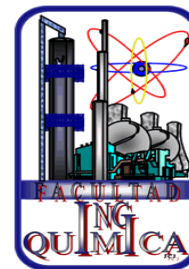




BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



COLEGIO DE INGENIERÍA QUÍMICA

TESIS

EFECTO DE LOS GRUPOS FLUOROCARBONADOS EN
LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE MEMBRANAS
A BASE DE POLIIMIDAS

PRESENTA:

ANGEL PÉREZ ZEMPOALTECATL

PARA OBTENER EL TITULO DE:
LICENCIADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. José Alberto Galicia Aguilar

CO-DIRECTOR DE TESIS:

M. E. S. Maribel López Badillo

H. Puebla de Zaragoza a 25 de mayo de 2015.

DEDICATORIAS

A Dios, por permitirme vivir y darme la oportunidad de enfrentarme a la vida, de disfrutar de las cosas buenas, así como de encarar las adversidades, por darme una familia maravillosa, y por darme la oportunidad de conocer a personas hermosas que han marcado sin duda mi vida.

A mis padres, por su apoyo en todo momento de mi vida, por no bajar los brazos y darme lo mejor de sí para que yo sea un hombre de provecho, libre y responsable.

A mis hermanos por no dejarme sólo, por darme parte de ellos, por escucharme y por respetarme cuando elijo estar solo.

A Jess, por ocupar un lugar especial en mi vida, por apoyarme e ir juntos hacia nuestros sueños.

A mis amigos, quienes han sabido estar en momentos clave, quienes han sabido apoyarme escucharme y sobre todo me han brindado de su compañía y su amistad honesta y sincera.

A Gabriel, Miriam, José, Anahí, Celeste, Xóchitl, Jasiel y Abisaí, mis compañeros de laboratorio, quienes estuvieron conmigo compartiendo momentos especiales en todo mi proceso de tesis, a ustedes les dedico este trabajo.

A todas aquellas personas que en la vida me he encontrado, y que sin duda han aportado un poco de su ser para que hoy sea un hombre de bien.

AGRADECIMIENTOS

Dr. José Alberto Galicia Aguilar, por la dirección, revisión y apoyo en la realización de este trabajo.

M. E. S. Maribel López Badillo, por la codirección, revisión de la redacción y apoyo en todo momento al trabajo de tesis realizado.

M. C. Juana Deysi Santamaría Juárez, por su valiosa aportación a la revisión del documento, por el apoyo para los análisis de infrarrojo, y espectrometría de masas.

Dra. Gloria Elizabeth Moreno Morales, por su guía en el aula y sus aportaciones a la revisión de la tesis.

M. C. Vladimir Carranza Téllez, por su apoyo en la realización de los análisis por espectrometría de masas.

Al Dr. Efraín Rubio Rosas, por el apoyo en la realización de los análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB).

Al Dr. Marco Antonio Morales Sánchez, por el apoyo otorgado para la realización de los análisis de MEB.

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

Al CUVyTT por las facilidades permitidas para el acceso a sus instalaciones y equipos, para la realización de los análisis de MEB.

A la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, por recibirme y prepararme a través de su planta docente, para que pudiera desarrollar las aptitudes y habilidades necesarias para mi desarrollo profesional.

ÍNDICE

Resumen	i
Planteamiento del problema	ii
Objetivos.....	iii
Hipótesis	iv
Justificación	v
Capítulo I. Antecedentes.....	1
1.1. Marco teórico.....	1
1.1.1 Polimerización.....	1
▪ Polimerización por adición.....	1
▪ Polimerización por condensación.....	2
1.1.2 Poliimidas	2
1.1.3 Membranas	4
▪ Clasificación de membranas.....	5
▪ Transporte de masa en membranas densas	5
1.1.4 Eficacia y productividad de una membrana	6
▪ Plastificación y envejecimiento físico	7
1.1.5 Fracción en gel.....	7
1.1.6 Cuantificación de la permeabilidad	8
▪ Fracción de volumen libre (FVL).....	10
1.1.7 Propiedades estructurales de los polímeros	11
1.1.8 Técnicas de caracterización fisicoquímica	11
▪ Espectrometría de masa (EM)	11
▪ Espectroscopía de infrarrojo mediante reflexión total atenuada por transformada de Fourier (ATR-FTIR)	12
▪ Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	13
▪ Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	13
▪ Temperatura de fusión (Tf).....	14
▪ Temperatura de transición vítrea (Tg)	14
▪ Determinación del peso molecular mediante viscosidad en solución	14

1.2	Estado del arte.....	16
1.2.1	Adición de grupos funcionales	16
1.2.2	Reticulación	17
1.2.3	Tratamiento térmico	17
1.2.4	Poliimidas comerciales	18
	▪ Poliimida Matrimid 5218®	18
	▪ Poliimida Ultem ®.....	19
Capítulo II. Metodología experimental		21
2.1	Reactivos y disolventes.....	21
2.1.1	Purificación de disolventes.....	22
2.1.2	Secado de monómeros	22
2.1.3	Síntesis de las poliimidas.....	23
2.1.4	Formación del ácido poliámico	23
2.1.5	Imidación térmica y formación de membranas	23
2.2	Técnicas de caracterización experimental	23
2.2.1	Viscosidad experimental del ácido poliámico	23
2.2.2	Solubilidad.....	24
2.2.3	Espectroscopia de infrarrojo de reflexión total atenuada por transformada de Fourier (ATR-FTIR)	24
2.2.4	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	24
2.2.5	Espectrometría de masa (EM)	24
2.2.6	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	24
2.2.7	Determinación experimental de la densidad.....	25
2.2.8	Determinación de la fracción en gel	25
2.2.9	Evaluación de la permeabilidad.....	26
Capítulo III. Resultados y discusión.....		27
3.1	Pureza de monómeros	27
3.2	Polimerización en dos etapas	27
3.3	Caracterización estructural de las poliimidas	29
3.3.1.	Espectroscopia de infrarrojo FTIR-ATR	29
3.3.2.	Solubilidad y fracción en gel de las membranas	30

3.3.3.	Espectrometría de masas	31
▪	Espectroscopia FAB (+) de la poliimida PI-1	31
▪	Espectroscopia FAB (+) de la poliimida PI-2	33
▪	Espectroscopia FAB (+) de la poliimida PI-3	35
3.3.4.	Determinación de la Tg de poliimidas mediante DSC	38
3.3.5.	Microscopía electrónica de barrido (MEB)	40
3.3.6.	Análisis elemental	42
3.3.7.	Fracción de volumen libre	42
3.3	Determinación de la permeabilidad de las membranas	45
CONCLUSIONES		50
BIBLIOGRAFÍA		51

Resumen

Se sintetizaron una serie de poliimidas a base de DAPM, 6FDA, FDA y 6FPA, mediante el método de policondensación en dos pasos con imidación térmica. Las membranas se caracterizaron con técnicas instrumentales y físicas. Las membranas fueron insolubles en disolventes comunes lo que determina un alto grado de reticulación, como resultado de la imidación térmica. Las membranas muestran una alta estabilidad térmica, reflejado por la $T_g > 260$ °C. La FVL y la T_g se vieron fuertemente afectadas por la presencia de grupos voluminosos fluorideno y grupos fluorocarbonados (CF_3) en la formulación de la membrana.

Las pruebas de permeabilidad mostraron que existe una relación estrecha entre la FVL y la T_g . Cuando la FVL aumenta (PI-3), la membrana es más permeable a gases como H_2 , CO_2 y N_2 . No obstante, la membrana PI-2 muestra la mayor selectividad, evidenciando que los grupos $-CF_3$ ejercen mayor efecto sobre las propiedades de permeación. Por su parte, la muestra PI-1 reportó los valores más bajos de permeabilidad. El transporte de gas en esta membrana está controlado por la difusividad.

Planteamiento del problema

En la industria química, los procesos de separación usados para la purificación de los productos intermedios o finales son de alta importancia. La destilación, la adsorción, la extracción, la decantación, la permeación son ejemplos de procesos de separación, los cuales se han desarrollado a lo largo del tiempo con el fin de garantizar la calidad de los productos, y desde su inicio se han ido modificando para aprovechar mejor los recursos suministrados y lograr procesos rentables.

En la búsqueda de mejorar la rentabilidad de dichos procesos, se han propuesto innovaciones tecnológicas que incluyen aspectos económicos, técnicos y ambientales. Una de dichas propuestas de mejora en el área de separación de gases la constituyen los procesos con membranas. Esta tecnología permite la reducción del impacto ambiental, ya que no requiere de aditivos y el consumo de energía para su operación está limitado a la energía necesaria para la compresión del gas. No obstante, para su implementación a nivel industrial, es necesario desarrollar materiales que cumplan con las características de alta selectividad, estabilidad química, térmica y mecánica ante las corrientes penetrantes. Lo anterior constituye un reto científico y tecnológico para el desarrollo de estos procesos.

Objetivos

Objetivo general

- Determinar el efecto de la adición de grupos (CF₃) en las propiedades de permeación de membranas a base de poliimidas.

Objetivos específicos

- Determinar las condiciones de síntesis para obtener poliimidas de alto peso molecular a base de monómeros con grupos fluorideno y grupos CF₃.
- Formar membranas en forma de películas planas usando la metodología pertinente de acuerdo a las características de las poliimidas.
- Realizar las caracterizaciones fisicoquímicas a las membranas.
- Evaluar la permeabilidad de las membranas a gases como H₂, CO₂, CH₄ y N₂.

Hipótesis

La permeabilidad y selectividad de la membrana a base de poliimidas puede mejorarse modificando la estructura del polímero, lo que puede lograrse no solo con la presencia de grupos voluminosos, sino también con la adición de grupos CF_3 y/o con la reticulación de la estructura.

Justificación

La síntesis de membranas capaces de soportar largos periodos de operación, así como el deterioro estructural ante las corrientes penetrantes es un tema central para el desarrollo de la tecnología de membranas. En diversas investigaciones, se han propuesto rutas de reforzamiento de la estructura mediante reticulación química, reordenamiento térmico, y adición de grupos voluminosos principalmente. No obstante, la relación entre la modificación realizada y el comportamiento en la permeación, es aún compleja. En la síntesis de membranas, se ha reconocido que las poliimidas son materiales con excelentes propiedades químicas, mecánicas y térmicas, para la permeación de gases de bajo peso molecular. La modificación química de las poliimidas para robustecer su estructura, permitirá implementar esta tecnología en procesos de separación a nivel industrial.

En este trabajo se presentan los resultados experimentales del efecto de la adición de grupos CF_3 en las propiedades de permeación de membranas a base de poliimidas. Mediante esta modificación se espera incrementar la permeabilidad de las membranas para tratar grandes volúmenes de gas, manteniendo la selectividad en la separación de gases. Para ello, se varió la composición de la estructura de una serie de poliimidas con grupos CF_3 y voluminosos. Así también se establecieron las condiciones de síntesis y preparación de membranas a base de poliimidas a base de monómeros como DAPM, 6FDA, FDA y 6FPA.

En el capítulo 1, se describe el fundamento teórico del trabajo, la química de las poliimidas, los modelos matemáticos que describen el fenómeno del transporte del gas a través de una membrana y el estado del arte en la preparación de membranas. También se describen antecedentes sobre la adición de grupos funcionales en la estructura de poliimidas, y su efecto en las propiedades fisicoquímicas, permeabilidad (P) y selectividad (α).

En el capítulo 2, se describe la metodología de síntesis de poliimidas, y preparación de membranas, las técnicas de caracterización usadas y el método de evaluación de la permeabilidad de las membranas.

En el capítulo 3, se presentan los resultados y la discusión sobre la síntesis de poliimidas y la preparación de membranas. Se discute la caracterización fisicoquímica y las propiedades de permeación.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

Capítulo I. Antecedentes

1.1. Marco teórico

Una de las alternativas innovadoras en los procesos de separación usados en la industria, es la tecnología de membranas, que es un proceso considerado de bajo consumo de energía. Se dice que esta tecnología tiene potencial para su implementación en procesos de separación de gases por las características de operación que posee. En efecto, esta tecnología pretende reducir el costo de operación de los procesos industriales, generando productos de alta pureza, y un menor impacto ambiental en la operación. Dentro de los posibles materiales que se pueden emplear en la formación de membranas para procesos de separación de gases, los más utilizados son los polímeros. En efecto, el centro del proceso de separación lo constituye la membrana polimérica, la cual es responsable de la permeabilidad y selectividad.

Las propiedades de la membrana dependen en gran parte del polímero usado en la preparación de ésta, y de su estructura. La relación propiedad – estructura dicta el desempeño de la membrana y la eficiencia en el proceso de separación de gases.

1.1.1 Polimerización

La polimerización es un proceso químico por el cual, moléculas de baja masa molecular (monómeros), se agrupan entre sí para dar lugar a un material de alto peso molecular, (polímero) [1]. La polimerización se produce a través de mecanismos, los cuales requieren de condiciones de reacción específicas, tales como temperatura, adición de catalizadores y/o de iniciadores, disolventes, etc. Existen dos tipos de polimerización, la polimerización por adición y la polimerización por condensación [2, 3].

- *Polimerización por adición*

En la polimerización por adición, un agente reactivo como puede ser un catión, un anión o un radical libre, se añade al extremo de una cadena de polímero en crecimiento [2]. Como resultado, se generan cadenas de monómeros, y se obtiene un polímero de adición, también conocido como polímero de crecimiento en cadena [3]. El mecanismo de este tipo de polimerización implica tres pasos, iniciación, propagación y término de la reacción.

- *Polimerización por condensación*

Este tipo de polimerización, tiene como característica el enlace de moléculas de monómeros a través de la eliminación de una molécula de bajo peso molecular [3]. En la polimerización por condensación cualquiera de las moléculas de monómero puede condensar, y no necesariamente necesitan estar en algún extremo de la cadena. A este tipo de reacción también se le llama polimerización por pasos, debido a que en el proceso, cualquier par de moléculas de monómero puede reaccionar y dar lugar a un paso en la condensación. Otro aspecto importante en la polimerización por condensación, es la funcionalidad del monómero [2]. Este término, se refiere a los grupos funcionales que posee un monómero, los cuales le brindan la característica de ser reactivo para poder llevar a cabo la polimerización. De acuerdo a esto, las reacciones que se llevan a cabo con monómeros multifuncionales, (es decir que poseen varios grupos funcionales), implicarán varios pasos o etapas en la reacción, debido a la interacción y reactividad dada por estos grupos característicos en la molécula del monómero.

Algunos de los grupos funcionales comúnmente utilizados, y que caracterizan a los monómeros que participan en reacciones de condensación son el grupo vinilo, ésteres, amidas, imidas, carbonilo, así como anillos aromáticos, nitrilos, ácidos, cetonas, éteres o halógenos [4]. Así, el polímero que resulta de la combinación de este tipo de grupos, posee ciertas características, propiedades y funcionalidades que lo definen y lo distinguen de otro tipo de polímeros. Por ello se puede hacer una clasificación de cada una de las macromoléculas obtenidas por el mecanismo de condensación, ejemplos de ellos son los poliésteres, poliamidas, policarbonatos, poliimidas entre otros [3].

1.1.2 Poliimidas

Una poliimida es un polímero que posee el grupo funcional imida, el cual consiste en dos grupos carbonilo enlazados a un átomo de nitrógeno. En la Figura 1 se muestra la estructura de una poliimida lineal y una aromática.

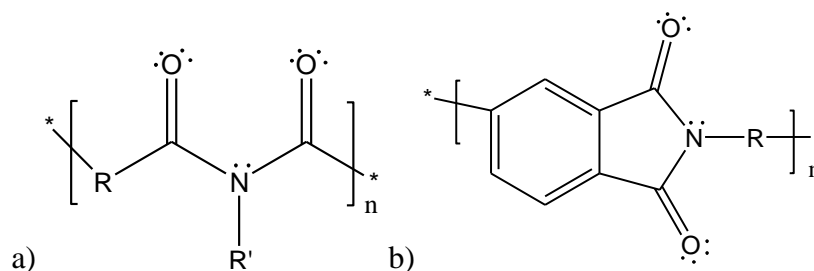
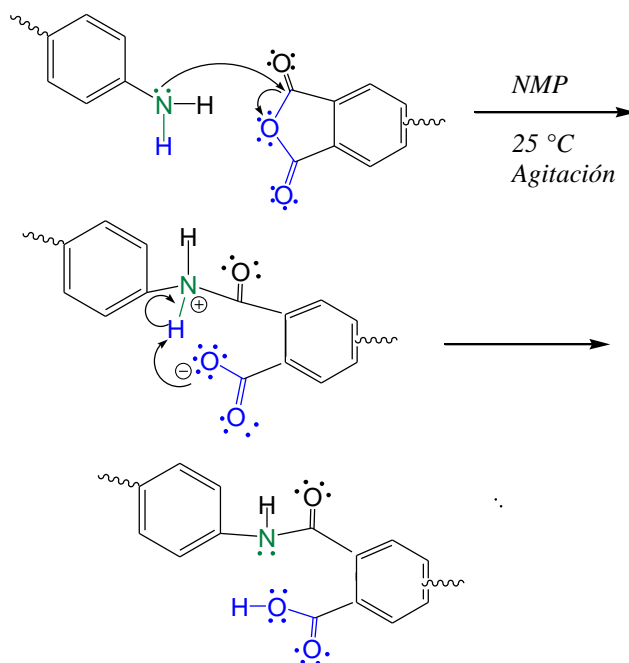


Figura 1.- Estructura de una poliimida: a) lineal y b) aromática.

Estos polímeros son ampliamente utilizados en la industria, debido a su alta estabilidad térmica, química y resistencia mecánica [5]. Las poliimidias se usan como materiales de autopartes, aislantes, recubrimientos, o como membranas de separación de fluidos [6]. La síntesis de poliimidias frecuentemente se lleva a cabo en dos etapas. Durante la primera etapa, se genera el precursor de la poliimida llamado Ácido Poliámico (APA) a partir de monómeros con grupos anhídridos y aminos. La reacción se lleva a cabo en un disolvente aprótico polar como N, N-Dimetilacetamida (DMAc), N-Metilpirrolidinona (NMP) o Dimetilsulfóxido (DMSO) [6, 7]. En la Figura 2 se muestra el mecanismo de la reacción para la formación del APA.



ÁCIDO POLIÁMICO

Figura 2.- Mecanismo de formación de ácido poliámico.

El grupo anhídrido, es electrófilo, y el compuesto amino, que posee en su estructura el grupo -NH_2 , tiene un par de electrones libres, por lo que este monómero se considera un nucleófilo [3, 7]. El mecanismo de formación del APA involucra una reacción de sustitución nucleofílica [3]. El compuesto amino ataca al átomo de carbono que enlaza al carbonilo del compuesto anhídrido, enlazándose a él para formar el APA [2].

Es importante resaltar que para la síntesis de un ácido poliámico de alto peso molecular, es necesaria una alta pureza de los reactivos, una baja temperatura de reacción y un ambiente libre de trazas de agua [7]. Asimismo, el orden de adición de los monómeros influye en la obtención de un producto de alto peso molecular. Se ha demostrado que al adicionar el monómero dianhídrido sólido a una disolución del monómero diamino, se favorece la reacción, dado que se reduce la hidratación del compuesto dianhídrido [7].

El siguiente paso de la polimerización es la imidación. Durante este paso se elimina una molécula de bajo peso molecular, en este caso el agua, y se crea el enlace del nitrógeno con el carbono para dar lugar al grupo imida, mediante imidación química o térmica. En la imidación química se usa un disolvente para la extracción de la molécula y un catalizador de la reacción [3, 8]. Por otro lado, la imidación térmica tiene lugar a temperaturas por encima del punto de ebullición del disolvente usado en la síntesis, donde se elimina la molécula de agua por evaporación [8]. El esquema de reacción se ilustra en la Figura 3.

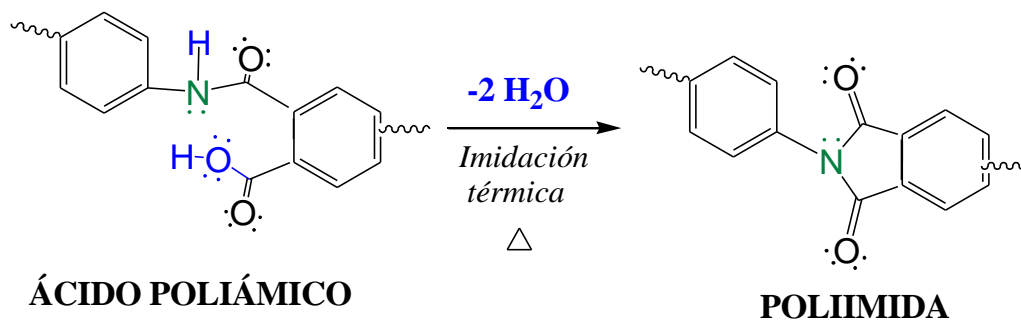


Figura 3 Esquema de reacción de imidación térmica.

1.1.3 Membranas

Freeman y Pinnau [9] definen a una membrana como una barrera delgada que permite la transferencia de masa a través de ella, pero de una manera selectiva. Es decir, una barrera que tiene afinidad por ciertas sustancias, de acuerdo a las características fisicoquímicas que comparten. Una membrana puede ser orgánica o inorgánica, la elección del material depende de la aplicación para la que sean requeridas. Ejemplo de ello son las membranas

poliméricas, las cuales son ampliamente usadas en procesos industriales de separación de gases [9, 10, 11]. De acuerdo con Freeman [9], para que una membrana sea eficiente en un proceso industrial de separación de gases, debe poseer características como alta selectividad, alta estabilidad mecánica, resistencia a los cambios de temperatura, y bajo costo de fabricación, principalmente.

- *Clasificación de membranas*

Las membranas se clasifican por su geometría, pueden ser de hoja plana, o de una fibra hueca. Así también, por su estructura, simétricas o asimétricas. Las membranas simétricas también se pueden clasificar de acuerdo a la metodología de formación. Una característica importante de las membranas simétricas es su estructura porosa, ya que las membranas pueden ser porosas o no porosas. Una membrana simétrica porosa es aquella que posee huecos, debido a las características estructurales que posee, estos huecos son de dimensiones definidas de acuerdo a la forma de los poros [12]. Su aplicación está orientada a filtraciones, o diálisis de manera general [9]. Por otra parte, las membranas simétricas no porosas son conocidas como membranas densas, las cuales están formadas por poros de tamaño menor que los microporos (menor a $1 \text{ nm} = 10 \text{ \AA}$) [13]. La clasificación de tamaño de poro de acuerdo a la IUPAC [14], se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1.- Clasificación del tamaño de poro

Tipo de poro	Macro	Meso	Micro	Supermicro	Ultramicro	Submicro
Diámetro, nm	>50	2 – 50	<2	0.7 – 2	<0.7	<0.4

- *Transporte de masa en membranas densas*

El modelo de solución-difusión describe el transporte de masa a través de una membrana densa, el cual se lleva a cabo en tres etapas, adsorción, difusión y desorción [15]. Este modelo considera que las propiedades de la membrana son uniformes espacialmente. El modelo de solución difusión, está basado en la ley de Fick de la transferencia de masa [15,16]. El flux es proporcional al gradiente de concentración con respecto a la longitud. La proporcionalidad está dada por la constante de difusividad. Asimismo, la concentración puede ser definida en función de un coeficiente de solubilidad para el caso de la separación de gases con membranas densas, debido al equilibrio en la interfase membrana-gas [15, 17].

Se pueden describir dos parámetros importantes a partir de este modelo, el coeficiente de difusión (D) y solubilidad (S) [15, 18].

1.1.4 Eficacia y productividad de una membrana

De acuerdo con el modelo de solución-difusión, la permeabilidad relaciona los coeficientes D y S mediante la ecuación 1 [18].

$$P_A = S_A D_A \quad (1)$$

Donde:

$P_A =$ Coeficiente de permeabilidad de la sustancia A

$D_{A=}$ Coeficiente de difusividad de A, en $\text{cm}^3 \text{ (STP) / cm}^3 \text{ cmHg}$

$S_{A=}$ Coeficiente de solubilidad de A, en cm^2/seg

P_A representa la velocidad de paso del gas en estado estacionario a través de un espesor determinado. Generalmente este coeficiente se expresa en unidades de Barreras, cuyas unidades son $1 \text{ Barrera} = \frac{10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm}}{\text{cm}^2 \text{ s cmHg}}$ [18, 19]. La relación individual entre los valores de permeabilidad define la selectividad ideal de la membrana (α), la cual se expresa mediante la ecuación 2 [18].

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (2)$$

Donde:

$P_{A=}$ Coeficiente de permeabilidad del componente más permeable

$P_{B=}$ Coeficiente de permeabilidad del menos permeable o más lento

La selectividad mide el desempeño de la membrana para separar dos gases. Se ha demostrado que la relación entre la permeabilidad y la selectividad sigue una relación inversa. Así, mientras el coeficiente de permeabilidad aumenta, la selectividad disminuye por el incremento en la velocidad de flujo de los penetrantes. Por otro lado, si la permeabilidad es baja, la membrana es más selectiva, pues el tiempo de interacción de los penetrantes con el material de la membrana es mayor, lo que permite establecer un perfil de concentración más amplio. Robeson en 1991 representó varios datos en un diagrama logarítmico de la selectividad en función de la permeabilidad para varios pares de gases [20]. Estableció un criterio conocido como el límite superior de permselectividad, el cual sirve como referencia para ubicar el desempeño de una membrana. Los pares de gases reportados hasta el momento, se sitúan por debajo de la línea del límite superior, que indica una baja permeabilidad para mantener una alta selectividad.

- *Plastificación y envejecimiento físico*

Los materiales poliméricos experimentan la modificación de su estructura debido a las condiciones de operación, lo cual se ve reflejado en la variación de su fracción de volumen libre (FVL). La plastificación se refiere al cambio en las propiedades mecánicas y térmicas de los polímeros. Esto se debe a que la estructura de un polímero, se hincha y aumenta el espacio disponible entre cadenas poliméricas, lo que significa un aumento en los valores de permeabilidad, y una disminución en la selectividad [18, 21].

El envejecimiento se debe a fenómenos físicos como la degradación de las cadenas poliméricas a través del tiempo por la aplicación de gradientes de presión, o tratamientos térmicos. Los materiales poliméricos usados en la permeación gaseosa poseen una estructura amorfa y elástica. Sin embargo, durante el envejecimiento, el material sufre un reacomodo en su estructura, de tal manera que se va formando un patrón cristalino. Como consecuencia de ello, se forma un material rígido y quebradizo, y se reduce la fracción de volumen libre [18, 22]. En el caso particular de membranas densas fabricadas a partir de poliimidas aromáticas, el envejecimiento es un factor que reduce la vida útil de las membranas [23, 24].

La reticulación es una ruta mediante la cual, las cadenas poliméricas se unen entre sí, ya sea por enlaces covalentes o iónicos. La reticulación química o covalente es resultado de la unión de las cadenas por una molécula con al menos dos sitios polimerizables [1,2,4]. Esta reacción genera una red tridimensional que modifica la estructura y propiedades de los polímeros. Las propiedades mecánicas, térmicas y de transporte se ven modificadas en relación al polímero no reticulado [23, 24]. El polímero reticulado es insoluble en cualquier disolvente en el caso de enlaces covalentes entre las cadenas, o soluble en el caso de enlaces iónicos [1].

1.1.5 Fracción en gel

Un polímero reticulado químicamente, posee mayor número de enlaces covalentes que impiden su disolución en cualquier disolvente. No obstante, cuando el polímero es puesto en contacto con un disolvente, éste solvata las cadenas del polímero originando el hinchamiento de la estructura. Así, las cadenas poliméricas que no estén unidas en la red, son expulsadas de la misma durante el proceso de hinchamiento. La fracción que

permanece, es conocida como la fracción en gel del polímero, y se calcula de acuerdo a la ecuación 3 [25]. La fracción en gel indica el grado de reticulación de un polímero.

$$\text{Fracción en Gel} = (m_0/m_f)(100) \quad (3)$$

Donde:

$m_0 =$ Masa inicial, antes de la disolución.

$m_f =$ Masa final, después de la disolución.

1.1.6 Cuantificación de la permeabilidad

Un método común para cuantificar la permeabilidad de una membrana densa es el método de volumen constante-presión variable. En la metodología se usa una cámara de permeado de volumen fijo, la cual se divide en dos zonas, la zona de alta y baja presión. Entre estas dos cámaras se encuentra la membrana. En la zona de alta presión entra el gas de interés mientras que en la zona de baja presión sale el gas que atraviesa la membrana. Para estimar el coeficiente de permeabilidad se utiliza comúnmente el método del tiempo característico de permeación (time lag, θ) o tiempo de retardo. Su fundamento teórico se basa en la primera y segunda ley de la difusión de Fick [15, 16]. La primera ley describe la variación de la concentración de un soluto a través del área (A) y espesor (z) de un material (flux difusivo), y la segunda permite estimar la variación de la concentración (C_l) a través del tiempo (t). Ambas leyes se complementan, y el modelo matemático que describe el fenómeno basado en la combinación de dichas leyes se expresa mediante la ecuación 4.

$$\frac{\partial C_l}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C_l}{\partial z^2} + \frac{1}{A} \frac{\partial A}{\partial z} \frac{C_l}{\partial z} \right) \quad (4)$$

Daynes estudió esta ecuación, y propuso ciertas condiciones de frontera que le permitieron establecer un límite cuando la variación de la concentración respecto al tiempo es nula, es decir no cambia [26].

$$\frac{C_l}{C_{l0}} = \frac{AD}{Vl} \left(t - \frac{l^2}{6D} \right) \quad (5)$$

La ecuación 5 describe el tiempo de retardo para el cual, se alcanza un estado pseudo-estacionario. Al tiempo $t=l^2/6D$, la ecuación 5 no puede resolverse como una ecuación diferencial, y por lo tanto es el tiempo de retardo.

$$t = \theta = \frac{l^2}{6D} \quad (6)$$

Donde:

$l =$ Espesor de la membrana en cm

$D =$ Coeficiente de difusividad

Mediante este método es posible determinar experimentalmente los coeficientes de permeabilidad (P) y de difusividad (D) en estado estacionario [27]. Horas y colaboradores propusieron definir el tiempo de retardo de la siguiente manera [28]:

$$\theta = -\frac{m}{B} \text{ [Seg]} \quad (7)$$

Donde:

$\theta =$ Time lag

$m =$ Ordenada al origen del gráfico de presión en función del tiempo

$B =$ Pendiente de la recta dp/dt

La Figura 4 muestra gráficamente la localización de los parámetros m , θ y a partir de la ecuación (7) se obtiene el parámetro B .

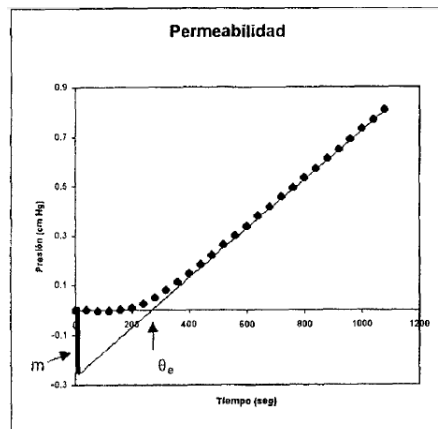


Figura 4. Gráfico del incremento de la presión en función del tiempo [28].

Para calcular el coeficiente de permeabilidad, se puede usar la ecuación 8 [28]:

$$P = K \left(\frac{BL}{Tp_1} \right) \text{ [Ba]} \quad (8)$$

En donde:

$K =$ Relación del volumen de la zona de baja presión entre el área de permeado.

$B =$ Pendiente de la recta dp/dt

$L =$ Espesor de la membrana [cm]

$T =$ Temperatura [$^{\circ}$ C]

$p_1 =$ Presión en la zona alta [cm Hg].

Otra expresión válida para calcular la permeabilidad es la ecuación 9 [29]:

$$P = \frac{V_d l}{p_2 A R T} \left[\left(\frac{dp_1}{dt} \right)_{ss} - \left(\frac{dp_1}{dt} \right)_{leak} \right]; \quad \left[\frac{cm^3 (STP) cm}{cm^2 s cmHg} \right] \quad (9)$$

Donde:

V_d = Volumen de la zona de baja presión [cm^3]

p_2 = Presión en la zona baja [$cm Hg$]

l = Espesor de la membrana [cm]

A = Área disponible de permeado [cm^2]

R = Constante de los gases, $R = 0.278 \text{ cm Hg cm}^3 / (\text{cm}^3 (STP) K)$

T = Temperatura absoluta [K]

$\left(\frac{dp_1}{dt} \right)_{ss}$ = Velocidad de incremento de presión en el volumen de salida a una presión fija a la entrada al permeador.

$\left(\frac{dp_1}{dt} \right)_{leak}$ = Velocidad de incremento de presión en el volumen de salida a una presión fija en bajo vacío.

Estas ecuaciones se usan cuando se tienen datos disponibles de presión a la salida de la membrana en función del tiempo.

- *Fracción de volumen libre (FVL)*

Este concepto está relacionado con el espacio disponible en la estructura polimérica de la membrana para el transporte de las moléculas penetrantes a través de ésta [30]. Para el caso de membranas poliméricas densas, una alta FVL es un indicativo de mayor espacio entre las cadenas poliméricas. Esto implica un aumento en la permeabilidad, y por ende una disminución en la selectividad a pares de gases [31]. Por tanto, el concepto de la FVL es importante para entender las propiedades de transporte de membranas poliméricas densas. La FVL se calcula de acuerdo a la ecuación 10 [30, 31].

$$FVL = \frac{(V_T - V_0)}{V_T} \quad (10)$$

Donde FVL es la fracción de volumen libre, V_T es el volumen molar del material calculado a partir de datos de densidad ($V=1/\rho$) [30, 31], V_0 es el volumen molar que ocupa el polímero a una temperatura de 0 K.

El concepto del volumen ocupado por la estructura polimérica V_0 , se estima a partir del volumen de Van der Waals, el cual se calcula por el método de contribución de grupos de Bondi [30, 31]. El volumen de Van der Waals corresponde al volumen molecular intrínseco de cada sustancia, resultado de la suma de volúmenes atómicos, por grupos de átomos, partículas, etc. [32]. Se multiplica por el factor 1.3, el cual tiene como base la densidad de empaquetamiento de un cristal molecular a la temperatura de 0 K. La expresión para el cálculo del volumen ocupado V_0 , está definido por la ecuación 11:

$$V_0 = 1.3V_W \quad (11)$$

Los datos de FVL en polímeros vítreos se encuentran en el rango de 0.11 a 0.23 [30].

1.1.7 Propiedades estructurales de los polímeros

La estructura química de los polímeros permite determinar el efecto de la conformación de la molécula, los enlaces entre átomos, las uniones entre monómeros, el peso molecular y su distribución, y el efecto de las ramificaciones o entrecruzamiento de las cadenas poliméricas.

Los polímeros se caracterizan por la heterogeneidad de su estructura. Los términos cristalino y amorfo se utilizan para indicar las regiones ordenadas y desordenadas de los polímeros, respectivamente. Estas regiones pueden caracterizarse mediante técnicas térmicas [2]. La temperatura de transición vítrea (T_g) es una propiedad de la región amorfa de un polímero relacionada directamente con sus propiedades mecánicas (resistencia, dureza, fragilidad, elongación, etc.), las cuales cambian dependiendo de su valor debido a los movimientos internos de las cadenas poliméricas. Por debajo de la T_g el movimiento de las cadenas de un polímero disminuye, haciendo que el material adquiera un comportamiento rígido y quebradizo. A temperaturas superiores de la T_g el movimiento de las cadenas poliméricas aumenta haciendo que el material adquiera un comportamiento elástico [34, 35].

1.1.8 Técnicas de caracterización fisicoquímica

- *Espectrometría de masa (EM)*

La espectrometría de masas molecular, es una técnica capaz de proporcionar información sobre la composición elemental de la estructura de un compuesto, e incluso de la estructura de mezclas complejas de moléculas [33]. El principio básico que rige a esta técnica, es la

fragmentación molecular de una muestra por medio de iones positivos. El analito es ionizado y fragmentado por medio de una fuente de ionización dentro de un campo magnético de determinada energía.

Una fuente de ionización utilizada para el estudio de especies de elevado peso molecular, como los polímeros, es el bombardeo con átomos rápidos (*Fast Atom Bombardment, FAB (+)*). Mediante ésta técnica, la muestra tiene contacto con iones de átomos de Argón o Xenón de elevada energía, producidos por medio de un cañón de iones a presión de vacío. Durante esta interacción se dan intercambios de electrones entre los iones de elevada energía y los átomos de las especies a analizar. Los iones positivos de la muestra son expulsados mediante un proceso de desorción.

Posterior a la ionización de la muestra, las especies fragmentadas viajan a través del campo magnético y son conducidos mediante un canal a un detector. Este a su vez posee una rendija que clasifica a los iones de acuerdo a la relación masa-carga (m/z), la cual es la relación de la masa del ión fragmentado (m) entre el número de cargas que posee (z), generalmente se habla de una sola carga y de un valor unitario. El detector también cuantifica la cantidad de iones con esa misma relación (m/z) y manda una señal a un procesador que permite visualizar los datos de una manera legible y clara en un ordenador o dispositivo de visualización. El resultado es un espectro que contiene en el eje de las abscisas la relación masa-carga (m/z) del fragmento y en la ordenada la absorbancia relativa de los fragmentos [33].

- *Espectroscopía de infrarrojo mediante reflexión total atenuada por transformada de Fourier (ATR-FTIR)*

Mediante esta técnica se pueden identificar los grupos funcionales de muestras orgánicas de acuerdo a la absorción de radiación infrarroja [33]. En FTIR, un haz de radiación incide sobre una muestra que contiene la sustancia a analizar. Se requiere que la molécula tenga un momento dipolar resultado del movimiento rotacional y vibracional de la misma. Este momento dipolar se ve modificado gracias a las interacciones entre la muestra y la radiación, de tal manera que se presentan movimientos de torsión, estiramiento, balanceo, tijereteo o aleteo en los enlaces. Como resultado existirán modificaciones en los niveles energéticos de estos movimientos, los cuales estarán en función de la cantidad de radiación

absorbida por la muestra. El espectro de infrarrojo es único para cada sustancia, puesto que cada molécula posee una absorción y emisión de radiación característica en esta región del espectro electromagnético. La identificación de grupos funcionales de especies orgánicas se encuentra en el infrarrojo medio, región comprendida entre números de onda de $(4000-200)$ cm^{-1} [33].

- *Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)*

La microscopía electrónica de barrido, es una técnica de caracterización de superficies sólidas, que permite identificar la morfología de un material. En MEB se hace incidir un haz de electrones sobre una muestra sólida. El impacto de este haz de electrones sobre la muestra permite formar una imagen. El haz de electrones acelerados barre la superficie del material y éstos son detectados por lentes basadas en electroimanes [33]. La resolución en MEB se sitúa entre 4 y 20 nm.

Algunos microscopios cuentan con una unidad de espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS). Esta unidad acoplada permite llevar a cabo un análisis elemental cuantitativo de los componentes de una muestra gracias a las emisiones características de cada elemento químico con la radiación electromagnética. El instrumento utiliza tres tipos de haces de radiación: electrones, luz y rayos X. El haz de electrones se genera por el calentamiento de un filamento de tungsteno (cátodo) y aceleración hacia el ánodo. Debido a la diferencia de potencial elevado, el haz colimado resultante origina un haz de rayos X, el cual pasa a través de un monocristal e incide en la muestra. Una vez que se han dado las colisiones entre el haz y la muestra, la diferencia de energía de estados proporciona una banda energética característica de cada elemento que puede ser detectada, procesada y visualizada en algún dispositivo presente en el equipo. Así, es posible cuantificar los átomos de elementos presentes en la muestra [33].

- *Calorimetría diferencial de barrido (DSC)*

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica de análisis térmico que se basa en la medición de la diferencia de calor aplicado a una muestra, respecto a una referencia [34]. Mediante esta técnica es posible determinar propiedades térmicas como punto de fusión, transición vítrea, pureza, cristalinidad, calor de reacción etc.

Un flujo de calor se aplica a una muestra, de tal forma que experimenta transiciones en su estructura molecular. Cuando el analito experimenta una transición, éste libera o consume energía en forma de calor para que se pueda llevar a cabo este fenómeno [35]. Como resultado se obtiene un gráfico llamado termograma, el cual es una representación del flujo de calor aplicado sobre la muestra en función del tiempo o de la temperatura (Figura 5).

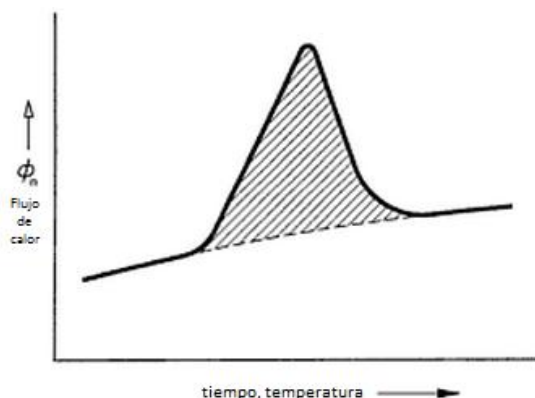


Figura 5. Ejemplo de un termograma en DSC [34]

- *Temperatura de fusión (T_f)*

Cuando una muestra en el equipo de medición DSC experimenta una fusión, libera calor. Como respuesta a ello, disminuye el flujo de calor aplicado a la muestra, para mantener las dos zonas (muestra y referencia) a la misma temperatura [34, 35]. La disminución del flujo de calor asociada al cambio de fase genera un pico de medición en el termograma a la temperatura de fusión de la muestra.

- *Temperatura de transición vítrea (T_g)*

La transición vítrea es otro ejemplo de fenómeno que puede ser observado en el DSC. Esta es una transición de segunda fase, y se ve reflejada en el cambio a otro nivel energético de la línea base del termograma, resultado del cambio en la capacidad calorífica de la muestra.

- *Determinación del peso molecular mediante viscosidad en solución*

La determinación del peso molecular de un polímero es una tarea que dispone de diversos métodos. Una de las técnicas más usadas es la viscosimetría. Esta técnica para evaluar el llamado peso molecular viscoso (M_v). Para ello, es necesario determinar la viscosidad intrínseca del polímero diluido, la cual define la habilidad de este para incrementar la

viscosidad de la solución [36]. Esta técnica está regida por la ley de Hagen-Poiseuille, la cual se basa en el fenómeno que ocurre cuando un fluido newtoniano circula a través de un tubo cilíndrico mediante un flujo laminar [37].

La viscosidad de soluciones se determina mediante el uso de viscosímetros de tubo capilar, en donde un fluido pasa a través de un tubo delgado en un tiempo característico. La medición se basa en comparar los tiempos de paso del disolvente y de la solución de polímero. Así, las ecuaciones para determinar las viscosidades están en función de parámetros como la concentración de la disolución y el tiempo de recorrido en un volumen determinado.

$$\text{Viscosidad relativa} \quad \eta_r = \eta/\eta_0 = t/t_0 \quad (12)$$

$$\text{Viscosidad inherente} \quad \eta_{inh} = \ln(\eta_r)/C \quad (13)$$

$$\text{Viscosidad específica} \quad \eta_{sp} = \eta - \eta_0/\eta_0 = t - t_0/t_0 \quad (14)$$

$$\text{Viscosidad reducida} \quad \eta_{red} = \eta_{sp}/C \quad (15)$$

Donde:

$$t = \text{Tiempo de flujo de la solución del polímero a través del capilar (segundos)}$$

$$t_0 = \text{Tiempo de flujo del disolvente puro a través del capilar (segundos)}$$

$$C = \text{Concentración de la solución de polímero en g/dl}$$

La viscosidad intrínseca se define como las viscosidades reducida e inherente, llevadas a una concentración cero [36]:

$$\text{Viscosidad intrínseca} \quad [\eta] = (\eta_{red})_{c \rightarrow 0} = (\eta_{inh})_{c \rightarrow 0} \quad (16)$$

La determinación del peso molecular viscoso de un polímero está definida mediante la ecuación de Mark-Houwink Sakurada, la cual relaciona a la viscosidad intrínseca en función del peso molecular del polímero [36].

$$[\eta] = K\overline{M}_v^\alpha \quad (17)$$

Donde:

$$\overline{M}_v = \text{Peso molecular viscoso}$$

$$K, \alpha = \text{Constantes de la Ecuación Mark-Houwink Sakurada, dependientes del tipo de polímero, la temperatura de medición y el disolvente utilizado.}$$

1.2 Estado del arte

La separación con membranas a base de polímeros se reconoce como una de las tecnologías de más rápido crecimiento y aplicabilidad en muchas áreas de la industria, una de ellas es la separación de gases. La elección de los materiales que forman la base del polímero ha sido objeto de estudio debido a que incide sobre las propiedades físicas y químicas de la membrana necesarias para la separación. Adicionalmente, deben seleccionarse las rutas de síntesis adecuadas que repercuten directamente en el desempeño de la membrana [38]. Actualmente son muchos los materiales que se utilizan para la fabricación de membranas como poliamidas, los poliésteres, las polisulfonas, y las poliimididas entre otros [5, 11]. Las poliimididas forman parte de los materiales más empleados en la preparación de membranas usadas en separación de gases. Lo anterior es debido a sus características de estabilidad química, térmica y mecánica [39]. La estabilidad térmica es fundamental en procesos de separación de gases, por las altas temperaturas de operación requeridas. Esto constituye un reto para el desarrollo de la tecnología, dado que los materiales poliméricos presentan un limitado intervalo de temperaturas de operación.

1.2.1 Adición de grupos funcionales

Para incrementar el potencial de aplicación de las membranas, es necesario incrementar los coeficientes de transporte de los penetrantes a través de éstas. Para ello, se han usado diversas estrategias, tratando de incidir directamente sobre la rigidez y la movilidad de las cadenas, así como la densidad de empaquetamiento, para obtener un mejor balance entre la permeabilidad y la selectividad [10].

Una de las técnicas para mejorar las propiedades del transporte de gas a través de membranas a base de poliimididas es la adición de grupos funcionales voluminosos, los cuales producen una diferencia de energía considerable entre las conformaciones con disposición axial y ecuatorial en el espacio. Ejemplos de estos son los grupos t-butil y fluorideno. Estos grupos incrementan los valores de permeabilidad y selectividad debido a que modifican el empaquetamiento de la estructura y la movilidad de las cadenas poliméricas, permitiendo una mayor FVL. Por otra parte, la naturaleza de los grupos funcionales permite modificar la solubilidad [8, 38, 40, 41, 42, 48]. En particular, la adición de grupos CF_3 permite incrementar la solubilidad y selectividad de las membranas [42].

Se ha demostrado que la adición del grupo t-butil incrementa la permselectividad de las membranas [43]. En comparación con la membrana comercial Matrimid 5218 ®, los coeficientes de permeabilidad son 10 veces mayores. Sen y Banerjee [38, 44], reportan valores de permeabilidad de membranas de poliimidas a base de 6FDA, BTDA o DAPM, y grupos amino como BIDA, BAPA, o BATPHF, logrando situar los valores de permselectividad cerca de la línea del límite superior de Robeson, para los pares de gases O₂/N₂, CO₂/CH₄ y O₂/N₂.

1.2.2 Reticulación

Las poliimidas al igual que otros materiales poliméricos, se ven afectadas por fenómenos de plastificación y envejecimiento como resultado de las condiciones de operación del proceso de separación y de la interacción de la membrana con los gases. Con objeto de abatir los efectos de estos fenómenos, muchos estudios sobre poliimidas han propuesto la reticulación química de la estructura polimérica. Liu y colaboradores reportan el aumento en el valor de permeabilidad a H₂ y N₂ al reticular membranas por radiación UV [23, 24]. Fang y colaboradores [45] reportan la formación de membranas a base de polímeros hiper-ramificados modificados por reticulación con grupos “diamino” como 4,4'-oxidianilina (ODA), 3,3'-diaminodifenil sulfona (DDS), tereftalaldehído (TPA) y etilen glicol diglicidil éter (EDGE). La reticulación permite una mayor permeabilidad para CO₂ y mayor selectividad para el par CO₂/N₂.

La temperatura de reticulación juega de igual manera un papel importante en el proceso de modificación de una membrana [46]. Cuando la temperatura de reticulación se lleva a cabo a 75 °C en lugar de la típica reacción a temperatura ambiente, la permeabilidad para gases como CO₂ y CH₄ aumenta. Lo anterior debido a la mejor distribución de los enlaces de unión en las cadenas, al lograr una mayor solubilidad de las mismas cuando se incrementa la temperatura durante la reticulación.

1.2.3 Tratamiento térmico

Otras metodologías reportadas para la modificación química de poliimidas incluyen la reacción de reordenamiento térmico de polibenzaxolas (TR-PBO) [47] y estructuras tradicionales a base de 6FDA [48, 49]. Estas membranas muestran mejores rendimientos

que las poliimidas precursoras sin tratamiento térmico, dada la reducción de absorción de CO_2 en la membrana, lo que evita la plastificación. No obstante, para que la síntesis mediante reordenamiento térmico tenga éxito, es necesario cuidar la elección de la posición y estructura del grupo funcional, en relación a la cadena polimérica. Los grupos radicales largos, aumentan los valores de densidad, y ésta disminuye al aumentar la temperatura de tratamiento térmico. A una mayor temperatura de tratamiento y con grupos “orto” largos se aumenta la FVL en la poliimida [49].

1.2.4 Poliimidas comerciales

Las poliimidas comerciales se han desarrollado y mejorado a lo largo de las últimas décadas. Su importancia radica en las excelentes propiedades térmicas, mecánicas y químicas que poseen. Dadas estas características, es posible tener diversas aplicaciones para estos polímeros.

- *Poliimida Matrimid 5218* ®

Es una poliimida comercial con alta estabilidad térmica que se fabrica a partir de dianhídrido 3,3',4,4'-benzofenona tetracarboxílico (BTDA) y el diaminofenilindano (DAPI) [50]. El material es distribuido por CIBA Specialty Chemicals ® [51]. Se ha demostrado que gracias a la estructura de este polímero, es posible darle una aplicación para la fabricación de membranas en procesos de separación de gases, en especial para hidrógeno [52]. La estructura química de la poliimida se muestra en la Figura 6.

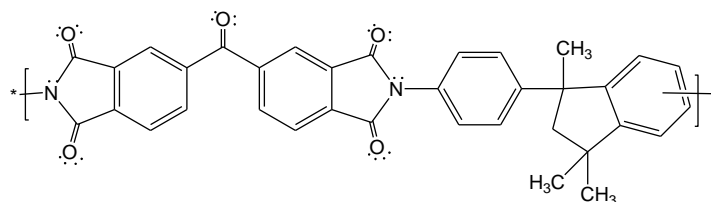


Figura 6. Estructura química de la poliimida comercial Matrimid 5218 ® [50, 51, 52]

Esta poliimida tiene grupos funcionales que promueven la alta solubilidad en la mayoría de disolventes orgánicos, tal es el caso de los sustituyentes metilo ($-\text{CH}_3$) provenientes del monómero diamino, los cuales además proporcionan a la macromolécula cierta movilidad contorsional gracias a su hibridación sp^3 [50]. Además, su volumen contribuye al espaciamiento entre las cadenas, promoviendo una alta FVL. Por su parte, los grupos

aromáticos provenientes del dianhídrido proporcionan rigidez a la cadena de polímero, lo cual se ve reflejado en una alta estabilidad térmica ($T_g = 297^\circ\text{C}$) [53, 54]. Se ha reportado que esta poliimida muestra altos valores de permeabilidad para CO_2 (63.2 Ba) [50]. Estas propiedades han sido mejoradas a lo largo de las últimas décadas, algunos ejemplos de estas mejoras son el uso de una matriz polimérica con aditivos orgánicos. Rangel y colaboradores [54] demostraron que los coeficientes de permeabilidad de la nueva matriz son 3.4 veces mayores a la poliimida comercial simple, mientras que los valores de selectividad mejoran entre 10 y 20%.

- *Poliimida Ultem*®

Ultem® es una resina termoplástica con excelente estabilidad térmica ($T_g = 218^\circ\text{C}$) [55] y alta resistencia química, fabricada por General Electric Plastics® [56, 57, 58]. Entre sus aplicaciones se destaca la fabricación de membranas para procesos de separación, como la pervaporación y la separación de gases [59]. Los monómeros precursores son el dianhídrido 4,4'-(4,4'-isopropilideno difenoxi) bis (ftálico) (BPADA) y el metafenileno diamina (MPD) [60]. El compuesto resultante es una poliéter imida (PEI) [61]. Esta poliimida presenta un bajo valor de FVL, lo cual se ve reflejado en una alta selectividad [57]. La estructura de Ultem se muestra en la Figura 7.

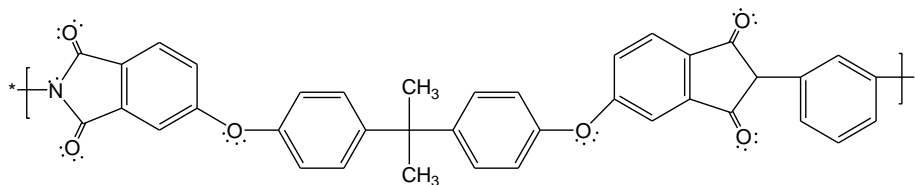


Figura 7. Estructura química de la poliéter imida comercial Ultem® [56, 57, 59]

Los enlaces con el oxígeno, son responsables de la movilidad en la molécula, gracias al grado de rotación que proporciona su hibridación. La densidad de carga que se encuentra en estos sustituyentes, así como en los grupos carbonilos del dianhídrido, provoca la interacción con disolventes orgánicos, lo cual es responsable de la solubilidad del compuesto [61]. La figura muestra que la unidad de repetición posee varios enlaces sp^3 , lo que hace que el polímero posea cierta linealidad y una mayor densidad de empaquetamiento, por lo tanto existe poco espacio libre entre las cadenas, y una menor FVL [57].

En un gran número de compuestos, este polímero se encuentra asociado como matriz a otras estructuras, por ejemplo estructuras metálicas orgánicas. En un estudio realizado por Duan y colaboradores [57], se demostró que la matriz sintetizada, mejoró la permeabilidad del CO₂ respecto a Ultem ® (de 1.14 Ba a 4.3 Ba), sin embargo se mostró una disminución en el coeficiente de selectividad del nuevo compuesto para el par de gas CO₂/CH₄ (de 36.77 a 33.99). Entre otros ejemplos se encuentran la adición de nanoplacas de óxido de grafeno al polímero comercial, el rendimiento de esta nueva matriz da un aumento de la selectividad en un 500% [62]. También se han realizado síntesis de Ultem ® asociados a zeolitas que crean una red tridimensional de estructuras microporosas que permite mejorar las propiedades de interacción con el gas y del transporte de membranas [58].

Los reportes de la literatura muestran que el método de síntesis y la elección de los monómeros para la formación de membranas son determinantes en el desempeño de éstas en la separación de gases. Por ello es importante establecer la relación que existe entre las condiciones de síntesis y formación de membranas, con su desempeño como medio de separación. En este trabajo, realizamos la síntesis de una serie de poliimidas mediante imidación térmica. Las poliimidas fueron sintetizadas a partir de monómeros con grupos fluorocarbonados (CF₃) y grupos fluorideno, con objeto de variar la densidad de empaquetamiento de las cadenas en la formación de membranas, y determinar sus desempeños en la permeabilidad a diferentes gases.

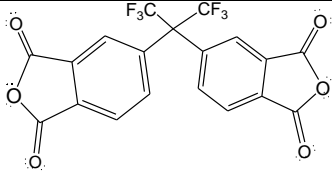
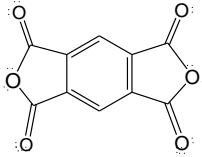
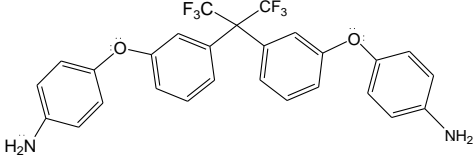
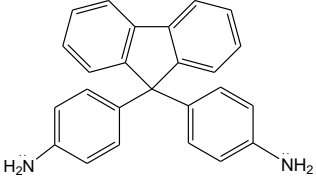
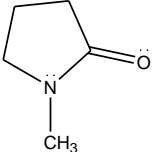
CAPÍTULO II
METODOLOGÍA
EXPERIMENTAL

Capítulo II. Metodología experimental

2.1 Reactivos y disolventes

Las estructuras y algunas propiedades de los reactivos usados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Estructura química de los reactivos y disolventes

Nombre	Acrónimo	Molécula	CAS Pureza
Dianhídrido 4,4'-(Hexafluoro isopropiliden) ftálico	6FDA	 444.24 g/mol	1107-00- 92, 99%, SIGMA ALDRICH
Dianhídrido piromelítico	DAPM	 218.12 g/mol	89-32-7, 97%, SIGMA ALDRICH
4,4'-(Hexafluoro isopropiliden) bis(p- fenileneoxi) dianilina	6FPA	 518.45 g/mol	69563-88- 8, 97%, SIGMA ALDRICH
4,4'-(9-Fluoreniliden) dianilina	FDA	 348.44 g/mol	15-499-84- 0, 99%, SIGMA ALDRICH
1-metil-2- pirrolidinona	NMP	 99.13 g/mol	872-50-1, 99.5%, SIGMA ALDRICH

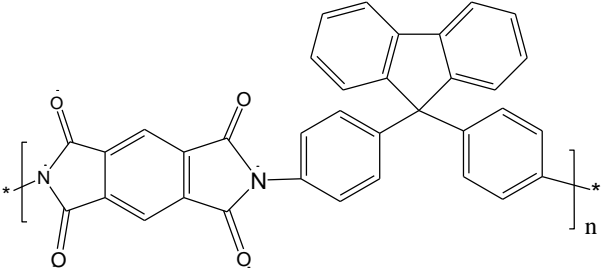
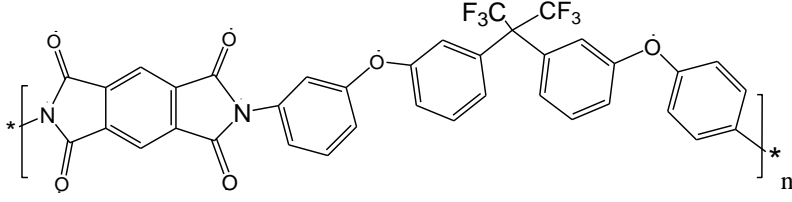
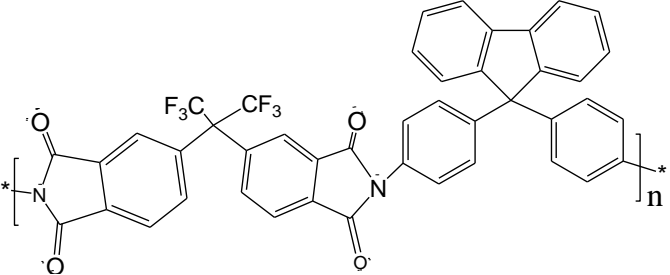
2.1.1 Purificación de disolventes

La purificación del disolvente NMP, se llevó a cabo mediante bidestilación al vacío, a una presión de 0.332 atm absolutas, y temperatura de 109 °C.

2.1.2 Secado de monómeros

El secado de los monómeros se llevó a cabo en una estufa de vacío a 0.19 atm absolutas y 100° C durante 24 horas.

Tabla 3. Clave de las poliimidas sintetizadas

Clave	Formulación	Estructura
PI-1	DAPM-FDA	
PI-2	DAPM-6FPA	
PI-3	6FDA-FDA	

2.1.3 Síntesis de las poliimidias

La síntesis de las poliimidias se llevó a cabo mediante imidación térmica, variando los monómeros anhídridos y aminos, de acuerdo a lo mostrado en la Tabla 3.

2.1.4 Formación del ácido poliámico

El primer paso de la polimerización es formar el precursor de la poliimida, que es el ácido poliámico. En un reactor de dos vías, se diluyó el monómero amino en NMP, y se mantuvo en atmósfera de argón con agitación magnética vigorosa durante 2 horas. Posteriormente, se agregó lentamente el monómero con el grupo anhídrido. La mezcla de reacción se mantuvo en atmósfera de argón a temperatura de 10 °C y agitación magnética por espacio de 12 horas.

2.1.5 Imidación térmica y formación de membranas

En el segundo paso de la reacción, el ácido generado se ciclodeshidrata a la correspondiente poliimida por calentamiento a temperaturas elevadas (imidación térmica). Para ello, el ácido poliámico se depositó en un vidrio óptico, el cual se colocó en un horno de vacío a una presión de 0.387 atm absolutas y 60 °C durante dos horas. Posteriormente, se incrementó la temperatura a 100 °C por una hora y a 130 °C por una hora más.

2.2 Técnicas de caracterización experimental

2.2.1 Viscosidad experimental del ácido poliámico

Las mediciones se realizaron en baño de agua a temperatura constante de 5 °C y 15 °C. Para el control de la temperatura se usó un recirculador marca AYSPEL, modelo BP-F4, el cual tiene un error de sensibilidad de ± 0.1 °C. Se sumergió el viscosímetro con la muestra en el baño durante 10 minutos, para estabilizarlo a la temperatura del experimento previo a realizar la medición. Se determinó el tiempo de paso de la solución a través del tubo capilar. Las soluciones de ácido poliámico en NMP se prepararon en concentraciones de 0.08, 0.1, 0.12, 0.14, 0.16 y 0.2 g/dl.

2.2.2 Solubilidad

Una masa conocida de membrana se sumergió en disolventes de distinta polaridad, como tetrahidrofurano (THF), tolueno, agua, N-metil-pirrolidona (NMP), dimetilsulfóxido (DMSO), hexanos y metanol. La muestra se mantuvo inmersa en el disolvente por espacio de dos horas y se reporta la disolución de la muestra.

2.2.3 Espectroscopia de infrarrojo de reflexión total atenuada por transformada de Fourier (ATR-FTIR)

Las poliimidas se caracterizaron mediante la identificación de los grupos funcionales. Los análisis de FTIR se realizaron en un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier marca Perkin Elmer modelo Spectrum One, se utilizó un accesorio de reflexión atenuada ATR. La región medida fue el infrarrojo medio ($4000-200\text{ cm}^{-1}$).

2.2.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La pureza de los monómeros se determinó mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Para esta caracterización se usó un equipo DSC marca METTLER TOLEDO, modelo DSC 1. El equipo se operó con flujo de nitrógeno de $30\text{ cm}^3/\text{min}$. El equipo se calibró con el metal Indio, a una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Los crisoles fueron de aluminio y se utilizaron muestras de 3 mg en promedio. El intervalo de calentamiento para las poliimidas fue de $(30 - 300)\text{ }^\circ\text{C}$.

2.2.5 Espectrometría de masa (EM)

Las caracterizaciones mediante espectrometría de masas se llevaron a cabo en un espectrómetro marca JEOL, modelo JMS-700, con un analizador de campo magnético uniforme. Se usó el método de ionización FAB (+) (Fast Atom Bombardment), y las mediciones se realizaron a temperatura ambiente ($25\text{ }^\circ\text{C}$). Los pesos de muestra fueron en promedio de 30 mg.

2.2.6 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La morfología de superficie de las membranas, fue caracterizada mediante microscopia electrónica de barrido, usando un equipo marca JEOL modelo JSM-6010LV. La membrana

se montó en un portamuestra con la ayuda de cinta adhesiva de aluminio. Dado que la membrana es un material no conductor, el portamuestra junto con la membrana se recubrieron con una capa de oro, y se adquirieron imágenes a 100, 500 y 2000 aumentos. Adicionalmente se llevó a cabo un análisis elemental en el equipo con una unidad de espectrometría de rayos X de energía dispersiva (EDS).

2.2.7 Determinación experimental de la densidad

La densidad de la membrana se determinó con ayuda de una balanza analítica marca METTLER TOLEDO, modelo XS105 Dual Range. Esta balanza cuenta con una serie de accesorios para la determinación de densidad de un sólido. La muestra se coloca en un soporte y se sumerge en el disolvente, en este caso agua. La balanza reporta directamente el valor de la densidad. La medición se realizó por triplicado. Una imagen de la balanza usada se muestra en la Figura 8.



Figura 8. Balanza con accesorios para medir la densidad de las membranas.

2.2.8 Determinación de la fracción en gel

La fracción en gel se determinó en diferentes disolventes, colocando una muestra de masa conocida de poliimida en un disolvente durante 24 horas. Posteriormente, la muestra se sacó del disolvente, se pesó, se secó y se pesó nuevamente para determinar la masa de la muestra sin disolver. La fracción en gel se calculó como el porcentaje de la masa inicial en relación a la masa después del hinchamiento en el disolvente. El disolvente se analizó mediante espectroscopia de infrarrojo para identificar la presencia de monómero disuelto. La medición se realizó por triplicado.

2.2.9 Evaluación de la permeabilidad

La permeabilidad se determinó en el permeador del laboratorio de Membranas y Materiales Poliméricos de la Facultad de Ingeniería Química de la BUAP, usando el método de volumen constante–presión variable. La presión de alimentación fue de 30 psi, y la temperatura se mantuvo constante durante el experimento a 30 °C. Los gases utilizados en la permeación fueron: N₂, H₂, CH₄, y CO₂. Para garantizar la reproducibilidad de los datos, los experimentos de permeación se realizaron por triplicado. Se graficó la presión en la zona de baja presión en función del tiempo para obtener el tiempo característico de permeación. A partir de un gráfico similar al de la Figura 4; y usando las ecuaciones 1, 2, 6, 7 y 8, se calculó el tiempo de retardo, y los coeficientes de permeabilidad, difusividad y solubilidad.

Las membranas se enmascararon con cinta de aluminio en ambas caras, y se adhirieron con resina polimérica al permeador para evitar fugas. Se utilizó el software Labview ® para procesar los datos arrojados por los transductores de la zona de alta y baja presión.

CAPÍTULO III
RESULTADOS Y
DISCUSIÓN

Capítulo III. Resultados y discusión

3.1 Pureza de monómeros

La pureza de reactivos y disolventes es un factor de suma importancia, dado que garantiza la formación de productos de alto peso molecular, lo cual es necesario para formar películas planas con los polímeros. La pureza de los monómeros se determinó identificando sus puntos de fusión calculados por DSC.

El monómero DAPM presentó una temperatura de fusión de 285.47 °C. Este dato se encuentra dentro del intervalo reportado en la literatura para el reactivo (283 – 286) °C. El equipo calculó una alta pureza del reactivo [63]. Por su parte el monómero FDA, mostró una línea base definida y un punto de fusión a 236.64 °C, la literatura reporta un intervalo de 237 °C a 239 °C. La pureza calculada fue de 99.997% [63]. Para el reactivo 6FDA la temperatura de fusión fue de 244.87 °C y la pureza del 99.482%. La bibliografía reporta un intervalo de fusión de (244-247) °C [63]. Finalmente, con el reactivo 6FPA la temperatura de fusión fue de 160.39 °C y la pureza de 99.998%. El dato de la literatura es de (159-163) °C [63].

Los resultados antes mostrados indicaron en todos los casos una alta pureza de los reactivos. De tal manera, que éstos fueron usados sin ninguna purificación adicional.

3.2 Polimerización en dos etapas

Para llevar a cabo la reacción de polimerización, se determinaron las condiciones de tiempo de reacción y temperatura de formación del ácido poliámico (APA). Lo anterior con objeto de garantizar que el producto obtenido fuera de alto peso molecular. La variable de respuesta fue la alta viscosidad del APA.

3.2.1 Viscosidad relativa del ácido poliámico (APA)

Las mediciones de viscosidad del APA se realizaron a dos temperaturas de reacción, a saber 5 °C y 15 °C y dos tiempos de reacción, 8 y 14 horas. Se graficaron los datos de viscosidad del APA en función de la concentración a diferentes temperaturas para las tres poliimidas sintetizadas. En la Figura 9 se muestra la gráfica de la viscosidad relativa en

función de la concentración de APA. En todos los casos, la viscosidad disminuye cuando se aumenta el tiempo de reacción a 14 horas.

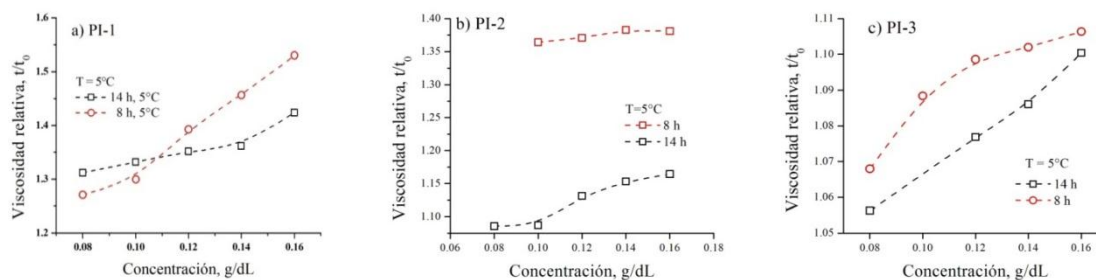


Figura 9. Viscosidad relativa del ácido poliámico: a) PI-1, b) PI-2 y c) PI3.

El efecto de la temperatura de formación del APA se estudió a 5 °C y 15 °C y las mediciones de viscosidad se realizaron a dichas temperaturas. La Figura 10 muestra los gráficos de la viscosidad relativa en función de la concentración para los dos tiempos de reacción estudiados con la poliimida PI-3. En la figura se observa que la viscosidad disminuye cuando la temperatura de reacción aumenta.

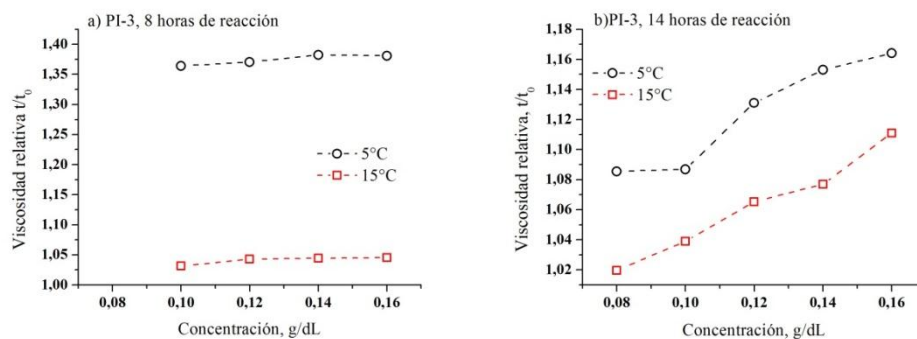


Figura 10. Viscosidad relativa del ácido poliámico de PI-3 a) 8 horas de reacción y b) 14 horas de reacción.

Los resultados de viscosidad del ácido poliámico indican que los mayores valores se obtienen a 8 horas de reacción y 5 °C. Como se mencionó anteriormente, una alta viscosidad del APA es necesaria para obtener productos de alto peso molecular. Jeong-Hoon y colaboradores reportan valores de viscosidad inherente del ácido poliámico de (0.43-0.64) dL/g a 30 °C utilizando NMP como disolvente de medición. Exponen que los altos valores de viscosidad dan una idea de la formación de una poliimida de alto peso molecular, capaz de formar membranas densas para la separación de gases [64].

3.3 Caracterización estructural de las poliimidas

Para llevar a cabo la segunda etapa de la reacción, el APA se sometió a temperatura en atmósfera de vacío, como se indica en la parte experimental. Las poliimidas que se obtuvieron en la segunda etapa de la reacción, fueron membranas en forma de películas planas. Estos compuestos fueron caracterizados por medio de técnicas de espectrometría de infrarrojo, masas y análisis elemental.

3.3.1. Espectroscopia de infrarrojo FTIR-ATR

Se identificaron los grupos funcionales de las poliimidas mediante FTIR-ATR. Los espectros obtenidos se compararon con los monómeros usados para la síntesis de las poliimidas, y se muestran en Figura 11.

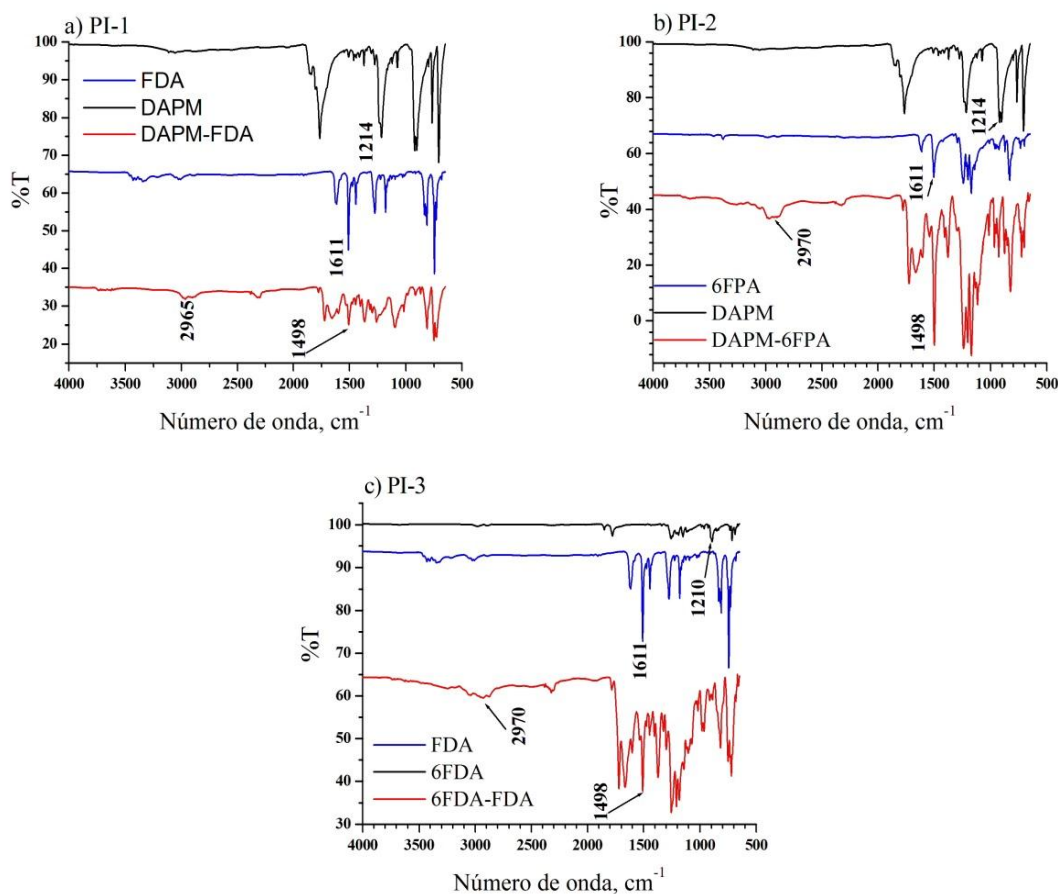


Figura 11. Espectro de infrarrojo de las poliimidas: a) PI-1, b) PI-2 y c) PI-3.

En cada una de las gráficas se observa la desaparición del enlace (C-O-C) del grupo anhídrido a 1214 cm^{-1} , y del enlace NH_2 del monómero con el grupo amino a 1611 cm^{-1} . A

1498 cm^{-1} se identifica la vibración del enlace (C-N), característico del grupo funcional imida. La banda a 1780 cm^{-1} se asocia a la vibración asimétrica del carbonilo (C=O), a 1722 cm^{-1} la vibración simétrica de (C=O), a 726 cm^{-1} la vibración de balanceo de (C=O), a 1365 cm^{-1} los sobretonos del enlace (C-N). Mediante FTIR se pudieron identificar los grupos funcionales de las poliimidias, y se determinó que existen nulos residuos de monómero en los productos de la reacción.

3.3.2. Solubilidad y fracción en gel de las membranas

En la Tabla 4 se muestra el resultado de solubilidad de las poliimidias en disolventes de distinta polaridad. Todas las membranas fueron insolubles en los disolventes estudiados. Así, se calculó la fracción en gel mediante la ecuación 3, los valores se reportan en la misma tabla. Las tres poliimidias muestran una alta fracción en gel, superior al 90% en la mayoría de los casos, incluso en disolventes típicamente usados para la disolución de poliimidias grupos CF_3 , como THF y NMP. Este resultado indica que las cadenas del polímero se encuentran unidas mediante enlaces covalentes, y no es posible disolver el polímero. La posible razón de la unión de las cadenas es una reticulación química, provocada por la imidación a alta temperatura de los precursores. El enlace del grupo carbonilo (C=O) juega un papel crucial en la reacción de reticulación. Este grupo funcional es polar y es muy probable, como lo reportan algunos autores, que existan interacciones electrónicas fuertes entre las cadenas de la poliimida, creando los sitios de reticulación [42]. Por su parte, en el reordenamiento térmico, algunos grupos funcionales presentes en la poliimida, se acomodan para formar una estructura polimérica con alta densidad de empaquetamiento entre las cadenas. Este fenómeno pudiera ser el responsable de la poca interacción con el disolvente y la pobre solubilidad de la poliimida. No existen reportes sobre el mecanismo de reordenamiento térmico, sin embargo se tiene la idea de que los grupos funcionales se modifican o los enlaces químicos se rompen para dar lugar a una nueva estructura [48].

Tabla 4. Solubilidad y fracción en gel de las poliimididas.

Disolvente	PI-1		PI-2		PI-3	
	Solubilidad	% gel	Solubilidad	% gel	Solubilidad	% gel
THF	I	42.27	I	95.87	I	93.78
Tolueno	I	90.27	I	85.86	I	98.97
H ₂ O	I	91.29	I	96.26	I	97.28
NMP	I	49.52	I	94.81	I	97.18
DMSO	I	98.82	I	98	I	98.85
Hexanos	I	95.28	I	95.16	I	97.69
MeOH	I	72.8	I	85.71	I	89.22

I=Insoluble.

3.3.3. Espectrometría de masas

Dado que las poliimididas sintetizadas fueron insolubles en cualquier disolvente, no fue posible determinar la estructura mediante técnicas como resonancia magnética nuclear de protón o carbono, que requieren de la disolución de la muestra. A través de la espectrofotometría de masas, es posible identificar los fragmentos en los que se puede descomponer la muestra y reconstruir la misma para determinar la estructura. No obstante, al ser un polímero, la fragmentación de la molécula cambia en función de lo largo de la cadena, es decir, del peso molecular, y de las unidades repetitivas.

- *Espectroscopia FAB (+) de la poliimida PI-1*

En la Figura 12 se muestra la estructura teórica de la poliimida PI-1, y en la Tabla 5 se señalan los fragmentos propuestos y la asignación estructural para cada uno de ellos, y en la Figura 13 se presenta un esquema para la división de la molécula. Los grupos fragmentados permiten reconstruir la molécula de la poliimida. Se destaca la presencia de grupos aromáticos voluminosos en $m/z=154$, así como en 136, mientras que a $m/z=235$ se obtiene la estructura del monómero FDA casi en su totalidad.

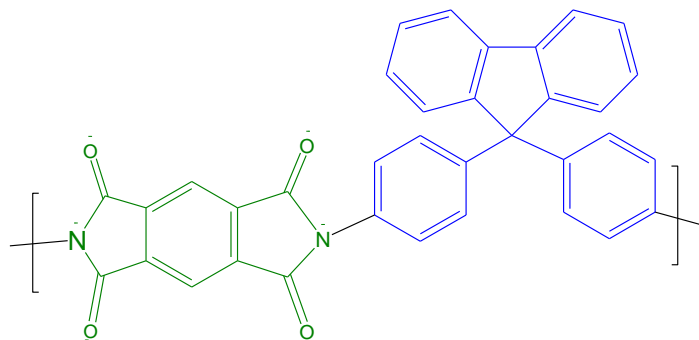


Figura 12. Estructura de la poliimida PI-1.

Tabla 5. Fragmentos estructurales para la caracterización de la poliimida PI-1.

<i>m/z</i>	Fragmento asociado	PM (g/mol)
39		42
77		76
89		88
107		102
136		130
154		152
235		240

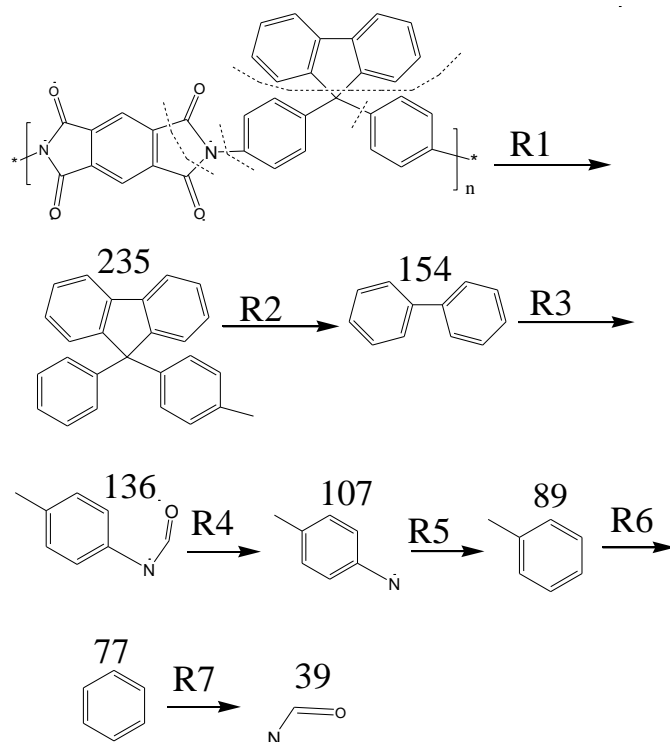


Figura 13. Esquema de fragmentación propuesto por espectrometría de masas de la muestra PI-1. Las líneas punteadas representan los puntos de ruptura, el número arriba del fragmento representa la relación m/z y las literales representan el número de ruptura.

▪ *Espectroscopia FAB (+) de la poliimida PI-2*

La Figura 14 muestra la estructura de la muestra PI-2, en la primera columna de la Tabla 6, se encuentran los números asociados a la relación masa carga (m/z) de fuerte absorción, en la segunda columna se ilustra la estructura de cada fragmento asociado a esta relación y finalmente en la tercera columna se presenta el peso molecular. En la Figura 15 se presenta un esquema de la posible fragmentación de la estructura de esta poliimida. Destaca la presencia del grupo carbonilo a $m/z=27$, los grupos CF_3 a $m/z=136$, los grupos aromáticos a $m/z=77$, 89 y 107, y la presencia del grupo diamino FDA en su totalidad a $m/z=327$. Cada uno de los fragmentos coincide con el peso molecular correspondiente, lo que permite identificar la estructura real del polímero.

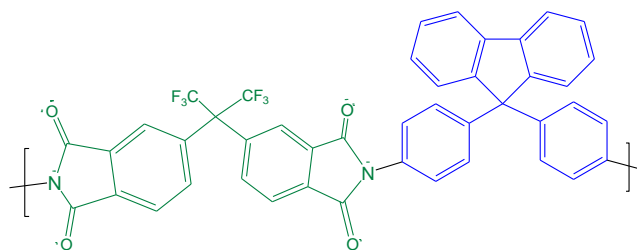


Figura 14. Estructura de la poliimida PI-2.

Tabla 6. Fragmentos estructurales de la poliimida PI-2.

m/z	Fragmento asociado	PM (g/mol)
27		28
39,41		42
77		76
89		89
107		102
136	$(CF_3)_2$	138
220		221
235		240
327		330

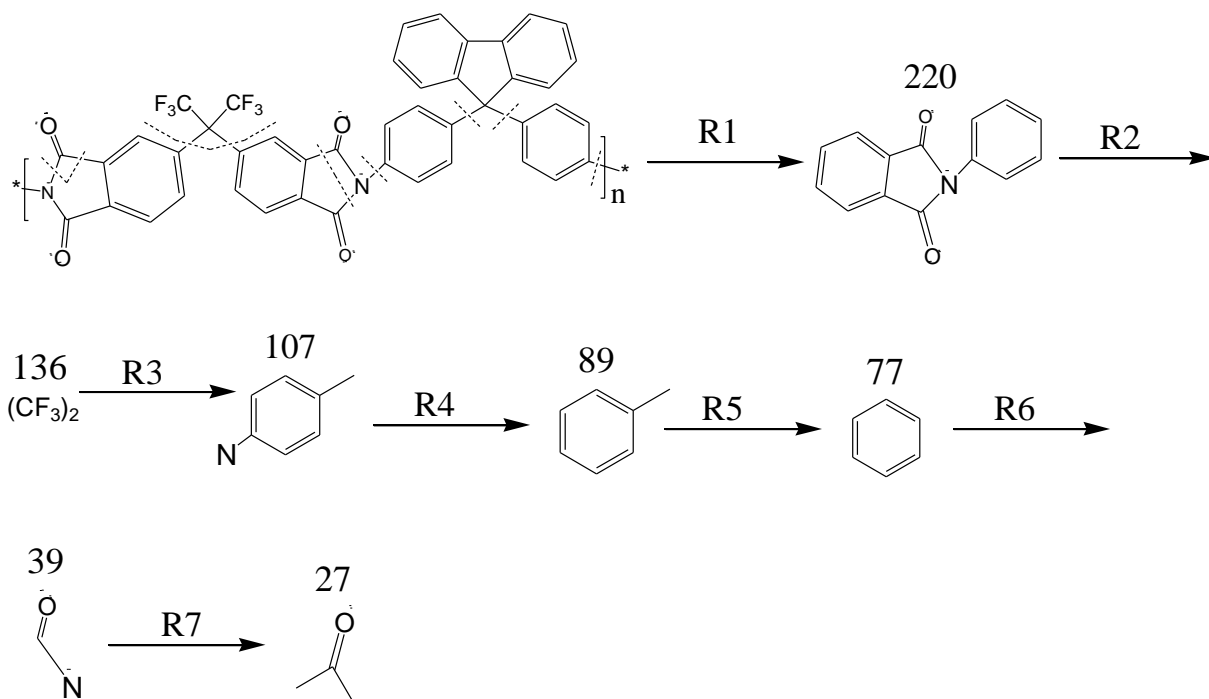


Figura 15. Esquema de fragmentación de la muestra PI-2.

▪ *Espectroscopia FAB (+) de la poliimida PI-3*

La Figura 16 muestra la estructura de la poliimida 6FPA-DAPM, en la Tabla 7 la asignación para este espectro, mientras que en Figura 17 se presenta un diagrama acerca del proceso de fragmentación mediante FAB. Es notable la presencia de los grupos CF_3 del 6FPA a $m/z=136$ y 154 , la fuerte intensidad de banda de grupos aromáticos en m/z de 77 , 220 , 327 , así como una posible fragmentación del grupo diamino 6FPA en su totalidad.

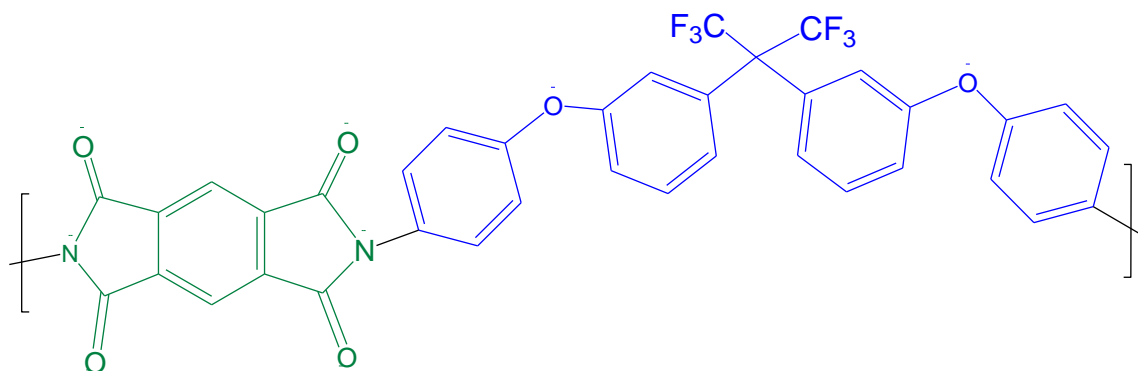



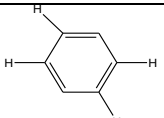
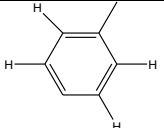

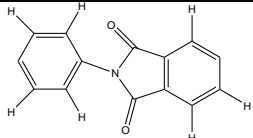
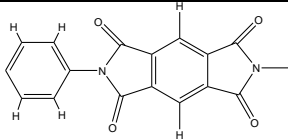
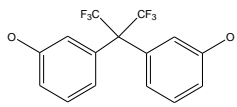
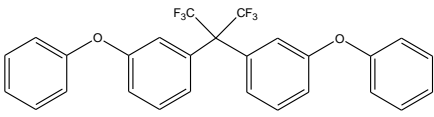


Figura 16. Estructura de la poliimida PI-3.

Tabla 7. Fragmentos estructurales de la poliimida PI-3.

m/z	Fragmento asociado	PM (g/mol)
29		28
41		42
55, 57		54
77		76
89		88
136	(CF ₃) ₂	138
154		150
220		221
289		290
327		334
472		486

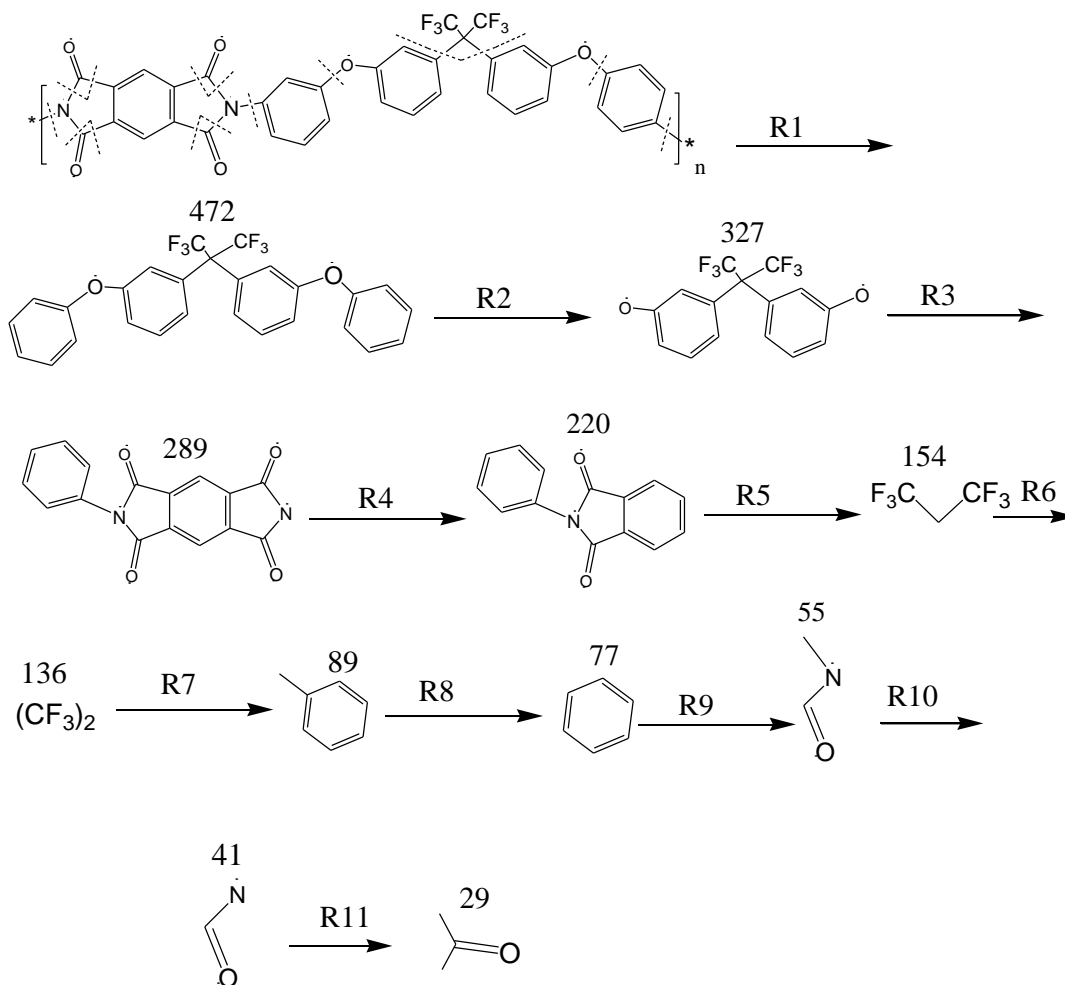


Figura 17. Esquema de fragmentación de la muestra PI-3.

Con esta técnica se puede evidenciar la fragmentación de la cadena de las poliimidas. Dado que las membranas se sintetizaron mediante tratamiento térmico, es posible que la estructura esté reticulada. No obstante, en la literatura no se encuentran reportes de un mecanismo que describa al fenómeno. Park y colaboradores proponen un mecanismo de formación de poliimidas mediante ciclización térmica. La reacción ocurre entre el grupo hidroxilo y un intermediario carboxilo – benzoxazola, a temperaturas en el intervalo de (350–450) °C. Este mecanismo es posible gracias a la interacción de los grupos polares hidroxilo con los carbonilos. El esquema de reacción propuesto por Park se muestra en la Figura 18 [48]. Este esquema resalta la necesidad de la presencia de grupos polares para llevar a cabo la reacción de modificación térmica.

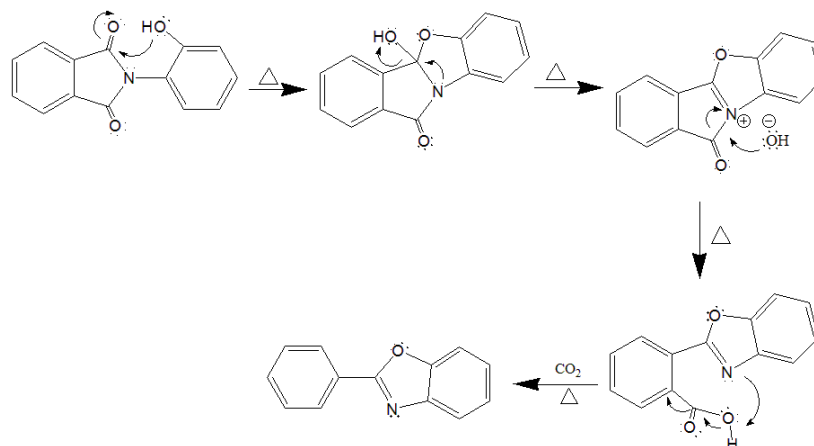


Figura 18. Mecanismo de reordenamiento térmico de polibenzoxazola [48].

En las poliimidas sintetizadas, los únicos sitios disponibles para la reticulación son los carbonilos del grupo imida. Estos mismos grupos funcionales se han propuesto en la literatura como sitios de reticulación a través del método químico [24] o modificación gracias al reordenamiento térmico [48]. En los análisis de masas el fragmento con m/z de 39-41, el cual contiene el grupo carbonilo enlazado a un átomo de nitrógeno, podría ser el responsable de la reticulación de las poliimidas. Lo anterior debido a que falta un protón en la relación m/z en relación al peso molecular del fragmento. Este déficit de carga se presenta sistemáticamente en las poliimidas sintetizadas. La estructura de las poliimidas, podría verse modificada tal como se propone en la Figura 19, donde el grupo imida se abre para formar nuevos enlaces.

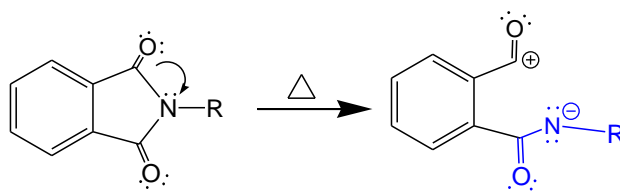


Figura 19. Posible mecanismo de reordenamiento térmico de las poliimidas

3.3.4. Determinación de la Tg de poliimidas mediante DSC

La Figura 20 muestra los termogramas de las poliimidas sintetizadas. El primer calentamiento de todas las muestras se realiza para borrar el historial térmico. Durante este proceso, los componentes volátiles y el agua se desorben, por lo que se observan picos endotérmicos alrededor de los 200 °C. En el segundo calentamiento, es posible determinar

la temperatura de transición vítrea del material. La Tg de las poliimidas sintetizadas presentó el siguiente orden:

$$\text{PI-1 (289 }^{\circ}\text{C)} > \text{PI-3 (262.73 }^{\circ}\text{C)} > \text{PI-2 (260 }^{\circ}\text{C)}$$

La poliimida que contiene grupos fluorideno muestra la mayor Tg, en tanto que las poliimidas con los grupos CF₃ presentan una menor Tg, aún en la muestra PI-3 que contiene el grupo fluorideno. La Tg de la poliimida PI-1 se encuentra en el orden de magnitud de datos reportados en la literatura, y está asociada a la baja movilidad contorsional del fluorideno [43, 44] Cuando se añaden los grupos CF₃ a la formulación de la poliimida, la Tg disminuye, sin importar el origen de estos grupos, es decir, que provenga del monómero amino o anhídrido. Este resultado confirma lo observado anteriormente en cuanto a la reticulación de la estructura de las poliimidas. Una poliimida sin reticular muestra una clara absorción, en tanto que una estructura reticulada presenta una ligera Tg en función del grado de reticulación de la misma, pudiendo incluso no mostrar esta propiedad.

Es importante destacar, que en los termogramas se presentan ligeros picos a lo largo de las curvas del segundo calentamiento. Posiblemente, éstos se deban a pequeñas cristalizaciones presentes en la muestra. Dichas zonas cristalinas, podrían explicar la rigidez de las membranas formadas. Una forma de evidenciar esta suposición sería mediante un análisis termogravimétrico (TGA), puesto que el análisis TGA permite identificar las transiciones asociadas a fusiones, pérdidas de masa o transición vítrea, lo que nos daría un panorama más amplio acerca de las transiciones que se observan en el termograma DSC.

A partir de los resultados de DSC se determinó la cantidad de agua y NMP en las membranas. Se integró el área bajo la curva de los picos endotérmicos, tanto para el agua (T < 100 °C en Figura 20 a, b y c) como para NMP (T < 200 °C en Figura 20 a, b y c). Con el valor del calor latente de vaporización de los disolventes se calculó la cantidad de disolvente. Mediante la relación entre la masa de la muestra y la masa calculada del disolvente, se determinó el porcentaje de disolvente, el cual se reporta en la Tabla 8. El porcentaje de humedad es bajo, y a las temperaturas de análisis el disolvente se elimina por completo. Estos resultados se pueden reforzar mediante un análisis TGA, ya que en esta técnica se registra la pérdida de peso de los disolventes en el material.

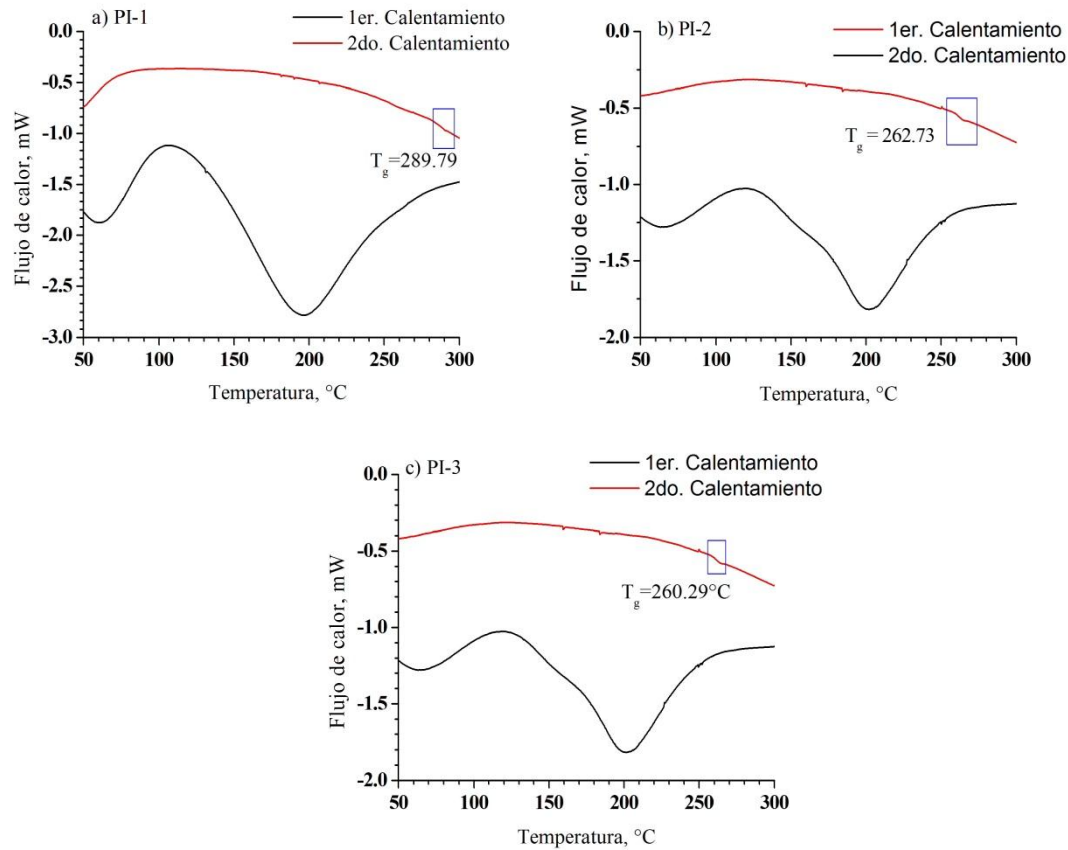


Figura 20. Termogramas de las poliimidas: a) PI-1, b) PI-2 y c) PI-3.

Tabla 8. Porcentaje de disolvente en las membranas

Clave	% de disolvente removido	
	Agua	NMP
PI-1	1.9	41.6
PI-2	0.29	3.18
PI-3	0.8	20.01

3.3.5. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Las figuras 18 a 20 muestran las imágenes de MEB de las membranas a 20 kV y diferentes aumentos. Las imágenes muestran que las membranas poseen una morfología densa, y aparentemente homogénea, con ligeros defectos de superficie. La superficie de las membranas es preferentemente lisa. A partir de 500 aumentos se observan huecos de tamaño diminuto. Los huecos son esporádicos y se observan preferentemente en las muestras PI-1 y PI-3. Las cavidades están asociadas al método de preparación, en

particular, a la sensibilidad de los componentes a la velocidad de evaporación del disolvente y a la viscosidad de la solución. Esta observación coincide con los datos de viscosidad del APA, donde altos valores de viscosidad incrementan la densidad superficial de la membrana. No fue posible cuantificar las dimensiones de las cavidades observadas en las membranas, dado que éstas son esporádicas y de muy pequeño tamaño. Finalmente, estas cavidades, posiblemente representen zonas de alto flujo cuando son usadas en la separación de fluidos. Por ello, las pruebas de permeación serán determinantes para correlacionar con las propiedades de las membranas.

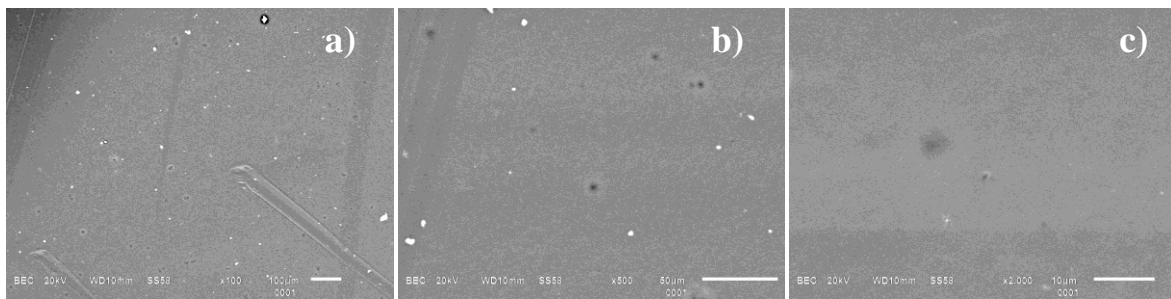


Figura 21. Imágenes de MEB de la membrana PI-1: a) 100 X, b) 500 X, c) 2,000X.

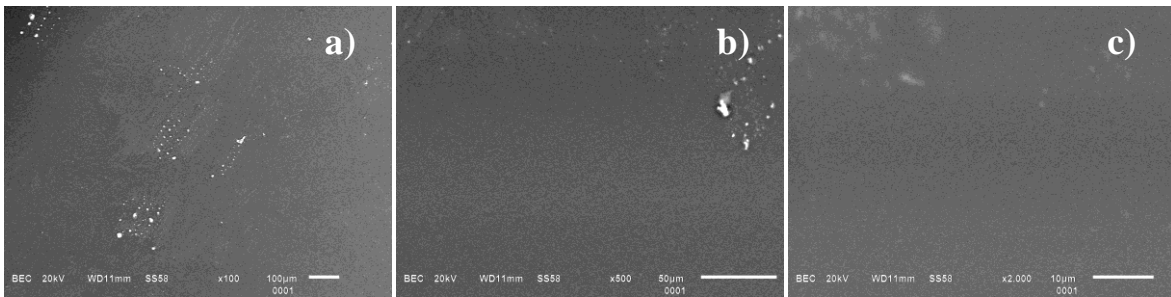


Figura 22. Imágenes de MEB de la membrana PI-2: a) 100 X, b) 500 X, c) 2,000X.

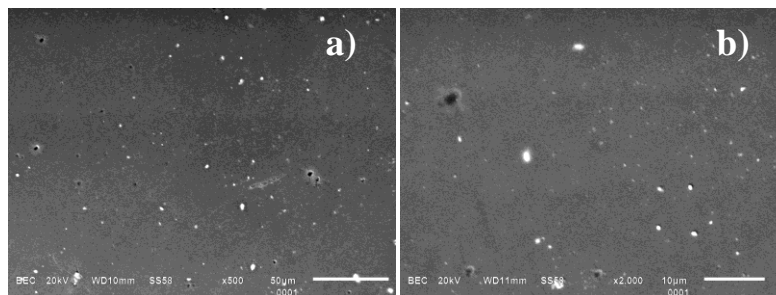


Figura 23. Imágenes de MEB de la membrana PI-3: a) 500 X, b) 2,000X.

3.3.6. Análisis elemental

El análisis elemental confirmó la presencia de carbono, oxígeno y flúor en la composición de las poliimidas. Se calculó la desviación de la composición nominal y la experimental para cada elemento. La comparación se realizó sobre una unidad no reticulada, dada la incertidumbre sobre el mecanismo y la estructura final de la poliimida. No obstante, las variaciones en elementos son ligeras (menor al 10%), destacándose la muestra PI-3, donde la variación del contenido de oxígeno es del 42%, posiblemente debida a agua de hidratación.

Tabla 9. Composición elemental y nominal de las membranas

Clave	Elemento	Composición obtenida (%)	Composición teórica (%)	Desviación (%)
PI-1	C	87.14	89	2.1
	O	12.86	11	14.4
PI-2	C	72.65	75	3.2
	O	13.73	12.5	8.9
	F	13.63	12.5	8.2
PI-3	C	75.83	81	6.8
	O	12.75	7.4	41.9
	F	11.42	11.6	1.5

3.3.7. Fracción de volumen libre

Se determinó la densidad de las membranas formadas con objeto de evaluar la fracción de volumen libre (FVL), los resultados se reportan en la Tabla 10. La densidad de las membranas varía de 1.133 a 1.399 g/cm³, con un error en la medición de 2×10^{-5} % reportado por el equipo usado. El espesor de cada membrana es función de la cantidad de ácido poliámico usado.

Tabla 10. Densidad y espesor de las membranas.

Clave	Espesor (μm)	Densidad (g/cm^3)
PI-1	156	1.2311
PI-2	166	1.1336
PI-3	86	1.3991

Para calcular la FVL se sumaron los volúmenes molares de los fragmentos que componen las estructuras de las poliimidas. En la Tabla 11 se muestran los fragmentos usados, junto con los volúmenes de Van der Waals que se usaron para el cálculo de la FVL de acuerdo con la teoría de contribución de grupos de Bondi. Con la ayuda de las ecuaciones 10 y 11 es posible determinar FVL. En la Tabla 12 se resumen los valores calculados del volumen de Van der Waals para cada poliimida, así como el volumen específico.

Tabla 11. Volúmenes de Van der Waals usados en el cálculo de la FVL.

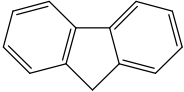
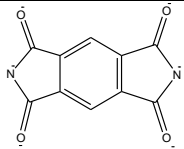
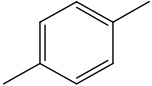

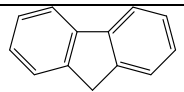
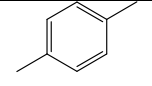
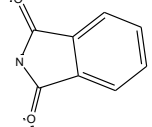
Clave	Fragmento	Vw (cm^3/mol)
PI-1		93.63
		94.5
		43.3
		4.3
PI-2		93.63
		43.3
		64.9

Tabla 11. Volúmenes de Van der Waals usados en el cálculo de la FVL. (continuación)





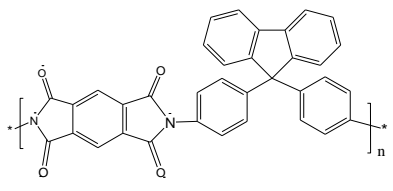
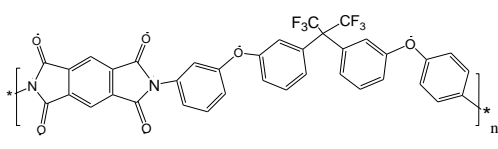
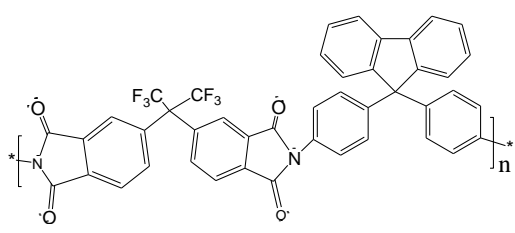
Clave	Fragmento	V_w (cm ³ /mol)
PI-2		88.5
		4.3
PI-3	CF_3	21.3
		4.3
		38.3

Tabla 12. Valores del V_{vw} , V y V_0 usados para calcular la FVL de las membranas.

Clave	Estructura química	V_{vw} , (cm ³ /mol)	V_0 , (cm ³ /mol)	V , (cm ³ /mol)	FVL
PI-1		279.03	362.739	479.88	0.1152
PI-2		411.83	535.37	605.11	0.1195
PI-3		323.1	510.32	420.03	0.1769

La FVL presenta el siguiente orden: PI-3 > PI-2 > PI-1. Al analizar los valores de la FVL y las estructuras mostradas en la Tabla 12, se observa que la presencia del grupo fluorideno no contribuye al incremento de la FVL. Se ha reportado que el grupo fluorideno induce al incremento de la FVL debido a que reduce la interacción molecular entre las cadenas

poliméricas [47, 64]. No obstante, en las poliimidas sintetizadas no se observó dicho efecto. Es posible que el método de síntesis inhiba la contribución de este grupo al espaciamiento entre las cadenas. El mayor efecto sobre la FVL se observa en la poliimida PI-3, la cual contiene los grupos CF_3 en el monómero amino y un mayor número de enlaces sp^3 , que promueven la movilidad de las cadenas poliméricas. Los grupos CF_3 aumentan la flexibilidad de las cadenas poliméricas, y se modifica la movilidad contorsional.

La reticulación de las poliimidas tiene un alto impacto sobre la FVL, debido a que se crean uniones entre las cadenas que reducen los espacios y que reducen la movilidad de las cadenas. El cálculo de la FVL mediante la teoría de contribución de grupos es inexacto, debido a que considera la formación de una estructura ideal. No obstante, es la metodología más usada. Una medición directa de la FVL que considere la unión entre las cadenas como suponemos que ocurre en nuestras poliimidas podría ayudar a elucidar el verdadero valor. La técnica de medición directa reportada en la literatura es aniquilación de positrones, la cual no fue posible de realizar en este estudio.

3.3 Determinación de la permeabilidad de las membranas

Para realizar los experimentos de permeación, las membranas fueron montadas en el módulo de membrana del permeador, y el área de transferencia de masa delimitada con una cinta de aluminio. En la Figura 24 se muestra la imagen de una membrana delimitada con aluminio, previo al montaje en la unidad de permeación (Figura 24 a). En la Figura 24 b, se muestra la imagen de la membrana montada en el módulo de permeación.

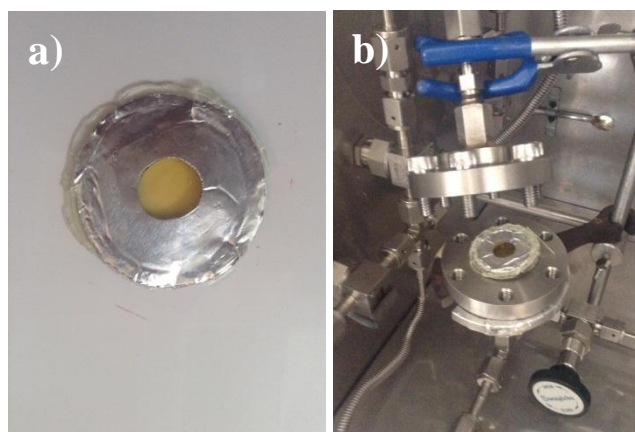


Figura 24. Membrana: a) Delimitada con aluminio y b) Montada en el módulo de permeación.

La Figura 25 muestra la variación de la presión a la salida de la membrana en función del tiempo, hasta llegar a un estado estacionario, para la poliimida PI-2, usando N_2 como penetrante. A partir de la pendiente de la recta, se determinaron los parámetros para calcular la permeabilidad de la membrana de acuerdo a las ecuaciones expuestas en el capítulo II. Los datos se generaron por triplicado con objeto de validar las mediciones experimentales.

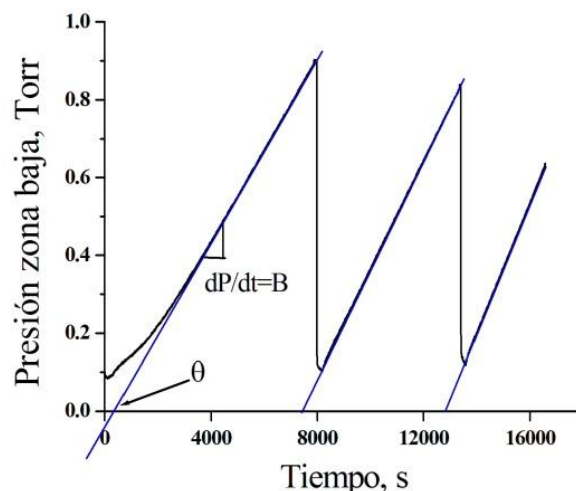
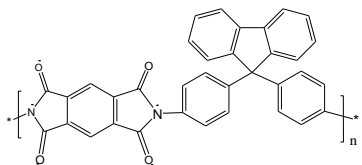


Figura 25. Diagrama presión a la salida en función del tiempo.

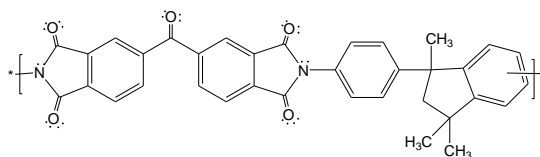
Las pendientes en la Figura 25 fueron de 1×10^{-4} torr/seg para las tres mediciones, lo que demuestra la reproducibilidad. La ordenada al origen fue de -0.075 torr. Con ayuda de la ecuación 7 se obtuvo el tiempo de retardo, el cual es de 535 segundos. Este valor representa el tiempo que tarda el gas en alcanzar el estado estacionario. Finalmente, mediante la ecuación 8 se calculó el coeficiente de permeabilidad.

Los coeficientes de permeabilidad a H_2 , CO_2 , N_2 y CH_4 , con sus respectivas selectividades ideales se resumen en la Tabla 13 y se comparan con los reportados para las membranas comerciales Matrimid 5218 ® [42] y Ultem ® [42]. Las estructuras de las poliimidas sintetizadas en este trabajo y de las poliimidas comerciales se muestran en la Figura 26. Destaca la presencia de los grupos fluorideno y fluorocarbonos en las poliimidas sintetizadas en este trabajo, los cuales no se encuentran en las poliimidas comerciales.

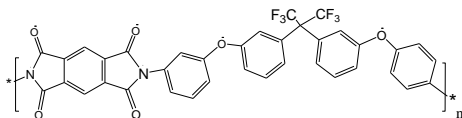
PI-1



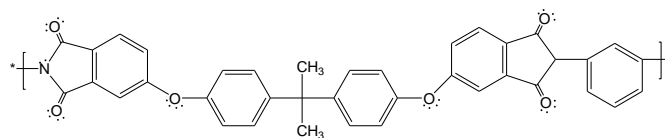
Matrimid 5218 ®



PI-2



Ultem ®



PI-3

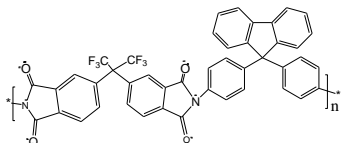


Figura 26. Estructuras moleculares de las poliimidas PI-1, PI-2, PI-3, Matrimid 5218 ® y Ultem ®

En la Tabla 13 el orden del coeficiente de permeabilidad fue el siguiente: $P(\text{H}_2, 2.89 \text{ \AA}) > P(\text{CO}_2, 3.3 \text{ \AA}) > P(\text{CH}_4, 3.8 \text{ \AA}) > P(\text{N}_2, 3.64 \text{ \AA})$, y coincide con el tamaño ascendente de diámetro cinético de los gases, excepto para el nitrógeno.

La membrana PI-1 muestra los valores más bajos de permeabilidad, posiblemente por las limitaciones de movilidad contorsional de las cadenas poliméricas, como lo indica la T_g (289°C). En la literatura se reporta que las poliimidas totalmente aromáticas muestran un alto grado de rigidez en sus cadenas, debido a las interacciones originadas por la formación de un complejo de transferencia de carga y una polarización electrónica, que reducen la solubilidad y los valores de transporte del gas, como lo es el caso de la membrana PI-1 [42, 44, 45].

La membrana PI-3 muestra los valores más altos de permeabilidad con todos los gases, excepto con CH_4 . Esta membrana combina la presencia de grupos fluorideno y CF_3 en su estructura. En la membrana PI-2, que contiene solo grupos CF_3 , al igual que en PI-1 que solo tiene grupos fluorideno, la permeabilidad disminuye en relación a la PI-3. Los datos de permeabilidad en combinación con las FVL calculadas permiten afirmar que la combinación de estos grupos modifica la densidad de empaquetamiento de la membrana. Sen y Banerjee exponen que grupos funcionales como el CF_3 tienen mayor interacción con enlaces flexibles en la cadena de polímero, y mejoran las propiedades de permeación. Estos

autores presentan valores de permeabilidad de 50 Ba para CO₂, los cuales están por debajo de los datos reportados en esta tesis. [42, 49].

Las permeabilidades reportadas son mucho mayores que en las membranas comerciales Matrimid 5218 ® y Ultem ®. Las características estructurales de las membranas sintetizadas permiten tener mejores rendimientos en la velocidad de transporte del gas comparado con las poliimidas comerciales, esto es un gran aporte, dada la amplia utilización de estos compuestos.

Por otra parte, en la Tabla 13 la selectividad del par H₂/N₂ es mayor para todas las membranas en relación a los otros pares de gases. En PI-2 la selectividad es mayor con los pares CO₂/N₂ y CH₄/N₂ debido a la movilidad de las cadenas por la presencia del oxígeno y los grupos CF₃ que aumentan la densidad electrónica en la estructura de la membrana. La separación del par de gases CO₂/CH₄ solo es posible con PI-3, debido a la combinación de las propiedades estructurales antes discutidas.

En la muestra PI-3, el grupo fluorideno impide la movilidad de las cadenas reduciendo así, la selectividad. Reportes de la literatura indican que, en las poliimidas reticuladas, la permeabilidad aumenta cuando aumenta el grado de reticulación, con la consecuente disminución de la selectividad [48]. En la muestra PI-3 se espera este tipo de comportamiento, dado que la fracción en gel reportada en la Tabla 4 es alta en todos los disolventes, indicando un alto grado de reticulación.

Tabla 13. Coeficientes de permeabilidad y selectividad de las membranas y comparación con polímeros comerciales.

Clave	Permeabilidad*				Selectividad			
	H ₂	CO ₂	N ₂	CH ₄	H ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	CH ₄ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
PI-1	63	23	4	16	15.7	5.7	4.0	1.4
PI-2	148	144	13	148	11.3	11.0	11.3	1.0
PI-3	1947	730	179	118	10.8	4.0	-	6.1
Matrimid 5218 ® [42]	-	8.7	0.27	0.24	-	32	-	-
Ultem ® [42]	-	1.33	0.051	0.033	-	26.08	-	-

* Permeabilidad en Barreras (1 Barrera= 10⁻¹⁰ cm³ (STP) cm/cm² s cm Hg)

Los coeficientes de difusión y de solubilidad calculados se resumen en la Tabla 14. Destaca la baja difusividad y solubilidad de CO₂ y CH₄ en PI-3. Esto indica que en ésta membrana, la etapa limitante para el proceso de transferencia de masa está gobernado por los coeficientes de transporte de los gases, y permite explicar la selectividad observada en la Tabla 13.

Tabla 14. Coeficientes de difusividad y solubilidad de las membranas.

Clave	H ₂		CO ₂		N ₂		CH ₄	
	D	S	D	S	D	S	D	S
PI-1	20.5	5.52	33.8	79.9	6.62	66.9	16.4	3.64
PI-2	45.8	4.41	21.1	27.9	67.4	56.5	11.9	0.145
PI-3	24.2	4.96	0.0114	6.61	414	26	0.0447	0.225

D= Coeficiente de difusión de gas en 10⁻⁸ cm²/seg

S= Coeficiente de solubilidad de gas en 10⁸ cm³ (STP)/cm³cmHg

CONCLUSIONES

Se sintetizaron una serie de membranas a base de poliimididas por el método de imidación térmica. Las membranas fueron caracterizadas por espectroscopía FTIR-ATR, masas, y DSC. Se obtuvieron membranas densas, las cuales resultaron insolubles en disolventes de distinta polaridad.

Los valores de Tg reflejan la alta estabilidad térmica de las poliimididas, y la movilidad contorsional de los segmentos poliméricos. Los valores de la FVL reflejan que los grupos fluoridenos asociados a los grupos CF₃, permiten incrementar el espaciamiento entre las cadenas, lo cual es una característica importante cuando se forman membranas para la separación de gases.

Se determinó la permeabilidad de las membranas a H₂, CO₂, N₂ y CH₄, mediante el método del time-lag. La poliimida PI-3 mostró los más altos valores de permeabilidad y una alta selectividad para el par CO₂/CH₄, debido a su estructura con grupos fluorideno y CF₃. Por otra parte la membrana con menor permeabilidad fue la PI-1, que posee grupos de alta rigidez en la cadena del polímero. La introducción de grupos funcionales a la estructura de las membranas permite mejorar las propiedades del transporte del gas, así como obtener materiales con altas propiedades térmicas, mecánicas y de separación de gases que superan a membranas comerciales.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Kumar, A.; Gupta, K. R.; *Fundamentals of Polymer Engineering* (New York: Marcel Dekker, **1997**) 1, 72.
- [2] Odian, G.; *Principles of Polymerization* (New York: Wiley Interscience, **2004**) 1, 2, 151.
- [3] Wade, J. L. G.; *Química Orgánica* (Madrid: Pearson Educación, **2004**) 1182.
- [4] Nicholson, J. W.; *The Chemistry of Polymers* (London: The royal Society of Chemistry, **1997**) 6-26.
- [5] Lu, S.; Tai-Shung, C.; Wensley, G.; Suat Hong, G.; "Casting solvent effects on morphologies, gas transport properties of a novel 6FDA/PMDA-TMMDA copolyimide membrane and its derived carbon membranes", *Journal of Membrane Science*, 244, (**2004**) 77-87.
- [6] Cai, D.; Su, J.; Huang, M.; Liu, Y.; Wang, J.; Dai, L.; "Synthesis, characterization and hydrolytic stability of poly (amic acid) ammonium salt", *Polymer Degradation and Stability*, 96, (**2011**) 2174-2180.
- [7] Harris, F. W.; Wilson, E. D.; Stenzenberger, H. D.; Hergerother, P. M.; *Polyimides: Chemistry* (New York: Chapman and Hall, **1990**) 4.
- [8] Sang Hoon, H.; Nurasyikin, M.; Seungju, K.; Doherty, C. M.; Hill, A. J.; Young Moo, L.; "Thermally Rearranged (TR) Polybenzoxazole : Effects of diverse Imidization Routes on Physical Properties and Gas Transport Behaviors", *Macromolecules*, 43, (**2010**) 7657-7667.
- [9] Freeman, B. D.; Pinnau, I.; *Membrane Formation and Modification* (Washington DC: American Chemical Society, **1999**) 1, 3, 4.
- [10] Kwang-Je, K.; Sang-Hee, P.; Won-Wook, S.; Dong-June, A.; Sang-Jin, M.; "CO₂ separation performances of composite membranes of 6FDA-based polyimides with a polar group", *Journal of Membrane Science*, 211, (**2003**) 41-49.
- [11] Dasgupta, B.; Suman Kumar, S.; Banerjee, S.; "Gas transport properties of fluorinated poly(ether imide) membranes containing indan moiety in the main chain", *Journal of Membrane Science*, 345, (**2009**) 249-256.

- [12] Calvo, J. I.; Hernández, A.; Prádanos, P.; Martínez, L.; Bowen, W. R.; “Pore size distributions in microporous membranes”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 176, (1995) 467-478.
- [13] Cuperus, F. P., Smolders, C. A.; “Characterization of UF membranes. Membrane characteristics and characterization techniques”, *Advances in colloid and interface science*, 34, (1991) 135-173.
- [14] Zdravkov, B. D.; Čermák, J. J.; Šefara, M.; Janků, J.; “Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective”, *Central European Journal of Chemistry*, 5(2), (2007) 385-395.
- [15] Wijmans, J. G.; Baker, R. W.; “The solution-diffusion model: a review”, *Journal of Membrane Science*, 107, (1995) 1-21.
- [16] Flaconnéche, B.; Martin, J.; Kloppfer, M. H.; “Transport properties of gases in polymers: Experimental methods”, *Oil and Gas Science Technology*, 56(3), (2001) 245-259.
- [17] García, V. J. P.; (2003); Transporte gaseoso en membranas poliméricas densas de LLDPE; Tesis doctoral, Facultad de Ciencias Físicas Aplicadas, Universidad Complutense de Madrid.
- [18] Sanders, D. F.; Smith, Z. P.; Guo, R.; Robeson, L. M.; McGrath, J. E.; Paul, D. R.; Freeman, B. D.; “Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review”, *Polymer*, 54, (2013) 4729-4761.
- [19] Wulin, Q.; Liren, X.; Chien-Chiang, C.; Paul, D. R.; Koros, W. J.; “Gas separation performance of 6FDA based polyimides with different chemical structures”, *Polymer*, 54, (2013) 6226-6235.
- [20] Robeson, L. M.; “Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes”, *Journal of Membrane Science*, 62, (1991) 165-185.
- [21] Immergut, E. H.; Mark, H. F.; “Principles of plasticization”, *Advances in Chemistry*, 48, (1965) 1-26.
- [22] Struik, L. C. E.; “Physical aging in plastic and other glassy materials. *Polymer Engineering and Science*, 17(3), (1997) 165-173.

- [23] Liu, Y.; Pan, C.; Ding, M.; Xu, J. "Effect of crosslinking distribution on gas permeability and permselectivity of crosslinked polyimides", *European Polymer Journal*, 35, (1999) 1739-1741.
- [24] Liu, Y.; Wang, R.; Tai-Sung, C.; "Chemical Crosslinking modification of polyimide membranes for gas separation", *Journal of Membrane Science*, 189, (2001) 231-239.
- [25] Shyichuk, A.; Tokaryk, G.; "A comparison of methods to determination of macromolecule crosslinking yield from gel fraction data", *Polimery*, 50 (3), (2005) 219-221.
- [26] Daynes, H. A.; "The process of diffusion through a rubber membrane", *Proceedings of the Royal Society of London*, 97, (1920) 286-307.
- [27] Horas, J. A.; Rizzoto, M.; "Relación entre el tiempo de retardo (time lag) y la distribución energética de sitios de sorción en la difusión de gases a través de films poliméricos", *Anales AFA*, 16, (2004) 173-175.
- [28] Horas, J.; Garis, E.; Anson, M.; Marchese, J.; "Difusión, permeación y time lag a través de membranas poliméricas en estado vítreo", *Anales AFA*, 14, (2003) 123-126.
- [29] Lin, H.; Freeman, B. D.; "Gas solubility, diffusivity and permeability in poly(ethylene oxide)", *Journal of Membrane Science*, 293, (2004) 105-117.
- [30] Budd, P. M.; McKeown, N. B.; Fritsch, D.; "Free volume and intrinsic microporosity in polymers", *Journal of Materials Chemistry*, 15, (2005) 1977-1986.
- [31] Chien-Chie, H.; Chin-Shun, C.; Ruoh-Chyu, R.; Juin-Yih, L.; "Effect of free volume and sorption on membrane gas transport", *Journal of Membrane Science*, 226, (2003) 51-61.
- [32] Zhao, Y. H.; Abraham, M. H.; Zissimos, A. M.; "Fast calculation of Van der Waals volume as a sum of atomic and bond contributions and its application to drug compounds", *Journal of Organic Chemistry*, 68, (2003) 7368-73.
- [33] Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; *Principios de análisis instrumental* (Madrid: McGraw-Hill, 2001) 269.
- [34] Höhne, G. W. H.; Hemminger, W. F.; Flammersheim, H. J.; *Differential Scanning Calorimetry* (Germany:Springer, 2003).
- [35] Ehrenstein, G. W. ; Riedel, G.; Trawel, P; *Thermal analysis of plastics* (Cincinnati: Springer, 2004)

- [36] Mark, J. E.; Properties of polymers Handbook (Cincinnati: Springer, **2007**) 305.
- [37] Bansal, J. L.; "Laminar flow through a uniform circular pipe with small suction", Proceedings of the National Institute of Sciences of India, 35, (**1969**) 368-378.
- [38] Sen, S. K.; Banerjee, S.; "Gas transport performance of fluorinated poly(ether)imides films containing phthalimidine moiety in the main chain", Journal of Membrane Science, 350, (**2010**) 53-61.
- [39] Chin-Ping, Y.; Sheng-Huei, H.; Chun-Cheng, Y.; "Synthesis and properties of a new aromatic polyimides based on 2,6-Bis(4-aminophenoxy)naphthalene and aromatic tetracarboxylic dianhydrides", Journal of Polymer Research, 11, (**2004**) 23-29.
- [40] Likhatchev, D.; Gutierrez, W. C.; Kardash, I.; Vera, G. R.; "Soluble aromatic polyimides based on 2,2-Bis(3-amino-4-hydroxyphenyl) hexafluoropropane: synthesis and properties", Journal of Applied Polymer Science, 59, (**1996**) 725-735
- [41] Ghaemy, M.; Khajeh, S.; "Organosoluble and thermally stable polyimides derived from a new diamine containing bulky-flexible tryaryl pyridine pendent group", Chinese Journal of Polymer Science, 29 (4), (**2011**) 465-474.
- [42] Koley, T.; Bandyopadhyay, P.; Kumar, M. A.; Banerjee, S.; "Synthesis and characterization of new aromatic poly (ether imide)s and their gas transport properties" European Polymer Journal, 49 (**2013**), 4212-4223.
- [43] Calle M.; Lozano, A. E.; De Abajo, J. C.; Álvarez, C.; "Design of gas separation membranes derived of rigid aromatic polyimides. 1. Polymers from diamines containing di-tert.butyl side groups", Journal of Membrane Science, 365 (**2010**) 145-153.
- [44] Sen, S. K.; Banerjee, S.; "High Tg, processable fluorinated polyimides containing benzoisindole-dione unit and evaluation on their gas transport properties", Royal Society of Chemistry, 2, (**2012**) 6274-6289.
- [45] Fang J.; Kita H.; Okamoto K.; "Gas permeation properties of hyperbranched polyimide membranes" Journal of Membrane Science, 182, (**2001**), 245-256.
- [46] Berean K.; Zhen Ou J.; Nour M.; Latham K.; McSweeney C.; Paull D.; Halim A.; Kentish S.; Doherty, C. M.; Hill A. J.; Kalantar-zadeh, K.; "The effect of crosslinking temperature on the permeability of PDMS membranes: Evidence of extraordinary CO₂ and CH₄ gas permeation", Separation and Purification Technology, 122, (**2014**), 96-104.

- [47] Scholes, C. A.; Ribeiro, C. A.; Kentish, S. E.; Freeman, B. D.; “Thermal rearranged poly(benzoxazole-co-imide) membranes for CO₂ separation”, *Journal of Membrane Science*, 450, (2014) 72-80.
- [48] Park H. B.; Han S. H.; Jung C. H.; Lee Y. M.; Hill A. J.; “Thermally rearranged (TR) polymer membranes for CO₂ separation” *Journal of Membrane Science*, 359, (2010), 11-24.
- [49] Sanders, F. D.; Guo, G.; Smith, A. P.; Liu, Q.; Stevens, K. A.; McGrath J. E.; Paul, D. R.; Freeman, B. D.; “Influence of polyimide precursor synthesis route and ortho-position functional group on thermally rearranged (TR) polymer properties: Conversion and free volume”, *Polymer*, 55, (2014), 1636-1647.
- [50] Sridhar, S.; Veerapur, R. S.; Patil, M. B.; Gudasi, K. B.; Aminabhavi, T. M.; “Matrimid polyimide membranes for the separation of carbon dioxide from methane”, *Journal of Applied Polymer Science*, 106, (2007), 1585-1594.
- [51] Fuertes, A. B.; Nevskaja, D. M.; Centeno, C. A.; “Carbon composite membranes from Matrimid ® and Kapton ® polyimides for gas separation”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 33, (1999), 115-125.
- [52] Falbo, F.; Tasselli, F.; Brunetti, A.; Drioli, E.; Barbieri, G.; “Polyimide hollow fiber membranes for CO₂ separation from wet gas mixtures”, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 31, (2014), 1023-1034.
- [53] Khosravi, T.; Mosleh, S.; Bakhtiari, O.; Mohammadi, T.; “Mixed matrix membranes of Matrimid 5218 loaded with zeolite 4A for pervaporation separation of water-isopropanol mixtures”, *Chemical Engineering Research and Design*, 90, (2012), 2353-2363.
- [54] Rangel, R. E.; Maya, M. E.; Sánchez, F.; de Abajo, J.; “Gas separation properties of mixed-matrix membranes containing porous polyimides fillers”, *Journal of Membrane Science*, 447, (2013), 403-412.
- [55] Rohitkumar, H. V.; Santhana, G. K. P.; Hong Goh, S.; Tai-Shung, C.; “Synthesis and properties of designed low-k fluoro-copolyetherimides. Part 1”, *Advanced Functional Materials*, 5(11), (2001), 361-373.
- [56] Lin, H.; Pei, L.; Tai-Shung, C.; “PIM-1 as an organic filler to enhance the gas separation performance of Ultem polyetherimide”, *Journal of Membrane Science*, 453, (2014), 614-623.

- [57] Duan, C.; Kang, G.; Liu, D.; Wang, L.; Jiang, C.; Cao, Y.; Yuan, Q.; “Enhanced gas separation properties of metal organic frameworks / polyetherimide mixed matrix membranes”, *Journal of Applied Polymer Science*, 131, **(2014)**, 40719.
- [58] Dai, Y.; Johnson, J. R.; Karvan, O.; Sholl, D. S.; Koros, W. J.; “Ultem ®/ZIF-8 mixed matrix hollow fiber membranes for CO₂/N₂ separations”, *Journal of Membrane Science*, 401-402, **(2012)**, 76-82.
- [59] Yan, W.; Lanying, J.; Takeshi, M.; Tai Shung, C.; Suat Hong, G.; “Investigation of the fundamental differences between polyamide-imide (PAI) and polyetherimide (PEI) membranes for isopropanol dehydration via pervaporation”, *Journal of Membrane Science*, 318, **(2008)**, 217-226.
- [60] Jianzhong, X.; Songlin, L.; Pramoda, K. P.; Mei, L. C.; Tai-Shung, C.; “Structural determination of Extrem XH 1015 and its gas permeability comparison with polysulfone and ultem via molecular simulation”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49, **(2010)**, 12014-12021.
- [61] Liren, X.; Chen, Z.; Meha, R.; Wulin, Q.; Junqiang, L.; William, J. K.; “Formation of defect-free 6FDA-DAM asymmetric hollow fiber membranes for gas separations”, *Journal of Membrane Science*, 459, **(2014)**, 223-232.
- [62] Koolivand, H.; Sharif, A.; Razzaghi, K. M.; Karimi, M.; Koolivand, S. M.; Ali, S. M.; “Functionalized graphene oxide/polyimide nanocomposites as highly CO₂-selective membranes”, *Journal of Polymer Research*, 21, **(2014)**, 599.
- [63] Sigma/Aldrich. *Handbook of fine chemicals and laboratory equipment* (Missouri: Aldrich, **2000**).
- [64] Jeon-Hoon, K.; Soo-Bok, L.; Sang-Youl, K.; “Incorporation effects of fluorinated side groups into polyimide membranes on their physical and gas permeation properties”, *Journal of Applied Polymer Science*, 77, **(2000)**, 2756-2767.