14 moles) de acetona (relación clorhidrato de anilina/acetona = 3/1). Se cierra herméticamente el reactor y se calienta a 150°C con objeto de aumentar la presión en el interior del reactor. Se mantiene durante 6 horas agitando continuamente mediante un agitador magnético. Se deja enfriar el reactor y se añade una disolución acuosa de hidróxido sódico al 5 % has-

**TABLA 1-II**

Caracterización de los dicloruros de ácidos-imida utilizados en la síntesis de poliamidas-imida y poliésteres-imida.



R	Rendimiento	P. Fusión	Análisis Elemental	
			Calculado	Hallado
-----	85 %	43°C	C= 47,33 % H= 1,99 % Cl= 34,92 %	47,01 % 1,89 % 35,15 %
	95 %	176°C	C= 55,20 % H= 2,03 % N= 4,02 % Cl= 20,37 %	54,87 % 1,98 % 3,89 % 20,80 %
	71 %	96°C	C= 48,35 % H= 1,69 % N= 4,70 % Cl= 23,79 %	47,86 % 1,61 % 4,46 % 24,01 %
	70 %	112°C	C= 54,56 % H= 3,15 % N= 3,90 % Cl= 20,13 %	54,16 % 3,10 % 3,90 % 20,31 %
	72 %	164°C	C= 56,04 % H= 3,05 % N= 3,85 % Cl= 19,47 %	55,79 % 3,01 % 3,73 % 19,84 %

ta alcanzar pH básico. A continuación se elimina el exceso de anilina mediante destilación por arrastre de vapor. El producto, que no destila, se recristaliza de agua en ausencia de oxígeno obteniéndose 7,1 g de escamas blancas que se oxidan con facilidad en presencia de aire. Se obtuvo un rendimiento del 23 %.

Punto de fusión: 133°C (Literatura 132°C) (102).

Análisis Elemental:  $C_{15}H_{18}N_2$

Calculado: C= 79,59 %    H= 8,03 %    N= 12,38 %

Obtenido : C= 79,47 %    H= 8,02 %    N= 12,35 %

Análisis Espectroscópico

I.R. ( $cm^{-1}$ ): 3450,3370 ( $\nu_{N-H}$ ); 2975 ( $\nu_{C-H}$ ); 1620,1510 ( $\nu$  aromático); 1385,1365 ( $\delta_{CH_3}$ ); 840 (sustitución aromática).

$^1H$  RMN ( $CCl_3D$ )  $\delta$  ppm: 1,6 (s) 6H ( $-CH_3$ ); 3,45 (s) 4H ( $-NH_2$ ); 6,5-7,2 (q) 8H (aromáticos).

Bis(4-hidroxifenil)metano (BF)

El bis(4-hidroxifenil)metano se obtuvo por diazotación del bis(4-aminofenil)metano (DDM) y posterior hidrólisis de la sal de diazonio en un medio ácido, tal y como se describe a continuación.

Se ponen en un reactor de doble camisa de 1 l provisto de un agitador 39,6 g (0,12 moles) de DDM añadiéndose a continuación 400 ml de agua y 70 ml de ácido sulfúrico y agitando hasta la total disolución de la diamina. Se enfría la disolución hasta  $-5^\circ C$  por medio de un criostato y se añaden lentamente 29,0 g (0,42 moles) de nitrito sódico disueltos en 60 ml de agua vigilando que la temperatura no suba de  $0^\circ C$ . Una vez añadido todo el nitrito sódico, se mantiene la temperatura a  $0^\circ C$

durante 30 minutos agitando continuamente y a continuación se añaden 0,3 g de urea para eliminar el exceso de nitrito.

La disolución resultante se añade gota a gota sobre una mezcla de 3 l de agua y 200 ml de ácido sulfúrico calentada a 100°C, agitando vigorosamente para evitar la formación de espumas. Por último se añaden 5 g de carbón activo, se filtra en caliente y el filtrado se enfría en un baño de hielo hasta la cristalización del bis(4-hidroxifenil)metano. El producto se recrystaliza de agua en atmósfera de nitrógeno obteniéndose un rendimiento del 75 %.

Punto de fusión: 163°C.

Análisis Elemental:  $C_{13}H_{12}O_2$

Calculado: C= 77,97 %    H= 6,05 %

Obtenido : C= 77,86 %    H= 6,23 %

Análisis Espectroscópico

I.R.( $cm^{-1}$ ): 3450 ( $\nu_{O-H}$ ); 2970 ( $\nu_{-CH_2-}$ ); 1600 ( $\nu_{aromático}$ ); 1450 ( $\delta_{O-H}$ ); 1230 ( $\nu_{C-O}$ ); 830 (sustitución aromática).

$^1H$  RMN (DMSO-d6)  $\delta$  ppm: 3,7 (s) 2H ( $-CH_2-$ ); 6,5-7,1 (q) 8H (aromáticos).

2,2 Bis(4-hidroxifenil)propano (BA)

El producto comercial se recrystaliza de una mezcla de ácido acético/agua (3/1).

Punto de fusión: 158°C.

## COMPUESTOS MODELO

Los compuestos modelo amida y éster aromáticos de los diácidos 5-nadimidoisoftálico y 5-maleimidoisoftálico fueron sintetizados siguiendo el procedimiento experimental que se describe a continuación para el caso del modelo amida del ácido 5-maleimidoisoftálico.

### N,N'-difenil-5-maleimidoisoftalamida

En un reactor de doble camisa con agitación y entrada y salida de nitrógeno se disuelven 3,7256 g (0,0400 moles) de anilina destilada en 40 ml de N,N-dimetilacetamida. Se baja la temperatura mediante un criostato y se añaden 5,9616 g (0,0200 moles) de dicloruro del ácido 5-maleimidoisoftálico. Se mantiene 30 minutos por debajo de 0°C y se lleva a temperatura ambiente manteniéndose la agitación durante una hora mas.

El producto se aísla por precipitación sobre agua con fuerte agitación. Se recristaliza de Etanol/Agua (1/1). El rendimiento obtenido fue del 98 %.

Punto de fusión: 350°C. Figura 2-5.

Análisis Elemental:  $C_{24}H_{17}N_3O_4$

Calculado: C= 70,06 %    H= 4,17 %    N= 10,22 %

Obtenido : C= 69,80 %    H= 4,15 %    N= 10,20 %

### Análisis Espectroscópico

I.R. ( $cm^{-1}$ ): 3400 ( $\nu_{N-H}$ ); 1770 ( $\nu_{C=O}$  imida); 1720 ( $\nu_{C=O}$  imida y amida); 1600,1420 ( $\nu_{aromático}$ ); 830 ( $\nu$  doble enlace y sustitución aromática).

$^1H$  RMN (DMSO-d6)  $\delta$  ppm: 7,2 (s) 2H (doble enlace); 7-8 (m)

(aromáticos del anillo de anilina); 8,2 (s) 2H (aromáticos del anillo isoftálico en orto con respecto a la imida); 8,6 (s) 1H (aromático del anillo isoftálico en para con respecto a la imida); 10,5 (s) 2H (-NH).

## POLIMEROS

### Poliamidas

Todas las poliamidas se obtuvieron por policondensación en disolución a baja temperatura en disolventes polares a partir de dicloruros de ácido y diaminas (24).

El método general se describe a continuación aplicado a la síntesis de:

### Poli(4,4'-isopropilendifenileno-5-tetrahidroftalimidooisofталamida) (PATHDDP)

En un reactor de 250 ml de doble camisa, provisto de agitación y con entrada y salida de nitrógeno, se disuelven 2,2635 g (0,0100 moles) de DDP en 20 ml de N,N-dimetilacetamida destilada y seca. Mediante un criostato se baja la temperatura de la disolución a  $-10^{\circ}\text{C}$  y se añaden lentamente, para que la temperatura del interior no sobrepase los  $0^{\circ}\text{C}$ , 3,5217 g (0,0100 moles) de cloruro de 5-tetrahidroftalimidooisofталoílo. Se mantiene el sistema a  $-10^{\circ}\text{C}$  durante 30 minutos y a continuación se sube la temperatura hasta la ambiente y se continúa la agitación durante 1 hora mas. Se enfría de nuevo el sistema a  $-10^{\circ}\text{C}$  y se añade un 1 % (0,0352 g) de exceso de dicloruro de ácido, se deja subir de nuevo la temperatura hasta la ambiente y se mantiene con agitación durante 1 hora. Por último se baja de nuevo la temperatura a  $0^{\circ}\text{C}$  y se añaden 3,4854 g (0,0600 moles) de óxido de propileno (3 moles por cada mol de ácido clorhídrico desprendido teóricamente en la reacción). Se vuel-

ve a calentar hasta la temperatura ambiente y se añaden 20 ml de N,N-dimetilacetamida para disminuir la viscosidad de la solución.

El polímero se aísla por precipitación sobre agua con fuerte agitación. El precipitado se lava varias veces con agua y se seca en una estufa de circulación de aire a 60°C. Por último se extrae con acetona en un Soxhlet durante 16 horas y se seca a vacío a 60°C sobre pentóxido de fósforo durante 24 horas. El rendimiento obtenido fue del 98 %.

En las Tablas 1-III y 1-IV se presentan las características de todas las poliamidas-imida obtenidas.

### Poliésteres

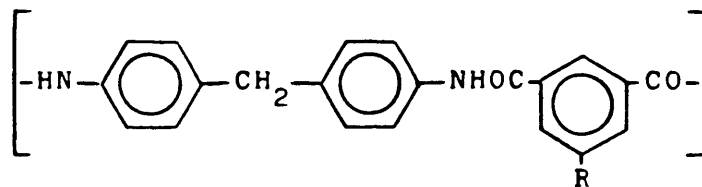
Todos los poliésteres-imida se obtuvieron por policondensación interfacial o en emulsión a partir de dicloruros de ácido y bisfenoles (17). Sin embargo tanto el sistema fase orgánica/fase acuosa como los aditivos utilizados se modificaron en algunos casos en función del tipo de monómeros con objeto de asegurar la obtención de polímero de alto peso molecular. A continuación se describen dos ejemplos ilustrativos del método:

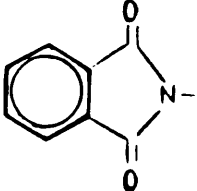
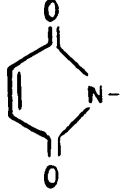
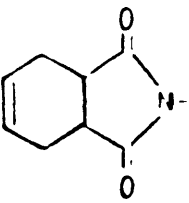
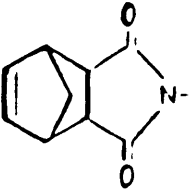
#### Poli(4,4'-isopropilidendifenilen-5-tetrahidroftalimidoisoftalato) (PETHBA)

Se disuelven en 100 ml de agua destilada 2,2831 g (0,0100 moles) de BA, 0,80 g (0,02 moles) de hidróxido sódico y 1,0 g de bromuro de benciltrimetilamonio como acelerante. La disolución se agita vigorosamente mediante un agitador de turbina a 4000 rpm y se añaden sobre ella 3,5217 g (0,0100 moles) de dicloruro de 5-tetrahidroftalimidoisoftaloilo disueltos en 50 ml de clorobenceno. Se mantiene la agitación durante 5 minutos y a continuación se añaden 200 ml de n-heptano para precipitar el polímero formado, el cual se separa por filtración y se la-

TABLA 1-III

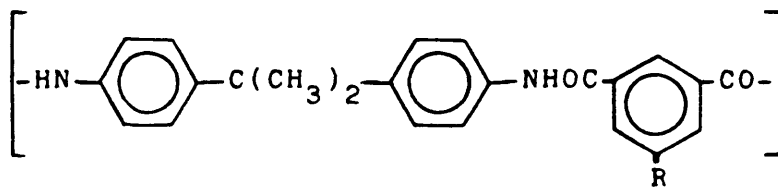
Caracterización de las poliamidas-imida.

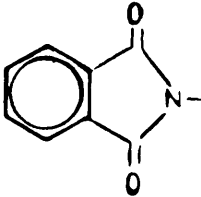
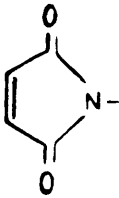
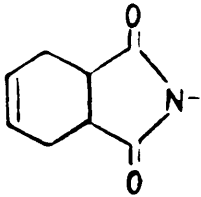
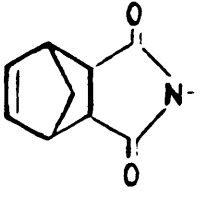


R	Rendimiento	$\eta_{inh}(\text{dl/g})$	Análisis Elemental	
			Calculado	Hallado
-----	98 %	1,55	C= 76,80 % H= 4,92 % N= 8,53 %	75,12 % 4,90 % 8,29 %
	99 %	1,70	C= 73,55 % H= 4,05 % N= 8,88 %	71,28 % 3,86 % 8,86 %
	96 %	0,94	C= 70,91 % H= 4,05 % N= 9,93 %	68,17 % 4,19 % 9,99 %
	92 %	0,98	C= 72,94 % H= 4,86 % N= 8,80 %	70,65 % 4,84 % 8,46 %
	98 %	0,78	C= 73,60 % H= 4,73 % N= 8,58 %	73,72 % 4,66 % 8,35 %

**TABLA 1-IV**

Caracterización de las poliamidas-imida.



R	Rendimiento	$\eta_{inh}(\text{dl/g})$	Análisis Elemental	
			Calculado	Hallado
-----	97 %	1,06	C= 77,49 % H= 5,67 % N= 7,86 %	75,37 % 5,79 % 7,91 %
	95 %	0,70	C= 74,23 % H= 4,63 % N= 8,38 %	71,92 % 4,56 % 8,13 %
	97 %	0,57	C= 71,84 % H= 4,66 % N= 9,31 %	70,77 % 4,35 % 9,12 %
	98 %	0,94	C= 73,34 % H= 5,39 % N= 8,31 %	70,93 % 5,12 % 8,21 %
	95 %	0,65	C= 74,25 % H= 5,27 % N= 8,12 %	72,68 % 5,24 % 7,78 %

va con acetona y posteriormente con agua. Por último se seca a 60°C y a vacío sobre pentóxido de fósforo durante 24 horas. Se obtuvo un rendimiento del 95 %.

#### Poli(4,4'-isopropilidendifenilenoisofталato) (PEIBA)

Se disuelven en 100 ml de agua destilada 4,5662 g (0,0200 moles) de BA juntamente con 1,60 g (0,04 moles) de hidróxido sódico. A continuación se añaden 50 ml de cloruro de metileno para formar una emulsión y 1,20 g de laurilsulfato sódico como agente tensoactivo. La emulsión se enfría en un baño de hielo y una vez fría se agita a 4000 rpm con un agitador de turbina y se añade, sin dejar de agitar, una disolución de 4,0604 g (0,0200 moles) de cloruro de isoftaloilo en 100 ml de 1,2-dicloroetano. Se mantiene 5 minutos agitando, observándose la aparición de un precipitado blanco, el cual se lava con acetona y agua, se extrae con acetona en un Soxhlet durante 16 horas y se seca a 60°C y a vacío sobre pentóxido de fósforo. Se obtiene un rendimiento del 90 %.

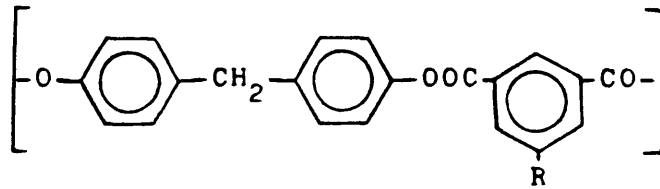
En las Tablas 1-V y 1-VI se muestran las características de la serie de poliésteres-imida obtenida.

#### Copoliamidas

Todas las copoliamidas nádicico/isoftálico se sintetizaron siguiendo el mismo procedimiento experimental de policondensación en disolución a baja temperatura ya descrito anteriormente, añadiendo sobre la diamina, Bis(4-aminofenil)metano (DDM) en todos los casos, ya disuelta en N,N-dimetilacetamida las correspondientes proporciones de los dicloruros de ácido. La relación molar dicloruro de 5-nadimidoisofталoilo /dicloruro de isoftaloilo fue: 10/90; 15/85; 20/80; 25/75; 30/70 y 50/50 en los distintos copolímeros. El método de síntesis empleado fue en todo idéntico al de las poliamidas anteriormente descritas. Los resultados de estas reacciones se han recogido en la Tabla 1-VII.

TABLA 1-V

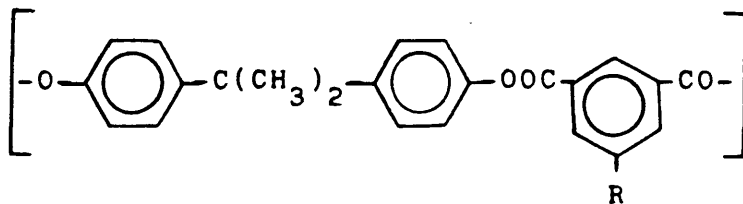
Caracterización de los poliésteres-imida.



R	Rendimiento	$\eta_{inh}(dl/g)$	Análisis Elemental	
			Calculado	Hallado
-----	97 %	0,21	C= 76,35 % H= 4,28 % N= ----	75,11 % 4,29 % ---
	99 %	0,88	C= 73,25 % H= 3,61 % N= 2,95 %	71,98 % 3,57 % 2,87 %
	91 %	0,37	C= 70,08 % H= 3,56 % N= 3,29 %	67,16 % 3,34 % 3,48 %
	96 %	0,52	C= 72,63 % H= 4,42 % N= 2,92 %	71,25 % 4,35 % 2,70 %
	98 %	0,67	C= 73,30 % H= 4,32 % N= 2,85 %	70,69 % 4,06 % 3,12 %

**TABLA 1-VI**

Caracterización de los poliésteres-imida.



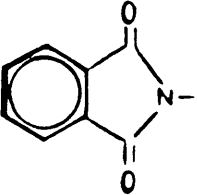
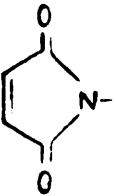
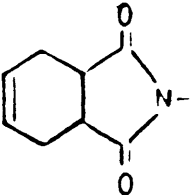
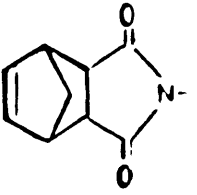
R	Rendimiento	$\eta_{inh}(dl/g)$	Análisis Elemental	
			Calculado	Hallado
-----	90 %	1,01	C= 77,07 % H= 5,07 % N= ----	77,36 % 5,06 % ---
	92 %	0,37	C= 73,94 % H= 4,21 % N= 2,78 %	71,81 % 3,94 % 2,82 %
	90 %	0,21	C= 71,51 % H= 4,23 % N= 3,09 %	69,67 % 3,77 % 3,19 %
	95 %	0,67	C= 73,35 % H= 4,97 % N= 2,76 %	71,69 % 4,90 % 2,70 %
	93 %	0,43	C= 73,97 % H= 4,86 % N= 2,70 %	73,74 % 4,46 % 2,91 %

TABLA 1-VII

Caracterización de las copoliamidas-imida.

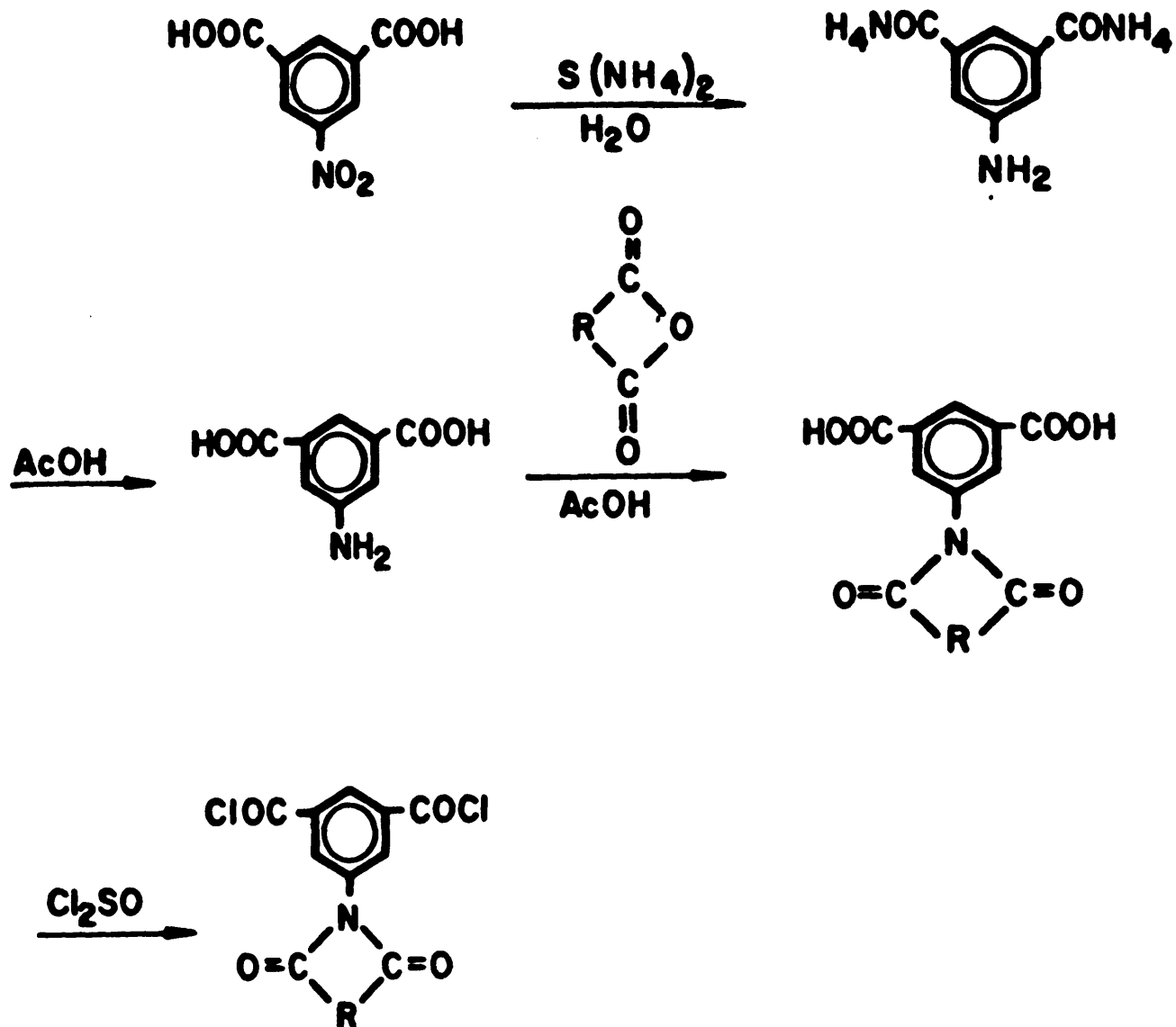
Relación			<sup>1</sup> H RMN
Nádico/Isoft.	Rendimiento	$\eta_{inh}(dl/g)$	Unidades Nadimida
10/90	97 %	1,20	10 %
15/85	97 %	1,09	15 %
20/80	97 %	1,10	20 %
25/75	95 %	1,09	25 %
30/70	99 %	1,42	30 %
50/50	97 %	0,80	50 %

## RESULTADOS Y DISCUSION

Como paso previo a la preparación de poliamidas-imida y poliésteres-imida se sintetizaron los monómeros adecuados portadores de los grupos imida que se querían introducir. Las imidas se han anclado como sustituyentes en la posición 5 del anillo de benceno en el ácido isoftálico (1,3-bencenodicarbónico) según la secuencia de reacciones del Esquema 1-1.

La reducción del ácido 5-nitroisoftálico mediante una corriente de sulfhídrico en medio amoniacal es una reacción sencilla que da lugar a ácido 5-aminoisoftálico con rendimientos elevados, del orden del 90 %, obteniéndose un producto de pureza muy superior a la de los productos comerciales. Los otros dos pasos de la síntesis general hasta llegar al cloruro de ácido resultaron también de alto rendimiento en todos los casos (Tablas 1-I y 1-II), aunque para algunos monómeros las condiciones de la reacción fueron modificadas varias veces hasta lograr los rendimientos que se listan y que son los óptimos de entre los conseguidos en numerosas operaciones.

De las diaminas y difenoles utilizados, derivados del difenilmetano y del difenilpropano son comerciales el bis(4-aminofenil)metano (DDM) y el 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (BA). Tuvieron que sintetizarse los otros dos, 2,2-bis(4-aminofenil)propano (DDP) y bis(4-hidroxifenil)metano (BF), que muy raras veces se han utilizado en la síntesis de polímeros de condensación por no ser productos comerciales. La síntesis del primero pudo llevarse a cabo, aunque con un rendimiento bajo, siguiendo las indicaciones de una patente del año 1923 (102) y pudo ser purificado con facilidad por recristalización y utilizado con éxito en la síntesis de polímeros siempre inmediatamente después de ser purificado. La preparación de bis(4-hidroxifenil)metano se hizo a partir de bis(4-aminofenil)metano por diazotación e hidrólisis ácida de la sal de diazonio. Se

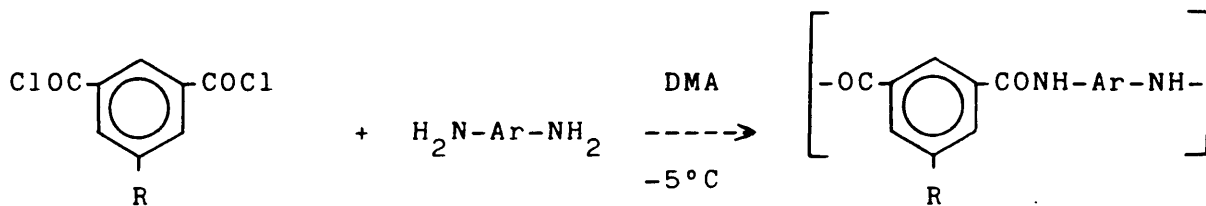


ESQUEMA 1-1. Esquema general de síntesis de los distintos dicloruros de ácidos-imida a partir del producto inicial.

obtuvieron rendimientos relativamente altos, del orden del 70 %, (véase Parte Experimental). Este difenol, muy pocas veces utilizado por la relativa dificultad de su síntesis, tiene una estructura química muy atractiva para la síntesis de polímeros aromáticos, y de hecho se identifica su fórmula con el denominado Bisfenol F, producto que se obtiene por condensación de formaldehído y fenol en medio ácido, pero que nunca se consigue como puro bisfenol sustituido en 4,4' sino una mezcla de isómeros en la que la especie simétrica en para puede representar un 60-70 % como máximo.

Todos los productos intermedios, diácidos-imida y cloruros de ácido-imida fueron identificados por espectroscopía (I.R. y  $^1\text{H}$  RMN) y por análisis elemental. Estos valores junto con los puntos de fusión se recogen en las Tablas 1-I y 1-II. No sorprende que la determinación de los puntos de fusión de los diácidos-imida (ácidos 5-imidaisoftálicos) no haya dado resultados exactos pues por su composición química se descomponen o polimerizan antes de fundir o en el intervalo de fusión, excepción hecha del ácido 5-ftalimidoisoftálico cuyo punto de fusión es 408°C (obtenido por DSC).

La síntesis de las poliamidas-imida, que se puede llevar a cabo preferentemente por vía interfacial o en disolución en disolventes polares, se efectuó en disolución de DMA a baja temperatura con excelentes resultados en la práctica totalidad de los casos. El esquema de la reacción es el siguiente:



Poliamida-imida

Los rendimientos fueron prácticamente cuantitativos y las

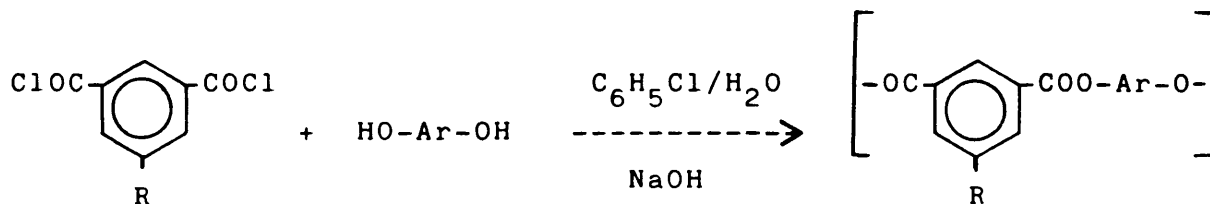
viscosidades alcanzadas hablan también de la bondad del método de síntesis pues en todos los casos fueron elevadas y fue posible obtener películas de buenas propiedades mecánicas a partir de disoluciones de todas las poliamidas-imida. Estos resultados confirman que el método utilizado es sin duda el mejor de los desarrollados hasta ahora para alcanzar altos pesos moleculares en poliamidas aromáticas, como ya se había concluido en experiencias previas llevadas a cabo con la Poli-4,4'-metilendifenilenoisoftalamida (57). Por ello no fue necesario repetir la síntesis de las poliamidas-imida ya que el método de síntesis se puede considerar como óptimo.

No obstante, hay que señalar aquí que para el caso de las poliamidas-imida con maleimida como grupo lateral hay un riesgo evidente de entrecruzamiento a través de los dobles enlaces durante la síntesis del polímero debido a la alta reactividad de este anillo en particular. Y de hecho aquí si que hubo que buscar en varias experiencias las mejores condiciones para evitar el entrecruzamiento, en especial fue necesario trabajar a concentraciones mas bajas y llevar a cabo la reacción en la oscuridad pues, como es sabido, las maleimidias pueden polimerizar por vía radical con iniciación fotoinducida (103). Otro riesgo con estas poliamidas-imida es la reacción de los grupos amina finales con los dobles enlaces, la conocida reacción de Michael favorecida en medio básico que podría en parte ser la responsable del imprevisto entrecruzamiento observado en algunas experiencias con el monómero portador de grupos maleimida.

Las copoliamidas-imida se sintetizaron siguiendo el mismo procedimiento experimental de policondensación en disolución. Del estudio de estos copolímeros por RMN se comprueba que la estructura de los copolímeros coresponde con la de la alimentación como era de esperar para un proceso de policondensación en el cual se han obtenido polímeros de peso molecular elevado (Tabla 1-VII).

Para los poliésteres-imida la reacción de policondensación

en disolución de DMA no es apropiada por dos razones fundamentales: a) En el medio DMA los difenoles no están suficientemente disociados para atacar al cloruro de ácido, ni siquiera en presencia de bases inorgánicas, y b) el poliéster aromático se insolubiliza y precipita rápidamente sin alcanzar alto peso molecular. Por ello se optó por el método de policondensación interfacial, que es un procedimiento general especialmente apto para poliésteres aromáticos. El esquema de la reacción es el siguiente:



Poliéster-imida

Los resultados de estas polimerizaciones se han recogido en las Tablas 1-V y 1-VI. Aquí los pesos moleculares, como se desprende de los valores de viscosidad inherente, son en general mas bajos que en el caso de las poliamidas-imida y aunque realmente no se puede establecer una relación cuantitativa entre viscosidad y peso molecular, los valores de viscosidad mas bajos, 0,21 dl/g para los poliésteres con restos maleimida y bisfenol A y para el poliester de bisfenol F y cloruro de isoftaloilo, han de corresponder a pesos moleculares bajos. De hecho no fue posible obtener películas con buenas propiedades mecánicas a partir de estos polímeros y aunque se intentaron otras vías de síntesis en disolución, y se modificaron las condiciones de polimerización interfacial, no fue posible obtener una mayor viscosidad para estos poliésteres. Los procedimientos mas modernos descritos para la preparación de poliésteres aromáticos (104,105) no han podido ser utilizados porque se trata de reacciones en estado fundido a temperaturas del orden de 250-300°C que en nuestro caso no son aplicables por el riesgo de entrecruzamiento a través de los dobles enla-

ces de los grupos imida.

La caracterización de los polímeros se completó con el análisis elemental y los métodos espectroscópicos tradicionales, I.R. y RMN. No se aprecian desviaciones significativas en estos resultados por lo que las estructuras de los polímeros quedaron suficientemente confirmadas. Merece la pena sin embargo señalar que la RMN de protón ha sido especialmente útil para investigar la estructura de aquellos polímeros con restos maleimida y nadimida, portadores de dobles enlaces reactivos. Durante la síntesis se pudo comprobar que en las condiciones normales alguno de los polímeros de maleimida entrecruzaba con facilidad, lo que supone la desaparición de dobles enlaces. Por otra parte existía un riesgo de saturación de los dobles enlaces también por adición del ClH que se desprende en la reacción de policondensación. Para comprobar si estos efectos se habían producido en alguna extensión en los polímeros aislados como especies lineales de estructura bien definida se hizo una estimación cuantitativa de las señales en RMN de los hidrógenos etilénicos en todos casos. Como ejemplo se reproduce el espectro de la poliamida con resto lateral maleimida y DDP (Figura 1-4) y el del poliéster de nadimida y BA (Figuras 1-5 y 1-6), en los cuales se aprecia que el doble enlace del grupo lateral permanece inalterado. Merece hacerse notar el diferente comportamiento de los polímeros con resto nadimida en espectroscopía  $^1\text{H}$  RMN dependiendo del disolvente utilizado. Como se aprecia en las Figuras 1-5 y 1-6 el disolvente influye en el desplazamiento y en las constantes de acoplamiento observadas para los protones del ciclo norborneno del grupo nadimida. Este comportamiento es debido a la estructura del grupo lateral y no a la cadena polimérica, como puede apreciarse en los espectros de los compuestos modelo (Figuras 1-7 y 1-8).

En cuanto a la solubilidad de los polímeros, se observa que son mas solubles las poliamidas obtenidas a partir de DDP que las obtenidas a partir de DDM y en los poliésteres son mas solubles los obtenidos a partir de bisfenol A que los obtenidos

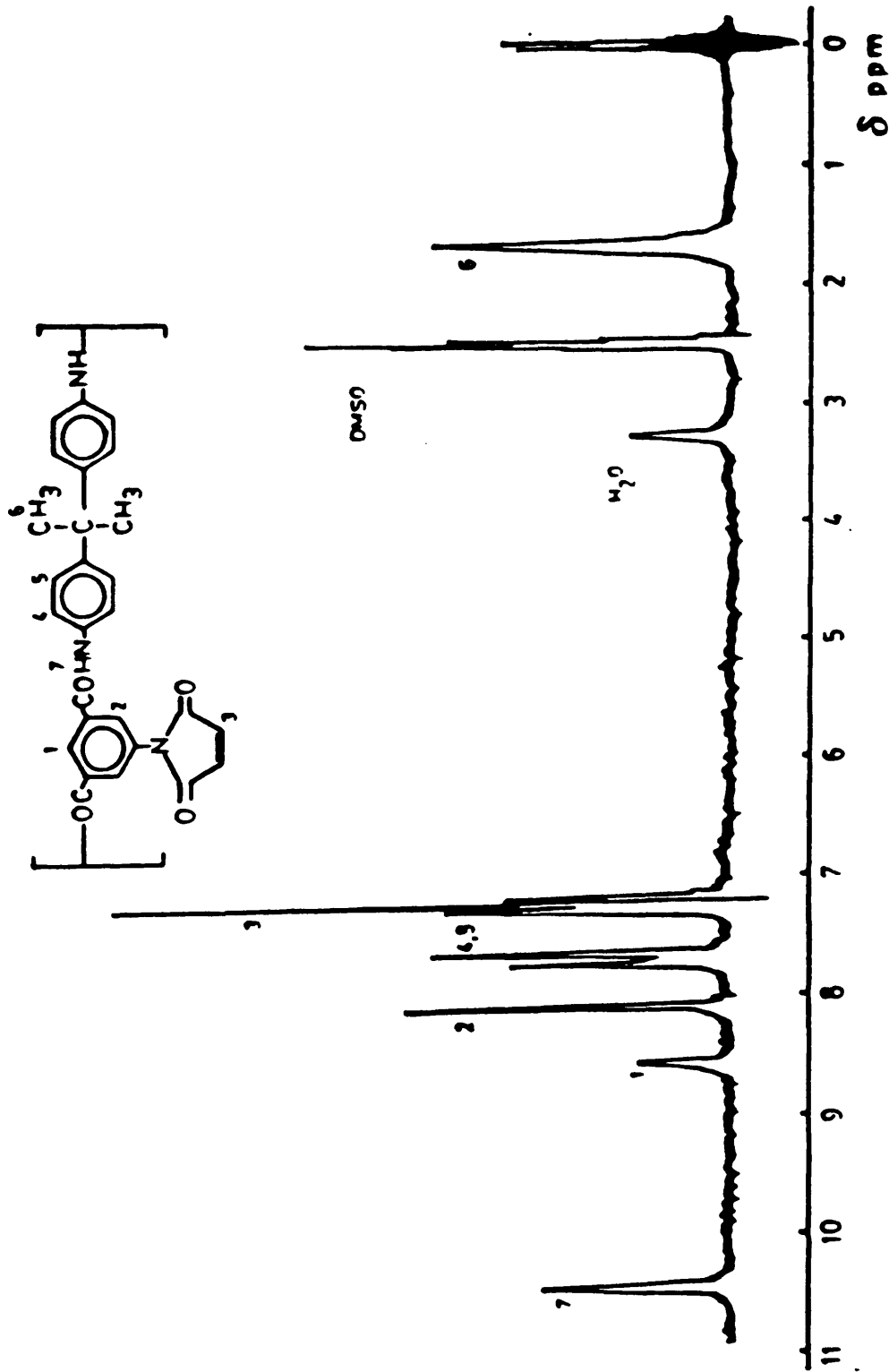


FIGURA 1-4. Espectro de <sup>1</sup>H RMN de la Poli(4,4'-isopropilidendifenilen-5-maleimidoisofthalamida)  
 Disolvente DMSO-d6.

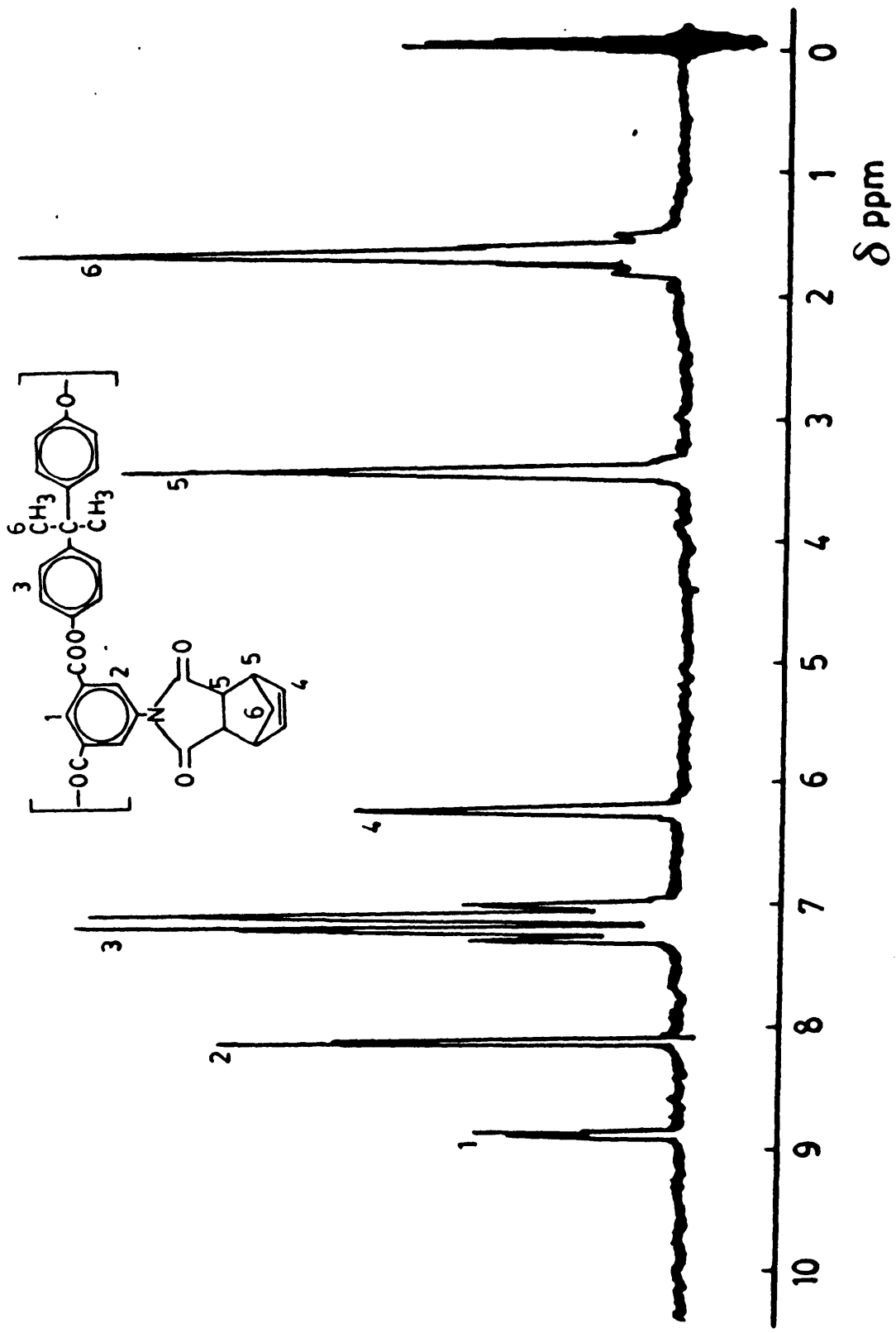


FIGURA 1-5. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del Poli(4,4'-isopropilidendifenilen-5-nadimidoisofalato).  
 Disolvente  $\text{Cl}_3\text{CD}$ .

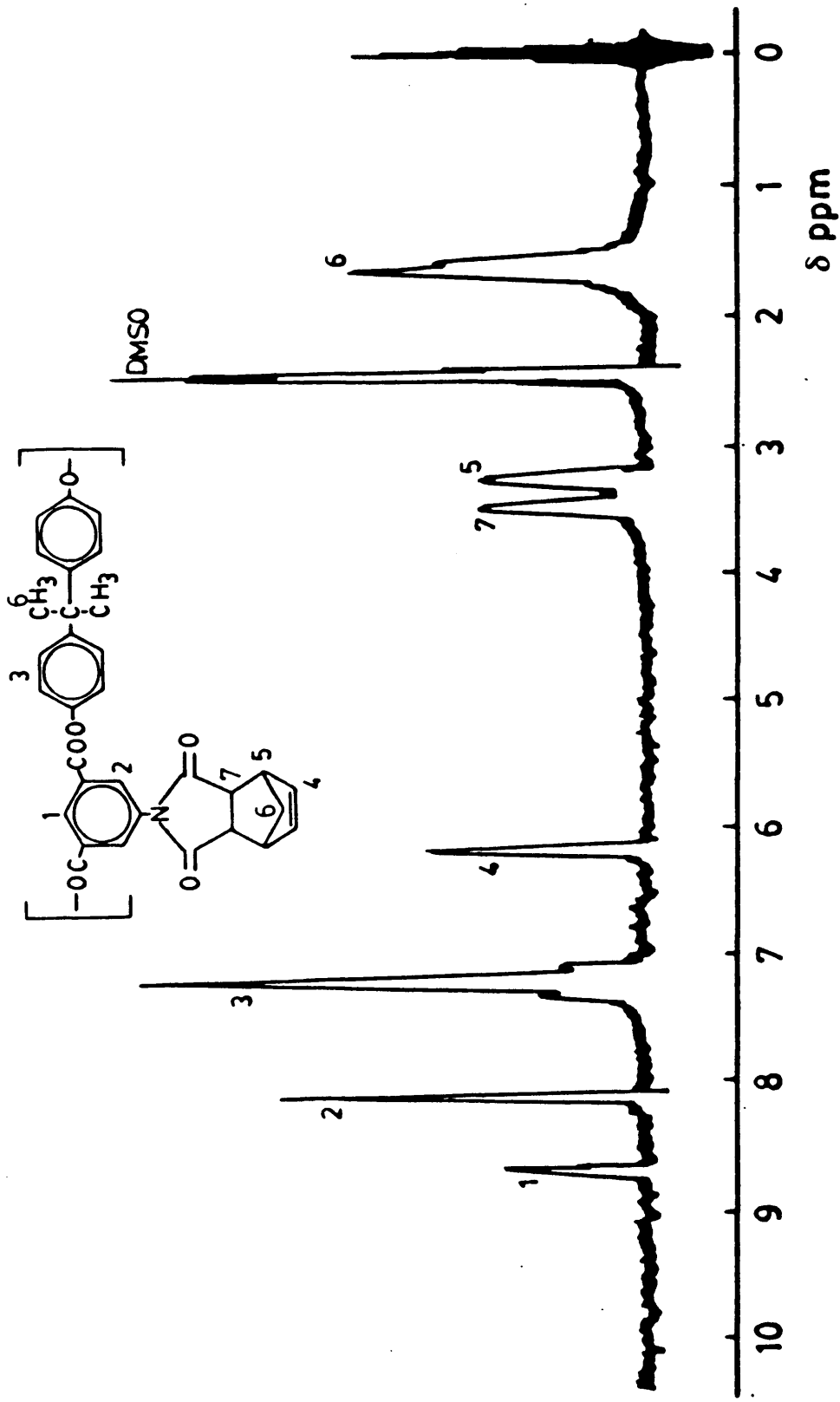


FIGURA 1-6. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del Poli(4,4'-isopropilidendifenilen-5-nadimidoisofalato).  
 Disolvente  $\text{DMSO-d}_6$ .

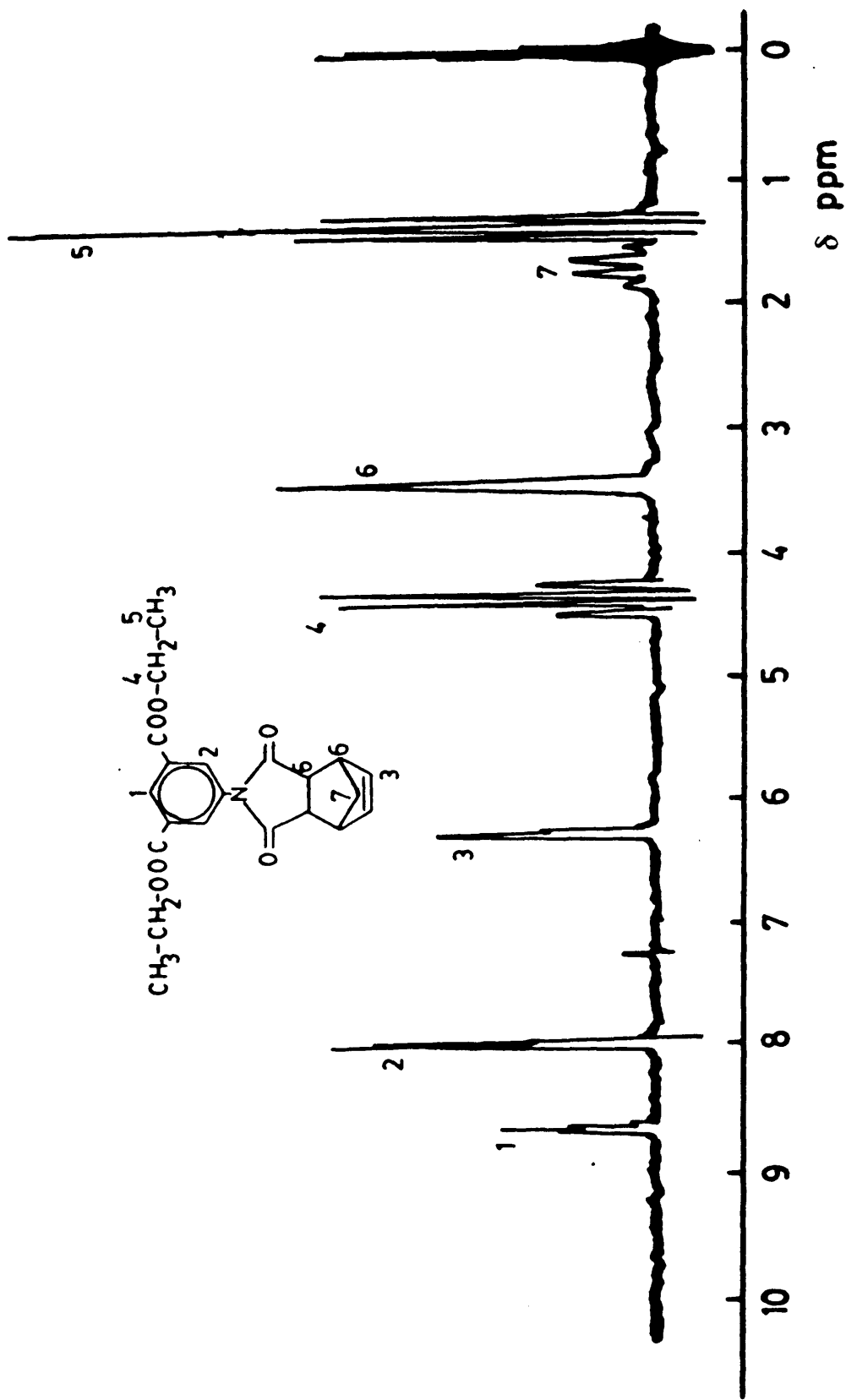


FIGURA 1-7. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del diéster etílico del ácido 5-nadimidoisoftálico.  
Disolvente  $\text{Cl}_3\text{CD}$ .

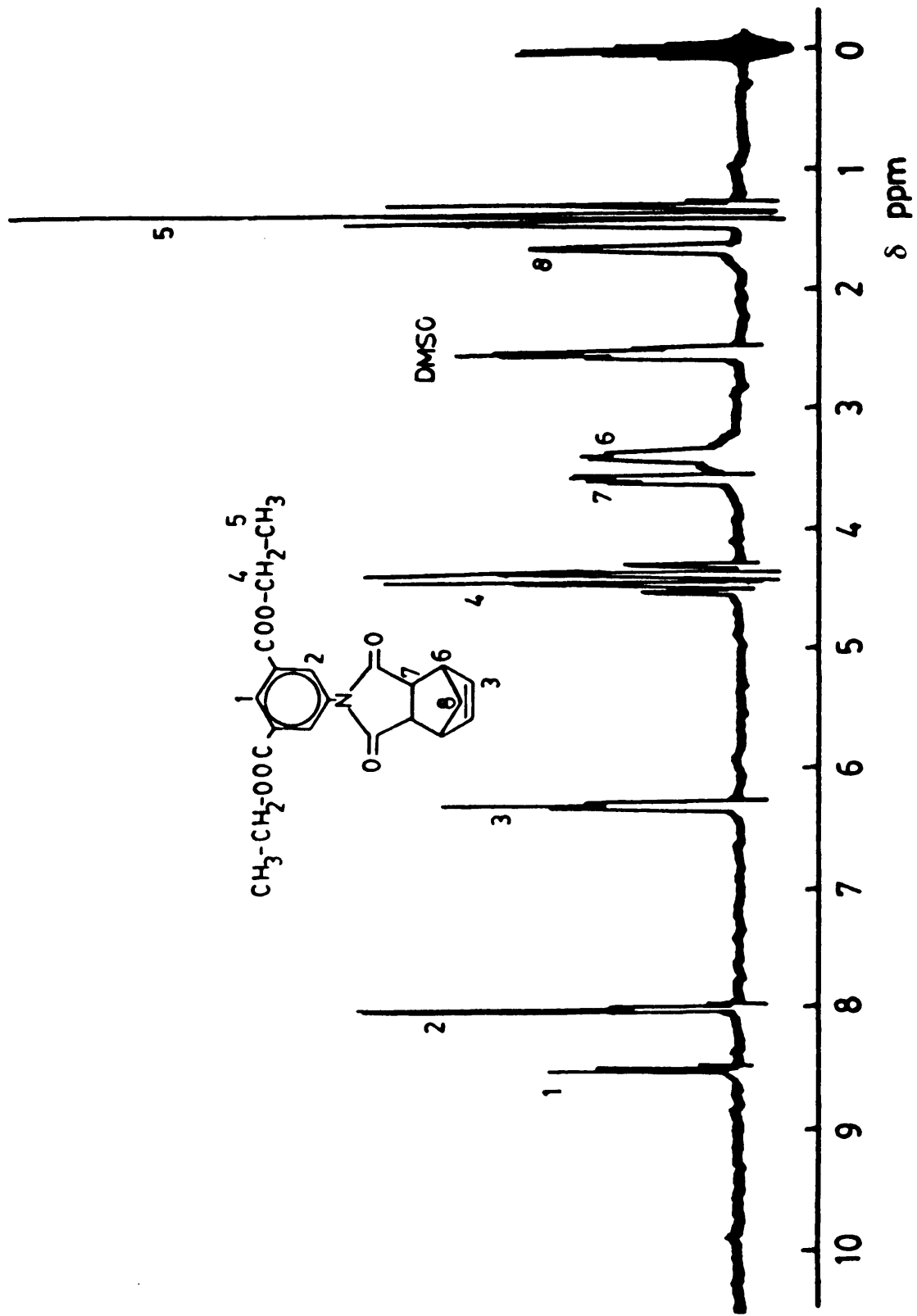


FIGURA 1-8. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del diéster etílico del ácido 5-nadimidoisofáltico.  
 Disolvente DMSO-d6.

a partir de bisfenol F. Ello es debido a que el grupo metileno ( $-\text{CH}_2-$ ) permite un mejor empaquetamiento de las cadenas poliméricas que el grupo isopropilideno ( $\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3$ ).

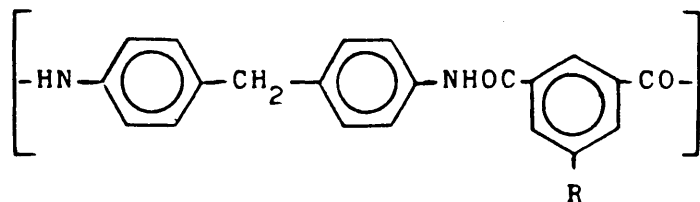
Se observa en las Tablas 1-VIII y 1-IX que en el caso de las poliamidas-imida, la introducción de grupos laterales mejora la solubilidad de los polímeros. Así, la poliamida obtenida a partir del ácido isoftálico y DDM es insoluble en cresol y solo parcialmente soluble en caliente en dimetilformamida, pasando a ser soluble en cresol en caliente y en frío en dimetilformamida al introducir los grupos laterales. Otro tanto ocurre con la obtenida con DDP como diamina, que es soluble en caliente en dimetilsulfóxido y DMF y debido a la introducción de los restos laterales pasa a ser soluble en frío en los mismos disolventes.

El mismo resultado se aprecia para el caso de los poliésteres-imida. En las Tablas 1-X y 1-XI se presentan las solubilidades de los mismos observándose una mejora general en la solubilidad como consecuencia de la introducción de los grupos laterales. El poli-4,4'-metilendifenilenoisofthalato es insoluble en DMSO y  $\text{Cl}_3\text{CH}$ , pasando a ser soluble en DMSO en caliente y en cloroformo en frío. En cresol y NMP pasa de ser soluble en caliente a ser soluble en frío simplemente por la introducción de los restos laterales. El mismo poliéster obtenido con bisfenol A también mejora su solubilidad al introducir restos laterales análogamente a su homólogo con bisfenol F.

En la Tabla 1-XII se muestra la solubilidad de las copoliamidas-imida y en ella se puede apreciar el incremento gradual de la solubilidad de los polímeros debido a la introducción de los restos laterales. Así, mientras que el homopolímero isoftálico-DDM es insoluble en cresol y parcialmente soluble en caliente en DMF, la solubilidad de los copolímeros mejora progresivamente al aumentar el porcentaje de unidades sustituidas llegándose en el copolímero con un porcentaje de sustitución

TABLA 1-VIII

Solubilidad de las poliamidas-imida.

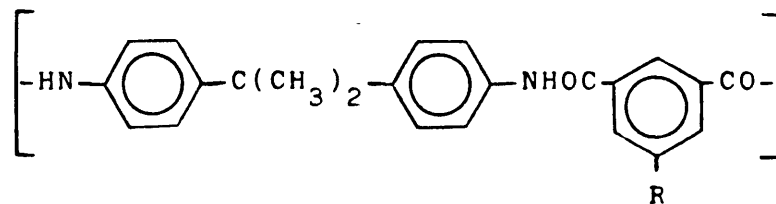


R	Contraseña	SOLUBILIDAD			
		DMSO	NMP	CRESOL	DMF
-----	PAIDDM	+	++	-	+-
Ftalimida	PAFDDM	++	++	+	++
Maleimida	PAMDDM	++	++	+	++
Tetrahidroftalimida	PATHDDM	++	++	+	++
Nadimida	PANDDM	++	++	+	++

++. Soluble en frío; +. Soluble en caliente; +-. Parcialmente soluble en caliente; -. Insoluble.

TABLA 1-IX

Solubilidad de las poliamidas-imida.

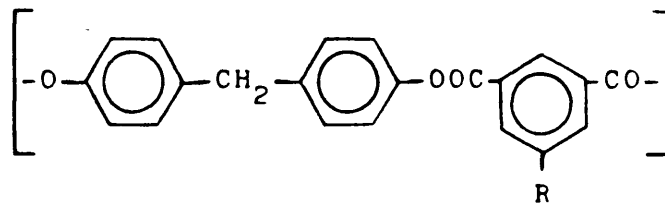


R	Contraseña	SOLUBILIDAD			
		DMSO	NMP	CRESOL	DMF
-----	PAIDDP	+	++	++	+
Ftalimida	PAFDDP	++	++	++	++
Maleimida	PAMDDP	++	++	++	++
Tetrahidroftalimida	PATHDDP	++	++	++	++
Nadimida	PANDDP	++	++	++	++

++. Soluble en frío; +. Soluble en caliente; +-. Parcialmente soluble en caliente; -. Insoluble.

TABLA 1-X

Solubilidad de los poliésteres-imida.

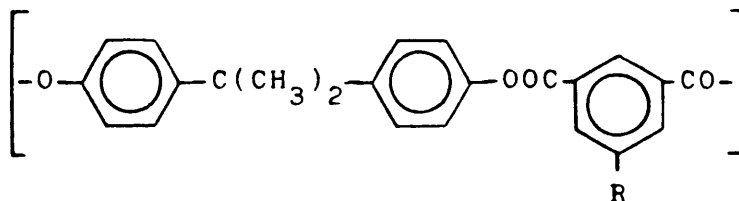


R	Contraseña	SOLUBILIDAD			
		DMSO	NMP	CRESOL	Cl <sub>3</sub> CH
-----	PEIBF	-	+	+	-
Ftalimida	PEFBF	+	++	++	++
Maleimida	PEMBF	+ -	+ -	+	-
Tetrahidroftalimida	PETHBF	+	+	++	++
Nadimida	PENBF	+	++	++	++

++. Soluble en frío; +. Soluble en caliente; +-. Parcialmente soluble en caliente; -. Insoluble.

TABLA 1-XI

Solubilidad de los poliésteres-imida.



---

R	Contraseña	SOLUBILIDAD			
		DMSO	NMP	CRESOL	Cl <sub>3</sub> CH
-----	PEIBA	+	+	++	+-
Ftalimida	PEFBA	+	++	++	++
Maleimida	PEMBA	+-	++	+	-
Tetrahidroftalimida	PETHBA	++	++	++	++
Nadimida	PENBA	++	++	++	++

---

++. Soluble en frío; +. Soluble en caliente; +-. Parcialmente soluble en caliente; -. Insoluble.

TABLA 1-XII

Solubilidad de las copoliamidas-imida.

Relación		SOLUBILIDAD			
Nádico/Isoft.	Contraseña	DMSO	NMP	CRESOL	DMF
10/90	ANI10	+	++	-	+-
15/85	ANI15	++	++	+-	+-
20/80	ANI20	++	++	+-	+
25/75	ANI25	++	++	+	++
30/70	ANI30	++	++	+	++
50/50	ANI50	++	++	+	++

++. Soluble en frío; +. Soluble en caliente; +-. Parcialmente soluble en caliente; -. Insoluble.

del 25 % (copolímero 25/75 Tabla 1-XII) a ser soluble en cre-  
sol en caliente y en DMF en frío, análogamente al homopolímero  
nádico/DDM.

CAPITULO 2

ESTUDIO CALORIMETRICO DIFERENCIAL (DSC)

## INTRODUCCION

Cuando un material pasa por un cambio de estado físico, por ejemplo, una fusión o una transición, o cuando reacciona químicamente, tiene lugar una absorción o un desprendimiento de calor que pueden ser detectados por métodos calorimétricos. Por ello, el estudio calorimétrico de polímeros entrecruzables permite obtener importante información tanto sobre parámetros termodinámicos (temperaturas de transición vítrea, calores de entrecruzamiento y temperaturas del máximo de la exoterma) (106-109) como sobre parámetros cinéticos (velocidades de entrecruzamiento) (110,111).

El primero de estos parámetros, la temperatura de transición vítrea es de gran importancia en el estudio de este tipo de polímeros, ya que es la temperatura a la que comienzan a producirse movimientos moleculares a gran escala en la cadena polimérica (112,113) pasando el polímero del estado vítreo al líquido. Por debajo de la  $T_g$ , los movimientos moleculares están congelados, y por ello las reacciones de entrecruzamiento no pueden producirse, siendo necesario calentar el polímero por encima de su  $T_g$  inicial para que comience el entrecruzamiento (114). Una vez iniciado el proceso de entrecruzamiento se produce un aumento progresivo de la  $T_g$ , que puede llegar a coincidir con la temperatura a la que se está llevando a cabo la reacción (114) dando lugar a un fenómeno de vitrificación, con lo que el entrecruzamiento pasaría a estar controlado por difusión, pudiéndose llegar a su detención total cuando la vitrificación es completa. Si a esta gran influencia de la  $T_g$  en la reacción de entrecruzamiento se añade el hecho de que la  $T_g$  de un polímero condiciona su máxima temperatura de utilización, puede deducirse el gran interés que presenta su determinación en los polímeros entrecruzables.

Por otra parte, el conocimiento de la temperatura de entrecruzamiento y la energía desprendida en el proceso, así como la velocidad de reacción, permite la determinación de las condiciones óptimas para el procesado de los polímeros entrecruzables y el estudio comparativo entre diferentes funciones susceptibles de entrecruzar.

Todo lo expuesto hace que la microcalorimetría sea en la actualidad un método insustituible para el estudio de polímeros entrecruzables, proporcionando información imposible de obtener por otros métodos.

## PARTE EXPERIMENTAL

Las medidas calorimétricas se llevaron a cabo con un calorímetro diferencial de barrido Perkin-Elmer DSC-4 controlado por un microprocesador Perkin-Elmer System-4 y una estación de datos Perkin-Elmer 3600.

Se utilizaron muestras en forma de polvo y películas delgadas (80  $\mu\text{m}$ ) cortadas en pequeños trozos, que se encapsularon en portamuestras de aluminio. El peso aproximado de las muestras fue 5 mg. Las medidas se realizaron en atmósfera de nitrógeno, con un flujo de 50 ml/min.

En el caso de las medidas dinámicas se utilizó una velocidad de calentamiento de 20°C/min y un intervalo de temperaturas entre 30 y 425°C. Para los ensayos en régimen isoterma se calentó la muestra a una velocidad de 200°C/min hasta la temperatura del ensayo y se mantuvo a dicha temperatura hasta el final del proceso. Con objeto de eliminar los efectos debidos a la inercia del aparato, se realizó en todos los experimentos isotermos un ensayo en blanco, obteniéndose después la diferencia entre ambos termogramas que únicamente presenta los efectos debidos a la propia muestra.

Se eligió como valor de la Tg la temperatura correspondiente al punto medio de la línea que queda limitada por las tangentes antes y después de los cambios de capacidad calorífica con la temperatura (115-118).

## RESULTADOS Y DISCUSION

La estructura de los polímeros estudiados hace que su estudio calorimétrico presente características especiales. Así, además de la transición vítrea, típica de los polímeros amorfos o semicristalinos, estos polímeros dan lugar a una reacción de entrecruzamiento por los dobles enlaces que puede ser también detectada calorimétricamente. Sin embargo únicamente se observan picos de fusión en los polímeros no modificados (Tablas 2-I y 2-II). Los polímeros con resto lateral ftalimida, descomponen sin que se aprecie pico de fusión y el resto de los polímeros entrecruzan dando lugar a un polímero reticulado infusible.

### HOMOPOLIMEROS

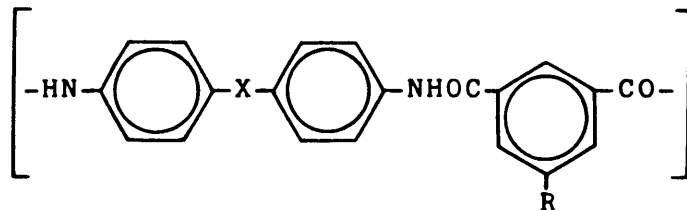
#### Temperatura de Transición Vítrea (Tg)

En las Tablas 2-I y 2-II se presentan los valores de Tg, medidos a 20°C/min para las dos series de poliamidas-imida y poliésteres-imida sintetizadas.

La conocida dependencia entre temperatura de transición vítrea y velocidad de calentamiento (119) hace que los valores que presentamos no correspondan al valor de la Tg en el equilibrio. Por ello y con objeto de obtener valores de Tg mas próximos a los de equilibrio se realizaron, en algunos casos, determinaciones de Tg a diferentes velocidades de calentamiento (5, 10, 15 y 20°C/min), extrapolando a velocidad de calentamiento cero. Así por ejemplo, en el caso de PANDDM se obtiene una Tg de 303°C a 20°C/min y 276°C para la extrapolación a velocidad de calentamiento cero y en el caso de PANDDP se obtiene un valor de Tg de 316°C a 20°C/min siendo 281°C el valor

TABLA 2-I

Temperaturas de transición vítrea (T<sub>g</sub>) y de fusión (T<sub>m</sub>) de la serie de poliamidas-imida sintetizada.

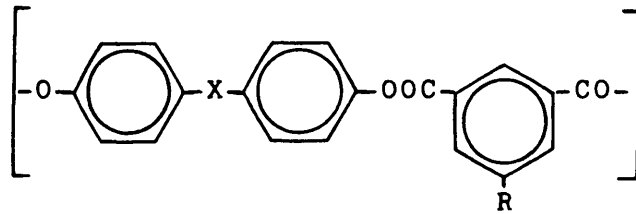


R	X	T <sub>g</sub>	T <sub>m</sub>	X	T <sub>g</sub>	T <sub>m</sub>
-----	-CH <sub>2</sub> -	264	416	CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>	279	424
Ftalimida	-CH <sub>2</sub> -	289	desc.	CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>	309	desc.
Maleimida	-CH <sub>2</sub> -	287	--	CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>	303	--
Tetrahidroftal.	-CH <sub>2</sub> -	292	--	CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>	309	--
Nadimida	-CH <sub>2</sub> -	303	--	CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>	316	--

Todas las temperaturas vienen dadas en grados centígrados (°C).

TABLA 2-II

Temperaturas de transición vítrea (Tg) y de fusión (Tm) de la serie de poliésteres-imida sintetizada.



R	X	Tg	Tm	X	Tg	Tm
-----	-CH <sub>2</sub> -	150	345	CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>	190	275
Ftalimida	-CH <sub>2</sub> -	214	desc.	CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>	217	desc.
Maleimida	-CH <sub>2</sub> -	175	--	CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>	180	--
Tetrahidroftal.	-CH <sub>2</sub> -	207	--	CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>	216	--
Nadimida	-CH <sub>2</sub> -	212	--	CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>	217	--

Todas las temperaturas vienen dadas en grados centígrados (°C).

resultante de la extrapolación a velocidad cero (Figura 2-1). No obstante, ya que nuestros valores se utilizan con fines comparativos, para observar la influencia de los sustituyentes laterales, hemos seguido utilizando los valores obtenidos a 20°C/min por la mayor facilidad de determinación.

Puede observarse que en el caso de las poliamidas-imida todas las Tg son elevadas, como corresponde a polímeros fuertemente aromáticos. La introducción de grupos laterales voluminosos da lugar, como era de esperar, a un aumento de la Tg del polímero, tanto mayor cuanto mayor es el volumen del sustituyente. Así, la Tg mas baja la presentan las poliamidas no sustituidas y dentro de las sustituidas el orden es: maleimida < ftalimida < tetrahidroftalimida < nadimida.

En lo que respecta a las diaminas utilizadas, todas las poliamidas obtenidas a partir de Bis(4-aminofenil)metano (DDM) presentan una Tg mas baja que sus homólogas obtenidas a partir de 2,2-Bis(4-aminofenil)propano (DDP). Este comportamiento debe ser atribuido al mayor volumen del puente isopropilideno ( $\text{CH}_3\text{-C-CH}_3$ ) con respecto al metileno ( $\text{-CH}_2\text{-}$ ), lo que dificulta los movimientos de los anillos aromáticos contiguos, y da mayor rigidez a la cadena. Este efecto ha sido ya observado en otros polímeros aromáticos (120). Como norma general, la sustitución del puente metileno por el isopropilideno da lugar a un aumento de la Tg entre 15 y 20 grados en las poliamidas-imida aquí sintetizadas.

Los poliésteres-imida presentan un comportamiento semejante a las poliamidas-imida. En este caso las temperaturas de transición vítrea son mas bajas que en las poliamidas-imida tal como era de esperar puesto que en las poliamidas existen enlaces intermoleculares por puente de hidrógeno que impiden el movimiento de las cadenas. El efecto de sustitución de los grupos éster por grupos amida se puede, en principio, cuantificar a partir de las diferencias entre la Tg de las poliamidas y la de los poliésteres con la misma estructura química.

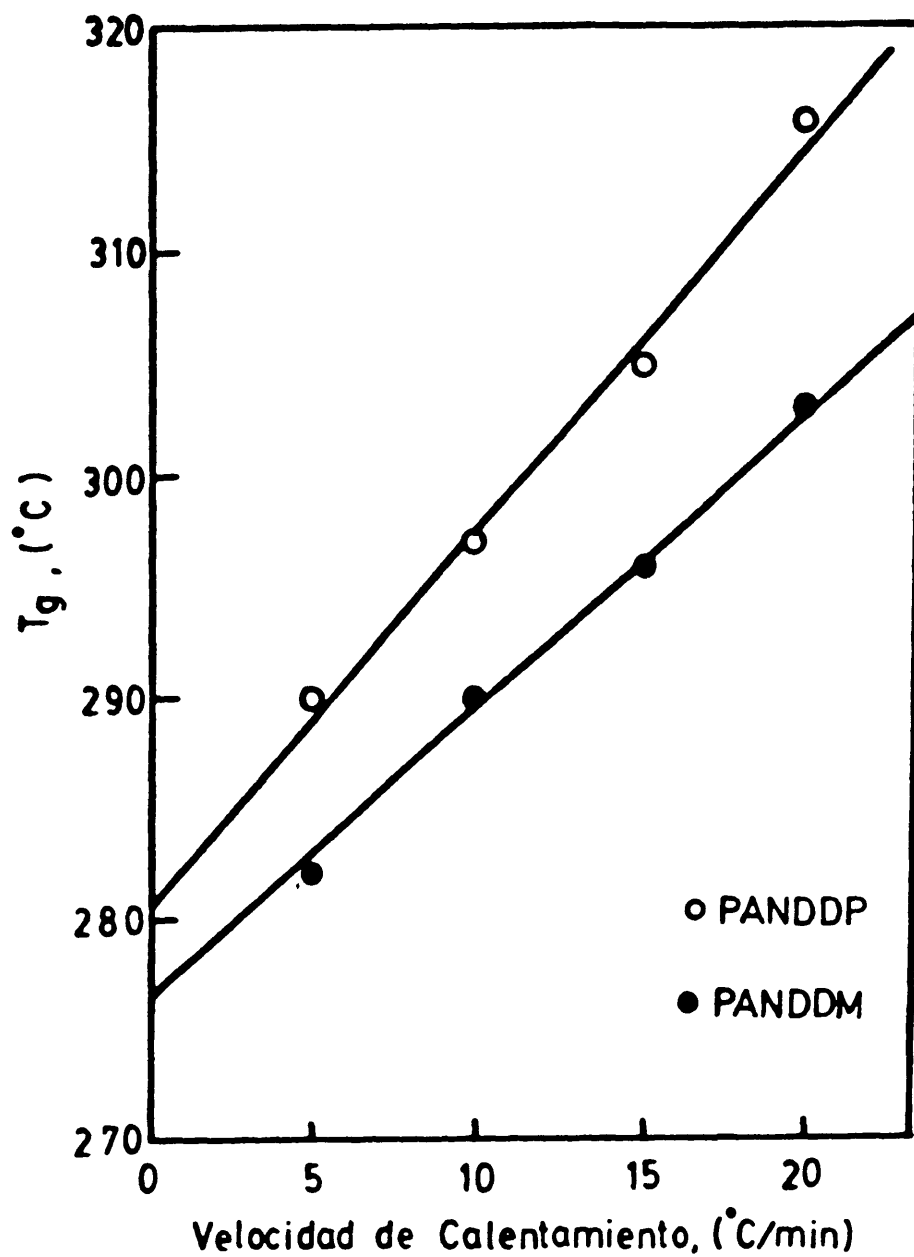


FIGURA 2-1. Representación de la  $T_g$  aparente frente a la velocidad de calentamiento y extrapolación a velocidad de calentamiento cero para las poliamidas-imida:  
 Poli Bis(4-fenilen)isopropiliden-5-nadimidoisoftalamida.  
 Poli Bis(4-fenilen)metilen-5-nadimidoisoftalamida.

Esta diferencia es prácticamente constante, del orden de 80-90°C, excepto en los polímeros de maleimida y el de ácido isoftálico y puente metileno en los que la diferencia es mayor. Pero si se observa que estos poliésteres tienen una viscosidad baja (Tablas 1-V y 1-VI), y por tanto bajo peso molecular, se puede admitir que ésta sea la causa que hace que su Tg sea comparativamente mas baja que en los demás casos en los que la viscosidad es mayor.

También en el caso de los poliésteres-imida hay un incremento de la Tg al introducir los restos laterales en la cadena principal, incremento que vuelve a ser mas acusado cuanto mayor es el volumen del resto lateral. Comparando los polímeros obtenidos a partir de Bisfenol A con los obtenidos a partir de Bisfenol F se observa también un mayor aumento de la Tg en el caso de los polímeros con puente isopropilideno frente a los de puente metileno, aunque en este caso la diferencia es mucho menor, entre 5 y 10°C.

#### Exotermas de Entrecruzamiento

#### Método Dinámico

En los polímeros con resto lateral maleimida, nadimida y tetrahidroftalimida, portadores de dobles enlaces susceptibles de entrecruzarse, se observa tanto para las poliamidas como para los poliésteres, un pico a temperaturas superiores a la Tg y que corresponde al proceso de entrecruzamiento a través de los dobles enlaces (Figuras 2-2 y 2-3). Este proceso de polimerización es exotérmico (121). En todos los casos, el proceso de entrecruzamiento se produce a temperaturas superiores a la Tg debido a que para que se produzca, se necesita una cierta movilidad de las cadenas, circunstancia que se alcanza por encima de la Tg. Con respecto a los polímeros con resto lateral nadimida, la curva que se obtiene es mas compleja (Figura 2-3). En estos polímeros, tienen lugar varios procesos en un corto intervalo de temperatura. Hay que decir en primer lugar que el

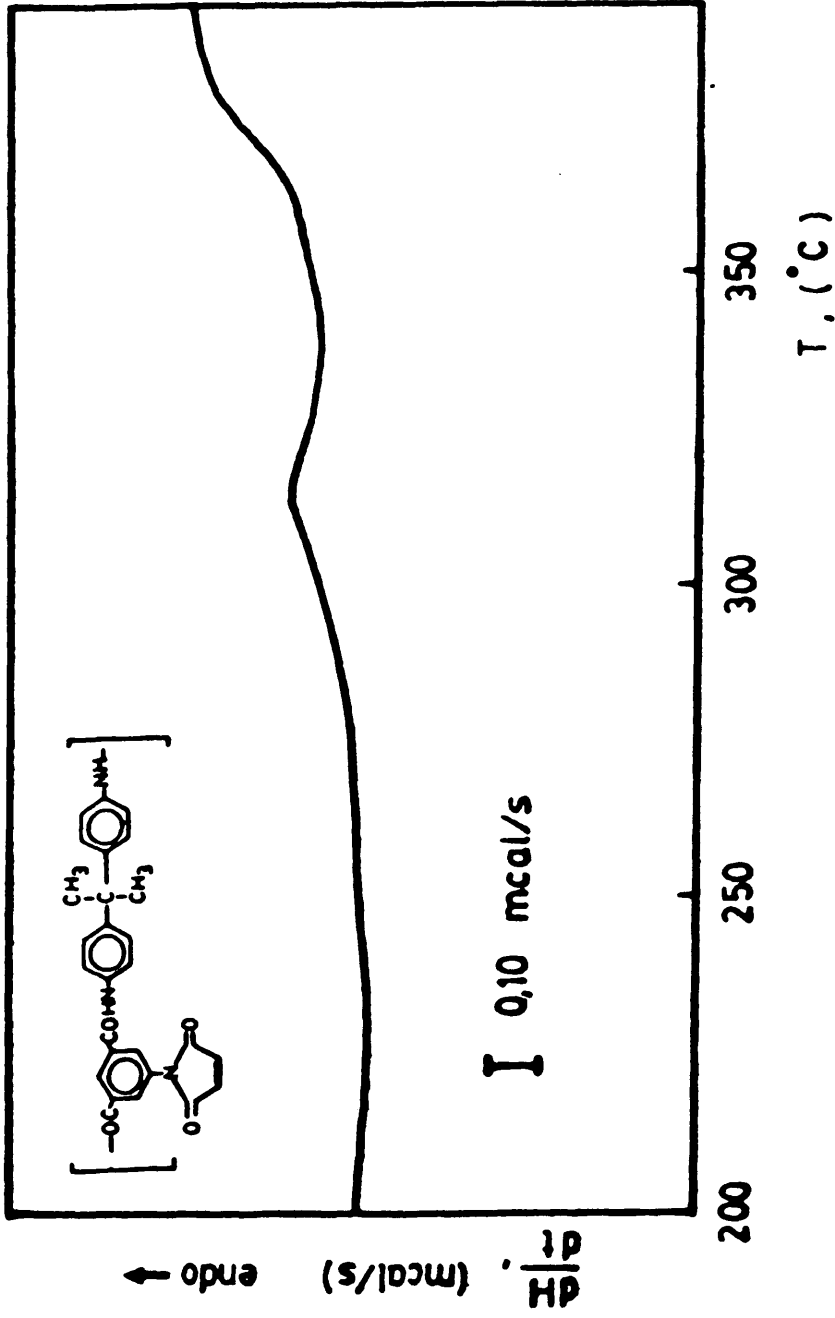


FIGURA 2-2. Termograma de Poli Bis(4-fenilen)isopropiliden-5-maleimidoisftalamida (PAMDDP).  
 Registrado a 20°C/min.

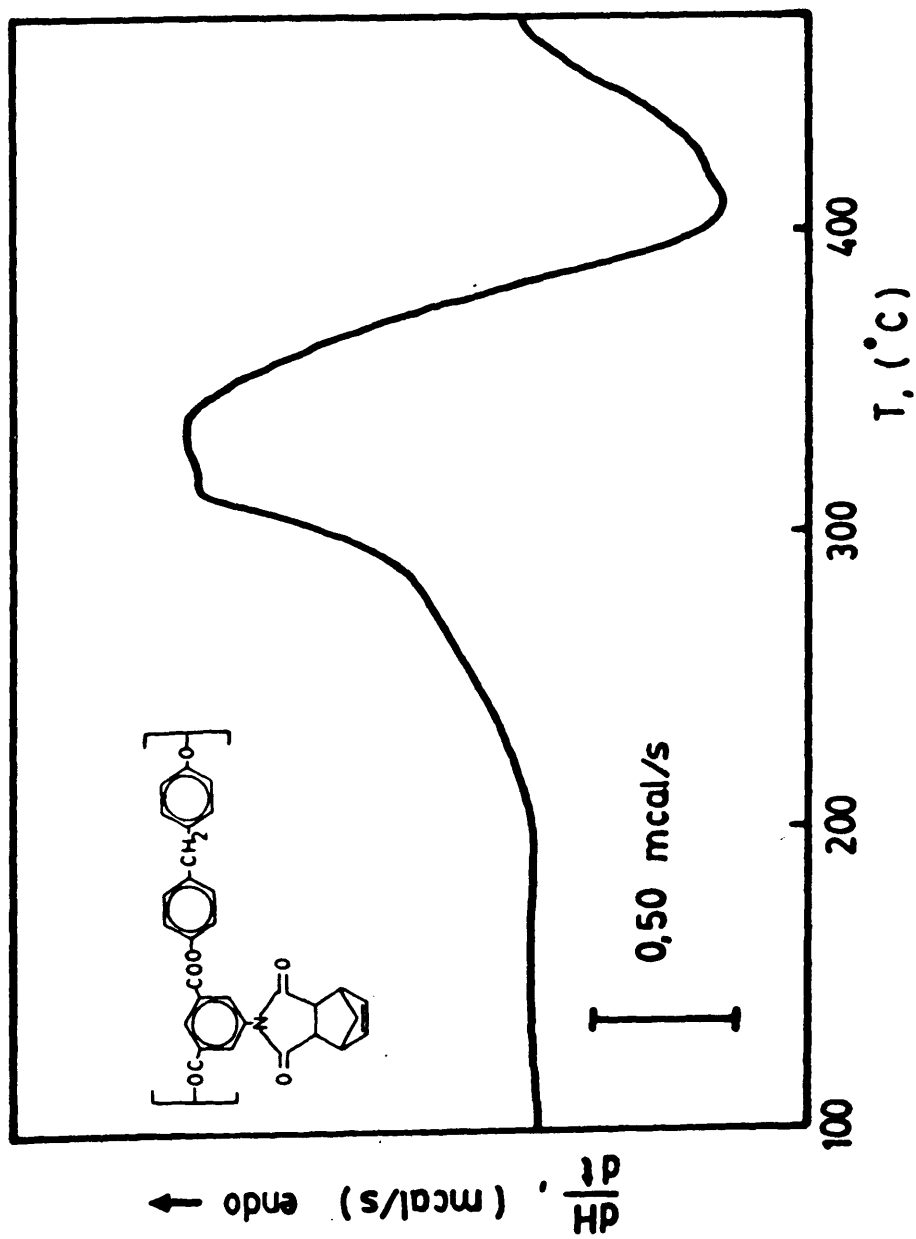
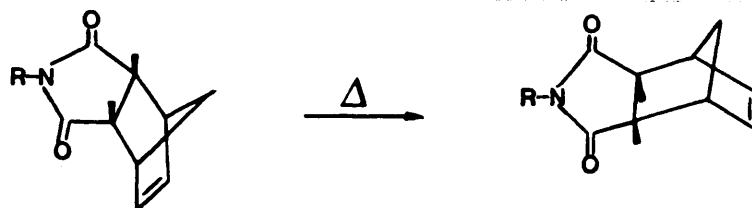
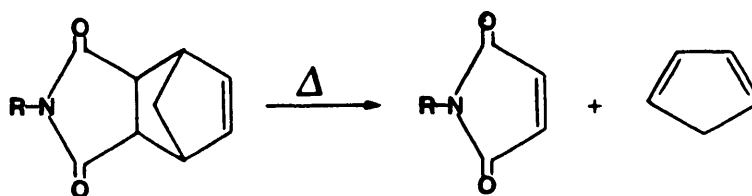


FIGURA 2-3. Termograma de Poli Bis(4-fenilen)metilen-5-nadimidoisofthalamida (PANDDM).  
 Registrado a 20°C/min.

resto nadimida, en el monómero que hemos utilizado, posee una configuración "endo" (122) como puede apreciarse a partir de los espectros del producto de partida (Figuras 1-2 y 1-3) y de los polímeros sintetizados (Figuras 1-5 y 1-6) (123). Debido al calentamiento se produce la isomerización parcial al aducto "exo" mas estable termodinámicamente (122,124,125), con el consiguiente desprendimiento de energía.



Aumentando mas la temperatura se produce una reacción retro Diels-Alder (126) mediante la cual se desprende ciclopentadieno debido a la descomposición del aducto.



Esta reacción retro Diels-Alder es un proceso endotérmico (122,126). Por otra parte, el ciclopentadieno liberado en esta reacción puede eliminarse o bien reaccionar a través de sus dobles enlaces, junto con el doble enlace del resto maleimida que aparece, para dar lugar al proceso de entrecruzamiento, reacción que como se ha apuntado anteriormente es exotérmica (121). Tenemos pues un sistema en el cual se superponen cuatro procesos; la transición vítrea del polímero, proceso endotérmico; la isomerización al aducto "exo", proceso exotérmico; la reacción retro Diels-Alder, proceso endotérmico, y la reacción de poliadición de los dobles enlaces, que es un proceso exotérmico. El resultado final es una composición de los cuatro procesos obteniéndose la Figura 2-3. La proximidad entre los

cuatro procesos hace que no podamos hablar de una Tg del homopolímero con resto nadimida propiamente, pues se observa que ya se ha comenzado a producir el desprendimiento de ciclopentadieno a la temperatura a la que tiene lugar la Tg (ver Capítulo 4 Figura 4-2). No obstante, en las Tablas se seguirá asignando esta Tg a la de los polímeros con resto nadimida aunque realmente corresponde a un copolímero con restos laterales nadimida y maleimida e incluso con algunos anillos de ciclopenteno.

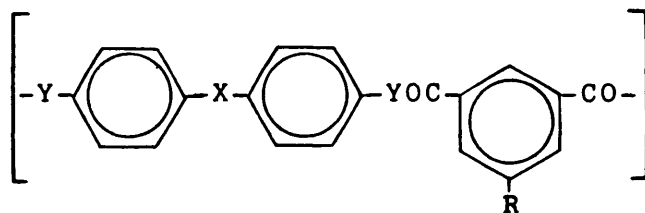
Como se ha indicado, por encima de la Tg, los polímeros susceptibles de entrecruzar presentan un pico exotérmico correspondiente al proceso de entrecruzamiento. El máximo de este pico se presenta, para los distintos polímeros sintetizados, en la Tabla 2-III. Se observa en primer lugar que, comparando para un mismo sustituyente lateral las poliamidas y los poliésteres, el máximo aparece prácticamente a la misma temperatura. Este es un resultado esperable puesto que el entrecruzamiento se produce a través de los dobles enlaces de los grupos laterales y por ello una vez alcanzada la Tg (para que exista movilidad) la unión éster o amida no debe presentar mayor influencia.

También se observa que en los polímeros con resto maleimida la temperatura a la que se alcanza el máximo (aproximadamente 300°C) es sensiblemente menor, del orden de 100°C menor, que en el resto de los polímeros, siempre por encima de la Tg de los correspondientes polímeros. El valor de este máximo a 400°C para los polímeros con ciclos tetrahidroftalimida se justifica por la menor reactividad de su doble enlace, pero en el caso de los polímeros con resto lateral nadimida la explicación de este valor tan alto de máximo de la exoterma de entrecruzamiento es mas compleja, ya que, una vez producida la reacción retro Diels-Alder los polímeros deberían comportarse como los de los grupos laterales maleimida.

Hemos de admitir, como postulábamos al comentar la Tg, que

**TABLA 2-III**

Temperaturas del máximo de la exoterma de entrecruzamiento de los polímeros sintetizados y Tg de los filmes sometidos al proceso de entrecruzamiento (Ver Capítulo 3).



R	X	Y	T <sub>máx.</sub> exoterma	T <sub>g</sub> filmes calentados
	-CH <sub>2</sub> -	-NH-	318	---
Maleimida	-CH <sub>2</sub> -	-O-	300	---
	CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>	-NH-	335	325
	CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>	-O-	325	---
	-CH <sub>2</sub> -	-NH-	390	307
Tetrahidroftal.	-CH <sub>2</sub> -	-O-	390	220
	CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>	-NH-	400	331
	CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>	-O-	400	248
	-CH <sub>2</sub> -	-NH-	405	332
Nadimida	-CH <sub>2</sub> -	-O-	395	238
	CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>	-NH-	420	326
	CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>	-O-	415	250

Todas las temperaturas vienen dadas en grados centígrados (°C).

al solaparse el efecto de movilización de los segmentos localizados de cadena y la descomposición progresiva de los ciclos nadimida con desprendimiento de ciclopentadieno parece inevitable que una pequeña fracción de este ciclopentadieno quede atrapada en el polímero y actúe como unión entre cadenas al reaccionar con los dobles enlaces de las maleimidas formadas o de nadimidas residuales (127). Como consecuencia del prematuro entrecruzamiento a través de estos puentes de ciclopenteno parece que se produce una inmovilización de las cadenas que impide el entrecruzamiento a través de los grupos maleimida hasta que hay movilidad suficiente, por lo que el máximo de la exoterma se desplaza hasta 400°C.

En apoyo de esta explicación pueden presentarse los resultados del estudio de compuestos modelo de maleimida. En las Figuras 2-4 y 2-5 se presentan los termogramas de los modelos diéster y diamida aromáticos del ácido 5-maleimidoisoftálico. En el diéster aparece una exoterma, debida a la reacción de los dobles enlaces de la maleimida, con un máximo a 295°C, temperatura muy similar a la de los poliésteres-imida. Sin embargo, en el caso del modelo diamida, la exoterma no se produce hasta 350°C, inmediatamente después de la fusión del compuesto. Esto indica que aunque se ha alcanzado la energía de activación necesaria para la polimerización de los dobles enlaces, la falta de movilidad impide que se produzca hasta después de la fusión.

Haciendo un segundo barrido de temperatura de las muestras previamente tratadas hasta 425°C se puede observar que en las poliamidas-imida que no son susceptibles de entrecruzarse se reproduce la inflexión correspondiente a la Tg, y a la misma temperatura obtenida en el primer barrido. Para los polímeros entrecruzables con restos laterales maleimida y nadimida, tanto la Tg como la exoterma de entrecruzamiento desaparecen. Esto es indicativo de la formación de un polímero reticulado. En las poliamidas-imidas con resto tetrahidroftalimida la Tg aumenta progresivamente con el número de barridos pudiéndose ex-

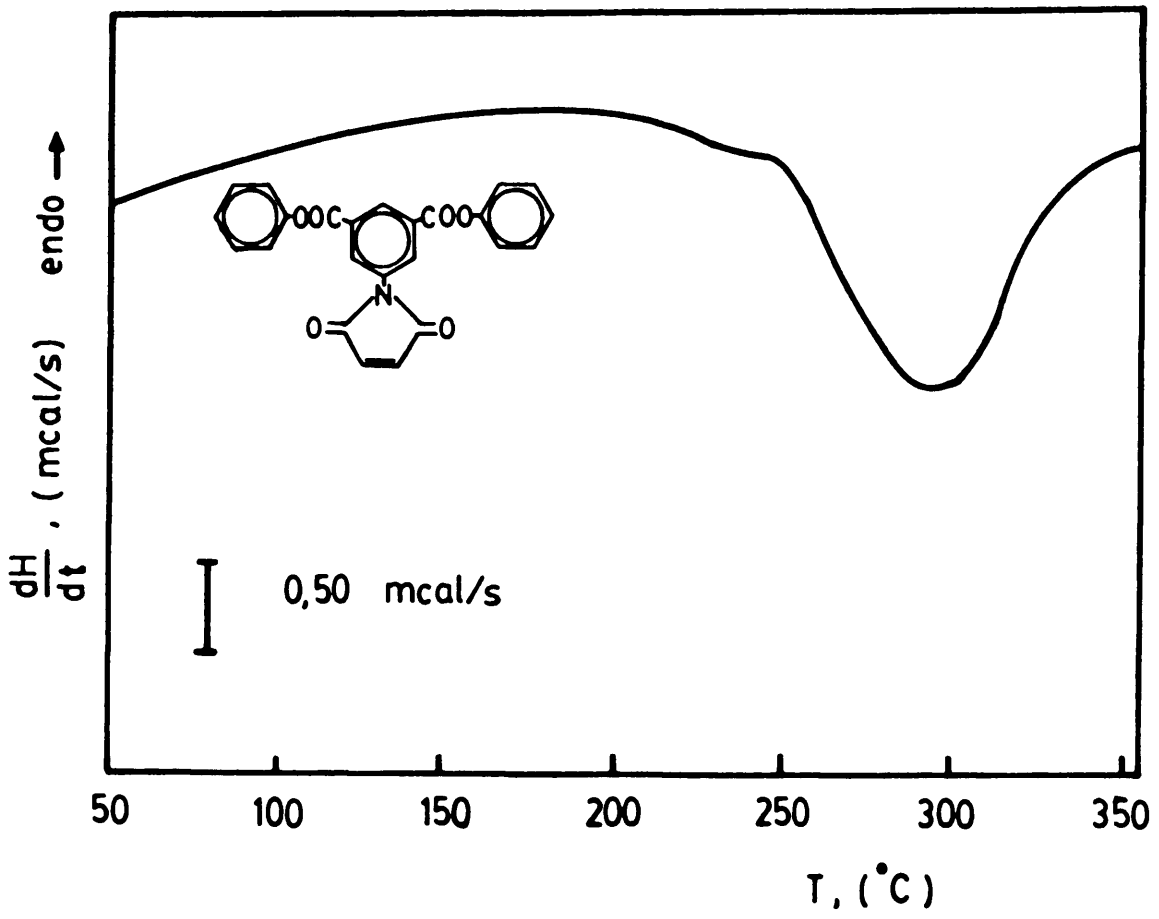


FIGURA 2-4. Termograma del 5-Maleimidoisofthalato de difenilo.  
Registrado a 20°C/min.

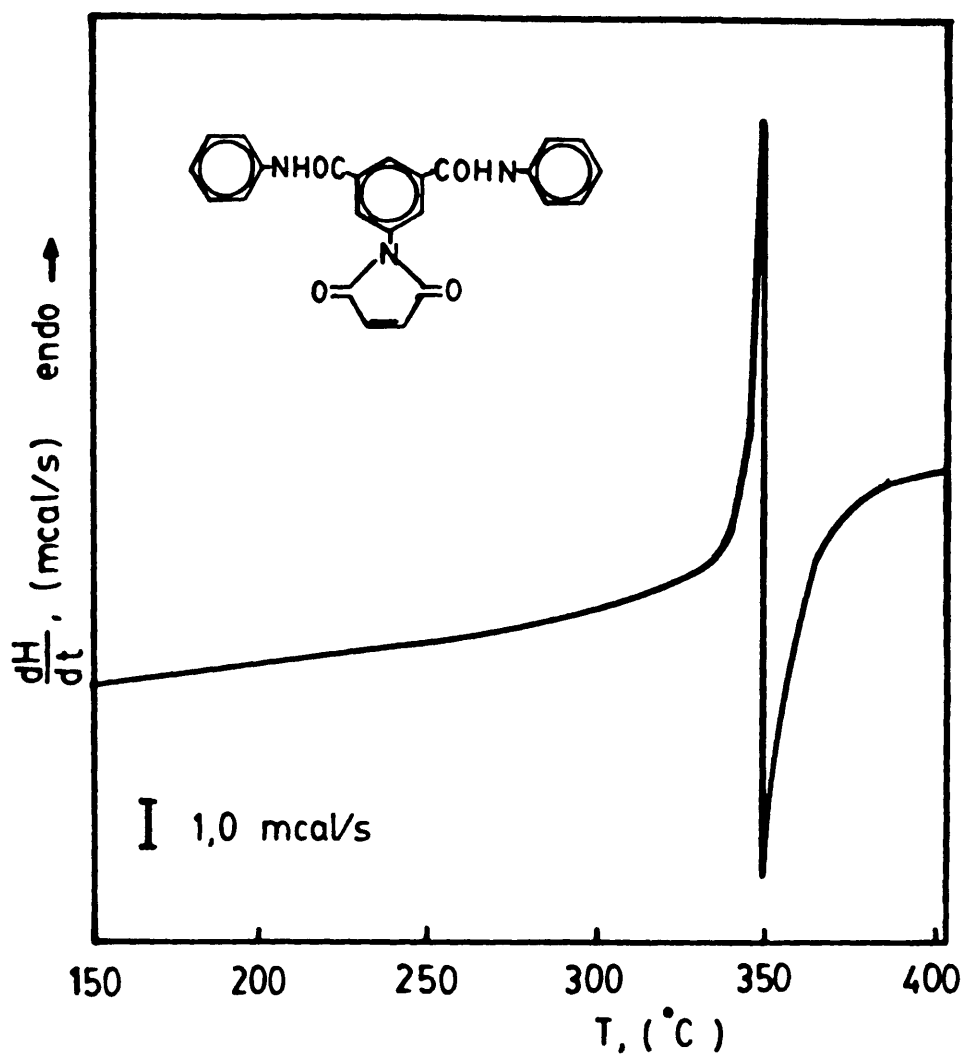


FIGURA 2-5. Termograma de la *N,N'*-difenil-5-maleimidoisofthalamida.  
Registrado a 20°C/min.

trapolar un valor límite a partir de la representación de Tg frente a  $1/n$  siendo n el número de pasadas. Los valores para la poliamida obtenida con DDM se representan en la Figura 2-6. En todos los polímeros de tetrahidroftalimida se observa una disminución de la energía puesta en juego en el proceso, cuando se pasa del primer barrido al segundo y sucesivos.

Los poliésteres-imida mantienen su analogía con sus homólogas poliamidas-imida en el segundo barrido en el calorímetro. Los poliésteres obtenidos a partir del ácido isoftálico y los modificados con el ciclo ftalimida no sufren ninguna alteración obteniéndose el mismo valor de la Tg en ambos casos y además el pico de fusión en el caso de los poliisofталatos. Sin embargo tanto en los poliésteres-imida con grupos maleimida como en los que tienen grupos nadimida, la Tg y la exoterma de entrecruzamiento desaparecen. En el caso de los poliésteres-imida con tetrahidroftalimida, la Tg aumenta como en el caso de las correspondientes poliamidas-imida obteniéndose un valor máximo de 267°C para el poliéster obtenido con Bisfenol F.

#### Método Isotérmico

Se han realizado también medidas calorimétricas de los polímeros en régimen isotérmico prestando especial atención al proceso de entrecruzamiento reseñado en el método dinámico.

Se eligieron para el tratamiento isotérmico temperaturas ligeramente superiores a las correspondientes a los máximos de las exotermas de entrecruzamiento que aparecen en el estudio dinámico. Como representativos de la serie de poliamidas-imida se eligieron algunos polímeros de nadimida, maleimida y tetrahidroftalimida.

Se realizó un calentamiento isotérmico a 350°C para el caso de la poliamida-imida con maleimida como resto lateral y DDP observándose a esta temperatura una exoterma de -12 cal/g. El mismo polímero calentado tres horas a 290°C, según el proceso

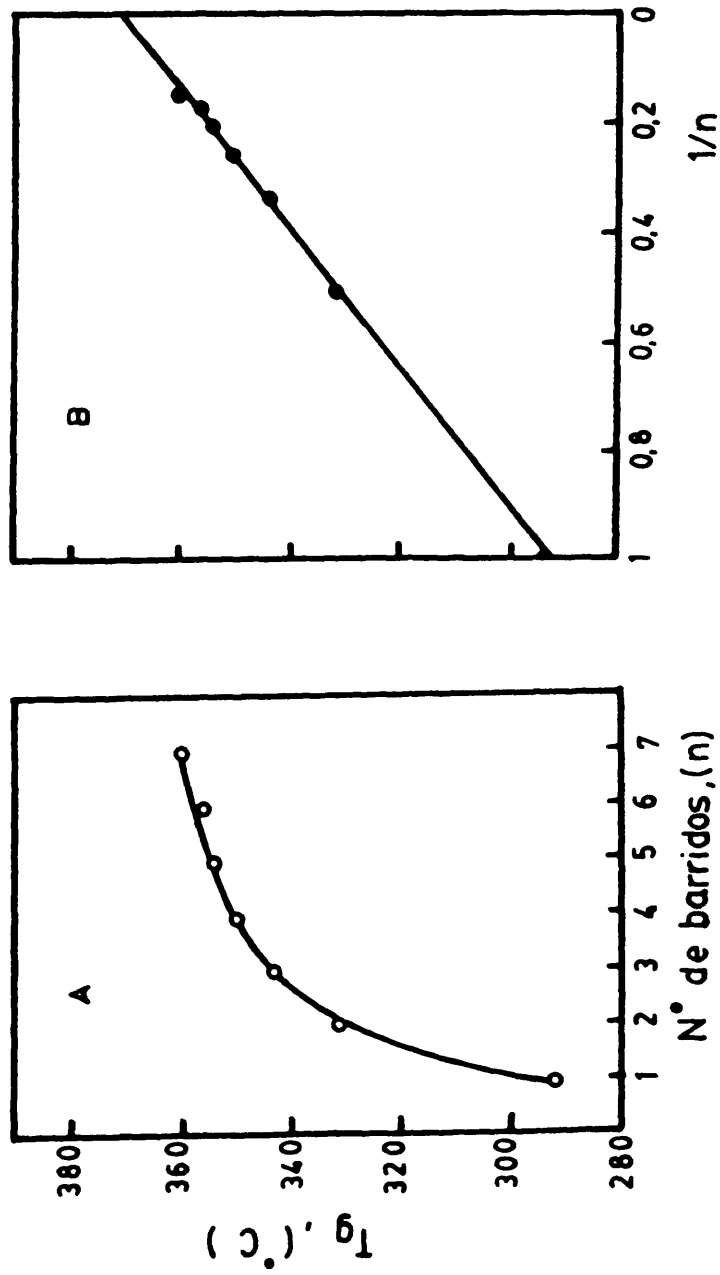


FIGURA 2-6. A) Representación de la Tg frente al número de barridos (n) en el calorímetro hasta 425°C de Poli Bis(4-fenilén)metilén-5-tetrahidroftalimideisoftalamida (PATHDDM).  
 B) Para el mismo polímero representación de Tg frente a 1/n y extrapolación para  $n = \infty$  ( $1/n = 0$ ).

de entrecruzamiento que se describe en el Capítulo siguiente, sometido al mismo tratamiento isotérmico produce una exoterma de  $-4$  cal/g. Los termogramas de ambos procesos se muestran en la Figura 2-7. Podemos concluir que solo un 70 % de los enlaces que reaccionan en el tratamiento a  $350^{\circ}\text{C}$  en solo 15 minutos lo hacen a  $290^{\circ}\text{C}$  durante 3 horas. Esto indica la gran influencia de la temperatura, tanto en el tiempo necesario para la reacción como en el grado de entrecruzamiento que se alcanza.

En el caso de la poliamida-imida con tetrahidroftalimida como sustituyente lateral y DDM se sometió a un tratamiento isotérmico a  $400^{\circ}\text{C}$ . Los resultados que se obtienen son  $-15$  cal/g en el caso de la poliamida no calentada y  $-8$  cal/g para la poliamida calentada previamente a  $290^{\circ}\text{C}$  durante 3 horas. El grado de entrecruzamiento en este caso es aproximadamente un 50 %. Como era de esperar, el grado de entrecruzamiento a  $290^{\circ}\text{C}$  es menor para el polímero de tetrahidroftalimida que para el de maleimida, lo que confirma la mayor reactividad de los grupos maleimida. Esta mayor reactividad hace que los grupos maleimida sean ideales para el entrecruzamiento.

En los polímeros con resto lateral nadimida, el estudio isotérmico no da lugar a unos resultados comparables a los casos anteriores. Ello es debido a la ya anteriormente mencionada reacción retro Diels-Alder. Esta reacción, que comienza aproximadamente a  $240^{\circ}\text{C}$ , se superpone con el proceso de entrecruzamiento al intentar estudiar éste último mediante un método isotérmico a una temperatura del orden de  $400^{\circ}\text{C}$  (ver máximo de la exoterma Tabla 2-III). Las condiciones experimentales requieren que la temperatura final se alcance lo más rápidamente posible (a  $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$  en nuestro caso). Es por esta razón por la que ambos procesos se superponen dando lugar a termogramas a partir de los cuales no se pueden deducir resultados cuantitativos para el proceso de entrecruzamiento isoterma.

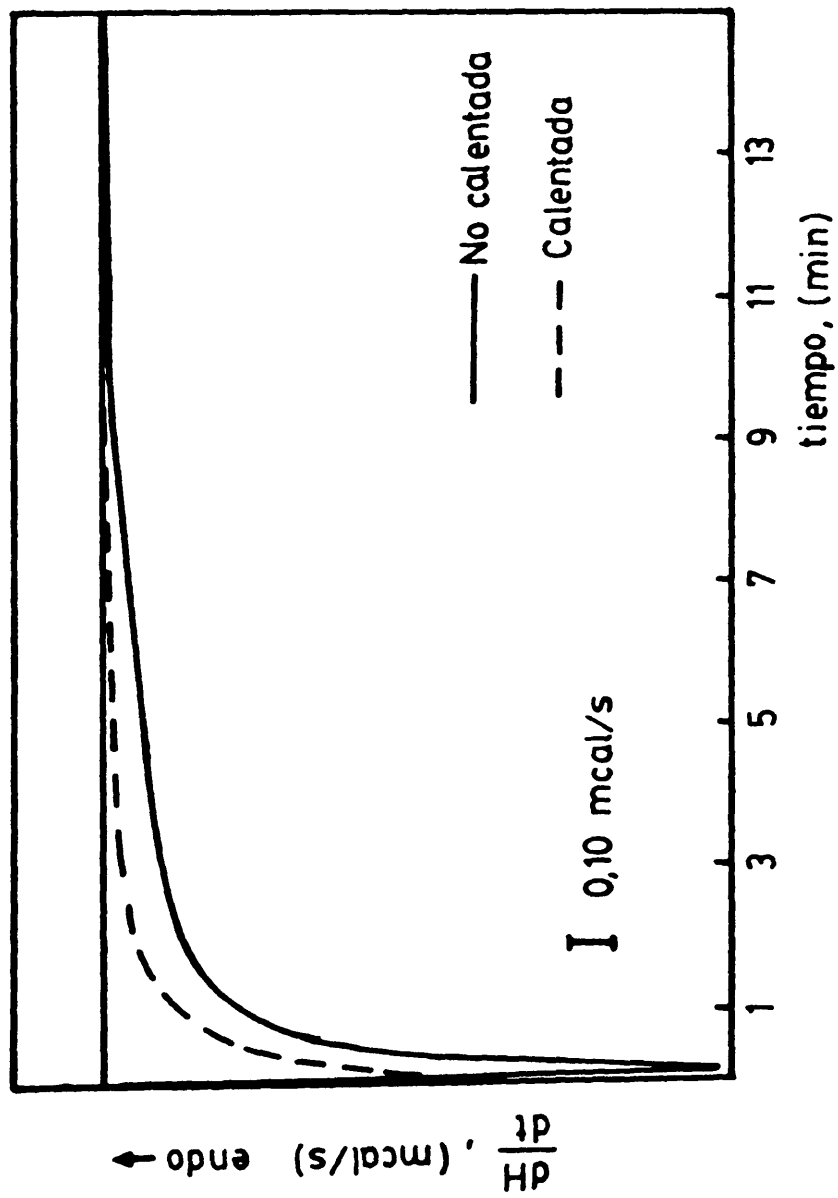


FIGURA 2-7. Termogramas correspondientes al tratamiento isotérmico a 350°C de (PAMDDP)

Poli Bis(4-fenilen)isopropiliden-5-maleimidoisofталamida.

## Cinética de Entrecruzamiento

La obtención de parámetros cinéticos del proceso de entrecruzamiento de los polímeros con restos laterales portadores de dobles enlaces puede realizarse a partir del tratamiento isotérmico, el cual nos proporciona la extensión de la reacción en función del tiempo a una temperatura determinada.

La extensión del entrecruzamiento puede expresarse como la relación  $H/H_0$  donde  $H$  es la entalpía de entrecruzamiento medida hasta un tiempo  $t$  y  $H_0$  es la entalpía de entrecruzamiento total a la temperatura del ensayo. A partir de esta determinación puede expresarse la velocidad de entrecruzamiento para una reacción de orden  $n$  (111):

$$\frac{d (H/H_0)}{dt} = K (1-H/H_0)^n$$

Para una reacción de orden 1 ( $n=1$ ):

$$\frac{d (H/H_0)}{dt} = K (1-H/H_0)$$

$$\frac{d (H/H_0)}{(1-H/H_0)} = K dt$$

Integrando:

$$\ln (1-H/H_0) = - K t$$

Una representación de  $\ln (1-H/H_0)$  frente a  $t$  deberá dar una recta de pendiente  $- K$  si la reacción es de primer orden.

En nuestro caso se realizó el estudio para muestras de poliamidas-imida sustituidas con restos maleimida y tetrahi-

droftalimida. Los resultados se muestran en la Figura 2-8. Puede observarse un perfecto ajuste de los puntos experimentales a una recta, lo que indica que la reacción es de primer orden. En el caso de la poliamida con maleimida como sustituyente lateral la constante de velocidad obtenida es  $K = 0,23 \text{ min}^{-1}$  a  $350^\circ\text{C}$  frente a un valor para la de tetrahydroftalimida como sustituyente lateral de  $K = 0,14 \text{ min}^{-1}$  a  $400^\circ\text{C}$ . Esto confirma una vez mas que la velocidad de reacción de los grupos maleimida es mucho mayor que la de los grupos tetrahydroftalimida, incluso a menor temperatura, y pone de manifiesto de nuevo la mayor facilidad del resto maleimida para dar lugar a reacciones de entrecruzamiento.

## COPOLIMEROS

### Temperatura de Transición Vítrea (Tg)

Las copoliamidas-imida obtenidas a partir de cloruro de 5-nadimidoisofthalóilo, cloruro de isofthalóilo y Bis(4-aminofenil)metano también se estudiaron por DSC. El comportamiento de estos copolímeros es semejante al del resto de los polímeros estudiados observándose una dependencia de sus propiedades con el porcentaje de monómero con sustituyente lateral en la cadena del copolímero. La Tg de las copoliamidas-imida experimenta un aumento progresivo a medida que la proporción de monómero con sustituyente lateral aumenta (Figura 2-9; Tabla 2-IV), manteniéndose en un intervalo intermedio entre la de los correspondientes homopolímeros.

Con objeto de determinar si los datos de Tg se ajustan a la ecuación de Fox (128), se han determinado los valores teóricos para diferentes composiciones de copolímero a partir de la ecuación:

$$1/Tg = W_A /Tg_A + W_B /Tg_B$$

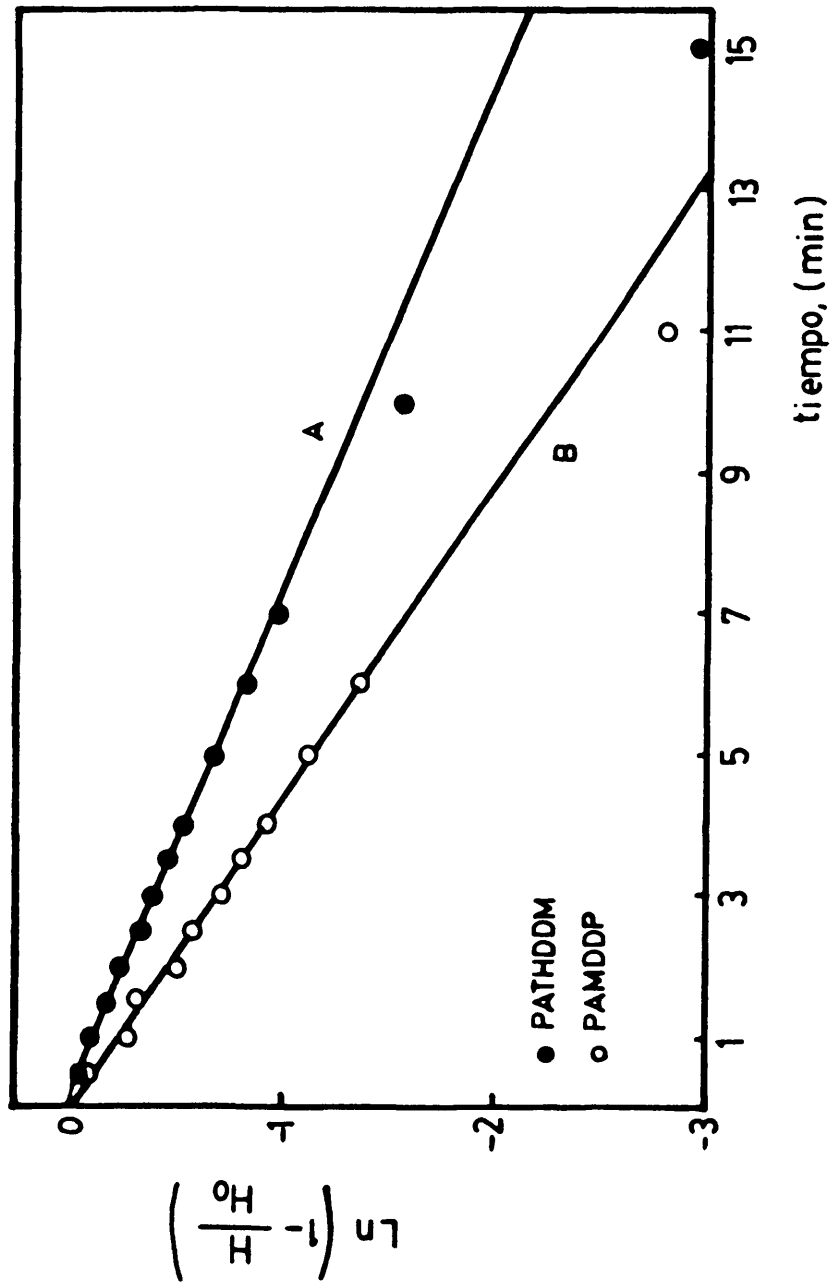


FIGURA 2-8. Cinética de Entrecruzamiento.

A) Poli Bis(4-fenilen)metilen-5-tetrahidroftalimidoisofталamida (PATHDDM) a 400°C.

B) Poli Bis(4-fenilen)isopropiliden-5-maleimidoisofталamida (PAMDDP) a 350 °C.

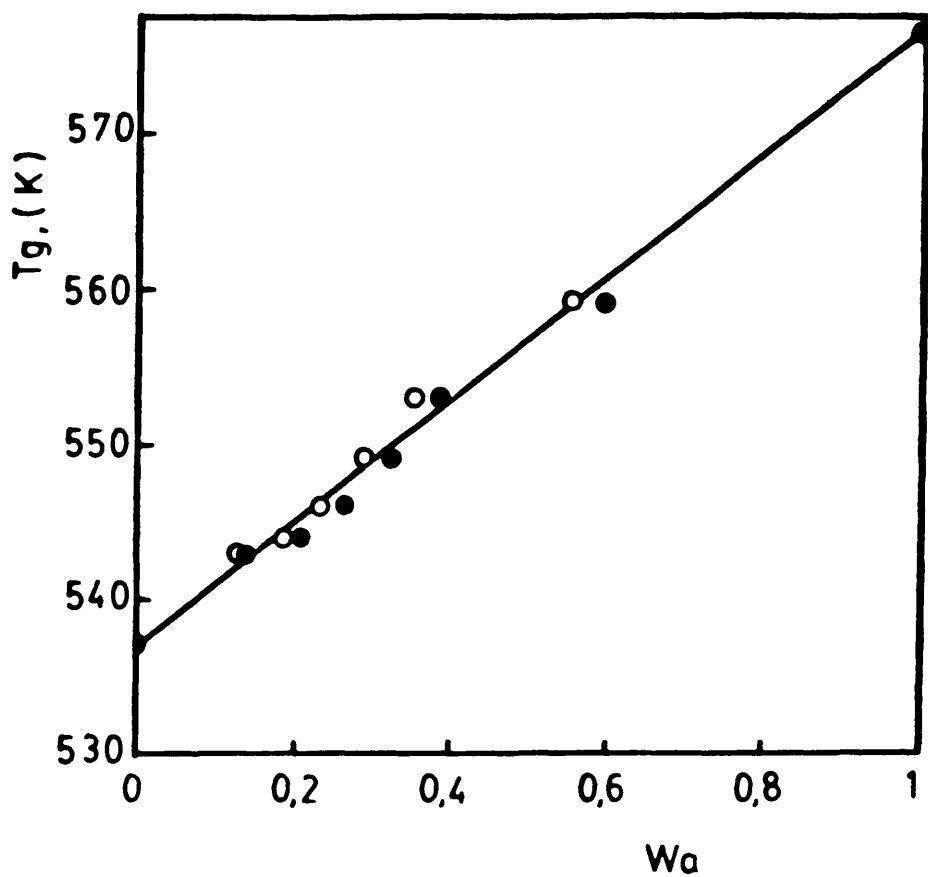


FIGURA 2-9. Representación de la ecuación de Fox para las copoliamidas-imida sintetizadas.

● Suponiendo resto nadimida.

O Suponiendo resto maleimida obtenido por pérdida de ciclopentadieno.

**TABLA 2-IV**

Temperatura de transición vítrea (Tg), máximo de la exoterma de entrecruzamiento y entalpía de entrecruzamiento de las copoliamidas-imida sintetizadas.

% Monómero Sustituido	Tg	Tmáx. exoterma	Entalpía (cal/g)	Peso equiv.	
				doble enlace (g/doble enl.)	Kcal/equiv. doble enl.
0	264	---	---	---	---
10	270	328	-10,3	3.445	-35,5
15	271	334	-15,0	2.350	-35,1
20	273	343	-19,2	1.803	-34,6
25	276	346	-22,4	1.475	-33,1
30	280	351	-26,0	1.256	-32,7
50	286	365	-32,0	818	-26,2
100	303	405	-36,0	490	-17,6

Todas las temperaturas vienen dadas en grados centígrados (°C).

onde  $T_g$  es la temperatura de transición vítrea del copolímero;  $W_A$  y  $W_B$  las fracciones en peso de las dos unidades monoméricas A y B y  $T_{gA}$  y  $T_{gB}$  las temperaturas de transición vítrea de los correspondientes homopolímeros.

La ecuación de Fox y otras ecuaciones similares (128-130) son las más sencillas de todas las que se han propuesto para la predicción de la  $T_g$  en copolímeros y se basan en consideraciones aditivas, suponiendo que la contribución de un monómero a la libertad de rotación y al volumen libre de un copolímero es la misma que la contribución al homopolímero. Esta suposición, que no tiene en cuenta el efecto de interacciones intramoleculares específicas dependientes de la secuencia de unidades monoméricas en el copolímero (131) se cumple bastante bien en el caso de copolímeros de condensación con un intermonómero común (132), como es la diamina en el caso que nos ocupa.

Las peculiares características de los polímeros con nadimida nos han llevado a realizar la comparación entre los valores experimentales de la  $T_g$  de los copolímeros y los obtenidos mediante la ecuación de Fox a partir de dos supuestos. Uno de ellos es que se considera que los grupos laterales son ciclos de nadimida, y otro es que se supone que son ciclos de maleimida, obtenidos por pérdida de ciclopentadieno de la nadimida. La escasa diferencia de peso entre ambos tipos de unidades monoméricas hace que los valores que se obtienen sean muy similares, por lo que aunque los valores experimentales se ajustan perfectamente a los calculados, como se aprecia en la Figura 1-9, no es posible deducir a partir de estos resultados el tipo de unidades laterales que porta el polímero.

#### Exotermas de Entrecruzamiento

La integral del pico exotérmico, determinada por métodos dinámicos, correspondiente al proceso de entrecruzamiento de los distintos copolímeros, que se presenta en la Tabla 2-IV, muestra que la energía desprendida en el entrecruzamiento au-

menta con el número de dobles enlaces. Así, para el polímero con un 10 % de sustitución, la energía desprendida es 10,3 cal/g, mientras que para el sustituido en un 50 % es de 32 cal/g y para el homopolímero con el 100 % de sustitución, es de 36 cal/g. Sin embargo, puede verse que este aumento no es lineal. Si se calcula la energía desprendida por equivalente de doble enlace se observa que disminuye al aumentar el porcentaje de unidades estructurales sustituidas. En este caso, las energías correspondientes a los copolímeros 10, 50 y el homopolímero son: 35,5; 26,2 y 17,6 Kcal/equivalente respectivamente. Esto indica que el porcentaje de dobles enlaces capaces de reaccionar disminuye a medida que aumenta el número total de dobles enlaces. Esta disminución es pequeña hasta un 30 % de sustitución y se incrementa a partir de este punto. Si consideramos que el entrecruzamiento del copolímero con el 10 % de sustitución es total, en el caso del copolímero sustituido en un 30 % reaccionan aproximadamente el 93 % de los dobles enlaces, en el del 50 % la extensión de la reacción de entrecruzamiento alcanzaría el 73 % y en el homopolímero solamente el 50 %.

También puede observarse a partir de la Tabla 2-IV que la temperatura del máximo de la exoterma aumenta al aumentar el porcentaje de unidades sustituidas. Este efecto se podría interpretar como que la temperatura del máximo de la exoterma no depende únicamente del tipo de doble enlace de los grupos laterales, contrariamente a lo indicado anteriormente. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que en un experimento dinámico, la naturaleza cinética del proceso de entrecruzamiento hace que tanto la temperatura del máximo de la exoterma como la temperatura final de la reacción aumenten con el número de dobles enlaces que participan en la reacción.

Realizando una segunda pasada de muestras barridas previamente en el calorímetro hasta 425°C se observa un aumento general de la Tg, así como la desaparición de la exoterma de entrecruzamiento o bien su disminución hasta límites no detecta-

bles por calorimetría. En un tercer barrido de estas mismas muestras se aprecia una estabilización de la Tg en los valores ya alcanzados en la segunda pasada para el caso de los copolímeros con un 10, 15, 20 y 25 % de unidades monoméricas con sustituyente lateral mientras que en los copolímeros cuya proporción en monómero sustituido es mayor, la Tg desaparece.

#### FILMES ENTRECruzADOS

También se estudiaron por DSC muestras de los polímeros que habían sido sometidas al proceso de entrecruzamiento descrito en el Capítulo siguiente, consistente en un tratamiento de muestras en forma de filme durante 3 horas a 290°C para las poliamidas-imida y a 225°C para los poliésteres-imida.

Las poliamidas-imida capaces de entrecruzar mostraron en todos los casos una Tg mas elevada que la de los correspondientes polímeros de partida (Tabla 2-III). A diferencia de las muestras tratadas en el calorímetro hasta 425°C, en este caso se aprecia la existencia de una exoterma residual en todos los polímeros portadores de dobles enlaces registrados. Podemos deducir, por tanto, que con el proceso de entrecruzamiento a que se han sometido las poliamidas-imida, no se ha producido un entrecruzamiento total de las películas.

Nuevamente los poliésteres-imida se comportan analogamente a las poliamidas-imida en un estudio calorimétrico de los filmes sometidos al proceso de entrecruzamiento. Los poliésteres no modificados con resto lateral así como los modificados con el grupo ftalimida no sufren ninguna modificación con el proceso de entrecruzamiento obteniéndose en estos casos los mismos valores para la Tg. Sin embargo, en los poliésteres con resto maleimida desaparece la Tg al someterlos al proceso de entrecruzamiento. Los poliésteres con restos nadimida y tetrahydroftalimida experimentan un aumento en la Tg obteniéndose

los valores que se recogen en la Tabla 2-III.

Los filmes de copoliámidas-imida presentan unos resultados distintos dependiendo de la composición. Todos los copolímeros muestran una Tg después de sometidos al proceso de entrecruzamiento. En el caso de los copolímeros con una proporción de monómero sustituido de 10, 15 y 20 % la Tg es la misma que la que se obtiene después de una segunda pasada en el calorímetro. Como además no se observa exoterma residual de entrecruzamiento, podemos pensar que en nuestro proceso de calentamiento se ha alcanzado el máximo posible de entrecruzamiento. Los copolímeros con porcentajes en monómero sustituido de 25, 30 y 50 % presentan además de la Tg una exoterma residual por lo que se puede concluir que en estos casos no se ha alcanzado el máximo de entrecruzamiento.

CAPITULO 3

ENTRECRUZAMIENTO DE LOS POLIMEROS

## INTRODUCCION

Las condiciones que se exigen a un polímero para ser considerado "de alta resistencia térmica" son :

- 1) Retención de propiedades mecánicas en un amplio intervalo de temperaturas, lo que implica un alto punto de reblandecimiento, y por tanto una alta temperatura de transición vítrea.
- 2) Gran resistencia a la escisión térmica.
- 3) Gran resistencia al ataque químico.

Normalmente, las estructuras que poseen estas propiedades dan lugar también a materiales insolubles e infusibles que son difíciles o imposibles de procesar. Esto ha hecho que en los últimos años se haya dedicado un gran esfuerzo a la modificación de los sistemas existentes con objeto de mejorar la procesabilidad sin la correspondiente pérdida de propiedades. En este aspecto se ha dado una gran importancia al entrecruzamiento de estructuras fácilmente procesables para dar lugar a un producto final con mejores propiedades (133-135). Se busca con ello la obtención de compuestos con buena procesabilidad (por ejemplo, solubilidad) antes del entrecruzamiento y buena resistencia química y térmica después de éste.

Las propiedades de un sistema entrecruzado dependen de la estructura de las cadenas principales y de su peso molecular inicial, de la estructura de los puntos de entrecruzamiento y del número de éstos, y de la regularidad de la red formada. No obstante en todos los casos se produce un aumento de la Tg y de la rigidez, de la resistencia al calor y de la resistencia química, mientras que se produce una disminución de la elongación y de la resistencia al impacto.

La temperatura de transición vítrea aumenta debido a que se producen restricciones en la movilidad de la cadena originadas

por los puntos de entrecruzamiento. Cuando el grado de entrecruzamiento es pequeño, las restricciones a la movilidad son igualmente pequeñas y por tanto la Tg aumenta solo ligeramente. Sin embargo, a medida que el entrecruzamiento aumenta también lo hace la Tg hasta llegar a hacerse superior a la temperatura de descomposición del polímero, o bien hasta desaparecer debido a la detención total de los movimientos segmentales.

Paralelamente al aumento de la Tg se produce un ensanchamiento de la región de transición originado por la heterogeneidad de la distribución de pesos moleculares entre puntos de entrecruzamiento o por algún otro tipo de heterogeneidad del retículo, produciéndose a la vez una disminución de la energía puesta en juego en el proceso de transición. A la vista de la ya indicada relación entre la temperatura de utilización máxima y la Tg, pueden comprenderse las grandes ventajas que aporta el entrecruzamiento en el caso de los polímeros térmicamente estables.

En lo que respecta a la estabilidad térmica, cuando el porcentaje de entrecruzamiento es pequeño, no se produce prácticamente aumento de estabilidad, pero ésta aumenta a medida que aumenta el grado de entrecruzamiento (136). La estabilidad de la cadena principal tiene una gran influencia en este incremento. Así, cuando la cadena es muy estable, la influencia del entrecruzamiento es menor que en cadenas de estabilidad térmica baja (136).

Sin embargo, cuando el grado de entrecruzamiento es muy alto, el sistema polimérico se vuelve frágil y su flexibilidad y resistencia al impacto disminuyen. Todo ello hace que sea necesario alcanzar un compromiso que permita encontrar un óptimo en el grado de entrecruzamiento alcanzado.

Para que una reacción de entrecruzamiento sea adecuada en el caso de polímeros térmicamente estables es necesario que:

- 1) La reacción sea rápida y cuantitativa.
- 2) Las uniones que se obtengan sean térmicamente estables.
- 3) La reacción sea iniciable en condiciones convenientes, esto es, por métodos térmicos o catalíticos pero no durante el almacenamiento.
- 4) No se desprendan productos volátiles durante la reacción.

Por todo ello, el entrecruzamiento por reacción de dobles enlaces es una de las mejores opciones posibles, ya que, aunque da lugar a uniones que no son excesivamente estables desde el punto de vista térmico, cumple con todas las demás condiciones indicadas muy satisfactoriamente (43,107,138), evitando principalmente los problemas derivados del desprendimiento de volátiles. Además, el grado de entrecruzamiento puede ser controlado adecuadamente mediante el control del número de enlaces reactivos, bien por copolimerización o bien por inserción de éstos en los extremos de cadenas de longitud controlada.

Todos estos antecedentes nos han llevado, en el presente Capítulo, a intentar el estudio por métodos espectroscópicos del proceso de entrecruzamiento que se produce por vía térmica en ambas series de poliamidas-imida y poliésteres-imida, así como la influencia del entrecruzamiento en las propiedades mecánicas del polímero. Igualmente, y a partir de una serie de copolímeros se ha estudiado la influencia del número de puntos de entrecruzamiento en las propiedades finales del sistema.

## PARTE EXPERIMENTAL

El entrecruzamiento de los polímeros se realizó utilizando muestras en forma de películas delgadas, obtenidas a partir de disoluciones en N,N-dimetilacetamida en el caso de las poliamidas-imida y en cloroformo en el caso de los poliésteres-imida.

El procedimiento seguido para la obtención de las películas es el siguiente:

Aproximadamente 1 g del polímero se disuelve en 10 ml del correspondiente disolvente, la disolución obtenida se filtra en caliente y se vierte sobre un vidrio perfectamente nivelado situado en el interior de un desecador con sistema de regulación de temperatura. Al verter la disolución del polímero sobre el vidrio, éste ya debe estar caliente (49), 150°C en el caso de las poliamidas-imida y 60°C en el caso de los poliésteres-imida. Esto se hace para evitar que el polímero cristalice a partir de la disolución y se obtenga una película opaca y con unas propiedades modificadas por la cristalinidad. Para eliminar el disolvente se hace vacío, manteniendo el sistema a las temperaturas anteriormente indicadas, durante 3 horas. La completa eliminación del disolvente de las películas formadas resulta prácticamente imposible sin producir a la vez un simultáneo proceso de entrecruzamiento y por lo tanto en todas las películas de poliamida-imida obtenidas resta un pequeño porcentaje de disolvente.

En todos los casos se obtuvieron películas transparentes, flexibles, resistentes a la tracción y ligeramente coloreadas.

Las películas obtenidas según el método anterior se cortan en probetas de 80 X 5 mm. Estas probetas son las que se some-

ten al proceso de entrecruzamiento por vía térmica como se describe a continuación:

Las probetas se calientan, a 290°C en el caso de las poliamidas-imida y a 225°C en los poliésteres-imida, durante 3 horas. El tratamiento se realizó en un horno con sistema de control de temperatura y paso de nitrógeno, provisto de una célula de vidrio donde se colocan las probetas separadas entre sí mediante un papel de aluminio.

La resistencia a la tracción se midió en un Dinamómetro Universal Instron 1026 utilizando estas probetas. La distancia entre mordazas fue 10 mm y la velocidad de alargamiento de 10 mm/min.

Las medidas de hinchamiento de los filmes entrecruzados se realizaron utilizando N,N-dimetilacetamida como agente de hinchamiento. Debido a la lentitud del proceso a temperatura ambiente se calentaron las películas en DMA durante 1 hora a 100°C para conseguir un hinchamiento rápido, llevando luego el sistema a temperatura ambiente y dejando que se alcance el equilibrio durante 72 horas con agitación. A continuación se lava la muestra con DMA y se seca exteriormente con un papel de filtro, se sumerge en éter etílico durante 10 segundos y se seca de nuevo, pesándose a continuación. Para determinar el porcentaje de polímero extraído se secaron las películas a vacío y 120°C, y se comparó el peso de las películas secas con el peso inicial de las mismas (139).

Las medidas de IR FT se realizaron en un Espectrómetro Nicolet MX 1, utilizando muestras en forma de película delgada.

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  en disolución se registraron en un Bruker WP80SY (80 MHz para  $^1\text{H}$  y 20,1 MHz para  $^{13}\text{C}$ ) y un Varian XL-300 (300 MHz para  $^1\text{H}$  y 75,5 MHz para  $^{13}\text{C}$ ) utilizando  $\text{CDCl}_3$  y  $\text{DMSO-d}_6$  como disolventes y TMS como referencia

interna. Los espectros se registraron a 55°C cuando la disolución era de  $\text{CDCl}_3$  y 90°C para los espectros en dimetilsulfóxido- $d_6$ . Los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  en estado sólido se registraron en un espectrómetro Bruker MSL-400, conectado a un ordenador Aspec 3000, a 100,6 MHz. Con objeto de incrementar la resolución del espectro se utilizaron las técnicas de Desacoplamiento Dipolar (Dipolar Decoupling), Rotación alrededor del Angulo Mágico (Magic Angle Spinning) y Polarización Cruzada (Cross Polarization). Por último se eliminaron las bandas laterales por medio de un programa de ordenador (TOSS).

Los espectros Raman se registraron en un Espectrofotómetro Jobin Yvon U-1000 con doble monocromador. Se utilizó un Láser de Argon ionizado Spectra Physics modelo 165 (5145 Å) como fuente de excitación. Las muestras, en forma de película, polvo o pastilla prensada, fueron expuestas directamente al haz del Láser y la luz dispersada se recogió a 90°.

## RESULTADOS Y DISCUSION

### HOMOPOLIMEROS

Las películas de poliamidas-imida se entrecruzaron a una temperatura de 290°C durante 3 horas. Esta temperatura se eligió como un compromiso para lograr un adecuado grado de entrecruzamiento y evitar una posible degradación de las muestras. En este último aspecto, se comprobó por termogravimetría que muestras de los polímeros sometidas al tratamiento indicado no experimentaban pérdida de peso, mientras que a 350°C se producía una degradación lenta pero progresiva de la muestra. Además, la temperatura de entrecruzamiento escogida es, en todos los casos, superior a la Tg de equilibrio de las poliamidas-imida, como puede verse en el Capítulo 2.

Los poliésteres-imida se entrecruzaron a 225°C, por los mismos motivos que en las poliamidas-imida, comprobándose análogamente por análisis termogravimétrico isoterma que a esta temperatura no se producía degradación de los polímeros. También en este caso las Tg de todos los polímeros son inferiores a la temperatura de entrecruzamiento.

Los filmes sometidos a tratamiento térmico presentaron, tanto para las poliamidas-imida como para los poliésteres-imida, un aumento en la intensidad de color y una mayor fragilidad que los filmes iniciales, consecuencia inmediata de los cambios producidos en la estructura química por acción del calor.

Todos los polímeros portadores de dobles enlaces susceptibles de entrecruzarse se volvieron insolubles después del tratamiento térmico en los disolventes en que eran solubles antes

del tratamiento. Se observa únicamente un hinchamiento de las muestras característico de los polímeros entrecruzados.

Los polímeros que no poseen dobles enlaces permancieron solubles después del tratamiento térmico, lo que indica que el entrecruzamiento se ha producido a través de los dobles enlaces y no por cualquier otra reacción química.

Debido a la insolubilidad de los polímeros tratados térmicamente, no pueden utilizarse técnicas de análisis que requieran la disolución de la muestra para el estudio de los cambios producidos en la estructura del polímero causados por el proceso de calentamiento. Por ello se utilizaron las técnicas de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier, la Espectroscopía Raman y la Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13 en Estado Sólido.

### Espectroscopía Infrarroja

Comparando el espectro de IR FT de una película de PAMDDP (Figura 3-1) que no ha sufrido el proceso de calentamiento, con la misma película una vez calentada se observa que la banda a  $830\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración  $\nu_{\text{C-H}}$  del grupo maleimida y a la de los anillos aromáticos sustituidos (140, 141) sufre una disminución de intensidad. Esta disminución de intensidad justifica la desaparición de dobles enlaces en el proceso de entrecruzamiento. La banda no desaparece totalmente debido a que el entrecruzamiento no es total, y además debido también a la superposición con las bandas de sustitución aromática 1,3,5 y 1,4 (142,143) que aparecen en esta zona.

En la zona de la vibración de tensión C-H saturado aparece también una nueva banda. A  $2920\text{ cm}^{-1}$  aparece una banda que confirma la aparición de uniones entre cadenas debido a la desaparición de los dobles enlaces del grupo maleimida y la consiguiente formación de enlaces C-H saturados (Figura 3-2).

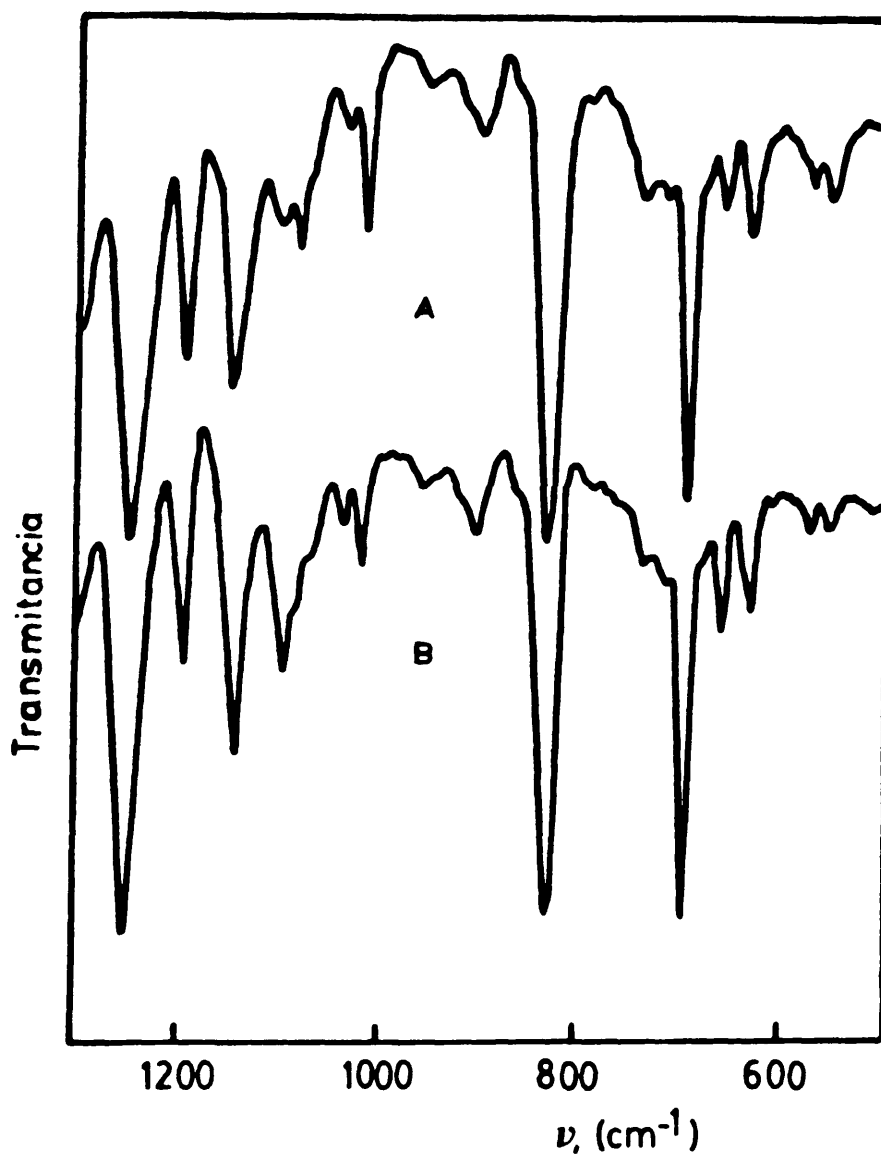


FIGURA 3-1. Espectro de IR FT de Poli Bis(4-fenilen)isopropiliden-5-maleimidoisofthalamida (PAMDDP) entre 500 y 1300  $\text{cm}^{-1}$   
A) Polímero no tratado térmicamente.  
B) Polímero calentado 3 horas a 290°C.

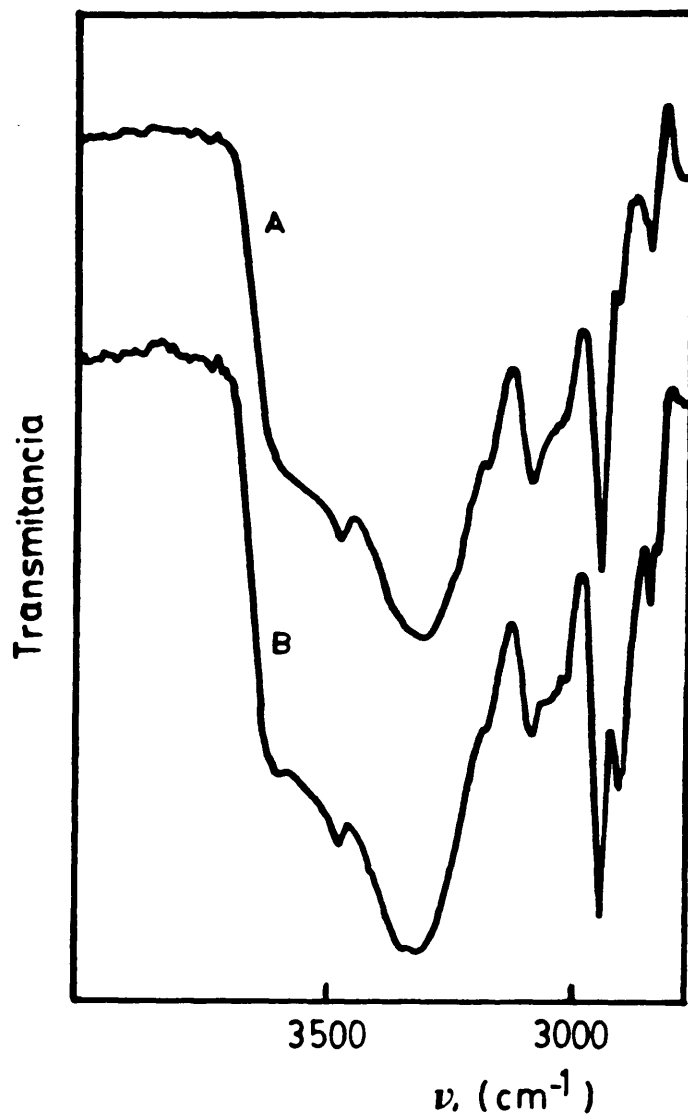


FIGURA 3-2. Espectro de IR FT de Poli Bis(4-fenilen)isopropiliden-5-maleimidoisofthalamida (PAMDDP) entre 2800 y 4000  $\text{cm}^{-1}$   
A) Polímero no tratado térmicamente.  
B) Polímero calentado 3 horas a 290°C.

Por diferencia entre ambos espectros (Figura 3-3) se aprecia perfectamente la aparición de la nueva banda a  $2920\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la formación de enlaces C-H saturados como consecuencia de la reacción de los dobles enlaces.

Aunque otros autores (141) en el estudio de compuestos de estructura semejante observan y cuantifican la banda de  $3100\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de tensión ( $\nu_{\text{C-H}}$ ), en nuestro caso en el espectro de diferencia (Figura 3-3) no se aprecia ninguna variación en esta zona. Ello es debido a la mayor cantidad de hidrógenos aromáticos por doble enlace de maleimida que tiene nuestro polímero en comparación con el de la bibliografía (141). En nuestro caso tenemos tres anillos aromáticos por cada doble enlace mientras que el de la bibliografía tiene dos dobles enlaces por cada anillo aromático. Ello da lugar a una superposición de bandas que impide observar la disminución de la correspondiente a la  $\nu_{\text{C-H}}$ .

#### Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

Aunque la RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$  permite obtener importante información sobre cambios producidos en la estructura química de una sustancia, la insolubilidad de los polímeros entrecruzados nos llevó a la utilización de modelos de estructura similar a la de los polímeros, que al no dar lugar a entrecruzamiento permiten estudiar su comportamiento por RMN en disolución al someterlos al mismo tratamiento que los polímeros.

A pesar de que el comportamiento de los modelos difiere del de los polímeros en algunos aspectos (ver Capítulos 2 y 4), su estudio permitirá obtener conclusiones acerca del comportamiento general de los dobles enlaces sometidos al tratamiento térmico.

Se utilizaron modelos dianilida de los diácidos 5-maleimidoisoftálico y 5-nadimidoisoftálico obtenidos a partir de los correspondientes dicloruros de ácido en un proceso de síntesis

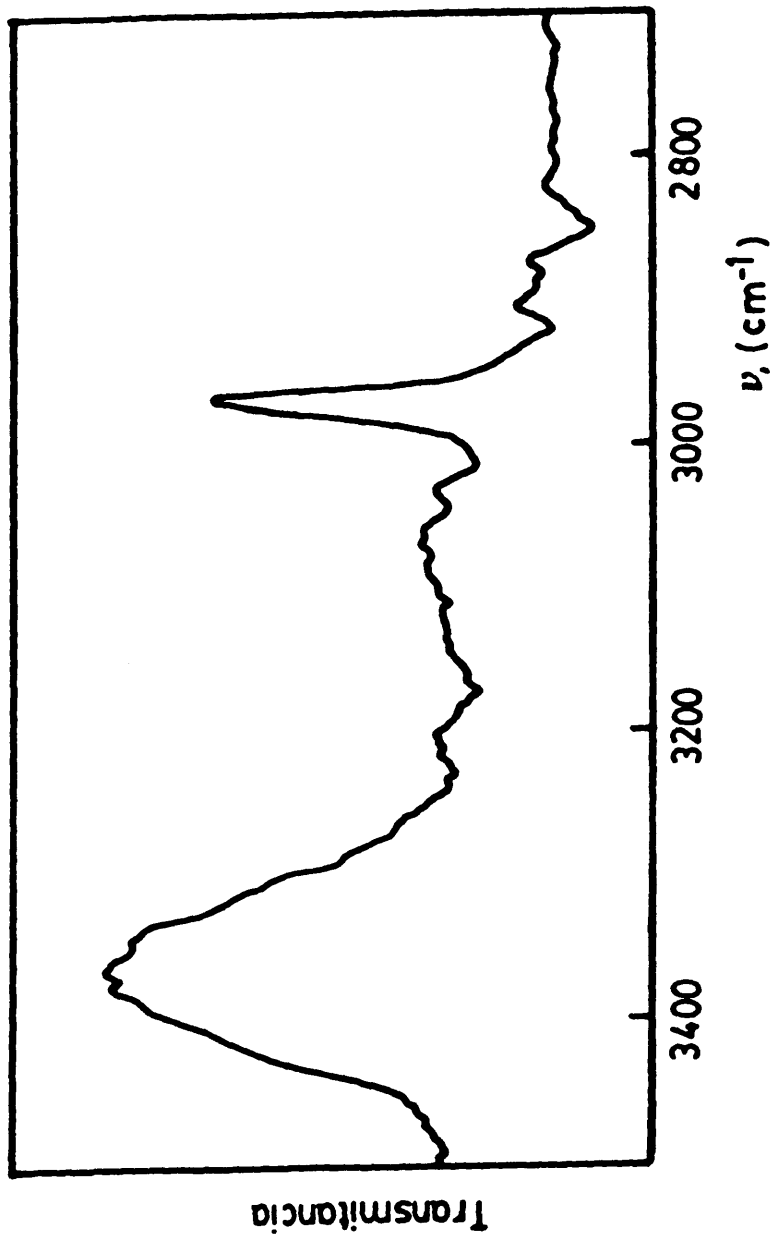
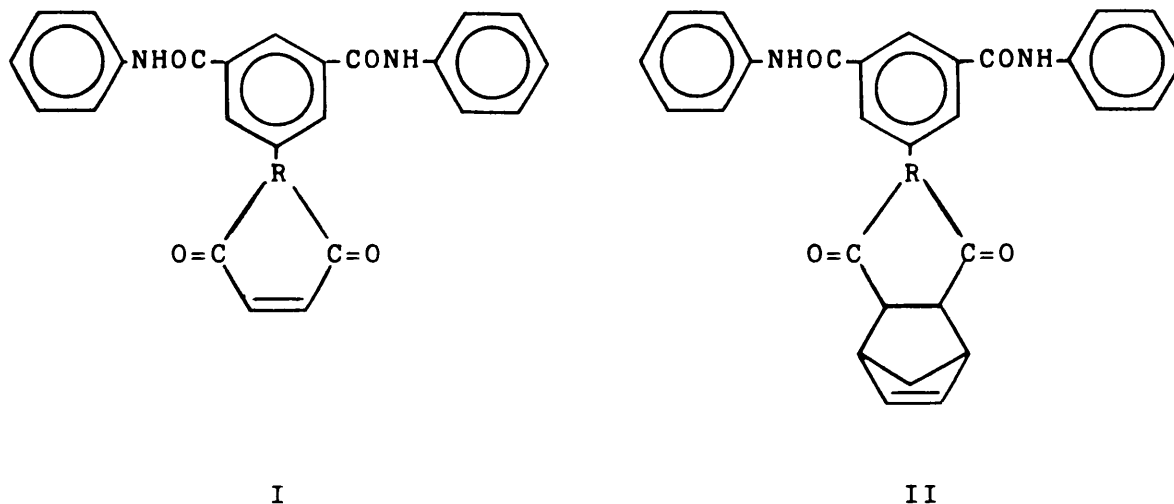


FIGURA 3-3. Espectro IR FT diferencia de los presentados en la Figura 3-2.  
Espectro A (Polímero no tratado)- Espectro B (Polímero tratado).

análogo al utilizado para la obtención de las correspondientes poliamidas-imida y que se describe en el Capítulo 1.



El modelo I con resto lateral maleimida no presenta ninguna modificación observable por RMN de  $^1\text{H}$  ni de  $^{13}\text{C}$  al someterlo al tratamiento térmico a  $290^\circ\text{C}$  durante 3 horas debido a que esa temperatura se encuentra por debajo de su punto de fusión (ver Capítulo 2, Figura 2-5), lo que impide que se produzca la reacción de entrecruzamiento. Por ello se calentó el modelo por encima de su punto de fusión durante 30 minutos en un tubo cerrado a vacío, analizándose posteriormente el producto obtenido.

En el espectro de  $^1\text{H}$  RMN se observa una fuerte disminución de la banda correspondiente a los protones del doble enlace, lo que indica que se ha producido una reacción de polimerización al fundir el modelo. La desaparición parcial del doble enlace influye en la banda correspondiente a los protones del grupo amida, que se desdobra en dos, una correspondiente a la maleimida que conserva el doble enlace y la otra a la maleimida que ha polimerizado.

El solapamiento de la banda del doble enlace con las bandas

de los protones aromáticos impide calcular cuantitativamente el porcentaje de desaparición del doble enlace. Sin embargo, a partir de las bandas de amida puede estimarse que ha polimerizado aproximadamente el 40 % de los dobles enlaces al someter la muestra al tratamiento indicado.

La polimerización de los dobles enlaces debe dar lugar a la aparición de nuevos grupos C-H alifáticos. Estos protones, que deben aparecer entre 3,3 y 4,0 ppm (144), quedan enmascarados por la banda correspondiente al agua del disolvente (DMSO) y tampoco pueden ser utilizados a efectos cuantitativos.

En lo que respecta a los espectros de RMN  $^{13}\text{C}$ , que se muestran en la Figura 3-4, puede observarse que la señal correspondiente a los carbonos imídicos se desdobra en varias señales en el modelo tratado, lo que indica que se ha producido reacción por el doble enlace que ha modificado los alrededores del grupo imida y por lo tanto su desplazamiento químico. La existencia de diferentes configuraciones de la cadena polimérica explica la aparición de los diferentes tipos de imida.

También la señal de amida se desdobra aunque en este caso, la mayor distancia de los grupos amida a la cadena polimérica que se forma hace que solo se aprecien dos picos y que la magnitud del desplazamiento sea menor. Por último, se observa también una gran disminución en la banda correspondiente a los carbonos etilénicos, lo que confirma la polimerización por el doble enlace.

Dado que no se observa en el espectro del modelo tratado térmicamente la aparición de bandas correspondientes a los nuevos tipos de carbonos formados en la polimerización, se estudió el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de la Poli N-fenilmaleimida para observar la señal correspondiente a los carbonos alifáticos. Dichos carbonos se presentan como una señal ancha entre 30 y 50 ppm, debido a la existencia de distintas configuraciones de la cadena polimérica, enmascarada por la banda correspondiente

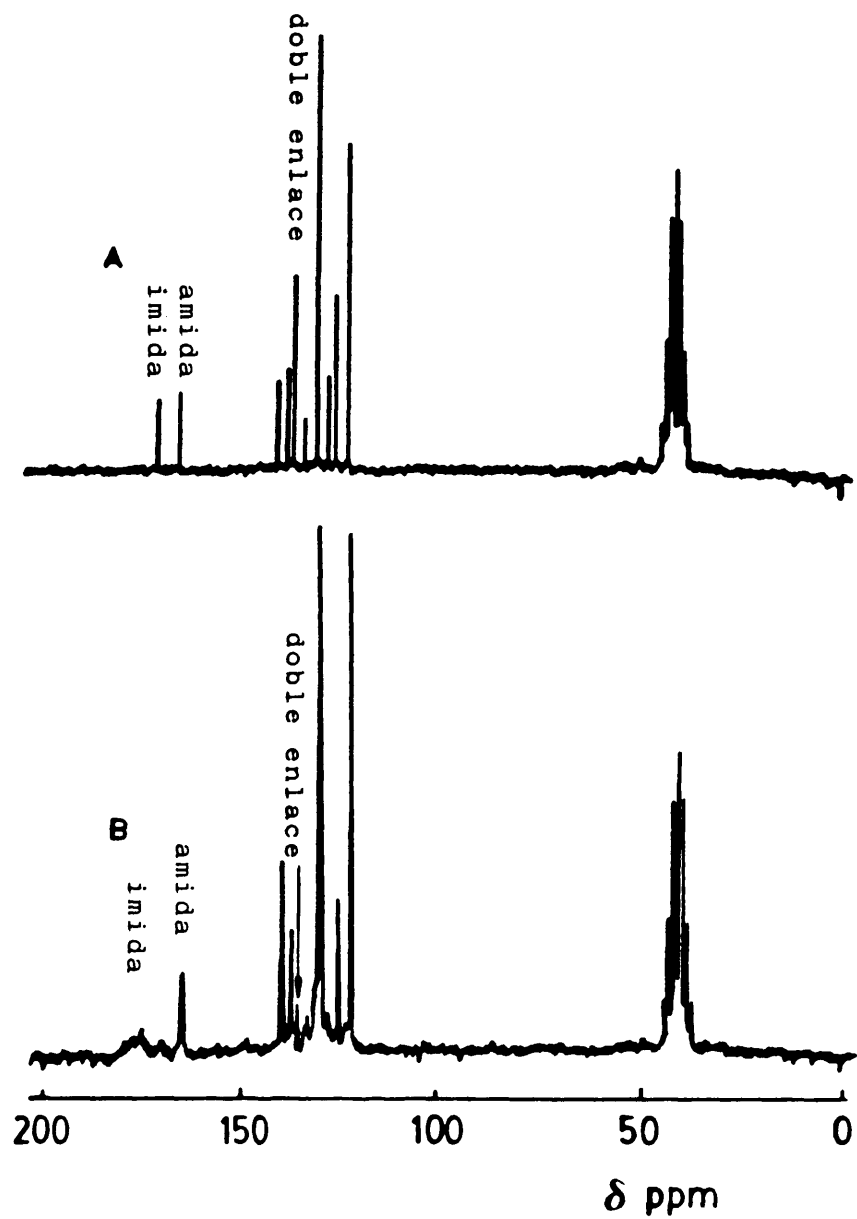


FIGURA 3-4. Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  del modelo dianilida del ácido 5-maleimidoisoftálico. Disolvente DMSO- $d_6$ .  
A) Modelo no tratado térmicamente.  
B) Modelo fundido a vacío.

al disolvente (DMSO). En el caso del modelo tratado, la conversión de la reacción no es total y la proporción de carbonos alifáticos es menor, lo que unido al enmascaramiento con la banda del disolvente hace que no puedan detectarse las señales de este tipo de carbonos.

El modelo II con nadimida como resto lateral, que tiene un punto de fusión de 254°C, se sometió al mismo tratamiento de los polímeros (3 horas a 290°C), realizándose posteriormente el estudio por RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$ .

A partir del espectro de  $^1\text{H}$  se observa que el producto de partida, que tiene configuración "endo" (122) sufre una isomerización parcial al aducto "exo" más estable termodinámicamente (122,124,125). Esta isomerización es una reacción de equilibrio (122,124,125), obteniéndose una relación de isómeros exo/endo = 60/40 aproximadamente, como se deduce de las señales correspondientes a los dos tipos de doble enlace (Figura 3-5).

También puede observarse, a partir de la misma Figura, que la pérdida de ciclopentadieno es mínima, no pudiendo cuantificarse por RMN, resultado que confirma lo obtenido por termogravimetría para este modelo (ver Capítulo 4).

El porcentaje de doble enlace que desaparece es aproximadamente un 15 %, mucho menor que en el caso del modelo I, con grupos maleimida. Sin embargo, este pequeño porcentaje de reacción del doble enlace es más que suficiente para producir un entrecruzamiento en el caso del polímero, ya que para que éste se produzca basta con una unión por cadena polimérica.

En los espectros de  $^{13}\text{C}$  (Figura 3-6), también se observa la isomerización del aducto endo de partida a la mezcla de equilibrio exo/endo (40-50 ppm) y una ligera disminución de la banda de los carbonos etilénicos. En este caso, los grupos imida se encuentran mucho más alejados de los dobles enlaces



FIGURA 3-5. Espectros de RMN  $^1\text{H}$  del modelo dianilida del ácido 5-nadimidoisoftálico. Disolvente  $\text{Cl}_3\text{CD}$ .  
A) Modelo no tratado térmicamente.  
B) Modelo calentado 3 horas a  $290^\circ\text{C}$ .

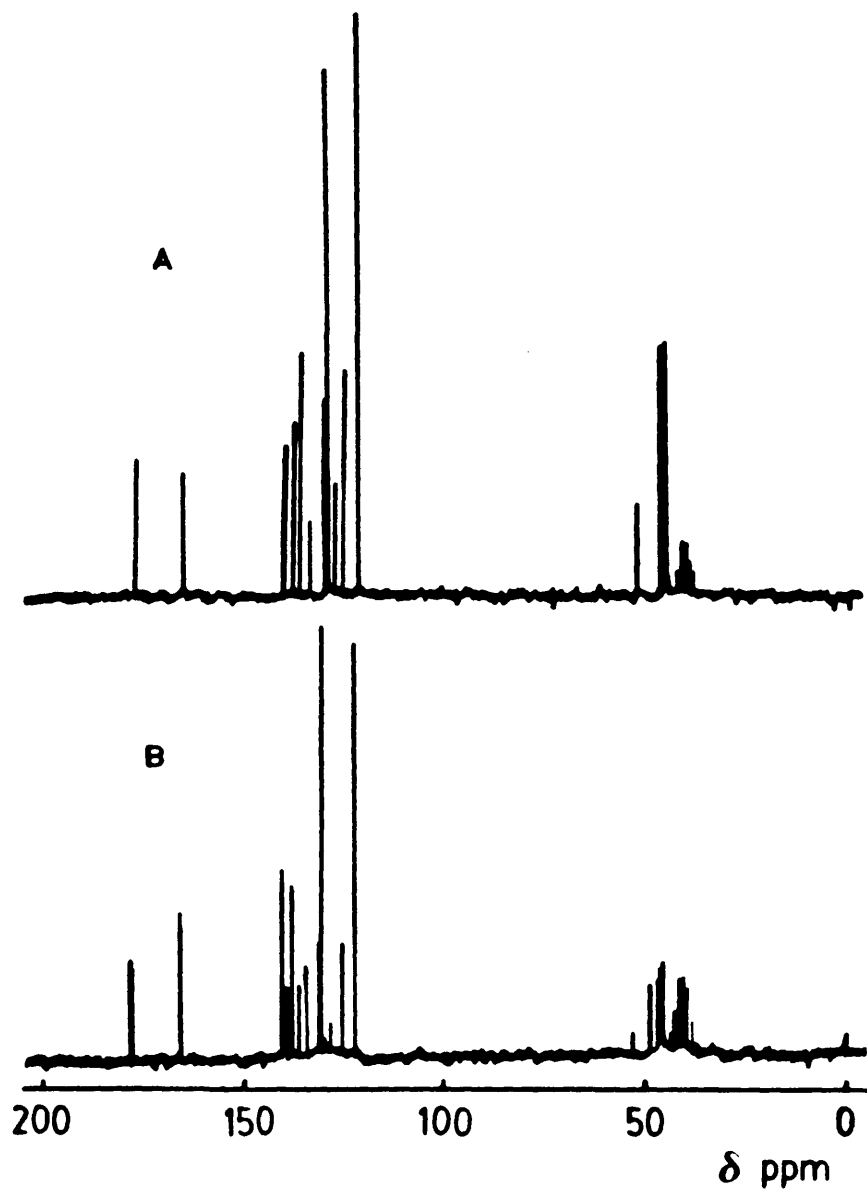


FIGURA 3-6. Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  del modelo dianilida del ácido 5-nadimidoisoftálico. Disolvente DMSO-d6.

A) Modelo no tratado térmicamente.

B) Modelo calentado 3 horas a 290°C.

etilénicos que en el modelo I y por tanto no son sensibles a la polimerización a través de éstos. Sin embargo, si son claramente sensibles a las configuraciones endo y exo de la cadena, lo que da lugar a un desdoblamiento de la señal de imida en el modelo tratado térmicamente.

### Espectroscopía RMN de $^{13}\text{C}$ en Estado Sólido

Las diferencias que existen entre el comportamiento de los modelos y el de los polímeros (ver Capítulos 2 y 4) nos llevaron a intentar el estudio del entrecruzamiento de un polímero por RMN de  $^{13}\text{C}$  en estado sólido. Se eligió la Poli Bis(4-fenileno)isopropilideno-5-nadimidoisoftalamida. Las muestras utilizadas fueron polvo molido en el caso del polímero no tratado y filme calentado a  $290^{\circ}\text{C}$  y posteriormente molido en aire líquido en el caso del polímero tratado.

En la Figura 3-7 se presenta el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de 75,5 MHz en disolución del polímero sin tratar, y en la Figura 3-8 los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de 100,6 MHz en estado sólido para los polímeros sin tratar y tratado térmicamente.

Puede observarse que, a pesar de utilizar campos magnéticos similares, las diferencias en resolución son enormes, lo que impide asignaciones precisas en los espectros de estado sólido. La baja resolución en la región de los aromáticos y dobles enlaces no permite estudiar la desaparición de dobles enlaces, por lo que no puede calcularse el porcentaje de entrecruzamiento. Sin embargo, a partir de la región entre 40 y 50 ppm que corresponde a los carbonos del ciclo norborneno, por comparación con la banda comprendida entre 20 y 30 ppm que corresponde a los carbonos de los metilos del puente isopropilideno, y que por lo tanto debe mantenerse constante, puede calcularse aproximadamente la pérdida de ciclopentadieno durante el tratamiento térmico. Esta pérdida viene a ser, aproximadamente, de un 55 %, contrariamente a lo que sucede en el caso de los modelos, y que confirma los resultados obtenidos por

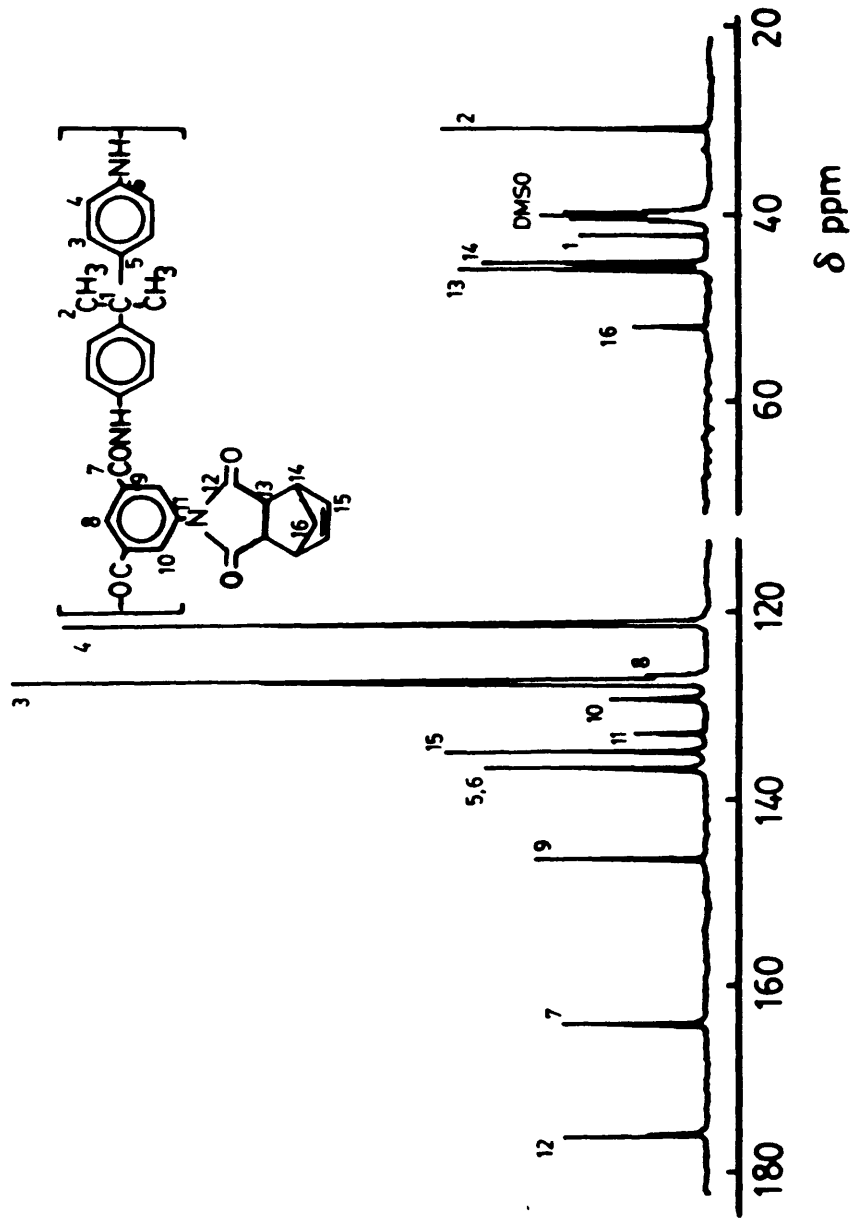


FIGURA 3-7. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de la Poli Bis(4-fenilén)isopropilidén-5-nadimidóisofthalamida (PANDDP). Disolvente DMSO-d<sub>6</sub>.

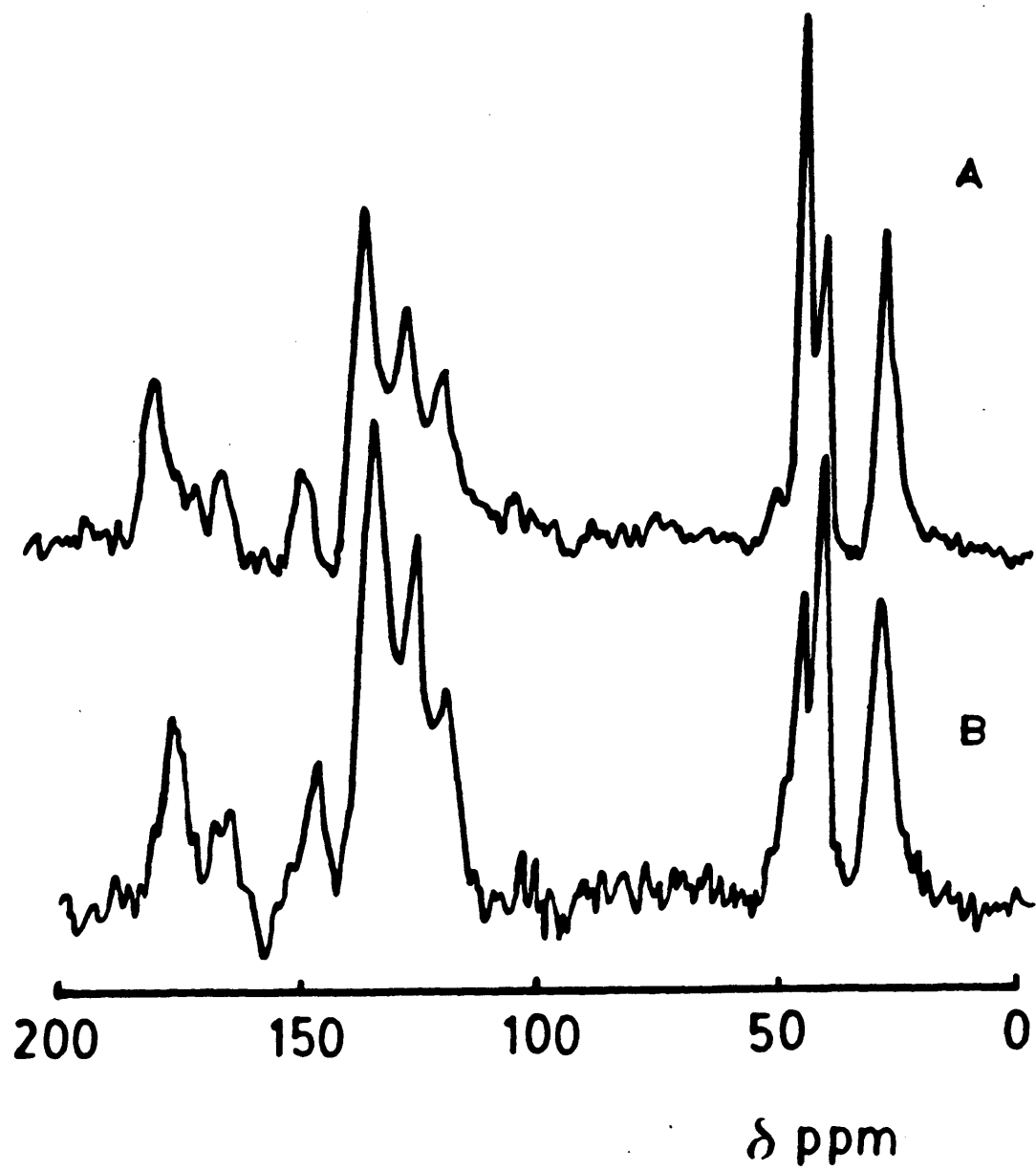


FIGURA 3-8. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  en estado sólido de Poli Bis(4-fenileno)isopropiliden-5-nadimidoisoftalamida (PANDDP).

A) Polímero no tratado térmicamente.

B) Polímero calentado 3 horas a  $290^{\circ}\text{C}$ .

termogravimetría (ver Capítulo 4).

Las modificaciones producidas en la intensidad relativa de las bandas en esta zona pueden ser debidas tanto a isomerización como a la aparición de nuevos tipos de carbonos ocasionada por la polimerización, y por ello no podemos obtener mas conclusiones.

### Espectroscopía Raman

También se intentó estudiar el proceso de entrecruzamiento por Espectroscopía Raman.

Para ello se realizaron los espectros de Poli Bis(4-fenil)isopropiliden-5-maleimidoisofalamida antes y después del tratamiento térmico, utilizando muestras en forma de polvo molido, pastilla prensada y película.

El polímero sin tratar presenta en todos los casos el mismo espectro, independientemente del tipo de muestra utilizado (Figura 3-9). En este espectro, junto con las bandas amida I y amida II características de los grupos amida y que aparecen a  $1610$  y  $1535 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente, se observan otras bandas asignadas a las vibraciones de los anillos aromáticos, alrededor de  $1335$ ,  $1195$  y  $1000 \text{ cm}^{-1}$  (145). Como puede observarse en la Figura, el espectro Raman presenta una gran banda de fluorescencia que solo permite la detección de las bandas mas intensas del espectro. Sin embargo, cuando la muestra se somete al tratamiento térmico, la banda de fluorescencia se hace tan intensa que enmascara completamente el espectro, no pudiendo detectarse ni siquiera las bandas de amida, normalmente muy intensas en Espectroscopía Raman.

Así pues, aunque se puede pensar que la muestra ha sufrido una transformación debida al proceso de calentamiento, no podemos, mediante esta técnica, deducir el tipo de modificación sufrida.

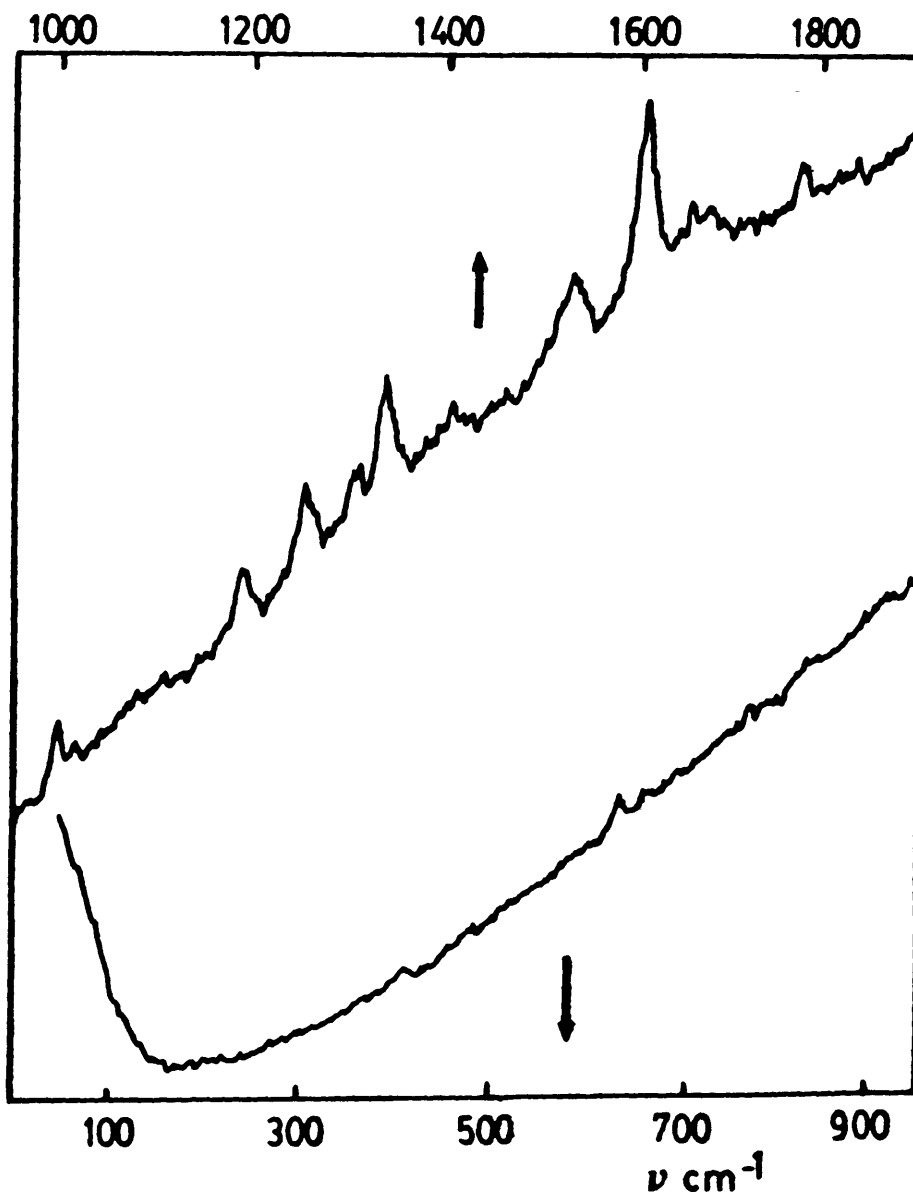


FIGURA 3-9. Espectro Raman de la Poli Bis(4-fenilen)isopropiliden-5-maleimidoisofthalamida (PAMDDP).

## Resistencia a la Tracción

Tanto las películas no entrecruzadas como las entrecruzadas se sometieron a ensayos de resistencia a la tracción.

Los resultados se muestran en la Tabla 3-I para las poliamidas-imida y en la Tabla 3-II para los poliésteres-imida.

Puede apreciarse un incremento importante de la resistencia a la tracción una vez que el polímero ha entrecruzado, del orden del 25-30 %, tanto para las poliamidas como para los poliésteres. En el caso de los polímeros que no poseen grupo lateral, o bien cuando éste no es susceptible de entrecruzar, se observa también un aumento en la resistencia a la tracción, aunque muy pequeño. Ello es debido a la pérdida del disolvente retenido que se elimina en el proceso de calentamiento. El disolvente retenido actúa como plastificante (146) reduciendo la resistencia a la tracción. Cuando se calientan las películas, el disolvente se elimina y la resistencia a la tracción aumenta.

## COPOLIMEROS

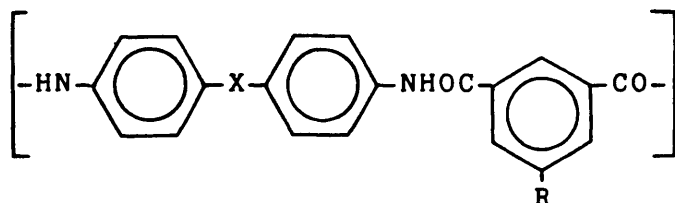
Los copolímeros de ácido isoftálico y ácido 5-nadimidoisoftálico con DDM se sometieron a los mismos procesos de entrecruzamiento por vía térmica.

También aquí se produjo un aumento de la intensidad de color de los filmes al ser tratados a 290°C. Los filmes se volvieron más frágiles e insolubles en todos los disolventes. Únicamente se produce un hinchamiento de los filmes, señal indicativa de la formación de redes tridimensionales.

Igualmente en este caso se produce, como era de esperar, un aumento de la resistencia a la tracción en las películas en-

**TABLA 3-I**

Resistencia a la tracción antes y después del proceso de entrecruzamiento de la serie de poliamidas-imida sintetizada.



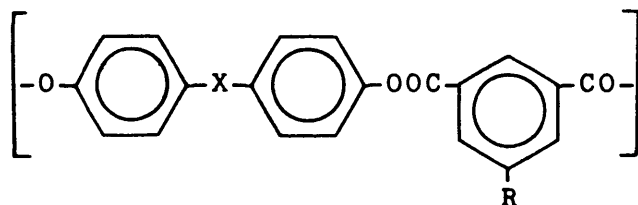
R	X	Resistencia Tracción		X	Resistencia Tracción	
		Antes	Después		Antes	Después
-----	-CH <sub>2</sub> -	1190	1200 (1)	CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>	1020	1060 (4)
Ftalimida	-CH <sub>2</sub> -	970	1010 (4)	CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>	950	1000 (5)
Maleimida	-CH <sub>2</sub> -	830	1100 (33)	CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>	850	1030 (21)
Tetrahidrof.	-CH <sub>2</sub> -	680	850 (25)	CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>	600	750 (25)
Nadimida	-CH <sub>2</sub> -	720	950 (32)	CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>	660	860 (30)

Entre paréntesis se presenta el incremento en tanto por ciento producido por el proceso de entrecruzamiento.

Los valores de Resistencia a la Tracción vienen dados en Kg/cm<sup>2</sup>.

**TABLA 3-II**

Resistencia a la tracción antes y después del proceso de entrecruzamiento de la serie de poliésteres-imida sintetizada.



R	X	Resistencia Tracción		X	Resistencia Tracción	
		Antes	Después		Antes	Después
-----	-CH <sub>2</sub> -	---	---	CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>	760	770 (1)
Ftalimida	-CH <sub>2</sub> -	800	830 (4)	CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>	---	---
Maleimida	-CH <sub>2</sub> -	---	---	CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>	---	---
Tetrahidrof.	-CH <sub>2</sub> -	570	730 (28)	CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>	580	730 (26)
Nadimida	-CH <sub>2</sub> -	530	700 (32)	CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>	550	680 (24)

Entre paréntesis se presenta el incremento en tanto por ciento producido por el proceso de entrecruzamiento.

Los valores de Resistencia a la Tracción vienen dados en Kg/cm<sup>2</sup>.

tre cruzadas. Los resultados se muestran en la Tabla 3-III en la que se observa que a partir de un porcentaje de modificación del 15 % el valor del incremento no aumenta aunque se introduzcan mayores proporciones de monómero capaz de producir entrecruzamiento. Por ello podemos concluir que, desde el punto de vista de la resistencia a la tracción, es suficiente con un 15 % de modificación para obtener los mejores resultados una vez que los polímeros se han entrecruzado.

#### Medidas de Hinchamiento

Es bien sabido que el tamaño de la red y consecuentemente el grado de entrecruzamiento pueden obtenerse de forma cualitativa por medidas de hinchamiento (109,139,147,148). Si se trata el retículo entrecruzado con un disolvente del polímero sin entrecruzar se produce un hinchamiento que es inversamente proporcional al grado de entrecruzamiento. A menor grado de entrecruzamiento, y por tanto mayor tamaño del retículo, la cantidad de disolvente que queda retenida es mayor, y por tanto, la diferencia de peso entre la película hinchada y la película inicial es mayor. Pueden obtenerse resultados comparativos tanto entre retículos con diferentes proporciones de grupos entrecruzables, como para un mismo polímero sometido a diferentes tratamientos de entrecruzamiento.

En nuestro caso se han estudiado ambos aspectos, sometiendo los copolímeros con diferentes proporciones de grupos entrecruzables a tratamiento térmico durante 1, 2 y 3 horas a 290°C.

Los resultados obtenidos se reflejan en la Tabla 3-IV y en la Figura 3-10. A partir de ellas se observa que el hinchamiento es mayor en los copolímeros con menor proporción de grupos laterales, tal y como era de esperar. Además se observa que esta variación no es lineal, lo que indica que no todos los grupos susceptibles de entrecruzar son capaces de hacerlo, y que a medida que la composición del copolímero se enriquece

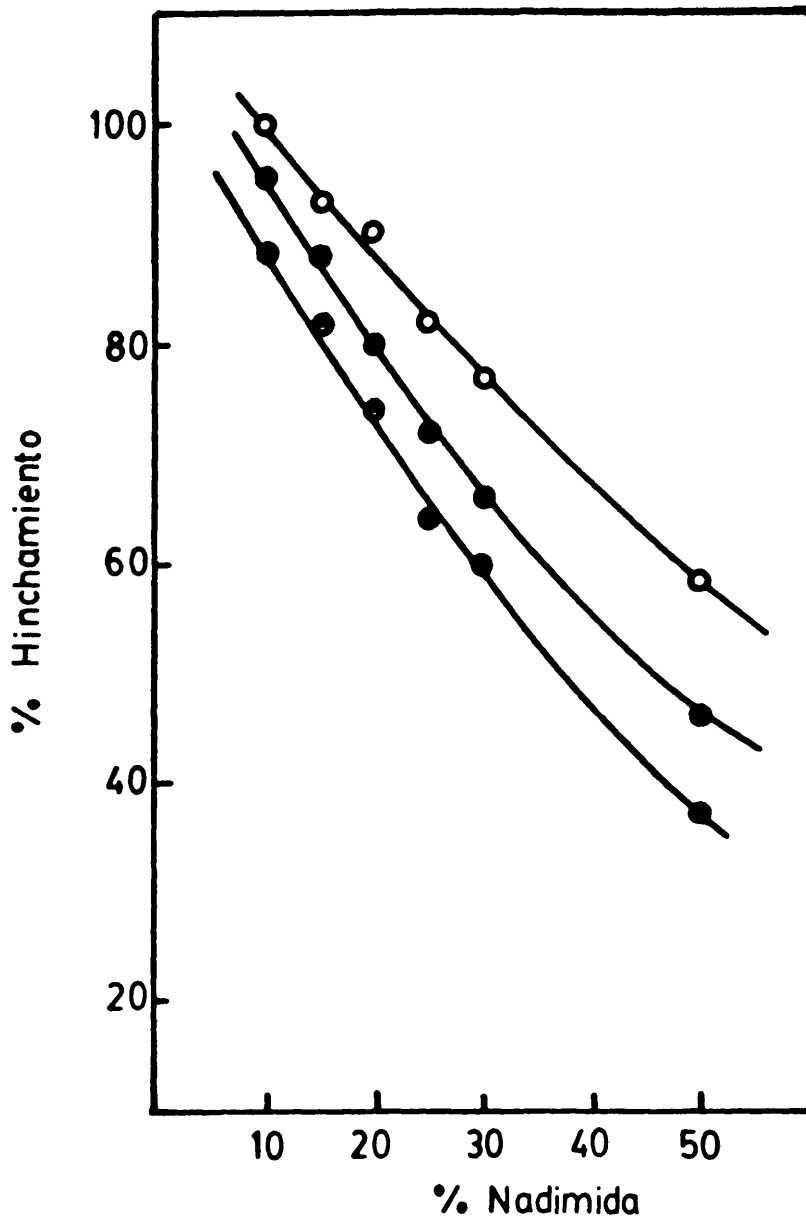


FIGURA 3-10. Representación del porcentaje de hinchamiento frente al porcentaje de monómero sustituido.

○ Copolímeros tratados 1 hora a 290°C.

● Copolímeros tratados 2 horas a 290°C.

◐ Copolímeros tratados 3 horas a 290°C.

TABLA 3-III

Resistencia a la tracción antes y después del proceso de entrecruzamiento de la serie de copoliamidas-imida sintetizada.

---

Copolimero	Resistencia Tracción		
	Antes	Después	Incremento
ANI 10	650	820	26 %
ANI 15	790	1110	40 %
ANI 20	770	1080	40 %
ANI 25	810	1130	40 %
ANI 30	830	1155	39 %
ANI 50	740	1040	41 %

---

Los valores de Resistencia a la Tracción vienen dados en  $\text{Kg/cm}^2$ .

en dichos grupos, el porcentaje de estos que realmente reacciona disminuye. En cuanto a la influencia del tiempo de tratamiento térmico en el entrecruzamiento se observa que el porcentaje de hinchamiento disminuye, lo que indica un aumento del entrecruzamiento, a medida que aumenta el tiempo de tratamiento.

Este resultado confirma la necesidad de un tratamiento prolongado para lograr un buen entrecruzamiento a la temperatura que estamos utilizando, e indica además que al menos hasta las 3 horas, el proceso de entrecruzamiento no se ha detenido por fenómenos de vitrificación causados por el aumento progresivo de la Tg.

En lo que respecta al porcentaje de polímero extraído, los resultados concuerdan, como era de esperar, con el grado de hinchamiento, obteniéndose mayor porcentaje de extracción, esto es mayor porcentaje de polímero sin entrecruzar, cuando el grado de entrecruzamiento es mayor (Tabla 3-IV).

**TABLA 3-IV**

Porcentajes de polímero extraído y de hinchamiento de las copoliamidas-imida sometidas al proceso de entrecruzamiento.

---

Copolímero	Tiempo a 290°C (h)	% Extraído	% Hinchamiento
ANI 10	1	3,23	100
	2	1,90	95
	3	1,18	88
ANI 15	1	3,23	93
	2	1,58	88
	3	0,47	80
ANI 20	1	2,73	90
	2	0,95	80
	3	0	74
ANI 25	1	2,56	82
	2	0,82	72
	3	0	64
ANI 30	1	2,11	77
	2	0,57	66
	3	0	60
ANI 50	1	1,03	58
	2	0,26	46
	3	0	37

---

CAPITULO 4

ESTUDIOS TERMOGRAVIMETRICOS

## INTRODUCCION

La termogravimetría es una técnica clásica de análisis térmico cuyo fundamento es la determinación continua de los cambios producidos en el peso de las muestras en función de la temperatura o como una función del tiempo a una determinada temperatura.

Los primeros análisis termogravimétricos son de principio de siglo y se deben a Nernst y Reisenfeld (1903) y a K. Honda (1915) que fue el primero en introducir el término "termobalanza". La mayoría de los primeros trabajos de termogravimetría se llevaron a cabo sobre productos inorgánicos, y hasta la década de los cuarenta no hay experimentación descrita de la pirólisis controlada de productos orgánicos (149).

Hacia 1950 (150) se desarrollaron los primeros estudios por TGA de la descomposición por el calor de polímeros naturales y sintéticos y D. W. Van Krevelen trató ya en 1951 de estimar los parámetros cinéticos asociados a la pirólisis de algunos compuestos orgánicos incluido el poliestireno.

En el tiempo transcurrido desde entonces, la termogravimetría se ha venido utilizando cada vez con mas asiduidad en el análisis de polímeros y es sin duda el método mas universalmente aceptado para la evaluación y comparación de la estabilidad térmica de los polímeros (136). Con el desarrollo de la tecnología experimentado en los últimos veinte años hoy se cuenta ya con termobalanzas de alta precisión en lo referente al sistema de pesada continua mediante microbalanzas electrónicas muy perfeccionadas, con hornos de pequeño tamaño que muestran una inercia mínima y sistemas de control del programa de temperatura comandados por microprocesadores. Todo ello permite hoy la explotación como técnica analítica del fenómeno de la volatilización y pérdida de peso por descomposición tér-

mica de los polímeros en condiciones óptimas y con gran facilidad de manipulación. Como consecuencia, el análisis termogravimétrico se considera como una técnica obligada a la hora de caracterizar polímeros, particularmente polímeros experimentales, y principalmente cuando se trata de polímeros que presentan alta estabilidad térmica.

Hay una serie de ventajas que han influido en la rápida extensión del método de análisis termogravimétrico para polímeros, como son:

- 1- Las medidas son fáciles de realizar.
- 2- Se necesitan únicamente unos pocos miligramos de producto.
- 3- Las muestras pueden ser lineales o entrecruzadas y en estado sólido o líquido.
- 4- Las medidas se pueden llevar a cabo en cualquier atmósfera, e incluso a vacío.

La termogravimetría no es por otra parte una técnica que se haya aplicado exclusivamente al estudio de la pirólisis o degradación por el calor de los polímeros. En principio la técnica puede utilizarse para estudiar cualquier fenómeno en virtud del cual se produzca una pérdida o una ganancia de peso en determinadas condiciones de temperatura y/o entorno atmosférico. Por ejemplo se puede estudiar el nivel de agua absorbida por un polímero bajo ciertas condiciones, se pueden determinar restos de disolvente no eliminados y generalmente arrastrados desde el proceso de síntesis, se pueden analizar aditivos que lleve una mezcla y que sean volatilizables. Se han estudiado también mezclas de polímeros por TGA, e incluso se han estudiado copolímeros aplicando el principio de que la estabilidad térmica de un copolímero se encuentra entre la de los correspondientes homopolímeros (149,151). En la preparación de polímeros de condensación con heterociclos hay siempre una etapa de ciclodeshidratación que se produce por vía térmica, y en este proceso en el que es fundamental la eliminación total del agua el análisis termogravimétrico ha permitido seguir con un alto grado de fiabilidad la cantidad de agua liberada como me-

dida de la extensión de la reacción.

A pesar de la evolución y el grado de perfección alcanzado en TGA esta es una técnica que adolece de un grado adecuado de normalización que permita hacer estudios comparativos fiables. Ello es consecuencia fundamentalmente de la propia naturaleza de los materiales poliméricos, que se presentan en muy diversas formas, y de que no se han establecido hasta ahora unas normas mínimas para las condiciones en que se llevan a cabo las medidas. Algunos de los factores que mas influyen en los resultados por termogravimetría son el tamaño y la textura de la muestra, el grado de compactación de la misma, que condiciona una mejor o peor difusión de los gases desprendidos, la velocidad de calentamiento, en cuanto que la degradación térmica es un fenómeno que se ajusta a una cinética de reacción, la velocidad del gas que circula por el horno y la naturaleza del mismo, y finalmente las características de la propia termobalanza, que naturalmente es un factor que no depende ya del sujeto que hace las medidas. Suponiendo que estos aspectos negativos hayan sido solucionados mediante una buena normalización de los ensayos en una serie amplia de polímeros para los que se pretende hacer un estudio comparativo, como es nuestro caso, queda todavía adoptar un criterio para evaluar la estabilidad térmica de cada polímero a partir de las curvas de pérdida de peso frente a la temperatura. Tampoco en este punto hay acuerdos universalmente aceptados. Dadas las dificultades para estudios cuantitativos con solo una curva termogravimétrica los criterios adoptados a lo largo del tiempo han sido muy diversos, por ejemplo, para los ensayos dinámicos comunes se han propuesto definiciones de la temperatura de descomposición como la temperatura a la que el polímero pierde un 10 % de su peso (10 % DT), o a la que pierde el 50 % (50 % DT), o la temperatura correspondiente a la máxima velocidad de pérdida de peso, y otras definiciones tan aleatorias como estas (19,150). En nuestra opinión, y este es el criterio que adoptaremos en este trabajo, mejor es admitir como definición de temperatura de descomposición del polímero la temperatura a la

que se inicia el primer proceso de descomposición rápida o generalizada de la sustancia. Generalmente se obtiene esta temperatura por intersección de las tangentes en el punto de inflexión como se muestra en la Figura 4-1. Naturalmente las curvas termogravimétricas reales no son siempre tan simples. La descomposición se produce mediante rotura de enlaces gobernada por mas de un mecanismo, lo que implica distintas reacciones con sus correspondientes parámetros cinéticos, y esto se manifiesta en la forma de las curvas, que registran las distintas fases de la degradación mediante escalones mas o menos diferenciados.

Tanto para poliamidas aromáticas (30,31,152) como para poliimidias (153-157) de todo tipo, el análisis termogravimétrico ha sido la técnica obligada a la hora de evaluar su estabilidad térmica o termoxidativa. Solo de poliimidias han aparecido en los últimos cinco años mas de cien trabajos experimentales dedicados a estudios de su degradación térmica por TGA (136). La mayoría de estos trabajos tienen relación con poliamidas y poliimidias comerciales para las que toda información sobre su comportamiento es del mayor interés desde el punto de vista de aplicación.

En polímeros experimentales, como es nuestro caso, generalmente el análisis termogravimétrico no se explota mas allá de la determinación de las temperaturas de descomposición inicial, que pueden dar una idea de la temperatura de uso o temperatura de máxima utilización del polímero como material. Sin embargo en nuestro estudio por TGA con poliésteres-imida y poliamidas-imida entrecruzables, la propia naturaleza química de esta familia de nuevos polímeros térmicamente estables ha permitido obtener información valiosa no solo de la simple resistencia al calor, sino que ha aportado datos importantes sobre el proceso mismo de entrecruzamiento y los intervalos de temperatura en los que se superponen reacciones aparentemente independientes como son la descomposición de aductos, la eliminación de restos de disolvente, el entrecruzamiento y la

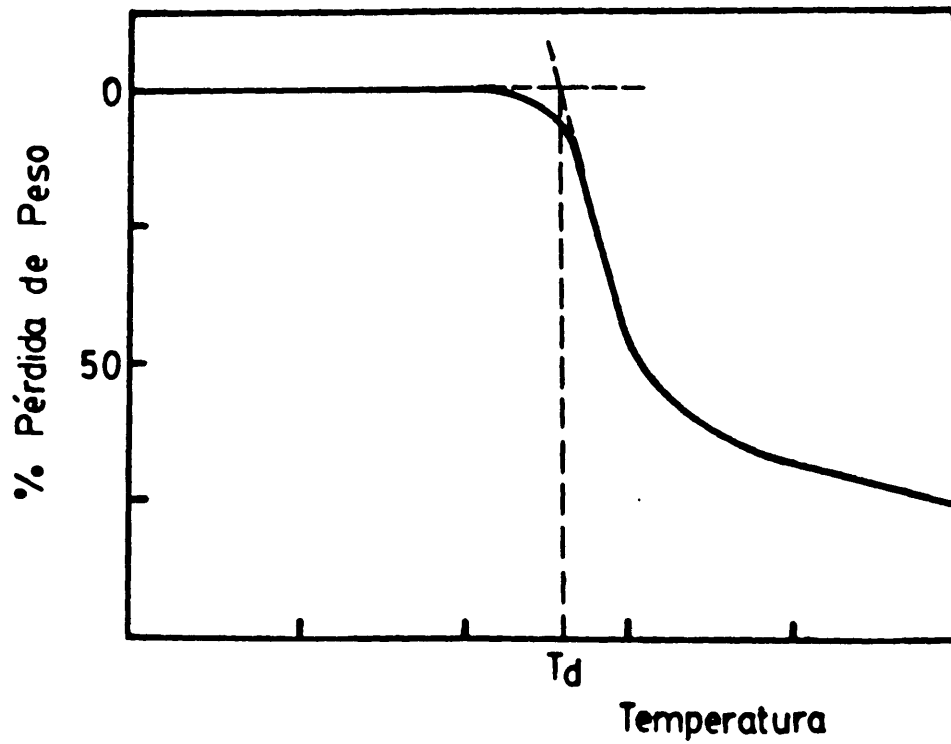


FIGURA 4-1. Curva termogravimétrica ideal. Método utilizado para la obtención de la temperatura inicial de degradación.

descomposición incipiente.

El estudio se ha podido relacionar y completar con los datos obtenidos por otro medio calorimétrico de análisis, DSC, y ha permitido el establecimiento de relaciones entre estructura química y comportamiento térmico, que es uno de los objetivos prioritarios de este trabajo.

## PARTE EXPERIMENTAL

El análisis termogravimétrico de los polímeros sintetizados se llevó a cabo en una termobalanza Perkin-Elmer TGS-2 controlada por medio de un microprocesador Perkin-Elmer System-4.

Se utilizaron muestras en forma de polvo de aproximadamente 5 mg de peso. Los ensayos se realizaron en atmósfera de nitrógeno purificado y seco, con un flujo de 50 ml/min. La velocidad de calentamiento fue 20°C/min y el intervalo de temperaturas de 50 a 750°C.

En todos los casos se mantuvo la muestra a 110°C durante 10 min con objeto de eliminar el agua retenida por el polímero.

El instrumento fue ajustado de forma que se obtuvieron directamente los cambios en tanto por ciento en peso de la muestra original.

## RESULTADOS Y DISCUSION

### Poliamidas-imida

En la Tabla 4-I se presentan los datos de temperatura inicial de degradación para las diferentes poliamidas-imida obtenidas. Dicha temperatura se determinó a partir de la intersección de las tangentes a la curva antes de la degradación y en la zona de máxima pendiente.

Puede verse que en todos los casos la temperatura de degradación es elevada (siempre por encima de 400°C) como corresponde a una estructura fuertemente aromática. Además, la introducción de sustituyentes laterales da lugar en todos los casos a un aumento de la temperatura de degradación. Para una misma diamina, el orden de estabilidad térmica en función del grupo imida lateral es: isoftalamida < 5-maleimidoisoftalamida  $\approx$  5-tetrahidroftalimidoisoftalamida < 5-ftalimidoisoftalamida < 5-nadimidoisoftalamida.

En lo que respecta a la influencia de la diamina utilizada, puede verse que como norma general, los polímeros obtenidos a partir de DDM ( $X = -CH_2-$ ) presentan una temperatura inicial de degradación superior a la de los polímeros obtenidos a partir de DDP ( $X = CH_3-C-CH_3$ ) (154,158), como era de esperar y como ya ha sido demostrado anteriormente en polímeros aromáticos (120,159).

Todos los polímeros dan lugar a un escalón de pérdida del 3-4 % a 110°C correspondiente a la eliminación de agua absorbida y posteriormente a un solo escalón correspondiente a la degradación, excepto los polímeros con grupos laterales nadimida que dan lugar a dos escalones claramente diferenciados (Figura 4-2). El primero, que aparece entre 240 y 350°C en las dos poliamidas-imida sintetizadas, corresponde al desprendi-

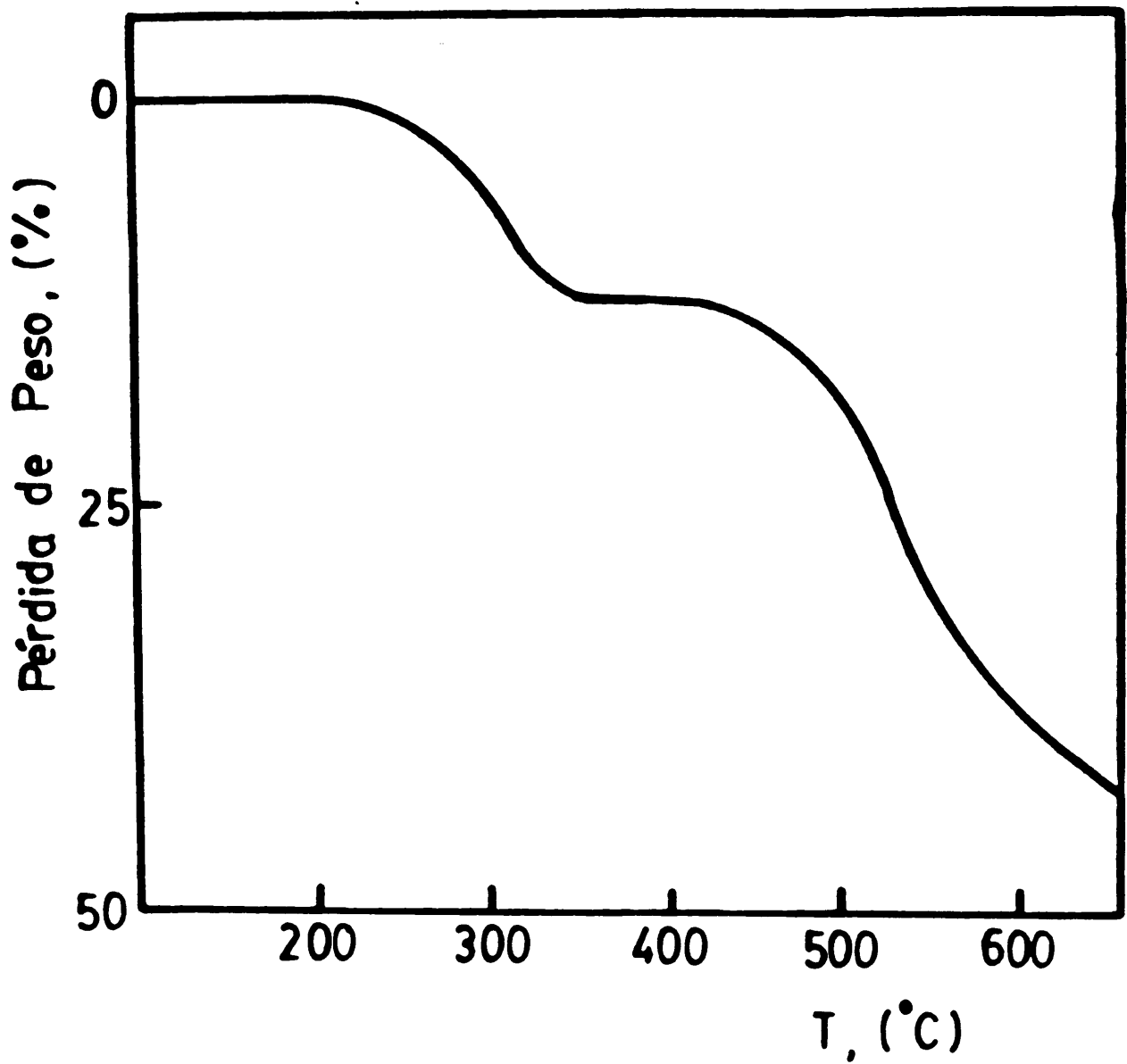
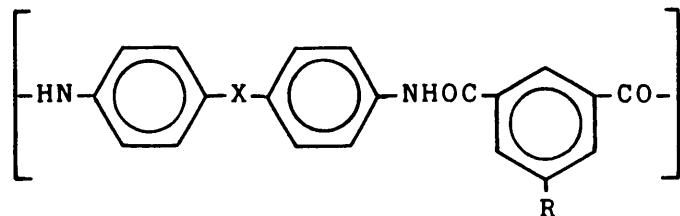


FIGURA 4-2. Curva termogravimétrica de la Poli Bis(4-fenilen)metilen-5-nadimidoisofthalamida (PANDDM).

TABLA 4-I

Temperaturas iniciales de degradación (Td) de la serie de poliamidas-imida sintetizada.



---

R	X	Td °C	X	Td °C
-----	-CH <sub>2</sub> -	420	CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>	420
Ftalimida	-CH <sub>2</sub> -	460	CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>	450
Maleimida	-CH <sub>2</sub> -	450	CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>	440
Tetrahidroftalimida	-CH <sub>2</sub> -	450	CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>	430
Nadimida	-CH <sub>2</sub> -	(240)475	CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>	(240)450

---

Los valores entre paréntesis representan la temperatura inicial de pérdida de ciclopentadieno.

miento de ciclopentadieno (122,126), que debe ser atribuido, como hemos visto anteriormente en el Capítulo 2 (DSC) a una reacción retro Diels-Alder con disociación del aducto, que se produce con facilidad en los aductos de estructura "endo" (160,161), como es el caso que nos ocupa (ver Capítulos 2 y 3), cuando se someten a tratamiento térmico. Se observa sin embargo que la pérdida de peso correspondiente al ciclopentadieno detectada por calorimetría no corresponde en ningún caso al porcentaje teórico. Esta disminución en la pérdida de ciclopentadieno puede explicarse a partir de la competencia con otras dos reacciones. Por un lado, el entrecruzamiento pirolítico (42-44) de los dobles enlaces del grupo nadimida, lo que impide la reacción retro Diels-Alder de dichos grupos, y por otro lado la reacción de entrecruzamiento a través de los dobles enlaces del ciclopentadieno libre (42,43,127) lo que impide su desprendimiento. Hemos observado que la cantidad de ciclopentadieno eliminada en el primer escalón depende fuertemente de la morfología de la muestra, ya que, muestras en forma de película o bien en forma de pastilla prensada pierden una menor cantidad de ciclopentadieno que las muestras en polvo cuando se someten al mismo programa de temperaturas. Así, en las condiciones de análisis que han sido descritas en la parte experimental, una muestra en polvo finamente molido de Poli Bis(4-fenilen)metilen-5-nadimidoisoftalamida da lugar a una pérdida de peso del 11,9 % por eliminación de ciclopentadieno, en lugar del 13,5 % teórico, mientras que en forma de película de 80  $\mu$ m de espesor pierde el 9 % y en forma de pastilla prensada de 0,5 mm de espesor pierde únicamente el 6,5 % (Figura 4-3). Estos resultados parecen indicar que el desprendimiento del ciclopentadieno está controlado por la capacidad de difusión del gas a través de la matriz polimérica.

Si el desprendimiento de ciclopentadieno no es total en el momento en que comienza a producirse el entrecruzamiento (Capítulo 3), parte de los dobles enlaces reaccionarán, obteniéndose un copolímero entrecruzado de maleimida y nadimida, o bien maleimida con anillos de ciclopenteno, todo lo cual modi-

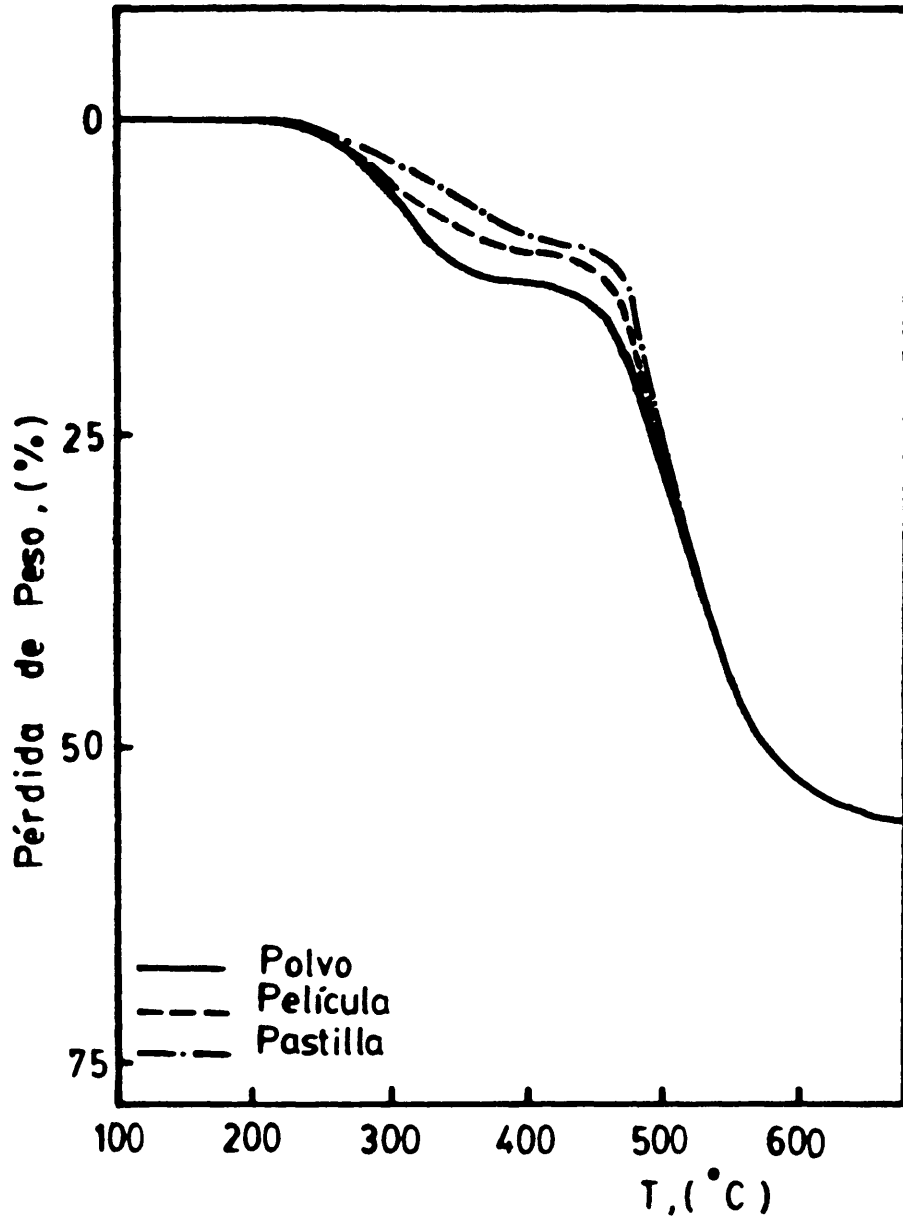


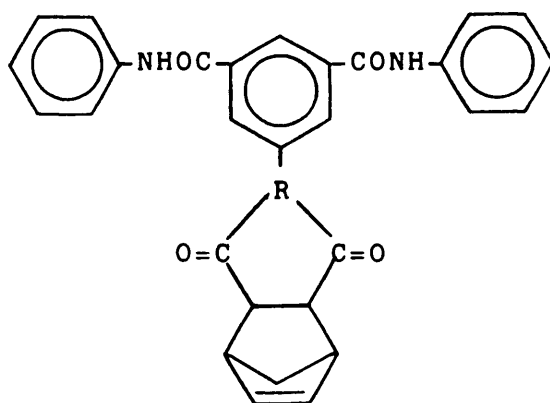
FIGURA 4-3. Curvas termogravimétricas de PANDDM con distinta morfología de la muestra utilizada.

ficará el comportamiento con respecto al homopolímero con maleimida. Este efecto puede observarse en la Tabla 4-I, ya que a pesar del desprendimiento de ciclopentadieno, la estabilidad térmica de los polímeros resultantes es superior a la de los polímeros con grupos maleimida laterales (475°C frente a 450°C para las poliamidas-imida con DDM y 460°C frente a 440°C para las de DDP).

Con objeto de estudiar el comportamiento de las poliamidas-imida sustituidas con grupos nadimida cuando se someten al tratamiento térmico utilizado para el entrecruzamiento (290°C durante 3 horas) se registró la pérdida de peso de estos polímeros al someterlos en la termobalanza a un tratamiento como el indicado. De nuevo puede observarse una clara diferencia entre las muestras en polvo, en pastilla y los filmes utilizados para el entrecruzamiento (Capítulo 3). Así, una muestra en polvo de Poli Bis(4-fenilen)metilen-5-nadimidoisoftalamida pierde el 11,8 % de su peso después de las 3 horas a 290°C y un 0,3 % en un análisis termogravimétrico posterior a 20°C/min antes de comenzar la degradación total. Sin embargo, si utilizamos una muestra en forma de pastilla prensada de 0,5 mm de espesor, la pérdida de peso después del tratamiento isoterma es únicamente del 4 %, perdiendo posteriormente un 1,9 % antes de la degradación total en el análisis termogravimétrico. Por último, la misma muestra en forma de película de aproximadamente 80  $\mu$ m de espesor pierde el 6,8 % de su peso después de las 3 horas a 290°C y el 1,0 % tras el análisis termogravimétrico posterior. Por comparación con el valor teórico de pérdida de ciclopentadieno para este polímero, 13,5 %, puede deducirse que el tratamiento térmico que se ha utilizado para el entrecruzamiento térmico de nuestras películas no elimina todo el ciclopentadieno, permaneciendo alrededor del 50 % unido al polímero, bien por unión a otros dobles enlaces después de haberse producido la reacción retro Diels-Alder, bien como grupos nadimida sin reaccionar, ya sea como isómero endo o como isómero exo mas estable termodinámicamente (122-125, 162), tras haberse producido una reacción de isomerización fa-

vorecida por el calor, o bien como grupos nadimida que hayan reaccionado por el doble enlace.

Esta dependencia del porcentaje de eliminación de ciclopentadieno con la morfología de la muestra puede explicar las diferencias encontradas con otros autores (42,42,127), los cuales han trabajado con oligómeros que se encuentran fundidos a la temperatura de desprendimiento del ciclopentadieno, produciéndose en su caso pequeños porcentajes de pérdida. Con objeto de confirmar este efecto se sometió al mismo análisis termogravimétrico a un compuesto modelo de estructura:



que tiene un punto de fusión de 254°C y que se encuentra fundido a la temperatura a la que se produce la reacción retro Diels-Alder (240-350°C). En el estudio termogravimétrico de este compuesto modelo a 20°C/min se registró una pérdida de ciclopentadieno del 1 %, mucho menor que en los polímeros estudiados, lo que confirma lo expuesto anteriormente.

En el caso de las poliamidas-imida con tetrahydroftalimida como sustituyente lateral, aunque también puede pensarse en una reacción retro Diels-Alder con desprendimiento de butadieno, no se observó en ningún caso; produciéndose el proceso de pérdida de peso frente a la temperatura en una sola etapa.

## Poliésteres-imida

La Tabla 4-II muestra los valores de temperatura inicial de degradación,  $T_d$ , para la serie de poliésteres-imida estudiada. Puede verse que cuando el resto de la estructura es igual, la introducción de los grupos éster hace disminuir la estabilidad térmica con respecto a las poliamidas-imida, como era de esperar.

Al igual que en el caso de las poliamidas-imida, todos los poliésteres-imida dieron lugar a un escalón de pérdida correspondiente a la eliminación de agua absorbida, aunque en este caso, la menor polaridad del grupo éster y la imposibilidad de formación de puentes de hidrógeno hacen que la cantidad de agua absorbida sea mucho menor, del orden del 0,5 %.

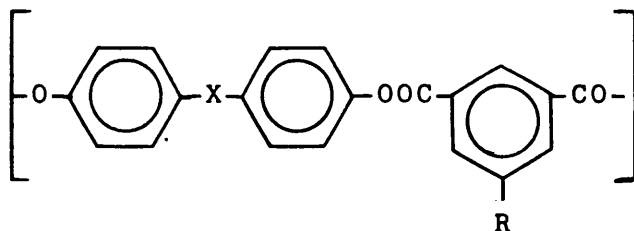
También en este caso la introducción de grupos laterales da lugar, en general, a un aumento de la estabilidad térmica de los poliésteres-imida manteniéndose aproximadamente el orden de estabilidad térmica ya apuntado para las poliamidas-imida: nadimida > ftalimida > tetrahidroftalimida > maleimida.

Igualmente, en el caso de los poliésteres-imida podemos apreciar que como norma general (120), los polímeros obtenidos a partir de Bisfenol F ( $X = -CH_2-$ ) presentan una temperatura inicial de degradación superior a la de los obtenidos a partir de Bisfenol A ( $X = CH_3-C-CH_3$ ). El Poli Bis(4-fenilen)metilenoisofталato es una excepción que se justifica si tenemos en cuenta que se obtuvo con una viscosidad inherente muy baja (Tabla 1-V) lo cual implica un peso molecular mas pequeño y una menor resistencia térmica que la de un polímero con mayor peso molecular.

Después del escalón correspondiente a la pérdida del agua retenida, los poliésteres-imida dan un solo escalón correspondiente a la degradación del producto. Los poliésteres-imida con nadimida como sustituyente lateral también son una excep-

TABLA 4-II

Temperaturas iniciales de degradación (Td) de la serie de poliésteres-imida sintetizada.



---

R	X	Td °C	X	Td °C
-----	-CH <sub>2</sub> -	405	CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>	435
Ftalimida	-CH <sub>2</sub> -	435	CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>	425
Maleimida	-CH <sub>2</sub> -	400	CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>	400
Tetrahidroftalimida	-CH <sub>2</sub> -	430	CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>	410
Nadimida	-CH <sub>2</sub> -	(240)445	CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>	(240)430

---

Los valores entre paréntesis representan la temperatura inicial de pérdida de ciclopentadieno.

ción en este caso. Estos poliésteres-imida presentan un escalón antes de la degradación que aparece a la misma temperatura que en las poliamidas-imidas, y que análogamente corresponde a la pérdida de ciclopentadieno en una reacción retro Diels-Alder. El desprendimiento producido tampoco es total en este caso quedando siempre un pequeño porcentaje que depende también de la morfología de la muestra.

Estos resultados vienen a confirmar lo ya admitido para las poliamidas-imida en relación con este ciclopentadieno que no se desprende, puesto que a pesar de la reacción retro Diels-Alder, es superior la estabilidad térmica de los polímeros resultantes que la de los correspondientes con ciclos maleimida laterales.

#### Copoliamidas-imida

La serie de copolímeros de ácido isoftálico y ácido 5-nadimidoisoftálico con DDM se estudió por termogravimetría siguiendo el mismo método que en los homopolímeros con objeto de relacionar, de una forma mas cuantitativa, la estabilidad térmica con la composición química, y en particular con el porcentaje de grupos imida laterales.

En la Figura 4-4 se presentan los termogramas obtenidos para algunos de los copolímeros de la serie. De la observación de estos termogramas se desprende en una primera estimación que la pérdida de ciclopentadieno es proporcional al porcentaje de unidades nadimida en el copolímero. Sin embargo, en todos los casos, la pérdida experimental es inferior a la que correspondería teóricamente a la eliminación de todo el ciclopentadieno. Este resultado coincide con lo encontrado en el caso de los homopolímeros y confirma que en ningún caso la eliminación de ciclopentadieno es total.

En la Figura 4-4 se observa también que la temperatura inicial de degradación aumenta a medida que aumenta el número de

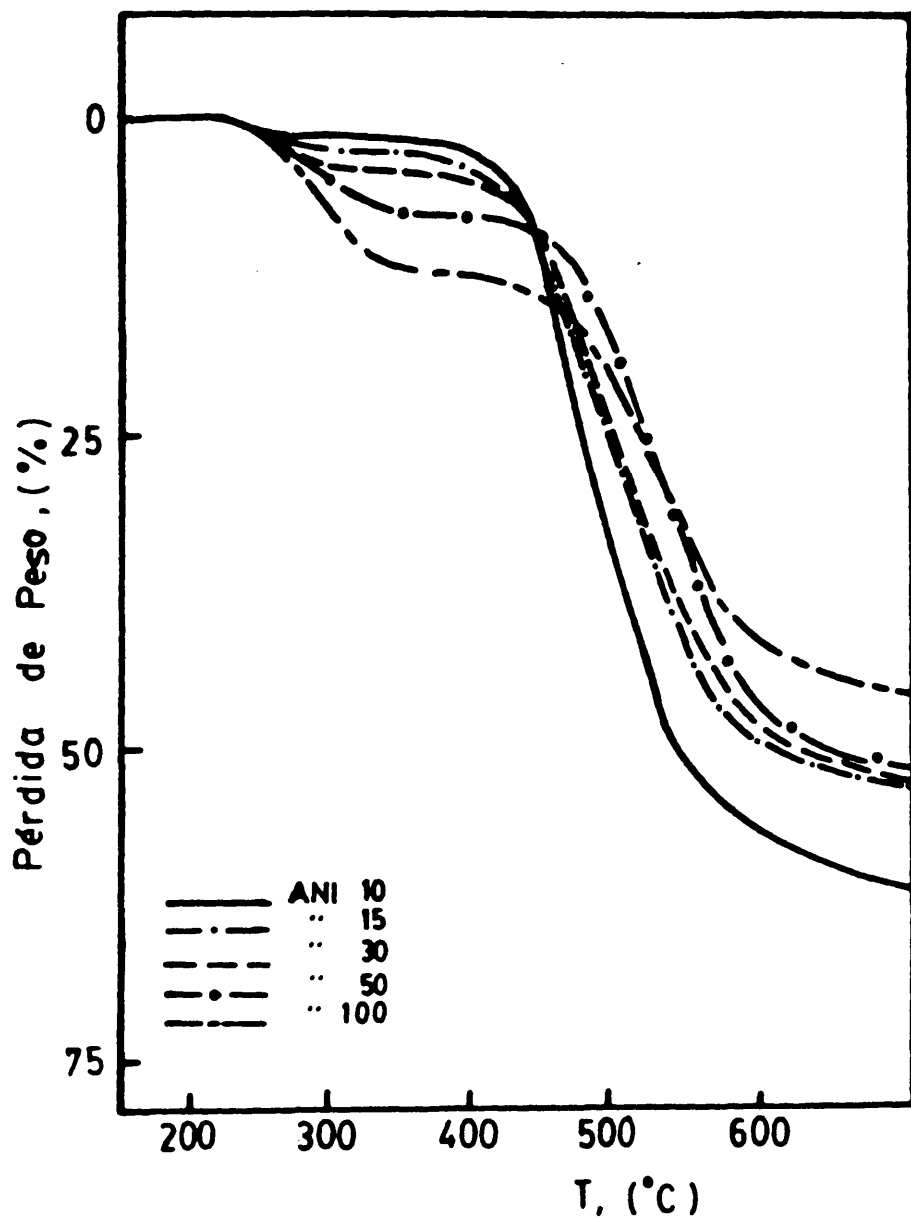


FIGURA 4-4. Curvas termogravimétricas de las copoliamidas-imida y del homopolímero de nadimida.

unidades nadimida en el copolímero, lo que era de esperar a la vista de las temperaturas de degradación de los homopolímeros. En la Figura 4-5 se representan las temperaturas de degradación de las copoliámidas-imida frente a la fracción molar de unidades de 5-nadimidoisoftalamida. Puede verse que alrededor de un 50 % de unidades sustituidas se obtiene un valor de temperatura de degradación que se mantiene prácticamente constante, de donde se puede concluir que una modificación del 50 % aproximadamente es suficiente para obtener el óptimo de estabilidad térmica.

Otra conclusión de este estudio por TGA de copoliámidas-imida es que el residuo carbonado a 750°C aumenta a medida que aumenta el número de unidades nadimida (Figura 4-4). Este aumento debe atribuirse al entrecruzamiento del copolímero que impide la volatilización de fragmentos de bajo peso molecular (134), entrecruzamiento que se produce en mayor extensión cuanto mayor es el porcentaje de unidades nadimida. Este resultado es de estimable valor si se piensa en la potencialidad de aplicación de estos polímeros aromáticos como materiales ablativos (163).

En la Figura 4-6 se muestran las curvas de velocidad de pérdida de peso (primera derivada de la curva de pérdida de peso) frente a la temperatura para algunos de los copolímeros estudiados. Aparecen los máximos correspondientes a la pérdida de ciclopentadieno en todos los copolímeros y en el homopolímero con nadimida. Estos máximos aumentan con el incremento del porcentaje de unidades nadimida. Después aparece el máximo correspondiente a la degradación del copolímero a 400-500°C. Aquí se aprecian realmente dos máximos, lo que indica la existencia de dos mecanismos de degradación, asociados a los dos tipos de unidades monoméricas, isoftalamida y 5-nadimidoisoftalamida, apreciándose de forma inequívoca la influencia positiva de las imidas laterales en la estabilidad térmica de las poliamidas aromáticas.

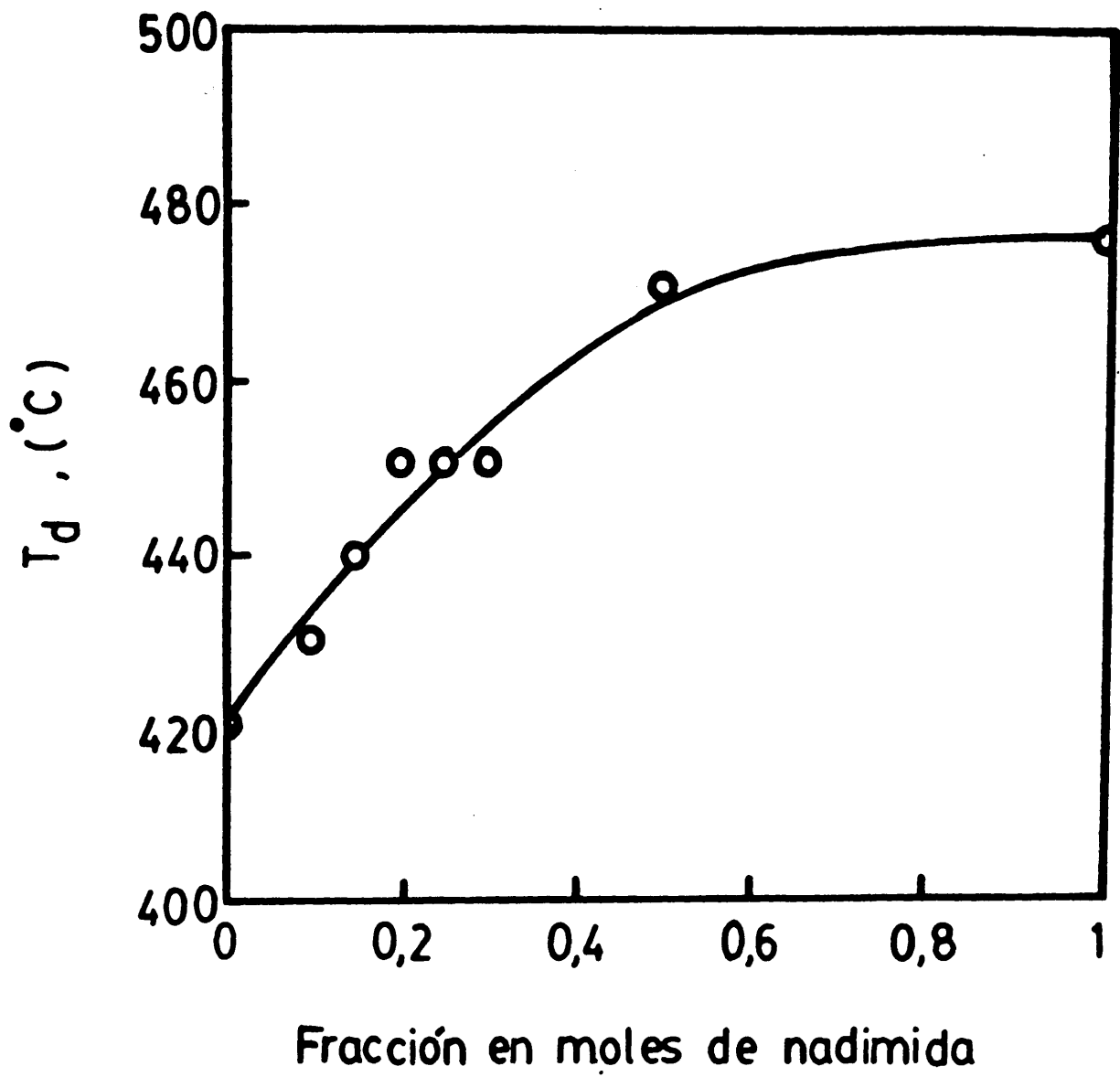


FIGURA 4-5. Representación gráfica de la temperatura inicial de degradación (Td) frente al porcentaje de sustitución en las copoliamidas-imida.

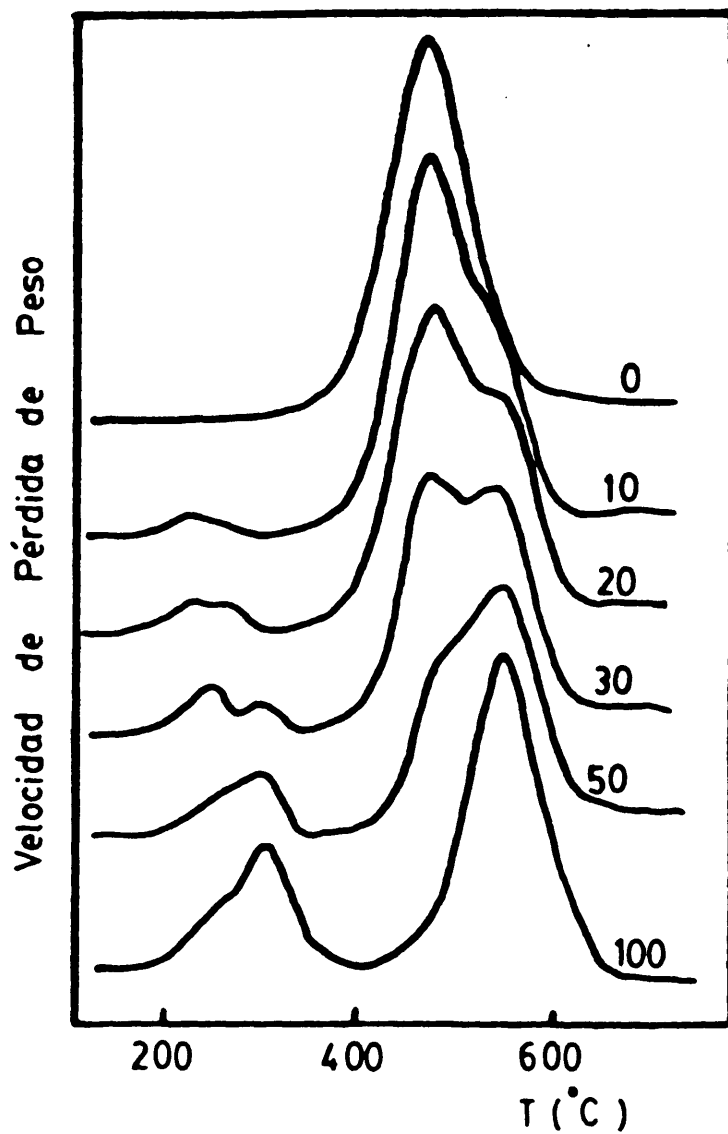


FIGURA 4-6. Representación de la velocidad de pérdida de peso (primera derivada de la curva termogravimétrica) con respecto a la temperatura para las copoliamidas-imida y los correspondientes homopolímeros.

También se estudió la estabilidad térmica de los homopolímeros y copolímeros sometidos al proceso de entrecruzamiento. Como era de esperar, los resultados obtenidos indican un ligero aumento de la estabilidad térmica en todos los casos con respecto a los polímeros sin entrecruzar. Así por ejemplo, la Poli Bis(4-fenilen)metilen-5-nadimidoisoftalamida pasa de una temperatura de degradación de 475°C a 495°C una vez entrecruzada. El copolímero ANI 30 pasa de 450°C a 460°C una vez tratado térmicamente.

**CONCLUSIONES**

1.-La aplicación de los métodos convencionales de policondensación a baja temperatura a la síntesis de poliamidas y poliésteres, a partir de monómeros portadores de ciclos imida, conduce a la obtención de buenos rendimientos y pesos moleculares similares a los que se obtienen para los polímeros de referencia sin sustituyentes laterales. Se ha demostrado que esta norma se cumple para los siguientes monómeros: cloruro de 5-ftalimidooisftaloílo, cloruro de 5-maleimidooisftaloílo, cloruro de 5-tetrahidroftalimidooisftaloílo y cloruro de 5-nadimidooisftaloílo.

2.-La incorporación de unidades 5-imida en las cadenas de poliisftalamidas y poliisftalatos da lugar a polímeros que muestran mejor solubilidad en disolventes orgánicos polares que las poliisftalamidas y poliisftalatos de referencia.

3.-Las poliisftalamidas y poliisftalatos con grupos imida laterales presentan en todos los casos una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) superior a la de los polímeros sin sustituyentes. Este incremento es tanto mayor cuanto mayor es el volumen del sustituyente. En el caso de los copolímeros puede observarse que el aumento de  $T_g$  es directamente proporcional a la fracción en peso de unidades sustituidas dentro del copolímero.

4.-Como norma general, y coincidiendo con resultados anteriores obtenidos para otras series de poliamidas y poliésteres aromáticos se observa que las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) de las poliamidas-imida son mas altas que las de los poliésteres-imida (del orden de 80-90°C). Igualmente las temperaturas iniciales de degradación ( $T_d$ ) son mayores en el caso de las poliamidas-imida, aunque en este caso las diferencias

son menores (del orden de 20-50°C).

5.-Todos los polímeros modificados con dobles enlaces susceptibles de entrecruzar dan lugar, a temperaturas superiores a la Tg, a un proceso de entrecruzamiento que conduce a estructuras insolubles e infusibles. La temperatura del proceso es función de la estructura del resto imida pero no depende de la estructura de la cadena polimérica, observándose la máxima reactividad para el caso de los grupos maleimida.

6.-En el caso de los polímeros con resto lateral nadimida se produce, paralelamente al proceso de entrecruzamiento, una reacción retro Diels-Alder con desprendimiento de ciclopentadieno y formación de estructuras de maleimida, siendo, tanto una como otro, susceptibles de participar en el proceso de entrecruzamiento.

7.-A partir del estudio del entrecruzamiento de copolímeros con proporción variable de dobles enlaces puede deducirse que el entrecruzamiento no es total en ninguno de los casos, produciéndose una disminución del porcentaje de dobles enlaces capaces de reaccionar a medida que aumenta el número total de dobles enlaces. Ello significa que una gran densidad de dobles enlaces da lugar a un entrecruzamiento inicial mas rápido y a una inmovilización prematura de la estructura polimérica, impidiéndose de esta forma la progresión del curado hasta un alto porcentaje de conversión.

8.-La temperatura de transición vítrea aumenta con el grado de entrecruzamiento hasta hacerse superior a la temperatura de descomposición del polímero, o bien hasta desaparecer debido a la detención total de los movimientos segmentales.

También la resistencia a la tracción aumenta con el grado de entrecruzamiento, aumento que puede cifrarse en un 25-30 %.

En lo que respecta a la estabilidad térmica, los polímeros entrecruzables presentan un ligero aumento con respecto a los no entrecruzables, observándose además que aumenta el residuo carbonado a 750°C como consecuencia del entrecruzamiento.

**BIBLIOGRAFIA**

- 1 W. H. Carothers y G. J. Berchet; J. Am. Chem. Soc. 52, 5289 (1930).
- 2 W. H. Carothers y J. W. Hill; J. Am. Chem. Soc. 54, 1566 (1932); 54, 1579 (1932).
- 3 W. H. Carothers; Trans. Faraday Soc. 32, 39 (1936).
- 4 H. F. Mark y G. S. Whitby Ed. "Collected Papers of W. H. Carothers" High Polymer Series Vol. 1, Interscience, New York (1940).
- 5 J. R. Whinfield y J. T. Dickson; Brit. Pat. 578079 (1946).
- 6 J. R. Whinfield; Nature 158, 930 (1946).
- 7 R. Hill y E. E. Walker; J. Polymer Sci. 3, 609 (1948).
- 8 R. Viewey y A. Müller; "Polyamide" C. Hanzer Verlag, München (1966).
- 9 H. F. Mark, S. M. Atlas y E. Cernia Eds. "Man Made Fibers, Science and Technology" Interscience, New York (1968).
- 10 D. E. Snider y R. J. Richardson; "Polyamide Fibers" Encyclopedia of Polymer Science and Technology; H. F. Mark y N. G. Gaylord Eds., Vol. 10, 347 (1969).
- 11 H. Ludewig; "Polyester Fibers", Wiley, New York (1964).
- 12 G. Farrow, E. S. Hill y P. L. Weinle; "Polyester Fibers" Encyclopedia of Polymer Science and Technology; H. F. Mark y N. G. Gaylord Eds., Vol. 11, 1 (1969).
- 13 I. Goodman; "Polyesters" idem Vol. 11, 62 (1969).
- 14 H. Lee, D. Stoffey y K. Neville; "New Linear Polymers" Mc Graw Hill, New York (1967).
- 15 A. H. Frazer; "High Temperature Resistant Polymers" Interscience, New York (1968).
- 16 E. E. Magat; U. S. Pat. 2.831.834 (1968).
- 17 P. W. Morgan; "Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods" Interscience, New York (1965).
- 18 V. V. Korshak y S. V. Vinogradova; "Polyesters" Pergamon Press, Oxford (1965).
- 19 P. E. Cassidy; "Thermally Stable Polymers" Dekker, New York (1980).
- 20 T. Matznura, P. Blais, J. M. Dickson y S. Sourivajan; J. Appl. Polym. Sci. 18, 3671 (1974).
- 21 E. Stande; Makromol. Chem. Vol. Sup. 1, 139 (1982).

- 22 G. Bier; *Polymer* 15, 527 (1974).
- 23 R. E. Wilfong y J. Zimmerman; *J. Appl. Polym. Sci.* 17, 2039 (1973).
- 24 J. Preston; "Aromatic Polyamide Fibers" *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; H. F. Mark y N. G. Gaylord Eds. Vol. Sup. 2, 84 (1977).
- 25 P. W. Morgan; *Macromolecules* 10, 1381 (1977).
- 26 N. Yamazaki, M. Matsumoto y F. Higashi; *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 13, 1373 (1975).
- 27 J. Economy, R. S. Storm, M. I. Matkowitz, S. G. Cottis y B. E. Novak; *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 14, 2207 (1976).
- 28 H. R. Kricheldorf y G. Schwarz; *Makromol Chem.* 184, 475 (1983).
- 29 V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, T. M. Babchinitser, M. G. Kesheleva, V. A. Vasnev, T. A. Gogvadze y D. Y. Tsvankin; *Polym. Sci. USSR* 18, 2406 (1976).
- 30 E. Butta, S. de Petris, V. Frosini y M. Pasquini; *Eur. Polym. J.* 7, 387 (1971).
- 31 V. Guidotti y N. J. Johnston; *Polym. Preprints* 15, N° 1, 570 (1974).
- 32 R. S. Lenk y J. F. Kinstle; *J. Appl. Polym. Sci.* 21, 1469 (1977).
- 33 T. Ryoza, K. Uno, F. Toda y Y. Iwakura; *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 15, 1905 (1977), id. 15, 2997 (1977).
- 34 Y. P. Khana y E. M. Pearce; *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 19, 2835 (1981).
- 35 J. Preston; *J. Polym. Sci. A-1*, 4, 529 (1966).
- 36 M. Takaganagi y T. Katagose; *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 19, 1133 (1981).
- 37 A. K. Chandhury, B. Y. Min y E. M. Pearce; *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 18, 2949 (1980).
- 38 J. de Abajo y E. de Santos; *Angew. Makromol. Chem.* 111, 17 (1983).
- 39 E. Guijarro, J. G. de la Campa y J. de Abajo; *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 22, 1531 (1984).

- 40 J. de Abajo; "Poliimidias" Rev. Plast. Mod. Anuario, 152 (1976).
- 41 J. G. de la Campa y J. de Abajo; "Entrecruzamiento de Polímeros Térmicamente Estables" Rev. Plast. Mod. 45, 405 (1983), idem 45, 499 (1983), idem 46, 396 (1983).
- 42 P. J. Dynes, R. M. Panos y C. L. Hamermesh; J. Appl. Polym. Sci. 25, 1059 (1980).
- 43 T. T. Serafini y P. Delvigs; Appl. Polym. Symp. 22, 89 (1973).
- 44 J. K. St. Clair y T. L. St. Clair; Polym. Engng. Sci. 16, 314 (1976).
- 45 Z. Lasocki y S. Chrzczonowicz; J. Polym. Sci. 59, 259 (1962).
- 46 S. V. Vinogradova, V. A. Vasnev, V. V. Korshak y T. I. Mitaishvili; Polym. Sci. USSR 11, 79 (1969).
- 47 C. Schotten; Ber. 43, 3703 (1910).
- 48 P. W. Morgan y S. L. Kwolek, J. Polym. Sci. A, 2, 181, (1964).
- 49 A. J. Conix, Ind. Engng. Chem. 51, 147 (1959).
- 50 K. Yukimatsu y H. Koda; Jap. Kokai, 75, 112.488 (1975), C. A. 84, 18076y (1976).
- 51 S. Goto, T. Tsumaki y K. Nagasawa; Jap. Kokai, 74, 33.988 (1974), C. A. 84, 90956c (1976).
- 52 Y. Nakagawa; Jap. Kokai, 75, 114.495 (1975), C. A. 84, 5671p (1976).
- 53 L. B. Sokolov; Jap. Plast. Age 146, 47 (1975).
- 54 H. Blades; Ger. Pat. 2.219.703 (1972) C. A. 78, 85795w (1973).
- 55 A. Stuart Wood; Mod. Plast. Int. 51, 3 (1974).
- 56 K. Hazama; Jap. Plast. Age 139, 31 (1974).
- 57 F. J. Serna, J. de Abajo y J. G. de la Campa; An. Quim., A, 80, 36 (1984).
- 58 M. Russo; Mat. Plast. Elast. Junio, 400 (1975).
- 59 K. Hazama; Jap. Plast. Age 150, 39 (1976).
- 60 J. Preston; Polym. Engin. and Sci. Vol 16, 5, (1976).
- 61 C. S. Marvel; Pure Appl. Chem. 16, 351 (1968).

- 62 K. P. Sivaramakrishnan y C. S. Marvel; J. Polym. Sci. 12, 1945 (1974).
- 63 J. S. Schaeffgen, V. S. Foldi, F. M. Logullo, V. H. Good, L. W. Gulrich y F. L. Killian; Polym. Prep. 17, N° 1, 69 (1976).
- 64 S. L. Kwolek y P. W. Morgan; J. Polym. Sci. A, 2, 2693 (1964).
- 65 V. V. Korshak, V. A. Vasnev, S. V. Vinogradova y A. V. Vasil'ev; Polym. Sci. USSR 16, 579 (1974).
- 66 P. W. Morgan, Polym. Prep. 17, 1, 47 (1976).
- 67 S. L. Kwolek, P. W. Morgan y W. R. Sorensen; U. S. Pat. 3.063.966 (1963).
- 68 A. Y. Ardasnikov, I. Y. Kardash y A. N. Pravednikov; Polym. Sci. USSR 16, 2369 (1974).
- 69 S. N. Khar'kov, V. P. Kabanov y L. P. Grechushnikova; Polym. Sci. USSR 16, 2369 (1974).
- 70 H. Herlinger, H. P. Hoerner, F. Druschke, W. Denneler y F. Haiber; Appl. Polym. Symp. 21, 201 (1973).
- 71 H. Blades; U. S. Pat. 3.767.756 (1973).
- 72 J. Preston; Polym. Engng. Sci. 15, 3 (1975).
- 73 T. I. Bair, P. W. Morgan y F. L. Killian; Polym. Preprints 17, 59 (1976).
- 74 S. V. Vinogradova, V. A. Vasnev, V. V. Korshak, A. V. Vasil'ev y L. V. Dubrovina; Polym. Sci. USSR 13, 867, (1971).
- 75 S. L. Kwolek, P. W. Morgan, J. R. Schaeffgen y L. W. Gulrich; Polym. Prep. 17, 53 (1976).
- 76 A. A. Kul'kov, S. N. Salazkin, G. L. Slonimskii, A. A. Askadskii, K. A. Bychko, S. V. Vinogradova y V. V. Korshak; Polym. Sci. USSR 16, 1787 (1974).
- 77 L. H. Gan, P. Blais, D. J. Carlsson, T. Suprunchuk y D. M. Wiles; J. Appl. Polym. Sci. 19, 69 (1975).
- 78 S. Ozawa, H. Fujie, S. Sakata y M. Uchida; Jap. Pat. 73, 23198 (1973), C. A. 80, 134031w (1973).
- 79 Z. P. Titova, V. M. Savinov, L. B. Sokolov y Y. B. Rotenberg; Vys. Soed. B18, 609 (1976).
- 80 C. S. Marvel y A. Kotch; J. Am. Chem. Soc. 73, 1100 (1951).

- 81 W. B. Black y J. Preston; "High-Modulus Wholly Aromatic Fibers" Marcel Dekker Inc., New York (1973).
- 82 B. Singsheng, Y. Anji, Z. Shengquing, Z. Shufan y H. Chang; J. Appl. Polym. Sci. 26, 1211 (1981).
- 83 N. Ogata, K. Sanui y T. Koyama; J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 19, 151 (1981).
- 84 E. Choudkouski, J. Mackowiak, A. Ogorzalek, B. Stawicka y A. Wilczek; Polimery 19, 65 (1974).
- 85 S. Goto, K. Nagasawa y T. Tsumaki; Jap. Pat. 74, 31.797 (1974), C. A. 81, 121457k (1974).
- 86 S. Goto, K. Nagasawa y T. Tsumaki; Jap. Pat. 74, 31.798 (1974), C. A. 81, 106303p (1974).
- 87 H. Escobar, F. R. Díaz y R. S. Ramírez; J. Polym. Sci. 14, 1167 (1976).
- 88 R. J. Drago y R. L. Carlson; Inorg. Chem. 4, 15 (1965).
- 89 J. A. Riddick y W. B. Bunger; "Organic Solvents" Willey-Interscience, New York (1970).
- 90 W. M. Eareckson; J. Polym. Sci. 40, 399 (1959).
- 91 E. Z. Casassa, D. Y. Chao y M. Henson; J. Macromol. Sci. Chem. A15, 799 (1981).
- 92 Y. Imai; J. Macromol. Sci. Chem. A15, 833 (1981).
- 93 E. Z. Casassa; J. Macromol. Sci. Chem. A15, 787 (1981).
- 94 L. Bottenbruch y H. Schnell; Ger. Pat. 1.046.311 (1958).
- 95 H. Schnell y K. H. Fristch; French Pat. 1.254.133 (1961).
- 96 H. Schnell; Angew. Chem. 68, 633 (1956). Ind. Engng. Chem. 51, 157 (1956).
- 97 L. B. Sokolov; "Synthesis of Polymers by Policondensation" IPST Jerusalem (1968).
- 98 R. C. Kispert y R. C. Griskay; J. Appl. Polym. Sci. 9, 2337 (1965).
- 99 V. Enkelmann y G. Wegner; Appl. Polym. Symp. 26, 365 (1975).
- 100 P. J. Flory; "Principles of Polymer Chemistry" Cornell University Press, Ithaca, New York (1953).
- 101 V. V. Korshak, S. V. Vinogradova y A. S. Lebedeva; Vys. Soed. 2, 61 (1960).
- 102 Brit. Pat. 204722 (1923), C. A. 18, 839 (1924).

- 103 G. E. Green, B. P. Stark y S. A. Zahir; J. Macro. Sci. Rev. Macro. Chem. C21, 187 (1981-82).
- 104 G. Bier; Polymer 15, 527 (1974).
- 105 J. Preston; J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 20, 109 (1982).
- 106 V. Sankaran y C. S. Marvel; J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 18, 1835 (1980).
- 107 A. K. St. Clair y T. L. St. Clair; Polym. Eng. Sci. 22, 1 (1982).
- 108 D. Kumar, G. M. Fohlen y J. A. Parker; J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 21, 245 (1983).
- 109 S. Maiti y A. Ray; Ang. Makromol. Chem. 116, 175 (1983).
- 110 I. K. Varma, Sangita y D. S. Varma; J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 22, 1419 (1984).
- 111 L. T. Pappalardo; J. Appl. Polym. Sci. 21, 809 (1977).
- 112 T. G. Fox y P. J. Flory; J. Polym. Sci. 14, 315 (1954).
- 113 B. Wunderlich "Thermal Characterization of Polymeric Materials" Cap. 2, E. A. Turi Ed. Academic Press Inc. New York (1981).
- 114 R. Bruce Prime "Thermal Characterization of Polymeric Materials" Cap. 5, E. A. Turi Ed. Academic Press Inc. New York (1981).
- 115 H. Wilski; Kolloid Z. 210, 37 (1966).
- 116 S. Strella; J. Appl. Polym. Sci. 7, 569 (1963).
- 117 G. L. Taylor y S. Davinson; J. Polym. Sci. B, 6, 699 (1968).
- 118 W. Wrasidlo; J. Polym. Sci. A-2, 10, 1719 (1972).
- 119 S. Strella y P. F. Erhardt; J. Appl. Polym. Sci. 13, 1373 (1969).
- 120 "Polymer Handbook" J. Bandrup y E. H. Immergut Eds., III-161, John Wiley and Sons New York (1975).
- 121 R. W. Lenz; "Organic Chemistry of Synthetic High Polymers" Interscience, New York (1967).
- 122 K. Alder y G. Stein; Angew. Chemie 47, 837, (1934).
- 123 Z. Jedlinski, J. Kulawski y A. Dworak; Acta Polimerica 32, 160 (1981).

- 124 J. A. Berson, R. D. Reynolds y W. M. Jones; J. Am. Chem. Soc. 78, 6049 (1956).
- 125 J. A. Baldwin y J. D. Roberts; J. Am. Chem. Soc. 85, 115 (1963).
- 126 H. Kwart y K. King; Chem. Rev. 68, 415 (1968).
- 127 D. A. Scola y M. P. Stevens; J. Appl. Polym. Sci. 26, 231 (1981).
- 128 T. G. Fox; Bull. Am. Phys. Soc. 1, 123 (1956).
- 129 M. Gordon y J. S. Taylor; J. Appl. Chem. 2, 493 (1952).
- 130 L. A. Wood; J. Polym. Sci. 28, 319 (1958).
- 131 N. W. Johnston; J. Macromol. Sci. -Rev. Macromol. Chem. C14, 215 (1976).
- 132 J. G. de la Campa, J. Guzmán, J. de Abajo y E. Riande; Makromol. Chem. 182, 3163 (1981).
- 133 P. M. Hergenrother y N. J. Johnston; "Resins for Aerospace" Cap. 1, Clayton A. May Ed., ACS Symposium Series, Am. Chem. Soc. Washington (1980).
- 134 J. M. Augl, J. V. Duffy y S. E. Wentworth; J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 12, 1023 (1974).
- 135 P. M. Hergenrother; J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem. C19, 1 (1980).
- 136 J. P. Critchley, G. J. Knight y W. W. Wright; "Heat Resistant Polymers. Technologically Useful Materials", Plenum Press, New York (1983).
- 137 A. A. Askadskii y Y. S. Kochergin; Russ. Chem. Rev. 49, 445 (1980).
- 138 T. T. Serafini; "Resins for Aerospace" Cap. 2, Clayton A. May Ed, ACS Symposium Series, Am. Chem. Soc. Washington (1980).
- 139 M. Rutkowska y A. Kwiatkowski; J. Polym. Sci. Polym. Symp. 53, 141 (1975).
- 140 J. G. de la Campa, J. G. Barrales y J. G. Ramos; An. Quím. A, 77, 158 (1981).
- 141 C. Di Giulio, M. Gautier y B. Jasse; J. Appl. Polym. Sci. 29, 1771 (1984).
- 142 R. T. Conley; "Espectroscopía Infrarroja", Alhambra, Madrid (1979).

- 143 G. Varsanyi; "Vibrational Spectra of Benzene Derivatives" Academic Press, New York (1969).
- 144 T. Oishi y M. Fujimoto; J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 22, 2789 (1984).
- 145 L. Penn y F. Milanovich; Polymer 20, 31 (1979).
- 146 H. D. Stenzenberger, M. Herzog, W. Römer, R. Scheiblich y N. J. Reeves; Brit. Polym. J. 15, 2 (1983).
- 147 P. J. Flory y J. Rehner; J. Chem. Phys. 11, 321 (1943).
- 148 H. P. Bell; J. Polym. Sci. A-2, 6, 417 (1970).
- 149 J. Chiu; "Thermoanalysis of Fibers and Fiber-Forming Polymers", R. F. Schwenker Ed., Interscience, New York (1966).
- 150 L. Reich y D. W. Levi; "Thermogravimetric Analysis" Encyclopedia of Polymer Science and Technology; H. F. Mark y N. G. Gaylord Eds., Vol. 14, 1, Interscience, New York (1971).
- 151 "Thermal Characterization of Polymeric Materials", E. A. Turi Ed., Academic Press, New York (1981).
- 152 K. Niime, K. Nakamichi, F. Toda, K. Uno, M. Hasegawa y J. Iwakura; J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 18, 2163 (1980).
- 153 S. D. Bruck; Polymer 5, 435 (1964).
- 154 R. A. Dine-Hart y W. W. Wright; Makromol. Chem. 153, 237 (1972).
- 155 J. P. Critchley y M. A. White; J. Polym. Sci. A-1, 1809 (1972).
- 156 V. L. Bell, B. L. Stump y H. Gager; J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 14, 2275 (1976).
- 157 W. W. Wright; "Developments in Polymer Degradation", Cap. 3, N. Grassie Ed., Applied Science, Londres (1981).
- 158 S. Nishizaki y A. Fukami; J. Chem. Soc. Jap., Ind. Chem. Sec. 66, 382 (1963).
- 159 J. H. Freeman; S. P. E. Trans. 2, 216 (1962).
- 160 M. Kloetzel; "Organic Reactions", Vol. IV, R. Adams Ed., Wiley, New York (1948).
- 161 O. Diels, K. Alder Y N. Naujoks; Ber. 62, 554 (1929).
- 162 A. Wasserman; "Diels-Alder Reactions", Elsevier, Amsterdam (1965).

163 I. J. Grunfest; "Ablative Polymers", Encyclopedia of  
Polymer Science and Technology; H. F. Mark y N. G. Gaylord  
Eds., Vol. 1, 1, Interscience, New York (1971).