BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

COLEGIO DE INGENIERÍA QUÍMICA

TESIS PROFESIONAL

TEMA:

Efecto de la relación molar de DAP-6FPA en la formación de membranas a base de 6FDA y de la reticulación química, sobre la fracción de volumen libre.

PRESENTA:

Gabriel Hernández Rodríguez

PARA OBTENER EL TITULO DE:

LICENCIADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. José Alberto Galicia Aguilar

CO-DIRECTOR DE TESIS:

MES. Maribel López Badillo

H. PUEBLA DE ZARAGOZA A 6 DE MAYO DEL 2015

Agradecimientos

A la Facultad de Ingeniería Química de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, en donde realicé orgullosamente mis estudios profesionales.

Al CONACYT por el financiamiento otorgado mediante la beca de tesis CB-2012/179709.

Al Doctor Miguel Ángel García Castro, un agradecimiento especial, por aceptar revisar este trabajo y por sus valiosas aportaciones, las cuales me fueron de gran ayuda.

Al Doctor José Alberto Galicia Aguilar, por invitarme y permitirme ser parte del equipo de trabajo del laboratorio de membranas y materiales poliméricos por tres años y medio. Por su tiempo, su dedicación y las lecciones, que no sólo enriquecieron mis conocimientos y mi trabajo, sino también mi persona.

Al Doctor Salvador López Morales del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM por apoyarnos con la caracterización de las muestras.

A la Maestra Maribel López Badillo, por sus aportaciones al revisar este trabajo y por la ayuda personal brindada.

A la Maestra Juana Deisy Santamaría Juárez, por sus aportaciones al revisar este trabajo.

A mis padres, a mi hermano
y a mis amigos.

A María Inés.

CONTENIDO

Resumen ..... **i**
Planteamiento del problema. ..... **ii**
Justificación. ..... **iii**
Objetivo general. ..... **iv**
Objetivos específicos. ..... **iv**
Hipótesis ..... **iv**
CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO **1**
Introducción 1
Membranas como medio de separación 2
Poliimidas 3
Síntesis de poliimidas 4
Síntesis en dos pasos. *4*
Síntesis en un paso a altas temperaturas. *6*
Polidispersidad 6
Fracción de volumen libre 7
Temperatura de transición vítrea (*Tg*). 9
Tratamiento Térmico. 10
Fenómeno de transporte y variables de permeabilidad en membranas densas 11
Coeficientes de solubilidad y difusión *11*
Permeabilidad *11*
Selectividad *12*
Cuantificación experimental de la permeabilidad *13*
Límite superior de Robeson *15*
Deterioro estructural de membranas densas 15
Envejecimiento *15*
Plastificación. *17*
Reticulación química *18*
Caracterización de polímeros y membranas 19
Determinación estructural de poliimidas *20*
Análisis térmico *20*
Determinación del peso molecular promedio. *21*
Determinación del peso molecular por viscosimetría. *21*
Antecedentes 23
CAPÍTULO II. METOLODOGIA EXPERIMENTAL **29**

Reactivos 29
Purificación de reactivos 30
Polimerización 31
Purificación de las poliimidas 33
Determinación de la densidad del polímero 34
Determinación de la viscosidad inherente 34
Preparación de las membranas 35
Secado de las membranas 35
Determinación de la densidad de la membrana 36
Cálculo de peso molecular a partir de viscosimetría 36
Reticulación química 36
Cálculo de la fracción de volumen libre FVL 37
Caracterización 37
Calorimetría diferencia de barrido. 37
Pruebas de permeación 38
CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 39
Purificación de Reactivos 39
Poliimidas sintetizadas. 43
Tratamiento térmico 44
Solubilidad de las poliimidas. 45
Densidad de las poliimidas. 46
Viscosidad de polímeros. 46
Espectroscopia de FTIR-ATR. 49
Calorimetría diferencia de barrido. 51
Resonancia magnética nuclear. 52
Formación de membranas. 55
Reticulación química 55
Fracción de volumen libre. 57
Permeabilidad y Selectividad de las membranas 60
Relación entre la permeabilidad y la fracción de volumen libre 61
CONCLUSIÓN 63
BIBLIOGRAFÍA 64

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Métodos para el cálculo de volumen libre *8*
Tabla 2.-Monómeros utilizados para la síntesis de poliimidas. *29*
Tabla 3.- Relaciones molares con las que se sintetizarán las poliimidas *29*
Tabla 4.- Características de los disolventes en la síntesis. *30*
Tabla 5 - Resumen de las estructuras formadas. *43*
Tabla 6- Resumen de solubilidad de las poliimidas. *46*
Tabla 7- Densidades obtenidas por picnometría de las poliimidas. *46*
Tabla 8- Resumen de resultados obtenidos durante el cálculo de viscosidades. *47*
Tabla 9- Resumen de Viscosidades intrínsecas y pesos moleculares, de las formulaciones sintetizadas. *49*
Tabla 10.- Resumen de las Temperaturas de Transición vítreas obtenidas. *51*
Tabla 11- Valores de área bajo la curva según el protón de integración. *54*
Tabla 12- Densidades de las membranas reticuladas. *56*
Tabla 13- Valores de Van der Waals reportados para cada grupo. *58*
Tabla 14.-Volumen de Van der Waals calculado para la unidad repetida en la poliimida. *58*
Tabla 15.-Resumen de las fracciones de volumen libre calculadas teóricamente para membranas sin reticular y reticuladas *59*
Tabla 16.- Coeficientes de Permeabilidad a 30°C *61*
Tabla 17.- Selectividades de las muestra comparadas con las membranas comercial Matrimid® *62*

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.-Fuentes de generación de energía en México 1
Figura 2.- Estructura molecular del 6FDA 23
Figura 3.- Síntesis de reacción de Poliimidas por dos pasos. 5
Figura 4 Síntesis de reacción de Poliimidas por un paso 6
Figura 5.- Polidispersidad A pesar de que un polímero tenga la misma composición, las unidades estructurales no son homogéneas. 7
Figura 6.- Tiempo de retardo. 15
Figura 7.- Proceso de envejecimiento. Las cadenas en posición normal (A) con el paso del tiempo y la perdida de movilidad, se cierran (B), reduciendo la productividad de la membrana (C). 17
Figura 8.- Plastificación. Cadenas poliméricas normales (A) conforme la concentración de un gas aumenta, la movilidad en las cadenas también, incrementando su permeabilidad (B), paulatinamente la distancia entre cadenas aumentará perdiendo selectividad (C). 18
Figura 9.- Esquema de moléculas reticuladas. Molécula reticulada con decadiamino(A), molécula reticulada con pentadiamino (B) 19
Figura 10 .- Diagrama del límite de superior de Robeson para CO_2/CH_4. Primera generación de poliimidas (□). Generación actual de poliimidas (□). Membranas reticuladas (□). 23
Figura 11.-Proceso de reticulación química 24
Figura 12.- Estructura química de los compuestos dianhídridos. 25
Figura 13.- Estructura química de los compuestos diaminos. 25
Figura 14.- Coeficientes de Permeabilidad de CO_2 en una serie de poliimidas con diferentes composiciones a 35°C y 10 atm. 27
Figura 15.- Diagrama del sistema de destilación fraccionado usado para purificar los disolventes 31
Figura 16- Con un baño de agua fría y con agitación constante se concluye la formación de ácido poliámico 32
Figura 17- Mecanismo de reacción de la formación de poliimidas por dos pasos. 33
Figura 18- Sistema utilizado para medir viscosidades de polímeros. 35
Figura 19- Espectro infrarrojo de la trietilamina destilada y sin destilar. 39
Figura 20.- Espectros infrarrojo del monómero diaminopiridina. El espectro punteado corresponde a muestra después de secar y el espectro continuo de muestra tomada directa del frasco. 40
Figura 21- Termograma del monómero 6FDA 40
Figura 22- Espectros infrarrojo del monómero 6FDA. El primer espectro corresponde a muestra después de secar y el segundo espectro de muestra tomada directa del frasco. 41
Figura 23- Termograma del monómero 6FDA. 41
Figura 24- Espectros infrarrojo del monómero 6FPA. El primer espectro corresponde a muestra después de secar y el segundo espectro de muestra tomada directa del frasco. 42
Figura 25- Termograma del monómero 6FPA. 42
Figura 26- a) Poliimida obtenida cuando finaliza la policondensación, b) Poliimida una vez precipitada en MeOH. 43
Figura 27- Termogramas obtenidos en el primer barrido de las tres formulaciones estudiadas, a) P90,b) P80,c) P70. 44

Figura 28- Nomograma para temperaturas a diferentes presiones. 36 La línea a) corresponde al N-metilpirrolidona, la línea c) corresponde al anhídrido acético y la línea b) corresponde a la trietilamina *45*
Figura 29- Regresión lineal y datos obtenidos experimentalmente para la muestra P100 . *47*
Figura 30- Regresión lineal y datos obtenidos experimentalmente para la muestra P90 ... *48*
Figura 31- Regresión lineal y datos obtenidos experimentalmente para la muestra P80 ... *48*
Figura 32-Regresión lineal y datos obtenidos experimentalmente para la muestra P70 .... *48*
Figura 33- Espectro infrarrojo completo de las muestras P90, P80 y P70, en el cual se muestra la ausencia de picos en las regiones de 3300 y 2680 cm^{-1} *50*
Figura 34- Espectro infrarrojo acotado en la zona de interés de las muestras P90, P80 y P70. ..... *50*
Figura 35- Termograma del primer (b) y último barrido (a) de la poliimida con formulaciónes P90, P80 y P70 ..... *52*
Figura 36- Espectro de ^{1}H RMN de la muestra P100 ..... *53*
Figura 37- Espectro de ^{1}H RMN de la muestra P90 ..... *53*
Figura 38- Membranas formadas a) P100 b) P90 c) P80 d) P70. ..... *55*
Figura 39- Espectro infrarrojo de las muestras P90, P80 y 970 sin reticular y reticulada a 10 y 120 min. *57*
Figura 40.- Unidad repetida establecida para las formulaciones y fragmentación para el cálculo de el volumen de Van der Waals *58*
Figura 41- Conjunto de permeabilidades hechas para N_2, H_2, CO_2 y CH_4 ..... *60*
Figura 42.- Comparación de la FVL con las permeabilidades obtenidas para cada gas, a)metano b) dióxido de carbono, c) hidrógeno, d) nitrógeno. *62*

Resumen

En este trabajo se realizó la síntesis de una serie de poliimidas a base de dianhídrido 4,4' hexafluoroisopropilden diftálico (6FDA) variando la relación molar con los compuestos diaminos: diamino piridina (DAP) y 4,4' hexaflouroisopropilden bis(p-fenilenoxi) dianilina (6FPA). La síntesis de las poliimidas se llevó a cabo en dos etapas, usando en la segunda etapa imidación catalítica para completar la síntesis. La poliimida sintetizada fue purificada mediante lavados con metanol y tratamientos térmicos para remover las trazas de disolventes usados durante la síntesis. Fueron determinadas propiedades como la viscosidad, densidad y el peso molecular viscoso de la poliimida. Se formaron una serie de membranas planas por el método de evaporación de disolvente. Se determinó la densidad de las membranas y se calculó el volumen de Van der Waals de la unidad repetida de la cadena. Con los datos anteriores se calculó la fracción de volumen libre de cada formulación hecha.

Las membranas se reticularon químicamente con dos agentes y a dos tiempos propuestos. La reticulación se corroboró con pruebas de solubilidad. De igual manera se determinó la densidad de las membranas reticuladas y se calculó el volumen de Van der Waals para calcular la fracción de volumen libre. A partir de los datos de volumen libre se seleccionó la mejor candidata para pruebas de permeación. Las membranas reticuladas presentarán mayor permeabilidad con respecto a las membranas sin reticular y aumentara la resistencia a efectos de plastificación y envejecimiento. Las pruebas de permeación se hicieron sobre las membranas sin reticular. Los datos de permeabilidad se compararon con la fracción de volumen libre.

Planteamiento del problema.

Actualmente, las membranas poliméricas tienen un gran potencial de desarrollo en el campo de separación de gases; particularmente para llamados gases de alto valor energético (H_2, O_2, N_2, CO_2, CH_4). Lo anterior, debido a su comercialización industrial como materia prima, en la generación de otros productos o como reactivos en diversos procesos.

Sin embargo, para el uso de las membranas en la separación de gases a gran escala, es necesario vencer limitantes que impiden su viabilidad industrial. Estas limitantes son la deformación estructural de las membranas, los efectos de plastificación o envejecimiento. El diseño a nivel molecular de una membrana apta para ser utilizada en la separación de gases depende de variables como la elección adecuada de los monómeros, las condiciones de síntesis, el acondicionamiento térmico, entre otras.

Mediante la modificación química de la estructura de los polímeros usados en la formación de membranas, es posible prevenir los efectos ocasionados por las limitantes antes mencionadas. Asimismo, las propiedades físicas del polímero se modifican, reforzando estructuralmente la membrana, lo que permite operar por periodos más largos.

Justificación.

Las variables implicadas en la formación de membranas densas usadas para la separación de gases son ampliamente estudiadas. Las condiciones de síntesis y formación de membranas inciden directamente sobre variables de respuesta como la permeabilidad y selectividad en la separación de gases. Adicionalmente, las membranas presentan deformaciones estructurales con el tiempo, debido a las características de las condiciones de operación, como son la plastificación y el envejecimiento. Estas limitantes inciden en la viabilidad y en la vida media de una membrana, las cuales pueden contrarrestarse mediante la modificación química de las membranas formadas.

En este trabajo se realizó un estudio experimental sobre la síntesis de una serie de poliimidas, las cuales se usaron para la formación de membranas densas. Las membranas formadas fueron modificadas por reticulación química. Adicionalmente, se llevaron a cabo estudios de permeabilidad para relacionar la estructura química de la membrana con las características químicas y estructurales de las poliimidas.

Objetivo general.

Determinar el efecto de la adición del monómero DAP, sobre las propiedades de membranas densas y el efecto de la reticulación química de membranas sobre la fracción de volumen libre.

Objetivos específicos.

- Establecer las condiciones de reacción para sintetizar poliimidas a base de 6FDA-6FPA-DAP, variando la concentración de DAP.
- Determinar las características estructurales de las poliimidas modificadas con DAP mediante diferentes técnicas de caracterización espectroscópicas y térmicas.
- Formar membranas densas a partir de las poliimidas sintetizadas por el método de evaporación de disolvente.
- Realizar la modificación estructural de las membranas formadas por reticulación química.
- Realizar la caracterización espectroscópica de las membranas reticuladas y no reticuladas
- Evaluar la permeabilidad de las membranas a diferentes gases puros, a saber, H_2, CH_4, N_2, CO_2.
- Evaluar el efecto de la modificación de las poliimidas en la formación de membranas, y en las propiedades de permeación gaseosa relacionado con la fracción de volumen libre.

Hipótesis

La adición de DAP-6FPA a diferentes relaciones en membranas con 6FDA como base y su posterior reticulación puede modificar la fracción de volumen libre.

CAPÍTULO I

MARCO TEÓRICO

CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO

Introducción

En los últimos años, la generación de servicios para las actividades humanas que involucran el uso de la electricidad y los combustibles, enfrentan un reto de abastecimiento, este debido a que el número de habitantes ha crecido de forma exponencial durante este periodo y las principales fuentes de la obtención de energía, se están agotando. En el periodo del año 2003 al 2013, en México se reportó un aumento de producción en el sector energético equivalente al 33.69% que corresponde aproximadamente a 52,520 Gigawattas-hora, de las cuales, la Secretaria de Energía (SENER) reporta que alrededor del 80% se produce a partir de materia fósil y sólo el 20% es generada de energías renovables, obtenida de plantas hidroeléctricas (19%) y plantas eólicas (1%) Figura 1.[1]

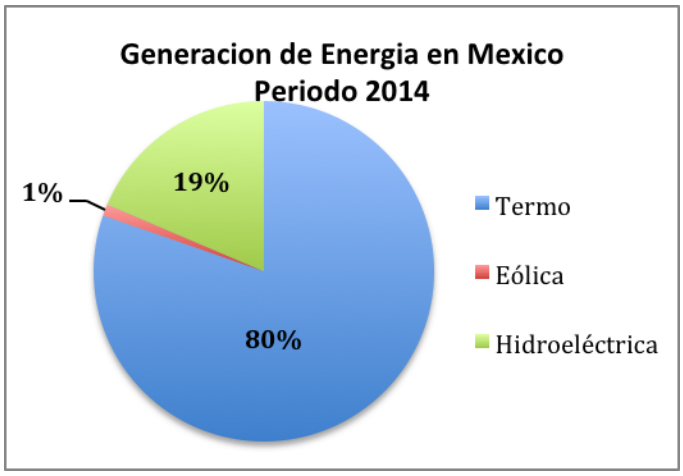


Figura 1.-Fuentes de generación de energía en México

Además, el deterioro ambiental que sufrimos hoy en día, hace imperativa la necesidad de crear, desarrollar e implementar tecnologías que sean benéficas para reducir los altos índices de contaminación que los actuales procesos industriales generan. Este panorama, tanto energético como ambiental, permite que la tecnología de separación con membranas poliméricas adquiera una gran relevancia como alternativa viable y con bajo impacto ambiental a los procesos tradicionales utilizados para la separación de gases de bajo peso molecular. Estos gases son llamados a ser los energéticos del futuro debido a que su utilización produce bajas emisiones contaminantes. La gran versatilidad que presentan las membranas poliméricas, propiedades tales como alta permeabilidad a gases ligeros, estabilidad térmica y mecánica, las han hecho objeto de gran interés. Además, los sistemas

de separación a base de membranas, ofrecen la opción de poder combinarse con otros procesos ya existentes, disminuyendo los costos de operación y de espacio, alta seguridad en la operación y bajo impacto ambiental comparado con los procesos tradicionales de separación. Dentro de estos procesos tradicionales utilizados para la separación de gases pueden mencionarse a la destilación criogénica, aplicada para la recuperación de O_2, N_2 y Ar, que no es diferente a la destilación convencional, a excepción que las temperaturas de operación son considerablemente bajas. Para este caso, largas cantidades de aire son comprimidas, purificadas, enfriadas y después licuadas antes de ser separadas en las columnas.[2] Otro método de separación utilizado para la recuperación de gases es la adsorción por cambios de presión (Pressure swing adsorption, PSA), esta tecnología logra purificar el H_2 separándolo de CO_2 y CO. La adsorción también es utilizada para separar CO_2 de corrientes de metano, debido a la alta pureza con la que puede obtenerse y en la obtención O_2 para usos médicos. La absorción química también se utiliza esencialmente para separar CO_2 de gas natural.[3] La ósmosis inversa es un proceso que utiliza membranas para llevar a cabo la separación y su desarrollo ha permitido desplazar completamente a la destilación como método para desalar el agua de mar, así también como para la purificación de la misma.

Los procesos de separación que utilizan membranas podrían ser considerados frágiles debido a que las membranas utilizadas comúnmente tienen un espesor de ~100 micras. Sin embargo, las membranas han demostrado durabilidad y confiabilidad durante largos tiempos de uso, incluso a altas presiones (69 bar).[4]

Membranas como medio de separación

A partir de la década de los 70`s, el mercado de membranas poliméricas como alternativa para procesos de separación, comenzó a crecer significativamente. Las aplicaciones de membranas son muchas, y entre otra se tienen en la aeronáutica, en donde estructuras metálicas pesadas son reemplazadas por compositos poliméricos, ahorrando peso y costos entre el 25% y 30%.[5] Así también, existen aplicaciones en la electrónica, en la industria automotriz, e industria armamentista.[6] Muchas nuevas familias de polímeros han sido desarrolladas para mejorar sus propiedades fisicoquímicas, tales como polisulfonas, aramidas, poliamidas, policarbonatos, acetatos de celulosa y poliimidas. Estas últimas están siendo el foco de interés en aplicaciones para la separación de gases debido a su alta

selectividad y excelentes propiedades mecánicas y térmicas [7] y es en esta particular familiar de membranas en las que se basa el siguiente trabajo.

Un polímero, en términos estrictos, es una sustancia compuesta de moléculas, las cuales tienes una secuencia larga de una o más especias de átomos o grupos de átomos, unidos uno a otros usualmente por enlaces covalentes.[8] Esta sustancia, natural o sintética posee un alto peso molecular, comúnmente superior a 10,000, se le da el nombre de sustancia macromolecular o polímero.[9]

Una "membrana" puede definirse como una fase que actúa como una barrera al flujo de especies moleculares o iónicas entre las fases que separa. La fase membrana, puede ser de naturaleza homogénea o heterogénea. Así, la membrana puede ser un sólido seco, un gel empapado de disolvente, o un líquido inmovilizado. Sin embargo, para que la membrana actúe como un dispositivo útil de separación, debe ser selectiva. Esto es, debe transportar algunas moléculas más rápidamente que otras. Por tanto, debe tener elevada permeabilidad para algunas especies y baja permeabilidad para otras; es decir, debe ser altamente perm-selectiva.[10]

Poliimidas

Fue en el año de 1908 que las poliimidas fueron sintetizadas por primera vez por Marston Bogert y Renshaw, a partir de una reacción de policondensación de éteres o anhídridos de ácido, 4-aminoftalico. Desde entonces las poliimidas han llegado a ser cada vez más polímeros de interés para procesos de separación de gases y vapores. Las poliimidas presentan una excelente resistencia térmica, química y mecánica, asimismo excelentes propiedades para formar membranas. Estos materiales, comparados con los polímeros vítreos comunes como polisulfonas y policarbonatos, exhiben una actuación mayor en los procesos de separación. Otra buena característica que presentan las poliimidas es la relativa facilidad de preparación de diferentes estructuras, que pueden ser fácilmente diseñadas combinando compuestos anhídridos y aminos. Debido a la variedad de monómeros existentes comercialmente y a que nuevos monómeros continúan siendo sintetizados, las poliimidas sostienen la posibilidad de seguir desarrollando nuevos materiales que extiendan los campos de aplicación y mejoren sus propiedades. En general las poliimidas son inestables a altas humedades, esto es debido a la hidrolisis de los anillos imida. Sin

embargo, la mayoría pueden ser utilizadas para procesos de deshumidificación de aire o deshidratación de alcoholes.[11]

La primera publicación de la relación de las propiedades estructurales y propiedades físicas de una serie de poliimidas fue patentada por Hoehn de S.I. DuPont en 1972.[12] Descubrieron que si bien las poliimidas presentaban ya por naturaleza una alta permeabilidad y selectividad, aquellas poliimidas aromáticas tendían todavía a presentar un mejor rendimiento. Monsanto fue la empresa que en la década de los sesenta había lanzado ya la primera membrana comercial para usos en escala industrial para la separación de hidrogeno, Prism®. En el año 2002, Air Liquid, Praxair, Parker-Hannifin y Ube reportaron haber utilizado Matrimid® una poliimida aromática para varios procesos de separación de gases. Matrimid® fue desarrollada originalmente para su uso en la industria microelectrónica, su formulación consiste en 3,3'-4,4'-dianhídrido tetracarboxil benzofenona (BTDA) y diaminofenilidina (DAPI), fue una de las primeras poliimidas aromáticas soluble en solventes orgánicos comunes.[13,14] Otra poliimida relevante es la conocida comercialmente como Upilex® sintetizada en los laboratorios de Ube Industries por polimerización de dianhídrido bifenil tetracarboxilo (BPDA) y 4,4'-oxydianilina (ODA) en lugar de ser sintetizada por el método convencional de policondesación por dos pasos. Esta poliimida fue sintetizada a altas temperaturas,[15] su gran éxito comercial es debido a su alta resistencia térmica y poder operar a temperaturas mayores a los 100°C. Otra propiedad estructural de suma importancia es la presencia de grupos hexafluorados en la cadena de la poliimida, presenta características altamente selectivas particularmente hacia el CO_2.

Síntesis de poliimidas

La síntesis de poliimidas se lleva a cabo principalmente por dos métodos: la síntesis de policondensación en un paso a altas temperaturas, desarrollada por la industria Ube y la policondensación en dos pasos, siendo este último el método más importante y exitosos.

Policondensación en dos pasos.

Esta síntesis también conocida como el "método clásico" ha sido empleada en la mayoría de los trabajos de investigación desde hace 40 años. El método involucra dos etapas

principales, la primera etapa consiste en la mezcla de un compuesto dianhídrido y una diamina en un disolvente aprótico polar, generalmente se utiliza NMP (N-metipirrolidona), DMAc (N,N'-dimetilacetamida), esta mezcla dará lugar a la formación del ácido poliámico que es el resultado de una reacción de sustitución nucleofílica cuando la amina ataca uno de los grupos carbonilos del monómero anhídrido, dando lugar a la apertura del anillo. La reactividad y concentración de cada unidad monomérica y la naturaleza del solvente será la que determine la tasa de formación del ácido poliámico.[16] Esta reacción es lenta, se ve favorecida si se lleva a cabo a bajas temperaturas (~5°C)[17] y en ambientes libres de humedad, ya que la humedad afecta el peso molecular del ácido poliámico, el cual influye en las propiedades mecánicas y térmicas del polímero formado, por otro lado, el peso molecular también dependerá de la exactitud estequiométrica de los monómeros usados. El esquema de la reacción se muestra en la Figura 2.

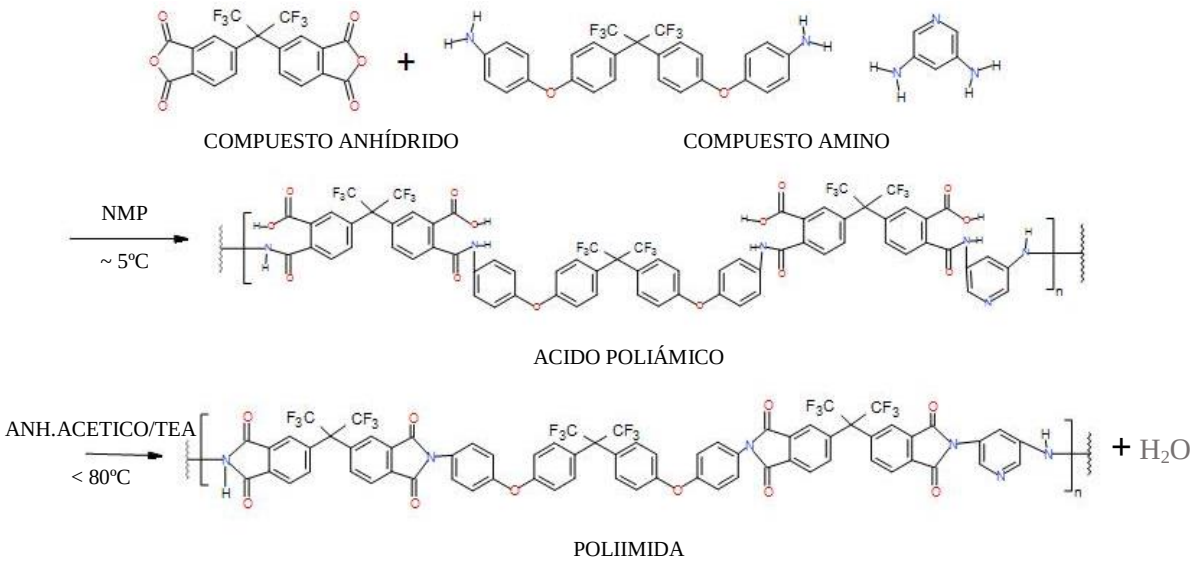


Figura 2.- Esquema de reacción de la policondensación por dos pasos.

La segunda etapa, es la imidación. En este proceso, el ácido poliámico se convertirá en una poliimida, esto ocurre cuando el enlace abierto del ácido carboxílico, se cierra y se libera agua. Existen dos tipos de imidación, la imidación catalítica y la imidación térmica. La imidación térmica consiste en el calentamiento del ácido poliámico a 100°C en intervalos de una hora hasta los 300°C. Sin embargo con la imidación térmica, el peso molecular disminuye notablemente. Por otro lado, la imidación catalítica, consiste en la deshidratación

del ácido poliámico mediante la adición de anhídridos de ácidos carboxílicos y aminas. La imidación química puede llevarse a cabo a temperaturas menores a 80°C.[16]

La poliimida formada es insoluble y se hace precipitar en metanol. El polímero se lava con metanol, antes de que la poliimida se someta a un tratamiento térmico, en el cual será calentado a temperaturas cercanas a los 200°C en una estufa de vacío por 24 horas aproximadamente, esto es con el objetivo de remover trazas de los disolventes utilizados y terminar la imidación.[18]

Policondensación en un paso a altas temperaturas.

Esta síntesis involucra el calentamiento de una mezcla de monómeros en solventes con un punto de ebullición alto aproximados a las 180°C-220°C. La imidación ocurre tan rápido a tan altas temperaturas que el agua generada debido a la reacción, es destilada continuamente como un azeótropo con el solvente. Los solventes comúnmente utilizados son el nitrobenceno, *m*-cresol y solventes apróticos dipolares. La reacción se lleva a temperaturas aproximadas a los 200°C por un lapso de 3 a 5 horas, posteriormente se formará la poliimida en solución, se lava y posteriormente se le somete a un tratamiento térmico a temperaturas superiores a los 250°C en vacío, para remover los disolventes con puntos de ebullición altos.[16] La Figura 3 muestra el esquema de la síntesis.

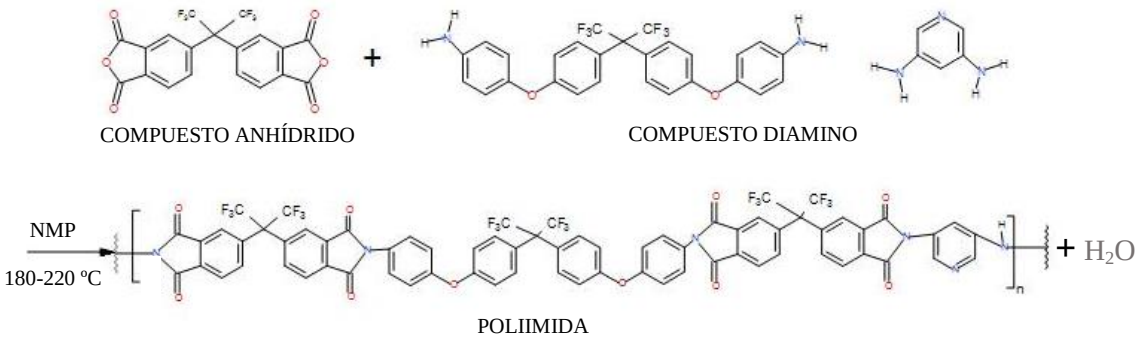


Figura 3.- Esquema de la síntesis de reacción de poliimidas por policondensación en un paso

Polidispersidad

Las sustancias de peso molecular elevado presentan una heterogeneidad de tamaño y peso. No existen en este campo especies bien definidas sino solamente mezclas de macromoléculas que se diferencian por sus grados de polimerización (Figura 4). Se les

llama sustancias polidispersas o compuestos polimoleculares. En este caso las propiedades de los productos obtenidos, depende en gran parte de la polimolecularidad. El conocimiento de estos pesos moleculares o grados de polimerización presenta por ello un interés considerable.[19]

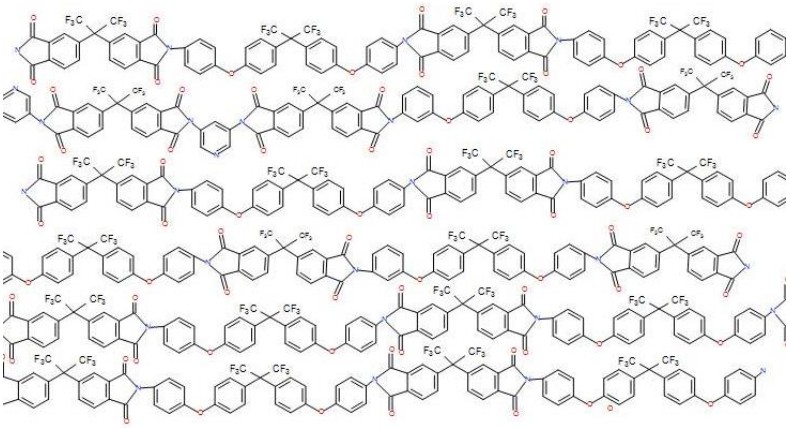


Figura 4.- Polidispersidad. A pesar de que un polímero tenga la misma composición, las unidades estructurales no son homogéneas.

Fracción de volumen libre (FVL)

La fracción de volumen libre, es otra característica importante en los polímeros, la cual influye directamente en sus numerosas propiedades, tales como la viscosidad, difusividad, permeabilidad y parámetros de comportamiento termodinámicos y mecánicos.

Inicialmente, el volumen libre era considerado meramente un concepto teórico que podía explicar muchos aspectos de los comportamientos de un polímero, no obstante no podía ser determinado directamente.[20] Posteriormente la atención se centró en el problema de la evaluación experimental del volumen libre, esto llevo al desarrollo de varios métodos que usualmente unidos por el término "métodos de sonda/exploración". Una característica común de estos métodos es que sondas de diferente naturaleza y tamaños (átomos y moléculas) los cuales son introducidos dentro de un polímero y se observa su comportamiento, el cual es sensible al volumen libre y esto hace posible deducir información nano-estructural del volumen libre. En la Tabla 1 se presentan algunos de los métodos de sonda e información sobre ellos.

Actualmente, uno de los métodos de sonda más utilizados es la espectroscopía de aniquilación de positrones (PALS), debido a que provee información del tamaño y el forma de distribución del volumen libre, su concentración y los efectos del volumen libre en factores tales como la temperatura, presión y deformación mecánica. Este método es

sensible al cambio del volumen libre durante al envejecimiento por hinchamiento, reticulación y la sorción de gases. El método está basado en la medida del tiempo de vida de un positrón en un material. Una vez introducida la muestra, los positrones pueden existir como positrones libres, e^+ y en forma de enlaces. Los tiempos de vida depende del tamaño de estos huecos, mientras más grande el hueco, mayor la vida del positrón. Se asume de igual manera que la intensidad del positrón está relacionada con la concentración de número de huecos.

Tabla 1 Métodos para el cálculo de volumen libre

Método	Prueba	Tamaño	Información obtenida
Espectroscopia de Aniquilación de Vida de Positrones	o-Ps	1.06 Å	Tamaño, distribución de tamaño, concentración de EVL, dependencia del tamaño de EVL con la temperatura y presión
Cromatografía de Gas Inversa	Vapores Orgánicos	>5 Å (>C_3)	Temperatura promedio de EVL
^{128}Xe RMN	^{129}Xe	Ca. 4 Å	Tamaño de EVL y su dependencia con la temperatura
"Prueba Spin"	2,2,6,6-tetra-metilpiridina-1-oxyl (TEMPO) y otros radicales estables nitroxil	> 100 Å^3	Distribución de tamaño de volumen libre correspondiente a agujeros largos; dependencia con la temperatura de agujeros de gran tamaño
Fotocrómico	Derivados de estilbenceno y azobenceno	120-600 Å^3	
Electrocrómico	Colorantes-azo	>800 Å^3	

La suposición más simple sobre el volumen libre (V_f) está basada en su representación como la diferencia entre el volumen total o específico del polímero (V_{sp}), el cual puede definirse como el inverso de la densidad y el volumen ocupado V_{occ}.

$$V_F = V_{sp} - V_{occ} \qquad \text{Ecuación 1}$$

Para la aplicación de esta ecuación, debe haber maneras de calcular V_{occ}. Una propuesta para encontrar el volumen ocupado del polímero, fue propuesto por Bondi.[21] Debido a la

sencillez de este método comenzó a utilizarse para encontrar el volumen libre de "Bondi" o la fracción de volumen libre.[20]

Por otro lado la fracción de volumen libre (*FVL*), es calculada con la siguiente ecuación:

$$FVL = \frac{V_T - V_{occ}}{V_T} \qquad \text{Ecuación 2}$$

En donde V_T es el volumen molar a la temperatura "*T*", y V_{occ} es el volumen ocupado por las moléculas a 0 K por mol en cada unidad repetida del polímero, V_T puede calcularse a partir de la densidad, mientras que V_{occ} es estimada como 1.3 veces el volumen de Van de Waals (V_w) calculado por el método de grupos de contribución de Bondi, V_{occ}=1.3V_w.

Por varias razones, tal enfoque parece ser insatisfactorio hoy en día y sirve solo para estimaciones aproximadas:

1) La suposición de una densidad de empaquetamiento unificada de 1.3 para todos los polímeros, resulta bastante irrealista. Hay que hacer énfasis que esto fue postulado por Bondi en base a densidades de empaquetamiento de cristales moleculares (compuestos orgánicos de bajo masa molecular) a 0 K y estrictamente hablando, su aplicación a sistemas poliméricos nunca fue probada.[20]
2) Valores comunes de fracciones de volumen libre se encuentran en 10-20% para algunos polímeros, pueden llegar a 30% incluso más. Sin embargo estos valores están en completa contradicción con los resultados de otros y más sofisticados métodos para el cálculo de volumen libre, incluyendo el modelado de computadora. Existen también ejemplos donde el valor estimado tiene valores negativos, los cuales carecen de sentido.[20]

Temperatura de transición vítrea (*Tg*).

En los polímeros la *Tg* se puede definir como la temperatura debajo de la cual un determinado polímero se comporta como un material vítreo y por arriba de la cual se comporta como un material elástico. El concepto solo se aplica para materiales amorfos, esto es debido a que si el material presenta un alto grado de cristalinidad, no se aprecia el cambio.

Las determinaciones de la *Tg* dependen tanto de la velocidad de calentamiento como de la historia térmica del material, esto es a las condiciones de temperatura a las que fue sometida la muestra previamente. Debido a estos efectos, la *Tg* no es una transición termodinámica verdadera.[9]

Tratamiento Térmico.

En procesos basados en membranas, las condiciones de preparación y secado de membranas, son de gran importancia. Las propiedades generales y especialmente las propiedades de transportes se ven afectadas por el envejecimiento, tratamientos térmicos y el solvente con el cual son preparadas.[22] La "historia térmica" de las membranas y sus efectos sobre propiedades de transporte y factores de separación, han sido investigados. Conocidos como efectos de fortalecimiento, carbonización y "quenching". En el proceso de fortalecimiento, el polímero es calentado debajo de su temperatura de transición vítrea (*Tg*) y posteriormente se enfría lentamente. Esto conlleva a incrementar la densidad y la pérdida de fracción de volumen libre, lo cual resulta en un aceleramiento de envejecimiento con una baja permeabilidad pero un incremento considerable en la selectividad, comparada con el polímero sin tratar. Si el polímero es calentado arriba de su temperatura de transición vítrea y posteriormente es enfriado, el proceso se le conoce como "quenching" y este proceso presenta los efectos contrarios: en este caso las cadenas poliméricas presentan mayor desorden y una densidad de empaquetamiento baja, lo cual lleva a una baja selectividad y alta permeabilidad. El tratamiento térmico a altas temperaturas (dependiendo del polímero, 500-800°C) en atmósferas oxidativas, se llama carbonización. Membranas carbonizadas, tienden a adquirir extremadamente altas selectividades combinadas con altas permeabilidades.[35] Por ejemplo, se ha reportado en membranas Matrimid® después de procesos de carbonización a 525°C, incrementos en la permeabilidad de oxígeno de 1.6 a 40.2 barreras, el cual representa un aumento del 2500% del valor inicial.[23]

Fenómeno de transporte y variables de permeabilidad en membranas densas

Coeficientes de solubilidad y difusión

En general, las membranas homogéneas poliméricas pueden conformarse como porosas o densas. Esta clasificación depende del tamaño de poro. Para que una membrana pueda estratificarse como densa, su tamaño de poro debe ser menor a 10 Å. El mecanismo de permeación de estas membranas, esta descrito por el modelo solución-difusión, en el cual la permeación está en función de la estructura y el ordenamiento químico de la poliimida. Sera dependiendo la configuración de la estructura que se permitirá el paso a determinadas moléculas de gas en base al diámetro cinético del gas permeante. El proceso de permeación se lleva en 3 fases: la adsorción, que ocurre cuando un gas en la zona de alta presión, se diluye a través de la superficie de la membrana, la difusión, es cuando el gas atraviesa la membrana y finalmente la desorción, cuando el gas abandona por la otra superficie de la membrana en la zona de baja presión. Los parámetros que describen la capacidad de una membrana para separar un gas son:

- DIFUSIÓN (*D*). Se define como la facilidad de un gas para viajar a través de la membrana, se ve influenciado por el tamaño, forma, movilidad y volumen libre de las cadenas poliméricas
- SOLUBILIDAD (*S*). Se define como la cantidad máxima de gas retenido por la membrana a cierta presión y temperatura

Permeabilidad

El parámetro que define el rendimiento de una membrana es la permeabilidad de un gas, P_A; y está definida como la diferencia de presiones a través de la membrana, p_2-p_1 y el espesor normalizado del estado estacionario, N_A.

$$P_A = \frac{N_A l}{(p_2 - p_1)} \qquad \text{Ecuación 3}$$

En donde l, es el espesor de la membrana, p_2 es la presión alta y p_1 la presión baja. Normalmente los coeficientes de permeabilidad son expresados en *barrera*, donde:

$$1Barrera\ [=]\frac{10^{-10}cm^3(STP)cm}{cm^2\ s\ cmHg}$$

Cada polímero posee un coeficiente de permeabilidad para cada gas y el rango sobre el cual la permeabilidad varía entre diferentes polímeros, es enorme.[4] Por ejemplo la permeabilidad del oxígeno en poli(acrinonitrilo) (PAN), es 2.8 x 10^{-4} Barrera, comparada con la permeabilidad de un polímero de poli(difenilacetileno) presenta una permeabilidad de 18,700 Barrera.[4] La enorme diferencia entre las permeabilidades de los polímeros, ilustra la importancia de la estructura molecular del material para la permeación de gases. Usando el modelo solución-difusión, el coeficiente de permeabilidad, puede escribirse como el producto del coeficiente de solubilidad de un gas, S_A y un promedio de concentración del coeficiente de difusión, D_A.

$$P_A = D_A S_A \qquad \text{Ecuación 4}$$

El coeficiente de difusión es comúnmente expresado en cm^2seg^{-1} y el de solubilidad es expresado en cm^3(STP)/(cm^3 atm polímero) o cm^3(STP)/(cm^3cmHg polímero).

El coeficiente de difusión es también sensible a la flexibilidad de las cadenas del polímero y a la fracción de volumen libre, la cual depende en la cantidad de defectos de empaquetamiento, huecos entre las cadenas poliméricas y otras características estructurales que da un aumento en la apertura suficiente para permitir la difusión del gas. El coeficiente de solubilidad, se define como la relación de concentración de gas en un polímero, *C*, a la presión del gas, *p*.

$$S_A = \frac{C}{p} \qquad \text{Ecuación 5}$$

Selectividad

Un parámetro común como para caracterizar la habilidad de un polímero para separar dos gases es la selectividad ideal, $\alpha_{A/B}$. Donde *A* es el gas que permea más rápido

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B}$$ Ecuación 6

Combinando la Ecuación 3 y la Ecuación 5, la selectividad puede ser escrita como el producto de la solubilidad y difusión.

$$\alpha_{A/B} = \frac{D_A S_A}{D_B S_B}$$ Ecuación 7

Como la permeabilidad, la selectividad es frecuentemente tratada como una propiedad de la membrana. Otra medida de habilidad de las membranas para separar un gas en particular es el factor de separación $\propto^*$ donde x_i es la concentración del gas *i* en la alimentación y y_i es la concentración del gas *i* en el permeado:

$$\alpha^*_{A/B} = \frac{Y_A/Y_B}{X_A/X_B}$$ Ecuación 8

Este valor, es menos común de ser reportado y es debido a que depende estrictamente de las condiciones de operación.

Cuantificación experimental de la permeabilidad

La eficiencia de una membrana está determinada por la cantidad de flujo de gas que puede pasar a través de ella, es decir, su permeabilidad, esta se puede cuantificar por dos métodos:

- ISOBÁRICO. Presión constante, volumen variable.[24] Este método es utilizado cuando el espesor de la membrana es desconocido y se calcula la permeancia, es decir el flux normalizado al gradiente de presión a través de la membrana. Este método se utiliza comúnmente para el estudio de membranas que presentan altos flujos de gas y en membranas soportadas.[25]
- ISOCÓRICO. Volumen constante, presión variable.[24] Con este método se mide el flux de permeación mediante el monitoreo de presión del lado del gas permeado en un volumen conocido usando un transductor de presión, en este arreglo, el sistema se somete a vacío antes de comenzar las mediciones a fin de desgasificar la

superficie de la membrana y se miden las fugas, anotando el incremento lento de la presión de salida. Se introduce después el gas a la entrada de la celda y se registra el incremento de presión de salida en función de tiempo. La permeabilidad de gas [*barreras*], P_A, se calcula con la siguiente expresión:

$$P_A = \frac{V_d l}{p_2 ART}\left[\left(\frac{dp_1}{dt_{ss}}\right) - \left(\frac{dp_1}{dt_{leak}}\right)\right] \qquad \text{Ecuación 9}$$

Donde V_d es el volumen de salida, l es el espesor de la membrana, p_2 es la presión absoluta a la entrada, A es el área de la membrana disponible para la transferencia de gas, R es la constante de gases, T es la temperatura absoluta y $(dp1/dt)_{ss}$ y $(dp1/dt)_{leak}$ son las velocidades de incremento de presión en el volumen de salida a una presión fija a la entrada y a bajo vacío, respectivamente.[25]

El método más flexible para los cálculos de los coeficientes de permeabilidad (P) es el método de tiempo de retardo (time-lag, θ).[26] En este método, la permeabilidad se calcula una vez alcanzado el estado estacionario. Es decir, cuando el valor de la pendiente del incremento de la presión en función del tiempo es constante. Los valores para la permeabilidad se calculan mediante:

$$P = k\left(\frac{BL}{Tp_1}\right) \qquad \text{Ecuación 10}$$

La constante k es el cociente entre el volumen de la zona de baja presión y el área de permeado, B es la pendiente de la recta (dp/dt), L es el espesor de la membrana, T es la temperatura de trabajo, p_1 es la presión de alta zona.

El tiempo de retardo se calcula a partir de:

$$\theta = \frac{-m}{B}[seg] \qquad \text{Ecuación 11}$$

Siendo m la ordenada al origen de la recta tangente a la curva de permeación. La Figura 5 ilustra el comportamiento en el estado estacionario de la presión en función del tiempo, e indica la localización de las variables antes definidas.[27]

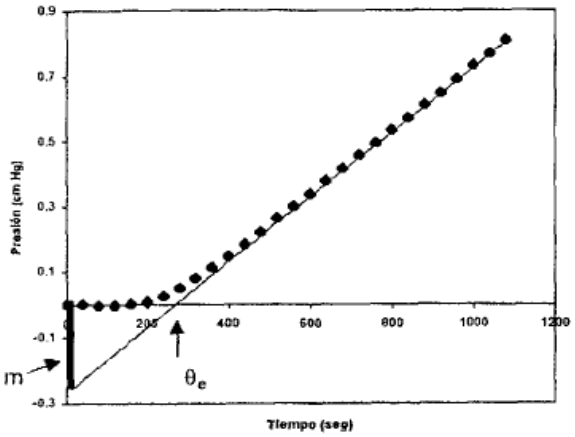


Figura 5.- Tiempo de retardo.[28]

Límite superior de Robeson

La eficiencia en el proceso de separación de membranas es delimitada por el llamado límite superior de Robeson. Este límite es ampliamente usado como referencia en muchas de las investigaciones actuales, para comparar los resultados experimentales y verificar el rendimiento de las membranas.

Este límite fue calculado inicialmente en 1991,[28] atendiendo a más de 300 referencias bibliográficas de membranas poliméricas. Posteriormente, ampliado con más resultados de separación de mezclas de gases en 2008 [29] y pone de manifiesto el compromiso inverso existente entre la selectividad y la permeabilidad. Este límite es representado mediante el gráfico $\log(\alpha_{i,j}) = {}^{P_i}/_{P_j}$ frente al $log\ (P_i)$ que es la permeabilidad del gas más permeable.

Deterioro estructural de membranas densas

Una de las limitantes de las membranas poliméricas utilizadas para la separación de gases, es el deterioro estructural que sufren. En general, el deterioro puede ser por envejecimiento y/o plastificación.

Envejecimiento

Un fenómeno que se presenta con el tiempo sobre la estructura del polímero, es el envejecimiento, el cual afecta la viabilidad industrial.

El envejecimiento se manifiesta cuando el volumen libre se reduce considerablemente por la falta de movilidad en las cadenas poliméricas, lo que también provoca impedimento para reorganizarse. Este efecto conlleva a una disminución gradual de la permeabilidad de gases a través de la membrana y altera otras propiedades del polímero. Usualmente, la baja permeabilidad es acompañada por una reducción en la productividad de la membrana (Figura 6).[4] Se ha comprobado que también el envejecimiento de las membranas está relacionado con el espesor de las mismas, particularmente cuando estas son menores a 0.1 µm. La Ecuación 12, es la más usada para describir el envejecimiento:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{-(V - V_\infty)}{\tau} \qquad \text{Ecuación 12}$$

Donde la velocidad de cambio en el volumen especifico, *V*, de un polímero con el tiempo depende en la salida del volumen especifico del polímero con respecto al s valor en equilibrio V_∞, y la escala de tiempo para la relajación del volumen especifico hacia el equilibrio, τ .

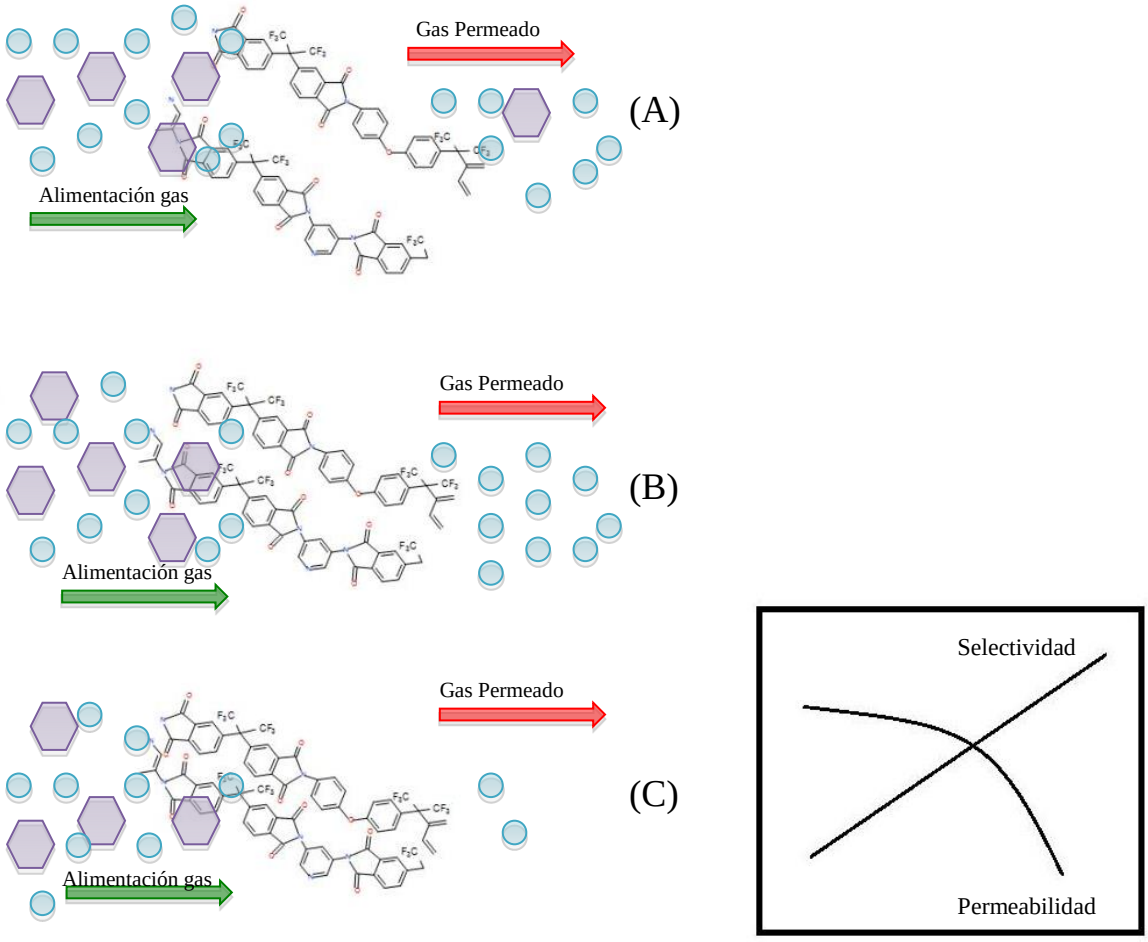


Figura 6.- Proceso de envejecimiento. Las cadenas en tiempo cero (A). Con el paso del tiempo y la pérdida de movilidad, las cadenas se van cerrando (B). Las cadenas se cierran hasta el punto en que la membrana deja de ser productiva (C).

Plastificación.

Cuando la concentración de un gas incrementa dentro de un polímero, este suele hincharse, por lo que la fracción de volumen libre y la movilidad de las cadenas aumenta. En consecuencia, aumenta el coeficiente de difusión del gas y disminuye la selectividad de difusión, a este fenómeno se le conoce como plastificación. La plastificación resulta frecuentemente en altos flux de gases pero selectividades bajas en mezclas de gases, particularmente a altas presiones (Figura 7). Dentro de los gases de importancia en la separación de gases, el CO_2 es frecuentemente dentro de los gases más solubles, la plastificación producida por el CO_2 es ampliamente conocida y estudiada. Sin embargo la plastificación puede ser ocasionada por cualquier tipo de gas o por impurezas en la mezcla de alimentación.[4]

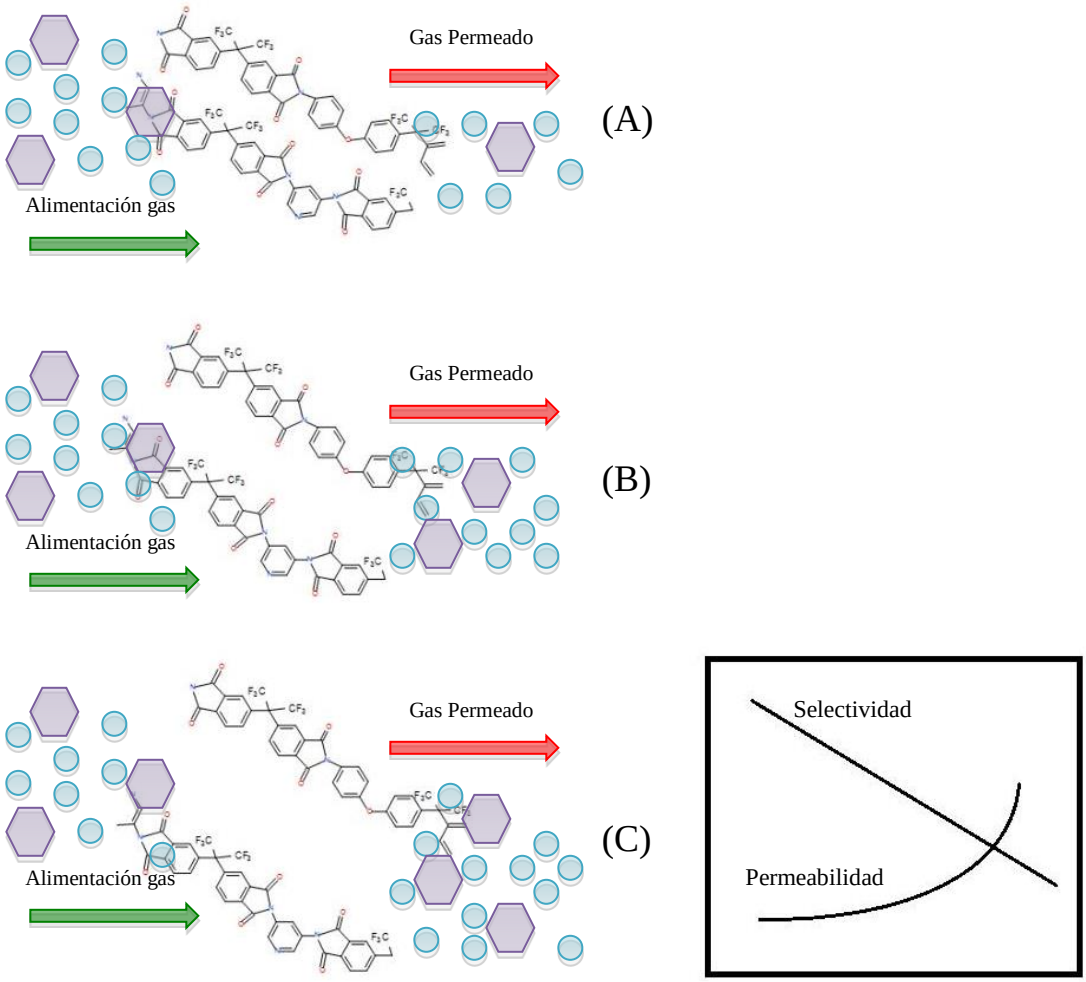


Figura 7.- Plastificación. Cadenas poliméricas a tiempo cero (A). Conforme la concentración de un gas aumenta, la movilidad en las cadenas también, incrementando su permeabilidad (B), paulatinamente la distancia entre cadenas aumentará perdiendo selectividad (C).

Reticulación química

Las poliimidas son materiales atractivos para la separación gaseosa, por sus buenas propiedades físicas y químicas, sin embargo la mayoría tiende a deformarse estructuralmente. Para sobrellevar esta alteración, se emplea la reticulación química.[30] La reticulación puede llevarse a cabo por una reacción química mediante la cual los polímeros se unen en estructuras tridimensionales por medio de enlaces covalentes, componiendo una especie de red que vuelve más estable al material. Luego de esta reacción, las propiedades químicas del polímero inicial se modifican. La reticulación le ofrece al material estabilidad frente a los cambios de temperatura, modifica la solubilidad e incrementa su fuerza

mecánica. El proceso de modificación de poliimidas puede efectuarse por varios métodos. La inducción de luz ultravioleta (UV) produce una reacción fotoquímica de reticulación en membranas que contienen grupo benzofenona con un espesor menor a 1μm, sin embargo, la falta de uniformidad de reticulación en la membrana, limita este método, ya que la reticulación solo ocurre en la superficie de la membrana.[31] Otro método consiste en dejar a las membranas al ambiente por varios meses, conocida como reticulación oxidativa.[32]

La reticulación química por inmersión de la membrana en un agente reticulante, es un método ampliamente utilizado, debido a su bajo costo. Se sumerge la membrana en una solución de compuestos aminos, seguida de un tratamiento térmico a 80°C para terminar el proceso de reticulación. Las soluciones contienen 10% de agente reticulante en metanol.[,32]

El éxito de la reticulación está en función de la distancia entre los puntos de unión, la cual está asociada al tamaño molecular de agente reticulante y la densidad de reticulación; es decir; el porcentaje de unidades reticuladas. (Figura 8)

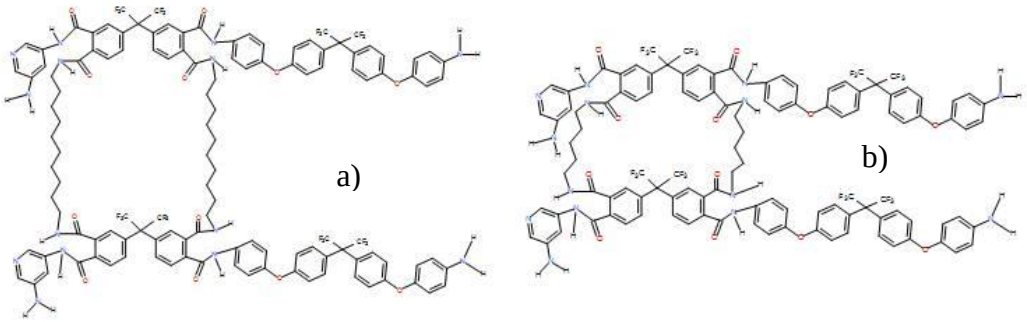


Figura 8.- Esquema de moléculas reticuladas. Molécula reticulada con decadiamino(A), molécula reticulada con pentadiamino (B)

Caracterización de polímeros y membranas

La caracterización de las poliimidas y de las membranas formadas es importante para el entendimiento de sus propiedades fisicoquímicas. Existen diversas técnicas físicas para caracterizar estos materiales, además de técnicas de análisis térmico que dan información valiosa que permiten describir su comportamiento.

Determinación estructural de poliimidas

Esta determinación puede llevarse a cabo mediante espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier con reflexión total atenuada (FTIR-ATR) y por resonancia magnética nuclear de protón (^{1}H RMN).

La técnica de FTIR-ATR permite la identificación de los grupos funcionales del compuesto y (^{1}H RMN) es utilizada para determinar las estructuras.

Análisis térmico

Con los análisis térmicos se evalúa un parámetro físico determinado en función de la temperatura, las principales técnicas son:

a) Termogravimetría (*TG*A)
b) Análisis térmico diferencial (DTA)

La termogravimetría (*TG*A) es una técnica para evaluar el cambio en la masa de una muestra en función de la temperatura. Las medidas pueden efectuarse de dos maneras: isotérmica o dinámica. En el primer caso, la muestra se mantiene a una temperatura y se varia el tiempo y la atmosfera de prueba; en el segundo, la temperatura se va aumentando y se varia la velocidad de calentamiento o el perfil de incremente, que generalmente es lineal. El equipo consiste, fundamentalmente, de un horno programable y una balanza para medir el cambio en la masa, en función del tiempo y la temperatura

El análisis térmico diferencial (DTA) es una técnica en la que la temperatura de una muestra, comparada con la de un material térmicamente inerte, se monitorea en el tiempo como función de la temperatura del horno, de la muestra, o del material inerte, a medida que la muestra se calienta o enfría a velocidad constante.

En el caso de la calorimetría diferencial de barridos (DSC), se suministra calor a la muestra para mantener la misma temperatura que el bloque diferencial. En este caso se monitorea la cantidad de calor, necesaria para mantener las condiciones isotérmicas, en función del tiempo o de la temperatura.

Las diferencias entre DTA y DSC radican en el diseño del sistema de calentamiento y operación de los equipos. En DSC la muestra y la referencia tiene sistemas de calentamiento que trabajan individualmente y el consumo de energía en el lado de la muestra es proporcional a las características intrínsecas de la misma y a los cambios que

ocurren en ellas durante la variación de la temperatura. La diferencia entre este consumo de energía y el de la referencia es lo que se monitorea. Debido a la forma en que se suministra y mide la cantidad de calor a la muestra se obtienen resultados cuantitativos en el DSC y cualitativos en el DTA.[9] Como ejemplos de aplicación es típicas de las técnicas anteriores en polímeros se tiene las transiciones físicas como:

a. Cristalización y fusión
b. Temperatura de transición vítrea

La determinación de la *Tg* de un polímero permite determinar las condiciones de operación del mismo.

Determinación del peso molecular promedio.

La cromatografía de permeación en gel (GPC) es un método que se utiliza para separar, purificar y analizar las mezclas de sustancias. Se emplea, principalmente, en la determinación de pesos moleculares y polidispersidades. El proceso de separación dentro de las columnas empacadas con el material poroso es el resultado de las diferencias en tamaño y consecuentemente, en el grado de penetración de las moléculas en solución a los poros del empaque. Las moléculas de tamaño superior al del poro del gel no tienen acceso a este y pasan a través de la columna por el espacio que ocupa el disolvente entre las partículas del empaque; las moléculas pequeñas penetran en el gel en un grado mayor o menor, dependiendo de su tamaño. Por consiguiente, las moléculas más grandes emergerán de la columna antes de pequeñas, con lo que es posible determinar la curva de distribución de pesos moleculares de la muestra.

Determinación del peso molecular por viscosimetría.

Muchas propiedades importantes de los polímeros dependen ampliamente del peso molecular. Debido a que los polímeros consisten en una mezcla de moléculas con pesos moleculares distintos. El peso molecular obtenido, resulta un ser promedio, este valor dependerá ampliamente de la técnica utilizada.[33]

La presión osmótica y la dispersión de luz son las técnicas principales para determinar el peso molecular absoluto. Una técnica menos complicada y ampliamente utilizada, es el cálculo del índice de viscosidad límite (limiting viscosity number, LVN) también conocido como viscosidad intrínseca [η]. El cual permite obtener un peso molecular viscoso, el cual,

es usualmente un valor cercano al peso molecular promedio. Para obtener el peso molecular a partir del índice de viscosidad límite, es utilizada una relación empírica entre estos dos, la cual es única para el tipo de polímero, el solvente utilizado y la temperatura, esta relación es conocida como la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada Ecuación 13.[3]

$$[\eta] = K(M_v)^a \qquad \text{Ecuación 13}$$

En donde *K* y *a* son constantes en función de la temperatura y el solvente utilizado.[34]

Antecedentes

La "primera generación" de poliimidas fueron aquellas estudiadas en los 1980's, específicamente aquellas de alto rendimiento con grupos -CF_3, mientras que la "generación actual" son poliimidas sintetizadas en los últimos 10 años, las cuales se ubican cerca del área del límite superior 2008 de Robeson CO_2/CH_4 (Figura 9).

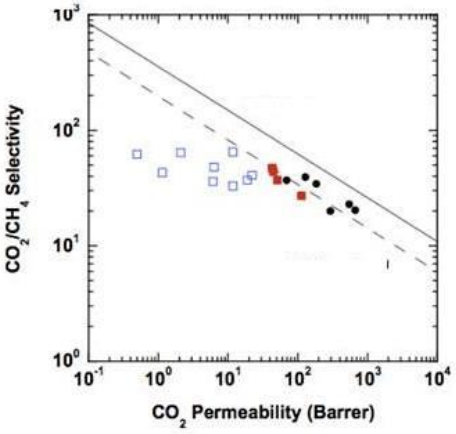


Figura 9 .- Diagrama del límite de superior de Robeson para CO_2/CH_4. Primera generación de poliimidas (□). Generación actual de poliimidas (■). Membranas reticuladas (●).[4]

De los 16 polímeros que destacan por estar tan cerca del límite superior de Robeson, 7 son poliimidas, de las cuales la mayoría contienen 6FDA (dianhídrido 4,4´-hexafluoroisopropiliden ftálico) (Figura 10) como compuesto dianhídrido y grupos diaminos voluminosos. El compuesto 6FDA aumenta la rigidez de las cadenas poliméricas e impide el empaquetamiento de las mismas debido a la obstaculización estérica de los grupos –CF_3.

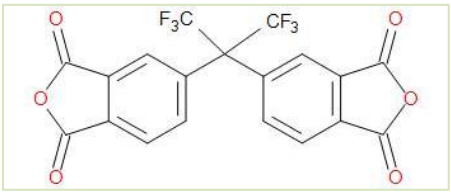


Figura 10.- Estructura molecular del 6FDA

Adicionalmente poliimidas basadas en 6FDA exhiben buena solubilidad en solventes apróticos polares, lo cual es de extrema importancia para los procesos que requieren la

formación de membranas poliméricas, capas de protección, aditivos de altas temperaturas o materiales dieléctricos.[35] Además del alto costo que las membranas a base de 6FDA tienen, la mayor desventaja es su tendencia a plastificarse y experimentar envejecimiento físico.[4]

Al respecto, la reticulación ofrece ser un método efectivo para incrementar la estabilidad con respecto a la plastificación y envejecimiento. Du Pont desarrolló un método de reticulación química. El hinchamiento de las membranas de poliimidas con la solución de metanol es un pre-requisito para la formación de la reticulación, en los estudios con FTIR se observó que todos los grupos amida se transforman en grupos imida mientras las membranas estén completamente hinchadas con la solución reticulante (Figura 11).

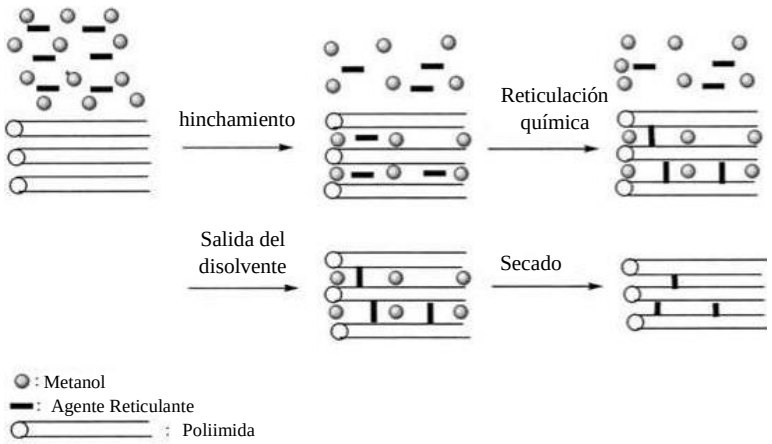


Figura 11.-Proceso de reticulación química

Sanders y colaboradores,[4] determinan en sus investigaciones que la poliimida 6FDA-dureno, con cuatro grupos metil, tiene una permeabilidad de CO_2 de 678 barrera y una selectividad de 20.2 en CO_2/CH_4. La poliimida 6FDA-TMPD con tres grupos metil, tiene una permeabilidad de CO_2 de 556 barrera y una selectividad de 22.7 en CO_2/CH_4. Membranas reticuladas ya sea por tratamiento térmico, radiación UV o reacción con otros compuestos, están ubicadas también en el diagrama del límite superior de Robeson.

Estos mismos autores [4] reportan que una propiedad estructural de suma importancia, es la presencia de grupos hexafluorados en la cadena de la poliimida, lo que da a la membrana características altamente selectivas particularmente hacia el CO_2. La utilización de monómeros con presencia de grupos fluorados en la fracción del dianhídrido, tal como el 6FDA.

Las poliimidas han sido aplicadas para remover vapores de gases, o la separación de mezcla de gases, deshumidificación de aire o de vapores orgánicos, separar compuestos contaminantes del aire, sin embargo, el efecto de la estructura química en la permeabilidad no ha sido investigada extensamente, para esto, Tonaka, K y Okomoto K,[11] sintetizaron una serie de poliimidas utilizando 9 compuestos anhidridos (Figura 12) y 26 compuestos diaminos (Figura 13).

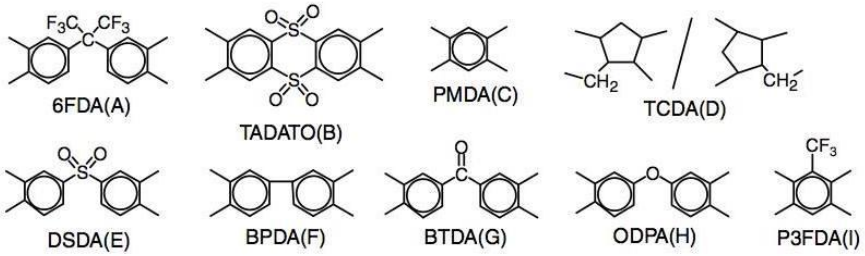


Figura 12.- Estructura química de los compuestos dianhídridos.[11]

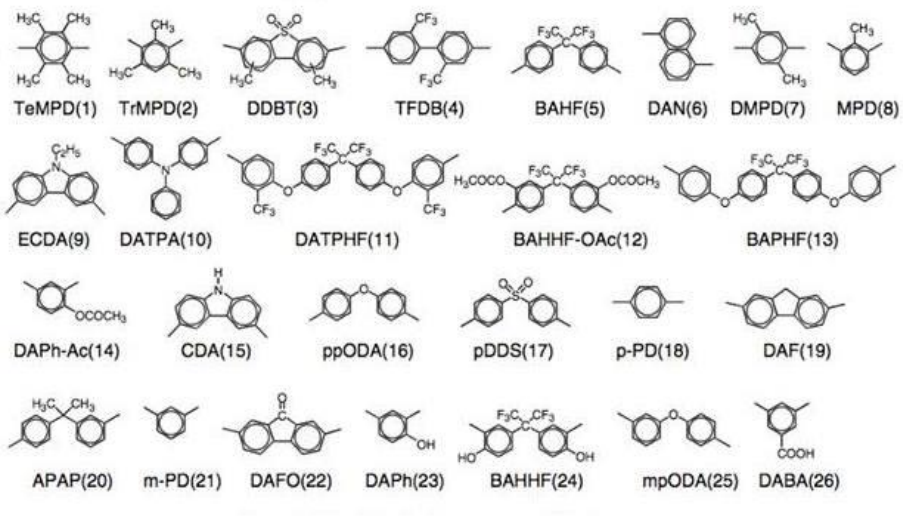


Figura 13.- Estructura química de los compuestos diaminos.[11]

Estas investigaciones permitieron determinar que la densidad de empaquetamiento de las cadenas poliméricas es una propiedad muy importante porque esta afecta ampliamente la difusividad, la selectividad y en parte la solubilidad. La densidad de empaquetamiento depende de la rigidez de las cadenas, de su voluminosidad y de la fuerza en la interacción de las cadenas. La temperatura de transición vítrea, *Tg*, es una medida brusca de la rigidez de las cadenas. Algunas poliimidas aromáticas tienen temperaturas de transición vítreas mayores a 200°C.[11]

La fuerza de las interacciones en las cadenas hace la densidad de empaquetamiento eficiente si no existe algún obstáculo estérico. Las poliimidas tienen cuatro grupos carbonilos en una unidad de repetición. Adicionalmente a la densidad de empaquetamiento, la transferencia de carga (TC) entre las fracciones de los compuestos anhídridos y amino, juega un rol importante en la interacción de las cadenas en poliimidas aromáticas. La interacción de la TC es una interacción electrónica entre las partes aromáticas dianhídridas como electrón aceptante y la parte aromáticas diaminas como electrón donante. La magnitud de esta interacción, depende de la afinidad electrónica del compuesto dianhídrido y del potencial de ionización del compuesto diamino.

Los colores que presenta la poliimida se atribuyen a la absorción de la transferencia de cargas, por ejemplo los siguientes compuestos P3FDA-TFDB, PMDA-TFDB y 6FDA-TFDB formaron películas que tuvieron con las siguientes características color amarillo, amarillo pálido y sin color, respectivamente. Esto nos indica que la magnitud de interacción, obedece el siguiente orden P3FDA-TFDB > PMDA-TFDB > 6FDA-TFDB.

La presencia de grupos $-CF_3$ en el anillo de benceno en el compuesto dianhídrido incremente la afinidad electrónica y por eso mejora la interacción de la TC. Las fracciones de volumen libre para las poliimidas son 0.142, 0.160 y 0.190 respectivamente. Esto indica que fuertes interacciones de la TC hacen empaquetamientos de cadena más eficientes. La fracción de volumen libre es mayor a 0.15 para la mayoría de las poliimidas fluoradas y tiende a incrementar con el aumento de compuestos fluorados, esto es debido a la alta electronegatividad de los átomos fluorados.[11]

La Figura 14 muestra la variación en los coeficientes de permeabilidad de CO_2 en una serie de poliimidas preparadas con 4 diferentes grupos diaminos cambiando el compuesto dianhídrido para investigar el efecto de la estructura del compuesto dianhídrido en la permeabilidad. Los grupos dianhídridos del A a la I son acomodados en orden creciente de permeabilidad: 6FDA(A) > TDATO(B) > PMDA(C) > TCDA(D) > DSDA(E) > BPDA(F) > BTDA(G) > ODPA(H) > P3FDA(I). Las poliimidas basadas en 6FDA mostraron una mayor permeabilidad que las poliimidas compuestas con los otros grupos anhídridos. En enlace $–C(CF_3)-$ es voluminoso y reduce las interacciones de la TC, el enlace C-F tiene débiles interacciones de van der Waals, lo que resulta en una “alta” fracción de volumen libre (V_F), lo que conlleva a que tenga una buena capacidad de permeo.[11]

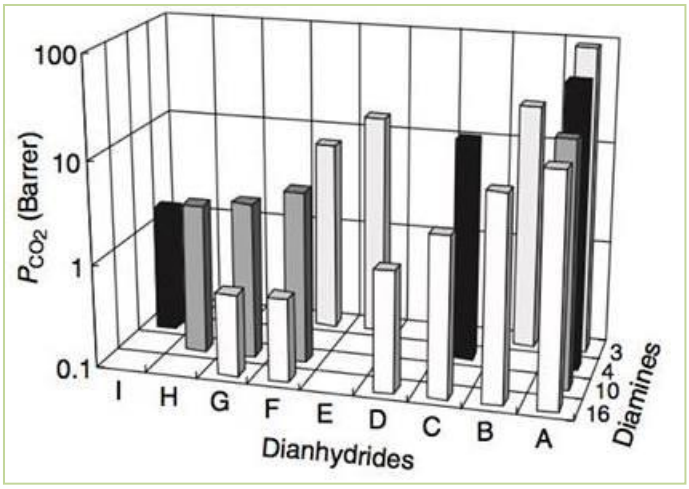


Figura 14.- Coeficientes de Permeabilidad de CO_2 en una serie de poliimidas con diferentes composiciones a 35°C y 10 atm.[11]

Jan U.Wieneke y Claudia Staudt sintetizaron un grupo de poliimidas con y sin grupos carboxílicos, y estudiaron el efecto que tiene la purificación de los reactivos en las propiedades finales del producto. El experimento consistió en purificar los monómeros diaminos mediante recristalización a partir de metanol y sublimación. Se concluyó que la sublimación como método de purificación fue la mejor, esto se vio reflejado en las propiedades mecánicas. Las poliimidas sintetizadas con diaminos recristalizados a partir de metanol, presentaron estructuras débiles, por lo que fue imposible realizar pruebas de permeación. El método de purificación también afecto el color de las membranas formadas, las poliimidas con grupos diaminos recristalizados, presentaron una coloración café oscuro, mientras que los diaminos sublimados, formaron membranas incoloras. La sublimación como método de purificación de los reactivos, demuestra ser el método óptimo.[35]

Las investigaciones consultadas permiten determinar que los productos deseados, deberán presentar una viscosidad inherente superior a los 0.2 dlg^{-1}, para que se puedan formar membranas estables que puedan llevarse a pruebas de permeación[36]. Durante la etapa de purificación de reactivos, se optará por la sublimación, en lugar de la recristalización a partir de metanol. Las membranas formadas con la poliimida se depositaran sobre un vidrio. Se espera que los cálculos de la fracción de volumen libre arrojen un valor mayor a 0.15, ya que en la estructura habrá más de un compuesto fluorado. De forma cualitativa podremos determinar que tan fuertes son las interacciones de transferencia de carga por el color que presenten las membranas sintetizadas.

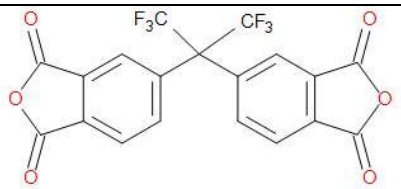
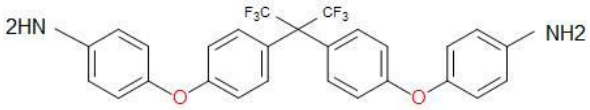
CAPÍTULO II
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

CAPÍTULO II. METOLODOGÍA EXPERIMENTAL

Reactivos

Los reactivos utilizados fueron anhídrido 4,4' hexaflourisopropilden diftálico (6FDA, Sigma Aldrich 99%), 2,6 diamiopiridina (DAP, Sigma Aldrich 98%) y 4,4' hexaflouroisopropilden bis(p-fenilenoxi) dianilina (6FPA, Sigma Aldrich 97%). La Tabla 2, muestra la estructura y peso molecular de los monómeros utilizados para la síntesis de las poliimidas. Estos fueros secados en una estufa de vacío a 100°C antes de ser utilizados.

Tabla 2.-Monómeros utilizados para la síntesis de poliimidas.

Monómero	Peso Molecular $g \cdot mol^{-1}$	Estructura
6FDA	444.24	
6FPA	518.45	
DAP	109.13	

Se realizó una serie de poliimidas variando en relación molar los compuestos diaminos. Las relaciones molares estudiadas en este trabajo se muestran en Tabla 3.

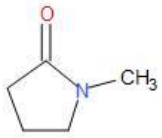
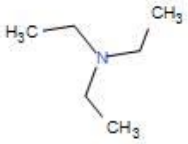
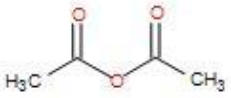
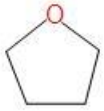
Tabla 3.- Relaciones molares con las que se sintetizaron las poliimidas

Monómero Anhídrido	Monómero Diamino	
6FDA	6FPA	DAP
1	1	0
1	0.90	0.10
1	0.80	0.20
1	0.70	0.30

Purificación de reactivos

Los disolventes se bidestilaron al vacío. El producto se utilizó directamente en la reacción, así evitando el almacenamiento y posible hidratación. Un esquema del sistema de destilación se muestra en la Figura 15. La estructura, el punto de ebullición y el método de purificación se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4.- Disolventes utilizados en la síntesis.

Disolvente	Estructura	Punto de ebullición, ºC	Método de Purificación
N-metil, 2-pirrolidona (NMP)		202	Bidestilación a vacío a 138 mmHg
Trietilamina (TEA)		89.4	Bidestilación a vacío a 138 mmHg
Anhídrido Acético (Anh.Ac.)		138	Bidestilación a vacío a 138 mmHg
Tetrahidrofurano (THF)		66	Utilizado directamente del proveedor

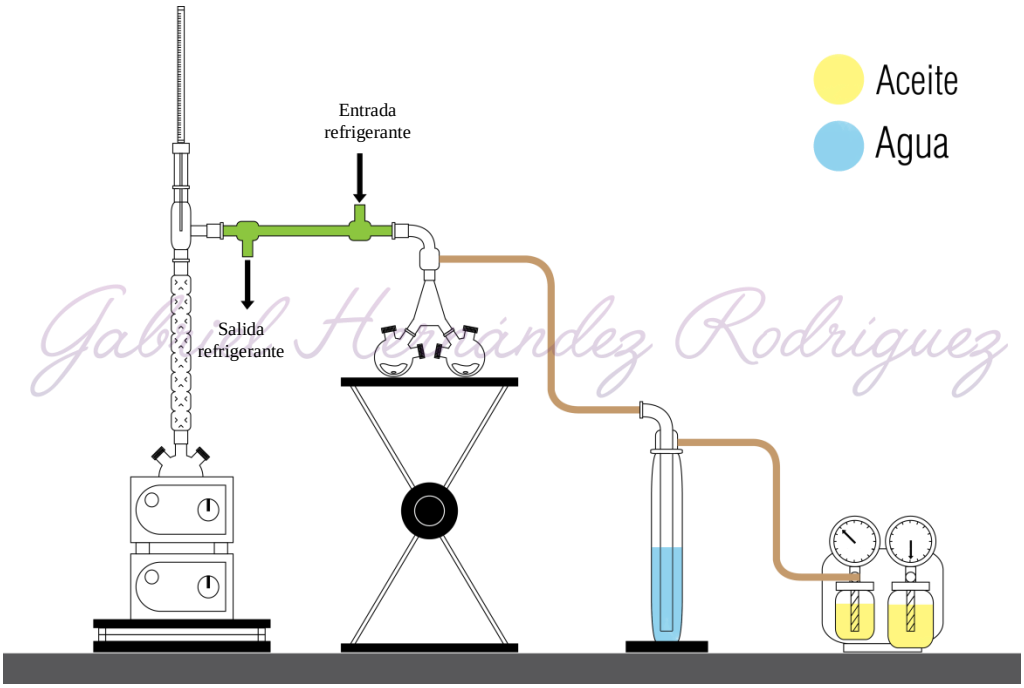


Figura 15.- Diagrama del sistema de destilación.

Polimerización

La síntesis de las poliimidas se llevó a cabo mediante la metodología de policondensación en dos pasos. El material de vidrio, se lavó y se secó en una estufa de convección forzada por 24 horas. En la primera etapa de la reacción, se adicionaron los monómeros diaminos en un matraz de tres vías, manteniendo las relaciones molares indicadas en la Tabla 3. Estos monómeros se disolvieron en NMP. Una vez que los monómeros diaminos se solubilizaron, se agregó poco a poco el reactivo 6FDA en intervalos de 10 minutos. Durante cada lote agregado, se hizo vacío al reactor y se inyectó argón a la solución, para evitar que se hidratara. Una vez agregado todo el 6FDA se hizo vacío por ≈5 minutos y se inyectó argón. El sistema se mantuvo por 24 horas en un baño de agua fría (≈7ºC) con agitación magnética constante (Figura 16).

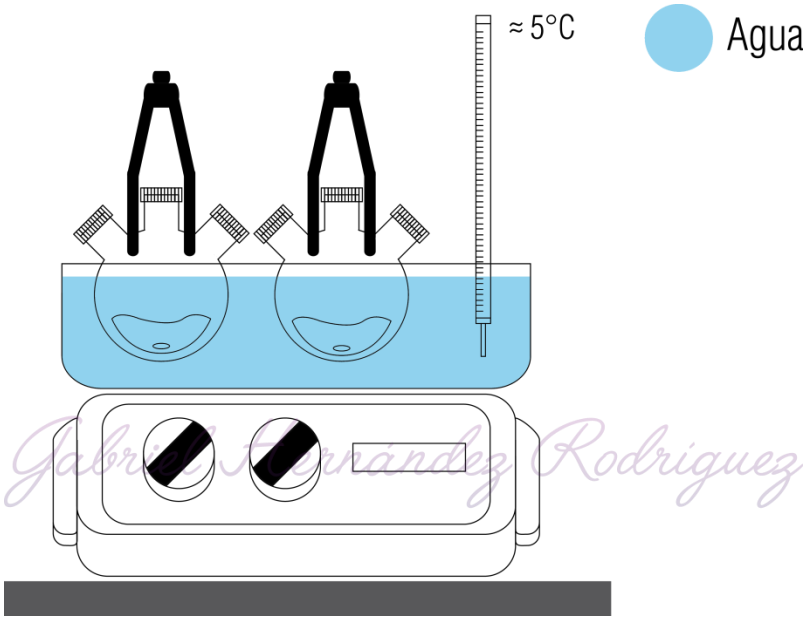


Figura 16- Con un baño de agua fría y con agitación constante se concluye la formación de ácido poliámico

En la segunda etapa de la reacción, se llevó a cabo la imidación química. Una vez formado el ácido poliámico, se adicionó anhídrido acético como agente desecante y TEA como catalizador. El sistema se conservó en agitación constante, a vacío, y temperatura de 80 ºC durante 24 horas. Luego de este periodo, se detuvo la reacción, el producto se precipitó con metanol y se lavó en repetidas ocasiones. El polímero sintetizado tuvo un aspecto esponjoso. Se evaporó el metanol a temperatura ambiente por 24 horas y posteriormente el polímero se secó a temperatura controlada de 50 ºC durante 24 horas en una estufa de convección forzada. En la Figura 17 se muestra, mecanismo de reacción.

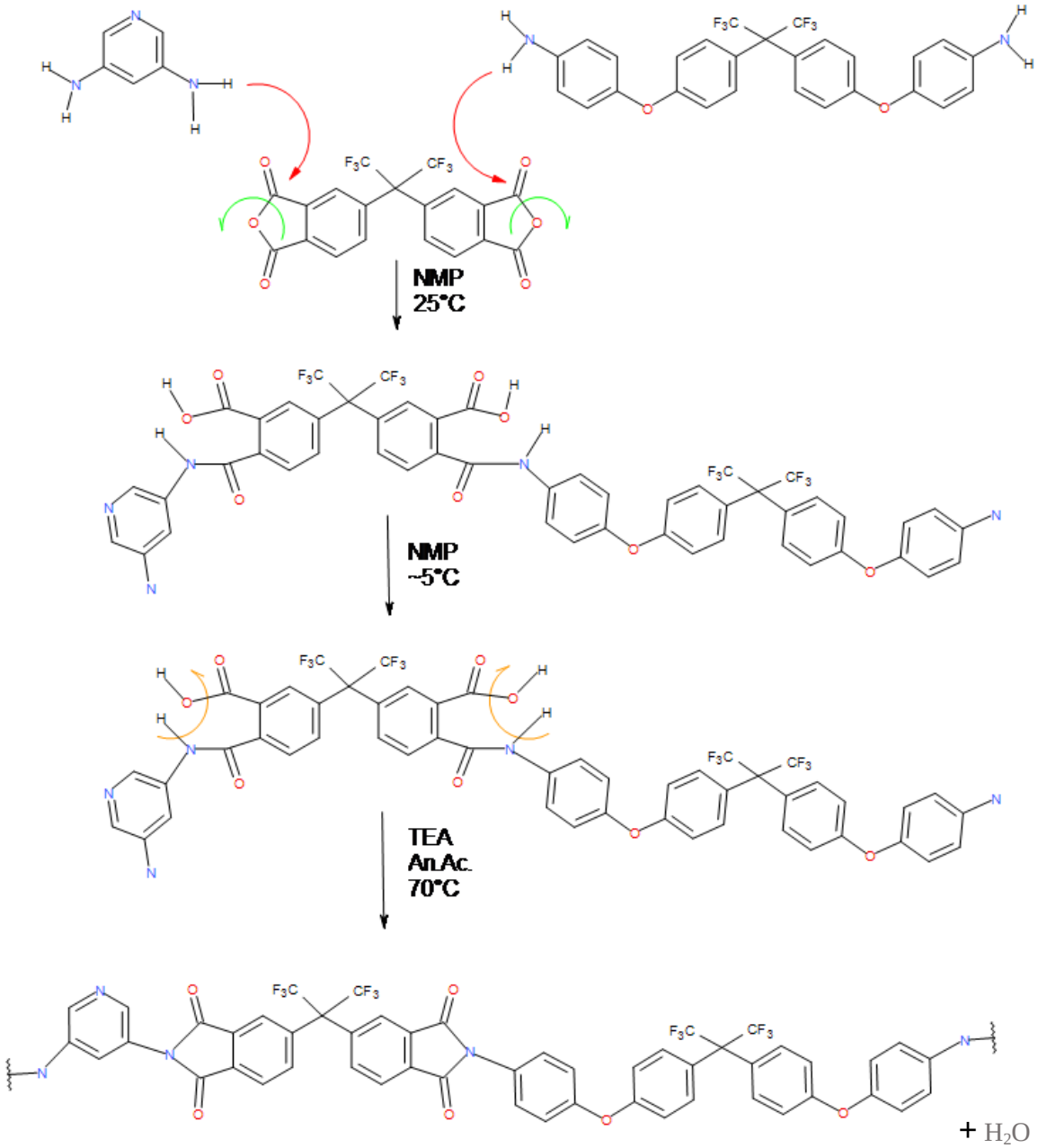


Figura 17- Mecanismo de reacción de la formación de poliimidas por policondesación en dos pasos.

Purificación de las poliimidas

Las poliimidas sintetizadas fueron purificadas mediante diversos lavados con metanol en ebullición, para remover las trazas de los disolventes e impurezas. Posteriormente, recibieron un tratamiento térmico en una estufa de vacío. La temperatura de tratamiento se determinó mediante DSC, y fue de 160 ºC con un vacío manométrico de 25 pulgadas de mercurio.

Determinación de la densidad del polímero

Una vez seco el polímero se determinó su densidad mediante el principio de Arquímedes, usando la Ecuación 14. Se utilizó un picnómetro con una capacidad de 10 ml y hexanos como disolvente de referencia (densidad=0.6548 gcm^{-3}). Debido a que el hexano es un compuesto muy volátil este proceso se efectuó de manera rápida y las mediciones se realizan cuatro veces para garantizar la reproducibilidad de los datos.

$$\rho = \frac{m_{muestra}\,(\rho_{ref})}{m_{muestra} - (m_1 - m_2)} \qquad \text{Ecuación 14}$$

En donde m_1 es la masa del picnómetro más el disolvente de referencia más la muestra y m_2 es la masa del picnómetro más el disolvente.

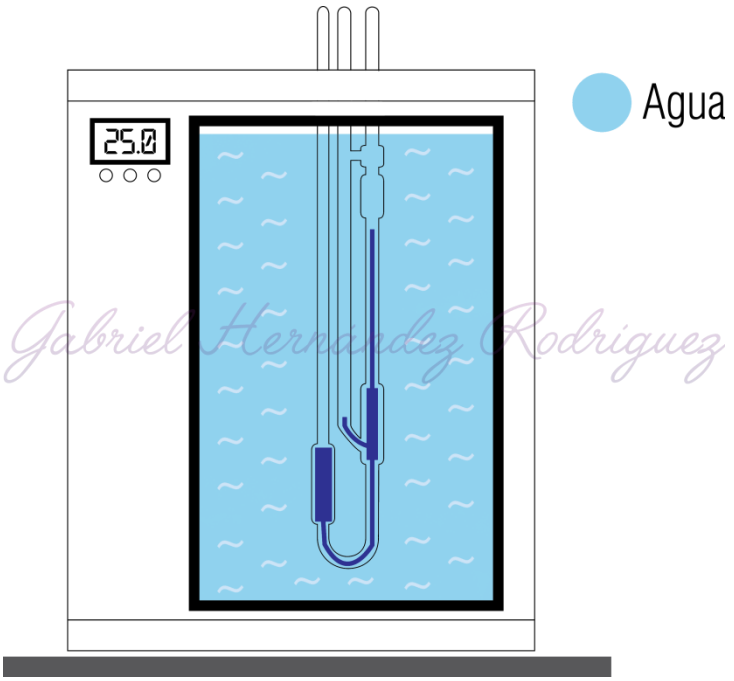
Determinación de la viscosidad inherente

La viscosidad fue medida con un viscosímetro de tubo capilar tipo Ubbelohde. El viscosímetro se mantuvo en posición vertical inmerso en un baño maría a temperatura controlada de 25 ºC (Figura 18).

Se depositaron 10 ml de NMP en el viscosímetro y se midió el tiempo de caída a través del capilar del viscosímetro. Estos datos sirvieron como referencia. Posteriormente, se introdujo en el viscosímetro la muestra disuelta en 10 ml de NMP y se midió el tiempo de caída de la solución. Se usaron soluciones concentradas de 0.2 $g \bullet dL^{-1}$ y para cada polímero las mediciones se realizaron 10 veces para garantizar la reproducibilidad de los datos. Con la Ecuación 15 se calculó la viscosidad relativa y posteriormente con la Ecuación 16 se calculó la viscosidad inherente.

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_o} = \frac{t}{t_o} \qquad \text{Ecuación 15}$$

$$\eta_{inh} = \frac{\ln(n_r)}{C} \qquad \text{Ecuación 16}$$



Gabriel Hernández Rodríguez

Figura 18- Sistema utilizado para medir viscosidades de polímeros.

Preparación de las membranas

El polímero obtenido se utilizó para formar membranas densas mediante el método de evaporación de la solución. Las membranas se formaron con una concentración de 10 % m/v de poliimida en THF

La solución se depositó en un molde de acero inoxidable con diámetros de 2.8 y 4.2 cm sobre un vidrio. Una vez que se evaporó el disolvente, se formaron las membranas, las cuales se desprendieron de la superficie con agua bidestilada.

Secado de las membranas

Las membranas se sometieron a una temperatura de 50ºC durante cuatro horas en una estufa de convección forzada. Posteriormente se sometieron a un tratamiento térmico a 150 ºC a 25 pulgadas de mercurio de vacío por 24 horas con el objeto de eliminar las trazas de disolventes.

Determinación de la densidad de la membrana

La densidad de las membranas se determinó usando una balanza analítica Mettler Toledo modelo XS 105 DN.

Cálculo de peso molecular a partir de viscosimetría

Para determinar el peso molecular viscoso de las poliimidas sintetizadas, se usó un viscosímetro de tubo capilar Ubbelohde, el cual se sumergió en un baño maría a 25ºC. El disolvente usado para las mediciones fue NMP. Las concentraciones del polímero en solución que se utilizaron para realizar la curva de calibración fueron de 0.8 a 0.2 g•dL^{-1}. Se midió el tiempo de flujo a través del capilar del viscosímetro de las soluciones a las diferentes concentraciones y se normalizaron con el tiempo de flujo del disolvente puro. A partir de los resultados obtenidos, se calculó la viscosidad inherente y la viscosidad reducida. Se generó un gráfico de las concentraciones en función de las viscosidades inherentes y las viscosidades reducidas. Se realizó el ajuste lineal de la viscosidad inherente y reducida. Las rectas fueron extrapoladas a la ordenada al origen. El valor obtenido de la intersección corresponde a la viscosidad intrínseca, Ecuación 17. A partir del valor de estas viscosidades fue posible calcular el peso molecular por medio de la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada.

$$[\eta] = \lim_{c \to 0} \frac{\eta_{sp}}{C} \qquad \text{Ecuación 17}$$

En donde $[\eta]$ es la viscosidad intrínseca, C es la concentración y η_{sp} es la viscosidad específica.

Reticulación química

Las membranas planas formadas, fueron reticuladas químicamente. Para ello, se sumergieron en una solución reticulante durante intervalos de tiempo preestablecidos, a saber 10 y 120 minutos. La solución reticulante se preparó al 10% v/v, usando metanol como disolvente. Los agentes reticulantes usados fueron 1,5-pentadiamino y 1,10-

decadiamino. Una vez transcurrido el tiempo de inmersión, las membranas se removieron de la solución, se enjuagaron con metanol caliente un par de veces y se dejó evaporar el metanol a temperatura ambiente. Posteriormente las membranas se sometieron a tratamiento térmico a temperatura de 150 ºC en una estufa con vacío.

Cálculo de la fracción de volumen libre (FVL)

La FVL se determinó mediante el método de contribución de grupos de Bondi.[40] Se calculó el volumen teórico, el cual, es la suma de los volúmenes de Van der Waals de los grupos moleculares que conforman la cadena principal multiplicado por 1.3. Para el cálculo se consideró la relación molar de cada uno de los grupos que componen la poliimida. Los datos experimentales de densidad de la membrana se usaron para estimar el volumen específico. Con la Ecuación 2 se calculó la FVL.

Caracterización

Las poliimidas sintetizadas fueron caracterizadas a través técnicas como espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier con Reflexión Total Atenuada (FTIR-ATR), en el intervalo de 650 a 4000 cm^{-1} usando un equipo Perkin Elmer FTIR Spectrometer. Resonancia Magnética Nuclear de Protón (^{1}H RMN) en un espectrómetro JEOL EX 400 utilizando como referencia interna tetrametilsilano (TMS) y cloroformo deuterado $CDCl_3$ como disolvente., Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) en un equipo Mettler Toledo DSC1.

Calorimetría diferencia de barrido.

Las temperaturas de transición vítrea (*Tg*) y la pérdida de peso en función de la temperatura de calentamiento se determinaron para cada poliimida con DSC. La rampa de calentamiento fue de 25 hasta 400ºC a una velocidad de 10 ºC min en atmosfera de nitrógeno. Se dejó enfriar la muestra, se pesó y se corrió nuevamente en el mismo intervalo. El procedimiento se repitió 3 veces sobre la misma muestra, anotando las variaciones de peso entre cada análisis.

Pruebas de permeación

Se realizaron pruebas de permeación a membranas sin reticular y una serie de membranas reticuladas con 1,5-diaminopentano. Las pruebas se realizaron con un permeador construido en el laboratorio. Se corrieron gases de bajo peso molecular a saber H_2, N_2, CH_4 y CO_2. Se llevaron a cabo las pruebas de permeación a una presión de alimentación fue de 30 psi y a una temperatura de 30º C.

Se calcularán los valores de la permeación de los diferentes gases por el método de time-lag a partir de la Ecuación 10 y Ecuación 11.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Purificación de Reactivos

Por la técnica de FTIR-ATR se caracterizaron los monómeros y los disolventes purificados y sin purificar. La Figura 19 corresponde al espectro de infrarrojo del catalizador trietilamina, (TEA-frasco y TEA-bidestilado). El objetivo de llevar a cabo la bidestilación fue la eliminación de agua del reactivo. No obstante en los espectros infrarrojos mostrados, se puede observar que las bandas se mantienen sin cambio después de la bidestilación. En ambas muestras se observan bandas en la región 2960 cm^{-1} de estiramiento asimétrico, asociados con el grupo $–CH_3$, en 2925 y 2850 cm^{-1} como estiramiento simétrico y asimétrico, respectivamente, asociado con grupo $–CH_2$-, también se encuentran en las regiones 1230 a 1030 cm^{-1} bandas asociadas a las aminas terciarias (R-N-$(HR)_2$). La técnica de FTIR no permite detectar trazas de impurezas, pero permite comprobar que el reactivo no se descompuso o alteró como resultado de la metodología de purificación realizada. Resultados similares se obtuvieron con los otros disolventes usados, como el Anh.Ac y NMP.

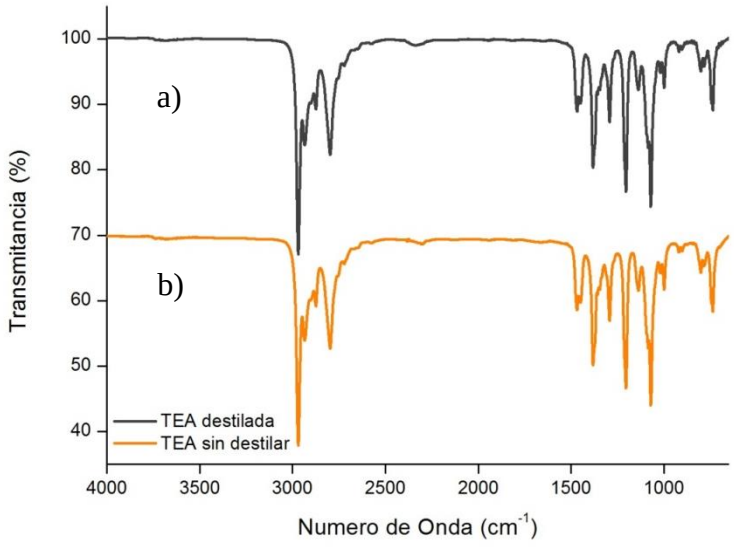


Figura 19- Espectro infrarrojo de la trietilamina destilada a) y sin destilar b).

Los monómeros usados para la polimerización fueron secados, previos a su uso en la reacción. La Figura 20 corresponde al espectro infrarrojo, del monómero diaminopiridina (DAP), donde se identifican las vibraciones de 3442 a 3100 cm^{-1} asociadas a la amina de

anillo aromático Ar-NH_2, en la banda de 1260 cm^{-1} se localiza la vibración de estiramiento del grupo amina –NH_2, y su huella dactilar desde 1640 cm^{-1} y hasta 776 cm^{-1}. En la Figura 21 se muestra el termograma del DAP en donde se localiza el punto de fusión a 121.47 ºC y la bibliografía reporta un valor de 118-121 °C.

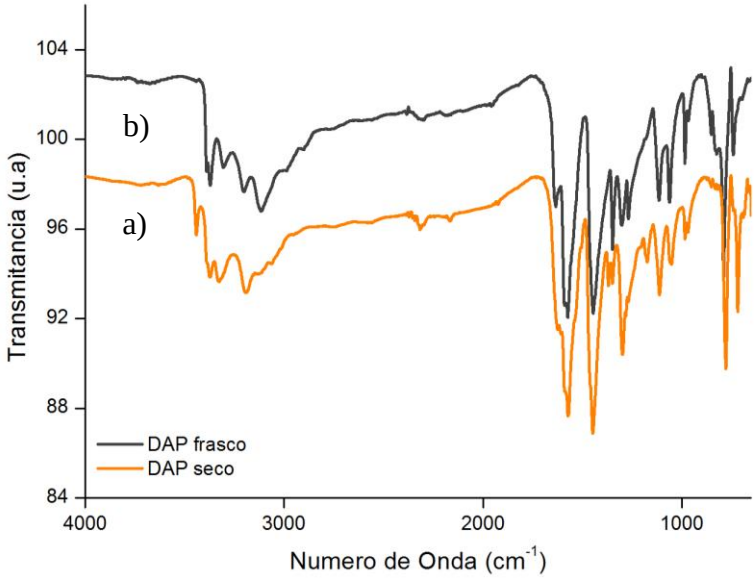


Figura 20.- Espectros infrarrojo del monómero diaminopiridina. El espectro a) corresponde a muestra después de secar y el espectro b) a la muestra tomada directa del frasco.

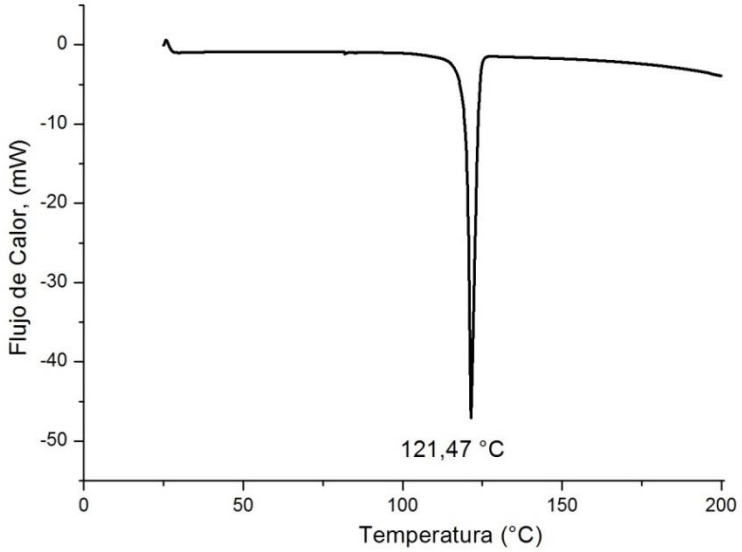


Figura 21- Termograma del monómero DAP

La Figura 22 corresponde al espectro de infrarrojo del 6FDA, donde se identificó la banda de 1770 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones del compuesto dianhídrido, en la región de 1400 a 1000 cm^{-1} se encuentra los bandas asociadas a los grupos fluorocarbonados –CF, de las regiones 1275 a 1200 cm^{-1} se encuentra el pico asociado a la vibración de estiramiento

del grupo =C-O-C-, por último, en la región de 680 cm^{-1} se ubican los picos asociados a los grupos aromáticos. En la Figura 23 se muestra el termograma del 6FDA donde se localiza el punto de fusión a 244.87 ºC y la bibliografía reporta un punto de fusión de 244 a 247 °C.

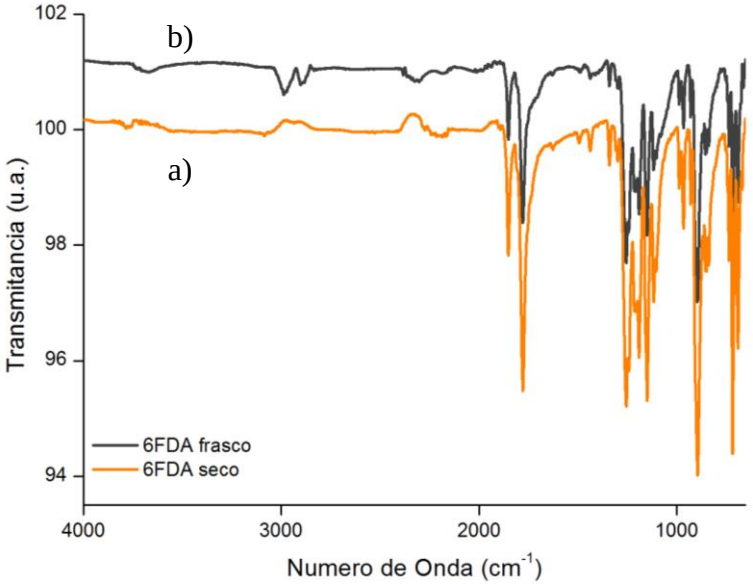


Figura 22- Espectros infrarrojo del monómero 6FDA. El espectro a) corresponde a muestra después de secar y el espectro b) de muestra tomada directa del frasco.

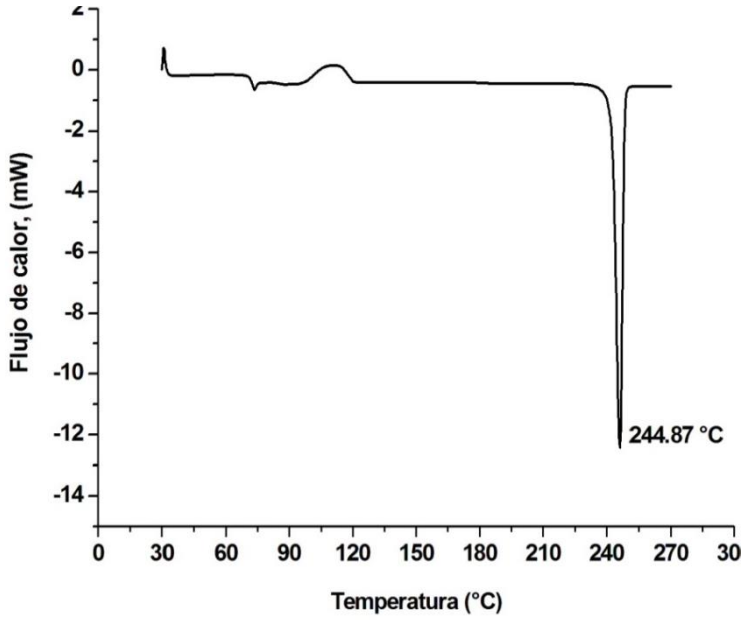


Figura 23- Termograma del monómero 6FDA.

La Figura 24 corresponde al espectro del 4,4’ hecaflouroisopropilden bis (p-fenilenoxy) dianilina (6FPA), donde se identifican las vibraciones características del benceno en la región de 1490 a 1500 cm^{-1}, en las regiones de 1400 a 1100 cm^{-1} se encuentran la

vibraciones asociadas a los grupos fluorocarbondos –CF y en la región de 1150 a 1070 cm^{-1} se encuentra la vibración simétrica de estiramiento asociada al grupo carbonilo –C-O-C. En la Figura 25 se muestra el termograma del 6FPA en donde se localiza el punto de fusión a 160.39 ºC y la biografía reporta un punto de fusión de 159-163°C.

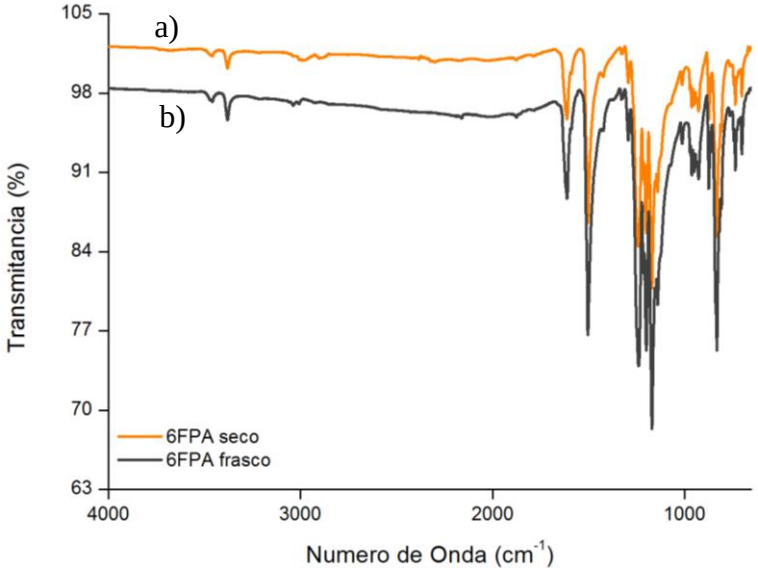


Figura 24- Espectros infrarrojo del monómero 6FPA. El espectro a) corresponde a muestra después de secar y el espectro b) de muestra tomada directa del frasco.

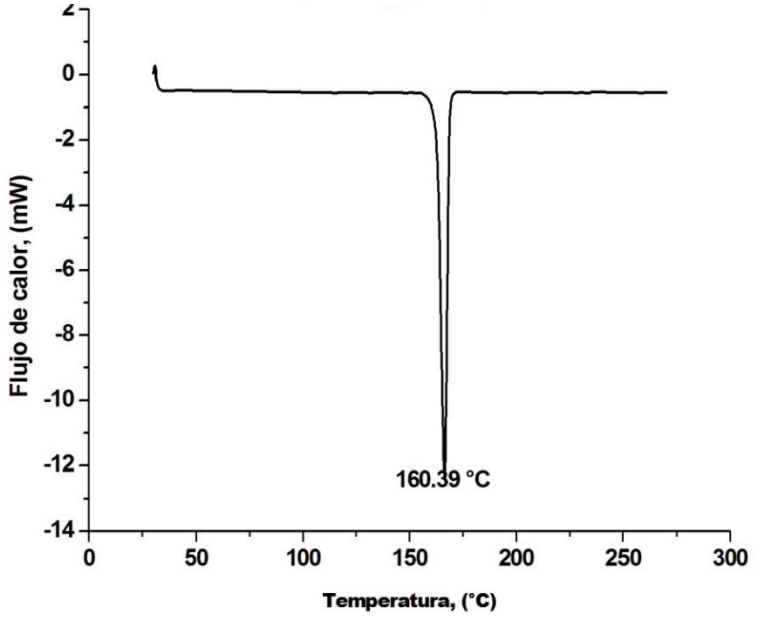
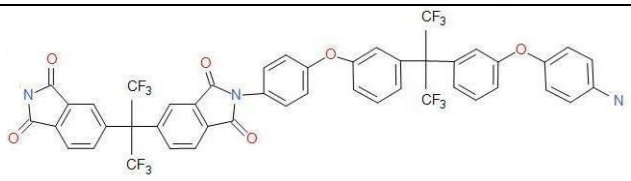
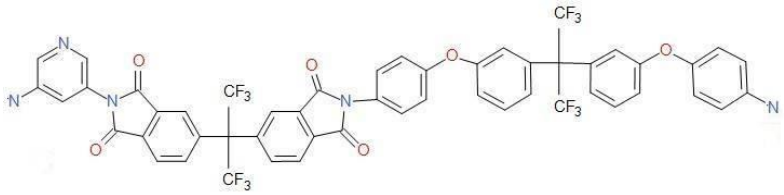


Figura 25- Termograma del monómero 6FPA.

Poliimidas sintetizadas.

Como resultado de la polimerización se obtuvieron líquidos altamente viscosos, los cuales se precipitaron en metanol. Se observó que a mayor concentración de DAP en la formulación de la poliimida, se apreciaba una mayor intensidad en el color. Una vez precipitada la poliimida, presentó una consistencia pastosa, como se ilustra en la Figura 26. En la Tabla 5 se muestran las claves de las poliimidas sintetizadas, las relaciones molares nominales usadas y sus estructuras químicas.

Tabla 5 - Resumen de las estructuras formadas.

Clave	Relación Molar	Estructura
P100	6FDA(1)-6FPA(1)	
P90	6FDA(1)-6FPA:DAP(90:10)	
P80	6FDA(1)-6FPA:DAP(80:20)	
P70	6FDA(1)-6FPA:DAP(70:30)	

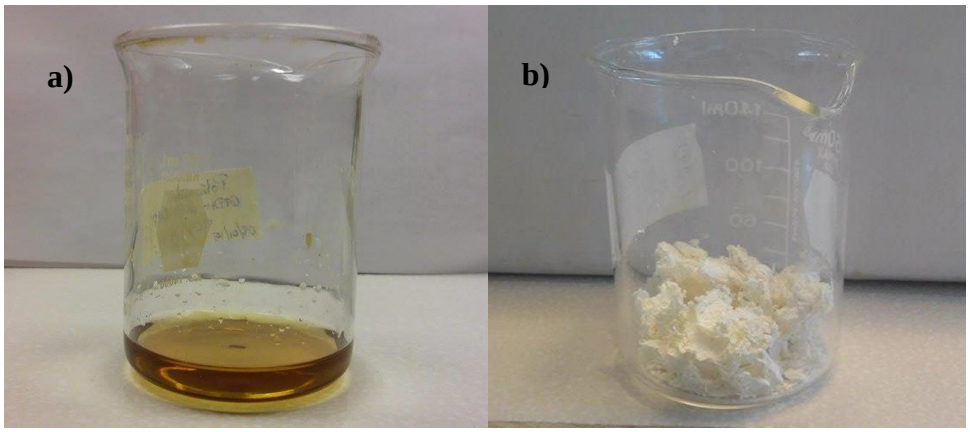


Figura 26- a) Poliimida obtenida cuando finaliza la policondensación, b) Poliimida una vez precipitada en MeOH.

Tratamiento térmico

La poliimida seca se caracterizó mediante DSC, para determinar la temperatura de tratamiento térmico. El primer barrido, se identifica la temperatura de evaporación de los disolventes usados y materia volátil. La Figura 27 muestra los termogramas obtenidos durante el primer barrido para las muestras P90, P80, P70.

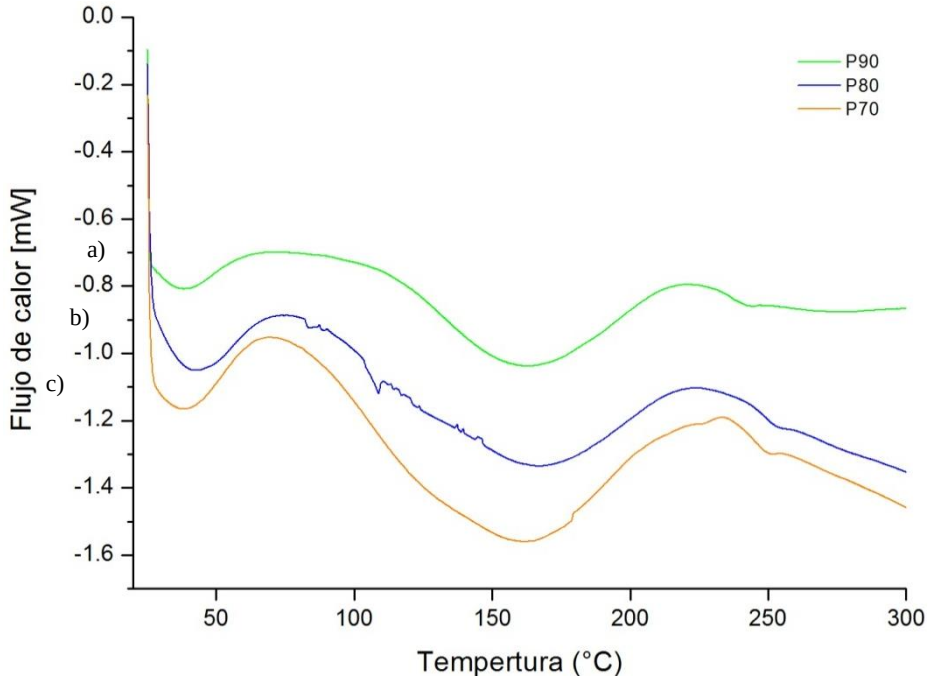


Figura 27- Termogramas obtenidos en el primer barrido de las tres formulaciones estudiadas, a) P90,b) P80,c) P70.

En la Figura 27 se pueden observar señales endotérmicas en las muestras que van de 80 ºC hasta 225 ºC, atribuida a la evaporación de los disolventes. Esta pérdida de masa se corroboró pesando el crisol con la muestra después del barrido, y se cuantificó la disminución en el peso. El mínimo de las señales endotérmicas en los termogramas, son de 161.12, 163.94 y 158.77 ºC para las muestras P90, P80 y P70, respectivamente. Estas temperaturas están asociadas a la vaporización de una mezcla de los disolventes presentes en las muestras.

A partir de esta información se estableció el protocolo de tratamiento térmico para las poliimidas, el cual se llevó a cabo en una estufa con un vacío de 25 pulgadas de mercurio y

una temperatura de 150ºC. La Figura 28 muestra el cálculo de la temperatura de ebullición de los disolventes en el nomograma de presión temperatura. [37]

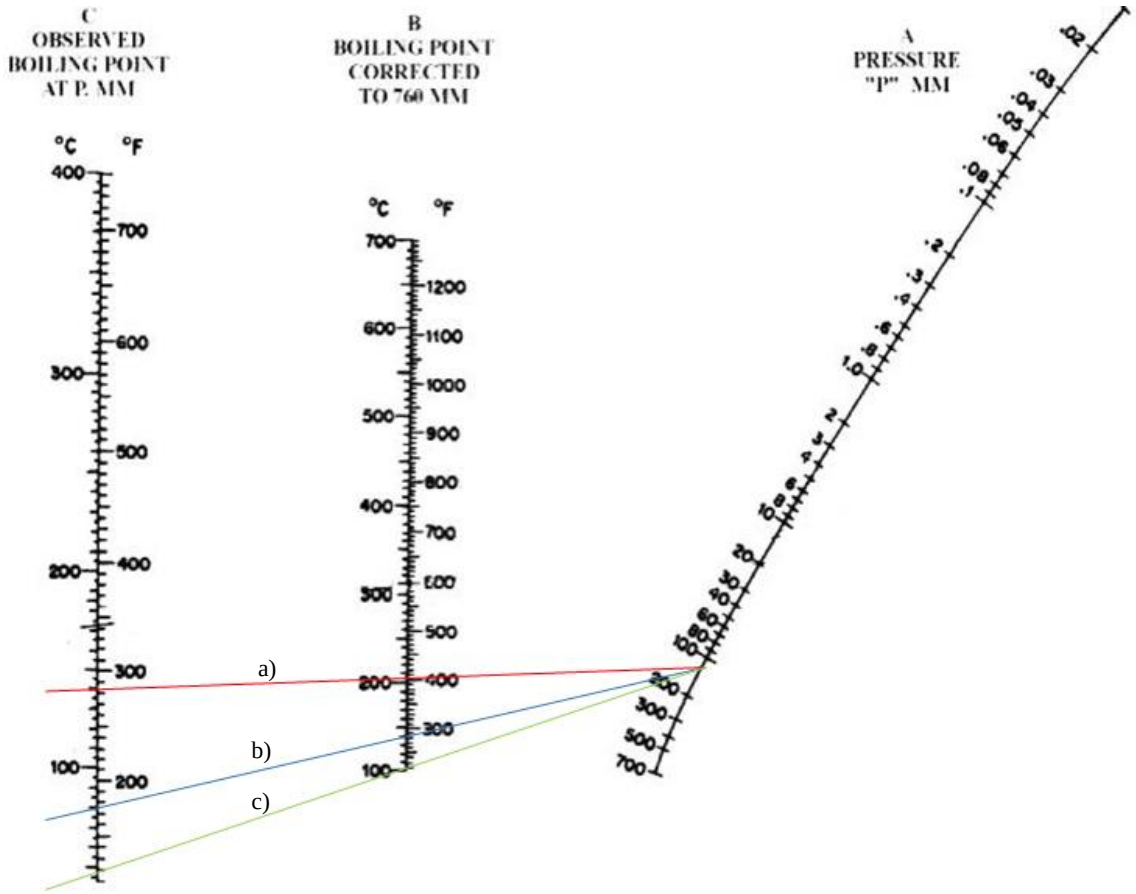


Figura 28- Nomograma para temperaturas a diferentes presiones.[37] La línea a) corresponde al N-metilpirrolidona, la línea c) corresponde al anhídrido acético y la línea b) corresponde a la trietilamina

En el nomograma, a una presión de 125 mmHg (760mmHg - 635mmHg = 125mmHg) la temperatura de ebullición del anhídrido acético es de 75 ºC, de la TEA de 40 ºC y de la NMP de 135 ºC. Por lo tanto, a 150 ºC todos los disolventes son eliminados del material. El tratamiento térmico de las poliimidas sintetizadas se llevó a cabo a 150 ºC con un vacío de 125 mmHg, durante 24 horas.

Solubilidad de las poliimidas.

Se determinó la solubilidad de las poliimidas sintetizadas en varios disolventes orgánicos. Los datos se resumen en la Tabla 6. Las poliimidas son solubles en disolventes polares como la NMP, medianamente polares como el THF e insolubles en disolventes no polares

como hexanos. La solubilidad de las poliimidas está asociada a los grupos fluorocarbonados presentes en la cadena polimérica, como se ha reportado en la literatura.[4,6,20.]

Tabla 6- Resumen de solubilidad de las poliimidas.

MUESTRA	NMP	THF	Metanol	Cloroformo	Acetona	Hexano	DMS	Agua
P100	S	S	I	S	I	I	S	I
P90	S	S	I	S	I	I	S	I
P80	S	S	I	S	I	I	S	I
P70	S	S	I	S	I	I	S	I

S=soluble I=insoluble

Densidad de las poliimidas.

Las densidades de las diferentes formulaciones de las poliimidas se resumen en la Tabla 7. Las muestras siguen el siguiente orden de densidad decreciente: P100 > P90 > P80 > P70. Observamos que la densidad disminuye conforme aumenta la presencia del DAP. Este dato es importante para calcular la cantidad de poliimida necesaria para la formación de membranas a diferentes concentraciones en peso.

Tabla 7- Densidades obtenidas por picnometría de las poliimidas.

Muestra	Densidad ($g \cdot cm^{-3}$)
P100	1.5503
P90	1.5322
P80	1.2679
P70	1.1662

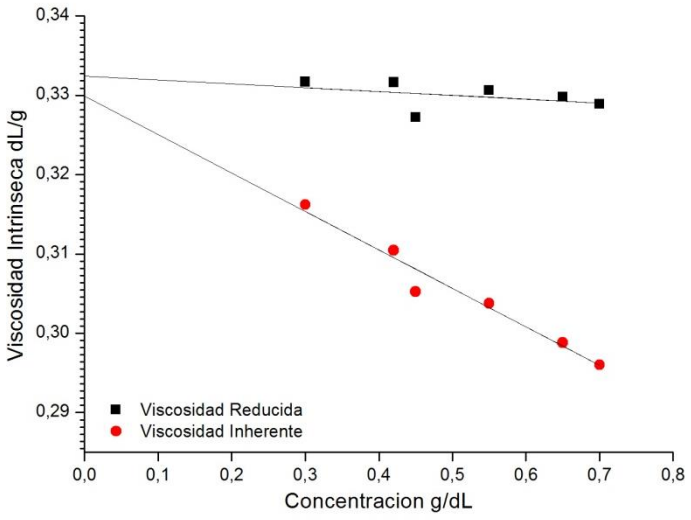
Viscosidad de polímeros.

Los valores de las viscosidades determinadas experimentalmente se resumen en la Tabla 8. Cuando aumenta la concentración de DAP en la muestra, la viscosidad inherente y viscosidad reducida, disminuyen.

Tabla 8- Resumen de resultados obtenidos durante el cálculo de viscosidades.

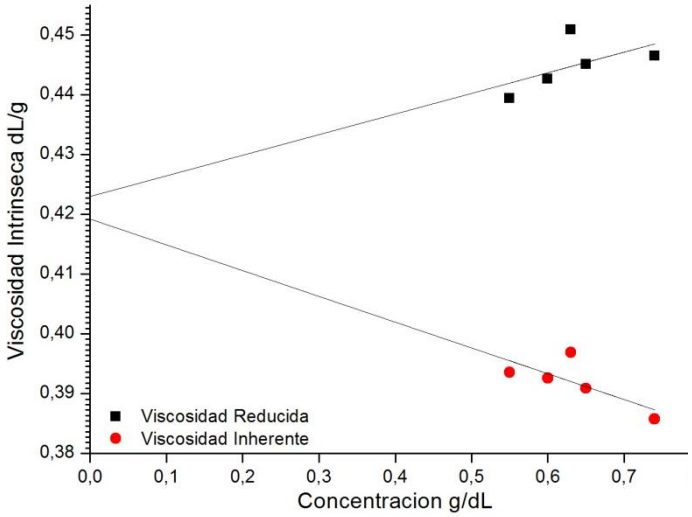
Muestra	Viscosidad Relativa	Viscosidad Específica	Viscosidad Reducida ($dl \cdot g^{-1}$)	Viscosidad Inherente ($dl \cdot g^{-1}$)
P100	1.175	0.175	0.874	0.805
P90	1.100	0.100	0.502	0.478
P80	1.075	0.075	0.374	0.361
P70	1.049	0.049	0.247	0.241

Por medio de la técnica de viscosimetría y la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada, (Ecuación 13) se determinó el peso molecular viscoso de las muestras: P100, P90, P80 y P70. Se calculó la viscosidad relativa, la viscosidad específica y la viscosidad reducida, a diferentes concentraciones de las muestras. Se graficaron las viscosidades inherentes y las viscosidades reducidas en función de la concentración de la poliimida en disolución. Los datos se ajustaron a una recta, la cual se extrapoló al eje de las ordenadas. De la Figura 29 a la Figura 32 se muestran los resultados obtenidos. La viscosidad intrínseca se determinó a partir del valor medio de la ordenada de las rectas de ambas viscosidades. En la Tabla 9 se muestran los valores calculados de viscosidades intrínsecas y pesos moleculares viscosos.



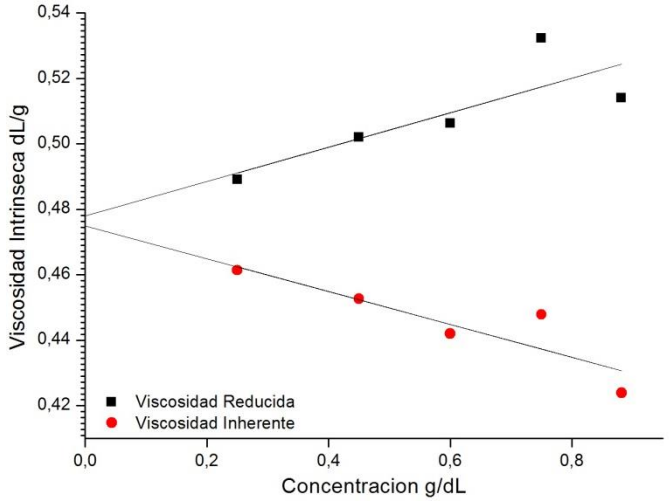
Concentración, ($g \cdot dl^{-1}$)	Viscosidad Reducida ($dl \cdot g^{-1}$)	Viscosidad Inherente ($dl \cdot g^{-1}$)
0.722	0.321	0.289
0.7	0.329	0.296
0.65	0.330	0.299
055	0.331	0.304
0.45	0.327	0.305
0.4201	0.332	0.310
0.3	0.332	0.316

Figura 29- Regresión lineal y datos obtenidos experimentalmente para la muestra P100



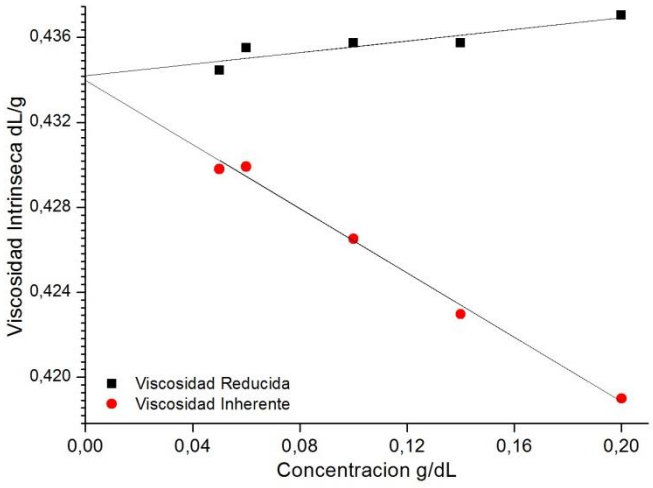
Concentración ($g \cdot dl^{-1}$)	Viscosidad Reducida ($dl \cdot g^{-1}$)	Viscosidad Inherente ($dl \cdot g^{-1}$)
0.74	0.446	0.386
0.65	0.445	0.391
0.63	0.451	0.397
0.6	0.443	0.393
0.55	0.439	0.394

Figura 30- Regresión lineal y datos obtenidos experimentalmente para la muestra P90



Concentración ($g \cdot dl^{-1}$)	Viscosidad Reducida ($dl \cdot g^{-1}$)	Viscosidad Inherente ($dl \cdot g^{-1}$)
0.88	0.514	0.424
0.75	0.532	0.448
0.60	0.506	0.442
0.45	0.502	0.453
0.25	0.489	0.461

Figura 31- Regresión lineal y datos obtenidos experimentalmente para la muestra P80



Concentración ($g \cdot dl^{-1}$)	Viscosidad Reducida ($dl \cdot g^{-1}$)	Viscosidad Inherente ($dl \cdot g^{-1}$)
0.2	0.437	0.419
0.14	0.436	0.423
0.1	0.436	0.427
0.06	0.436	0.430
0.05	0.434	0.430
0.03	0.425	0.422

Figura 32-Regresión lineal y datos obtenidos experimentalmente para la muestra P70

Tabla 9- Resumen de Viscosidades intrínsecas y pesos moleculares, de las formulaciones sintetizadas.

Muestra	Viscosidad Intrínseca Experimental ($dL•g^{-1}$)	Viscosidad Intrínseca ($dL•g^{-1}$)	Peso Molecular Viscoso (M_v)	Peso Molecular GPC (M_n)	Polidispersidad
P100	0.335	0.315	12,665.3	18,024	1.734
P90	0.425	0.408	17,793.1	N.D.	N.D.
P80	0.476	0.467	20,951.4	35,382	1.692
P70	0.434	0.429	18,345.8	22,185	1.655

Valor a= 0.9 y $K=9.5•10^{3}$.[38]

En la Tabla 9 se observa que la viscosidad intrínseca las cuales fueron medidas de manera experimental a diferentes concentraciones y mediante la ecuación de Solomon-Ciuta [39], los valores de viscosidad intrínseca obtenidas son de (0.4±0.05) $dL•g^{-1}$, la cual arroja un peso molecular viscoso de 12,000 a 20,000 con las muestras estudiadas. Los pesos moleculares calculados se asocian a polímeros de mediano peso molecular. No obstante, este valor es suficiente para garantizar la formación de películas.[4] La adición de DAP en diferentes concentraciones molares aumenta el peso molecular viscoso, lo cual demuestra que el comonómero se integra adecuadamente a la estructura de la poliimida.

Espectroscopia de FTIR-ATR.

Las poliimidas se caracterizaron mediante FTIR-ATR después del tratamiento térmico. En la Figura 33 se muestran los espectros que se obtuvieron de 4000 a 650 cm^{-1}. No se detectaron las bandas asociadas a hidratación del material en la región de 3300 y 2860 cm^{-1}, los cuales indicarían la presencia de agua o algún alcohol. En la Figura 34 se resalta la zona de interés comprendida entre 1900 y 650 cm^{-1}, donde se identificaron las bandas características a 1730 y 1780 cm^{-1} asociadas a la vibración simétrica y asimétrica del grupo carbonilo (C=O); los grupos iimida se identificaron mediante las vibraciones a 1380 cm^{-1} asociadas al estiramiento del grupo C-N, mientras que las bandas a 720 cm^{-1} se asocian con la vibración del grupo $–NH_2$. A través de FTIR se identificaron los grupos funcionales de las poliimidas de diferente composición molar, y se observó que no existen diferencias en

cuanto a los grupos funcionales que conforman las poliimidas. No obstante, los espectros indican que se formaron las estructuras esperadas de las poliimidas.

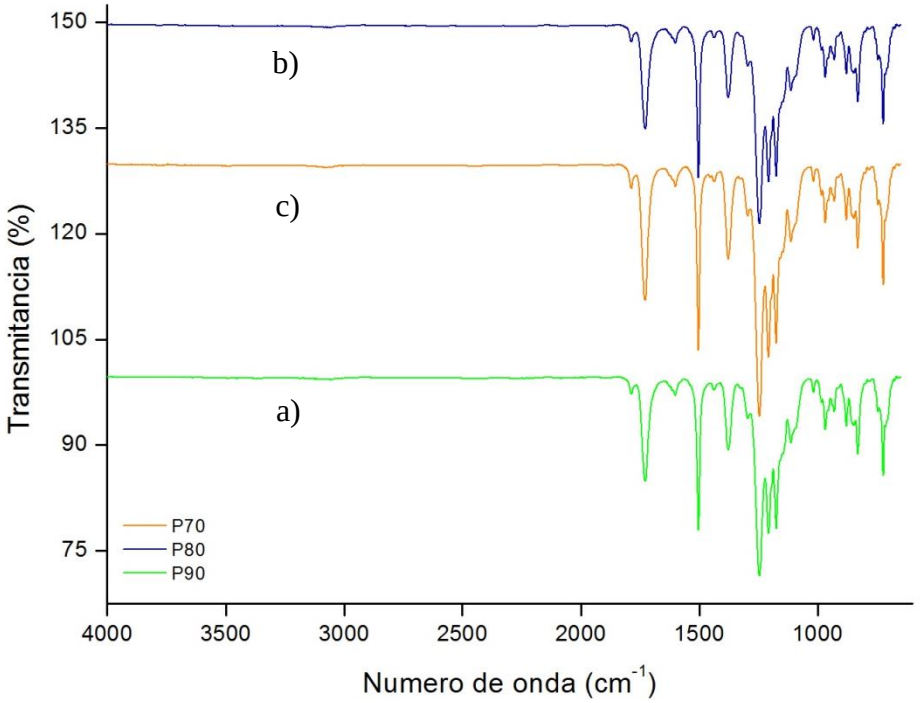


Figura 33- Espectro infrarrojo completo de las muestras a)P90, b)P80 y c)P70, en el cual se muestra la ausencia de picos en las regiones de 3300 y 2680 cm^{-1}

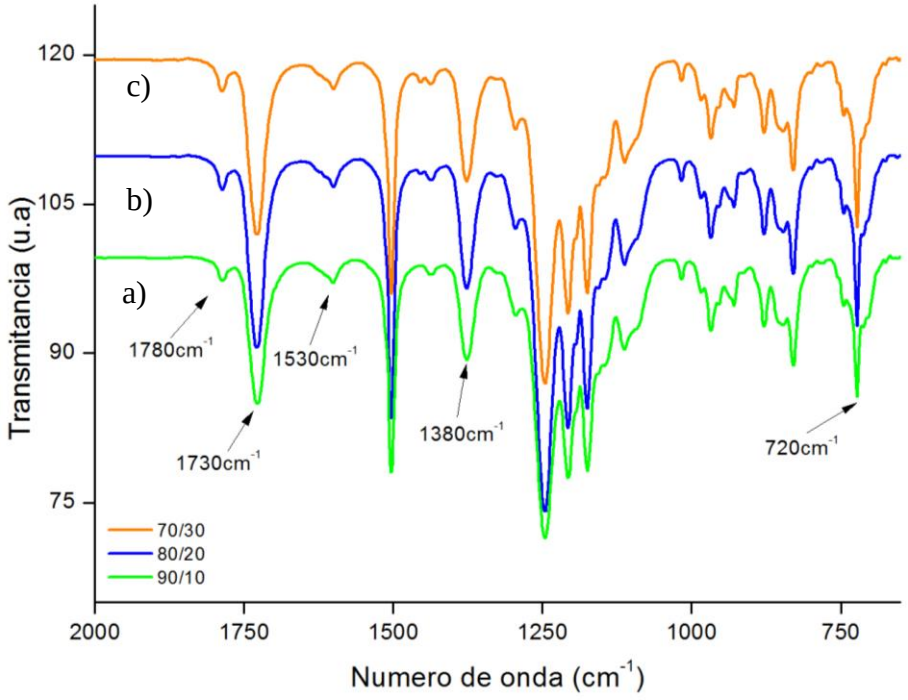


Figura 34- Espectro infrarrojo acotado en la zona de interés de las muestras a) P90, b) P80 y c) P70.

Calorimetría diferencia de barrido.

En la Tabla 10 se reporta la temperatura de transición vítrea (*Tg*) de las poliimidas sintetizadas, determinada en el segundo barrido mediante DSC. En la Figura 35 se muestran los termogramas con dos barridos en calentamiento. En el primer barrido, se observan picos en la zona endotérmica, que corresponden a la evaporación de los disolventes. Durante este calentamiento, se borra el historial térmico de la muestra. La *Tg* se determina mediante el cambio observado en las líneas base. La *Tg* de las muestras sintetizadas decrece en el siguiente orden: P80 > P70 > P90 > P100. En todos los casos la *Tg* es superior a 250ºC lo cual se relaciona con materiales de alta estabilidad térmica. La inclusión de DAP en la formulación de la poliimida incrementa ligeramente la *Tg*, no obstante, es necesario investigar el efecto de la inclusión de DAP en otras propiedades de la poliimida para elucidar la modificación química.

Tabla 10.- Resumen de las Temperaturas de Transición vítreas obtenidas.

Muestra	*Tg* (ºC)
P100	253.15
P90	254.12
P80	261.74
P70	261.15

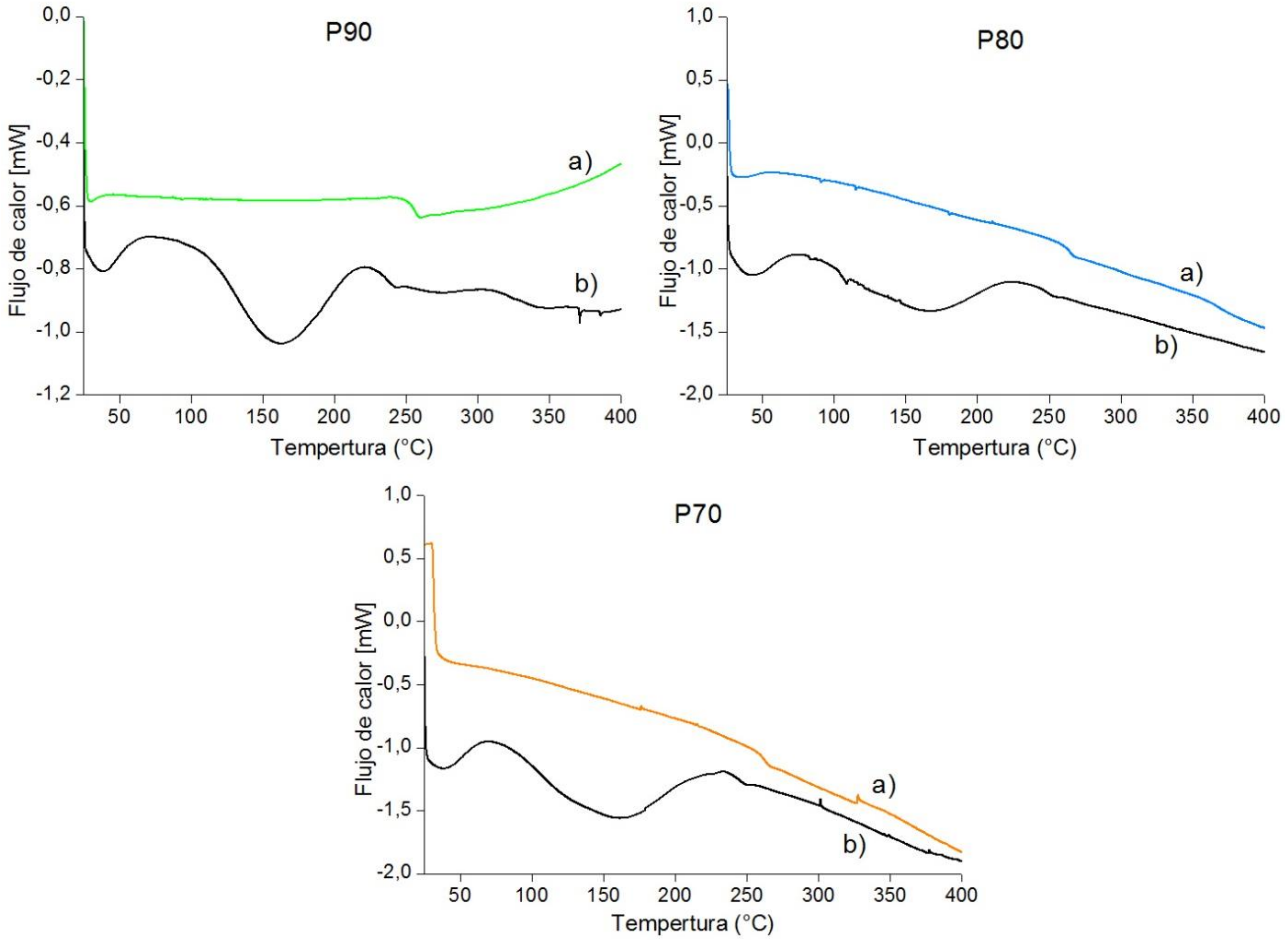


Figura 35- Termograma del primer (b) y último barrido (a) de la poliimida con formulaciónes P90, P80 y P70

Resonancia magnética nuclear.

Para identificar la estructura de las poliimidas sintetizadas y el efecto de la inclusión de DAP en las formulaciones estudiadas, se llevaron a cabo estudios de ^{1}H RMN. La Figura 36 muestra el espectro obtenido y la estructura de las poliimida con la numeración de los protones. Las muestras se disolvieron en $CDCl_3$. Se usaron los protones 5a y 5a' para hacer la integración de las señales. Los protones se encuentran en los anillos aromáticos de la poliimida, y además la molécula presenta una alta simetría. A δ≈ 7.03 ppm se identifican los protones marcados con el número 3, a δ≈7.1 ppm los protones marcados con número 1, a δ≈7.3 y δ≈7.4 ppm los protones marcados con número 2, a δ≈7.8 ppm los protones marcados con número 4 y a δ≈8.04 ppm los protones 6.

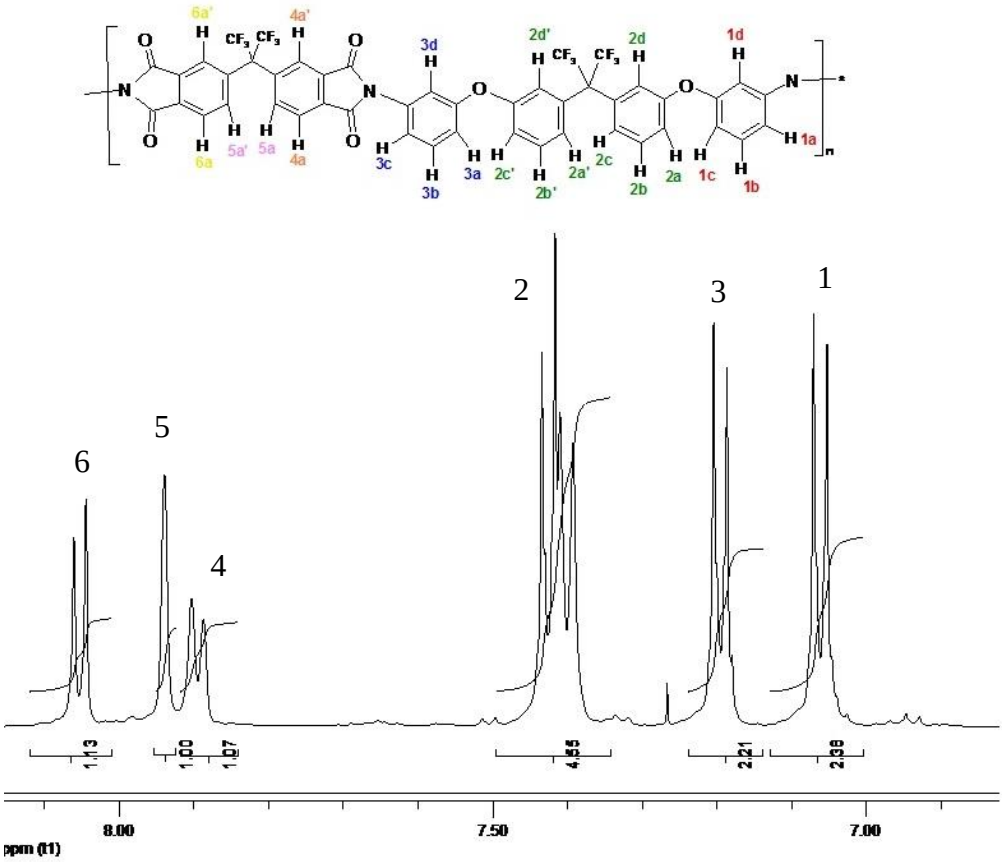


Figura 36- Espectro de ^{1}H RMN de la muestra P100

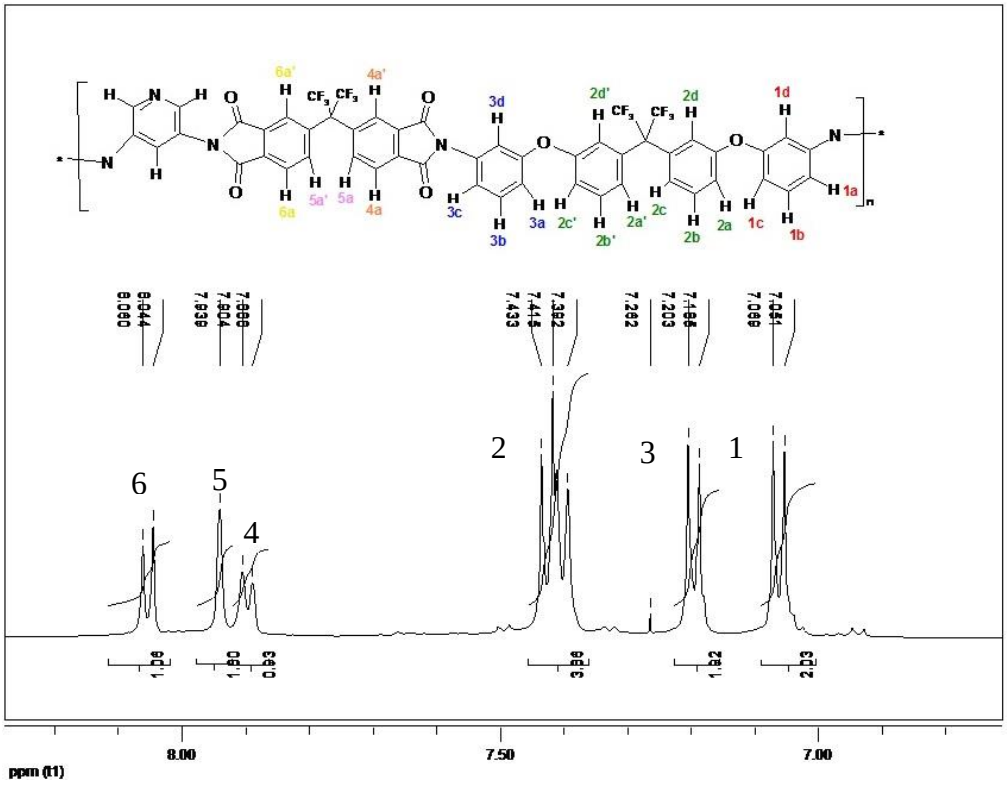
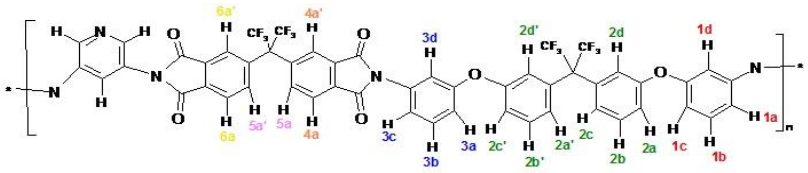


Figura 37- Espectro de ^{1}H RMN de la muestra P90

En la Figura 37 se presenta el espectro de ^{1}H RMN de la muestra P90, la cual tiene una concentración nominal del 10% molar de DAP. Los desplazamientos químicos identificados son los mismos que los observados en la muestra de referencia mostrada en la Figura 36. La integración de las señales se llevó a cabo usado el mismo protón a 7.838 ppm pero las señales integraron para diferente número de protones. Los valores de las integraciones se resumen en la Tabla 11. Las variaciones observadas en las integrales son ligeras entre las poliimidas de diferente composición. Posiblemente, la incorporación de DAP a la estructura de la poliimida se lleva a cabo de manera aleatoria, por lo que no se identifica el crecimiento de una señal en particular. Esto es posible toda vez que es necesaria la presencia de una molécula de un compuesto anhídrido (6FDA) y una de un compuesto amino (6FPA o DAP) para formar un grupo imida. En las condiciones de reacción usadas, otro esquema de reacción entre los grupos aminos no sería posible.

En cuanto a la síntesis de poliimidas, se usó la muestra P100 como referencia para realizar las integraciones en RMN. Al introducir 10% molar de DAP a la formulación de la poliimida, no se observan cambios significativos en la integración de las señales. Esto coincide con la *Tg*, la cual prácticamente no varía entre estas muestras. Al incrementar la concentración de DAP en la formulación de las poliimidas,

Tabla 11- Valores de área bajo la curva según el protón de integración.



	Protones					
MUESTRA	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
P100	2.38	4.55	2.21	1.07	1	1.13
P90	2.03	3.88	1.92	0.93	1	1.08
P80	2.07	4.27	2.08	1.08	1	1.18
P70	1.97	3.87	1.92	1.03	1	1.08

Formación de membranas.

Con las poliimidas sintetizadas se formaron una serie de membranas con las siguientes características: 10% en peso de polímero y un espesor promedio de ≈60 µm. Se obtuvieron membranas resistentes, flexibles y conforme la concentración de DAP incrementa la membrana se oscurece, como lo ilustra la Figura 38.

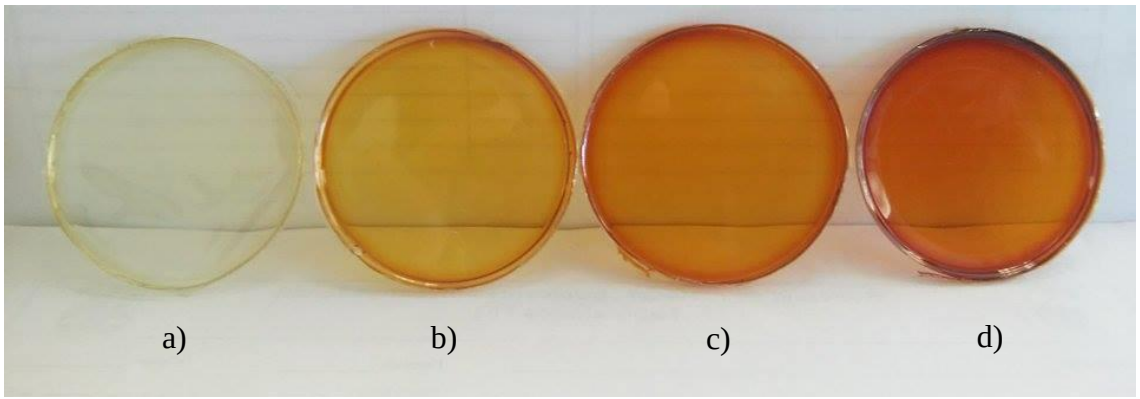


Figura 38- Membranas formadas a) P100 b) P90 c) P80 d) P70.

Reticulación química

Se reticularon todas las membranas con 1,5-diaminopentano o 1,10-diaminodecano, a dos tiempos establecidos, 10 y 120 minutos. Antes y después de la reticulación, se determinó la densidad con una balanza Mettler Toledo. El líquido de referencia para la medición fue agua. Las membranas reticuladas se caracterizaron mediante FTIR para identificar la modificación a los grupos funcionales detectados en las membranas sin reticular. Asimismo, se sometieron a solubilización en THF.

La Tabla 12 resume los valores de densidades de las membranas reticuladas y compara con los valores de las membranas sin reticular usados como referencia.

Tabla 12- Densidades de las membranas reticuladas.

MUESTRA	AGENTE RETICULANTE	TIEMPO RETICULACION (min)	DENSIDAD PROMEDIO ($g \bullet cm^{-3}$)
P90	-	-	1.514
P80			1.472
7030			1.425
P90	1,5-Diaminopentano	10	1.453
P80			1.397
P70			1.360
P90		120	1.338
P80			1.370
P70			1.229
P90	Diaminodecano	10	1.560
P80			1.453
P70			1.445
P90		120	1.517
P80			1.447
P70			1.445

Los valores de la densidad reportados son cercanos a los de la poliimida sin reticular y están en el intervalo que corresponde a lo esperado de acuerdo al tipo de materiales. Finalmente es importante destacar que el error experimental se determinó como resultado de al menos 3 mediciones y es del orden de $6.37x10^{-2}$. El error experimental de la balanza usada es de $2x10^{-5}$. La reticulación se llevó a cabo de manera satisfactoria, como lo prueba la insolubilidad de las membranas en THF posterior a este procedimiento.

En la Figura 39 se muestran los espectros infrarrojos de las membranas reticuladas con las formulaciones P90, P80 y P70, respectivamente. En relación a la poliimida sin reticular, se identificaron una serie de bandas que permiten asegurar la reticulación. Se identifican las bandas en la región de 725~720 cm^{-1} asociadas al grupo $(–CH_2–)_n$ de doblamiento tipo balanceo, presente cuando n>4. La banda en la región de los 2935 cm^{-1} y 2861 cm^{-1} están asociadas con vibración de estiramiento asimétrica y simétrica, respectivamente. Las bandas ubicadas en la región 3350~3310 cm^{-1} están asociadas con los grupos R-NH-R, los cuales indican el punto de enlace del agente reticulante con la cadena polimérica. Las bandas en la región de 1580~1490 cm^{-1} se asocian al grupo –NH– y las bandas en la región de 1360~1250 cm^{-1} se asocian con la vibración de estiramiento del grupo Ar–NH–R y a 1280~1180 cm^{-1} con el estiramiento (m) del mismo grupo.

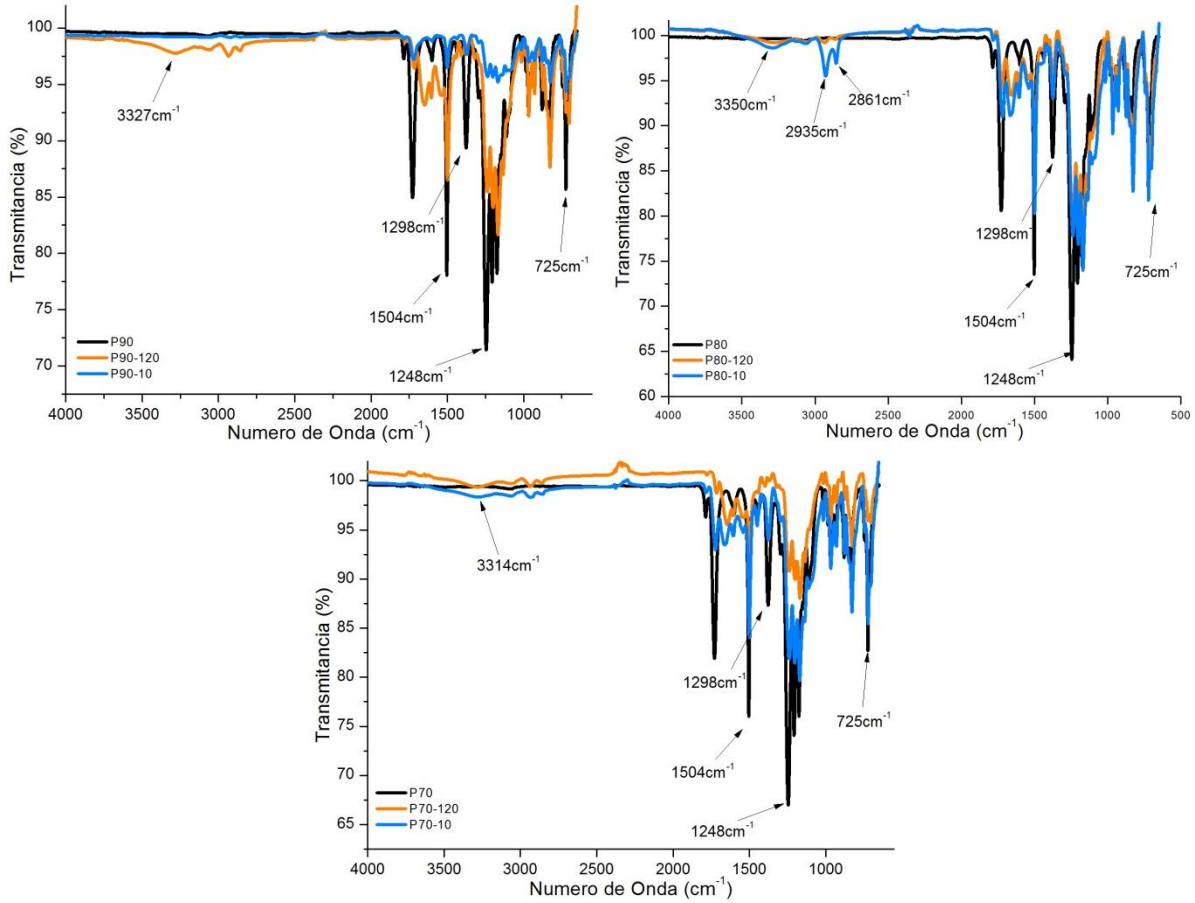


Figura 39- Espectro infrarrojo de las muestras P90, P80 y P70 sin reticular y reticulada a 10 y 120 min.

Fracción de volumen libre.

Se calculó la fracción de volumen libre usando el método de contribución de grupos de Bondi. Para ello, se usaron los datos de densidad de la membrana (Tabla 12). El volumen específico ($cm^3\ mol^{-1}$) se calculó a partir del peso molecular de la unidad repetida. En cada cálculo se consideró la relación molar nominal de la membrana.

A partir de los valores molares reportados en la literatura,[40] es posible calcular el volumen de van der Waals, fragmentando la unidad repetida en los grupos que la conforman. En este trabajo se emplea la fragmentación de cadenas cortas, ya que los resultados obtenidos con el método de cadenas largas, carecen de sentido físico. En la Figura 40 se muestra la fragmentación realizada a la unidad repetida de la cadena polimérica y en la Tabla 13 se muestran los valores para cada volumen reportado. La Tabla 14 muestra los volúmenes

obtenidos para cada unidad repetida y los valores obtenidos para las muestras reticuladas. En la Figura 40 se muestra los valores de fracción de volumen libre calculado con los datos anteriores.

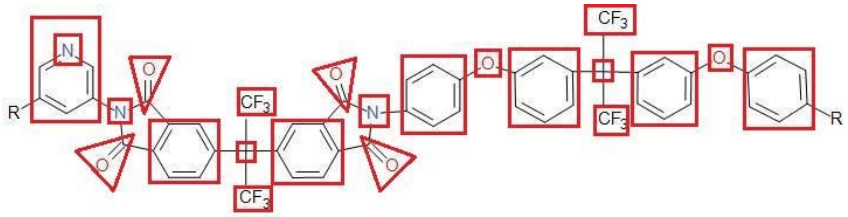


Figura 40.- Unidad repetida establecida para las formulaciones y fragmentación para el cálculo de el volumen de Van der Waals

Tabla 13- Valores de Van der Waals [40] reportados para cada grupo.

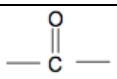
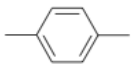
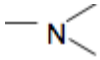
Grupo	V_w (cm^3mol^{-1})	6FDA	6FPA	DAP	Diaminopentano	Diaminodecano
$-CF_3$	21.3	2	2	0	0	0
	11.7	4	0	0	0	0
	3.3	1	1	0	0	0
	43.3	2	4	1	0	0
—O—	5.5	0	2	0	0	0
	4.3	2	2	2	2	2
$-CH_2-$	10.23	0	0	0	5	10
Total V_w en la molecular		187.9	238.7	51.9	59.75	110.9

Tabla 14.-Volumen de Van der Waals calculado para la unidad repetida en la poliimida.

	Total V_w en unidad repetida	Total V_w reticulada Diaminopentano	Total V_w reticulada Diaminodecano
6FDA-6FPA	426.6		
6FDA-6FPA(0.9):DAP(0.1)	407.92	467.67	518.82
6FDA-6FPA(0.8):DAP(0.2)	389.24	448.99	500.14
6FDA-6FPA(0.7):DAP(0.3)	370.56	430.31	481.46

Tabla 15.-Resumen de las fracciones de volumen libre calculadas teóricamente para membranas sin reticular y reticuladas

Muestra	Agente y tiempo de reticulación	Volumen Especifico ($cm^3 \bullet mol^{-1}$)	Volumen de Van der Waals ($cm^3 \bullet mol^{-1}$)	Fracción de Volumen Libre
P100	Sin reticular	521.8	401.4	0.206
P90		584.90	407.92	0.093
P80		573.91	389.24	0.118
P70		563.90	370.56	0.146
P90	Pentadiamino 10 minutos	679.67	467.67	0.105
P80		677.97	448.99	0.139
P70		666.29	430.31	0.160
P90	Pentadiamino 120 minutos	738.54	467.67	0.177
P80		722.70	448.99	0.192
P70		737.43	430.31	0.241
P90	Decadiamino 10 minutos	678.26	512.55	0.018
P80		699.84	494.2	0.082
P70		675.37	465.85	0.103
P90	Decadiamino 120 minutos	697.52	512.55	0.045
P80		702.88	494.2	0.086
P70		694.61	465.85	0.128

En la Tabla 15 se observa que la fracción de volumen libre incrementa cuando la concentración de DAP aumenta. Las membranas sin reticular presentan una fracción de volumen libre ascendente en el siguiente orden: P90 > P80 > P70 > P100. Este aumento de volumen libre puede atribuirse a la presencia de DAP que ocasiona un incremento en el espaciamiento entre las cadenas.

El cálculo semi-empírico de la fracción de volumen libre mediante el método de Bondi, presenta limitantes y en ocasiones se generan valores que carecen de sentido físico. Los valores obtenidos para las muestras P90 y P80 sin reticular, son muy bajos en comparación con lo reportado en la literatura.[20] No obstante, indica que la distancia entre las cadenas poliméricas está disminuyendo.

Las membranas reticuladas con 1,5 diaminopentano, presentan valores de la FVL entre 0.10 y 0.24, variando en función del tiempo de inmersión. Se observa que la FVL aumenta cuando el tiempo de inmersión aumenta. No obstante es difícil establecer una relación entre la FVL y el grado de reticulación dado lo complejo de la estructura formada. Como se mencionó anteriormente, la membrana es insoluble luego de la reticulación lo que hace difícil cuantificar las modificaciones realizadas.

Los valores de la FVL obtenidos con el reticulante 1,10 diaminodecano, siguen la misma tendencia que la descrita anteriormente. La FVL aumenta cuando el tiempo de inmersión aumenta y cuando la concentración nominal de DAP se incrementa. Sin embargo, estos valores son bajos y carecen de sentido físico.

Permeabilidad y Selectividad de las membranas

Se determinaron las permeabilidades a diferentes gases de las membranas P100, P90, P80 y P70. Las mediciones de permeabilidades se realizaron por triplicado para cada gas con objeto de comprobar la reproducibilidad de las mediciones, las cuales fueron realizadas a 30ºC y 30 psi de presión de alimentación, los resultados se muestran en la Figura 41. Los valores de la presión en función del tiempo fueron registrados mediante un interfaz (PR 4000) y la permeabilidad se calculó mediante el método de time-lag.

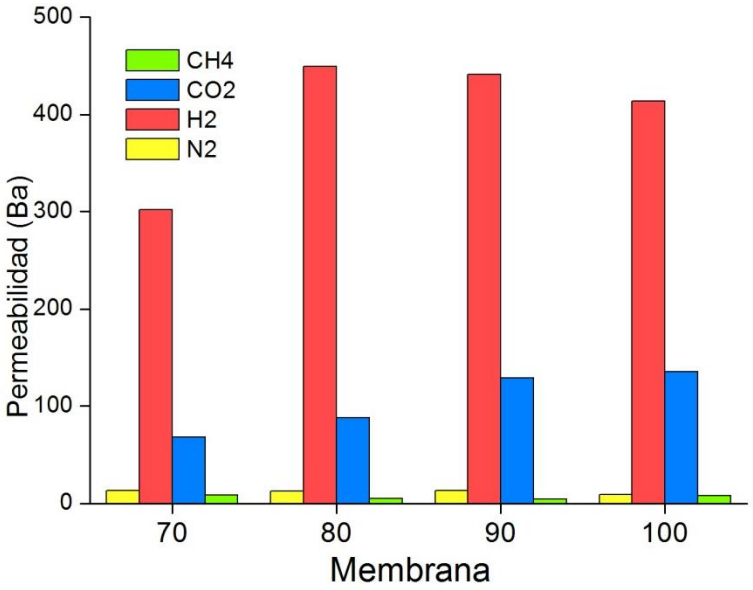


Figura 41- Conjunto de permeabilidades hechas para N_2, H_2, CO_2 y CH_4

Los coeficientes de permeabilidad de las membranas se muestra en la Tabla 16, en donde se comparan con los reportados para la membrana comercial Matrimid®.[41] De acuerdo con los resultados, los gases permean a través de todas las membranas en el siguiente orden: $P(H_2)>P(CO_2)>P(N_2)>P(CH_4)$.

Los diámetros cinéticos de los gases penetrantes son los siguientes CH_4(3.87Å) > N_2(3.64Å) > O_2(3.46Å) > CO_2(3.3Å) [41]> H_2(2.8Å)[42]. En las series mostradas anteriormente, el hidrogeno siempre es el gas más rápido, como se esperaba a partir de su diámetro cinético. En las muestras P100, P90, P80 y P70 el gas con la menor permeabilidad es el metano, cuyo diámetro cinético es el más grande.

Tabla 16.- Coeficientes de Permeabilidad a 30°C

Membrana	Gas Permeado			
	N_2	CH_4	H_2	CO_2
Matrimid®	0.32	0.28	18	10
P100	9.43	7.91	414.00	135.67
P90	13.52	4.62	441.33	128.67
P80	12.09	4.87	449.35	87.98
P70	13.00	8.79	302.05	68.03

Relación entre la permeabilidad y la fracción de volumen libre

En la Figura 42 muestra la comparación entre la permeabilidad de las membranas a diferentes tipos de gases con la fracción de volumen libre. La permeabilidad varía en función del gas penetrante, mientras que la FVL no depende del gas penetrante. La permeabilidad del metano sigue la misma tendencia que el comportamiento de la FVL. Así, cuando la FVL aumenta, la permeabilidad de metano aumenta. Esto mismo sucede con el hidrógeno, excepto con la muestra P70 en donde la permeabilidad disminuyen en un orden de 100 unidades. La permeabilidad del nitrógeno permanece casi constante sin importar la FVL de las muestras. Por otro lado la permeabilidad del dióxido de carbono disminuye cuando la FVL aumenta. Este comportamiento se asocia al carácter selectivo de las poliimidas.

Por otro lado, la permeabilidad de H_2 presenta la siguiente tendencia en función de la composición de la membrana: P100 < P90 < P80 > P70. Cabe destacar, que los valores para las tres primeras son superiores a 400 barreras, y solo en la muestra P70, del orden de 300 barreras. Esto indica que las membranas pueden tratar altos flujos de gas.

En el caso de N_2, las variaciones de permeabilidad entre las diferentes membranas son despreciables. Para el caso de CO_2, la permeabilidad es inversamente proporcional a la concentración de DAP y a la FVL. Finalmente, la permeabilidad del CH_4 aumenta cuando la FVL aumenta.

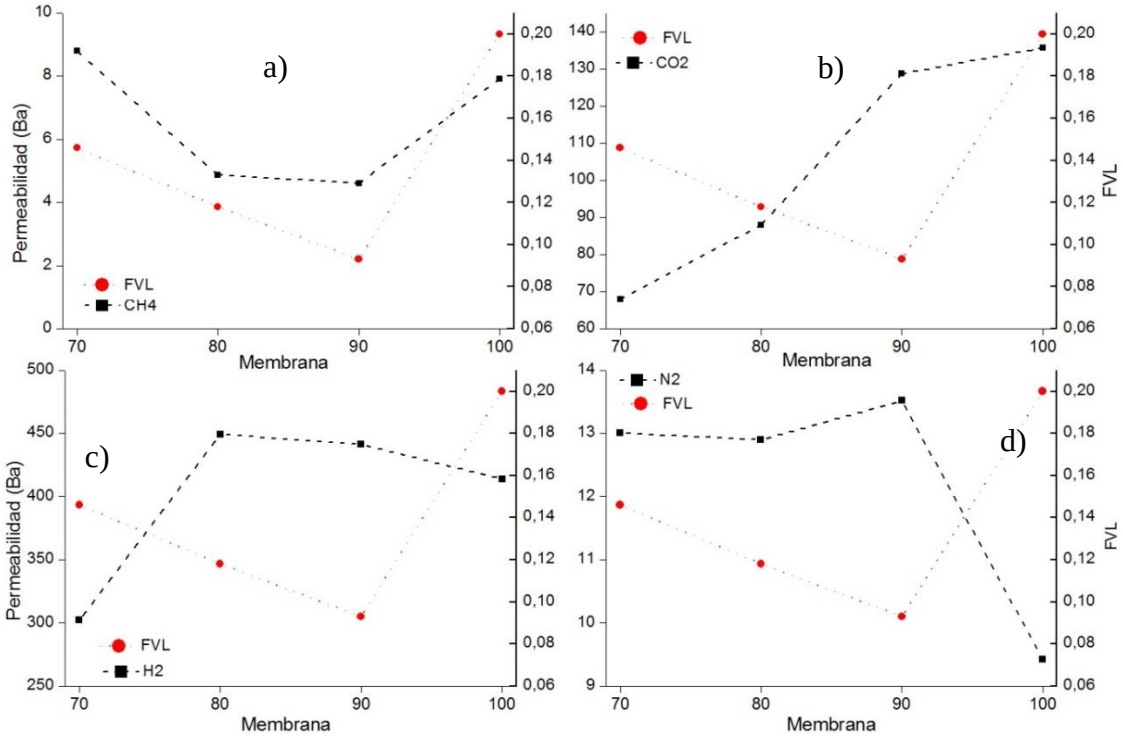


Figura 42.- Comparación de la FVL con las permeabilidades obtenidas para cada gas, a)metano b) dióxido de carbono, c) hidrógeno, d) nitrógeno.

Tabla 17.- Selectividades de las muestra comparadas con las membranas comercial Matrimid®

Muestra	Selectividades			
	CO_2/CH_4	H_2/CH_4	CO_2/N_2	N_2/CH_4
Matrimid®	35.7	64.2	31.2	1.14
P100	17.1	52.3	14.3	1.19
P90	27.8	95.5	9.5	2.9
P80	18.0	92.3	7.2	2.4
P70	7.7	34.3	5.2	1.4

En la

Tabla **17** se muestras las selectividades calculadas a partir de las permeabilidades determinadas, comparadas con la membrana Matrimid ®. La selectividad permite evaluar la eficiencia de una membrana en la separación de un par de gases. A partir de los datos de selectividad mostrados, las membranas tienen la posibilidad de presentar altos rendimientos para separar H_2/CH_4 y N_2/CH_4. El rendimiento de las membranas P90 y P80 es superior al de la membrana comercial Matrimid®. Otro par de gases interesante es dióxido de carbono de metano, el cual a pesar de no rebasar el desempeño de la membrana comercial, muestra

altos valores de permeabilidad, lo que indica que se pueden tratar grandes volúmenes de gas con esta membrana.

CONCLUSIÓN

Se sintetizaron una serie de poliimidas a base de 6FDA-6FPA-DAP adicionando crecientes cantidades molares de DAP.

Las poliimidas se sintetizaron mediante la metodología de dos pasos, y se caracterizaron mediante técnicas espectroscópicas y térmicas. Las poliimidas mostraron un peso molecular entre 12,000 y 33,000, lo cual fue suficientemente alto para formar membranas planas. No se observaron diferencias mediante espectroscopia infrarroja (FTIR-ATR) y resonancia magnética nuclear (^{1}H RMN), en cuanto a la estructura de la poliimida formada debidas al incremento de DAP en la formulación. No obstante, mediante los valores de *Tg* se puede afirmar que las poliimidas sufrieron una modificación química, es decir, que el DAP se incorporó a la estructura. Este resultado se correlaciona bien con el peso molecular, dado que éste aumenta cuando se incrementa la concentración de DAP en la formulación de la poliimida.

Los resultados de las membranas reticuladas mostraron que la metodología seguida permite modificar químicamente la estructura de la membrana. Las propiedades como la FVL se vieron igualmente modificadas por la reticulación química. Los resultados de la caracterización mediante FTIR permitieron identificar los grupos formados en la reticulación química.

Las pruebas de permeación a diferentes gases indicaron que las membranas tienen una estructura densa, y que pueden evaluarse en la separación de gases. Los datos de permeabilidad fueron analizados en función de la FVL de las membranas. Se observó que la composición y la FVL, determinan el desempeño de la membrana en la permeabilidad. Las membranas mostraron altos valores de permeabilidad, indicando que pueden tratar altos volúmenes de gas.

Las selectividades de las membranas indicaron que las membranas de este trabajo pueden competir exitosamente con las membranas comerciales reportadas en la literatura. Los valores de selectividad del par H_2/CH_4 son 1.5 veces mayores que los reportados para la membrana Matrimid.

BIBLIOGRAFÍA

[1] http://egob2.energia.gob.mx/portal/electricidad.html consultado 21 de agosto 2014

[2] Norwell, MA; Handbook of compressed gases; (Kluwer Academic Pub, 1999)

[3] Klosek J, SA, Fuel Processing Technology (2001) 115-134

[4] Sanders, DF; Smith ZP; GuoRuilan; Robeson LM; Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustaibable future: A review; Elsevier; (2013) 4734-4735

[5] Moore, JD;Patrick, BG; farmer, BS. Protective Film U.S. Patent 2013/0323480 A1 Diciembre 5, 2013. Appl. No. 13/845,716, Mar. 18, 2013

[6] Curliss, DB; Lincoln, JE; Thorp, KE. Processable thermally stable addition polyimide for composite applications. U.S. Patent 7,041,778 B1. May.9, 2006. Appl. No. 10/849,643, May.18, 2004.

[7] Suzuki, T; Yamada, Y; Tujita, Y; Gas transport properties of 6FDA-TAPOB hyperbranched polyimide membrane; (2004) 7167-7168

[8] Young, RJ; Lovel, PA; Introduction to Polymers, (Champan & Hell, 1991) pag 3, 4

[9] Sanches A, Caracterización fisicoquímica de Polímeros, (México, Limusa, 1994)

[10] Walter, JW, Control de calidad del agua. Procesos fisicoqiímicos , (Ed Reverte, 1979) pag 317

[11] Yampolski, Y , Pinnau, I, Freeman, BD, Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation, (John Wiley & Sons, 2006) 271-272

[12] Hoehn, HH; Heat treatment of membranes of selected polyimides, polyesters and polyamides. U. S. Patent 3 822 202 (1972)

[13] Bateman, J; Gordon, DA; Soluble polyimides derived from phenlindanediamines and dianhydres. U S. Patent 3 856 752; (1994)

[14] Falcigno, P; Masolam, M; Williams, D; Comparison of properties of polyimides containing DAP isomers and various dianhydrides; Elsevier; (1989) 497-512

[15] Sasaki, Y; Inoue, H; Kashima, M; Process of preparing polyimide solutions, U.S. Patent 4290936; (1981)

[16] Harris, FD; Polyimides Chemestry (New York, Chapman & Hall, 1990) 3-16

[17] Qui, Y; Chen, CC; Xu, L; Sub-Th Crosslinking of a polyimide membrane for enhanced CO_2 plasticization resistance for natural gas separation; Macromolecules; (2011) 6047-6048

[18] Hirayama, Y; Yoshinaga, T; Kuski, Y; Relation of gas permeability with structure of aromatic polyimides I, Elsevier, (1995) 171

[19] Uribe, M; Ls polímeros: Síntesis y caracterización (D.F., Ed. Limusa, 1980); pag 1-4

[20] YAmpolskii, Y; Pinnau, I; Freeman, BD; Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation, (John Wiley & Sons, 2006); Cap 6, 191-194

[21] Bondi, A; Van der Waals volumes and Radii; The journal of physical chemistry; (1964) 441-451

[22] Recio, R; Palacio, L; Lazona, AE; Gas separation of 6FDA-6FpDA membranes-effect of the solvento n polymer surfaces and permselectivity, Elsevier, (2007) 293

[23] Barsema, JN; Klijnstra, SD; Balster, JH; Intermediate polymer to carbón gas separation membranes based on Matrimid ®, ournal of Membrane Science, (2004) 1174

[24] Moore, TT; Damle, S; Williams, PJ; Characterization of low permeability gas separation membranes and barrier materials; design and operation consideration; Elsevier, (2004) 227

[25] Galicia, JA; Campante, MA; Ciencia, Ingeniería y sustentabilidad ambiental, un enfoque disciplinario (Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 2014) pag 7-9

[26] Horas, J; Rozzoto, M; Relación entre el tiempo de retardo y la distribución enérgica de los sitios de sorción en la difusión de gas a través de films poliméricos; Anales AFA; (2004) 173-175

[27] Horas, J; Garis, E; Anson, M; Difusión, permeación y time-lag de gases a través de membranas poliméricas en estado vítreo; Anales AFA; (2002) 125

[28] Robeson, LM; the upper bound revisited; Journal of membrane science; (2008)

[29] Robeson, LM; Freeman, BD; Paul, DR; An empirical correlation of gas permeability and permselectivity in polymers and its theoretical basis, Journal of membrane science: (2009)

[30] Liu, Y; Chung, TS; Wang, R; Chemical crosslinking modification of polyimide/poly(ethersulfone) Dual-layer hollow-fiber membranes for gas separation; American Chemical Society, (2003) 1190-1193

[31] Liu, Y; Chung, TS; Wang, R; Chemical corsslinking modifications of polyimide membranes for gas separation; Elsevier, (2001) 232-236

[32] Liu, Y; Pan, C; Ding, M; Xu, J; Effect of crosskinking distribution on gas permeability and permselectivity of crosslinked polyimides; European polymer journal, (1998) 1739-1740

[33] Wagner, HL; The Makr-Houwink-Sakurada equation for the viscosity of linear polyethylene; J. Phys. Chem, (1985) 611-617

[34] Masuelli, Ma; Mark-Houwink Parameters for aqueous-soluble polymers and biopolymers at various temperaturas; Journal of polymer and biopolymer physics chemestry, (2014) 37-43

[35] Wieneke, JU; Staudt, C; Thermal stability 6FDA-(co)polyimides containing carboxylic acid gropus (2010) 684

[36] Harris, FW; Polyimides: chemestry and structure-property relationships-literature review; Polyimides; Chapman and Hall New York (1990), 4-25

[37] Armarego, WLF, Chai, CLL; Purification of Laboratory Chemicals (Elsevier Butterworth Heinemann, 2003) Pag 34

[38] Brandrup, J, Immergur EH, Grulke EA; Polymers Handbook, (John Wiley & Sons, 4th Edition, 1999) Cap VII, Pag 18, 40

[39] Pamies,R; Hernández, JG; López MC; Determination of intrinsic viscosities of macromolecules and nanoparticles. Comparison of single-point and dilution procedures; Colloid Polym Sci, (2008) 1223-1231

[40] Park, JY, Paul, DR; Correlation and prediction of gas permeability in glassy polymer membrane materials via a mdified free volume based group contribution method; Elsevier, (1996) 23-39

[41] Koley, T; Bandyopadhyay, P; Kumar, A; Synthesis and characterization of new aromatic poly(ether imide)s and ther gas transport properties; European Polymer Journal, (2013) 4212-4222

[42] Freeman, B; Brasis of permeability/selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation memrabnes; Macromolecules, (1998) 375-380.