

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DE COPOLIAMIDAS AROMÁTICAS

Alejandro Dzul-Casanova, María Isabel Loría-Bastarrachea y Manuel Aguilar-Vega.*

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. Calle 43 No. 130

Col Chuburná de Hidalgo, C.P. 97200 Mérida, Yucatán, México

*e-mail: mjav@cicy.mx

INTRODUCCION

Se ha demostrado que los materiales poliméricos aromáticos presentan una alta resistencia térmica y son resistentes a la oxidación; además, tienen un amplia gama de aplicación en procesos industriales.¹ Entre estos materiales destacan las aramidas, cuya estructura puede variarse para ser usadas como membranas de separación de gases y líquidos.²

En las últimas décadas, diversos estudios han sido enfocados al diseño de estructuras químicas de cadenas rígidas aromáticas como medida para obtener polímeros aromáticos que sean fácilmente procesables con técnicas convencionales, y mantengan sus propiedades. La mayoría de estos estudios involucran modificaciones estructurales tales como: incorporación de sustituyentes térmicamente estables; la ruptura de su simetría y la realización de reacciones de copolimerización para obtener estructuras regulares.¹ En el presente trabajo se sintetizaron por condensación cinco aramidas provenientes del diácido 5-terbutilisoftálico (tert), y las diaminas 4,4'-(hexafluoroisopropiliden)dianilina (HFA) y 4,4'-(9-fluoreniliden)dianilina (BFA). Debido a que dicha reacción depende principalmente de la cantidad de solvente (o concentración de monómeros) en el período inicial de reacción, y de la cantidad de sal metálica en el medio,³ se realizó la optimización de la concentración del CaCl_2 utilizado en la mezcla de reacción. La aramidas obtenidas fueron caracterizadas por TGA y DMA, además de medirle su viscosidad inherente.

PARTE EXPERIMENTAL

Las diaminas y el diácido utilizados en la síntesis de las aramidas son ilustrados en la Figura 1. Las poliamidas tertbutil-isoftálicas sintetizadas del 4,4'-(hexafluoroisopropiliden)dianilina y del 4,4'-(9-fluoreniliden)dianilina se designaron como *BFA/tert* y *HFA/tert* respectivamente. Para las copoliamidas sintetizadas se usaron 3 concentraciones

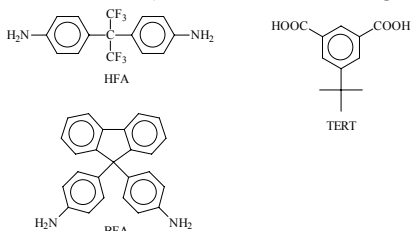


Figura 1. Estructura de los monómeros

determinando la viscosidad inherente de los polímeros obtenidos (usando BFA como única diamina) con diferentes cantidades de CaCl_2 en la síntesis: 0.35, 0.4, 0.5, 0.6 y 0.7 g. Todos los reactivos fueron de la Aldrich Chemical Co. y se utilizaron tal como se recibieron, excepto el CaCl_2 que se secó a 160°C con vacío durante 24 hrs. La reacción se llevó a cabo durante tres horas a 100°C bajo atmósfera de N_2 y el flujo de N_2 se suspendió a los 10 minutos de iniciado. El polímero obtenido en solución se precipitó y se lavó con metanol y agua caliente. Luego, el polímero se secó a 100°C con vacío durante 24 hr.⁴ La viscosidad inherente de los polímeros se determinó por viscosimetría capilar utilizando un viscosímetro Cannon-Ubbelohde No. 75 a 30°C con soluciones de 0.5g/dL de DMAc. La transición alfa (T_α) se determinó en un analizador dinámico mecánico DMA-7 (Perkin Elmer), utilizando el sistema de tres puntos entre 150 y 380°C , a una frecuencia de 1 Hz y una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min.}$, bajo atmósfera de N_2 . La determinación de la temperatura de inicio de descomposición (T_d) se realizó en un analizador termogravimétrico TGA-7

(Perkin Elmer), usando un intervalo de temperatura de 50 a 600°C y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, en atmósfera de N₂.

RESULTADOS

Se realizó una serie de síntesis preeliminares con el objetivo de determinar la cantidad óptima de CaCl₂ a usar. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 2. Se puede observar que en la síntesis del *BFA/tert* los valores más altos de viscosidad inherente (η_{inh}) se presentaron al utilizar una cantidad entre 0.5-0.6 g de CaCl₂. Por lo tanto, se prosiguió a obtener el polímero *HFA/tert* utilizando las concentraciones de CaCl₂ anteriormente mencionadas. Comparando los valores de η_{inh} encontrados para las aramidas obtenidas usando HFA, se decidió utilizar 0.6 g de CaCl₂ para las síntesis de las copoliamidas propuestas. Los

resultados del análisis térmico y de la η_{inh} de las aramidas y copoliamidas sintetizadas, son reportados en la Tabla 3. Se observó que el copolímero *BFA50/tert*, presentó la mayor viscosidad de

Tabla 3. Resultados del Análisis Térmico y Viscosidad Inherente de las aramidas sintetizadas

Formulación	η_{inh} (dL/g)	T _{α} (°C)	T _d (°C)	% masa perdida a 500°C
BFA/tert	0.52	323.2	444.1	10.3
BFA75/tert	0.54	335.1	455.9	10.5
BFA50/tert	0.63	335.4	460.0	13.5
BFA75/tert	0.50	321.5	507.4	9.9
HFA7ert	0.56	319.6	514.5	13.7

presentaron temperaturas de descomposición (T_d) elevadas (444°C–514°C) y se notó una clara tendencia del aumento de la resistencia térmica conforme aumenta la cantidad de HFA en las aramidas sintetizadas. Reportes anteriores indican que la presencia de grupos CF₃ aumentan la resistencia térmica en los materiales poliméricos.^{2,5} La pérdida de masa a 500°C no presenta diferencias significativas atribuibles a la formulación, presentando todos los materiales una estabilidad térmica similar.

CONCLUSIONES

Se sintetizaron cinco aramidas con diferentes proporciones de BFA y HFA. Al observar que la cantidad de CaCl₂ presente en la reacción es un factor que influye en el peso molecular del polímero. Se determinó la concentración que proporciona la η_{inh} más alta (aramida *BFA50/tert*). Se observó que las propiedades reportadas por las copoliamidas aromáticas dependen directamente de la relación entre la concentración de los monómeros BFA-HFA empleados en las formulaciones, siendo la resistencia térmica del polímero más alta al incrementarse la concentración de la diamina HFA.

REFERENCIAS

1. Yagci H., and Mathias L.J. *Polymer*, **39**,16, (1998) 3779-3786.
2. Vargas-Coronado R.F., Síntesis y Caracterización de Poliamidas Aromáticas, 1999. Tesis de licenciatura en Química Industrial, Facultad de Ingeniería Química (UADY).
3. Yamazaki N., Higashi F., *Synthesis, New Condensation Polymerizations by mean of phosphorus compounds*, pág 1-25, 1980.
4. Yang C.P., Cherng J-J., *J. Polym Sci, Polym Chem Ed*, **33**, (1995) 2209-2220.
5. Kane K.M., Wells L.A., Cassidy P.E., *High Performance Polym*, **3**, 3, (1991) 191-203.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Q.I. Wilberth Herrera Kao por su apoyo técnico en la realización de las propiedades dinámico mecánicas.

Tabla 1. Aramidas de BFA/tert y HFA/tert sintetizadas a diferentes concentraciones de CaCl₂

Diamina	CaCl ₂ (g)	η_{inh} (dL/g)
BFA	0.35	0.23
BFA	0.4	0.48
BFA	0.5	0.53
BFA	0.6	0.52
BFA	0.7	0.43
HFA	0.5	0.42
HFA	0.6	0.56