



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLIIMIDAS
AROMÁTICAS ORTO SUSTITUIDAS CON GRUPOS
VOLUMINOSOS PARA LA POSIBLE SEPARACIÓN DE
GASES**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICO

P R E S E N T A :

MARIO ENRIQUE ROJAS RODRÍGUEZ

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX

2017





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: *José Manuel Méndez Stivalet*

VOCAL: *Martha Menes Arzate*

SECRETARIO: *Carla Dinorah Aguilar Lugo*

1er. SUPLENTE: *Cristina del Carmen Jiménez Curiel*

2° SUPLENTE: *Adrián Vázquez Sánchez*

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

LABORATORIO C-104

Departamento de Polímeros

ASESOR DEL TEMA:
Dra. Carla Dinorah Aguilar Lugo

SUPERVISOR TÉCNICO:
grupo Dra. Larissa Alexandrova

SUSTENTANTE (S):
Mario Enrique Rojas Rodríguez

Agradecimientos

*A la **Universidad Nacional Autónoma de México** nuestra máxima casa de estudios y mi Alma Matter.*

*A la **Facultad de Química** por haberme brindado la oportunidad de realizar mis estudios de Licenciatura.*

*Al **Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM** por facilitarme sus instalaciones para la realización de este trabajo de tesis.*

*A **CONACyT** por el apoyo a través del programa de Ayudante de Investigador del SNI.*

*A **PAPIIT** que por medio de los proyectos IT101114 y IN107117 se sostuvieron los gastos en reactivos, equipos y materiales.*

*A la **Dra. Carla Aguilar Lugo** por su asesoría, por su tiempo invertido para con este trabajo y por compartir su conocimiento en el ramo de los polímeros y también por su valiosa amistad. Así como por su apoyo en la obtención de las propiedades de transporte de gases.*

*A la **Dra. Larissa Alexandrova** por su asesoría, confianza, apoyo y sobre todo por haberme brindado la oportunidad de trabajar en su equipo de investigación. ¡Gracias!*

*Al **H. Jurado** por sus valiosas aportaciones, correcciones y sugerencias para la mejora de este trabajo.*

*A **M. en C. Gerardo Cedillo Valverde** por el apoyo brindado en la obtención de los espectros de Resonancia Magnética Nuclear.*

*A la **I. Q Eriseth Reyes Morales** por su apoyo en la obtención de los análisis térmicos.*

*Al **Q. Miguel Ángel Canseco** por la obtención de análisis térmicos y espectros de IR-FT.*

*Al **M. en C. Eliezer Hernández** por su apoyo en la realización de las pruebas de propiedades mecánicas de las membranas poliméricas.*

*Al **M. en C. Salvador López Morales** por su apoyo en la obtención de densidades*

*Al **M. en C. Carlos Ramos Vilchis** por el apoyo técnico en el mantenimiento a los sistemas de vacío.*

CONTENIDO

Índice de Abreviaturas	i
Índice de Figuras	ii
Índice de Esquemas	iv
Índice de Tablas	iv
1 INTRODUCCIÓN	1
2 ANTECEDENTES	4
2.1 Poliimidas	6
2.2 Propiedades térmicas y procesabilidad de PIs	9
2.3 Viscosimetría de polímeros	12
2.4 Propiedades Mecánicas de PIs	14
2.5 Separación de gases con membranas poliméricas	16
2.6 Síntesis de Poliimidas	20
2.6.1 Método clásico de formación de poliimidas en dos pasos.	21
2.6.2 Método clásico de formación de poliimidas en un solo paso	25
3 OBJETIVOS GENERALES	26
4 OBJETIVOS PARTICULARES	27
5 MÉTODO EXPERIMENTAL	28
5.1 Materiales	28
5.2 Disolventes	30

5.3 Mediciones	31
5.4 Síntesis de 4-tBuPDNB y 4-tBuPDAB	32
5.5 Síntesis de polímeros	34
5.6 Preparación de películas densas de PIs	34
5.7 Determinación de la viscosidad y solubilidad de PIs	35
5.8 Determinación de la densidad de PIs	38
5.9 Pruebas mecánicas de PIs	39
6 RESULTADOS Y ANÁLISIS	40
6.1 Caracterización de 4-tBuPDNB y 4-tBuPDAB	40
6.2 Caracterización de PIs basadas en 4-tBuPDAB	52
6.2.1 Análisis por Resonancia magnética de protón (RMN ¹ H) y Espectroscopía de infrarrojo (IR-FT) de las PIs	54
6.2.2 Análisis térmico TGA y DSC	63
6.2.3 Solubilidad y viscosidad de las PIs	66
6.2.4 Propiedades mecánicas de las PIs	69
6.2.5 Densidad y Volumen Libre Fraccional de las PIs	71
6.2.6 Permeabilidad de gases	75
7 CONCLUSIONES	78
8 BIBLIOGRAFÍA	80

Índice de Abreviaturas

NMP: N-metil-2-pirrolidona

DMF: N, N-dimetilformamida

DMA: N, N-dimetilacetamida

DMSO: dimetilsulfóxido

THF: tetrahidrofurano

BzNO₂: nitrobenceno

6FDA: dianhídrido 4,4'(hexafluoroisopropilen) diftálico

BTDA: dianhídrido 3,3',4,4'-benzofenontetracarboxílico

ODPA: anhídrido 4,4'-oxidiftálico

PMDA: dianhídrido piromelítico

BPDA: dianhídrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico

DSDA: dianhídrido 3,3',4,4'-bifenilsulfonoiltetracarboxílico

tBuPDAB: 1,3-diamino-4-(4-ter-butilfenoxi) benceno

tBuPDNB: 1-(4-ter-butilfenoxi)-2,4-dinitrobenceno

PIs: Poliimidias Aromáticas

RMN ¹H: Resonancia Magnética de Protón

IR-FT: Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier

DSC: Differential Scanning Calorimetry (Calorímetro diferencial de barrido)

TGA: Termogravimetric Analysis (Análisis Termogravimétrico)

CTC: Complejo de transferencia de Carga

T_g: Temperatura de transición vítrea

T_f: Temperatura de fusión

PAA: Poly (amic acid) (Ácido Poliámico)

ρ: Densidad

η_{inh}: Viscosidad inherente

η_{rel}: Viscosidad relativa

α: Factor de separación ideal de gases

P_i: Coeficiente de Permeación de gases

FFV: Fractional Free Volume (Volumen Libre Fraccional)

Índice de Figuras

<i>Figura 1</i> Unidad repetitiva de poliimida tipo Kapton.	6
<i>Figura 2.</i> Unidad repetitiva de poliimida tipo Upilex-R.	7
<i>Figura 3.</i> Dianhídridos de ácido tetracarboxílico más usados en la síntesis de PIs ^[25,26] .	8
<i>Figura 4.</i> Estructura de un Complejo de Transferencia de Carga, CTC, entre cadenas poliméricas ^[28] .	9
<i>Figura 5.</i> Moléculas de diamina y dianhídrido con enlaces tipo σ que permiten la libre rotación de PIs.	10
<i>Figura 6.</i> Definición de los términos para calcular el Modulo de Young.	14
<i>Figura 7.</i> Modelo solución difusión que describe el fenómeno de permeabilidad de membranas poliméricas densas. ^[39]	16
<i>Figura 8.</i> Estructura química de un polímero en forma de isoimida ^[22] .	24
<i>Figura 9.</i> Reacción para obtener el monómero en su forma oxidada (4-tBuPDNB).	32
<i>Figura 10.</i> Reacción de reducción de grupos nitro para obtener el monómero (4-tBuPDAB).	33
<i>Figura 11.</i> Viscosímetro de Ubbelohde de tres ramas para la determinación de la viscosidad de las PIs.	36
<i>Figura 12.</i> Picnómetro AccuPyc II 1340. Analizador de densidad por desplazamiento de gas.	38

<i>Figura 13. Probeta para la determinación de pruebas mecánicas de los polímeros.</i>	39
<i>Figura 14. Termograma DSC del producto intermediario 4-tBuPDNB.</i>	42
<i>Figura 15. Espectro de infrarrojo correspondiente al intermediario 4-tBuPDNB.</i>	43
<i>Figura 16. Espectro de RMN ¹H del compuesto 4-tBuPDNB.</i>	44
<i>Figura 17. Espectro de infrarrojo correspondiente al compuesto tBuPDAB.</i>	46
<i>Figura 18 Espectro de RMN ¹H del compuesto 4-tBuPDAB.</i>	47
<i>Figura 19.a) Estructura química propuesta y cálculo de abundancia isotópica teórica. b) Espectro de masas correspondiente al compuesto tBuPDAB obtenido por la técnica DART de baja resolución.</i>	49
<i>Figura 20. Termograma DSC correspondiente al compuesto 4-tBuPDAB.</i>	49
<i>Figura 21 Termograma TGA correspondiente al compuesto 4-tBuPDAB.</i>	50
<i>Figura 22. Espectro de infrarrojo correspondiente a PI-6FDA.</i>	56
<i>Figura 23 Espectro de infrarrojo correspondiente a PI-ODPA.</i>	57
<i>Figura 24 Espectro de infrarrojo correspondiente a PI-BTDA.</i>	58
<i>Figura 25 Espectro de RMN ¹H de poliimida con danhídrido 6FDA.</i>	59
<i>Figura 26 Espectro de RMN ¹H de poliimida con danhídrido BTDA.</i>	60
<i>Figura 27. Espectro de RMN ¹H de poliimida con anhídrido ODPa.</i>	61
<i>Figura 28 Espectro teórico de RMN ¹H de N-Metil-2-Pirrolidona (NMP) en cloroformo deuterado.</i>	62
<i>Figura 29. Termograma TGA mostrando las temperaturas de descomposición de las poliimidias sintetizadas.</i>	63
<i>Figura 30. Termograma DSC mostrando las temperaturas de transición vítrea (T_g) de las poliimidias sintetizadas.</i>	64
<i>Figura 31. a) PI basada en anhídrido ODPa, b) PI basada en anhídrido 6FDA, c) PI basada en anhídrido BTDA.</i>	74

Índice de Esquemas

<i>Esquema 1. Síntesis general de Pls.</i>	7
<i>Esquema 2. Reacción para la obtención de un poli (ácido ámico).</i>	21
<i>Esquema 3. Imidización térmica y química del PAA.</i>	24
<i>Esquema 4. Mecanismo de policondensación en un solo paso.</i>	25
<i>Esquema 5. Mecanismo de reacción para la obtención de (4-tBuPDNB).</i>	41
<i>Esquema 6. Mecanismo de reacción del proceso de reducción del compuesto (4-tBuPDAB) ^[50].</i>	51
<i>Esquema 7. Síntesis de policondensación en un solo paso.</i>	52

Índice de Tablas

<i>Tabla 1. Condiciones de reacción de las Pls sintetizadas.</i>	53
<i>Tabla 2. Estados y bandas vibracionales correspondientes a las poliimididas sintetizadas ^[55].</i>	54
<i>Tabla 3. Temperaturas de descomposición (al inicio ID, al 5% y 10%) y de transición vítrea (T_g) de las Pls sintetizadas.</i>	65
<i>Tabla 4. Determinación de la solubilidad de las Pls con diferentes disolventes orgánicos.</i>	66
<i>Tabla 5. Resultados de viscosidad relativa e inherente de las Pls.</i>	67
<i>Tabla 6. Propiedades mecánicas de las Pls basadas en 4-tBuPDAB.</i>	69
<i>Tabla 7. Densidades de las Pls obtenidas por el método de desplazamiento de gas.</i>	71
<i>Tabla 8. Datos de Volumen específico, Volumen de Van der Waals y Volumen libre fraccional de las Pls.</i>	72
<i>Tabla 9. Propiedades de transporte de las Pls basadas en 4-tBuPDAB.</i>	75

1 INTRODUCCIÓN

Las poliimidas aromáticas (PIs) pertenecen a un grupo de polímeros que poseen propiedades de interés como: alta estabilidad termo-oxidativa descomponiéndose a temperaturas >200 °C, resistencia química tanto ácida como alcalina, excelentes propiedades mecánicas. Estos polímeros han servido de base para la obtención de diversos materiales: barnices de recubrimiento de cables eléctricos, películas, resinas, y otros materiales que puedan operar bajo condiciones extremas de temperatura [1]. Otras aplicaciones en las que se emplean estos polímeros incluye el sector aeroespacial y militar como material ligero y además como membranas para la separación de gases [2]. Sin embargo, la poca solubilidad que presentan en disolventes orgánicos comunes de laboratorio limita su procesabilidad y sus aplicaciones.

Es por esto que una exhaustiva investigación en el diseño y síntesis de nuevos monómeros han permitido mejorar la procesabilidad de las PIs introduciendo a la estructura química de los monómeros sustituyentes voluminosos, estructuras asimétricas y grupos laterales flexibles lo cual disminuye la interacción electrostática entre cadenas poliméricas y esto se traduce en una mejor procesabilidad sin sacrificar de manera drástica las propiedades antes mencionadas [3,4].

Por otro lado, la búsqueda y desarrollo de nuevos métodos de separación de gases que sean amigables con el medio ambiente y que sean de bajo costo, han permitido

que las membranas basadas en poliimididas sean consideradas como excelentes candidatas ya que pueden ser operadas bajo condiciones extremas de trabajo gracias a la estabilidad termo-mecánica y química lo cual promueve su lenta degradación en procesos de postcombustión o *endulzamiento* (remoción de contaminantes como H₂S y CO₂) de gas natural [1,5]. Otra característica importante de la separación de gases con membranas poliméricas es que cada vez son más competitivas con procedimientos convencionales como la destilación criogénica, adsorción, absorción, ósmosis inversa etc. [6,7] que generan un alto consumo de energéticos y costos elevados de procesamiento, permitiendo que el uso de membranas basadas en poliimididas sea una alternativa viable, y económica. Esto proporciona un descenso importante en el costo para la separación de mezcla de gases a nivel industrial [8].

Por esta razón, en este trabajo el objetivo primordial consistió en sintetizar un monómero que contenga sustituyentes voluminosos dentro de una estructura asimétrica sometido a una reacción de policondensación a altas temperaturas en un solo paso con diferentes dianhídridos tetracarboxílicos aromáticos: anhídrido 4,4'-(hexafluoroisopropileno) diftálico (6FDA), anhídrido 4,4'-oxidiftálico (ODPA) y dianhídrido 3,3',4,4'-benzofenontetracarboxílico (BTDA) a fin de obtener poliimididas de alto peso molecular que presenten una alta procesabilidad, un aumento del volumen libre y buenas propiedades mecánicas y térmicas necesarias para su posible aplicación en membranas para la separación de gases. El método clásico de policondensación en un solo paso usado para la obtención de las poliimididas, expresa un alto grado de conversión a poliimida sin pasar por el pre-polímero (ácido poliamico).

Así mismo las poliimidas obtenidas se caracterizarán por técnicas de resonancia magnética de protón (RMN ^1H), espectroscopia de infrarrojo (IR-FT), Espectrometría de masas, densidad (ρ), viscosidad inherente (η_{inh}), análisis térmico (DSC y TGA), análisis de estrés mecánico (Modulo de Young); así como la determinación de sus propiedades de transporte de gases permeabilidad (P) y selectividad (α).

2 ANTECEDENTES

Las separaciones de gases a través de membranas poliméricas se remontan a las primeras observaciones hechas por Thomas Graham, quien en 1829 descubre el transporte de CO₂ hacia un globo húmedo a través de “canales capilares”. En 1830 J. K Mitchell descubre que, tras llenar globos de goma con diferentes gases, estos colapsaban a diferentes velocidades [9, 10]. Esto llevo a notar que, el dióxido de carbono uno de los gases de prueba tardaba más tiempo en colapsar debido a que el caucho con que estaba hecho el globo se expandía por la absorción de este gas generando una microporosidad en el material, lo que permitía un aumento en el tiempo en que el globo colapsaba. Posteriormente Adolf Fick quien a partir de estudios de transporte de gas mediante membranas basadas en Nitrocelulosa deduce “La primera Ley de Fick” [11, 12].

Estableciéndose, que el flujo de un gas a través de una membrana es proporcional al gradiente de concentración, es decir que el flujo va de una alta concentración a una región de baja concentración.

A partir de estos descubrimientos se ha intensificado la labor de encontrar materiales con propiedades físicas y químicas aptas para operar bajo condiciones drásticas en tiempos prolongados de uso. Con el fin de en un futuro reemplazar métodos convencionales de separación de gases como son destilación criogénica, adsorción, absorción ya que el uso de materias primas como trietilamina para el endulzamiento

de gas natural, por mencionar un ejemplo, resulta costoso y genera residuos continuamente que son poco amigables con el medio ambiente, es por esta razón que el uso de membranas poliméricas es una opción viable para este tipo de procesos, reduciendo los altos costos generados a causa del alto gasto energético ya que pueden ser operadas a altas presiones y temperaturas debido a las condiciones económicamente más accesibles a la destilación criogénica, y para aumentar la eficiencia del proceso de osmosis inversa. A pesar de los numerosos materiales poliméricos investigados y desarrollados como poliamidas, poliésteres, polisulfonas y poliimididas, sus aplicaciones en membranas para la separación de gases son muy limitadas [8]. Sin embargo, las membranas basadas en poliimididas aromáticas han resultado de gran interés debido a sus propiedades fisicoquímicas tales como alta termo estabilidad, alta resistencia química y física debido a la presencia de anillos aromáticos y además muestran una alta selectividad a la separación de ciertos pares de gases [1,13-15].

2.1 Poliimididas

Las PIs pertenecen a un reconocido e interesante grupo de polímeros con características especiales que los distinguen de otros polímeros debido a sus excelentes propiedades mecánicas, alta estabilidad térmica, resistencia a agentes químicos oxidativos y a algunos tipos de radiación [16-18]. Por sus propiedades únicas las poliimididas han sido aplicadas en materiales como resinas, fibras, como materiales de circuitos impresos flexibles, como membranas para la separación de gases etc. [2,3] Algunas de las poliimididas más reconocidas a nivel comercial son [19,20]:

Kapton:

Sintetizada por DuPont de Neimours and Co (USA) a finales de los años 60's por policondensación del dianhídrido pirromelítico y 4,4'-diaminodifeniléter.

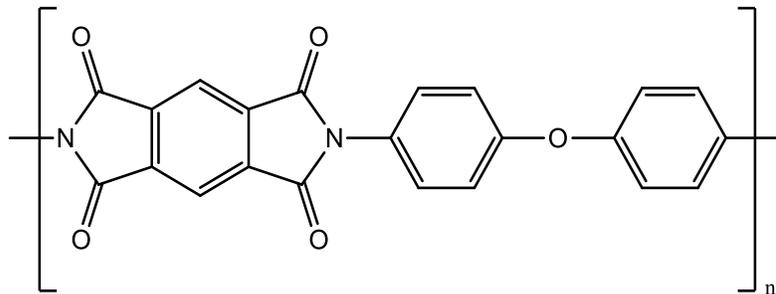


Figura 1 Unidad repetitiva de poliimida tipo Kapton.

Upilex-R

Desarrollada por Industrias Ube (Japón) en 1981 por policondensación de dianhídrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico y 4,4'-diaminodifeniléter.

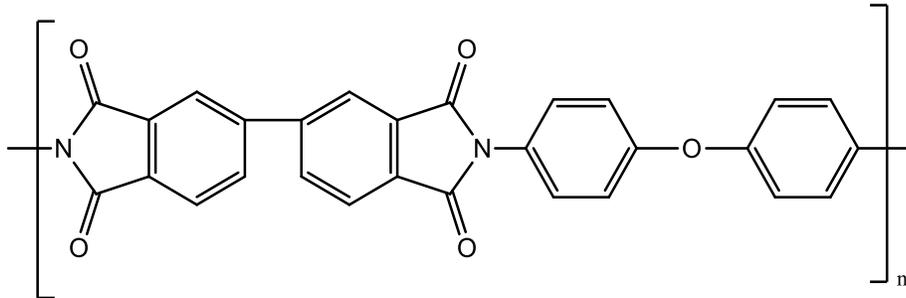
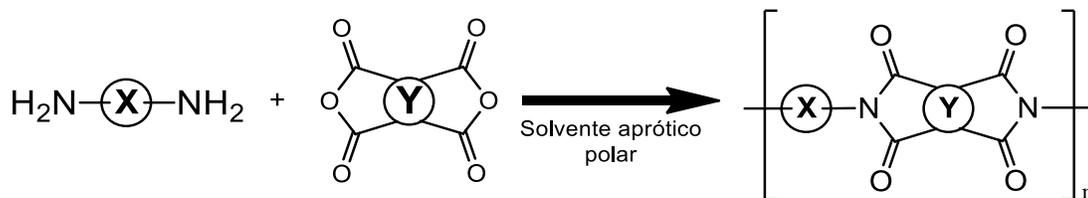


Figura 2. Unidad repetitiva de poliimida tipo Upilex-R.

Esta clase de polímeros se obtienen a partir de la policondensación de una diamina y un dianhídrido de ácido tetracarboxílico [19-22], donde el átomo de nitrógeno proveniente de la diamina termina formando parte de la estructura heterocíclica del dianhídrido de ácido tetracarboxílico donde **X** representa cualquier fragmento aromático o alifático, simétrico o asimétrico y rígido o flexible dentro de la diamina y **Y** cualquier fragmento aromático rígido o flexible del dianhídrido (Esquema. 1).



Esquema 1. Síntesis general de PIs.

A pesar de que este tipo de poliimidias presentan altas propiedades térmicas y mecánicas, su procesabilidad se ve limitada por la presencia de estructuras rígidas

que carecen de enlaces tipo “puente” que permitan un libre giro a la cadena polimérica principal. Estudios muestran que la introducción de segmentos de tipo alifático u otros grupos flexibles proporcionan una disminución en la rigidez de los polímeros sintetizados debido a los enlaces tipo *sigma*, sustituyentes con alto volumen molecular, ayudan a disminuir interacciones intermoleculares entre las cadenas poliméricas evitando su empaquetamiento, así como el uso de monómeros 1,3-sustituidos en lugar de 1,4-sustituidos y/o el uso de monómeros asimétricos [23] a la estructura polimérica principal aumentando considerablemente su procesamiento. Sin embargo, los factores antes mencionados conducen una disminución drástica de sus propiedades térmicas [24].

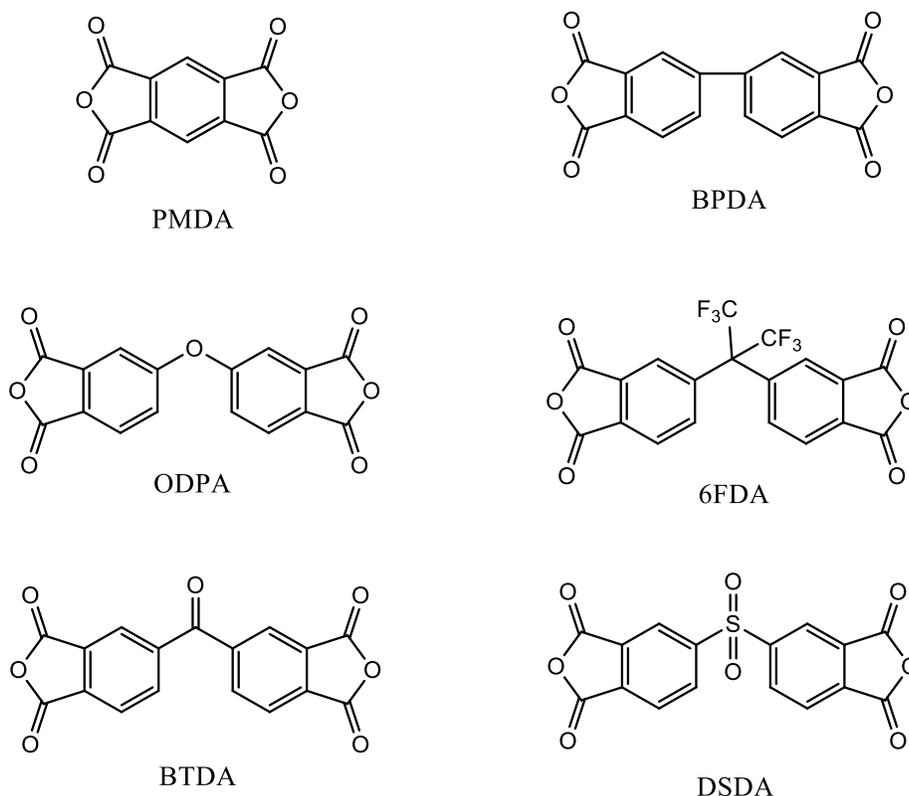


Figura 3. Dianhídridos de ácido tetracarboxílico más usados en la síntesis de PIs [25,26].

2.2 Propiedades térmicas y procesabilidad de PIs

Uno de los factores aproximados y más aceptados que explica la baja procesabilidad de las poliimidas es el empaquetamiento entre cadenas poliméricas. Esto se debe a que existen interacciones cadena cadena llamados “*complejos de transferencia de carga*” (CTC) (Fig. 4). Este empaquetamiento es promovido por las interacciones electrostáticas entre grupos electrón-donantes (anillos aromáticos unidos a los grupos amina de la imida) y electrón-aceptores (grupos carbonilo de la imida y anillos aromáticos unidos a esos grupos imida) [27].

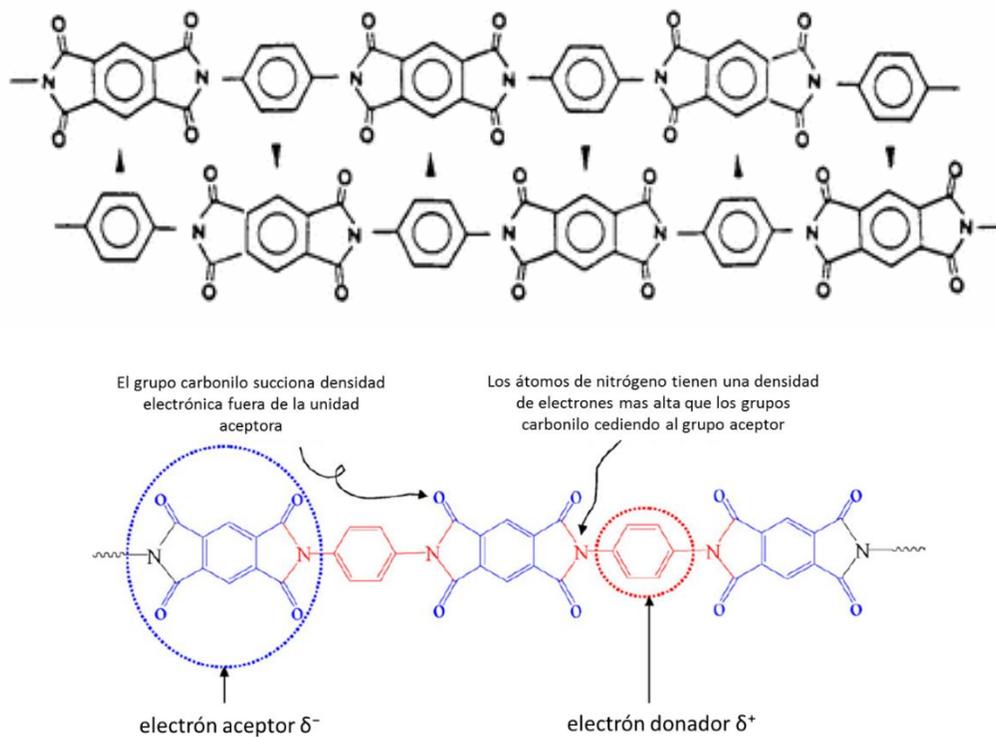


Figura 4. Estructura de un Complejo de Transferencia de Carga, CTC, entre cadenas poliméricas [28].

De esta manera las cadenas poliméricas quedan apiladas, provocando una pobre movilidad de las cadenas macromoleculares que se forman a lo largo del material [16]. Sin embargo, la introducción de sustituyentes voluminosos laterales como grupos aromáticos, terbutilo (-C-(CH₃)₃), trifluorometilo (-CF₃) y hexafluoroisopropilideno (-C(CF₃)₂-) dentro de la cadena principal de las poliimidas tiene gran influencia en la mejora de la procesabilidad de las poliimidas ya que disminuye la formación del complejo de transferencia de carga, aumentando la distancia entre cadenas permitiendo así una mayor solubilidad de las poliimidas [29].

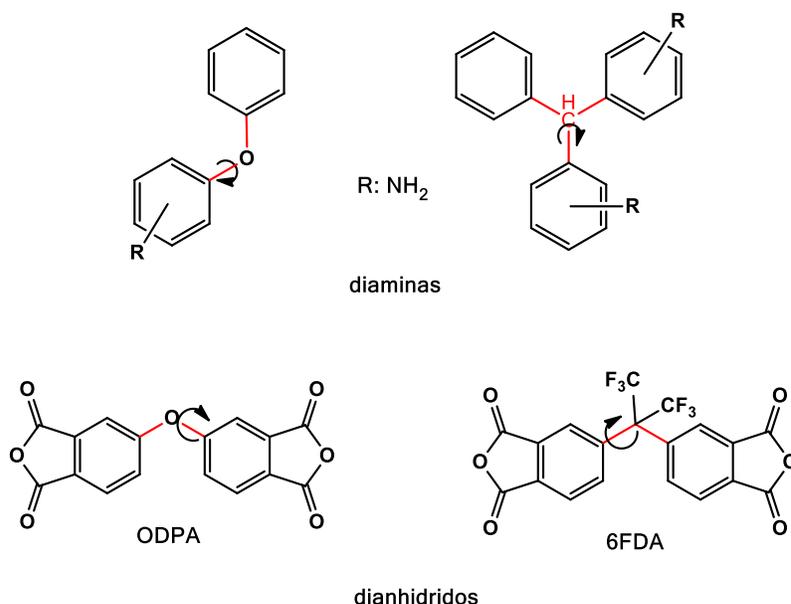


Figura 5. Moléculas de diamina y dianhídrido con enlaces tipo σ que permiten la libre rotación de PIs.

Así mismo la introducción de grupos “puente” en la cadena principal de las poliimidas se considera también una solución al problema de procesabilidad que presentan las poliimidas, ya que, poliimidas con estructuras rígidas reflejan un alto punto de fusión

(T_f), alta temperatura de transición vítrea (T_g) y baja solubilidad en disolventes orgánicos comunes debida a la baja movilidad estructural que estas presentan [30]. Sumándose también la facilidad de formar CTC muy fuertes.

Es por ello que enlaces tipo éter (-O-), tioéter (-S-), alifáticos (-CH₂-), cetona -C-(C=O) y grupos hexafluoroisopropilideno (-C-(CF₃)₂-) (6F), por mencionar algunos [31-33], son comúnmente encontrados en poliimidias aromáticas. La introducción de estos grupos, proporciona flexibilidad y una mayor movilidad de las cadenas poliméricas influenciados por la presencia de enlaces tipo σ que proporcionan una libre rotación disminuyendo la rigidez estructural de la cadena polimérica (Fig 5).

2.3 Viscosimetría de polímeros

La viscosimetría en solución diluida es la habilidad intrínseca de un polímero, para incrementar la viscosidad del disolvente puro en el que se encuentra disuelto a temperatura constante [34]. Esta propiedad dependerá de la estructura química, de la asociación disolvente polímero y polímero polímero, y de su peso molecular.

El peso molecular de un polímero se puede estimar de manera indirecta por medio de la relación que establece la ecuación de Mark Houwink.

$$[\eta] = KM^a \quad \text{Ec. 1}$$

Donde η es la viscosidad intrínseca, M el peso molecular relativa del polímero y a y K son parámetros que dependen de la interacción polímero disolvente. Si se conocen los parámetros de interacción entre polímero disolvente se puede determinar la relación entre la viscosidad y peso molecular, es decir que a mayor viscosidad intrínseca el peso molecular será alto [35-37]

Normalmente una cadena polimérica de alto peso molecular en un buen disolvente generará un alto volumen hidrodinámico, es decir, el tamaño que ocupa el polímero ovillado en dicho disolvente, el cual se refleja en la viscosidad de la disolución.

La viscosidad de un polímero puede ser determinada mediante el uso de viscosímetros capilares como los de Cannon Ubbelohde u otros dispositivos más sofisticados a temperatura constante. Usualmente para la determinación de la viscosidad, se

determina el tiempo de flujo o tiempo de caída del disolvente puro y el tiempo de caída de la disolución de polímero para obtener su viscosidad relativa (Ec. 2).

Viscosidad relativa

$$\eta_{relativa} = \frac{t}{t_0} \quad \text{Ec. 2}$$

Viscosidad inherente

$$\eta_{Inherente} = \frac{\text{Ln}(\eta_{relativa})}{[C]} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde **t** es el tiempo de caída de la disolución polimérica y **t₀** es el tiempo del disolvente puro, por otro lado, para determinar la viscosidad inherente (Ec. 3) se toma el logaritmo natural de la viscosidad relativa dividida por la concentración **[C]** de la disolución de polímero en gramos por cada 100 mL de disolvente (g/dL).

2.4 Propiedades Mecánicas de Pls

Una consideración principal para determinar la utilidad de un polímero es su comportamiento mecánico [38]. El comportamiento mecánico se obtiene cuando el material es sometido a un estudio de deformación. Esta deformación se define como la fuerza aplicada al material por unidad de área (Ec. 4) llamada Módulo de Young definido como:

$$Y = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad \text{Ec. 4}$$

Donde **Y** es el módulo de Young expresado generalmente en MPa (megapascales), **σ** la tensión que se ejerce sobre el material por cada unidad de área (**F/A**) expresado en MPa y **ϵ** el porcentaje de deformación que relaciona el cambio longitudinal con respecto a la longitud inicial de muestra (**$\Delta L/L$**).

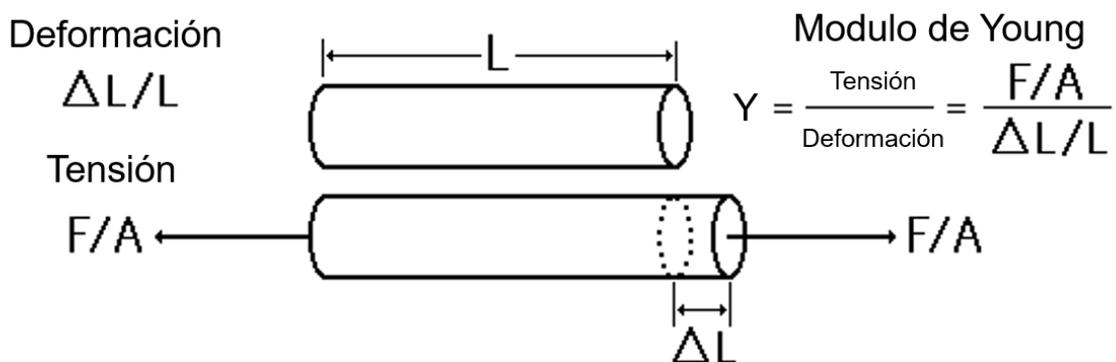


Figura 6. Definición de los términos para calcular el Módulo de Young.

En general las poliimidas aromáticas exhiben valores de módulo de 1,5-3,0 GPa y resistencias a la tracción de 70-100 MPa. Sin embargo, el alargamiento en la rotura oscila entre 2 y 15%, dependiendo de la estructura química [39]. Es conocido que polímeros con un alto Módulo de Young muestran un menor porcentaje de elongación. Sin embargo, esta es considerada como una regla general, pero no absoluta [32].

2.5 Separación de gases con membranas poliméricas

La separación polimérica de gas mediada por membranas ha surgido como una tecnología de separación importante a nivel industrial y de rápido crecimiento [40]. Este tipo de separación polimérica promueve ventajas sobre los métodos de separación convencionales tales como: la destilación criogénica, la absorción y la adsorción de gases, disminuyendo en gran medida los costos a nivel industrial sumado a una reducción sobre el impacto ambiental que estos ocasionan, además, disminuye la alta inversión energética que requieren los métodos antes descritos y como punto importante, el uso de membranas poliméricas es interesante energéticamente ya que se eliminan los procesos de cambios de fase para la separación de gases [41].

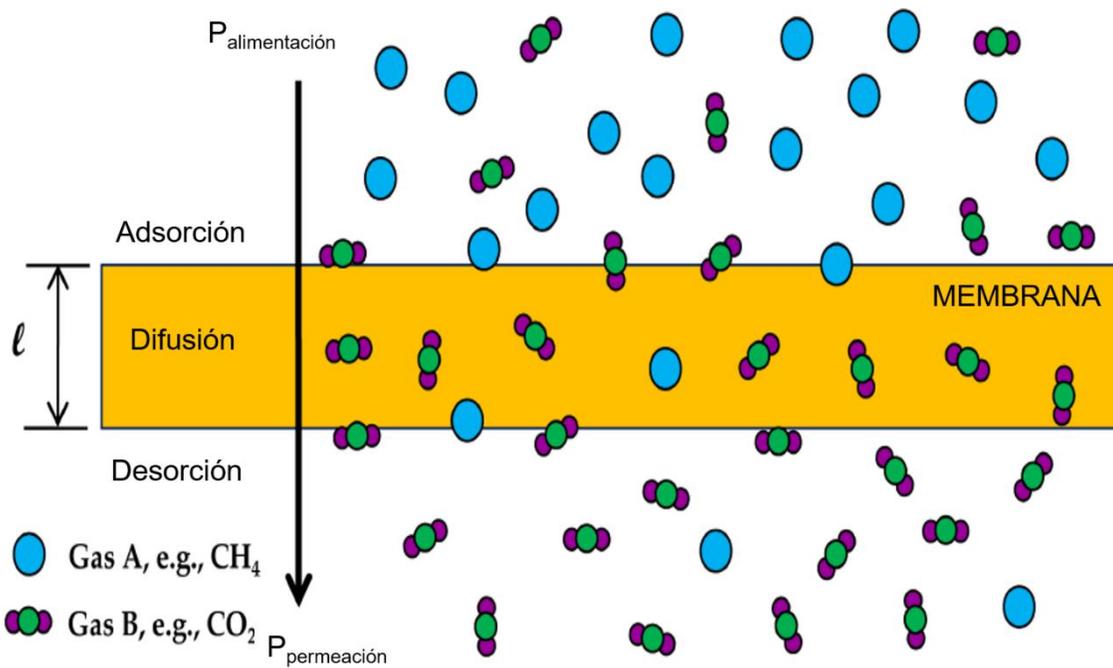


Figura 7. Modelo solución-difusión que describe el fenómeno de permeabilidad de membranas poliméricas densas. [42]

Este tipo de separación de gases se basa en un proceso de solución difusión que consiste en tres pasos. Primero: Las moléculas de gas se disuelven en la cara de la membrana que se encuentra a alta presión ($P_{\text{alimentación}}$), segundo: Las moléculas difunden a través de la membrana polimérica y tercero: Las moléculas de gas se desorben en la contracara de la membrana donde existe una baja presión. ($P_{\text{permeación}}$) (Fig. 7) [43, 44]

Para caracterizar completamente una película de polímero como membrana de separación de gases, es necesario definir sus parámetros de transporte, que son el Coeficiente de Difusión o Difusividad (**D**), el Coeficiente de Solubilidad (**S**) y la Permeabilidad (**P**). [2c, 7, 12, 32, 41]

La **Permeabilidad** de un gas **i** a través de una membrana (**P_i**) está definida como el volumen de gas que pasa a través de un espesor *l* de membrana por unidades de tiempo, presión y área de membrana. Matemáticamente:

$$P_i = \frac{N_i \cdot l}{(p_2 - p_1)} \quad \text{Ec. 5}$$

donde **N_i** es el flujo de gas a través de la membrana, **p₂** es la presión de alimentación y **p₁** es la presión del permeado.

Cuando el valor de p_1 es suficientemente pequeño ($p_2 \gg p_1$), es posible hacer una serie de aproximaciones, llegando a la siguiente expresión:

$$P_i = D_i \cdot S_i \quad \text{Ec. 6}$$

donde D_i (**Coefficiente de Difusión**) da idea de la movilidad de las moléculas de gas que penetran en la membrana, expresado en $[\text{cm}^2/\text{s}]$, y S_i (**Coefficiente de Solubilidad**) representa la cantidad de gas que puede quedar retenido en la membrana (expresado como concentración de gas absorbido por unidad de volumen de membrana) una vez alcanzado el equilibrio con la presión de gas suministrada a la membrana. El primero es un parámetro cinético que depende principalmente de la movilidad del permeante (diámetro cinético de la molécula de gas), los movimientos de cadena y el volumen libre fraccional del polímero (FFV). El segundo es un parámetro termodinámico que está condicionado por las interacciones gas/polímero [45].

Para una mezcla de dos gases i, j , la **Selectividad** o **Factor de Separación Ideal** del componente i frente al componente j se define como el cociente de las permeabilidades de ambos gases:

$$\alpha_{i,j} = \frac{P_i}{P_j} = \frac{D_i}{D_j} = \frac{S_i}{S_j} \quad \text{Ec. 7}$$

Continuamente aparecen nuevas estructuras poliméricas, sin embargo, no todas las poliimidas son candidatas a ser usadas en el área de la separación de gases, es por esta razón que solo pueden considerarse PIs que cumplan con los siguientes requisitos mínimos:

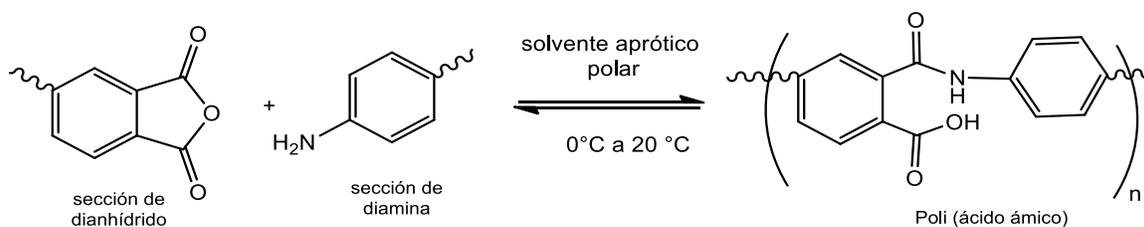
- Capacidad de formación de películas densas, considerándose de preferencia las que deriven de disoluciones.
- Baja o nula cristalinidad
- Temperatura de transición vítrea superior a 100 °C
- Estabilidad térmica por encima de 300 °C (TGA, aire)
- Propiedades mecánicas (Carga a rotura > 60 MPa, Módulo >2 GPa)
- Buena resistencia química

2.6 Síntesis de Poliimidas

La síntesis de poliimidas se realiza por policondensación de monómeros difuncionales (diaminas) y anhídridos derivados de ácidos tetracarboxílicos como se muestra en el esquema 1 de la sección 2.1. La obtención de poliimidas de alto peso molecular dependerá del método de síntesis que se empleé, así como de la naturaleza de los disolventes y de los reactivos. Dentro de los métodos ampliamente utilizados se encuentra el de dos pasos, que consiste en la formación de un polímero intermediario o pre-polímero soluble y posteriormente una ciclación térmica o química para dar la poliimida final. Y el método de un solo paso, el cual consiste en la formación de poliimidas sin el aislamiento del PAA.

2.6.1 Método clásico de formación de poliimidas en dos pasos.

La baja solubilidad y los altos puntos de fusión que gran parte de las poliimidas expresan, se debe a la presencia de estructuras aromáticas y heteroaromáticas planas y rígidas en su cadena principal. Los pioneros en la síntesis de poliimidas fueron investigadores de DuPont Co ® quienes resolvieron la problemática involucrada a la baja procesabilidad que las poliimidas presentan mediante la síntesis de un polímero intermediario altamente soluble y su posterior conversión (cicloimidación) a la poliimida final [19]. Este método involucra la formación de un polímero intermediario de alto peso molecular, llamado poli (ácidoámico) (PAA) en la primera etapa de síntesis. La obtención del PAA involucra una reacción de policondensación entre un dianhídrido y una diamina. La reacción involucra una sustitución nucleofílica sobre el átomo de carbono sp^2 que conforma al grupo carbonilo en el dianhídrido tetracarboxílico por el átomo de nitrógeno de la amina que actúa como el nucleófilo [46]. Los disolventes apróticos polares tales como N, N-dimetilacetamida (DMA), N-metil-2-pirrolidona (NMP) o N, N-dimetilformamida (DMF), son comúnmente usados para esta síntesis a temperatura ambiente, aunque se ha observado que el rango de temperatura óptimo va desde los 0 a los 20 °C [47].



Esquema 2. Reacción para la obtención de un poli (ácidoámico).

El PAA al no tener una estructura imidizada carece de propiedades tan buenas como las poliimididas, no es térmicamente estable y tiende a hidrolizarse con facilidad, pero es mucho más soluble y procesable, lo que permite formar fácilmente una película de este polímero intermediario. La siguiente etapa consiste en una reacción de ciclodeshidratación, para la formación del ciclo imídico, ya sea por un método de imidización térmica a temperaturas alrededor de 300-350 °C o por imidización química utilizando agentes deshidratantes (generalmente anhídridos alifáticos) y aminas terciarias [16, 22,48]

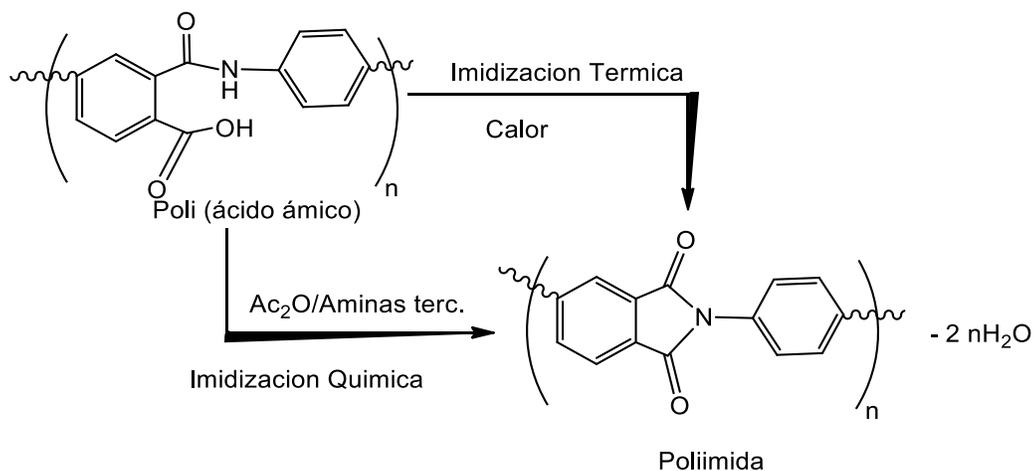
2.6.1.1 Imidización Térmica

Uno de las técnicas ampliamente utilizadas para la síntesis de poliimidas por el método de dos pasos implica calentar el PAA en el estado polimérico sólido a 250-350 °C dependiendo de la estabilidad y de la temperatura de transición vítrea del polímero [48,49]. El método que se emplea para la ciclación del grupo o-carboxi-caboxamida es la formación de una película del PAA evaporando lentamente el solvente donde fue solubilizado de 80 a 100 °C. Los disolventes comúnmente usados para la formación de la película de PAA son DMF, DMA, NMP y dimetilsulfóxido (DMSO). A partir de la evaporación del disolvente se procede a aumentar la temperatura, gradualmente, por encima de los 250 °C para promover la formación del ciclo de imida que se genera a partir de la interacción entre los grupos o-carboxi-caboxamida, generándose agua.

2.6.1.2 Imidización Química

Otra vía usada para la ciclodeshidratación del ácido poliámico a imida involucra el uso de agentes deshidratantes los cuales promueven la formación del ciclo de imida a temperaturas que oscilan entre 20 y 80 °C. Dentro de los agentes deshidratantes es común el uso de anhídrido acético en presencia de aminas terciarias. Agentes deshidratantes como anhídrido propiónico, anhídrido n-butírico, anhídrido benzoico y algunos otros se han usado para lograr la ciclodeshidratación del PAA. Aminas terciarias como piridina, metilpiridina, N-metilmorfolina, lutidina y trialkilaminas, actúan como catalizadores dentro de la reacción [50].

El grado de imidización dependerá de la solubilidad de la poliimida al ser tratada por imidización química, ya que en algún momento del proceso podrían ocurrir precipitaciones y la conversión se verá afectada.



Esquema 3. Imidización térmica y química del PAA.

Una de las desventajas que presenta este proceso de imidización es que pueden formarse fragmentos de isoimida en la poliimida final reduciendo de manera drástica sus propiedades termo-mecánicas.

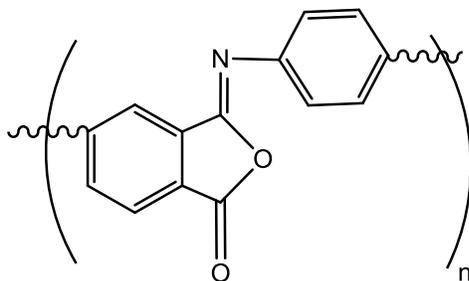
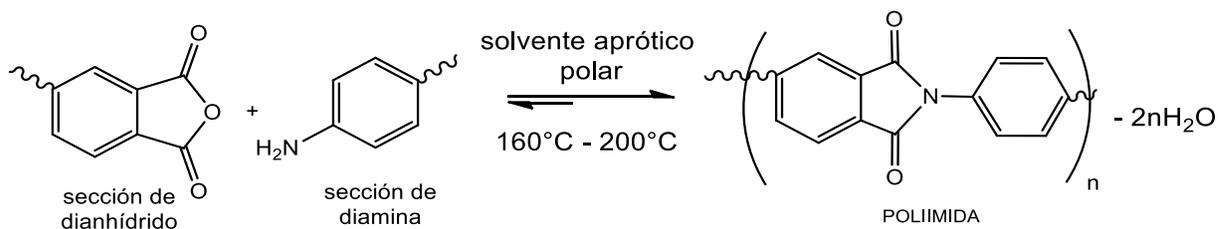


Figura 8. Estructura química de un polímero en forma de isoimida ^[22].

2.6.2 Método clásico de formación de poliimidas en un solo paso

El método de formación de poliimidas en un solo paso consiste en efectuar la reacción entre diaminas y dianhídridos de ácido tetracarboxílico para la obtención de polímeros que sean solubles y con alto peso molecular, sin pasar por el pre polímero que suele formarse cuando se opta por el método de dos pasos. Las temperaturas empleadas para la polimerización van desde los 160 °C a los 200 °C [51] en disolventes apróticos polares con alto punto de ebullición o mezcla de ellos siendo los más comunes, nitrobenceno o m-cresol y disolventes amídicos como N, N-dimetilformamida (DMF), N-metil-2-pirrolidona (NMP) y N, N-dimetilacetamida (DMA).



Esquema 4. Mecanismo de policondensación en un solo paso.

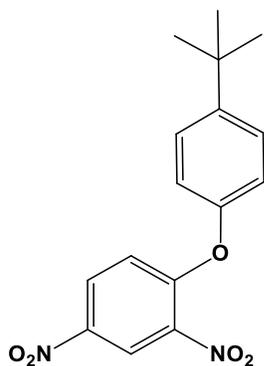
3 OBJETIVOS GENERALES

El objetivo principal de este trabajo consistirá en llevar a cabo la síntesis de PIs de alto peso molecular a partir de diaminas *orto* sustituidas con grupos voluminosos y diferentes dianhídridos de ácido tetracarboxílico; mediante una reacción de policondensación en un solo paso a altas temperaturas para la obtención de polímeros que se emplearan como membranas para la separación de gases.

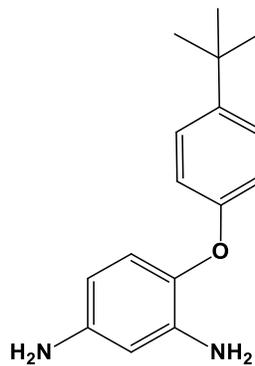
También se realizará un estudio del efecto de la introducción de grupos voluminosos (terbutilo) a moléculas asimétricas y el uso de grupos puente tipo éter en poliimidas para su uso en procesos de separación de gases.

4 OBJETIVOS PARTICULARES

- Síntesis de 1-(4-ter-butilfenoxi)-2,4-dinitrobenceno (4-tBuPDNB) y 1,3-diamino-4-(4-ter-butilfenoxi) benceno (4-tBuPDAB).



4-tBuPDNB



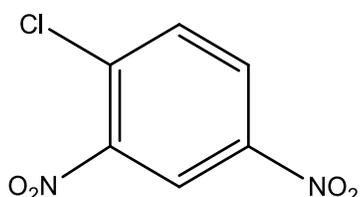
4-tBuPDAB

- Caracterización de los compuestos 4-tBuPDNB y 4-tBuPDAB mediante:
 - ✓ IR-FT, RMN ¹H y Espectrometría de masas
 - ✓ Análisis Térmico TGA y DSC
- Síntesis de poliimidas aromáticas *orto*-sustituidas por policondensación en un solo paso.
- Caracterización de las PIs mediante:
 - ✓ IR-FT, RMN ¹H, TGA y DSC
 - ✓ Obtención de viscosidades de las PIs
 - ✓ Obtención de densidad, Volumen libre fraccionado y solubilidad.
 - ✓ Obtención de películas densas de PIs
 - ✓ Determinación de propiedades de transporte para la separación de gases.

5 MÉTODO EXPERIMENTAL

5.1 Materiales

Para la síntesis de los monómeros empleados en la obtención de las poliimidas se utilizaron los siguientes reactivos que fueron adquiridos en Sigma Aldrich:

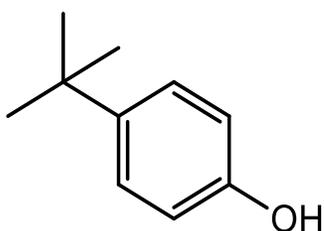


Nombre: 1-cloro-2,4-dinitrobenceno

Punto de Fusión: 48-50 °C

Pureza: 97%

Presentación: Polvo cristalino de color amarillo pálido

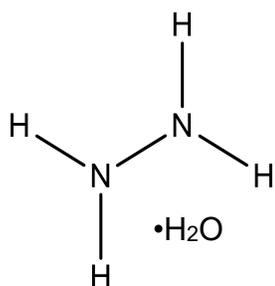


Nombre: 4-terbutilfenol

Punto de Fusión: 96-101 °C

Pureza: 99%

Presentación: sólido cristalino de color blanco

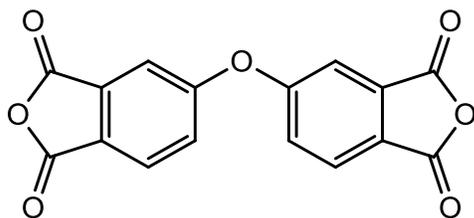


Nombre: hidracina monohidratada

Punto de ebullición: 120 °C

Pureza: 98%, N₂H₄ 64-65%

Presentación: líquido incoloro

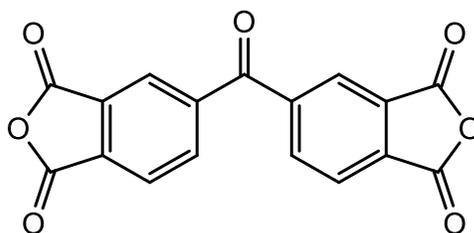


Nombre: anhídrido 4,4'-Oxidiftálico (ODPA)

Punto de fusión: 227-230 °C

Pureza: 97%

Presentación: sólido blanco



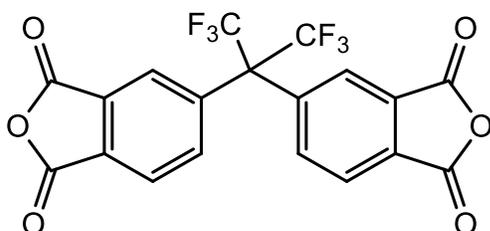
Nombre: dianhídrido 3,3',4,4'-

Benzofenontetracarboxílico (BTDA)

Punto de fusión: 210-222 °C

Pureza: 96%

Presentación: sólido cristalino blanco



Nombre: dianhídrido

4,4'-(Hexafluoroisopropileno)diftálico (6FDA)

Punto de fusión: 244-247 °C

Pureza: 99%

Presentación: sólido cristalino blanco

Los dianhídridos usados para la obtención de las poliimidas aromáticas fueron recristalizados de anhídrido acético y posteriormente sublimados, el dianhídrido 6FDA a 220 °C con una presión de vacío de 10^{-6} torr.

5.2 Disolventes

Nombre: N-Metilpirrolidona (NMP)

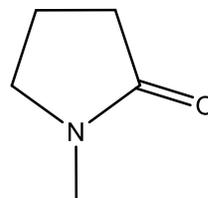
Punto de ebullición: 202-204 °C

Pureza: $\geq 98.0\%$

Densidad: 1.032 g/mL

Presentación: líquido transparente

Este disolvente se secó con diedrita de 4 Å

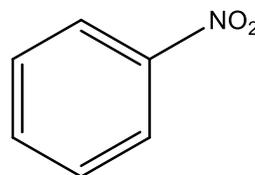


Nombre: Nitrobenceno

Punto de ebullición: 210-211°C

Pureza: $\geq 99.0\%$

Presentación: líquido ligeramente amarillo



Este disolvente se destiló al vacío y se secó con diedrita de 4 Å al momento de usar.

Los disolventes para las pruebas de solubilidad fueron adquiridos en Sigma Aldrich y se usaron directamente de su envase.

5.3 Mediciones

Espectrómetro de RMN para sólidos, y líquidos marca Bruker Advance III HD 400Hz. Calorímetro diferencial de barrido (DSC) Q2000 de TA Instruments, método dinámico con rampa de temperatura 10 °C/min con flujo N₂ para monómeros y 20 °C/min para polímeros. Analizador Termogravimétrico (TGA) Q5000 de TA Instruments, método rampa de temperatura 10 °C/min con flujo N₂. La viscosidad inherente fue determinada a 0.5 g/dL de concentración a temperatura constante de 30 °C en un viscosímetro de capilar Cannon-Ubbelohde tipo Semi-micro 100. Espectrometría de Masas JEOL The AccuTOF: JMS-T100LC DART+. Picnómetro AccuPyc II 1340 Pycnometer utilizado para obtener la densidad de polímeros. Máquina de Ensayos Universales INSTRON 1125 Serie IX con una pesa de 50g y velocidad de estiramiento de 10 mm/min usado para la determinación de pruebas mecánicas. Las pruebas de permeación de gases (O₂, N₂, He, CO₂, CH₄) se realizaron en un permeador a volumen constante, a una presión de 3 bar y una temperatura de 35 °C.

5.4 Síntesis de 4-*t*BuPDNB y 4-*t*BuPDAB

1-(4-*ter*-butilfenoxi)-2,4-dinitrobenceno (4-*t*BuPDNB)

En un matraz de tres bocas de 100 mL con un agitador magnético y conectado a un condensador en posición de reflujo, se agregaron 10 g (49.36 mmol) de 1-cloro-2,4-dinitrobenceno, 7.4 g (49.26 mmol) de 4-*ter*butilfenol, 7.54 mL (49.3 mmol) de trietilamina y 3.98 mL (49.3 mmol) de piridina en 40 mL de acetona a una temperatura de 70 °C durante 48 horas.

Terminado el proceso de reacción se filtró al vacío y el sólido blanco obtenido se lavó con tres porciones de 5 mL de acetona por triplicado. Se evaporó la acetona de las aguas madres y al residuo se le agregó 2-propanol para precipitar. Se obtuvo un sólido cristalino de color amarillo pálido.

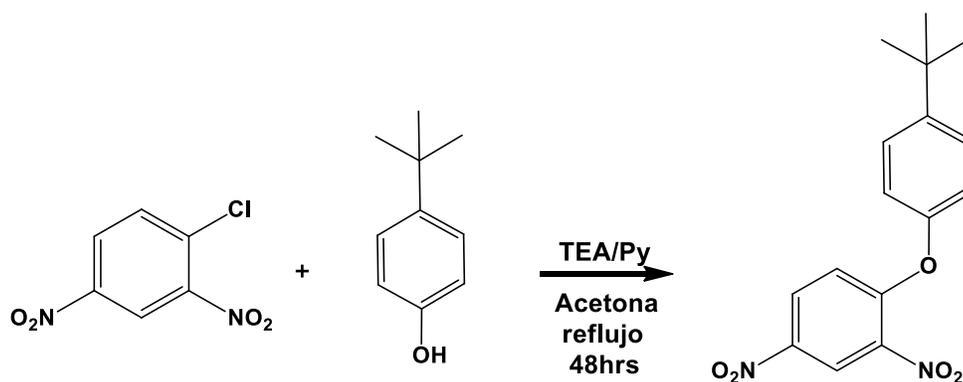


Figura 9. Reacción para obtener el monómero en su forma oxidada (4-*t*BuPDNB).

1,3-diamino-4-(4-ter-butilfenoxi) benceno (4-tBuPDAB)

En un matraz de tres bocas de 100 mL se agregaron 5 g de tBuPDNB (15.80 mmol) y 0.5 de Pd/C (10% p/p) en 50 mL de etanol absoluto con previa degasificación por 10 min con gas argón. A continuación, se adicionó gota a gota monohidrato de hidracina (15.5 mL) y se dejó a reflujo durante 24 horas. Finalizado el tiempo de reacción se filtró en caliente para retirar el Pd/C y se precipitó en agua para obtener un sólido blanco, filtrando este último en vacío, posteriormente se lavó con tres porciones de 10 mL de agua.

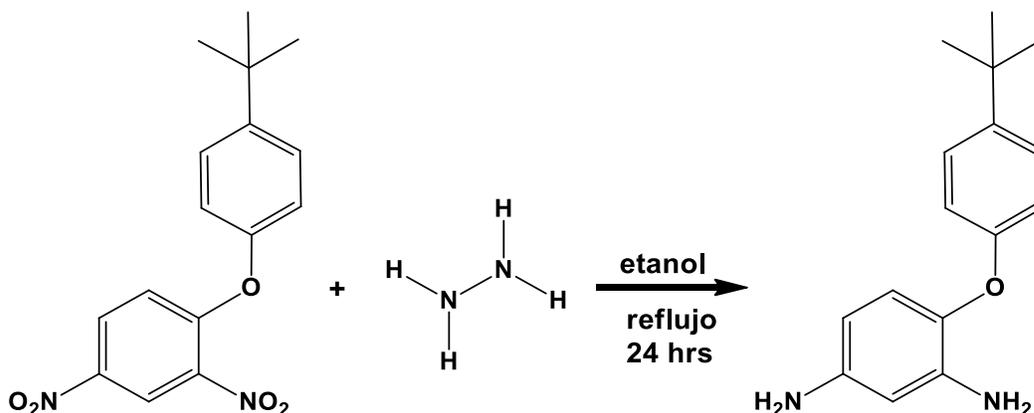


Figura 10. Reacción de reducción de grupos nitro para obtener el monómero (4-tBuPDAB).

5.5 Síntesis de polímeros

Se adicionó en un matraz de tres bocas de 25 mL con flujo continuo de gas argón en una de las bocas, 0.5 g (1.95 mmol) de 4-tBuPDAB en 2 mL de nitrobenzeno, se agitó a temperatura ambiente hasta solubilizar la diamina bajo el flujo constante de gas inerte. Tras observarse la disolución de diamina, se adicionó una cantidad equimolar de dianhídrido tetracarboxílico y el resto del disolvente para obtener una disolución 20% m/v. Se introdujo el matraz de reacción al baño de aceite precalentado a 200 °C bajo agitación moderada y flujo constante de gas inerte para eliminar el agua que se forma durante el proceso de ciclo condensación de los reactivos.

El término de la reacción se determina cuando se observa una disolución muy viscosa, la cual se enfría y se precipita en dietiléter. El polímero se seca a 100 °C por 24h en una estufa a vacío para eliminar el disolvente residual.

5.6 Preparación de películas densas de PIs

Las películas se preparan pesando 500 mg de PI y disolviendo en N-metil-2-pirrolidona al 20% de sólidos. Solubilizadas las PIs se filtraron con ayuda de algodón dentro de una jeringa a fin de eliminar pelusas, polímero no solubilizado u otras impurezas solidas que puedan modificar las propiedades mecánicas de la película. La disolución se extiende en un plato de silicio y posteriormente se introducen en una estufa con vacío (10 inHg) hasta masa constante a 60 °C por 5 hrs.

Finalmente es retirada la película cuidadosamente del plato, introduciendo nuevamente a la estufa con vacío, colocando esta entre dos placas de teflón y aumentando la temperatura de 100 °C/12h, 180 °C/12h y 250 °C/1h a fin de completar la eliminación del disolvente.

Cabe mencionar que el espesor promedio a obtener de las películas de poliimida debe estar entre 40-60 µm determinada en la norma ASTM-D-638-99 [52].

5.7 *Determinación de la viscosidad y solubilidad de PIs*

La viscosidad de las PIs se calcula mediante el uso de un viscosímetro Ubbelohde de tres ramas (Fig. 11), teniendo su propia funcionalidad cada una de ellas. **1** donde se introducirá la solución polimérica a determinar su viscosidad, **2** rama donde se succionará la muestra con la ayuda de un pipeteador y además es la que contiene el capilar con el cual se medirá el tiempo de caída desde el punto **8** hasta el punto **9** y finalmente la rama **3** es la que permite la succión de la solución polimérica por la rama **2** hasta el punto **7** tras ser tapado y que, al ser destapado permitirá el libre flujo de la solución polimérica por gravedad.

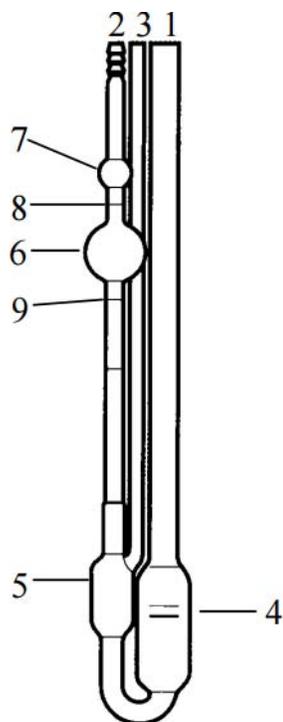


Figura 11. Viscosímetro de Ubbelohde de tres ramas para la determinación de la viscosidad de las PIs.

La viscosidad inherente (η_{inh}) de las PIs se determina mediante los siguientes pasos:

- Preparar un baño de agua que permita la medición de la viscosidad inherente a una temperatura constante de 30 °C.
- Secar con diédrita de 4 Å NMP para usar como blanco y como disolvente de las PIs (filtrar la diédrita antes de solubilizar las PIs).
- Preparar soluciones poliméricas con una concentración de 0,5 g/dL en NMP seca.
- Determinar el tiempo de flujo del blanco (NMP) de la marca **8** a la marca **9**.
- Determinar el tiempo de flujo de las disoluciones de PIs de la marca **8** a la marca **9**.

- Calcular la viscosidad relativa y la viscosidad inherente con las ecuaciones (2) y (3) respectivamente presentadas en la sección 2.3.

La solubilidad de las PIs se realizó pesando de 30 a 50 mg de polímero en 1mL de disolvente seleccionado. Los disolventes utilizados fueron: tetrahidrofurano (THF), nitrobencono, NMP, DMF, DMA, m-cresol, cloroformo (HCCl_3) y DMSO.

Se dejaron reposando, sin agitación por 12h para observar si se solubilizan las PIs a temperatura ambiente. El siguiente paso fue agitar la disolución de manera vigorosa si el polímero no se solubilizó en la etapa anterior. Los polímeros que no solubilizaron con el uso de agitación se calentaron hasta la temperatura de ebullición del disolvente seleccionado para determinar su solubilidad [53].

5.8 Determinación de la densidad de PIs



Figura 12. Picnómetro AccuPyc II 1340. Analizador de densidad por desplazamiento de gas.

Para determinar la densidad de las poliimididas es necesario contar con poliimididas en forma de polvo libres de disolventes residuales (NMP o Nitrobenceno) los cuales pueden interferir en la obtención de la densidad. Para tal medida se utilizó un picnómetro AccuPyc II 1340 (Fig. 12) el cual opera por el método de análisis de densidad *esqueletal* por desplazamiento de gas para la determinación del volumen. Dicho picnómetro cuenta con una celda de 1 cm³ de volumen donde se introdujo la muestra de PI, obteniendo posteriormente la masa de polímero empaquetado restando el peso de la celda vacía que inicialmente fue pesada. El análisis cuenta con una repetición de 10 ciclos a una temperatura constante.

5.9 Pruebas mecánicas de PIs

Las propiedades mecánicas de las poliimidas se realizaron mediante el uso de películas de poliimidas libres de cualquier disolvente residual ya que de lo contrario podrían afectar de manera significativa las pruebas.

Para dichas pruebas es necesario cortar las películas de poliimida como se muestra en la Fig. 13 establecida en la norma ASTM-D-638-99 [52]. Donde **A** representa el ancho de la probeta donde se aplicará la fuerza de tensión la cual es de 5 mm, **L** representa la longitud de la probeta donde se aplicará la fuerza de tensión (25mm), **LO** longitud total de la probeta (45 mm) y **E** espesor de las probetas que fue entre 30 μm y 50 μm . Las repeticiones en las pruebas van desde un mínimo de 3 a 5 probetas con una velocidad de tensión de 10 mm/min

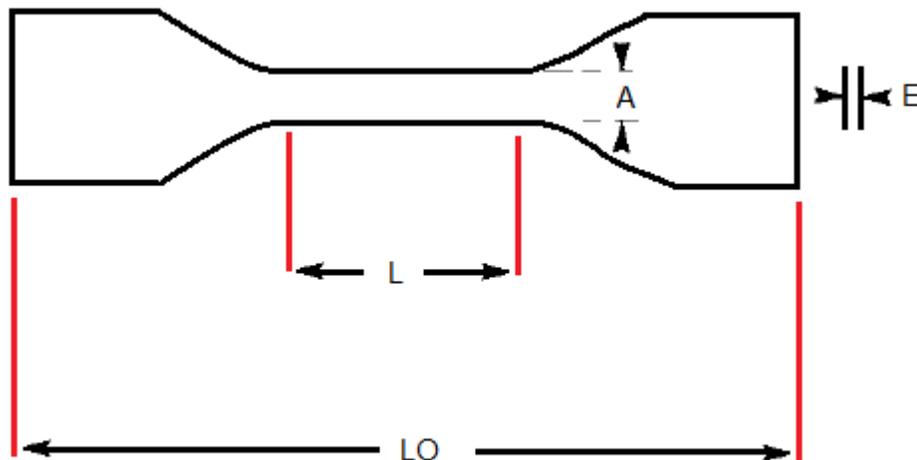
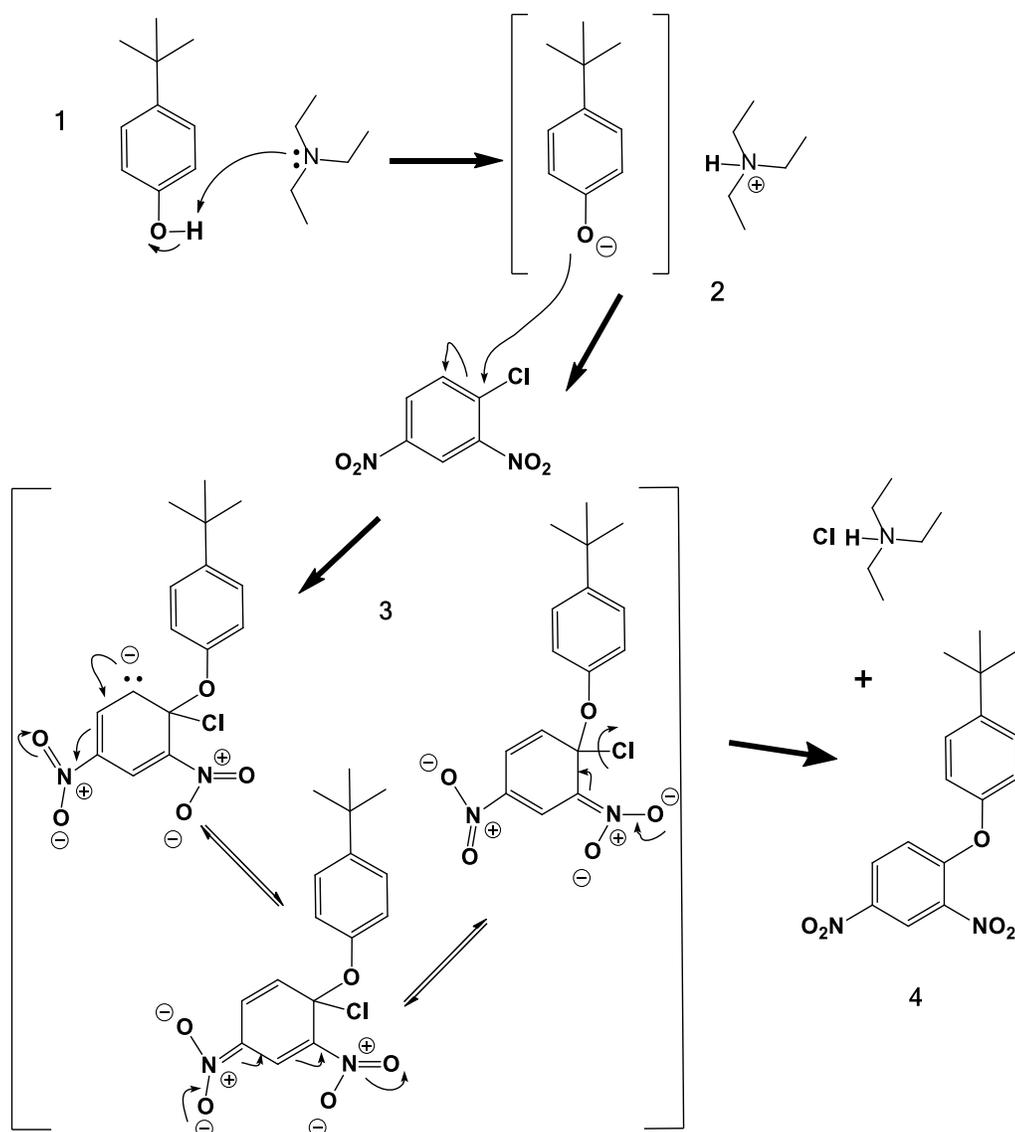


Figura 13. Probeta para la determinación de pruebas mecánicas de los polímeros.

6 RESULTADOS Y ANÁLISIS

6.1 Caracterización de 4-tBuPDNB y 4-tBuPDAB

El producto intermediario se sintetizó como se describe en el método experimental de la sección 5.4. La reacción de síntesis sigue el mecanismo de una reacción de tipo S_NAr (sustitución nucleófila aromática) la cual consiste en la desprotonación del fenol mediante el uso de una base de Lewis por medio de una amina terciaria (equilibrio ácido-base) para obtener así el fenolato el cual es estable por la presencia del anillo aromático **(1)**. El siguiente paso en el mecanismo de reacción es la adición del fenolato en el carbono sp² que tiene unido al átomo de cloro en el 1-cloro-2,4-dinitrobenceno **(2)**. El desplazamiento del átomo de cloruro ocurre tras una serie de estructuras intermediarias resonantes dentro de la propia estructura **(3)** para así formar el grupo éter tras reestablecer la aromaticidad del compuesto **(4)**, ya que este se considera un buen grupo saliente.



Esquema 5. Mecanismo de reacción para la obtención de (4-tBuPDNB).

Para esta reacción se obtuvo un rendimiento del 91% lo que representó la obtención de 14.26 g de un sólido cristalino amarillo pálido. El punto de fusión fue obtenido por medio de un análisis térmico DSC (Differential Scanning Calorimetry) de 110 °C presentado en la (Fig. 14) y el DSC determinó que poseía una pureza del 99.7%.

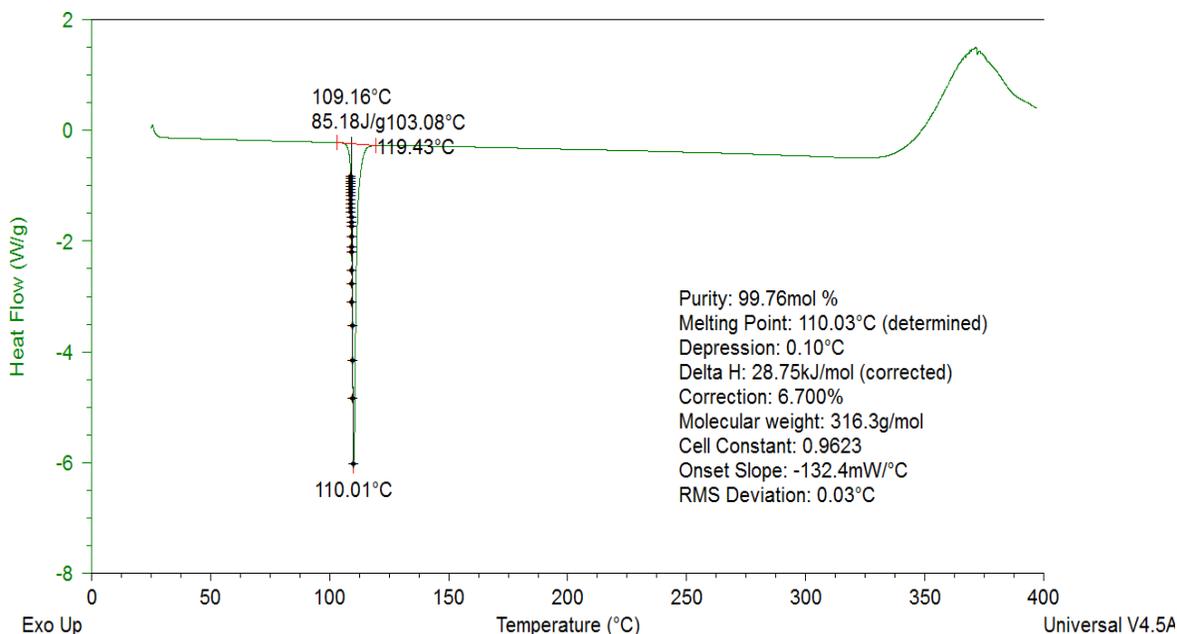


Figura 14. Termograma DSC del producto intermediario 4-tBuPDNB.

Del análisis de la espectroscopia de IR-FT (Fig. 15) se observan dos bandas asociadas al grupo nitro en 1534 cm^{-1} y 1342 cm^{-1} (Ph-NO_2) estiramiento asimétrico y estiramiento simétrico respectivamente, una banda de diaril-éter en 1266 y 1067 cm^{-1} (C-O-C) estiramiento simétrico y asimétrico respectivamente y una banda en 852 cm^{-1} (C-N) estiramiento. Con este análisis por espectroscopia de infrarrojo se puede determinar la pérdida del protón del grupo OH del fenol, de lo contrario se observaría una banda muy ancha por arriba de 3200 cm^{-1} propio de los grupos OH provenientes del fenol.

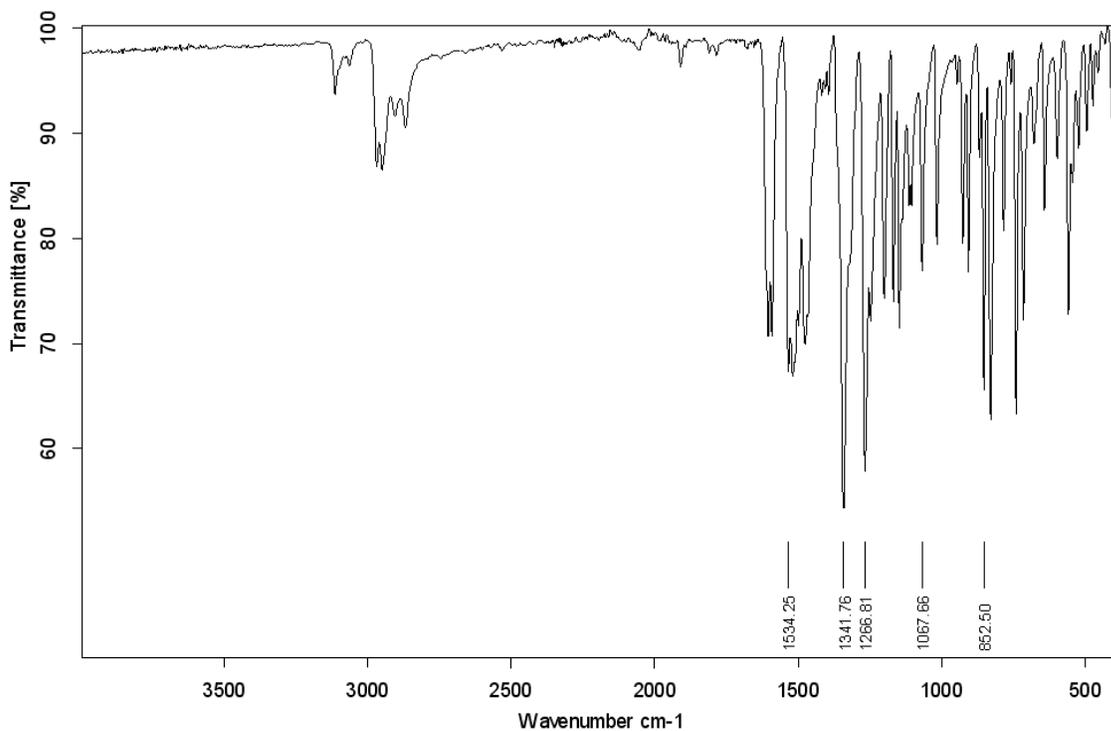


Figura 15. Espectro de infrarrojo correspondiente al intermediario 4-tBuPDNB.

El análisis de resonancia magnética nuclear de protón (Fig. 16) confirma la estructura del compuesto intermediario tBuPDNB; su análisis espectral es el siguiente:

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 8.84 (d, $J = 2.6$ Hz, 1H_F), 8.34 – 8.27 (dd, 1H_E), 7.50 (d, $J = 5.6$ Hz, 2H_B), 7.12 – 7.06 (dd, 2H_C), 7.06 (d, 1H_D), 1.37 (s, 9H_A).

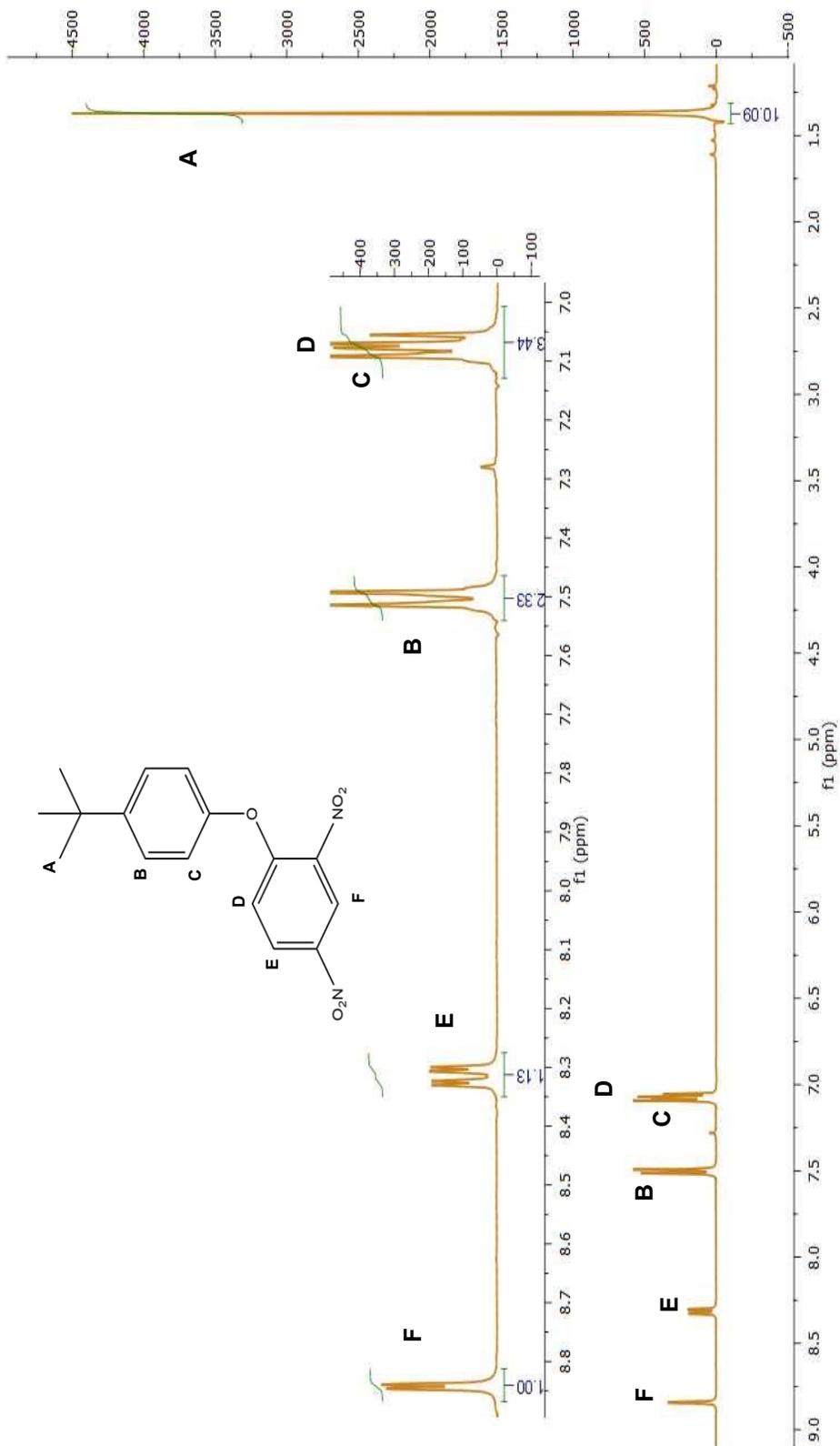


Figura 16. Espectro de RMN ^1H del compuesto 4-tBuPDNB.

Tras la caracterización del compuesto intermediario 4-tBuPDNB y teniendo la certeza de su obtención, se sometió a una reacción de reducción de los grupos nitro (NO_2) presentes en su estructura con monohidrato de hidracina ($\text{H}_2\text{N-NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y Pd/C como catalizador sobre etanol absoluto obteniendo un rendimiento del 92 % representado por un peso de 3.72 g resultado de una conversión de 5 g de tBuPDNB.

Se realizó una espectroscopia de infrarrojo para corroborar que se llevó a cabo la reducción del grupo nitro obteniendo dos bandas características de amina aromática primaria ($\phi\text{-NH}_2$) en 3414 y 3367 cm^{-1} estiramiento asimétrico y estiramiento simétrico respectivamente, flexión de tipo tijera en 1615 cm^{-1} correspondiente al enlace (C-N), 1212 cm^{-1} correspondiente a estiramiento (C-N).

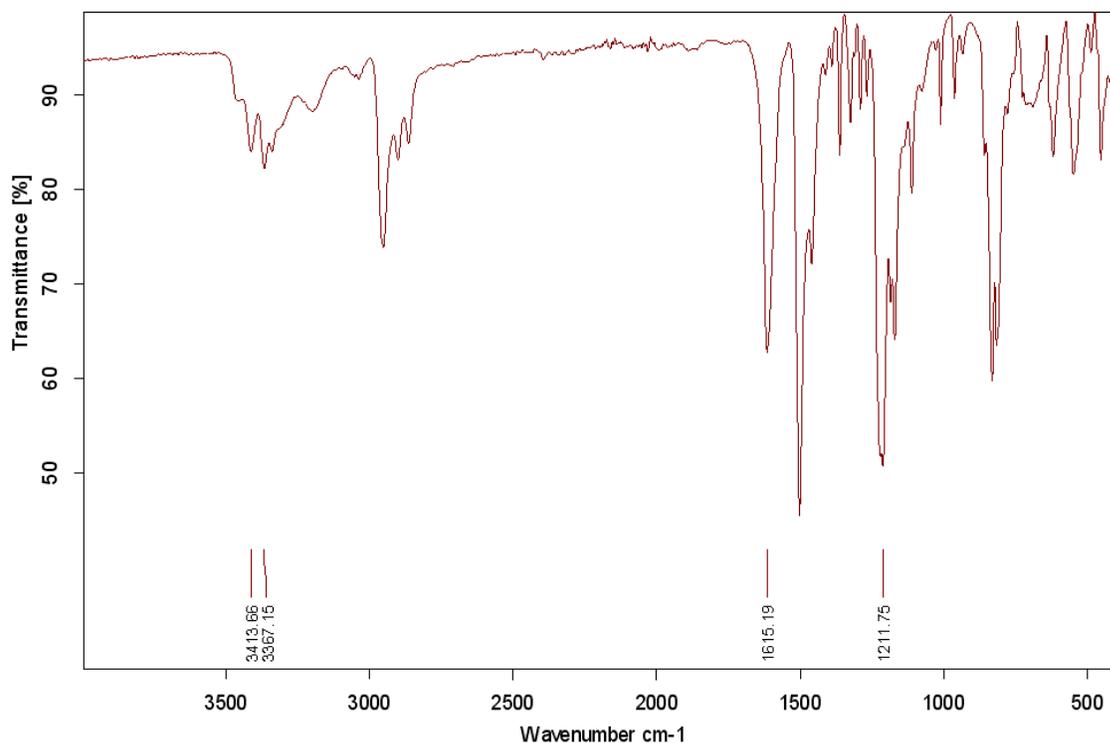


Figura 17. Espectro de infrarrojo correspondiente al compuesto tBuPDAB.

La resonancia magnética de protón (Fig. 18) en conjunto con el análisis de IR-FT mostrado en (Fig. 17) y un análisis de espectrometría de masas por el método de DART+ de baja resolución (Fig. 19) confirma la estructura química del compuesto 4-tBuPDAB, así como de su peso molecular, los cuales son congruentes con la estructura establecida. Se muestra en el espectro de Resonancia Magnética que aparece una señal con un desplazamiento en 3.53 ppm correspondiente a la formación de los grupos amino (NH_2) a consecuencia de la reacción de reducción empleada y el desplazamiento de los hidrógenos alfa a los grupos NH_2 hacia campos más altos en comparación a los hidrógenos próximos a los grupos NO_2 que se encontraban desplazados a campos más bajos.

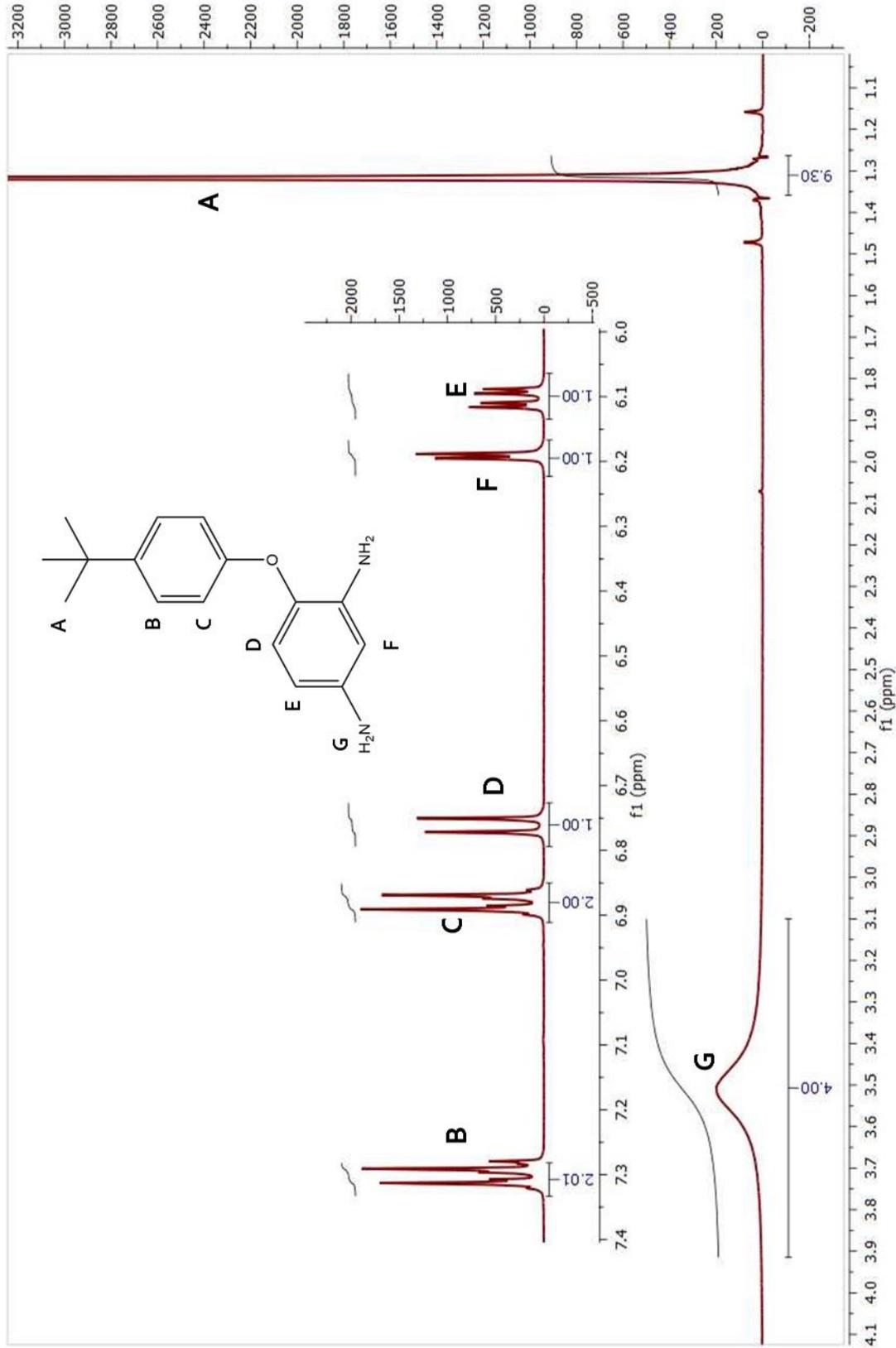
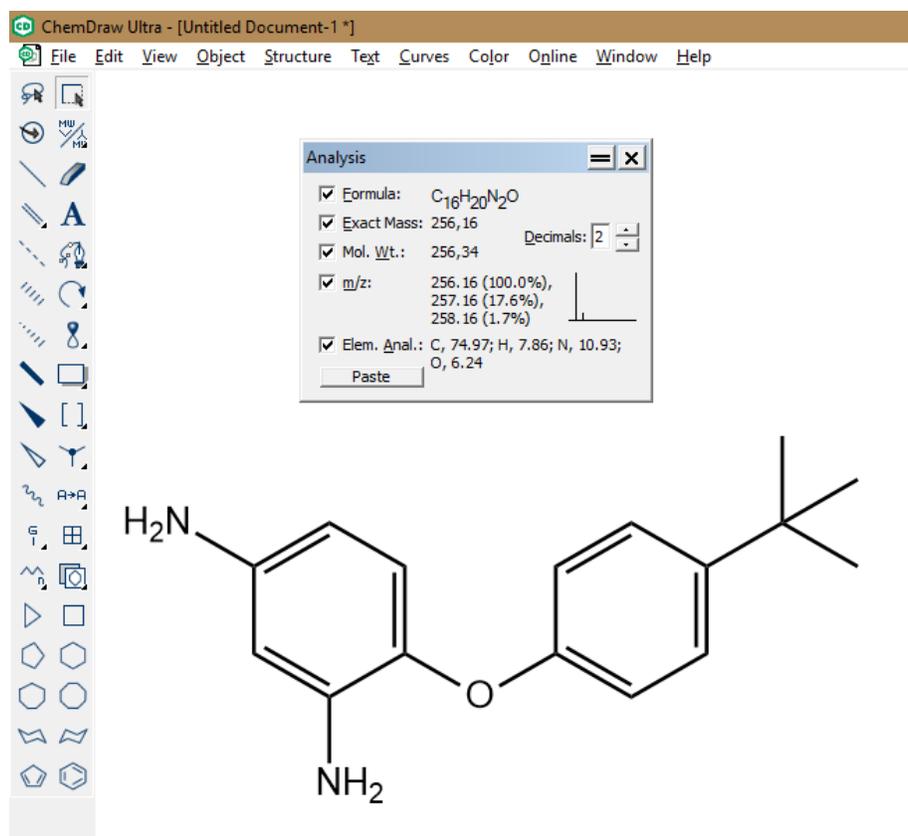


Figura 18 Espectro de RMN ^1H del compuesto 4-tBuPDAB.

El análisis espectral del compuesto tBuPDAB es el siguiente:

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 7.33 – 7.28 (dd, 2H_B), δ 6.93 – 6.82 (dd, 2H_C), δ 6.76 (d, J = 8.4 Hz, 1H_D), δ 6.19 (d, J = 2.6 Hz, 1H_F), δ 6.10 (dd, J = 8.4, 2.6 Hz, 1H_E), δ 3.53 (s, 4H_G), δ 1.32 (s, 9H_A).

Por otra parte, el análisis de espectrometría de masas muestra un solo pico que corresponde al ion molecular con una masa carga (m/z) de 257 y no muestra fragmentaciones. Se realizó un cálculo utilizando el programa ChemDraw para verificar la abundancia isotópica teórica del compuesto tBuPDAB.



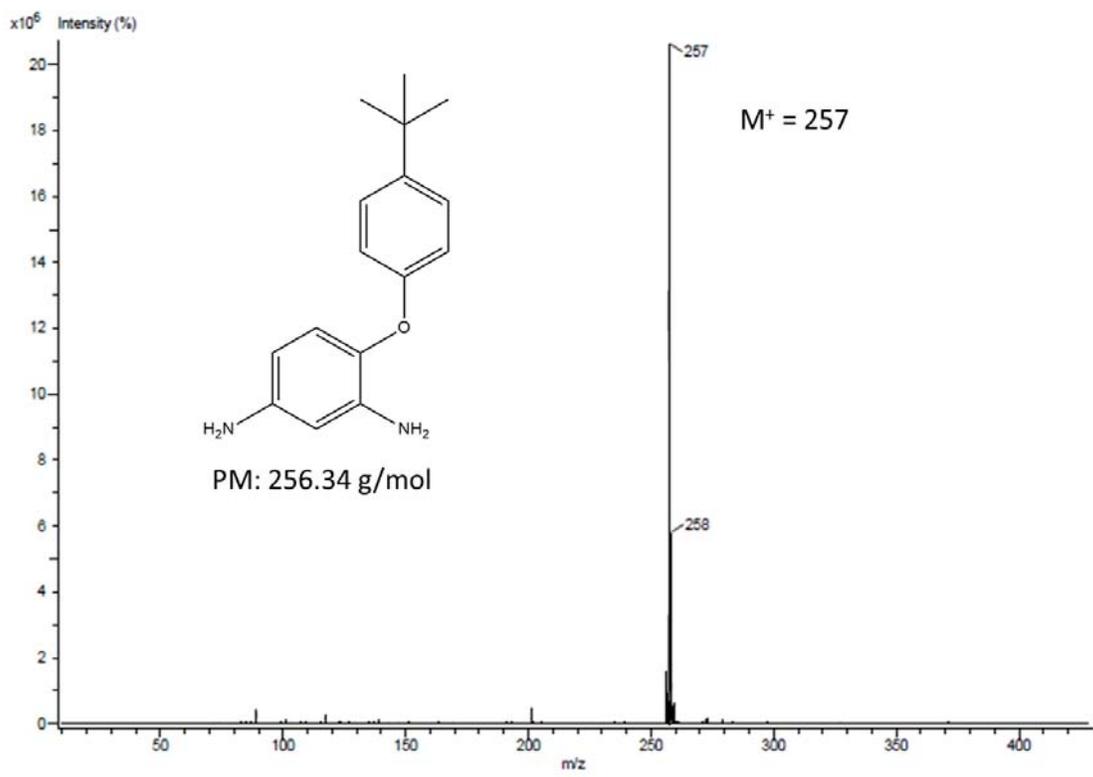


Figura 19.a) Estructura química propuesta y cálculo de abundancia isotópica teórica. b) Espectro de masas correspondiente al compuesto tBuPDAB obtenido por el método DART+ de baja resolución.

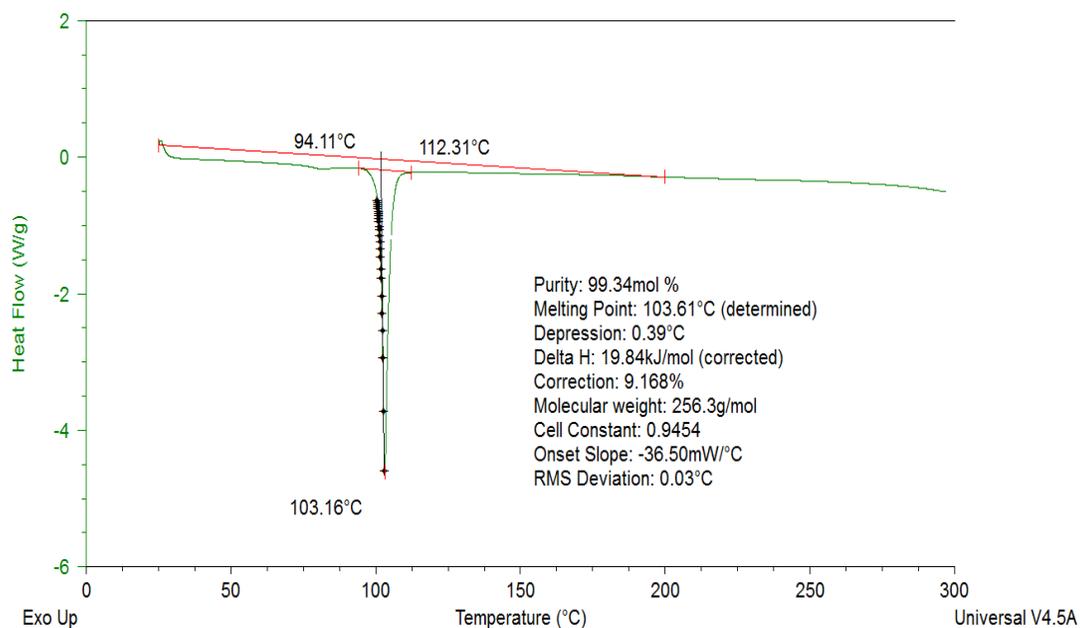


Figura 20. Termograma DSC correspondiente al compuesto 4-tBuPDAB.

El punto de fusión del compuesto 4-tBuPDAB se obtuvo por DSC (Fig. 20) el cual fue de 103°C y con una pureza del 99.34%. Además, se realizó un análisis Termogravimétrico (TGA) donde se puede observar que a una temperatura de 212°C se ha perdido el 5% de masa del compuesto 4-tBuPDAB (Fig. 21) y que no se ven otros cambios de fase que puedan corresponder a subproductos, precursores o disolventes residuales.

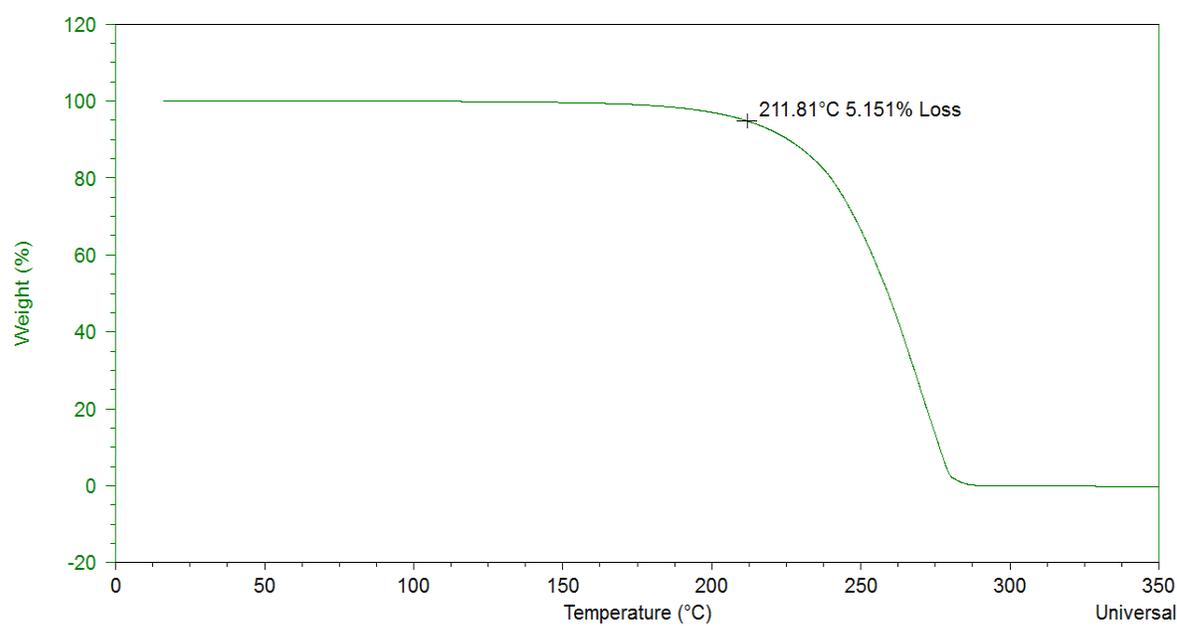
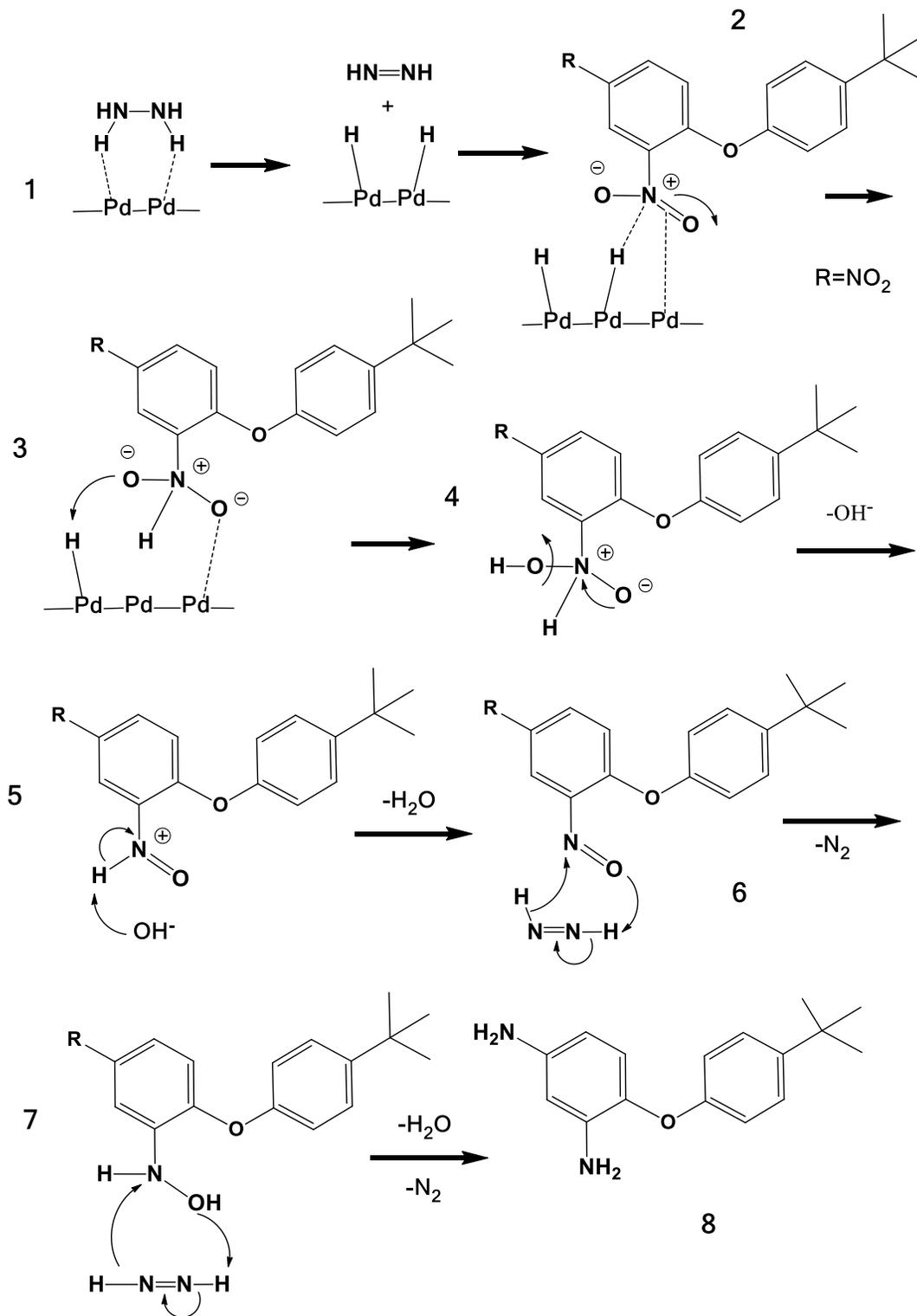


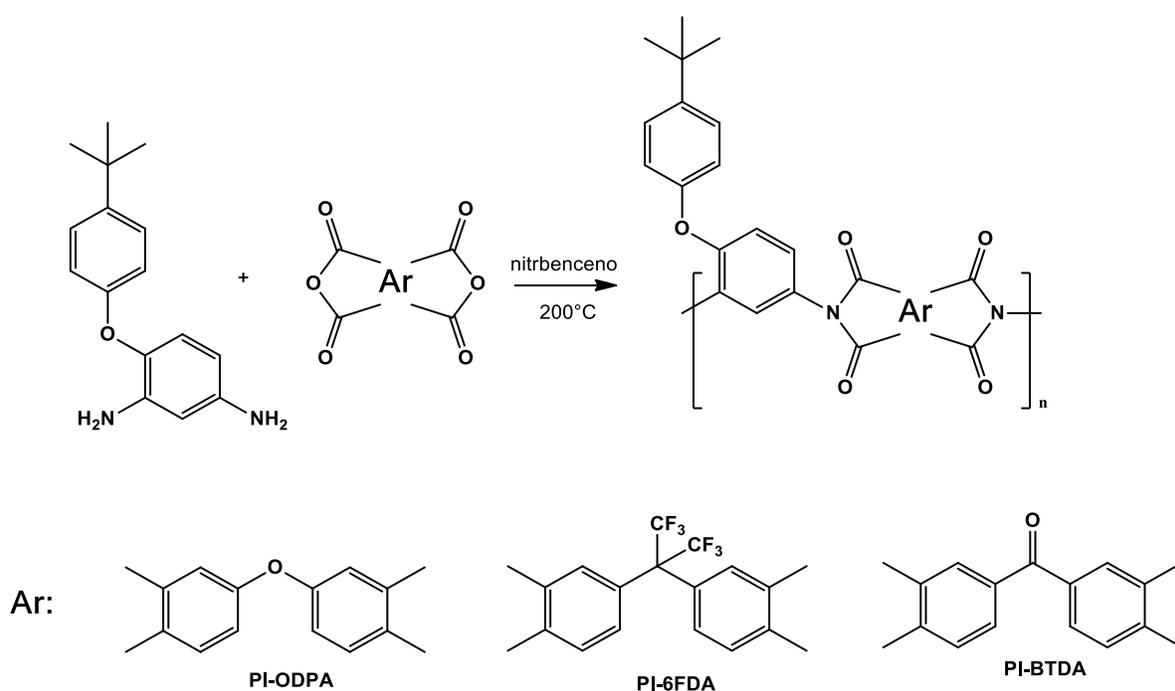
Figura 21 Termograma TGA correspondiente al compuesto 4-tBuPDAB.



Esquema 6. Mecanismo de reacción del proceso de reducción del compuesto (4-tBuPDAB) [54].

6.2 Caracterización de PIs basadas en 4-tBuPDAB

Los polímeros se sintetizaron por policondensación en un solo paso en nitrobenzono como se menciona en el método experimental 5.5, la ruta de síntesis se muestra en el esquema 7. Los dianhídridos usados para la síntesis de las poliimidas aromáticas fueron 6FDA, BTDA y ODPA.



Esquema 7. Síntesis de policondensación en un solo paso.

Tabla 1. Condiciones de reacción de las PIs sintetizadas.

Polímero		PI-6FDA	PI-ODPA	PI-BTDA
	Peso (g)	0,8665	0,6050	0,6298
Dianhídrido	P.M (g/mol)	444,24	310,21	322,23
	Moles		1,95x10 ⁻³	
	Peso (g)		0,5	
Monómero tBuPDAB	P.M (g/mol)		25634	
	Moles		1,95x10 ⁻³	
	Tiempo de reacción		12-20 hrs.	8-10 hrs.
Rendimiento		88%	90%	89%

Como se muestra en la tabla 1 las condiciones de reacción fueron similares entre las PIs basadas en 6FDA y ODPA registrando tiempos de reacción entre 12 a 20 hrs y entre 8 a 10 para la basada en BTDA. Los tiempos de reacción fueron determinados mediante la observación de disoluciones altamente viscosas como se mencionó con anteriormente, también fue necesario realizar pruebas empíricas rápidas.

Una de las pruebas consiste en la precipitación de una muestra pequeña de polímero en solución en dietiléter, de obtenerse precipitados polvosos, estos indican bajo peso molecular y la segunda en realizar pequeñas películas sobre un portaobjetos limpio y dejar evaporar el disolvente con calor. Seca la pequeña película de polímero se realizan dobleces, observando si existe ruptura o agrietamiento de esta, si resulta positiva la prueba, involucra también un bajo peso molecular, por lo que en ambas pruebas rápidas positivas los polímeros requerían de un tiempo mayor de reacción.

6.2.1 Análisis por Resonancia magnética de protón (RMN 1H) y Espectroscopía de infrarrojo (IR-FT) de las PIs

Las poliimidas que se obtuvieron fueron enviadas a análisis de IR-FT mostrando los espectrogramas en (Fig., 22, 23, 24).

Los estados vibracionales de los grupos característicos de los polímeros se muestran en la tabla 2:

Tabla 2. Estados y bandas vibracionales correspondientes a las poliimidas sintetizadas ^[55].

		PI-6FDA	PI-ODPA	PI-BTDA
Imida 1	v (C=O) simétrico	1787 cm ⁻¹	1781 cm ⁻¹	1782 cm ⁻¹
	v (C=O) asimétrico	1726 cm ⁻¹	1716 cm ⁻¹	1719 cm ⁻¹
Imida 2	v(O=C-N-C=O) transversal	1358 cm ⁻¹	1353 cm ⁻¹	1358 cm ⁻¹
Imida 3	v(O=C-N-C=O)	1099 cm ⁻¹	1069 cm ⁻¹	1092 cm ⁻¹
Imida 4	γ (C-N-C)	718 cm ⁻¹	741 cm ⁻¹	720 cm ⁻¹

Analizando las vibraciones de los grupos característicos de una unidad repetitiva de poliimida nos da la información necesaria para determinar que se ha obtenido un ciclo

de imida, este ciclo de imida es corroborado por medio de las vibraciones del C=O (bending). Cuando el ciclo imídico no es formado se puede notar una banda ancha de grupos OH de ácido carboxílico provenientes de la apertura inicial del dianhídrido entre $3500-3200\text{ cm}^{-1}$, a consecuencia de la falta de energía en forma de calor, del tiempo de polimerización o de la pureza de los precursores que se ve reflejada en la estequiometría de la reacción.

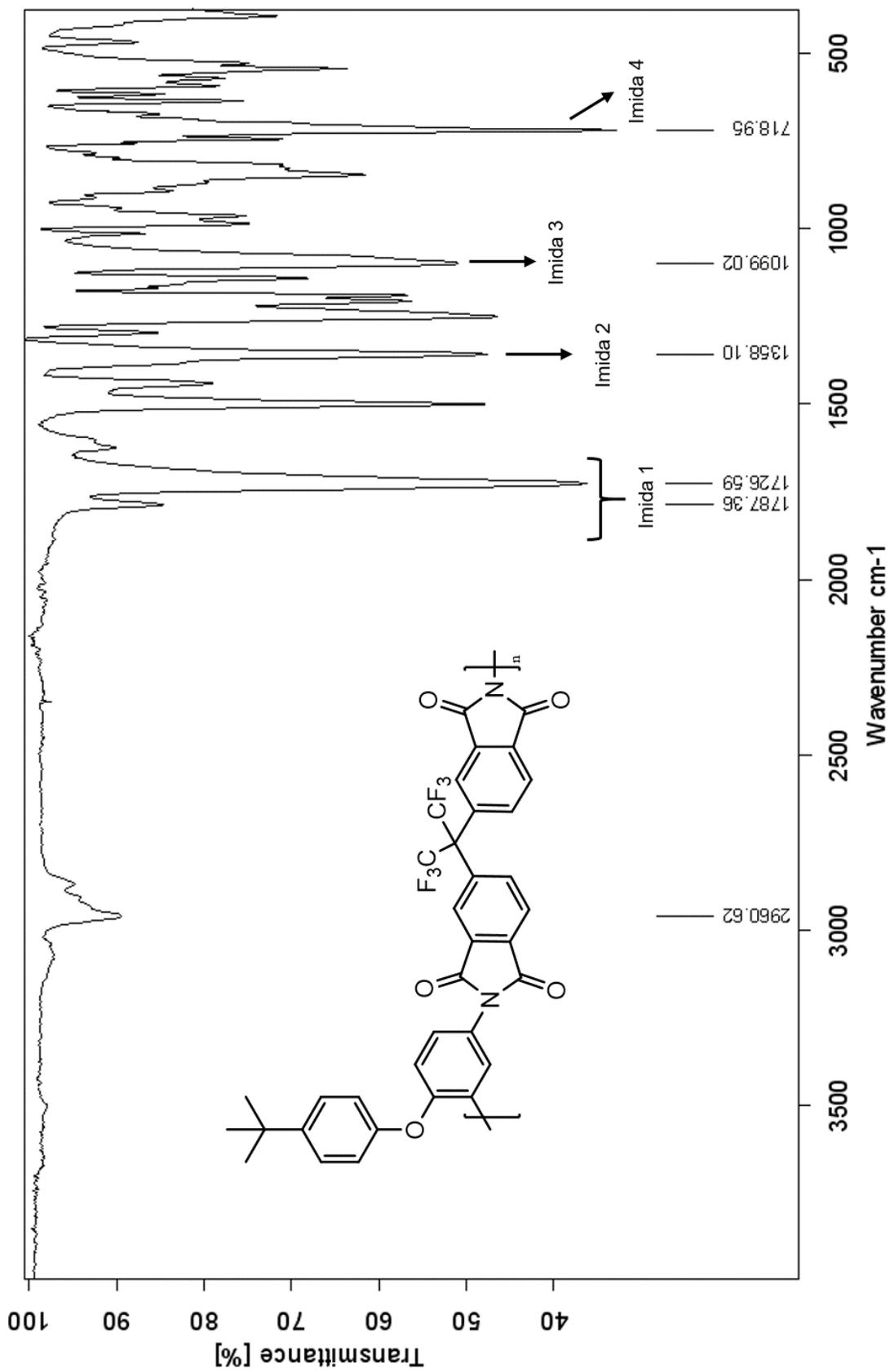


Figura 22. Espectro de infrarrojo correspondiente a PI-6FDA.

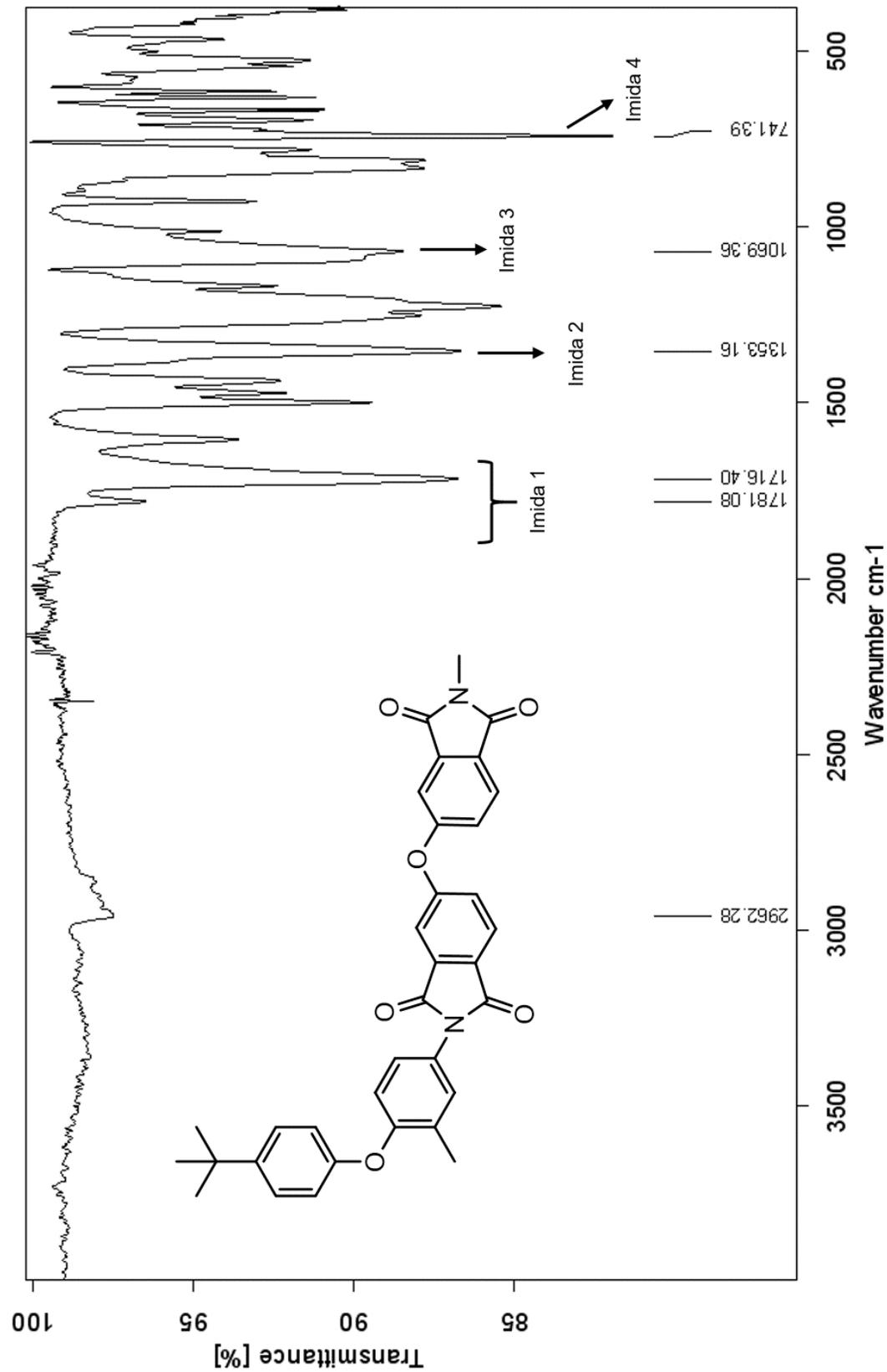


Figura 23 Espectro de infrarrojo correspondiente a PI-ODPA.

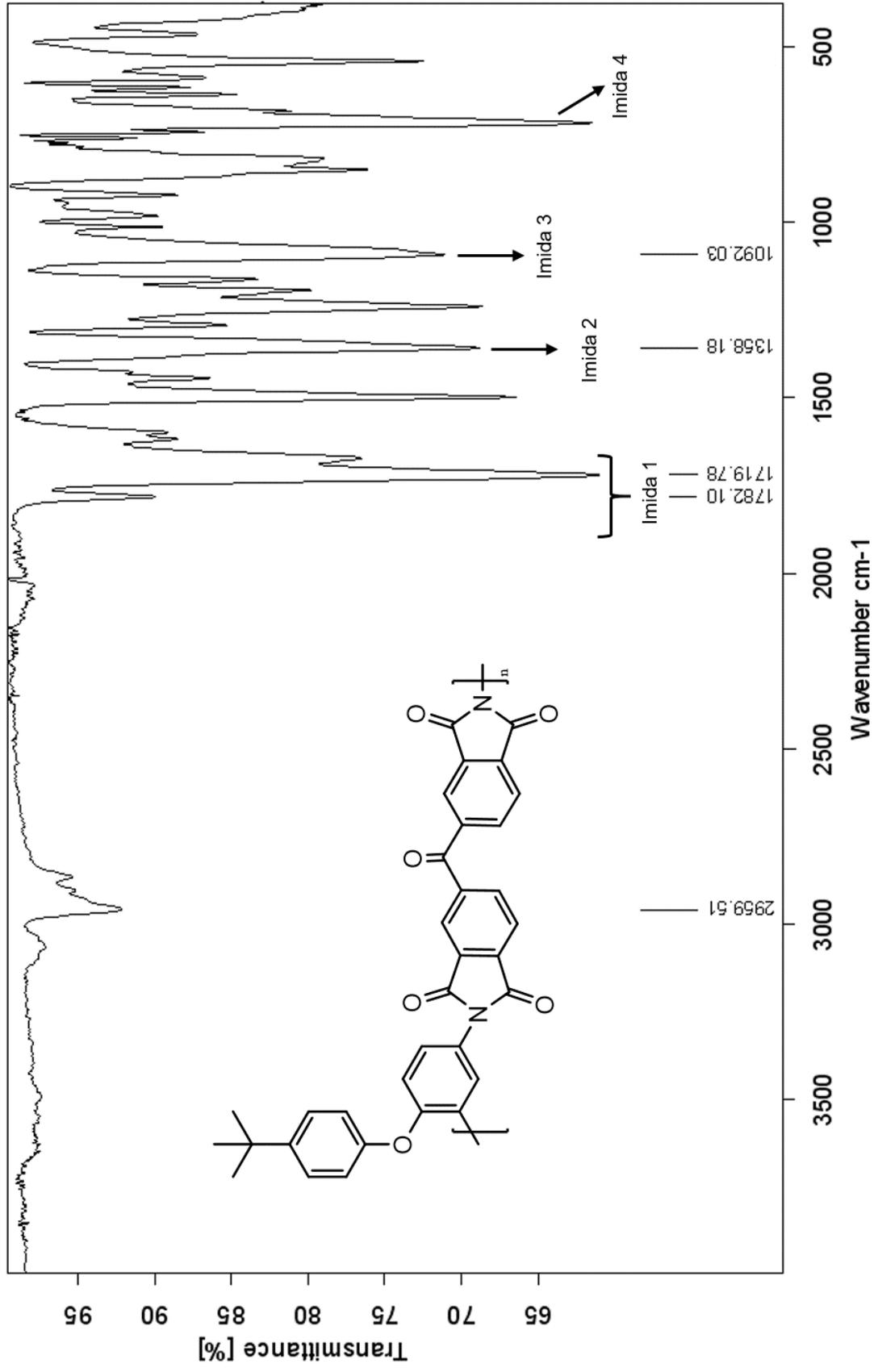


Figura 24 Espectro de infrarrojo correspondiente a PI-BTDA.

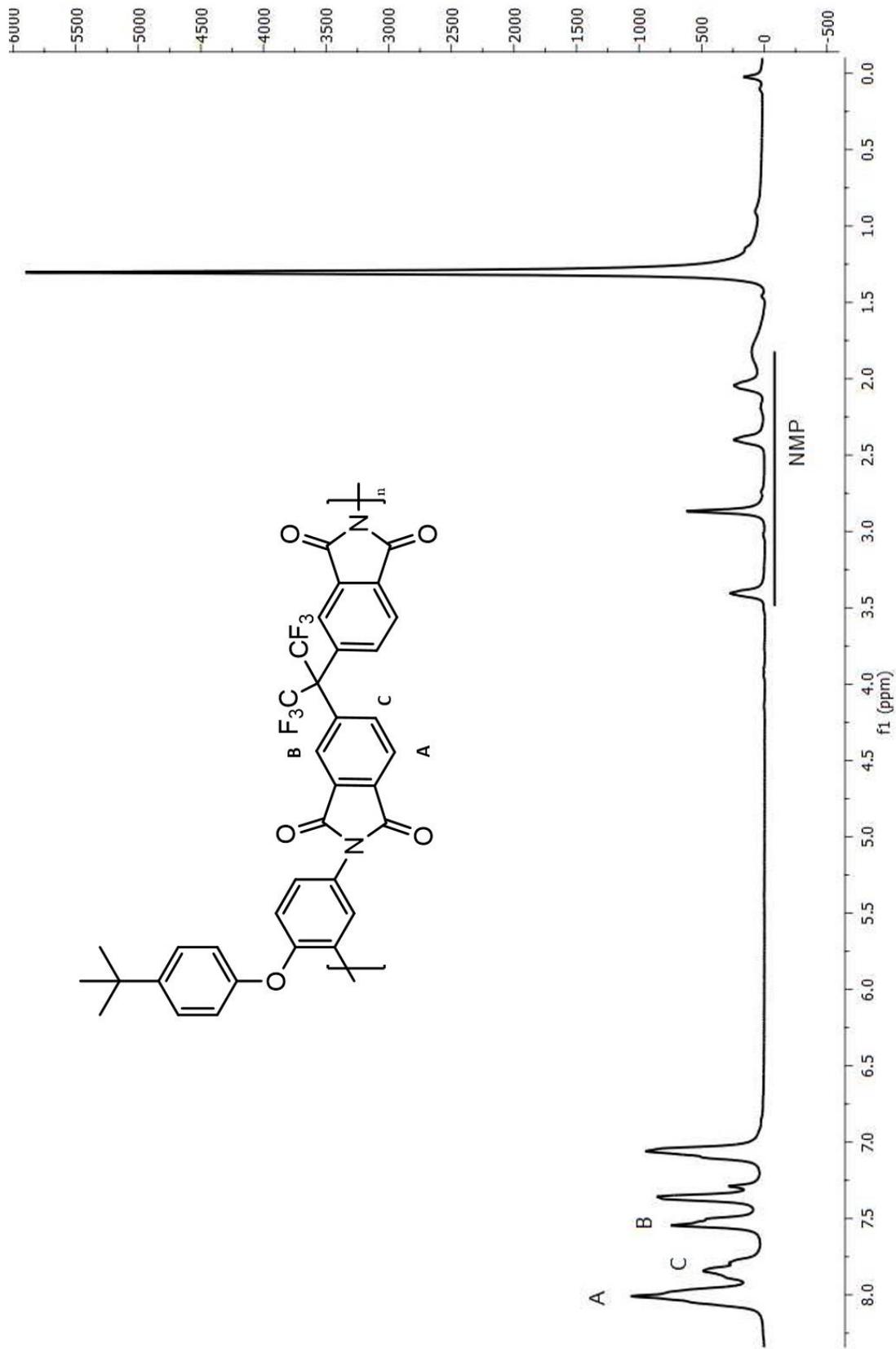


Figura 25 Espectro de RMN ¹H de poliimida con dianhídrido 6FDA.

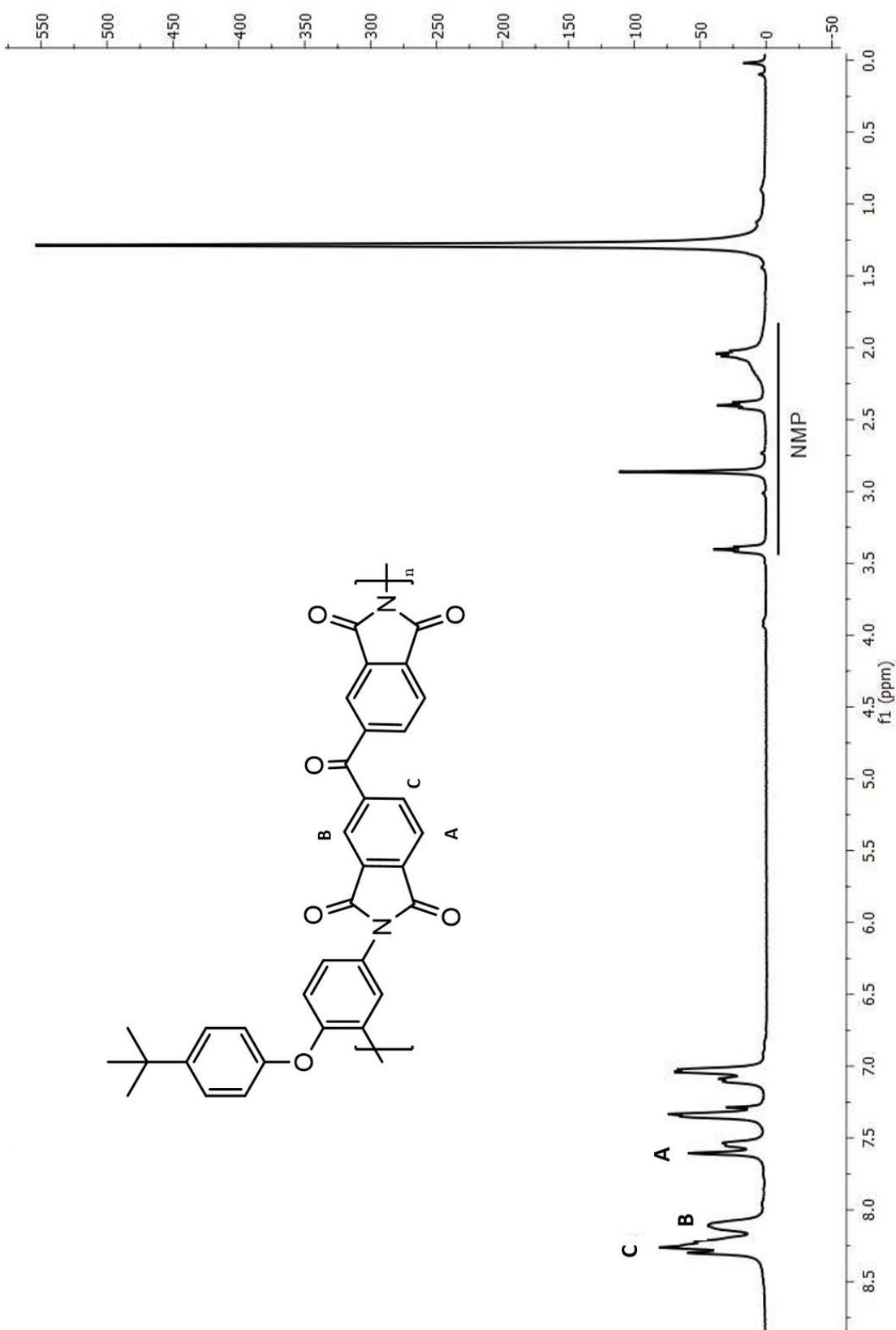


Figura 26 Espectro de RMN ¹H de poliimida con dianhídrido BTDA.

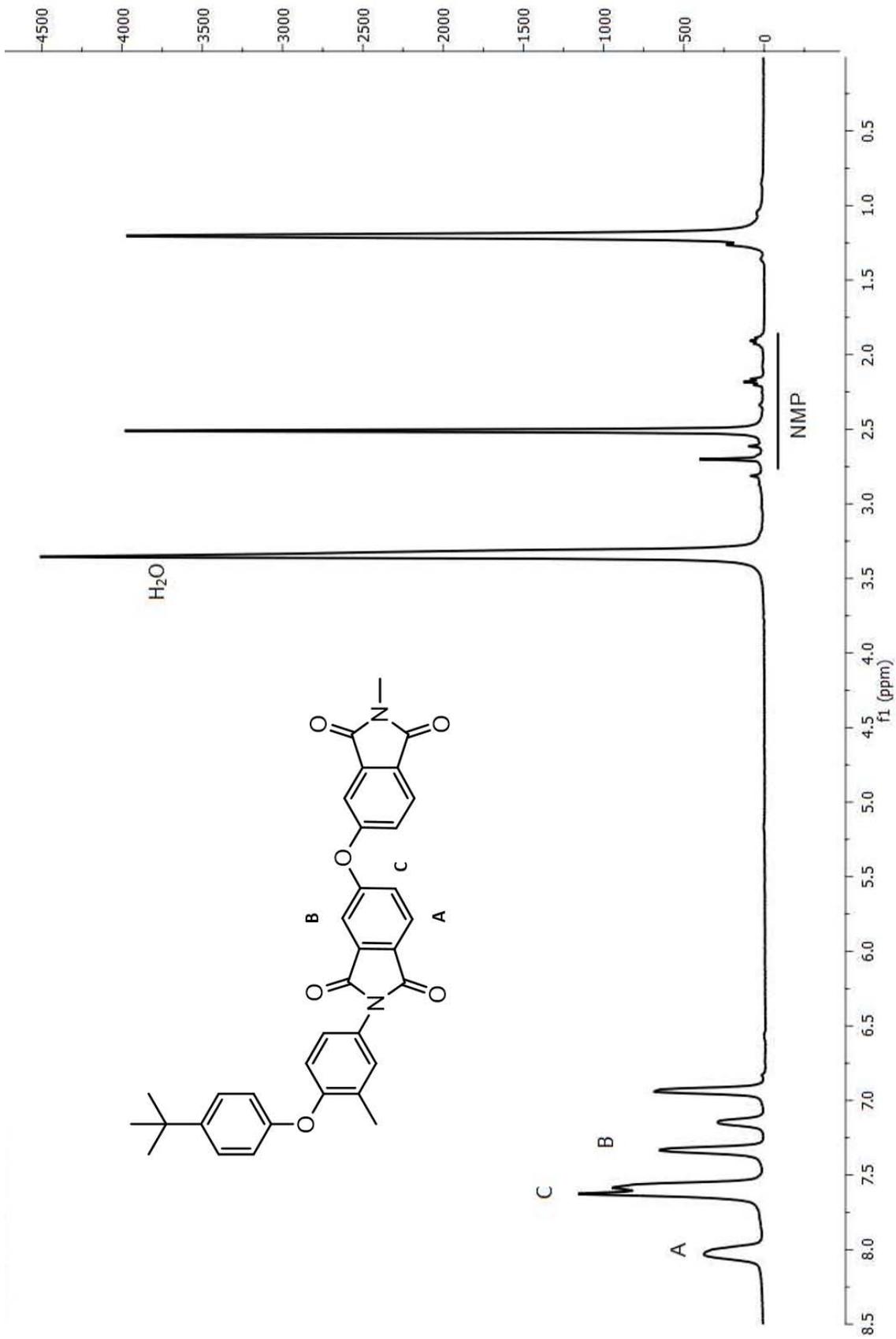


Figura 27. Espectro de RMN ^1H de poliimida con anhídrido ODPA.

Conforme a los espectros de RMN ^1H (Fig. 25, 26, 27) se puede determinar la formación de las correspondientes poliimidias, señales características que muestran este hecho es la desaparición de una banda ancha en 3.5 ppm correspondiente a los grupos NH_2 . Cabe mencionarse que la aparición de bandas asociadas en 2.5 ppm y 3.33 ppm en los espectros de RMN ^1H presentados con anterioridad pertenecen a agua y disolvente DMSO residual del disolvente deuterado. Las bandas pequeñas subrayadas en los espectros pertenecen al disolvente residual NMP usado para purificar las poliimidias y que no se eliminó del todo. Los desplazamientos teóricos para este disolvente se muestran en Fig. 28.

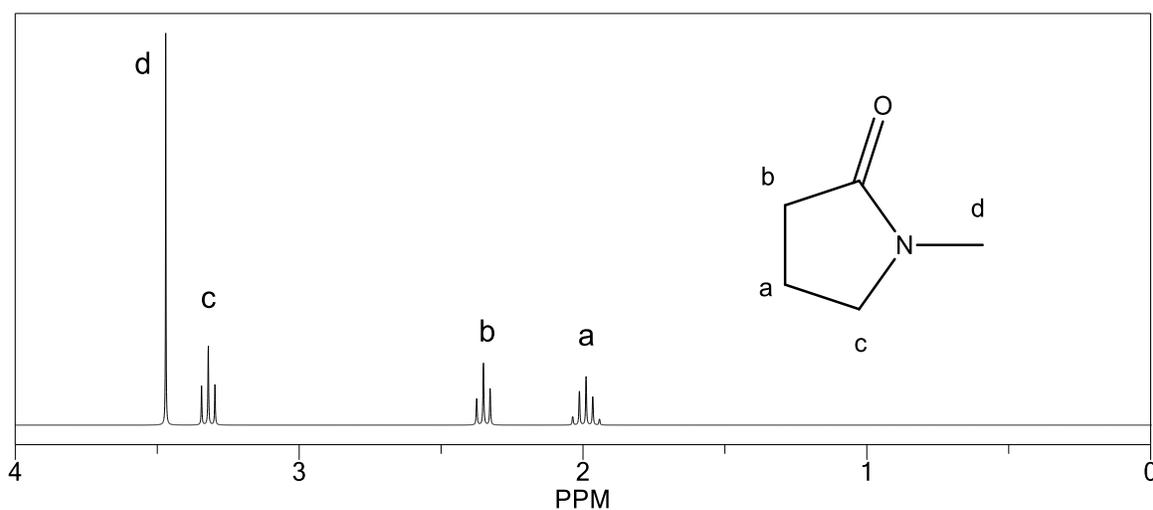


Figura 28 Espectro teórico de RMN ^1H de N-metil-2-pirrolidona (NMP) en cloroformo deuterado.

6.2.2 Análisis térmico TGA y DSC

Las poliimidas se caracterizaron mediante análisis térmico (TGA) para determinar la temperatura de inicio de descomposición. En la Fig. 29 se pueden observar los termogramas correspondientes de las poliimidas y la pérdida de peso conforme se aumenta la temperatura.

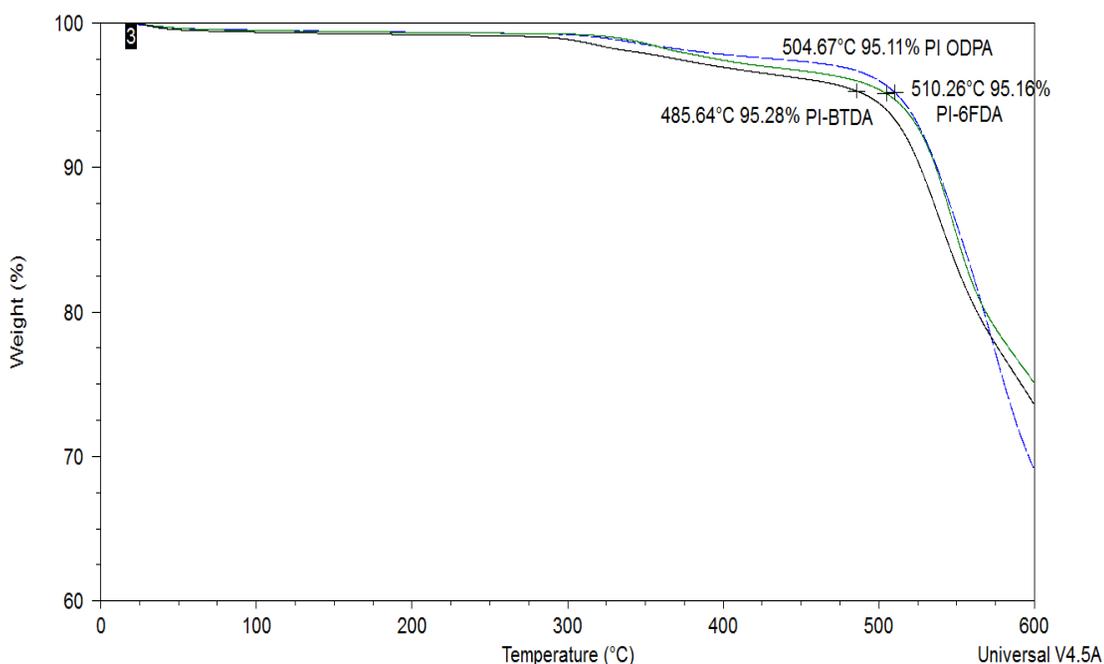


Figura 29. Termograma TGA mostrando las temperaturas de descomposición de las poliimidas sintetizadas.

Como se muestra en los termogramas de TGA, a medida que la cadena polimérica es más rígida, en este caso PI-BTDA presenta una temperatura de descomposición más baja en comparación a las demás PIs basadas en anhídrido ODPA y 6FDA sintetizadas en este trabajo. Cabe señalar que existe un ligero cambio de fase alrededor de los 300 °C originado por disolventes residuales coordinados al polímero o residuos de

polímeros de bajo peso molecular. En general se puede mencionar que las poliimidas sintetizadas poseen una alta estabilidad térmica con temperaturas de pérdida del 5% superiores a los 480 °C como se muestra en la Tabla 3.

También se realizó un análisis por DSC para determinar la T_g de las poliimidas observándose que el PI-BTDA muestra una T_g más alta. Esto se puede corroborar en el termograma que se muestra en Fig. 30.

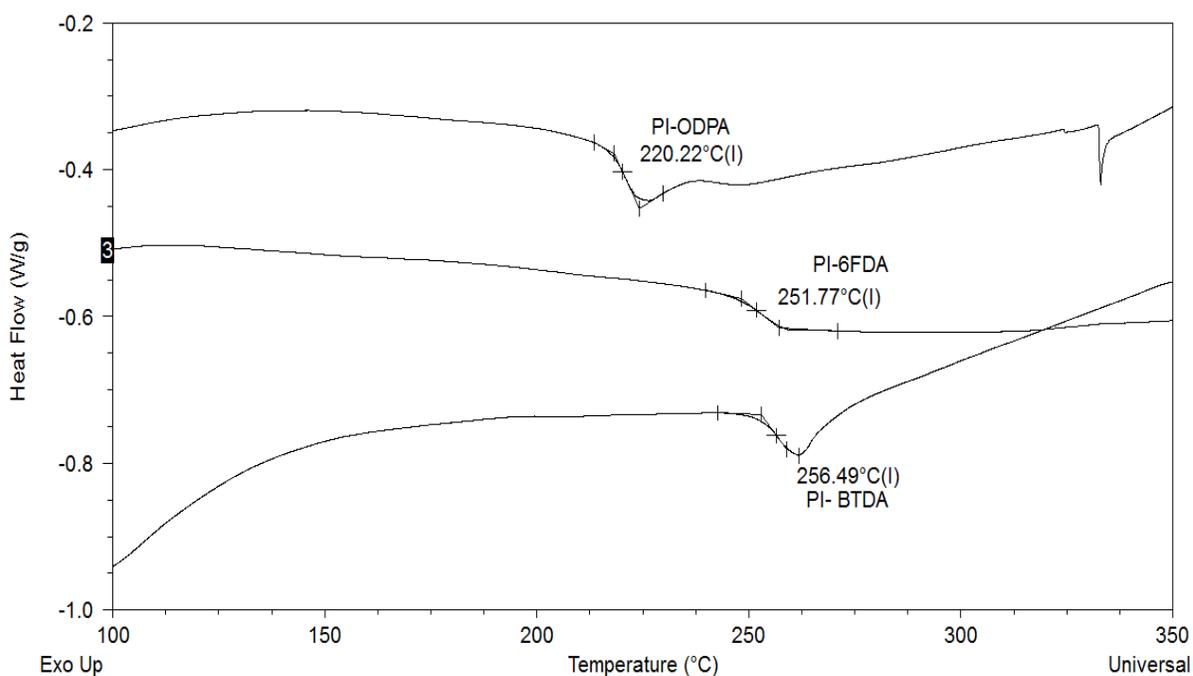


Figura 30. Termograma DSC mostrando las temperaturas de transición vítrea (T_g) de las poliimidas sintetizadas.

La temperatura de T_g se explica debido a la rigidez que cada molécula polimérica posee. A medida que la cadena polimérica principal tenga mayor rigidez la temperatura de transición vítrea será mayor, otra manera de explicar este comportamiento se debe a la formación del CTC generadas por interacciones intermoleculares fuertes. Por lo que este no le permitirá un libre giro a la cadena principal del polímero y se verá reflejado en una inversión mayor de energía en forma de calor.

Tabla 3. Temperaturas de descomposición (al inicio **ID**, al 5% y 10%) y de transición vítrea (T_g) de las PIs sintetizadas.

Polímero	T_{ID} (°C)	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	T_g (°C)
PI-ODPA	523	504	536.5	220.2
PI-6FDA	522	510	537.3	251.7
PI-BTDA	509	485	526.67	256.5

Conforme a lo anterior se puede concluir que PI-BTDA posee una cadena polimérica más rígida y que establece interacciones intermoleculares más fuertes entre sus cadenas, lo que promueve una inversión mayor de energía en forma de calor para poder romper esas interacciones intermoleculares y así poder pasar del estado polimérico al estado visco-elástico. Por lo que la poliimida basada en ODPA al contener una mayor cantidad de articulaciones en su cadena polimérica promoverá una mayor movilidad entre sus cadenas proporcionando una T_g más baja.

6.2.3 Solubilidad y viscosidad de las PIs.

Los resultados de la tabla 4, recogen los datos referentes a la solubilidad que presentan las PIs, como puede observarse estas presentan una alta solubilidad en la mayoría de los disolventes utilizados para la formación de películas. Las solubilidades que presentan las PIs en disolventes como cloroformo y DMSO son limitadas en PI-ODPA que resulta insoluble en ambos disolventes a temperatura ambiente, mientras que al calentar a ebullición esta disolución el polímero se solubilizo, sin embargo, al regresar a la temperatura ambiente precipitó. La baja procesabilidad podría atribuirse a que esta PI presenta un mayor empaquetamiento entre cadenas, disminuyendo las interacciones entre el polímero y el disolvente, que en las PIs basadas en BTDA y 6FDA.

Tabla 4. Determinación de la solubilidad de las PIs con diferentes disolventes orgánicos.

	BzNO ₂	NMP	DMF	DMSO	HCCl ₃	m-Cresol	THF	DMA
PI-6FDA	++	++	++	±	++	++	++	++
PI-ODPA	++	++	++	- *	- *	++	++	++
PI-BTDA	++	++	++	±	-	++	++	++

++ =Temperatura Ambiente; ±= parcialmente soluble; - = Insoluble

* Solo es soluble en caliente.

La PI basada en 6FDA presenta una excelente procesabilidad en todos los disolventes usados, esto se debe en gran parte a la presencia del grupo CF₃ en la unidad repetitiva del polímero (por la alta polaridad que proporciona este grupo) y del grupo terbutilo

unido al monómero tBuPDAB, lo que le proporciona un mayor volumen libre y por lo tanto una mejor procesabilidad.

Por otra parte, la procesabilidad de la PI basada en anhídrido BTDA fue buena en la mayoría de los disolventes usados a excepción del cloroformo en donde fue insoluble y en DMSO que fue parcialmente soluble.

Para la determinación de la viscosidad inherente se solubilizaron 50 mg de polímero de poliimida en 10mL de NMP que fue secada previamente con diédrita de 4 Å y posteriormente filtrada con un filtro de disco de 0.45 µm para obtener una disolución de [0.5 g/dL].

El viscosímetro y las disoluciones de poliimida se dejaron en el baño de agua a (30 °C) por un tiempo de 30 minutos para que ambos estuvieran a la temperatura del baño y la temperatura fuera constante. La medición del tiempo de escurrido de cada PI en solución fue tomada 5 veces para obtener un valor representativo de las muestras.

Tabla 5. Resultados de viscosidad relativa e inherente de las PIs.

Muestra	Tiempo de escurrido (min)	$\eta_{relativa}$ (dL/g)	$\eta_{inherente}$ (dL/g)
Blanco (NMP)	1.36	-----	-----
PI-6FDA	1.57	1.18	0.33
PI-ODPA	2.01	1.26	0.46
PI-BTDA	2.05	1.30	0.52

Las viscosidades inherentes de las poliimidas presentadas en la tabla 5, se encuentran dentro de los requisitos mínimos para considerarse a formar membranas. Algunas de las causas probables de que la viscosidad fuese baja, es que no pudiera haberse alcanzado un alto peso molecular durante la policondensación por el método de un solo paso, que las interacciones entre polímero disolvente no hayan sido las adecuadas y que debió haberse utilizado otro disolvente y finalmente el uso de un viscosímetro con capilar más pequeño al utilizado. Debido a esto se podría esperar que no se formaran películas poliméricas de estos materiales. Sin embargo y pese a las viscosidades límite obtenidas, se lograron obtener películas de buena calidad de estas las tres PIs para sus próximas pruebas.

6.2.4 Propiedades mecánicas de las PIs

Los resultados obtenidos de las propiedades mecánicas se presentan en la tabla 6, cabe mencionarse que las propiedades mecánicas son superiores a las mínimas necesarias para ser usadas en membranas para la separación de gases.

Tabla 6. Propiedades mecánicas de las PIs basadas en 4-tBuPDAB.

Polímero	Módulo de Young (Y) (GPa)	Tensión (σ) (MPa)	Deformación (ϵ) (%)
PI-ODPA	3.05	127	6
PI-6FDA	2.42	83	4
PI-BTDA	2.51	34	2

Cabe mencionarse que, aunque las propiedades de módulo de Young y porcentaje de deformación de las PIs están dentro de los mínimos requeridos como se menciona en la bibliografía [36]. Este análisis queda sujeto de manera directa a la preparación de la película, ya que cualquier defecto dentro de la película afectará a la medición y resultaran en una ruptura prematura, así como de la preparación de la muestra al momento de cortar las probetas. Por lo que el módulo de Young presenta el siguiente comportamiento: PI-ODPA > PI-6FDA > PI-BTDA

Además de esto se puede mencionar que el porcentaje de deformación de las películas coincide con el comportamiento de la temperatura de transición vítrea. Observándose una clara tendencia entre la estructura química principal de las PIs. Es decir, que a mayor número de articulaciones presentes en la PI su elongación será mayor y su Tg menor.

6.2.5 Densidad y Volumen Libre Fraccional de las PIs

Para calcular el volumen libre fraccional (FFV), se realizaron las mediciones de densidad de las diferentes PIs como se describe en la sección 5.8, ya que el método de obtención utilizado requiere la combinación de la densidad y el cálculo del volumen de van der Waals. Para poder realizar dicho cálculo se determinaron las densidades que se muestran en la tabla 7, Para ello fue necesario realizar correcciones por uso del equipo midiendo la densidad de la poliimida TPM-6FDA, tomando como referencia su densidad de 1.361 g/cm³ informada en la bibliografía [56].

Tabla 7. Densidades de las PIs obtenidas por el método de desplazamiento de gas.

Polímero	Masa (g)	ρ (g/cm³) *	ρ corregida (g/cm³)
PI-TPM-6FDA	0.0335	1.4423	1.36
PI-6FDA	0.0241	1.4378	1.35
PI-ODPA	0.031	1.3274	1.25
PI-BTDA	0.0596	1.3129	1.23

*densidad obtenida por el método de desplazamiento de gas

Tomando en cuenta el valor de la referencia de TPM-6FDA y el obtenido mediante la determinación por desplazamiento de gas, se obtuvo una diferencia entre ambos

valores siendo este del 6%. Con este porcentaje se corrigieron las densidades de las PIs basadas en el monómero tBuPDAB.

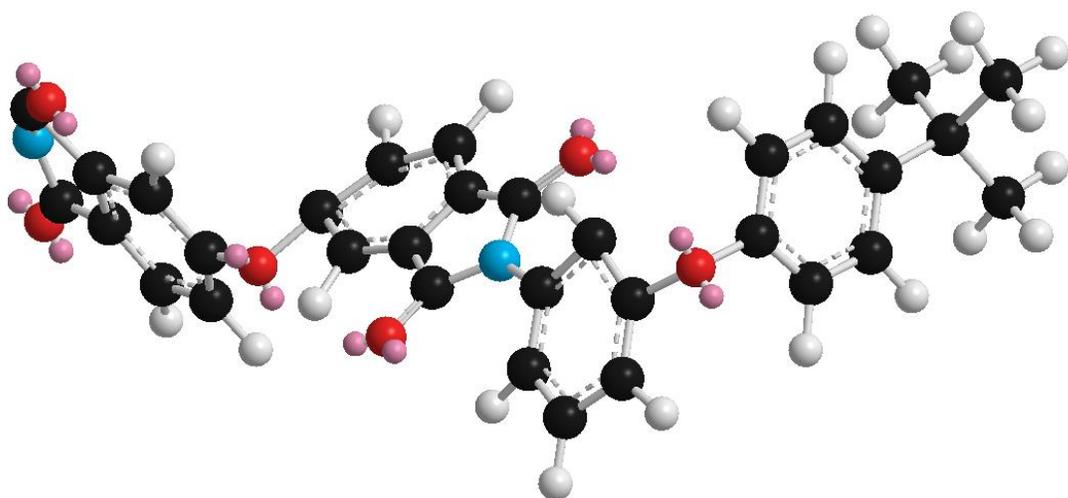
Para realizar el cálculo de FFV este se define como:

$$FFV = \frac{V_{sp} - 1.3 V_{vdw}}{V_{sp}} \quad Ec. 7$$

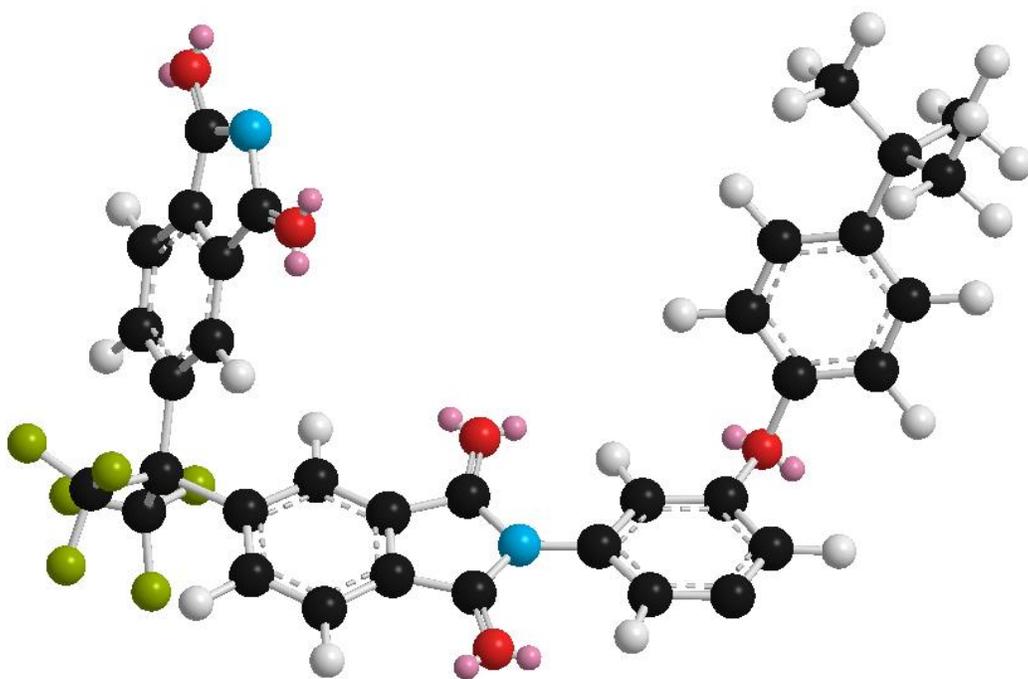
Donde V_{sp} es el volumen específico de la PI que se obtiene a partir del inverso de la densidad corregida y el volumen de Van der Waals (V_{vdw}) [40, 45, 56], que fue calculado con el uso del programa Hyperchem por el método semiempírico AM1, mostrando los resultados obtenidos de cada polímero en la tabla 8.

Tabla 8. Datos de Volumen específico, Volumen de Van der Waals y Volumen libre fraccional de las PIs.

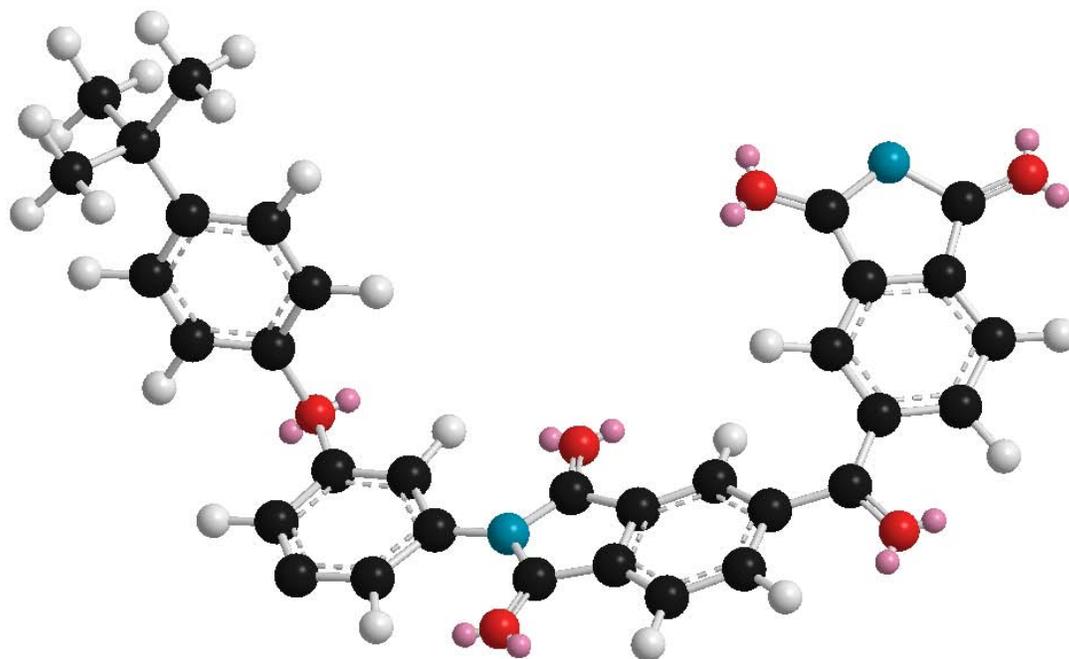
Polímero	V_{sp} (cm³/g)	V_{vdw} (Å³)	Mo (g/mol)	FFV
PI-6FDA	0.74	517.19	664.53	0,18
PI-BTDA	0.81	470.19	542.54	0,17
PI-ODPA	0.8	460.31	530.54	0,15



(a)



(b)



(c)

Figura 31. a) PI basada en anhídrido ODPA, b) PI basada en anhídrido 6FDA, c) PI basada en anhídrido BTDA.

6.2.6 Permeabilidad de gases

Los datos de permeabilidad que proporcionaron las membranas de PIs se muestran en la tabla 9, las cuales fueron determinadas con una presión de alimentación de 3 bar a una temperatura de 35 °C.

Tabla 9. Propiedades de transporte de las PIs basadas en 4-tBuPDAB.

Propiedad	σ [Å]** [44, 57]	Polímero		
		PI-6FDA	PI-BTDA	PI-ODPA
Permeabilidad *				
He	2,6	97,88	32,02	14,3
CO ₂	3,3	58,34	7,70	3,87
O ₂	3,46	15,00	2,29	0,88
N ₂	3,64	3,57	0,80	0,14
CH ₄	3,8	3,25	0,51	0,13
Selectividad (α)				
He/ CH ₄		30,12	62,78	110
He/ N ₂		27,42	40	102,14
CO ₂ / CH ₄		17,95	15,1	29,77
CO ₂ / N ₂		16,34	9,62	27,64
O ₂ / N ₂		4,20	2,86	6,29

* Propiedad expresada en barrers [1 barrer = 10^{-10} cm³ (STP) cm/cm² s cmHg].

** diámetro cinético de las moléculas de gas de estudio.

Como puede observarse la permeabilidad en las diferentes membranas siguió una tendencia para cada gas en el orden siguiente: PI-6FDA > PI-BTDA > PI-ODPA, dados estos resultados puede notarse que la influencia del FFV con respecto a la permeabilidad es proporcional, es decir, a mayor FFV será mayor la permeabilidad como se muestra en el grafico1.

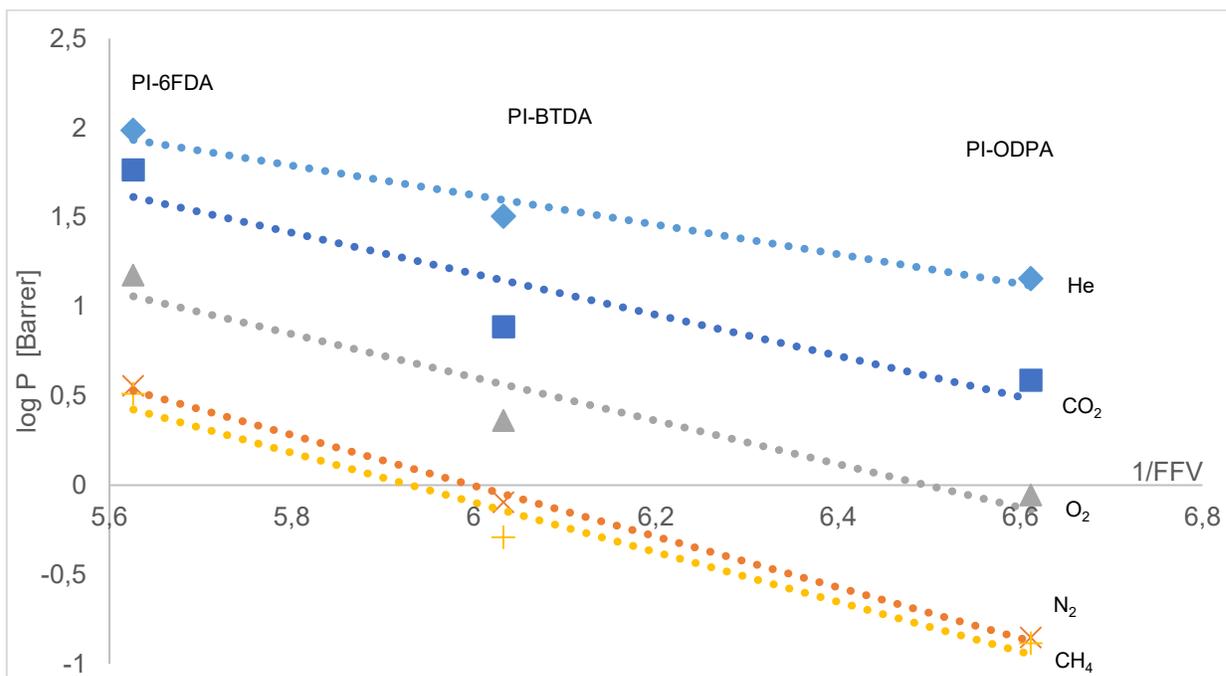


Gráfico 1. Relación entre logaritmo de la Permeabilidad y el inverso de FFV de las PIs

También puede notarse que las rectas correspondientes a cada gas siguen una tendencia con respecto al diámetro cinético del gas de estudio: $P_{He} > P_{CO_2} > P_{O_2} > P_{N_2} > P_{CH_4}$. El gas He al tener un diámetro cinético de 2,6 Å, presentó una mayor permeación que el gas metano (CH₄) el cual tiene un diámetro más grande que los

demás siendo este de 3,8 Å, los cuales concuerdan con los datos obtenidos en la tabla 9 para las tres PIs sintetizadas.

En cuanto a la selectividad para la mezcla de gases He/N₂ y He/CH₄ las poliimidas mostraron el siguiente comportamiento: PI-ODPA > PI-BTDA > PI-6FDA y para las mezclas CO₂/N₂, O₂/N₂ y CO₂/CH₄ la selectividad fue la siguiente: PI-ODAP > PI-6FDA > PI-BTDA. En este sentido el factor de separación de manera individual fue registrado por la membrana basada en PI-ODPA. Sin embargo, la selectividad de membranas de PI-6FDA mostraron valores más altos con respecto a PI-BTDA siendo estos del doble a excepción de la mezcla CO₂/CH₄ que mostraron valores muy similares.

Cabe mencionar que se observó una similitud entre el comportamiento de los valores obtenidos de T_g y de los factores de separación de las mezclas CO₂/N₂, O₂/N₂ y CO₂/CH₄, mostrando que a menor temperatura de transición vítrea la selectividad fue mayor para las mezclas de gases antes mencionada.

7 CONCLUSIONES

Las poliimidas sintetizadas por el método de un paso exhibieron una alta conversión de reactivos a productos en un rango de 80-90% confirmándose esta, por análisis de IR-FT ya que no se observaron bandas vibracionales de carbonilos e hidroxilos de ácidos carboxílicos provenientes de la formación de PAA o de bandas asociadas a isoimidas debida a la purificación a la que fueron sometidos, Además de tomar en cuenta la alta pureza de reactivos y de disolventes, así como la estequiometría de la reacción. Se logró que las PIs sintetizadas fueran altamente procesables en disolventes comunes de laboratorio, aunque la PI basada en ODPA resultó insoluble en Cloroformo y DMSO a temperatura ambiente, aunque al aplicar calor fue soluble en estos disolventes, sin embargo, la procesabilidad de PI-6FDA y PI-BTDA fue buena.

Los análisis de termogravimetría muestran que las PIs presentan una alta estabilidad térmica, descomponiéndose a temperaturas por encima de los 500 °C perdiendo apenas el 5% de su masa. Y que la introducción de articulaciones en la cadena principal de las PIs disminuye la temperatura de transición vítrea Los estudios de viscosidad inherente muestran que las PIs mostraron una viscosidad limite a la considerada en la bibliografía, pese a esto se pudieron formar películas de buena calidad y con propiedades mecánicas para realizar las mediciones posteriores de permeación de gases.

En cuanto a la permeación de gases, la introducción de grupos voluminosos en la cadena principal de las PIs sintetizadas en este trabajo resultó en una alta

permeabilidad de los gases de estudio debido al aumento del volumen libre del polímero, parámetro que influye en esta propiedad y que se vio reflejado en las pruebas de permeabilidad, comparando PI-ODPA que presentó un FFV bajo frente a la PI-6FDA que mostró un alto FFV. Sin embargo, el aumento en la permeabilidad de gases de estudio disminuyó la selectividad de manera importante, ya que al incrementar el volumen libre se sacrifica esta de manera significativa.

La poliimida PI-ODPDA presentó propiedades muy bajas como era de esperarse como fue: Tg, FFV, y P, por la falta de grupos como el $-C-(CF_3)_2-$ que presenta el anhídrido 6FDA o el grupo carbonilo en el anhídrido BTDA que les proporciona un mayor volumen libre y la presencia del enlace éter que le permite una buena flexibilidad frente a los otros dos polímeros que poseen enlaces rígidos como el carbonilo del anhídrido BTDA o que presentan impedimento estérico para rotar libremente como el grupo CF_3 . Sin embargo, la PI sintetizada con anhídrido ODPA fue la que mostró factores de separación más altos en las mezclas de gases como He/N₂ y He/CH₄, por esta razón podría ser considerada para separación de gas Helio en mezclas de metano y nitrógeno.

8 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Sazanov Y. N., *Russ. J. Appl. Chem.* **2001**, 74, 1253-1259.
- [2] (a) Huang S.H., et al. *Europ. Polym. J.* **2006**, 42, 140–148 ; (b) Baker R. W. *Membrane Technology and Applications*, John Wiley & Sons Ltd. **2005**; (c) Roberson M. L. *Membr. Sci.* **1991**, 62, 165-185.
- [3] Dinari M., Ahmadizadegan H., Asadi P. *New J. Chem.*, **2015**,39, 4478-4487.
- [4] Butnaru I., Bruma M., Kopnick T., Stumpe J., *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, 214, 2454–2464.
- [5] Ayala, D.; Lozano, A. E.; de Abajo, J.; Garcia-Perez, C.; de la Campa, J. G.; Peinemann, K.V.; Freeman, B. D.; Prabhakar, R. *J. Membr. Sci.* **2003**, 215, 61.
- [6] Clarizia G. *Desalin.* **2009**. 245. 763-768.
- [7] Robeson L. M., *J. Membr. Sci.* **2008**. 320. 390-400.
- [8] Bernardo P., Drioli E., Golemme G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, 48,4638-4663.
- [9] Felder R.M., Huvard G.S. Permeation, Diffusion, and Sorption of Gases and Vapors in *Methods in Experimental Physics.* **1980**. 16. 315-377
- [10] Graham T. *Phil. Trans. R. Soc.* **1866**, 156, 399-439.
- [11] Paul D. R., Yampol'skii Y. P. *Polymeric Gas Separation Membranes*. Boca Raton, Florida, CRC Press Inc., **2000**. 1-16.
- [12] Yampolskii Y. *Macromol.* **2012**, 45, 3298-3311.
- [13] Hung-Jeng Y., Guey-Sheng Liou. *Polym. Chem.* **2012**, 3, 255
- [14] Juan y Seva- Martinez M. *Poliimidias Aromaticas de Alta Rigidez Intrínseca Para Procesos de Separación de Gases*. Tesis Doctoral. Madrid, España. 2013.

- [15] Hergenrother P.M. The use, Design, Synthesis, and Properties of High Performance/ High Temperature Polymers: An Overview. *In High Performance Polymers*. **2003**, *15*, 3-45.
- [16] Matthews A. S. *Macromol Res*, **2007**, *15*, 114-128.
- [17] Li et al. *Polym. Symp.* **2008**, *261*, 148-156.
- [18] Aguilar-Lugo C., Perez-Martinez A.L., Guzman-Lucero D., Likhatchev D., Alexandrova L. Polyimides based on 4-4'-Diaminotriphenylmethane (DA-TPM). *In High Performance Polymers*. **2012**, 3-14.
- [19] Sroog C.E. History of the invention and Development of the Polyimides in *Polyimides Fundamentals and Applications*. Marcel Dekker, USA, **1996**. 1-6.
- [20] Mark J. E. Polymer data handbook. Oxford University Pres, Inc. **1999**.
- [21] Likhatchev D. Chemistry and properties of o-hydroxy and o-amino substituted polyimides in *Polyimides and Other High Temperature Polymers*, **2001**, *1*, 79-99.
- [22] Likhatchev D., Vera Graziano R. Polyimides, High Performance Films in *Polymeric Materials Encyclopedia*, Salamone J.C. Ed., CRC Press: Boca Raton, **1996**, *8*, 6275-6285.
- [23] Ghosh A., Sen S. K., Banerjee S., Voit B. *RSC Adv.* **2012**, 2.5900-5926.
- [24] Huang X., Mei M., Liu C., Pei X., Wei C. *J. Polym. Res.* **2015**, *22*, 169.
- [25] Abadie M. J., Rusanov., Komrova L. G., Voytekunas V. Y. *Practical Guide to Polyimides*.UK. Smithers Rapara Technology Limited, **2007** pp. 87.
- [26] Tsuda Y., Etou K., Hiyoshi N., Nishikawa M., Matzuki Y., Bessho N. *Polym. J.* **1998**, *30*, 222-228.

- [27] Liaw D.J., Wang K. L., Huang Y. C., Lee K. R., Lai J. Y., Ha C. S. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 907-974.
- [28] Jiang L. Y., Wang Y., Chung T-S., Quiao X. Y., Lai J-Y. *Prog. Polym Sci.* **2009**, *34*,1135-1160.
- [29] Calle M., Lozano A.E., de La Campa J.G., de Abajo J. *Macromol.* **2010**, *43*, 2268–2275.
- [30] Patil P., Pal R., Salunkhe M., Maldar N., *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 5047-5054.
- [31] Acar H. Y., Ostrowski C., Mathias L. J., investigation of structure-property relationships in aromatic polyimides and polyamides in *Polyimides and Other High Temperature Polymers.* **2001**, *1*, 3-18.
- [32] Sava I., Chisca S., Wolinska A., Jankowski A., Sava M., Grablec E., Bruma M. *Polym. Int.* **2015**, *64*, 154-164.
- [33] Terraza et al. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 49335-49347.
- [34] Fernández I. (**2008**). octubre 25, 2016, de PDVSA-Intevep Sitio web: <http://www.ehu.eus/reviberpol/pdf/publicados/fernandez.pdf>.
- [35] Wagner H. L. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1985**, *14*, 1101-1106.
- [36] Carraher C. E. *Polymer Chemistry*. 6^a ed. Marcel Dekker, USA, **2003**,902.
- [37] Gacén J., Maillo J., Galizia M. *Boletín Intexter (U.P.C.)*. **2000**, *118*, 45-49.
- [38] Odian G. *Principles of Polymerization*. 4a ed. Hoboken, N.J. Wiley, **2004**.
- [39] Liaw D-J, Wang K-L, Huang Y-C, Lee K-R, Lai J-Y, Ha C-S. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*,907-974.
- [40] Wiegand J. R., Smith Z. P., Liu Q., Patterson C. T., Freeman B. D., Gou R. *J. Mater. Chem.* **2014**, *2*, 13309.

- [41] Jeon Y. W., Lee D. H. *Environ. Eng. Sci.* **2015**, 32,1-15.
- [42] Perez Edson V., Karunaweera C., Musselman I H., Balkus K J., Ferraris J P., *Processes.* **2016**, 4,1-68.
- [43] Cecopieri-Gomez M., Palacios Alquisira J., Dominguez J.M. *J. Membr. Sci.* **2007**, 293, 53-65.
- [44] Freeman B. D. Gas and Liquid Separation Using Membranes: An Overview. In *Advanced Materials for Membrane Separation*. ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, **2004**, 876, 1-23.
- [45] Recio R., Palacio L., Prádanos P., Hernández A., Lozano A. E., Marcos A., de la Campa J. de Abajo J. *J. Membr. Sci.* **2007**, 293, 22-28.
- [46] Feng Z., Tang H., Polyimide Blends. Films in *Polymeric Materials Encyclopedia*, Salamone J.C. Ed., CRC Press: Boca Raton, **1996**, 8, 6275-6285.
- [47] Kudryavtsev V.V. Synthesis of Polyimides in *Polyimide Membranes. Applications, Fabrications and Properties*. Kodansha Ltd. Tokyo, Japon. **1996**.
- [48] Harris F.W. Synthesis of aromatic polyimides from dianhydrides and diamines in *Polyimides*, Ed., Springer Science, USA **1990**.
- [49] Sroog, C.E., *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.* **1976**, 11, 161.
- [50] Takekoshi T. Synthesis of Polyimides in *Polyimides Fundamentals and Applications*. Marcel Dekker, USA, **1996**, 7-48.
- [51] Ratta, V. *Crystallization, morphology, thermal stability and adhesive properties of novel high performance semicrystalline polyimides.* **1999**. Tesis Doctoral. Virginia polytechnic Institute and State University.
- [52] Norma ASTM-D-638-99 Tensile properties of plastics.

- [53] Braun D., Cherdrón H., Rehahn M., Ritter H., Voit B., *Polymer Synthesis: Theory and Practice. Fundamentals, Methods, Experiments*. Ed., Springer, Berlin **2005**.
- [54] Sánchez-Mendoza M., Vázquez-Sánchez A., García-Manrique C., Ávila-Zarraga J. G. *Educ. Quim.* **2013**, *24*, 347-350.
- [55] Lambert J. B., *Introduction to Organic Spectroscopy*., Macmillan, 1987.
- [56] Aguilar-Lugo C., Santiago-García J. L., Loria-Bastarrachera M. I., Guzmán-Lucero D., Alexandrova L. *J. Polym. Res.* **2016**, *23:49*, 1-8.
- [57] Ciu Y., Kita Hidetoshi., Okamoto K. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 924-932.