

Poliamidas de alto rendimiento procesables

El objetivo de este libro es poner de relieve el uso de la ciclopentanona como material de partida para diseñar y producir varios monómeros difuncionales, como los diamantes aromáticos, los diácidos utilizados para sintetizar poliamidas aromáticas de alto rendimiento. Las consideraciones importantes para el diseño de los monómeros son i) el metaenlace introduce "dobles" en la cadena principal que disminuyen la rigidez de la espina dorsal de la poliamida e inhiben el empaquetamiento, reduciendo así las interacciones entre cadenas que conducen a una mayor solubilidad, ii) la presencia de un anillo de cardo ciclopentano en la espina dorsal de la poliamida reduce las fuertes interacciones moleculares de las poliamidas aromáticas de cadena rígida, que producen un efecto eficaz de separación en cadena y que ayudan a mejorar la procesabilidad, iii) la presencia del grupo metilo flexible en el anillo aromático ofrece una asimetría a la columna vertebral de la poliamida que conduce al isomerismo constitucional, lo que podría conferir propiedades interesantes a las poliamidas. El segundo objetivo de este libro es presentar el efecto investigado de la incorporación del anillo de ciclopentano colgante o cardo en las propiedades de las poliamidas, como la solubilidad, la viscosidad inherente, la cristalinidad, la temperatura de transición vítrea y la estabilidad térmica.

El Dr. Anil Ghanwat trabaja actualmente como profesor adjunto en la Facultad de Ciencias Químicas, Punyashlok Ahilyadevi Holkar, Universidad de Solapur, Solapur, Maharashtra, India.

El Dr. Sanjay Ankushrao ha trabajado como profesor adjunto en el Departamento de Química del Colegio Vivekanand, Kolhapur (Autónoma), Maharashtra (India).

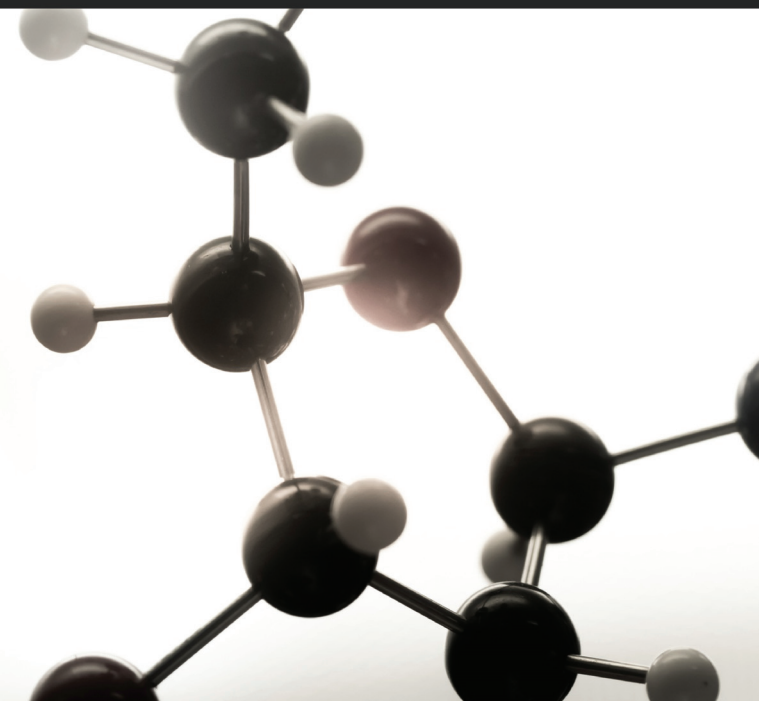


EDICIONES
NUESTRO CONOCIMIENTO 

Poliamidas de alto rendimiento procesables

Ankushrao, Ghanwat

EDICIONES
NUESTRO CONOCIMIENTO 



Poliamidas de alto rendimiento procesables

Síntesis, caracterización y propiedad de las poliamidas de alto rendimiento procesables que contienen fracción de cardo

Sanjay Ankushrao
Anil Ghanwat

**Sanjay Ankushrao
Anil Ghanwat**

Poliámidas de alto rendimiento procesables

FOR AUTHOR USE ONLY

FOR AUTHOR USE ONLY

**Sanjay Ankushrao
Anil Ghanwat**

Poliámidas de alto rendimiento procesables

**Síntesis, caracterización y propiedad de las
poliámidas de alto rendimiento procesables que
contienen fracción de cardo**

FOR AUTHOR USE ONLY

ScienciaScripts

Imprint

Any brand names and product names mentioned in this book are subject to trademark, brand or patent protection and are trademarks or registered trademarks of their respective holders. The use of brand names, product names, common names, trade names, product descriptions etc. even without a particular marking in this work is in no way to be construed to mean that such names may be regarded as unrestricted in respect of trademark and brand protection legislation and could thus be used by anyone.

Cover image: www.ingimage.com

This book is a translation from the original published under ISBN 978-620-2-56517-2.

Publisher:

Sciencia Scripts

is a trademark of

International Book Market Service Ltd., member of OmniScriptum Publishing Group

17 Meldrum Street, Beau Bassin 71504, Mauritius

Printed at: see last page

ISBN: 978-620-2-50885-8

Copyright © Sanjay Ankushrao, Anil Ghanwat

Copyright © 2020 International Book Market Service Ltd., member of OmniScriptum Publishing Group

FOR AUTHOR USE ONLY

Prefacio

Este libro está dirigido principalmente a los graduados, estudiantes universitarios e investigadores en el campo de la química de polímeros al comienzo de sus carreras de investigación. El objetivo principal es poner de manifiesto algunas de las vías de síntesis utilizadas en la síntesis de poliamida aromática de alto rendimiento. Las poliamidas de alto rendimiento es una de las áreas de especialidad dentro de la ciencia de los polímeros. Estas poliamidas aromáticas se utilizan como fibras y revestimientos de alta resistencia y resistentes a las llamas, con aplicaciones en la industria aeroespacial y de armamento, chalecos antibalas, ropa de protección, tejidos deportivos, aislamiento eléctrico, sustitutos del amianto y filtros industriales, etc.

Cándidamente, todo el campo de la síntesis de poliamida de alto rendimiento no podría cubrirse en un libro de este tamaño. Una gran parte del libro se ocupa de los fundamentos de la química de polímeros de alto rendimiento, las reacciones y las vías que conducen a la formación de diversos monómeros como diaminas, diácidos. También se ha hecho más hincapié en la síntesis de diversas poliamidas mediante el uso de monómeros recientemente diseñados y sintetizados. Se han explicado las características y el estudio de las propiedades de todas las poliamidas y su relación estructura-propiedad, lo que ayuda a los nuevos investigadores a aprender el diseño y la síntesis de los monómeros y las poliamidas a partir de ellos según las necesidades y aplicaciones.

Queremos aprovechar esta oportunidad para agradecer a nuestra familia y amigos por su constante apoyo durante todo el trabajo de este libro. Nuestro especial agradecimiento a todo el personal de gestión y a nuestro colega de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Punyashlok Ahilyadevi Holkar Solapur, Solapur y el Colegio Vivekanand (Autónomo), Kolhapur, Maharashtra, India.

FOR AUTHOR USE ONLY

Capítulo 1: Introducción

1.1 Introducción a los polímeros

El descubrimiento del hombre de nuevos y mejores materiales se ha ido expandiendo con el tiempo y puede decirse que es imperecedero. Los materiales que se han ido familiarizando y aceptando a lo largo de los siglos desde la aparición de la existencia del hombre en el planeta madre, la Tierra, son: trozos de rocas, arena, tierra, piedras y diversos artículos de cerámica; pieles y huesos de animales; cuernos, clavos; hojas, madera y fibras vegetales, que cubren la hierba y el algodón, bonote, paja, cáñamo, yute, lana, pelo y muchas otras fibras de origen vegetal y animal; fibra de seda de origen de insectos; gomas y resinas naturales adhesivas/formadoras de película (e.agar, colofonia, algas, laca, etc.); combustibles fósiles, a saber., lignito, carbón, gas natural y petróleo; cuarzo, vidrio, metales y aleaciones extraídas de minerales y minerales. Los polímeros, como una clase de materiales con potencial para ser utilizados como resinas, plásticos, gomas y compuestos, y como laminados, adhesivos y revestimientos llegaron casi al final de la serie de descubrimientos y desarrollos de materiales. El desarrollo de la ciencia de los materiales y polímeros basados en polímeros realmente tuvo su comienzo y progreso en la segunda y tercera década del siglo XX.

Aunque los polímeros se introdujeron muy tarde en la cadena de materiales, cubren un lugar importante y una posición crucial en nuestro mapa de materiales hoy en día. En cuanto a las perspectivas de aplicación, las características de rendimiento, la gama de propiedades y la diversidad, ofrecen una novedad y una versatilidad que no puede ser igualada por ningún otro tipo de materiales. Los polímeros han ido profundo y amplio en el moldeado de la civilización y la cultura humanas de hoy en día. Aunque los científicos, en particular los químicos, solían hablar antes de los polímeros de principios del siglo XX, seguía habiendo mucha confusión sobre la comprensión básica de las estructuras de las moléculas de los polímeros. Era una experiencia común para los químicos que trabajaban con

polímeros que, la mayoría de esos materiales eran muy viscosos y pegajosos en condiciones de fusión o solución. Uno podía fácilmente dibujarlos en filamentos finos o extender el derretimiento o la solución en películas delgadas. En solución, se reconocían más como coloides o moléculas asociadas. Los intentos de encontrar sus pesos moleculares a partir de soluciones diluidas en disolventes adecuados por crioscopia a menudo producían valores dudosos e inciertos y a veces muy elevados. En el caso de los derivados de la celulosa, se midieron pesos moleculares del rayón y del caucho natural que oscilaban entre 45.000 y 50.000 o incluso más. Estos valores de peso molecular tan elevados hacían que las moléculas de polímero relevantes fueran realmente muy grandes; pero esto no se aceptó en vista de la total falta de concepto estructural sobre moléculas tan grandes o grandes. Los químicos siguieron prefiriendo el concepto de grandes asociaciones de moléculas mucho más pequeñas de cadena corta o estructuras cíclicas. Un estado de creciente crisis y confusión dio un nuevo aliento al pensamiento sobre la forma, el tamaño, la complejidad y los patrones de comportamiento de los sistemas moleculares llamados polímeros [1, 2].

Los polímeros forman una clase muy importante de materiales sin los cuales la vida parece ser muy difícil. El Polímero es una palabra griega (poly significa mucho o muchos y mer significa parte), y representa una gran molécula construida por la repetición de unidades estructurales de las mismas o diferentes moléculas asociadas a través de enlaces químicos covalentes. En otras palabras, los polímeros son enormes moléculas de alto peso molecular llamadas macromoléculas, que se preparan uniendo un gran número de pequeñas moléculas, llamadas monómeros. La reacción en la que los monómeros se asocian y forman el polímero se conoce como polimerización. Los polímeros son sustancias en las que las moléculas tienen masas molares más altas con una variedad de propiedades físicas y químicas.

1.1.1 Clasificación de los polímeros

- **Basado en la fuente del polímero**

- a) **Polímeros naturales:** Estos son polímeros naturales que se originan en las plantas y animales. Por ejemplo, proteínas, celulosa, almidón, resinas y caucho.
- b) **Polímeros semisintéticos:** Estos polímeros se derivan de los polímeros naturales por medio de algunas modificaciones químicas, por ejemplo, derivados de la celulosa como el acetato de celulosa, el nitrato de celulosa, etc.
- c) **Polímeros sintéticos:** Los polímeros sintéticos son polímeros artificiales que se sintetizan en los laboratorios o industrias utilizados en la vida cotidiana, por ejemplo, polietileno, cloruro de polivinilo, nailon, terileno, baquelita de teflón, fibras sintéticas (nailon 6, 6), cauchos sintéticos (Buna-S), polipropileno, etc.

- **Basado en la espina dorsal de la cadena de polímeros**

- a) **Polímero orgánico:** Un polímero cuya cadena principal está fundamentalmente compuesta de átomos de carbono se denomina polímero orgánico. Los átomos unidos a las valencias laterales del carbono de la columna vertebral son generalmente los del hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, etc. La mayoría de los polímeros sintéticos son orgánicos.
- b) **Polímeros inorgánicos:** Un polímero cuya columna vertebral no contiene ningún átomo de carbono se llama polímero inorgánico.
por ejemplo, vidrio, caucho de silicona, zeolitas, polifosgeno, nitruro de azufre, etc.

- **Basado en la estructura de los polímeros**

- a) **Polímeros lineales:** Estos polímeros contienen cadenas largas y rectas. Los polímeros lineales son sustancias comparativamente blandas, a menudo gomosas, y a menudo es probable que se ablanden (o se fundan) al calentarse y se disuelvan en ciertos disolventes, por ejemplo, el polietileno de alta densidad, el PVC lineal, el poliestireno, etc.

- b) **Polímeros ramificados:** Estos polímeros comprenden cadenas lineales que tienen algunas ramas, por ejemplo, polietileno de baja densidad, almidón, glicógeno, etc.
- c) **Polímeros reticulados:** Normalmente están formados por monómeros bifuncionales y trifuncionales y comprenden fuertes enlaces covalentes entre numerosas cadenas de polímeros lineales. Los polímeros reticulados son infusibles e insolubles, por ejemplo, el caucho vulcanizado, las resinas de urea-formaldehído, el fenol-formaldehído, el formaldehído melamínico, la resina epoxídica, etc.

• **Basado en la composición de los polímeros**

- a) **Homopolímero:** Un polímero resultante de la polimerización de un solo tipo de monómero.
- b) **Copolímero:** Cuando dos tipos diferentes de monómeros se unen en la misma cadena de polímeros, el polímero se llama copolímero. Un copolímero es un polímero derivado de dos (o más) monómeros.
por ejemplo, SBR, caucho de nitrilo, estireno-acrilonitrilo, estireno-isopreno-estireno (SIS) y etileno-acetato de vinilo, etc.

Hay cuatro subtipos de copolímeros

- i. **Copolímero aleatorio:** En estos polímeros, los dos monómeros pueden seguir cualquier orden.
- ii. **Copolímero Alterno:** en estos polímeros, los dos monómeros se disponen de forma alterna.
- iii. **Bloquear el copolímero:** Un copolímero en bloque puede sintetizarse mediante la polimerización controlada de un monómero seguida de la extensión de la cadena con diferentes monómeros.
- iv. **Copolímero de injerto:** Los copolímeros de un injerto pueden ser preparados por un tipo de monómeros en su cadena principal y otro tipo de monómeros en sus cadenas laterales.

- **Basado en el modo de polimerización**

- a) **Polímeros de adición:** Los polímeros de adición están diseñados por la adición repetida de moléculas de monómero que poseen enlaces dobles o triples, por ejemplo, polietileno de etano, polipropeno de propeno, Buna-S, Buna-N, etc.
- b) **Polímeros de condensación:** Los polímeros de condensación se diseñan mediante una reacción de condensación repetida entre dos unidades monoméricas bifuncionales o trifuncionales diferentes mediante la eliminación de pequeñas moléculas como el agua, el alcohol, el cloruro de hidrógeno, etc., por ejemplo, poliamidas, poliimidas, poliazometinas, poliésteres, policarbonatos, etc.

- **Basado en las fuerzas moleculares o en el uso final del polímero**

Las propiedades mecánicas de los polímeros están regidas por fuerzas intermoleculares (fuerzas de van der Waals y enlaces de hidrógeno) presentes en el polímero, estas fuerzas también se unen a las cadenas del polímero. En esta categoría, los polímeros se clasifican en los siguientes grupos en función de la cantidad de fuerzas intermoleculares presentes en ellos, que son las siguientes

- a) **Elastómeros:** Son sólidos similares al caucho con propiedades elásticas. En estos polímeros elastoméricos, las cadenas de polímeros tienen una estructura aleatoria en espiral, se mantienen unidas por las fuerzas intermoleculares más débiles, por lo que son polímeros altamente amorfos. Estas débiles fuerzas de unión permiten que el polímero se estire. Se introducen unos pocos "enlaces cruzados" entre las cadenas, que ayudan al polímero a retraerse a su posición original después de que la fuerza se libera como en el caucho vulcanizado, por ejemplo, Poliisopreno, SBR, neopreno, etc.
- b) **Fibras:** Las fibras son polímeros similares a los hilos que poseen una alta resistencia a la tensión y un alto módulo. Estas caracterizaciones se deben a fuertes fuerzas intermoleculares como el enlace de hidrógeno que resulta en

un empaquetamiento estrecho de la cadena que imparte la estructura cristalina al polímero. Por ejemplo, Nylon 6, 6, terileno, Nylon 6, seda, etc.

- c) **Resinas líquidas:** Los polímeros utilizados como adhesivos, selladores de compuestos de encapsulado, etc. en forma líquida se describen como resinas líquidas, por ejemplo, adhesivos epoxídicos, selladores de polisulfuro, acetato de polivinilo, etc.
- d) **Plástico:** Un polímero se forma en artículos de utilidad duros y resistentes mediante la aplicación de calor y presión; se utiliza como un "plástico". Las fuerzas intermoleculares entre las cadenas poliméricas del plástico son intermedias entre los elastómeros y las fibras, por lo que son parcialmente cristalinas. Por **ejemplo, el poliestireno, el PVC, el polimetacrilato de metilo,** etc.

- **Basado en el comportamiento térmico de los polímeros:**

- a) **Termoplástico:** Muchos polímeros se ablandan al calentarse y pueden convertirse en cualquier forma que puedan conservar al enfriarse. El proceso de calentar, remodelar y retener lo mismo al enfriarse puede repetirse varias veces, tales polímeros se denominan 'termoplásticos'. Son los polímeros lineales o ligeramente ramificados capaces de ablandarse repetidamente al calentarse y endurecerse al enfriarse. Estos polímeros poseen fuerzas de atracción intermoleculares que se encuentran entre los elastómeros y las fibras, por ejemplo, el polietileno, el PVC, el nylon, el poliestireno, la cera de sellado, etc.
- b) **Plástico termoestable:** Estos polímeros sufren algún cambio químico al calentarse y se convierten en una masa infusible. Tales polímeros se llaman polímeros "termoestables". Estos polímeros son moléculas con enlaces cruzados o muy ramificadas, que al calentarse se someten a un amplio enlace cruzado en moldes y de nuevo se convierten en infusibles y no pueden ser

reformadas. Por ejemplo, baquelita, resinas de urea-formaldehído, fenol-formaldehído, melamina formaldehído, etc.

1.2 Polímeros de alto rendimiento

Este tipo de polímero es una de las áreas de dominio dentro de la ciencia de los polímeros. Ha sido renombrado como un área separada dentro de la química de polímeros por más de 60 años. Como muchas facultades científicas, ha recibido la mayor parte de su impulso del programa espacial debido a la necesidad de sistemas ablativos, adhesivos de alta temperatura, revestimientos, fibras resistentes al calor y a las llamas.

Los polímeros de alto rendimiento incluyen todos los materiales poliméricos que pueden soportar miles de horas a 230°C, cientos de horas a 300°C, minutos a 540°C o segundos hasta 760°C y tienen propiedades mecánicas, ópticas, eléctricas, de superficie y reológicas sobresalientes [6]. Se han identificado polímeros de alto rendimiento como la poli(éster-amida), la poli(éter-amida), la poli(éster-imida), la poli(éter-azometina) y los poliésteres con una mayor estabilidad térmica y mejores propiedades mecánicas para una variedad de aplicaciones, como en dispositivos ópticos y electrónicos, como plásticos de ingeniería para las industrias aeroespaciales, y también como películas o membranas [7-11]. La gran regularidad y la gran rigidez de la columna vertebral de los polímeros de alto rendimiento dan lugar a fuertes interacciones entre cadenas, baja solubilidad y altos puntos de fusión. Por lo tanto, a pesar de tener una excelente combinación de propiedades, la mayoría de los polímeros de alto rendimiento tienen algunos inconvenientes graves, por ejemplo, insolubilidad en disolventes orgánicos comunes, intratabilidad e infusibilidad que dificultan su procesamiento y a menudo limitan su utilidad en diversas aplicaciones tecnológicas avanzadas.

A fin de mejorar la procesabilidad de los polímeros de alto rendimiento, se han utilizado varios enfoques (figura 1.1) que incluyen

Estas características estructurales suavizan la disimetría molecular; dificultan el empaquetamiento entre cadenas cerradas y aumentan el volumen libre, lo que resulta en una mejor solubilidad y procesabilidad del polímero. Además, la mejora de la procesabilidad debe llevarse a cabo sin escarificar la estabilidad térmica [12].

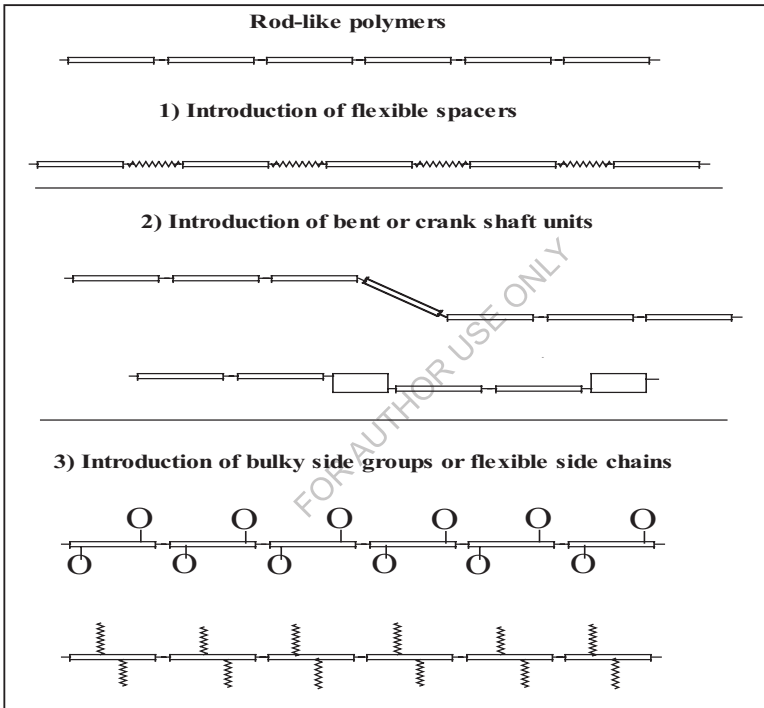


Fig 1.1. Enfoques macromoleculares para mejorar la procesabilidad de las Polímeros de rendimiento

1.2.1 Breve historia de los polímeros de alto rendimiento [HPP]

Antes de principios de 1500, los pioneros británicos expusieron la antigua civilización maya en Asia Central, por primera vez establecieron la aplicación de polímeros, ya que sus hijos comenzaron a jugar con pelotas listas de los árboles

de caucho locales. En 1839, Charles Goodyear produjo el método de vulcanización que convirtió el látex pegajoso del caucho natural en un elastómero útil para la síntesis de neumáticos [13]. En 1847, Christian F. Schonbein reaccionó la celulosa con ácido nítrico para obtener nitrato de celulosa [14], que se utilizó en 1860 como el primer termoplástico hecho por el hombre (celuloide) [15]. En 1907, Leo Baekeland produjo baquelita (formaldehído fenólico) y su máxima resistividad al calor la convirtió en una deslumbrante selección como aislante eléctrico [16]. En 1920, Staudinger concluyó en su trabajo titulado "Über Polymerization", este trabajo indicó una década de fuertes investigaciones para el desarrollo de la teoría moderna de los polímeros. En 1927 comenzó la producción en gran escala de resinas de cloruro de vinilo, que se utilizan ampliamente hoy en día para construir botellas de plástico, tuberías de fontanería (PVC) y baldosas.

Durante todo el período 1930-38, Du Pont y sus compañeros de trabajo en EE.UU. habían fabricado una variedad de polímeros novedosos, incluyendo caucho sintético, poliestireno y materiales más exóticos como el teflón y el nylon [17].

En 1938, Dow había fabricado por primera vez numerosos tonos de poliestireno, mientras que el polietileno fue fabricado en 1941 por un científico del ICI en Inglaterra [18]. Después de la segunda guerra mundial, cuando muchos materiales naturales, como el caucho pesado, escaseaban, se hizo un esfuerzo para desarrollar un material innovador, especialmente el caucho sintético. En 1950, Ziegler y Natta establecieron independientemente una familia de catalizadores de metales de transición estereoespecíficos que condujeron a la comercialización del polipropileno como un plástico básico [19].

En el decenio de 1960, la industria aeroespacial fue una importante fuerza motriz para el desarrollo de nuevos materiales para entornos exigentes, y sigue siendo el principal usuario. Los años 1960 a 1970 fueron la década más fructífera para los polímeros de alto rendimiento (HPP), en la que los anillos heterocíclicos más estables térmicamente se incorporaron a las estructuras de los polímeros y

las poliimidas entraron en escena. Los esfuerzos durante la primera parte de esta era se centraron principalmente en la mejora de la estabilidad térmica; se prestó poca atención a la procesabilidad.

En 1960-1970 [20], el progreso de los polímeros de alto rendimiento que podían participar constructivamente con materiales más tradicionales, como los metales, para aplicaciones aeroespaciales y automotrices. Se han desarrollado varios polímeros y se sintetizarán más en el futuro.

Durante el decenio de 1970 se comercializaron numerosas PHP y pronto se comprendió que la gran regularidad estructural, la coplanaridad y las fuertes interacciones entre cadenas que las hacen térmicamente muy estables y hacen que estos polímeros sean casi insolubles en disolventes orgánicos comunes, lo que hace que su procesamiento sea problemático.

La labor del decenio de 1980 se concentró en el descubrimiento de formas de producir polímeros con mayor capacidad de procesamiento y rutas rentables para convertir esos polímeros en varios materiales listos para su uso. La investigación continúa en muchas otras áreas, como las membranas de intercambio de protones para pilas de combustible, la microelectrónica (dieléctricos entre capas, fotoresistores), guías de ondas de fibra óptica, materiales de separación / barrera, etc.

Los objetivos a largo plazo de los químicos de polímeros de alta temperatura han sido conseguir un material que pueda existir durante un largo período en el aire a 500°C. En la era inicial de los polímeros de alto rendimiento, las estabilidades estaban en el rango de 400°C a 500°C en el aire. En seis años se realizó el desarrollo de estos polímeros para propiedades térmicas hasta 600°C en aire. Hasta esa etapa, los polímeros de polifenileno y de poliquinolina eran los de mayor estabilidad térmica entre todos estos tipos de polímeros. Más tarde, se han establecido muchos sistemas de polímeros resistentes al calor diferentes y algunos de estos materiales están ahora disponibles comercialmente. La evolución de estos tipos de polímeros se describe en la Tabla **1.2**.

A mediados de la década de 1960 se sospechaba que había verdaderas limitaciones en la estabilidad y el problema de la trazabilidad era fácilmente marcado. En ese momento comenzaron las investigaciones para modificar los sistemas conocidos para hacerlos más solubles y procesables. Estas alteraciones estructurales incluían la reducción de la fenilación de la espina dorsal, la cristalinidad y la introducción de grupos funcionales flexibles/puentes como el éter, el alquitrán, el sulfato, etc., la copolimerización y la construcción de una estructura de espina dorsal aleatoria y no idéntica.

Cuadro 1.2 Lista de polímeros de alto rendimiento (HPP) junto con su año de presentación de informes/comienzo de las actividades

Polímeros	Año de notificación/presentación	Referencias
Poli(sulfuro de fenileno)	1948	21
Poli(benzimidazol)	1961	22
Poliimidas	1962	23-25
Poli(quinoxalina)	1964	26,27
Poli(amida-imida)	1965	28
Poli(aril-sulfona) s [Astrel*3600]	1967	29
Poli(fenil quinoxalina)	1967	30
Poli(imide)s que contienen el grupo hexa-fluoroisopropilideno	1968	31
Resinas de bismaleimida	1970	32
Poliamidas aromáticas [PRD-49, Kevlar*]	1970	---
Poliimidas terminadas con norborneno (PMR-15)	1972	33

Poliamidas con terminación de etileno (Thermid*600)	1974	34
Poli(éter-imida) (Utem)	1974	35
Poliimida que contiene indano (Matrimid*)	1975	36
Poliésteres cristalinos líquidos [Poli(4-benzoato) Ekonol*]	1976	37
Poli(cetoimida) (LARC-TPI)	1976	38,39
Varilla rígida como (PBT, PBI, PBO)	1981	40,41,42
Poliimidas semicristalinas (LARC-CPI, Nuevo TPI)	1987	
Poli(arilsulfona) (Radel*c)	1989	----

1.2.2 Factores que influyen en la propiedad de resistencia al calor

Los trabajos anteriores descubrieron numerosos factores que contribuyen a la estabilidad térmica de los polímeros. Algunos de ellos son la estructura rígida intracadena, la fuerza de unión primaria, las fuerzas de unión secundarias, el peso molecular, la estabilización de la resonancia, la distribución del peso molecular y los grupos finales estables en las moléculas. Los factores químicos que influyen en la estabilidad térmica, las propiedades mecánicas y la resistencia de estos polímeros son los siguientes [43-46].

1.2.2.1 Fuerza de adhesión primaria

La fuerza de adhesión primaria es el factor más significativo que influye en la resistencia al calor. La energía de disociación de los enlaces [47, 48] del enlace simple del carbón-carbono es 350 KJ/mol, la del enlace doble del carbón-carbono es 610 KJ/mol y de los sistemas aromáticos es aún mayor. Como resultado, los anillos aromáticos y heterocíclicos se utilizan ampliamente en los polímeros térmicamente estables. Los requisitos clave para los polímeros resistentes a altas temperaturas son un punto de ablandamiento más alto y la

resistencia a la oxidación térmica. En términos de estructura molecular, estas demandas pueden satisfacerse de numerosas maneras. La mayor fuerza de adhesión en los polímeros inorgánicos podría ofrecer la posibilidad de una buena propiedad de alta resistencia. Los enlaces carbono-flúor tienen una mayor fuerza de unión que los enlaces carbono-hidrógeno o carbono-carbono; por lo tanto, los polímeros fluoro son extremadamente resistentes a la degradación oxidativa. También tienen una excelente resistencia al ataque de productos químicos y disolventes.

1.2.2.2 Adhesión secundaria o de Van der Waals

La presencia de estas fuerzas ofrece una fuerza adicional y estabilidad térmica al polímero. Las interacciones dipolo-dipolo y la unión de hidrógeno contribuyen a la estabilidad molecular y afectan a la densidad de energía cohesiva, lo que repercute en la rigidez, la T_g , el punto de fusión y la solubilidad.

La estabilización de la resonancia, el mecanismo de división del enlace, la estructura rígida intracadena, la simetría molecular (regularidad estructural), la ramificación y la reticulación también afectan a las propiedades de un polímero. Las propiedades físicas del polímero también se ven influidas por la interacción atómica entre los átomos de la cadena. La flexibilidad de las cadenas, la capacidad de los polímeros para cristalizar y el espaciamiento de los grupos polares son de considerable importancia.

Los polímeros resistentes al calor a menudo contienen grupos polares, por ejemplo $-SO_2-$, $-CO-$, etc. que participan en una fuerte asociación intermolecular. Los polímeros que contienen grupos que retiran electrones, por ejemplo $-SO_2-$, $-CO-$, etc., como grupos de conexión son generalmente más estables que los que contienen grupos que donan electrones como $-O-$. La sustitución del anillo aromático o heterocíclico en la columna vertebral del polímero conduce a una estructura rígida. Los polímeros aromáticos orientados *p* tienen menor solubilidad y procesabilidad comparados con los polímeros

aromáticos orientados *m*. La reticulación aumenta la resistencia al calor de un polímero y la ramificación en un polímero tiende a reducir la estabilidad térmica.

1.2.2.3 Estabilidad y procesabilidad de los polímeros

La mayoría de los polímeros resistentes a las altas temperaturas están compuestos principalmente de unidades aromáticas o hetero-aromáticas. La estructura química que hace que un polímero sea térmicamente estable también dificulta su formación en elementos útiles debido a su limitada solubilidad y moldeabilidad.

La alta rigidez y regularidad de la columna vertebral de ciertos polímeros de alto rendimiento da como resultado altos puntos de fusión, alta cristalinidad, baja solubilidad y una fuerte interacción de la cadena. Por lo tanto, el procesamiento de polímeros de tipo varilla es a menudo difícil. La investigación en la actualidad es transformar los polímeros térmicamente estables conocidos que encontrar nuevas clases para mejorar la estabilidad térmica. Se han utilizado varios enfoques para revisar la unidad estructural de los polímeros tipo varilla. Ellos son:

1. Inserción de espaciadores flexibles en las unidades rígidas.
2. Inserción de unidades "dobladas" o de "cigüeñal", a lo largo de la espina dorsal aromática.
3. Colocación de grupos de colgantes voluminosos o cadenas laterales flexibles en la columna vertebral aromática.
4. Copolimerización para formar copolímeros aleatorios o alternativos.

La estabilidad térmica de los polímeros está relacionada con la cristalinidad, la alta rigidez y la reticulación. Para lograr una buena estabilidad térmica, los eslabones débiles que deben evitarse son principalmente los alicíclicos, el alquitrán, los no aromáticos, los hidrocarburos insaturados y el enlace -NH-. Por lo tanto, debe haber un equilibrio satisfactorio de estabilidad térmica y solubilidad. Los derivados del ácido carboxílico (amida, imida), los sulfatos en la columna vertebral de los polímeros han demostrado ser buenos intentos. La

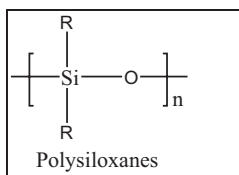
inserción del grupo de colgantes aromáticos reporta una buena solubilidad sin negociar la estabilidad térmica.

El enfoque del desarrollo de polímeros avanzados de ingeniería novedosa cubre una multitud de áreas. Entre ellos, los "polímeros de alto rendimiento" no sólo cumplen requisitos inusuales de durabilidad a largo plazo a temperaturas elevadas, sino que también pueden tener características distintivas y diversas, como propiedades aislantes, conductividad, autoextinguibilidad, resistencia química y propiedades de barrera de gas selectiva. Se utilizan normalmente como fibras de películas, adhesivos, elastómeros y revestimientos, así como materiales moldeables por inyección, en un enorme número de ámbitos, como la medicina, el automóvil, los instrumentos sofisticados de alta tecnología, la construcción, la agricultura y el espacio aéreo, etc. A continuación se examinan de manera concisa algunas de las clases de polímeros de alto rendimiento y térmicamente estables más importantes desde el punto de vista industrial.

1.3 Tipos de polímeros de alto rendimiento

1.3.1 Polímeros inorgánicos

Los polímeros que contienen elementos distintos del carbono en la columna vertebral se conocen como polímeros inorgánicos. Se dedicaron muchos esfuerzos a producir polímeros inorgánicos [49-52]. Los elastómeros de silicio se destacan por conservar sus propiedades elásticas en el más amplio rango de temperaturas y principalmente a bajas temperaturas. Sin embargo, con la única excepción de los polímeros de silicio, *es decir, los polisiloxanos*, que consisten en la siguiente unidad de repetición, ninguno ha alcanzado importancia comercial. Los polisiloxanos suelen importar una estabilidad deficiente a la hidrólisis.



Los polímeros de silicio con grupos R-metilo o mixtos-fenilo tienen valores de Tg muy bajos (alrededor de -1000C). Los cauchos de silicio de alto peso molecular ofrecen no sólo una buena resistencia a altas temperaturas sino también una buena flexibilidad a bajas temperaturas. El silicio reticulado ha encontrado un uso menor como plástico termoes estable reforzado con vidrio para el aislamiento eléctrico a altas temperaturas y otras aplicaciones especiales.

1.3.2 Polímeros orgánicos

Desde finales del decenio de 1950 se han realizado grandes esfuerzos para sintetizar polímeros orgánicos resistentes a las altas temperaturas. Los polímeros orgánicos resistentes al calor poseen propiedades tales como una alta estabilidad a diversos entornos (disolvente, UV, químico y oxígeno), estabilidad dimensional a alta temperatura que coincide con la de otros polímeros a menor temperatura y una alta resistencia mecánica y módulo. La motivación de los polímeros resistentes al calor proviene de las necesidades en áreas tecnológicas tales como la electrónica y la defensa, las aeronaves y naves espaciales avanzadas, así como las aplicaciones de consumo.

Las principales necesidades de los polímeros de alta temperatura son el alto punto de ablandamiento y la resistencia a la oxidación térmica. El enfoque más exitoso para el diseño de polímeros resistentes a altas temperaturas, especialmente para las áreas de aplicación más importantes, ha sido utilizar características de la cadena de polímeros compuesta de anillos fenilos, es decir, de anillos aromáticos.

1.3.3 Fluoropolímeros

El polímero de tetrafluoroetileno fue descubierto por R. J. Plunkeett [53]. El enlace carbono-flúor tiene una mayor fuerza de unión que los enlaces carbono-carbono y carbono-hidrógeno. Los fluoropolímeros son tremendamente resistentes al ataque de los radicales libres que participan en la degradación oxidativa y, por lo tanto, a la degradación termo-oxidativa. Además, tienen una

excelente resistencia a los productos químicos y al ataque de los disolventes, por ejemplo, el politetrafluoroetileno [PTFE].

Las aplicaciones de los fluoropolímeros incluyen aplicaciones mecánicas (anillos de pistón, sellos, cojinetes), eléctricas (cintas, cable coaxial), revestimiento antiadherente para utensilios de cocina, piezas de resistencia química (juntas, revestimientos de tuberías, cintas), piezas autolubrificantes y micro-polvos (utilizados en plásticos, enlaces, lacas, lubricantes, muebles). Una aplicación única de los fluoropolímeros es la protección de la Estatua de la Libertad contra la corrosión. Las aplicaciones de los fluoropolímeros son aplicaciones especializadas [54]; sin embargo, están restringidas por su alto costo.

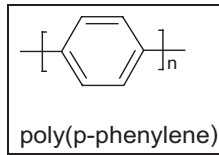
1.3.4 Polímeros aromáticos

El enfoque más exitoso para el diseño de polímeros resistentes a altas temperaturas, especialmente para las áreas más importantes de aplicación como materiales plásticos, ha sido utilizar las características ventajosas de las cadenas de polímeros compuestas de anillos de benceno enlazados, es decir, de anillos aromáticos. Esos polímeros combinan dos requisitos principales de resistencia a las altas temperaturas. En primer lugar, tienen una buena resistencia a la oxidación, ya que los enlaces C-H de los anillos de benceno resisten la abstracción por parte de la cadena que propaga los radicales libres en comparación con el enlace alifático C-H. Es más o menos cierto que la susceptibilidad de un polímero a la oxidación térmica se correlaciona con su contenido de enlaces C-H alifáticos. En segundo lugar, la integración de la estructura del anillo de benceno en la cadena de polímeros endurece la cadena y, por lo tanto, aumenta la T_g (y la T_m si el polímero es cristalino). Sin embargo, el efecto de rigidez puede ser exagerado.

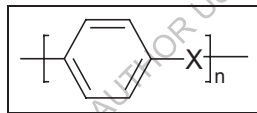
1.3.5 Polifenilenos

Los polímeros que consisten totalmente en anillos de benceno unidos entre sí, es decir, *el* polipropileno [55, 56], aunque su excelente resistencia a la oxidación

tiene un punto de reblandecimiento de más de 500°C y por lo tanto no es procesable por fusión.



Este ejemplo demuestra la necesidad de lograr un compromiso entre un alto punto de reblandecimiento y una procesabilidad adecuada, preferiblemente mediante la técnica convencional de procesamiento de la fusión, como la extrusión y el moldeo por inyección. Sin embargo, en el caso de los polímeros cuyo uso final requiere los puntos de ablandamiento más altos, puede ser necesaria una técnica de procesamiento especial más similar a la técnica metalúrgica. Por lo tanto, los polímeros comerciales que logran el compromiso requerido son en su mayoría de este tipo;

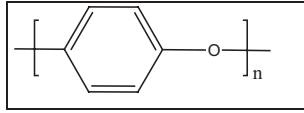


Donde "X" es un átomo o grupo de átomos, lo que da a la cadena de polímeros un cierto grado de flexibilidad y, por lo tanto, de procesabilidad de la fusión. En la mayoría de los polímeros comerciales los anillos de benceno están unidos a través de la *posición p*, lo que proporciona el tipo de estructura más simétrica y, por lo tanto, la mejor posibilidad de cristalización.

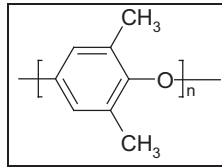
Una gran variedad de átomos flexibilizantes o grupo es la amida, el éster, la sulfona, el keto, etc.

1.3.6 Poliéteres

Los enlaces de éter ofrecen una muy buena opción de grupo flexibilizador ya que el enlace - C - O - C - es en sí mismo muy flexible y también es muy resistente a la oxidación térmica. El óxido de polifenileno comercial (PPO)



se basa en el fenol sustituido por 2,6-dimetilo como monómero inicial, con una Tg de 208°C, no se cristaliza a partir del fundido.



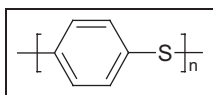
Poli (oxi-2, 6-dimetil-1, 4-fenileno)

El poliéter aromático [57-59] es relativamente nuevo en el campo de los plásticos de ingeniería. Las propiedades mecánicas de las mezclas de PPO / poliestireno son significativamente mejores que las del poliestireno virgen y, por lo tanto, tales mezclas encuentran un creciente interés como plásticos de ingeniería [60, 61].

En los dos últimos decenios se ha hecho evidente que los poliéteres aromáticos son un grupo versátil de polímeros que pueden ser útiles como resinas para compuestos de alto rendimiento, como plásticos de ingeniería termoestables, como material básico para la producción de membranas y como adhesivos de alta temperatura [62,63]. Se encuentra una amplia gama de aplicaciones para el poli(p-óxido de fenileno) modificado; automoción (cubiertas de ruedas, salpicaderos, embellecedores, parrillas metalizadas), electricidad (dispositivos de empalme de cables, cajas de fusibles), consumo y negocios (carcasas de computadoras, revestimientos de puertas de refrigeradores, marco de teclados) y manejo de líquidos (válvulas, tuberías, bombas), etc.

1.3.7 Sulfuros de polifenileno

Uno de los miembros importantes de las resinas de ingeniería es el sulfuro de polifenileno [64], que muestra una buena estabilidad térmica y termo-oxidativa. Tiene la siguiente estructura unitaria repetitiva.



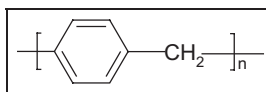
Poli (sulfuro de *p*-fenileno)

Puede utilizarse en el aire a una temperatura superior a los 200°C durante largos períodos. El poli(p-sulfuro de fenileno) [65, 66] se produce por la reacción del sulfuro de sodio con el p-diclorobenceno en un disolvente polar. El sulfuro de polifenileno (PPS) es un polímero altamente cristalino con $T_m = 285^\circ\text{C}$ y $T_g = 85^\circ\text{C}$. Se evalúa para servicio continuo a 200-240°C, colocando el PPS entre los polisulfonos y las policetonas. Tiene una resistencia inherente a la llama, y su estabilidad tanto en un ambiente orgánico como acuoso es excelente. La aplicación del PPS incluye mezclas industriales con polímeros de fluorocarbono, automoción y recubrimientos protectores.

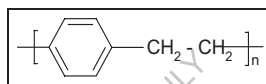
1.3.8 Polímeros de hidrocarburos aromáticos-alifáticos

Como el polifenileno de alto peso molecular es un material muy inflexible, por lo que, independientemente de su excelente resistencia a la oxidación a altas temperaturas, no tiene utilidad comercial. Sin embargo, se han utilizado polímeros ramificados de bajo peso molecular con enlaces isoméricos mixtos (resina H) como polímeros precursores solubles y flexibles para la fabricación de compuestos resistentes a altas temperaturas con fibras de vidrio de amianto que forman una red reticulada al curarse a alta temperatura (hasta 250°C). La temperatura máxima de uso en el aire es de 215°C (continua) o de 350°C durante cortos períodos.

La vinculación de los anillos de benceno a través del grupo de metileno alifático $-(CH_2)-$ es un enfoque para introducir la flexibilidad de la cadena y, por lo tanto, mejorar la procesabilidad. Sin embargo, la presencia de grupos alifáticos reduce la resistencia a la oxidación térmica.



El polímero más simple de este tipo no ha sido sintetizado. Los polímeros del tipo poli (*p*-xileno) [67, 68] son valiosos como revestimientos aislantes de la electricidad.

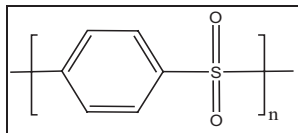


Poli(*p*-xileno)

Otras aplicaciones potenciales incluyen el revestimiento de partes ortopédicas (clavos de hueso y prótesis articulares) para hacerlas biocompatibles y la conservación de objetos de archivo y artefactos.

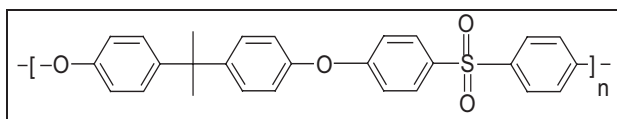
1.3.9 Polisulfonas

Se producen por reacción de sustitución aromática nucleófila entre dihaluros aromáticos y sales de difenolato [69]. El sulfato de polifenileno tiene la siguiente estructura de unidades repetidas.

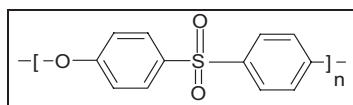


Otro monómero potencial que no eliminaría el cloruro de hidrógeno y que contribuiría al objetivo de una alta estabilidad térmica era el 4, 4'-dicloro difenil sulfona. El carácter de retirada de electrones del grupo sulfona activaba

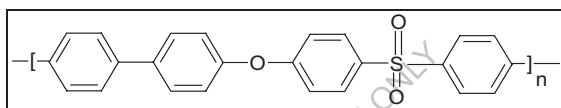
poderosamente los cloruros hacia el desplazamiento por nucleófilos como el anión fenóxido.



Poli(s), PSF



Poli(éter sulfona), PESF



Poli(fenil sulfona), PPSF

Estos sulfuros poliéteres tienen T_g en el rango de 150°C - 250°C y son impasibles a la oxidación poseyendo termoestabilidades a corto plazo hasta 450°C .

Los poliaroleterolesulfones se declararon en la literatura sobre patentes como nuevos materiales preparados por una novedosa reacción de policondensación a principios de los años sesenta. Era bien conocido el efecto de la rigidez y la polaridad de la cadena en el aumento de T_g y T_m en cualquiera de estos parámetros, lo que conducía a un aumento de la temperatura de transición. La integración del anillo de fenilo en la cadena de polímeros era un método notable para aumentar la rigidez de la cadena. Sin embargo, el poder de predicción de los conocimientos disponibles era limitado por su naturaleza cualitativa y había un gran problema para predecir los puntos de reblandecimiento de los polímeros aromáticos porque la relación entre la cristalisabilidad y la estructura molecular

era menos conocida para los polímeros que para sus análogos de bajo peso molecular.

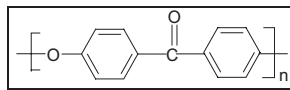
Así pues, en 1960 se disponía de suficiente información para sugerir que, en la búsqueda de nuevos termoplásticos aptos para un uso continuo por encima de los 125°C, se debía prestar atención a los polímeros consistentes en anillos aromáticos unidos. Ahora puede verse que la combinación de enlaces ariléteres flexibles con enlaces aril sulfona (o cetona) polar proporciona una solución eficaz a este problema, pero el descubrimiento de estas combinaciones se debe principalmente a la química de los procesos de policondensación investigados, más que a las propiedades frente a las predicciones de estructura. En este entorno, la síntesis de nuevos polímeros aromáticos parecía ser un buen tema de investigación, ya que su atención se dirigía a la vinculación aril sulfona debido a su alta polaridad.

Estos polisulfones han encontrado un uso generalizado como materiales de moldeo por inyección cuando se requiere una buena estabilidad dimensional a temperatura elevada, por ejemplo, componentes eléctricos, incluyendo placas de circuitos, bobinas de bobinas, conectores y aplicaciones de relés que funcionan a alta temperatura, por ejemplo, hornos microondas, calentadores de ventilador, secadores de pelo, válvulas, bombas y carcasas de lámparas. La resistencia de los polisulfones al ambiente acuoso incluyendo bases, ácidos y oxidantes son excelentes. Su uso en el exterior está limitado debido a la estabilidad UV relativamente baja.

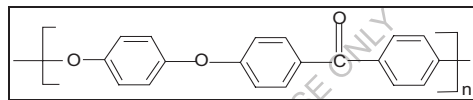
1.3.10 Cetonas de poliéter y cetonas de poliéter éter

La cetona de poliéter fue reportada independientemente por ICI y DuPont como material novedoso más o menos al mismo tiempo que la sulfona de poliéter análoga a principios de la década de 1960. Union Carbide también se interesó en las cetonas de poliéter en esa época e ilustró un bisfenol que contenía cetona-sulfona de éter poliarílico y una cetona de éter poliarílico.

La primera preparación de cetonas de poliéter completamente aromáticas fue reportada por Bonner [70, 71] de DuPont. Las policetonas aromáticas son el tipo de polímero aromático desarrollado más recientemente y probablemente ofrecen la mejor resistencia a las altas temperaturas de cualquier material termoplástico procesable fundido. La llegada de aplicaciones de alto rendimiento ha aumentado la demanda de estos materiales [72, 73]. La cetona poliéter (PEEK) ha estado disponible desde 1978 y tiene la siguiente estructura de unidades repetidas.



Poli (cetona de éter), PEK



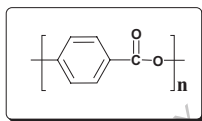
Poli(éter éter cetona), PEEK

Las cetonas de poliéter son parcialmente cristalinas. Tienen una resistencia brillante a una amplia gama de ambientes acuosos y orgánicos. La resistencia al entorno acuoso se corresponde con la de los entornos de alta temperatura y agresivos, la automoción (piezas de pistón, cojinetes), la industria aeroespacial (componentes estructurales), la industria petrolífera y química (bombas, compresores, placas de válvulas) y la electro-electrónica (aislamiento de cables).

El área de aplicación del polímero era un aislamiento extruido para cables y alambres de rendimiento, piezas moldeadas por inyección, monofilamento para cinturones y filtros industriales, revestimiento superficial químicamente resistente y como matriz en compuestos de fibra de cable para los componentes aeroespaciales. También se ha informado de una clase especial de PEEK fotosensible.

1.3.11 Poliéster

Se dispone potencialmente de varias combinaciones de reactivos y condiciones de proceso para sintetizar el poliéster [74]. Los poliésteres parcialmente aromáticos, poli(tereftalato de butileno); PBT y poli(tereftalato de etileno); PET, están bien establecidos como plásticos y materiales formadores de fibras. Sin embargo, tienen una resistencia al calor limitada. El primer poliéster totalmente aromático comercializado fue el Ekonol (ácido polihidroxibenzoico), que es cristalino y se ablanda sólo por encima de los 500°C, por lo que puede ser procesado mediante técnicas metalúrgicas como la sinterización y el martilleo. Puede utilizarse como material de soporte a temperaturas de hasta 320°C.

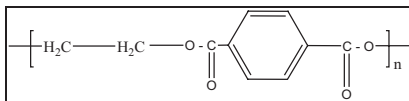


Poliéster

Los poliésteres completamente alifáticos no tienen una gran importancia industrial debido a sus bajas temperaturas de fusión y a su escasa estabilidad hidrolítica. Los poliésteres alifáticos de bajo peso molecular se utilizan como plastificantes y reactivos prepoliméricos en la síntesis de poliuretanos.

1.3.12 Poli (tereftalato de etileno)

Las resinas PET moldeables por inyección reforzadas con vidrio se han convertido en importantes termoplásticos de ingeniería. El PET fue sintetizado por primera vez por J.R. Winfield en Inglaterra en los años 40. El PET fue utilizado como fibra para la ropa, como película para el embalaje / aislamiento y en las botellas de bebidas.



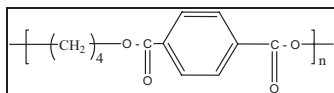
Poli(tereftalato de etileno)

Varios factores retuvieron la aceptación de la PET; el más importante de ellos fue que la PET no se cristalizó completamente en los moldes convencionales

calentados por agua. Las primeras resinas de PET de ingeniería comercial para el moldeo por inyección fueron introducidas por Akzo Chemie en Europa y Teisin en Japón. Utilizaron agentes nucleantes convencionales como el talco. Esto aumentó la tasa de cristalización pero no permitió la cristalización completa en los moldes calentados por agua.

1.3.13 Poli (tereftalato de butileno)

Es un polímero de tipo de condensación lineal basado en el ácido tereftálico y el diol 1,4-butano. El nombre más absoluto del PBT es poli(tetrametilen tereftalato), PTMT.



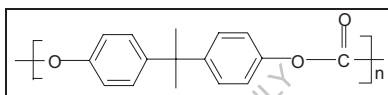
Poli(tereftalato de butileno)

Hay pruebas de cierto interés en los materiales, en forma de patentes expedidas a la ICI durante el período 1957 a 1962, que tratan de la formación de PBT a partir tanto de DMT/ 1,4 diol butano como de ácido tereftálico / 1,4 diol butano. El PBT se utiliza en tejidos elásticos y alfombras. Otras clases de poliésteres de importancia comercial son el policarbonato, los poliésteres insaturados y el poliéster de cristal líquido.

1.3.14 Policarbonato

Es una clase especial de poliésteres derivados del ácido carbónico y el diol. Hay dos clases principales de poli(carbonato): aromáticos y alifáticos. Los poli(carbonatos) alifáticos no han encontrado ningún uso comercial notable como termoplásticos. La mayoría de los poli(carbonatos) alifáticos son materiales semicristalinos con bajos puntos de fusión, normalmente inferiores a 120°C . Los policarbonatos aromáticos fueron revelados por primera vez por A. Einhorn en 1898. Reaccionó con una solución de piridina de hidroquinona, resorcinol y catecol con fosgeno para producir policarbonato. Cuatro años más tarde, C. Bischoff y A. Von Hedenstrom sintetizaron e informaron de lo mismo utilizando

la esterificación trans y, entonces, el tema del policarbonato aromático quedó aparentemente olvidado. Más de 50 años después, el Dr. Herman Schnell de Bayer A. G. y Brunel del laboratorio de la General Electric Corporation en Schenectady N. Y. sintetizaron independientemente el policarbonato aromático basado en el bisfenol A. Los policarbonatos de bisfenol han encontrado una amplia aplicación en todo el mundo como uno de los principales "plásticos de ingeniería" debido a sus propiedades, que incluyen una destacada estabilidad dimensional, tenacidad, propiedades de soporte de carga en un rango de temperaturas muy amplio [75-78], excelentes propiedades eléctricas, resistencia a la combustión, transparencia, alta resistencia al impacto y una Tg de 149°C, etc.

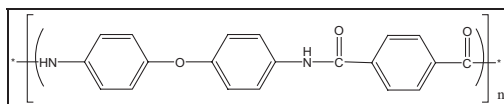


Policarbonato de bisfenol-A

1.3.15 Poliamidas

Las poliamidas son polímeros con grupos amidas repetidos (-CO-NH-) como parte integral de la cadena principal de polímeros. Las poliamidas se dividen generalmente en dos grupos.

a) Poliamidas alifáticas (nylons), b) Poliamidas aromáticas (aramidas).



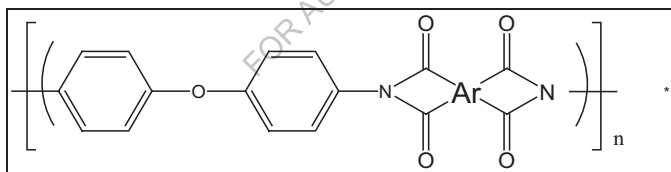
En 1974, las poliamidas alifáticas y aromáticas recibieron una nomenclatura genérica separada de la Comisión Federal de Comercio de los Estados Unidos. Las poliamidas alifáticas se denominan nylons y las poliamidas aromáticas se denominan aramiditas [79-81].

Históricamente, la química de las poliamidas fue estudiada por primera vez en 1862 por Harbordt, y la primera poliamida alifática fue reportada en 1899 por Gabriel y Mass, mientras que las poliamidas de alto peso molecular fueron

sintetizadas en 1933 por Carothers. Las poliamidas aromáticas, debido a sus propiedades especiales como la polaridad y el enlace de hidrógeno, son muy polivalentes y encuentran una gran variedad de aplicaciones como polímeros de alto rendimiento. Las aramidas son resistentes al fuego y al calor, tienen una alta resistencia a la tracción, un alto módulo de Young, son altamente cristalinas y algunas de ellas muestran un comportamiento de cristal líquido (liotrópico) y se utilizan en la membrana, la resina, las películas, la fibra y el plástico, etc. [82-84].

1.3.16 Poliimidas

Las poliimidas aromáticas son una clase importante de polímeros de alto rendimiento debido a su excelente resistencia mecánica, propiedades eléctricas, estabilidad termo-oxidativa y alta resistencia a la radiación y a los disolventes. Son polímeros de condensación que unen el grupo de imidas CO-N-CO en sus unidades de repetición, ya sea como cadena abierta o como anillos, y se derivan generalmente de la reacción de diaminas orgánicas con ácidos tetracarboxílicos orgánicos o sus dianhídridos [85-87].

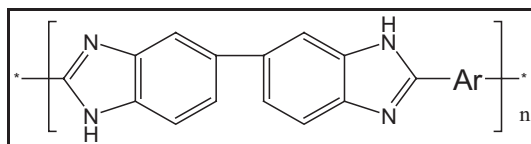


Bogart y Reshow en 1908, obtuvieron la primera poliimida, del anhídrido 4-aminofáltico un compuesto relativamente estable, que no se funde al calentarse, sino que hace evolucionar el agua a una temperatura elevada con la formación de una imida polimolecular. Edward y Robinson sintetizaron las primeras poliimidas alifáticas por el método de fusión por fusión a partir de diaminas alifáticas y tetraácidos o diácidos/diéster [88].

1.3.17 Poli(benzimidazol) (PBI)

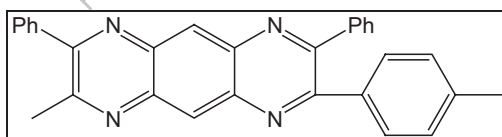
Los polímeros (benzimidazoles) se apelaron por primera vez en la patente estadounidense en 1959 y luego se publicaron en un informe científico de Vogel

y Marvel en 1961 con la expectativa de que estos polímeros tuvieran una estabilidad térmica y termo-oxidativa excepcional [89]. Estos polímeros son una clase de polímeros que tienen excelentes propiedades como estabilidad térmica, estabilidad radioactiva, resistencia a las llamas, resistencia mecánica y dieléctrica e inercia química. Debido a estas propiedades, los polibenzimidazoles encuentran aplicaciones en las industrias de defensa y aeroespacial.



1.3.18 Poli(quinoxalina) (PQ)

Las poli (quinoxalinas) son polímeros heterocíclicos, producidos por la reacción de Friedlander de un bis(o-aminoaromáticoaldehído/cetonas) con el reactivo bis-ceto-metileno [90]. También se pueden sintetizar mediante la polimerización de los reactivos bis(o-diamina) y bis (o-keto aldehído) en m-Cresol [91]. Estos polímeros tienen una excelente estabilidad oxidativa y térmica, resistencia a los ácidos y las bases, alta Tg y alta resistencia/módulo.



1.4 Alcance y objetivo

Los poli(éter-amida) aromáticos, poli(éster-amida), etc., son clases de polímeros de alto rendimiento que exhiben excelentes propiedades térmicas, mecánicas y eléctricas en un amplio rango de temperaturas [92]. Sin embargo, estas poliamidas sólo son procesables en condiciones extremas que limitan sus áreas de aplicación. Por lo tanto, es de interés específico la alteración química/estructural de estas poliamidas de alto rendimiento para aumentar la solubilidad y reducir las temperaturas de transición mientras se mantiene la

estabilidad térmica. Muchos estudios se han dirigido a mejorar la procesabilidad de estas poliamidas mediante el uso de monómeros estructuralmente modificados [93].

La mayoría de estos estudios implicaron tres modificaciones estructurales principales para modificar las propiedades; i) introducción de cadenas laterales flexibles/segmentos o grupos de cardos en/ a lo largo de la espina dorsal del polímero, lo que reduce la rigidez de la cadena, ii) uso de monómeros sustituidos por 1,3 en lugar de 1,4 o uso de monómeros asimétricos que reducen la regularidad y el orden molecular, y iii) introducción de sustitutivos laterales voluminosos que ayudan a la separación de las cadenas de poliamida y obstaculizan el empaquetamiento y la cristalización molecular.

Entre los diversos métodos de modificación estructural antes mencionados, la aparición de cadenas laterales flexibles a lo largo de la espina dorsal de la poliamida es un enfoque particularmente interesante [94], ya que la estructura peculiar de la cadena principal de esa poliamida no se modifica por la fijación de cadenas laterales flexibles. Se ha informado de que el uso de monómeros que llevan grupos flexibles colgantes reduce considerablemente las fuertes interacciones moleculares de las poliamidas aromáticas de cadena rígida, produciendo un efecto eficaz de separación de la cadena. En general, ese grupo colgante no sólo mejora la solubilidad sino que también ayuda a reducir las temperaturas de fusión y de transición vítrea *mediante el efecto de "plastificación interna"* [95-97].

El objetivo de la presente labor de investigación fue hacer uso de las modificaciones estructurales mencionadas anteriormente, para tener un efecto acumulativo en las propiedades de las poliamidas resultantes. Así, nuestro esfuerzo de investigación sintética se centró en el diseño de monómeros con características que alteran la regularidad estructural y el empaquetamiento en cadena, lo que confiere una mejor procesabilidad a las poliamidas.

El objetivo de la presente investigación fue utilizar la ciclopentanona como material de partida para diseñar y sintetizar diversos monómeros difuncionales, como las diaminas aromáticas y los diácidos. Las consideraciones importantes para el diseño de los monómeros fueron: i) la *metavinculación* introduce "doblez" en la cadena principal que disminuyen la rigidez de la espina dorsal de la poliamida e inhiben el empaquetamiento, reduciendo así las interacciones entre cadenas que conducen a una mayor solubilidad [98], ii) la presencia de un anillo de cardo ciclopentano junto con la espina dorsal de la poliamida reduce las fuertes interacciones moleculares de las poliamidas aromáticas de cadena rígida, produciendo un efectivo efecto de separación en cadena y ayudando consecuentemente a mejorar la procesabilidad, iii) la presencia del grupo metilo colgante en el anillo aromático ofrece una asimetría a la columna vertebral de la poliamida que conduce al isomerismo constitucional, lo que podría impartir propiedades interesantes a las poliamidas derivadas [99].

El segundo objetivo de este trabajo era investigar el efecto de la incorporación del anillo de cardo ciclopentano en las propiedades de la poliamida, como la solubilidad y la estabilidad térmica.

Sobre la base de estos objetivos, se eligieron los siguientes problemas específicos para el trabajo presentado.

1. **Síntesis** del bisfenol que contiene el grupo cardo ciclopentilideno a partir de la ciclopentanona y el fenol o el o-cresol.
2. Diseño y síntesis de monómeros difuncionales, *a saber, diaminas aromáticas* y diácidos a partir de bisfenoles sintetizados desde arriba.
3. Síntesis y caracterización de poli(éter-amida), poli(éster-amida) de monómeros superiores que contienen grupos metilo colgantes o vinculación de ésteres y grupos cardo con vinculaciones de éteres flexibles y estudio del efecto de la incorporación de estos grupos en la relación estructura-propiedad entre las poliamidas.

Referencias

1. a) Treloar, L.G.R.; Introduction to Polymer Science, Wykeham Pub., Londres, 1970. b) Ulrich, H.; Introduction to Industrial Polymers, Henser Pub., Munchen, 1982. c) Young, R. J.; Introduction to Polymers, Chapman and Hall, Londres, 1981. d) Steven, M. P.; "Polymer Chemistry", Universidad de Oxford. Press. N.Y., 1999.
2. (a) Ghosh, P.; Polymer Science and Technology, 2nd Ed., Tata McGraw-Hill, Nueva Delhi; Capítulo 1, 2002. b) Ghosh, P.; Fibre Science and Technology, Tata McGraw-Hill, Nueva Delhi; Capítulo 1, 2004.
3. Billmeyer, F. W.; Libro de texto de la ciencia de los polímeros, 3ª ed., Willy, N. Y, 1994.
4. Nayak, P. L.; Lenka, S.; Text Book of Polymer Science, 2nd Ed., Kalyani Publishers, New Dehli, India, 1994.
5. Dean, J. A.; E. D., Lange's Hand Book of Chemistry; 13th Ed., Mc Graw Hill, N. Y., 1985.
6. Cassidy, P. E.; Polímeros térmicamente estables: Síntesis y propiedades; Nueva York: Marcel Dekker Inc.; 1980.
7. Dautel, O.J.; Wantz, G.; Flot, D.; Lere-Porte, J-P.; Moreau, J.E.; Parneix, J-P.; J. Mater. Química. 15, 4446, 2005.
8. Myung-Sup, J.; Tae-Woo, L.; Jingyu, H.; Byung, H.S.; In-Sun, J. Polymer 47, 2670, 2006.
9. Johannes, K.F.; Alto rendimiento. Polym. William Andrew Publishers; Norwich NY, 2008.
10. Rubal, M.; Wilkins, C.W.; Cassidy, P.E.; Lansford, C.; Yamada, Y.; Polym. Adv. Technol. 19, 1033, 2008.
11. Zhang, B.; Li, W.; Yang, J.; Fu, Y.; Xie, Z.; Zhang, S. , J.; Phys. Chem. C, 113, 7898, 2009.
12. Dove, A. P.; Meier, M. A. R.; Macromol. Chem. Phys., 215, 2135-2137, 2014.

13. Seymour, R. B.; "Polymer science before and after 1899", *J. Macromol, Sci Chem A.* , 26, 1023, 1989.
14. Morawetz, H.; *Polímeros: The origins and growth of a Science*", John Wiley & Son, Nueva York, 1985.
15. Fried, J. R.; "Polymer science and Technology", Prentice- Hall, India, 2000.
16. Harris, F.W.; *Introducción a la química de los polímeros*", *J. Chem. Edu.* , 58, 837, 1981.
17. Carothers, W. H.; *Chem. Rev.* 8, 353, 1931.
18. Mandelkern, L.; "An Introduction to Macromolecules", Springer- Verlag, Nueva York, 1983.
19. R. B. Seymour, C. E. Carraher; "Gaint Molecules", John Wiley & Son, Nueva York, (1990).
20. Morgen, G.; Tand Drew, H. D. K.; *J. Chem. Soc.* 117, 1456 (1970).
21. Maccalum, A. D.; *J. Org. Chem.*, 13, 154, 1948.
22. Vogel, H.; Marvel C. S.; *J. Polym. Sci.*, 50, 511, 1961.
23. Jones, J. I.; Ochynski, F. W.; Rackley, F. A.; *Chem. and Ind.*, 1686, 1962.
24. Bower, G. W.; Frost, L. W.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 1, 3135, 1963.
25. Endrey, A. L.; *US. Pat.*, 3179631, *US. Pat.*, 3179633 (a Du Pont.), 1963.
26. Gaudemaris, G. P. de; Sillion, B. J.; *J. Polym. Sci. Poly. Phys.* , 2, 203, 1964.
27. Stille, J. K.; Williamson, J. R.; *J. Polym. Sci. Poly. Phys.* , 2, 209, 1964.
28. Lonerini, D. L.; *US. Pat.* 318, 2073, 1965.
29. Vogel, H. A.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 8, 2035, 1970.
30. Rogers, E. E.; *US. Pat.*, 335648, (a DuPont) 1967.
31. Farrissey, W. J.; Rose, J. S.; Carleton, P. S.; *Polym. Prepr. (J. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)*, 9, 1581, 1968.
32. Grundschober, F.; Sambeth, J. S.; *US Pat.*, 3533996, 1970.

33. Serafini, T. T.; Delving, P. R.; Lightsey, G. R.; J. Appl. Polym. Sci., 16, 905, 1972.
34. Landis, A. L.; Bilow, N.; Boschan, R. H.; Apoyi, T. J.; J. Polym. Prepr. (J. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.), 15, 533, 1974.
35. Wirth, J. G.; Heath, P. R.; US Pat., 3838097, 1974.
36. Betman, J. H.; Gerese, W.; Neiditch, D. S.; Coat. Plast. Chem. Papanicolaou. Mett. (Am. Chem. Soc. Div. Org. Coat. Plast. Chem.), 35, 77, 1970.
37. Economía, J. H.; Nowak, B. E.; Cottis, S. J.; J. SAMPE, 6, 6, 1970.
38. Bell, V. L.; Stum, B. L.; Gager, H.; J. Polym. Sci. Polym. Chem., 14, 2275, 1976.
39. Clair, A.K. St.; Clair, T.L. St.; Adv. Mater. Process Eng. Ser., 26, 165, 1981.
40. Wolfe, J. F.; Arnold, P. E.; Macromoléculas, 14, 909, 1981.
41. Wolfe, J. F.; Loo, B. H.; Arnold, P. E.; Macromoléculas, 14, 915, 1981.
42. Hergenrother, P. M.; Wakelyn, N. T.; Havens, S. J.; J. Polym. Sci. Polym. Chem., 25, 1093, 1987.
43. Billmeyer, F. W. Jr.; "Libro de texto de la ciencia de los polímeros" Capítulos 11 y 12, Wiley-Interscience, Nueva York, 1984.
44. Mark, J. E.; Eiserberg, A. M.; Graessley, W. W.; Mandelkern, L.; Koenig, J. L.; "Propiedades físicas de los polímeros" Am. Chem. Soc., Wiley, Nueva York, 1984.
45. Sperling, L. H.; "Introducción a la ciencia de los polímeros físicos" Wiley, Nueva York, 1986.
46. Williams, D. J.; "Polymer Science and Engineering" Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1971.
47. Cortell, T. L.; "La fuerza de los enlaces químicos" Segunda edición. Butterworths, Londres, 1958

48. Allcock, D.; Abolins, V.; White, D. M.; Enciclopedia de polímeros. Sci. y Engg. Second Ed. Vol-13, John-Wiley and Sons, Nueva York, 1986.
49. Miller R. D.; Michl; J. Chem. Rev., 89, 1359, 1989.
50. West, R. J.; Organomet. Chem., 300, 327, 1986.
51. Yajima, S.; Hasegawa, Y.; Hayashi, J.; Limura, M.; J. Mater. Sci., 13, 2569, 1978.
52. Frazer, A. H.; "High Temperature Resistant Polymers" Wiley - Interscience, Nueva York, 1968.
53. Plunkeet, R. J.; J. Chem. Ed., 39, 288, 1962.
54. Gangal, S. V.; "Tetrafluoro Ethylene Polymers" en Encyclopedia Polym. Sci. y Engg. Mark - Interscience, Nueva York, 1989.
55. Kovacic, P.; Jones, M. B.; Chem. Rev., 87, 357, 1987.
56. Milosevich, S. A.; Saichek, K.; Hinchey, L.; Inglaterra, W. B.; Kovacic, P.; J. Am. Chem. Soc., 105, 1088, 1983.
57. Bartmann, M.; Kowalczyk; Makromol. Chem., 189, 2285, 1988.
58. Hay, A. S.; Adv. Polym. Sci. 4, 496, 1967.
59. Mobley, D. P.; J. Polym. Sci. Polym. Chem., 22, 3203, 1984.
60. Vogtlander, V.; Kunststoffe, 70, 645, 1980.
61. Elias, H. G.; en Ullmans Encyclopædia der technischem Chemie, Cuarta edición, Vol. 15, 421, Verlag Chemie, Weinheim, 1978.
62. Kriecheldorf, H. R.; Delius, U.; Tonnes, K. U.; Polym. Prepr., 26, 174, 1988.
63. Vinnikova, N.; Tanny, G. B.; Transport of Water and Salts in Sulphonated Polysulphones Membranes, Synthetic Membranes, Vol. I, ACS, Symp. Ser., 153, 352, 1981.
64. Macallum, A. D.; Org. Chem., 13, 154, 1948.
65. Rajan, C. R.; Nadkarni, V. M.; Ponrathanam, S.; J. Polym. Sci. Polym. Chem., 26, 2581, 1988.

66. López, L. C.; Wilkes, G. L.; J. Macromol, Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys. C. 29, 83, 1989.
67. Lee, C. J.; Wenderlich, B.; J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp., 26, 291, 1975.
68. Surendran, G.; Gazicki, M. M.; James, W. J.; Yasuda, H.; J. Polym. Sci. Polym. Chem., 25, 1481, 1987.
69. Durvasula, V. R.; Stuber, F. A.; Bhattacharjee, D.; J. Polym. Sci. Polym. Chem., 27, 661, 1989.
70. Bonner, E. H.; US. Pat., 3065205, 1962.
71. Goodman, I.; Intyre, I. E.; Rusell, W.; Brit. Pat., 971227, 1964.
72. Konno, K.; Vedo, M.; J. Macromol. Sci., A-34, 929, 1997.
73. Attwood, T. E.; Dawson, P. C.; Feeman, J. L.; Hoy, R. L.; Rose, J. B.; Staniland, A.; Polymer, 22, 1096, 1981.
74. Goodman, I.; "Poliéster", en "Enciclopedia de Ciencia e Ingeniería de Polímeros" Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overberger, C. G.; Menges, G.; Eds., Vol. 12, 1, Wiley - Interscience, Nueva York, 1988.
75. Odian, G.; "Principio de Polimerización" 2ª Ed. Wiley Interscience, Nueva York, 1981.
76. Pakull, R.; Grigo, U.; Freitag, D.; "Policarbonatos" RAPRA Rev.Rep., 42, 1991.
77. Lazear, N.R.; "Policarbonato-Resina de alto rendimiento", Adv. Mat. Proc. 147, 43, 1995.
78. López, L. C.; Wilkes, G. L.; J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys. 29, 83, 1989.
79. Durvasula, V. R.; Stuber, F. A.; Bhattacharjee, D.; J. Polym. Sci. Polym. Chem. 27, 66, 1989.
80. Bonner, W. H.; US. Pat. 3065205, 1962.
81. Goodman, I.; Meintyre, I. E.; Russell, W. British Pat. 921227, 1964.
82. Konno, K.; Vedo, M.; J. Macromol. Sci. 971, 227, 1997.

83. Attwood, T. E.; Dawson, P. C.; Freemann, J. L. Hoy, R. L. Rose, J. B.; Staniland. A. Polymer. 22, 1096, 1981.
84. Pakull, R.; Grigo, U.; Fretag, D.; "Policarbonatos" ,RAPRA Rev. Rep., 42, 1991.
85. Lazear, N. R.; "Polycarbonate High Performance Resin", Adv. Mat. Proc. 147, 43, 1995.
86. Bogert, M. T.; Renshaw, R. R.; J. Am. Química. Soc.30, 1140, 1908.
87. Edwards, W. M.; Robinson, I. M.; US. Pat.2710853, 1955.
88. Edwards, W. M.; Robinson, I. M.; US. Pat. 2900369, 1959.
89. Levine, H. H.; Enciclopedia de Polímeros y Tecnología. 11, 188, 1981.
90. Stille, J. K; Macromoléculas.14, 480, 1981.
91. Hergenrother, P. M.; Jensen, B. J. Havens, S. J. Polymer. 29, 358, 1988.
92. a) Fink, J.K.; Polímeros de alto rendimiento, Nueva York: William Andrew Inc.; 2008.
b) Marchildon, K.; Macromol. Reacciona. Eng. 5, 22. 2011.
93. a) Liaw, D.J.; Wang, K.L.; Huang, Y.C.; Lee, K.R.; Lai, J.Y.; Ha, C.S.; Prog. Polym. Sci. 37, 907, 2012.
b) García, J.M.; García, F.C.; Serna, F.; de la Peña, J.L.; Prog. Polym. Sci. 35,623,2010.
c) Iwan, M. A.; Sek, D.; Prog. Polym. Sci. 33, 289,2008.
94. (a) Kim, D.H.; Jung, J.C.; Polym. Bull. 50, 311, 2003.
b) Jung, J.C.; Lee, K.H.; Sohn, B.S.; Lee, S.W.; Ree, M.; Macromol. Symp. 164, 227, 2001.
c) Ho, K.; Choi, H.; Lee, K.H.; Jung, J.C.; J. Polym. Sci. Parte A: Polym. Chem., 39, 3818, 2001.
95. (a) More, A.S.; Sane, P.S.; Patil, A.S.; Wadgaonkar, P.P.; Polym. Degradar. Puñalada. 95, 1727, 2010.
b) More, A.S.; Pasale, S.K.; Wadgaonkar, P.P.; Polym. Int. 46, 557, 2010.

- c) More, A.S.; Patil, A.S.; Wadgaonkar, P.P.; Polym. Degradar. Puñalada. 95, 837, 2010.
- d) More, A.S.; Naik, P.V.; Kumbhar, K.P.; Wadgaonkar, P.P.; Polym. Int. 59, 1408, 2010.
96. Sathav, J.R.; Harris, F.W.; Polymer, 36, 4911, 1995.
97. Wang, H.; Shen, Z.; Cheng, S.Z.D.; Harris, F.W.; Polym. Prepr., 40 (1), 88, 1999.
98. Hang, H.H.; Fibras aromáticas de alta resistencia, Nueva York: John Wiley e Hijos; pág. 191, 1989.
99. a) Serna, F.; García, F.; de la Peña, J.L.; Calderón, V.; Gracia, J.M.; J. Polym. Res, 14, 341, 2007.
- b) García, J.M.; García, F.C.; Serna, F.; J. Polym. Sci.Part A: Polym. Química. 41, 1202, 2003.

FOR AUTHOR USE ONLY

Capítulo 2: Poliamidas

Las poliamidas son polímeros con grupos amidas repetidos (-CO-NH) como parte integral de la cadena principal de polímeros y son el grupo más grande y significativo de polímeros de nitrógeno lineal-acíclico. Las poliamidas son una clase vital de polímeros sintéticos ampliamente utilizados en la industria como cordón para neumáticos de automóviles, como materiales de membrana, aviones, revestimientos, en tableros de circuitos, espumas, adhesivos, materiales de embalaje y ayudas biomédicas. Esas aplicaciones cruciales de las poliamidas son posibles gracias al diseño de las propiedades de los polímeros adaptados para utilizar funciones distintas. Dado que las poliamidas se preparan frecuentemente mediante la polimerización por condensación entre los diácidos o derivados y los diamantes, la combinación apropiada de éstos componentes regula las propiedades únicas y a la carta de los productos finales [1].

Las poliamidas ocupan un lugar destacado entre los polímeros sintéticos de alto rendimiento. La primera poliamida sintética, la polibenzamida, fue lograda por Harbordt en 1862 [2]. La primera poliamida aromática fabricada comercialmente fue la poli(m-fenileno isoftalamida) (Nomex, Du Pont, 1967) [2, 4]. Después de algunos años, el desarrollo de la preparación de poli(p-fenileno tereftalamida) condujo a la comercialización del *para-producto* Kevlar (DuPont) a principios de los años setenta [3,4].

Las poliamidas absolutamente aromáticas se consideran materiales orgánicos de alto rendimiento debido a su excelente resistencia mecánica y térmica. Sus propiedades se derivan de la estructura aromática y de los enlaces de las amidas, que dan lugar a cadenas macromoleculares rígidas en forma de varillas que interactúan entre sí *mediante enlaces de hidrógeno* fuertes y altamente direccionales. Cada vez hay más demanda para su utilización como sustitutos valiosos de los metales o la cerámica en los bienes de uso actual, o incluso como nuevos materiales en aplicaciones tecnológicas innovadoras [5]. Sin embargo, las altas temperaturas de transición vítrea de las poliamidas aromáticas

comercializables, que se encuentran por encima de sus temperaturas de descomposición y su escasa solubilidad en disolventes orgánicos comunes, dan lugar a dificultades de procesamiento y limitan sus aplicaciones [6]. Por lo tanto, la investigación básica y aplicada reciente se ha centrado en mejorar su procesabilidad y solubilidad a fin de ampliar el alcance de las aplicaciones tecnológicas de estos materiales.

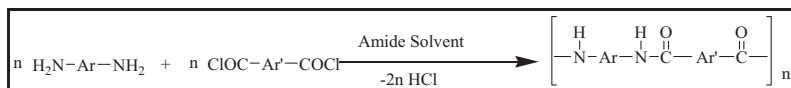
2.1 Métodos sintéticos para la preparación de poliamidas aromáticas

2.1.1 Policondensación a baja temperatura de una diamina y un cloruro diácido

Este proceso fue desarrollado por DuPont y se ha utilizado para la síntesis de poliamidas de alto peso molecular. La policondensación de crecimiento escalonado de una diamina y un cloruro de diafragma se puede llevar a cabo en solución o en la interfaz de dos disolventes a temperatura ambiente.

2.1.1.1 Solución de policondensación de una diamina y un cloruro de diafragma

La policondensación en solución implica que una diamina y un cloruro de diafragma reaccionan en un disolvente de amida como el DMAc, NMP, HMPA o tetrametilurea.



Esquema 2.1 Solución de policondensación de una diamina y un cloruro de diafragma.

El disolvente amida también actúa como aceptador del ácido clorhídrico producido en la reacción. Otros disolventes polares apróticos como el DMSO y el DMF no pueden utilizarse porque reaccionan significativamente con los cloruros ácidos. El disolvente debe permitir una solubilidad/ hinchabilidad suprema del polímero formado en la etapa temprana de policondensación, y las

propiedades de disolución de los disolventes amidas pueden ser típicamente incrementadas añadiendo sales como LiCl o CaCl₂ [7].

2.1.1.2 Policondensación interfacial de una diamina y un cloruro de diafragma

La reacción de policondensación de crecimiento gradual también puede llevarse a cabo en un sistema de dos fases a temperatura ambiente *mediante la polimerización* interfacial. En esta técnica, los dos reactivos de reacción rápida se disuelven en un par de líquidos inmiscibles, uno de los cuales es preferentemente agua [8]. La fase acuosa suele contener la diamina y típicamente una base inorgánica, la otra fase contiene el cloruro ácido en un disolvente orgánico como el tolueno, el diclorometano o el hexano.

El sistema de dos fases se agita dinámicamente para obtener polímeros de alto peso molecular.



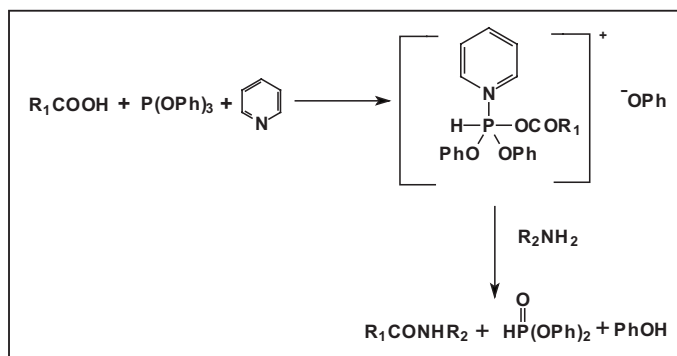
Esquema 2.2 Policondensación interfacial de diamina y cloruro de diafragma.

La diferencia entre la polimerización convencional por etapas y la polimerización interfacial es que, en la polimerización interfacial, el monómero que se dispersa en la interfaz reacciona sólo con el extremo de la cadena de polímeros, lo que da lugar a un polímero de alto peso molecular. Como la temperatura necesaria es baja, las reacciones laterales se reducen y también se pueden sintetizar los polímeros que son inestables a altas temperaturas.

2.1.2 Policondensación de una solución a alta temperatura de un ácido dicarboxílico y una diamina

Esta técnica fue desarrollada por Yamazaki y otros [9] que incluye la policondensación directa de ácidos dicarboxílicos y diaminas para producir poliamidas. Esta reacción comprende la formación de un complejo de un ácido

con trifenilfosfito en NMP y piridina, que adicionalmente reacciona con diamina para dar el producto.



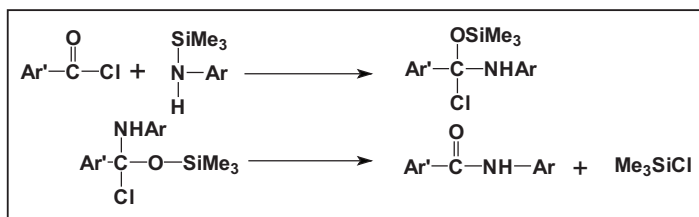
Esquema 2.3 Reacción de condensación del ácido y la amina para formar amida en presencia de trifenilfosfito.

El LiCl o CaCl_2 se usó junto con el NMP para aumentar el peso molecular de los polímeros. El papel de LiCl o CaCl_2 es bastante complicado. Pueden formar complejos con piridina que son más solubles que las sales solas y el NMP con un mayor contenido de sal metálica puede solubilizar la poliamida formada en el medio de reacción de manera más eficiente, lo que da lugar a productos de alto peso molecular. Muchos factores clave pueden influir considerablemente en el peso molecular del polímero final, como por ejemplo: i) la concentración de monómeros, ii) el disolvente y la cantidad de piridina en relación con la sal metálica, iii) la temperatura y el tiempo de reacción, iv) la concentración de LiCl o CaCl_2 y v) la relación entre trifenilfosfito y monómero. El método de policondensación en solución a alta temperatura se reformó recientemente con la introducción de la policondensación asistida por microondas. El sistema de calentamiento convencional, es decir, el baño de aceite con temperatura controlada, es sustituido por el sistema de radiación por microondas, que reduce el tiempo de reacción de 4 h a aproximadamente 2 min [10]. Los polímeros obtenidos por ambos procesos tienen viscosidades inherentes comparables. Los

esfuerzos recientes se han dirigido al avance más ecológico de la policondensación bajo métodos de solución a baja o alta temperatura que contiene reemplazos de disolventes convencionales (DMAc, NMP y piridina) por líquidos iónicos [11]. Los líquidos iónicos tienen una baja presión de vapor, una alta estabilidad térmica, tienen una alta constante dieléctrica y son altamente polares, lo que los hace adecuados para disolver las poliamidas aromáticas.

2.1.3 Polycondensación de una diamina activada y de un diácido

La química de policondensación de crecimiento progresivo ha sido mejorada en las últimas dos décadas a través del uso de monómeros activados. La activación de los monómeros puede lograrse ya sea mediante la activación de los ácidos carboxílicos, principalmente a través de reactivos organofosforados como el diclorofosfito de fenilo (PDCP) [12, 13] o la activación de los diamantes mediante su sililación [14]. Aunque la mayor parte de los esfuerzos en la producción de poliamidas de alto peso molecular se han dirigido a la activación de los diácidos, hay algunos informes sobre la activación del componente de diamina por reacción con el cloruro de trimetilsililo. En realidad, las poliamidas de alto peso molecular se han producido por policondensación a baja temperatura de una diamina aromática N-sililada con cloruro de diafragma aromático [15-17]. Se ha recomendado el siguiente mecanismo nucleófilo de adición-eliminación en dos etapas para la sustitución acílica de un cloruro de ácido con una amina N-sililada



Esquema 2.4 Reacción de condensación de la amina N-sililada y el cloruro ácido

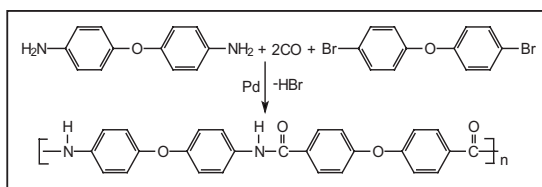
Lozano y otros [18] han informado de la formación de diaminas sililadas *in situ* mediante la adición de trimetilclorosilano a la solución de diaminas que, al añadir cloruro de diafragma, da poliamidas. Este método es especialmente útil para la preparación de poliamidas a partir de diaminas aromáticas de baja reactividad.

2.1.4 Policondensación de diisocianatos y ácidos dicarboxílicos

Otra vía favorable para la preparación de poliamidas aromáticas ha sido establecida por Simionescu y otros y Onder y otros [19] a partir de una combinación de diisocianatos aromáticos y ácidos dicarboxílicos. Esta ruta conduce a la formación directa de poliamidas con la eliminación de CO_2 sin el uso de ningún agente condensador [20]. Se ha informado de una fabricación a escala comercial de poliamidas aromáticas a partir de diisocianato de 1,3-fenileno y ácido isoftálico en presencia de un catalizador [21]. Las poliamidas también se han sintetizado mediante la reacción de diisocianatos aromáticos con hidrocarburos aromáticos en presencia del catalizador Friedel-Crafts [22].

2.1.5 Policondensación de transición catalizada por metales de diamantes aromáticos, dihaluros y monóxido de carbono

Las poliamidas también pueden prepararse mediante el acoplamiento carbonilativo catalizado por paladio de diaminas y dihaluros [23].



Esquema 2.5 Acoplamiento carbonilativo catalizado por metales de transición de diaminas aromáticas y dihaluros

2.2 Relación estructura-propiedad en las poliamidas aromáticas

Las poliamidas aromáticas tienen propiedades cruciales como, alta resistencia, altas propiedades termo-oxidativas, baja solubilidad en disolvente orgánico común, alto punto de fusión; muy buena resistencia a las llamas, buena resistencia química y eléctrica y altas propiedades de recuperación de la humedad. Estos polímeros son problemáticos de procesar en la forma deseada debido a su baja solubilidad en el disolvente orgánico común. Debido a su alta temperatura de transición vítrea (T_g) y a las altas temperaturas de fusión (T_m), existe una restricción en su procesabilidad. Los polímeros con cadenas rígidas son más intratables [24, 25]. A continuación se enumeran los numerosos intentos que se han hecho para reducir la T_g y aumentar la solubilidad de las poliamidas sin afectar a las propiedades termomecánicas.

2.2.1 Solubilidad y estabilidad térmica

Se han hecho varios intentos y estrategias para aumentar la solubilidad de las poliamidas, como 1) la inserción de enlaces flexibles en la columna vertebral, 2) la inserción de un grupo colgante voluminoso en el monómero de diamina o de diafragma y 3) el uso de estructuras no coplanares y 4) el uso de monómeros heterocíclicos [26].

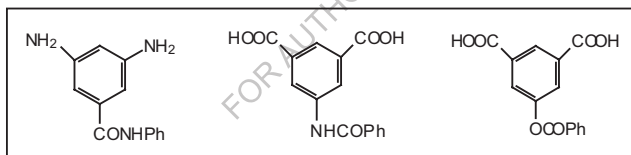
2.2.2 Sustitutivos de los halógenos

La solubilidad de las poliamidas aumentaba cuando se incrementaba el número de sustitutos halógenos. El efecto de varios sustitutos halógenos en las propiedades de los polímeros es bien conocido [27]. La integración de los sustitutos halógenos a lo largo de la columna vertebral del polímero conduce a polímeros resistentes a las llamas. La termoestabilidad de las poliamidas sustituidas por halógenos desciende en el orden $H > F > Cl > Br$. Este orden está relacionado con la energía de disociación del enlace. El aumento del contenido de halógeno suele provocar una disminución de la temperatura de descomposición. Las poliamidas fluoradas han mostrado excelentes propiedades de formación de películas, propiedades mecánicas, mayor solubilidad, mejor flujo

de fusión, resistencia a las llamas y resistencia química. La baja reactividad del cloruro de tetrafluoro tereftaloilo y del cloruro de tetrafluoro isoftaloilo se atribuyó a la obstaculización estérica de los átomos de flúor cercanos [28]. La reacción de estos cloruros ácidos halogenados puede llevarse a cabo con diaminas N-sililadas, ya que son mucho más reactivas que las diaminas análogas no sustituidas [15, 16].

2.2.3 Otros sustitutos

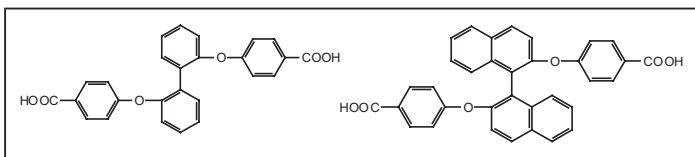
Chaudhari y otros [29] en su estudio de la termo estabilidad de las poliamidas aromáticas han introducido varios grupos polares en el polímero, por ejemplo -COOH, -NO₂, -SO₃H, -OH. Ellos reportaron que, la termoestabilidad se redujo en el siguiente orden -NO₂ > -COOH, y -OH > -SO₃H. La utilización de ácido isoftálico que contiene -NHCOPh, y grupos -OCOPh y el uso de m-fenileno diamina que contiene el grupo -CONHPh también se informó [30-32] para impartir solubilidad en solventes altamente polares y algunos son solubles o hinchables en m-cresol



Monómeros sustituidos para la síntesis de poliamida

2.2.4 Grupo alquilo/alquilo colgante que contiene poliamidas.

Los grupos de colgantes se insertaron en la cadena principal [33-38], como un medio eficaz de aumentar la solubilidad con la retención de una buena estabilidad térmica [39-44]. El Cimecioglu y Weiss [45] sintetizaron poliisoftálicas usando ácido 5-benzamidoisoftálico por poliamidación directa, lo que conduce a polímeros solubles sin sacrificar las propiedades térmicas. También se han notificado poliamidas fundidas en monómeros voluminosos sustituidos que contienen grupos 3, 3-sustituidos de binaftilo y bifenilo [46].



Monómeros que contienen anillos de benceno para la síntesis de poliamida

El bifenilo-2,2'-diilo y el 1,1'-binaftilo-2,2'-diilo que tienen aramidas pueden producirse mediante la reacción de cloruros diaídicos de 2,2'-bis(p-carboxifenoxi)bifenilo y 2,2'-bis(p-carboxifenoxi)-1,1'-binaftilo con diaminas aromáticas por polimerización en solución a baja temperatura [47]. Tenían una solubilidad excepcional y una alta Tg. Se han utilizado diaminas heterocíclicas feniladas como 2, 5-bis(4-aminofenil)-3, 4-difeniltiofeno y cloruros diácidos para preparar poliamidas de mayor solubilidad y que conservan la estabilidad térmica [48-74].

2.2.5 Poliamidas que contienen enlaces flexibles.

La inserción de enlaces flexibles y polares en la columna vertebral del polímero es uno de los enfoques para mejorar la solubilidad sin una pérdida considerable de estabilidad térmica. Se han preparado poliamidas aromáticas que contienen grupos de sulfonas, sulfuros y cetonas. Joseph y otros han informado de la policondensación directa del ácido dibenzoico bis (p-feniltio), el ácido dibenzoico 4, 4'-sulfonil bis (p-feniltio) y el ácido dibenzoico 4,4'-[carbonil bis (p-feniltio)] con varios diamantes aromáticos [59]. En la actualidad, uno de los enfoques más comunes para mejorar la solubilidad con la retención de las propiedades térmicas es la inserción de enlaces flexibles en la columna vertebral del polímero junto con la incorporación de voluminosos grupos colgantes o cardos a lo largo de la cadena principal.

- **Enfoques para mejorar la procesabilidad de las poliamidas.**

- i. Introducción del cardo o grupo alifático colgante a lo largo de las espaldas dorsales del polímero.

- ii. Inserción de enlaces flexibles como el éter, el éter sulfónico, la sulfona, el siloxano, el carbonilo y los enlaces alifáticos en los huesos de la espalda del polímero.
- iii. N-alquilación o N-arylación de los grupos de amida para disminuir la unión de las cadenas de hidrógeno.
- iv. Copolimerización aleatoria con pequeñas cantidades de anillos aromáticos orto y meta sustituidos para interrumpir la conformación de la cadena.
- v. Uso de voluminosos monómeros heterocíclicos asimétricos.

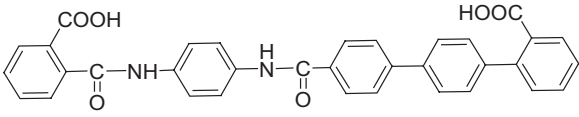
2.3 Estudio de la literatura

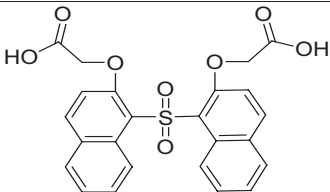
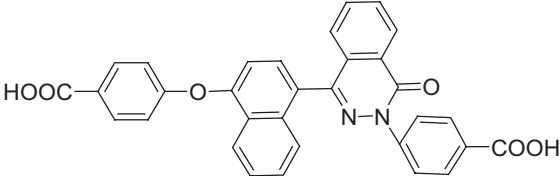
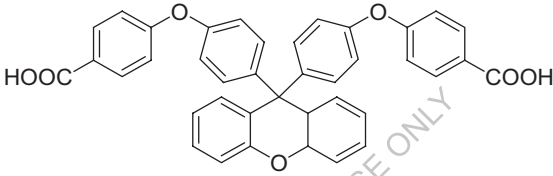
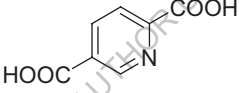
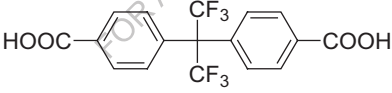
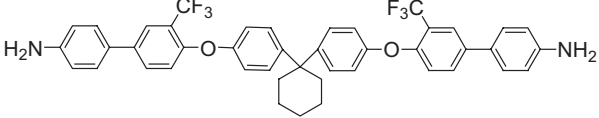
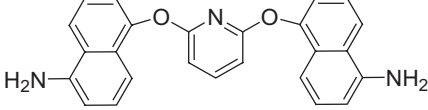
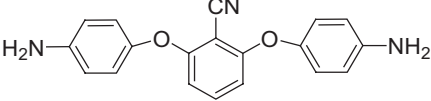
La presencia de moieties de éter en la espina dorsal del polímero aumentó la solubilidad, la procesabilidad y la estabilidad hidrolítica [75]. Dulbnora y otros [76] prepararon poliamida que contenía grupos de paraoxifenilina en la cadena principal y revelaron que la solubilidad de los polímeros mejoraba al aumentar el número de grupos "oxi" en la cadena de polímeros. Se ha informado de la presencia de poliamida que contiene grupos sulfona y carbonilo en la cadena de polímeros. Estos polímeros mostraron buenas propiedades mecánicas y térmicas, mejor solubilidad y baja Tg [77-79]. De manera similar, la inserción de enlaces de éter sulfónico en la columna vertebral del polímero, imparte una mejor solubilidad, buena estabilidad térmica, flexibilidad superior de la cadena y excelentes propiedades mecánicas y térmicas. La inserción de unidades alifáticas en la espina dorsal del polímero mejoró la solubilidad del polímero. Shrinivasan y otros [80] y Mahajan y otros [81] sintetizaron poliamidas con unidades alifáticas flexibles en la espina dorsal del polímero. Lenk y otros [82] produjeron poliamidas que contenían éter, así como una unión alifática en la espina dorsal de polímero. Estos polímeros eran amorfos y revelaban una mejor solubilidad. La existencia de grupos colgantes en la cadena de poliamida mejora la solubilidad en los disolventes orgánicos en comparación con las poliamidas análogas no sustituidas. Preston y otros [83, 84] sintetizaron poliamidas aromáticas que contenían enlaces de ácido carboxílico colgante mediante solución y

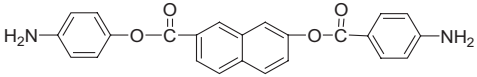
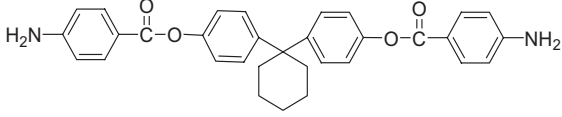
polimerización interfacial. Imai y otros [85, 86] produjeron las poliamidas utilizando el grupo fenilo colgante voluminoso en monómeros de diamina y/o ácido dicarboxílico. Estas poliamidas eran muy solubles en disolvente orgánico. Se sabe que la Tg mejora por la introducción de una estructura rígida como una varilla a lo largo de la espina dorsal del polímero. Por otro lado, la estructura retorcida como los metaenlaces disminuye los valores de Tg. Guey Sheng Liou [87] sintetizó poliamidas solubles con alto contenido de Tg insertando una estructura voluminosa y rígida en la espina dorsal del polímero y un grupo de éster flexible en la cadena principal. Las poliamidas que contienen flúor mostraron una buena solubilidad en los disolventes orgánicos, en comparación con las poliamidas que contienen otros halógenos. Los polímeros que contienen grupos di y tri fluoroalquilos mostraron buena solubilidad y propiedades térmicas [88, 89]. Algunos grupos heterocíclicos como el 5-(2 benzimidazol) [90], el benzotiazol [91, 92], el benzoxazol, etc. [93] también se han insertado en la columna vertebral del polímero para mejorar las propiedades de las poliamidas resultantes. Estas poliamidas tenían una mejor solubilidad en el disolvente polar y mostraban una mejor hidrofiliidad, baja Tg y buena estabilidad térmica.

Los ejemplos representativos de este tipo de diaminas y diácidos que tienen enlaces flexibles de éter o éster con grupos voluminosos para la síntesis de poliamidas figuran en el cuadro 2.1.

Cuadro 2.1 Lista de los diácidos y diamantes seleccionados que contienen cadenas flexibles notificados para la síntesis de poliamidas

Sr. No.	Diacidos o Diamines	Referencia
1.		229

2.		230
3.		231
4.		232
5.		233
6.		234
7.		235
8.		236
9.		237

10.		238
11.		239

Sobre la base de la relación estructura-propiedad antes mencionada y el estudio de la literatura sobre la poliamida, intentamos con éxito insertar un grupo de cardo con éter o éster flexible y enlaces alifáticos en el monómero de diafragma y diamina y produjimos nuevas poliamidas con propiedades mejoradas.

2.4 Aplicaciones de las poliamidas

Las poliamidas aromáticas (aramidas) son polímeros de ingeniería resistentes a altas temperaturas que tienen una buena resistencia química, estabilidad térmica y propiedades mecánicas [98]. Las poliamidas aromáticas no se ven afectadas por el álcali y tienen una mejor estabilidad hidrolítica en comparación con los nilos y los poliésteres. Las aramidas tienen buenas propiedades permselectivas y se utilizan como membranas de separación por permeación de fibras huecas para purificar el agua marina y salobre o para la evaporación de varios tipos de sales del agua [94]. Muchas poliamidas que tienen grupos alquilo colgantes han sido preparadas para mejorar la selectividad y la permeabilidad de las membranas resultantes [95-96]. Las poliamidas son bien conocidas por las membranas de ósmosis inversa, pero menos por la separación de gases [97]. Las poliamidas aromáticas se convierten fácilmente en fibras huecas para componentes de separación de gases de alto rendimiento.

Las poliamidas que contienen grupos alquilo colgantes [98-100] se han utilizado como capas de alineación de cristales líquidos. Las poliamidas también han encontrado aplicación como polímeros emisores de luz [101]. Hsiao y otros [101] han estudiado películas de poliamida basadas en 4, 4'-dicarboxy-4"-N-

carbazoyltriphenyl amine y diferentes diaminas aromáticas. Estas películas exhibieron un comportamiento electrocrómico multicolor desde el amarillo pálido original hasta el verde y luego hasta el azul cuando se aplicaron numerosos potenciales diferentes.

Las fibras de 'Nomex' se usan como cable de neumático en las cajas de los coches y como cinturón en los neumáticos de cinturón sesgado y radial. También se usan como paracaídas, cables, armaduras en plásticos rígidos reforzados. Las poliamidas aromáticas muestran una alta fuerza dieléctrica y una gran resistividad de volumen. A temperaturas elevadas mantienen estas propiedades y poseen un alto potencial para ser usadas como dieléctricos de alta temperatura, particularmente en motores y transformadores [102]. Las fibras de poliamida aromática poseen una resistencia a las llamas, por lo que se utilizan como ropa de protección industrial, escudos protectores y ropa de soldador.

Capítulo 2A

Síntesis y caracterización de la poli(éter-amida) basada en el monómero de diamina sustituido por el metilo por el método de fosforilación de Yamazaki.

FOR AUTHOR USE ONLY

Las poliamidas aromáticas son magníficos polímeros de alto rendimiento debido a su excelente resistencia mecánica y a su gran estabilidad térmica [103-107]. Sin embargo, sus altas temperaturas de reblandecimiento o fusión y su escasa solubilidad en disolventes orgánicos debido a la alta cristalinidad y la elevada rigidez de la columna vertebral del polímero limitan su procesabilidad y sus aplicaciones [108,109]. Se han esbozado numerosos enfoques para mejorar la solubilidad y la procesabilidad de las poliamidas aromáticas conservando su alta estabilidad térmica. Estos enfoques incluyen la integración de grupos no coplanares en la cadena principal [110-113], la asimetría molecular [114-125], el uso de monómeros *meta-orientados* [126,127], los enlaces flexibles [128-133], y los grupos colgantes voluminosos [134-157] o cardos [158-163]. Estas alteraciones funcionan rompiendo la simetría y regularidad de la cadena y terminando el enlace de hidrógeno, lo que generalmente conduce a una mejor solubilidad y procesabilidad.

El objetivo del presente trabajo fue sintetizar una serie de poli(éter-amida) que contiene el anillo de cardo ciclopentano y el grupo metilo colgante e investigar el efecto de la inserción del anillo de cardo ciclopentano y el grupo metilo colgante en las propiedades del polímero, como la solubilidad y el comportamiento térmico. Así, se produjo una serie de poli(éter-amida) mediante la policondensación en solución de 1, 1-bis [4-(4-amino fenoxi)-3-metil-fenil] ciclopentano con los diácidos disponibles en el mercado, *a saber*, 4,4'-Oxybis(ácido benzoico); 4,4'-Hexafluoroisopropilideno bis(ácido benzoico); 4,4'-Ácido 4,4'-Sulfonil dibenzoico y ácido Bifenil 4,4' dicarboxílico. Las poliamidas sintetizadas se caracterizaron mediante mediciones de la viscosidad inherente, pruebas de solubilidad, espectroscopia FT-IR, patrón de difracción de rayos X, análisis termogravimétrico (TGA) y estudios de calorimetría de barrido diferencial (DSC).

Aquí hemos sintetizado nuevas series de poli(éter-amida) sustituidas por metilo a partir de nueva diamina sustituida por metilo con diácidos disponibles en el mercado.

2A. 1 Experimental

2A. 1.1 Materiales

Todos los disolventes / productos químicos se purificaron antes de su uso siguiendo los procedimientos estándar.

N, N'- La dimetilacetamida se reflujo sobre el óxido de bario durante 4h, el líquido se decantó en un matraz de fondo redondo separado y se destiló a presión reducida sobre el hidruro de calcio y se almacenó sobre tamices moleculares Linde tipo 4 Å.

El K₂CO₃ se secó al vacío a 150°C durante 6h.

O-Cresol, ciclopentanona comprada a Spectrochem y utilizada tal como se recibió.

10% Pd/C, ácido 3-mercaptopropanoico, fosfato de trifenilo, ácido 4, 4'-Oxibis (ácido benzoico), 4, 4'-Hexafluoroisopropilideno bis (ácido benzoico), ácido 4,4'-Sulfonil dibenzoico y ácido bifenil 4, 4' dicarboxílico fueron comprados a Sigma Aldrich (EE.UU.) y utilizados tal como se recibieron.

4-Cloro nitrobenzeno comprado a Spectrochem (India) y utilizado tal como se recibió.

La piridina fue reflujo con gránulos de hidróxido de potasio sólido, destilado fraccionadamente y almacenado sobre tamices moleculares Linde tipo 4 Å.

La N-Metil-2 pirrolidona (NMP) se secó mediante la eliminación azeotrópica de agua con benceno durante 6 h, se destiló a presión reducida y se almacenó sobre tamices moleculares Linde tipo 4 Å .

2A. 1.2 Síntesis del monómero de éter-diamina sustituido por el metilo

2A. 1.2.1 Síntesis de 1, 1-bis(4-hidroxi 3-metil-fenil) ciclopentano (BHMPC)

En un matraz de fondo redondo de tres cuellos de 250 mL equipado con un tubo profundo de gas HCl, un condensador de reflujo y un agitador magnético se

colocaron 64,80 g (0,60 mol) de o-cresol y 8,4 g (0,1 mol) de ciclopentanona y 0,2 mL de ácido 3-mercaptopropanoico. A esta mezcla de reacción se le hizo burbujear gas HCl seco a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se vuelve sólida en 2 h. La mezcla de reacción sólida se disolvió en acetato de etilo (600 mL) y se neutralizó lavándola con una solución de aq. NaHCO₃ 3 X 200 mL, seguida de un lavado con agua destilada 2 X 200 mL. La capa orgánica se secó sobre sulfato de magnesio, se decantó y se destiló para obtener un líquido viscoso. Luego, al añadir el éter de mascota en el líquido viscoso, se separó el producto sólido. El producto sólido se lavó con agua y se secó al vacío. Finalmente el bisfenol fue reprecipitado a través de una mezcla de agua y metanol.

Rendimiento: 15,10 g (65 %) P.M.: 140°C

2A. 1.2.2 Síntesis de 1, 1-bis[4-(4-nitro fenoxi)-3-metil-fenil] ciclopentano (BMNPC)

En un matraz de fondo redondo de tres cuellos de 500 mL, equipado con tubo protector de cloruro de calcio, vaina, entrada de gas nitrógeno y agitador magnético se colocaron 11,28 g (0,04 mol) de 1, 1-bis (4-hidroxi 3-metil-fenil) ciclopentano (BHMPC) y 12,56 g (0,08 mol) de 4-cloro nitrobenzeno en 60 mL N, N-dimetil formamida (DMF), y luego se añadieron 11,04 g (0,08 mol) de K₂CO₃ anhidro. La mezcla de reacción resultante se reflujo durante 8 h. Luego se dejó enfriar a temperatura ambiente y se añadió agua en la mezcla de reacción para precipitar el producto. El producto se aisló por filtración, se lavó con agua, luego se lavó con acetato de etilo y finalmente se secó al vacío.

Rendimiento: 22,86 g (98%),

P.M.: 270°C.

IR: 3062 cm⁻¹ (Aromático -CH estiramiento), 2959, 2870 cm⁻¹ (Alifático -CH estiramiento) 1505, 1346 cm⁻¹ (-NO₂ estiramiento), 1256, 1178 cm⁻¹ (C-O-C estiramiento).

RMN de ¹H (400MHz, DMSO-d₆), δ (ppm): 8.13 (d, 4H), 7.31 (d, 4H), 7.12 (d, 4H), 6.87 (s, 2H), 2.31(s, 6H), 2.08 (m, 4H), 1.60 (m, 4H).

2A. 1.2.3 Síntesis de 1, 1-bis[4-(4-amino fenoxi)-3-metil-fenil] ciclopentano (BAMPC)

En un matraz de fondo redondo de un solo cuello de 250 mL equipado con un tubo protector de cloruro de calcio y un agitador magnético se colocaron 13,10 g (0,025 mol) del ciclopentano 1, 1-bis [4-(4-(4-metil-fenoxi) fenil) (BMNPC) y 0,284 g de Pd/C al 10% y 13,5 g de hidrato de hidracina en una mezcla de 100 mL 75:25 de etanol y N, N'-dimetil acetamida. La mezcla de reacción resultante se mantuvo a temperatura de reflujo durante 10 h. El progreso de la reacción fue monitorizado por la TLC. Al final la mezcla de la reacción se filtró mientras estaba caliente para eliminar el catalizador. El filtrado obtenido se vertió en 500 mL de agua bajo agitación vigorosa para obtener un producto amarillo claro. Finalmente el producto se filtraba, se lavaba con etanol y se secaba. El BAMPC se recristalizó a partir del sistema de agua DMAc.

Rendimiento: 9,86 g (85 %) P.M.: 160°C.

IR: 3464, 3377 cm⁻¹ (-Estiramiento NH₂), 3010, 2957, 2869, 1276, 1165 cm⁻¹

RMN de ¹H (400MHz, CDCl₃), δ (ppm): 7.28 (s, 2H), 7.11 (d, 2H), 7.02 (d, 2H), 6.78 (s 4H), 3.35 (s, 4H), 6.68 (s, 4H), 2.25(s, 10H), 1.70(m, 4H).

¹³C NMR (100MHz, CDCl₃), δ (ppm): 153.93, 149.80, 143.28, 141.84, 129.79, 127.84, 125.26, 119.77, 116.75, 116.27, 54.64, 38.94, 23.02, 16.55.

2A. 1.3 Síntesis de homo poli(éter-amida) a partir de 1, 1-bis[4-amino fenoxi)-3-metil fenil] ciclopentano

En un matraz de fondo redondo de tres cuellos de 100 mL equipado con condensador de reflujo, agitador magnético, tubo protector de cloruro de calcio y entrada de gas nitrógeno se colocaron 0.464 g (0,001mol) 1, 1-bis [4-(4-amino fenoxi)-3-metil-fenil] ciclopentano (BAMPC), 0.258 g (1mmol) de éter de 4,4'-dicarboxidifenilo (ODCA), 0,115 g de cloruro de litio [5 wt % basado en la mezcla de disolvente N-metil pirrolidona (NMP) y piridina] y 0,744 g (0,63mL, 2,4mmol) de fosfito de trifenilo (TPP), 0,5mL de piridina y 2mL de NMP. La mezcla se agitó bien y la temperatura se elevó lentamente a 100°C durante un

período de 30 min. La mezcla se calentó a 100°C durante 3h bajo el nitrógeno. Después de enfriarse, la solución viscosa resultante se vertió en 200 mL de metanol rápidamente agitado. El polímero precipitado (HPA-1) se filtró, se lavó con metanol y se secó. El polímero se purificó disolviéndolo en N, N-dimetilformamida (DMF) y reprecipitándolo en metanol. Se filtró, se lavó con metanol y se secó al vacío a 100°C durante 6 h. El rendimiento del polímero HPA-1 fue del 99% y la viscosidad en DMF fue de 0,45 dL/g.

Los otros poli(éter-amida) HPA -2 a HPA -4 fueron sintetizados con diferentes diácidos por un procedimiento similar.

Espectro IR

HPA-1: 3300 (estiramiento N-H), 2970, 2877, 1648 (C=O), 1596, 1223, 1164, 756, cm⁻¹

HPA-2: 3429(N-H stretch), 2954, 2850, 1647(C=O), 1607, 1225, 1165, 750 cm⁻¹

HPA-4: 3311 (tramo N-H), 2968, 2865, 1660 (C=O), 1606, 1226, 1207 (tramo C-F), 1173.748 cm⁻¹

2A.2 Resultados y debate

Las poliamidas aromáticas han sido objeto de atención en lo que respecta a la producción de materiales de alto rendimiento debido a su extraordinaria resistencia química, estabilidad térmica y propiedades mecánicas y eléctricas. Sin embargo, sus aplicaciones son limitadas debido a su escasa solubilidad en disolventes orgánicos y a las altísimas temperaturas de transición vítrea que hacen que sean muy difíciles de procesar por métodos de revestimiento por centrifugado o termoformado. Se han hecho abundantes esfuerzos para crear polímeros aromáticos estructuralmente mejorados que tengan una mayor solubilidad y procesabilidad con la retención de su alta estabilidad térmica. Es bien sabido que la solubilidad de los polímeros a menudo se mejora cuando se utilizan enlaces flexibles como [-O-, CH₂-, -SO₂-, -C(CF₃)₂], grupos colgantes voluminosos (como el t-butil, el metilo, el adamantilo, etc.) a lo largo de la columna vertebral

del polímero. Si la fracción se elige con cautela, es posible mejorar la solubilidad sin sacrificar en gran medida las propiedades térmicas y mecánicas.

En este artículo se informó de la síntesis y caracterización de cuatro nuevas poli(éter-amida) que contienen mociones de ciclopentilideno y un grupo metilo colgante en la cadena principal a partir de la reacción de policondensación de 1, 1-bis[4-amino fenoxi]-3-metil-fenil] ciclopentano con los diácidos disponibles en el mercado, *a saber, el ácido clorhídrico, el ácido clorhídrico y el ácido clorhídrico*, 4,4'-Oxibis(ácido benzoico), 4,4'-Hexafluoroisopropilideno bis(ácido benzoico), 4,4'-Ácido sulfonil dibenzoico y ácido bifenil 4,4' dicarboxílico utilizando N-metil-2-pirrolidona (NMP), trifenilfosfito y piridina como agentes condensadores. Estos polímeros tienen una fracción de ciclopentilideno alifático, una sustitución de metilo colgante y un enlace de éter en la cadena principal para mejorar la solubilidad en los disolventes orgánicos en comparación con las poliamidas aromáticas.

Síntesis del monómero

2A.2.1 Síntesis de 1, 1-bis[4-(4-amino fenoxi)-3-metil-fenil] ciclopentano

En el primer paso, la ciclopentanona se reaccionó con o-cresol utilizando gas HCl en presencia de ácido 3-mercapto propanoico como catalizador para obtener el bisfenol (BHMPC). El bisfenol seguido de una reacción con 4-cloronitrobenzoceno en presencia de K₂CO₃ anhidro para obtener un compuesto dinitro intermedio, a saber, 1, 1-bis [4-(4-nitro fenoxi)-3-metil-fenil] ciclopentano (BMNPC). El BMNPC puro se caracterizó por la espectroscopia FT-IR, ¹H-NMR.

En el esquema 2A.1 se esboza la ruta para la síntesis de diaminas que contienen enlaces de éter preformados.

El espectro FT-IR del BMNPC (Fig 2A.1) exhibió bandas de absorción características a 1505 cm⁻¹ (estiramiento asimétrico -NO₂) y 1346 cm⁻¹ (estiramiento simétrico -NO₂). Las bandas de 3062 y 2959 cm⁻¹ se asignaron al estiramiento de -CH aromático y al estiramiento de -CH alifático

respectivamente. La banda en 1255 y 1178 exhibe estiramiento -CH que indica la presencia de enlaces de éter en el compuesto di-nitro.

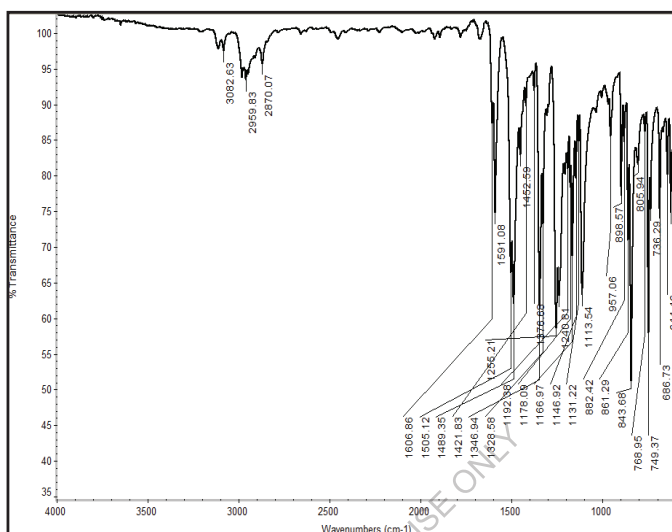
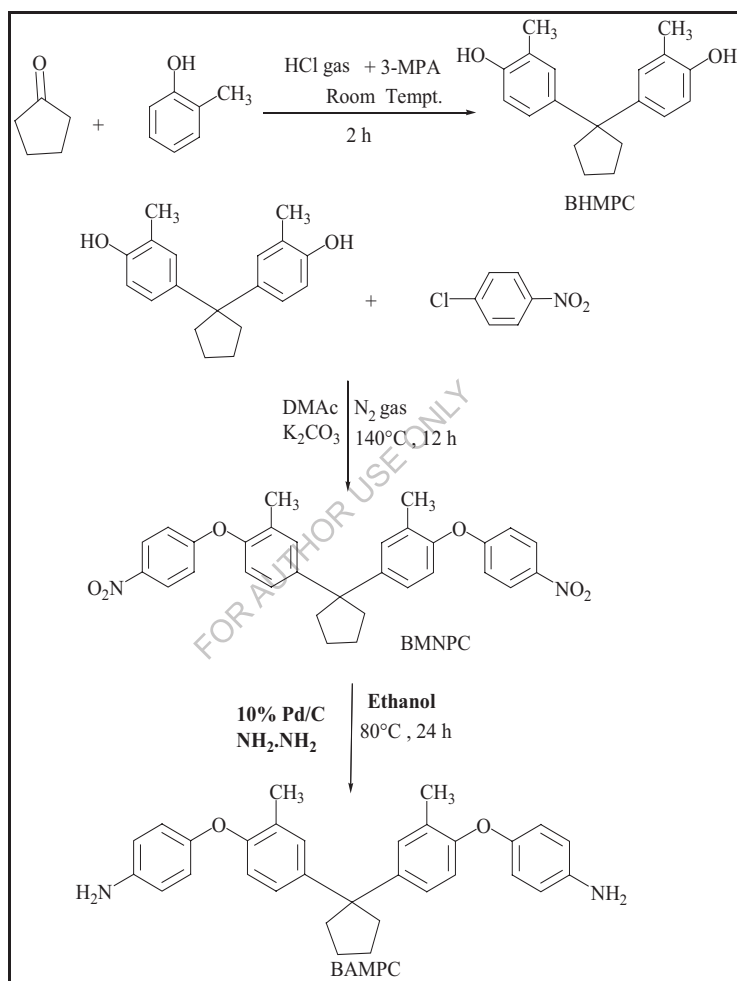


Fig 2A.1 Espectro FT-IR de 1, 1-bis [4-(4-nitro fenoxi)-3-metil-fenil] ciclopentano

El espectro de $^1\text{H-NMR}$ del BMNPC se representa en la **Fig 2A.2**. Los protones aromáticos "h" y "g" aparecieron en el rango 8,13 δ , ppm y 7,31 δ , ppm como doblete y que corresponde a los protones aromáticos del anillo de fenilo unidos al grupo nitro. El protón aromático "c", "d" y "e" apareció en el rango 7,12 δ , ppm y 6,87 δ , ppm como singlete y doblete respectivamente que corresponde a protones aromáticos de anillo de fenilo unidos a anillo de ciclopentano. El protón 'f' flanqueado por dos grupos metilo mostró un pico a 2,08 δ , ppm como singlete y los protones alifáticos 'a' y 'b' aparecieron como dos multipletes a 1,60 y 2,31 δ , ppm, respectivamente.

En el siguiente paso, el BMNPC se redujo a la diamina, *es decir*, 1, 1-bis [4-(4-amino fenoxi)-3-metil-fenil] ciclopentano (BAMPC) mediante hidrogenación catalítica usando hidrato de hidracina y Pd-C (10 % en peso). La diamina en bruto

se purificó por recristalización a partir de agua DMAc y se caracterizó por FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ y espectroscopia de masas.



Esquema 2A.1 Síntesis de 1,1-bis[4-(4-amino fenoxi)-3-metilfenil]ciclopentano

El espectro FT-IR de la BAMPC (Fig 2A.3) exhibió bandas de absorción de estiramiento N-H en 3464 (estiramiento asimétrico N-H) y 3377 cm-1 (estiramiento simétrico N-H) y estiramiento C-O-C en 1223 cm-1 y 1122 cm-1. La banda de 3010 cm-1 se debe al estiramiento aromático C-H y la banda de 2957 y 2869 cm-1 se debe al estiramiento alifático C-H de la fracción de ciclopentano.

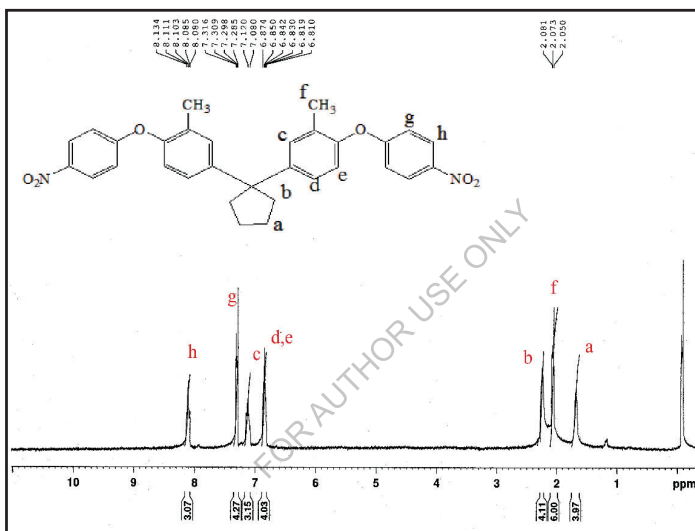


Fig 2A.2 Espectro de RMN de 1, 1-bis[4-(4-nitro fenoxi)-3-metil-fenil] ciclopentano

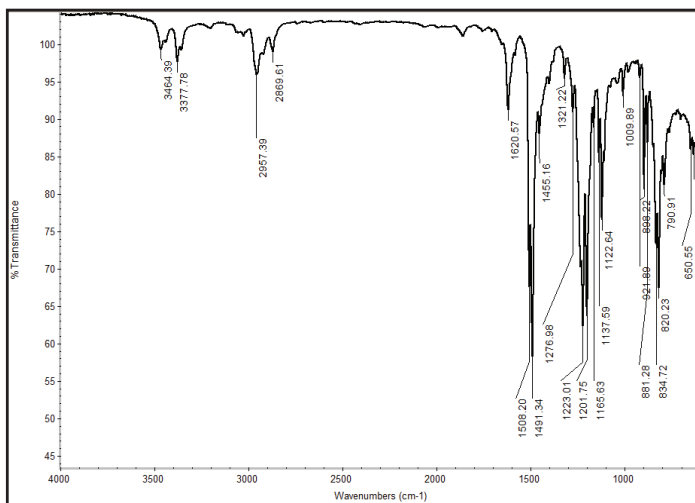


Fig 2A.3 Espectro FT-IR de 1, 1-bis [4-(4-amino fenoxi)-3-metil-fenil] ciclopentano

El espectro de $^1\text{H-NMR}$ de 1, 1-bis[4-(4-aminofenoxi)-3-metil-fenil]ciclopentano (BAMPC) está representado en la **Fig 2A.4**.

Los protones alifáticos 'a' y 'b' se observaron para el grupo metileno del anillo de ciclopentilideno a 1,70 y 2,25 δ , ppm. Los protones alifáticos 'f' a 2,25 δ , ppm se superponen con el protón 'b' y corresponde al grupo metilo unido al anillo aromático. Los protones aromáticos 'd' y 'e' mostraron picos a 6,78 y 6,68 δ , ppm, aparecidos como doblete respectivamente. El protón aromático 'g' y 'i' apareció como un doblete en 7.02 δ , ppm y 7.28 δ , ppm que corresponde al anillo de fenilo unido al anillo de ciclopentilideno. el protón 'h' apareció como un singlete en 7.11 δ , ppm. La señal a las 3.35 δ , ppm se debe a los protones $-\text{NH}_2$.

El espectro de $^{13}\text{C-NMR}$ de 1, 1 -bis [3-metil-4 (4-amino fenoxi) fenil]ciclopentano (BAMPC) junto con las asignaciones se presenta en la **Fig 2A.5**. El espectro de RMN ^{13}C mostró catorce señales de RMN a 14 tipos de átomos de carbono diferentes. Las señales de RMN aparecieron en 127,84, 125,26, 119,77, 116,75, 116,27 δ ; correspondientes a los carbonos aromáticos

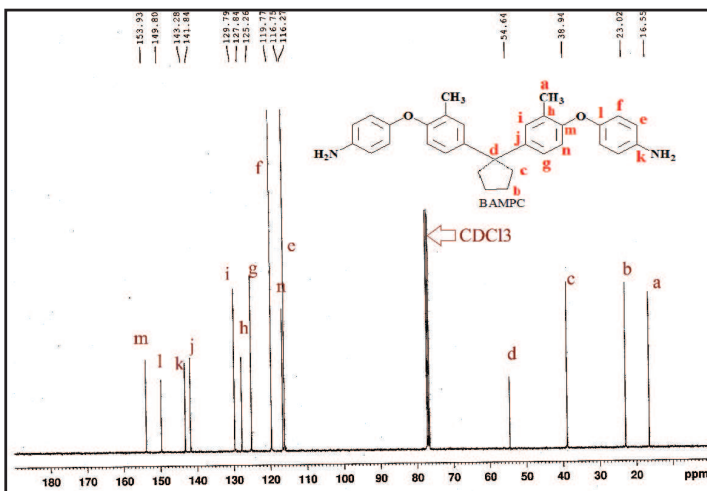


Fig 2A.5 ¹³C Espectro de RMN de 1, 1-bis [4-(4-amino fenoxi) - 3-metil-fenil] ciclopentano

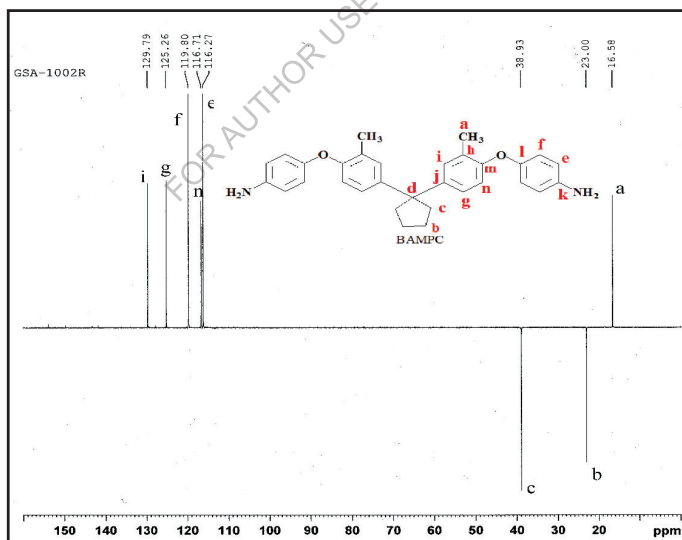


Fig 2A.6 DEPT-135 espectro de 1, 1-bis [4-(4-amino fenoxi)-3-metil fenil] ciclopentano

El espectro de masa de (Fig-2A.7) BAMPC mostró un pico de iones moleculares a m/e 465 que corresponde al peso molecular de BAMPC.

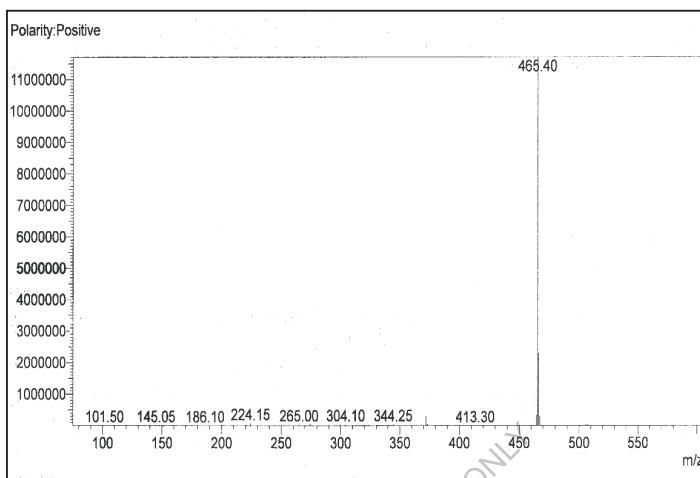


Fig 2A.7 Espectro de masa de 1, 1-bis [4-(4-amino fenoxi)-3-metil-fenil] ciclopentano

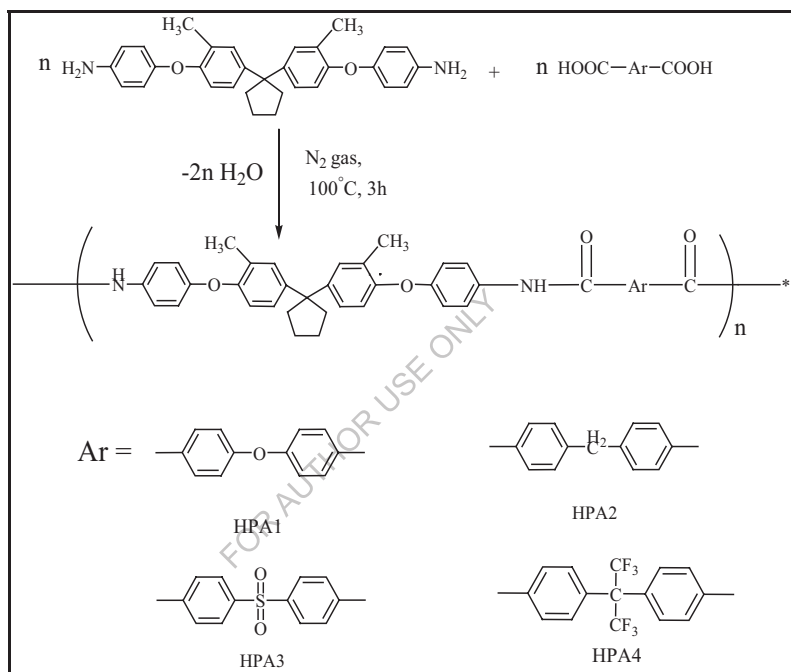
Síntesis del polímero

2A.2.2 Síntesis de poli(éter-amida) a partir de 1, 1-bis[4-(4-amino fenoxi)-3-metil-fenil] ciclopentano

Como se indica en el Esquema 2A.2, se sintetizó una serie de nuevas poliamidas aromáticas mediante la policondensación de fosforilación directa de Yamazaki de 1, 1-bis[4-(4-amino fenoxi)-3-metil-fenil] ciclopentano con diversos diácidos aromáticos en NMP que contienen cloruro de litio, utilizando trifenil-fosfito y piridina como agentes condensadores.

La técnica de policondensación directa de la que informan Yamazaki y otros es un método de laboratorio bien aceptado y muy valioso para la síntesis de poliamidas [164-166]. Este método incluye la policondensación en un solo punto de diaminas aromáticas con diácidos aromáticos en presencia de un arilfosfito como el trifenilfosfito y una base orgánica como la piridina. La adición de sales inorgánicas como el LiCl aumenta la solubilidad del polímero y maximiza los

pesos moleculares alcanzables. La ventaja de esta técnica es que evita el uso de cloruros diácidos sensibles a la humedad. Las reacciones de policondensación se llevaron a cabo a 100°C durante 3h. Las polimerizaciones fueron homogéneas durante toda la reacción y proporcionaron soluciones de polímeros viscosos. Los resultados de la polimerización se resumen en la Tabla 2A.1.



Esquema 2A.2 Síntesis de poliéteres-amidas a partir de 1, 1-bis [4-(4-amino fenoxi)-3-metil-fenil] ciclopentano

Cuadro 2A.1 Rendimiento y viscosidad de la poli (éter-amida)

Polímero	Monómeros		Rendimiento	Viscosidad inherente dL/g ^a
	Diamine	Diacids		
HPA-01	BAMPC	ODCA	99	0.45
HPA-02	BAMPC	BPDCa	99	0.41
HPA-03	BAMPC	SDCA	95	0.50
HPA-04	BAMPC	6-FDCA	99	0.46

^aLas viscosidades inherentes se midieron a una concentración de 0,5% (W/V) en DMF a 30°C

Las viscosidades inherentes de las poliamidas estaban en el rango de 0,41-0,50 dL/g, lo que indica la formación de polímeros de peso molecular medio a razonablemente alto. Películas duras, transparentes y flexibles de poliamidas podían ser moldeadas a partir de sus soluciones de DMF.

Caracterización estructural

La formación de poliamidas fue confirmada por la espectroscopia FT-IR. En la Fig-2A.8 se representa el espectro FT-IR de la poliamida HPA-1 derivada del 1, 1-bis [4-(4-amino fenoxi)-3-metil fenil]ciclopentano y del 4,4'-Oxybis(ácido benzoico). La formación de poliamida se caracterizó por la frecuencia de estiramiento del -NH como una banda ancha de alrededor de 3300 cm⁻¹. Debido al enlace de hidrógeno, la banda de vibración de estiramiento >C=O se desplazó a un número de onda menor y apareció a 1648 cm⁻¹.

El polímero HPA-4 (Fig-2A.9) mostró bandas de absorción similares, que se desplazan ligeramente hacia el lado de la frecuencia más baja, a saber, en 3311 (estiramiento N-H), 1492 (flexión N-H), 1660 cm⁻¹ (estiramiento amida C=O).

La desaparición de los picos de -COOH & -NH₂ y la aparición de los picos de amida carbonilo & -NH confirma la formación de poliamidas.

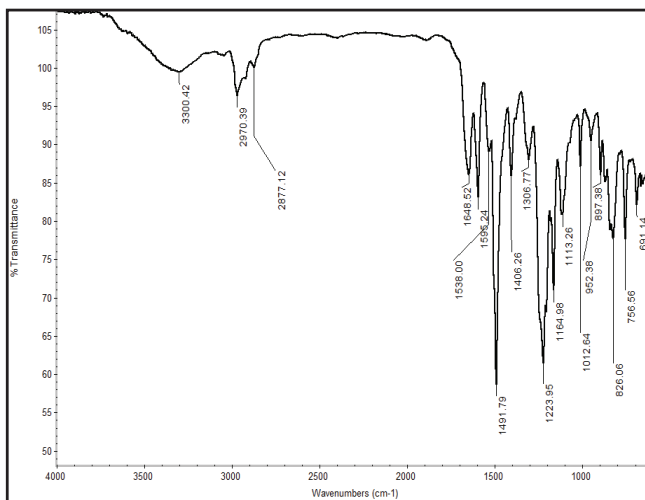


Fig 2A.8 Espectro FT-IR del HPA-1

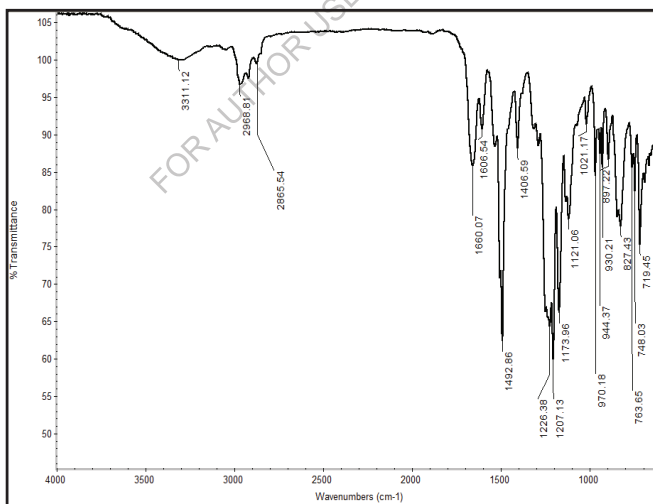


Fig 2A.9 Espectro FT-IR del HPA-4

2A. 2.3 Propiedades de la poli(éter-amida)

Solubilidad de las poliamidas

La solubilidad de las poliamidas se probó en diversos disolventes orgánicos a una concentración del 3% en peso y los datos se resumen en el cuadro 2A.2.

Cuadro 2A.2 Comportamiento de la solubilidad de la poli (éter-amida)

Polímero	Disolventes								
	DMF	DMAc	DMSO	NMP	m-Cresol	THF	CHCl ₃	DCM	C.H ₂ S O ₄
HPA-01	+	+	+	+	+	+	-	-	+
HPA-02	+	+	-	+	+	+	-	-	+
HPA-03	+	+	+	+	+	+	-	-	+
HPA-04	+	+	-	+	-	+	-	-	+

+ : Soluble;

- : Insoluble al calentarse;

± : Poco soluble

Las poliamidas eran solubles en DMF, DMAc, DMSO, NMP, m-cresol y H₂SO₄, ya sea a temperatura ambiente o al calentarse. Mientras que las poliamidas de referencia derivadas de diácidos rígidos como el bifenil-4, el ácido 4'dicarboxílico o el ácido tereftálico con 1,3-fenilenodiamina se reportaron como insolubles en los disolventes anteriores [167-169]. La mayor solubilidad de las poliamidas que contienen el anillo de ciclopentilideno cardo y el grupo metilo colgante en comparación con la de los polímeros de referencia podría atribuirse a la presencia del anillo de ciclopentano y el grupo metilo. El anillo de cardo ciclopentilideno y el grupo metilo colgante a lo largo de la espina dorsal del polímero reducen en gran medida las fuertes interacciones moleculares de los polímeros aromáticos de cadena rígida produciendo un efecto eficaz de

separación de la cadena que impide su empaquetamiento de cadena rígida y aumenta el volumen libre. El empaquetamiento alterado de las cadenas macromoleculares facilita la difusión de las pequeñas moléculas de disolvente, lo que conduce a una mejora de la solubilidad.

Propiedades térmicas

El comportamiento térmico de los polímeros se evaluó mediante termogravimetría dinámica y calorimetría de exploración diferencial. En la tabla 2A.3 se incorporan los datos térmicos como la temperatura de transición vítrea (Tg), la temperatura de descomposición inicial (Ti), la temperatura para una pérdida de peso del 10 % de Wt (T10) y el peso residual a 900°C.

Cuadro 2A.3 Propiedades físicas de la poli(éter-amida)

Polímero	Comportamiento térmico ^b			
	T _i °C	T _d °C	Residuo Wt % a 900°C	T _g °C
HPA-1	297	448	16	225
HPA-2	285	401	25	240
HPA-3	285	472	33	245
HPA-4	283	457	29	196

^b Temperatura a la que el inicio de la descomposición fue registrado por TG a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

T_g- Temperatura de transición vítrea determinada en el segundo calentamiento por DSC a una tasa de calentamiento de 10°C/min

T_d - Temperatura de descomposición del 10%

T_i - Temperatura de descomposición inicial.

La estabilidad térmica de las poliamidas se determinó mediante análisis termogravimétrico (TGA) a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. bajo atmósfera de nitrógeno. Las curvas TG de las poliamidas se muestran en la Fig 2A.10.

Los valores de descomposición (T_d) del 10% obtenidos de las curvas TG para las poliamidas estaban en el rango de 401-472°C

indicando su buena estabilidad térmica, que podría atribuirse obviamente a la estructura de los monómeros de diamina y ácido. A lo largo de la serie de poliamida se obtuvo el valor máximo de Td para el HPA-3 que se debe a la estructura del diácido. El peso del residuo de poliamidas cuando se calienta a 900°C en nitrógeno estaba en el rango 16-33%.

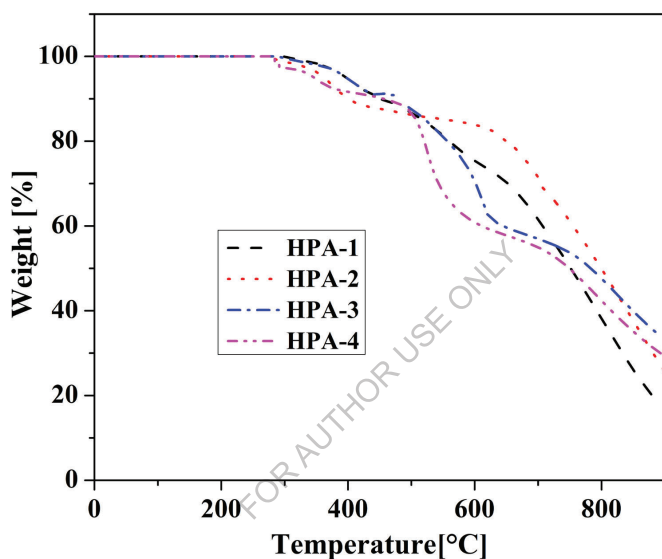


Fig 2A.10 Curva TGA de las poliamidas HPA-1 a HPA-4.

La temperatura de transición vítrea (Tg) de las poliamidas se evaluó mediante calorimetría de exploración diferencial (DSC). Los valores de Tg se obtuvieron a partir de segundos escaneos de calentamiento de muestras de poliamida a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Las curvas DSC se reproducen en la Fig. 2A.11 y los valores de Tg se indican en el cuadro 2A.3.

Tg de poliamidas que contienen fracción de ciclopentilideno de cardo se encontraban en el rango de 196°C-245°C. El orden creciente de Tg corresponde a un aumento de la rigidez del diafragma. La poliamida HPA-4 muestra el valor

más bajo de T_g (196°C) debido a los sustitutos trifluorometilos del monómero del diaicida que dificultan el empaquetamiento de la cadena y aumentan el volumen libre. La HPA-3 mostró el mayor valor de T_g (245°C) entre las series de poliamidas debido a la extracción del diaicido. Estos resultados son razonables y pueden atribuirse al hecho de que la fracción de cardo ciclopentilideno y los grupos metilo colgantes a lo largo de la espina dorsal del polímero, que actúa como plastificante interno, aumentan el volumen libre y, por lo tanto, incrementan la movilidad segmentaria, lo que da lugar a una reducción de la T_g . Una gran diferencia en la T_g y la temperatura de descomposición de las poliamidas ofrece una amplia ventana de procesamiento.

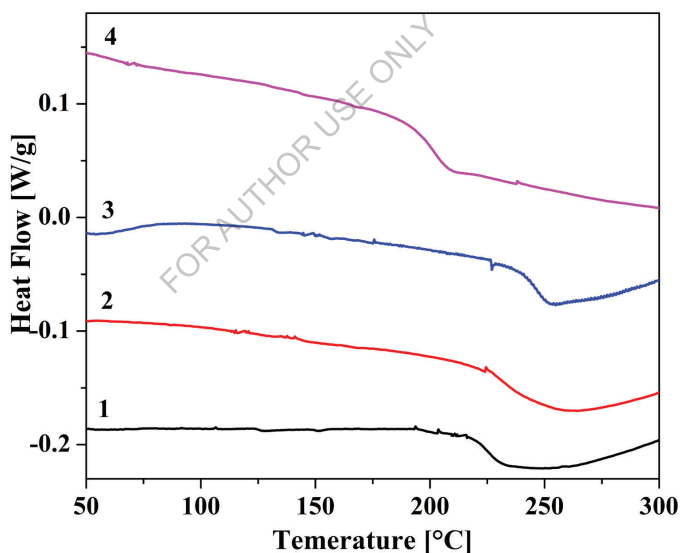


Fig 2A.11 Curva DSC de las poliamidas HPA-1 a HPA-4.

Los difractogramas de rayos X de las poliamidas derivadas del ciclopentano 1, 1-bis [4-(4-amino 3-metil-fenoxi) fenil] y de los diácidos aromáticos se muestran en la Fig 2A.12.

Los difractogramas de rayos X de todos los polímeros mostraron un amplio halo en la región del gran ángulo (en aproximadamente $2\theta \approx 20^\circ$) indicando que todos los polímeros eran de naturaleza amorfa. Este resultado podría explicarse por la presencia de los grupos metilo pendulares y la fracción de ciclopentilideno cardo en la espina dorsal del polímero, lo que obstaculizó el empaquetamiento de las cadenas de polímeros y disminuyó las fuerzas intermoleculares, causando posteriormente una disminución de la cristalinidad. Este comportamiento estaba bien apoyado por la solubilidad de los polímeros.

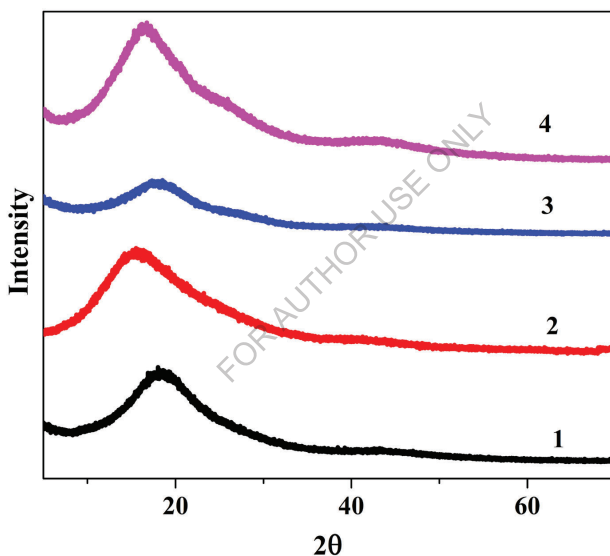


Fig 2A.12 Curva XRD de los HPA-1 a HPA-4 de la poli(éter-amida)

2A.3 Resumen y conclusiones

Sobre la base de los resultados presentados, se han extraído el siguiente resumen y conclusiones.

- El nuevo monómero; 1, 1-bis[4-(4-amino fenoxi)-3-metil-fenil] ciclopentano (BAMPC), fue sintetizado y caracterizado mediante técnicas de constante física, IR, RMN y espectro de masas.
- Se sintetizó una serie de nuevas poliamidas (HPA-1 a HPA-4) que contienen el grupo metilo colgante y una fracción de cardo ciclopentilideno mediante la policondensación directa de 1, 1-bis[4-(4-amino fenoxi)-3-metil-fenil] ciclopentano y diácidos aromáticos.
- Las viscosidades inherentes de las nuevas poliamidas estaban en el rango de 0,41-0,50 dL/g, lo que indica la formación de polímeros de peso molecular medio a alto.
- Se encontró que las poliamidas eran solubles en DMF, DMAc, DMSO, NMP, y *m-cresol* a temperatura ambiente o al calentarse. Esto indica que la incorporación del grupo metilo flexible colgante, la vinculación con el éter y la fracción de cardo ciclopentilideno conduce a una mejora significativa de la solubilidad de las poliamidas.
- Las películas duras, transparentes y flexibles de las poliamidas podrían ser moldeadas a partir de la solución de DMAc.
- Los patrones de difracción de rayos X de gran ángulo indicaban que las poliamidas que contenían el grupo metilo colgante y el ciclopentilideno cardo eran de naturaleza amorfa.
- Los valores de Td para las poliamidas estaban en el rango de 401-472°C, lo que indica una buena estabilidad térmica de las poliamidas.
- Los valores de Tg de las poliamidas estaban en el rango de 196-245°C. La depresión de los valores de Tg de las poliamidas podría atribuirse a la presencia de la fracción de ciclopentilideno cardo, grupos de metilo colgante, así como a los diácidos comerciales utilizados en la polimerización.

- Una gran diferencia en la T_g y la temperatura de descomposición de las poliamidas ofrece una amplia ventana de procesamiento para esta nueva serie de poliamidas.

FOR AUTHOR USE ONLY

Capítulo 2B

Síntesis y caracterización de copolias (éter-amida) basadas en monómeros de diamina sustituidos por el metilo por el método de policondensación a baja temperatura.

FOR AUTHOR USE ONLY

En los últimos años se han centrado diversos esfuerzos en mejorar la procesabilidad y solubilidad de las poliamidas mediante la alteración química de su estructura. Estas reformas estructurales se pueden llevar a cabo produciendo nuevos diamantes o sintetizando nuevos diácidos que finalmente constituyen la espina dorsal del polímero. En estudios anteriores se ha informado de que la integración de grupos cardo como el ciclododecilideno [170.171], la adamantina [172.173], el triciclo [5.2.1.0], el decano [174.175] y el *tert-butilciclohexilideno* [176] en la columna vertebral de las poliamidas da lugar a polímeros con una solubilidad mejorada que conservan una gran estabilidad térmica. En el presente trabajo se informa de la síntesis y caracterización de copolias (éter-amida) a partir del monómero cardo diamina recientemente preparado, a saber, 1, 1-bis[4-(4-amino fenoxi)-3-metil-fenil] ciclopentano (BAMPC) y el IPC/TPC comercial.

2B. 1 Experimental

2B.1.1 Materiales

El cloruro de isoftaloilo (CIF) y el cloruro de tereftaloilo (CTP) se compraron a Sigma Aldrich y se utilizaron tal como se recibieron.

El carbonato de litio se secó al vacío a 150°C durante 6 h.

2B. 1.2 Síntesis de la dieter-diamina sustituida por el metilo

El mismo monómero Dieter-diamina, es decir, 1, 1-bis[4-(4-amino fenoxi)-3-metil-fenil] ciclopentano sintetizado en 2A.1.2, se utilizó para la síntesis de Co-poli(éter-amida).

2B. 1.3 Síntesis de Co-poli (éter-amida) a partir de 1, 1-bis [4-(4-amino fenoxi)-3-metil-fenil] ciclopentano

En un matraz de fondo redondo de 100 mL con tres cuellos y equipado con un agitador magnético, una entrada de gas nitrógeno, un tubo protector de cloruro de calcio y un termopozo se colocaron 0,464 g (0,001mol) de 1, 1-bis[4-(4-amino fenoxi)-3-metil-fenil] ciclopentano (BAMPC) y 3 mL de DMAc seco. La mezcla se agitó bajo la atmósfera de nitrógeno hasta que se completó la disolución. La

mezcla de la reacción fue enfriada a -15°C con la ayuda de una mezcla de hielo y sal. Luego se añadieron 0,203 g (0,001 mol) de cloruro de tereftaloilo en dos lotes y se mantuvo bajo agitación durante 2 h a 0°C y 12 h a temperatura ambiente. La mezcla de la reacción se neutralizó con 0,075 g (0,00104 mol) de carbonato de litio y se calentó a 80°C , durante 20 min. A continuación se desgasificó en vacío y el polímero se precipitó al verter una solución polimérica viscosa en el exceso de metanol rápidamente agitado. El polímero precipitado se filtró, se lavó con agua y finalmente con metanol. Se secó a 80°C bajo vacío durante 6 h. El rendimiento del polímero (CPA-1) fue del 99% y la viscosidad inherente del polímero fue de 0,83 dL/g.

Las otras copolíticas (éter-amida) CPA-2 a CPA-5 se sintetizaron utilizando un procedimiento similar, en el que en una mezcla de diferente proporción de mol % de (TPC) y (IPC) se policondensaron con BAMPC.

Espectro IR

CPA 1: 3297 (tramo N-H), 2919, 2860, 1666 (C=O), 1606, 1206, 1182, 720 cm^{-1}

CPA 3: 3297 (estiramiento N-H), 2970, 2865, 1649(C=O), 1602, 1225, 1182, 722 cm^{-1}

CPA 5: 3306 (tramo N-H), 2919, 2865, 1660 (C=O), 1603, 1207, 1182, 722 cm^{-1}

2B.2 Resultados y debate

Las poliamidas aromáticas tienen un valor comercial, porque las fibras y películas de estos polímeros no sólo poseen excelentes propiedades físicas a temperatura ambiente sino que mantienen su fuerza y excelente respuesta a la carga a temperaturas elevadas durante un largo período de tiempo. La mayoría de estas poliamidas se sintetizan a partir de diaminas aromáticas y cloruros de diafragma aromático por el método de policondensación en solución a baja temperatura. Muchos de los polímeros térmicamente estables son difíciles de procesar debido a su limitada solubilidad. Se han hecho varios intentos de

modificar las poliamidas aromáticas a fin de obtener una solubilidad y una estabilidad térmica superiores.

En el presente trabajo se ha preparado y utilizado como elemento básico para la síntesis de homo y copoliamidas con TPC/IPC una diamina que contiene una fracción de ciclopentilideno, a saber, 1, 1-bis[4-(4-amino fenoxi)-3-metil fenil]ciclopentano (BAMPC), que contiene un sustituto del metilo colgante, un anillo de cardo ciclopentilideno y un enlace de éter.

2B.2.1 Síntesis de 1, 1-bis [4-(4-amino fenoxi)-3-metil-fenil] ciclopentano

El nuevo bis (éter-amina), es decir, el 1, 1-bis [4-(4-amino fenoxi)-3-metil-fenil] ciclopentano (BAMPC) se produjo a partir de la ciclopentanona en numerosas etapas (Esquema **2A.1**), como se indica en el **capítulo 2A**.

1, 1-bis (4-hidroxi 3-metil-fenil) ciclopentano se obtuvo como se describe en el **capítulo 2A**. El 1, 1-bis [4-(4-nitro fenoxi)-3-metil fenil]ciclopentano (BMNPC) se sintetizó por condensación de 1, 1-bis(4-hidroxi 3-metil fenil) ciclopentano con 4-cloro nitrobenzoceno. La estructura del (BMNPC) fue confirmada por IR, ^1H NMR espectros.

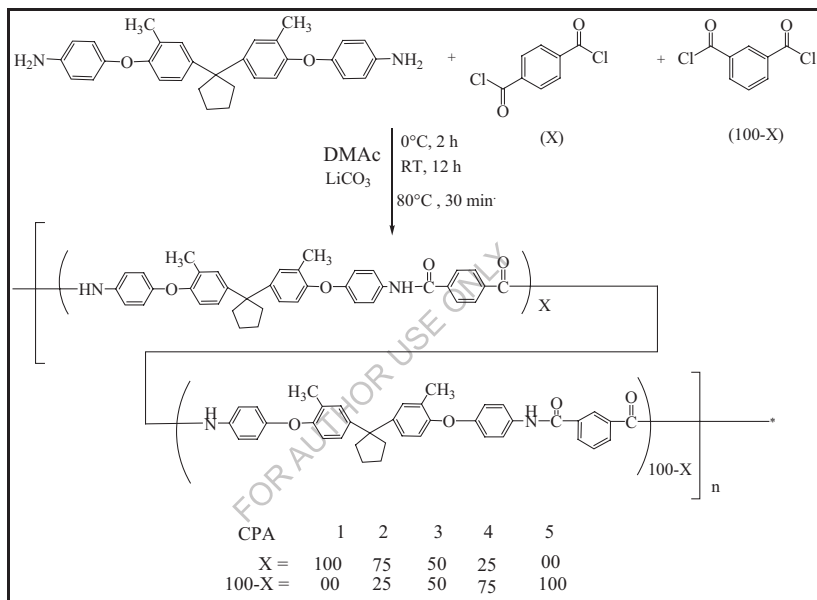
1, 1-bis [4-(4-amino fenoxi)-3-metil-fenil] ciclopentano (BAMPC) se preparó mediante hidrogenación catalítica del compuesto bis (éter-nitro) BMNPC utilizando una reducción catalizada de hidrógeno Pd/C. La estructura del nuevo bis (éter-amina) (BAMPC) fue confirmada por IR, RMN ^1H , RMN ^{13}C y espectros de masa.

2B.2.2 Síntesis de copolias (éter-amida) a partir de 1, 1-bis[4-amino fenoxi)-3-metil-fenil] ciclopentano

Se sintetizaron grupos de copoli(éter-amida) que contenían una fracción de cardo ciclopentilideno y grupos de metilo mediante una reacción de policondensación en solución a baja temperatura de 1, 1-bis[4-amino fenoxi)-3-metil fenil] ciclopentano y CPI y/o CTP en DMAc a temperatura ambiente (Esquema **2B.1**). Las proporciones de alimentación de IPC/TPC variaron del 25%

al 100%. Los polímeros resultantes se precipitaron vertiendo las soluciones viscosas en metanol.

El rendimiento y la viscosidad de la copoli(éter-amida) se presentan en el cuadro **2B.1**. Todos los polímeros se obtuvieron en buenos rendimientos (98 a 99%). Las viscosidades inherentes de los polímeros estaban en el rango de 0,81 a 0,84 dL/g; lo que indica la formación de un alto peso molecular de los polímeros.



Esquema 2B.1 Síntesis de poli (éter-amida) de 1, 1-bis [4-(4-amino fenoxi)-3-metil-fenil] ciclopentano

Caracterización estructural

Las copoliámidas se caracterizaron por el FT-IR. En la Fig. **2B.1** se muestra un espectro FT-IR representativo de la poliamida CPA-1 basado en 1, 1-bis [4-(4-amino fenoxi)-3-metil-fenil] ciclopentano y TPC. El espectro FT-IR de la poliamida mostró la frecuencia de estiramiento del -NH como una banda ancha a 3297 cm⁻¹. La banda amida-I, asociada a la vibración de estiramiento del grupo

carbonilo, apareció a 1666 cm⁻¹. La banda amide-II, atribuida al acoplamiento de la flexión -N-H apareció a 1491 cm⁻¹.

Cuadro 2B.1 Rendimiento y viscosidad de la copolímero (éter-amida)

Polímero	Monómeros			Rendimiento	Viscosidad inherente dL/g ^a
	Diamine (BAMPC) mol %	TPC mol%	IPC mol %		
CPA-1	100	100	0	99	0.83
CPA-2	100	75	25	98	0.84
CPA-3	100	50	50	99	0.82
CPA-4	100	25	75	99	0.83
CPA-5	100	0	100	99	0.81

^aLas viscosidades inherentes se midieron a una concentración de 0,5 % (W/V) en DMF a 30°C

El polímero CPA-3 (Fig 2B.2) mostró bandas de absorción similares en 3297 (estiramiento N-H), 1501 (flexión N-H), 1649 cm⁻¹ (estiramiento amida C=O).

El espectro FT-IR de la poliamida CPA-5 basada en 1, 1-bis [3-metil-4-(4-amino fenoxi)fenil] ciclopentano y CPI se muestra en la Fig 2B.3. El espectro FT-IR de la poliamida mostró la frecuencia de estiramiento del NH como una banda ancha a 3306 cm⁻¹. La banda amida-I, asociada a la vibración de estiramiento del grupo carbonilo, apareció a 1660 cm⁻¹. La banda amide-II, atribuida al acoplamiento de la flexión -N-H apareció a 1536 cm⁻¹.

Todos los demás poli (éter-amida) CPA-1, CPA-3 y CPA-5 también mostraron fuertes bandas de absorción de características en torno a 1225 y 1182 cm⁻¹ (estiramiento asimétrico y simétrico C - O -C, debido al grupo del éter.

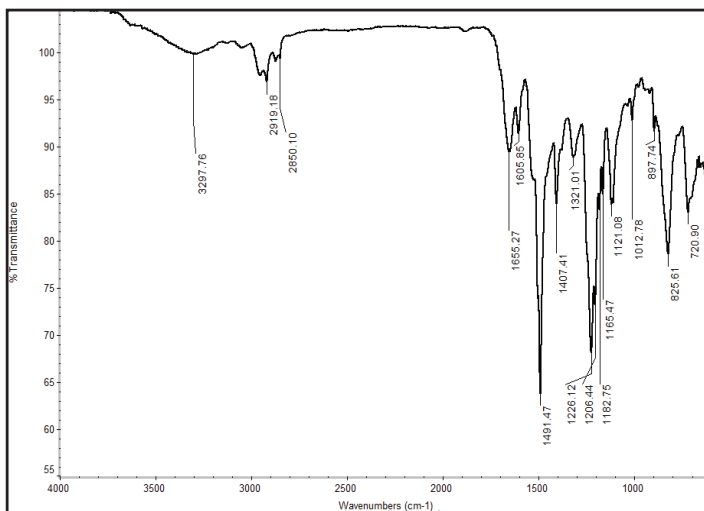


Fig 2B.1 Espectro FT-IR de CPA-1

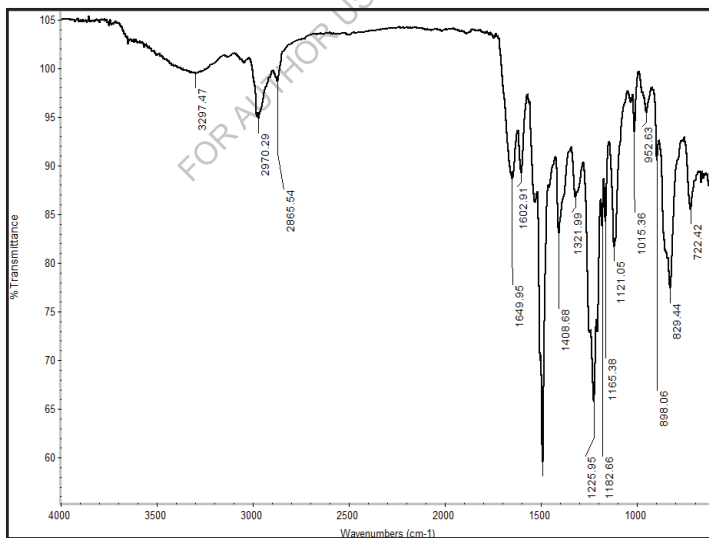


Fig 2B.2 Espectro FT-IR de CPA-3

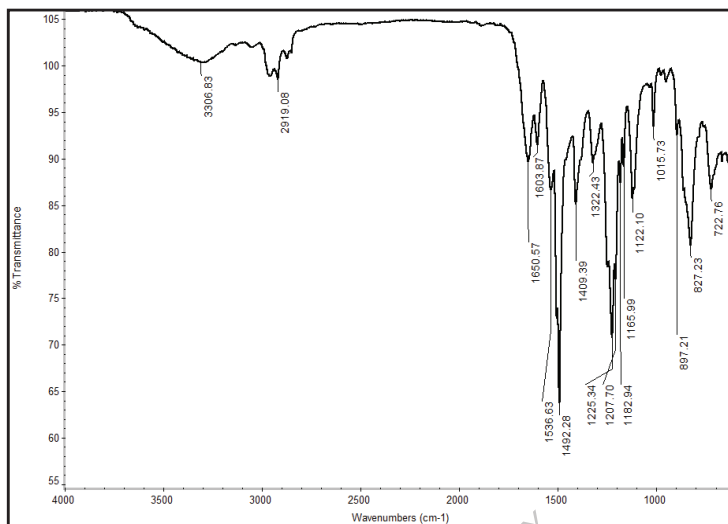


Fig 2B.3 Espectro FT-IR de CPA-5

2B.2.3. Propiedades de la poli(éter-amida)

Solubilidad de las poliamidas

La solubilidad de las poliamidas se probó en varios disolventes orgánicos a una concentración del 3% en peso (p/v) y los datos se resumen en el cuadro **2B.2**.

Tabla 2B.2 Comportamiento de solubilidad de la Poli(éter-amida) s

Polímero	Disolventes							
	DMF	DMAc	DMSO	NMP	Piridina	THF	DCM	C.H ₂ SO ₄
CPA-1	+	+	+	+	+	-	-	+
CPA-2	+	+	+	+	+	-	-	+
CPA-3	+	+	+	+	+	-	-	+
CPA-4	+	+	+	+	-	-	-	+
CPA-5	+	+	+	+	-	-	-	+

+ : Soluble ; - : Insoluble en el calentamiento; ± : Poco soluble

Se encontró que las copoliamidas eran solubles en DMF, DMAc, DMSO, NMP, piridina y conc. H₂SO₄ a temperatura ambiente y eran insolubles en DCM y THF. Excepcionalmente se informa que la poliamida derivada de BAMPC con TPC es soluble en piridina a temperatura ambiente, pero las poliamidas de BAMPC con IPC son insolubles en piridina. Estos resultados indicaron que la incorporación de la fracción de ciclopentilideno de cardo y el grupo metilo colgante ha perturbado el empaquetamiento cerrado de las cadenas de polímeros.

Así pues, la mejor solubilidad de estas copolias (éter-amida), como era de esperar, puede atribuirse a la introducción de la fracción de ciclopentilideno cardo, la vinculación del éter flexible y el grupo metilo colgante en la columna vertebral del polímero.

Propiedades térmicas de las poliamidas

El comportamiento térmico de los polímeros se evaluó mediante termogravimetría dinámica y calorimetría de exploración diferencial. En la tabla **2B.3 se incorporan** los datos térmicos como la temperatura de transición vítrea (T_g), la temperatura para una pérdida de peso del 10 % de peso (T_d) y el peso residual a 900°C.

Tabla 2B.3 Propiedades físicas de la poli(éter-amida)

Polímero	Comportamiento térmico			
	T _i °C	T _d °C	Residuo Wt % a 900°C	T _g °C
CPA-1	310	439	13	197
CPA-2	305	444	15	192
CPA-3	300	450	25	192
CPA-4	300	458	16	190
CPA-5	298	418	8	189

^b Temperatura a la que el inicio de la descomposición fue registrado por TG a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

Tg- Temperatura de transición vítrea determinada en el segundo calentamiento por DSC a una tasa de calentamiento de 10°C /min

Td - Temperatura de descomposición del 10 %.

Ti- Temperatura de descomposición inicial

La estabilidad térmica de las poliamidas se determinó mediante análisis termogravimétrico (TGA) a una tasa de calentamiento de 10°C /min bajo atmósfera de nitrógeno. Las curvas TG de las poliamidas se muestran en la **Fig 2B.4**

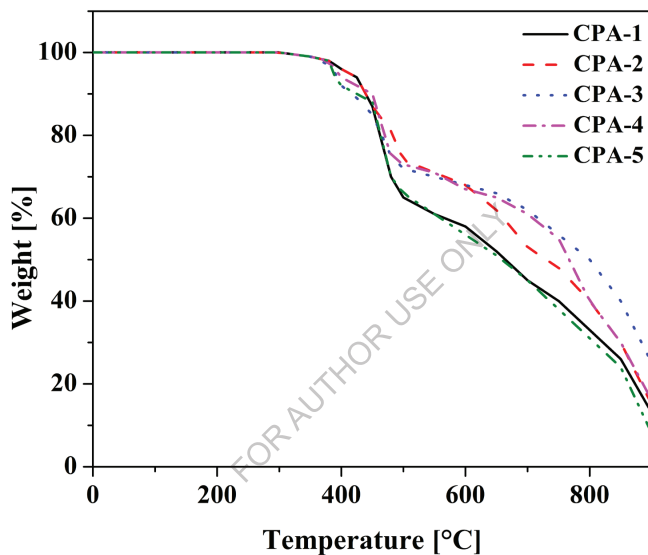


Fig 2B.4 Curva TGA de la CPA-1 a la CPA-5 de la poli(éter-amida).

Los valores de Td obtenidos de las curvas TG para las poliamidas estaban en el rango de 418-458°C, lo que indica su buena estabilidad térmica. El rango de decoposición inicial estaba en el rango de 298-310°C. El peso del residuo de poliamidas cuando se calienta a 900°C en nitrógeno estaba en el rango de 8-28%. Esta buena estabilidad térmica de los polímeros puede atribuirse a la estructura del nuevo monómero de cloruro de diamina y de ácido clorhídrico.

Las curvas DSC de poli (éter-amida) de BAMPC se muestran en la **Fig 2B.5**.

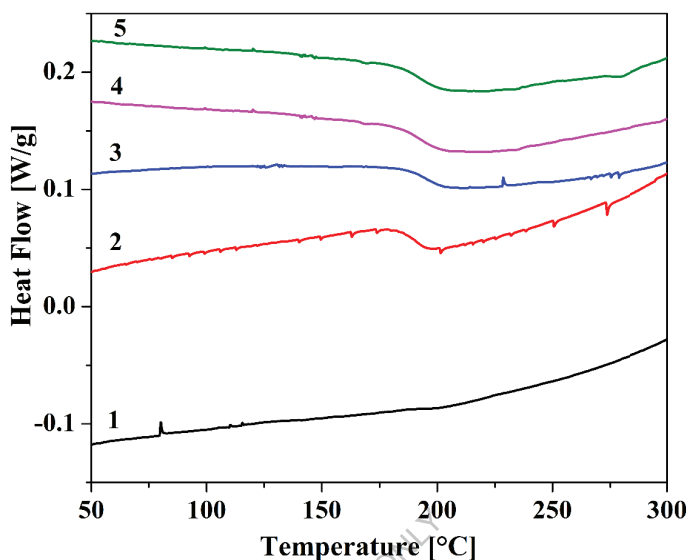


Fig 2B.5 Curva DSC de la CPA-1 a la CPA-5 de Poli(éter-amida).

Las temperaturas de transición vítrea de las copolias (éter-amida) están en el rango de 189°C a 197°C. Las curvas DSC de todos los polímeros mostraron una tendencia similar con casi los mismos valores de Tg. La poliamida CPA-1 mostró un valor de Tg más alto debido a la para catenación de TPC. La poliamida CPA-5 mostró un valor de Tg más bajo, se atribuye a la meta catenación del IPC.

Los patrones de difracción de rayos X de ángulo amplio (WAXD) de las poliamidas que contienen grupos de cardo ciclopentilideno se muestran en **la Fig 2B.6**. Las copoli(éter-amida) exhibieron un amplio halo en el rango $2\theta \approx 10-20^\circ$, indicando su naturaleza amorfa a parcialmente cristalina. La poliamida (CPA-1) derivada de la BAMPC con TPC se observó que era parcialmente cristalina en la naturaleza en contraste con la CPI (CPA-5). Al parecer, la introducción de la fracción de ciclopentilideno cardo, el enlace de éter y los grupos metilo colgantes en la poliamida, interfiere con el denso empaquetamiento de la cadena, lo que da como resultado su naturaleza amorfa.

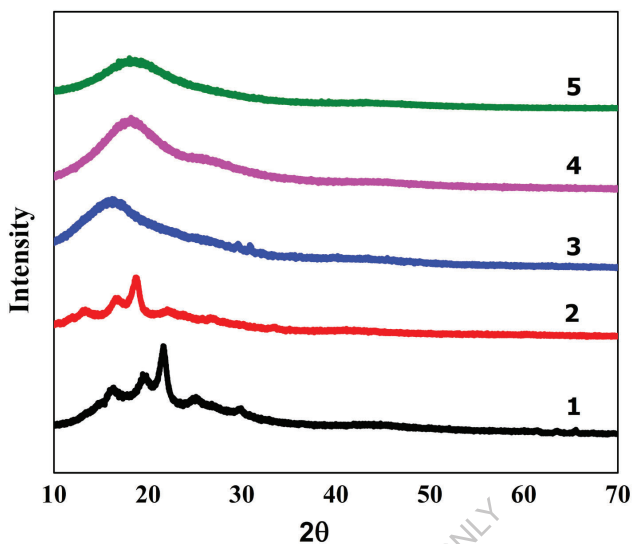


Fig 2B.6 Curva XRD de los CPA-1 a CPA-5 de la copolipia (éter-amida)

2B.3 Resumen y conclusiones

- Mediante el uso de una solución de polimerización a baja temperatura, el nuevo bis (éter-amina); el BAMPC fue polimerizado con IPC y/o TPC en diferente proporción molar en el disolvente DMAc para sintetizar la nueva serie de copolímeros (éter-amida) CPA1 a CPA-5.
- Las viscosidades inherentes de estas poliamidas estaban en el rango de 0,81 a 0,84 dL/g, lo que indica la acumulación de pesos moleculares moderadamente altos.
- La solubilidad de la poli(éter-amida) fue probada en diferentes solventes. Todos los polímeros eran solubles en disolventes polares a saber: DMF, DMSO, DMAc, NMP, etc. Estos polímeros también se disolvieron en piridina y m-cresol caliente. Los polímeros tenían una mejor solubilidad debido a la disposición aleatoria y no ordenada y a su naturaleza menos cristalina (es decir, más amorfa). Esto se ha atribuido a la flexibilidad del sistema causada por el

aumento de la movilidad de los segmentos moleculares cuando los polímeros amorfos interactúan con el disolvente. La incorporación de BAMPC aumentó notablemente la solubilidad. Así pues, el método de incorporación del BAMPC fue más eficaz para mejorar la solubilidad de los polímeros en los disolventes orgánicos, porque dio una fracción de éter y de cardo ciclopentilideno que contiene metilo.

- La temperatura de transición vítrea de la poli (éter-amida) (189°C a 197°C) puede permitir el procesamiento de polímeros por encima de los 197°C.
- La estabilidad térmica de la poli(éter-amida) se evaluó mediante análisis termogravimétrico dinámico bajo atmósfera de nitrógeno, y todos los polímeros mostraron una pérdida de peso del 10% entre 418°C y 458°C.
- El patrón de difracción de rayos X de los polímeros sugirió que la introducción del grupo cardo ciclopentano, el grupo metilo colgante, el enlace de éter y la copolimerización (que incluye TPC, IPC; catenación para-para y meta-meta) puede haber interrumpido la regularidad y el empaquetamiento de la cadena, lo que ha dado lugar a una naturaleza amorfa. La observación anterior también apoya las propiedades de solubilidad de los polímeros investigados.

Capítulo 2C

Síntesis y caracterización de copoli(éster-amida) a partir del monómero de diamina diéster

FOR AUTHOR USE ONLY

Las poliamidas aromáticas (aramidas) tienen una excelente fuerza mecánica y resistencia a las altas temperaturas. Sin embargo, su infusibilidad y su solubilidad restringida en disolventes orgánicos limita las aplicaciones [177-181], por lo que se han hecho muchos esfuerzos con el objetivo de diseñar la estructura química de la rígida espina dorsal aromática con algunos enlaces alifáticos o heterocíclicos para obtener aramidas procesables por técnicas convencionales [182.183]. Los intentos en esta esfera incluyen la introducción de enlaces flexibles, m, m'-enlaces y grupos colgantes voluminosos en la cadena polimérica, de conformación no coplanaria, lo que conduce a una disminución de la cristalinidad [184-186]. Estos cambios disminuyen la temperatura de fusión y dan lugar a polímeros solubles y amorfos que pueden abrir aplicaciones en las áreas de membranas de separación de gases, ingeniería, películas, revestimientos, plásticos, mezclas de polímeros y compuestos [187,188]. Los estudios se han centrado en la inserción de grupos colgantes de éster y voluminosos a lo largo de la columna vertebral de las aramidas para minimizar el compromiso entre la procesabilidad y las propiedades útiles de las aramidas. Se sabe que la introducción de enlaces de éster mejora la procesabilidad y la resistencia de los polímeros aromáticos sin reducir significativamente la estabilidad térmica [189-192]. Además, la integración del grupo cardo puede disminuir el enlace de hidrógeno y las interacciones entre cadenas en las poliamidas y, en general, perturbar la coplanaridad de las unidades aromáticas para reducir la densidad de empaquetamiento y la cristalinidad [193-196]. Esto debería mejorar la solubilidad [197,198].

En la presente investigación se sintetizó y caracterizó mediante técnicas espectrales una nueva diamina aromática de cardo meta orientada que contiene una fracción de ciclopentilideno, 1, 1-bis (3-aminobenzoiloxifenil)ciclopentano; m-BAPCP, (III). Se sintetizó una serie de poli(éster-amida)s a partir del (III) por el método de policondensación en solución a baja temperatura con diferentes proporciones de mol de IPC y TPC. Los polímeros se caracterizaron mediante la

medición de los espectros FT-IR, la solubilidad, la viscosidad inherente, la calorimetría de barrido diferencial (DSC), el análisis termogravimétrico (TGA) y el patrón de difracción de rayos X, a fin de estudiar el efecto de la inserción de la fracción de ciclopentilideno de cardo y la unión de ésteres, así como la estructura del cloruro ácido aromático en la columna vertebral del polímero. Se ha demostrado que la integración de unidades de cardo de éster y ciclopentilideno en la espina dorsal del polímero es una ruta exitosa para aumentar la solubilidad de las aramidas y al mismo tiempo mantener una alta estabilidad térmica.

2C. 1 Experimental

2C. 1.1 Materiales

- El fenol, el ácido 4-nitrobenzoico, el ácido acético glacial y el ácido clorhídrico concentrado se compraron a S.D. fine chemicals y se utilizaron tal como se recibieron.

2C. 1.2 Síntesis del monómero de Diéster-Diamina

2C.1.2.1 Síntesis del cloruro de nitrobenzoilo m- (MNBC).

En un matraz de fondo redondo de 100 ml equipado con condensador de reflujo y tubo protector de cloruro de calcio se colocaron 20 g (0,12 mol) de ácido nitrobenzoico m- (MNBA) y 35 mL (0,48 mol) de cloruro de tionilo. La mezcla se agitó con un agitador magnético y se añadieron 4 mL de dimetil formamida. La mezcla de reacción se calentó a 80°C durante 5h para obtener una solución clara. El exceso de cloruro de tionilo se eliminó por destilación y los restos de cloruro de tionilo se eliminaron azeotrópicamente utilizando benceno seco. El residuo se disolvió en hexano seco y se filtró rápidamente bajo nitrógeno, y el filtrado se sometió a destilación para eliminar el hexano. El cloruro ácido residual (PNBC) se purificó mediante destilación al vacío y el destilado se recristalizó a partir de hexano seco.

Rendimiento: 81%.

P.M.: 74-76°C (Lit. 75°C).

2C. 1.2.2 Síntesis de 1, 1-bis (4-hidroxifenil) ciclopentano (BHPP) (I)

En un matraz de fondo redondo de 500 mL equipado con una vaina, se colocaron un condensador y un agitador magnético 141 g (1,5mol) de fenol y 21 g (0,25 mol) de ciclopentanona. A esta solución se le añadieron 100 mL de HCl conc. 36% y 50 mL de ácido acético glacial. La mezcla de reacción resultante se agitó durante 8 h a 45°C y se mantuvo durante toda la noche a temperatura ambiente. Luego se aisló el producto de color rosado por filtración y se lavó con agua caliente hasta que quedó libre de fenol y ácido. Se purificó un bisfenol (I) crudo disolviéndolo en una cantidad mínima de 2 M de NaOH a temperatura ambiente y la solución resultante se filtró para eliminar el producto gomoso. El filtrado se acidificó con HCl conc. para obtener el precipitado. El producto precipitado se filtraba, se lavaba con agua hasta quedar libre de ácido y se secaba. Por último, el bisfenol crudo, se reprecipitó de la mezcla de metanol-agua para obtener cristales brillantes de color rosa tenue.

Rendimiento: 28,6 g (45,03 %)

M.P.: 168-170°C

IR: 3582, 3387, 3299, 2967, 2865, 1633, 1592, 1449, 1373, 1251, 1178, 1083, 835, 735, 681 cm⁻¹

2C. 1.2.3 Síntesis de 1, 1-bis(3-nitrobenzoiloxifenil) ciclopentano (BNPC) (II)

Se disolvió 1, 1- bis (4-hidroxifenil)ciclopentano (BHPP) (10,16 g, 0,04 mol) en 120 mL de N seco, N- dimetil acetamida (DMAc); y se mezcló trietilamina (12 mL, 0,088 mol) en un matraz de fondo redondo de tres cuellos de 500 mL equipado con un tubo protector de cloruro de calcio, un condensador, un termopozo y un agitador magnético. La mezcla de reacción resultante se enfrió a 5°C y se añadió una solución de cloruro de 3-nitrobenzoilo (15,6 g; 0,084 mol) en DMAc (40 mL) de forma gota a gota durante un período de aproximadamente 1 h. Después de la adición completa, la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 1 h y a 80°C durante 8 h. El precipitado se recogió por filtración,

se lavó a fondo con agua y metanol y se secó. El producto era de color amarillo claro.

Rendimiento: 19,90 g (90 %)

M.P.: 186-188°C.

IR: 1742 cm⁻¹ (estiramiento C=O); 1548, 1324 cm⁻¹ (estiramiento -NO₂) y 1284, 1170 cm⁻¹ (estiramiento C-O-C).

RMN de ¹H (400MHz, DMSO-d₆), δ (ppm): 9,04 (s, 2H), 8,54 (s, 2H), 8,52 (dd, 2H), 7,77 (dd, 2H), 7,28 (d, 4H), 7,18 (d, 4H), 2,36(m, 4H), 1,80(m, 4H).

2C. 1.2.4 Síntesis de 1, 1-bis(3-aminobenzoiloxifenilo) ciclopentano (BABPC)

(III)

Una mezcla de 13,80 g (0,025 mol) del compuesto bis(éster-nitro) BNPC y 0,284 g de 10% Pd/C en 150 mL de DMAc se agitó a temperatura ambiente bajo una presión de hidrógeno de 4 kg/cm². El progreso de la reacción fue supervisado por el TLC. El tiempo necesario para la conversión completa de dinitro a diamina fue de unas 30 h. La solución se filtró para eliminar el catalizador, y el filtrado obtenido se vertió en 700 mL de agua agitada para obtener un producto de color verde claro, m-BABPC. Finalmente, el bis (éster-amina) (m-BABPC) se recrystalizó a partir de la mezcla DMF-metanol, se filtró, se lavó con metanol y se secó.

Rendimiento: 9,6 g (78 %)

M.P.: 264-266°C.

IR: 3450 cm⁻¹ (estiramiento N-H), 3360, 2960 (estiramiento C-H), 1728 cm⁻¹ (estiramiento C=O), y 1292, 1168 cm⁻¹ (estiramiento C-O-C).

¹H NMR (400MHz, DMSO-d₆), δ (ppm): 7.59 (d, *J* = 8.9Hz, 2H), 7.49 (d, *J* = 8.6Hz, 2H), 7.46 (s, 2H), 7.24 (d, *J* = 7.6Hz, 4H), 7.06 (t, *J* = 7.8Hz, 4H), 6.96 (d, *J* = 7.8Hz, 2H), 5.12 (s, NH₂, 4H), 2.30(m,4H), 1.68(m,4H)

¹³C NMR (100MHz, DMSO-d₆), δ (ppm): 165.47, 152.61, 148.88, 146.08, 129.95, 128.95, 127.96, 121.46, 119.64, 118.05, 115.31, 55.14, 38.65, 22.82

2C. 1.3 Síntesis de poli(éster-amida) a partir de 1, 1-bis(3-aminobenzoiloxifenilo) Ciclopentano

En un matraz de 100 mL de fondo redondo y tres cuellos equipado con un agitador magnético, una entrada de gas nitrógeno, un tubo protector de cloruro de calcio y un termopozo se colocaron 0,492 g (0,001mol) 1, 1-bis (3-aminozoil fenil) ciclopentano (m-BABPC) y se añadió 3 mL de DMAc seco al matraz. La mezcla se agitó bajo una atmósfera de nitrógeno hasta que se completó la disolución. La mezcla de la reacción fue enfriada a -15°C con la ayuda de una mezcla de hielo y sal. El cloruro de tereftaloilo de 0,203 g (0,001mol) se añadió en dos lotes con agitación continua durante 2 h a 0°C . Luego la mezcla se agitó durante 12 h a temperatura ambiente; y se neutralizó con 0,075 g (0,00104 mol) de carbonato de litio y se calentó a 80°C , durante 20 min. Luego se desgasificó al vacío y el polímero se precipitó añadiendo la mezcla de reacción al exceso de metanol rápidamente agitado. El polímero precipitado se filtró, se lavó con agua y finalmente con metanol. Se secó a 80°C bajo vacío durante 6 h. El rendimiento del polímero (PEA-1) fue del 100 % y la viscosidad inherente del polímero fue de 0,46 dL / g. Los otros polimeros (éster-amida) PEA-2 a PEA -5 se produjeron utilizando un procedimiento similar, en el que en una mezcla de diferente proporción de mol % de (TPC) y (IPC) se policondensaron con (m-BABPC).

2C.2 Resultados y debate

Las diaminas son valiosos bloques de construcción para la síntesis de polímeros de alto rendimiento, incluidas las poliamidas y sus copolímeros. Para ampliar la eficacia de estos polímeros de alto rendimiento ha sido un objetivo largamente deseado diseñar y preparar diaminas, que producen poliamidas solubles y procesables sin sacrificar demasiado la estabilidad térmica. Además, la copolimerización es un enfoque eficaz para mejorar la solubilidad de las poliamidas [199-201]. Aunque la mayoría de los polímeros solubles se han preparado mediante combinaciones de las modificaciones estructurales, parece que una unión flexible o retorcida es un requisito necesario para la solubilidad.

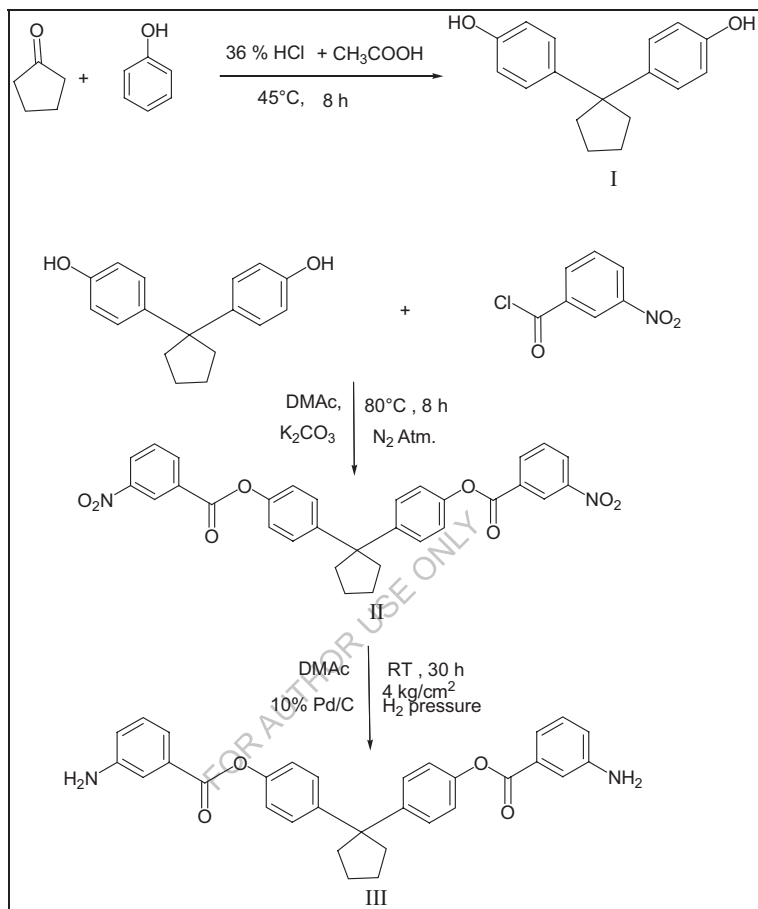
Los copolímeros que tienen enlaces de éter y éster dan flexibilidad a las poliamidas sin negociar la estabilidad térmica.

El objetivo principal de este estudio se centró en mejorar la solubilidad de las nuevas poliamidas mediante el diseño y la síntesis de nueva diamina. Por lo tanto, para la preparación de una diamina flexible con un grupo de éster incorporado, se realizó una serie de reacciones.

2C.2.1 Síntesis del ciclopentano 1, 1-bis(3-aminobenzoiloxifenilo)

El nuevo diéster-diamina, 1, 1-bis (3-aminoiloxifenil) ciclopentano (III) (m-BABPC) se sintetizó a partir del fenol y la ciclopentanona en varios pasos. (Esquema **2C.1**)

FOR AUTHOR USE ONLY



Esquema 2C.1 Síntesis de 1, 1-bis(3-aminobenzoiloxifenilo) ciclopentano (III)

El 1, 1-bis (4-hidroxifenil) ciclopentano (I) se sintetizó al reaccionar el fenol con la ciclopentanona en presencia de un catalizador ácido. El cloruro de m-nitrobenzoilo (MNBC) se sintetizó a partir del ácido m-nitrobenzoico (MNBA) y el cloruro de tionilo.

1, 1-bis (3- nitrobenzoiloxifenil) ciclopentano (BNPC) (II) fue preparado por condensación de BHPP con dos moles de cloruro de nitrobenzoilo m. La estructura del nuevo BNPC fue confirmada por IR, ¹H NMR espectros.

El espectro infrarrojo de (II) exhibió absorciones características en 1742 carbonilo ($>C=O$) estirado; 1548, 1324 nitro ($-NO_2$) estirado y 1284, 1170 cm^{-1} éter (C-O-C) estirado (Fig 2C.1). la banda de absorción en 867 cm^{-1} y 702 cm^{-1} se debe a la meta sustitución al anillo aromático.

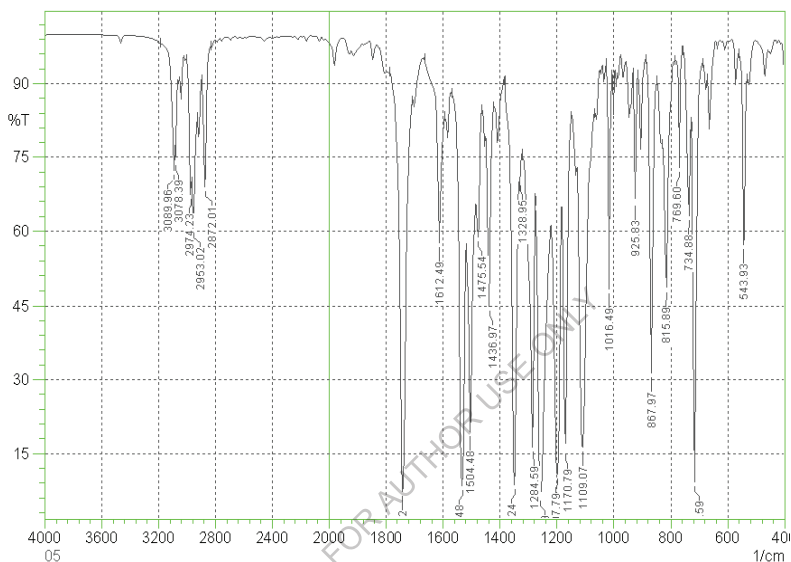


Fig 2C.1 FT-IR de 1, 1-bis (3- nitrobenzoiloxifenil) ciclopentano (II)

El espectro de RMN de 1H (Fig 2C.2) de (II) mostró singlete en 9,04; 9,02; doblete en 8,54; 8,52; doblete de doblete en 7,77; 7,75; 7,63 δ correspondiente a los protones aromáticos del anillo de fenilo unidos al grupo nitro y en 7,48; 7,28; 7,18; 7,16 δ para el protón aromático del anillo de fenilo con fracción de ciclopentilideno. Los picos de 2,36 y 1,80 δ corresponden al protón alifático de la fracción de ciclopentilideno.

El compuesto bis (ester-nitro) (II) en la hidrogenación catalítica (Pd/C) produjo 1, 1-bis (3-aminobenzoiloxifenilo) ciclopentano (III) (m-BABPC). La

estructura de bis (éster-amina) (III) fue confirmada por IR, RMN ^1H , RMN ^{13}C , espectros DEPT-135.

El espectro FT-IR de m-bis(éster-amina) (III) (**Fig 2C.3**) exhibió la banda de absorciones característica a 1728 cm^{-1} (C=O estiramiento). Se observaron bandas de absorción a 3440-3360 cm^{-1} (estiramiento N-H) y 1220, 1168 cm^{-1} (estiramiento C-O-C). La banda a 3010 cm^{-1} se debe al estiramiento C-H aromático y la banda a 2939 cm^{-1} se debe al estiramiento C-H alifático de la fracción de ciclopentano. La banda de absorción a 866 cm^{-1} y 748 cm^{-1} se debe a la meta sustitución al anillo aromático.

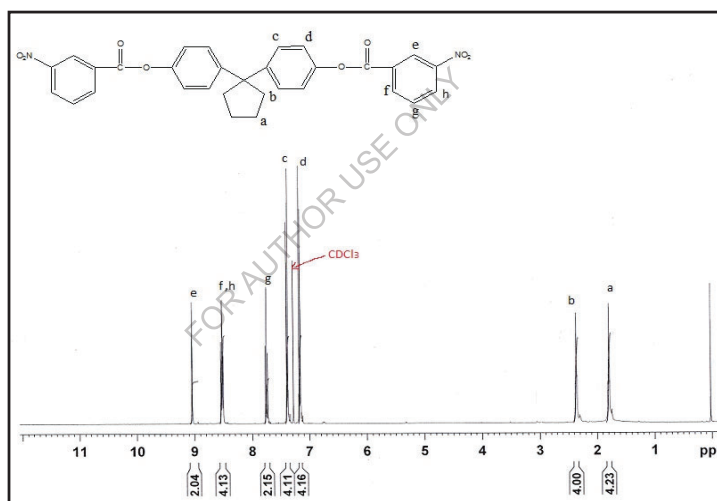


Fig 2C.2 RMN ^1H de 1, 1-bis (3- nitrobenzoyloxy)fenilo) ciclopentano (II)

El espectro de RMN de protones (**Fig 2C.4**) de (III) mostró señales de protones aromáticos a 7,59; 7,49; 7,24; 7,06; 6,86 δ como se esperaba con la integración y el patrón de división deseados. La señal del grupo amino apareció en 5.12 δ . Los picos de 2,30 y 1,68 δ corresponden a los protones de metileno de la fracción de ciclopentilideno.

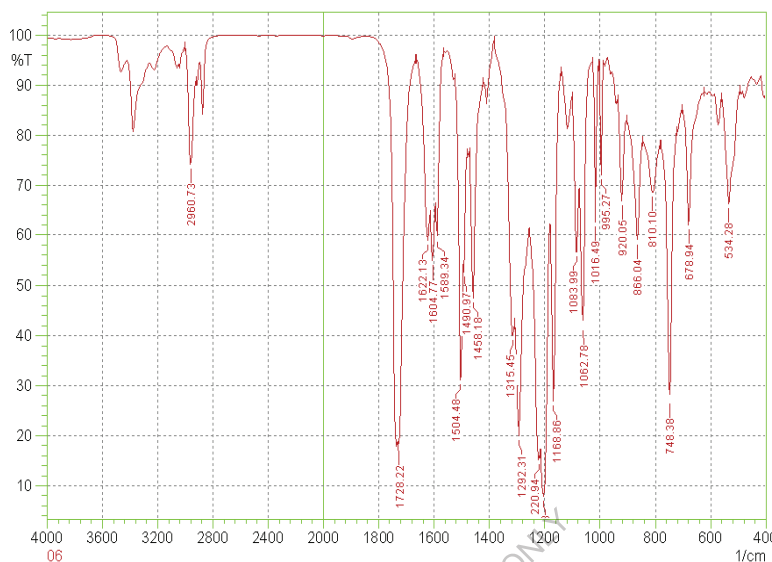


Fig 2C.3 Espectro FT-IR del ciclopentano (III) 1, 1-bis (3-aminobenzoyloxyfenilo)

El espectro de RMN del ^{13}C (Fig 2C.5) del (III) mostró catorce señales de RMN a 14 tipos de átomos de carbono diferentes. Las señales de RMN del carbono carbonilo aparecieron en 165,47 δ ; mientras que los carbonos terciarios mostraron señales en 152,61 (C-NH₂); 148,88, 146,08, 129,95 y 55,14 δ . Los carbonos CH aparecieron en 128,95, 127,99, 121,23, 119,64, 118,05, 115,31 δ , mientras que el carbono CH₂ dio señales de RMN en 38,65, y 22,82 δ confirmando la formación del compuesto amino.

El espectro DEPT-135 de bis (éster - amina) también confirma la estructura de (III), todos los carbonos cuaternarios estaban ausentes en el espectro y los picos de los carbonos CH aparecieron como lado positivo (señales positivas) en 129,34, 127,97, 121,47, 114,39 δ y el CH₂ apareció como lado negativo (señales negativas) en 38,65 y 22,82 δ . (Fig-2C.6)

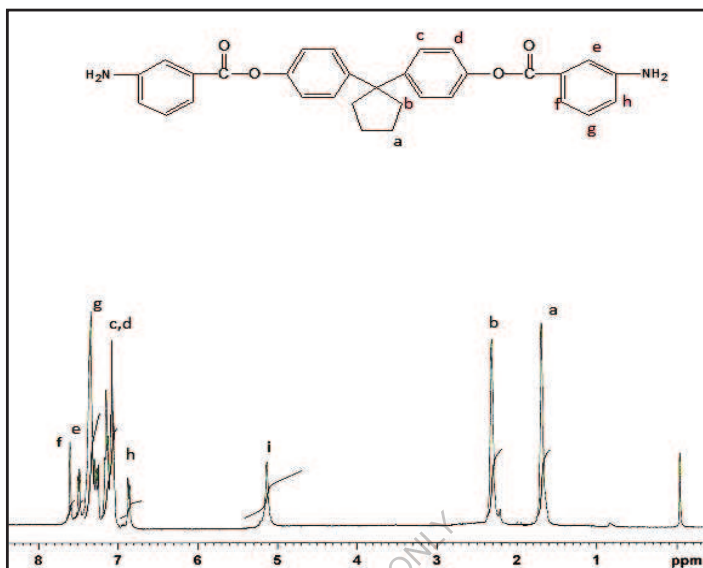


Fig 2C.4 RMN ^1H de 1, 1-bis (3-aminoziloifenilo) ciclopentano (III)

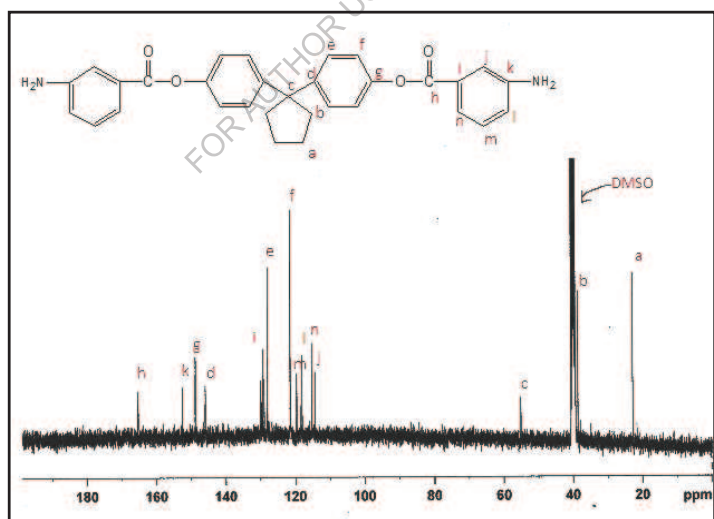


Fig 2C.5 ^{13}C RMN de 1, 1-bis (3-aminoziloifenilo) ciclopentano (III)

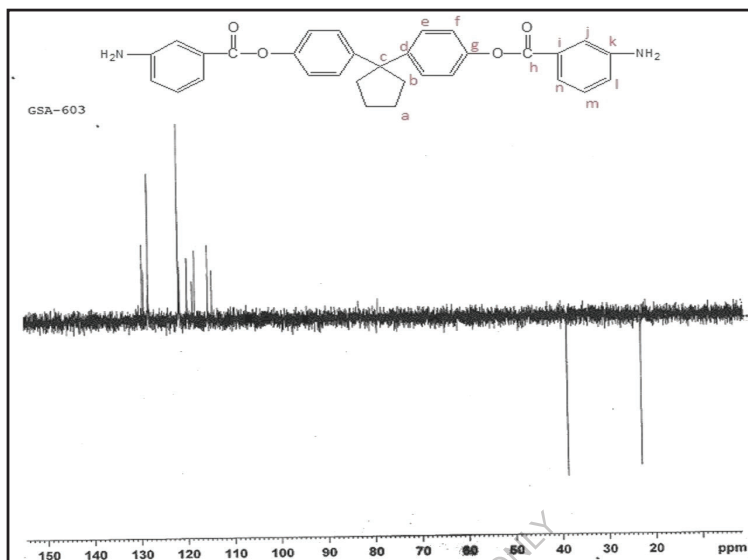


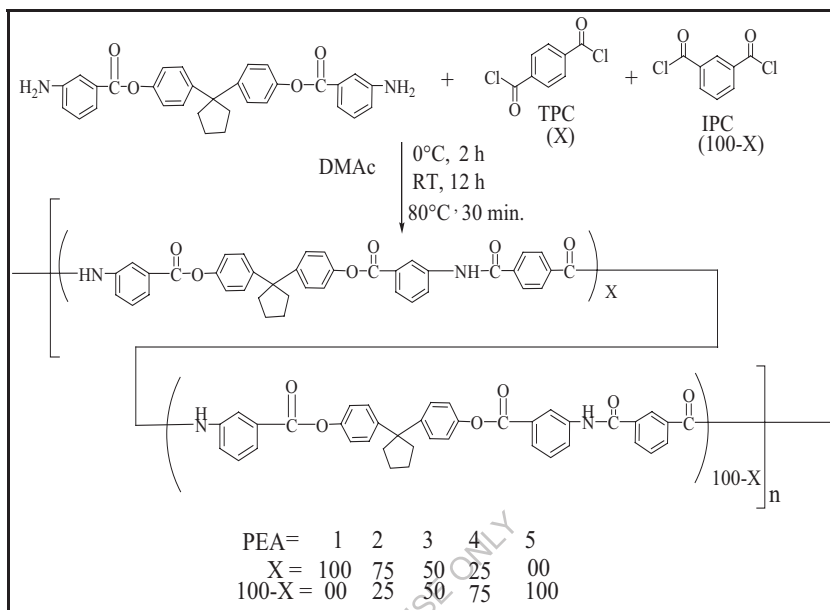
Fig 2C.6 DEPT-135 de 1, 1-bis(3-aminozoiloxifenilo) ciclopentano (III)

2C.2.2 Síntesis de poliéster-amidas a partir de 1, 1-bis(3-aminobenzoiloxifenilo) ciclopentano

Los poli(éster-amida) aromáticos se sintetizaron (Esquema 2C.2) por condensación de (m-BABPC), (III) con IPC y/o TPC en diferente proporción molar por polimerización de solución a baja temperatura en DMAc. La polimerización precedió suavemente dando solución viscosa. Los polímeros resultantes se precipitaron vertiendo las soluciones viscosas en metanol.

2C.2.3 Propiedades de la poli(éster-amida)

Los datos de Mol %, rendimiento y viscosidad de los poli(éster-amida) de (m-BABPC), (III) se presentan en la Tabla 2C.1. Todos los polímeros se obtuvieron en buenos rendimientos (98 a 100 %). Las viscosidades inherentes de los polímeros estaban en el rango de 0,30 a 0,46 dL/g; lo que indica la formación de polímeros de peso molecular de moderado a razonablemente alto.



Esquema 2C.2 Síntesis de Poli(éster-amida) (PEA-1 a PEA-5)

Cuadro 2C.1 Rendimiento y viscosidad de la poli(éster-amida)s^b

Polímero	Monómeros			Rendimiento	Viscosidad inherente dL/g ^a
	Diamine BABCP mol %	TPC mol %	IPC mol%		
PEA-1	100	100	0	100	0.46
PEA-2	100	75	25	99	0.32
PEA-3	100	50	50	98	0.36
PEA-4	100	25	75	99	0.33
PEA-5	100	0	100	100	0.30

^aLas viscosidades inherentes se midieron a una concentración del 0,5 % (W/V) en NMP a 30°C

^bLa polimerización se llevó a cabo con 1 mmol de m-BABPC (III) y 1 mmol de TPC y/o IPC.

Caracterización estructural

Las características estructurales de los poli (éster-amida) se caracterizaron por la espectroscopia FT-IR. El espectro infrarrojo del polímero PEA-1 mostró características de absorción a 3320 cm^{-1} (estiramiento N-H), 1502 cm^{-1} (flexión N-H), 1670 cm^{-1} (estiramiento amida C=O). La banda de absorción a 864 cm^{-1} y 748 cm^{-1} indica meta catenación (Fig 2C.7).

El polímero PEA-2 mostró bandas de absorción similares, que están ligeramente desplazadas hacia el lado de la frecuencia más baja, a saber, a 3343 (estiramiento N-H), 1502 (flexión N-H), 1650 cm^{-1} (estiramiento amida C=O). La banda de absorción a 862 cm^{-1} y 747 cm^{-1} indica meta catenación (Fig 2C.8).

El polímero PEA-5 mostró bandas de absorción similares, que están ligeramente desplazadas hacia el lado de la frecuencia más baja, a saber, en 3310 (estiramiento N-H), 1504 (flexión N-H), 1660 cm^{-1} (estiramiento amida C=O). La banda de absorción a 864 cm^{-1} y 750 cm^{-1} indica meta catenación (Fig 2C.9).

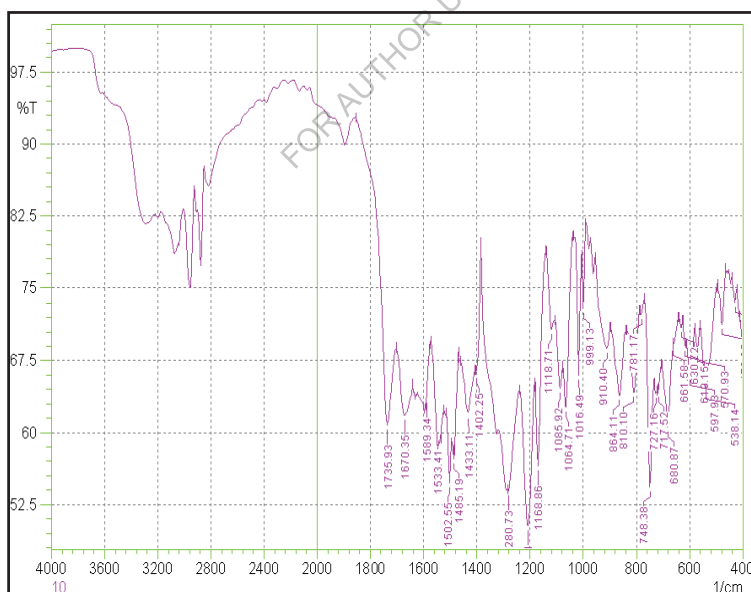


Fig 2C.7 Espectro FT-IR del PEA-1

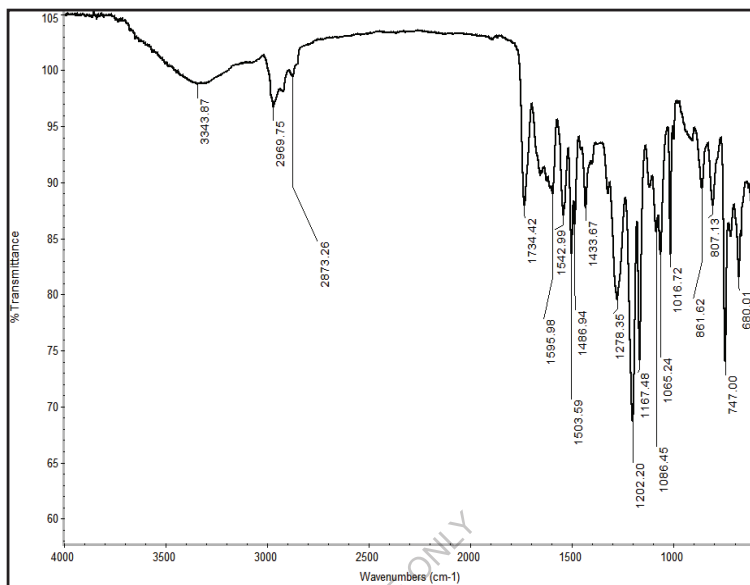


Fig 2C.8 Espectro FT-IR del PEA-2

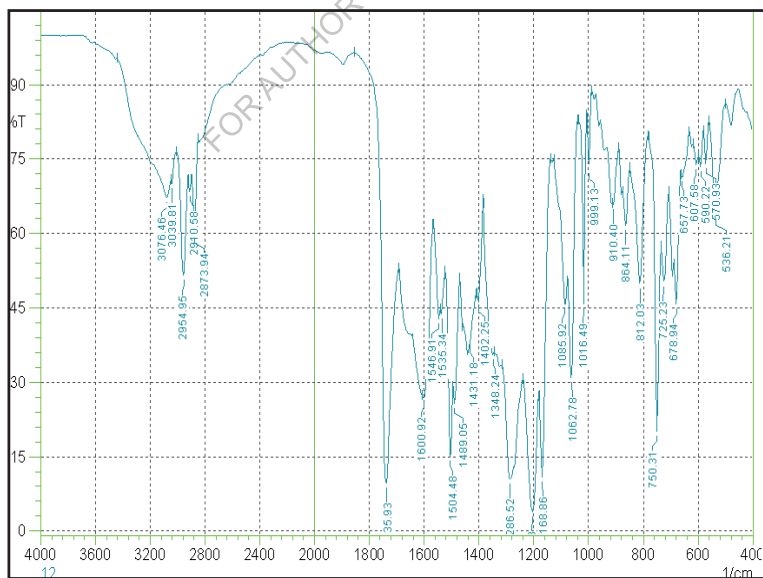


Fig 2C.9 Espectro FT-IR del PEA-5

ciclopentilideno de cardo, a la vinculación flexible del éster en la columna vertebral del polímero, a la meta catenación del nuevo monómero y a la copolimerización que dio lugar a la naturaleza amorfa de los polímeros.

Propiedades térmicas

El comportamiento térmico de los polímeros se evaluó por medio de la termogravimetría y la calorimetría de exploración diferencial.

La **tabla 2C.3** incorpora los datos térmicos como la temperatura de transición vítrea (T_g), la temperatura de descomposición inicial (T_i), la temperatura de pérdida de peso (T_d) del 10 % de peso y el peso residual a 900°C

Tabla 2C.3 Propiedades térmicas de la Poli(éster-amida)

Polímero	Comportamiento térmico			
	T_i °C	T_d °C	Peso residual a 900°C	T_g °C
PEA-1	245	425	44	222
PEA-2	205	355	35	214
PEA-3	215	315	40	202
PEA-4	205	375	47	200
PEA-5	215	365	35	196

^bTemperatura en la que el inicio de la descomposición fue registrado por TG a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

T_g - Temperatura de transición vítrea determinada en el segundo calentamiento por DSC a una tasa de calentamiento de 10°C/min

T_d - Temperatura de descomposición del 10%

T_i - Temperatura de descomposición inicial.

La estabilidad térmica de las poliamidas se estudió mediante análisis termogravimétrico (**Fig 2C.10**) a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en la atmósfera de nitrógeno. La temperatura de descomposición inicial (T_i), la temperatura a la que se pierde el 10 % del peso (T_d) y el rendimiento de los caracteres a 900°C se determinaron a partir de los termogramas originales. Los

valores de T_i y T_d oscilan entre 205°C a 245°C y 315°C a 425°C respectivamente. El porcentaje de pérdida de peso residual a 900°C estaba en el rango de 35 a 47%. El efecto de la meta y para catenación fue claramente visible a lo largo de la serie de polímeros a medida que la composición del TPC aumenta la estabilidad aumenta.

Las curvas DSC mostradas en la **Fig 2C.11** representan la T_g de poliamidas sintetizadas a partir de la nueva diamina m-BABPC. Las temperaturas de transición vítrea de estas poliamidas están en el rango de 196°C a 222°C.

Las temperaturas de transición vítrea (T_g) de los polímeros PEA-1, mostraron un valor más alto de 222°C al derivarse del cloruro de tereftaloilo (TPC) que tiene para catenación y que se atribuye a formar una cadena rígida, pero el polímero PEA-5 indicó valores de T_g relativamente más bajos debido a la meta catenación del cloruro de isoftaloilo (IPC). Los polímeros mostraron T_g en el rango de 196-222°C. Esta disminución del valor de T_g puede explicarse por el uso de un nuevo monómero que contiene meta catenación, enlace de éster así como una fracción de cardo de ciclopentilideno que perturba la regularidad de la cadena y el empaquetamiento estrecho.

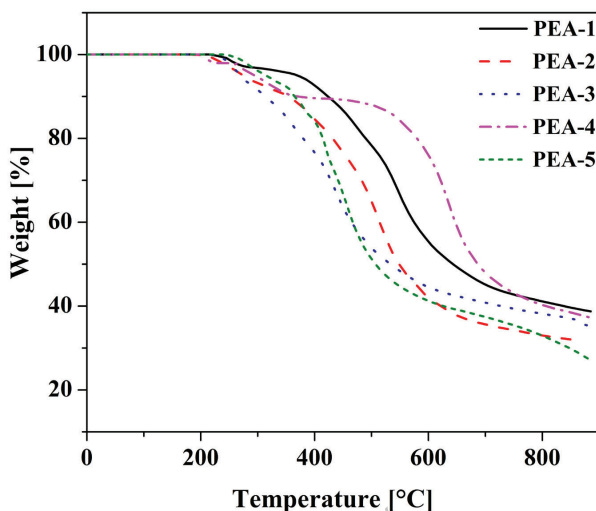


Fig 2C.10 TGA de PEA-1 a PEA-5 de Poli(ester-amida)

Estudios de XRD

Todas las poli(ester-amidas) se caracterizaron estructuralmente mediante estudios de difracción de rayos X de gran ángulo (WAXD) (Fig 2C.12). Se observa que todos los polímeros exhiben una naturaleza de semicristalina a amorfa. Además, pueden atribuirse más mejoras en la naturaleza amorfa del polímero PEA-3 debido a la colocación aleatoria de monómeros, causada por la combinación de dos monómeros (TPC e IPC) en la copolimerización con el nuevo monómero que contiene metaenlace, que reduce la disposición ordenada de las cadenas de polímeros, lo que da lugar a una reducción de la cristalinidad y conduce a la naturaleza amorfa. Este comportamiento se apoya en la solubilidad, en la que el PEA-3 es soluble en todos los disolventes polares apróticos y los polímeros restantes son escasamente solubles en DMF, DMAc, DMSO, etc.

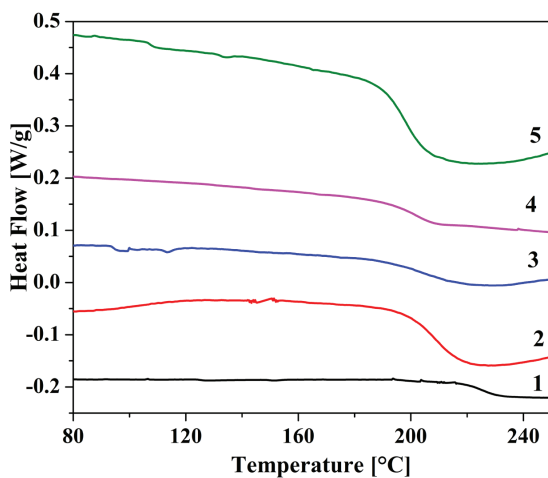


Fig 2C.11 DSC de Poli(ester-amida) PEA-1 a PEA-5

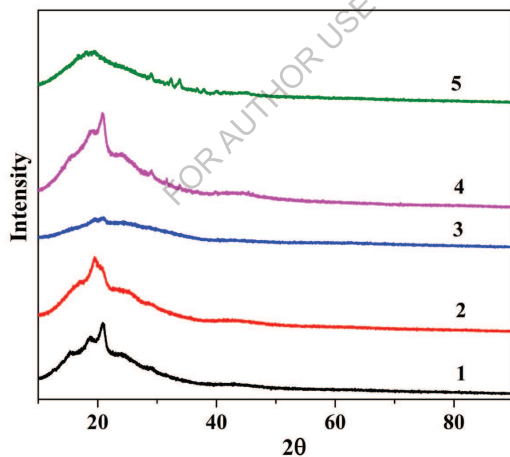


Fig 2C.12 DRX de Poli (ester-amida) PEA-1 a PEA-5

2C. 3 Resumen y conclusiones

- El nuevo monómero 1, 1-bis (3-aminobenzoiloxifenil) ciclopentano (m-BABPC), fue sintetizado y caracterizado mediante técnicas de constante física, IR, RMN y espectro de masas.
- Utilizando la solución de polimerización a baja temperatura novedosa bis (éster - amina); el m-BABPC fue polimerizado con IPC y/o TPC en diferente proporción molar en el disolvente DMAc.
- Los valores de viscosidad inherente estaban en el rango de 0,25 a 0,46 dL/g, lo que indica la acumulación de pesos moleculares moderadamente altos.
- La solubilidad de la poli (éster-amida) fue probada en diferentes disolventes. Todos los polímeros eran solubles en solventes polares apóticos como el NMP y la piridina. Estos polímeros también se disolvieron parcialmente en DMF, DMAc y DMSO. Los polímeros tenían una solubilidad moderada debido a la disposición aleatoria y no ordenada y a su naturaleza menos cristalina (es decir, más amorfa). Así pues, la mejor solubilidad de estos polímeros (éster-amida), como se esperaba, puede atribuirse a la introducción de la fracción de ciclopentilideno de cardo, la vinculación flexible del éster en la columna vertebral del polímero, la estructura del cigüeñal del nuevo monómero y la copolimerización que dio lugar a la naturaleza semicristalina a amorfa del polímero.
- La temperatura de transición vítrea de la poli (éster-amida) estaba en el rango de 196 -222°C.
- La estabilidad térmica de la poli(éster-amida) se evaluó mediante análisis termogravimétrico dinámico bajo atmósfera de nitrógeno, y todos los polímeros mostraron una pérdida de peso del 10% entre 315°C y 425°C. Esta alta estabilidad térmica es característica de los poli(éster-amida)s aromáticos.
- El patrón de difracción de rayos X de los polímeros sugirió que la introducción del grupo ciclopentilideno colgante y la vinculación y copolimerización de

ésteres (que incluye TPC, IPC; catenación para-para y meta-meta) puede haber interrumpido la regularidad y el empaquetamiento de la cadena, lo que ha dado lugar a una naturaleza amorfa. La observación anterior también apoya las propiedades de solubilidad de los polímeros investigados.

FOR AUTHOR USE ONLY

Capítulo 2D

Síntesis y caracterizaciones de Poli(éter-amida) basadas en los monómeros del diafragma

FOR AUTHOR USE ONLY

Las poliamidas aromáticas atraen mucha atención por su resistencia química y térmica, así como por su gran fuerza y su alto módulo en forma de fibra. Sin embargo, estos materiales sufren una procesabilidad muy pobre debido a su solubilidad inadecuada, a las temperaturas de transición vítrea tremendamente altas y a la infusibilidad causada por la alta cristalinidad y rigidez de las columnas vertebrales de los polímeros y que hacen que sean muy difíciles de procesar por métodos de revestimiento por centrifugado o termoformado [202,203]. Se ha hecho un gran esfuerzo para producir polímeros aromáticos estructuralmente modificados que han mejorado la solubilidad y la procesabilidad con la retención de su alta estabilidad térmica. Se sabe que la solubilidad de los polímeros aumenta con frecuencia cuando los enlaces flexibles como [-O-, -CH₂-, -SO₂-, -C(CF₃)₂-], los grupos colgantes voluminosos (como el t-butilo, el adamantilo y el naftilo), los grandes grupos colgantes o los constituyentes polares como los segmentos heterocíclicos se integran en la columna vertebral del polímero, lo que altera la cristalinidad y las interacciones intermoleculares [204-206]. Si se elige cuidadosamente el cardo o la fracción colgante, es posible aumentar la solubilidad sin afectar en mayor medida a las propiedades mecánicas y térmicas [207-215]. En el estudio de la literatura observamos que la síntesis de diferentes poliamidas que contienen mociones colgantes o cardos como el ciclohexilideno, el t-butilo, el naftilo, así como la inserción de enlaces flexibles como el O-, -CH₂-, -SO₂-, -C(CF₃)₂- en la cadena principal con una mayor solubilidad y propiedades térmicas [216-239].

En este artículo se informa de la síntesis y caracterización de seis nuevas poliamidas SPA-1 a SPA-6 que contienen moieties de ciclopentilideno en la cadena principal a partir de la reacción de policondensación fosforilativa de Yamazaki de 1,1-bis[4-(4-carboximetileno fenoxi) fenil]ciclopentano (BCMPP) y 4,4'-diamino difenil éter (SPA-1); 4,4'-diamino difenil metano (SPA-2); 4,4'-diamino difenil sulfona (SPA-4); 1,4-fenilenodiamina (SPA-3); 1,1-bis(4(4'

aminofenoxi)fenil)ciclopentano (SPA-5) y 1,3-bis(4-amino fenoxi)benceno (SPA-6) utilizando N-metil-2-pirrolidona (NMP), trifenilfosfito y piridina como agentes condensadores. Estos polímeros tienen un anillo de ciclopentilideno como fracción de cardo y enlaces flexibles -O-, -CH₂- en la cadena principal para mejorar la solubilidad en los disolventes orgánicos sin sacrificar mucho la estabilidad térmica. Por lo tanto, la síntesis de poliamidas solubles y procesables ha sido un gran interés de investigación. Es muy deseable que estos polímeros sean solubles en algunos solventes orgánicos específicos para facilitar su procesamiento, sin embargo, deben conservar la resistencia a los solventes comunes durante su uso. Hemos informado de la serie de nuevas poli(éter-amidas) de diafragma recién sintetizado.

2D. 1 Experimental

2D. 1.1 Materiales

- Todos los reactivos como la 4, 4'-Oxidianilina; la 4, 4'-metilendianilina; la 4, 4'-Sulfonil dianilina, el fosfato de trifenilo se compraron a Sigma Aldrich y se utilizaron tal como se recibieron.
- La p-fenilamina diamina fue purificada por recristalización en etanol.
- Los monómeros 1, 3-bis(4-aminofenoxi)benceno (BAPB) y 1, 1'-bis(4(4-aminofenoxi)fenil)ciclopentano (BAPC) se recristalizaron a partir del etanol.
- El 4-fluoronitrobenzoceno se compró a Spectrochem y se utilizó tal como se recibió.
- N, N'-dimetilformamida (DMF) reflujo sobre P₂O₅, decantado y purificado por destilación al vacío. El azufre disponible en el mercado también fue purificado por reflujo con óxido de calcio durante 30 minutos y reprecipitado con HCl 1:1.

2D. 1.2 Síntesis del monómero Dieter-Diacid

2D. 1.2.1 Síntesis de 1, 1-bis(4-hidroxi-fenil) ciclopentano (I)

El bisfenol (I) se sintetizó según el procedimiento indicado en el capítulo 2C.1.2.2

2D. 1.2.2 Síntesis de 1, 1-bis [4-(4-acetil-fenoxi) fenil]ciclopentano(II)

En un matraz de fondo redondo de tres cuellos de 500 mL equipado con tubo protector de cloruro de calcio, vaina, entrada de gas N₂ y agitador magnético, se colocaron 12,7 g de bisfenol (I) (0,05 mol) y 13,814 g de 4-fluoroacetofenona (0,1 mol) en 125 mL de N,N-dimetil acetamida (DMAc), y luego se añadieron 13,821 g de K₂CO₃ anhidro. La mezcla de reacción resultante se reflujo durante 12 h, luego se dejó enfriar a temperatura ambiente y se añadió agua para precipitar el producto. El producto se aisló por filtración, se lavó con agua y finalmente se secó al vacío. El producto crudo se purificó mediante la recristalización del metanol.

Rendimiento: 21,7 g (88,97%)

M.P.: 90-92°C.

IR: 2972, 2868, 1985, 1591, 1497, 1452, 1355, 1321, 1243, 1169, 1159, 1107, 1012, 957, 880, 848, 828, 768, 712 cm⁻¹

2D.1.2.3 Síntesis de 1, 1-bis[4-(4-tioacetomorfolido fenoxi)fenil] ciclopentano (III)

En un matraz de fondo redondo de 100 mL equipado con condensador de reflujo y agitador magnético se colocaron 9,8 g (0,02 mol) de diketona (II); 1,84 g (0,06 mol) de azufre y 5,227 g (0,06 mol) de morfolina (5,2 mL). La mezcla de reacción resultante se agitó inicialmente bajo reflujo suave hasta que la evolución del sulfuro de hidrógeno amainó y más vigorosamente a 140°C durante 14 h. Se dejó enfriar la mezcla de reacción y luego se añadió etanol de 90 mL para obtener un producto de color tostado que se filtró, se lavó con el exceso de etanol y se secó.

Rendimiento: 11,0 g (79,47 %)

P.M.: 90°C.

IR: 2930, 2861, 1684, 1494, 1453, 1240, 1169, 1160, 1029, 1013, 957, 879, 868, 849, 839 cm⁻¹.

2D.1.2.4 Síntesis de 1, 1-bis[4-(4-carboxy methylene phenoxy) phenyl] ciclopentano (BCMPP) (IV)

En un matraz de fondo redondo de 500 mL equipado con condensador de reflujo, se colocaron agitadores magnéticos 10,38 g (0,015 mol) de (III) y 200 mL de solución etanólica al 10% de NaOH, la mezcla de reacción se mantuvo para el reflujo bajo agitación durante 14 h. Luego se destiló la mayor parte del etanol a presión reducida. Al producto residual se le añadieron 200 mL de agua caliente y se filtró. El filtrado fue acidificado por 1:1 HCl. El producto precipitado se filtró, se lavó a fondo con agua caliente y se secó. Luego el producto se disolvió en una solución de bicarbonato de sodio y se reprecipitó a partir de 1:1 HCl. El producto filtrado y lavado a fondo con agua, se secó al vacío.

Rendimiento: 7,0 g (89,39%)

M.P.: 110-114°C.

IR: 3500-3260, 2959, 2873, 1707, 1593, 1500, 1408, 1240, 1170, 878, 826, 540 cm⁻¹.

¹H NMR (DMSO, δ): 7.27-6.83 δ (m, 16H), 3.5 δ (s, 4H), 2.23δ (4H), 1.62 δ (4H).

¹³C NMR (DMSO, δ): 173,156,154,143,131,129,128,119,117,54,40,38,22 δ.

2D. 1.3 Síntesis de poli(éter-amida) a partir de 1, 1-bis[4-(4-carboxy methylene phenoxy) phenyl] cyclopentane

En un matraz de fondo redondo de tres cuellos de 100 mL equipado con condensador de reflujo, agitador magnético, tubo protector de cloruro de calcio y entrada de gas nitrógeno se colocaron 0,522 g (1mmol) 1,1-bis [4-(4-carboxy methylene phenoxy) phenyl] cyclopentane (BCMPP); (IV), 0.200 g (1 mmol) de éter de 4,4'-diaminodifenilo (AOD), 0,115 g de cloruro de litio [5 wt % basado en la mezcla de disolvente N-metilpirrolidona (NMP) y piridina] y 0,744 g (0,63 mL, 2,4 mmol) de fosfito de trifenilo (TPP), 0,5 mL de piridina y 2 mL de NMP. La mezcla se agitó bien y la temperatura se elevó lentamente a 100°C durante un

período de 30 min. La mezcla de reacción se calentó a 100°C durante 3h bajo el nitrógeno. Después de enfriarse, la solución viscosa de polímero resultante se vertió en 200 mL de metanol, que se agitó rápidamente. El polímero precipitado (SPA-1) se filtró, se lavó con metanol y se secó. El polímero se purificó disolviéndolo en N, N-dimetilacetamida (DMAc) y reprecipitándolo en metanol. Se filtró, se lavó con metanol y se secó al vacío a 100°C durante 6 h. El rendimiento fue del 100% y la viscosidad inherente del polímero en la DMAc fue de 0,20 dL/g.

Las poliamidas SPA-2 a SPA-6 se produjeron con diversos diamantes por un procedimiento similar.

Espectro IR

SPA-1: 3269, 3194, 3035, 2954, 2916, 2873, 1658, 1532, 1490, 1235, 1170, 1014, 875, 831, 756, 692, 557 cm⁻¹

SPA-4: 3290, 3005, 2953, 2840, 1674, 1591, 1400, 1309, 1250, 1149, 1107, 875, 835, 758, 690, 553 cm⁻¹

SPA-5: 3309, 2980, 2919, 2865, 1669, 1601, 1543, 1405, 1300, 1183, 1013, 962, 875, 796, 692, 668 cm⁻¹

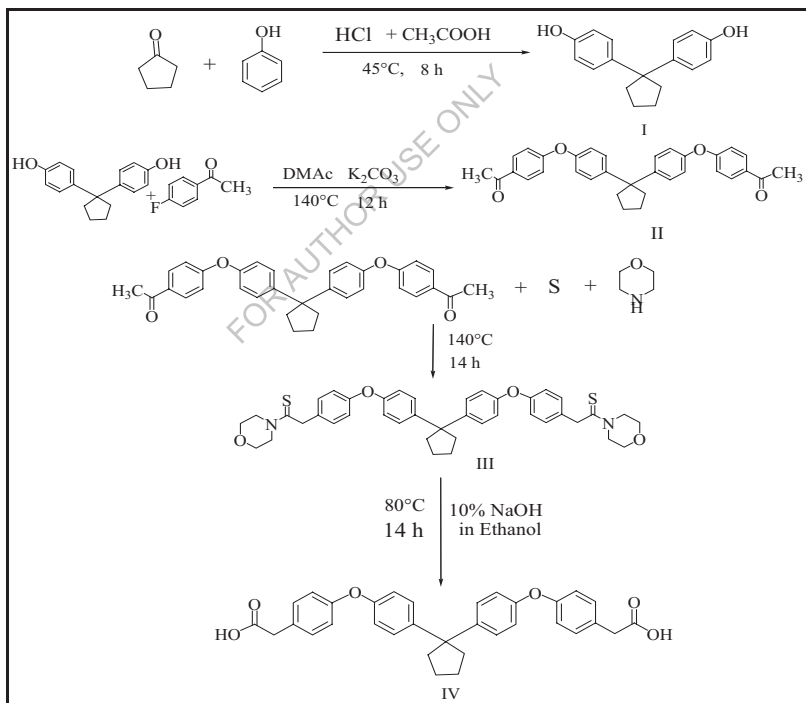
2D.2 Resultados y discusión

El objetivo principal de este estudio se centró en mejorar la solubilidad de las nuevas poliamidas mediante el diseño y la síntesis de un nuevo monómero de diafragma. Así pues, para la preparación de un diácido flexible con enlace de metileno incorporado, fracción de cardo y grupo de éter, se realizó una reacción Willigerodt-Kindler. Por consiguiente, en el presente trabajo se han sintetizado diácidos que contienen una fracción de ciclopentilideno, a saber, 1, 1-bis[4-(4-carboxy methylene phenoxy) phenyl] ciclopentano (IV), y se han utilizado como elementos básicos para la preparación de poli(éter-amida).

2D.2.1 Síntesis de 1, 1-bis [4-(4-carboxy methylene phenoxy) phenyl] ciclopentano

El nuevo ácido dicarboxílico, 1, 1-bis[4-(4-carboxy methylene phenoxy) phenyl] cyclopentane (IV) fue preparado a partir de fenol y ciclopentanona en varios pasos.(Esquema. 2D.1)

El ciclopentano (I) 1, 1-bis(4-hidroxifenil) se preparó haciendo reaccionar el fenol con la ciclopentanona en presencia de un catalizador ácido. El 1, 1-bis[4-(4-acetil fenoxi)fenil] ciclopentano (II) se obtuvo mediante la reacción del (I) con la 4- fluoroacetofenona y el carbonato de potasio en DMAc. La estructura del (II) fue confirmada por espectroscopia infrarroja.



Esquema 2D.1 Síntesis de 1, 1-bis [4-(4-carboxy methylene phenoxy) phenyl] ciclopentano (IV)

El espectro infrarrojo del II (Fig. 2D.1) mostró bandas de absorción medianamente fuertes a 2972 y 2868 cm^{-1} que mostraban la presencia de estiramientos alifáticos C-H correspondientes a la vibración en fase y fuera de fase de los grupos de anillo de ciclopentano y metileno. El IR también muestra absorción para el estiramiento aromático C-H cerca de 3030 cm^{-1} . El espectro también muestra absorción cerca de 1497 debido a la vibración de flexión C-H. La absorción a 1685 cm^{-1} de la adsorción por estiramiento del carbonilo (C=O) indica una fracción de acetyl carbonilo.

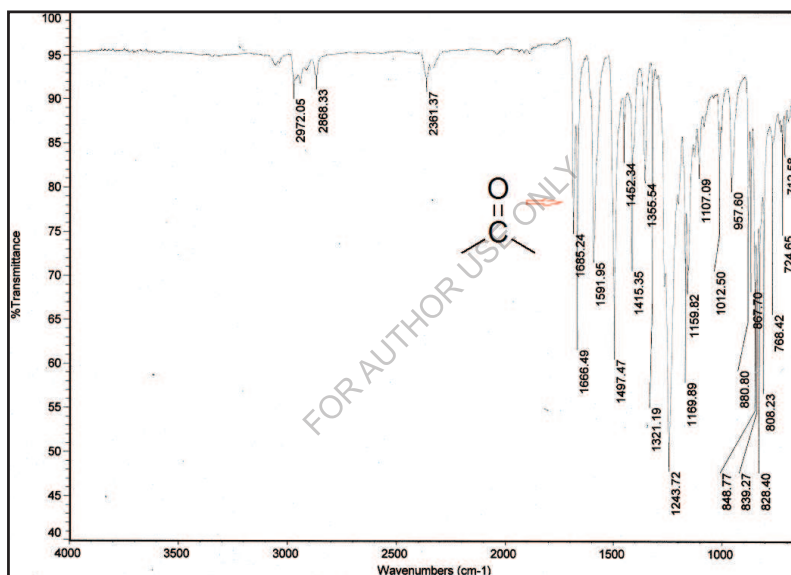


Fig 2D.1 Espectro FT-IR de 1, 1-bis [4-(4-acetyl-fenoxi) fenil] ciclopentano (II)

El 1, 1-bis[4-(4-carboxy methylene phenoxy) phenyl]cyclopentane (IV) se obtuvo mediante la reacción de Conrad Willgerodt con la variación de Kindler.

La formación del derivado intermedio del tiomorfolido (III) fue confirmada por la espectroscopia infrarroja. El espectro infrarrojo del III (Fig. 2D.2) mostró bandas de absorción medianamente fuertes a 2930 y 2861 cm^{-1} , debido a la presencia de estiramiento alifático C-H correspondiente a la vibración en fase y

fuera de fase de la unidad de ciclopentano y el grupo metileno. El espectro también muestra una absorción cercana a los 1497 cm⁻¹ debido a la vibración de flexión C-H. La aparición de la absorción a 1240 cm⁻¹ (C=S) confirma la formación de tiomorfolido.

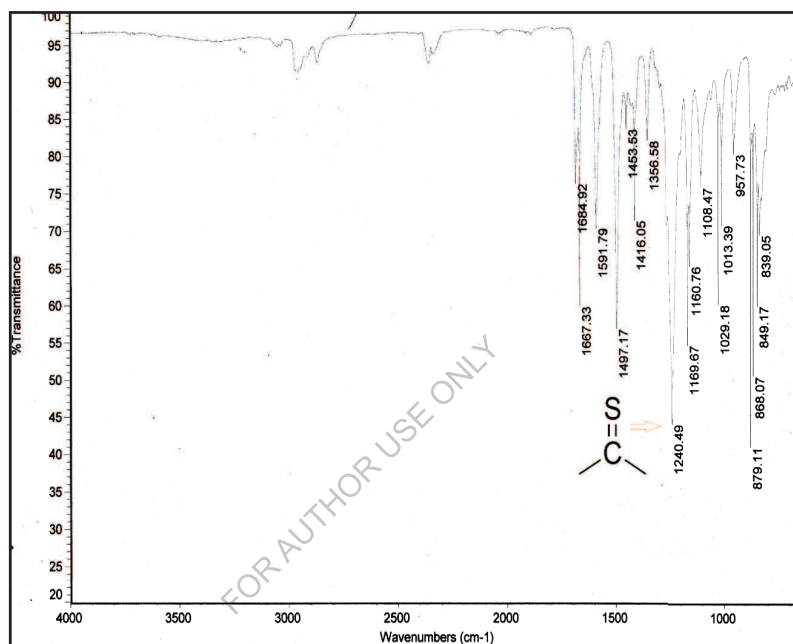


Fig 2D.2 Espectro FT-IR de 1, 1-bis [4- (4- tioacetomorfolido fenoxi) fenil] ciclopentano (III)

El derivado del tiomorfolide en hidrólisis alcalina produjo el ciclopentano (IV) 1, 1-bis[4-(4-carboxy methylene phenoxy) phenyl]. La estructura del IV fue confirmada por IR, RMN (¹H y ¹³C) y espectrometría de masas.

El espectro infrarrojo de la IV (Fig 2D.3) mostró bandas de absorción a 3500-3260 cm⁻¹ (-OH estiramiento) y 1707 cm⁻¹ (C=O) indicando la presencia de grupo carboxilo. El espectro infrarrojo también mostró las bandas de absorción a

2959 y 2873 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de estiramiento dentro y fuera del plano del (-CH₂-) del grupo metileno y la unidad ciclopentano.

El espectro de RMN de protones (Fig. 2D.4) de la IV mostró el singlete de RMN en 3.50 δ correspondiente al grupo de metileno (2H) de -CH₂COOH. Las señales en el rango de 7,27 a 6,83 δ de (16H) se atribuyen a los protones aromáticos de los anillos de fenileno mientras que las señales en 2,23 y 1,61 δ se asignan al protón ciclopentano.

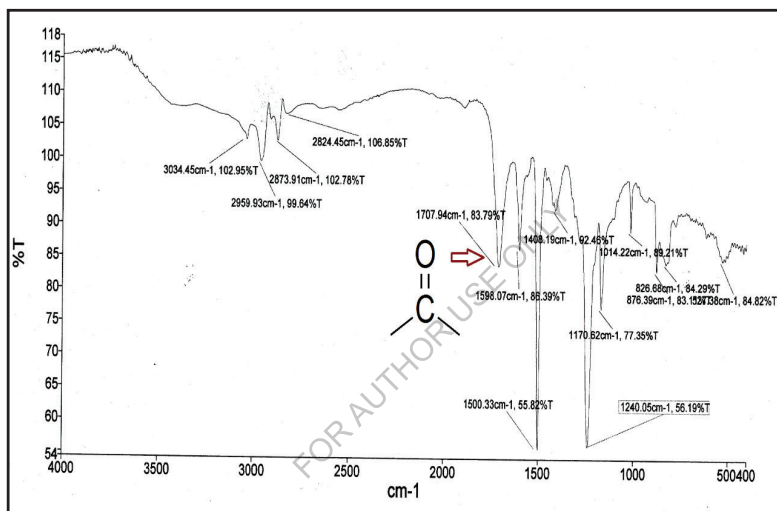


Fig. 2D.3 Espectro FT-IR de 1, 1-bis [4-(4-carboxy methylene phenoxy) phenyl] ciclopentano (IV)

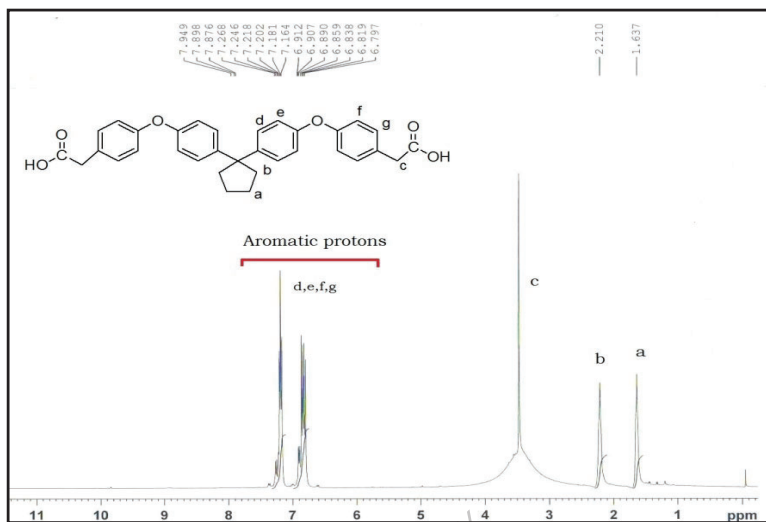


Fig 2D.4 RMN ^1H de 1, 1-bis [4-(4-carboxy metileno fenoxi) fenil] ciclopentano (BCMPP) (IV)

^{13}C Espectro de RMN (Fig. 2D.5) de (V) mostró trece señales de RMN correspondientes a trece tipos de carbonos diferentes de los cuales el carbono carbonilo apareció en 173,24 δ para (C=O); mientras que los carbonos terciarios mostraron señales en 156,01; 154,80, 143,74, 128,57 y 54,88 δ . Los carbonos CH aparecieron en 131,79, 129,79, 118,30 y 117,22 δ , mientras que el carbono CH_2 dio señales de RMN en 40,53, 38,76 y 22,86 δ confirma la formación del monómero del diácido (V).

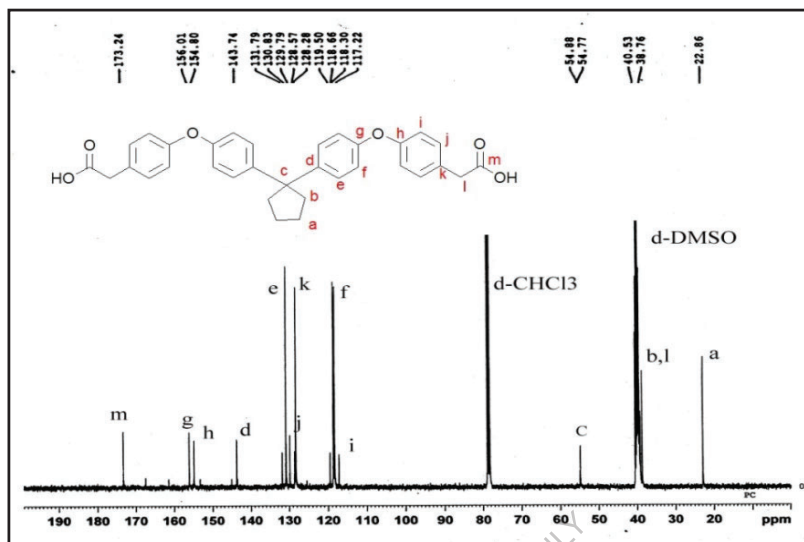


Fig 2D.5 ^{13}C RMN de 1, 1-bis [4-(4-carboxy methylene phenoxy) phenyl] ciclopentano (BCMPP) (IV)

El espectro de DEPT (Fig 2D.6) de (IV) también confirma el monómero dieléctrico en el que todos los carbonos cuaternarios están ausentes en el espectro y los picos de los carbonos CH son los lados superiores en 131,80, 128,58, 119,52, 118,65, 118,30 δ y el CH₂ apareció en el lado inferior en 40,52, 38,74, 22,85 δ .

El espectro de masa de (Fig 2D.7) (IV) mostró un pico de iones moleculares en m/e 521 correspondiente al peso molecular de BAMPC.

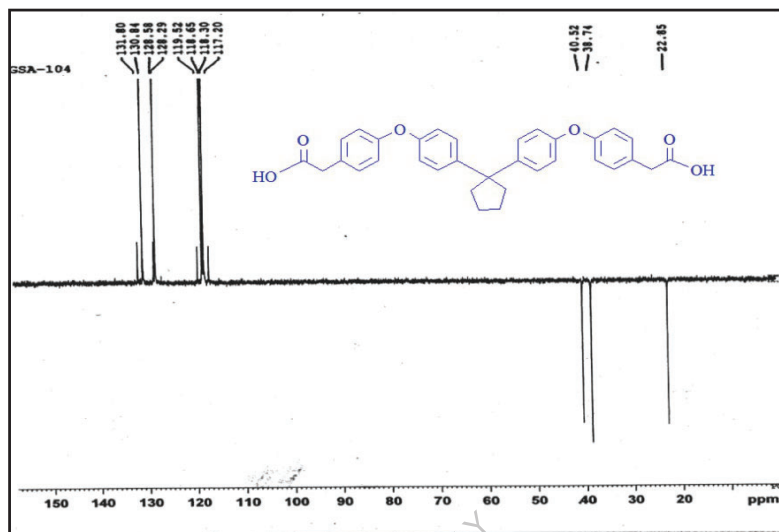


Fig 2D.6 DEPT de 1, 1-bis [4-(4-carboxy methylene phenoxy) phenyl] ciclopentano (BCMPP) (IV)

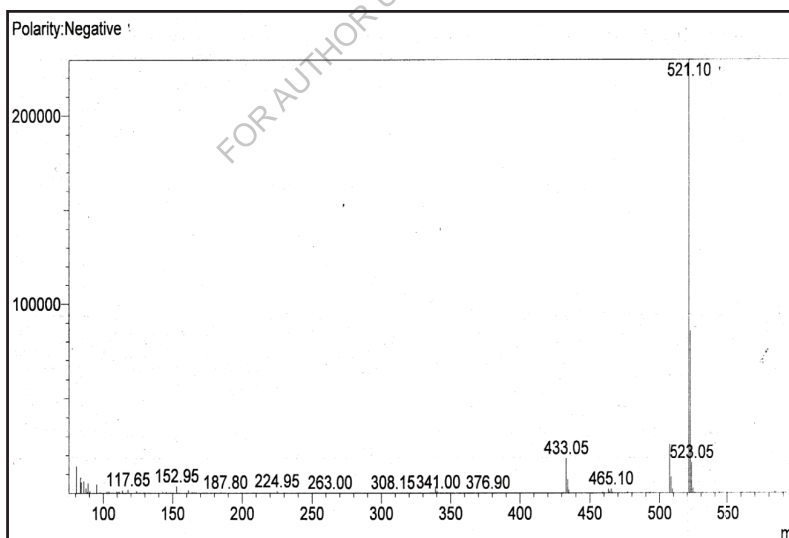
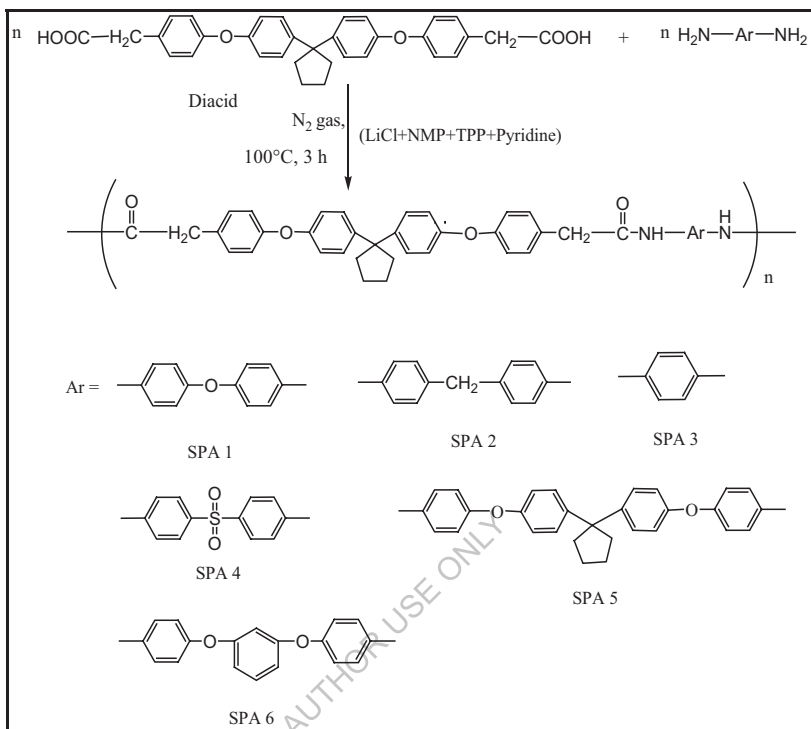


Fig 2D.7 Espectro de masas de 1, 1-bis [4-(4-carboxy methylene phenoxy) phenyl] ciclopentano (BCMPP) (IV)

2D.2.2 Síntesis de poli (éter-amida)

Las poli(éter-amida) fueron producidas por el método de fosforilación de Yamazaki[128]. Se prepararon series de poli(éter-amida)s a partir de las cantidades estequiométricas de 1, 1-bis[4-(4-carboximetileno fenoxi)fenil]ciclopentano (IV) y numerosas diaminas aromáticas por el método de policondensación directa (Esquema. 2D.2). Como agente de condensación se utilizó trifenilfosfito, en el que en la mezcla de NMP y piridina (4,1 en volumen) que contenía un 8 % en peso de cloruro de litio anhidro se empleó como disolvente. La polimerización se llevó a cabo a 100°C durante 3 h. A continuación se muestran las diferentes diaminas aromáticas utilizadas. La polimerización se llevó a cabo sin problemas dando una solución altamente viscosa. Los polímeros resultantes se precipitaron vertiendo las soluciones viscosas en metanol.

FOR AUTHOR USE ONLY



Esquema 2D.2 Síntesis de Poli(éter-amida)

El rendimiento y la viscosidad de las poliamidas sintetizadas a partir de 1, 1-bis[4-(4-carboxy methylene phenoxy) phenyl] ciclopentano (IV) se presentan en el cuadro 2D.1. Todos los polímeros se obtuvieron en los buenos rendimientos (96 a 100 %) como materiales fibrosos de color amarillo pálido a blanco. Las viscosidades inherentes de estos polímeros estaban en el rango de 0,20 a 0,40 dL/g; esto indica la formación de un peso molecular moderado a alto de los polímeros. La polimerización se llevó a cabo con 1 mmol de diamina y 1 mmol de ácido (BCMPP) (IV).

Tabla 2D.1 Rendimiento y Viscosidad de la Poli(éter-amida)

Polímero	Monómeros		Rendimiento %	Viscosidad inherente dL/g ^a
	Novedoso Diacid	Diamine		
SPA-1	BCMPP	AOD	100	0.20
SPA-2	BCMPP	MDA	99	0.28
SPA-3	BCMPP	p-PDA	100	0.40
SPA-4	BCMPP	SDA	97	0.35
SPA-5	BCMPP	BAPC	96	0.24
SPA-6	BCMPP	BAPB	96	0.21

^aLas viscosidades inherentes se midieron a una concentración del 0,5% (W/V) en DMF a 30°C.

Las poliamidas se caracterizaron por la espectroscopia de infrarrojos. La poliamida SPA-1 (**Fig 2D.8**) mostró una banda de absorción a 3269 cm⁻¹ (estiramiento del -NH), una banda afilada a 1495 cm⁻¹ (característica de la flexión del -NH) y una banda de absorción a 1658 cm⁻¹ (debido a >C=O en el grupo de la amida). Se observaron la banda de absorción a 3035 cm⁻¹ característica para el estiramiento del -CH aromático; y la banda de absorción a 2954 cm⁻¹ correspondiente a la vinculación del metileno alifático (estiramiento del -CH). La desaparición de las bandas de absorción a 3500 y 3340 cm⁻¹ indicó que todos los grupos de ácidos y aminas reaccionaron completamente para producir poliamida.

De manera similar, la Poliamida SPA-4 (**Fig 2D.9**) mostró una banda de absorción a 3290 cm⁻¹ (estiramiento del -NH), una banda afilada a 1500 cm⁻¹ (característica de la flexión del -NH) y una banda de absorción a 1674 cm⁻¹ (debido a C=O en el grupo de la amida). Se observaron la banda de absorción a 3035 cm⁻¹, característica del estiramiento del -CH aromático; y la banda de absorción a 2953 cm⁻¹ correspondiente a la unión alifática (estiramiento del -CH) de metileno. La

desaparición de las bandas de absorción a 3500 y 3340 cm^{-1} indicó que todos los grupos de ácidos y aminas reaccionaron completamente para producir poliamida.

La Poliamida SPA-5 (**Fig 2D.10**) mostró una banda de absorción a 3309 cm^{-1} (estiramiento del $-\text{NH}$), una banda afilada a 1496 cm^{-1} (característica de la flexión del $-\text{NH}$) y una banda de absorción a 1669 cm^{-1} (debido a $\text{C}=\text{O}$ en el grupo de la amida). Se observaron la banda de absorción a 2980 cm^{-1} , característica para el estiramiento del $-\text{CH}$ aromático; y la banda de absorción a 2919 cm^{-1} correspondiente a la unión alifática (estiramiento del $-\text{CH}$) de metileno. La desaparición de las bandas de absorción a 3500 y 3340 cm^{-1} indicó que todos los grupos de ácidos y aminas reaccionaron completamente para producir poliamida.

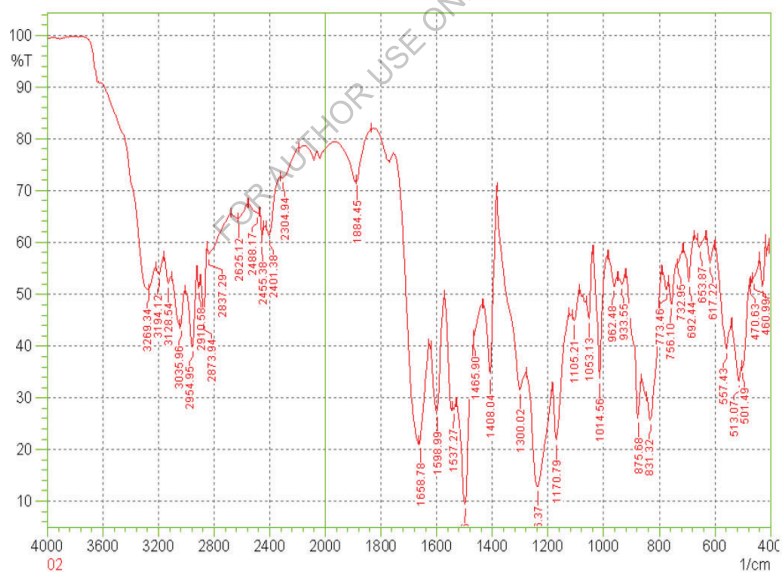


Fig 2D.8 Espectro FT-IR de SPA-1

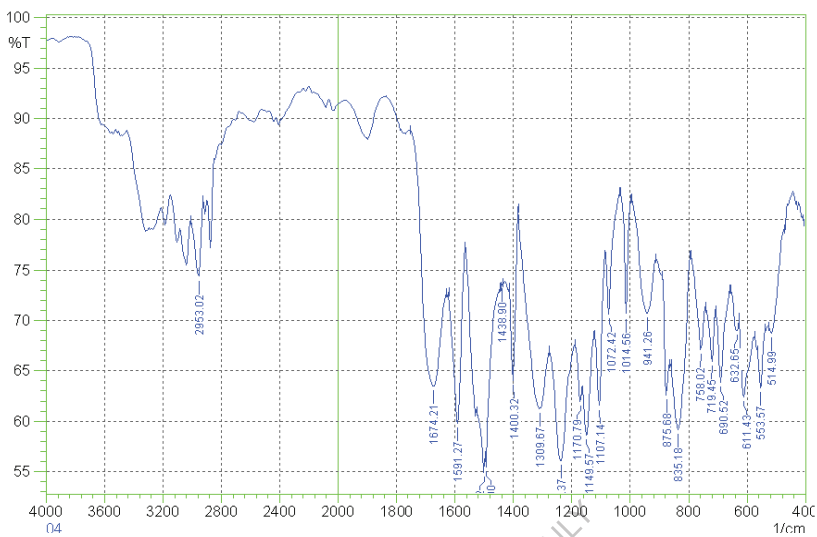


Fig 2D.9 Espectro FT-IR de SPA-4

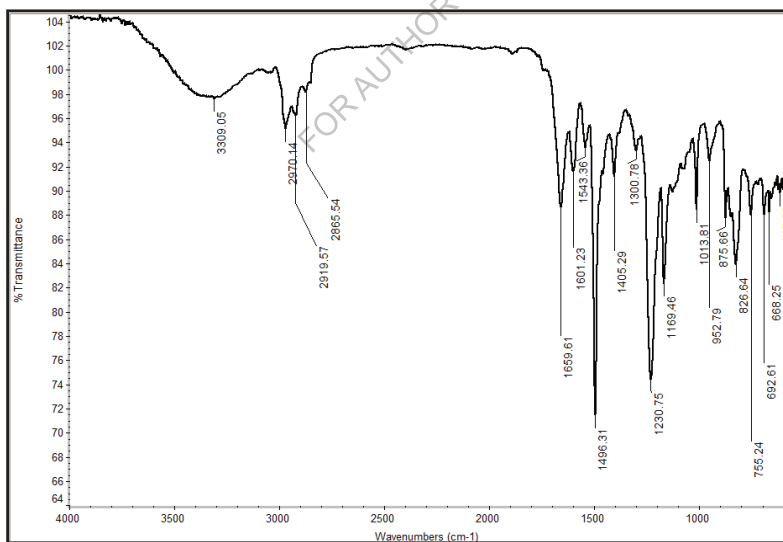


Fig 2D.10 Espectro FT-IR de SPA-5

2D.2.3 Propiedades de la poli (éter-amida)

Solubilidad

Las características de solubilidad de las poliamidas están tabuladas en la Tabla 2D.2. La solubilidad de los polímeros se determinó en diferentes disolventes orgánicos comunes. Se observó que las poliamidas sintetizadas a partir de 1, 1-bis[4-(4-carboxietileno fenoxi) fenil] ciclopentano (IV) presentaban una mejor solubilidad en diversos disolventes apóxicos polares como la N-metilpirrolidona (NMP), N, N-dimetil sulfóxido (DMSO), N, N-dimetilacetamida (DMAc), N, N-dimetil formamida (DMF). Todos estos poli (éter-amida) también se disuelven en piridina, y Conc. H₂SO₄. Todas estas poliamidas (SPA-1 a SPA-6) son insolubles en disolventes comunes como THF, DCM y cloroformo, pero los polímeros SPA-3 derivados del p-PDA son insolubles en DMSO. Por otro lado, las poliamidas feniladas (SPA-6) son parcialmente solubles en DMSO. Esto puede asignarse al efecto de la fracción de cardo ciclopentilideno con unidad espaciadora de metileno y éter en la estructura del monómero.

Así pues, la mejor solubilidad de estas poliamidas, como era de esperar, puede atribuirse también al efecto combinado de la introducción del grupo alifático del metileno, la vinculación del éter en la columna vertebral del polímero y la fracción de ciclopentilideno.

Tabla 2D.2 Comportamiento de solubilidad de la Poli(éter-amida)

Polímero	Disolventes								
	DMF	DMAc	DMSO	NMP	Piridina	THF	CHCl ₃	DCM	C.H ₂ SO ₄
SPA-1	+	+	+	+	+	-	-	-	+
SPA-2	+	+	+	+	+	-	-	-	+
SPA-3	+	+	-	+	+	-	-	-	+
SPA-4	+	+	+	+	+	-	-	-	+
SPA-5	+	+	+	+	+	-	-	-	+
SPA-6	+	+	±	+	+	-	-	-	+

+ : Soluble;

- : Insoluble al calentarse;

± : Poco soluble

Propiedades térmicas

El comportamiento térmico de los polímeros se evaluó mediante análisis termogravimétrico y calorimetría de exploración diferencial. La tabla 2D.3 **incorpora** los datos térmicos como la temperatura de transición vítrea (T_g), la temperatura de descomposición inicial (T_i), la temperatura de pérdida de peso (T_d) del 10 % de Wt. y el peso residual a 900°C.

La estabilidad térmica de las poliamidas se estudió mediante análisis termogravimétrico (**Fig. 2D.11**) a una tasa de calentamiento de 10°C/ min en la atmósfera de nitrógeno. La temperatura de descomposición a la que se produce una pérdida de peso del 10 % (T_d), y los rendimientos de carbonización a 900°C se determinaron a partir de los termogramas originales. Los valores de T_d oscilan entre 425 y 495°C respectivamente. El porcentaje de pérdida de peso residual a 900°C estaba en el rango de 38 a 53 %.

Tabla 2D.3 Propiedades físicas de la Poli(éter-amida)

Polímero	Comportamiento térmico ^b			
	T_i °C	T_d °C	T_g °C	Residuo Wt % en 900°C
SPA-1	305	475	208	48
SPA-2	295	455	200	47
SPA-3	325	495	220	53
SPA-4	295	475	186	44
SPA-5	285	425	181	38
SPA-6	295	475	177	46

^b Temperatura a la que el inicio de la descomposición fue registrado por TG a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

T_g - Temperatura de transición vítrea determinada en el segundo calentamiento por DSC a una velocidad de calentamiento de 10°C/min

T_d - Temperatura de descomposición del 10%

T_i - Temperatura de descomposición inicial.

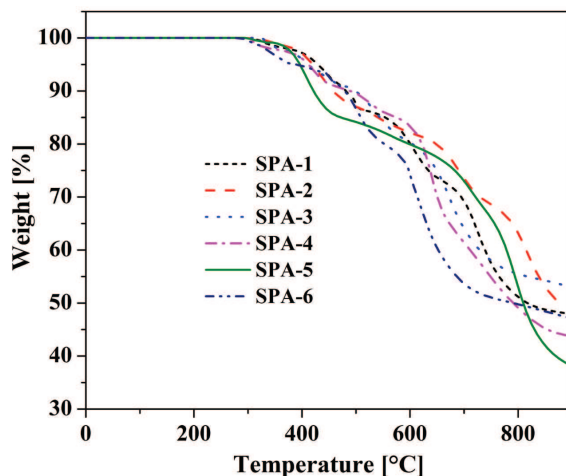


Fig 2D.11 Curva TGA de los SPA-1 a SPA-6 de Poly (éter-amida)

Las curvas DSC mostradas en la **Fig 2D.12** representan la Tg de las poliamidas sintetizadas a partir del nuevo diácido (IV). La temperatura de transición vítrea (Tg) de varias poliamidas se encontraba en el rango entre 177°C y 220°C que se muestra en la Tabla 2D.3. Las temperaturas de transición vítrea de los polímeros SPA-1, SPA-2 y SPA-3 tenían un valor Tg más alto pero el polímero SPA-4, SPA-5 y SPA-6 indicaban valores Tg ligeramente más bajos. Esto puede explicarse sobre la base del nuevo diácido y la diamina comercial en los polímeros correspondientes. El mayor valor de Tg para el SPA-3 se debió a la estructura de la p-fenilendiamina.

El patrón de difracción de rayos X de gran ángulo de todas las poliamidas se muestra en la **Fig 2D.13**. Se observa que todos los polímeros exhiben una naturaleza amorfa, excepto el SPA-3 que muestra una naturaleza semicristalina debido a la para-sustitución de la fenilendiamina, que puede atribuirse al estrecho empaquetamiento de las cadenas. La introducción de la fracción de ciclopentilideno y la unión del metileno alifático puede haber alterado la regularidad y el empaquetamiento de la cadena, lo que ha dado lugar a poliamidas

amorfos. De manera similar, la introducción de la fracción de éter-diamina que contiene ciclopentilideno en el SPA-5 y la fracción fenilada en el SPA-6; altera la simetría en gran medida y los polímeros se vuelven más amorfos. Los polímeros de la diamina como ODA, SDA, p-PDA; son menos amorfos, lo que se puede atribuir al estrecho empaquetamiento de las cadenas. Así pues, la naturaleza amorfa de los polímeros dependía de las estructuras de los diácidos y los diamantes elegidos para la síntesis de los polímeros.

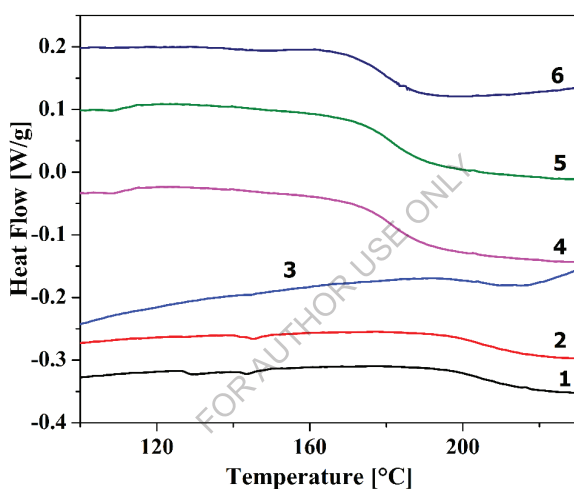


Fig 2D.12 Curva DSC de los SPA-1 a SPA-6 de Poly (éter-amida)

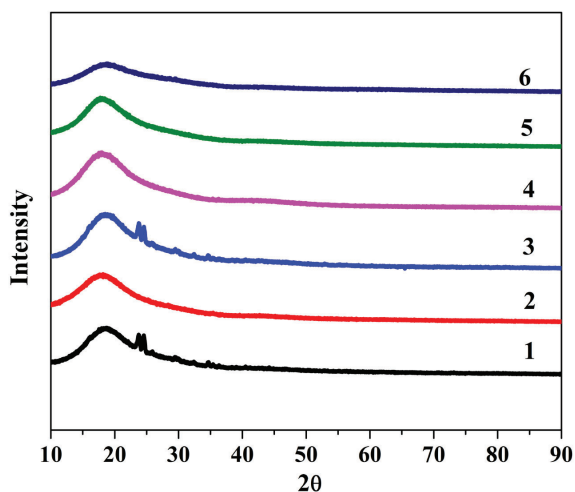


Fig 2D.13 Curva XRD de los SPA-1 a SPA-6 de Poly (éter-amida)

2D.3 Resumen y conclusiones

- Se sintetizó una serie de nuevas poliamidas que contienen enlace de metileno y fracción de cardo ciclopentilideno mediante la reacción de policondensación fosforilativa de Yamazaki de 1,1-bis[4-(4-carboxy methylene phenoxy) phenyl] cyclopentane (BCMPP); (IV) y diaminas comerciales.
- Las viscosidades inherentes de las poliamidas estaban en el rango de 0,20-0,40 dL/g, lo que indica la formación de polímeros de peso molecular medio a razonablemente alto.
- Las poliamidas se encontraron solubles en DMF, DMAc, DMSO, NMP y piridina a temperatura ambiente o al calentarse. Esto indica que la incorporación del grupo de metileno flexible y la fracción de ciclopentilideno cardo conduce a una mejora significativa de la solubilidad de las poliamidas.
- Los patrones de difracción de rayos X de gran ángulo indicaban que las poliamidas que contenían vinculación de metileno y ciclopentilideno cardo eran de naturaleza amorfa.

- Los valores de T_d para las poliamidas estaban en el rango de 425°C - 495°C , lo que indica una buena estabilidad térmica de las poliamidas.
- Los valores de T_g de las poliamidas estaban en el rango de 177°C - 220°C . La depresión en los valores de T_g de las poliamidas podría atribuirse a la presencia de cadenas de ciclopentilideno colgantes.
- Una gran diferencia en la T_g y la temperatura de descomposición de las poliamidas ofrece una amplia ventana de procesamiento.
- Se sintetizaron varias nuevas unidades de cardo de poli(éter-amida) aromático que contienen ciclopentilideno en la columna vertebral del polímero con el fin de mejorar la solubilidad y la procesabilidad de los polímeros. Las viscosidades inherentes de estos polímeros van de 0,20 a 0,40 dL/g. La mayoría de estos polímeros son amorfos y solubles en una serie de disolventes orgánicos, como DMF, NMP, DMAc y DMSO. Las T_g y T_d para una pérdida de peso del 10% estaban en el rango de 177 a 220°C y 425 a 495°C respectivamente, dependiendo de la estructura exacta del polímero

Capítulo 2E

Síntesis y caracterización de poli(éter-amida) s basada en monómeros de diafragma sustituidos por el metilo

FOR AUTHOR USE ONLY

Aunque las poliamidas han adquirido una gran importancia comercial, la fabricación de poliamidas aromáticas no sustituidas suele ser difícil porque muestran afinidad con la descomposición durante o incluso antes de la fusión y son insolubles en la mayoría de los disolventes orgánicos comunes. Sin embargo, el procesamiento de estos materiales es difícil debido a su limitada solubilidad e infusibilidad. Para superar estas limitaciones, se han hecho muchos esfuerzos para mejorar las características de procesamiento de estas poliamidas, conservando al mismo tiempo otras propiedades ventajosas. Algunos de los enfoques que han tenido éxito son la introducción de grupos colgantes voluminosos [240-244], cadenas laterales flexibles de alquilo [245, 246], sustitutos asimétricos [247, 248], anillos heterocíclicos [249, 250] y grupos cardo [251, 252]. Recientemente Guo, D.D., et.al. informaron de que el monómero y el polímero del diafragma tenían enlaces con el éter y sustituían el metilo en la columna vertebral [253]. Se ha establecido que la combinación de éter arílico, enlaces de metileno, sustituto de metilo voluminoso y grupos de cardo a lo largo de la columna vertebral del polímero podría aumentar la solubilidad de las poliamidas sin sacrificar sus elevadas propiedades térmicas. Por consiguiente, ha aumentado el interés en la síntesis de poliamidas con sustitutos del metilo que contengan éter y enlaces de metileno en la columna vertebral del polímero a fin de mejorar su procesabilidad.

En el presente estudio, se informa de la síntesis y caracterización de siete nuevas poliamidas SPA-7 a SPA-13 que contienen mociones de ciclopentilideno en la cadena principal a partir de la reacción de policondensación fosforilativa de Yamazaki de 1, 1-bis[4-(4-carboxy methylene phenoxy)-3-metil fenil] ciclopentano (BCMMP) y 4, 4'-diamino difenil éter, 4,4'-diamino difenil metano, 1,4-fenilamina, 4,4'-diamino difenil sulfona, 1, 1 bis (4-(4'-aminofenoxi)fenil) ciclopentano y 1, 3-bis(4-amino fenoxi)benceno utilizando N-metil-2-pirrolidona (NMP), trifenilfosfito y piridina como agentes condensadores. Estos polímeros

tienen un anillo de ciclopentilideno como fracción de cardo y éter; acoplamiento flexible de metileno así como sustituto de metilo en la cadena principal para mejorar la solubilidad en los disolventes orgánicos sin sacrificar mucho la estabilidad térmica. Por lo tanto, la preparación de poliamidas solubles y procesables ha sido un importante interés de investigación. Es muy deseable que estos polímeros sean solubles en algunos disolventes orgánicos específicos para facilitar su procesamiento, pero deben conservar la resistencia a los disolventes comunes durante su uso.

2E. 1 Experimental

2E. 1.1 Materiales

- La p-fenilamina diamina fue purificada por recristalización en etanol.
- Los monómeros 1, 3-bis(4-aminofenoxi)benceno (BAPB) y 1, 1'-bis(4(4-aminofenoxi)fenil)ciclopentano (BAPC) se recristalizaron a partir del etanol.

2E. 1.2 Síntesis del monómero Dieter-Diacid sustituido por el metilo

2E. 1.2.1 Síntesis de 1, 1-bis(4-hidroxi 3-metil-fenil) ciclopentano (BHMPC)(I)

El bisfenol (I) se sintetizó según el procedimiento indicado en el capítulo 2A.

1.2.1

2E.

1.2.2

Síntesis

is de 1, 1-bis[4-(4-acetil-fenoxi)-3-metil-fenil] ciclopentano (II)

En un matraz de fondo redondo de tres cuellos de 500 mL equipado con tubo protector de cloruro de calcio, vaina, entrada de gas N₂ y agitador magnético, se colocaron 14,1 g 1, 1-bis(4-hidroxi 3-metil-fenil)ciclopentano (I) (0,05 mol) y 13,814 g 4-fluoroacetofenona (0,1 mol) en 125 mL de N,N-dimetil acetamida (DMAc), y luego se añadieron 13,82 g de K₂CO₃ anhidro. La mezcla de reacción resultante se reflujo durante 12 h, se dejó enfriar a temperatura ambiente y precipitó el producto de la solución mediante la adición de agua. El producto se

aisló por filtración, se lavó con agua, luego con metanol y finalmente se secó al vacío.

Rendimiento: 23,30 g (89,96%)

P.M.: 130°C.

IR: 2955, 2866,1666,1597,1491,1273,1252,1180,1130,1019,881,769,688 cm⁻¹

2E. 1.2.3 Síntesis de 1, 1-bis[4-(4-tioacetomorfolido fenoxi)-3-metil-fenil] ciclopentano (III)

En un matraz de fondo redondo de 100 mL equipado con condensador de reflujo y agitador magnético se colocaron 10,36 g (0,02 mol) de 1, 1-bis[4-(4-acetil-fenoxi)-3-metil-fenil] ciclopentano (II); 1,84 g (0,06 mol) de azufre y 5,227 g (0,06 mol) de morfolina (5,2 mL). La mezcla de reacción resultante se agitó inicialmente bajo reflujo suave hasta que la evolución del sulfuro de hidrógeno se redujo y más vigorosamente durante 14 h a 140°C. Se dejó enfriar la mezcla de reacción y se añadió etanol de 90 mL para obtener un producto de color tostado que se filtró, se lavó con el exceso de etanol y se secó.

Rendimiento: 11,80 g (81,94 %)

P.M.: 110°C.

IR: 2969, 2861, 1657, 1594, 1490, 1230, 1181, 1062,898,747 cm⁻¹.

2E.1.2.4 Síntesis de 1, 1-bis[4-(4-metilenfenoxi)-3-metil-fenil] ciclopentano (BCMMP) (IV)

En un matraz de fondo redondo de 500 mL equipado con condensador de reflujo, se colocaron 10,80 g (0,015 mol) de 1, 1-bis [4-(4-tioacetomorfolido fenoxi)-3-metil-fenil] ciclopentano (III) y 200 mL de solución etanólica de NaOH al 10%, la mezcla de reacción se reflujo con agitación durante 15 h. Luego se destiló la mayor parte del etanol a presión reducida. Al producto residual se le añadieron 200 mL de agua caliente y se filtró. El filtrado fue acidificado por 1:1 HCl. El producto precipitado se filtró, se lavó a fondo con agua caliente y se secó. Luego el producto se disolvió en una solución de bicarbonato de sodio y se

reprecipitó a partir de 1:1 HCl. El producto filtrado se lavó a fondo con agua, se secó al vacío.

Rendimiento: 7,45 g (90 %)

M.P.: 90-94°C.

IR: 3324 (-OH stretch), 2989, 2869, 1702(C=O stretch), 1601, 1492, 1230, 1162, 1014, 810, 668 cm⁻¹.

RMN de ¹H (DMSO, δ): 7.28(d, 2H); 7.16(s, 2H); 7.09(d, 4H); 6.92(d, 4H); 6.80(d, 2H); 3.62(s, 4H); 2.30(m, 4H); 2.20(s, 6H); 1.70 (m, 4H).

¹³C RMN (DMSO, δ): 177,86(C=O);157,38; 152,02; 46,68; 132,46; 130,56; 129,96; 125,67; 119,27; 117,35; 54,95 (C=O) cuaternario; 40,26 (metileno CH₂); 38,93; 23,02;16,47(-CH₃).

Misa: 549,05 (m-1 Pico)

2E. 1.3 Síntesis de poli(éter-amida) a partir de 1, 1-bis[4-(4-carboxy methylene phenoxy)-3-metil fenil] ciclopentano

En un matraz de fondo redondo de tres cuellos de 100 mL equipado con condensador de reflujo, agitador magnético, tubo protector de cloruro de calcio y entrada de gas nitrógeno se colocaron 0,552g 1, 1-bis [4-(4-carboxy methylene phenoxy)-3-methyl phenyl] cyclopentane (BCMMP), 0,200 g (1 mmol) de éter de 4,4'-diaminodifenilo (AOD), 0,115 g de cloruro de litio [5 wt % basado en la mezcla de disolvente N-metil pirrolidona (NMP) y piridina] y 0,744 g (0,63 mL, 2,4 mmol) de fosfito de trifenilo (TPP), 0,5 mL de piridina y 2mL de NMP. La mezcla se agitó enérgicamente y la temperatura se elevó lentamente a 100°C durante un período de 30 min. La mezcla se calentó a 100°C durante 3h bajo el nitrógeno. Después de enfriarse, la solución viscosa resultante se vertió en 200 mL de metanol bajo agitación vigorosa. El polímero precipitado (SPA-7) se filtró, se lavó con metanol y se secó. El polímero se purificó disolviéndolo en N, N-dimetilacetamida (DMAc) y reprecipitándolo en metanol. Se filtró, se lavó con metanol y se secó al vacío a 100°C durante 6 h. El rendimiento fue del 96% y la viscosidad inherente del polímero en la DMAc fue de 0,30 dL/g.

El SPA-8 a SPA-13 de poli(éter-amida) se sintetizó con diversos diamantes por un procedimiento similar.

Espectro IR

SPA-7: 3307; 2969; 1660; 1603; 1494; 1405; 1227; 1165; 1013; 757; 826; 690 cm⁻¹.

SPA-10: 3344; 2970; 2915; 2853; 1663; 1589; 1400; 1181; 1073; 826; 668 cm⁻¹.

SPA-11: 3306; 2970; 2911; 1663; 1601; 1492; 1168; 1014; 826; 703 cm⁻¹.

2E.2 Resultados y debate

En el presente trabajo, se ha sintetizado el diácido sustituido por metilo que contiene la fracción de ciclopentilideno, a saber, 1, 1-bis[4-(4-carboxietileno fenoxi)-3-metil-fenil]ciclopentano (BCMMP); (IV) y se ha utilizado como elemento básico para la preparación de poli(éter-amida) sustituido por metilo. Estos poli(éter-amida) sustituidos por el metilo se caracterizaron por su IR, su viscosidad inherente, su solubilidad, su estudio térmico y su patrón de XRD.

2E.2.1 Síntesis de 1, 1-bis [4-(4-carboxy methylene phenoxy)-3-metil fenil] ciclopentano

El nuevo ácido dicarboxílico, 1, 1-bis[4-(4-carboxy metileno fenoxi)-3-metil fenil]ciclopentano (BCMMP); (IV) se sintetizó a partir del fenol y la ciclopentanona en varios pasos (**Esquema. 2E.1**).

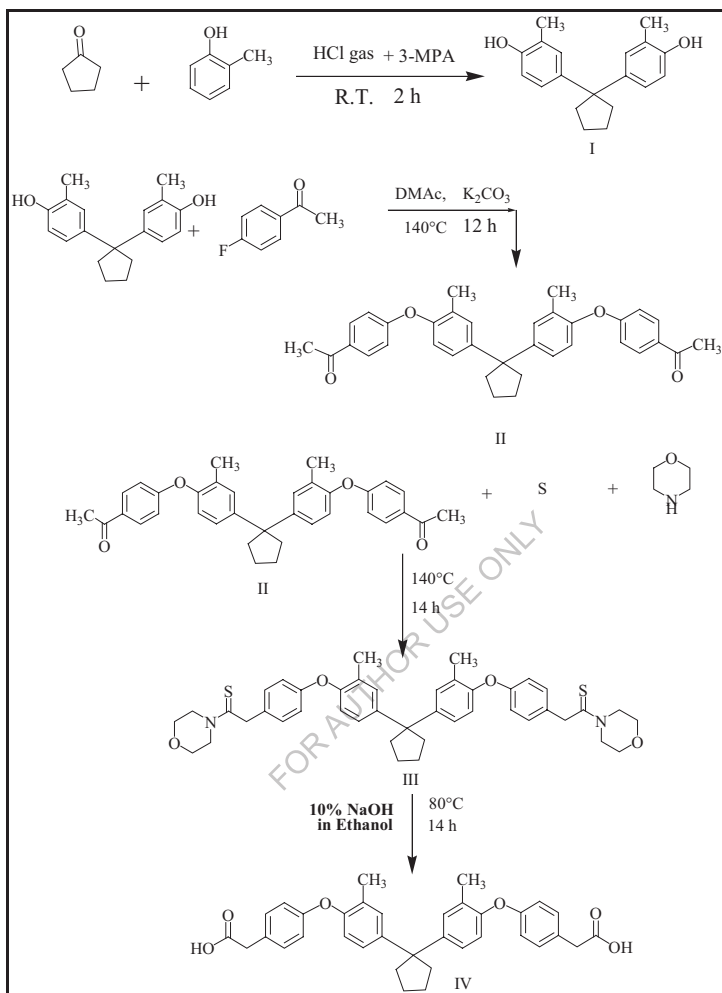
El 1, 1-bis(4-hidroxi-3-metil-fenil) ciclopentano (I) se sintetizó al reaccionar el o-cresol con la ciclopentanona en presencia de 3-MPA como catalizador. El 1, 1-bis[4-(4-acetil fenoxi)-3-metil fenil] ciclopentano (II) se obtuvo por reacción del BHMPC con 4-fluoroacetofenona y carbonato de potasio en DMAc. La estructura del (II) fue confirmada por espectroscopia infrarroja.

El espectro infrarrojo del II (Fig. **2E.1**) mostró bandas de absorción medianamente fuertes a 2955 y 2866 cm⁻¹, que mostraban la presencia de estiramientos alifáticos C-H correspondientes a la vibración en fase interna y externa del anillo de ciclopentano y los grupos de metileno. El espectro también

muestra una absorción cercana a 1491 debido a la vibración de flexión C-H. La absorción a 1666 cm^{-1} de la adsorción por estiramiento del carbonilo ($>\text{C}=\text{O}$) indica una fracción de acetyl carbonilo. El pico en 1252 y 1019 muestra un estiramiento de C-O-C.

La formación del derivado intermedio del tiomorfolido (III) fue confirmada por la espectroscopia infrarroja. El espectro infrarrojo del III (Fig. **2E.2**) mostró bandas de absorción medianamente fuertes a 2969 y 2861 cm^{-1} , debido a la presencia de estiramiento alifático C-H correspondiente a la vibración en fase interna y externa de la unidad de ciclopentano y el grupo metileno. El espectro también muestra una absorción cercana a los 1490 cm^{-1} debido a la vibración de flexión C-H. La aparición de la absorción a 1230 cm^{-1} ($>\text{C}=\text{S}$) confirma la formación de tiomorfolido.

FOR AUTHOR USE ONLY



Esquema 2E.1 Síntesis de 1, 1-bis [4-(4-carboxy methylene phenoxy)-3-metil fenil] ciclopentano (BCMMP)

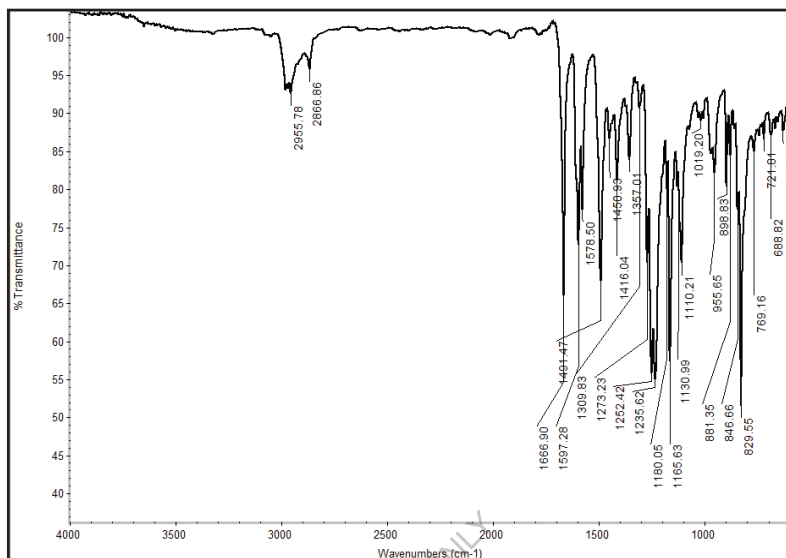


Fig 2E.1 Espectro FT-IR de 1, 1-bis [4-(4-acetil-fenoxi)-3-metil-fenil] ciclopentano

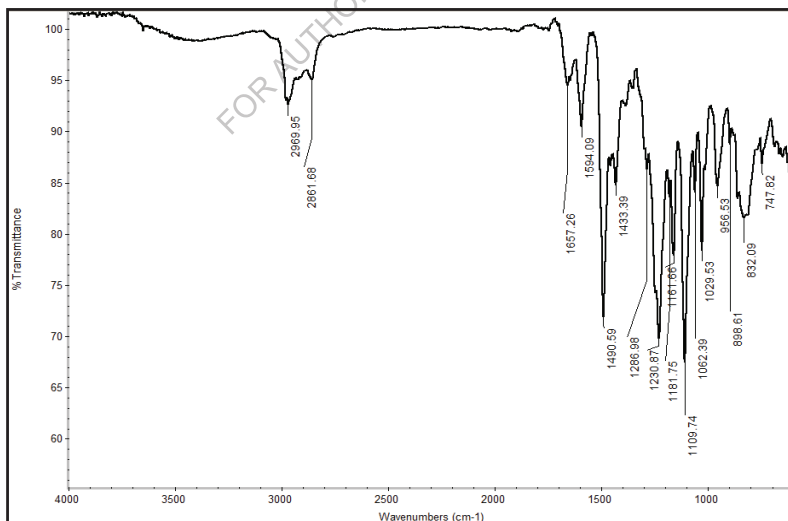


Fig 2E.2 Espectro FT-IR de 1, 1-bis [4-(4-tioacetomorfolido fenoxi)-3-metil-fenil] ciclopentano

El ciclopentano (IV) 1, 1-bis[4-(4-carboxy methylene phenoxy)-3-metil fenil] se obtuvo mediante la reacción de Conrad Willgerodt con la variación de Kindler.

El derivado del tiomorfolide en hidrólisis alcalina produjo el ciclopentano (IV) 1, 1-bis [4-(4-carboxy methylene phenoxy)-3-metil fenil]. La estructura del IV fue confirmada por IR, RMN (^1H y ^{13}C) y por la espectroscopia de masas.

El espectro infrarrojo de (BCMMP); IV (Fig 2E.3) mostró bandas de absorción a 3324 (-COOH estiramiento) y 1702 cm^{-1} (C=O) indicando la presencia de grupo carboxilo. El espectro IR también mostró las bandas de absorción a 2989 y 2869 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de estiramiento dentro y fuera del plano del (-CH₂-) del grupo metileno, el grupo metilo y la unidad ciclopentano. El espectro también muestra una absorción cercana a los 1492 cm^{-1} debido a la vibración de flexión C-H.

El espectro de RMN de protones (Fig 2E.4) de la IV mostró el singlete de RMN en 3.62 δ correspondiente al grupo de metileno (2H) de -CH₂COOH. Las señales en el rango de 7,28 a 6,80 δ de (^1H) se atribuyen a los protones aromáticos de los anillos de fenileno mientras que las señales en 2,30 y 1,70 δ se asignan al protón ciclopentano. La señal a 2,20 singlet atribuida al grupo metilo unido al anillo aromático.

^{13}C Espectro de RMN (Fig 2E.5) de (BCMMP); (IV) mostró dieciséis señales de RMN correspondientes a dieciséis tipos de carbonos diferentes de los cuales el carbono carbonilo apareció en 177,86 δ para (C=O); mientras que los carbonos cuaternarios mostraron señales en 157,38; 152,02; 146,68; 132,46 y 54,95 δ . Los carbonos CH aparecieron en 130,56; 129,96; 125,67; 119,27; 117,35 δ , mientras que el carbono CH₂ dio señales de RMN en 40,26, 38,93, 23,02 δ y los carbonos metílicos aparecieron en 16,47 δ confirma la formación del monómero de metilo sustituido (BCMMP);(IV).

El espectro de DEPT (Fig 2E.6) del (BCMMP);(IV) también confirma el monómero dieléctrico en el que todos los carbonos cuaternarios están ausentes en el espectro y los picos de los carbonos de CH son los lados superiores en 130,57,

130.00, 125.68, 119.28, 117.40, 117.35 δ y el CH₂ apareció en el lado inferior en 40.27, 38.92, 23.00 δ . El carbono metílico primario también muestra el lado superior de la señal en 16.49 δ confirma que la presencia del sustituto del metilo en el anillo aromático.

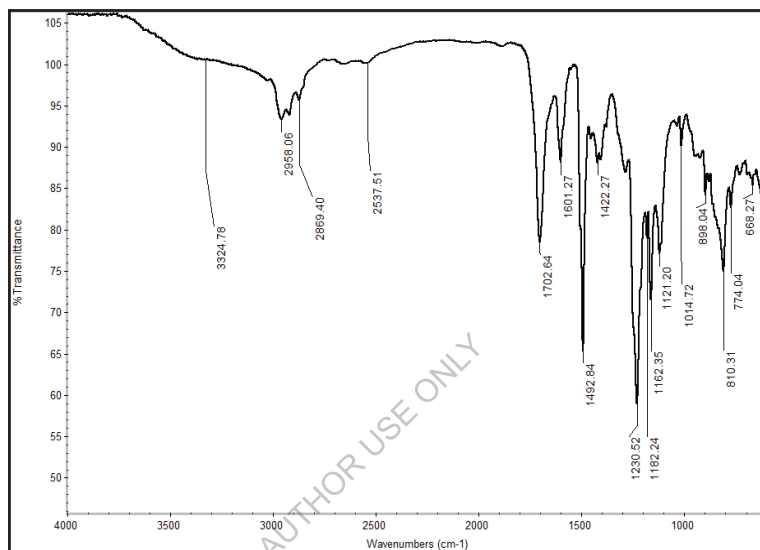


Fig 2E. 3 Espectro FT-IR de 1, 1-bis [4-(4-carboxy methylene phenoxy)-3-metil fenil] ciclopentano (BCMMP)

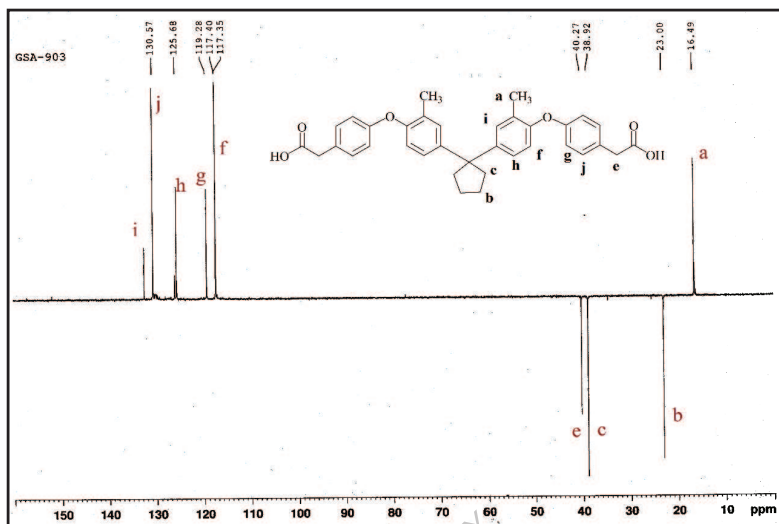


Fig 2E. 6 Espectro de DEPT de 1, 1-bis [4-(4-carboxy methylene phenoxy)-3-metil fenil] ciclopentano (BCMMP)

El espectro de masa de (Fig 2E.7) BCMMP (IV) mostró un pico de iones moleculares en m/e (m-1) 549,05 correspondiente al peso molecular del BCMMP.

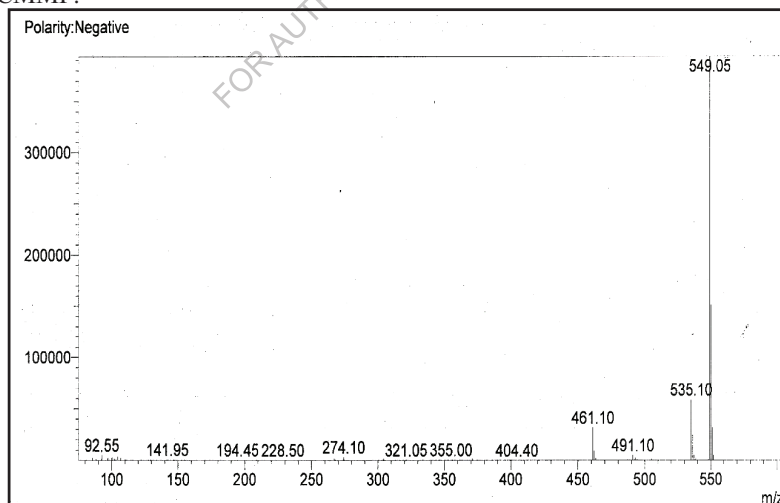
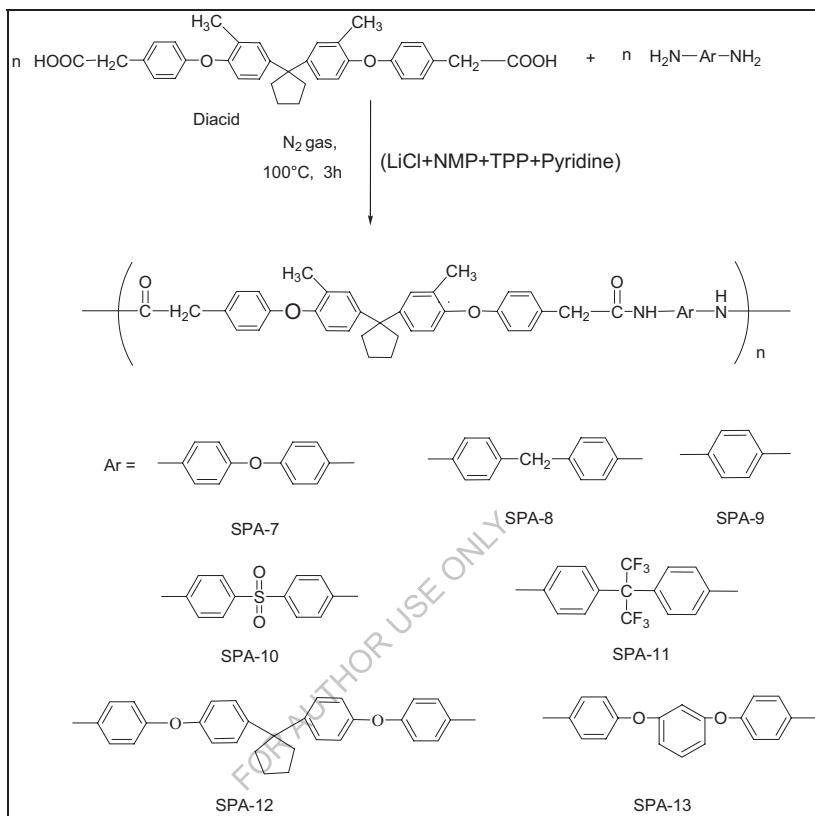


Fig 2E. 7 Espectro de masa del ciclopentano 1, 1-bis [4-(4-carboxy methylene phenoxy)-3-metil fenil] (BCMMP)

2E.2.2 Síntesis de poli(éter-amida) a partir de 1, 1-bis[4-(4-carboxileno fenoxi) 3-metil-fenil]ciclopentano

Los poli(éter-amida) sustituidos por el metilo fueron sintetizados por el método de fosforilación de Yamazaki [228]. Se sintetizaron series de poli(éter-amida) sustituidos por metilo a partir de cantidades estequiométricas de 1, 1-bis [4-(4-carboxi metileno fenoxi)-3-metil fenil] ciclopentano (BCMMP);(IV) y diversas diaminas aromáticas por el método de policondensación directa (Esquema 2E.2), se utilizó el fosfito de trifenilo como agente de condensación, y en la mezcla de NMP y piridina (4,1 en volumen) que contenía un 8 % en peso de cloruro de litio anhidro se empleó como disolvente. La polimerización se llevó a cabo a 100°C durante 3 h. Para la polimerización se utilizaron las diferentes diaminas aromáticas. La polimerización precedió suavemente dando una solución altamente viscosa. Los polímeros resultantes se precipitaron vertiendo las soluciones viscosas en metanol.



Esquema 2E.2 Síntesis de poliéteres-amidas a partir de 1, 1-bis [4-(4-metilenfenoxi)-3-metil-fenil] ciclopentano

El rendimiento y la viscosidad de las poliamidas producidas a partir de 1, 1-bis[4-(4-metilenfenoxi)-3-metil-fenil] ciclopentano (IV) se presentan en el cuadro 2E.1. Todos los polímeros se obtuvieron en los buenos rendimientos (96 a 100 %) como materiales fibrosos de color amarillo pálido a blanco. Las viscosidades inherentes de estos polímeros estaban en el rango de 0,30 a 0,42 dL/g; esto indica la formación de un peso molecular moderado a alto de los

polímeros. La polimerización se llevó a cabo con 1 mmol de diafragma sustituido por metilo (BCMMP) (IV) y 1 mmol de diamina.

Cuadro 2E.1 Rendimiento y viscosidad de la poli(éter-amida)

Polímero	Monómeros		Rendimiento	Viscosidad inherente dL/g ^a
	Novedoso Diacid	Diamine		
SPA-7	BCMMP	AOD	96	0.30
SPA-8	BCMMP	MDA	97	0.35
SPA-9	BCMMP	p-PDA	100	0.42
SPA-10	BCMMP	SDA	96	0.25
SPA-11	BCMMP	6-FDA	98	0.33
SPA-12	BCMMP	BAPC	98	0.32
SPA-13	BCMMP	BAPB	99	0.30

^aLas viscosidades inherentes se midieron a una concentración de 0,5 % (W/V) en DMF a 30°C.

Las estructuras de los polímeros se caracterizaron por la espectroscopia infrarroja. Los espectros representativos de SPA-7, SPA-10 y SPA-11 se discuten a continuación. La poliamida SPA-7 (**Fig 2E.8**) mostró una banda de absorción a 3307 cm⁻¹ (estiramiento del -NH), una banda aguda a 1494 cm⁻¹ (característica de la flexión del -NH) y una banda de absorción a 1660 cm⁻¹ (debido a C=O en el grupo de la amida). Se observaron la banda de absorción a 3036 cm⁻¹ característica para el estiramiento del -CH aromático; y la banda de absorción a 2969 cm⁻¹ correspondiente a la vinculación del metileno alifático (estiramiento del -CH).

La Poliamida SPA-10 (**Fig 2E.9**) mostró una banda de absorción a 3344 cm⁻¹ (estiramiento del -NH), una banda afilada a 1492cm⁻¹ (característica para la flexión del -NH) y una banda de absorción a 1663 cm⁻¹ (debido a C=O en el grupo de la amida). Se observó la banda de absorción a 2970 y 2853 cm⁻¹ correspondiente a la unión alifática (estiramiento -CH) del metileno.

La poliamida SPA-11 (**Fig 2E.10**) mostró una banda de absorción a 3306 cm⁻¹ (estiramiento del -NH), una banda puntiaguda a 1500 cm⁻¹ (característica de la flexión del -NH) y una banda de absorción a 1663 cm⁻¹ (debido a C=O en el grupo de la amida). Se observó la banda de absorción a 2970 cm⁻¹ característica de la unión alifática (estiramiento -CH) del metileno.

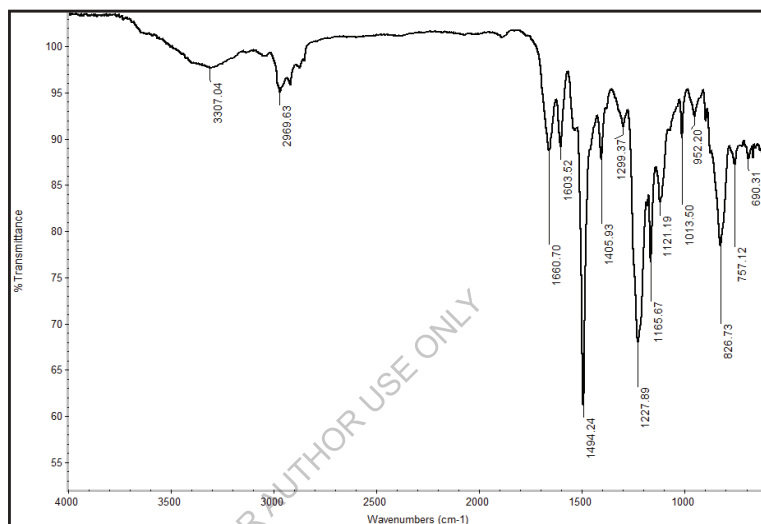


Fig 2E.8 Espectro FT-IR de SPA-7

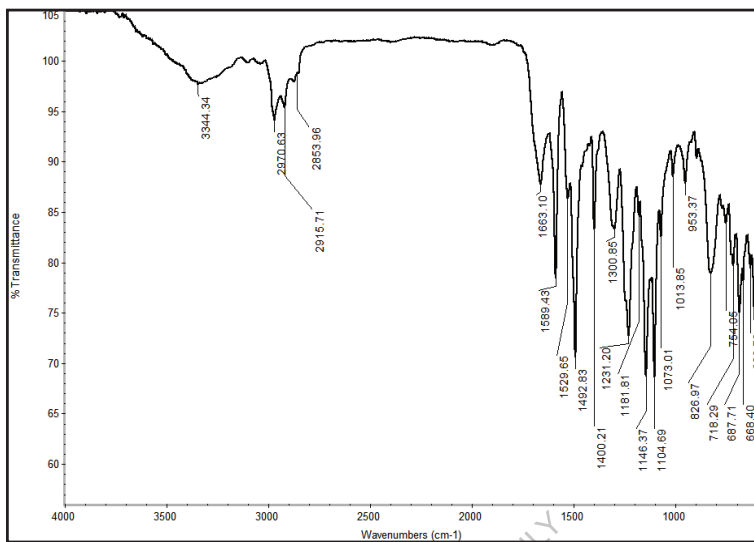


Fig 2E.9 Espectro FT-IR de SPA-10

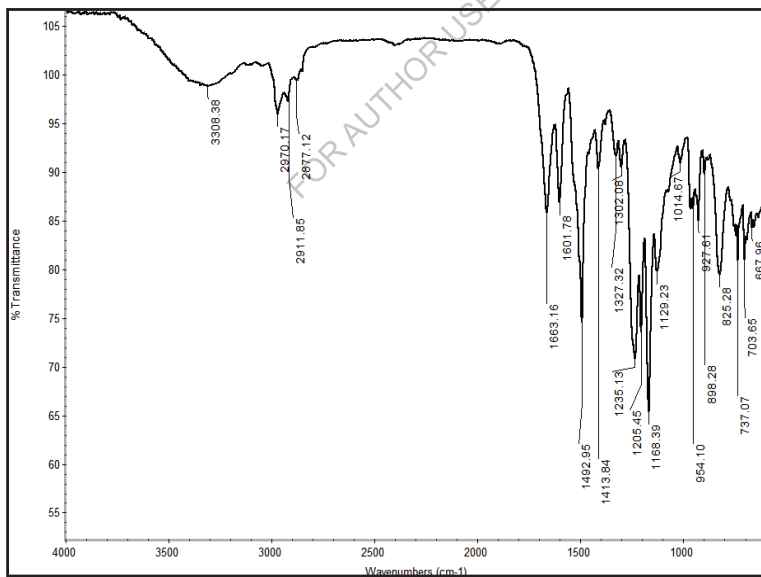


Fig 2E.10 Espectro FT-IR de SPA-11

2E.2.3 Propiedades de la poli(éter-amida) sustituida por el metilo

Solubilidad

Las características de solubilidad de las poliamidas están tabuladas en la Tabla 2E.2.

Tabla 2E.2 Comportamiento de solubilidad de la poli (éter-amida)

Polímero	Solubilidad								
	DMF	DMAc	DMSO	NMP	Piridina	C.H ₂ SO ₄	THF	DCM	CHCl ₃
SPA-7	+	+	+	+	+	+	-	-	-
SPA-8	+	+	+	+	+	+	-	-	-
SPA-9	+	+	+	+	+	+	-	-	-
SPA-10	+	+	+	+	+	+	-	-	-
SPA-11	+	+	+	+	+	+	-	-	-
SPA-12	+	+	+	+	+	+	-	-	-
SPA-13	+	+	+	+	+	+	-	-	-

+ : Soluble;

- : Insoluble al calentarse;

± : Poco soluble

La solubilidad de los polímeros se determinó en diferentes solventes orgánicos comunes. Se observó que las poliamidas sintetizadas a partir de 1, 1-bis [4-(4-carboxietileno fenoxi)-3-metil-fenil]ciclopentano (IV) mostraban una mejor solubilidad en diversos disolventes apóxicos polares como la N-metilpirrolidona (NMP), N, N-dimetil sulfóxido (DMSO), N, N-dimetilacetamida (DMAc), N, N-dimetil formamida (DMF), piridina. Todos estos poli (éter-amida) sustituidos por el metilo también se disuelven en Conc. H₂SO₄. Todas estas poliamidas (SPA-07 a SPA-13) son insolubles en disolventes comunes como el THF, el DCM y el cloroformo. Esto puede asignarse al efecto de la fracción de cardo ciclopentilideno con unidad espaciadora de metileno y éter, así como a la sustitución de metilo en la cadena aromática en la estructura del monómero. Así pues, la mejor solubilidad de estas poliamidas; como era de esperar, también puede atribuirse al efecto combinado de la introducción del grupo metileno

alifático, la vinculación del éter en la espina dorsal del polímero, la sustitución del metilo y la fracción de ciclopentilideno.

Propiedades térmicas

El comportamiento térmico de los polímeros se evaluó por medio de la termogravimetría y la calorimetría de exploración diferencial. En la tabla **2E.3 se incorporan** los datos térmicos como la temperatura de transición vítrea (T_g), la temperatura de pérdida de peso del 10% (T_d), la temperatura de descomposición inicial (T_i) y el peso residual a 900°C.

La estabilidad térmica de las poliamidas se estudió mediante análisis termogravimétrico (**Fig 2E.11**) a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en la atmósfera de nitrógeno. La temperatura de descomposición a la que se produce una pérdida de peso del 10% (T_d), la temperatura de descomposición inicial (T_i) y los rendimientos de carbonización a 900°C se determinaron a partir de los termogramas originales. Los valores de T_d oscilan entre 413°C y 464°C respectivamente. El porcentaje de pérdida de peso residual a 900°C estaba en el rango de 23 a 51 %.

Tabla 2E.3 Propiedades físicas de la poli(éter-amida)

Polímero	Comportamiento térmico ^b			
	T_i °C en N2	T_d °C en N2	T_g °C	Residuo Wt % a 900°C
SPA-07	296	441	200	47
SPA-08	296	452	202	23
SPA-09	320	464	n.d.*	51
SPA-10	289	449	205	37
SPA-11	295	420	195	39
SPA-12	276	423	210	46
SPA-13	274	413	195	42

^b Temperatura a la que el inicio de la descomposición fue registrado por TG a **una velocidad de calentamiento** de 10°C/min.

T_g- Temperatura de transición vítrea determinada en el segundo calentamiento por DSC a una velocidad de calentamiento de 10°C/min

T_d - Temperatura de descomposición del 10%

T_i - Temperatura de descomposición inicial.

n.d*- T_g no detectado por el DSC.

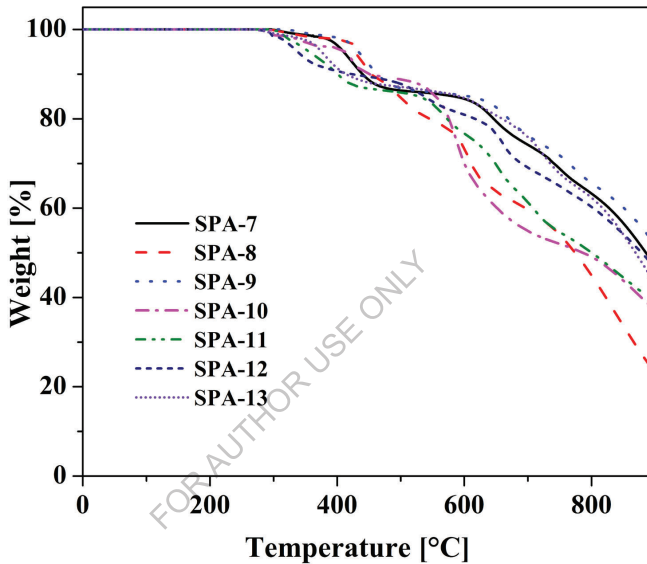


Fig 2E.11 Curva TGA de la poli(éter-amida) SPA-17 a SPA-13

La curva DSC que se muestra en la **Fig. 2E.12** representa la T_g de poliamidas sintetizadas a partir del nuevo diácido sustituido por metilo (BCMMP); (IV). Las temperaturas de transición vítrea de estas poliamidas están en el rango de 195 a 210°C.

Entre todas las poliamidas sintetizadas, el valor T_g del SPA-9 no fue detectado por el DSC, debido a la mayor rigidez, que inhibía el movimiento molecular. La incorporación de unidades rígidas a lo largo de la columna vertebral del polímero restringe la libre rotación de las cadenas macromoleculares y conduce a un aumento de los valores de T_g. Mientras que en el SPA-7, SPA-8, SPA-10, SPA-

11, SPA-12 y SPA-13, la presencia de enlaces flexibles disminuye la rigidez de su columna vertebral y reduce los valores de T_g.

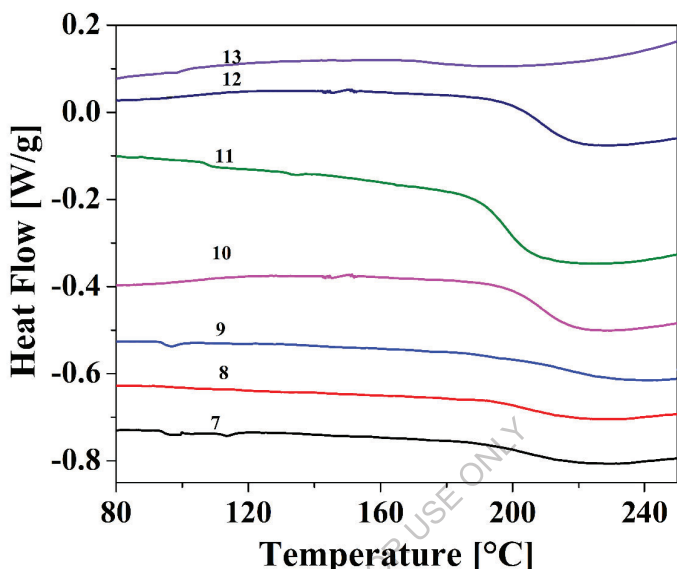


Fig 2E.12 Curva DSC de los SPA-7 a SPA-13 de poli(éter-amida)

El patrón de difracción de rayos X de gran ángulo de todas las poliamidas se muestra en la Fig 2E.13. Se observa que todos los polímeros exhiben una naturaleza amorfa. La introducción de la fracción de ciclopentilideno, el sustituto del metilo y la unión del metileno alifático pueden haber alterado la regularidad y el empaquetamiento de la cadena que da lugar a las poliamidas amorfas. Análogamente, la introducción de la fracción de éter-diamina que contiene ciclopentilideno en el SPA-12 y la fracción fenilada en el SPA-13; altera la simetría en gran medida y los polímeros se vuelven más amorfos. Así pues, la naturaleza amorfa de los polímeros dependía de las estructuras de los nuevos diácidos y diamantes elegidos para la síntesis de los polímeros.

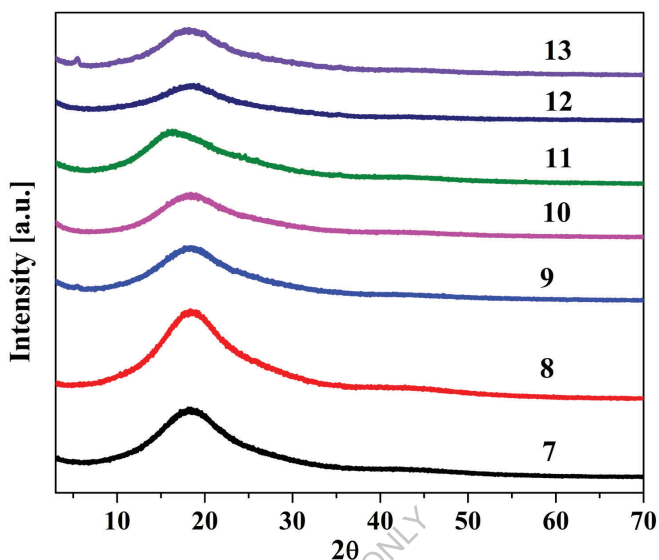


Fig 2E.13 Curva XRD de los SPA-7 a SPA-13 de Poly (éter-amida)

2E.3 Resumen y conclusiones

- Se sintetizó una serie de nuevos poli(éter-amida) que contienen el grupo metilo pendiente, el espaciador de metileno, el enlace de éter y la fracción de cardo ciclopentilideno mediante la policondensación directa de 1, 1-bis[4-(4-carboxy mehylene phenoxy)-3-metil fenil]ciclopentano y diaminas aromáticas comerciales.
- Las viscosidades inherentes de las poliamidas estaban en el rango de 0,25-0,42 dL/g, lo que indica la formación de polímeros de peso molecular medio a razonablemente alto.
- Se encontró que las poliamidas eran solubles en DMF, DMAc, DMSO, NMP y piridina a temperatura ambiente o al calentarse. Esto indica que la incorporación del grupo metilo flexible colgante, el espaciador de metileno y la fracción de cardo ciclopentilideno conduce a un aumento significativo de la solubilidad de las poliamidas.

- Las pautas de difracción de rayos X de gran ángulo indicaban que las poliamidas que contenían el grupo metilo colgante, el espaciador de metileno y el cardo ciclopentilideno eran de naturaleza amorfa.
- Los valores de Td para las poliamidas estaban en el rango de 413°C-464°C, lo que indica una buena estabilidad térmica de las poliamidas.
- Los valores de Tg de las poliamidas estaban en el rango de 195°C-210°C. La depresión de los valores de Tg de las poliamidas podría atribuirse a la presencia de grupos metilo colgantes, espaciador de metileno y fracción de ciclopentilideno.
- Una gran diferencia en la Tg y la temperatura de descomposición de las poliamidas ofrece una amplia ventana de procesamiento.

FOR AUTHOR USE ONLY

Referencias

1. a) Yang, C. J.; Jenekhe, S. A.; Chem. Mater., 3, 878, 1991.
b) Spiliopoulos, I. K.; Mikroyannidis, J. A.; Macromoléculas, 29, 5313, 1996.
c) Cerrada, P.; Oriol, L.; Pinol, M.; Serrano, J. L.; Iribarren, I.; Muñoz, G. S.; Macromoléculas, 29, 2515, 1996.
d) Li, X. C.; Tiao, Y.; Li, S.; Eur. Polym. J., 27, 1345, 1991.
e) López, M. T.; Manso, J. L. B.; Serna, F.; García, F. C.; García, J. M.; Macromol. Chem. Phys., 214, 2223, 2013.
f) Billiet, L.; Hellewaere, X. K. D.; Du Prez, F. E.; Eur. Polym. J., 48, 2085, 2012.
g) Marchildon, K.; Macromol. Reaccion. Eng., 5, 22, 2011.
2. a) Morgan, P. W.; en Enciclopedia de Ciencia e Ingeniería de Polímeros, 2º Edn., Vol.8.
b) Mark, H. F.; Kroschwitz, J. I. (Eds.); Wiley Interscience. Nueva York, p-221, 1988.
c) Reisch, M. S.; Chem. Engg. News., 9, 65, 1987.
3. Tanner, D.; Fitzgerald, J. A.; Philips, B. R.; Angew Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater., 28, 649, 1989.
4. Morgan. P. W. en Enciclopedia de Ciencia e Ingeniería de Polímeros, 2º Edn., Vol.11, Mark, H. F., Kroschwitz, J. I. (Eds.), Wiley-Interscience. Nueva York, p-381, 1988.
5. a) Cassidy, P.E.; Polímeros térmicamente estables, Nueva York. Dekker; 1980. b) Yang, H.H.; Aromatic High-Strength Fibers, Nueva York. Wiley; 1989. c) Fink, J.K.; High Performance Polymers, Nueva York. William Andrew Inc.; 2008. d) Vollbracht, L.; Aromatic Polyamides, In. Allen, G.; Bevington, B.; Eastmond, G.V.; Ledwith, A.; Russo, S.; Sigwald, P.; eds. Comprehensive polymer science, Oxford. Pergamon Press; 5, 373, 1989.

6. García, J.M.; García, F.C.; Serna, F.; de la Peña, J.L.; Prog. Polym. Sci., 35, 623, 2010.
7. Gallini, J. Poliamidas, Gallini J. Enciclopedia de la ciencia y la tecnología de los polímeros, Nueva York. John Wiley & Sons, vol. 3, 558, 2005.
8. Preston J. Poliamidas aromáticas, In. Mark, H.F.; Bikales, N.M.; Overberger, C.G.; Menges, G. editores. Enciclopedia de ciencia e ingeniería de polímeros, Nueva York. John Wiley & Sons, Inc., 11, 381, 1988.
9. Yamazaki, N.; Higasi, F.; Kawataba, J.; J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 12, 2149, 1974.
10. a) Mallakpour, S.; Rafiee, Z.; Aminoácidos, 37, 665, 2009. (b) Mallakpour, S.; Seyedjamali, H.; Eur. Polym. J., 44, 3615, 2008. (c) Mallakpour, S.; Rafiee, Z.; React. Funct. Polym., 69, 252, 2009.
11. a) Ghaemy, M.; Mojtaba, S.; Nasab, A.; Taghavi, M.; Hassanzadeh, M.; J. Polym. Res., 19, 9905, 2012. b) Mallakpour, S.; Rafiee, Z.; Polymer, 49, 3007, 2008. (c) Mallakpour, S.; Funct. Polym., 69, 206, 2009. (d) Mallakpour, S.; Seyedjamali, H.; Polym. Bull., 62, 605, 2009. (e) Mallakpour, S.; Dinari, M.; J. Appl. Polym. Sci., 112, 244, 2009.
12. Ueda, M.; Kakuta, M.; Morosumi, T.; Sato, R.; Polym. J., 23, 167, 1991.
13. Higashi, F.; Yokote, S.; Murakawa, T.; J. Polym. Sc. Parte A. Polym. Chem., 42, 4126, 2004.
14. Munoz, D.M.; Lozano, A.E.; de la Campa, J.G.; de Abajo; J. High Perform. Polym., 19, 592, 2007.
15. Oishi, Y.; Kakimoto, M.; Imai, Y.; Macromoléculas, 20, 703, 1987.
16. Oishi, Y.; Kakimoto, M.; Imai, Y.; Macromoléculas, 21, 547, 1988.
17. Imai, Y.; Oishi, Y.; Prog. Polym. Sci., 14, 173, 1989.
18. Lozano, A. E.; de Abajo, J.; de la Campa, J. G.; Macromoléculas, 30, 2507, 1997.

19. a) Simionescu, C.; Comanita, E.; Vata, M. *Angew. Makromol. Chem.*, 46, 135, 1975. b) Onder, K.; Chsn, A.T. *Polym. Eng. Sci.*, 25, 942, 1985.
20. Wei, Y.; Jia, X.; Jin, D.; Davis, F. A.; Tamer, W. E.; *Macromol. Rapid Commun.*, 17, 897, 1996.
21. Mitsui Toatsi Chemical Co. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho. JP 63,317,510*, 1988.
22. Mulik, U.P.; Ghatge, N.D.; *J. Polym. Sci. Parte A. Polym. Chem.*, 18, 1905, 1980.
23. Kubota, Y; Nakada, S.; Sugi, Y.; *Mater. Trans.*, 43, 326, 2002.
24. Gaudina, R. A.; Minnas, R. A.; Roger, H. G.; *J. Polym. Sci. Polym. Química*. 23, 1249, 1987.
25. Jadhav, J. Y.; Krigbaum, W. R.; Preston, J.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 27, 1175, 1989.
26. Lin, J.; Sherrington, D.C.; *Avances en polímeros. Sci.*, 11, 177, 1994.
27. Reisch, M. S.; *Chem.Eng. News*, 9, 65, 1987.
28. Oishi, Y.; Harada, S.; Kakimoto, M.; Imai, Y.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 27, 3393, 1989.
29. Chaudhari A. K.; Min B. Y.; Pearce M.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 18, 2949, 1980.
30. Kakimoto M.; Padmanaban, M.; Yoneyama, M.; Imai, Y.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 26, 2863, 1988.
31. De la Campa, J. G.; Guijarro, E.; Serna, F. J.; De Abajo, J.; *Eur. Polym. J.*, 21, 1013, 1985.
32. Imai, Y.; Maldar, N. N.; Kakimoto, M.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 23, 1797, 1985.
33. Chaudhari A. K.; Min B. Y.; Pearce M.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 18, 2949, 1980.
34. Kakimoto M.; Padmanaban, M.; Yoneyama, M.; Imai, Y.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 26, 2863, 1988.

35. De la Campa, J. G.; Guijarro, E.; Serna, F. J.; De Abajo, J.; *Eur. Polym. J.*, 21, 1013, 1985.
36. Imai, Y.; Maldar, N. N.; Kakimoto, M.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 23, 1797, 1985.
37. Jeong, H. J.; Oishi, Y.; Kakimoto, M.; Imai, Y.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 28, 3293, 1990.
38. Xie, M. L.; Oishi, Y.; Kakimoto, M.; Imai, Y.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 29, 55, 1991.
39. Hergenrother, P. M.; Levine, H. H.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 5, 1453, 1967.
40. Mukamal, H.; Harris, F. W.; Stille, J. K.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 5, 2721, 1967.
41. Wrasildo, W.; Augl, J. M.; *J. Polym. Sci., Parte A. Polym. Chem.*, 7, 3393, 1969.
42. Harris, F. W.; Feld, W. A.; Lanier, L. H.; *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.*, 26, 421, 1975.
43. Akutsu, F.; Kataoka, T.; Naruchi, K.; Miura, M.; Nagakubo, K.; *Polymer*, 28, 1787, 1987.
44. Imai, Y.; Kakimoto, M.; Maldar, N. N.; *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, JP 60, 226, 529, 1985.
45. Cimecioglu A. L.; Weiss, R. A.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 30, 1051, 1992.
46. Losazno, A. E.; Abazo, J.; De la Campa, J. G.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 31, 1203, 1993.
47. Liou, G. S.; Kakimoto, M.; Imai, Y.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 31, 3265, 1993.
48. Imai, Y.; Maldar, N. N.; Kakimoto, M.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 22, 2189, 1984.

49. Imai, Y.; Maldar, N. N.; Kakimoto, M.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **22**, 3371, 1984.
50. Kakimoto, M.; Negi, Y. S.; Imai, Y.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **23**, 1787, 1985.
51. Lee, S. M.; Kim, K. S.; Lee, K. S.; Lee, S. K.; *Polino*, **13**, 888, 1989.
52. Imai, Y.; Maldar, N. N.; Kakimoto, M.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **23**, 2077, 1985.
53. Kakimoto, M.; Negi, Y. S.; Imai, Y.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **24**, 1511, 1986.
54. Kakimoto, M.; Akiyama, R.; Negi, Y. S.; Imai, Y.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **26**, 99, 1988.
55. Higashi, F.; Zhang, W. X.; Nakajima, K.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **32**, 89, 1994.
56. Zhang, W. X.; Higashi, F.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **32**, 1923, 1994.
57. Higashi, F.; Nakajima, K.; Zhang, W. X.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **32**, 747, 1994.
58. Manami, H.; Nakazawa, M.; Oishi, Y.; Kakimoto, M.; Imai, Y.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **28**, 465, 1990.
59. Joseph, K. A.; Srinivasan, M.; *Eur. Polym. J.*, **29**(5), 761, 1993.
60. Yang, C. P.; Chen, R. S.; Yu, C. W.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 275, 2001.
61. Hsiao, S. H.; Chen, W. T.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **41**, 420, 2003.
62. Hsiao, S. H.; Yang, C. P.; Chuang, M. H.; Hsiao, H. C.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **38**, 247, 2000.
63. García, J. M.; García, F.; Sanz, R.; De La Campa, J. G.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **39**, 1825, 2001.
64. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; Chung, C. Y.; *Macromol. Chem. phys.*, **201**, 1887, 2000.
65. Mehdipour-Ataei, S.; Sarrafi, Y.; Hatami, M.; *Eur. Polym. J.*, **41**, 2887, 2005.

66. Liaw, D. J.; Huang, C. C.; Chen, W. H.; *Macromol. Chem. phys.*, 207, 434, 2006.
67. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; Lai, Su-Huei. *Macromol.Chem.phys.*, 202, 807, 2001.
68. Yang, C. P.; Oishi, Y.; Kakimoto, M.; Imai, Y.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 27, 3895, 1989.
69. Espeso J. F.; José G.; Ferrero, E.; De-Abajo, J.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 39, 475, 2001.
70. Hsiao, S. H.; Chu, K. Y.; *Macromol. Chem. phys*, 198, 819, 1997.
71. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; *Polym. J.*, 33, 204, 2001.
72. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; Chen, J. J.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 38, 797, 2000.
73. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; *Polym. Adv. Tech.*, 9, 740, 1998.
74. Patente británica, a) 710237, 1954; b) 47644, 1955.
75. Hergenrother, P. M.; Klyohaven, D. F.; *Macromoléculas*. 3, 387, 1970.
76. Dulbnora, A. M.; Kotan, M. M. y Nekrasov, F. M. *Vysokomol Soedin Sir B*, 19, 39, 1977.
77. Chimura, K.; Shino, M.; Maeda, Y. *Jpn. Pat.* 75, 79, 495, 1977. (a Mitsubishi Rayon Co. Ltd.)
78. Adduce, J. M.; Fagne, G. R.; Friends, G. D. *Polym. Pap.* 14, 1306, 1973.+
79. Chodkowski, C. E.; Stawicka, B.; Ogorzalek, A. J.; Mackowiala, W.; Domeracki, W. K. *Polymer*. 18, 414, 1973.
80. Scariah, K. J.; Krishnamurthy. V. N.; Rao, K. V. C.; Shrinivasan, M. J; *Macromoléculas. Sci. Chem.* 22, 1753, 1985.
81. Mahajan, S. S.; Sarwade, B. D.; Maldar, N. N.; *Polym. Bull.* 24, 143, 1990.
82. Lenk, R. S.; Fellers, J. P.; White, J.L.; *Polymer. J.* 9, 9, 1977.
83. Hinder, H. E.; Smith, R. W.; y Preston J.; *J App. Polym. Sci, Symp.* 21, 1, 1973.
84. Hinder, H. E.; Preston, J.; *J. App. Polym. Sci. Symp*, 21,11,1973.

85. Kakimoto, M.; Negi, Y.; Imai Y.; J. Polym. Sci. Polym. Chem., 23, 1787, 1985.
86. Imai, Y.; Maldar, N. N.; Kakimoto, M.; J. Polym. Sci. Polym. Chem. 23, 1797, 1985.
87. Guey, S. L.; Sheng, H.; J. Polym. Sci. Polym. Chem. 40, 459, 2002.
88. Mikroyannidis, J. A.; Polymer. 37, 2715, 1996.
89. Lozano, A. E.; De la Campa, J. G.; De. Abajo. J.; Preston. J. J.; Polymer. 35, 872, 1994.
90. Mikroyannidis, J. A.; Macromolécule. 28, 5177, 1995.
91. Lozano, A. E.; Preston, J.; de. Abaso, J.; De la. Campa. J. G.; J. Polym. Prepr. Chem. Soc. Div.) Polym. Chem. 34, 517, 1993.
92. Sugawara, S.; Ichikawa, N.; Nippon, K. K.; Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div.) Polym. Chem., 1, 161, 1972.
93. Beasley, J. K. The evolution and selection of polymeric materials for Reverse osmosis membrane, actas del Congreso Internacional sobre Desalinización y Reutilización del Agua. Asociación Internacional de Desalinización y Medio Ambiente, 1977.
94. Wilfong, R. E.; Zimmerman, J; J. Appl. Polym. Sci., 31, 1, 1977.
95. Simmons, J. W.; Patente de EE.UU. Número 5.266.100, 1993.
96. Ekiner, O. M.; Simmons, J. W.; Patente de EE.UU. Número 5.248.319, 1993.
97. Chern, Y.-T.; Chen, L.-W.; J. Appl. Polym. Sci., 44, 1087, 1992.
98. Shockravi, A.; Mehdipour-Ataei, S.; Abouzari-Lotf, E.; Yousefi, A.; European Polymer Journal, 42,133,2006.
99. Nakajima, K.; Sato, S.; Wakemoto, H.; Ishihara, S.; Matsuo, Y. Eur. Pat. Appl. EP 351718, 1990.
100. Myrvold, B.O.; Liq. Cryst., 5, 1139, 1989.
101. Liou, G.S.; Hsiao, S.H.; Huang, N.K.; Yang Y.L.; Macromoléculas., 5337, 2006.

102. a) Preston, J.; *Polym. Eng. Sci.*, 16, 298, 1976. b) Wilfong, R.E.; Zimmerman, J.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 31, 1, 1977. c) Jenson, J.H.; U. S. Patent 3775361, a Du- Pont, 1973. d) Abajo, J.D.; De la campa, J.G.; Lozano A.E.; *Macromol.Symp.*, 199, 293, 2003.
103. Yang, C.J.; Jenekhe, S.A.; *Chem. Mater.*, 3.878, 1991.
104. Li, X.C.; Tiao, Y.; Li, S.; *Eur. Polym. J.*, 27, 1345, 1991.
105. Spiliopoulos, I.K.; Mikroyannidis, J.A.; *Macromoléculas*, 29, 5313, 1996.
106. Cerrada, P.; Oriol, L.; Pinol, M.; Serrano, J.L.; Iribarren, I.; Muñoz, G.S.; *Macromoléculas*, 29, 2515, 1996.
107. Yang, H.H.; *Fibras aromáticas de alta resistencia*; Wiley. Nueva York, 66, 1989.
108. Liaw, D.J.; Liaw, B.Y.; Chen, J.J.; *J. Polym. Sci. Parte A. Polym. Chem.*, 38, 797, 2000.
109. Kricheldorf, H.R.; Schwarz, G.; *En el Manual de Síntesis de Polímeros, Parte B*; Kricheldorf, H. R.; ed. Dekker. Nueva York, 1673, 1992.
110. Liaw, D.J.; Hsu, P.N.; Liaw, B.Y.; *J. Polym. Sci. Parte A. Polym. Chem.* 39, 63, 2001.
111. Liou, G.S.; Hsiao, S.H.; Ishida, M.; Kakimoto, M.; Imai, Y.; *J. Polym. Sci. Parte A. Polym. Chem*, 40, 2810, 2002.
112. Liaw, D.J.; Chang, F.C.; Leung, M.K.; Chou, M.Y.; Muellen, K.; *Macromoléculas* , 38, 4024, 2005.
113. Mallakour, S.; Kowsari, E.; *Polym. Adv. Technol.*, 16, 732, 2005.
114. Cheng, L.; Jian, X.G.; Mao, S.Z.; *J. Polym. Sci. Parte A. Polym. Chem.*, 40, 3489, 2002.
115. Wu, S.C.; Shu, C.F.; *J. Polym. Sci .Part A. Polym. Chem.*, 41, 1160, 2003.
116. Pal, R.R.; Patil, P.S.; Salunkhe, M.M.; Maldar, N.N.; Wadgaonkar, P.P.; *Eur. Polym. J.*, 45,953, 2009.
117. Ghaemy, M.; Amini-Nasab, S.M.; Alizadeh, R.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 116, 3725, 2010.

118. Cheng, L.; Jian, X.G.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 92, 1516, 2004.
119. Wu, S.C.; Shu, C.F.; *J. Polym. Sci. Parte A. Polym. Chem.*, 41, 1160, 2003.
120. Liaw, D.J.; Chang, F.C.; Leung, M.K.; Chou, M.Y.; Muellen, K.; *Macromoléculas*, 38, 4024, 2005.
121. Liaw, D.J.; Liaw, B.Y.; Yang, C.M.; Hsu, P.N.; Hwang, C.Y.; *J. Polym. Sci. Part A. Polym Chem.*, 39, 1156, 2001.
122. Hsiao, S.H.; Yang, C.P.; Huang, S.C.; *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.*, 42, 2377, 2004.
123. Yang, C.P.; Chen, R.S.; Chen, C.D.; *J. Polym. Sci. Parte A. Polym. Chem.*, 775, 39, 2001.
124. Hsiao, S.H.; Lin, K.H.; *Polymer*, 45, 7877, 2004.
125. In, I.; Kim, S.Y.; *Polymer*, 47, 547, 2006.
126. Liaw, D.J.; Liaw, B.Y.; *Polymer*, 42, 839, 2001.
127. Nakata, S.; Brisson, J.; *J. Polym. Sci. Parte A. Polym. Chem.*, 35, 2379.
128. Mehdipour-Ataei, S.; Heidari, H. *Macromol. Symp.* 2003, 193, 159, 1997.
129. Hsiao, S.H.; Chang, Y.H.; *Eur. Polym. J.*, 40, 1749, 2004.
130. Zhang, G.; Zhang, M-L.; Wang, X-J.; Long, S-R.; Yang, J.; *J. Macromol. Sci. Parte A. Química pura y aplicada*, 47, 892, 2010.
131. Hsiao, S.H.; Chang, Y.H.; *Eur. Polym. J.*, 40, 1749, 2004.
132. Zhao, J.; Xu, H.; Fang, J.; Yin, J.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 126, 244, 2012.
133. Bera, D.; Dasgupta, B.; Chatterjee, S.; Maji, S.; Banerjee, S.; *Polym. Adv. Technol.*, 23, 77, 2012.
134. Sheng, S-R.; Ma, C-X.; Jiang, J-W.; Li, Q.; Song, C-S.; *Polym. Adv. Technol.*, 22, 2523, 2011.
135. Jiang, J-W.; Pei, X-L.; Sheng, S-R.; Wu, X-Y.; Liu, X-L.; Song, C-S.; *Polym. Bull*, 67, 263, 2011.
136. Kung, Y-C.; Hsiao, S.H.; *J. Polym. Sci. Parte A. Polym. Química*, 49, 3475, 2011.
137. Chen, S.H.; Shiau, C.S.; Tsai, L.R.; Chen, Y.; *Polymer*, 47, 8436, 2006.

138. Chang, C.W.; Chung, C.H.; Liou, G.S.; *Macromoléculas*, 41, 8441, 2008.
139. Zeng, K.; Hong, H.B.; Zhou, S.H.; Wu, D.M.; Miao, P.; Huang, Z.F.; Yang, G.; *Polymer*, 50, 5002, 2009.
140. Liaw, D.J.; Hsu, P.N.; Chen, W.H.; Lin, S.L.; *Macromoléculas*, 35, 4669, 2002.
141. Liaw, D.J.; Huang, C.C.; Chen, W.H.; *Polymer*, 47, 2337, 2006.
142. Sheng, S.R.; Pei, X.L.; Liu, X.L.; Song, C.S.; *Eur. Polym. J.*, 45, 230, 2009.
143. Valdemoro, A.G.; José, N.S.; García, F.C.; de La Peña, J.L.; Serna, F.; García, J.M.; *Polym. Chem.*, 1, 1291, 2010.
144. Damaceanu, M-D.; Rusu, R-D.; Nicolescu, A. Bruma, M.; Rusanov, A.L.; *Polym.Int.*, 60, 1248, 2011.
145. Liou, G-S.; Huang, N-K.; Yang, Y-L.; *J. Polym. Sci. Parte A. Polym. Chem.*, 44, 4095, 2006.
146. Behniafar, H.; Khosravi-bornia, S.; *Polym. Int.*, 58, 1299, 2009.
147. Liaw, D.J.; Chang, F.C.; Leung, M.K.; Chou, M.Y.; Muellen, K.; *Macromoléculas*, 38, 4024, 2005.
148. Liaw, D.J.; Hsu, P.N.; Chen, J.J.; Liaw, B.Y.; Hwang, C.Y.; *J. Polym. Sci. Parte A. Polym. Chem.*, 39, 1557, 2001.
149. Bruma, M.; Hamciuc, E.; Schulz, B.; Kopnick, T.; Kaminorz, Y.; Robinson, J.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 87, 714, 2003.
150. Hsiao, S. H.; Chen, C. W.; Liou, G. S.; *J. Polym. Sci. Parte A. Polym. Chem.*, 42, 3302, 2004.
151. Liou, G. S.; Fang, Y. K.; Yen, H. J.; *J. Polym. Res.*, 14, 147, 2007.
152. Pal, R. R.; Patil, P. S.; Salunkhe, M. M.; Maldar, N. N.; Wadgaonkar, P. P.; *Polym. Int.*, 54, 569, 2005.
153. Maya, E. M.; Lozano, A. E.; de la Campa, J. G.; de Abajo; *J. Macromol. Rapid Commun.*, 25, 592, 2004.
154. Nechifor, M.; *Reacciona. Funct. Polym.*, 69, 27, 2009.

155. Espeso, J. F.; Ferrero, E.; de la Campa, J. G.; Lozano, A. E.; de Abajo, A.; J. Polym. Sci. Par A. Polym. Chem., 39, 475, 2001.
156. Sava, I.; Iosip, M. D.; Bruma, M.; Hamciuc, C.; Robison, J.; Okrasa, L.; Eur. Polym. J., 39, 725, 2003.
157. Patel, H. S.; Shah, R. R.; Patel, K. C.; Int. J. Polym. Mater., 56, 499, 2007.
158. Chen, S.H.; Shiau, C.S.; Tsai, L.R.; Chen, Y.; Polymer, 47, 8436, 2006.
159. Chang, C.W.; Chung, C. H.; Liou, G. S.; Macromoléculas, 41, 8441, 2008.
160. Zeng, K.; Hong, H. B.; Zhou, S. H.; Wu, D. M.; Miao, P.; Huang, Z. F.; Yang, G.; Polymer, 50, 5002, 2009.
161. Sheng, S.; Li, T.; Jiang, J.; He, W.; Song, C.; Polym. Int., 59, 1014, 2010.
162. Liou, G. S.; Yen, H. J.; Su, Y. T.; Lin, H. Y.; J. Polym. Sci. Parte A. Polym. Chem., 45, 4352, 2007.
163. Sagar, A. D.; Shingte, R. D.; Wadgaonkar, P. P.; Salunkhe, M. M.; Eur. Polym. J., 37, 1493, 2001.
164. Yamazaki, N.; Higashi, F.; J. Polym. Sci. Polym. Lett., 12, 185, 1974.
165. Yamazaki, N.; Matsumoto, M.; Higashi, F.; J. Polym. Sci. Parte A. Polym. Chem., 13, 1373, 1975.
166. Sojitra, P. N.; Patel, K. C.; Patel, H. S.; Alto rendimiento. Polym., 22, 974, 2010.
167. Hsiao, S. H.; Chen, C. W.; Liou, G. S.; J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem., 42, 3302, 2004.
168. Lin, J.; Sherrington, D.; Adv. Polym. Sci., 111, 177, 1994.
169. Hsiao, S. H.; Yu, C. H.; J. Polym. Res., 3, 239, 1966.
170. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; Macromol.Chem.Phys., 200, 1326, 1999.
171. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; Chung C. Y.; Acta. Polym., 50, 135, 1999.
172. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; Chung C. Y.; Macromol. Químico. Phys., 200.1023, 1999.
173. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; Chung C. Y.; J. Polym. Sci. Parte A. Polym.Chem., 37, 2815, 1999.

174. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; Chung C. Y.; *Macromol. Químico. Phys.*, 201, 1887, 2000.
175. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; *Polym. Adv. Technol.*, 9, 740, 1998.
176. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y. *Polymer*, 40,3183, 1999.
177. Yang, H. H.; "Aromatic high strength fibers", John Wiley and Sons Publication, Nueva York, 1989.
178. Maglio, G; Paiumbo, R.; Vignola, M. C.; *Macromol. Chem. Phys.*, 196, 775, 1995.
179. Sowrirajulu, B.; Muthusamy, S.; *J. Polym Res.*, 14, 261, 2007.
180. Shadpour, M.; Zahra, Rafiee.; *Polym. Adv. Techno.*, 19, 1474, 2008.
181. Guey, S. L.; Hung, Yi. L.; *Macromoléculas*, 42, 125, 2009.
182. Hsiao, S. H.; Chang, Yu. M.; Chen, H. W.; Liou, G. S.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 44, 4579, 2006.
183. Hsiao, S. H.; Yang, H. Y.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 34, 1421,1996.
184. Chang, G.; Lao, X.; Zhang, L.; Lin, R.; *Macromoléculas*, 40, 8625, 2007.
185. Imai, Y.; Maldar, N. N.; Kakimoto, M. J; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 22, 2189, 1985.
186. Jadhav, A. S.; Maldar, N. N.; Vernekar, S. P.; *Polym. Int.*, 32, 5, 1993.
187. Jadhav, A. S. Tesis de doctorado presentada en la Universidad de Shivaji, Kolhapur, 1997.
188. Espeso, J. F.; De la. Campa, J.G.; Lozano, A. E.; De Abaso, J.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 38, 1014, 2000.
189. Espeso, J. F.; Ferrero, E.; De-La. Campa. J. G.; De Abajo, J.; Lozano, A. E.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 39, 475, 2001.
190. Hsiao, S. H., Chang, C. F.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 20, 1528,1999.
191. Hsiao, S.; Huci, T.; Lin, H.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 40, 947,2002.
192. Hsiao, S. H.; Chen, Y. J.; *J. Polym. Res.*, 7, 205,2000.
193. Yamazaki, N.; Higashi, F; Kawabata, J; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 12, 2149, 1974.

194. Yamazaki, N.; Matsumoto, M.; Higashi, F.; J. Polym. Sci. Polym. Chem., 13, 1373, 1975.
195. Ghaemy, M.; Barghamadi, M.; J. Appl. Polym. Sci., 110, 1730, 2008.
196. Basutkar, P. H.; Joshi, M. D.; Lonikar, S. V.; Maldar, N. N.; Idage, B. B.; J. Appl. Polym. Sci., 68, 1523, 1998.
197. Liou, G. S.; Hsiao, S. H.; J. Polym. Sci. Polym. Chem., 40, 459, 2002.
198. Shockravi, A.; Abouzari, L. E.; Atabaki, F.; Euro. Polímero. J., 45, 1599, 2009.
199. Kricheldorf, H. R.; Schmidt, B.; Delius, U; Eur Polym J; 26, 791, 1990.
200. Aducci, J.; Chapoy, L.L.; Jonsson, G.; Kops, J.; Shinde, B.M.; Polym Eng Sci., 28.2069, 1983.
201. Aducci, J.; Chapoy, L.L.; Jonsson, G.; Kops, J.; Shinde, B.M.; Polym Eng Sci, 21.712.1981.
202. Cassidy, P. E.; Polímeros térmicamente estables. Dekker, Nueva York, 1980.
203. Park, K. P.; Kakimoto, M. A.; Imai, Y.; J. Polym. Sci. Part A. Polym.Chem.,33, 1031,1995.
204. Yang, C. P.; Hsiao, S. H.; Yang, C. C.; J. Polym. Sci. Parte A. Polym. Chem., 35, 2147, 1997.
205. Yang, C. P.; Hsiao, S. H.; Chung, C. L.; Polym. Int., 54, 716, 2005.
206. Thurber, E. L.; Rasmussen, P. G.; J. Polym. Sci. A, 31, 351,1993.
207. Li, N.; Cui, Z.; Zhang, S.; Xing, W.; Polym., 48, 7255, 2007.
208. Hamciuc, E.; Hamciuc, C.; Cazacu, M.; Eur. Polym.J., 43, 4739, 2007.
209. Zhang, Q.; Li S.; Li, W.; Zhang, S.; Polym., 48, 624, 2007.
210. Zhao, X.; Li, Y. F.; Zhang, S. J.; Shao, Y.; Wang, X. L.; Polym., 48, 5241, 2007.
211. Zhu, Y.; Zhao, P.; Cai, X.; Meng, W. D.; Qing, F. L.; Polym., 48, 3116, 2007.

212. Mehdipour Ataei, S.; Bahri Laleh, N.; Amirshaghghi, A.; Polym. Degrad. y Estabilidad, 91, 2622, 2006.
213. Lee, S. B.; Shin, G. J.; Chi, J. H.; Zin, W. C.; Jung, J. C.; Hahm, S. G.; Ree, M.; Chang, T.; Polym., 47, 6606, 2006.
214. Mehdipour Ataei, S.; Arabi, H.; Bahri Laleh, N.; Eur. Polym. J., 42, 2343, 2006.
215. Faghihi, K. h.; Hajibeygi, M.; Macromol. Res., 13, 14, 2005.
216. St.Clair, T. L.; Wilson, H. D.; Stenzenberger, P. M.; Hergenrother (Eds.); Polyimides, Blackie, Nueva York, Capítulo 4, 1990.
217. Yang, C. P.; Chen, Y. P.; Woo, E. M.; J. Polym. Sci. Parte A. Polym. Química. 42, 3116, 2004.
218. Maldar, N. N.; Kakimoto, M. A.; Imai Y.; J. Polym. Sci. Parte A. Polym. Chem. Ed. 23, 1797, 1985.
219. Maldar, N. N.; Kakimoto, M. A.; Imai, Y.; J. Polym. Sci. Parte A. Polym. Chem. Ed. 22, 2189, 1984.
220. Pal, R. R.; Patil, P. S.; Dere, R. T.; Salunkhe, M. M.; Wadgaonkar, P. P.; Maldar N. N.; Polym. Int. 54, 569, 2005.
221. Pal, R. R.; Patil, P. S.; Dere, R. T.; Salunkhe, M. M.; Wadgaonkar, P. P.; Maldar N. N.; J. Appl. Polym. Sci. 97, 1377, 2005.
222. Calderón, V.; García, F. C.; De La Peña, J. L.; Maya, C. M.; García J. M.; J. Polym. Sci. Parte A. Polym. Química. Ed. 44, 2270, 2006.
223. San, J. N.; Gornez, V. A.; García, F. C.; Serna, F.; García, J. M.; J. Polym. Sci. Parte A. Polym. Chem. Ed. 45, 4026, 2007.
224. Liou, J. S.; Yen, H. J.; Su, Y. T.; Lin, H. Y.; J. Polym. Sci. Parte A. Polym. Química. Ed. 45, 4352, 2000.
225. Ataei, M. S.; Heidari, H. J.; J. Appl. Polym. Sci. 91, 22, 2004.
226. Ghaemy, M.; Barghamadi, M.; J. Appl. Polym. Sci. 110, 1730, 2008.
227. Basutkar, P. H.; Joshi, M. D.; Lonikar, S. V.; Maldar, N. N.; Idage, B. B.; J. Appl. Polym. Sci. 68, 1523-1530, 1990.

228. Yamazaki, N.; Matsumoto, M.; Higashi, F.; J. Polym. Sci. Polym Chem. 13, 1373, 1975.
229. Singh, A.; Bhandari, J.; Rasayan J. Chem., 2, 846-852, 2009.
230. Shockravi, A.; Mehdipour-Ataei, S.; e-polímeros, 044, 2011.
231. Tan, J.; Wang, C.; Pang, W.; Polym. Bull., 62, 195-207, 2009.
232. Sheng, S.-R.; Xinma, C.; Jiang, J.-W., 116, 1650-1659, 2010.
233. Faghihi, K.; J. Chil. Chem. Soc., 54, 2009.
234. Boston, H. G.; Reddy, V. S.; High Perfor. Polym., 9, 323-332, 1997.
235. Bera, D.; Bandyopadhyay, P; J. de la ciencia de las membranas, 407-408, 116-127, 2012.
236. Mehdipour-Ataei, S.; Heidari, H.; Macromol.Symp, 193, 159-167, 2003.
237. Saxena, A.; Rao, V. L.; Prabhakaran, P. V.; Euro. Polym. Journal, 39, 401-405, 2003.
238. Hasio, S. H.; Leu, W. T.; Guo, W.; Polymer Journal, 34, 925-935, 2002.
239. Ghanwat, A. A.; Ubale, V. P.; Int. J. Eng. & Sci. Inv., 4, 75-82, 2319-6734, 2015.
240. Taghavi, M.; Ghaemy, M.; Amini Nasab, S. M; Hassanzadeh, M.; Polymer, 54, 3828, 2013.
241. Liaw, D. J.; Hsu, P. N.; Chen, W. H.; Lin, S. L.; Macromoléculas, 35, 4669, 2002.
242. Ghaemy, M.; Khajeh, S.; Chino J. Polym. Sci., 30, 82, 2012.
243. Ghaemy, M.; Amini Nasab, S. M.; Polym. Adv. Technol., 22, 2311, 2011.
244. Mighani, H.; Ghaemy, M.; Chino J. Polym. Sci., 28, 147, 2010.
245. Wang, W. Z.; Zhang, Y. H.; Chino J. Polym. Sci., 28, 467, 2010.
246. Ghaemy, M.; Amini Nasab, S.M.; Reaccione. Funct. Polym., 70, 306, 2010.
247. Sava, I.; Bruma, M.; Macromol. Symp., 239, 36, 2006.
248. Ion, S.; Maria, B.; High. Actuar. Polym., 16, 435, 2004.

249. Zhang, G.; Bai, D. T.; Li, D. S.; Long, S. R.; Wang, X. J.; Yang, J.; Polym. Int., 62, 1358, 2013.
250. Li, Z. M.; Zhang, G.; Li, D. S.; Yang, J.; J. Polym chino. Sci., 32, 292, 2014.
251. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; Polym. J., 33, 204, 2001.
252. Liou, J. S.; Yen, H. J.; Su, Y. T.; Lin, H. Y.; J. Polym. Sci., Parte A: Polym. Química. Ed., 45, 4352, 2007.
253. Guo, D. D.; Sheng, S. R.; Sang, X. Y.; Huang, Z. Z.; Liu, X. L.; J. Macro. Sci., Parte A, 52, 950-959; 2015.

FOR AUTHOR USE ONLY

Contenido

Capítulo 1: Introducción	3
Referencias.....	34
Capítulo 2: Poliamidas.....	41
Capítulo 2A.....	55
Capítulo 2B.....	79
Capítulo 2C.....	92
Capítulo 2D.....	115
Capítulo 2E.....	139
Referencias.....	163

FOR AUTHOR USE ONLY

FOR AUTHOR USE ONLY

**More
Books!**



yes
I want morebooks!

Buy your books fast and straightforward online - at one of world's fastest growing online book stores! Environmentally sound due to Print-on-Demand technologies.

Buy your books online at
www.morebooks.shop

¡Compre sus libros rápido y directo en internet, en una de las librerías en línea con mayor crecimiento en el mundo! Producción que protege el medio ambiente a través de las tecnologías de impresión bajo demanda.

Compre sus libros online en
www.morebooks.shop

KS OmniScriptum Publishing
Brivibas gatve 197
LV-1039 Riga, Latvia
Telefax: +371 686 20455

info@omniscryptum.com
www.omniscryptum.com

OMNIScriptum



FOR AUTHOR USE ONLY

FOR AUTHOR USE ONLY

FOR AUTHOR USE ONLY