

POLIIMIDAS DE ALTO RENDIMIENTO CON FORMA ANGULAR

High-performance polyimide particles with angular shape

Alonso Cerrón-Infantes y Miriam M. Unterlass*

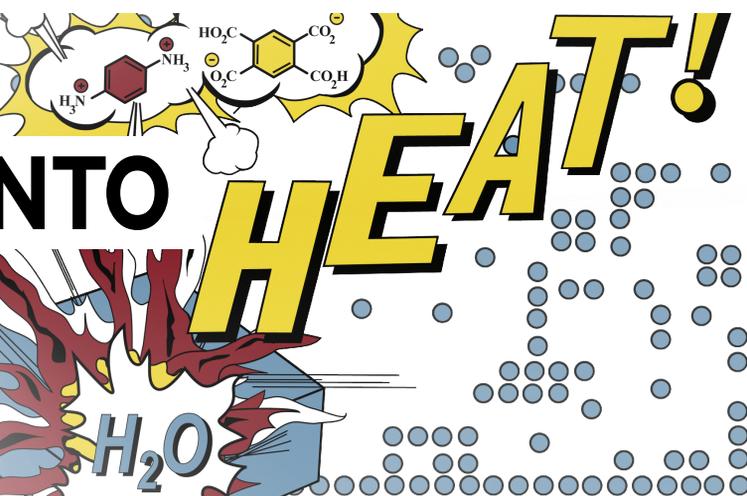
Los polímeros de alto rendimiento (HPP) desempeñan un rol importante en la actualidad. El desarrollo de métodos más económicos para sintetizar estos polímeros minimizando el impacto tanto en la salud como en el medio ambiente es una prioridad. Las poliimidas (PI) pertenecen al grupo de los HPP y presentan características excepcionales como una gran estabilidad ante elevadas temperaturas, alta resistencia a los productos químicos agresivos y a la radiación, así como propiedades de aislamiento. Sin embargo, la síntesis de las PI presenta aún retos importantes. En este artículo presentamos un enfoque alternativo para sintetizar PI de forma y tamaño impresionante.

Palabras claves: Poliimidas, sal de monómeros, partículas de forma anisotrópica, policondensación en estado sólido, cristalización en gel.

Los polímeros son materiales omnipresentes en nuestras vidas. Estos, también llamados plásticos en términos cotidianos, forman parte de nuestra vida moderna en muchos aspectos, por ejemplo: en envases, en embalajes, en autopartes, en materiales de construcción, vestimenta y hasta en equipos electrónicos. Desde un punto de vista químico, los polímeros están compuestos por una serie de subunidades unidas covalentemente llamadas monómeros.

Menos visibles, pero por ningún motivo menos importantes que los polímeros de gran consumo, son los polímeros de alto rendimiento (HPP) debido a su asombrosa estabilidad tanto química como térmica, así como también a su fascinante peso ligero. Los HPP son usados en diferentes áreas entre las cuales destacan la aeronáutica, la industria automotriz y la microelectrónica. En su mayoría, los HPP son producidos por medio de reacciones de policondensación (es

*Los autores son investigadores del Institute of Materials Chemistry de la Technische Universität Wien, de Viena, Austria. Puede encontrarse información detallada del grupo de investigación en la web: www.unterlasslab.com. E-mail: alonso.cerron@gmail.com



High-performance polymers (HPPs) play an important role in modern technology. Many efforts aim to develop cost-effective pathways to synthesize polymers without causing any harm to health and the environment. Polyimides (PIs) belong to the class of HPPs and they show outstanding features e.g. high-temperature stability, resistance to aggressive chemicals and radiation, as well as insulating properties. PI synthesis, however, present yet major challenges. We herein present an alternative approach to PIs of intriguing shape and of impressive size.

Keywords: Polyimides, monomer salts, shape-anisotropic particles, solid-state polycondensation, gel-crystallization.

decir, polimerización por etapas acompañada de la liberación de un subproducto de bajo peso molecular por cada adición de un monómero). En el caso de las policondensaciones que involucran la reacción de dos monómeros distintos, la estequiometría juega un papel crucial para alcanzar pesos moleculares promedio suficientemente altos para darle las propiedades buscadas. Dicha producción requiere de elevadas temperaturas y generalmente del uso de solventes excesivamente contaminantes, además de catalizadores peligrosos y largos tiempos de reacción. Por lo general, estos procesos son extremadamente costosos.

Las poliimidas (PI) se encuentran entre los HPP más resistentes en el mercado debido a que, además de su estabilidad térmica, cuentan con extraordinarias propiedades mecánicas, resistencia a productos químicos corrosivos y a la radiación, así como propiedades aislantes. Por esta razón, las poliimidas son usualmente empleadas como membranas de separación para gases, como materiales aislantes en circuitos electrónicos impresos como los que se usan en cámaras (**Figura 1a**), e incluso en naves espaciales y satélites artificiales como el Telescopio James Webb (**Figura 1b**) o la vela solar IKAROS (**Figura 1c**).

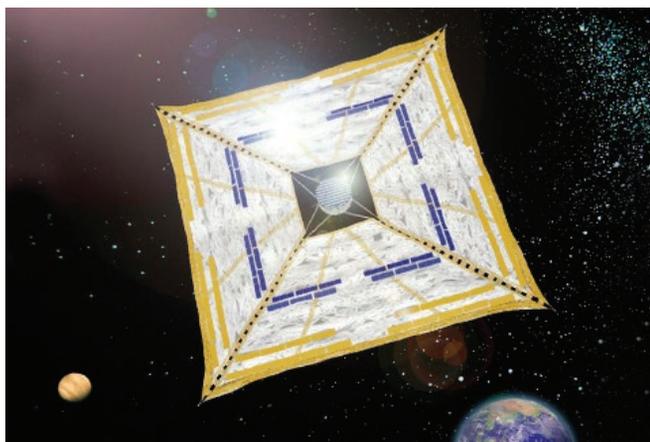
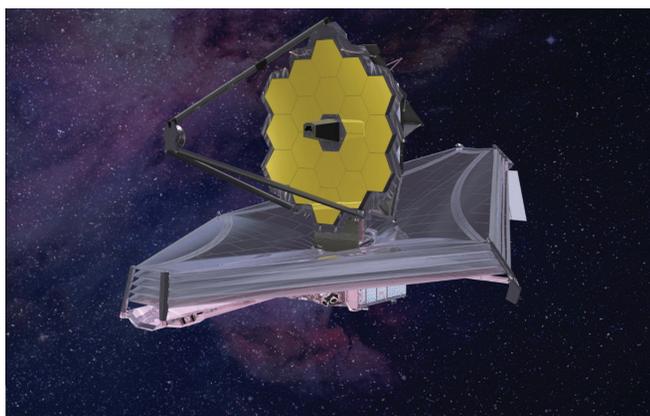


Figura 1. Aplicaciones de las poliimididas. **(1a, arriba)** Fotografía de una cámara Nikon D600 desmembrada, donde las poliimididas funcionan como material aislante de circuitos flexibles en todo el dispositivo (cintas anaranjadas). <http://www.cameraegg.org/tag/ifixit/> (📄). **(1b, centro)** Telescopio James Webb, el telescopio infrarrojo más grande de la NASA cuyo propósito principal es la observación de los orígenes del universo. El parasol, que puede ser visto en color amarillo, está revestido con una fina película conformada por poliimididas, aluminio y silicio dopado, para así reflejar el sol de vuelta al espacio. <http://jwst.nasa.gov/images.html> (📄). **(1c, abajo)** IKAROS (Interplanetary Kite-craft Accelerated by Radiation Of the Sun) es un proyecto de la agencia japonesa de exploración aeroespacial (JAXA), cuyo principal fin es la evaluación de velas de energía solar propulsadas por fotones y una capa fina de paneles solares para viajes interplanetarios. La vela solar está compuesta de Kapton™ (PI) y tiene una dimensión de 20 m (diagonal) por 7,5 μm . <http://www.jspec.jaxa.jp/e/activity/ikaros.html> (📄).

¿Cómo se consiguen las poliimididas?

Hoy en día, el método más representativo para la síntesis de las poliimididas es la polimerización en dos etapas de los comonómeros: una diamina (base orgánica) y un dianhidrido (anhídrido de ácidos orgánicos). Como se muestra en **Figura 2**, la primera etapa se lleva a cabo en un solvente peligroso (e.g. N-metilpirrolidona, NMP) y requiere de catalizadores tóxicos (por ejemplo, Isoquinolina) lo que resulta en un primer producto soluble: ácido poliámico, PAA. Los PAA son muy útiles debido a que su fácil procesamiento permite la fabricación de láminas: la forma común de aplicación de las poliimididas. La lámina de poliimida más conocida es el Kapton™ desarrollado por DuPont en los años 60.

La segunda etapa, donde se elimina agua y se forman las PI, requiere de altas temperaturas y largos tiempos de reacción. Este paso es también conocido como deshidratación o condensación. Así, debido a que los solventes tienen un elevado costo y su toxicidad es actualmente un tema de preocupación, la investigación en el ámbito de las poliimididas busca reemplazar estas condiciones riesgosas, costosas y drásticas, y a su vez, producir materiales con mejores propiedades. Hasta ahora las PI se pueden fabricar en forma de láminas, pero no se ha logrado aún fabricarlas de formas más complejas.

En general, las partículas de polímeros plásticos se obtienen como objetos esféricos pequeños por medio de la mayoría de las técnicas de polimerización. Esto se debe a que los polímeros recién formados son físico-químicamente diferentes en solución y por ello buscan el minimizar su área interfacial con el entorno. Sin embargo, las partículas esféricas no son adecuadas para diversas aplicaciones. Por ejemplo, muchos líquidos contienen partículas dispersas y son usados extensivamente en pinturas y recubrimientos protectores; sin embargo, la geometría de las partículas es determinante para evaluar su organización y movimiento dentro del líquido. Durante la evaporación, muchas de las dispersiones no secan homogéneamente debido a que las partículas son transportadas desfavorablemente en una dirección particular. Por esta razón, las pinturas de secado rápido y homogéneo son preferidas por los usuarios. Los métodos existentes que conducen a la formación de homopolímeros no esféricos se limitan a polimerizaciones a través de máscaras fotolitográficas y formación de las partículas esféricas.^{1,2}

Primeros pasos hacia una nueva forma de obtener poliimididas

Como alternativa a los métodos clásicos, las poliimididas también pueden ser sintetizadas por medio de reacciones

1. S. Sacanna y D. J. Pine, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2011**, *16*, 96 – 105.
2. K. J. Lee, y col., *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2011**, *16*, 195 – 202.

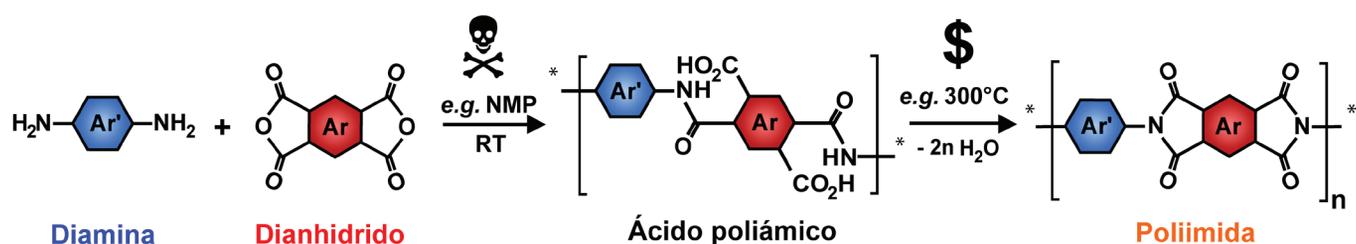


Figura 2. Síntesis clásica de las poliimidas: Los típicos comonómeros para la formación de las poliimidas son las diaminas y los dianhidridos, los cuales reaccionan primero formando ácidos poliámicos, PAA. Esta etapa se lleva a cabo bajo temperatura ambiente y en solventes tóxicos de alto punto de ebullición e.g. N-metilpirrolidona (NMP). Los PAA son solubles y, por ello pueden ser procesados para formar láminas. Posteriormente, la segunda etapa resulta en la transformación de los PAA en PIs a temperaturas por encima de los 300 °C por medio de deshidratación, proceso conocido también como condensación. Ar = anillo aromático.

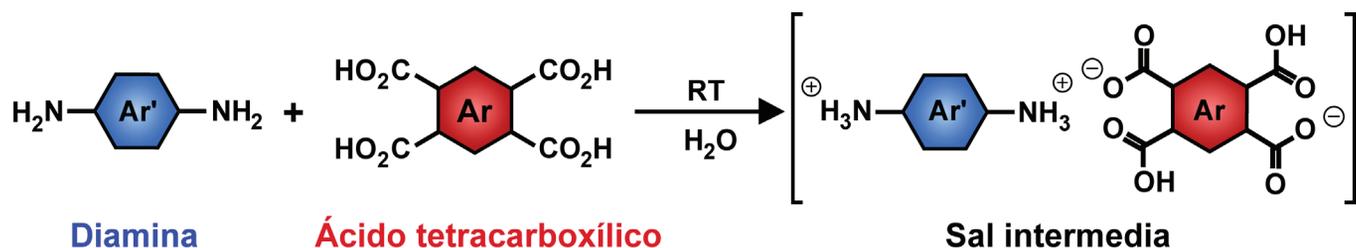


Figura 3. Sal monomérica: La diamina y el ácido tetra carboxílico (producto de la hidrólisis del dianhidrido) reaccionan vía ácido-base formando una sal monomérica que es básicamente un ácido dicarboxilado dicarboxílico diamónico.

en estado sólido. En ellas, los comonómeros, diamina y dianhidrido, reaccionan primero formando una sal monomérica (**Figura 3**). Esto es posible gracias al carácter ácido (dianhidrido) y básico (diamina) de la sal monomérica.^{3,4} Las sales monoméricas presentan varias ventajas: primero, proporcionan mayor estabilidad que los comonómeros por separado (las diaminas orgánicas tienden a oxidarse), y segundo, proporcionan una relación estequiométrica perfecta de 1:1 intrínsecamente.

Si los dos comonómeros fueran mezclados en solución, se combinarían de forma desorganizada y resultaría en una sal policristalina. Sin embargo, si la reacción es llevada a cabo en un gel viscoso, la difusión de las moléculas es más lenta, por lo que esta primera reacción es desacelerada. Más aún, esto propicia que las moléculas tengan más tiempo para formar lentamente una sal con gran ordenamiento, lo que resulta en monocristales de forma anisotrópica *i.e.* no esféricos, cuyos tamaños son del orden de cientos de micrómetros, como puede ser observado en la **Figura 4**.

Este novedoso enfoque es una alternativa a la síntesis clásica de las poliimidas, ya que nos permite sintetizar polímeros no esféricos por medio de cristalización en gel de dos comonómeros iniciales y su subsecuente polimerización en estado sólido. Para dar este último paso, es necesario exponer las sales monoméricas anteriores a temperaturas de alrededor de 200 °C, tras lo cual se puede observar que no hay cambio físico alguno: ni disolución ni fusión.

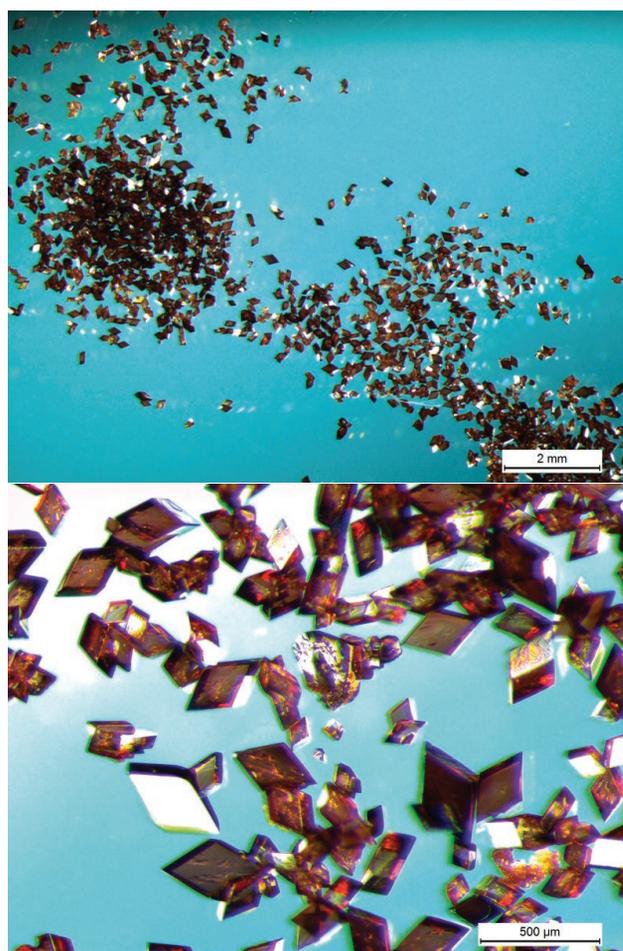


Figura 4. Sal monomérica de forma romboédrica: las imágenes del microscopio óptico ilustran el gran número de cristales únicos de gran calidad y forma angular que pueden ser formados por medio de la cristalización en gel.^[5]

3. V. L. Bell, *Polymer Letters* **1967**, *5*, 941 – 946.

4. M. M. Unterlass y col., *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 430 – 432

En la **Figura 5** se observa que el agua es eliminada y la sal monomérica reacciona formando PI cuya morfología y dimensiones permanecen intactas. La forma anisotrópica de la sal original es retenida, lo que resulta en partículas romboédricas de poliimidadas como copias de los cristales de sal monomérica iniciales. Estas poliimidadas con forma angular presentan un color amarillo-anaranjado común para este material de alto rendimiento, como fue mencionado anteriormente.

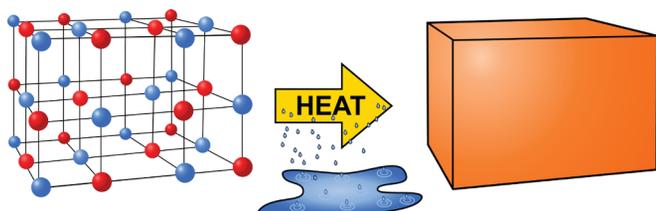


Figura 5. La formación de poliimidadas por medio de la polimerización en estado sólido y eliminación de agua.

La **Figura 6** muestra la reacción de la síntesis de las poliimidadas por medio de la polimerización en estado sólido (SSP), donde el agua es el único subproducto. Este polímero

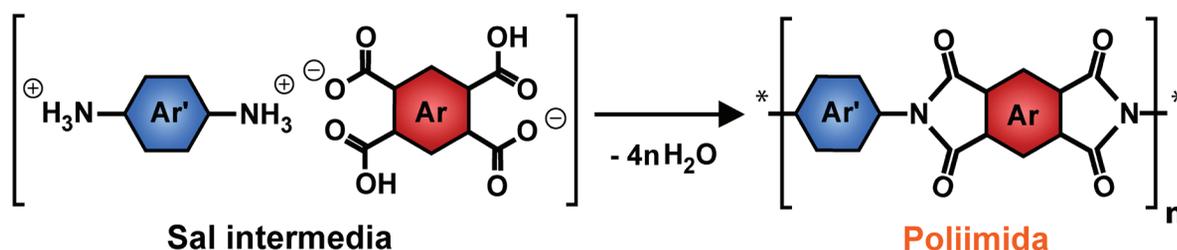


Figura 6. Polimerización en estado sólido (SSP) de las sales monoméricas.

5. K. Kriechbaum y col., *Macromolecules* **2015**, *48*, 8773 – 8780 (📄).

BIBLIOGRAFÍA ESENCIAL

M. M. Unterlass, D. Kopetzki, M. Antonietti, J. Weber, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 1744 – 1753.

M. M. Unterlass, F. Emmerling, M. Antonietti and J. Weber, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 430 – 432.

B. Baumgartner, M. J. Bojdy, M. M. Unterlass, *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 3771 – 3776.

B. Baumgartner, M. Puchberger, M. M. Unterlass, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 5773 – 5781.

K. Kriechbaum, D. A. Cerrón-Infantes, B. Stöger, and M. M. Unterlass, *Macromolecules* **2015**, *48*, 8773 – 8780.

de alto rendimiento es resistente a casi todos los solventes y, además, se mantiene estable hasta temperaturas de 700 °C.

¿Qué hemos conseguido y qué nos espera?

Nuestros resultados representan el primer logro desarrollado para la preparación de poliimidadas con forma angular definida. Más aún, ya que dicha preparación no involucra el uso de solventes tóxicos, es un método menos nocivo para el medio ambiente y su impacto es relativamente reducido, a diferencia del método clásico.

Debido a que los monocristales de las poliimidadas no esféricas presentan buena calidad y dimensiones micrométricas, se logró realizar un análisis profundo del mecanismo de la transformación por medio de cristalografía de rayos X.⁵ Este resultado sólo fue posible gracias a la preparación de los cristales de la sal vía cristalización en gel.

Este tipo de poliimidadas son muy prometedoras en aplicaciones como aditivos para recubrimientos avanzados o formulaciones de alto rendimiento. Actualmente se viene trabajando en la implementación de estas partículas para estas aplicaciones avanzadas.