



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE MEMBRANAS
POLIIMIDICAS PARA APLICACION EN SEPARACION
DE GASES DE REFINERIA E INDUSTRIA
PETROQUIMICA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

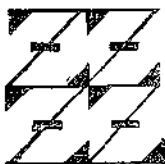
INGENIERA QUIMICA

P R E S E N T A :

ADRIANA LOZA OROZCO

U.N.A.M.
FES
ZARAGOZA

DIRECTOR DE TESIS DR. DMITRI LIKHATCHEV



LO HUMANO ES JE
DE NUESTRA REFLEXION

MEXICO, D. F.

NOVIEMBRE, 2000



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.



FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES ZARAGOZA

JEFATURA DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA

OFICIO: FESZ/JCIQ/0037/00

ASUNTO: Asignación de Jurado

ALUMNA: LOZA OROZCO ADRIANA
P R E S E N T E.

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

Presidente:	I.Q. Eduardo Loye Arnaud
Vocal:	Dr. Dmitri Likhatchev
Secretario:	Q. Francisco Silva Flores
Suplente:	M. en C. A. Lourdes Castillo Granada
Suplente:	I.Q. Guillermo Gaspar Grimaldo

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

A t e n t a m e n t e

“POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU”

México, D. F., 28 de Septiembre del 2000.

EL JEFE DE LA CARRERA
OFICIO DE ESTUDIOS
I.Q. ARTURO E. MENDEZ GUTIERREZ
SECRETARÍA TÉCNICA

Con cariño a ...

mi papá, *Héctor Loza Avilés*, mi motivo; por su ejemplo y apoyo incondicional siendo parte fundamental de esta meta que hoy logramos... No tengo palabras para expresar todo lo que significas para mí, sólo sé que soy muy feliz de ser tu hija

mi mamá, *Angela Orozco Hernández*, por su gran cariño, amor y haber sido un ejemplo de fortaleza y ganas de vivir... Sé que siempre estas a mi lado y gracias a ello aún sonrío

mi hermana, *Angélica Loza Orozco*, por abrir brecha y enriquecer mi vida en todos los sentidos... Te quiero mucho mana

mi novio, *José Arturo Quintero, Morales* por darme ese toque mágico a mi vida... Te amo

mi familia, por estar siempre a mi lado y ser una fuente de inspiración para crecer día con día... me siento orgullosa de formar parte de ustedes

mis amigos por su confianza y apoyo... todo es más fácil con ustedes a mi lado

la *Universidad Nacional Autónoma de México* por darme la oportunidad de ser parte de ella y formarme profesionalmente... el material humano que la conforma es extraordinario

mi México

Gracias a...

Dr. Dmitri Likhatchev por el asesoramiento, desarrollo y el tiempo que tan amablemente me brindo para la realización de este trabajo. Por darme la oportunidad de ser parte de su equipo y gran apoyo...
muchísimas gracias Doctor.

CONACyT por el apoyo que me brindo para la realización de este trabajo mediante los proyectos: "Poliimidias aromáticas y polímeros heteroaromáticas tipo escalera para microelectronica" con clave 27613U-98 y "Procesamiento y caracterización reoptica de nuevos materiales con propiedades mecánicas y térmicas extraordinarias" clave G27837U-98.

todas las personas del Instituto de Investigaciones en Materiales por darme el apoyo y las facilidades para la realización de este trabajo.

I.Q. Eduardo Loyo Arnaud y *M. en C. A. Lourdes Castillo Granada* por la revisión de este trabajo y por sus excelentes clases. Por ese entusiasmo para hacer de mí una mejor persona y a todos los profesores que compartieron sus conocimientos conmigo.

I. Q. Guillermo Gaspar Grimaldo y *Q. Francisco Silva Flores* por la revisión de este trabajo.

I.Q. Andrés Aquino por su ayuda para realizar el servicio social y sus buenos consejos.

I.Q Luz Elena por la agilización del trámite para titularme y sus palabras de apoyo, así como a las secretarias de la jefatura de la carrera de Ingeniería Química.

mi tía Margarita por su inmenso apoyo, paciencia y ternura

mi tía Maty por el cariño que nos une y el gran apoyo que me brindo en los momentos difíciles

Elizabeth De La Rosa Loza por esos momentos inolvidables y ser una persona tan especial en mi vida, a *Minerva Loza Galarza* por su complicidad, excelente compañía y confianza y a *Sofía K. Rosas Loza* por los buenos momentos que compartimos.

mis tíos por sembrar en mí ese espíritu de lucha y a *mis primos* siempre he estado orgullosa de tenerlos a mi lado, son una gran motivación.

mis padrinos Martha, Lucia y Jose Luis por quererme y estar siempre al lado de mis padres. A *Mary, Pepe y Elihu* por el cariño tan especial que nos une.

mi cuñado, *Antonio Vazquez Navarrete*, por empezar una nueva aventura junto a su nueva familia ¡Suerte!

todos mis amigos y compañeros de clase, en especial a: *Amparo Vazquez* por esas largas y amenas charlas, *Eduardo Hernández* por sus ocurrencias, *Juan Salazar* por tus consejos, *Ernesto* por el excelente equipo que llegamos a formar, *Guillermo Nieves* por su ayuda incondicional, *Arturo Pérez* (hermano) ... gracias por su grata compañía.

mi pasión, *el basquetbol*: por darme la oportunidad de desarrollarme plenamente y conocer a personas extraordinarias. Una mención especial a mis equipos ALFA y SIGMA en los cuales encontré excelentes amigas

nuevamente a todas las personas que han confiado en mí y que por falta de espacio y tiempo no nombre ... MUCHAS GRACIAS.

ÍNDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO UNO	
1 Membranas Poliimidicas Para Separación De Gases	1
1.1 Poliimididas aromáticas	1
1.2 Principales métodos de síntesis de poliimididas	5
1.2.1 Policondensación en dos pasos	6
1.2.1.1 Síntesis del ácido Poliamico	7
1.2.1.2 Imidación térmica del Ácido Poliamico	9
1.2.1.3 Imidación química	13
1.2 Ruta de policondensación en un paso a alta temperatura	16
1.3 Fenómeno de transporte en membranas poliméricas	19
1.4 Membranas poliimidicas para separación de gases	28
1.5 Objetivos del presente trabajo	31
CAPITULO DOS	
2 Desarrollo experimental	32
2.1 Plan de trabajo	32
2.2 Materiales	33
2.3 Síntesis de monómero 4,4'-diaminotrifenilmetano (DA-TPM)	37
2.4 Síntesis de polimeros	40
2.4.1 Síntesis de poliimida por policondensación en dos pasos	40
2.4.2 Síntesis de ácido poliámico (APA)	41
2.4.3 Imidación térmica	41
2.4.4 Imidación química	41
2.4.5 Síntesis de poliimididas por policondensación en un paso a alta temperatura	42
2.5 Técnicas de análisis utilizadas	43
2.5.1 Viscosidad inherente	43
2.5.2 Espectroscopia de infrarrojo, resonancia magnética nuclear y ultravioleta	44
2.5.3 Análisis térmico	45
2.5.4 Análisis termomecánico	45

2.5.5 Solubilidad	46
2.5.6 Pruebas mecánicas	46
2.5.7 Rayos X	46
2.5.8 Propiedades de transporte	46

CAPITULO TRES

3 Resultados y discusión	47
3.1 Síntesis y purificación del monomero 4,4'-diaminotriifenilmetano	47
3.1 Simulación del monómero 4,4'-diaminotriifenilmetano	48
3.2 Síntesis de polimeros	51
3.2.1 Imidación térmica de ácido poliámico en estado condensado	52
3.2.2 Imidación química de ácido poliámico	53
3.2.3 Policondensación en un paso a alta temperatura	56
3.3 Comparación de la PI-TPM obtenidas por imidación química de ácido poliámico y policondensación de un paso a alta temperatura	60
3.4 Comparación de las PI-TPM y películas comerciales de alto rendimiento	66
3.5 Propiedades de transporte	68
3.5.1 Propiedades de transporte de poliimidas sintetizadas	70
3.5.2 Influencia de diaminas en propiedades de transporte de poliimidas	76
3.5.3 Influencia de dianhidrido en las propiedades de transporte de poliimidas	78
3.5.4 Influencia de la ruta de síntesis en las propiedades de transporte de las poliimidas basadas en DA-TPM	80
3.5.5 Comparación de membranas comerciales con poliimidas	81

CAPITULO CUATRO

4 Conclusiones	86
----------------	----

APENDICE	88
----------	----

Referencias Bibliográficas	89
----------------------------	----

ÍNDICE DE ESQUEMAS

I	Estructura de Poliimida	2
II	Policondensación en Dos Pasos	6
III	Conversión de Ácido Ámico por Imidación Química	15
IV	Policondensación en un paso a alta temperatura	17
V	Síntesis y purificación de 4,4-diaminotriifenilmetano	37
VI	Síntesis de poliimidias por policondensación en dos pasos	40
VII	Síntesis de policondensación en un paso a alta temperatura	42
VIII	Rutas de síntesis empleadas (imidación química, imidación térmica y policondensación en un paso a alta temperatura)	51
IX	Estructura de las PI-TMP sintetizadas por imidación química	63

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1	Evolución de las películas de alto rendimiento	3
1.2	Representación cinética de la Imidación Térmica de ácido poliámico	10
1.3	Separación por solución-difusión en membranas poliméricas	21
1.4	Permeación a través de una membrana asimétrica	23
1.5	Separador de Monsanto Prism®	25
1.6	Módulo de membranas en devanado en espiral	27
2.1	TGA del complejo que forma la DA-TPM y anilina	39
2.2	Espectro de RMN del DA-TPM	39
3.1	Estructura del DA-TPM y compuesto modelo	49
3.2	Gráfica en la variación del peso molecular de la PMDA-TPM en función del tiempo	61

ÍNDICE DE TABLAS

2.1	Reactivos utilizados para la síntesis del monómero 4,4'-diaminotriifenilmetano	33
2.2	Reactivos empleados en la síntesis de polímeros	34
2.3	Disolventes utilizados en la síntesis de los polímeros	35
3.1	Solubilidad de las poliimidas sintetizadas por imidación química	54
3.2	Propiedades térmicas y mecánicas de las poliimidas sintetizadas por imidación química	55
3.3	Propiedades mecánicas de las PI-TPM sintetizadas por policondensación en un paso a alta temperatura	59
3.4	Temperaturas vítreas de polímeros sintetizados	60
3.5	Comparación de propiedades de la PMDA-TPM y de las películas comerciales de alto rendimiento	66
3.6	Polímeros sintetizados en laboratorio a los que se les analizaron sus propiedades de transporte	68
3.7	Parámetros para estudiar el transporte de gases	72
3.8	Permeabilidad para diferentes gases en Barrer	73
3.9	Selectividad ideal para varios pares de gases	74
3.10	Influencia de diaminas en propiedades de transporte de pirolitimidas	76
3.11	Influencia de la funcionalidad de la diamina en las propiedades de transporte de benzofenonimidas	77
3.12	Influencia de la funcionalidad de la diamina en las propiedades de transporte de piromelitimidadas	79
3.13	Influencia de la ruta sintética en las propiedades de transporte de PMDA-TPM	81
3.14	Comparación de membranas comerciales	84

INTRODUCCIÓN

Es conocido y de suma importancia la necesidad de efectuar separaciones en los procesos químicos, se ha estimado que para una unidad de proceso dentro de la industria química el costo económico en operaciones de separación es del orden de 40 a 50% de la inversión total. Para la industria petroquímica y de refinación de petróleo va de 50 a 90% y se ha estimado que un 70% de la energía utilizada por la industria petroquímica y de refinación se consumen en operaciones de separación.¹

En la industria petroquímica y de refinación del petróleo se realizan separaciones líquido-líquido, líquido-gas y gas-gas. La separación de gases es típica para esta clase de industria y con gran demanda debido a la alta proporción de productos gaseosos. Para la separación de gases se utilizan diversas técnicas como lo son la absorción, métodos criogénicos y en décadas recientes membranas poliméricas. Estas últimas han ganado terreno en tal área, debido a las ventajas que ofrecen sobre otros métodos de separación.

Las membranas poliméricas ofrecen gran versatilidad para poder combinarse con otros procesos ya existentes, disminución considerable en costos, tanto en instalación como en operación debido a su mínimo consumo de energía, alta seguridad de operación y bajo impacto ambiental.

Gracias a todas estas características las membranas de separación han tenido una gran aceptación desde su primera aplicación en el ámbito industrial. Lo cual fue posible cuando a mediados de 1974 la compañía Monsanto desarrolló una membrana en forma de fibra hueca de resina sintética tipo polisulfona y en 1980 inició la comercialización de un

proceso a base de esta membrana para la recuperación de hidrógeno en corrientes de refinería.² Contribuyendo a la identificación de una gran cantidad de aplicaciones potenciales de estos dispositivos, propiciando un creciente interés dando lugar a que diversas compañías se enfocaran hacia el desarrollo y la comercialización de procesos de separación de gases con membranas

Actualmente las membranas poliméricas han ocupado un sitio preponderante en tecnologías de separación de gases debido a la gran variedad de propiedades que presentan. En la práctica se utilizan diferentes materiales poliméricos como acetatos de celulosa, polisulfonas y poliamidas entre otros. Estos materiales exhiben buenas propiedades de transporte y características físico-mecánicas aceptables para algunas aplicaciones. Sin embargo, todavía se encuentran limitadas para operar en procesos en condiciones drásticas. Como es el caso de los procesos en la industria petroquímica y de refinación de petróleo, en donde es muy importante encontrar materiales adecuados que resistan altas temperaturas y medios agresivos.

La investigación y desarrollo de nuevos materiales poliméricos que puedan ofrecer características apropiadas para ser aplicados en la industria petroquímica y de refinación es de suma importancia tanto en el ámbito nacional como mundial. Diferentes compañías han incrementado las investigaciones constantemente en la separación de gases por medio de membranas poliméricas. En las investigaciones de nuevos materiales se han encontrado una familia de polímeros llamadas poliimidas aromáticas, las cuales han creado grandes expectativas.

En el presente trabajo será discutida la posibilidad de usar PI's basadas en 4,4'-diaminotrifetilmetano desarrolladas en el Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, para su aplicación como membranas de separación de gases. Analizando los métodos de síntesis adecuados para obtener poliimidas con buen rendimiento físico-mecánico y posteriormente evaluar sus propiedades de transporte.

MEMBRANAS POLIIMIDICAS PARA SEPARACIÓN DE GASES

CAPITULO UNO

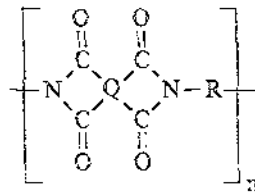
1. MEMBRANAS POLIIMIDICAS PARA SEPARACIÓN DE GASES

La industria petroquímica y de refinación del petróleo es de especial interés en nuestro entorno, siendo México un país con una economía basada en la comercialización del petróleo y compuestos derivados. Dando lugar a la implementación de nuevas tecnologías como es el caso de membranas para separación de gases juegue un papel importante en el desarrollo de nuestra nación. Las membranas de separación de gases tienen muchas aplicaciones y ventajas sobre métodos convencionales de separación de gases.

Dentro de los polímeros de alto rendimiento que se han estudiado para su utilización como membranas de separación de gases en la industria petroquímica y de refinación se encuentran las poliimidas aromáticas lineales.

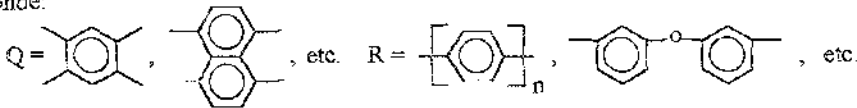
1.1 Poliimidas Aromáticas

Las poliimidas aromáticas lineales, PI's, se encuentran dentro de los polímeros de alto rendimiento, cuya importancia es relevante en diferentes campos de la industria.^{3,4} Presentan en su estructura el heterociclo imida, generalmente constituido de 5 ó 6 miembros, en combinación con fragmentos aromáticos que están conectados entre sí a través de la imida, formando la cadena polimérica principal.



POLIIMIDA

Donde:



Esquema I

La presencia del heterociclo imida y fragmentos aromáticos Q y R en las unidades repetitivas determinan las propiedades generales de toda la familia de PI's como lo son: extraordinaria estabilidad térmica y oxidativa,^{3,6} excelente resistencia a las sustancias químicas agresivas y a radiaciones ionizantes, buenas propiedades dieléctricas y mecánicas aún cuando están expuestas a temperaturas elevadas.

Las PI's son ampliamente reconocidas por su alta resistencia térmica superior a cualquier polímero orgánico. Han sido expuestas a temperaturas tan altas como 400 °C, después de lo cual mantienen todavía sus propiedades mecánicas con un nivel aceptable. También se ha descrito que cuando se exponen por períodos prolongados de tiempo (hasta un año) a 300 °C, no se observa afectación significativa en sus propiedades.⁵

La mayoría de las PI's no funden hasta 500° C. Los usos a temperaturas elevadas solo están restringidos por la correspondiente temperatura de descomposición termoquímica. Para muchas de ellas la pérdida del 5% de peso en aire se encuentra en un intervalo de temperatura entre 430-575° C.⁵

En la figura 1.1 se muestran únicamente los polímeros de alta resistencia térmica y las temperaturas de uso continuo a las que han sido expuestas, así como el año en el que entraron al mercado. En la clasificación norteamericana las PI's están incluidas en la clase C-H,⁷ que como se observa claramente en la figura 1.1, es la de mayor resistencia térmica.

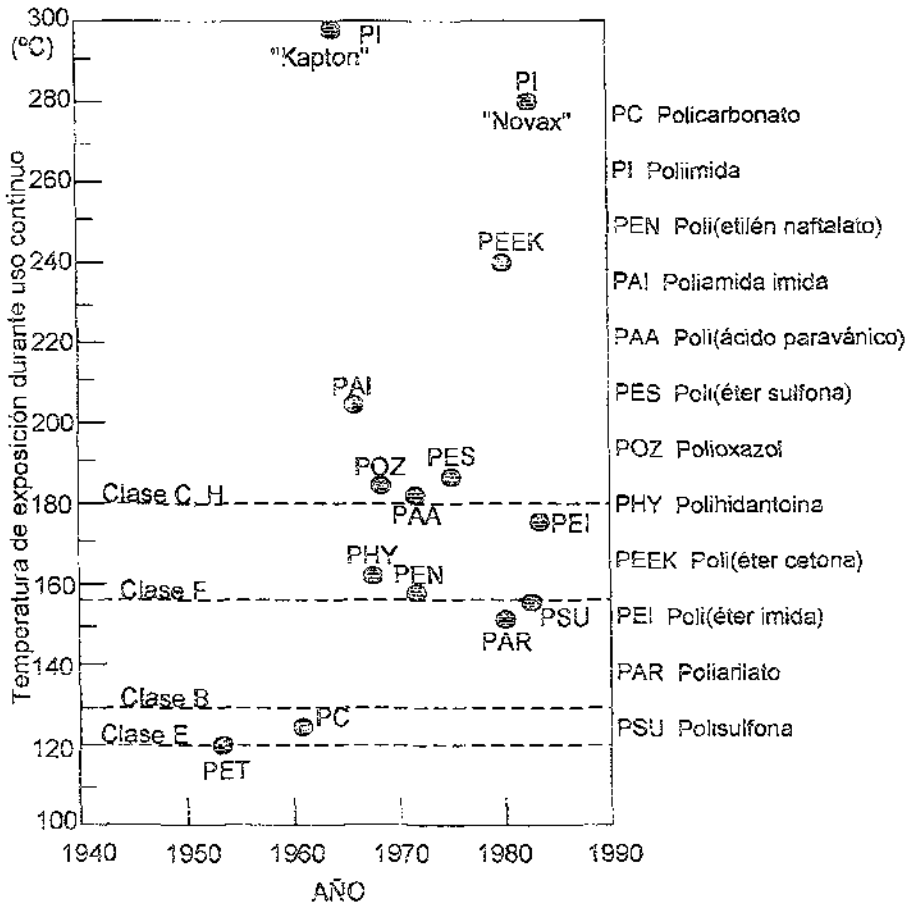
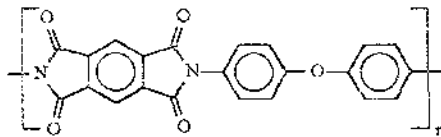


Figura 1.1 Evolución de las películas de alto rendimiento⁷

En el análisis de la capacidad para retener sus propiedades a temperaturas bajas, también las PI's muestran superioridad sobre los polímeros convencionales. Las poliimidas conservan un buen nivel de flexibilidad incluso a temperaturas criogénicas como $-269\text{ }^{\circ}\text{C}$, cuando prácticamente todos los demás polímeros orgánicos se convierten en materiales muy frágiles.

El ejemplo más reconocido de PI's es la película de alto rendimiento Kaptón, producida a partir de dianhídrido piromelítico y 4,4'-dianinofenil éter (producto de Du Pont). Con módulo de Young tan alto como 2.5-3.5 GPa y tensión de ruptura de 200-220 MPa. En este aspecto las películas de PI's han superado en propiedades de tensión a las películas orientadas biaxialmente de la mayoría de los polímeros de consumo y mantienen el nivel de propiedades en todo el rango de temperaturas mencionado.



Estructura *Kapton*®

Con lo anterior las PI's poseen el intervalo más amplio de temperaturas de operación de todos los polímeros orgánicos, que va desde -269 hasta $+400\text{ }^{\circ}\text{C}$

La resistencia química de las PI's es excelente, toleran prácticamente a todas las sustancias químicas. No las destruye ninguno de los disolventes orgánicos, hidrocarburos, aceites calientes o ácidos diluidos, solamente pueden ser disueltas en ácidos minerales concentrados y álcalis fuertes

Las PI's son muy estables a altas dosis de radiaciones ionizantes que destruirían a los plásticos convencionales de ingeniería. Ellas mantienen niveles aceptables en sus propiedades durante la exposición bajo un haz de electrones, protones, neutrones, rayos X, gama y luz ultravioleta. Por mencionar un ejemplo, está reportado⁴⁻⁶ que cuando una película de Kapton se somete a radiaciones por electrones en dosis de $0.5-1.0 \times 10^4$ Mrad, solo se observa un ligero cambio de color sin pérdida en sus propiedades mecánicas. Las propiedades dieléctricas que presentan a temperatura ambiente son del mismo orden que para muchos polímeros de ingeniería^{8,9}.

En la actualidad las PI's son utilizadas en la industria de la microelectrónica, electroóptica, aeroespacial y automotriz, entre otras, y continuamente se explora su gran potencial para diversas aplicaciones. Por tal motivo las poliimidas aromáticas han sido objeto de estudios intensos, en los que se ha trabajado exhaustivamente para encontrar nuevas y mejores propiedades para aplicaciones que satisfagan las necesidades del vertiginoso desarrollo del mercado.

1.2 Métodos de Síntesis para Poliimidas Aromáticas Lineales

Los primeros intentos por preparar poliimidas aromáticas fueron hechos por T. Bogert y R. Renshaw en 1908 al mezclar directamente los monómeros iniciales y calentarlos. Como resultado obtuvieron polvos infundibles e insolubles en disolventes orgánicos y por lo tanto no útiles para la industria.

Las excelentes propiedades termoquímicas de las poliimidas aromáticas lineales son inhabilitadas al considerar el factor de procesabilidad. La difícil obtención de las poliimidas

fabricarse en la forma requerida: películas, fibras, espumas o recubrimientos. Una vez que el intermediario se ha sintetizado se somete a un tratamiento de secado, que tiene por objeto retirar el disolvente y de esta forma pasar el prepolímero al estado condensado.

El segundo paso consiste en la ciclodeshidratación del prepolímero (APA) por medio de tratamiento térmico o catalítico. En la química de las poliimidas esta reacción recibe el nombre de imidación. En la práctica industrial APA's se convierten a poliimidas por calentamiento a 300° C durante 30-60 minutos o a temperatura ambiente usando deshidratantes como anhídrido acético y aminas terciarias como catalizadores. El primer método se llama imidación térmica y el segundo imidación química o catalítica.

1.2.1.1 Síntesis del Ácido Poliámico

El ácido poliámico se forma por la acilación de una diamina aromática a través de un dianhídrido de ácido tetracarboxílico, mediante una sustitución nucleofílica en donde la amina como nucleófilo ataca al átomo de carbono con hibridación sp^2 del grupo carbonilo.^{3,4} La reacción se efectúa a temperaturas entre -20 hasta +50° C. Los disolventes óptimos para esta síntesis son los apróticos y polares. Entre los usados más frecuentemente se encuentran N-metilpirrolidona (NMP), N-dimetilacetamida (DMAc) y dimetilformamida (DMF).^{4,6,10}

El peso molecular del ácido poliámico depende de la exactitud de la estequiometría de los monómeros iniciales. De acuerdo con la ecuación de Flory¹¹ el grado de policondensación promedio, X_n , para los tipos de monómeros A-A y B-B está dada por la ecuación 1

$$X_n = \frac{1}{1-p} \quad (i)$$

Donde: $X_n = N_A/N_B$ (número inicial de grupos funcionales A / número inicial de grupos funcionales B) p es la fracción de grupos A que han reaccionado en una etapa dada de la reacción. Esta regla requiere que la pureza de los monómeros y el disolvente sea extremadamente alta

Una pequeña variación en la proporción estequiométrica de los reactivos (alrededor del 1%), puede ocasionar un descenso notable en el peso molecular del prepolímero resultante. Sin embargo, en la práctica tanto industrial como en laboratorio frecuentemente se usan ligeros excesos de dianhídrido que pueden ser hasta del 3% molar. Este monómero normalmente es muy reactivo y puede ser perdido por hidrólisis con trazas de agua que se encuentren en el disolvente. El exceso es usado para cubrir estas pérdidas.

Las soluciones de ácido poliámico son hidrolíticamente inestables y su peso molecular decrece con el tiempo.^{3-5,10,12} Es de suma importancia obtener pesos moleculares de 50-100 mil, que puedan garantizarlos PI's con buenas propiedades mecánicas.

Fibras, recubrimientos o películas a partir de soluciones de ácidos poliámicos se moldean según su uso final. Después se evapora todo el disolvente hasta que se obtiene un material sólido. El secado se lleva a cabo a temperaturas menores de 80° C con vacío o flujo de un gas seco, que puede ser aire, N₂ o Ar.

1.2.1.2 Imidación Térmica de Ácido Poliámico

Un método fácil de convertir el prepolímero a la poliimida final, es a través de la imidación térmica de ácido poliámico en estado condensado. Este paso requiere el calentamiento gradual del APA fabricado en la forma de fibra, recubrimiento o película, hasta obtener la poliimida final. La ciclodeshidratación se efectúa arriba de 115° C en donde empieza el desprendimiento de agua en la reacción.

Para obtener la conversión completa hay que elevar la temperatura hasta 300° C y mantenerla de 30-60 minutos.³⁻⁶ El grado de imidación (concentración de ciclos imídicos) que puede ser obtenido por este método es del 92-99%.^{3-4,13}

La conversión del 100% no puede ser obtenido por un efecto llamado "interrupción cinética".^{3-4,13} Se encontró que la imidación térmica de ácido poliámico en estado condensado procede en dos etapas una rápida y otra lenta. (Figura 1.2)

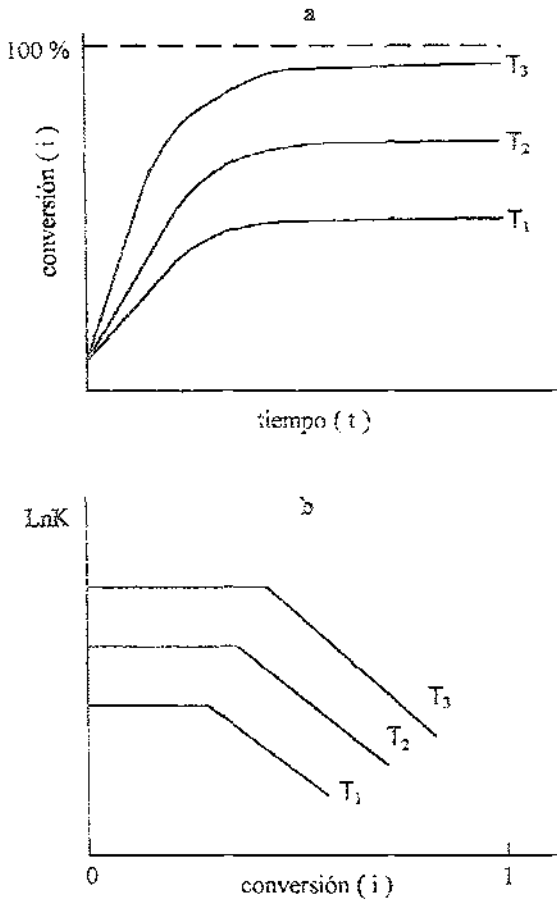


Figura 1.2 Representación cinética de la imidación térmica de ácido poliámico en estado condensado a tres temperaturas T_1 , T_2 , T_3 , en donde $T_3 > T_2 > T_1$. (a) Isotermas de imidación. (b) Constante de velocidad, K , como una función de la conversión (i) a T_1 , T_2 , T_3 .³⁻⁵

La primera etapa está considerada como una reacción de primer orden. La segunda etapa, generalmente comienza en valores de conversión de 30-40%. Después de estos grados de imidación, i , la constante de reacción decrece como función de i .

Conforme se extiende la ciclización se va formando un copolímero de APA-PI. La temperatura de transición vítrea reportada para el APA está alrededor de 200° C. Por este motivo la primera etapa de la reacción transcurre en estado viscoelástico.¹⁴ A medida que aumenta el número de ciclos imida, también se incrementa la rigidez en la cadena debido a que la poliimida presenta temperatura de transición vítrea, T_g , más elevada que el ácido poliámico (normalmente arriba de 350° C).

En un momento, debido a las altas T_g 's de las poliimidas, el copolímero pasa a estado de vidrio en donde es muy difícil concluir con la imidación por la movilidad molecular limitada.

La presencia de restos de APA en concentraciones del 1-8% en la poliimida final puede reducir su estabilidad hidrolítica. Este efecto es más evidente para las poliimidas con cadenas lineales rígidas que no contienen conexiones flexibles, las cuales en la química de las poliimidas se les llama "grupos del puente", como es el caso del grupo tipo ester que se encuentra en la molécula de Kapton. Por lo tanto es más difícil la movilidad de las cadenas poliméricas en la etapa final de la imidación β_2, i^4

Otra característica importante de la ciclodeshidratación térmica en estado condensado es el decremento parcialmente reversible del peso molecular en temperaturas de 115-225° C, debido a la reacción de depolimerización.¹⁵ Es importante recordar que la formación de

ácido poliamico es reversible y con el aumento de temperatura la reacción se desplaza a los productos iniciales.

El grado de depolimerización también depende de la flexibilidad de la cadena. Para las PI's que tienen conformación de varilla es más pronunciado el efecto y la pérdida del peso molecular es irrecuperable. De tal forma que las películas que resultan de estas PI's se destruyen durante el proceso o en el mejor de los casos se obtienen películas sumamente frágiles.

En contraste, para las PI's de cadena relativamente flexible, el peso molecular que se pierde en el primer paso de la imidación a temperatura de 115 - 225° C se recupera en un nivel aceptable que garantiza buenas propiedades mecánicas del producto final. Esto sucede en temperaturas que están por arriba de 225° C y se debe a la movilidad de las cadenas y grupos terminales.

En las PI's flexibles la descomposición de los grupos orto-carboxicarboxamida hacia el dianhidrido y la diamina inicial es tan solo del 1-2% a diferencia de las poliimidas con cadenas rígidas en donde la descomposición está por arriba del 10% mol^{3-5,16}

Con lo anterior se concluye que la imidación térmica en estado condensado, es exitosa para la producción de poliimidas aromáticas lineales cuyas cadenas sean flexibles, la ventaja de este método es la facilidad técnica con la que puede ser realizado. No obstante los problemas que presenta como las condiciones drásticas bajo las que se realiza traen como consecuencia el efecto de interrupción cinética, el decremento del peso molecular inicial del ácido poliamico y además la imposibilidad para sintetizar las PI's con cadenas rígidas

1.2.1.3 Imidación Química de Ácido Poliámico

Los problemas que presenta la deshidratación térmica del ácido poliámico fueron resueltos en gran medida con el desarrollo de un método alternativo de síntesis, llamado imidación química de ácido poliámico^{7-9,10} Desde mediados de los ochentas la práctica industrial ha puesto mucha atención en este método.

El ácido poliámico puede ser convertido a poliimida por tratamiento con mezclas de deshidratantes como anhídridos de ácidos carboxílicos y catalizadores que frecuentemente son aminas terciarias llamadas mezclas de imidación. A diferencia de la imidación térmica, este método puede ser realizado a temperatura ambiente.

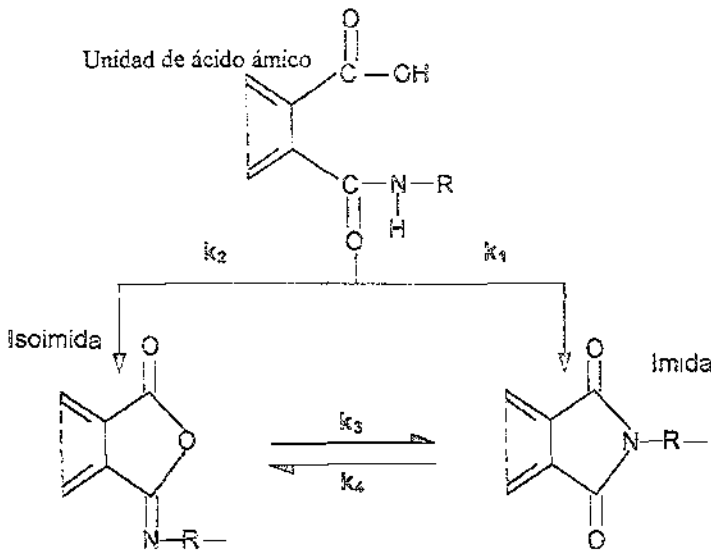
Esta técnica consiste en tratar el APA con la mezcla de imidación, generalmente constituida por anhídrido acético en combinación con piridina, β -picolina o isoquinolina. La mayoría de las veces la reacción se realiza a temperatura ambiente y no hay necesidad de controlarla. Incluso se ha descrito que la deshidratación se ha efectuado entre 0-80 °C. El tiempo normalmente requerido para la reacción va desde 10 hasta 30 horas.

El procedimiento típico en laboratorio para la deshidratación de prepolímeros consiste en sumergir la película o fibra de ácido poliámico seco en la mezcla de imidación, a temperaturas y por períodos de tiempo como los ya mencionados. La inmersión del prepolímero en la mezcla de imidación causa en este una hinchazón que aumenta su volumen interno, permitiendo una mayor difusión y movilidad de las moléculas del agente deshidratante y del catalizador. Después de que se ha completado la imidación, las películas se someten a un secado para el retiro del disolvente. Un calentamiento adicional a

temperaturas por arriba de 250° C durante 1-3 horas, ayuda a eliminar eficazmente el disolvente residual.

En este método la deshidratación ocurre en condiciones no tan drásticas, el peso molecular inicial del prepolímero se mantiene en el nivel inicial del precursor APA.¹⁷ Esta característica tan importante de la imidación química ha permitido incrementar la elasticidad de todas las poliimidas que se sintetizan por este método en comparación con sus prototipos de imidación térmica. El aumento es más notorio para las poliimidas rígidas como: poli(4,4'-difenilén) piromelitimida y poli(parafenilén) piromelitimida, estas poliimidas obtenidas por imidación química, han mostrado elongaciones a la ruptura del 100%.¹⁸ Estas mismas poliimidas solo han presentado elongaciones del 4% cuando son sintetizadas por imidación térmica. Lo anterior representa una ventaja muy importante con respecto a la imidación térmica.

Sin embargo, la imidación química también tienen sus inconvenientes. Estudios previos de este método han encontrado que la deshidratación catalítica tiene un mecanismo complicado. La ciclohídratación del APA en este caso está acompañada por la formación de un isómero llamado comúnmente isoimida,³⁻⁵ que se encuentra en equilibrio con el producto principal. (Esquema III)



Esquema III

La dirección que toma la reacción hacia imida o isoimida, depende de las propiedades y composición de la mezcla de imidación. Los anhídridos de ácidos fuertes como el trifluoroacético, favorecen la formación de la isoimida. Debido al equilibrio que existe entre esta última y la imida, la formación de cadenas constituidas únicamente por ciclos imida resulta difícil. Cuando se utiliza anhídridos de ácidos menos fuertes, como por ejemplo, una combinación de ácido acético con catalizadores básicos tales como aminas terciarias (piridina, isoquinolina, β -picolina, etcétera), se obtienen rendimientos que van del 87-90% de imida.^{17,19} No se han reportado mezclas que eliminen totalmente la formación de isoimida, siempre aparece en concentraciones que van del 10-13%.

La isoimida es susceptible de ataques nucleofílicos y también puede ser hidrolizada fácilmente a ácido poliámico. Por esta razón es considerada como "defecto estructural", porque afecta notablemente la estabilidad térmica e hidrolítica de las poliimidas.^{3-5,19-22}

La concentración de la isoimida en la poliimida final puede ser minimizada por isomerización térmica a temperaturas de 300-400° C.²³ Sin embargo, la reacción está regida por una interrupción cinética similar a la que presenta la imidación térmica de ácido poliámico.¹⁵

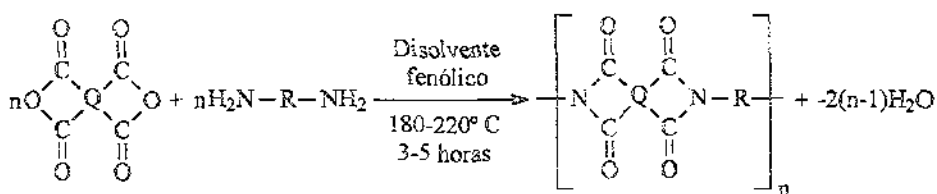
Aún cuando este método tiene ventajas sobre la imidación térmica, ya que permite utilizar una amplia variedad de combinaciones de monómeros, sintetizar cualquier clase de poliimidas con buenas propiedades mecánicas y estabilidad térmica óptima. Presenta la desventaja de formar "defectos estructurales" en la cadena polimérica.

1.2.2 Ruta de Policondensación en un paso a alta temperatura

El método de dos pasos dominó en la práctica industrial de las poliimidas hasta la década de los 80's, sin embargo, este método es complicado y particular para la producción de poliimidas por lo cual requiere equipo específico que no es común para otros polímeros. Esta fue la razón por la que diversas compañías productoras de poliimidas buscaran alternativas más sencillas y económicas para producir este tipo polímeros. Uno de los mayores éxitos en este sentido fue el desarrollo del método de condensación directa de los monómeros en disolventes fenólicos a temperaturas elevadas. En la literatura este avance fue descrito en trabajos rusos^{24,25} y después aprovechado a nivel industrial por Ube

Industries para fabricar sus películas Upilex R® producida a partir de dianhidrido 3,3',4,4'-bifenil tetracarboxílico y 4,4'-díaminodifenil éter (ver esquema en página 19).

El método se basa en la producción de PI's solubles en disolventes específicos a temperaturas elevadas sin sacrificar sus propiedades físicas y químicas.^{11,26-27} La representación gráfica se muestra en el esquema IV.



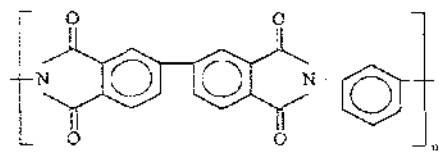
Esquema IV

Al igual que en la ruta de dos pasos, la poliimida se obtiene por reacción entre dianhidridos de ácidos tetracarboxílicos y diaminas aromáticas. Se requieren temperaturas que van de 180 a 220° C y disolventes fenólicos a reflujo como p-cresol, nitrobenzeno, orto-clorofenol, etcétera. Las unidades de ácido ámico o isoimida que se presentan, no sobreviven al medio de la reacción. Esto se debe a que la deshidratación ocurre simultáneamente con la propagación de cadena. El grado máximo de imidación probablemente alcanzado por policondensación en una etapa a alta temperatura es del 100% y no da lugar a ningún "defecto estructural".^{3-5,13,28}

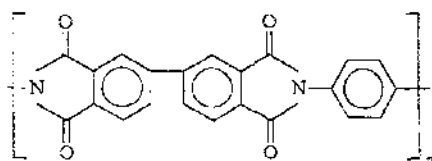
El método consiste en hacer reaccionar a los monómeros en disolución, bajo atmósfera inerte y con sistemas de calentamiento que eleven la temperatura hasta 180-220° C. La reacción se mantiene en agitación bajo estas condiciones por un intervalo de tiempo

comprendido de 3-5 horas, después de las cuales se tiene poliimida en disolución. Lo que prosigue a la síntesis es darle la forma deseada a la poliimida y secarla para retirar el disolvente remanente, que la mayoría de las veces tiene altos puntos de ebullición. Esto implica que el secado sea a temperaturas mayores de 250° C y con alto vacío.

La facilidad tecnológica de esta ruta solo está restringida por la solubilidad en disolventes orgánicos de la poliimida a obtener. Por este método como ya se menciono se produce industrialmente la película *Upilex® R* de Industrias Ube.^{3-5,7}



Estructura del *Upilex® R*

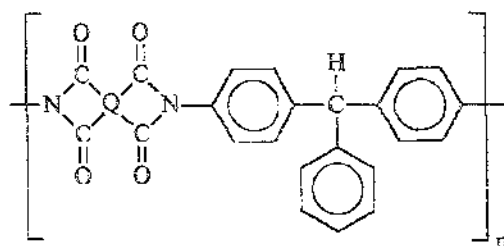


Estructura del *Upilex® S*

En la literatura está reportado que industrias Ube produce dos diferentes tipos de películas de poliimida, *Upilex® R* y *Upilex® S*, por la policondensación en una etapa a alta temperatura.⁴ Sin embargo también se describe que la estructura que corresponde al *Upilex® S*, es insoluble en disolventes orgánicos.⁴ Por tal motivo es ilógico pensar en la síntesis de un paso para esta poliimida. Se piensa que es muy factible que sea obtenida por la ruta de dos pasos.

Es interesante pensar en la combinación entre un método cuyo desarrollo experimental sea sencillo, económico con una pareja de monómeros que prometa una poliimida con óptimo balance en procesabilidad y rendimiento para su uso final.

Este método fue aplicado con éxito para producir PI's solubles basadas en el monómero 4,4'-diaminotrifenilmetano (DA-TPM) con diferentes dianhidridos en el Instituto de Investigación de Materiales, UNAM.²⁹ Las PI's de este tipo se obtuvieron de una manera sencilla



Poliimidas basadas en 4,4'-diaminotrifenilmetano

El principal enfoque para la realización de membranas poliméricas se basa en la incorporación de sustituyentes. Debido a la presencia de un anillo lateral tan grande en la molécula de las PI's basadas en DA-TPM estas se convierten en prospectos excelentes para su aplicación como membranas de separación de gases. Por este motivo es interesante realizar un análisis de las propiedades de transporte en las PI-TPM.

1.3 Fenómeno de Transporte en Membranas Poliméricas

El proceso por el cual una sustancia pasa o se transporta a través de una membrana polimérica es conocida como permeación y puede ser descrito en términos de solución del permeante en el material del polímero y la difusión que ocurre a través de ésta. La fuerza impulsora para la permeabilidad es la diferencia de presiones parciales entre las caras de la membrana. La permeabilidad de una membrana polimérica depende de la estructura química, morfología y propiedades físicas del polímero.

Cuando un polímero tiene una estructura "compacta" es decir, que sus cadenas no tienen ningún impedimento para formar bloques densos sin espacios libres considerables, la membrana puede ser poco o no permeable. En contraste, polímeros con grupos laterales voluminosos como es el caso de moléculas de flúor, silicio, azufre, etcétera, se organizan a nivel intermolecular como una estructura menos densa con huecos de tamaño nanoescalar ($< 6 \text{ \AA}$) comparables con el tamaño de algunas moléculas de gases específicos como H_2 , N_2 , CO_2 . La morfología de ambos polímeros generalmente puede ser caracterizada como semicristalina pero el grado de cristalinidad es mayor en el primer grupo en contraste con el segundo grupo los cuales son más bien amorfos.

La difusión de un gas es controlada por la concentración y tamaño de los huecos intramoleculares, los cuales en su conjunto forman volumen libre en la matriz del polímero, a esto se debe la importancia de analizar los factores que pueden modificar este volumen libre dentro de la membrana.

La estructura química tiene una sensible incidencia ya que puede favorecer o no la aparición de volumen libre en la matriz del polímero. La incorporación de grupos laterales voluminosos para afectar la compactación de las cadenas poliméricas y/o la presencia de articulaciones flexibles en el esqueleto del polímero que permiten giros libres de fragmentos y de este modo agregar movilidad a la macromolécula, son factores que afectan directamente la permeabilidad de las membranas poliméricas.

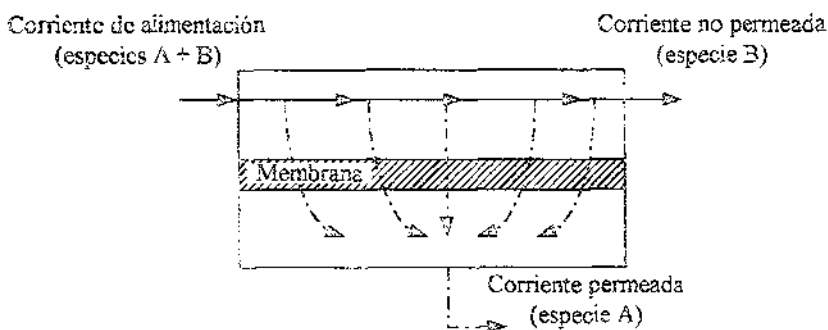
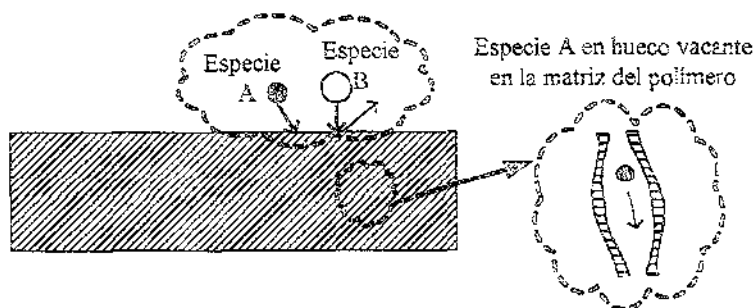


Figura 1.3 Separación por solución-difusión en membranas poliméricas basada en factores de solubilidad y movilidad del polímero.

La permeabilidad de una membrana es solo importante si a su vez maneja una selectividad adecuada de acuerdo con la separación que se requiere en una mezcla de gases. Un esquema sencillo de este proceso se muestra en la figura 1.3

Una membrana separa gases solo si algunos componentes pasan a través de ella mas rápidamente que otros, a la relación entre las velocidades de difusión de una especie sobre otra se le llama *selectividad*.

Un buen balance entre la permeabilidad y selectividad es el objetivo que se busca en una membrana comercial. Si una membrana presenta buena permeabilidad con una adecuada selectividad el método nos proporciona productividad y se convierte en un método eficiente de separación, si alguno de estas dos cualidades falta el sistema no sería rentable.

Lo anterior es de suma importancia para la aplicación comercial de las membranas, por esta razón existen además del estudio y desarrollo de materiales poliméricos para su aprovechamiento como membranas, el fomentar paralelamente la tecnología para hacer de este proceso algo rentable y práctico en el ámbito industrial.

En la práctica las membranas poliméricas son muy selectivas, ya que comúnmente no es un gran problema encontrar tamaños de huecos similares a las moléculas de gases. Sin embargo, la permeabilidad que exhiben es baja por lo que la productividad es escasa y de ninguna manera adecuada para las necesidades de la industria. Esta es la razón por la que durante el primer período del desarrollo de las membranas poliméricas se puso primordial atención en una organización tecnológica que aumentara la productividad en los sistemas basados en estos dispositivos.

Un avance importante en la tecnología de las membranas, se logra al utilizar membranas asimétricas, las cuales ofrecen las propiedades mecánicas que se necesitan en la práctica con alta permeabilidad.

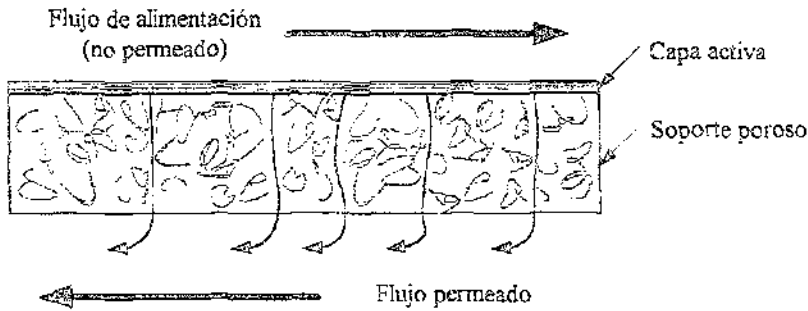


Figura 1.4. Permeación a través de una membrana asimétrica

Este tipo de membranas poseen un soporte poroso el cual provee de resistencia mecánica a la membrana haciendo posible tanto su proceso de fabricación como la capacidad de soportar la diferencia de presiones impuesta por el proceso en el que se utiliza. Sobre un lado de este soporte poroso se encuentra una delgada capa de material que gobierna el transporte molecular y logra la separación. Esta delgada región es llamada capa o piel activa (Ver figura 1.4). La importancia de este avance tecnológico se comprende cuando se sabe que la velocidad de transporte del gas a través de la membrana es inversamente proporcional al espesor de la capa activa como se puede observar en la ecuación 2.

$$Q = \frac{PA\Delta p}{L} \quad (2)$$

donde: Q = Flujo de gas que pasa a través de la membrana (cm³/s)

P = Coeficiente de permeabilidad (cm³ (stp) cm/s cm² cmHg)⁶

L = Espesor de la membrana (cm)

A = Área de permeación (cm²)

Δp = Diferencia de presión entre un lado y otro de la membrana (cm Hg)

⁶ Es importante hacer notar que debido al problema que presenta el manejo de las unidades de la permeabilidad se ha denominado a su unidad "BARRER" y actualmente su uso se ha generalizado y equivale a. 1 BARRER = 10⁻¹⁰ cm³ (stp) cm / s cm² cm Hg ; (stp) temperatura y presión estándar

Generalmente, el desafío es manipular las variables de la ecuación 2 para lograr altas velocidades de flujo sin comprometer la selectividad.

El análisis de estas variables indican que la diferencia de presiones, Δp , puede ser alterada por compresión en la alimentación del flujo de gas para lograr mayor flujo. Sin embargo, mientras se logra el efecto deseable en el flujo, tanto el costo de compresión de gas y del envase para soportar estas presiones hacen de esta variación una operación no económica. En adición a este problema, la membrana necesitaría tener una alta resistencia mecánica para soportar el incremento en la presión. Por esta razón, la compresión generalmente no es una solución para lograr altos flujos de permeante.

El incremento en el área de la membrana también es una ruta directa para aumentar el flujo. Diferentes diseños se han propuesto para aumentar el área de contacto sin aumentar el volumen del equipo donde se encuentra la membrana. Dentro de los diseños de módulos de membranas están los de fibra hueca y devanado en espiral.

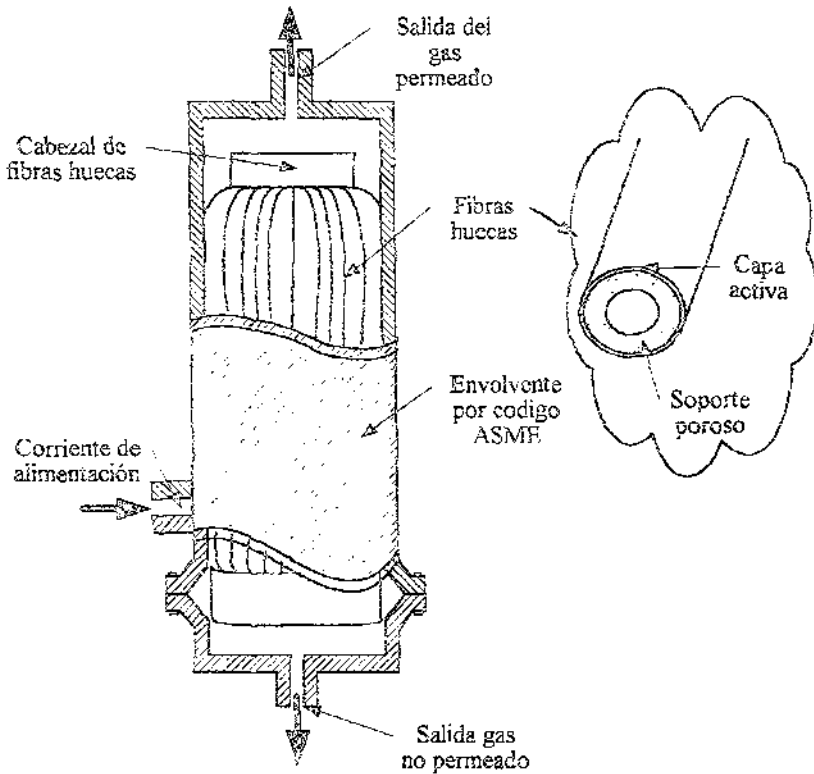


Figura 1.5 Separador de Monsanto Prism®, para separación de H_2 , típico módulo de membranas en fibras huecas

El módulo de membrana de fibra hueca (ver figura 1.5) consiste en fibras con un diámetro exterior de 24 a 250 micras y espesor de pared entre 5 y 50 micras. La corriente de alimentación se introduce a presión elevada, fluyendo sobre la superficie exterior de las fibras, el permeado circula por dentro de las fibras y es recolectado en la base de éstas. Este módulo es ampliamente usado en la industria, aún cuando últimamente esta siendo desplazado por módulos de membrana de devanado en espiral, ya que el haz de fibras es tan

delicado que existe una gran posibilidad de romper las fibras al instalar el nuevo haz. Debido a esto, los usuarios prefieren cambiar el haz de fibras con todo y envolvente, con lo cual el costo de la reposición aumenta considerablemente, aunque el costo inicial es similar al diseño de devanado en espiral.

El sistema de devanado en espiral consiste en una membrana envolvente entorno a una matriz, generalmente de un material plástico, la matriz se conecta a un tubo perforado (ver figura 1.6). La construcción de la matriz-envolvente se devana sobre un tubo a manera de un vendaje y el conjunto (cartucho) se inserta en un recipiente a presión. La mezcla de alimentación fluye sobre la membrana, y el flujo por el tubo central interno. Este módulo es el más empleado en la industria, debido a que tiene el menor costo por metro cuadrado de superficie de permeación, además de tener la ventaja de que los cartuchos son fácilmente intercambiables y sus tamaños están estandarizados, por lo que no se está atado a un solo fabricante.

La necesidad de tener un buen balance entre permeabilidad, selectividad y tecnología en los sistemas con membranas poliméricas es de suma importancia en la industria actual, a este tipo de características se le suman las necesidades específicas como es el caso de la industria petroquímica y de refinación del petróleo. En este tipo de industria aunado a las propiedades que se requieren para que un sistema operado con membranas poliméricas sea funcional y costeable, se requieren sistemas que puedan cubrir el rango de condiciones de operación que se manejan en los procesos de separación de gases, como es el caso de altas presiones de operación y medios químicamente agresivos.

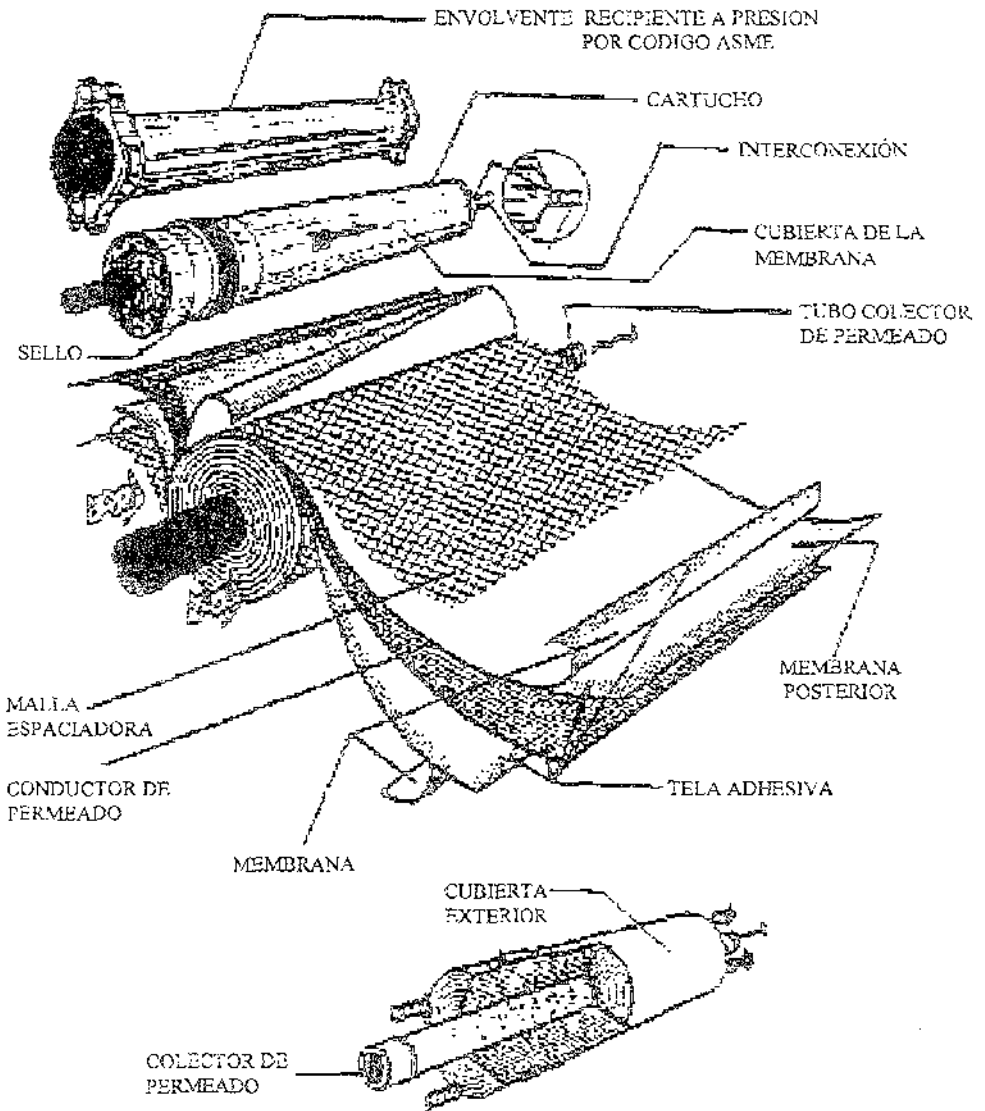


Figura 1.6 Módulo de membranas en devanado en espiral

Actualmente la investigación para el adelanto de la tecnología de separación de gases por medio de membranas esta enfocada a la búsqueda de nuevos materiales poliméricos, con mayor rendimiento en sus propiedades de transporte y que ofrezcan conjuntamente superiores propiedades térmicas, químicas y mecánicas para su aplicación en diversas industrias.

1.4 Membranas polimídicas para Separación de Gases

En las últimas tres décadas la tecnología de separación de gases por medio de membranas poliméricas ha sido ampliamente adoptada por diversas industrias. Los usos a escala comercial de las membranas de separación han desplazado procesos de separación convencionales y todavía tienen grandes expectativas para el futuro. Los procesos con membranas de separación son a menudo más económicos y energéticamente eficientes comparados con procesos de separación convencionales. Los sistemas de membranas son casi siempre compactos y modulares. En adición, estos procesos pueden algunas veces lograr resultados altamente productivos y novedosos. La seguridad que ofrecen estos sistemas es de vital importancia, así como el bajo impacto ambiental que causan al ser utilizados.

La utilización de membranas poliméricas se había limitado a procesos donde las temperaturas son relativamente bajas o similares a las temperaturas de operación de polimeros convencionales. La necesidad de cubrir todos los campos industriales como es la industria petroquímica y de refinación del petróleo a fomentado el estudio y desarrollo de nuevos materiales. Esto ha incrementado el interés por las PI's que como se ha mencionado

superan a la mayoría de los polímeros de alto consumo en el aspecto de resistencia térmica, química y mecánica. Esta superioridad en sus propiedades presenta una gran ventaja porque permite realizar procesos de separación bajo condiciones más drásticas, con temperaturas de operación hasta 200° C, en presencia de sustancias químicas agresivas y bajo presiones elevadas.

Las propiedades químicas, físicas y mecánicas de las PI's, hicieron de este tipo de polímeros candidatos para su uso en membranas de separación de gases. Sin embargo, en sus inicios las PI's tuvieron el mismo problema que los polímeros convencionales al ser poco o no permeables. Los primeros polímeros de este tipo que se produjeron a escala comercial como la película Kapton® (ver estructura en la sección 1.1) no eran permeables, de hecho, este tipo de polímeros se usan en los trajes de astronautas para aislarlos del medio que los rodea en el espacio. Esto fue una limitante en el inicio de la aplicación de las PI's como membranas de separación de gases, así como su procesabilidad discutida en la sección 1.2. Sin embargo, intensas investigaciones se realizan para mejorar y manejar la permeabilidad y selectividad de las membranas fabricadas con este material mediante el principio del aumento de volumen libre discutido en la sección 1.3.

Ube Industries comienza la investigación de polímidas aromáticas como material para membranas en 1978. En 1981 Ube Industries desarrolla y comienza la producción de Upilex-R material polimídico, el cual exhibe alta resistencia térmica y estabilidad a varios disolventes orgánicos y vapores como sulfuro de hidrógeno y de amonía. En 1986 una planta piloto fue lanzada para recuperar H₂ de gas sintético en la producción de amoniaco, usando membranas polimídicas en la forma de fibra huecas asimétricas. Estas membranas

tienen temperaturas admisibles de operación por arriba de 150° C y son capaces de resistir flujos con altas presiones. Las unidades de membranas usadas por Ube Industrias de fibras huecas de poliimidas son competitivas con unidades de Monsanto que utiliza fibras huecas de polisulfonas en procesos de recuperación de hidrógeno.

Los avances realizados por Ube Industrias dieron un impulso importante para el desarrollo de poliimidas, aumentando el número de investigaciones y patentes de sistemas basados en poliimidas. Actualmente las PI's se utilizan como membranas de separación de gases en diversos procesos industriales con éxito. Pero todavía hay mucho que explorar y aprovechar de esta gran familia de poliheteroarilenos.

El enfoque para el desarrollo y perfeccionamiento de membranas basadas en PI's es la modificación de su estructura química para controlar el volumen libre. La incorporación de grupos laterales y/o "grupos puente" específicos para controlar el diámetro de los nanohuecos para obtener una separación en particular.

En el Instituto de Investigación de Materiales, UNAM, se sintetizaron y caracterizaron poliimidas aromáticas basadas en 4,4'-diaminotrifenilmetano,²⁹⁻³¹ este tipo de PI's se obtuvieron por diferentes métodos de síntesis y a partir de dianhidridos con diferentes "grupos puente". Estas películas de PI-TPM al tener un grupo lateral tan voluminoso como es el grupo fenilo son candidatos para membranas de separación de gases. El estudio de las propiedades de transporte fue realizado en colaboración con Georgia Institute of Technology, USA.

1.5 Objetivos del presente trabajo

1.5.1 Objetivo primario

Evaluar la posibilidad del desarrollo de nuevos materiales poliméricos a partir de poliimidas aromáticas basadas en 4,4'-diaminotriifenilmetano y varios dianhidridos de ácidos tetracarboxílicos, para aplicaciones en membranas de separación de gases.

1.5.2 Objetivos secundarios

Estudiar el efecto que tiene la presencia del sustituyente lateral fenilo en la cadena principal de la poliimida, así como el impacto que tiene la incorporación de un "grupo puente" en la estructura del dianhidrido en la permeabilidad y selectividad de las poliimidas aromáticas basadas en 4,4'-diaminotriifenilmetano.

Examinar la optimización del método de síntesis de las poliimidas aromáticas basadas en 4,4'-diaminotriifenilmetano para obtener polímeros con altos pesos moleculares y poder fabricar películas con buenas propiedades físico-mecánicas

DESARROLLO EXPERIMENTAL

CAPITULO DOS

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Plan de trabajo

- Analizar el procedimiento e importancia de la obtención de monómeros con alto grado de pureza para obtener mejores rendimientos y propiedades físico-mecánicas
- Realizar un análisis comparativo de la eficiencia de las rutas de síntesis de dos pasos por imitación térmica y química, así como la policondensación en un paso a alta temperatura desde el punto de vista de las propiedades térmicas y mecánicas de PI's basadas en 4,4'-diaminotriifenilmetano. Se comparará el efecto en la solubilidad de estos materiales sintetizados en diferentes solventes
- Analizar los efectos de los diferentes métodos de síntesis en la permeabilidad y selectividad de las PI's basadas en 4,4'-diaminotriifenilmetano.
- Analizar el efecto que tiene la presencia de diferentes "grupos puentes" en la estructura de las poliimidas en las propiedades físicas y químicas de las poliimidas.
- Estudiar las propiedades de transporte de PI's basadas en 4,4'-diaminotriifenilmetano con respecto a otros materiales comerciales similares para aplicación de membranas de separación Comparando la permeabilidad de diferentes gases para la poliimida obtenida a partir de dianhídrido piromelítico con 4,4'-diaminotriifenilmetano y 4,4'-diaminodifenilmetano, una obtenida experimentalmente y la otra reportada en la literatura respectivamente

2.2 Materiales

Los materiales utilizados en la experimentación se presentan en las tablas 2.1, 2.2 y 2.3. Los reactivos utilizados en la síntesis del monómero 4,4'-diaminotrifenilmetano, reactivos de síntesis de los polímeros se encuentran en las dos primeras tablas respectivamente y en la última los disolventes utilizados como medios de reacción y otros más que se ocuparon para la purificación de los monómeros.

Tanto los reactivos como los disolventes fueron adquiridos de Aldrich Chemical Corp. y Chriskev Corp. (USA). En las tablas se indica el método de purificación que se utilizó en los reactivos y disolventes que requerían un mayor grado de pureza que el ofrecido por el proveedor.

Tabla 2.1 Reactivos utilizados para la síntesis del monómero 4,4'-diaminotrifenilmetano. (DA-TPM)

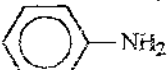
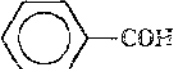
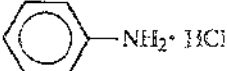
Compuesto	Método de purificación	$T_f (T_{eb})$ °C
 Anilina	Destilado en vacío a 87 °C y 20 mmHg	(184)
 Benzaldehído	Se usó directo de proveedor. Pureza: 99+%	(178-179)
 Clorhidrato de anilina	Se usó directo de proveedor. Pureza 97%	196-198

Tabla 2.2 Reactivos empleados en la síntesis de polímeros.

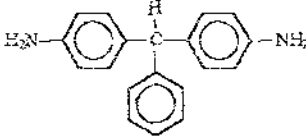
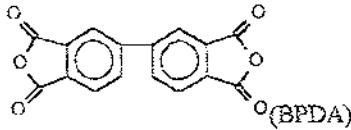
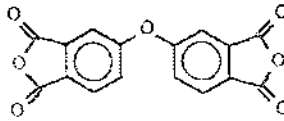
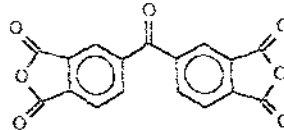
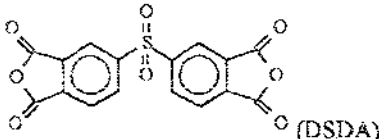
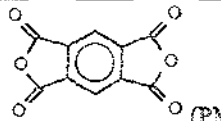
Compuesto	Método de purificación:	T _f (T _{ab}) °C
 <p>4,4'-Diaminotriphenilmetano (DA-TPM)</p>	Recristalizado en benceno y sublimado a 110° C y 10 ⁻⁶ mm Hg	124-125
 <p>Dianhídrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico (BPDA)</p>	Se usó directo de proveedor. Pureza 99.5%	300
 <p>Dianhídrido 3,3',4,4'-benzofenontetracarboxílico (BTDA)</p>	Se usó directo de proveedor. Pureza: 98%	225
 <p>Anhídrido 4,4' oxidiftálico (ODPA)</p>	Se usó directo de proveedor. Pureza: 99.1%	226-227
 <p>Dianhídrido 3,3',4,4'-bifenilsulfontetracarboxílico (DSDA)</p>	Se usó directo de proveedor. Pureza 99.1%	287-288
 <p>Dianhídrido 3,3',4,4'-bencentetracarboxílico (PMDA)</p>	Recristalizado de anhídrido acético y sublimado a 10 ⁻⁵ Mm Hg y 245-250 °C	284-285

Tabla 2.3 Disolventes utilizados en la síntesis de los polímeros.

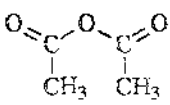
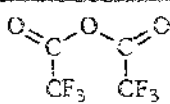


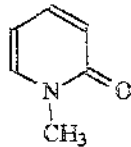
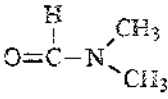
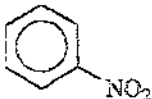

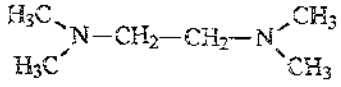
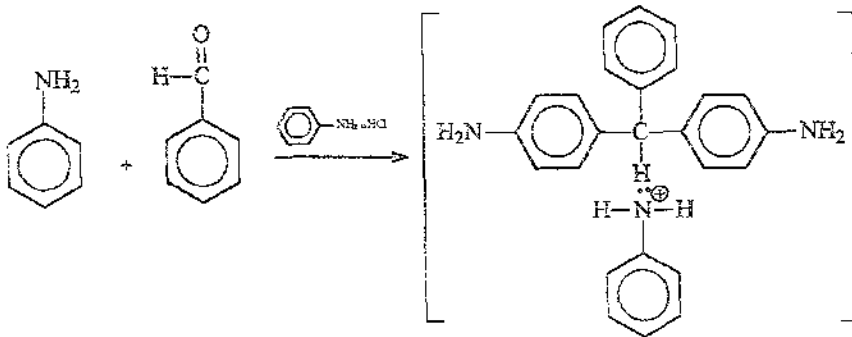
Compuesto	Método de purificación	T _{eb} °C
 Anhídrido acético	Se usó directo de proveedor Pureza 99+%	138
 Anhídrido trifluoroacético	Se usó directo de proveedor Pureza 99+%	39.5-40
 Benceno	Se usó directo de proveedor Pureza 99+%	80
CHCl_3 Cloroformo	Se usó directo de proveedor Pureza 98+%	61
 Dioxano	Se usó directo de proveedor Pureza 99+%	101-102
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$ Hexano	Se usó directo de proveedor Pureza 95+%	68-69
 N-metil 2 pirrolidona (NMP)	Secado y destilado con CaH_2 , se almacenó en la obscuridad sobre BaO	202-204

Tabla 2.3 Continuación

Compuesto	Método de purificación	T _{eb} °C
 <p>N,N-Dimetilformamida (DMF)</p>	Secado y destilado con CaH ₂ , se almacenó en la obscuridad sobre BaO	153
 <p>Nitrobenceno</p>	Se usó directo de proveedor Pureza 99+%	210-211
<p>CCl₄</p> <p>Tetracloruro de carbono</p>	Se usó directo de proveedor Pureza 99+%	76-77
 <p>Tetrahidrofurano (THF)</p>	Se usó directo de proveedor Pureza 99+%	66
 <p>Tetrametiletilendiamina (TMEDA)</p>	Se usó directo de proveedor Pureza 99+%	120-122

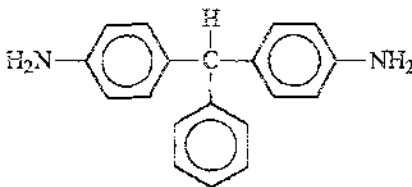
2.3 Síntesis del monómero 4,4'-diaminotrifenílmetano (DA-TPM)

El esquema de síntesis para el monómero 4,4'-diaminotrifenílmetano se muestra a continuación:



Complejo formado por TPM y anilina

1) Recristalizar en Tolueno



2) Recristalizar en Benceno

Esquema V

A un matraz de tres bocas de fondo redondo se le adaptó un refrigerante y una entrada para flujo de nitrógeno. En el matraz se pusieron 100 mL (1.097 mol) de anilina, 12 mL (0.118 mol) de benzaldehído y 1.67 g (0.0128 mol) de clorhidrato de anilina como catalizador. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación y con flujo de nitrógeno constante. Se calentó mediante un baño de glicerina hasta temperaturas de 130-140° C durante hora y media.

La solución resultante de la reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente sin suspender el flujo de nitrógeno. Se observó la formación de un precipitado en la solución. El precipitado obtenido se filtró y se lavó repetidas veces con una mezcla de etanol-agua. El producto fue secado en vacío (10^{-4} mm Hg).

El análisis hecho al precipitado por TGA (ver figura 2.1), indicó que se trataba de un complejo formado por DA-TPM y anilina. La estructura de dicho complejo se muestra en el esquema V.

El complejo que resulta como producto no puede ser utilizado en la reacción de policondensación, debido a que la anilina compite con el DA-TPM en la acilación. Por esta razón es necesario destruir el complejo formado, por lo cual se recrystaliza repetidas veces el producto en tolueno.

Al recrystalizar el complejo anterior se elimina, pero se forma otro con tolueno. El nuevo complejo formado tampoco es bueno para la policondensación, porque afecta a la estequiometría de la reacción. Para eliminarlo es necesario recrystalizar con benceno.

Finalmente el producto se seca en vacío (10^{-4} mm Hg) y a una temperatura de 95°C por aproximadamente 8-10 horas. Con este tratamiento se destruye el complejo formado con benceno y se obtiene el monómero 4,4'-diaminotriifenilmetano grado polimérico con punto de fusión de $124-125^{\circ}\text{C}$.

La confirmación de la estructura del monómero se efectuó por Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C . Figura 2.2

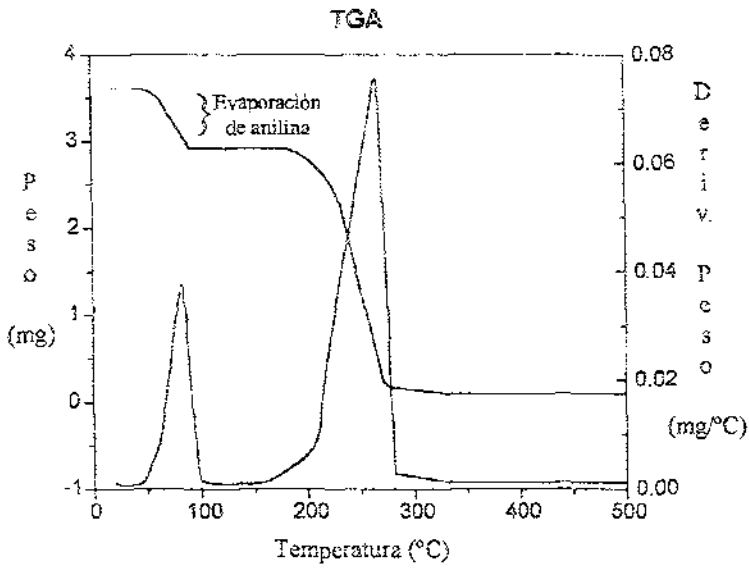


Figura 2.1 TGA del complejo que forma la DA-TPM y anilina

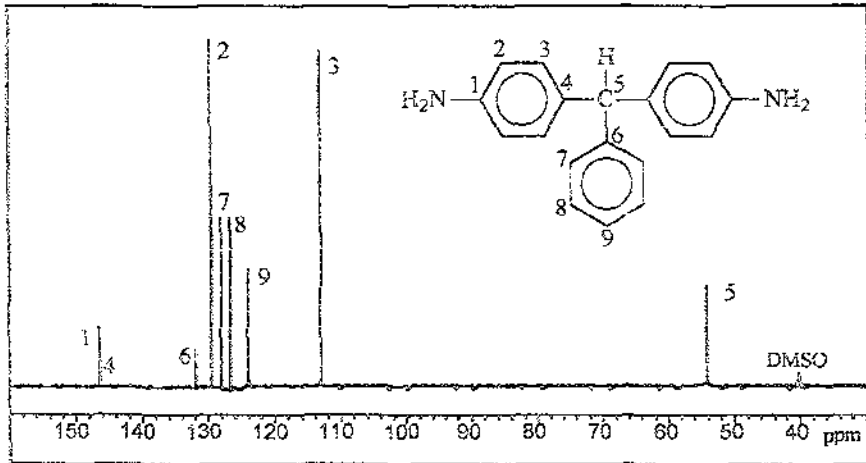
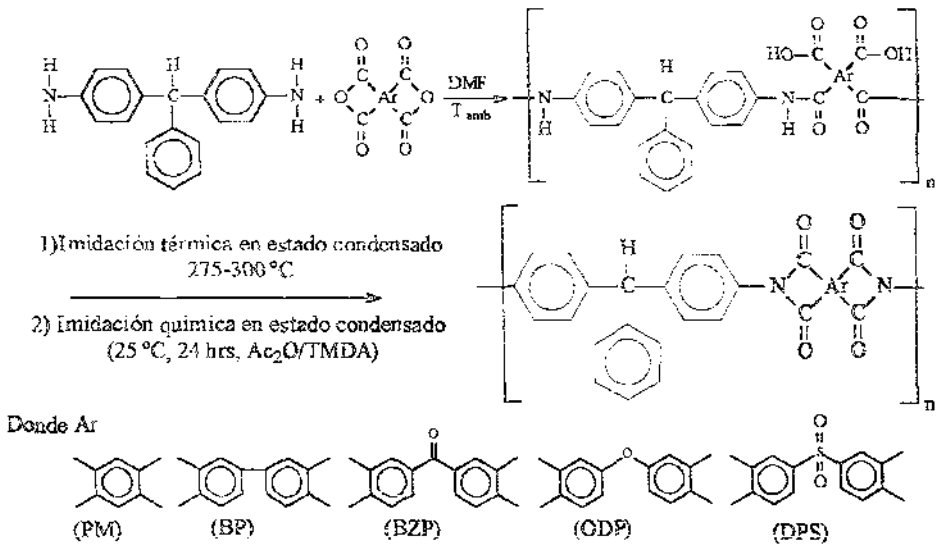


Figura 2.2 Espectro de RMN del DA-TPM

2.4 Síntesis de polímeros

2.4.1 Síntesis de poliimida por policondensación en dos pasos

La segunda etapa de la síntesis de la poliimida puede ser realizada en dos formas diferentes, éstas se presentan en el siguiente esquema de reacción.



Esquema VI

Debido a la semejanza que existe en el desarrollo experimental de la síntesis, cuando se emplea cualquiera de los anteriores dianhidridos, se tomó como ejemplo al piromelítico (PMDA) para ilustrar la síntesis

2.4.2 Síntesis de ácido poliámico (APA)

Se preparó una disolución con 2.24 g (0.008 mol) de 4,4'-diaminotriifenilmetano en 20 mL de NMP a 0 °C. A esta disolución se le agregaron 1.78 g (0.008 mol) de dianhidrido piromelítico y se mantuvo en agitación durante 4 horas a 25 °C. Al término de la reacción se observó una solución viscosa color violeta con la cual fueron elaboradas las películas.

La elaboración de las películas de los polímeros se realizó sobre una placa perfectamente limpia se vertió un poco de solución y se extiende con la ayuda de barras de acero inoxidable. Las películas se secan en vacío (25 mm Hg) a 50 °C durante 3 horas. Posteriormente se someten a un segundo secado en alto vacío (10^{-6} mm Hg) hasta que presenten peso constante. Para IR se hicieron películas delgadas (5 μm) y gruesas (50 μm) para los análisis térmicos y mecánicos.

2.4.3 Imidación térmica

La película de ácido poliámico en estado condensado se calentó a 300 °C durante media hora. Después de este tratamiento térmico se tiene una película de poliimida color amarillo.

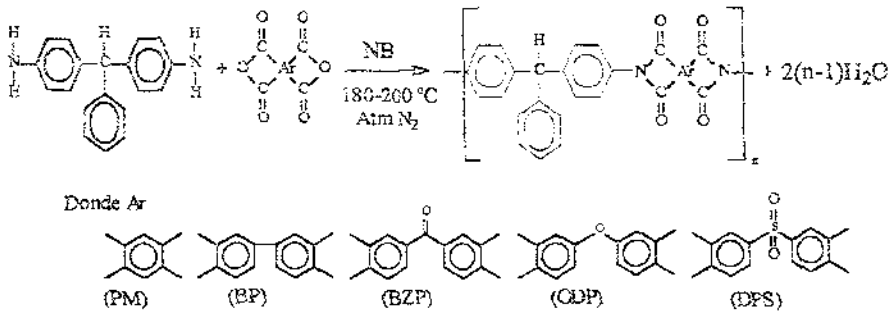
2.4.4 Imidación Química

Las películas de ácido poliámico totalmente secas se sumergieron en la mezcla de imidación constituida por Ac_2O /TMEDA/Tolueno (1:2:4:5) y se mantuvieron en ella durante 24-30 horas a 25 °C.

Al término de la reacción se tenían películas de poliimida de color amarillo. Estas fueron retiradas de la mezcla de imidación para hacerles una extracción con tolueno y quitar el disolvente remanente. Después fueron colocadas en unos sujetadores mecánicos para secarlas en vacío (25 mm Hg) a 275 °C durante 5 horas. Posteriormente se sometieron a un segundo secado en alto vacío (10⁻⁶ mm Hg), a temperatura ambiente hasta que las películas presentaron peso constante.

2.4.5 Síntesis de poliimidas por policondensación en un paso a alta temperatura

La obtención de poliimidas por la ruta de un paso se muestra en el siguiente esquema:



Esquema VII

El desarrollo experimental de esta síntesis también se ilustra con el dianhídrido piromelicítico (PMDA).

Para realizar esta síntesis se utilizó un matraz de bola con tres bocas, una de ellas se utilizó para adaptar un condensador, en otra de las bocas se colocó una entrada de flujo de nitrógeno y la tercera fue utilizada para agregar los reactivos al matraz.

Se preparó una disolución con 2.24 g (0.008 mol) de 4,4'-diaminotriphenilmetano en 30 mL de nitrobenzono. A esta disolución se le agregaron 1.78 g (0.003 mol) de dianhidrido piromelítico y se mantuvo en agitación durante un período de 5 horas manteniendo la temperatura en el intervalo de 180-200° C. Desde el inicio de la reacción la disolución se mantiene en atmósfera de nitrógeno. Al finalizar el tiempo de reacción se observó una solución amarilla, que se dejó enfriar a 60 °C. Para elaborar las películas se vertió un poco de la solución, sobre una placa de vidrio y se extendió con la ayuda de una barra de acero inoxidable para controlar el espesor de la película.

Las películas se sometieron a un secado en alto vacío (10^{-6} Mm Hg) hasta que su peso se mantuvo constante. Después de este tratamiento las películas se retiran de las placas de vidrio y se colocan en unos sujetadores metálicos. Estas se calientan a 275 °C durante tres horas y en vacío de (25 mm Hg).

2.5 Técnicas de análisis utilizadas

2.5.1 Viscosidad inherente

La viscosidad inherente (η_{inh}), se empleó como una medida equivalente del peso molecular del ácido poliámico y poliimida sintetizados por uno y dos pasos. Para las determinaciones se prepararon soluciones del polímero en DMF en concentraciones de 0.5 g/dL a 25 °C. Solo para la poliimida basada en dianhidrido 3,3',4,4'-benzofenontetracarboxílico la η_{inh} fue determinada en una solución de nitrobenzono con 0.5 g/dL a 50 °C. Las mediciones se realizaron en un viscosímetro tipo Ubbelohde

Para mantener constante la temperatura de las disoluciones se empleó un termostato marca Techne modelo TU-16D

La fórmula utilizada para calcular la viscosidad inherente fue la siguiente:¹³

$$\eta_{inh} = \frac{(\ln \eta_r)}{C}$$

donde:

η_{inh} = Viscosidad inherente, dL/g

$\eta_r - t/t_0$ = Viscosidad relativa

C = Concentración de cada solución, g/dL

t = Tiempo de flujo de la solución polimérica, seg.

t_0 = Tiempo de flujo del disolvente, seg

2.5.2 Espectroscopía de infrarrojo, resonancia magnética nuclear y ultravioleta

La confirmación de la estructura química de los compuestos modelo y los polímeros se llevó a cabo mediante las técnicas de espectroscopía de infrarrojo (IR), resonancia magnética nuclear (RMN) y ultravioleta (UV)

Para el análisis de IR, los espectros de las muestras se corrieron en un intervalo de 600 a 4000 cm^{-1} a temperatura ambiente en un espectrofotómetro marca Nicolet Modelo 510P empleando pastillas de bromuro de potasio y para los polímeros películas de 5 μm .

Para las pruebas de ^{13}C RMN de los polímeros se utilizó un instrumento de resonancia magnética nuclear marca Varian, modelo Unity 300. Las muestras se corrieron a una

frecuencia de 300 Mhz para ^1H y 75 Mhz para ^{13}C , se utilizó como línea de referencia interna TMS. Se empleó como disolvente DMF deuterado.

Los espectros de ^{13}C RMN de estado sólido fueron obtenidos por el desacoplamiento de protones en un espectrofotómetro RMN Vient Unity Plus 300 a 75.47 Mhz. Se emplearon aproximadamente 300 mg de cada muestra, en forma de película.

Los espectros de ultravioleta de algunos de los polímeros se corrieron en un espectrofotómetro de UV-Visible SHIMADZU modelo UV-310PC. Para este análisis se prepararon películas de 1µm de espesor sobre placas de cuarzo y se corrieron en un intervalo de 190-600 nm.

2.5.3 Análisis térmico

Para la realización de este análisis se utilizó un analizador termogravimétrico de alta resolución marca Du Pont, modelo TGA-2950. Los análisis se realizaron en atmósfera de nitrógeno, a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

2.5.4 Análisis termomecánico

Este análisis fue realizado en un analizador termomecánico, Modelo TMA2940 TA instruments. Las muestras se corrieron en atmósfera de nitrógeno, a 5 °C/min y 0.1 N de fuerza. Las dimensiones de las muestras empleadas fueron 13 x 4 x 0.05 mm.

2.5.5 Solubilidad

Las pruebas de solubilidad se realizaron mediante el siguiente procedimiento: a 0.2 g de muestra se le añadieron 0.8 g de solvente, se mantuvo en agitación durante 3 horas. Si la muestra no se disolvía, se agregaba disolvente hasta alcanzar una concentración del 10% de polímero. En este caso se mantenía en agitación por 24 horas.

2.5.6 Pruebas mecánicas

Para analizar las propiedades mecánicas de los materiales sintetizados se empleó una máquina Instron, Modelo 111. Se tomaron cinco muestras de cada material de 30 x 9 x 0.005 mm. Las muestras se sometieron a tracción con una velocidad de 1 mm por minuto.

2.5.7. Rayos X

El análisis realizado por esta técnica se efectuó en un Difractómetro de polvos Siemens D500, a 35 KV, 30 mA y bajo radiación de Cu K α . Se empleó el Software Diffrac AT 3.0. Las dimensiones de las muestras utilizadas fueron de 35 x 25 x 0.05 mm.

2.5.8 Propiedades de Transporte

En la medición de la permeabilidad se utilizó el método de presión variable. Este método ha sido adoptado como un estándar por American Society for Testing Materials. Seis gases fueron utilizados para este estudio: metano, dióxido de carbono, hidrógeno, helio, nitrógeno y oxígeno. Para los datos reportados la presión utilizada fue de 10 atmósferas y la temperatura se mantuvo a 35 °C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPITULO TRES

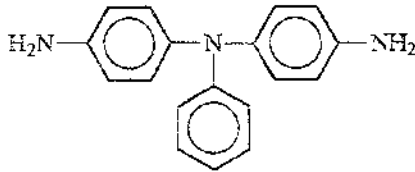
3. Resultados y Discusión

3.1 Síntesis y purificación del monómero 4,4'-Diaminotrifenilmetano (DA-TPM)

El único trabajo que ha descrito el empleo del monómero 4,4'-diaminotrifenilmetano en la síntesis de poliimidas es el publicado por Koton et al en 1980.³² Él probó entonces la síntesis de las poliimidas: poli(trifenilmetano) piromelitimida, PMDA-TPM, y la poli(trifenilmetano) oxidifalimida, ODP-TPM. Los resultados obtenidos fueron insatisfactorios. Las poliimidas resultaron insolubles en disolventes orgánicos y sumamente frágiles. Sus propiedades físico-químicas no fueron buenas como para despertar interés y dar seguimiento a esa investigación.

El intenso desarrollo que han tenido las poliimidas durante los últimos 15 años, ha traído consigo nuevas alternativas de síntesis. El estudio de las rutas diferentes a la imidación térmica de ácido poliámico que utilizó Koton en su investigación, permite pensar que el poco éxito que tuvieron inicialmente las poliimidas basadas en DA-TPM fue consecuencia del empleo de un método inadecuado de síntesis.

La aseveración anterior se soporta en los resultados de los trabajos publicados por Vasilenko y Oishi,^{33,34} quienes sintetizaron poliimidas basadas en el monómero N,N'-diaminotrifetilamina (DA-TEA), cuya estructura es muy similar a la del DA-TPM, solo que de síntesis mucho más complicada.



Estructura del N,N'-diaminotrifenilamina (DA-TPA)

Las rutas que ellos emplearon para producir sus poliimidas, fueron la imidación química de ácido poliámico³⁴ y la policondensación de un paso a alta temperatura,³⁵ respectivamente

Las poliimidas sintetizadas fueron solubles en disolventes orgánicos y además presentaron nivel aceptable de propiedades mecánicas. Lo anterior, aunado a la similitud que existe entre las estructuras del DA-TPM y DA-TPA, muestra de manera convincente que los resultados obtenidos por Koton, fueron consecuencia del uso de un método inadecuado para producir poliimidas basadas en el monómero 4,4'-diaminotrifenilmetano

Por tal motivo es válido retornar a la estructura del DA-TPM para estudiar la viabilidad de producir una nueva familia de poliimidas, procesables y con buenas propiedades mecánicas, resultado de la utilización de los métodos alternativos de síntesis: la imidación química de APA y la ruta de un paso

3.1.1 Simulación del monómero 4,4'-diaminotrifenilmetano

Uno de los factores más importantes que influyen en la procesabilidad de las poliimidas, es la movilidad del grupo puente, porque dependiendo del giro libre que tenga podrá favorecer a la solubilidad de la correspondiente poliimida.

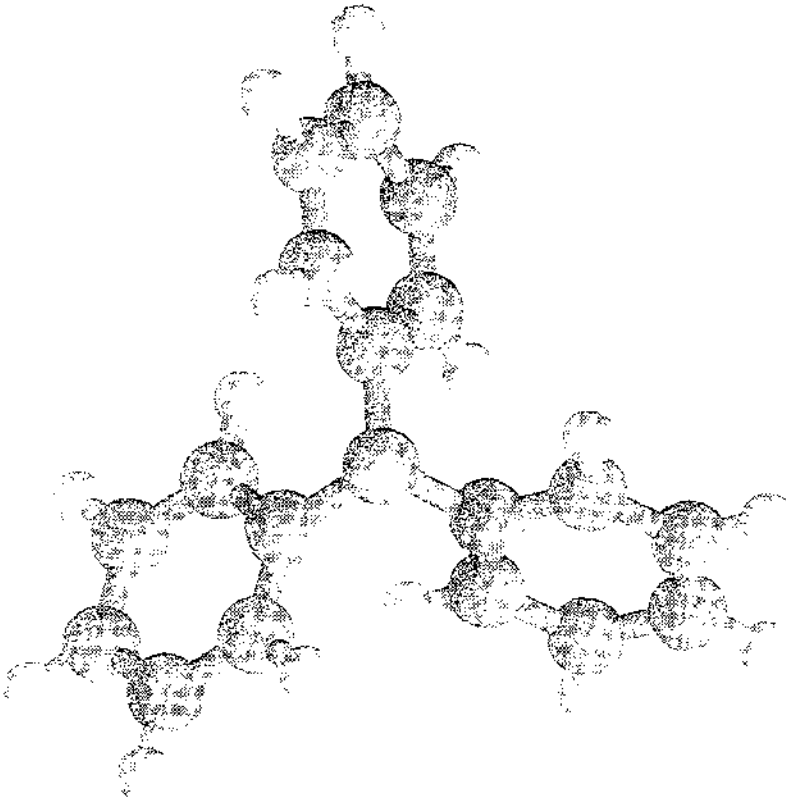


Figura 3.1 Estructura del DA-TPM y compuesto modelo

Por tal motivo es conveniente estudiar previamente este parámetro para estimar la posibilidad de obtener poliimidas basadas en DA-TPM solubles. Se realizó un estudio teórico de la molécula del 4,4'-diaminotrifenilmetano (ver figura 3.1). La simulación fue realizada en el software Sadtler SuiteTM desarrollado por Bio Laboratories Inc.

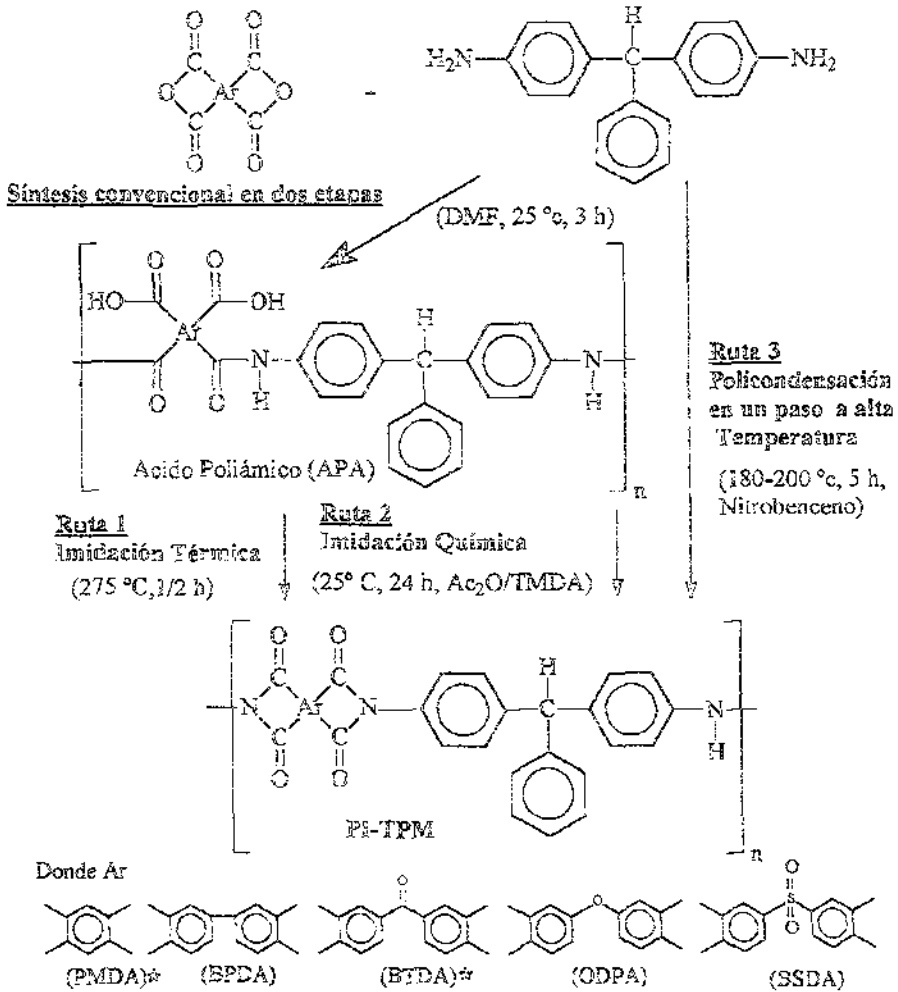
El átomo central de carbono en la molécula del DA-TPM tiene hibridación sp^3 y por consiguiente una estructura tetraédrica. La barrera rotacional del anillo lateral alrededor del carbono central del DA-TPM fue de 5.89 Kcal/mol. Este valor está dentro del intervalo de 5-7 Kcal/mol característico de los grupos puente que forman cadenas flexibles de poliimidas, basadas en diaminas convencionales como 4,4'-diaminodifenilmetano o 4,4'-diaminodifenilóxido.^{30,33,32}

El efecto causado por el anillo aromático lateral de las moléculas DA-TPM y DA-TPA permite incrementar la solubilidad de las poliimidas correspondientes. Este efecto aunado al volumen del anillo lateral hará que las interacciones intermoleculares disminuyan y por lo tanto obtener materiales menos densos.³⁰

Por las observaciones anteriores y los estudios previos realizados a la molécula del DA-TPA, se concluye que el DA-TPM es un monómero promisorio para la obtención de PI's procesables y buenas propiedades mecánicas.

3.2 Síntesis de polímeros

Para tener un estudio completo de los PI-TPM, fueron empleadas tres rutas de síntesis



*PMDA y BTDA usados en las tres rutas de síntesis; BTDA, ODPA y BSDA solamente en la policondensación en un paso

Esquema VIII

3.2.1 Imidación térmica de ácido poliámico en estado condensado

La síntesis de las PI-TPM efectuada por la imidación térmica de APA, se llevó a cabo mediante el calentamiento de las películas de ácido poliámico a 275 °C durante ½ hr, tal como está indicado en el esquema VIII. En esta parte del estudio se emplearon las poliimidas PMDA-TPM y BTDA-TPM.

Las películas de PI-TPM producidas fueron sumamente frágiles. En el mejor de los casos se obtuvieron películas defectuosas autosoportadas, que con la más mínima presión se destruían. La aplicación de esta ruta de imidación, produjo los mismos resultados que los obtenidos por Koton.³²

La explicación más probable de las características insatisfactorias de estas películas es que bajo las drásticas condiciones, en las que se realiza la imidación térmica, es muy factible que se presente la pérdida de peso molecular que muchas veces es irrecuperable en las poliimidas.³⁻⁵ La confirmación de la estructura química se realizó mediante IR y ¹³C RMN de estado sólido.

La optimización de las condiciones de la imidación térmica de ácido poliámico mostró que con un tratamiento de ~275 °C, durante media hora es suficiente para que las poliimidas alcancen el máximo grado de imidación.

Se probó la solubilidad de las poliimidas obtenidas y solo fueron solubles en ácido sulfúrico concentrado, lo cual pone de manifiesto la difícil procesabilidad que presentan las PI-TPM que son sintetizadas por esta ruta.

Por la fragilidad que mostraron éstas películas, no fueron aceptadas para pruebas mecánicas

3.2.2 Imidación química de ácido poliámico

La imidación química de APA consiste en convertir el ácido poliámico a poliimida final mediante una mezcla deshidratante, generalmente constituida por un anhídrido de ácido tetracarboxílico y una amina terciaria como catalizador. La imidación se realizó sumergiendo las películas de ácido poliámico en la mezcla de imidación a temperatura ambiente durante 24-30 hrs, (ver esquema VIII).

Los dianhídridos con los que se trabajó fueron los mismos que los empleados en la imidación térmica: PMDA y BTDA.

La mezcla de imidación más frecuentemente usada en los trabajos publicados es la formada por anhídrido acético y piridina (50/50% vol) Por lo cual, en las primeras pruebas realizadas para convertir las películas de ácido poliámico a poliimida fue utilizada esta formulación en la mezcla de imidación. La piridina disolvió parcialmente el prepolímero formado, dañando su superficie. Por consiguiente las películas resultantes de esta mezcla fueron opacas, quebradizas y presentaban defectos serios en su superficie.

Para resolver el problema que causó la piridina, se optó por buscar un catalizador sustituyente con menor poder disolvente, para esto fue necesario reformular la mezcla de imidación. Después de la optimización se encontró que el uso de la amina terciaria, N,N'-tetrametilendiamina (TMEDA) como catalizador era adecuado. Cabe señalar que no se

La mezcla de imidación desarrollada permitió conversiones completas de ácido poliámico a poliimida cuando las películas de ácido poliámico eran sumergidas en la mezcla de imidación entre 24-30 hr a temperatura ambiente. La TMEDA no disuelve al prepolimero, solo lo hincha permitiendo mayor difusión de la mezcla. De esta forma se obtuvieron películas autoportadas, transparentes y sin defectos en su superficie

La confirmación de la estructura química y el seguimiento de la conversión de las poliimidas obtenidas por esta ruta se realizó mediante las técnicas de espectroscopía IR y RMN de estado sólido. Los espectros que se obtuvieron presentaron el mismo aspecto que los pertenecientes a las poliimidas de imidación térmica. Las señales características de las poliimidas fueron observadas en la misma posición y con la misma forma e intensidad. Esto indica que ambas rutas producen poliimidas con estructuras semejantes. El grado de imidación, i , fue prácticamente del 100%.

Un resultado impactante fue el descubrir que las PI's sintetizadas por imidación química fueron solubles, aún cuando se sabe que poseen la misma estructura y grado de imidación que las poliimidas obtenidas por imidación térmica

Tabla 3.1 Solubilidad de las poliimidas sintetizadas por imidación química.

Polimero	DMF	NMP	THF	$C_2H_2Cl_2$	NB*	p-cloro-fenol*	m-cresol*
BTDA-TPM	S	S	S	S	S	S	S
PMDA-TPM	S	S	S	S	S	S	S

S = Soluble. * Se usó calentamiento 100-150 °C.

De la tabla se observa que las PI-TPM fueron solubles en THF, dicloroetano, disolventes amídicos y bajo calentamiento a 100-150 °C en disolventes fenólicos. Lo cual indica que la insolubilidad reportada anteriormente de las PI-TPM³² no es una propiedad inherente de éstas, es causa del método inadecuado por el que son sintetizadas.

La solubilidad de las PI-TPM producidas por imidación química de APA, se debe en gran medida a las condiciones suaves bajo las que ocurre la ciclización. En cambio en la imidación térmica de APA las condiciones de imidación son tan drásticas que es muy probable que se presenten entrecruzamientos y se produzcan poliimidas insolubles.

Los disolventes fenólicos en los que se utilizó calentamiento, prometen ser candidatos promisorios para ser utilizados en la policondensación en un paso a alta temperatura.

La solubilidad de las PI-TPM obtenidas por imidación química de ácido poliámico, permitió caracterizarlas por RMN de estado líquido.

Las poliimidas de imidación química de APA exhibieron buenas propiedades térmicas y un nivel aceptable de propiedades mecánicas. Tal como se muestra en la tabla 3.2.

Tabla 3.2 Propiedades térmicas y mecánicas de las poliimidas sintetizadas por imidación química.

Polimero	η_{inh} (dL/g)	Módulo de Young (Gpa)	Esfuerzo a la tensión (Mpa)	Elongación a la ruptura (%)	Tg (°C)	Temperatura de pérdida en peso por TGA, °C			
						Aire		N ₂	
						5%	10%	5%	10%
BTDA-TPM	1.1	1.3	135	45	288	457	482	506	531
PMDA-TPM	1.4	1.8	158	28	375	505	529	538	564

Los valores de elongación a la ruptura, esfuerzo a la tensión y temperatura de transición vítrea para las poliimidas de la tabla 3.2 son comparables a los valores correspondientes a las poliimidas correspondientes basadas en N,N' -diiminotriifenilamina.³⁴ Una ventaja importante que ofrecen las PI-TPM es la disponibilidad del monómero

Los valores reportados por TGA indican que la descomposición térmica de éstos polímeros inicia arriba de los 400 °C, dentro del intervalo correspondiente a las poliimidas flexibles.

La imidación química de ácido poliámico fue utilizada por primera vez en el IIM²⁹ para la producción de PI-TPM, como ruta alternativa de síntesis, lo cual permitió obtener poliimidas solubles con propiedades térmicas y químicas aceptables

El uso de la N,N' -tetrametilendiamina como catalizador permitió conversiones completas de APA a poliimida, en las mismas condiciones de temperatura y tiempo de reacción que utiliza la mezcla convencional con piridina. La ventaja de utilizar TMEDA es que resuelve el problema de disolución de las películas de precursor. Las poliimidas que se obtienen son transparentes y con nivel aceptable de propiedades mecánicas.

Debido a la solubilidad de las poliimidas sintetizadas por imidación química de APA en disolventes fenólicos, se utilizó la policondensación en un paso a alta temperatura para la síntesis de PI-TPM. Los resultados obtenidos se discuten en la siguiente sección.

3.2.3 Policondensación en un paso a alta temperatura

En antecedentes del estudio de las poliimidas no se encuentran trabajos relacionados con la utilización de la policondensación en un paso para producir poliimidas basadas en DA-

TPM. El único trabajo cercano que se encontró fue el publicado por Oishi,³⁴ en donde se sintetizaron poliimidas basadas en N,N'-diaminotriifenilamina (DA-TPA), como la poli(triifenilamina) piromehimidada por la ruta de un paso. No obstante, los datos de este trabajo no se encuentran sistematizados.

Se realizaron diversas pruebas para la síntesis de las poliimidas BTDA-TPM y PMDA-TPM con las que se había estado trabajando en las rutas anteriores. Se probó la síntesis en nitrobenzono, p-clorofenol y m-cresol variando las condiciones de reacción como temperatura, tiempo y concentración. En el desarrollo experimental de este método no hay necesidad de dosificar los monómeros que se utilizan en estado sólido durante la síntesis, (a diferencia de la ruta de dos pasos), ya que éstos solo se colocan en un matraz y mediante el calentamiento de la mezcla de reacción se obtiene la poliimida. Esta es una ventaja técnica muy importante sobre la imidación química de APA, ya que elimina el paso de la síntesis del prepolímero y los problemas que implica la mezcla de imidación.

Las mejores condiciones de reacción que se encontraron indican que los pesos moleculares más elevados se obtienen cuando la reacción se efectúa en nitrobenzono con concentraciones del 10-15% de sólidos, entre 180 y 200 °C, durante 4-5 horas con atmósfera de nitrógeno.

Las poliimidas que se prepararon por la policondensación en un paso, se solubilizaron desde que se encontraban en el seno de la reacción. No precipitaron aún cuando la temperatura de la disolución descendía.

Lo anterior conduce a una observación muy importante. Al tener la poliimida en solución, es posible hacer películas directamente de ella, a diferencia de la ruta de dos pasos en la cual se tiene que fabricar primero la película del precursor para después convertirla en poliimida. Esta observación muestra la facilidad técnica con que puede ser desarrollada la policondensación en un paso, lo que representa una gran ventaja sobre la imidación química de APA.

Se observó que el método de síntesis no es tan sensible a la estequiometría de la reacción.³⁻⁵ A diferencia de la ruta convencional de dos pasos, en la cual la pureza de los reactivos y la exactitud en la estequiometría de la reacción constituyen los factores básicos para obtener precursores con pesos moleculares altos. Por esto fue posible utilizar otros dianhidridos, incluso de reactividad más baja que el PMDA y BTDA. Las formas estructurales de los nuevos dianhidridos probados se muestran en el esquema VIII.

La estructura química de las poliimididas obtenidas por policondensación en un paso fue confirmada por IR y RMN. Los espectros obtenidos presentaron aspecto idéntico a los de imidación térmica y química de ácido poliámico. El grado de imidación alcanzado por esta ruta fue cercano al 100%, como lo indicaron los espectros de IR.

Las PI-TPM fueron solubles en disolventes orgánicos al igual que las sintetizadas por imidación química de APA. Por lo cual también fue posible caracterizarlas por RMN de estado líquido. Los espectros correspondientes presentaron un aspecto idéntico a los que anteriormente se habían obtenido por imidación química de ácido poliámico.

Tabla 3.3 Propiedades mecánicas de las PI-TPM sintetizadas por policondensación en un paso a alta temperatura

Ar	η_{inh}^* G/dL	Propiedades Mecánicas			Propiedades Térmicas Pérdida en peso por TGA, °C			
		E_c GPa	σ_b MPa	ϵ_b %	Aire		N ₂	
					5%	10%	5%	10%
PMDA	1.5	2.0	164	38	502	524	530	556
BPDA	0.6	1.8	150	42	498	516	525	541
BTDA	1.2	1.5	138	70	463	488	509	536
ODPA	1.1	1.4	134	58	459	476	502	538
BSDA	0.8	1.6	107	35	431	457	492	519

*Fue determinada en una solución de nitrobenzono a 0.5 g/dL y 50 °C.

Las películas obtenidas superaron ligeramente en propiedades mecánicas a las sintetizadas por imidación química de ácido poliámico. Sobre todo se observa esta diferencia en los valores más altos de viscosidad inherente y por consiguiente en propiedades mecánicas aventajando las PI-TPM obtenidas por un paso. En cuanto a propiedades térmicas, los valores para ambas fueron comparables, también para éstas poliimidas la descomposición térmica inicia arriba de los 400 °C.

La variación de los dianhidridos en la síntesis, permitió integrar una familia constituida por poliimidas con cadenas de flexibilidad variable. Se observó que mediante el cambio en la estructura de la poliimida, era posible controlar la temperatura de transición vítrea.

Se realizaron análisis termomecánicos (TMA) en todas las PI-TPM para observar la variación de la Tg con la estructura. A las poliimidas más rígidas les corresponden las Tg's más elevadas y éstas decrecen conforme aumenta la flexibilidad en la cadena. El orden descendiente de las Tg's que presentaron las poliimidas es el siguiente:
PMDA > BPDA > BSDA > BTDA > ODPA

Tabla 3.4 Temperaturas vitreas de polímeros sintetizados

Poliimida	ODPA-TPM	BTDA-TPM	BSDA-TPM	BPDA-TPM	PMDA-TPM
Tg (°C)	298	311	334	358	385

La inclusión de grupos puente en el fragmento del dianhídrido dio como resultado poliimidadas tan flexibles, que por su valor de T_g , se acercan a las poliimidadas termoplásticas. Esto permite pensar en tener una nueva alternativa. PI-TPM termoplásticas.

Por otra parte, poder controlar el valor de T_g , representa una ventaja importante, que permite cubrir los requerimientos de las aplicaciones prácticas de las PI-TPM.

3.3 Comparación de las PI-TPM obtenidas por imitación química de ácido polibásico y policondensación de un paso a alta temperatura

Tanto en el aspecto práctico como en el académico, resulta muy útil conocer los factores que controlan las propiedades de las poliimidadas, para así poder diseñar una síntesis adecuada que permita producir poliimidadas con las características requeridas. Se sabe que los parámetros más importantes responsables de las propiedades mecánicas son:

- Peso molecular
- Estructura supramolecular
- Posibles entrecruzamientos

Tanto la imitación química de APA como la ruta de un paso muestran resultados similares en propiedades térmicas, sin embargo se aprecian pequeñas diferencias en propiedades mecánicas, especialmente en los valores de esfuerzo de tensión a la ruptura, como se observa en las tablas 3.2 y 3.1 de la sección 3.2.

Un fenómeno inesperado se presentó en las películas de poliimida provenientes de la imidación química de APA. Estas películas en un principio fueron flexibles y resistentes. Sin embargo, conforme transcurrió el tiempo se observó que perdían sus propiedades útiles y se volvían frágiles, incluso llegaron a compararse con las películas obtenidas por imidación térmica de APA. También se observó que cambió de color, pasando de amarillo a rojo oscuro.

Las películas de las poliimidas sintetizadas en un paso fueron superiores en este aspecto, conservaron sus propiedades mecánicas estables, aún al estar expuestas por períodos prolongados de tiempo al aire y la humedad. Esta tendencia fue verificada por el seguimiento del comportamiento del peso molecular en función del tiempo. Para ello se hicieron determinaciones de viscosidad inherente desde que estuvo recién sintetizada la poliimida hasta 220 días después de ello.

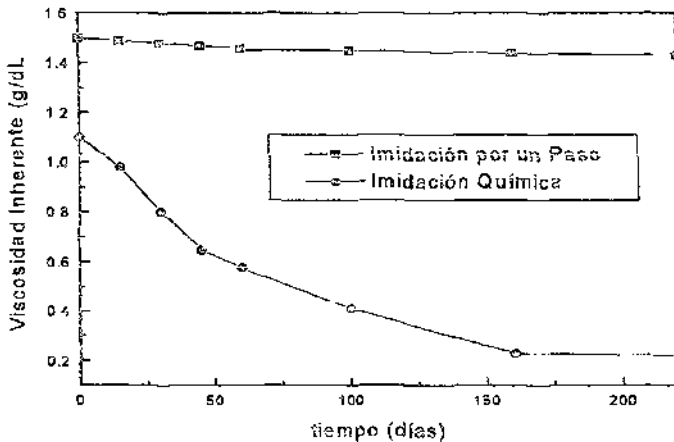
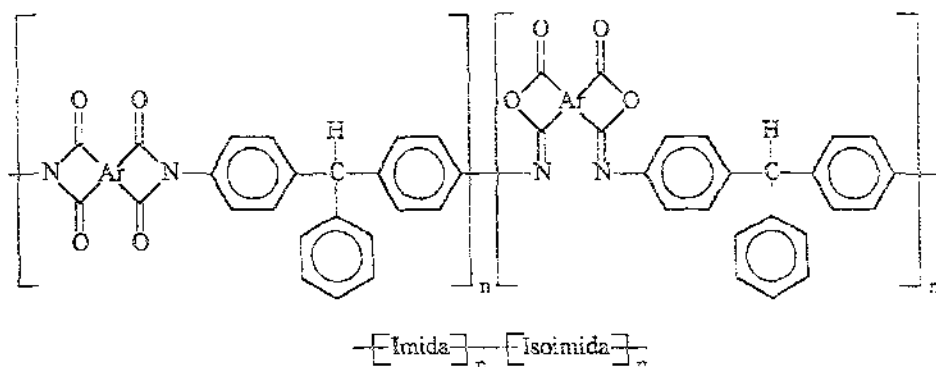


Figura 3.2 Variación del peso molecular de la PMDA-TPM en función del tiempo

De la gráfica se observa que las poliimidas sintetizadas por imidación química de APA pierden peso molecular conforme transcurre el tiempo. Para las obtenidas por la policondensación en un paso esto no sucedió, el peso molecular se mantuvo casi constante y la variación que se presentó fue mínima.

La razón más probable de la pérdida del peso molecular de las PI-TPM provenientes de la imidación química de APA, es la presencia de defectos tipo isoimida en la cadena de la poliimida (ver esquema IX). Estos defectos son inevitables en el proceso de imidación, debido a que existen en equilibrio con la imida.³⁻⁵ Las isoimidas son entidades muy reactivas y susceptibles de ataques nucleofílicos por parte de las aminas terminales, por lo tanto es muy factible que provoquen la ruptura de las cadenas y por consiguiente se reduzca el peso molecular de la poliimida.

De la literatura se sabe que la síntesis en un paso, no da lugar a la formación de éstos defectos estructurales en la cadena de la poliimida, por las condiciones bajo las que se realiza la reacción.³⁻⁵ Las poliimidas sintetizadas en un paso prácticamente están formadas por unidades imida.



Estructura de las PI-TPM sintetizadas por imidación química de ácido poliámico

Esquema IX

En el estudio espectroscópico realizado por IR y RMN no se detectó ninguna diferencia notable entre los espectros de las poliimidas sintetizadas por ambas rutas,³⁰ probablemente por la sensibilidad de las técnicas empleadas. Se optó por utilizar la espectroscopía en el ultravioleta para detectar la concentración presente de isoimida en las PI-TPM obtenidas por imidación química de AFA.

El espectro UV de las poliimidas sintetizadas por imidación química de APA y un paso son cualitativamente casi iguales. Solo se aprecia una pequeña, pero importante diferencia. La poliimida obtenida por imidación química presenta un máximo de absorbancia situado en ~375 nm, que no se percibe en la poliimida proveniente de la ruta de un paso.

Para asignar el origen de esta absorción se preparó la correspondiente isoimida de la PMDA-TPM. Para ello, la película de ácido poliámico fue tratada en anhídrido

trifluoroacético durante 24 horas, después de las cuales se tenía una película de isoimida con su característico color rojo intenso.

Por la posición del máximo a 378 nm que presenta la isoimida, se ratifica que la absorción que exhibe la poliimida sintetizada por imidación química de APA, es consecuencia de la presencia de isoimida en concentraciones menores al 10%.

Las poliimididas que llevan este defecto, susceptible de ataques nucleofílicos, podrán sufrir fácilmente la ruptura de sus cadenas y por lo tanto reducir su peso molecular. Este proceso se verá acelerado, sobre todo cuando la poliimida esté expuesta a la humedad del medio ambiente que causa la hidrólisis de la isoimida.

De la literatura se sabe que la isoimida reduce el orden de las cadenas,^{2,3} por lo que se recurrió a hacer análisis termomecánicos y de estructura supramolecular para observar la influencia que este efecto causa en las PI-TPM sintetizadas por ambas rutas.

Se compararon dos parejas de PMDA-TPM y ODPA-TPM mediante análisis de TMA. Se utilizaron muestras por quintuplicado para obtener una Tg promedio y confiable. Se observó que para la poliimida sintetizada por imidación química de APA, la transición ocurre en 380 °C, casi diez grados más que para su prototipo obtenido por la policondensación en un paso. Esta última tiene una transición brusca y presenta transición en 372 °C.

En el caso de las poliimididas ODPA-TPM, a la sintetizada por imidación química de APA le corresponde una Tg de 284 °C, dieciocho grados menos que la obtenida por un paso, cuya

temperatura de transición vítrea ocurre a 302 °C. Ambas poliimidas exhiben una transición brusca.

El comportamiento diferente que presentaron las dos parejas de PMDA-TPM y ODPA-TPM, puede ser consecuencia de la presencia de isoimida en las PI-TPM obtenidas por imidación química de APA, detectada por la espectroscopía en ultravioleta.

Arriba de los 350 °C, las isoimidas existentes pueden interaccionar con las aminas terminales que resultan de la ruptura de cadenas y por lo tanto formar entrecruzamientos y ramificaciones.

En lo que respecta a la pareja ODPA-TPM el fenómeno de desorden que causa la isoimida se debe a que el proceso de entrecruzamiento no se activa debido a que su Tg está por debajo de la temperatura crítica.

El efecto de desorden que causa la isoimida en la estructura supramolecular fue estudiado mediante rayos X. Los difractogramas mostraron que la PMDA-TPM obtenida por imidación química de APA, es más ordenada que la sintetizada en un paso.

La concentración de isoimida puede ser minimizada por tratamiento térmico en temperaturas de 300-400 °C. Después del cual en las poliimidas solo quedan isoimidas en concentraciones menores al 3% y por lo tanto es factible que las poliimidas puedan elevar su nivel del orden.

3.4 Comparación de las PI-TPM y películas comerciales de alto rendimiento

De la familia formada por las poliimidas basadas en DA-TPM, existe un particular interés en la PMDA-TPM, debido a que se encontró que los valores de sus propiedades térmicas y mecánicas son comparables con los pertenecientes a las películas comerciales de poliimida de alto rendimiento.

Tabl. 3.5 Tabla comparativa de propiedades de la PMDA-TPM y de las películas comerciales de alto rendimiento.^a

Nombre	Kapton HN Du Pont	Novax Mitsubishi	Upilex Ube Industrias		PMDA- TPM
Estructura	PMDA- ODA	PMDA- ODA/3,3' dimetil benzidina	Tipo R BPDA- ODA	Tipo S BPDA- PPD	PMDA- TPM
Propiedades Mecánicas (23 °C)					
Módulo de tensión (Gpa)	2.5	<u>6.9</u>	2.6	6.2	2.0
Tensión a elongación 5% (Mpa)	90	<u>207</u>	83	180	85
Resistencia a la tensión (Mpa)	231	<u>324</u>	172	276	164
Elongación a la ruptura (%)	72	40	<u>130</u>	30	38
Propiedades Térmicas					
Transición vítrea, T _g (°C)	360-410 ^b	350	285	<u>>500</u>	375
Pérdida de peso en aire, 5% (°C)	510	545	450	<u>550</u>	502
Pérdida de peso en N ₂ , 5% (°C)	543	575	490	<u>585</u>	530
Solubilidad en disolvente orgánicos	No	No	<u>Si</u>	No	Si

a - espesor de las películas 25 mm

En el mercado existen cuatro poliimidas cuyos nombres comerciales son Kapton®, Novax®, Upilex® y Appical®. En la tabla 3.5 se muestran los valores correspondientes a las propiedades térmicas y mecánicas de la PMDA-TPM y éstas películas comerciales.

De la tabla se observa que las propiedades mecánicas y térmicas de la PM-TPM son inferiores a las que presenta el Kapton®, Novax® y Upilex® S. Sin embargo éstas poliimidas comerciales son producidas por la ruta de síntesis en dos pasos, implicando elaborados procesos. Se sabe que la película Upilex® R se fabrica por la ruta de un paso. Por lo cual es muy importante compararla con la PMDA-TPM que se sintetizó en este trabajo.

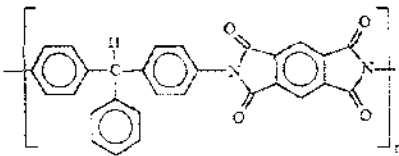
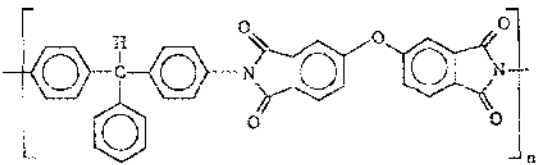
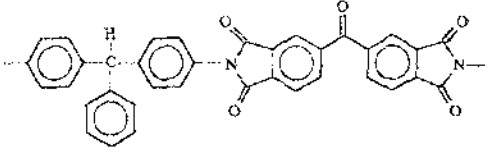
En propiedades térmicas hay preponderancia por parte de la PMDA-TPM, su Tg supera por casi 100 °C a la que exhibe Upilex® R. Las propiedades mecánicas de ambas poliimidas son del mismo orden.

Finalmente es importante señalar que si bien no se tienen los suficientes recursos para comparar económicamente a esta pareja, se puede esperar un resultado positivo debido a que el PMDA tiene un menor costo que el BPDA. Esto aunado a la disponibilidad del DA-TPM, hacen a la poliimida PMDA-TPM promisoría para aplicaciones prácticas.

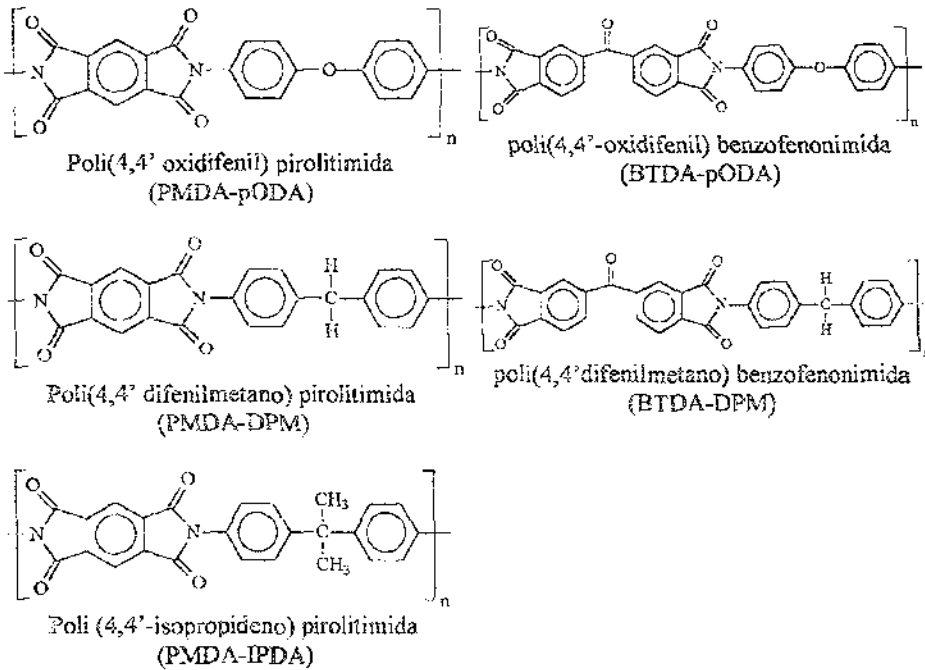
3.5 Propiedades de Transporte

El análisis de las propiedades de transporte se realizaron a películas que se obtuvieron con aceptables propiedades mecánicas y a partir de los dianhídridos más accesibles. Las estructuras de los polímeros que se analizaron se muestran en la tabla 3.6. Se excluyeron las películas obtenidas a partir de dianhídrido 3,3',4,4'-bifenilsulfontetracarboxílico (ver tabla 2.2) por no cumplir con las propiedades básicas para realizar análisis, así como las producidas con dianhídrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico por ser un reactivo difícil de conseguir en el mercado nacional, por lo cual no presentaron interés para este estudio.

Tabla 3.6 Polímeros sintetizados en laboratorio para análisis de propiedades de transporte

Estructura de polímeros sintetizados en laboratorio
 <p>PM-TPM-1 Obtenida por síntesis en un paso PM-TPM-Q Obtenida por imitación química</p>
 <p>ODP-TPM-1 Obtenida por síntesis en un paso</p>
 <p>BZF-TPM-1 Obtenida por síntesis en un paso</p>

El objetivo del estudio de las propiedades de transporte abarca el efecto del grupo lateral fenilo contenido en la estructura del 4,4'-diamino trifenilmetano en la permeabilidad y selectividad de los polímeros sintetizados. Este efecto se analizará comparando las propiedades de transporte de PI-TPM con otros polímeros de similares estructuras y características como:



También se examinará la importancia de "grupos puente" en la estructura de dianhidridos, los cuales proporcionan movilidad a la macromolécula del polímero.

Otro factor a analizar es el impacto de los métodos de síntesis en las propiedades de transporte. Para lograr dicha meta se compararon la permeabilidad y selectividad de dos

películas de poli(4,4'-trifenilmetano) pirolitimida obtenidas a partir de dos rutas sintéticas las cuales fueron imidación química y un paso a alta temperatura.

Por último se realizará una comparación entre membranas comerciales de diversos materiales y membranas poliimídicas.

3.5.1 Propiedades de transporte de poliimidas sintetizadas

Como se discutió en secciones anteriores la difusión de un gas o permeabilidad está controlada por la concentración y tamaño de los nanohuecos intramoleculares, los cuales en su conjunto forman volumen libre en la matriz del polímero. El volumen libre contenido depende no solo de la estructura química del polímero. La permeabilidad varía notablemente con la morfología del polímero y depende de factores físicos interrelacionados tales como densidad, cristalinidad y orientación del material. Aún cuando la estructura química de un polímero puede ser considerada como el factor predominante que controla la magnitud del coeficiente de permeabilidad es importante tomar en cuenta agentes adicionales que causan algún impacto en la permeabilidad.

La densidad puede ser considerada como una medida del volumen libre del polímero. En general a mayor densidad resulta menor permeabilidad. La cristalinidad de un polímero semicristalino reduce significativamente la permeabilidad comparado con su correspondiente polímero amorfo. La morfología y la densidad de un polímero están estrechamente relacionadas. La alta cristalinidad de un polímero da como resultado un polímero denso y viceversa.

Se ha encontrado que el peso molecular del polímero tiene un pequeño efecto en su permeabilidad, excepto en polímeros con muy bajos pesos moleculares. La orientación de las moléculas poliméricas normalmente aumenta la densidad y cristalinidad reduciendo la permeabilidad.

Un criterio cuantitativo de la cristalinidad o morfología se puede medir con rayos X pero esta técnica requiere de equipo sofisticado y las interpretaciones en ocasiones son difíciles, en comparación, un método más fácil y disponible es la medición de la densidad macroscópica del polímero. En el presente estudio la densidad de las películas sintetizadas fue determinada en una columna de gradiente mantenida a 23 °C empleando una solución acuosa de nitrato de calcio. Se usaron dos muestras de cada material para determinar la densidad y los resultados se presentan en la tabla 3.7.

El espesor de película no es en principio algo que influya en el coeficiente de permeabilidad. Sin embargo, en la práctica experimental distintos valores de permeabilidad pueden ser obtenidos para películas de diferentes espesores. Este efecto se puede deber a la modificación de la cristalinidad y orientación en el polímero. Por ejemplo un aspecto importante y determinante en el arreglo final de las moléculas de las poliimidas puede ser la presencia de solvente remanente en películas gruesas. Este solvente retenido en el interior del polímero puede funcionar como un plastificante y favorecer que las moléculas puedan llegar a tener un mayor grado de compactación, disminuyendo así su permeabilidad.

Los datos obtenidos de densidad y espesores están contenidos en la tabla 3.7

Tabla 3.7 Parámetros para estudiar el transporte de gases

Poliimida	Densidad (g/cm ³)	Área de película (cm ²)	Espesor de película (µm)
PMDA-TPM-1	1.299 ± 0.0050	1.30	26.9 ± 0.6
PMDA-TPM-Q	1.303 ± 0.0005	2.0	56.2 ± 3.2
ODPA-TPM-i	1.301 ± 0.0007	8.51	53.4 ± 4.8
BTDA-TPM-1	1.307 ± 0.0004	1.51	78.4 ± 7.2

En la tabla 3.7 se observa que la película de Poli (4,4' trifenilmetano) benzofenonimida (BTDA-TPM) tiene la mayor densidad seguida por la poli(trifenilmetano) oxidifalimidada (ODPA-TPM) y poli(trifenilmetano) piromelitimida (PMDA-TPM) producidas todas por la síntesis de un paso. Esto puede deberse a la relación en espesor y a la movilidad intrínseca de las moléculas con la presencia de "grupos puente" en el dianhídrido.

La película basada en dianhídrido piromelítico producida por imidación química tiene mayor densidad que la producida por un paso. Esta diferencia puede explicarse por la diferencia de espesores y al método de síntesis. Por imidación química se obtienen polímeros con menor peso molecular (como se mencionó en la sección 3.3), lo cual hace más fácil la movilidad de las cadenas moleculares. Y por lo tanto pueden llegar a tener un mejor empaquetamiento que las poliimidas producidas por la síntesis de un paso.

La permeabilidad de las membranas sintetizadas nos da la pauta para poder seguir con el estudio de las propiedades de transporte, las permeabilidades para diversos gases se muestran en la tabla 3.8.

Las dimensiones de la permeabilidad, P, son las siguientes:

$$P = \frac{(\text{cantidad de permeante}) \times (\text{espesor de película})}{(\text{área}) \times (\text{tiempo}) \times (\text{diferencia de presión a través de la película})} = \frac{\text{cm}^3 \times \text{cm}}{\text{cm}^2 \times \text{s} \times \text{cmHg}}$$

En la literatura se reportan permeabilidades con diferentes unidades. Actualmente el empleo de la unidad llamada Barrer es utilizada para simplificar el manejo de dimensiones y la equivalencia es la siguiente:

$$1 \text{ BARRER} = 10^{-10} \text{ cm}^3 (\text{stp}) \text{ cm} / \text{s cm}^2 \text{ cmHg}; (\text{stp}) \text{ temperatura y presión estándar}$$

Tabla 3.8 Permeabilidad para diferentes gases en Barrer ($10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ cm} / \text{s cm}^2 \text{ cmHg}$).

Poliimida	Gases /diámetro cinético (Å)					
	CH ₄ 3.80	CO ₂ 3.76	H ₂ 3.89	He 2.66	N ₂ 3.64	O ₂ 3.46
PMDA-TPM-1	0.29±0.02	8.1±0.5	13.6±0.9	15.8±1.0	0.24±0.02	1.46±0.1
PMDA-TPM-Q	0.17±0.02	4.5±0.4	8.9±0.7	7.3±0.6	0.18±0.02	0.60±0.05
ODPA-TPM-1	0.05±0.05	2.6±0.4	9.2±1.3	8.6±1.2	0.10±0.02	0.63±0.09
BTDA-TPM-1	0.10±0.02	3.3±0.4	12.2±1.3	12.7±1.3	0.13±0.02	0.42±0.05

Condiciones de 10 atmósferas a 35 °C

Los datos reportados en la tabla 3.8 confirman que los polimeros obtenidos son permeables a diversos gases, sin embargo, esta cualidad no es suficiente para declarar que estos

polímeros puedan aplicarse como membranas. Ya que la permeabilidad solo es importante en combinación con una adecuada selectividad.

La selectividad se puede calcular con la ecuación 4, siempre y cuando la presión del permeado (componente que traspasa la membrana) sea insignificante comparada con la presión del componente retenido.

$$\alpha_{ij}^{\circ} = \frac{P_i}{P_j} \quad (3)$$

Donde P_i y P_j es la permeabilidad del gas puro de las especies i y j . Esta ecuación aplica en el caso especial de que la presión absoluta del permeado es cercana a cero y el resultado es referido como factor de separación o selectividad ideal y es denotada por un asterisco (*).

En la ausencia de efectos plastificantes y altos niveles de sorción del penetrante, la selectividad ideal puede ser estrechamente aproximada a la separación de mezclas de gases.

Por esta razón la ecuación 4 se empleo para obtener la selectividad para varios pares de gases, ver tabla 3.9.

Tabla 3.9 Selectividad ideal para varios pares de gases.

Políimida	H ₂ /CH ₄	He/CH ₄	H ₂ /N ₂	He/N ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
PMDA-TPM-1	47	54	55	66	6.1	28
PMDA-TPM-Q	52	43	59	41	3.3	26
ODPA-TPM-1	184	172	92	86	6.3	52
BTDA-TPM-1	122	127	94	98	3.2	33

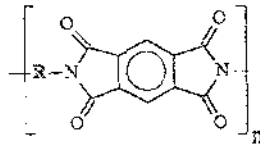
La selectividad que ofrecen los polímeros sintetizados como se observa en la tabla 3.9 es en general menor para los polímeros más permeables, esto es por lo regular una regla. Como se mencionó, el objetivo que se persigue en el campo de las membranas es un buen balance entre la productividad o permeabilidad y una adecuada efectividad o selectividad. Estas características son necesarias para lograr membranas comerciales.

El equilibrio entre permeabilidad y selectividad es algo que se trata de lograr realizando modificaciones específicas en la estructura química de las poliimidas. En las siguientes secciones se realiza una comparación entre las propiedades de transporte de poliimidas convencionales y las poliimidas basadas en 4,4'-diaminotrifenilmetano.

3.5.2 Influencia de diaminas en propiedades de transporte de poliimidas

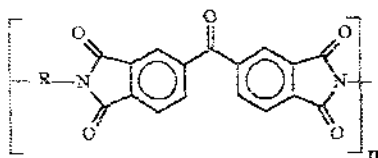
Un parámetro importante es en el estudio de las propiedades de transporte de las poliimidas basadas en 4,4'-diamino trifenilmetano es el efecto que tiene la estructura de la diamina. La posibilidad de utilizar las PI-TPM como membranas para separación de gases se debe a la presencia del grupo fenilo como grupo lateral. La existencia de un grupo lateral tan voluminoso como es el grupo fenilo promete alta permeabilidad, sin embargo esto no es notable hasta que se pueda comparar con otras poliimidas con similar estructura química

Tabla 3.19 Influencia de la funcionalidad de la diamina en las propiedades de transporte de piromelitimidas²



N	R	Permeabilidad (barrer)			Selectividad ideal		
		He	O ₂	CO ₂	He/CH ₄	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
1	 p-ODA	8	0.61	2.71	135	6.1	46
2	 p-MDA	9.4	0.98	4.03	94	4.9	43
3	 IPDA	37.1	7.1	26.8	41	4.7	30
4	 TMP	15.8	1.46	8.1	54	6.1	28

Tabla 3.11 Influencia de la funcionalidad de la diamina en las propiedades de transporte de benzofenonimidas²



N	R	Permeabilidad (barrer)			Selectividad ideal		
		He	O ₂	CO ₂	He/CH ₄	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
1	 p-ODA	--	0.122	0.47	--	8.1	57
2	 p-MDA	--	0.185	0.43	--	--	--
3	 TMP	12.7	0.42	3.3	130	3.2	34

En la tabla 3.10 y 3.11 se observa que la poli(4,4'-trifenilmetano) pirolitimida, PMDA-TPM, es más permeable que la poli(4,4'-oxidifenil) pirolitimida, PMDA-pODA y poli(4,4'-difenilmetano) pirolitimida, PMDA-pMDA, de igual forma que la poli(4,4'-trifenilmetano) benzofenonimida, BTDA-TPM, es más permeable que la poli(4,4'-oxidifenil) benzofenonimida, BTDA-pODA, y poli(4,4'-difenilmetano) benzofenonimida, BTDA-pMDA, lo anterior se le puede atribuir al grupo lateral fenilo que tiene en su estructura la 4,4'-diamino trifenilmetano. Sin embargo, no sucede lo mismo con la poli(4,4'-difenilisopropileno) pirolitimida, PMDA-IPDA, la cual presenta una permeabilidad muy superior y se puede explicar por el ángulo que crean los dos metilos entre los anillos

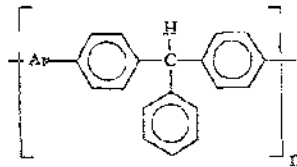
aromáticos. Los metilos provocan un ángulo en la cadena principal y al no ser tan voluminosos como el fenilo ocupan menor espacio intramolecular dejando mayor volumen libre.

En cuanto a la selectividad el resultado es pobre, porque aún cuando la permeabilidad aumentó la selectividad como era de suponerse disminuyó. Solo en el caso de la separación de O_2/N_2 la selectividad obtenida por la poliimida PMDA-TPM es similar a la película de PMDA-pODA (Kapto®), en este caso se puede concluir que la poliimida que se produjo en este trabajo supera en productividad a la película comercial para la separación de O_2/N_2

3.5.3 Influencia del dianhidrido en las propiedades de transporte de poliimidas

La presencia de articulaciones flexibles en el esqueleto del polímero que permiten giros libres de fragmentos que agregan movilidad a la macromolécula afecta la permeabilidad de los polímeros, en el caso de las poliimidas a estas articulaciones se les nombran "grupos puentes". El efecto de los "grupos puente" incorporados en el dianhidrido puede observarse en la tabla 3.12.

Tabla 3.12 Influencia de la funcionalidad de la diamina en las propiedades de transporte de poliimidas



N	Ar	Permeabilidad (barrer)			Selectividad ideal		
		H ₂	O ₂	CO ₂	He/CH ₄	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
1	 ODPA	8.3	0.6	2.5	172	6.3	52
2	 BTDA	12.7	0.42	3.3	127	3.2	33
3	 PMDA	15.8	1.46	8.1	47	6.1	28

Como se observa la permeabilidad aumenta en dirección de la poliimida que se considera menos flexible (PMDA>BTDA>ODPA) Este comportamiento se puede explicar de la siguiente manera: las cadenas rígidas que no tiene movilidad alguna para buscar una aproximación entre ellas con un impedimento de acercamiento tan voluminoso como el grupo fenilo creará mayor volumen libre entre las moléculas. Sin embargo, cuando las cadenas son más flexibles, estas buscan el máximo empaquetamiento y se pueden acomodar de

tal manera que el volumen libre entre ellas se reduce originando menor permeabilidad en el polímero

La selectividad disminuye cuando la permeabilidad de las películas aumenta. En la selectividad de O_2/N_2 se observa que la poli(4,4'-trifenilmetano) pirolitimida, PMDA-TPM, superó a las demás ya que aún cuando la selectividad es un poco menor que para la poli(4,4'-trifenilmetano) oxidifenilnimida su permeabilidad es mayor. Por lo que la PMDA-TPM es más productiva con igual efectividad.

3.5.4 Influencia de la ruta de síntesis en las propiedades de transporte de las polímidas basadas en DA-TPM

La síntesis de las polímidas basadas en DA-TPM se realizó por tres rutas sintéticas discutidas en la sección 1.2. La imidación térmica quedó fuera de cualquier estudio al no poder fabricar por este método películas con buenas propiedades mecánicas. Sin embargo, películas con buenas cualidades mecánicas se produjeron por imidación química y síntesis de un paso a alta temperatura. Para estudiar el impacto que tiene la ruta sintética en las propiedades de transporte se analizaron dos muestras de poli(4,4'-trifenilmetano) pirolitimida producidas una por imidación química y otra por la ruta sintética de un paso a alta temperatura.

Tabla 3.13 Influencia de la ruta sintética en las propiedades de transporte de PMDA-TPM

Ruta Sintética	Permeabilidad (barrer)			Selectividad ideal		
	He	O ₂	CO ₂	He/CH ₄	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
Química	7.3	0.60	4.5	53	3.4	27
Un paso	11.9	1.06	4.6	90	6.6	30

La poliimida sintetizada por imidación química tiene menor permeabilidad que la producida por un paso a alta temperatura. El resultado se puede deber a que los polímeros producidos por imidación química poseen menor peso molecular debido a la presencia de defectos tipo isoimida en la cadena de la poliimida (ver esquema IX). Las isoimididas son entidades muy reactivas y susceptibles de ataques nucleofílicos por parte de las aminas terminales, por lo tanto es muy factible que provoquen la ruptura de las cadenas y por consiguiente se reduzca el peso molecular de la poliimida. Cadenas con menor longitud tienen mayor posibilidad de movimiento en la matriz del polímero, y afecta directamente la cristalinidad del material, obteniendo polímeros un poco más cristalinos y por lo tanto menos permeables que en la ruta sintética de un paso.

3.5.5 Comparación de membranas comerciales con poliimididas

Las características únicas que exhiben las membranas poliméricas para la aplicación en separación de gases se originan principalmente de su alta resistencia a casi todos los químicos, extraordinaria durabilidad térmica y alta selectividad.

Por su alta resistencia a varios solventes y vapores orgánicos las membranas poliimídicas pueden ser aplicadas sin ningún problema en separaciones de mezclas de gases en donde los polímeros convencionales no pueden ser utilizados. En algunas ocasiones se eliminan costosos procesos de pretratamiento en la alimentación de mezclas de gases particularmente limpiadores, absorbentes, adsorbentes y enfriadores entre otros, si se utilizan membranas poliimídicas. Lo que se debe a que las membranas poliimídicas tienen excelente resistencia a diversos solventes usados en la industria, como por ejemplo metanol, éter, benceno, tolueno, xileno y gasolina.

La durabilidad térmica de las poliimidas es extraordinaria, soportan temperaturas tan elevadas como 300 °C por largos periodos de tiempo. No obstante, los módulos de membranas que se usan comercialmente tienen un límite de temperatura de operación de alrededor de los 150°C. El valor de tener alta durabilidad térmica se ve reflejado en las escasas limitaciones para la aplicación práctica de las membranas, la poca susceptibilidad a impurezas contenidas en las mezclas a separar y la reducción del área requerida de membrana gracias a que la permeabilidad incrementa con el aumento de temperatura.

Las poliimidas teniendo una parte aromática son particularmente buenos materiales ya que tienen una selectividad extremadamente alta sobre muchos tipos de polímeros investigados. No obstante, poseen muy poca permeabilidad. Este defecto es compensado por la fabricación de membranas con una capa activa (capa densa) lo suficientemente delgada del orden de una a diez micras puesta sobre un soporte microporoso de poliimida (membrana asimétrica). La capa activa sirve para separar la mezcla de gases y puede ser diseñada tan

delgada como para obtener velocidades de permeación prácticas. El soporte solo refuerza a la capa densa y difícilmente afecta la permeación del gas.

Por todas estas propiedades que se han mencionado, las membranas poliimídicas tienen un extenso campo de aplicaciones prácticas. Por ejemplo, las aplicaciones de purificación y separación de hidrógeno proporcionan un amplio mercado. Este tipo de membranas de separación son usadas para recuperar hidrógeno en la refinación del petróleo e industria petroquímica, donde se necesitan polímeros no porosos que tengan durabilidad térmica, resistencia mecánica, baja solubilidad, alto factor de separación y adecuada permeabilidad.

En la tabla 3-14 se muestra el desempeño de membranas existentes en el mercado fabricadas por Monsanto, Air Products, Ube y Du Pont. En la misma tabla también se incluye la poli(4,4'-trifenilmetano) benzofenonimida, BTDA-TPM, fabricada en laboratorio por la ruta sintética de un paso a alta temperatura. Aún cuando no se conoce el desempeño de esta poliimida a nivel de planta piloto o industrial se puede hacer referencia de algunas de las propiedades encontradas en su caracterización.

Tabla 3.14 Comparación de membranas comerciales^a

Nombre comercial de separador /Compañía	Seperex Air Products	Prism Monsanto	Medal Du Pont	UBE gas separator Ube Industries	BTDA-TPM
Material de membrana	Acetato de celulosa	Hules Sintéticos Tipo polisulfona	Poliaramida	Poltimida	Poltimida
Tipos de membranas	Asimétrica	Compuesta	Asimétrica	Asimétrica	--
Tipo de modulo	Espiral-envolvente	Fibra hueca	Fibra hueca	Fibra hueca	--
Temperatura tolerable	60 °C	100 °C		150 °C	>150 °C
Presión tolerable	15 Mpa	15 Mpa		15 MPa	
Presión diferencial	8 Mpa	11.6 Mpa		14 MPa	
Factor de separación (H ₂ /CH ₄)	45-55	30-60	200	200-250	184
Valores de impurezas tolerables					
Aromaticos	Saturado	10% de saturación	Saturado	700 ppm Benceno 150 ppm Tolueno	
H ₂ S	0.35 Mpa	0.35 Mpa	10%	5 %	
NH ₃	35 kPa	35 kPa	Saturado	100 ppm	
CO ₂	---	---	---	---	
Vapor de agua	Saturado	Saturado	Saturado	Saturado	

^(*) Watanabe, H., JETI, 38 (3), 69 (1990)

En esta tabla se puede observar la superioridad tanto térmica, mecánica y de selectividad del separador comercializado por Ube Industries fabricado a partir de membranas poliimídicas.

Con respecto a la BZP-TPM fabricada en laboratorio, los resultados son satisfactorios, ya que la temperatura que soporta es mayor a la reportada por Ube Industries. En la presión tolerable se utilizó 1 MPa para las pruebas de permeabilidad en la capa activa sin ningún tipo de soporte, así que es de esperarse que se pueda estar por el mismo rango de presiones tolerables y diferencial de las demás membranas con una membrana asimétrica fabricada de este material.

El factor de separación para la mezcla de gases de H_2/CH_4 es aceptable y podría mejorarse con el perfeccionamiento de las condiciones para producir membranas más selectivas. Aún cuando no se hicieron las pruebas necesarias para saber su resistencia química a diversas impurezas, se pueden esperar buenos resultados gracias a su naturaleza química.

Finalmente es importante señalar que si bien no se tienen los suficientes recursos para comparar económicamente las membranas poliimídicas producidas en laboratorio con las membranas comerciales, se pueden esperar resultados positivos debido a la disponibilidad de las materias primas y al método de síntesis empleado (síntesis de un paso a alta temperatura), el cual ofrece gran accesibilidad técnica comparada con las técnicas comúnmente empleadas para sintetizar poliimidas.

CONCLUSIONES

CAPITULO CUATRO

4. Conclusiones

De los resultados obtenidos en el desarrollo del presente trabajo se concluye que:

- La insolubilidad de las PI-TPM que fue reportada por Koton,²⁹ no es una propiedad inherente de éstas, es el resultado del empleo de un método inapropiado de síntesis. Las condiciones drásticas de temperaturas en las que se realiza la imidación térmica propicia entrecruzamientos de las cadenas poliméricas que provocan poliimidas insolubles.
- La policondensación en un paso a alta temperatura es preferible para la síntesis de PI-TPM por las ventajas que tiene sobre la imidación química de ácido poliámico las cuales son
 - (a) Accesabilidad técnica
 - (b) Producción de PI-TPM con altos pesos moleculares, más elevados que los obtenidos por la imidación química de APA y por lo tanto propiedades mecánicas superiores.
 - (c) No permite la formación de defectos tipo isoimidas, razón por la cual las PI-TPM obtenidas por esta ruta, son estables cuando se exponen a periodos prolongados en el aire y humedad. En contraste con las PI-TPM sintetizadas por la imidación química de ácido poliámico quienes pierden sus propiedades útiles con el tiempo

- Se encontró que la presencia del grupo lateral fenilo en la estructura de las PI-TPM aumenta la permeabilidad con un buen balance de propiedades mecánicas y químicas, por lo que su aplicación como membranas de separación de gases es viable.
- La introducción de "grupos puente que confieren movilidad en la parte del dianhidrido que constituye a las poliimidas afecta la permeabilidad. La permeabilidad superior que presenta la PMDA-TPM se debe a la dificultad que tiene para "empacarse", al tener una estructura rígida y esto estimula la presencia de mayor volumen libre intramolecular.
- Desde el punto de vista de las propiedades de transporte para crear membranas de separación de gases la síntesis de un paso es preferible, por la producción de polímeros con más altos pesos moleculares que la síntesis de imitación química. Esto se debe a la dificultad que tienen las cadenas mas largas (con pesos moleculares mayores) para moverse a nivel intramolecular y que provoca una organización menos compacta o menos cristalina la cual favorece el fenómeno de transporte.
- En general las PI-TPM son comparables con las poliimidas utilizadas actualmente como membranas para separación de gases y superiores a las polisulfonas por sus características térmicas y selectivas. Contando con la gran ventaja de tener materias primas accesibles en el mercado nacional, lo que las hace más económicas

APÉNDICE

ABREVIATURAS

APA	Acido Poliámico
BTDA	Dianhídrido 3,3',4,4'-benzofenontetracarboxílico
BPDA	Dianhídrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico
BSDA	Dianhídrido 3,3',4,4'-bifenilsulfontetracarboxílico
DA-TPM	4,4'-diaminotriifenilmetano
DMF	N,N-dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
IR	Espectroscopía de infrarrojo
NB	Nitrobenceno
NMP	1-Metil-2-pirrolidona
ODPA	Anhídrido 4,4 oxidifáltico
PI	Poliimida aromática lineal
PI-TPM	Poliimididas aromáticas basadas en 4,4'-diaminotriifenilmetano
PMDA	Dianhídrido 3,3',4,4-bencentetracarboxílico (piromelítico)
RMN	Resonancia magnética nuclear
T _g	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
TMA	Análisis termomecánico
TMEDA	N,N,N',N'-Tetrametiletilendiamina
TMS	Trimetilsilano
τ _{5%}	Pérdida del 5% de peso en aire por TGA
σ _B	Esfuerzo de tensión a la ruptura
ε _B	Elongación a la ruptura

1. Ogawa Akira. Separation of Particles from Air and Gases. Volume I-II (N. Y., 1994)
2. H. Ohya, et al. Polyimide Membranes. Applications, Fabrications and Properties Gordon and Breach Publishers. (Tokyo, 1996)
3. M.I. Bessonov, M.M. Koton, V.V. Kudryavtsey, L. A. Iaius; *Polyimides. Thermally Stable Polymers*, Consultants Bureau (N.Y., 1987)
4. C. E. Sroog; *Prog. Polym. Sci.*, 1991,16,561
5. D. Likhatchev and R. Vera-Graziano, In *Polymeric Materials Encyclopedia*, J. C. Salamone Ed , 1st de., CRC Press: Boca Raton, FL., 8,6275, (1996).
6. St. Clair, A. K.; St Clair, T. L. In *Polyimides: Synthesis and Characterization*; Mittal, N., Ed.; PLUNUM: New York, 1984.
7. Research & development review report No. 29. *Evaluation on highly heat-resistant films*. Nippon Chemtec Consulting Inc. Japan, 1985.
8. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; John Wiley & Sons Inc.; (N. Y.) 1989.
9. *Plastics Engineering*, R. J Crawford. 2nd Edition Queen's University, Belfast, UK. Pergamon Press. 1987.
10. N. A. Adrova, M. M. Koton; Moskwina, E. M.. *Dokl. Akad. Nauk USSR*, (Engl Transl.), 1965, 165(5), 1171.
11. P. J Flory, *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Ithaca, New York, 1953.
12. C. E. Sroog, *J. Polym Sci.*, 1965, A-3, 1996, 1373-1390
13. F.W. Hariss, S. I. Hsu, *C. High. Perf. Polym.*, 1989, 1,3

14. Laius, L.A.; Bessonov, M. Y.; Florinskii, F. S. *Vysokomol. Soed. (Polym. Sci. USSR)*, 1971, A13(9), 2006.
15. Dine-Hart, R.A.; Wright, W. W. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1967, 11,609
16. Laius, L.A.; Tsapovetskii, M. Y., In *Polymides: Synthesis and Characterization*, Mittal, M. ; De.; Plenum: New York, 1984; 1, 295.
17. Wallach, M. L., *Polym. Sci.*, 1969, A-2(7), 1995.
18. Likhatchev, D. Yu.; Arzhakov, M. S. et al *Vysokomol. Soed. (Polym. Sci. USSR)*, 1985, B27(10), 723.
19. Koton, M. M.; Kydryavtset, V. V.; Nechaev, P. O. et al. *Polym. Sci. USSR*, 1982, 24(4), 715
20. Saunders, C. K.; Gould, C. L.; Jonnou, E. S. *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, 94(24), 8156.
21. Ernst, M. L.; Shirir, J. L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, 88(21), 5001.
22. Zuzakowska-Orszagh, J., Chreptowez, T., Ozszesko, A. et seq. *Europ. Polym. J.*, 1979, 5(4), 409.
23. Nurmukhametov, R. N.; Likhatchev, D. Yu. et al. *Polym. Sci. USSR*, 1989, 31(2), 434
24. Likhatchev, D. Yu.; Chvalun; S. N. et al *Polym. Sci. USSR*, 1991, 33(9), 1885.
25. Adrov, N. A.; Koton, M. M.; Moskwina, E. M. *Dokl. Akad. Nauk USSR*, (Engl. Transl.), 1965, 165(5), 1171.
26. Vinogradova, S. V.; Slonimskii, G. L., Vygodskii, Ya. S. et al. *Polym. Sci. USSR*, 1969, 11(12), 3098.
27. Vinogradova, S. V.; S. G. L.; Vygodskii, Ya. S. et al. *Polym. Sci. USSR*, 1969, 12(9), 2254.

28. Oishi, Y., Ishida, M., Kakimoto, M et al. *J. Polym. Sci.*, 1992, A30, 1027
29. Bessonov, M. Y.; Kuznetsov, N. P.; Koton, M. M. *Vysokomol. Soed. (Polym. Sci USSR)*, 1978, a20(2), 347, Rudakov, A. P.
30. Likhatchev, L. Alexandrova, M. Tlenkopatchev, R. Vilar and R. Vera Graziano, J. *Appl. Polym. Sci.* , 57 37 (1995).
31. Likhatchev, L. Alexandrova, M. Tlenkopatchev, A. Martínez Richa and R. Vera Graziano, J. *Appl. Polym. Sci.* , 61, 815 (1995).
32. Koton, M. M.; M. S. Romanova, L. A. Lajus, Yu. N. Sazanov, and G. N. Fjodorova, Z. *Prikl. Khim.*, 53(7), 1591 (1980).
33. N. A. Vasilenko, Ye. I.; Akhmet'eva, Ye. B. Sviridov, V. I. Berendyayav, Ye. D. Rogozhina, O. F. Alkayeva, K. K. Koshelev, A. L. Izyumnikov, and B. V. Kotov, *Polym. Sci. URSS*, 33 (7), 1439 (1991).
34. Y. Oishi, H. Takado, M. Yoneyama, M. Tlenkopatchev, R. Vilar and R. Vera Graziano, J. *Appl. Polym. Sci.*, 57, 37 (1995)
35. Kardash, I. Ye.; Likhatchev, D. Yu. et al. *Vysokomov. Soed. Polym. Sci. USSR*, (1985), A27(8), 1747.