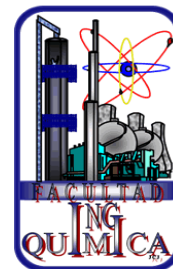




FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

COLEGIO DE INGENIERÍA QUÍMICA



**ESTUDIO CINÉTICO POR CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE
BARRIDO PARA REACCIÓN DE DESCARBOXILACIÓN EN
POLIIMIDAS A BASE DE ADAB**

Tesis profesional para obtener el título de:

INGENIERO QUÍMICO

Presenta: Luis Aarón González García

Asesor

Dra. Maribel López Badillo

Co-asesor

Dr. José Alberto Galicia Aguilar

Noviembre 2023

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Maribel López Badillo por brindarme la oportunidad de formar parte de su equipo de trabajo. Su invaluable ayuda y orientación han sido fundamentales en la realización de este proyecto, ampliando significativamente mis conocimientos en el campo de la ingeniería. Aprecio su dedicación al leer, corregir y ofrecer observaciones constructivas sobre mi trabajo. Más allá de lo profesional, agradezco sinceramente su apoyo personal, pues ha contribuido a mi crecimiento como individuo y profesional.

Expreso mi sincero agradecimiento al Dr. José Alberto Galicia Aguilar por sus valiosas contribuciones a la realización de este trabajo. Además, aprecio su crucial apoyo al facilitar el acceso al equipo necesario para llevar a cabo con éxito el trabajo experimental. Su apoyo ha sido fundamental para el logro de este proyecto.

Agradezco de manera especial al distinguido Comité Sinodal de Tesis conformado por el Dr. Miguel Ángel García Castro y el Dr. Jenaro Leocadio Valeria Casellis, por su dedicación, tiempo y experiencia compartida durante la evaluación de este trabajo académico. Las valiosas contribuciones y críticas constructivas han enriquecido significativamente la calidad de esta tesis. Su compromiso y profesionalismo han sido fundamentales para el éxito de este proceso académico.

A la Facultad de Ingeniería Química por recibirme y brindarme la mejor educación con excelentes profesores.

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP) por ser mi casa de estudios y formarme como profesionista.

DEDICATORIAS

Este trabajo está dedicado con gratitud a todos mis seres queridos que han sido mi compañía constante a lo largo de mi proyecto de vida. Agradezco profundamente su orientación, apoyo emocional y comprensión. En especial, quiero destacar a:

A mis padres, Adela García Andrade y Luis Antonio González Ovalle, por su incansable esfuerzo y dedicación. Con sacrificio, lucharon por proporcionarme todo lo necesario, inspirándome a convertirme en profesionista y una buena persona. Su comprensión y la lección constante de perseverar sin rendirme han sido fundamentales. Aprecio su apoyo emocional y su deseo constante de lo mejor para mí. Su cariño incondicional y, sobre todo, su amor, son tesoros invaluable. ¡Gracias por todo!

A mi hermana Aleida Yajaira González García, por ser un extraordinario ejemplo en mi vida. Su papel como consejera, su apoyo constante y su comprensión inquebrantable han sido pilares fundamentales. Valoraré siempre su confianza en mí.

A mi abuelito Gerónimo, quien siempre me ha brindado lecciones valiosas de vida. Su presencia constante en los momentos más especiales de la familia es testimonio de su generosidad.

A mi madre, Andrea, quien ha sacado lo mejor de mí al protegerme de cualquier mal, brindándome felicidad en cada momento de mi vida. Su amor incondicional es un regalo que atesoro profundamente.

A Renata, quien ha confiado incondicionalmente en mí en todo momento. Su apoyo psicológico y emocional ha sido fundamental, y su amor incondicional ha sido mi fuerza hasta el último instante. No podría haber logrado esto sin ella.

Doy gracias a Dios, mi guía espiritual en este prolongado camino. Gracias a Su presencia, superé los momentos difíciles y me levanté con éxito. A Jesús de la Misericordia, agradezco por escuchar mis peticiones y reconfortarme en cada instante. ¡En Ti confío y confiaré siempre!

Índice de contenido

Introducción	I
Planteamiento del problema	III
Justificación	IV
Objetivos	V
Hipótesis	V
Capítulo I. Marco teórico	1
1.1 Fundamento teórico	1
1.1.1 Poliimidas	2
1.2.1 Polimerización	3
1.3.1 Poliimidas aromáticas.....	8
1.4.1 Poliimidas para la separación de gases.....	9
1.5.1 Reticulación de poliimidas	11
1.6.1 Reacción de descarboxilación inducida térmicamente	13
1.7.1 Técnicas de identificación y de caracterización de polímeros	16
1.8.1 Calorimetría de barrido diferencial (DSC)	16
1.9.1 Estudio de reacciones por DSC	21
1.10.1 Curvas DSC.....	22
1.11.1 Aplicaciones.....	22
Capítulo II. Metodología experimental	31
3.1 Descripción de poliimidas.....	31
2.2 Metodología experimental	33
Capítulo III. Resultados y discusión	34
5.1 Estudio dinámico por calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	34
5.2 Tratamiento térmico para inducir la reticulación	36
5.3 Mecanismo de reticulación por descarboxilación	39
Conclusiones	43
Referencias	44

Índice de figuras

Figura 1. Esquema general para la síntesis de poliimida. [15].....	9
Figura 2. Rendimiento de una membrana por plastificación entre permeabilidad y selectividad. [19]	11
Figura 3. Proceso de reticulación química. [1].....	12
Figura 4. Muestra de calorímetro diferencial de barrido y soporte de referencia. [33].....	18
Figura 5. Esquema de un DSC. [33].....	19
Figura 6. Típico escaneo DSC. [33]	20
Figura 7. Membranas planas.....	33
Figura 8. Termograma primer calentamiento.	35
Figura 9. Imagen de las membranas prístinas reticuladas y después de ser sumergidas en THF.....	39
Figura 10. Esquema de reacción de descarboxilación.	40
Figura 11. Temperatura de transición vítrea por DSC.....	41

Índice de tablas

Tabla 1 Estructura propuesta y valores para la relación molar experimental.....	31
Tabla 2. Solubilidad de las PI en diferentes disolventes.	32
Tabla 3. Valores característicos establecidos en estudio por DSC.....	36
Tabla 4. Solubilidad para membranas con tratamiento térmico a diferentes tiempos.	38
Tabla 5. Tg para coPI-prístinas y coPI-24.....	41

Introducción

La modificación de poliimidas mediante procesos de reticulación representa un aspecto de gran relevancia en la ingeniería de materiales poliméricos. La reticulación, que implica la formación de enlaces covalentes entre cadenas poliméricas, contribuye significativamente a la mejora de propiedades clave como la estabilidad térmica, la resistencia mecánica y la durabilidad del material resultante. Este procedimiento posibilita ajustar las propiedades físicas y químicas de las poliimidas para satisfacer requisitos específicos, siendo particularmente crucial en aplicaciones como la creación de membranas utilizadas en la separación de gases. La capacidad de dirigir y controlar la reticulación ofrece la posibilidad de diseñar materiales personalizados, abriendo nuevas perspectivas en la ingeniería de polímeros y proporcionando soluciones más efectivas y versátiles en diversas áreas de aplicación.

Los polímeros vitreos, como las poliimidas empleadas en la fabricación de membranas para la separación del par CO_2/CH_4 característico del gas natural, experimentan un deterioro irreversible por plastificación. Esto se debe a que el CO_2 es altamente condensable y, bajo condiciones operativas severas, el gas queda atrapado en la estructura. La plastificación representa una forma de deterioro de la membrana que resulta en un aumento en la permeabilidad y la pérdida de la selectividad. Los resultados experimentales indican que la reticulación química podría ser un método para reducir los efectos de plastificación, al tiempo que aumenta la resistencia química y la vida útil de las membranas [1]. Con la reticulación de la estructura, las cadenas del polímero forman redes tridimensionales entrecruzadas, modificando las propiedades fisicoquímicas del material [2]. El grado de reticulación y la distribución de la red resultante pueden tener un impacto significativo en las propiedades físicas de las membranas. La modificación de las membranas mediante reticulación abarca diversas metodologías, como la inmersión en agentes reticulantes y la térmica, entre otras.

El grupo de investigación de Koros sintetizó poliimidas con grupos ácido carboxílico y las reticuló por reacción de descarboxilación inducida térmicamente. Esta reacción prescinde de un reticulante externo, y el enlace formado entre las cadenas poliméricas es altamente estable. La reacción tiene lugar en diversos puntos a lo largo de la columna

vertebral cuando un grupo carboxilo se une a otro. Las cadenas poliméricas se mantienen unidas por enlaces (C-C), lo que permitió que las membranas resistieran condiciones de hasta 30 atm y valores de permeación mejorados para CO₂/CH₄.

Koros y otros autores han investigado la descarboxilación de grupos ácidos carboxílicos para ADAB, revelando discrepancias significativas en las temperaturas empleadas en sus estudios. La falta de concordancia entre las diferentes investigaciones resalta la complejidad y la sensibilidad de este proceso, evidenciando la necesidad de una comprensión más detallada y estandarizada de las condiciones para la descarboxilación en el contexto específico del ADAB. Este desacuerdo en las temperaturas reportadas destaca la importancia de realizar investigaciones adicionales y establecer protocolos claros para avanzar en la comprensión de esta transformación química.

La calorimetría ha sido ampliamente empleada en la investigación de estructuras y transiciones térmicas en polímeros, así como para caracterizar los cambios inducidos por la temperatura en macromoléculas, incluyendo sus mecanismos asociados. Dada la versatilidad y simplicidad de esta técnica, estamos convencidos de que puede aportar una cantidad significativa de información valiosa en el contexto específico de la reacción de descarboxilación. La capacidad de la calorimetría para explorar los cambios energéticos asociados con esta transformación química específica promete proporcionar una comprensión más profunda de sus características termodinámicas y cinéticas, contribuyendo así a un análisis más completo de este proceso en particular.

Planteamiento del problema

El uso de las propiedades de transporte de gases de los materiales poliméricos se ha manifestado en tecnologías de separación basadas en membranas, las cuales han sido exitosamente implementadas en operaciones de la industria química, petroquímica y energética.

La reticulación de poliimidas es un procedimiento fundamental diseñado para reducir su deterioro y potenciar sus propiedades. Este proceso involucra la creación de enlaces cruzados entre las cadenas poliméricas, fortaleciendo de esta manera la estructura global del material. Este refuerzo estructural proporciona resistencia adicional a factores como la exposición a disolventes y condiciones de operación adversas, ayudando a prevenir el deterioro prematuro de las poliimidas. Además, la reticulación puede mejorar la estabilidad térmica y mecánica de las poliimidas, lo que las hace más resistentes y duraderas en diversas aplicaciones.

Esta modificación estructural se ha podido realizar a partir de reticulación térmica en formulaciones que contienen grupos de ácido carboxílico (-COOH), conocida como reacción de descarboxilación. Esta reacción permite la generación de enlaces muy estables, uniendo las cadenas poliméricas de forma tridimensional por medio de enlaces (C-C).

La reacción de descarboxilación inducida térmicamente ha sido reportada en la literatura, aunque, la temperatura en la cual se lleva a cabo cambia en cada una de las diferentes investigaciones. Por lo cual, en este trabajo de investigación, se llevará a cabo un estudio mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) a partir de una serie de mediciones dinámicas en cuatro poliimidas vítreas con diferentes cantidades de grupos polares (-COOH). Las diferentes velocidades de calentamiento utilizadas permitirán identificar la reacción entre grupos ácidos carboxílicos y, con ello, establecer valores termodinámicos característicos de la reacción. Finalmente, se espera que la información para la reacción permita establecer la temperatura característica de esta reacción y establecer de forma certera las condiciones de reticulación de poliimidas conteniendo grupos carboxílicos incluidos en la estructura, a partir del monómero 3,5-ácido diaminobenzoico (ADAB).

Justificación

Uno de los desafíos a vencer en poliimidas vítreas es su deterioro por plastificación como respuesta a las condiciones de operación es la plastificación, haciendo que la estructura pierda estabilidad y sus propiedades iniciales.

Las poliimidas vítreas con grupos polares de ácido carboxílico en su formulación pueden reticularse por medio de la reacción de descarboxilación inducida térmicamente. Las condiciones para realizar esta reacción no se encuentran consensuadas en la literatura, por lo que el estudio de esta reacción por calorimetría diferencial de barrido (DSC), a partir de una serie de mediciones dinámicas permitirán su caracterización. El estudio se realizará en cuatro poliimidas con diferentes cantidades de grupos (-COOH), lo que también permitirá establecer las condiciones para la reticulación de membranas a base de ADAB.

La reticulación exitosa de estas membranas promete mejorar significativamente su estabilidad térmica, un factor crítico en numerosas aplicaciones prácticas. En esencia, esta investigación no solo contribuirá a cerrar brechas en la comprensión de la descarboxilación térmica en poliimidas, sino que también tiene implicaciones directas en la mejora de pelicular para aplicaciones avanzadas, respaldando así la relevancia y la necesidad de llevar a cabo este trabajo.

Objetivos

Objetivo general

Establecer información termodinámica para la reacción de descarboxilación inducida térmicamente a través de un estudio por calorimetría diferencial de barrido (DSC) a partir de una serie de mediciones dinámicas en cuatro poliimidas vítreas con diferentes cantidades de grupos polares (-COOH).

Objetivos específicos

1. Descripción de los materiales de prueba.
2. Realizar análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido para las PI a diferentes velocidades de calentamiento.
3. Interpretación de termogramas.
4. Establecer y aplicar las condiciones para la reticulación de membranas y su verificación.

Hipótesis

Mediante un estudio sistemático por calorimetría diferencial de barrido es posible determinar la temperatura de reticulación térmica de poliimidas que contienen grupos ácido carboxílico (-COOH).

CAPÍTULO I

MARCO TEORICO

Capítulo I. Marco teórico

1.1 Fundamento teórico

El desarrollo de materiales poliméricos constituye una rama esencial en la ingeniería de materiales, impulsando la innovación en diversas industrias. La síntesis y diseño de polímeros permiten la creación de materiales con propiedades a medida, adaptadas para satisfacer demandas específicas. En particular, los avances en polímeros han llevado a la producción de compuestos con características excepcionales, como resistencia térmica, mecánica y química sobresalientes. Estos materiales se aplican extensamente en campos como la fabricación de dispositivos electrónicos, la industria automotriz, la aeroespacial y la medicina. Además, el desarrollo de polímeros avanzados ha allanado el camino para soluciones sostenibles, incluyendo polímeros biodegradables y polímeros derivados de fuentes renovables. En la vanguardia de la ingeniería de materiales, la continua investigación y desarrollo de polímeros promete seguir transformando industrias, ofreciendo soluciones innovadoras y sostenibles para los desafíos del futuro.

Un tipo de polímeros de alto rendimiento son las poliimidas conocidas por sus propiedades excepcionales en términos de resistencia térmica, mecánica y química. Estos polímeros son el resultado de la policondensación de monómeros que contienen grupos imida en su estructura. La presencia de estos grupos confiere a las poliimidas una estructura rígida y tridimensional, lo que contribuye a su estabilidad y durabilidad.

Una de las características más destacadas de las poliimidas es su capacidad para retener sus propiedades incluso a altas temperaturas, lo que las hace ideales para aplicaciones en entornos de alta temperatura, como en la fabricación de dispositivos electrónicos y componentes aeroespaciales. Además, exhiben una excelente resistencia química, lo que les permite mantener su integridad estructural frente a productos químicos agresivos y disolventes.

Las poliimidas también se utilizan en la fabricación de membranas para la separación de gases y líquidos debido a su capacidad para formar películas delgadas con propiedades de permeabilidad selectiva. Esta aplicación es fundamental en procesos como la purificación de gases y la desalinización del agua.

1.1.1 Poliimididas

Para entender la naturaleza y función de las poliimididas, es importante destacar que, a pesar de la diversidad de polímeros y la constante introducción de nuevas estructuras, solo unos pocos exhiben un equilibrio adecuado de propiedades que los posiciona como candidatos en el ámbito de la separación de gases.

No todos los polímeros pueden dirigirse a esta tarea especial, ya que, al considerar las condiciones de innovación y la competitividad requerida, solo aquellos que cumplen con los siguientes requisitos mínimos pueden ser considerados para este propósito específico:

- Buenas propiedades mecánicas.
- Temperatura de transición vítrea al menos 100° C superior a la temperatura ambiente.
- Baja o nula cristalinidad.
- Capacidad para ser procesados en películas y membranas.
- Buena resistencia química.
- Baja o nula cristalinidad.

En consonancia con estas características y requisitos, a excepción de contadas situaciones, solo algunos polímeros de condensación aromáticos logran cumplir con estas condiciones necesarias, para realizar la separación de gases de la que se ha hablado. De modo experimental, se ha encontrado que las poliimididas se destacan como unos de los materiales más sobresalientes para la fabricación de membranas destinadas a la separación de gases, otorgándoles una significativa relevancia comercial en este ámbito.

Esto se debe a diversas características distintivas, entre las cuales se incluye una combinación adecuada de precio y disponibilidad de monómeros, facilidad en su síntesis y un equilibrio óptimo de propiedades. Esta situación ha generado un interés particular en la química de las poliimididas en las últimas tres décadas.[3] [4] [5] [6] [7] [8]

Pero, aún más, las poliimididas se encuentran entre los polímeros de alto rendimiento, lo cual se debe a que, además de su resistencia térmica, presentan propiedades mecánicas excepcionales, resistencia a productos químicos agresivos y a la radiación, así como cualidades aislantes destacadas. Debido a estas características, las poliimididas son

comúnmente utilizadas en la actualidad como materiales de membranas para la separación de gases. [9]

Podemos definir el concepto de poliimida como una resina termoplástica aromática que puede presentarse en una forma lineal o heterocíclica, conocida por su excepcional resistencia a altas temperaturas y a diversos agentes químicos. Esta resina demuestra una resistencia tan destacada a condiciones extremas, como altas temperaturas y corrosión química, que cumple con los requisitos necesarios para aplicaciones de separación de gases, como se mencionó anteriormente. Estas propiedades prácticas han llevado a menudo a que estos materiales sustituyan al vidrio y a los metales, incluyendo el acero, en numerosas aplicaciones industriales.

Además de ser resistentes a altas temperaturas y a la corrosión química, las poliimididas son consideradas polímeros de alto rendimiento, destacándose por su resistencia mecánica, química y térmica. Estas características hacen que las poliimididas sean ideales para situaciones críticas, combinando resistencia al calor, propiedades auto lubricantes y estabilidad dimensional. Su robustez es tan notable que a menudo sustituyen al vidrio y a los metales, incluyendo el acero, en diversas aplicaciones industriales.

Adicionalmente, las poliimididas son intrínsecamente resistentes a la combustión y, por lo general, no requieren la adición de retardantes de llama. Esto significa que, en su uso individual y sin ninguna mezcla adicional, las poliimididas son inherentemente capaces de resistir la combustión. Según la composición de su cadena principal, las poliimididas pueden clasificarse en tres tipos: alifáticas, semi-aromáticas y aromáticas.

Dentro de las poliimididas aromáticas heterocíclicas, las más comúnmente utilizadas se dividen en dos categorías: termoplásticas o pseudotermoplásticas y termoestables. [10]

1.2.1 Polimerización

Vamos ahora a analizar el proceso y modo como se realiza la polimerización, para lo cual comenzamos diciendo, dejando bien claro que los polímeros están constituidos por una serie de subunidades unidas covalentemente, conocidas como monómeros. Entre los polímeros, existen algunos menos visibles, pero igualmente cruciales que los polímeros de

consumo común. Estos destacan por su asombrosa estabilidad tanto química como térmica, así como por su fascinante ligereza. Estos mismos se utilizan en diversas industrias, incluyendo la aeronáutica, la automotriz y la microelectrónica, gracias a sus propiedades antes mencionadas.

En cuanto a su producción, la mayoría de los polímeros de alto rendimiento se generan mediante reacciones de policondensación, es decir, polimerización por etapas que conlleva la liberación de un subproducto de bajo peso molecular por cada adición de un monómero. En el caso de policondensaciones que involucran la reacción de dos monómeros diferentes, la estequiometría desempeña un papel crucial para lograr pesos moleculares promedio lo suficientemente elevados y conferir las propiedades deseadas.

No obstante, la producción de polímeros de alto rendimiento a menudo requiere elevadas temperaturas, el uso de solventes contaminantes, así como catalizadores peligrosos y largos tiempos de reacción. Estos procesos suelen ser costosos y perjudiciales para el medio ambiente y el entorno de fabricación. [11]

Las poliimidas son polímeros que incorporan el grupo “imida” en su estructura. En una molécula, este grupo presenta una estructura de imida. A través del proceso de polimerización, estas subunidades se unen para formar la poliimida. Estos polímeros suelen adoptar dos formas principales: una forma lineal, donde los átomos del grupo imida forman parte de la cadena lineal, y una segunda forma que constituye una estructura heterocíclica, donde el grupo imida es parte de una unidad cíclica en la cadena polimérica.

En cuanto a los métodos de producción, existen varios para la preparación de poliimidas. Uno de ellos es la reacción de condensación entre un dianhídrido y una diamina, también se puede realizar la condensación entre un dianhídrido y un diisocianato.

Las reacciones de polimerización son ampliamente investigadas. Este continuo proceso de investigación ha llevado al desarrollo de materiales de ingeniería de alto valor y rendimiento, presentes en diversos aspectos de nuestra vida cotidiana, desde el entorno doméstico hasta nuestros vehículos e incluso en aplicaciones biomédicas. Sin embargo, su amplio uso no implica una obtención sencilla. En el caso de los polímeros, tan fundamentales en nuestra vida diaria, es esencial contar con un profundo conocimiento de las reacciones de

polimerización y controlar todas las variables de reacción para producir materiales que cumplan con los requisitos y especificaciones finales.

Los polímeros, en términos sencillos, son macromoléculas formadas por subunidades monoméricas repetitivas que se unen para crear cadenas. Estas macromoléculas no son exclusivas de la creación humana, ya que se encuentran naturalmente en la naturaleza, constituyendo elementos fundamentales en organismos vivos, como los polipéptidos y polisacáridos. Por otro lado, los polímeros sintéticos, como el nailon y el poliuretano, han revolucionado la fabricación y uso de productos comerciales. Estos polímeros sintéticos se forman generalmente mediante la adición de segmentos de monómeros a través de procesos de radicales libres o mediante reacciones de condensación que generan el polímero junto con subproductos como agua u otras moléculas pequeñas.

Existen dos tipos principales de reacciones de polimerización: las de adición y las de condensación. En las reacciones de adición, también conocidas como polimerizaciones de crecimiento en cadena, los monómeros intactos se unen para formar cadenas lineales o ramificadas. Estas reacciones pueden ocurrir a través de diversos mecanismos, como polimerizaciones radicales libres, aniónicas, catiónicas, entre otras. Por otro lado, las reacciones de condensación, tanto el polímero como una molécula de subproducto, como agua o HCl, se forman a medida que los monómeros se unen. Si los monómeros poseen dos o más grupos funcionales reactivos, se generarán polímeros más ramificados.

La diferencia fundamental entre ambos tipos de polimerización radica en su cinética y energía. Las reacciones de adición requieren iniciadores, como luz UV o condiciones de temperatura y presión elevadas, y tienden a ser rápidas y energéticas, formando cadenas de alto peso molecular. Por otro lado, en las reacciones de condensación, el crecimiento del polímero ocurre de manera más lenta, pero eventualmente se forman cadenas de polímeros más largas.

En ambos tipos de reacciones, el control meticuloso de la polimerización permite adaptar las propiedades físicas y químicas a las especificaciones del producto. En conclusión, la espectroscopia FTIR in situ, los analizadores de tamaño de partículas y las condiciones de reacción cuidadosamente controladas en reactores químicos son herramientas valiosas para el desarrollo y control de reacciones de polimerización.

En el ámbito de las reacciones de polimerización, se utilizan diversas técnicas con el objetivo común de lograr propiedades estructurales y físicas específicas para el polímero.

Se trata de buscar por diversos medios que los polímeros alcancen las propiedades que se requieren para su manejo, se trate de esas propiedades desde el punto de vista estructural o desde el punto de vista físico.

Dentro de las técnicas para las reacciones de adición, se identifican diversos tipos que se describen a continuación: Polimerización en masa: Este primer enfoque se implementa cuando los monómeros en estado líquido, en su forma pura, reaccionan para originar polímeros. Polimerización en solución: en esta segunda modalidad el monómero y el iniciador se disuelven en el solvente apropiado, dando lugar a la formación del polímero en solución, esto es, se mezclan los dos componentes con un disolvente cuyas propiedades ayuden en la mezcla hasta adquirir el nuevo polímero en solución. Una vez obtenida la solución, el polímero puede recuperarse mediante evaporación o mantenerse en solución para su aplicación en revestimientos y adhesivos. Un ejemplo ilustrativo de esta categoría de polímeros es el ácido poliacrílico, que se produce de manera convencional, al igual que muchos otros, a través del proceso de polimerización en solución.

La polimerización en suspensión, como tercer método, implica la dispersión de monómeros no solubles en una solución acuosa. Después de iniciar la reacción, se forman pequeñas esferas de polímero en solución.

En cuanto a la polimerización en emulsión, en este cuarto enfoque, los monómeros no solubles en agua se dispersan en forma de emulsión en presencia de un tensoactivo. Esto da lugar a la formación de micropartículas poliméricas con un peso molecular individual elevado, conocidas como látex.

Ahora bien, ya vistas las técnicas de polimerización, conviene ahora introducirnos en las técnicas utilizadas en las reacciones de condensación abarcan diversas modalidades, entre las cuales se destacan las siguientes: Polimerización por fusión: En este método, todos los reactivos puros se mezclan y la temperatura de reacción se eleva por encima del punto de fusión del polímero resultante. Condensación en solución: En esta segunda técnica, se combinan todos los reactivos, incluyendo monómeros y catalizadores, en un disolvente que

no participa en la reacción. Condensación interfacial: Esta técnica implica que la reacción de polimerización tiene un lugar en la interfaz de dos fases inmiscibles.

En el contexto de las reacciones de polimerización, surge la pregunta crucial: ¿qué aspectos deben medirse? En respuesta, afirmamos que, ya sea que la polimerización se lleve a cabo mediante la adición en una reacción en cadena o a través de la condensación en una reacción escalonada, comprender completamente los procesos químicos es fundamental para avanzar en la investigación o introducir rápidamente nuevos polímeros al mercado. Esta comprensión abarca factores esenciales como:

Conversión de reacción: Evaluar en qué medida se ha completado la reacción.

Índices de conversión de monómeros y velocidades de reacción: Medir la eficiencia de la transformación de monómeros en polímeros y las velocidades a las que ocurren estas conversiones.

Relación e influencia de los parámetros de reacción en el peso molecular y distribución: Entender los factores de la reacción afectan las características fundamentales del polímero, como su peso molecular y distribución.

Conocimiento profundo del mecanismo de reacción en las fases de iniciación, propagación y terminación: Comprender las etapas clave del proceso de polimerización.

Estructura general del polímero para las necesidades de la aplicación objetivo: Adaptar la estructura del polímero para satisfacer los requisitos específicos de la aplicación final.

En polimerizaciones más complejas, como copolímeros o multipolímeros, medir las velocidades de reacción individuales de los distintos monómeros permite a los investigadores ajustar y garantizar las propiedades físicas del producto final. Este conocimiento detallado de los parámetros de reacción de los polímeros críticos facilita un control preciso de las polimerizaciones en varios pasos, proporciona mediciones en tiempo real de los monómeros residuales y, en última instancia, mejora las propiedades de los polímeros destinados a su uso final.

Comprensión de las reacciones de polimerización

Al explorar las complejidades de las reacciones de polimerización, se descubre que las reacciones bien reguladas generan moléculas con características precisas en cuanto a composición, peso molecular, distribución del peso molecular, así como propiedades estructurales y físicas. En este proceso, la comprensión profunda de estos elementos asegura que el polímero sintetizado sea adecuado para su uso previsto. Para lograrlo es esencial entender y controlar con precisión los numerosos parámetros químicos y reacción asociados con el proceso sintético, lo cual le hace particularmente valiosa frente a otras técnicas. [12]

1.3.1 Poliimidas aromáticas

Luego de haber conocido la esencia de las poliimidas y las técnicas de polimerización, avanzamos en la exposición de contenidos y nos dirigimos ahora a identificar lo que son las poliimidas aromáticas, para distinguirlas de las demás de su grupo.

Comenzamos diciendo que existen dos tipos de poliimidas, cada una con sus propias características químicas, con lo que recordamos, de alguna forma, la enumeración realizada la final del punto 1.1.1., a saber:

Existen dos tipos principales de poliimidas: las de condensación y las de adición. Las poliimidas de condensación se obtienen a través de reacciones de policondensación, generalmente entre un dianhídrido y una diamina, dando lugar a la formación de ciclos imida durante la condensación. Por otro lado, las poliimidas de adición generan típicamente mediante la polimerización de dobles enlaces a partir de moléculas que ya poseen grupos imida preformados.

Las poliimidas de condensación, en especial las poliimidas aromáticas, han sido extensamente estudiadas en las últimas cuatro décadas. [13] [4]

Estas poliimidas aromáticas son polímeros que incorporan el grupo imida como resultado de la reacción de policondensación entre un dianhídrido y una diamina.

Estas poliimidas, y en particular las aromáticas, destacan por sus excepcionales cualidades que las hacen únicas en términos de estabilidad termo-oxidativa elevada, propiedades eléctricas singulares, excelentes propiedades mecánicas, resistencia a

disolventes y buenas capacidades de transporte de gases. Estas características las ha posicionado como polímeros de alto rendimiento. [14]

Su versatilidad se refleja en su aplicación en diversos campos tecnológicos, como películas aislantes, autopartes moldeadas, adhesivos estructurales, espumas aislantes, fibras de alto modulo, compuestos con alta resistencia a la temperatura, y como membranas poliméricas para la separación de gases. [15]

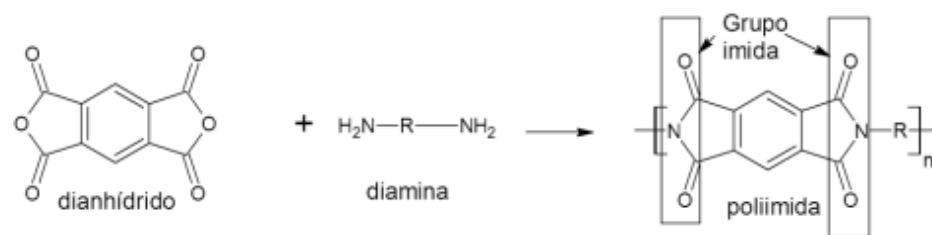


Figura 1. Esquema general para la síntesis de la poliimida. [15]

1.4.1 Poliimidias para la separación de gases

Establecido el valor de las poliimidias aromáticas y su gran valor en la industria, nos dirigimos ahora a revisar una de sus cualidades particularmente importantes: su capacidad para separar los gases.

Las poliimidias aromáticas, tienen varias cualidades destacadas en la industria; una ventaja significativa en comparación con otros polímeros radica en la relativa facilidad con la que se pueden preparar diversas series con diferentes sistemáticas en la estructura química. Esto se debe a la amplia variedad de dianhídridos y diaminas disponibles en el mercado, lo que diamina su aplicación. Gracias a esta cualidad valiosa y a sus otras propiedades mencionadas anteriormente, se han llevado a cabo numerosas investigaciones centradas en estudiar las relaciones entre la estructura química y las propiedades de separación de gases de diversas familias de poliimidias aromáticas.

El inicio de estas investigaciones se remota a la patente de Hoehn de Dupont en 1972, donde se establecieron criterios para la elección de estructuras químicas de poliimidias. Algunos de estos criterios incluían que la unidad repetitiva de la cadena principal del polímero debía tener al menos subunidad rígida divalente, y los dos enlaces sencillos

principales de la cadena principal no debían ser lineales. Desde entonces, a partir de mediados de los años ochenta, se han llevado a cabo numerosos estudios que investigan la relación entre la estructura química de un material y su desempeño como membranas de separación de gases. [17] [18]

Entre lo más destacado que se ha investigado, en esos trabajos los estudios comparativos de poliimidas de estructura similar han revelado como los cambios en la estructura química afectan a las propiedades de permeación. Se ha identificado que la densidad de empaquetamiento y la movilidad local de las cadenas de polímero son factores fundamentales que controlan la permeabilidad y la permselectividad en las poliimidas que carecen de grupos específicos con capacidad de interacción significativa con las moléculas de gas.

Se ha demostrado que la densidad de empaquetamiento esta vinculada a la rigidez de la cadena, la fuerza de las interacciones entre las cadenas del polímero y la presencia de grupos voluminosos en la cadena polimérica. Además, la interacción a través de complejos de transferencia de carga, una interacción electrónica entre las unidades de dianhídrido aromático y las unidades de diamina, también desempeña un papel importante en la densidad de empaquetamiento. Cabe destacar que, aunque pocas poliimidas superan el límite de Roberson de 1991, estas siguen siendo materiales ampliamente utilizados a nivel industrial debido a su equilibrio favorable de propiedades, como se menciona anteriormente.

Avanzando en esta descripción, afirmamos que, además, se ha reportado que las poliimidas vítreas tienen gran capacidad de selectividad, pues ofrecen excelentes propiedades de separación del par CO_2/CH_4 , por lo que podrían ser las más valiosas en la industria de la separación de gases, sin embargo, debemos hacer notar que el rendimiento de una membrana se presenta como una compensación entre permeabilidad y selectividad. Esto se entiende, pues lo que suele ocurrir es que sí la membrana es altamente permeable tiende a presentar una baja selectividad como se muestra en la Figura 2.

Adicionalmente, existe otro desafío relacionado con el declive en el rendimiento de la membrana ocasionado por plastificación y es que la plastificación a menudo ocurre a concentraciones altas de CO_2 . Esta reacción ocasiona que, tras la plastificación, los segmentos de polímero se mueven libremente y el volumen libre aumenta, modificando la

selectividad y la permeabilidad de las membranas. Por lo general, la permeabilidad aumenta y la selectividad disminuye a medida que aumenta la presión de alimentación del gas. Ante esta realidad que se impone irrecusablemente, una forma de contrarrestar el deterioro por plastificación es hacerlo por reticulación.

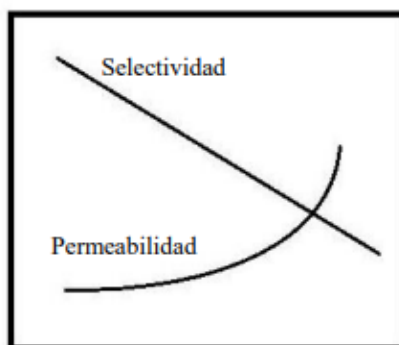


Figura 2. Rendimiento de una membrana por plastificación entre permeabilidad y selectividad. [19]

De este modo y ya entendido lo anterior, a pesar de estas características atractivas, el desempeño de la membrana polimérica es limitado y cuestionado por la llamada “plastificación por transporte” o “plastificación” para abreviar. Para la plastificación de transporte mencionado aquí, sólo se ven afectadas por pequeños grados de hinchazón algunas regiones muy localizadas alrededor de un penetrante dado. Cuando el polímero de las membranas está expuestas a alta presión, la presencia de los gases condensables, como el CO_2 y el H_2S , conducen el hinchamiento excesivo de las cadenas poliméricas y aumenta la movilidad segmentaria. La hinchazón da como resultado una pérdida de selección de tamaño y forma, causando reducción significativa de las propiedades de separación.

1.5.1 Reticulación de poliimidas

Luego de haber conocido los alcances de las poliimidas en la separación de gases y sus límites en cuanto a su uso que conlleva la plastificación, nos introducimos ahora en la búsqueda de una solución a la selección de gases sin plastificación.

De entrada, nos encontramos con la reticulación química se emplea como un método para mitigar los efectos de plastificación, al mismo tiempo que se logra aumentar la resistencia química y prolongar la vida útil de las membranas. [1]

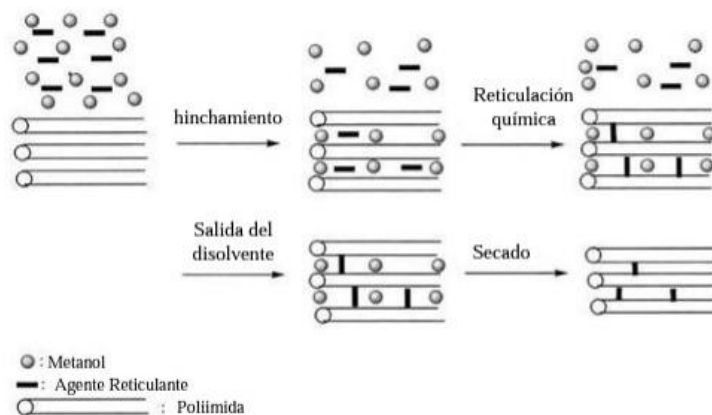


Figura 3. Proceso de reticulación química. [1]

La reticulación de la estructura implica la formación de redes tridimensionales entrecruzadas entre las cadenas del polímero, lo que conlleva cambios en las propiedades fisicoquímicas del material. La reversibilidad de la reticulación depende de la naturaleza de los enlaces establecidos entre el agente reticulante y las cadenas del polímero, esto es, dependerá de los tipos de enlaces de que se hagan uso, para ser reversibles o no. [2]

Ahora bien, tengamos en cuenta desde ahora que la reticulación física o reversible implica la formación de enlaces no covalentes o interacciones secundarias, como enlaces iónicos o puentes de hidrogeno, entre las cadenas de polímeros para mantenerlas unidas. Es importante destacar que, en la reticulación física, la aplicación de las fuerzas externas, como temperatura, puede romper los puntos de reticulación. Por otro lado, la reticulación química, que no es reversible, se realiza mediante enlaces covalentes que unen químicamente las cadenas del polímero, formando una sola molécula. La reticulación química puede lograrse mediante diversos métodos, como la exposición del polímero a agentes externos como calor, esfuerzos mecánicos, radiación (gamma, luz UV), agentes químicos activos o métodos acoplados. [20] , todo lo cual es de un gran valor ya en sí misma y para su uso.

Sin embargo, aunque se ha reportado que elevada densidad de reticulación favorece la alta selectividad, se ha visto también que desfavorece la permeabilidad. Ahora bien, en

comparación con las membranas no reticuladas, las reticuladas mostraron un efecto significativo incluso con una baja densidad de reticulación.

Un hecho ya constatado de estas reticulaciones nos dice que el recocido térmico a 350 °C conduce a reticulación inducida por descarboxilación, que puede estabilizar las membranas contra la hinchazón y la plastificación en alimentación agresiva corrientes a este nivel de temperatura se alcanza una buena estabilización, por lo que estas membranas muestran un excelente equilibrio de selectividad, permeabilidad, propiedades mecánicas y anti-plastificación. Se trata de llevar a las membranas a una estabilidad inducida ocasionado por el recocido térmico a 350 °C, de tal modo que no se hinchen ni se plastifiquen para alcanzar la separación de gases que estamos buscando.

1.6.1 Reacción de descarboxilación inducida térmicamente

Ya conocido el modo como se puede llevar a las membranas a la estabilidad, nos dirigimos ahora al estudio de los resultados que se obtienen en la reacción de descarboxilación inducida térmicamente, para seguir avanzando en la investigación que estamos realizando.

Para comenzar hacemos mención del estudio que se ha realizado más recientemente, en el año 2007, en donde demostraron que algunos polímeros obtenidos por procesos térmicos en estado sólido a partir de poliimidas que contenían grupos hidroxilo mostraron propiedades de separación que superaban los límites logrados por los polímeros convencionales, siendo comparables e incluso superiores; su nivel de capacidad de separación era muy superior a lo que estos últimos habían proporcionado.

Sobre su modo de obtención, encontramos el peculiar volumen libre presente en la microestructura de estos polímeros se origina a través de la descarboxilación térmicamente inducida de sus precursores poliméricos. En el caso de las poliimidas aromáticas derivadas de diaminas que contienen grupos hidroxilo o tiol en posición orto con respecto al grupo amina, se observa que, a temperaturas entre 350 y 450°C, experimentan una reestructuración y como resultado, se producen cambios conformacionales significativos en la raíz polimérica. Estos cambios son beneficiosos para el producto final, ya que generan estructuras muy rígidas con excelentes propiedades en la separación de ciertas parejas de gases. Además, estas estructuras adquieren buenas propiedades mecánicas, superiores a las observadas en los

materiales. Es importante destacar que estas especies experimentan estos procesos de conversión en estado sólido sin experimentar una graduación significativa del material, lo que significa que el material no se ve considerablemente afectado por este proceso de conversión. [21]

En este contexto y según se ha observado, el enfoque principal del trabajo de investigación recopilado en la presente memoria se centra en la metodología en la que se obtiene una membrana de separación a partir de un polímero fácilmente procesable en forma de película. Posteriormente, mediante un tratamiento térmico a temperaturas elevadas, se logra transformar el material en una estructura entrecruzada con propiedades de separación excelentes. Para llevar a cabo este proceso, se ha realizado un estudio y análisis exhaustivo de polímeros que experimentan conversiones hacia estructuras altamente estables y rígidas mediante tratamientos térmicos en estado sólido.[22] [23].

Continuando con este estudio afirmamos que la presencia de formación de anhídrido en ácido carboxílico, sitio como uno de los primeros pasos de la degradación térmica. [24] Estas formaciones ocurren a medida que aumenta la movilidad de la cadena a temperaturas más altas permiten la alineación del sitio ácido y la subsiguiente formación de anhídrido con pérdida de agua. La formación de anhídrido intermolecular lineal era responsable de la reticulación del polímero y la insolubilidad resultante en solventes típicos; muchos otros estudios han demostrado que la formación de anhídridos intermoleculares puede ocurrir en estos polímeros. [24] [25] [26] Pero eso no es todo, sino que, además, se ha demostrado que, al calentarse más, estos anhídridos liberan CO_2 y forman un enlace cruzado de cetona. [27] [26]

Respecto al sitio del ácido carboxílico, luego de esta liberación dada en los anhídridos podemos decir que la presencia del sitio del ácido carboxílico en el resto DABA presta la posibilidad de estas mismas formaciones de anhídrido para crear enlaces cruzados intramoleculares o intermoleculares.

También se han realizado estudios de descarboxilación de ácidos carboxílicos aromáticos para comprender cómo se produce el proceso y si puede dar lugar a reticulación durante el tratamiento térmico de carbones de bajo rango. [28] [29] [30]

Entre estos estudios realizados, en uno de ellos se utilizó un entorno neutro, ahí concluyeron que la reticulación de un ácido modelo se produce mediante la formación de anhídrido y la posterior descomposición para formar radicales arilos que se retícula con el disolvente naftaleno. De hecho, en este mismo estudio se vio que, la termólisis del modelo anhídrido en naftalina produjo un 57% de productos reticulados con una tasa de descomposición del 88% h⁻¹ a 400°C. [30] Curiosamente, y esto has que destacarlo, no se creó ningún producto reticulado a partir de dos ácidos modelo que formaran un enlace en los sitios radicales abiertos, sobre la base de los productos de reacción y los subproductos gaseosos. De este modo, se llegó a la conclusión que la descomposición del anhídrido era muy probablemente inducida por un radical y no resultado de la homólisis del C(=O)-O.

Como se ha mostrado anteriormente y lo hemos podido constatar, la cantidad de pérdida de masa en el DAM: DABA (2:1) polímero de ácido libre a 350°C es ligeramente inferior a la cantidad teórica de eliminación completa de la formación de anhídrido a través de dos especies de DABA. Con la vía conocida para la reticulación que se ha demostrado que se produce en el ácido modelo descrito anteriormente, es razonable concluir que el tratamiento a alta temperatura del polímero ácido libre 6FDA-DAM: DABA (2:1) produce un polímero reticulado en el que el sitio ácido del grupo DABA está arilado a otra porción de la columna vertebral del polímero. Lo más probable es que esta reticulación se produzca en varios lugares diferentes a lo largo de la columna vertebral. Si la vía propuesta de descomposición inducida del anhídrido es cierta, entonces se debe abstraer un hidrógeno de la espina dorsal.

Los hidrógenos en los grupos metilo del DAM tienen energía y la disociación de enlace más baja, por lo tanto, es más probable que se abstraigan, lo que entonces crea un radical metilo y un posible sitio de entrecruzamiento. Por el contrario, aunque no observaron ningún ácido modelo entrecruzado, puede ser posible que dos grupos radicales DABA formen el enlace y el bifenilo correspondiente. Existe, sin embargo, otra posibilidad como posible punto de entrecruzamiento.

Por otro lado, al enfriarse rápidamente por encima del Tg, el polímero de ácido libre 6FDA-DAM: DABA (2:1) exhibe respuestas inusuales para un polímero simplemente recocido por encima de Tg. El polímero se vuelve insoluble en disolventes fuertes y presenta

una excelente resistencia a la plastificación en CO₂, lo que indica que se ha producido algún tipo de reticulación. Ante este fenómeno, los complejos de transferencia de carga, la reticulación de oligómeros, la reticulación de anhídridos y la descomposición de la masa se descartan como posibles causas de estas respuestas observadas.

Las mediciones TG AIR y C NMR confirman que el ácido libre en el polímero sufre descarboxilación justo antes de alcanzar el T_g. Los arilos radicales subsiguientes se entrecruzan entonces con unos pocos sitios propuestos a lo largo de la espina dorsal del polímero. Los enlaces cruzados alifáticos y arílicos resultantes proporcionan un material polimérico mucho más robusto para separaciones por membrana, que es el resultado que tanto estaban buscando en los estudios realizados. [31]

1.7.1 Técnicas de identificación y de caracterización de polímeros

A continuación, nos proponemos dar a conocer las técnicas de identificación de polímeros, así como su caracterización, lo cual será un gran avance en el desarrollo de esta investigación. Comenzamos diciendo que hoy en día, se dispone de una amplia gama de técnicas para la identificación y caracterización de polímeros. Estas técnicas continúan mejorando constantemente, haciendo que la identificación sea más eficiente y confiable mediante la implementación de bases de datos, gráficos, tablas, y otros recursos. Este avance se ha logrado gracias a la mejora de la electrónica en los dispositivos y la incorporación de nuevas tecnologías, como computadoras, así como el desarrollo en el tratamiento de datos, entre otros factores. En la actualidad, existen técnicas como ¹H-RMN, IR, DSC, TGA, DTA, microscopía RAMAN, entre otras, que han experimentado una evolución significativa desde sus inicios. [32]

1.8.1 Calorimetría de barrido diferencial (DSC)

Vistos los avances en las técnicas de identificación y caracterización de polímeros, dirigimos ahora nuestra atención a una de ellas, esto es a la técnica de Calorimetría de barrido diferencial, otro elemento central de nuestro trabajo.

La calorimetría de barrido diferencial forma parte de los métodos de análisis térmico y se utiliza para determinar los cambios de energía en una sustancia. Estos métodos se basan en medidas de temperatura y en los flujos de calor espontáneos y compensadores de dichas sustancias.

En la termometría, se incluye principalmente el análisis térmico diferencial, que compara las transiciones de temperatura en una sustancia con la temperatura de la muestra de referencia. Por otro lado, está la calorimetría Kalvé, que se basa en la medida espontánea de los flujos de calor. Mientras que el análisis térmico diferencial utiliza la comparación entre la sustancia y una pequeña muestra de referencia, la calorimetría Kalvé mide los flujos de calor de manera espontánea.

La calorimetría diferencial de barrido es un método puramente calorimétrico que se base en el calentamiento (o enfriamiento) de la muestra y de una referencia a una velocidad preseleccionada para mantener sus temperaturas iguales. En este método, se mide el flujo de calor compensante que mantiene la temperatura de la muestra y de la celda de referencia iguales, dentro de los límites de un programa predeterminado. Las curvas experimentales del DSC muestran el flujo de calor (mJ/s) o el calor específico C_p (J (g.K)) en función de la temperatura, bajo condiciones isométricas en relación con el tiempo. Las medidas de temperatura se utilizan para regular el flujo de calor compensante, que es directamente proporcional al cambio de energía interna (entalpía) de la muestra. [32]

Pero no sólo logra eso, sino que la calorimetría diferencial de barrido (DSC) monitorea también los efectos del calor lo cual está asociado con las transiciones de fase o las reacciones químicas en función de la temperatura. La referencia generalmente es un material inerte, como la alúmina o simplemente una bandeja de aluminio vacía. Este método permite obtener información valiosa sobre los cambios de entalpía de la muestra a medida que experimenta transiciones térmicas o reacciones químicas durante el calentamiento o enfriamiento controlado.

En la técnica de calorimetría diferencial de calor, se observa que tanto la temperatura de la muestra como la de la referencia aumentan a un ritmo constante. Dado que el DSC se realiza a presión constante, el flujo de calor registrado es equivalente a los cambios de entalpía que ocurren en la muestra durante las transiciones térmicas o reacciones químicas.

$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_p = \frac{dH}{dt} \quad \text{Ecuación 1}$$

Aquí dH/dt es el flujo de calor medido en mcal seg^{-1} . La diferencia de flujo de calor entre la muestra y la referencia es:

$$\Delta \frac{dH}{dt} = \left(\frac{dH}{dt}\right)_{\text{muestra}} - \left(\frac{dH}{dt}\right)_{\text{referencia}} \quad \text{Ecuación 2}$$

Y puede ser positiva o negativa. Con todo esto, en un proceso endotérmico, como la mayoría de las transiciones de fase, se absorbe calor, lo que significa que el flujo de calor hacia la muestra es mayor que hacia la referencia. Por lo tanto $\Delta dH/dt$ es positivo en este caso.

Por el contrario, en otros procesos endotérmicos se incluyen transiciones hélice-espiral en el ADN, desnaturalización de proteínas, deshidrataciones, reacciones de reducción y algunas reacciones de descomposición. Ahora bien, en un proceso exotérmico, como la cristalización, algunos procesos de reticulación, reacciones de oxidación y algunas reacciones de descomposición, ocurre una liberación de calor. En este caso, el flujo de calor hacia la muestra es menor que hacia la referencia, lo que resulta en un $\Delta dh/dt$ negativo, indicando una disminución en la entalpía con respecto al tiempo.

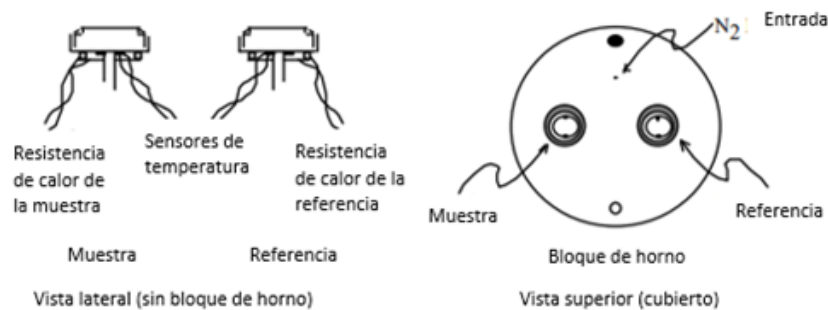


Figura 4. Muestra de calorímetro diferencial de barrido y soporte de referencia. [33]

En este momento es conveniente conocer también lo que es el instrumento de trabajo y cómo se usa. Para esto, describimos a éste diciendo que el calorímetro consta de un soporte de muestra y un soporte de referencia como se muestra en la Figura 4. Ambos están fabricados

en platino para permitir el funcionamiento a altas temperaturas. Debajo de cada titular hay un calentador de resistencia, se utilizan dos calentadores, uno para la muestra y otro para la referencia, junto con un sensor de temperatura. Se aplican corrientes a ambos calentadores para aumentar la temperatura a la velocidad seleccionada. La diferencia de potencia entre los dos soportes siempre será necesaria para mantener los soportes a la misma temperatura, se utiliza para calcular $\Delta H/dt$.

Si queremos pensar en un diagrama esquemático de un DSC, se mantiene en un flujo de gas nitrógeno para crear una atmosfera seca y reproducible. Esta atmosfera de nitrógeno ayuda a prevenir la oxidación de las muestras a altas temperaturas y se sella en una pequeña bandeja de aluminio, la referencia es generalmente una cacerola vacía y una tapa. Las bandejas contendrán hasta unos 10 mg de material.

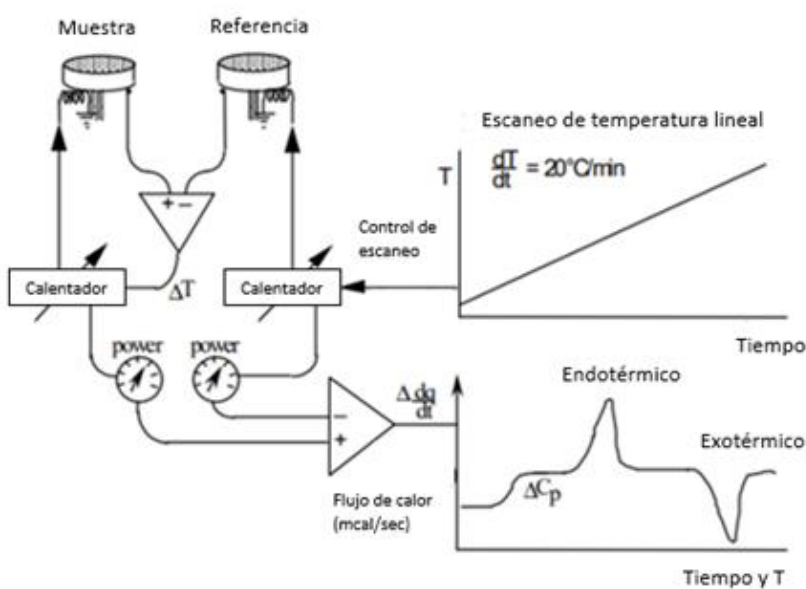


Figura 5. Esquema de un DSC. [33]

En este momento, elegimos la velocidad de escaneo de temperatura lineal. También ahora, ajustamos la potencia del calentador de muestra se ajusta para mantener tanto la muestra como la referencia a la misma temperatura durante el escaneo.

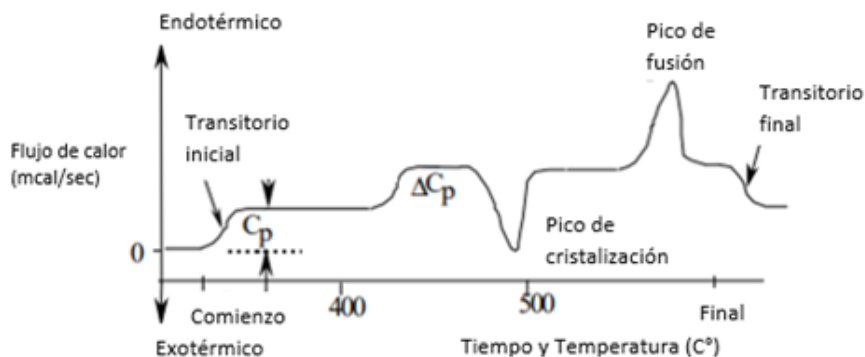


Figura 6. Típico escaneo DSC. [33]

Con todo esto, la capacidad calorífica de la muestra se calcula a partir del desplazamiento en la línea de base en el transitorio inicial. Las transiciones vítreas provocan un cambio de línea de base. La cristalización es un proceso exotérmico típico y la fusión de un proceso endotérmico típico. ΔH se calcula a partir del área debajo de los picos. Sin embargo, nos daremos cuenta de que pocas muestras expresan todas las características de este termograma esquemático.

Durante el calentamiento de una muestra se pueden registrar picos con $\Delta H/dt$ positivos y negativos, por ejemplo, desde la temperatura ambiente hasta su temperatura de descomposición; aquí, cada pico corresponde a un efecto de calor asociado con un proceso específico, tales como la cristalización o la fusión.

Llegados hasta aquí, todavía nos queda una pregunta: ¿qué tipo de información se puede obtener de una curva DSC? La respuesta es de suma importancia, pues define el logro más grande de toda la investigación, a saber: la temperatura. Estamos hablando de la temperatura a la que comienza una reacción, como la descomposición, la cual es otro parámetro importante. Por lo tanto, es crucial comprender que la temperatura máxima de descomposición está vinculada a la temperatura en la que se alcanza la velocidad de reacción máxima.

Un caso especial en el que la temperatura de una transformación de fase es de gran importancia en polímeros es la temperatura de transición vítrea, T_g , esto es, un ejemplo de

cómo la temperatura afecta la transformación de un polímero vítreo. La T_g es la temperatura amorfa, donde los polímeros (no cristalinos) se convierten de una forma quebradiza, similar al vidrio, a una forma gomosa y flexible, o lo que es lo mismo, pasan de una forma inflexible, a una forma nueva, completamente flexible.

La transición vítrea no es una transición de fase de primer orden, sino una que implica un cambio en el grado local de libertad a través de cambios en los ángulos de torsión a lo largo de la columna vertebral del polímero, esto es, encierra una completa transformación si no esencial, sí en su columna vertebral, hasta abrirse a la libertad de interacción. Por encima de la temperatura de transición vítrea, los movimientos segmentarios del polímero son comparativamente libres de obstáculos por la interacción con cadenas vecinas. Por debajo de la temperatura de transición vítrea, tales movimientos son obstaculizado en gran medida y los tiempos de relajación asociados con tales movimientos obstaculizados suelen ser largos en comparación con la duración del experimento. [33]

1.9.1 Estudio de reacciones por DSC

Ya analizado todo lo anterior, nos referimos ahora a otro de los puntos medulares de este estudio que estamos haciendo, se trata del estudio de reacciones por DSC. Es una técnica termo analítica que mide la diferencia de calor entre una muestra y una referencia en función de la temperatura. En este proceso, la muestra y la referencia se mantienen aproximadamente a la misma temperatura durante el experimento. El programa de temperatura para un análisis DSC se configura para que la temperatura de la muestra aumente linealmente en función del tiempo. La muestra de referencia debe tener una capacidad calorífica bien definida en el rango de temperaturas del barrido.

El principio subyacente en esta técnica es que, durante una transformación física como una transición de fase, será necesario que fluya mas (o menor) calor hacia la muestra en comparación con la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. La dirección del flujo de calor depende de si el proceso es exotérmico o endotérmico. En contraste, en procesos exotérmicos como la cristalización, se necesitará menos calor para alcanzar la temperatura de la muestra. Al determinar la diferencia en el flujo de calor entre la muestra y la referencia, los calorímetros pueden medir la cantidad de calor absorbido o liberado durante tales transiciones.

Lo anterior es uno de los grandes logros de la DSC, pero eso es sólo uno de sus significativos logros, pues, además la DSC no solo puede utilizarse para determinar cambios de fase evidentes, como las transiciones vítreas. Además, en la industria, la DSC se emplea ampliamente como una herramienta de control de calidad, ya que es capaz de evaluar la pureza de las muestras y estudiar el curado de los polímeros. Su capacidad para identificar la pureza ayuda a la industria a distinguir entre muestras de alta calidad y aquellas que no cumplen con los estándares. [34] [35]

1.10.1 Curvas DSC

Veamos ahora cual es el resultado de un experimento DSC se representa en forma de una curva que muestra el flujo calorífico en función de la temperatura o el tiempo. Existen dos convenciones diferentes para representar los efectos térmicos: las reacciones exotérmicas de las muestras pueden visualizarse como picos positivos o negativos, dependiendo de la tecnología o instrumentación utilizada en el experimento. La elección entre picos positivos o negativos variará según las circunstancias específicas del experimento.

Los efectos por encima o por debajo de la curva DSC pueden ser empleados para calcular las entalpías de las transiciones. Este cálculo se realiza integrando el pico correspondiente a una transición específica. La entalpía de la transición puede expresarse mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta H = KA \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde ΔH es la entalpía de la transición, K es la constante calorimétrica, y A es el área bajo la curva. La constante calorimétrica puede variar de un instrumento a otro y se determina analizando una muestra bien caracterizada con entalpías de transición conocidas. [35]

1.11.1 Aplicaciones

Entendido y supuesto lo anterior, verificamos ahora las aplicaciones que se le dan a las reacciones DSC. La primera que podemos enumerar es que la calorimetría diferencial de barrido diferencial puede utilizarse para medir propiedades características de una muestra. Esta técnica posibilita la caracterización de procesos como la fusión, la cristalización y las

temperaturas de transición vítreas (T_g). Además, la DSC es una herramienta útil para estudiar la oxidación y otras reacciones químicas.

La temperatura de transición vítrea es un parámetro crucial, ya que las propiedades físicas de los materiales, especialmente los polímeros, están fuertemente influenciadas por la temperatura. El aumento de la temperatura incrementa la movilidad molecular, dando lugar a cambios en la densidad, la capacidad calorífica y las propiedades ópticas o mecánicas, incluido el comportamiento reológico.[36]

En resumen, el análisis térmico se presenta como una forma eficaz de caracterizar los materiales poliméricos. Esto facilita la selección adecuada de materiales en procesos, el control de calidad y la predicción del rendimiento del material en servicio. Estos aspectos se han abordado gradualmente a lo largo de la exposición.

De esta forma, también tema ya tratado, las transiciones vítreas se manifiestan al aumentar la temperatura de un sólido amorfo. Estas transiciones se observan como alteraciones o peldaños en la línea base de la señal DSC registrada. Como se explico anteriormente, esto se debe a que la muestra experimenta un cambio en la capacidad calorífica sin que ocurra un cambio de fase formal.

Lo que observamos es que a medida que la temperatura aumenta, un sólido amorfo se vuelve menos viscoso, y en algún momento, las moléculas pueden adquirir la suficiente libertad de movimiento para organizarse en una forma cristalina, conocida como temperatura de cristalización. Como se mencionó anteriormente, esta transición de sólido amorfo a sólido cristalino es un proceso exotérmico, evidenciado por un pico en la curva DSC.

A medida que la temperatura continúa aumentando, la muestra eventualmente alcanza su temperatura de fusión. El proceso de fusión se caracteriza por un pico endotérmico en la misma curva DSC. La capacidad de la DSC para determinar temperaturas de transición y entalpías la convierte en una herramienta valiosa para construir diagramas de fase en diversos sistemas químicos, siendo especialmente útil en la industria.

Además, la DSC se puede utilizar para el estudio de cristales líquidos. Estos, al representar transiciones entre sólidos y líquidos, pueden considerarse un tercer estado que exhibe propiedades de ambas fases. Durante esta transición, se puede decir que la muestra es

simultáneamente líquida y sólida, denominándose a este líquido anisotrópico como líquido cristalino o estado mesomorfo. La DSC permite caracterizar los pequeños cambios energéticos que acompañan las transiciones desde un sólido a un cristal líquido y desde un cristal líquido a un líquido isotrópico.[34] [35]

El uso de la calorimetría diferencial de barrido para estudiar la estabilidad a la oxidación de las muestras generalmente requiere una cámara de muestra hermética, lo que convierte este experimento en una práctica común. Por lo general, estos ensayos se realizan isotérmicamente, es decir, a una temperatura constante, cambiando la atmósfera alrededor de la muestra. El procedimiento de estos ensayos involucra dos pasos principales: en primer lugar, la muestra se somete a la temperatura de ensayo deseada bajo una atmósfera inerte, generalmente nitrógeno. Luego, se introduce oxígeno en el sistema. Finalmente, se observa si ocurre oxidación, y cualquier oxidación que se produzca se registra como una desviación de la línea base. Estos análisis se utilizan, entre otras cosas, para determinar la estabilidad y las condiciones óptimas de almacenamiento de un compuesto.

CAPÍTULO II
METODOLOGÍA
EXPERIMENTAL

Capítulo II. Metodología experimental

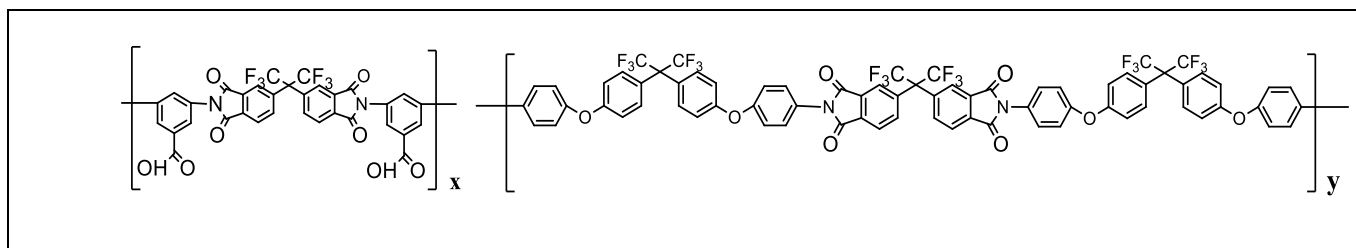
Ya vista la teoría en la que fundamos nuestro trabajo de investigación, nos dirigimos ahora a la descripción del método experimental, donde expondremos los pasos seguidos en el estudio realizado a las poliimidas y sus propiedades.

3.1 Descripción de poliimidas

Comenzamos, pues, describiendo las poliimidas. Se trata de indicar perfectamente el material trabajo en la investigación. Para el desarrollo de este tema de investigación se utilizaron 4 poliimidas sintetizadas y caracterizadas en el laboratorio de membranas y materiales poliméricos de la FIQ-BUAP.

En la Tabla 1 se presentan la relación molar para las 4 poliimidas y su clave utilizada en este trabajo.

Tabla 1 Estructura propuesta y valores para la relación molar experimental



Poliimidas	Relación molar	
	X	Y
6FDA-ADAB	1	0
coPI-73	0.7	0.3
coPI-55	0.5	0.5
coPI-37	0.3	0.7

Las poliimidas fueron sintetizadas por metodología de policondensación en un paso entre un grupo dianhídrido y otros con grupos diamino.

Los monómeros utilizados fueron dianhídrido 4,4'-(hexafluoroisopropiliden) anhídrido diftálico (6FDA), 4,4'-hexafluoropropiliden bis(p-fenilenoxi) dianilina (6FPA),

3,5-ácido diaminobenzoico (ADAB). De este modo, el monómero diamino ADAB aporta grupos colgantes (-COOH) a la estructura de la poliimida.

Los grupos funcionales imida y ácido carboxílico característicos de las cuatro formulaciones fueron identificados Por FTIR-ATR. Se identificaron para el grupo funcional imida las vibraciones en 1790 y 1710 cm^{-1} para estiramiento asimétrico y simétrico del enlace C=O, en 1350 cm^{-1} estiramiento del enlace C-N y en 720 cm^{-1} la deformación del grupo (OC-N-CO). Por la presencia de los grupos carboxílicos aparecen dos bandas para el enlace COO, en 1620 cm^{-1} para la vibración simétrica y 1350 cm^{-1} para la vibración asimétrica.

Las pruebas de solubilidad para las PI se realizaron a temperatura ambiente en los disolventes utilizados normalmente para la preparación de membranas, en la Tabla 2 se presentan los resultados obtenidos. Las PI fueron solubles en NMP, DMSO, THF y m-cresol, y no solubles en CHCl_3 .

Tabla 2. Solubilidad de las PI en diferentes disolventes.

<i>Poliimida</i>	<i>Solubilidad</i>				
	CHCl_3	THF	NMP	DMSO	m-cresol
6FPA-ADAB	-	+	+	+	+
coPI-73	-	+	+	+	+
coPI -55	-	+	+	+	+
coPI-37	-	+	+	+	+

Las membranas fueron formadas a partir de la técnica de evaporación del disolvente con un espesor de 50 μm . El espesor de las membranas se controló ajustando la concentración del polímero en solución, utilizando tetrahidrofurano (THF) como disolvente. A continuación, la solución se filtró y vertió en arillos sin costuras sobre vidrio óptico, el disolvente se removió por evaporación controlada a temperatura ambiente por 18 horas. Las membranas se retiraron de la base de vidrio con agua, luego se secaron a temperatura ambiente por 3 horas y posteriormente por 12 h a 120°C.

Por último, el espesor de las membranas se midió con un micrómetro digital marca CMS, modelo EM-9001N. El valor del espesor es el promedio de 10 mediciones realizadas

en diferentes puntos de su superficie, con tolerancia marcada en variabilidad de $\pm 5 \mu\text{m}$. En la Figura 7 se muestran estas membranas.

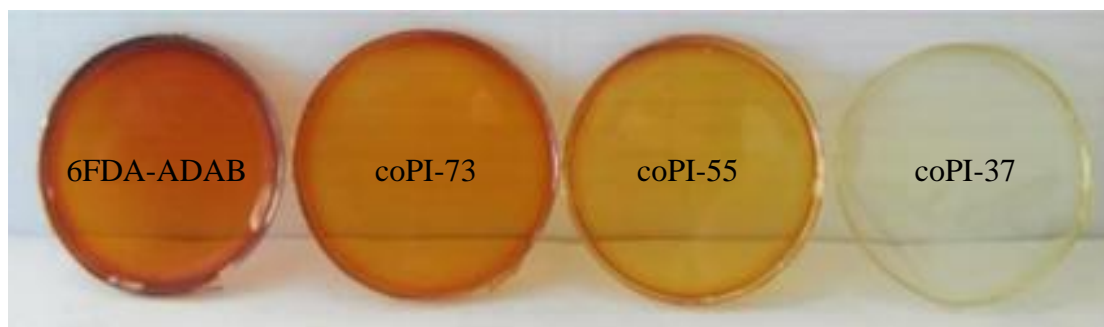


Figura 7. Membranas planas

2.2 Metodología experimental

✓ Se realizaron escaneos dinámicos mediante calorimetría diferencial de barrido en un equipo Mettler Toledo DSC1, con crisol de aluminio (20 μl) a velocidad de calentamiento de $20^\circ \text{C}/\text{min}$, con un flujo de nitrógeno de 120 ml/min en un rango de temperatura de 25-400 $^\circ\text{C}$. Para cada formulación se realizaron 3 barridos.

✓ Se procedió a un análisis minucioso de los termogramas obtenidos con el objetivo de establecer las condiciones óptimas para la reticulación de las membranas. Este proceso implica examinar detalladamente las curvas térmicas registradas durante el calentamiento, identificando puntos críticos que indiquen la activación de la reacción de reticulación.

✓ La confirmación de la reticulación de las membranas se determinó con pruebas de solubilidad de la membrana en THF. La membrana se sumergió en el disolvente por 24 h. Posteriormente, la masa insoluble de la membrana se extrajo del disolvente y se secó hasta peso constante. El peso de la membrana se determinó al inicio y al final de la prueba. La fracción de masa insoluble (f_{MI}) se asocia con la masa de la poliimida reticulada y se calculó con la Ecuación 1.

$$f_{MI} = \frac{m_1}{m_0} \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde m_0 y m_1 son el peso original de la membrana y el peso de la parte insoluble de la membrana, respectivamente.

CAPÍTULO III
RESULTADOS Y
DISCUSIÓN

Capítulo III. Resultados y discusión

5.1 Estudio dinámico por calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las membranas fueron sometidas a análisis a través de calorimetría diferencial de barrido (DSC) con el propósito de caracterizarlas y, simultáneamente, evaluar su estabilidad térmica. Los resultados de este estudio se presentan gráficamente en la Figura 8 y la Figura 11, donde se exhiben los termogramas correspondientes a las cuatro muestras: 6FDA-ADAB, coPI-73, coPI-55 y coPI-37. Estas representaciones visuales ofrecen una perspectiva detallada de las propiedades térmicas de las membranas, permitiendo una interpretación precisa de su comportamiento frente a las variaciones de temperatura.

En el termograma del primer calentamiento para las cuatro formulaciones se presenta en la

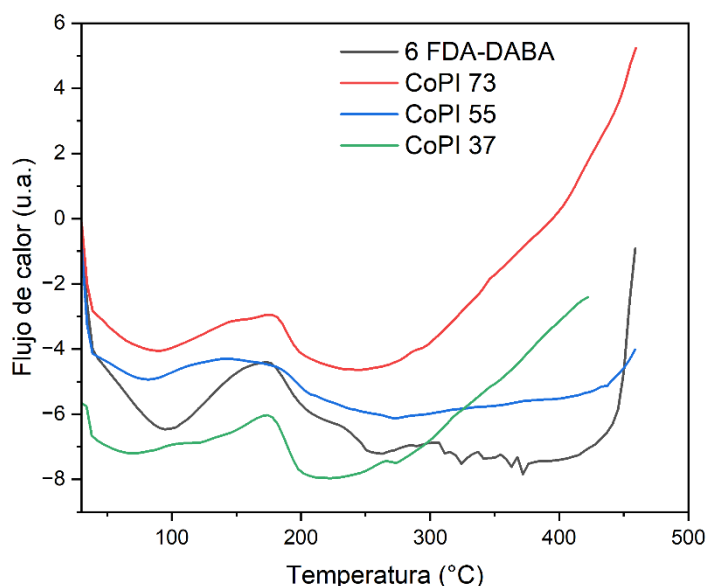


Figura 8. Para estos se observa alrededor de los 100°C la eliminación de la humedad contenida en las muestras. Después de este evento, se observa un extenso segundo evento endotérmico, el cual se atribuye a la reacción de descarboxilación. La amplitud se puede relacionar con la composición de las formulaciones. Se observa claramente que la reacción experimenta un período de inducción antes de alcanzar su temperatura máxima. Posterior a

este intervalo, la reacción progresa hasta restablecer la línea base. Durante este evento térmico, es posible identificar una temperatura característica de la reacción, señalando el punto en el cual la mayor cantidad de cadenas poliméricas reticulan. Esta temperatura, considerada óptima para la reticulación de las membranas, se ha identificado consistentemente a 260 °C para las cuatro formulaciones evaluadas. Además, para este mismo evento, se determinó el cambio de entalpía de reacción (ΔH_{Rx}), que se encuentra detallado en la Tabla 3. Este valor representa la energía absorbida para catalizar la reacción, proporcionando una medida cuantitativa de la intensidad del proceso de reticulación. Debido a que los valores son negativos, la reacción es endotérmica y sus valores disminuyen conforme disminuye la concentración de ADAB en la poliimida. Posteriormente, se realizó un segundo y un tercer calentamiento. En el tercer calentamiento se identificó la temperatura de transición vítrea (T_g), La interpretación de estos valores se trata en el apartado 3.4

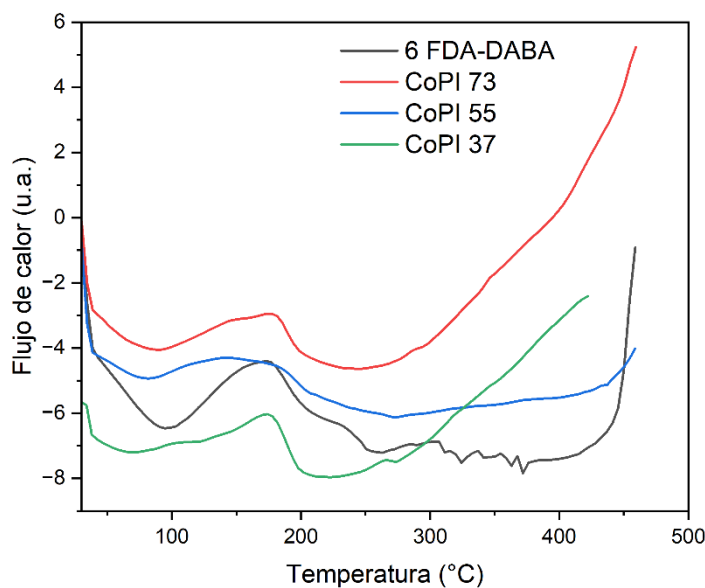


Figura 8. Termograma primer calentamiento.

Tabla 3. Valores característicos establecidos en estudio por DSC.

Poliimida	ΔH_{Rx} (J/g)	T inicial (°C)	Temperatura característica ΔH de Rx de reticulación, (°C)	T final (°C)
6FDA-ADAB	-225.79	249	259.89	370.83
coPI-73	-95.39	239	254.42	343.59
coPI-55	-75.43	184	263.14	350.77
coPI-73	-69.83	182	256.71	330.36

5.2 Tratamiento térmico para inducir la reticulación

Una vez establecida la temperatura de reticulación, las membranas en su estado original fueron sometidas a un tratamiento térmico. Este proceso se llevó a cabo en un horno de vacío a 250°C y -0.7 bar de presión, variando los tiempos de exposición (3, 12, 24 y 36 horas), seguido de un enfriamiento lento hasta alcanzar la temperatura ambiente

Las membranas no exhibieron daños evidentes en función del tiempo ni de la temperatura de reticulación; sin embargo, se observó un cambio de color.

Después del tratamiento para su reticulación las membranas reticuladas fueron inmersas en exceso de dos solventes orgánicos distintos para evaluar su solubilidad. El experimento se realizó por 48 horas, utilizando THF, el cual se empleó inicialmente para disolver el polímero y formar las membranas, así como NMP, un solvente ampliamente utilizado en la disolución de poliimidas. Los resultados de solubilidad se presentan en la Tabla 4, Después de 3 y 12 h de tratamiento térmico, las membranas siguieron siendo solubles, aun cuando la solubilidad tuvo un retardo de 6 h aproximadamente en comparación con las membranas prístinas. Además, se observó un evidente cambio de color en estas membranas, lo que sugiere la formación de complejos de transferencia de carga (CTC). Los complejos completos de transferencia de carga (CTC) representan una forma de ensamblaje intermolecular, donde dos o más moléculas se atraen mutuamente mediante fuerzas electroestáticas. No obstante, esta asociación molecular es relativamente débil y puede ser interrumpida por la presencia de solventes polares, como en el caso del THF. Se ha informado

que la formación de CTC está influenciada por las elevadas temperaturas empleadas en el postratamiento de membranas poliméricas [37]. Una vez formados los CTC, restringen la movilidad de las cadenas poliméricas disminuyendo la facilidad de solvatación por el solvente.

Para los tratamientos térmicos de 24 y 36 horas, se observaron resultados consistentes en todas las membranas, manifestando insolubilidad parcial o total. Este hallazgo sugiere que la reticulación alcanza un máximo después de 24 horas, indicando que prolongar el tiempo no modifica el grado de reticulación. Esto revela una conexión directa con el tiempo requerido para la reacción de reticulación. Este entendimiento es crucial para el control preciso de la reticulación de las poliimidas, ya que proporciona perspectivas valiosas sobre el período crítico en el cual se establece la estructura deseada del material.

En la Figura 10, se exhiben imágenes de las membranas en distintas etapas: en su estado prístino, luego de ser sometidas a 24 horas de reticulación, y finalmente, después de la disolución en THF. La visualización revela de manera evidente el cambio de color en las membranas reticuladas en comparación con las prístinas. Es notable que la membrana PI-1 mantiene físicamente inalterable después de estar sumergida en THF durante 48 horas, mientras que se observa deformaciones en el resto de las formulaciones debidas a la solubilidad parcial de estas membranas en el solvente.

Para identificar las formulaciones reticuladas, se añadió el sufijo "24" a las membranas tratadas reticuladas durante 24 horas, con el propósito de distinguirlas de las prístinas. Para estas membranas se calculó el factor de hinchamiento (f_H) y se determinó la fracción de masa insoluble (f_{mi}) los cuales se pueden identificar en la Tabla 4.

La fracción de masa insoluble f_{mi} refleja la cantidad de poliimida que no se disuelve en el solvente, y estos valores están directamente vinculados al grado de reticulación. En consecuencia, el grado de reticulación está correlacionado con el contenido de ADAB y sigue el siguiente orden: 6FDA-ADAB-24 (99.5 % reticulada) > coPI-73-24 (98.5 %) > coPI-55-24 (96.2 %) > coPI-37-24 (71 %).

El hinchamiento de un polímero es consecuencia a las fuerzas elásticas, que permiten el estiramiento de las cadenas poliméricas y a las fuerzas osmóticas que guardan relación con

la afinidad entre el solvente y el polímero. Por ende, el grado de hinchamiento refleja la elasticidad de las cadenas poliméricas entre los puntos covalentes de unión. Un polímero con un bajo grado de reticulación experimenta una expansión considerable, ya que las cadenas pueden adoptar una configuración extendida. En contraste, un polímero con un alto grado de reticulación presenta una expansión mínima debido a las limitadas posibilidades de extensión de las cadenas poliméricas. La capacidad de hinchamiento es significativamente mayor en la formulación coPI-37-24, debido a que esta muestra presenta una mayor cantidad de segmentos de cadena libres en la red, debido a su bajo grado de reticulación.

Tabla 4. Solubilidad para membranas con tratamiento térmico a diferentes tiempos.

Tiempo de tratamiento térmico (h)	0	3	12	24	36
6FDA-ADAB	SI	SR	SR	I	I
coPI-73	SI	SR	SR	PS	PS
coPI-55	SI	SR	SR	PS	PS
coPI-37	SI	SR	SR	PS	PS
Fenómeno observado	Ninguno	CTC	CTC	Reticulación	Reticulación
(Solubilidad realizada en THF a 48 h a T ambiente)					
SI: solubilidad inmediata, SR: solubilidad retardada, I: insoluble, PS:parcialmente soluble					

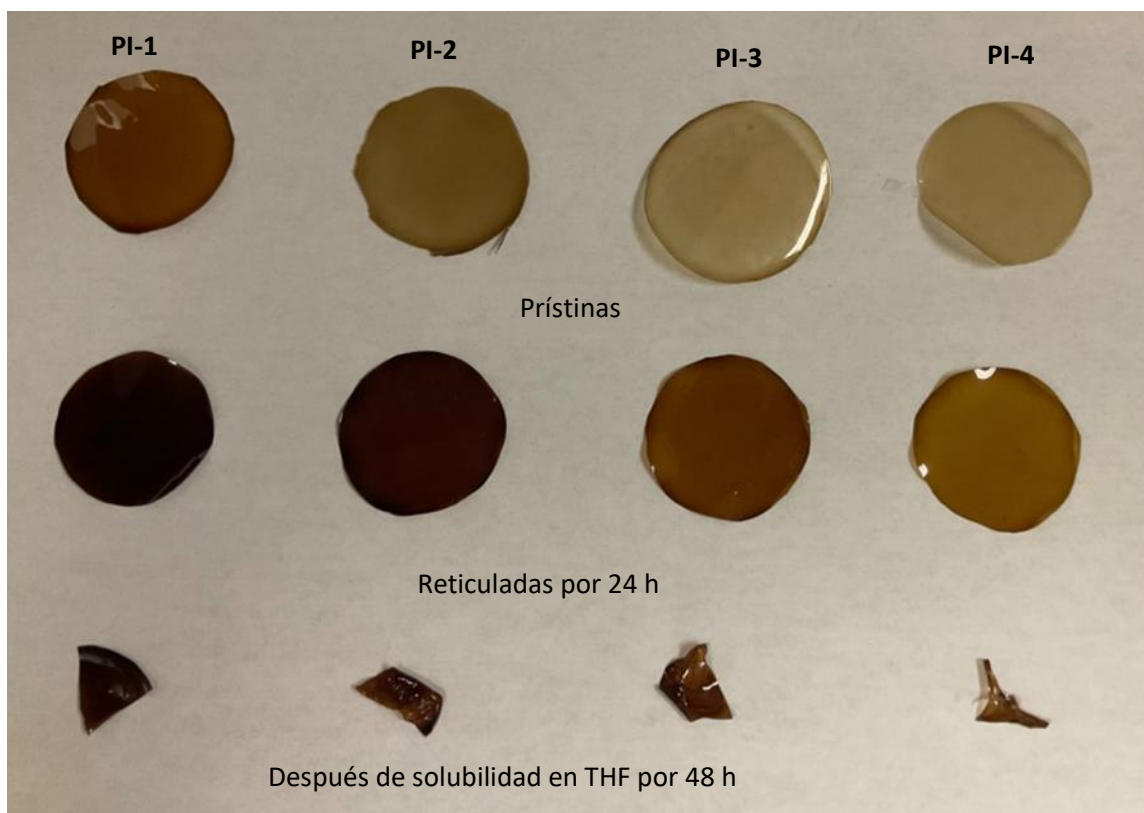
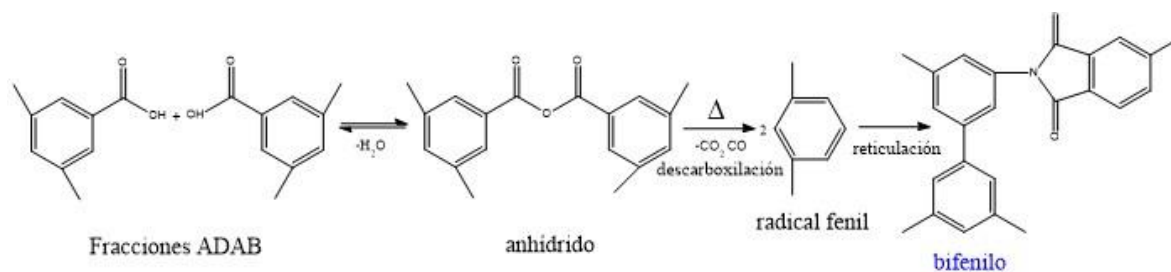


Figura 9. Imagen de las membranas prístinas reticuladas y después de ser sumergidas en THF.

5.3 Mecanismo de reticulación por descarboxilación

El mecanismo de reticulación por descarboxilación involucra una serie de pasos fundamentales los cuales se explicarán según lo reportado en la literatura. La reticulación química se origina por la formación de enlaces covalentes, estableciendo conexiones entre secuencias relativamente cortas de cadenas poliméricas. El proceso de reticulación térmica a partir de grupos $-\text{COOH}$ [38] se visualiza en la Figura 10. Durante el calentamiento, dos grupos $-\text{COOH}$ en fracciones de ADAB contiguas se unen para formar un anhídrido. Subsiguientemente, el anhídrido experimenta descarboxilación al liberar CO_2 y CO , generando dos radicales fenilos de manera simultánea. Estos radicales fenilos se combinan, dando lugar a la formación de enlaces de entrecruzamiento de bifenilo.

Figura 10. Esquema de reacción de descarboxilación.



3.4 Temperatura de transición vítrea (Tg)

La temperatura de transición vítrea (Tg) es un parámetro fundamental en la caracterización de polímeros. Representa la temperatura a la cual un polímero transforma su estado físico desde uno vítreo o rígido a uno más flexible y viscoso, marcando la transición entre un estado vítreo y uno gomoso. Esta transición está asociada con cambios significativos en las propiedades mecánicas y térmicas del material.

A través de DSC, se determinó la temperatura de transición vítrea (Tg) tanto para las muestras en su estado prístino como para aquellas que fueron sometidas a proceso de reticulación por 24 h a 250 °C, permitiendo así su comparación.

Para las poliimidas prístinas se identificó la Tg en el tercer calentamiento con un cambio de pendiente sin pérdida de masa, como se muestra en la Figura 9. Para las coPI-24 se identificó la Tg en el segundo calentamiento. Los dos conjuntos de datos se representan en la Tabla 5.

Figura 11. Temperatura de transición vítrea por DSC

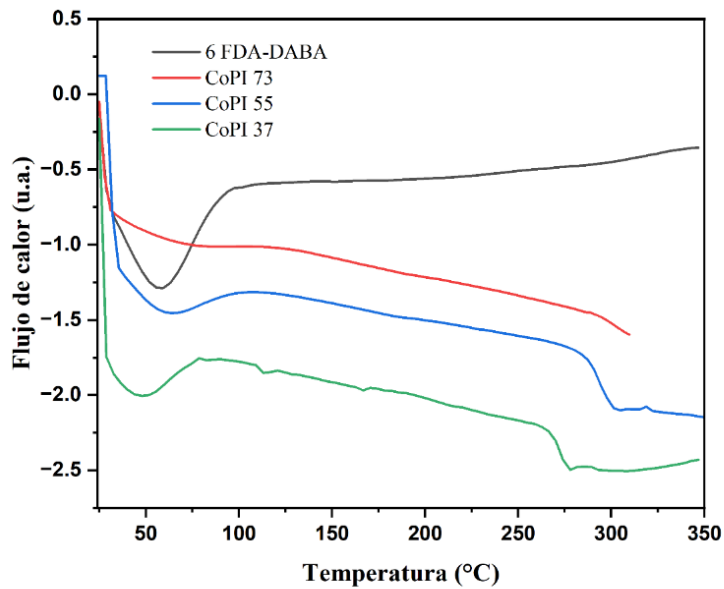


Tabla 5. Tg para coPI-prístinas y coPI-24

	Tg, °C PI-prístinas	Tg, °C PI-24
6FDA-ADAB	304	389
co-PI 73	285	308
co-PI 55	284	301
co-PI 37	235	330

La diferencia en la temperatura de transición vítrea (Tg) entre formulaciones se debe a cambios en la estructura molecular y las interacciones entre las cadenas poliméricas. La reticulación introduce enlaces covalentes adicionales entre las cadenas, formando una red tridimensional que afecta la movilidad molecular. Los valores de Tg tienden a incrementar en las PI en función de la cantidad de ADAB. El incremento en las Tg con respecto al % de reticulación, establece una mejoría en la estabilidad térmica de estas PIs.

No obstante, se evidencia una discrepancia entre los valores de las Tg para las PI-prístinas y las PI-24, la cual se atribuye al procesamiento del material y su historial térmico. A pesar de esto, las Tg mantienen el orden de magnitud.

La Tg es una propiedad de las poliimidas que es esencial en la comprensión y diseño de polímeros para diversas aplicaciones, ya que la Tg influye en su procesabilidad, estabilidad térmica y comportamiento mecánico. Un entendimiento preciso de la Tg es crucial para el desarrollo y la optimización de materiales poliméricos en una variedad de industrias, desde la fabricación de plásticos hasta la ingeniería de membranas.

Conclusiones

Las mediciones por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC) permitió una caracterización rápida y fiable para cuatro formulaciones, a saber, 6FDA-ADAB, coPI 73, coPI 55 y coPI 37, con diferentes relaciones molares de ADAB en el grupo diamino. Este estudio permitió determinar la temperatura de reticulación para estas estructuras.

Los diferentes tiempos utilizados para los experimentos de reticulación destacó la sensibilidad de la reticulación de las poliimidas al tiempo de tratamiento térmico.

La capacidad de reticulación térmica de las poliimidas se evidenció mediante la presencia de grupos -COOH a una temperatura de 250 °C durante un período de 24 horas. La efectividad de la reticulación se evaluó mediante pruebas de solubilidad en THF y NMP en las membranas resultantes. Además, se determinaron la fracción de masa insoluble y el hinchamiento de las membranas reticuladas, valores que se relacionaron con su grado de reticulación y fueron modulados por la composición molar.

Asimismo, la serie de mediciones realizadas por DSC permitió la determinación de la temperatura de transición vítrea (T_g) de las poliimidas reticuladas, proporcionando información crucial sobre su estabilidad térmica.

Referencias

- [1] R. W. T.-S. C. Ye Liu, "Chemical cross-linking modification of polyimide membranes for gas separation;," *Journal of Membrane Science*, p. 9, 2001.
- [2] R. K. G. Anil Kumar, *Fundamentals of polymer engineering*, New York: MARCEL DEKKER INC, 2003.
- [3] K. O. K. G. I. Rozhanskii, "Synthesis and properties of polyimides derived from isomeric biphenyltetracarboxylic dianhydrides," *El Sevier*, p. 8, 2000.
- [4] W. J. K. L. M. Costello, "Thermally stable polyimide isomers for membrane-based gas separations at elevated temperatures," *Journal of pymer science*, p. 11, 1995.
- [5] W. K. M.R. Coleman, "Isomeric polyimides based on fluorinated dianhydrides and diamines for gas separation applications," *El sevier*, p. 12, 1990.
- [6] W. K. MR Coleman, "The transport properties of polyimide isomers containing hexafluoroisopropylidene in the diamine residue," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, p. 12, 1994.
- [7] G. K. I. F. V. Katrien Vanherck, "Crosslinking polyimides for membrane applications: A review," *El servier*, pp. 1-23, 2013.
- [8] B. T. L. S. S. H. T. S. C. D. R. P. Youchang Xiao, "The strategies of molecular architecture and modification of polyimide-based membranes for CO₂ removal from natural gas—A review," *El servier*, pp. 561-580, 2009.
- [9] D. J. P. Stefano Sacanna, "Shape-anisotropic colloids: Building blocks for complex assemblies," *El sevier*, pp. 96-105, 2011.
- [10] Mexpolimeros, "mexpolímeros," s.f. s.f. s.f.. [Online]. Available: <https://www.mexpolimeros.com/poliimida.html>.
- [11] A. C.-I. y. M. M. Unterlass, "Polimidas de alto rendimiento con forma angular," *Revista quimica pucp*, pp. 1-4, 2016.
- [12] Mettler toledo, "Mettler toledo," s.f. s.f. s.f.. [Online]. Available: https://www.mt.com/mx/es/home/applications/L1_AutoChem_Applications/L2_ReactionAnalysis/L2_Polymerization.html.
- [13] K. O. K. G. I. Rozhanskii, "Synthesis and properties of polyimides derived from isomeric biphenyltetracarboxylic dianhydrides," *El servier*, pp. 7057-7065, 2000.

- [14] M. J. M. Abadie, HIGH PERFORMANCE POLYMERS- POLYIMIDES BASED- FROM CHEMISTRY TO APPLICATIONS, Croatia: INTECH, 2012.
- [15] J. G. D. L. C. A. E. L. J. D. A. J. P. Juan J. Ferreiro, "Synthesis and Evaluation of Properties of Novel," *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, pp. 1-12, 2008.
- [16] H. H. Hoehn, "Google patents," 2 Julio 1974. [Online]. Available: <https://patentimages.storage.googleapis.com/1e/6c/f7/afe68c4747e8a4/US3822202.pdf>.
- [17] G. G. Q. Clem E. Powell, "Polymeric CO₂/N₂ gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases," *Journal of Membrane Science*, pp. 1-49, 2006.
- [18] X. Z. F. M. G. R. S. R. B. B. A. E. . W. I. Yang Hongqun, "Progress in carbon dioxide separation and capture: A review," *Journal of Environmental Sciences*, pp. 14-27, 2008.
- [19] G. H. Rodríguez, "Repositorio institucional," 6 Mayo 2015. [Online]. Available: <https://repositorioinstitucional.buap.mx/handle/20.500.12371/6829>. [Accessed 25 Mayo 2023].
- [20] R. K. G. Anil Kumar, Fundamentals of polymer engineering, New York: MARCEL DEKKER, INC. , 2003.
- [21] C. H. J. Y. M. L. A. J. H. S. J. P. S. T. M. E. V. W. B. D. F. A. D. J. C. Ho Bum Park, "Polymers with Cavities Tuned for Fast Selective Transport of Small," *Science*, pp. 254-258, 12 Octubre 2007.
- [22] P. B. S. G. S. B. Debaditya Bera, "Gas transport properties of aromatic polyamides containing adamantyl moiety," *Journal of Membrane Science*, pp. 175-191, 2014.
- [23] J. E. L. S. H. H. H. B. P. Y. M. L. Chul Ho Jung, "Highly permeable and selective poly(benzoxazole-co-imide) membranes for gas separation," *Journal of Membrane Science*, pp. 301-309, 2010.
- [24] N. G. D.H. Grant, "The thermal decomposition of polymethacrylic acid," *El servier*, pp. 125-134, 1960.
- [25] S. K. M. C. McGaugh, "The thermal degradation of poly(acrylic acid)," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, p. 4, 1967.
- [26] B. C. Ho, Y. D. Lee and W. K. Chin, "Polymer Physics," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, p. 9, 1992.
- [27] D. J. E. a. C. R. J.J Maurer, "Thermal characterization of poly(acrylic acid)," *Journal: Macromolecules.*, p. 7, 1987.
- [28] P. F. B. a. A. C. B. Thomas P. Eskay, "Does Decarboxylation Lead to Cross-Linking in Low-Rank Coals?," *Energy & Fuels*, p. 5, 1996.

- [29] D. F. M. a. R. M. Jeffrey A. Manion, "Decarboxylation and Coupling Reactions of Aromatic Acids under Coal-Liquefaction Conditions," *Liquefaction Conditions*, p. 13, 1996.
- [30] P. F. B. a. A. C. B. Thomas P. Eskay, "Pyrolysis of Aromatic Carboxylic Acids: Potential Involvement of Anhydrides in Retrograde Reactions in Low-Rank Coal," *Energy & Fuels*, p. 10, 1997.
- [31] A. M. K. a. W. J. Koros, "Decarboxylation-Induced Cross-Linking of a Polyimide for Enhanced CO₂ Plasticization Resistance," *Macromolecules*, p. 8, 2008.
- [32] F. J. Sempere Alemany, "Biblioteca Virtual Miguel de Cervantes," s.f. Noviembre 2003. [Online]. Available: <https://www.cervantesvirtual.com/obra/estudio-de-los-procesos-de-reticulado-espumado-y-descomposicion-termica-de-formulaciones-industriales-de-copolimeros-de-eva-y-pe-analisis-cinetico--0/>.
- [33] "Differential Scanning Calorimetry: First and Second Order," *Studylib*, pp. 1-8, s.f. s.f. 2013.
- [34] J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, New York: McGraw-Hill, , 1995.
- [35] E. Pungor, *Practical Guide to Instrumental Analysis.*, Boca Raton, Florida.: CRC Press, 1995.
- [36] J. F. Mano, "Journal of Materials Education; Propiedades térmicas de los polímeros en la enseñanza de la ciencia en ingeniería-estudios sobre Poli (tereftalato de etileno)," *Journal of Materials Education*, p. 17, 2003.
- [37] A. Kratochvil and W. J. Koros, "Decarboxylation-induced cross-linking of a polyimide for enhanced CO₂ plasticization resistance," *Macromolecule*, vol. 41, pp. 7920-7921, 2008.
- [38] W. Qiu, C.-C. Chen, L. Xu, L. Cui, D. R. Paul and W. Koros, "Sub-Tg Cross-Linking of a Polyimide Membrane for Enhanced CO₂ Plasticization Resistance for Natural Gas Separation," *Macromoleculas*, vol. 44, p. 6046–6056, 2011.
- [39] K. C. K. ,. T. M. Ahmad Fauzi Ismail, *Gas Separation Membranes*, Estados Unidos: Springer , 2015.
- [40] Elsevier , "Review of trends in biogas upgradation technologies and future perspectives," *ScienceDirect*[®], pp. 79-88, 2018.
- [41] M. G. Gomes, L. C. d. Morais and D. Pasquini, "USE OF MEMBRANAS FOR BIOGAS PURIFICATION: REVIEW," *HOLOS ENVIROMENT*, p. 37, 2019.
- [42] R. M. William J Koros, "Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies?," *Journal of Membrane Science* , p. 141, 2001.
- [43] A. L. J. d. A. C. G.-P. ,. J. d. I. C. K.-V. P. B. F. R. P. D. Ayala, "Gas separation properties of aromatic polyimides," *Journal of Membrane Science*, p. 73, 2002.

- [44] W. Y. G. G. M.G. Buonomenna, "Some approaches for high performance polymer based membranes for gas separation: block copolymers, carbon molecular sieves and mixed matrix membranes," *The Royal Society of Chemistry*, p. 10745, 2012.
- [45] J. S. S. L. R. W. Yuan Zhang, "Current status and development of membranes for CO₂/CH₄ separation: A review," *El sevier*, p. 29, 2013.
- [46] Z. H. I. P. K. D. A. A. R. D. J. G. W. R. W. B. Kaaeid A. Lokhandwala, "Membrane Separation of Nitrogen from Natural Gas: A Case Study from Membrane Synthesis to Commercial Deployment," *Journal of Membrane Science*, p. 10, 2010.
- [47] R. W. Baker, "Future Directions of Membrane Gas Separation Technology," *Research gate*, p. 19, 2002.
- [48] S. A. Stern, "Polymers for gas separations: the next decade," *Journal of Membrane Science*, p. 65, 1994.
- [49] E. D. G. G. P. Bernardo, Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art, Tennessee, Knoxville: McGraw hill, 2009.
- [50] P. Y. K. F. T. C. C. K. Nadia Norahim, "Recent Membrane Developments for CO₂ Separation and Capture," *Chemical Engineering & Technology*, p. 12, 2018.
- [51] C. Zhang, P. Li and B. Cao, "Decarboxylation crosslinking of polyimides with high CO₂/CH₄ separation performance and plasticization resistance," *Journal of Membrane Science*, vol. 528, pp. 206-216, 2017.