



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLIIMIDAS SUCEPTIBLES A  
REORDENAMIENTO TÉRMICO**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
QUÍMICA**

**PRESENTA**

**EMILY AGUILAR MARTÍNEZ**



**CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, 2022**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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:** Profesor: CASTILLO RANGEL NORMA.  
**VOCAL:** Profesor: ESCÁRCEGA BOBADILLA MARTHA VERÓNICA.  
**SECRETARIO:** Profesor: AGUILAR LUGO CARLA DINORAH.  
**1er. SUPLENTE:** Profesor: ZELADA GUILLÉN GUSTAVO ADOLFO.  
**2° SUPLENTE:** Profesor: PADILLA GÓMEZ ZURISADAI.

**LABORATORIO C-104, DEPARTAMENTO DE POLÍMEROS.**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES-UNAM**

-----  
**ASESOR DEL TEMA:**

**Dra. CARLA DINORAH AGUILAR LUGO.**

-----  
**SUPERVISOR TÉCNICO:**

**Dra. LARISSA ALEXANDROVA.**

-----  
**SUSTENTANTE:**

**EMILY AGUILAR MARTÍNEZ.**

## **Agradecimientos.**

A la **Universidad Nacional Autónoma de México** nuestra máxima casa de estudios y mi segundo hogar.

A la **Facultad de Química** por haberme brindado la oportunidad de realizar mis estudios de Licenciatura y darme la oportunidad de conocer a personas inigualables.

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 **DGAPA** que por medio del proyecto PAPIIT IG100420 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. Así como por su apoyo en la obtención de las propiedades de transporte de gases.

Al **M. en C. Mario Enrique Rojas Rodríguez** por su asesoría, su tiempo y compartir su conocimiento durante mi estancia en el laboratorio.

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

Al **H. Jurado** por brindarme su tiempo para realizar 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.

A **Ángel E. Lozano** del ICTP-CSIC, por su apoyo en la obtención de los análisis de termogravimetría/ masas.

# Contenido

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	8
<b>1 POLIBENZIMIDAZOLES</b> .....	8
1.1 Síntesis de Polibenzimidazoles.....	10
1.2 Procesabilidad.....	14
<b>2 POLIIMIDAS</b> .....	16
2.1 Síntesis de poliimidas.....	19
2.2 Procesabilidad.....	22
<b>3 REARREGLO TÉRMICO</b> .....	25
<b>4 MONÓMEROS</b> .....	28
4.1 Aminas.....	29
4.2 Anhídridos.....	30
<b>5 PERMEACIÓN DE GASES</b> .....	32
Objetivo general.....	38
Objetivos específicos.....	39
Sección Experimental.....	40
1. Síntesis del monómero <i>N</i> -fenilbenceno-1,2,4-triamina (DAAF).....	40
A) Síntesis de 2,4-dinitro- <i>N</i> -fenilnilina (DNAF).....	40
B) Procedimiento de <i>N</i> -fenilbenceno-1,2,4-triamina (DAAF).....	41
2. Síntesis de polímeros.....	42
Análisis de resultados .....	44
1. Caracterización de monómeros.....	44
A) 2,4-dinitro- <i>N</i> -fenilnilina (DNAF).....	45
B) <i>N</i> -fenilbenceno-1,2,4-triamina.....	47
2. Caracterización de los PBIPIs-ODPA y PBIPIs-6FDA.....	49
A) Caracterización por Infrarrojo (IR-FT).....	49
B) Caracterización por análisis termogravimétrico (TGA) y análisis termogravimétrico acoplado a espectrometría de masas (TGA – MS).....	55
C) Propiedades de la permeación de gas de membranas PIs y PBIPIs	
61	
Conclusiones.....	64
Bibliografía.....	65



## ABREVIATURAS

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

**CTC:** Complejo de Transferencia de Carga.

**BTDA:** dianhídrido 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico

**DAAF:** *orto*-N-fenilbenceno-1,2,4-triamina.

**DMAA:** N, N'-dimetilacetamida.

**DMF:** N, N'-dimetilformamida.

**DMSO:** Dimetilsulfoxido.

**DNAF:** 2,4-dinitro-N-fenilnilina.

**DNCIBz:** 1-cloro-2,4-dinitrobenceno.

**DSDA:** dianhídrido de 3,3,4,4-difenilsulfonetetracarboxílico

**DSC:** Differential Scanning Calorimetry (Calorimetría Diferencial de Barrido).

**<sup>1</sup>H-RMN:** Resonancia Magnética Nuclear de Protón.

**IR-FT:** Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier.

***m*-PBI:** Poli(2,2'-(*m*-fenilen)-5,5'-benzimidazol).

**NMP:** N-metil-2-pirrolidona.

**ODPA:** dianhídrido-4,4'-oxidiftálico.

**PAA:** Poli(ácido ámico).

**PAAs:** Poliamidas o Poliaramidas.

**PBI:** Polibenzimidazol.

**PBIs:** Polibenzimidazol aromático.

**PBIPIs:** Poli(benzimidazol imida).

**PBOs:** Polibenzoxazol aromático.

**PIs:** Poliimida aromática.

**PI:** Poliimida.

**p.f.:** Punto de fusión.

**PPA:** Ácido polifosfórico.

**RE:** Reactivo de Eaton.

**TGA:** Termogravimetric Analysis (Análisis Termogravimétrico).

**TGA-MS:** Thermogravimetric Analyzer / Mass Spetometer (Análisis Termogravimétrico / Espectrometría de Masa)

**TR:** *Thermally Rearranged* (Reordenamiento térmico).



# INTRODUCCIÓN

## 1 POLIBENZIMIDAZOLES

Los polibenzimidazoles aromáticos, son polímeros heterocíclicos lineales, que contienen el grupo benzimidazol como unidad repetitiva (Figura 1). Gracias a este ciclo los PBIs poseen una combinación única de características excepcionales como son: excelente estabilidad térmica, dimensional e hidrolítica, junto con buenas propiedades mecánicas,<sup>1-4</sup> obteniendo un lugar dentro de la familia de polímeros de alto rendimiento. Presentan temperaturas de transición vítrea (ablandamiento) de por lo menos 420 °C (en aire), llegando generalmente a una temperatura de descomposición de 600-650 °C, posicionándose entre los polímeros con mayor termo-estabilidad, en los que se encuentran polímeros como: PBOs, PIs y PAs. Sin embargo, las PIs y PAs muestran una menor resistencia a la hidrólisis (medio ácido y básico), que la PBIs, aunque estas PIs y PAs tienden a ser los polímeros comerciales más utilizados.

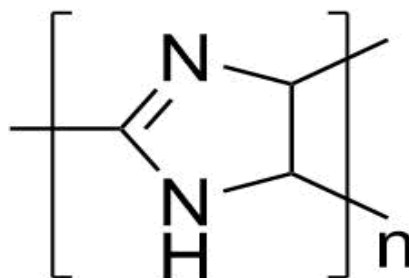


Figura 1. Ciclo de benzimidazol en polímeros de PBI.

Los PBIs han atraído constantemente el interés científico e industrial debido a sus posibles y diversas aplicaciones en distintas áreas como son: industrial, militar, aeroespacial, producción de ropa y artículos de bomberos,<sup>1-5</sup> sin embargo, su actual fabricación y procesamiento no permite su amplio uso. El único PBI comercial es el Celazole® (poli-2,2'-(*m*-fenileno)-5,5'-bibenzimidazol, también conocido como *m*-PBI (figura 2)), el cual es utilizado únicamente para la producción de materiales resistentes al fuego<sup>3</sup> y membranas de osmosis inversa.<sup>6</sup> Las investigaciones más recientes en PBIs, han ampliado sus aplicaciones como son: membranas de intercambio de protones en celdas de combustible de alta temperatura<sup>7-9</sup> y membranas para separación de gases,<sup>5,10</sup> entre otros usos.

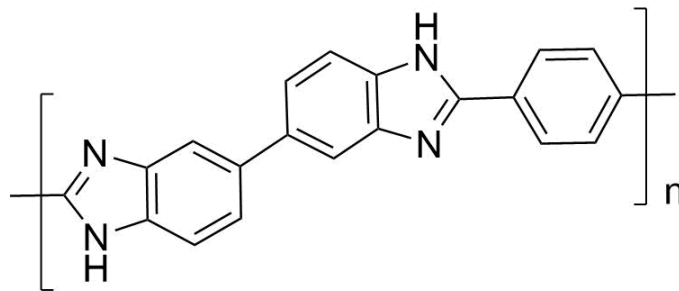


Figura 2. Único PBIs industrial, Celazole®.

La desventaja más grande de estos polímeros se da en los procesos de síntesis, ya que estos al poseer estructuras altamente rígidas presentan una menor solubilidad, por lo que se complica la maleabilidad del material para determinar su estructura final<sup>7,8</sup>. Los PBIs se obtienen vía reacción de policondensación; (1) en sólido a altas temperaturas (también llamada policondensación por fusión), la cual ocurre entre

una tetraamina y un diéster aromático. (2) O en solución, en esta síntesis se pueden utilizar ácido polifosfórico o reactivo de Eaton, y esta ocurre entre una tetraamina y un ácido dicarboxílico aromático. Ambos métodos utilizan condiciones de reacción muy agresivas como son: altas temperaturas (por encima de los 300 °C (fusión)) y medios ácidos que participan tanto como disolvente y como catalizador dentro de la reacción. Estas condiciones tan severas provocan posibles modificaciones estructurales que resultan en la formación de estructuras entrecruzadas y no procesables. Adicionalmente, por su estructura química los PBIs son estructuras altamente rígidas y poco solubles particularmente cuando tienen pesos moleculares altos<sup>6</sup>.

### 1.1 Síntesis de Polibenzimidazoles.

Los primeros polibenzimidazoles sintetizados por policondensación, fueron obtenidos por Brinker y Robinson en 1955.<sup>6</sup> En este proceso el uso de monómeros que contenían el grupo *o*-fenildiamino y un ácido dicarboxílico alifático, fueron clave en la obtención de polibenzimidazoles de alto peso molecular (Figura 3).

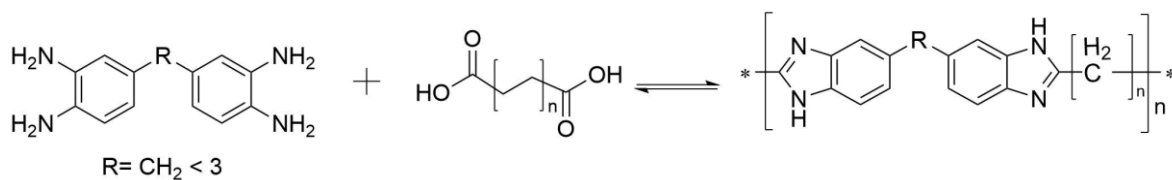


Figura 3. Primeras síntesis de Polibenzimidazoles.

En 1961, Vogel y Marvel, sintetizaron los primeros PBIs totalmente aromáticos<sup>11</sup> (Figura 4) vía policondensación en fusión, llevando esto a un gran avance dentro del campo de los polímeros de alto rendimiento, ya que estos presentaban una excelente estabilidad térmica y mecánica.<sup>12,13</sup> A continuación, se detalla los procesos de polimerización para la obtención de PBIs.

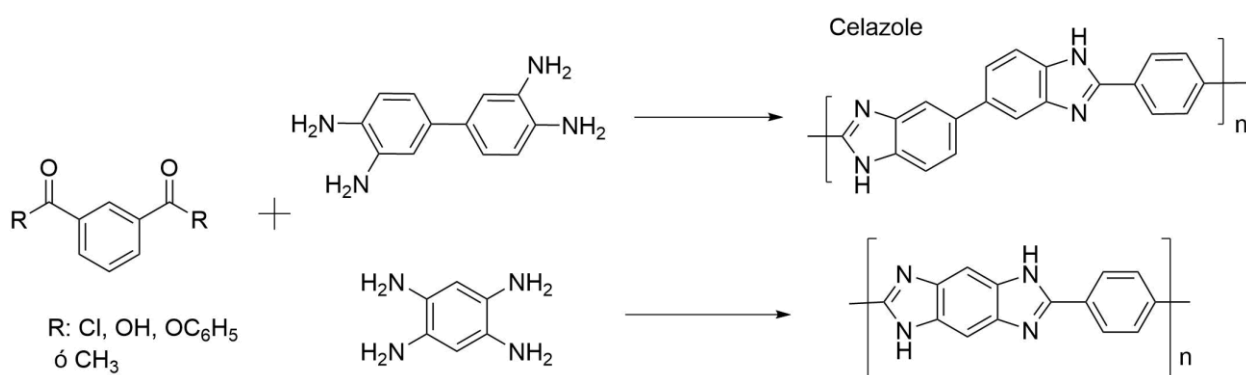


Figura 4. Primeros PBIs completamente aromáticos.

### A) Policondensación por fusión:

Los polibenzimidazoles completamente aromáticos, se obtienen a través de la condensación de una tetraamina aromática, con un ácido dicarboxílico aromático. La síntesis más efectiva para obtener este tipo de polímeros es por medio de una síntesis en dos pasos, las condiciones de la policondensación son extremas, ya que las temperaturas oscilan entre los 250-400 °C a lo largo de periodos de tiempo muy prolongados.<sup>12,13</sup> Durante la primera etapa se obtienen PBIs de bajo peso molecular, ya que se han hecho observaciones de que puede hallarse la presencia de

liberación, por ejemplo agua,<sup>11</sup> dándole al polímero un aspecto viscoso y espumoso, en cuanto en la segunda etapa se produce el cierre del ciclo benzimidazol y en este paso se espera el aumento en el tamaño de las cadenas poliméricas, esta síntesis se presenta en la figura 5.

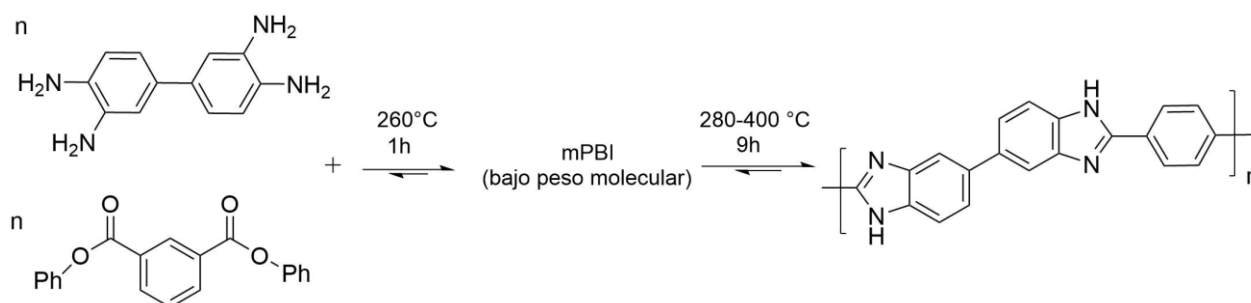


Figura 5. Síntesis de PBIs por policondensación por fusión.

## B) Policondensación en solución:

La policondensación de PBIs en solución, es uno de los métodos más utilizados a escala laboratorio. Este ocurre cuando se hacen reaccionar tetraaminas aromáticas y ácidos dicarboxílicos, utilizando como medio de reacción el ácido polifosfórico, (Figura 6). Aquí se utiliza PPA como disolvente para formar una mezcla homogénea y también promueve la eliminación eficiente del agua liberada. En este tipo de reacciones se utilizan temperaturas entre  $170\text{--}230^{\circ}\text{C}$ , que son más bajas con respecto al método de policondensación por fusión, así mismo, se utilizan monómeros más estables bajo este enfoque lo que la convierte en una excelente ruta para preparar polímeros de alto peso molecular. Sin embargo, el principal

inconveniente es que el polímero termina en una solución muy diluida en PPA (3-5 %), por lo que una polimerización a pequeña escala debe estar conectada con una cantidad relativamente grande del ácido. Además, los procedimientos de aislamiento de múltiples pasos, como la neutralización y lavado, están involucrados para la eliminación de ácido del polímero<sup>1,3,13</sup>.

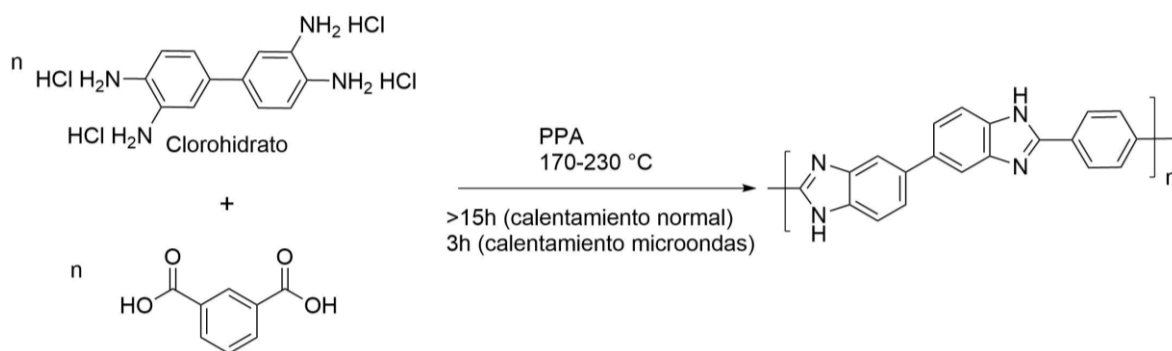


Figura 6. Policondensaciones de PBIs con ácido polifosfórico.

En años más recientes se ha utilizado el Reactivo de Eaton (RE), como alternativa al PPA. El RE se considera un mejor disolvente ya que este presenta menor viscosidad y es de más fácil manejo que el PPA, por lo que las policondensaciones se pueden realizar en soluciones más concentradas y a temperaturas de reacción más bajas, entre 100-180 °C<sup>1,2</sup> (figura 7). Además, es más fácil la eliminación del RE, una vez que se ha terminado la reacción de polimerización.

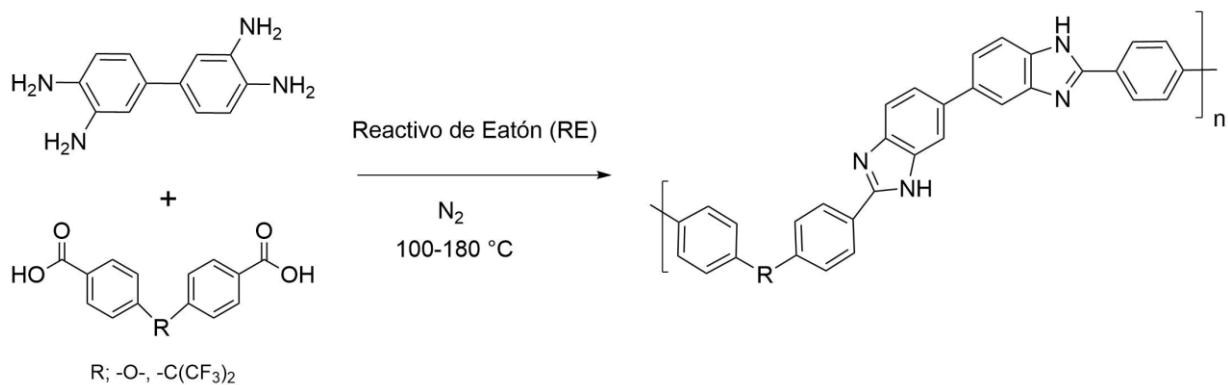


Figura 7. Policondensación de PBIs con reactivo de Eaton.

## 1.2 Procesabilidad.

Existen dos tipos de polibenzimidazoles: sin sustitución y los N-sustituidos (Figura 8), siendo estos últimos de especial interés de estudio ya que han demostrado que, al introducir grupos voluminosos, en estos ayudan al aumento de la solubilidad, durante su obtención.

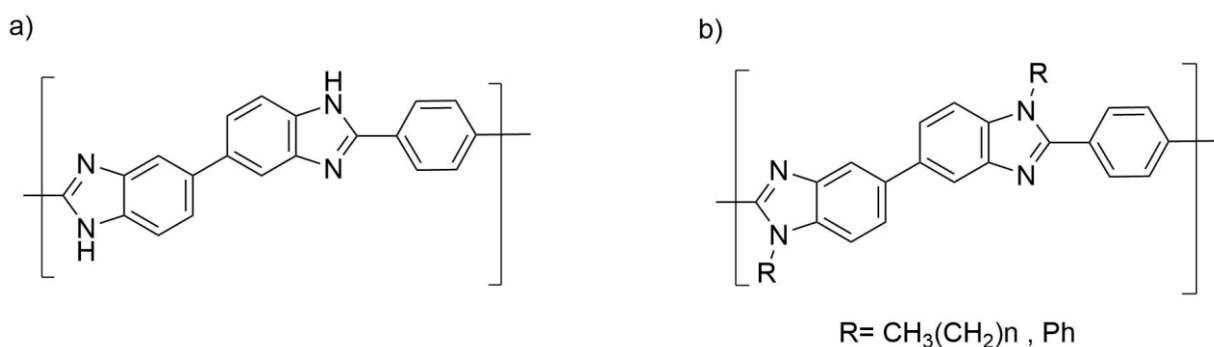


Figura 8. Tipos de PBIs; a) polibenzimidazoles sin sustitución,  
b) polibenzimidazoles N-sustituidos.

A través de la arquitectura estructural apropiada de PBIs, es posible mejorar la solubilidad en disolución, sin comprometer demasiado las propiedades térmicas de los mismo<sup>14</sup>. Así mismo, se sabe que la modificación estructural de la cadena principal con la adición de grupos laterales, o elementos flexibles, proporcionan una disminución en la rigidez de los polímeros, inhibiendo las interacciones entre las cadenas poliméricas.<sup>4,6</sup> De la misma manera se han encontrado relaciones cualitativas entre la estructura y la solubilidad, que nos regulan las propiedades del PBI.<sup>6</sup>

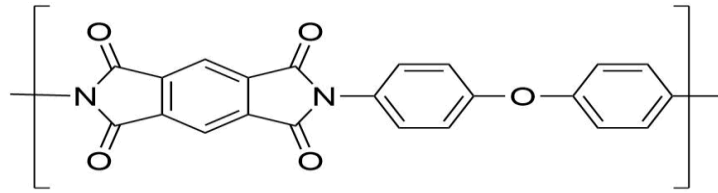
- 1) Polímeros que contengan grupos *m*-fenilos adyacentes a una unidad de benzimidazol tienden a mejorar la solubilidad, debido a que disminuyen el empaquetamiento entre cadenas.<sup>6,11</sup>
- 2) Puentes de oxígeno, sulfuros y sulfonas, entre unidades aromáticas mejoran la flexibilidad de la cadena.<sup>6,11,15</sup>
- 3) Diaminobencidina y tetraminofenil éteres producen polímeros con mayor flexibilidad y solubilidad, a través de enlaces sencillos C-C o C-O-C.<sup>11,15</sup>
- 4) Grupos alifáticos o fenilos en el nitrógeno de la tetraamina, mejoran las propiedades de solubilidad en dimetilsulfóxido (DMSO), ácido fórmico<sup>6</sup>, etc.



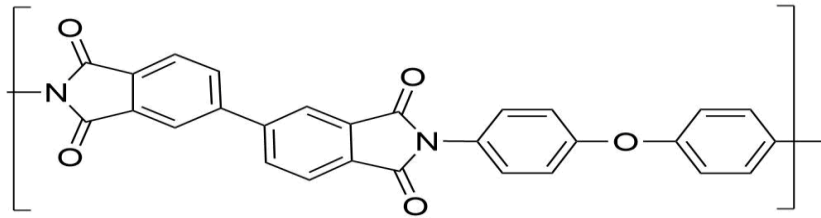
## 2 POLIIMIDAS.

Agrupadas dentro de la familia de polímeros de alto rendimiento, las poliimidas aromáticas, también presentan excelentes características como termo-estabilidad y buenas propiedades mecánicas, aunque en comparación a los PBIs, son menos resistentes a la hidrólisis química y algunas de ellas se hinchan en disolventes orgánicos. Esto último restringe su aplicación en membranas de separación de gases, para endulzamiento de gas natural<sup>6,15</sup>. Entre los polímeros pertenecientes a la familia de alto rendimiento, las PIs se encuentran en las más utilizadas a nivel industrial, de los cuales se obtienen materiales como son: resinas, fibras, materiales de circuitos impresos flexibles, membranas para la separación de gases, etc<sup>15,16</sup>. Ejemplo de ello son las PIs mostradas en la figura 9<sup>15</sup>.

a) Kapton



b) Upilex-R



c) Matrimid

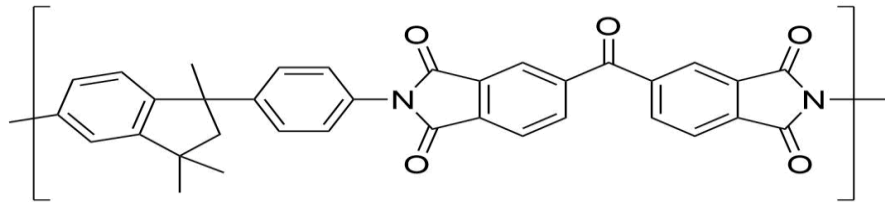


Figura 9. Poliimidias comerciales; a) Kapton® sintetizada por DuPont, b) Upilex-R® sintetizada por Ube (Japón), c) Matrimid® sintetizada por PolyK Technologies.

Las poliimidias, presentan como unidad repetitiva un ciclo imídico (Figura 10), dando una estructura formada por las cadenas. Se pueden obtener poliimidias lineales o entrecruzadas y también se subdividen en poliimidias aromáticas y alifáticas.

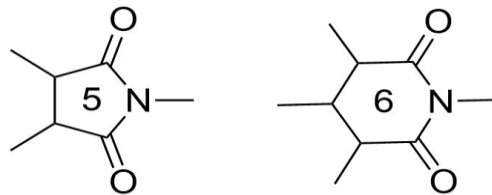


Figura 10. Ciclos imídico de poliimidias aromáticas de a) 5 y b) 6 miembros.

Las PIs se obtienen a partir de la policondensación de una diamina y un dianhídrido de ácido tetracarboxílico aromático, como se muestra en la figura 11, (donde “X” representa cualquier fragmento alifático o aromático, de la molécula diamina y “Y” cualquier fragmento aromático, rígido o flexible del dianhídrido). Una de las cualidades que presentan las poliimidas, es que las condiciones de síntesis son mucho más suaves, que las utilizadas para los PBIs y otros polímeros, y estas permiten a las PIs obtener intermediarios, más procesables y solubles. Aunque pueden surgir problemas al tratar el intermediario, ya que estos se componen de cadenas de polímero, que pueden llegar a ser demasiado cortas y esto indicaría que el polímero presenta pesos moleculares no lo suficientemente altos, para alcanzar buenas propiedades mecánicas<sup>17</sup>.

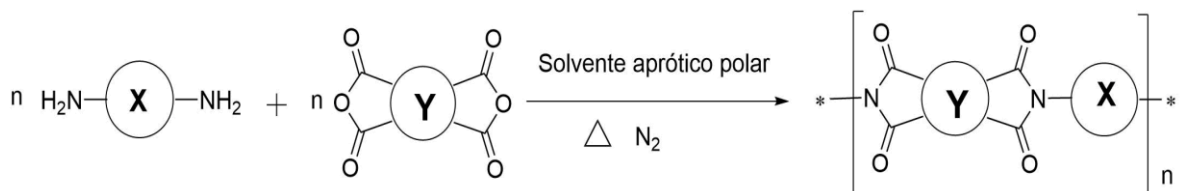


Figura 11. Síntesis de Poliimidas<sup>15</sup>.

## 2.1 Síntesis de poliimidas.

En 1908 T. Bogert y R. Renshaw intentaron sintetizar polímeros con ciclos de imida por medio de métodos similares a las síntesis de polibenzimidazoles, lo cual los llevó a darse cuenta de que con este método siempre se obtuvieron de bajo peso molecular.<sup>14</sup>

Las PIs son sintetizadas por métodos como: vía en dos etapas y en un solo paso. Esto da como ventaja que las propiedades de las PIs dependan en parte del método utilizado para su síntesis.

### A) Síntesis en 2 etapas.

Los pioneros en la síntesis de las poliimidas fueron los investigadores de DuPont®, quienes resolvieron la problemática debida a la baja procesabilidad que presentan. En esta síntesis se incluye la obtención de un precursor poli (ácido ámico) o también llamado prepolímero, el cual es obtenido en la primera etapa y este presenta una mayor solubilidad en disolventes apróticos polares como son: *N*, *N*'-dimetilformamida (DMF), *N*, *N*'-dimetilacetamida (DMAA), *N*-metilpirrolidona (NMP), etc. Las condiciones necesarias para realizar esta primera etapa es mantener una temperatura de 0 a los 20 °C (figura 12). Una vez obtenido este prepolímero es sometido a una siguiente etapa que consiste en una reacción de ciclodeshidratación, para la formación del ciclo imídico, ya sea por un método de imidización térmica a temperaturas superiores a los 250 °C o por imidización

química utilizando agentes deshidratantes (generalmente anhídridos alifáticos) y aminas terciarias<sup>15</sup>.

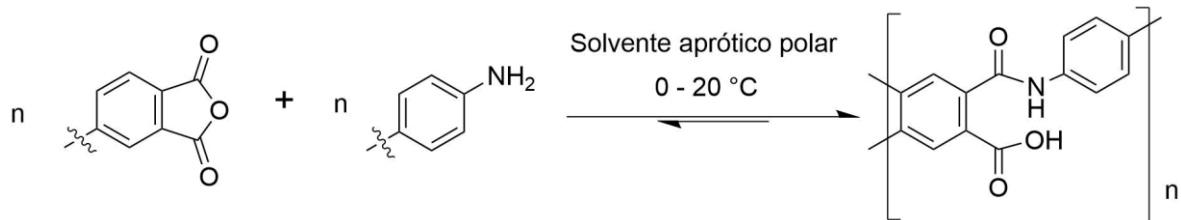


Figura 12. Etapa 1. Síntesis de Poliimidias, obtención del poli (ácido ámico).

- **Imidación Térmica.**

En esta segunda etapa el PAA obtenido en solución es moldeado para formar películas, recubrimientos o en fibras. El PAA obtenido se calienta a una temperatura entre 80-100 °C, promoviendo la evaporación del disolvente con el que se sintetizó, ya sea DMF, DMAA, NMP y dimetilsulfóxido (DMSO). A partir de la evaporación de este, se aumenta la temperatura gradualmente hasta llegar a temperaturas entre 250-350°C, promoviendo la ciclación de la imida, que se realizará entre los grupos o-carboxi-carboxamida, promoviéndose así la generación de agua.<sup>15,18</sup> (Figura 13).

- **Imidación Química.**

Esta vía es utilizada para la ciclo-deshidratación de un poli (ácido ámico) a Poliimida, se involucra el uso de agentes deshidratantes, estos ayudan a que las temperaturas

utilizadas en la reacción de ciclación de la imida oscilen entre los 20-80 °C, los agentes deshidratantes más comunes son anhídridos de ácido como: anhídrido propiónico, anhídrido *n*-butírico, anhídrido benzoico, etc. De igual manera se utilizan aminas terciarias como: piridina, metilpiridina, *N*-metilmorfolina, lutidina y trialkilaminas, que actúan como catalizadores<sup>15,18</sup>. (Figura 13).

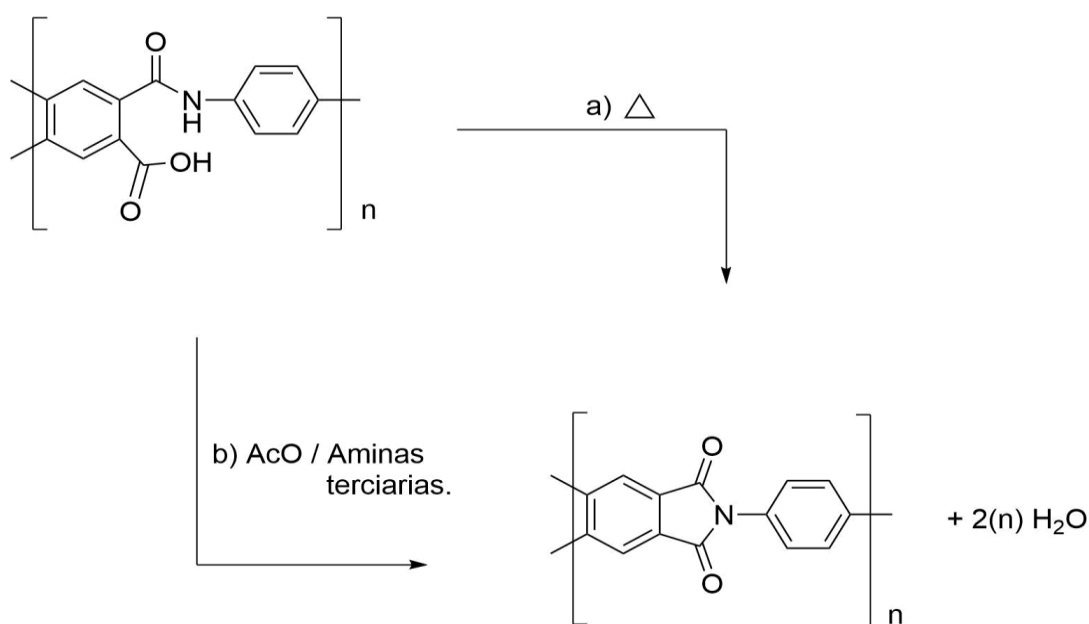


Figura 13. Etapa 2; Síntesis de PIs, imidación a) térmica y b) química.

## B) Síntesis en una sola etapa.

El método de formación de poliimidas en un solo paso consiste en la reacción entre diaminas y dianhídridos de ácido tetracarboxílico, sin pasar por el prepolímero que se obtiene en el método de dos pasos. Las temperaturas empleadas para la

polimerización van desde los 160 °C a los 200 °C en disolventes apróticos polares o mezcla de ellos, siendo los más comunes, nitrobencono, *m*-cresol, NMP, etc<sup>15,16,19</sup>.(Figura 14).

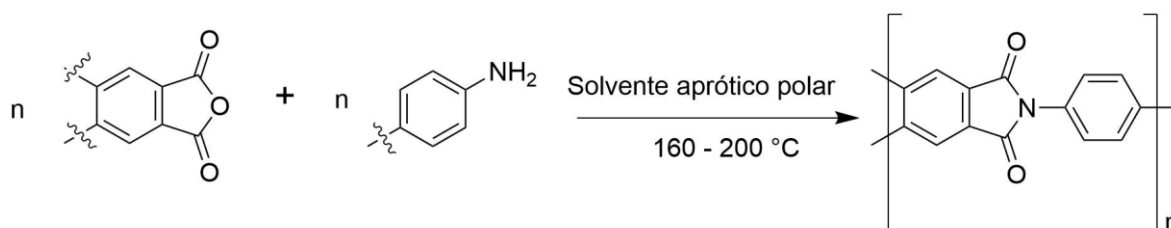


Figura 14. Policondensación de poliimidias, síntesis en una sola etapa.

## 2.2 Procesabilidad.

Las poliimidias aromáticas han sido ampliamente estudiadas, por el tipo de propiedades y ventajas que presentan en cuanto a su síntesis. Sin embargo, su procesabilidad continúa siendo limitada ya que existe la presencia de estructuras rígidas que carecen de enlaces tipo “puente” que permitan un libre giro en la cadena polimérica.<sup>15</sup> Uno de los factores que más influyen en su baja procesabilidad, es el empaquetamiento de las cadenas poliméricas, esto se debe a que existen interacciones cadena-cadena llamadas “complejos de transferencia de carga” (CTC) (Figura 15). L anterior es debido al empaquetamiento que es promovido por las interacciones de tipo electrostáticas entre grupos electrodonantes (anillos

aromáticos unidos al átomo de nitrógeno de la imida) y electroaceptores (grupos carbonilo de la imida y anillos aromáticos parte del monómero de la imida)<sup>15,17</sup>.

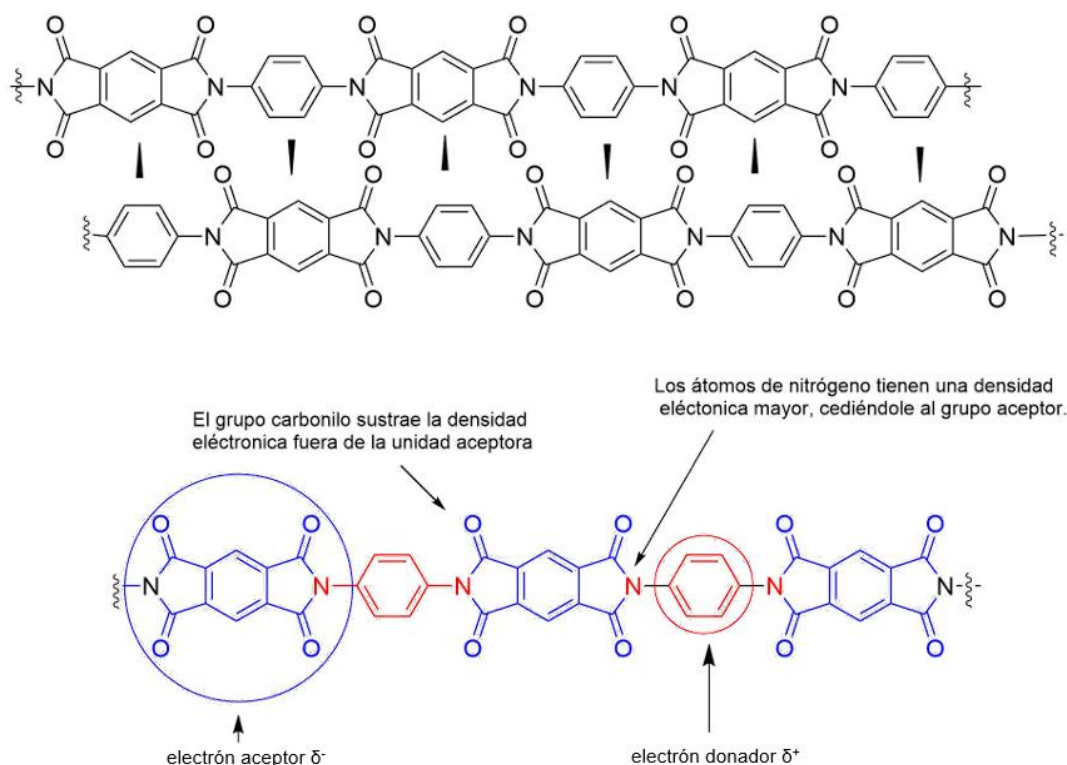


Figura 15. Acoplamiento de las cadenas, formación de complejos de transferencia de carga<sup>15,18</sup>.

Las estrategias más comunes, para solucionar este problema, consisten en:

- La incorporación de sustituyentes voluminosos, como son, grupos aromáticos, terbutilo, trifluorometilo, etc., los cuales tienen una gran influencia, ya que disminuyen la formación del complejo de transferencia de carga, aumentando la distancia entre cadenas, y por lo mismo su solubilidad<sup>15</sup> (Figura 16).



- Enlaces flexibles tipo éter, tioéter, alifáticos, cetona, hexafluoroisopropilideno, etc., los cuales proporcionan flexibilidad y movilidad a la cadena polimérica, disminuyendo la rigidez<sup>15,20</sup> (Figura 16).

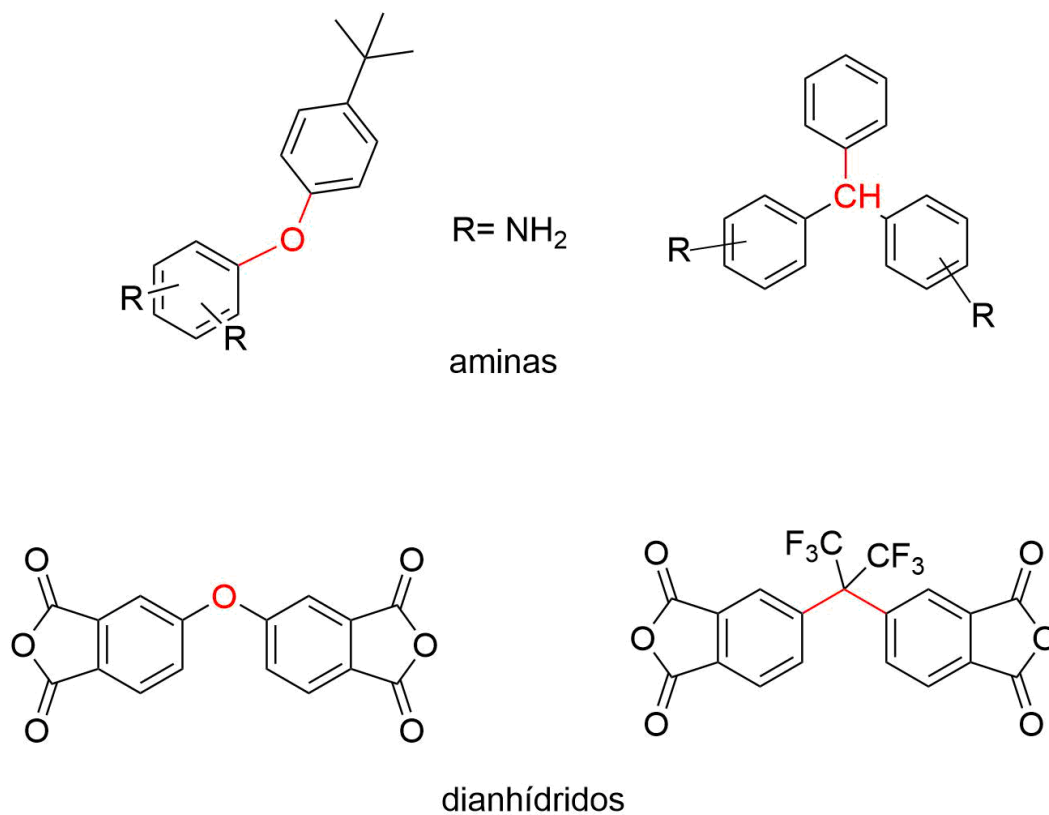


Figura 16. Moléculas de amina y dianhídrido, que permiten un giro libre<sup>15</sup>.

### 3 REARREGLO TÉRMICO.

A partir de la comercialización de las membranas PRISM, a finales de los años 70's, la permeación como proceso con membrana de naturaleza polimérica, paso de ser un proceso a nivel laboratorio a comercializarse de forma industrial<sup>14</sup>. Aunque aún es limitado, ya que solo se utiliza en aplicaciones como la osmosis inversa. La investigación en este ámbito ha generado un sinnúmero de estudios enfocados hacia la mejora de membranas existentes y al diseño de nuevos materiales para la obtención de futuras membranas <sup>14,21</sup>. Esto conlleva a que el objetivo principal sea la innovación de técnicas, que nos ayuden o permitan cumplir los requerimientos específicos para una determinada membrana.

Mediante los esfuerzos para modificar la estructura de PBIs, con el fin de mejorar sus propiedades en cuanto a la permeación y procesabilidad, se observó que también pueden mejorar significativamente la durabilidad de la membrana<sup>11</sup>. Recientemente se ha propuesto un nuevo método para diseñar membranas para permeación, provenientes de polímeros que comúnmente tienen una procesabilidad baja, esta técnica se ha visualizado como prometedora, ya que permite la obtención de una membrana con tamaño de cavidad ajustado (en términos de elementos de volumen libre) y distribución, y se encuentra basada en el concepto de reordenamiento térmico. "*Thermally Rearranged Polymer*" (TR)<sup>21</sup>. Dependiendo del grupo funcional que se encuentra en posición *orto* (ya sea -OH, -SH o -NH<sub>2</sub>) del precursor amida, las estructuras resultantes al proceso de ciclación son:

polibenzoxazoles, polibenzotiazoles, polipirrolona, polibenzimidazoles, etc.<sup>14</sup>  
(Figura 17).

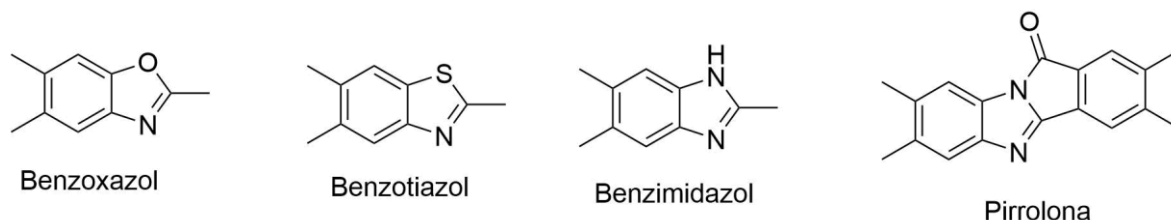
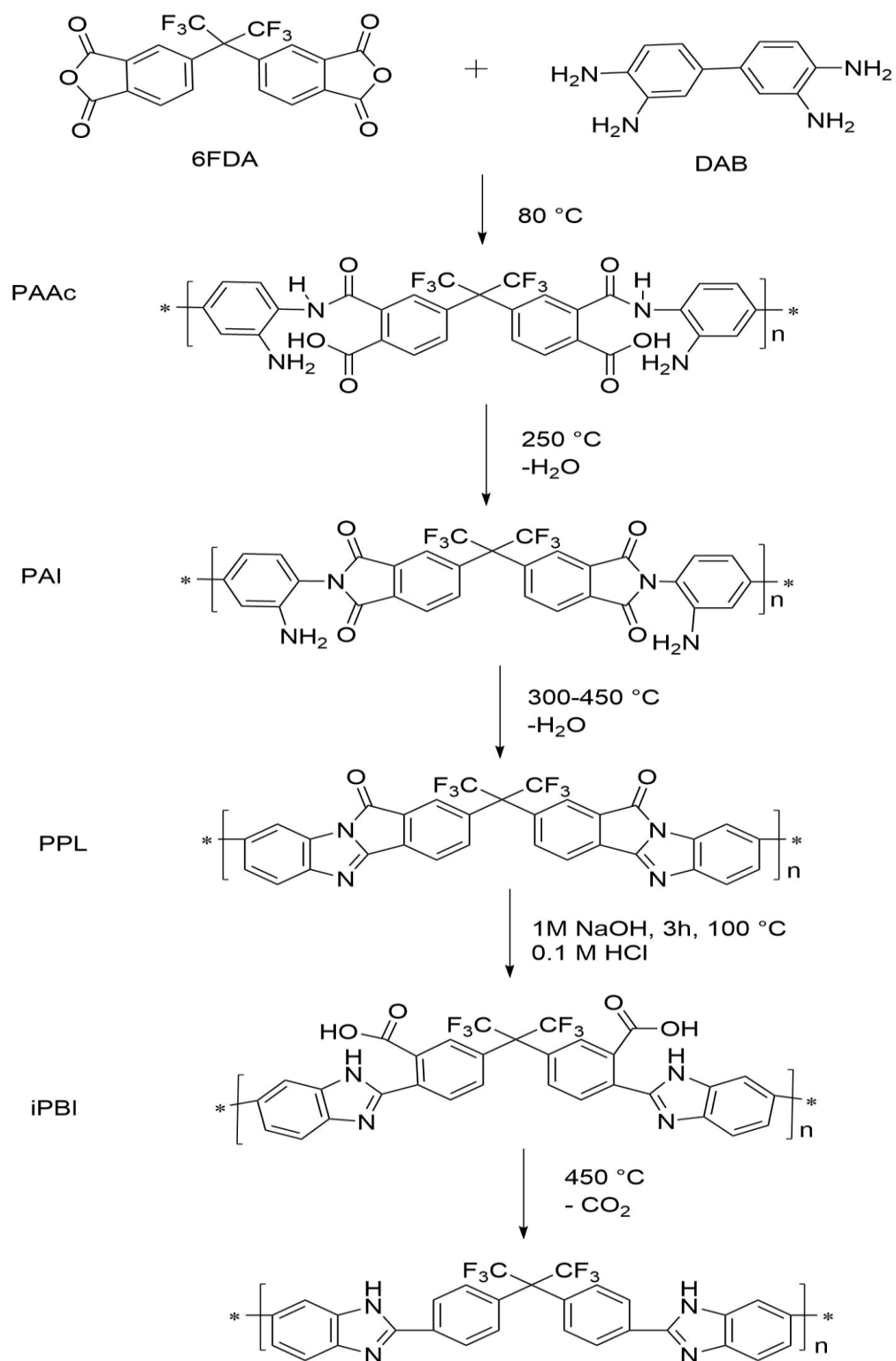


Figura 17. Estructuras obtenidas en la ciclación de heteroátomos, por TR.

El TR es una técnica que se basa en cambios estructurales inducidos por calor, para el proceso de ciclación que pueden realizarse a poliimidas aromáticas precursoras, con grupos en posición orto al grupo amino, en este proceso se utilizan temperaturas de entre los 350-450 °C, alterando así la cadena conformacional (ejemplo del mecanismo de transposición térmica, Esquema 1) y ubicaciones espaciales. El tamaño de los elementos de volumen libre se puede adaptar de manera predecible controlando el grado de reordenamiento (tiempo y temperatura de calentamiento) y la flexibilidad de la cadena original.<sup>14,21</sup>



Esquema 1. Primeras rutas sintéticas para obtención de Polibenzimidazoles micro porosos, a partir de TR<sup>21</sup>.

## 4 MONÓMEROS.

La formación del ciclo benzimidazol en PBI se realiza por medio de dos tipos de grupos funcionales; una *o*-diamina y un carbonilo, los cuales pueden encontrarse como ácido carboxílico, éster o un cloruro de ácido como se muestra en la figura 18<sup>15</sup>. En el caso del ciclo imídico de PI, los grupos funcionales que se encuentran son amina y anhídrido también mostrado en la figura 18.

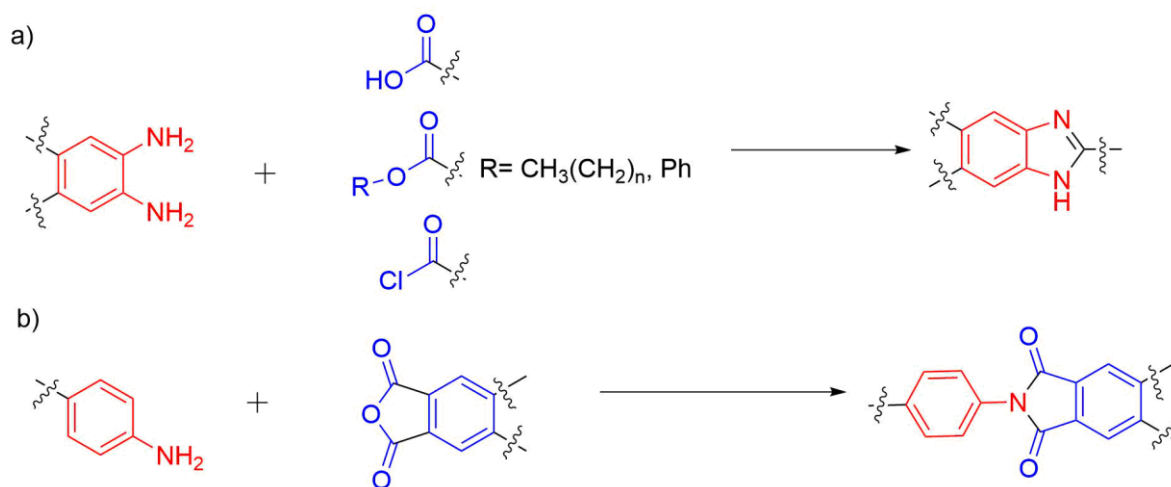


Figura 18. Grupos funcionales que conforman: a) ciclo de benzimidazol y b) ciclo imídico.

## 4.1 Aminas.

Las aminas son consideradas compuestos derivados de amoniaco ( $:NH_3$ ), en el caso de las aminas que se utilizan para la obtención de polímeros, deben de contar con dos o más nitrógenos unidos a la molécula inicial (para que se lleve a cabo el crecimiento de la cadena polimérica), en este caso son utilizadas aminas primarias y secundarias, unidas a una molécula aromática, estas son clasificadas como: diaminas, triaminas y tetraaminas como se observa en la figura 19.

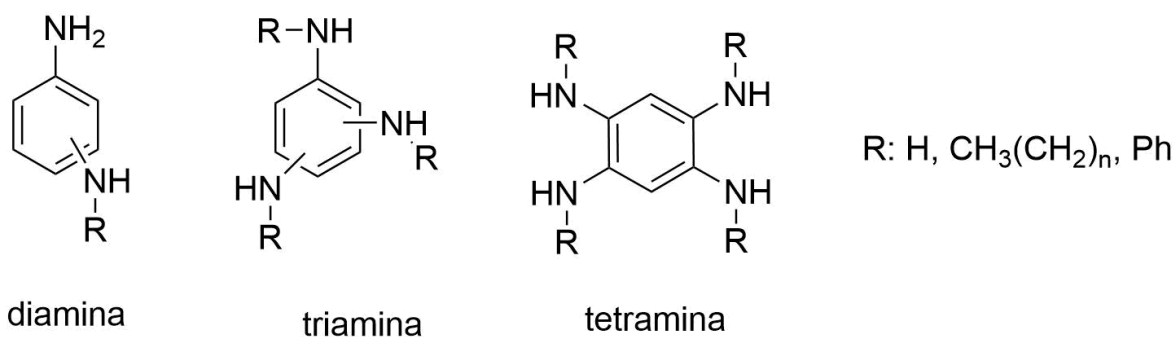
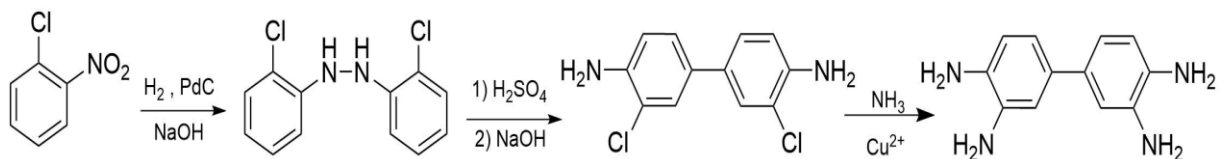


Figura 19. Ejemplo de algunas aminas utilizadas para polimerización de PIs y PBIs.

Entre los primeros monómeros tetraamínicos se encuentra el 3,3',4,4'-tetraaminofenilo, el cual es obteniendo a partir de *o*-cloronitrobenceno para poder formar un diclorohidrazobenceno, y posteriormente realizar una transposición bencidínica, para formar diclorobencidina y tras la aminación con amoniaco en presencia de cobre (II) como catalizador, se obtiene la tetraamina correspondiente<sup>15</sup> como se muestra en el Esquema 2.



Esquema 2. Síntesis de tetraaminas.

En general hay diversos métodos para la obtención de aminas; diaminas, triaminas y tetraaminas. Uno de estos métodos se da a partir de un derivado nitro-halogenado al que posteriormente se le realizara una reducción para obtener la amina precursora de la polimerización. Las tetraaminas, así como triaminas suelen ser muy sensibles a la oxidación y deben ser sintetizados bajo atmosfera de gas inerte o cambiarse por su clorhidrato correspondiente<sup>6</sup>.

#### 4.2 Anhídridos.

Derivados del ácido tetracarboxílico, los anhídridos mejoran las condiciones de síntesis, ya que tras la reacción de policondensación por fusión la producción de agua que se obtiene es menor, ya que estos anhídridos no contienen los grupos hidroxilos, como en el caso de los ácidos carboxílicos. Esto ayuda a disminuir efectos colaterales posteriores a la síntesis, como: es la producción de burbujas, disminución del peso molecular, entre otros<sup>6,14,15</sup>.

Existe una gran variedad de dianhídridos que permiten mejorar la procesabilidad de los polibenzimidazoles, ya que al introducir sustituyentes voluminosos o grupos flexibles (-O-, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -S-, -C=O) a la cadena principal, ayuda a disminuir la formación del complejo de transferencia de carga (CTC), aumentando la distancia entre cadenas permitiendo una mejor solubilidad del PAA<sup>15</sup> (Figura 20).

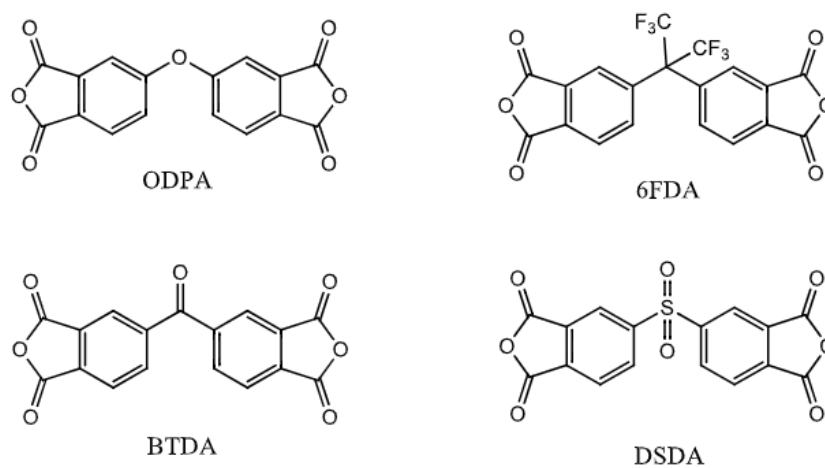


Figura 20. Dianhídridos utilizados para la síntesis de polímeros, PIs.



## 5 PERMEACIÓN DE GASES.

La separación de los gases a través de membranas poliméricas surge como una alternativa de separación industrial para desplazar procesos convencionales como es la destilación criogénica, absorción y adsorción<sup>19</sup>, esto debido a su eficiencia energética relativamente alta, su simplicidad mecánica, que ayuda en la operación y mantenimiento en procesos.<sup>21</sup> Unas de las aplicaciones en cuanto al uso de membranas poliméricas; es la separación de O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, útil en el enriquecimiento de la corriente de oxígenos para aumentar la eficiencia de la combustión en hornos. La separación de H<sub>2</sub> del CO<sub>2</sub> y de H<sub>2</sub> del CH<sub>4</sub>, importante para la recuperación de gases de purga de los reactores de refinería<sup>15,19</sup>, entre otros.

Como matrices de separación los PBIs, han sido probados bajo condiciones hostiles, como son presiones y temperaturas altas, en la separación de H<sub>2</sub> de CO<sub>2</sub> y en procesos de obtención de gas de síntesis (SYNGAS)<sup>14</sup>. Otro ejemplo es la eliminación de gases ácidos presentes en el gas natural como H<sub>2</sub>S y H<sub>2</sub>O. Con este método de separación se ha demostrado que este tipo de materiales presentan una alta estabilidad termo-mecánica y química<sup>14,21</sup>. Se han realizado proyectos recientes para optimizar las membranas poliméricas utilizadas en el área de permeación. Así mismo, algunas membranas como las PIs que, a pesar de que pueden obtenerse con mayor facilidad de forma industrial, presentan una desventaja en cuanto su reducida resistencia a la hidrólisis ácida<sup>22</sup>.

El transporte de gases a través de membranas poliméricas se da a través de un proceso llamado disolución-difusión (Figura 21), en donde el proceso de disolución

ocurre en la superficie de la membrana que se encuentra en contacto con la alimentación del gas, mientras que el proceso de difusión ocurre a través de la membrana<sup>22</sup>. Este proceso de separación ocurre bajo el siguiente mecanismo (Figura 21):

1. Absorción del gas en la interfase de la membrana (C), del lado de la alimentación del gas y la mayor presión " $P_1$ " (A).
2. Disolución del gas desde la interfase de la membrana hasta su interior (esto ocurre en la membrana y su rapidez dependerá del espesor de la membrana (l)).
3. Difusión activa del gas a través de la membrana.
4. Abandono del gas desde la disolución (interior de la membrana), hacia la interfase de la membrana del lado de la baja presión " $P_2$ ".
5. Desorción desde la interfase, liberación del gas (B).<sup>14</sup>

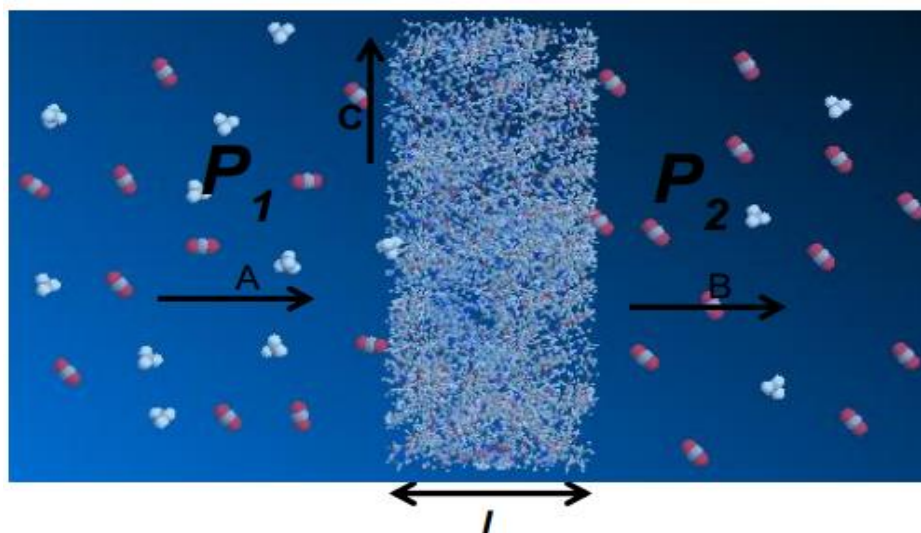


Figura 21. Representación del mecanismo de permeación basado en disolución-difusión <sup>14</sup>.

Para caracterizar por completo 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, coeficiente de solubilidad, permeabilidad y selectividad ideal o factor de separación.

El coeficiente de difusividad ( $D$ ) da una idea de la movilidad de las moléculas de gas que penetran en la membrana. Este parámetro cinético depende directamente del tamaño del gas permeado y de los movimientos de cadena en términos de volumen libre del polímero<sup>14</sup>. Se expresa como la rapidez en la que las moléculas de gas atraviesan la membrana Ec.1.<sup>19</sup>

$$D = \frac{l^2}{6\theta} \quad \text{Ec.1.}$$

Donde:  $l$  es el espesor de la película de cada polímero y  $6\theta$  es el tiempo que le toma difundir al gas a través de la membrana polimérica.

Además, es necesario definir el coeficiente de solubilidad este parámetro termodinámico ( $S$ ), representa la cantidad de gas que presentan una interacción con el polímero dentro de la membrana, el cual se relaciona con las interacciones del sistema gas-polímero, esto quiere decir que entre mayor sea la interacción entre las moléculas del gas con el polímero, éste difundirá más lento a través de la membrana. Éste parámetro se relaciona con la condensabilidad del gas, el volumen libre y los grupos funcionales presentes en el polímero<sup>19</sup>. ( $10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ STP/cm}^3 \text{ cmHg}$ ).

La permeabilidad es el volumen de gas que pasa a través de una membrana por unidad de tiempo, presión y área de la membrana, se puede expresar en términos de  $P = S \times D$ , o a partir de datos obtenidos por un equipo de permeación Ec.2.<sup>14</sup>

$$P = \frac{273}{76} \frac{Vl}{ATP_0} \frac{dp(\tau)}{dt} \quad \text{Ec.2.}$$

Donde: A (cm<sup>2</sup>) área, V (cm<sup>3</sup>) volumen y l (cm) espesor, todo correspondiente a la película del polímero, T (Kelvin) es la temperatura de trabajo y P<sub>0</sub> corresponde al paso del gas en la cámara de salida, por lo tanto, P se expresa en unidades de Barrer siendo: 1 Barrer = 10<sup>-10</sup> (cm<sup>3</sup>(STP)cm) /cm<sup>2</sup>scmHg).<sup>19</sup>

El último parámetro es la selectividad ideal ( $\alpha_{A/B}$ ), para un par de gases A y B, se determina mediante el cociente de las permeabilidades respectivas de cada gas:  $\alpha_{A/B} = P_A/P_B$ , aunque de igual manera se puede determinar a través del producto de los cocientes de difusión y solubilidad Ec.3<sup>14</sup>. Este parámetro representa la capacidad de un polímero para ser más permeables a un gas con respecto a otro.

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{D_A}{D_B} \times \frac{S_A}{S_B} \quad \text{Ec.3.}$$

Donde: P<sub>A</sub> es la permeabilidad del gas A y P<sub>B</sub> es la permeabilidad del gas B, para gases puros<sup>15,19</sup>.

Las membranas poliméricas para separación de gases presentan una relación inversa entre permeabilidad y selectividad llamado “*trade-off*”. Ya que se ha visto que por lo general si la selectividad es buena, la permeabilidad es deficiente<sup>19</sup>. Realizando una evaluación de la gran cantidad de parejas de datos experimentales

que se habían obtenido de permeabilidad vs selectividad. Robeson en 1991 propuso una relación empírica conocida como *condición límite de Robeson*, este presenta el valor límite de selectividad que puede dar una membrana polimérica con cierta permeabilidad dada, con respecto a un gas, referente a un par de gases. En la figura 22, se puede observar la gráfica de permeabilidad (eje X) frente a la selectividad (eje Y) de una amplia variedad de membranas poliméricas, para cierta pareja de gases CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub><sup>14</sup>.

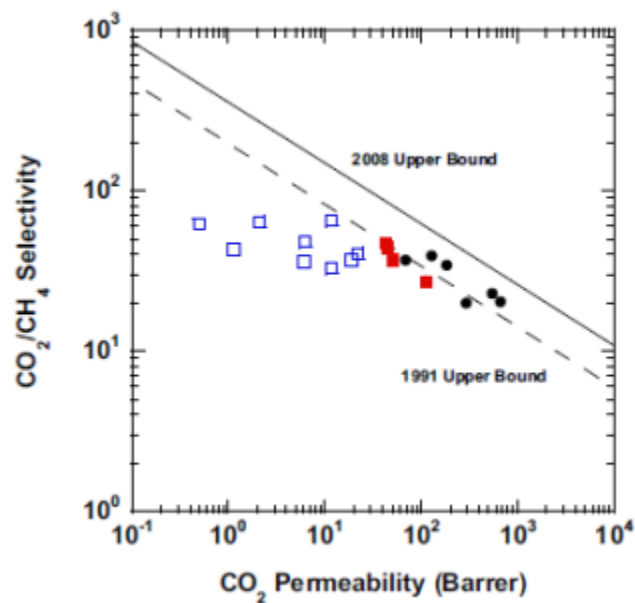


Figura 22. Representación del índice superior de Robeson (UPER BOUND), para observar la permeabilidad de CO<sub>2</sub>, frente a la selectividad con respecto a la mezcla CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub><sup>14</sup>.

Posteriormente Robeson tratando de incluir a los nuevos materiales, tras años de avances, en el 2008 realiza una revisión de su límite, observando una modificación en cuanto a selectividad proponiendo un nuevo límite empírico, excluyendo a

aquellos que pertenecen a la categoría de membranas de matriz mixta o membranas híbridas<sup>14</sup>.

## Objetivo general.

Sintetizar poliimidas aromáticas asimétricas orto funcionalizadas con el grupo amino-fenil (PI-o-PhNH-PIs), así como investigar la posibilidad de reordenamiento térmico de ciclos imida, a ciclos benzimidazol en estas PIs, con la finalidad de obtener polímeros aromáticos que contengan grupos imida y benzimidazol *N*-fenil substituidos en su cadena principal. Estudiar las propiedades térmicas y de separación de gases para los polímeros obtenidos.

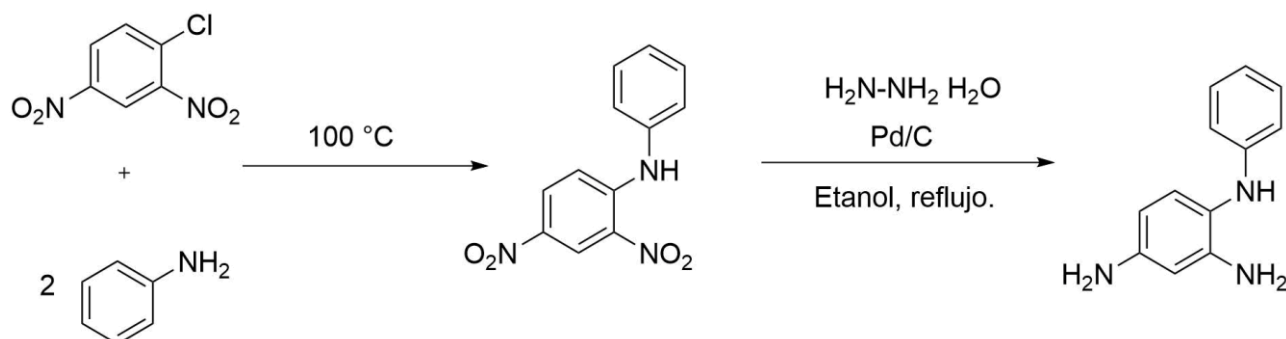
## Objetivos específicos.

- ✓ Sintetizar y caracterizar el compuesto 2,4-dinitro-*N*-fenilnilina (**DNAF**), precursor del monómero amínico a utilizar, a partir de una reacción de sustitución nucleofílica aromática de anilina con 1-cloro-2,4-dinitrobenceno.
- ✓ Sintetizar y caracterizar una triamina asimétrica, *o*-*N*-fenilbenceno-1,2,4-triamina (**DAAF**) a partir de **DNAF**.
- ✓ Sintetizar y caracterizar los prepolímeros (**PAA**) de PIs, de alto peso molecular a partir DAAF, con diferentes dianhídridos: anhídrido 4,4'-oxidiftálico (**ODPA**) y anhídrido 4,4'-(hexafluoroisopropileno)difftálico (**6FDA**).
- ✓ Elaborar membranas por el método de "casting" a partir de las **PAA** procesables.
- ✓ Obtener PIs a partir de las membranas de **PAA** vía ciclación térmica entre 250 y 300 °C.
- ✓ Investigar la posibilidad de formación de poli (benzimidazol imida) (**PBIPIs**), a partir de Poliimididas, a través del método de reordenamiento térmico (RT)
- ✓ Caracterización de **PBIPIs** a través de IR-FT, TGA (análisis termogravimétricos) y TGA-MS (análisis termogravimétrico acoplado a masas).
- ✓ Medición de propiedades de transporte de gases puros: He, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>.



## Sección Experimental

### 1. Síntesis del monómero *N*-fenilbenceno-1,2,4-triamina (DAAF).



Esquema 3. Ruta de síntesis de *N*-fenilbenceno-1,2,4-triamina

#### A) Síntesis de 2,4-dinitro-*N*-fenilanilina (DNAF).

En un matraz de tres bocas, con un condensador y agitación magnética, se agregaron 8 g (0.04 mol) de 1-cloro-2,4-dinitrobenceno (DNCIBz), los cuales se solubilizaron en 50 mL de metanol, posteriormente se colocó el matraz en un baño de aceite precalentado a 100 °C, para adicionar gota a gota 9 mL (0.10 mol) de anilina. La mezcla de reacción se dejó a reflujo durante 6h, posteriormente se filtró al vacío. El producto crudo se recristalizó en metanol y se filtró, obteniendo agujas de color naranja, con un rendimiento del 95%.

## **B) Procedimiento de *N*-fenilbenceno-1,2,4-triamina (DAAF).**

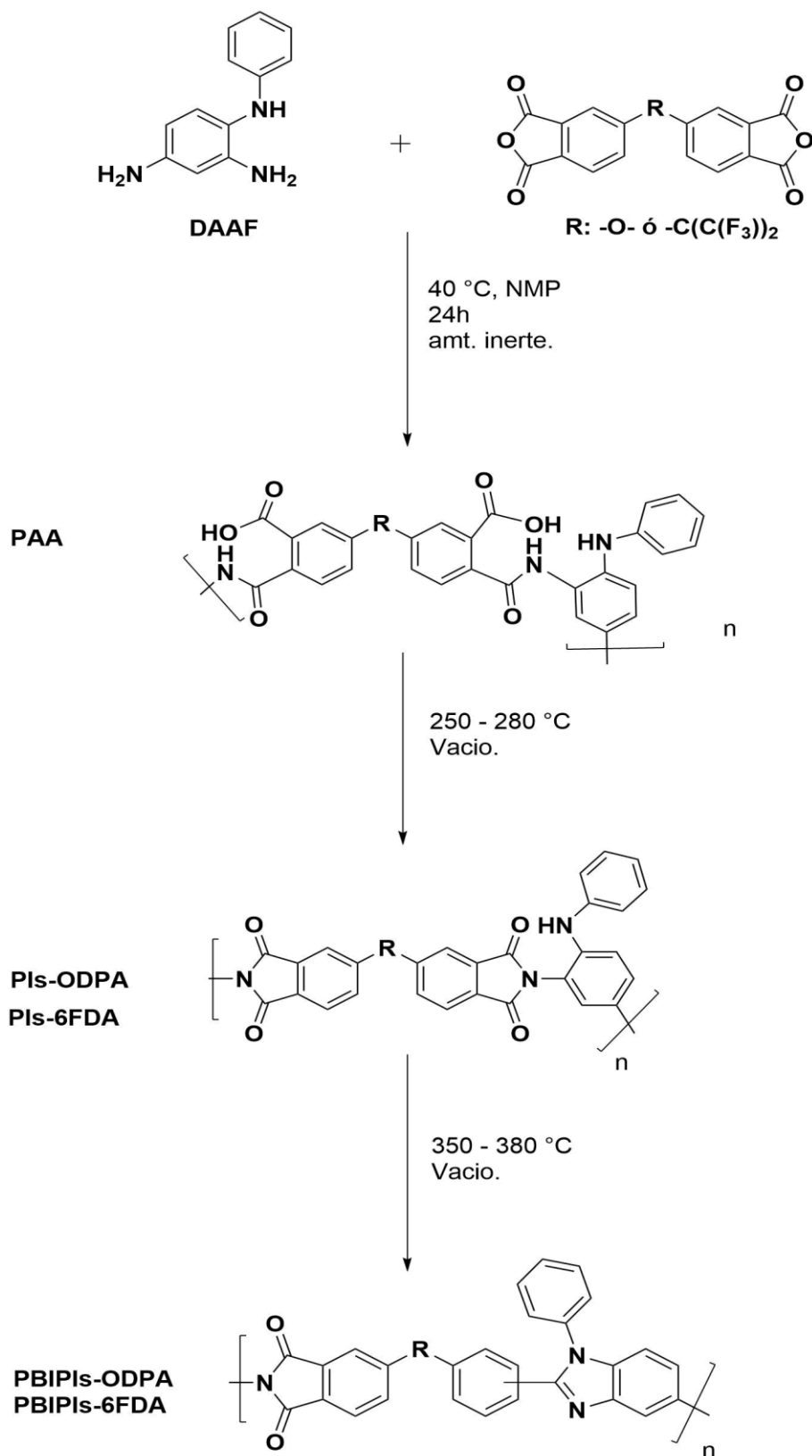
En un matraz de tres bocas con un condensador y agitación magnética fue cargado con 9 g (0.035 mol) de DNAF, 80 mL de Etanol y 10% p/p de Pd/C y calentados a una temperatura de 80°C bajo atmosfera de nitrógeno, seguida de la adición de 34 mL (0.70 mol) de Hidrazina monohidratada gota a gota. Una vez que se terminó la adición de hidrazina, la mezcla de reacción se mantuvo por 24 h. La disolución final fue filtrada para eliminar el catalizador y el disolvente de reacción fue evaporado parcialmente antes de ser precipitada en agua desionizada para obtener un sólido cristalino color crema el cual se filtró, se lavó con agua y se secó al vacío hasta una masa constante, a 60 °C por 24 h. Rendimiento del 70 %.

## 2. Síntesis de polímeros.

Para la síntesis de PBIPs, se realizó el método de dos pasos, a partir de la triamina DAAF y diferentes anhídridos como: 4,4'-oxidiftálico (ODPA) y 4,4'(hexafluoroisopropileno)diftálico (6FDA), en *N*-metil-2-pirrolidona (NMP), bajo atmósfera de gas nitrógeno.

Se adicionó en un matraz de tres bocas 1 mmol de DAAF y 1 mL de NMP, a temperatura ambiente con un flujo constante de nitrógeno. Una vez disuelta la triamina a temperatura ambiente, se disuelven 1 mmol de dianhídrido en 3 mL de NMP a temperatura ambiente, para posteriormente adicionar gota a gota a la triamina, con agitación vigorosa. Se introduce el matraz de la reacción a un baño de aceite precalentado a 40 °C, hasta obtener una solución viscosa tiempo de reacción aprox. 24 h. Posteriormente se vertió la disolución en una placa de vidrio, con un aro de vidrio para delimitar su extensión. Las películas se dejaron dentro de una estufa para la evaporación del disolvente, a una temperatura de 80°C y con vacío, durante 6h. Una vez eliminada la mayor parte del disolvente se despegó la película de la placa, para realizar una rampa de calentamiento por 1h a 80 °C, 2 h a 120 °C, 12 h a 180 °C, 1h a 220 °C, 1 h a 250 °C y 1 h a 280°C, para así realizar la imidación térmica. Y posteriormente en el analizador termogravimétrico se lleva el cierre del ciclo benzimidazol tras un calentamiento de temperatura ambiente hasta los 800 °C, por cada gradiente se realiza análisis por IR-FT.

Esquema 4. Ruta de síntesis de PBIPIs-R, a través de la técnica de TR.



## Análisis de resultados

A través del conocimiento previo que se ha obtenido relacionado a las membranas poliméricas que tiene como fin la permeación de gases, se intenta desarrollar un polímero con las características representativas a los polímeros de alto rendimiento, intentando mejorar aún más la parte de procesabilidad y las propiedades de permeación de gases. Por lo que esto conlleva a la obtención de un monómero asimétrico, con un grupo voluminoso *orto-N*-fenil, que será perteneciente a la cadena principal. De esta manera se prevé la obtención de un polímero con ciclo imídico de una parte de la molécula y ciclo benzimidazol en el otro extremo, bajo el método de TR, esperado así un incremento en el transporte de gases y manteniendo la selectividad característica de los PBIs.

### 1. Caracterización de monómeros.

Los monómeros sintetizados en este trabajo fueron caracterizados mediante; Resonancia Magnética Nuclear de protón (RMN de  $^1\text{H}$ ), Calorimetría diferencial de barrido (DSC) para determinar el punto de fusión, Infrarrojo por transformada de Fourier (IR-FT) y Análisis Termogravimétrico (TGA) (Anexo 1).

### A) 2,4-dinitro-*N*-fenilammina (DNAF).

A través de una reacción de sustitución nucleofílica aromática, en la que el nitrógeno de la anilina realiza un ataque nucleofílico, al átomo de carbono que presenta carencia de densidad electrónica en la molécula de 1-cloro-2,4-dinitrobenceno, liberando al cloro para la formación de DNAF, pasando por una reacción de adición-eliminación como se muestra en la Figura 23.

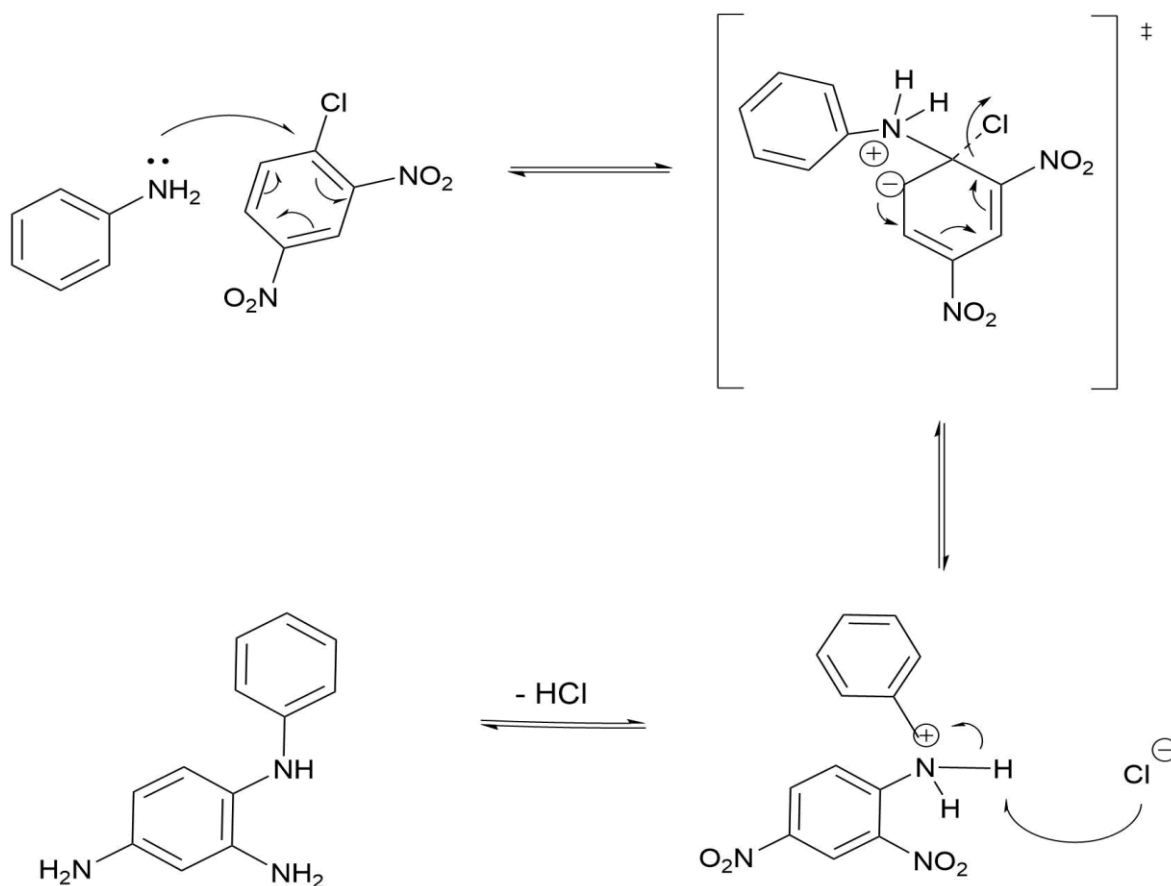


Figura 23. Mecanismo de reacción de la síntesis de 2,4-dinitro-*N*-fenilammina.

Recristalización en metanol, obteniendo agujas cristalinas color naranja.

**Rendimiento:** 93%. **p.f.:** 157.33 °C. **<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 10.00 (s, 1H), 9.19 (d, J = 2.6 Hz, 1H), 8.18 (dd, J = 9.5, 2.6 Hz, 1H), 7.54 (t, J = 7.9 Hz, 2H), 7.41 (td, J = 7.3, 1.3 Hz, 1H), 7.34 (dd, J = 7.4, 1.5 Hz, 2H), 7.19 (d, J = 9.5 Hz, 1H) ppm. **IR-FT:**  $\nu_{\text{as}}(\Phi\text{-NO}_2) = 1534$ ,  $\nu_{\text{s}}(\Phi\text{-NO}_2) = 1345$ ;  $\nu_{\text{as}}(\text{N-H}) = 3304$ ,  $\nu_{\text{s}}(\Phi\text{-NH-}\Phi) = 1225$ ;  $\nu(\text{C-N=O}) = 1589$ ,  $\nu(\text{C-N}) = 849$  cm<sup>-1</sup>. **Temperatura de degradación del 10% en peso:** 265.35 °C. **Pureza analizada por DSC:** 99.9%. Los espectros se encuentran en el Anexo I.

En cuanto a el espectro de **<sup>1</sup>H RMN**, nos fue de gran utilidad para determinar la obtención de DANF ya que se pudo percibir las siguientes bandas: un singulete en 10 ppm, que es generado por el hidrógeno de la amina y un duplete en 9.19 ppm que corresponde al hidrogeno del carbono que es vecino a los carbonos unidos a los grupos nitro de la molécula, dando por hecho la obtención del compuesto DANF, el cual se obtuvo con un alto rendimiento y alta pureza confirmada a través del DSC. El análisis de IR-FT nos ayudo a corroborar la presencia de los grupos funcionales y la efectiva adición de la amina a la molécula. Además, que por el TGA se pudo visualizar su temperatura se degradación y termoestabilidad (en el rango de calentamiento de la siguiente reacción, que fue la reducción catalítica).

## B) *N*-fenilbenceno-1,2,4-triamina.

Se obtuvo a través de una reducción catalítica con hidrazina y Pd/C.



Figura 24. Etapa 1, coordinación del complejo activado.

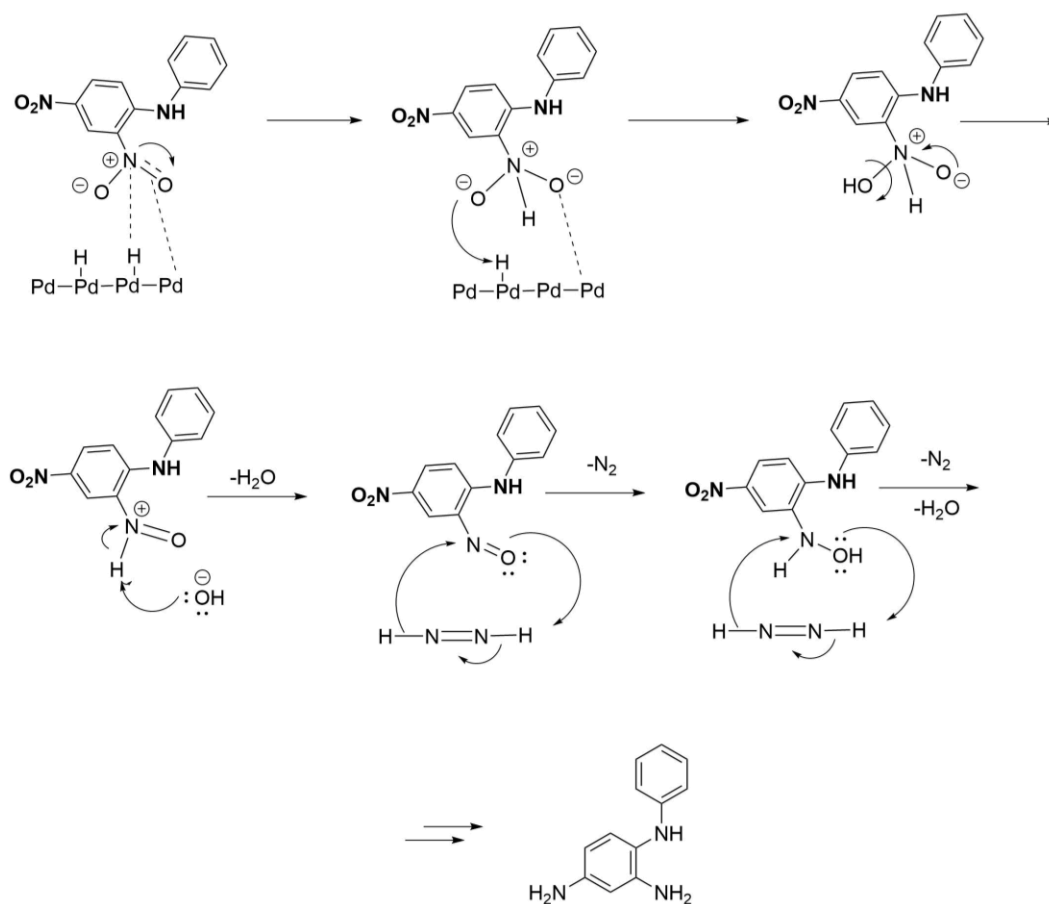


Figura 25. Mecanismo de la reducción del nitrocompuesto utilizando el sistema Pd/ $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ .<sup>23</sup>



Precipitado en agua y secado a vacío, obteniendo polvo cristalino color blanco - lila.

**Rendimiento:** 70 %. **p.f.:** 130.63 °C. **<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.23 – 7.15 (m, 2H), 6.91 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 6.80 – 6.74 (m, 1H), 6.68 – 6.59 (m, 2H), 6.19 – 6.10 (m, 2H), 4.99 (s, 1H), 3.81 (s, 2H), 3.58 (s, 2H) ppm. **IR-FT:**  $\nu_{\text{as}}(-\text{NH}_2) = 3403$ ,  $\nu_{\text{s}}(-\text{NH}_2) = 3377$ ,  $\nu_{\text{as}}(-\text{NH}) = 3346$ ;  $\nu_{\text{s}}(\Phi-\text{NH}-\Phi) = 1225$ ,  $\nu(\text{C-N}) = 1174 \text{ cm}^{-1}$ .

**Temperatura de degradación del 10% en peso:** 172.2 °C. **Pureza analizada por**

**DSC:** 99.9 %. Los espectros se encuentran en el Anexo I.

A través del espectro de IR-FT, se confirmó la aparición de las bandas de amina secundaria y la desaparición de las bandas de los grupos nitro, esto se volvió a corroborar por <sup>1</sup>H-RMN que al analizarlo se puede observar la presencia de tres bandas anchas por debajo de las 5 ppm, que al realizar la integración a través del programa MestReNova, nos confirmó la presencia de las dos aminas primarias producto de la reducción catalítica, visualizadas en 3.81 y 3.58 ppm que integran para 2 protones cada una, y un singulete en 4.99 ppm de correspondiente a la amina de la primera síntesis. A través de los análisis termogravimétricos TGA y DSC, se visualizó su termoestabilidad que sobrepasa los 150°C, esto nos ayudó a establecer las condiciones de trabajo de la polimerización, su pureza se analizó por DSC el cual indico que era de 99.9%.

## 2. Caracterización de los PBIPIs-ODPA y PBIPIs-6FDA

En trabajos anteriores se han demostrado que las *o*-aminopoliimididas aromáticas son excelentes precursoras para la obtención de polibenzimidazoles, estos formados por el proceso de reordenamiento térmico que ocurre por la pérdida de CO<sub>2</sub> de la unidad estructural del polímero<sup>21</sup>. Se caracterizaron mediante diferentes técnicas espectroscópicas, físicas y de transporte de gas, las cuales nos proporcionan las propiedades obtenidas de los polímeros sintetizados.

### A) Caracterización por Infrarrojo (IR-FT).

En la Tabla 1., se muestran las asignaciones de las bandas vibracionales atribuidas al benzimidazol e imidazol de acuerdo con la literatura, de PBIs y PIs ya sintetizadas. Esto nos ayuda a comparar lo siguiente: las bandas observadas, entre los 3300-3500 cm<sup>-1</sup> son característica del enlace N-H de la amina precursora, la ausencia de esta banda en los IR de PBIPIs se atribuye al cierre de los ciclos imídico y benzimidazol, las bandas de 3000-3150 cm<sup>-1</sup> son asociadas al enlace (=C-H) de aromáticos, la aparición de las bandas entre 1780 y 1712 cm<sup>-1</sup> correspondientes al enlace -C=O de la poliimida aromática y en cuanto a la presencia de las bandas entre 1620 y 1612 cm<sup>-1</sup> son correspondiente a los enlaces C=C y C=N respectivamente asociados al ciclo de benzimidazol.

Tabla 1. Asignaciones de bandas de benzimidazol, en PIs y PBIs.<sup>2,12,13,15,19</sup>

<b>Longitud de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Asignación tentativa</b>
<b>3500-3300</b>	Correspondiente al estiramiento N-H, tensión del nitrógeno no unido a un hidrogeno "libre"
<b>3000-3150</b>	Estiramiento asociado a la tensión C-H de moléculas aromáticas.
<b>1780 y 1720-1710</b>	Estiramiento asociado a C=O de poliimididas (bandas características de anillo de imida).
<b>1620 y 1612</b>	C=C /C=N estiramiento
<b>1590</b>	Banda característica de la vibración en la conjugación entre los anillos de benceno y imida.
<b>1420 -1530</b>	Vibraciones características del anillo de benzimidazol en el plano.
<b>1360</b>	Vibración del estiramiento del enlace C-N
<b>1260-1240</b>	Deformación del enlace C-H, en el plano de benzimidazol
<b>1100-1075</b>	Estiramiento transversal del enlace C-N-C del ciclo imida.
<b>980</b>	Deformación del anillo de benzimidazol.

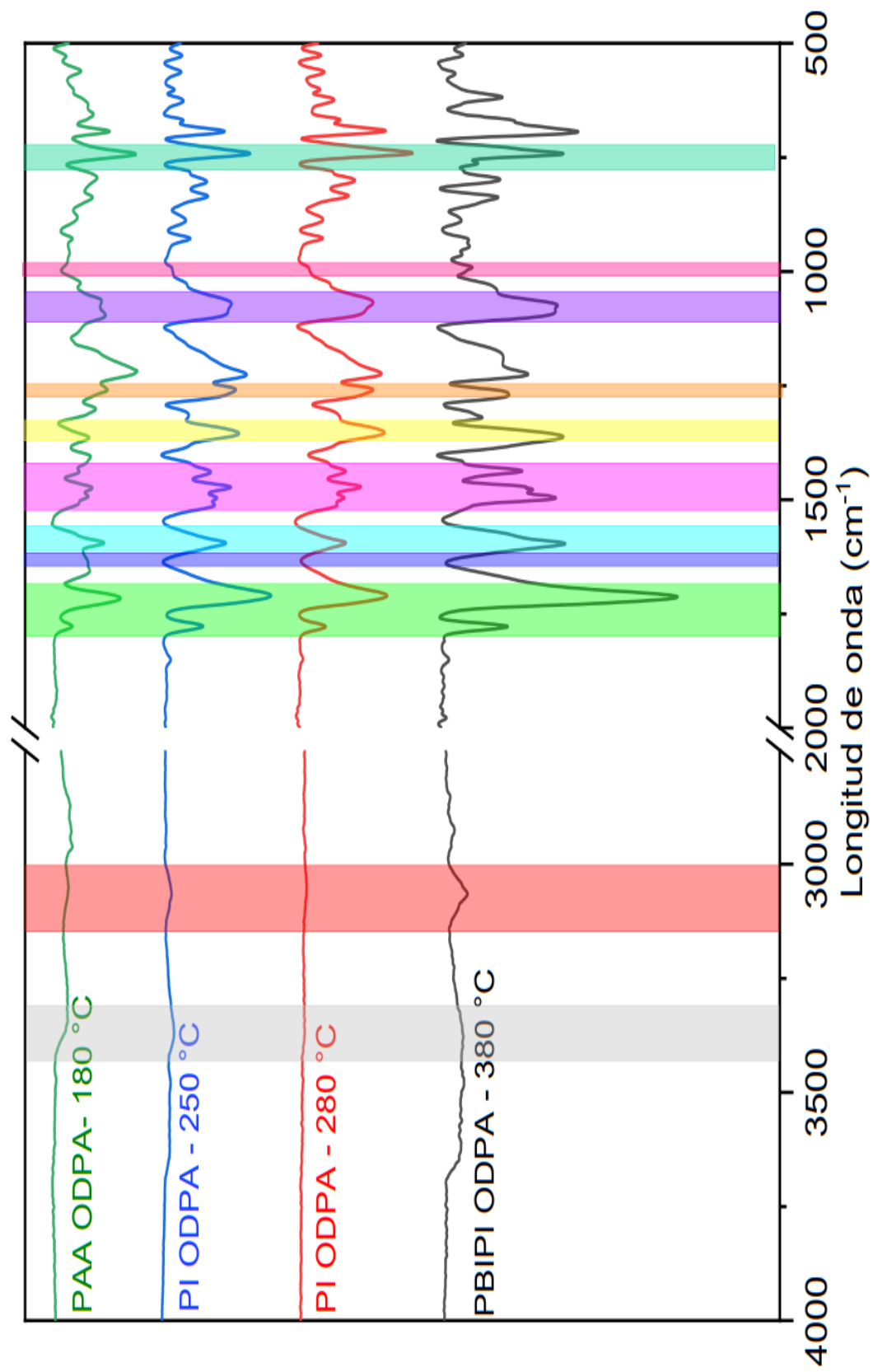
---

**740-720**

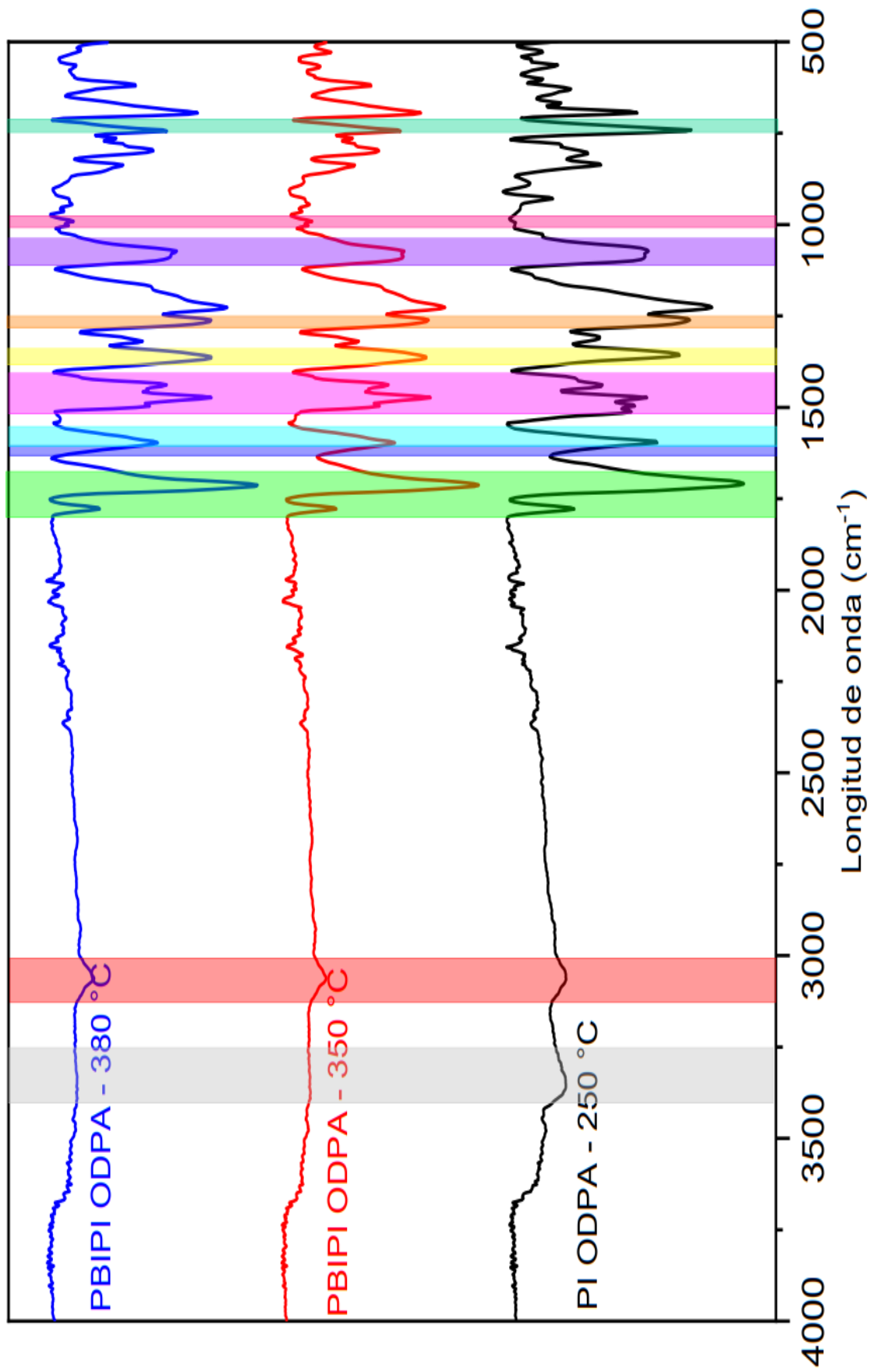
Deformación del anillo en el plano de imida.

---

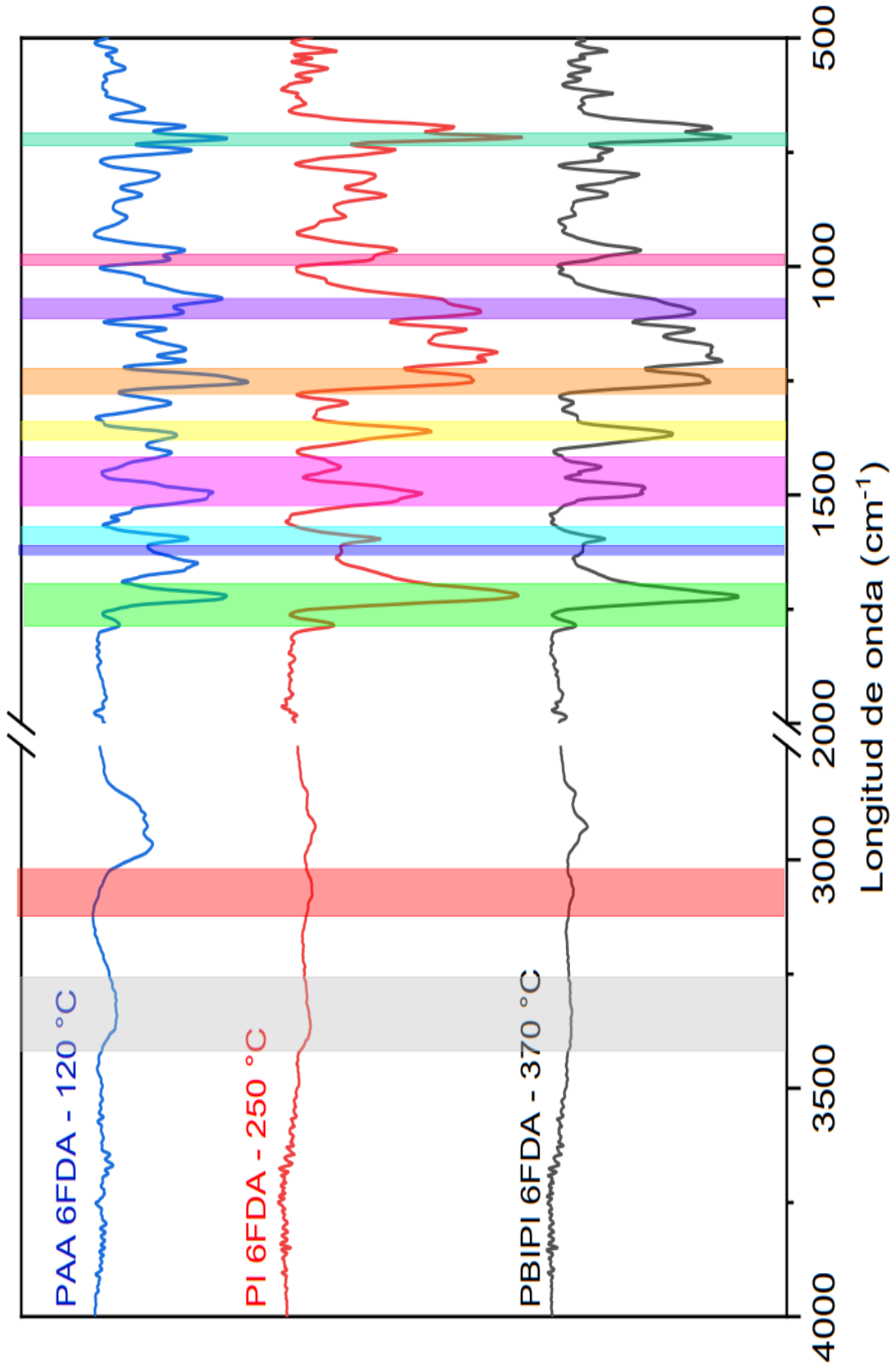
La conjugación de los anillos entre benceno e imida de las poliimidias aromáticas se observa entre  $1590\text{ cm}^{-1}$ , las bandas presentes en  $1420 -1530\text{ cm}^{-1}$  son características de la deformación del benzimidazol en el plano, estiramiento del enlace C-N, la vibración de C-H en el plano de benzimidazol se observan entre  $1260-1240\text{ cm}^{-1}$ , Se puede atribuir el estiramiento transversal del enlace C-N-C del ciclo imídico a las bandas observadas entre  $1110-1075\text{ cm}^{-1}$ , la vibración del anillo de benzimidazol se atribuye a una pequeña banda que es observable entre  $980\text{ cm}^{-1}$  y la banda entre  $720-740\text{ cm}^{-1}$  a la vibración fuera del plano del anillo imida.



Espectro 1. FT-IR de la membrana de PBIPI-ODPA a diferentes temperaturas, desde la obtención del PAA al que se le efectúa TR.



Espectro 2. FT-IR de la membrana de PBIPi-ODPA y PI-ODPA analizando el cierre del ciclo de benzimidazol.



Espectro 3. FT-IR de las membranas de PBIPI- 6FDA, obtenida por reordenamiento térmico analizando desde el PAA- 6FDA.

Se observa que, en los espectros de IR no exista la presencia de las bandas pertenecientes a el PAA, las cuales suelen aparecer en: 3300 -3500  $\text{cm}^{-1}$  N-H de amida y C=O de ácido carboxílico entre 1680-1670  $\text{cm}^{-1}$  ya que estas infieren que el polímero no se ha ciclado por completo. Otras bandas las cuales se pueden percibir son las bandas pertenecientes al grupo éter Ar-O-Ar del anhídrido ODPa entre 1220-1245  $\text{cm}^{-1}$  y entre 1252  $\text{cm}^{-1}$  la banda característica de C-F del anhídrido 6FDA.

## **B) Caracterización por análisis termogravimétrico (TGA) y análisis termogravimétrico acoplado a espectrometría de masas (TGA – MS).**

Se realizaron caracterizaciones térmicas a través de TGA para la determinación de la estabilidad térmica de todos los polímeros sintetizados, así como TGA-MS para visualizar las temperaturas relacionadas a los procesos de cambio durante el reordenamiento térmico (visualizado a través de la pérdida de masa).

El TGA (figura 26 y 27) se realizó a partir de una película de prepolímero que fue secada a una temperatura previa de 180 °C, en el cual se observaron dos pérdidas importantes de masa, entre la temperatura de 240 – 370 °C, que según el análisis realizado en “*TA Universal Analysis*” se obtuvo que la correspondiente pérdida es aproximadamente de un 9.270 % en masa y que la segunda pérdida que ronda entre los 470- 700 °C, que por el mismo método de análisis se observó un porcentaje de pérdida del 19.80 %.



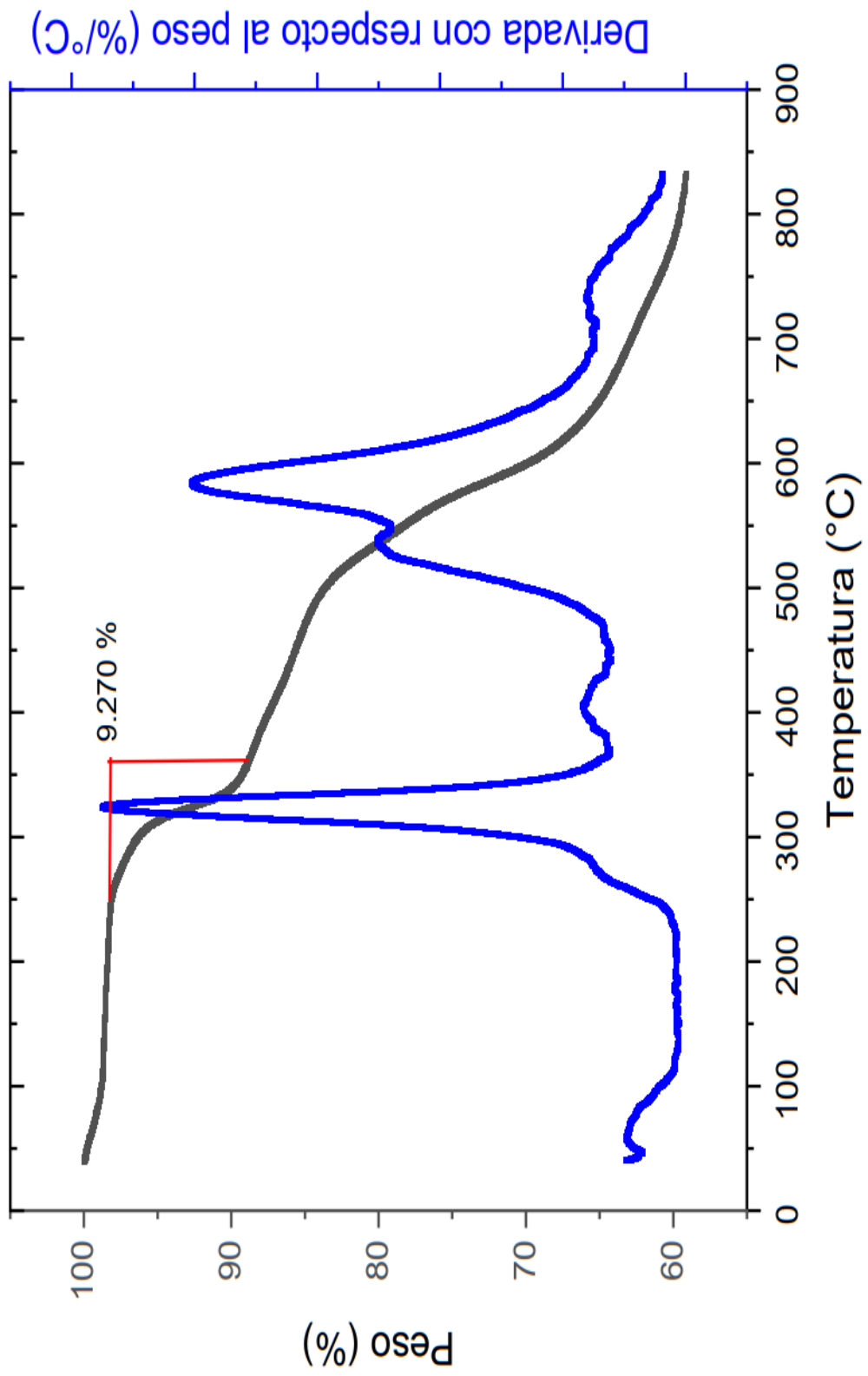


Figura 26. Análisis termogravimétrico de película polimérica PI- ODPA.

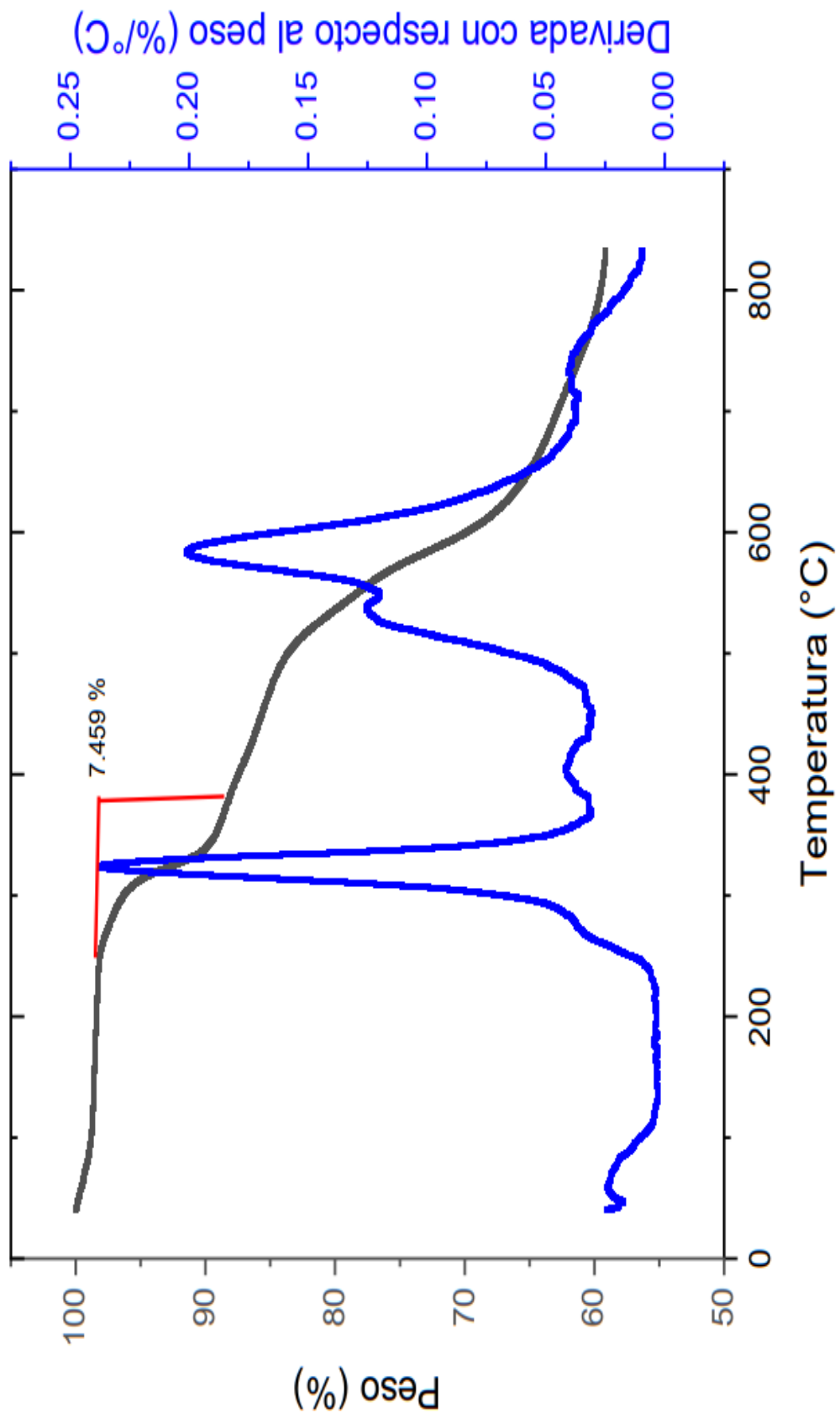


Figura 27. Análisis termogravimétrico de película polimérica PI-6FDA.

Realizando un análisis teórico con respecto a la ciclación esperada, la primera pérdida que se puede observar entre el rango de temperaturas entre 300-380°C, en las figuras 28 y 29, corresponden a la eliminación de CO<sub>2</sub>, durante el reordenamiento térmico, que pasa de poliimida o ciclo de imida a polibenzimidazol o ciclo de benzimidazol.

Cálculos:

$$\% \text{ pérdida} = \frac{\text{P.M.por unidad repetitiva de PI} - \text{P.M.por unidad repetitiva de PBIPI}}{\text{P.M.por unidad repetitiva de PI}} \times 100 \quad \text{Ec.4.}$$

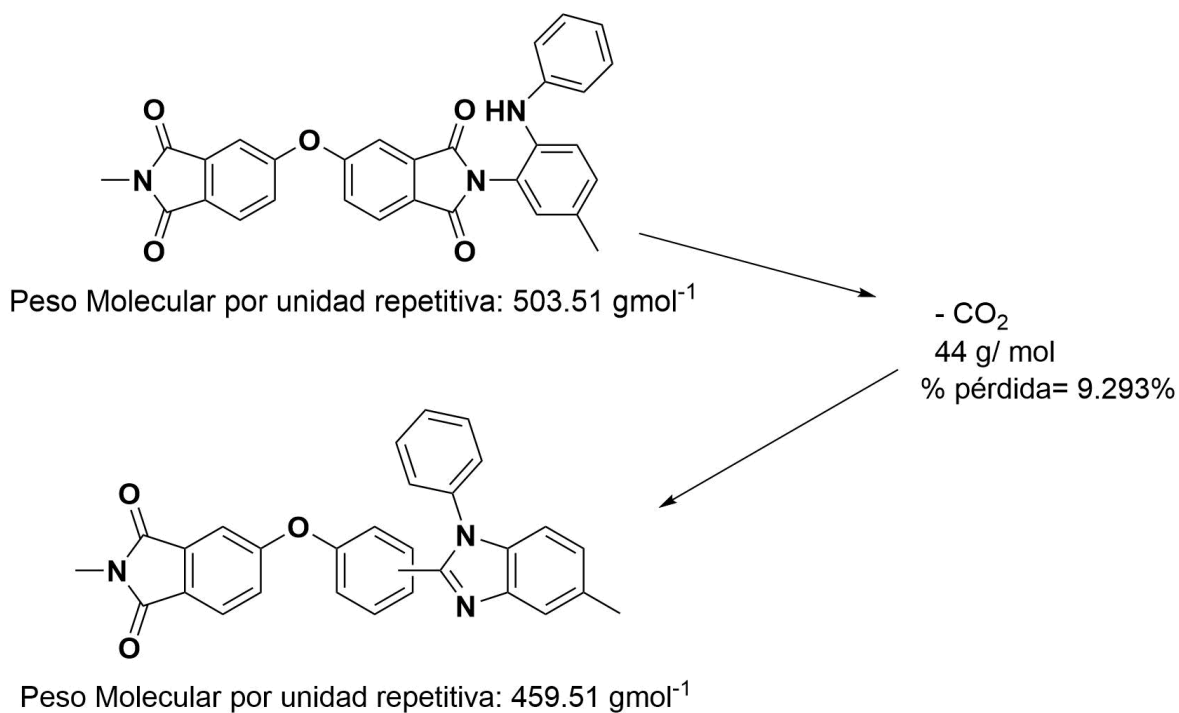


Figura 28. Porcentaje de pérdida de peso, conforme procede la conversión térmica en la membrana de ODPA.

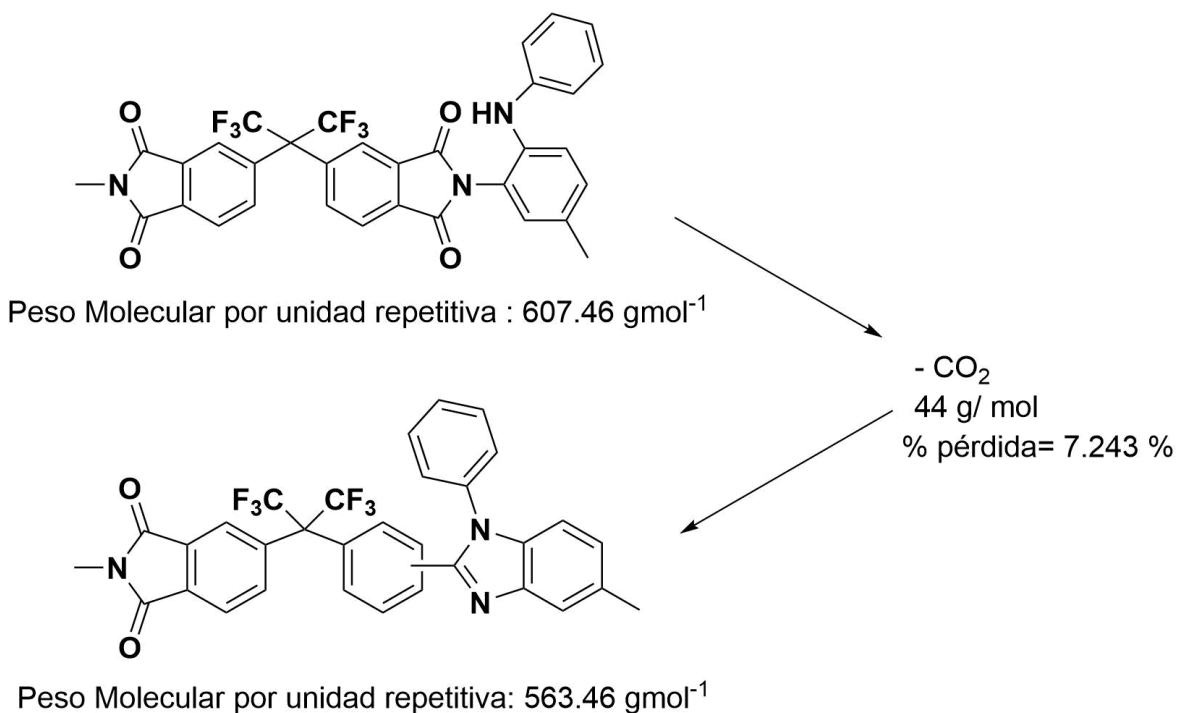


Figura 29. Porcentaje de pérdida de peso, conforme procede la conversión térmica en la membrana de 6FDA.

En trabajos anteriores se ha demostrado que las *o*-aminopoliimididas aromáticas, son excelentes precursoras para la obtención de polibenzimidazoles aromáticos, formados mediante el proceso de reordenamiento térmico que transcurre por pérdida de CO<sub>2</sub> de la unidad estructural.<sup>13 y 22</sup> Los análisis termogravimétricos como TGA-MS de las membranas precursoras para PBIPIs nos ayudan a confirmar como el reordenamiento térmico se llevó a cabo mediante el cambio del peso en las regiones en el intervalo de temperaturas entre 300- 380°C. En el cual se observó una pérdida de peso de 9.270 % y 7.459% para las membranas de ODPA y 6FDA respectivamente. Por lo tanto, podemos inferir que el análisis termogravimétrico de estas muestras PIs tratadas a 250 °C muestran el progreso de la conversión térmica a PBIPIs y esta estructura es obtenida calentando las membranas por encima de

los 250 °C, ya que el análisis muestra que a esta temperatura las trazas con respecto a  $m/e$  del espectro de masas correspondió a la masa de 44 que es indicativa a  $\text{CO}_2$ , que a su vez coincidió con la primera derivada del análisis termogravimétrico, infiriendo que la pérdida de peso, en cuanto a la temperatura observada es relacionada a la pérdida del  $\text{CO}_2$  (figura 30).

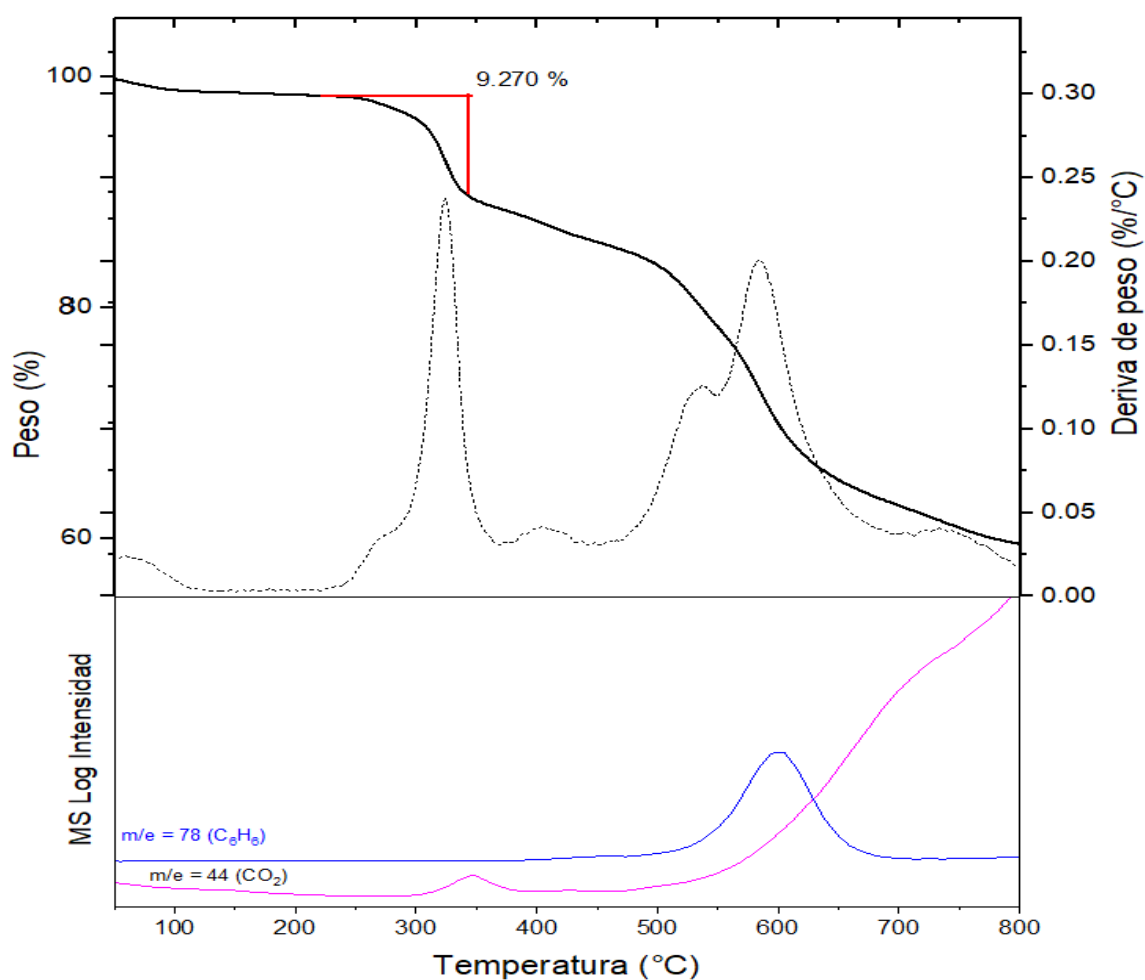


Figura 30. Termograma de la membrana de PBIPIs-TR, y trazas de  $\text{CO}_2$  ( $m/e = 44$ ) y  $\text{C}_6\text{H}_6$  ( $m/e = 78$ ) por espectrometría de masas.

### **C) Propiedades de la permeación de gas de membranas PIs y PBIPIs.**

Los datos de permeabilidad que proporcionan las membranas de PIs y PBIPIs, son mostradas en la tabla 2, las cuales fueron determinadas con una presión de alimentación de 3 Bar y a una temperatura de 35°C.

Como se puede observar en la tabla 2 la permeabilidad de las diferentes membranas para los gases: He, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, sigue una correlación inversa con respecto al diámetro cinético de los gases. Comparando las membranas de poli(benzimidazol-imida) se observó la siguiente tendencia, PBIPI350-6FDA > PBIPI380-ODPA > PBIPI350-ODPA, y en el caso de las membranas de poliimida obtuvimos que PI 250-6FDA > PI 250-ODPA, estos resultados indicaron que las membranas sintetizadas con el anhídrido 6FDA muestra una mejora en cuanto a la permeabilidad. Cabe mencionar que entre las películas de PIs y las PBIPIs obtenidas por TR se observa una notable mejora de permeación de entre 1.5-5 veces en aumento en cuanto a la permeación de estos gases.

Tabla 2. Permeabilidad (P) de las membranas precursoras de TR.

Polímero / $\sigma$ [Å]**16,24	Permeabilidad* (Barrer)				
	$P_{He}$	$P_{CO_2}$	$P_{O_2}$	$P_{N_2}$	$P_{CH_4}$
	2.6	3.3	3.46	3.64	3.8
<b>PI 250-ODPA</b>	14.90	2.05	0.61	0.089	0.04
<b>PBIPI350-ODPA</b>	29.5	8.37	1.84	0.26	0.19
<b>PBIPI380-ODPA</b>	35.1	9.65	2.04	0.31	0.24
<b>PI 250-6FDA</b>	70.3	7.41	1.80	0.28	0.19
<b>PBIPI350-6FDA</b>	108.2	36.63	9.08	1.66	1.03

\*Propiedad expresada en Barrer: 1 Barrer =  $10^{-10}$  cm<sup>3</sup>(STP) cm cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> cmHg<sup>-1</sup>.

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

En cuanto a la selectividad del siguiente par de gases O<sub>2</sub> /N<sub>2</sub>, las PIs y PBIPIs muestran el siguiente comportamiento: PBIPI350-ODPA > PI 250-ODPA > PBIPI380-ODPA > PI 250-6FDA > PBIPI350-6FDA, en cuanto al par CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> es; PI 250-ODPA > PBIPI350-ODPA > PBIPI380-ODPA > PI 250-6FDA > PBIPI350-6FDA y en el caso del par CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> la tendencia del comportamiento es: PBIPI350-ODPA > PBIPI380-ODPA > PI 250-6FDA > PI 250-ODPA > PBIPI350-6FDA, la selectividad en las membranas es similar a CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> a excepción de las membranas de PIs esto debido a que el diámetro cinético de las moléculas de los pares de gases, tiene mayor discrepancia, como se muestra en la tabla 3.

Tabla 3. Selectividad ( $\alpha$ ) de las membranas precursoras de TR.

<b>Selectividad Ideal (<math>\alpha_{A/B}</math>)</b>			
	$\alpha_{O_2/N_2}$	$\alpha_{CO_2/CH_4}$	$\alpha_{CO_2/N_2}$
<b>PI 250-ODPA</b>	6.82	51.9	22.9
<b>PBIPI350-ODPA</b>	6.97	44.5	31.8
<b>PBIPI380-ODPA</b>	6.58	40.4	31.1
<b>PI 250-6FDA</b>			
<b>PI 250-6FDA</b>	6.43	39.0	26.5
<b>PBIPI350-6FDA</b>			
<b>PBIPI350-6FDA</b>	5.47	35.6	22.0



## Conclusiones.

Se sintetizó con éxito una nueva serie de PIs a partir de una triamina asimétrica con dos grupos amino primarios y un grupo amina secundario, *orto-N*-fenilbenceno-1,2,4-triamina (**DAAF**). Se estudiaron sus características y propiedades estructurales del prepolímero (**PAA**) proveniente de cada síntesis a partir **DAAF** y diferentes dianhídridos **ODPA** y **6FDA**, capaces de formar películas mecánicamente estables. Todos los polímeros PIs fueron obtenidos a partir de las membranas de **PAA**, vía ciclación térmica a temperaturas entre 300 -380 °C.

Por medio de reordenamiento térmico se dio la formación del ciclo de benzimidazol a partir de imida y el grupo *o-N*-fenil amina a temperaturas entre 350-380°C, obteniendo un polímero asimétrico con grupos imida y benzimidazol **PBIPIs**. Estos parámetros obtenidos por TGA-MS que confirma la pérdida de CO<sub>2</sub>, con una m/e= 44, que se correlaciona con la primera derivada del TGA.

En cuanto el volumen adicional que ofrece la formación de ciclo benzimidazol en la membrana polimérica a través de reordenamiento térmico, genera un aumento de alrededor de (1.5-5) veces la permeabilidad de los gases He, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, que es creciente concordando con el diámetro cinético de cada gas. Sin embargo, se observó que el coeficiente de selectividad de los pares de gases estudiados O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> resultaron mejor de lo esperado ya que la permeo-selectividad total de las membranas no fue alterada al realizar la modificación de estas.

## Bibliografía.

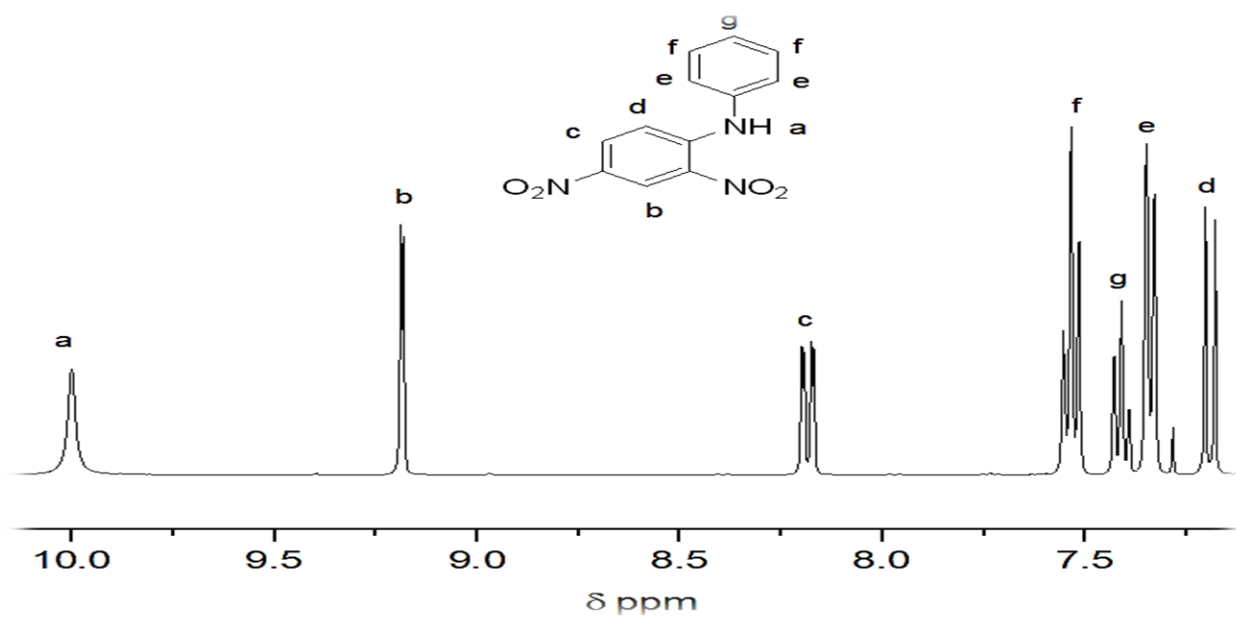
1. Olvera-Mancilla, J., Palacios-Alquisira, J., Escobar-Barrios, V. A. & Alexandrova, L. Some aspects of polybenzimidazoles' synthesis in Eaton reagent under different temperatures and microwave irradiation. *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.* **56**, 609–617 (2019).
2. Olvera-Mancilla, J., Palacios-Alquisira, J. & Alexandrova, L. Eaton's reagent in polybenzimidazole synthesis: The influence of temperature and microwave irradiation. *High Perform. Polym.* **30**, 699–709 (2018).
3. OlveraMancilla, J. *et al.* Processable N-Substituted Polybenzimidazole; Direct Synthesis. *ChemistrySelect* **5**, 5082–5091 (2020).
4. Kumbharkar, S. C., Karadkar, P. B. & Kharul, U. K. Enhancement of gas permeation properties of polybenzimidazoles by systematic structure architecture. *J. Memb. Sci.* **286**, 161–169 (2006).
5. Kumbharkar, S. C. & Kharul, U. K. New N-substituted ABPBI: Synthesis and evaluation of gas permeation properties. *J. Memb. Sci.* **360**, 418–425 (2010).
6. Eduardo, L. Tesis, Nuevos monómeros para polibenzimidazoles N-sustituidos Universidad Nacional Autónoma de México., (2014).
7. Yang, J. & He, R. Preparation and characterization of polybenzimidazole membranes prepared by gelation in phosphoric acid. *Polym. Adv. Technol.* **21**, 874–880 (2010).
8. Bernardo, P., Drioli, E. & Golemme, G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, 48,

- 4638–4663 Gas Sep State of the art Bernardo et al.pdf. *Ind. Eng. Chem.* 4638–4663 (2009).
9. Aiba, M. *et al.* Effect of primary structure on permselectivity of ultrathin semipermeable polybenzimidazole membrane. *J. Appl. Polym. Sci.* **132**, 1–7 (2015).
  10. Choi, S. H. *et al.* A highly selective polybenzimidazole-4,4'-(hexafluoroisopropylidene)bis(benzoic acid) membrane for high-temperature hydrogen separation. *J. Appl. Polym. Sci.* **132**, 1–9 (2015).
  11. Neuse, E. W. Aromatic polybenzimidazoles. Syntheses, properties and applications. 1–42 (1982) doi:10.1007/bfb0038530.
  12. Hjuler, H. A., Aili, D. & Jensen, J. O. High temperature polymer electrolyte membrane fuel cells: Approaches, status, and perspectives. *High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells: Approaches, Status, and Perspectives* 151–167 (2016).
  13. Vogel, H. & Marvel, C. S. Polybenzimidazoles, new thermally stable polymers. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **50**, 511–539 (1961).
  14. Díez., B. Nuevos materiales de separación de gases formados mediante conversión térmica de polímeros aromáticos a polibenzoxazoles ( TR-PBO ). PhD Thesis. (Universidad de Valladolid, 2014).
  15. Rojas, M. E. 0759637.pdf. (Universidad Nacional Autónoma de México., 2017).

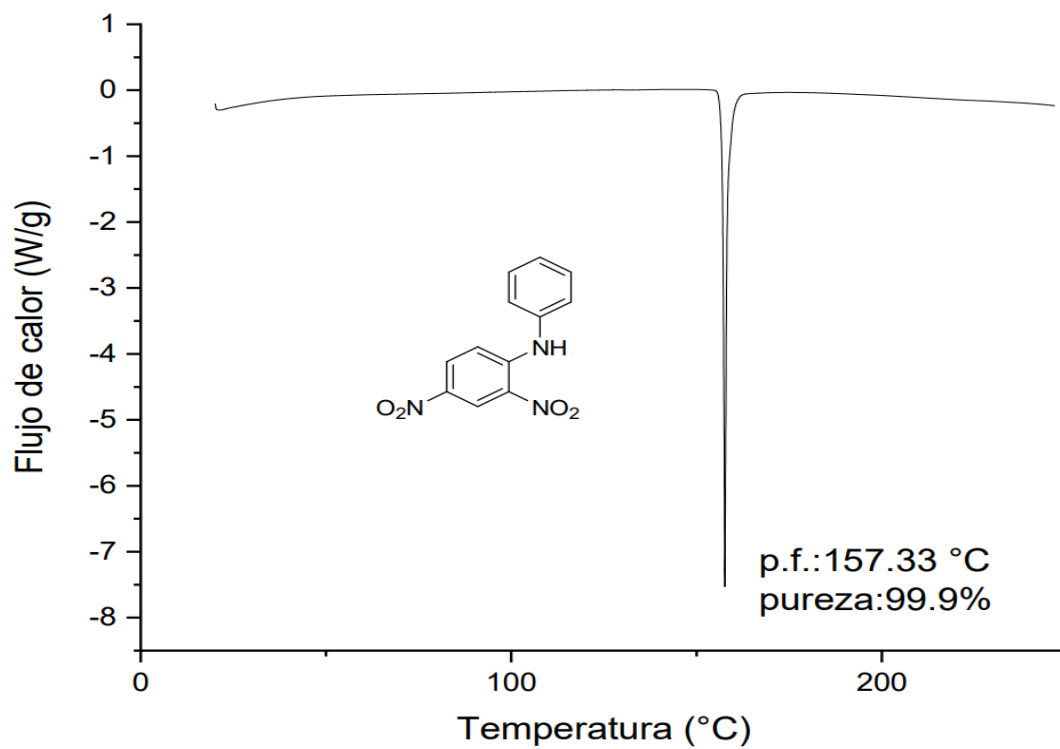
16. Castro Blanco, R. A. *et al.* TesisDoctorado.pdf. *Polymer Bulletin* (2019).
17. Liaw, D. J. *et al.* Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications. *Prog. Polym. Sci.* **37**, 907–974 (2012).
18. Jiang, L. Y., Wang, Y., Chung, T. S., Qiao, X. Y. & Lai, J. Y. Polyimides membranes for pervaporation and biofuels separation. *Prog. Polym. Sci.* **34**, 1135–1160 (2009).
19. Rojas-Rodríguez, M. *et al.* Synthesis and properties of highly processable asymmetric polyimides with bulky phenoxy groups. *High Perform. Polym.* **32**, 455–468 (2020).
20. Mittal, K. L. *Polyimides and Other High Temperature Polymers: Synthesis, Characterization and Applications, Volume 5.* (CRC Press, 2009).
21. Han, S. H., Lee, J. E., Lee, K. J., Park, H. B. & Lee, Y. M. Highly gas permeable and microporous polybenzimidazole membrane by thermal rearrangement. *J. Memb. Sci.* **357**, 143–151 (2010).
22. Hoagland, P. D. & Fox, S. W. The hydrolysis of polyimides. *Experientia* **29**, 962–964 (1973).
23. House, H. *Modern Synthetic Reactions.*, 247-248 (1972).
24. Cui, Y., Kita, H. & Okamoto, K. I. Preparation and gas separation performance of zeolite T membrane. *J. Mater. Chem.* 924–932 (2004)

# Anexo 1.

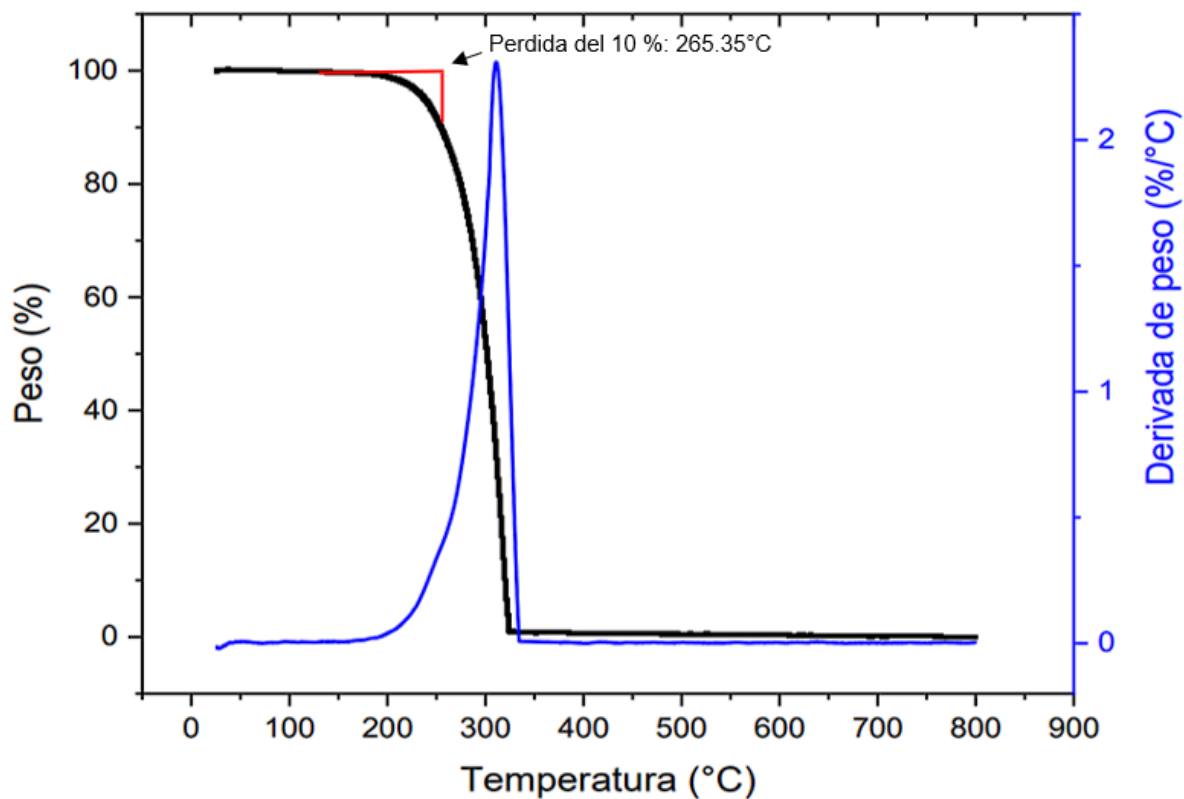
## 1.1 $^1\text{H}$ RMN de DANF.



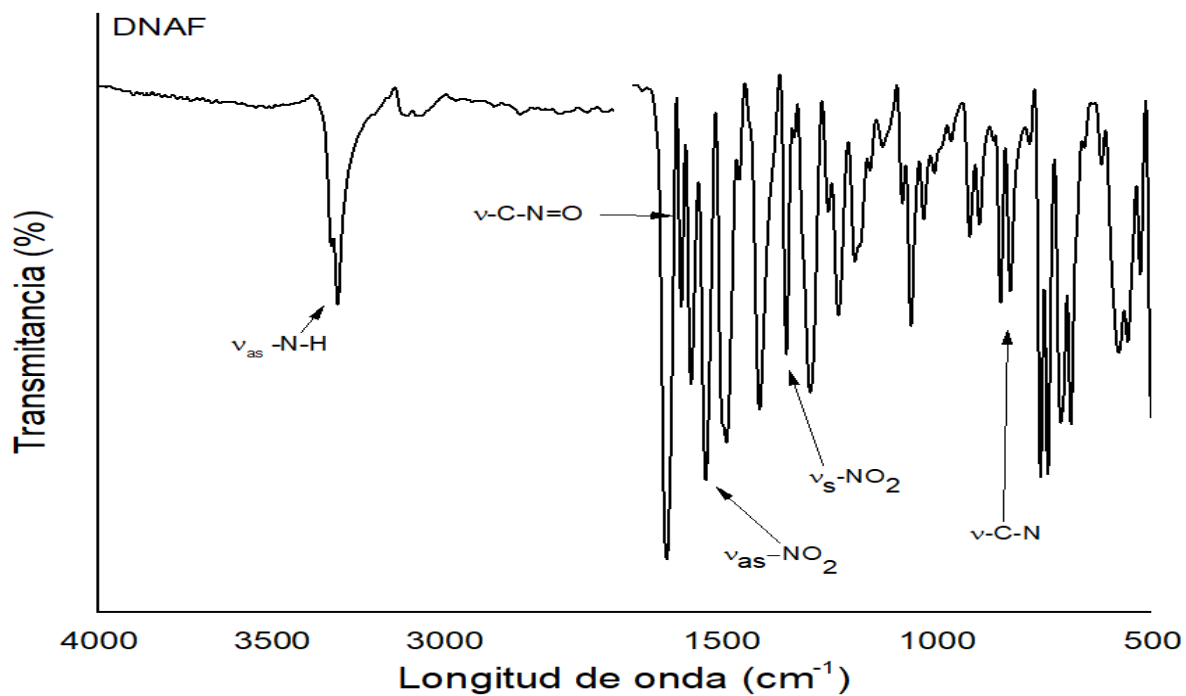
## 1.1.2. Termograma DSC de DANF.



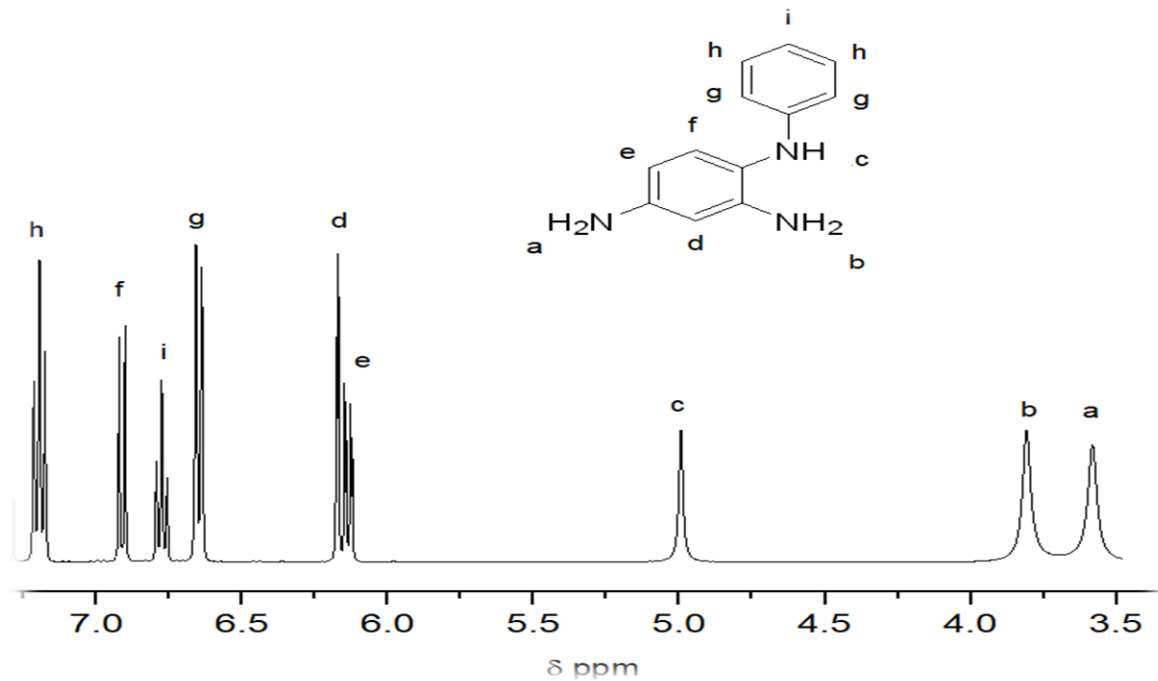
### 1.1.3. Termograma TGA de DNAF.



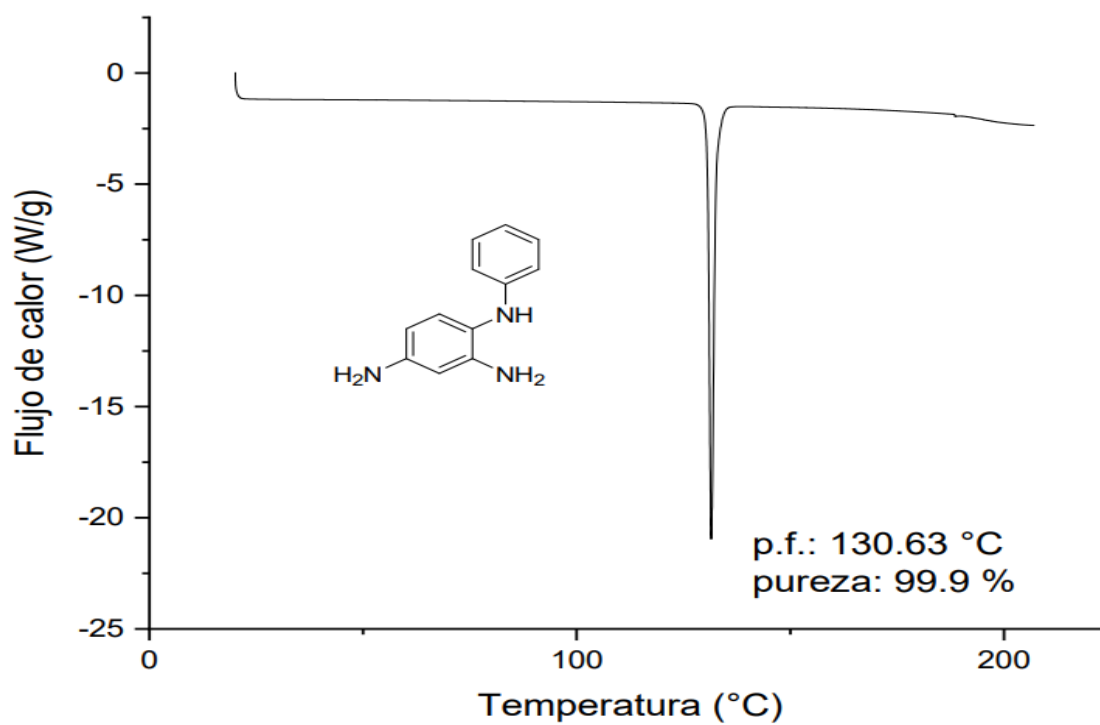
### 1.1.4. IR-FT de DANF



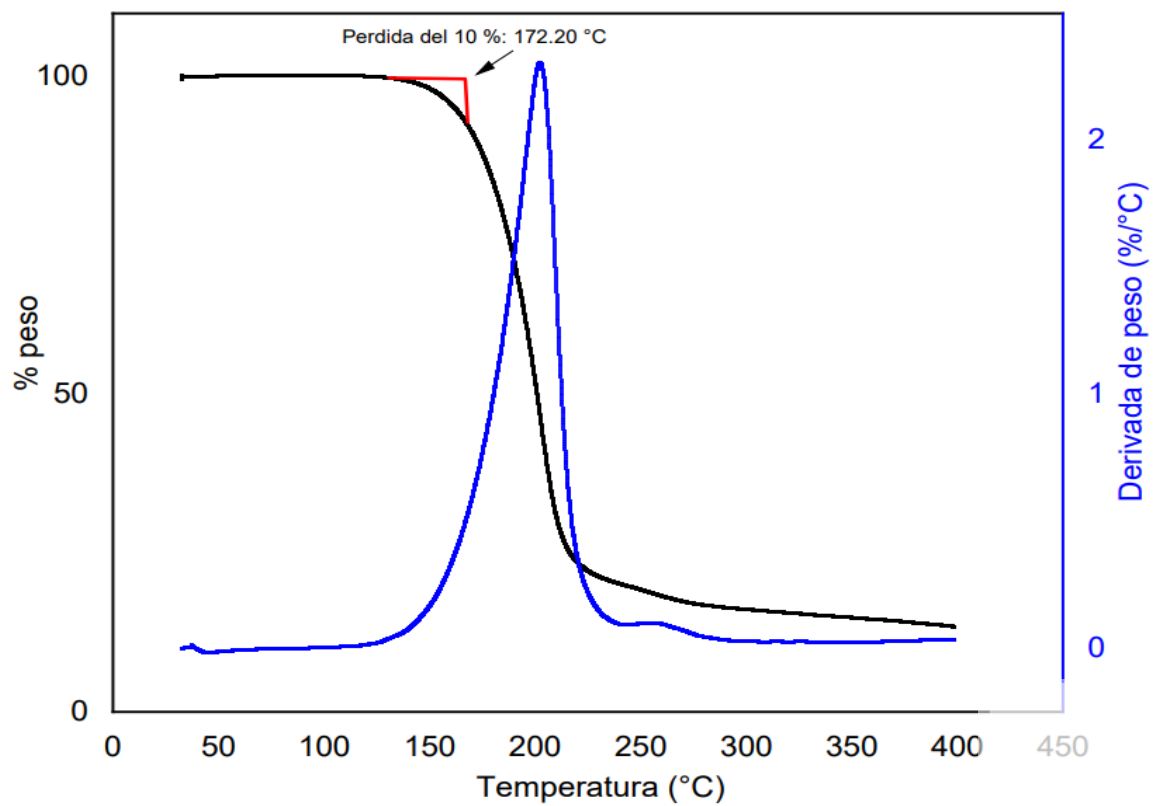
### 1.2.1. $^1\text{H}$ RMN de DAAF



### 1.2.2. Termograma DSC de DAAF



### 1.2.3. Termograma TGA de DAAF.



### 1.2.4. IR-FT de DAAF.

