

Síntesis y copolimerización de poliimidas a partir de aminas aromáticas mediante irradiación por microondas

Synthesis and Copolymerization of Polyimides From Aromatic Amines by Microwave Irradiation

Diana Lorena Pérez Bernal^a
Efrén de Jesús Muñoz Prieto^{b*}
Joaquín Palacios-Alquisira^c
Carlos Antonio Rius-Alonso^c

Recepción: 09-nov-2015
Aceptación: 07-may-2016

Resumen

Se sintetizó la amina aromática (4,4'-(4,4'-isopropilidendifenil-1-1'-dióxido) dianilina), con el anhídrido 4,4'-(4,4'-isopropilidendifenoxi) bis (anhídrido ftálico) (IDBPA)), para obtener una poliimida a la cual por medio de irradiación de microondas se le injertó a la cadena principal el monómero ϵ -caprolactama. La poli (caprolactama) obtenida tiene buenas características terminales de acuerdo a los resultados de DSC Y TGA. La poliimida se caracterizó por las técnicas analíticas, espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y resonancia magnética nuclear ¹HMRN.

Palabras clave: lactamas, poliimidas, radiación de microondas.

Abstract

The aromatic amine (4,4'-bis(4-isopropylidene-diphenyl-1,1'-diylidenoxy) dianiline), was synthesized with the anhydride 4,4'-bis(4-isopropylidene-diphenoxy) bis (phthalic anhydride) (IDBPA)), to obtain a polyimide which by microwave irradiation was grafted to the backbone a Caprolactam monomer. The poly (Caprolactam) obtained has good finish characteristics according to DSC and TGA results. The polyimide was characterized by instrumental techniques such as; Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermo Gravimetric Analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Nuclear Magnetic Resonance, ¹HNMR.

Key words: Lactamas, Poliimidas, Radiación de microondas.

^aUniversidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja, Boyacá, Colombia.

^bFaculta de Ciencias Químicas, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja, Boyacá, Colombia.

* Autor de correspondencia: efren17@gmail.com

^cFacultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM, México, D. F.

1. Introducción

En el transcurso del tiempo se ha investigado a escala de laboratorio e industrial varias metodologías para el mejoramiento, transformación y producción de nuevos materiales útiles para el desarrollo de la humanidad obteniendo materiales poliméricos renovables indispensables en la creación de una sociedad sostenible. Uno de los temas con mayor impacto es reducir el consumo de energía y solventes en procesos de síntesis de polímeros. Con la aplicación de la irradiación de microondas se pueden reducir estas variables ya que ofrecen varias ventajas comparadas con las metodologías convencionales de las cuales se pueden nombrar: reducción del tiempo de reacción y del consumo energético, rendimiento y pureza del producto obtenido y la posibilidad de no utilizar solventes.

La aplicación de las técnicas en la obtención de poliimidas, uno de los materiales más importantes en la industria de polímeros de ingeniería, de más alto rendimiento y de gran demanda, con una excelente estabilidad térmica, buena resistencia química, así como altas propiedades eléctricas y propiedades mecánicas elevadas que cumplen con los requisitos de diversas aplicaciones industriales, tales como su uso en aislamiento electrónico, piezas de automóviles, transporte y materiales de aviación, materiales útiles en microelectrónica, materiales compuestos y así sucesivamente [1]. Sin embargo, estos poliimidas a menudo tienen una baja solubilidad en los disolventes comunes y tienen altas temperaturas de reblandecimiento, debido a la estructura rígida de su cadena principal y fuertes interacciones entre las cadenas, características que resultan de los grupos altamente simétricos y altamente polares, por lo que su procesamiento es difícil o demasiado caro para ser comercialmente viable [2]. La técnica más común utilizada para fabricar poliimidas solubles es utilizar un poli (ácido ámico) que después se convierte a una poliimida junto con el método de preparación de la PI por la reacción de anhídridos con aminas [3].

Desde hace varias décadas, se han hecho muchos esfuerzos para superar grandes inconvenientes y modificar las interacciones moleculares para permitir el procesamiento por técnicas convencionales, tales como el procesamiento de masa fundida, introducción de enlaces flexibles, átomos de flúor, grandes grupos colgantes y unidades asimétricas en colum-

nas vertebrales de poliimida, mientras se mantiene la estabilidad termo-oxidativa del polímero [4]. Estos estudios han implicado tres grandes modificaciones estructurales: la incorporación de los vínculos térmicamente estables pero flexibles o asimétricos en la cadena principal, la introducción de grandes sustituyentes colgantes polares o no polares a la cadena de polímero, la interrupción de la simetría y la recurrencia de regularidad mediante la copolimerización. Por ejemplo, la incorporación de enlaces flexibles, tales como -O-, -CH₂-, -SO₂- y grupos hexafluoropropilidén en la cadena principal que disminuyen la rigidez de la cadena principal del polímero e inhiben el empaquetamiento de las cadenas, lo que reduce las interacciones entre cadenas y conduce a mejorar la solubilidad. La incorporación geométrica o molecular de un dianhídrido asimétrico o diamina y componentes en la cadena principal de poliimida es uno de los enfoques más exitosos en la consecución de la solubilidad sin sacrificar sus excelentes propiedades, estas modificaciones estructurales de monómeros también han dado lugar a nuevas poliimidas con varias propiedades mejoradas. La necesidad de solubilizar estos compuestos es para facilitar su explotación en la fabricación de dispositivos ópticos, películas, fibras, materiales dieléctricos y semiconductores, para fines biomédicos y en inhibición de la corrosión [5]. Ultem® (polieterimida, PEI) (General Electric Co.) es un buen ejemplo de un polímero que se procesa fácilmente, tiene propiedades mecánicas deseables y retiene propiedades térmicas.

Las PI han sido sintetizadas por varios autores como en la reacción de una poli (éter imida) (PEIs) de color claro y buenas propiedades mecánicas, obtenida a partir de 2,5-bis (3,4-dicarboxifenil) bifenilo y diversos éteres-diaminas aromáticas a través de una técnica de polimerización convencional de dos etapas que incluye poliadición de apertura de anillo a temperatura ambiente para formar el poli (ácido ámico) (PAA), seguido de una imidación térmica [6] Descripción de la preparación de una serie de novedosos perfluoroalquilenos y poliimidas aromáticas unidas por éter, dependiendo de la naturaleza del precursor diamina, se prepararon las poliimidas por punto de fusión o técnicas de solución, este último a través de la poli (ácidos ámicos correspondiente), los polímeros se caracterizaron por una variedad de métodos y su estructura se discute [7]. La reacción de transimidación se ha utilizado con éxito para

preparar una serie de copolímeros de bloque segmentados usando monómeros que contienen los anillos de imida en el que una reacción incorpora una diimida con una diamina a través de un catalizador básico para inducir una reacción de intercambio debido a la presencia de dos extremos reactivos [8]. La polimerización de un dianhídrido ciclobutano-tetracarboxílico o biciclo [2.2.1] heptano-2-metano carboxílico-3,5,6-tricarboxílico-2,3: 5,6-dianhídrido con diversas diaminas alicíclicas N-sililado se llevaron a cabo con N, N-dimetilacetamida (DMAc) a temperatura ambiente, dando un poli (ácido ámico trialkilsililéster) como polímero precursor que se hidrolizó a poli (ácido ámico), obteniendo poliimidas totalmente alicíclicas con altos pesos moleculares [9] y la reacción de un monómero del AB que contiene una amina aromática en un extremo y el éster orto del ácido carboxílico en el otro extremo usando un catalizador fosforado para formar el éster de la poliamida que se convierte posteriormente a PI [10].

La tecnología de microondas se ha utilizado en la síntesis orgánica desde 1986. Esta tecnología se ha desarrollado rápidamente en el campo del análisis, la síntesis química y es convertido en un componente importante en la química combinatoria y verde. La aplicación de irradiación de microondas para proporcionar la energía de activación en algunas reacciones orgánicas se pueden acelerar dramáticamente y completarse en unos pocos minutos y los rendimientos se han mejorado en comparación con los de los métodos convencionales ya que su calentamiento es más homogéneo [11]. Además, puede promover la nucleación y reducir significativamente el tiempo de síntesis y ofrecen numerosas ventajas como el calentamiento sin contacto (reducción del sobrecalentamiento de las superficies de materiales), transferencia de energía en lugar de transferencia de calor (radiación penetrante), material selectivo y volumétrico, la etapa de iniciación rápida igual que la de su parada y un gradiente inverso es en forma de calor comienza a acumularse desde el interior (núcleo) del cuerpo material hasta el exterior. En consecuencia, no sólo el problema de la contaminación se puede superar, pero el riesgo de sobrepresión y explosiones también se puede evitar. Ha habido algunos informes sobre el uso de la irradiación de microondas para la síntesis de PI. Ejemplos recientes incluyen poli (éster imida) y poli (amida imida) a partir de cloruros de diácido y PI por dianhídridos y diaminas [3].

El siguiente trabajo describe una metodología limpia, en el cual se obtiene poliimidas a partir de dos aminas y un dianhídrido mediante la aplicación de la irradiación de microondas como fuente de activación de la reacción, obteniendo altos rendimientos, tiempos de reacción cortos y la obtención de materiales biodegradables y en algunos casos estos pueden reemplazar a otros más contaminantes difíciles de degradar como pueden ser los metales. Simultáneamente se caracterizan los polímeros obtenidos con las técnicas instrumentales de espectrofotometría de infrarrojo (FTIR), ¹HRMN, análisis térmico DSC y TGA.

2. Metodología

Materiales: 4'-(4,4'-(isopropilidendifenoxi) bis (anhídrido ftálico) (IDBPA), 4,4'-(4,4'-isopropilidendifenil-1,1'-dióxido) dianilina, ε-caprolactama, Litio bis(trimetilsilil) amida 1.0 M en THF, Sigma Aldrich, las propiedades de estos reactivos se describen en la tabla 1.

Síntesis de poliimidas: *reacciones en masa:* se adicionaron (5mmol) de anhídrido en un vaso de precipitado de 50 ml se fundió a 200 °C y se agregaron (5 mmol) de amina aromática, se agito fuertemente ya que la reacción es rápida, formando un polímero oscuro de consistencia dura. La reacción tuvo un tiempo de 15 min. Después de este tiempo las muestras se dejaron en la estufa al vacío durante toda la noche a una temperatura de 80 °C. Metodología adaptada por los autores del presente trabajo a partir de la Ref. 12. Correspondiente a los autores G. s. Hans R.Kricheldorf, Shu-ching Fan [12].

Preparación de copolímeros de injerto: el ambiente en que se trabaja es bajo una atmosfera inerte. Se hace la disolución con una relación 8:2 (0,8 g de ε-caprolactama y 0,2 g de PIs-A₄) y 9:1 (0,9 g de ε-caprolactama y 0,1 g de PIs-A₄) a 180 °C, hasta que se disuelve totalmente el polímero, el tiempo de cada reacción fue de 1 h, se le agrega 0.9 mL del activador *litio bis (trimetilsilil) amida 1.0 M* para que las concentraciones queden equivalentes. Los sólidos obtenidos se enfrían lentamente a temperatura ambiente a una velocidad de 2.5 °C/min. Todos los copolímeros obtenidos se convierten en trozos pequeños y luego polvo fino para sus futuros análisis.

Tabla 1. Características fisicoquímicas de los reactivos.

Nombre	Formula	mp °C	bp °C	PM g/mol	Pureza	Estado
4,4'-(4,4'-(isopropilidendifenoxi)bis(anhidrido ftalico)) (IDB-PA)	C ₃₁ H ₂₀ O ₈	184-187	-	520,5	97	Sol
4,4'-(4,4'-(isopropilidendifenil-1,1'-diioxi)dianilina	C ₂₇ H ₂₆ N ₂ O ₂	127-130	-	410,52	98	Sol
ε-caprolactama	C ₆ H ₁₁ NO	70	267	113,2		Sol
Litio bis(trimetilsilil)amida 1.0 M en THF	[(CH ₃) ₃ Si] ₂ NLi	71-72	80-84	(0.001 mmHg)	167,33	Liq

Caracterización: Los espectros infrarrojos se realizaron con un espectrofotómetro (FTIR) modelo 1605 marca Perkin-Elmer. El análisis de Termogravimétrico (TGA) y la calorimetría de exploración diferencial (DSC) se determinaron con un termoanализador con módulos de calorimetría y gravimetría modelos DSC821^e y un TGA/SDTA851^e Mettler-Toledo, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto en atmósfera de N₂ en un rango de temperatura de 0-450 °C. Ambos son de la marca Mettler-Toledo. La viscosidad intrínseca de polímeros se analizó usando un viscosímetro de Ubbelohde, marca Canon, en un baño de agua. La solubilidad de las muestras del poliimidas se estudió disolviendo el polímero aproximadamente 0,050 mg en tres gotas de cada solvente a una temperatura de 23 °C.

Reacción de polimerización: Las reacciones de la polimerización fueron realizadas en un horno mono modal modelo Discovery Explorer Hybrid marca CEM con control de temperatura y potencia en un intervalos de 0-300 watts. En un tubo de vidrio del reactor de 10 mL con una mezcla equimolar del dianhídrido y diamina.

3. Resultados y discusión

Para identificar la composición de los reactivos de partida se realizaron los espectros infrarrojos que se muestran en la tabla 2, el espectro del anhídrido muestra las bandas 1847 y 1770 cm⁻¹ correspondientes a los enlaces C=O característicos de estos grupos funcionales y las bandas de la amina aromática como un doblete en el rango de 3400-3500 cm⁻¹, la absorción de la tensión N-H aparece entre 3423 y

3333 cm⁻¹ y de flexión sobre 1494 cm⁻¹, de acuerdo a esto los reactivos están en las condiciones aptas para la síntesis.

Síntesis de poliimidas: la ruta más versátil para la obtención de poliimidas aromáticas implica la reacción de un dianhídrido tetracarboxílico aromático con una diamina aromática para formar inicialmente un precursor, con una configuración no ordenada, ácido de poliimida (ácido poliámico). El polímero precursor puede ser química o térmicamente convertido a poliimida. Como un ejemplo, 4,4'-(4,4'-(isopropilidendifenoxi)bis(anhidrido ftalico) se representa para reaccionar con 4,4'-(4,4'-(isopropilidendifenil-1,1'-diioxi)dianilina y obtener el ácido poliámico de alto peso molecular que se forma fácilmente por la apertura del anillo debido al ataque nucleofílico de un grupo amino en el grupo carbonilo del anhídrido y así dar paso a la formación de la poliimida.

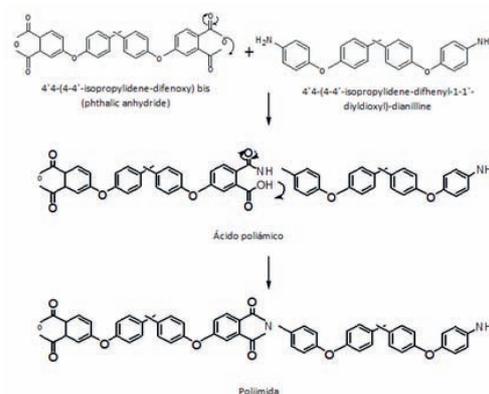
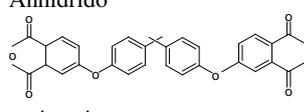
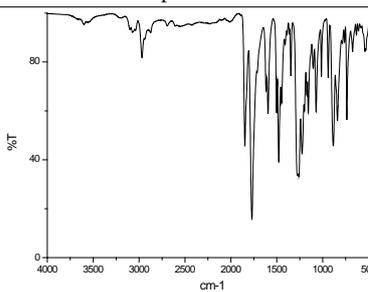
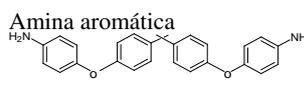
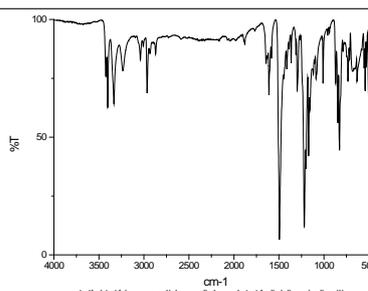
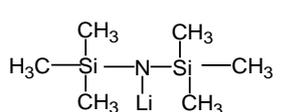
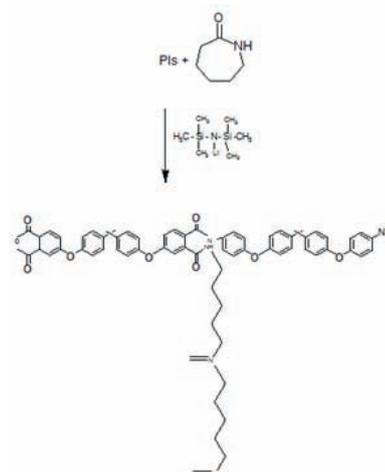
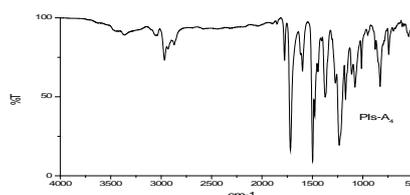
**Figura 1.** Mecanismo de reacción de obtención de poliimida.

Tabla 2. Espectros infrarrojos de materias primas.

Nombre	Espectro IR
<p>Anhídrido</p>  <p>4,4'-(4,4'-isopropilidendifenoxi) bis(anhídrido ftálico)</p>	 <p>4,4'-(4,4'-isopropilidene-diphenoxy)bis(phthalic anhydride)</p>
<p>Amina aromática</p>  <p>4,4'-(4,4'-isopropilidendifenil-1,1'-diioxi) dianilina</p>	 <p>4,4'-(4,4'-isopropilidene-diphenyl-1,1'-diylidioxy)-dianiline</p>
<p>Activador</p>  <p>Litio bis(trimetilsilil) amida 1.0 M en THF</p>	

En base en la metodología antes descrita se logró obtener una poliimida de color café oscuro, el cual para someterla a caracterización por espectroscopia infrarroja se pulverizo para su análisis, el espectro infrarrojo mostro las siguientes bandas características figura 3. El espectro exhibe bandas característica de absorción del ácido poliámico en torno a $2900-3400\text{ cm}^{-1}$ para el grupo N-H y el grupo O-H (COOH) respectivamente, bandas en 1718 cm^{-1} son debido a los tramos asimétricos y simétricos de grupo carbonilo de imida [13], se desaparece la banda 1847 cm^{-1} característica del anhídrido lo que quiere decir que reacciono para formar el ácido ámico, de la misma manera las bandas de la amina en el rango de $3400-3200\text{ cm}^{-1}$ también desaparecieron, la poliimida sintetizada presenta sus principales bandas exactamente en la regiones esperadas como se describe en la literatura [14] y [15] teniendo en cuenta estas alteraciones indican que si se obtuvo la poliimida esperada.

**Figura 2.** Reacción final de copolimerización de injerto.**Figura 3.** Muestra PI5-A₄, 5 mmol de anhídrido y 5 mmol de amina aromática, tiempo de reacción 15 minutos, sin solvente.

Copolimerización de poliimidas: en la figura 2 se ilustra la reacción de injerto del monómero ϵ -caprolactama sobre la cadena polimérica de la poliimida obtenida, una de las funciones del activador Litio bis (trimetilsilil) amida 1.0 M en THF es de abrir el anillo de la poliimida para formar el copolímero.

Para confirmar la estructura se hace el análisis de $^1\text{HRMN}$ de la poliimida obtenida, una señal característica de la parte aromática se observó en el intervalo de 6.96 a 7.88 ppm (figura 4), se apareció el pico de absorción de protones de los metilos en 1.75 y 1.69 ppm, también se observaron las señales en 3.76 ppm, 3.72 ppm y 1.87 ppm, 1.85 ppm indican que el activador se pegó a la estructura del polímero confirmando su función en la ayuda de la apertura de anillo de la poliimida.

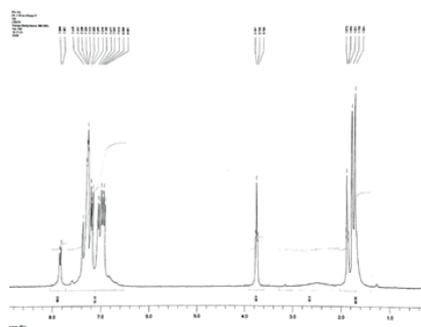


Figura 4. Espectro $^1\text{HRMN}$ de PIs-A₄.

Para la copolimerización las poliimidas se disolvieron en ϵ -caprolactama fundida a diferentes concentraciones y a una temperatura de 180 °C en el microondas, esto para que los aniones ataquen los enlaces imida para generar el inicio de la polimerización de la ϵ -caprolactama, el activador actúa en la apertura del anillo de ϵ -caprolactama y por tanto genera copolímeros de injerto [16], en la figura 5-a) injerto con un tiempo de reacción 5 minutos, **gA₈-5** (8:2) y **gA₉-5** (9:1), el espectro mostros absorciones fuertes relacionadas con las bandas C-H aparecen en 2929 y 2858 cm^{-1} y uno más débil en 1462 cm^{-1} , las absorciones N-H y C=O son las más fuertes, características de la función de amida y aparecen en 3297 y 1636 cm^{-1} , se puede ver otro pico de absorción fuerte en 1540 cm^{-1} y uno bien definido pero la absorción débil se producen 3074 cm^{-1} y figura 5-b) injerto con un tiempo de reacción 30 minutos, **gAN₈-30** (8:2) y **gAN₉-30** (9:1), en ambos espectros se observan las bandas características de las poliimidas

injertadas, la ausencia de las bandas en el rango de 1800 cm^{-1} confirma la ausencia de reacción del anhídrido queriendo decir que la conversión de la imida se llevó a cabo ya que en este rango aparecen bandas debido al estiramiento asimétrico del anhídrido.

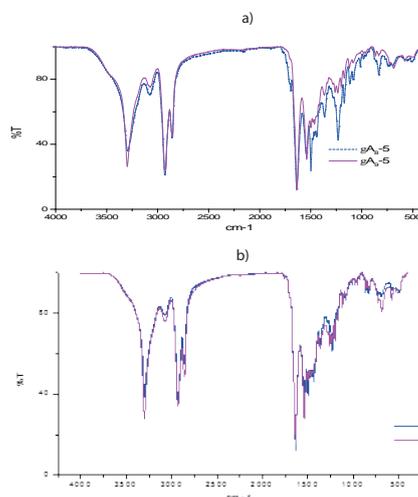


Figura 5. Injerto del monómero ϵ -caprolactama en la cadena polimérica en diferentes concentraciones a) **gA₈-5** (8:2) y **gA₉-5** (9:1); b) **gAN₈-30** (8:2) y **gAN₉-30** (9:1).

Análisis térmico de la reacción de injerto por activación con irradiación de microondas:

En las curvas de TGA de **gA₈-5** y **gA₉-5**, se puede observar que la pérdida de peso inicia a una temperatura de 95 °C y finaliza a 220 °C, la curva con pendiente pequeña generalmente corresponde a la degradación de la cadena principal, las dos graficas que pertenecen a dos concentraciones diferentes del monómero ϵ -caprolactama son muy similares, figura 6.

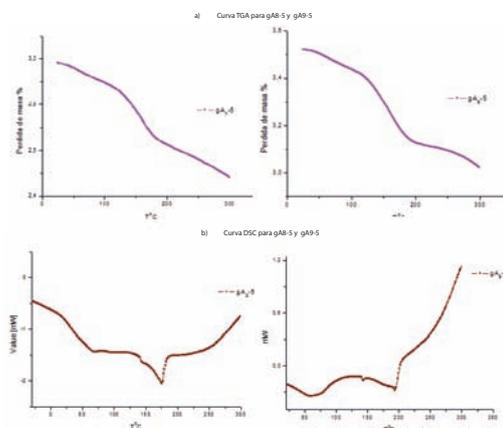


Figura 6. Análisis térmico a) curva TGA de **gA₈-5** y **gA₉-5**, respectivamente, b) curva DSC de **gA₈-5** y **gA₉-5**, respectivamente.

Tabla 3. Resumen de las características térmicas para las PIs gA₈-5, gA₉-5 y gA₈-30 y gA₉-30.

Poliimida	Proporciones mola- res (ε-caprolactama: PIs-A ₄)	TGA		DSC (temperatura de inicio de los procesos endotérmicos °C)		
		(temperatura de inicio de pérdida de peso °C)	Td(°C)	1°	2°	3°
gA ₈ -5	8:2	95	260	75	140	-
gA ₉ -5	9:1	95	260	81	142	192
gA ₈ -30	8:2	110	250	50	186	-
gA ₉ -30	9:1	95	260	70	187	-

En las curvas de TGA de gA₈-30 se puede observar que la pérdida de peso inicia a una temperatura de 110 °C y finaliza a 220 °C y en gA₉-30 la pérdida de peso inicia a 95°C finalizando a 230 °C, la degradación de la cadena principal del polímero se diferenció por la cantidad de tiempo de reacción en el injerto, figura 7. En las curvas de DSC para el gA₈-5 se observaron dos picos endotérmicos: el primero a 75 °C está cerca a la temperatura de inicio de pérdida de peso, el segundo bien definido empezó a 140 °C que se ve asociado con el inicio de la degradación del esqueleto principal del polímero (o pico exotérmico) y la temperatura máxima que continúa hasta la descomposición, en la curva de gA₉-5 también se evidencia a 81 °C una endoterma que está relacionada con el inicio de pérdida de peso, a 142 °C una endoterma no muy definida y por último a 192 °C inicio la degradación de la cadena principal.

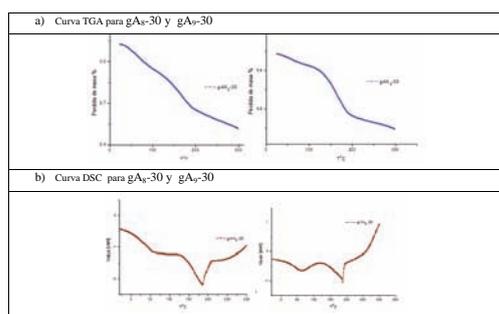


Figura 7. Análisis térmico a) curva TGA de gA₈-30 y gA₉-30, respectivamente, b) curva DSC de gA₈-30 y gA₉-30, respectivamente.

La tabla 3 resume las propiedades térmicas del injerto de poliimida en el cual se evalúa la estabilidad térmica de la PI según los valores de Tg la gA₈-5 y gA₉-5 tiene baja movilidad de las cadenas, su nivel de deformación es restringido, presentan una temperatura de descomposición entre 250-260, por todo lo anterior la PI tiene una buena estabilidad térmica.

La calorimetría diferencial de barrido de todas las PIs muestra la degradación de diferentes concentraciones, éstos tienen más números de picos de degradación o tienen diferentes valores de energía para la degradación, a partir de la figura 5b) y figura 6b) podemos resumir la información como la temperatura de inicio de la descomposición (o pico exotérmico) y la temperatura máxima que continúa hasta la descomposición, la duración total de la temperatura y de la degradación de la energía liberada durante estos descomposición, [17-19] características que se muestran en la tabla 3.

4. Conclusiones

Poliimida PIs A₄ derivada de la amina aromática y el anhídrido se sintetizaron con éxito. Las estructuras fueron confirmadas por las técnicas analíticas descritas, las propiedades térmicas de la poliimida se determinaron mediante DSC y TGA, en el cual la temperatura final de descomposición es independiente de tiempo de reacción del injerto, de acuerdo a la concentración de monómero la relación de 9:1 hace que el tiempo final de degradación sea mayor, debido a la poca cantidad de poliimida injertada en la cadena principal. La poliimida mostró buenas propiedades térmicas se deben a su estructura rígida de la fracción de diamina y dianhídrido. Es posible utilizar poliimiditas durante períodos prolongados de tiempo a temperaturas de hasta 200 °C, Se obtuvo un material de color café oscuro de consistencia muy dura y resistente. Estas características permiten a las poliimiditas tener diversas aplicaciones en muchos campos.

Referencias

- [1] E. Muñoz Prieto, J. Palacios Alquisira, C. Rius Alonso, "Microwave and Ultrasound Activation Effect on Cationization of Corn and Potato

- Starches", *Ciencia en Desarrollo*, vol. 4, no.1, pp. 151-173, 2012.
- [2] DJ Liaw, KL Wang, YC Huang, KR Lee, JY Lai, CS Ha, "Advanced polyimide materials: syntheses, physical properties and applications", *Progress in Polymer Science*, vol. 37, no.7, pp.907-974, 2012.
- [3] C. Gao, S. Zhang, L. Gao and M. Ding, "Microwave-assisted synthesis of high-molecular-weight poly(ether imide)s by phase-transfer catalysis", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 92, pp. 2415- 2419, 2004.
- [4] L. Yi, C. Li, W. Huang, and D. Yan, "Soluble and transparent polyimides with high Tg from a new diamine containing tert-butyl and fluorene units", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 54, pp. 976-984, 2016.
- [5] A. Kausar, S. Zulfiqar, Z. Ahmad, and M. I. Sarwar, "Novel processable and heat resistant poly(phenylthiourea azomethine imide)s: Synthesis and characterization", *Polymer Degradation and Stability*, vol.95, pp. 1826-1833, 2010.
- [6] S.-H. Hsiao, C.-P. Yang, Y.-C. Chen, H.-M. Wang, and W. Guo, "Synthesis and properties of poly(ether imide)s derived from 2,5-bis(3,4-dicarboxyphenoxy)biphenyl dianhydride and aromatic ether diamines", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 113, pp. 3993-4002, 2009.
- [7] J. P. Critchley, P. A. Grattan, M. A. White, and J. S. Pippett, "Perfluoroalkylene-linked aromatic polyimides. I. Synthesis, structure, and some general physical characteristics", *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, vol. 10, pp. 1789-1807, 1972.
- [8] T. P. Bender and Z. Y. Wang, "Synthesis of polyimides and segmented block copolyimides by transimidization", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 38, pp. 3991-3996, 2000.
- [9] Y. Watanabe, Y. Sakai, Y. Shibasaki, S. Ando, M. Ueda, Y. Oishi, et al., "Synthesis of Wholly Alicyclic Polyimides from N-Silylated Alicyclic Diamines and Alicyclic Dianhydrides", *Macromolecules*, vol. 35, pp. 2277-2281, 2002.
- [10] J X.-Q. Liu, M. Jikei, and M.-a. Kakimoto, "Synthesis and Properties of AB-Type Semicrystalline Polyimides Prepared from Polyamic Acid Ethyl Ester Precursors", *Macromolecules*, vol. 34, pp. 3146-3154, 2001.
- [11] M. E. Pérez, D. M. Ruiz, M. Schneider, J. C. Autino, G. Romanelli, "La química verde como fuente de nuevos compuestos para el control de plagas agrícolas", *Ciencia en Desarrollo*, vol. 4, no.2, pp. 83-91, 2013.
- [12] H. R. Kricheldorf, G. Schwarz, and S.-C. Fan, "Cyclic Polyimides - A Comparison of Synthetic Methods", *High Performance Polymers*, vol. 16, pp. 543-555, 2004.
- [13] X. L. Meng, L. Jiang, Y. D. Huang, "Characterization and Thermal Degradation of Polyimide Derived from 5-amino-2(p-aminophenyl) Benzoxazole Monomer with Pyromellitic Dianhydride", *Advanced Materials Research*, vol. 455-456, pp. 806-814, 2012.
- [14] L. B. Nohara, A. M. Kawamoto, M. F. K. Takahashi, M. Wills, E. L. Nohara, and M. C. Rezende, "Síntese de um poli (ácido âmico) para aplicação como interfase em compósitos termoplásticos de alto desempenho", *Polímeros*, vol. 14, pp. 122-128, 2004.
- [15] J. O. Iroh and W. Yuan, "Surface properties of carbon fibres modified by electrodeposition of polyamic acid", *Polymer*, vol. 37, pp. 4197-4203, 1996.
- [16] Y. Pae, "Preparation and characterization of polyimide-g-nylon 6 copolymers from nonfunctionalized polyimides", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 99, pp. 292-299, 2006.
- [17] S. Niyogi, S. Maiti, and B. Adhikari, "Modification of a polyimide film by blending with nylon 6. Its characterization and thermal property evaluation", *European Polymer Journal*, vol. 37, pp. 2079-2089, 2001.
- [18] L. M. Moreno, E. Muñoz Prieto, H. Casanova, "Flocculation with Chitosan of Microalgae Native of the Colombian Plateau", *Ciencia en Desarrollo*, vol. 6, no.1, pp. 25-32, 2015.
- [19] E. Muñoz Prieto, Bernabé Rivas, Julio Sánchez, "Natural Polymer Grafted with Synthetic Monomer by Microwave for Water Treatment - A Review", *Ciencia en Desarrollo*, vol. 4, no.1, pp. 219-240, 2012