



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

TÍTULO DEL TEMA ESCRITO

TESIS

**PREPARACIÓN DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS A PARTIR DE REACCIONES DE
ACOPLAMIENTO ENTRE DIAMINAS Y ALDEHÍDOS.**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA

LUIS FERNANDO ALCOCER MÁRQUEZ



MÉXICO, D.F.

2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE:	Profesor:	Joaquín Palacios Alquisira
VOCAL:	Profesor:	Carlos Guzmán de las Casas
SECRETARIO:	Profesor:	Néstor Noé López Castillo
1er. SUPLENTE:	Profesor:	Eduardo Vivaldo Lima
2° SUPLENTE:	Profesor:	Carlos Álvarez Maciel

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Facultad de Química, Edificio D, Laboratorio 108 Físicoquímica Macromolecular.

Circuito de la Investigación Científica s/n

Ciudad Universitaria, Coyoacán, México, D.F. 04510

ASESOR DEL TEMA:

Joaquín Palacios Alquisira_____

SUSTENTANTE:

Luis Fernando Alcocer Márquez_____

Índice

1. ANTECEDENTES	7
2. INTRODUCCIÓN	10
Química verde.....	16
<i>Termoestables reciclables.</i>	19
Polímeros de melamina-formaldehído.....	22
3. OBJETIVOS	26
3.1. HIPÓTESIS	26
4. METODOLOGÍA.....	26
5. EXPERIMENTACIÓN	27
<i>Materiales</i>	27
5.1. Síntesis de membranas con calentamiento convencional.....	28
5.2. Determinación de densidad	29
5.3. Síntesis de membranas con microondas.....	30
5.4. Experimentación Cinética de Degradación.....	31
<i>1er Procedimiento</i>	31
<i>2do Procedimiento.....</i>	32
6. RESULTADOS	35
<i>Pruebas de solubilidad</i>	45
<i>Resultados FTIR.....</i>	46
<i>Resultados DSC</i>	54
<i>Resultados SEM</i>	60
<i>Resultados cambio en relación molar.....</i>	62
<i>Resultados densidad</i>	68
<i>Resultados de Fracción de Volumen Libre y permeabilidades teóricas.....</i>	69

<i>Resultados de síntesis de membranas con microondas</i>	75
<i>Resultados FTIR Membranas con Microondas</i>	87
<i>Resultados de cinética de degradación 1er procedimiento</i>	95
<i>Resultados de cinética de degradación 2do. procedimiento</i>	96
7. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	99
<i>Preparación de membranas</i>	99
<i>Solubilidad</i>	100
<i>FTIR</i>	101
<i>Análisis Térmico</i>	101
<i>Densidad</i>	103
<i>Variación de relación molar</i>	103
<i>Comparación con melanina-formaldehído</i>	104
<i>Fracción de Volumen Libre y Permeabilidad</i>	105
<i>Microscopía Electrónica de Barrido</i>	106
<i>Síntesis de membranas con calentamiento con microondas</i>	111
8. ANÁLISIS RESULTADOS DE CINÉTICA DE DEGRADACIÓN	112
9. CONCLUSIONES	114
10. BIBLIOGRAFÍA	115

NOMENCLATURA

TB	Base de Tröger
PIM	Polímero de microporosidad intrínseca
EA	Etanoantraceno
SBI	Espiro bisindano
FFV	Fracción de volumen libre
PHT	Polihexahidrotriacina
HDCN	Red covalente dinámica hemiaminal
MF	Microfiltración
UF	Ultrafiltración
RO	Ósmosis inversa
P	Permeabilidad
α	Selectividad
PDMS	Polidimetilsiloxano
PEO	Polióxido de etileno
PPO	Polióxido de propileno
PMP	Polimetil pentano
PTMSP	Polítrmetilsililpropino
POF	Polióxido de fenilo
PEI	Poliéterimida
PES	Poliéter-sulfona
PC	Policarbonato
PI	Poliimida
CA	Poliacetato de celulosa
PS	Polisulfona
MF	Melamina-formaldehído
FTIR	Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
T _g	Temperatura de transición vítrea
T _D	Temperatura de descomposición

NOMENCLATURA

ODA	4,4'-oxidianilina
BAPPP	4,4'-(4,4'-isopropilidendifenil-1,1'-diildioxi)dianilina
BAPPH	4,4'-(hexafluoroisopropiliden)bis(4-fenoxianilina)
4MPD	2,3,5,6-tetrametil-1,4-fenilendiamina
BAPB	4,4'-(1,1'-bifenil-4,4'-diildioxi)dianilina
6F-Diamina	4,4'-(hexafluoroisopropiliden)dianilina
PFA	Paraformaldehído
NMP	N-metil-2-pirrolidona
MW	Calentamiento con microondas
BS	Base seca
BH	Base Húmeda
CC	Calentamiento convencional
THF	Tetrahidrofurano
DMF	Dimetil formamida
DMSO	Dimetil sulfóxido
VS	Muy fuerte
S	Fuerte
M	Medio
W	Débil
ρ	Densidad
V_w	Volumen de van der Waals
PM	Peso molecular
k	Constante de rapidez

1. ANTECEDENTES

El uso de membranas para la separación de gases en la industria ha sido comercializado desde hace más de 30 años. En la industria se usan las membranas generalmente en procesos de producción de nitrógeno (N_2) a partir del aire, recuperación de hidrógeno en procesos de producción de amoníaco o de procesamiento de hidrocarburos, eliminación de dióxido de carbono (CO_2) en el gas natural, entre otros. Comercialmente, las membranas son derivadas de polímeros con cadenas rígidas empaquetadas para crear pequeños espacios intermoleculares que permiten que exista una selectividad al gas. Sin embargo, presentan una permeabilidad baja al gas, lo que hace lento el proceso de separación. Los polímeros orgánicos con microporo son un tipo de polímeros que ofrecen una alta permeabilidad a los gases, pero deben tener una alta rigidez para que tengan una buena selectividad.

Los polímeros termoestables que contienen nitrógeno como las poliamidas, poliimididas y polibenzimidazoles, son usados en distintas industrias debido a su alta resistencia y durabilidad. A pesar de ello, se han tenido pocos éxitos para hacer la síntesis y diseños de nuevos materiales termoestables de alto desempeño debido a su difícil producción. Además de ello, todos los polímeros termoestables conocidos hasta ahora, son difíciles de reciclar, puesto que una vez que se preparan ya no pueden ser moldeados nuevamente y se descomponen al calentarlos a altas temperaturas. En descubrimientos recientes se logró sintetizar un polímero termoestable con dos propiedades muy importantes: una alta resistencia y fácil depolimerización de este material. Esta última propiedad es significativa y novedosa pues implica que una vez que termina su vida útil, puede ser regresado a su forma monomérica, además si se realiza un error en la fabricación de una pieza con este material, puede volverse a hacer con el mismo polímero, ahorrando de esta manera, material y dinero, pues la depolimerización puede realizarse de manera bastante sencilla.

Para llevar a cabo la formación de dichos polímeros termoestables se hace uso de diaminas y aldehídos vía polimerización por condensación. Se pretenden

hacer membranas poliméricas con estos compuestos que sean útiles para la separación de gases, aprovechando las propiedades mecánicas de resistencia y con la novedad de ser fácilmente reciclables en soluciones ácidas de $\text{pH} < 2$ para lograr la depolimerización en un tiempo razonable de 36 horas.

En el artículo de Mariolino Carta *et al.*¹, se estudió la importancia de la rigidez de la cadena polimérica sobre el desempeño en la permeabilidad y la selectividad de la membrana. En este artículo se hizo la sustitución de un componente relativamente flexible (spirobisindane o SBI) por otro menos flexible (puentes anillados bicíclicos como el etanoantraceno o EA), haciendo uso de una amina bicíclica conocida comúnmente como la base de Tröger (TB) para su síntesis. Se compararon los dos polímeros sintetizados, el PIM-EA-TB mostró una mayor microporosidad que el PIM-SBI-TB, con lo que podía predecirse que su permeabilidad aumentó. Después se comprobó la mejora en la permeabilidad del polímero con EA sobre el que contenía SBI. Las selectividades que se obtuvieron fueron remarcablemente altas para este polímero permeable, teniendo una preferencia al transporte de moléculas de gas pequeñas.

En este artículo interesante podemos observar la importancia de la rigidez de la cadena polimérica y la microporosidad intrínseca para así tener buena permeabilidad y selectividad de la membrana. Es necesario que se tenga un alto valor de FFV (Free Fraction Volume)² para lograrlo, así como buenas propiedades mecánicas.

Otro artículo de suma importancia, es el artículo de Jeannette M. García *et al.*³, que fue base importante de los experimentos a realizar. Se tomó como guía para la síntesis de los PHT's (polihexahidrotiazinas) (*ver Figura 1.1*) a partir de las diferentes dianilinas con paraformaldehído. También se siguieron los métodos para la preparación de películas o membranas mencionados en el artículo.

¹ Carta, M. et al. (2013). An Efficient polymer molecular sieve for membrane gas separations. *Revista Science* 339, 303-307. doi 10.1126science.1228032

² Calle M. et al (2010) Design of Gas Separation Membranes Derived of Rigid Aromatic Polyimides. *Polymers from Diamines Containing di-tert-butyl Side Groups Journal of Membrane Revista Science* 365 145–153.

³ García, J. M. (2014). Recyclable, strong thermosets and organogels via paraformaldehyde condensation with diamines. *Revista Science* 344, 732-735.

Los PHT's mencionados en el documento son termofijos con tres características importantes para el desarrollo del trabajo: la estabilidad térmica que posee pues la temperatura a la que se descompone es arriba de los 300 °C; sus propiedades mecánicas, ya que tiene una alta rigidez con un módulo de Young alrededor de los 14 GPa; y su fácil reprocesamiento, pues son polímeros que se pueden depolimerizar en soluciones altamente ácidas de pH<2.

Además, el artículo de Ashu Dandia *et al*⁴, se tomó como guía para procurar la síntesis del polímero haciendo uso de irradiación por medio de microondas como fuente de energía alterna comparada con la síntesis mediante calentamiento convencional.

El artículo menciona la utilización de esta fuente de energía para la síntesis de triaril triazinas fluoradas, a partir de aminos fluoradas y formaldehído. La aplicación de microondas hace que los tiempos de reacción sean menores así como altos rendimientos. Siendo entonces una manera alterna para formar estas estructuras a considerar.

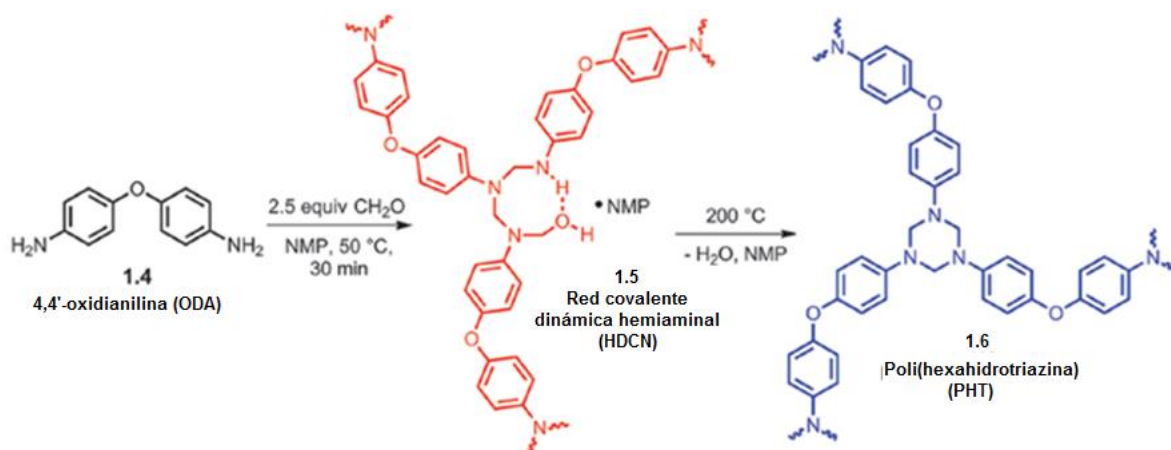


Figura 1.1 Síntesis de PHT

⁴ Dandia, A. (2004) Green Chemical Synthesis of Fluorinated 1,3,5-Triaryl-S-Triazines in Medium Under Microwaves as Potential Antifungal Agents, Journal of Fluorine Chemistry 125 1273–1277.

2. INTRODUCCIÓN

Membranas poliméricas.

En años recientes, el uso de membranas y técnicas de separación por membranas ha crecido, ya sea a nivel laboratorio hasta un nivel de proceso industrial⁵, trayendo con ello un impacto comercial y tecnológico. Las técnicas de separación con membranas tienen un amplio uso que van desde la liberación de fármacos⁶, remover toxinas de la sangre mediante la hemodiálisis en un riñón artificial⁷, hasta procesos industriales como en la industria alimentaria de aclarado, fraccionado y concentrado de productos lácteos⁸, la desalación de agua de mar para la producción de agua potable mediante la ósmosis inversa⁹, sistemas de purificación de agua de industria por micro y ultrafiltración¹⁰, la separación de gases industriales para limpieza y hacer uso de alguno de ellos, entre otros. La aplicación de las membranas puede ser variada y bastante distinta en cuanto al modo de operación, sin embargo, tiene algunas características comunes que la hace atractiva como una herramienta de separación. En muchos casos, los procesos de separación mediante el uso de membranas son más rápidos, más eficientes y más económicos. Generalmente, el uso de membranas se hace a temperatura ambiente, es decir, no necesita que exista calentamiento alguno, esto es importante en la industria alimentaria y farmacéutica ya que puede haber productos sensibles a la temperatura; además de ahorro por gastos de combustible.

La ciencia de las membranas involucra varias disciplinas, entre ellas la química, para el desarrollo de nuevas membranas poliméricas; la físico-química y

⁵ Lonsdale, H.K. (1982), The growth of membrane technology, *J. Membr. Sci.*, 10 81-181.

⁶ Rao S. Rapaka (1995) *Membranes and Barriers: Targeted Drug Delivery*, NIDA Research Monograph 154

⁷ Colton, C. K., Smith, K. A., Merrill, E. R. and Friedman, S. (1971), Diffusion of urea in flowing blood.

⁸ Lipnizki, F. (2010) Cross-Flow Membrane Applications in the Food Industry, in *Membrane Technology: Membranes for Food Applications*

⁹ KWAK, S., JUNG, S. G., YOON, Y. S., IHM, D. W., (1999), Details of Surface Features in Aromatic Polyamide Reverse Osmosis Membranes Characterized by Scanning Electron and Atomic Force Microscopy Department of Fiber and Polymer Science

¹⁰ Liu, C., Caothien, S., Hayes, J., Caothuy, T., Membrane Chemical Cleaning: From Art to Science in Proceedings of the AWWA Water Quality Technology Conference, (2001).

la matemática para describir los fenómenos de transporte que suceden haciendo usos de modelos matemáticos y así poder predecir separaciones características; y la ingeniería química, para el diseño de procesos de separación a escala industrial para su utilización.

Como una definición de la membrana, podemos decir que es una barrera física que separa dos fases y restringe el transporte de varias especies químicas de una manera específica, donde ocurre un transporte de masa causado por la difusión de moléculas individuales, inducido por un campo eléctrico, o por un gradiente de concentración, temperatura o presión. Existen muchos tipos de membranas de características variadas, pueden estar cargadas ya sea positiva o negativamente, o no contener carga alguna; ser sólidas o líquidas, ser homogéneas o heterogéneas, tener una estructura simétrica o asimétrica. Pueden ser de distintos grosores, desde más de 1cm hasta menos de 100nm. El tamaño de poro también es de variados tamaños según su uso: microfiltración de 100 μ m a 1000 Å, ultrafiltración de 1000 Å a 10 Å, ósmosis inversa de 10 Å a 1 Å; o membranas no porosas (*Ver Figura 2.1*). El tamaño de partícula de los gases ronda de 1 Å a 10 Å, por lo tanto se utilizan membranas no porosas para llevar a cabo la separación.

Las membranas que se usan para la separación de gases son de dos tipos: membranas de microporo y membranas no porosas.

Las membranas del primer tipo presentan un tamaño de poro de la membrana menor a la trayectoria libre media de las moléculas de gas, haciendo que el permeado esté enriquecido con el gas de menor peso molecular. Puesto que la relación de pesos moleculares de los gases no es muy alta y que la selectividad es proporcional al cuadrado de esta relación, es necesario tener varias etapas de separación para que la separación de los gases sea eficiente. En las membranas no porosas, los gases son separados por el efecto de las difusividades y solubilidades en la membrana. El tamaño de las moléculas de los gases juega un rol importante, así como la naturaleza química del gas y de las

membranas. En este tipo de membranas es posible llevar a cabo separaciones de gases bastante eficientes.

Tamaño	Peso Molecular	Ejemplo	Proceso de membrana
100 μm		Polen	Microfiltración
10 μm		Almidón	
1 μm		Células sanguíneas Bacteria típica	
1000 Å		Bacteria más pequeña	
100 Å	100,000	ADN, virus	Ultrafiltración
10 Å	10,000	Albúmina	
1 Å	1000	Vitamina B ₁₂	
1 Å		gases, Agua, Na ⁺ , Cl ⁻	Ósmosis inversa Separación de gases

Figura 2.1 Especies típicas retenidas por membranas de MF, UF y RO¹¹

A lo largo de los años, se han sintetizado múltiples polímeros, algunos han sido probados para conocer sus permeabilidades a los gases a través de ellos y poder ver su factibilidad para la separación de mezclas de gases. Algunos de los polímeros empleados son:

- Polímero de tipo elastómeros: En este tipo de polímeros, la permeabilidad aumenta con el aumento del tamaño del permeado, es decir, las moléculas grandes permean preferencialmente. Algunos ejemplos son: Poldimetilsiloxano (PDMS), polióxidos de etileno y propileno (PEO y PPO) y

¹¹ Figura 2.1 obtenida de Handbook of Industrial Membrane Technology, Porter M, 1998, edit. Noyes Publication, Nueva Jersey, EU.

copolímeros de tipo amida, polimetil pentano (PMP), o politrimetilsililpropino (PTMSP).

- Polímeros vítreos: Contienen cadenas rígidas, esto ocasiona que la permeabilidad disminuya con el aumento del tamaño del permeado, por lo tanto, las moléculas pequeñas permean de mejor manera. Algunos ejemplos son: Polióxidos de fenileno (POF), poliéterimidias (PEI), poliéter-sulfonas (PES), policarbonatos (PC), poliimidias (PI), poliacetato de celulosa (CA) y polisulfonas (PS).^{12,1314}

Los polímeros más comunes en la fabricación de membranas son polímeros semicristalinos y polímeros amorfos (*ver Tabla 2.1 y Figura 2.2*).

Existen algunas desventajas en el uso de membranas poliméricas. Los polímeros muestran altas selectividades, pero tienden a tener bajo rendimiento (comparado a los materiales porosos) debido a su bajo volumen libre. Generalmente, los polímeros no resisten altas temperaturas o ambientes químicamente agresivos¹⁵; por ello es útil buscar polímeros con características adecuadas.

Para la separación de gases, los polímeros más deseables son aquellos que nos proporcionan una alta permeabilidad y una selectividad alta, además es preferible que tengan buenas propiedades mecánicas para resistir altas presiones a las que la membrana puede ser sometida. Las características deseables son:

- Tener la capacidad de ser procesados para hacer películas y/o membranas.

¹² R. W. Baker, *Membranes for Vapor/Gas Separation*, http://www.mtrinc.com/publications/MT01%20Fane%20Mem%20for%20VaporGas_Sep%202006%20Book%20Ch.pdf, consultado el 8 de agosto de 2014.

¹³ Seva, M. J.(2013). Poliimidiasaromáticas de alta rigidez intrínseca para procesos de separación de gases. Tesis doctoral.

¹⁴ *Advanced Membrane Technology and Applications* edited by Norman N Li, Anthony G. Fane et al.

¹⁵ Javaid, A., *Membranes for solubility-based gas separation applications*, *Chem. Eng. J.* 112 (2005) 219-226.

Tabla 2.1 Tipos de membranas¹⁶

Tipos de membranas	Características
Semicristalinas	Son membranas que exhiben ambas temperaturas de transición vítrea y de fusión, por lo tanto sufren cambios en sus propiedades como en el volumen específico y capacidad calorífica en estas transiciones térmicas. Son membranas parcialmente cristalinas, contienen regiones cristalinas y amorfas en su estructura, es decir, regiones ordenadas y desordenadas. Su apariencia es opaca.
Amorfas	Los polímeros totalmente amorfos muestran sólo temperatura de transición vítrea. Muestran una estructura de cadena desordenada, por lo que tienen la capacidad de doblarse sin romperse. Este tipo de membranas tienen una apariencia transparente.

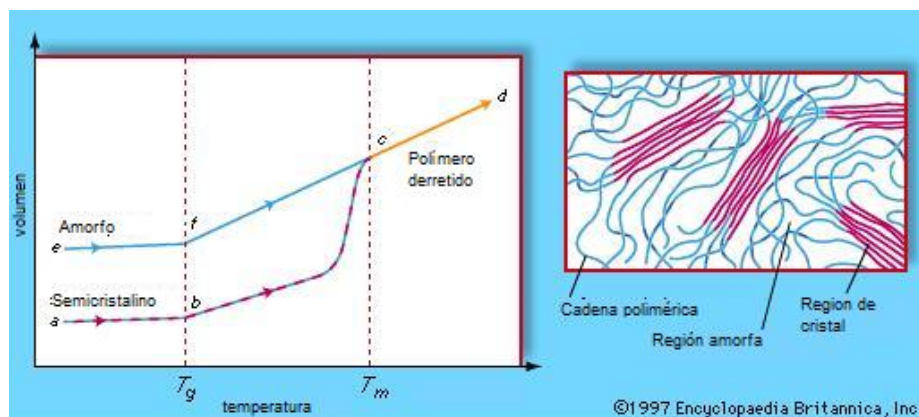


Figura 2.2 Transiciones térmicas y regiones cristalinas y amorfas de un polímero¹⁷

¹⁶ Chemistry of industrial polymers, Article from the Encyclopedia Britannica, disponible en <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/468716/chemistry-of-industrial-polymers/76383/Amorphous-and-semicrystalline?anchor=ref608550>, consultado el 15 de Agosto de 2014 .

¹⁷ Chemistry of industrial polymers, Article from the Encyclopedia Britannica, disponible en <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/468716/chemistry-of-industrial-polymers/76383/Amorphous-and-semicrystalline?anchor=ref608550>, consultado el 15 de Agosto de 2014 .

- Temperatura de transición vítrea al menos 100 °C superior a la ambiente.
- Tener baja cristalinidad.
- Una estabilidad térmica arriba de 300 °C.
- Buenas propiedades mecánicas (módulo de Young mayor a 2 GPa).
- Resistencia química.

En la industria se usan distintos materiales poliméricos para la separación de gases como las poliimididas, polisulfonas, entre otras. En la *Tabla 2.2* se muestran algunos ejemplos de compañías y materiales que usan.

Tabla 2.2 Materiales para membranas en distintas compañías¹⁸

Compañía	Principal polímero de membrana usado
Permea (Air Products)	Polisulfonas
MEDAL (Air Liquid)	Poliimididas
Generon	Tetrabromopolicarbonato
Separex (UOP)	Acetato de celulosa
Aquila	Poli(óxido de fenileno)
Ube	Poliimididas
MTR	Cauchos de silicona
Helmholtz Centrum (GKSS)	Cauchos de silicona
Grasys	Poliimididas, polisulfonas
Kryogenmash	Poli(viniltrimetilsilano), Tetrabromopolicarbonato
Air Liquid	Etil celulosa
OPW Vaposaver	Poli(trimetilsilil propino)

Ambas, permeabilidad y selectividad de la membrana son dos factores de gran importancia en la economía de los procesos de separación de gases. Estos factores generalmente se contraponen. La permeabilidad se define como la

¹⁸ Seva, M. J.(2013). Poliimididas aromáticas de alta rigidez intrínseca para procesos de separación de gases. Tesis doctoral

rapidez con la que cualquier compuesto de la mezcla gaseosa pasa a través de la membrana $\left(\frac{cm^3 (STP)cm}{cm^2 s Pa}\right)$; depende de un factor termodinámico que es la solubilidad S del gas en la membrana $\left(\frac{cm^3 (STP)}{cm^3 Pa}\right)$, y un factor cinético que es la difusión D $\left(\frac{cm^2}{s}\right)$ (Ecuación 1).

$$P_i = S_i * D_i \dots\dots\dots(1)$$

La selectividad (Ecuación 2) es la habilidad de la membrana de lograr una separación dada (es una permeabilidad relativa de la membrana para las especies de alimentación). Este parámetro es clave para alcanzar una alta pureza de los productos.

$$\alpha_{i/j} = \frac{P_i}{P_j} \dots\dots\dots(2)$$

Estos dos factores se contraponen, pues generalmente, cuando una membrana tiene alta permeabilidad es porque es bastante porosa y deja pasar a través de ella un alto flujo de gas, pero debido a ello, la selectividad decrece haciendo que la separación de especies de la mezcla de gas sea pobre. Por otro lado, una membrana no porosa evita el paso de algunas de las especies a través de ella separando de mejor manera los componentes de una mezcla gaseosa, sin embargo, la permeabilidad se reduce, haciendo que el flujo de salida sea muy bajo, y por lo tanto, se necesita tener una membrana de gran área para compensar la baja permeabilidad.

Química verde

En la actualidad, se tiene un interés creciente en el diseño de procesos y materiales que nos permitan reducir o eliminar por completo la generación de sustancias que hagan daño al medio ambiente, tomando en cuenta la parte económica, social y ambiental. Todo esto es a lo que llamamos Química Verde

(ver Tabla 2.3), procesos y productos que sean económicamente viables, que apoyen a la sociedad y sean amigables al medio ambiente. Estos tipos de procesos tratan de evitar el uso de sistemas de calentamiento convencional ya sea para síntesis de productos, purificación, separación o aumentar la rapidez de reacción, puesto que con el ahorro de energía y combustible, el proceso es más amigable al ambiente y existe una disminución de gases de combustión, y existe además un ahorro económico generado por el consumo de combustible cuyo precio es alto.

En los últimos años se ha investigado la aplicación de distintas fuentes de energía alterna para la aplicación en síntesis química, como lo es el ultrasonido y la radiación microonda. Estas dos técnicas mencionadas permiten reducir tiempos de reacción^{19,20} a la vez aumentar la efectividad de catalizadores, o incluso la no necesidad de ellos.

En este trabajo se realizó la síntesis de membranas mediante el calentamiento convencional y calentamiento con microondas.

El uso de microondas como fuente de energía en la síntesis química ha sido objeto de estudio en los últimos 20 años. Esta técnica ha demostrado ser bastante eficaz, puesto que reduce considerablemente tiempos de reacción y produce altos rendimientos, siendo así muy eficiente su aplicación en la síntesis de reacciones orgánicas como: hidrólisis, oxidación, esterificación, decarboxilación, cicloadición, N-acilación, sustitución nucleofílica aromática, deacetilación, O-alquilación, N-alquilación, condensación de Knoevenangel, polimerización, entre otras²¹.

¹⁹ Dandia, A. et al (2006). Mild and ecofriendly tandem synthesis of 1,2,4-triazolo [4,3-a]pyrimidines in aqueous medium. Revista ARKIVOC 2006 (xvi) 83-92.

²⁰ Dandia, A. (2004) Green Chemical Synthesis of Fluorinated 1,3,5-Triaryl-S-Triazines in Medium Under Microwaves as Potential Antifungal Agents, Journal of Fluorine Chemistry 125 1273–1277.

²¹ Jauhari S., et al., A brief review: Microwave assisted organic reaction, Arch. Appl. Sci. Res., 2012, 4 (1):645-661.

Tabla 2.3 Los 12 principios de la "Química Verde"²²

Los 12 principios de la Química Verde

1	Evitar la formación de residuos que requieran tratamiento tras su formación.	7	Siempre que sea posible, la materia prima debe provenir de fuentes renovables.
2	Los nuevos compuestos químicos deben preservar su eficacia y baja toxicidad.	8	Evitar la formación de derivados innecesarios como grupos de protección, de bloqueo, etc.
3	Minimizar requerimientos energéticos. Preferir métodos a temperatura y presión ambiente.	9	Usar catalizadores selectivos y reutilizables. Preferir biocatálisis sobre catálisis con metales.
4	El uso de sustancias auxiliares (solventes, adsorbentes, etc.) debe ser mínimo e inocuo.	10	Las sustancias deben elegirse de modo de minimizar algún riesgo de accidentes químicos.
5	Maximizar la economía atómica con métodos de síntesis que permitan la máxima incorporación de los materiales a producto final.	11	Los productos químicos deben diseñarse de manera tal que al final de su función éstos se degraden a productos inocuos.
6	Preferir métodos sintéticos que usen o generen sustancias de baja o ninguna toxicidad para la salud humana y el medio ambiente.	12	Desarrollar metodologías analíticas que permitan el monitoreo y control en tiempo real, antes de la formación de sustancias peligrosas.

De la *Tabla 2.3*, los principios con los que cumple nuestro proceso de preparación de las membranas son los siguientes:

- Punto 1: El único residuo que se genera de la reacción de polimerización entre la diamina y el paraformaldehído es el agua, la cual durante la reacción se evapora, por lo tanto no requiere de tratamiento alguno.
- Punto 2: El producto es un polímero bastante estable y no es tóxico.
- Punto 4: Durante el calentamiento convencional se usan cantidades bajas de disolvente; con el uso de microondas se busca que el uso del disolvente sea aún menor que en el calentamiento convencional.
- Punto 5: Se espera que el uso de microondas incremente el rendimiento de reacción, es decir, que haya una mayor incorporación de los materiales iniciales en el producto final. Cabe mencionar que el agua es un producto

²² Nudelman Norma, *Química Sustentable*, edit. UNL, 2004, pág. 8

final que no se incorpora al polímero, pero debido a que es inocua no existe problema alguno en su generación.

- Punto 6: Los productos finales no son tóxicos al ser humano, se genera polímero y agua.
- Punto 9: No se hace uso de algún reactivo catalítico.
- Punto 11: El polímero que se sintetizó se espera que sea degradable al introducirlo en una solución ácida de $\text{pH} < 2$.
- Punto 12: No se forman sustancias peligrosas en la reacción ya que sólo se formará el polímero y como producto de condensado el agua; además en la metodología se describe un control sobre la temperatura a la que se trabaja.

Termoestables reciclables.

Existen varias maneras de hacer una clasificación de los polímeros (ver *Tabla 2.4*), una de ellas, según a su respuesta al calor: termoplásticos y termoestables también llamados termofijos²³. Los polímeros termoplásticos se ablandan y pueden fluir cuando se les calienta, son plásticos sin entrecruzamiento en su microestructura. Pueden ser ablandados o plastificados repetidas veces sin que haya muchos cambios en sus propiedades.

Los polímeros termofijos, o también llamados termoestables, son aquellos que al ser calentados presentan cambios. Son materiales que no se pueden fundir. Son dimensionalmente estables bajo una amplia variedad de condiciones debido a su estructura de red rígida. Son plásticos entrecruzados de alto peso molecular que tienen una alta estabilidad a temperaturas elevadas y esfuerzos de tensión, es por ello que al ser calentados no fluirán como los termoplásticos. Generalmente, debido a su estructura, los polímeros termofijos son difíciles de reprocessar.

²³ A. Patel, (2012), *Structural, mechanical and electrical study of some polymer biocomposite films*, tesis doctoral.

Tabla 2.4 Clasificación de polímeros

Tipo de clasificación	Tipo de polímero	Membrana que se preparará
Origen	Natural, semi sintético, sintético	Sintético
Estructura	Linear, ramificado, entrecruzado	Entrecruzado
Cadena	Copolímero, homopolímero	Copolímero
Aplicación y propiedades físicas	Elastómeros, plásticos, fibras, membranas	Membrana
Mecanismo de polimerización	Adición de cadena, condensación	Condensación
Respuesta térmica	Termoplásticos, termofijos o termoestables	Termofijo
Cristalinidad	Cristalino, semi cristalino, amorfo	Amorfo
Polaridad	Polar, no polar	Polaridad baja
Tacticidad	Isotáctico, sindiotáctico, atáctico	Atáctico

Se conocen algunos métodos para el reciclado de termofijos (ver Figura 2.3), pueden ser métodos mecánicos o métodos térmicos.

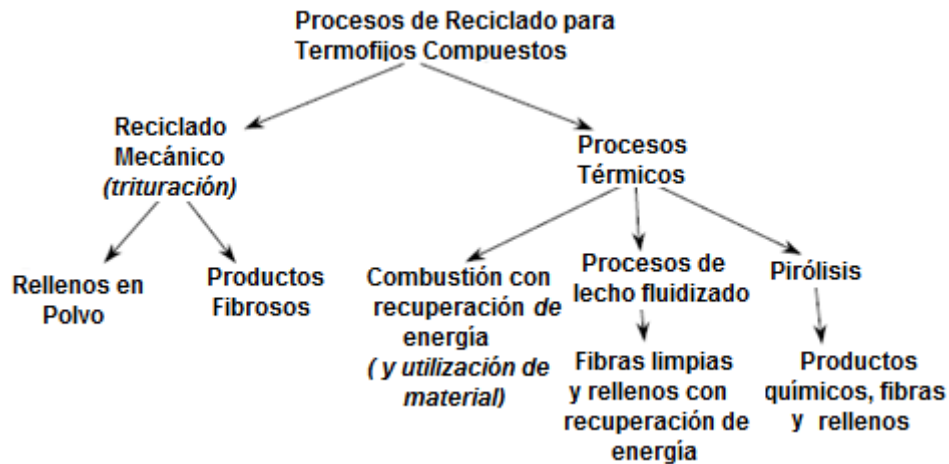


Figura 2.3 Procesos de reciclado de compuestos termofijos²⁴

²⁴ Figura 2.3 obtenida del artículo "Recycling Technologies for Thermoset composite materials-current status" por Pickering S.J.

Cuando el termofijo es compuesto (contienen algún material de refuerzo), producen polvo o fibras que tienen potencial para el reúso. Sin embargo, el potencial está limitado para el reúso en el mismo termofijo. Además de poseer menor densidad, hay otros inconvenientes para el reúso en términos de procesado ya que presentan propiedades mecánicas disminuidas.

Los métodos térmicos aplican calor al material para el reúso de diferentes maneras del polímero, pero con características diferentes. El proceso de pirólisis produce productos orgánicos útiles a partir del polímero, pero se trata de un proceso bastante complejo, y se vuelve más complejo si se trata de un termofijo compuesto.²⁵

En investigaciones recientes se sintetizaron polímeros por medio de polimerización por condensación entre diaminas y formaldehído. Los resultados de estos estudios fueron la creación de organogeles, así como de polímeros termofijos resistentes. Los organogeles sintetizados fueron bastantes elásticos con una temperatura de fusión de 49° C que en agua neutra podían regresarse a sus componentes iniciales. Además de ello, también exhibieron propiedades de autocurado.²⁶

Los polímeros termofijos que se sintetizaron tuvieron propiedades mecánicas muy buenas, exhibiendo un alto módulo de Young de alrededor de 14 GPa, una excelente resistencia a solventes y una resistencia al agrietamiento ambiental. Los polímeros también presentaron una buena estabilidad térmica pues se reporta una $T_g \sim 193$ °C y temperatura de descomposición de ~ 300 °C. Pero una propiedad muy significativa, además de tener una alta resistencia, el polímero es fácil de reprocesar, ya que el polímero en una solución altamente ácida ($\text{pH} < 2$), puede depolimerizarse completamente, es decir, puede revertirse a sus

²⁵ Pickering S.J., Recycling Technologies for Thermoset composite materials-current status, *Composites: Part A* 37 (2006) 1206–1215.

Figura 1.1 obtenida del mismo artículo. Recycling Technologies for Thermoset composite materials-current status.

²⁶ García, J. M. (2014). Recyclable, strong thermosets and organogels via paraformaldehyde condensation with diamines. *Revista Science* 344, 732-735.

componentes iniciales. Esta última propiedad convierte al termofijo en el primer polímero fácilmente reciclable.

Polímeros de melamina-formaldehído

En 1834, la melamina fue aislada por primera vez, pero no fue hasta 1933 que se produjo de manera considerable. La reacción de adición de formaldehído con melamina produce una resina, la cual es fácilmente moldeable. Esta resina tuvo características deseadas superiores a los compuestos fenólicos y ureas de esos tiempos. Sus características de dureza superficial y colorabilidad llevaron al uso de la resina en moldes de vajilla así como aplicaciones eléctricas y militares importantes. En un proceso típico para la formación de polvo de moldeo en una solución acuosa que contiene resina de melamina-formaldehído con una relación molar 1:2, es formulada con cargas, pigmentos, lubricantes y estabilizadores. Los rellenos que generalmente se usan son celulosa, fibras de vidrio y minerales. Dependiendo de las cargas usadas, se tienen diferentes características de la resina obtenida como se puede ver en la *Tabla 2.5, 2.6 y 2.7* donde se compara con otros compuestos poliméricos:

- Celulosa: Se usa para hacer formulación de resinas más decorativas.
- Vidrio: El uso de fibras de vidrio conduce a formulaciones de mayor fuerza mecánica, una estabilidad dimensional mejorada y una mayor resistencia al calor.
- Mineral: Son usados en aplicaciones de altos servicios eléctricos., ya que presentan un mayor aislamiento y resistencia al calor que los rellenos de celulosa.

Tabla 2.5 Propiedades de resinas de Melamina-formaldehído

Propiedad	Unidades	Urea-formaldehído				Melamina-formaldehído			Melamina-fenólica	GP fenólico
		Carga α -Celulosa	Carga Asemín	Plastificado	Traslúcido	Carga α -Celulosa	Carga Vidrio	Carga Mineral		
Gravedad específica	—	1.5–1.6	1.5–1.6	1.5–1.6	~1.5	1.5–1.55	~2.0	~1.8	1.5–1.6	1.35
Resistencia a la tracción	10 ³ lbf/in ²	7.5–11.5	7.5–11.5	7–9.5	7–10	8–12	6–10	4–6	6–8	8
	MPa	52–80	52–80	48–66	48–69	55–83	41–69	28–41	41–55	55
Resistencia a impacto	ft/lbf	0.20–0.35	0.16–0.35	0.16–0.24	0.14–0.2	0.15–0.24	0.16–0.23	0.12–0.22	0.12–0.15	0.16
Resistencia a ruptura transversal	10 ³ lbf/in ²	11–17	11–16.5	13.5–15.5	13–17	13–21	9–14	6–11	10–12	11.5
	MPa	76–117	76–114	93–107	89–117	89–144	62–96	41–76	69–83	80
Resistencia dieléctrica (90°)	V/0.001 in	120–200	60–180	100–200	70–130	160–240	150–250	200–250	30–150	75–175
Resistividad volumétrica	Ω m	10 ¹³ –10 ¹⁵	10 ¹³ –10 ¹⁵	10 ¹⁴ –10 ¹⁵	—	10 ⁹ –10 ¹⁰	10 ¹⁵ –10 ¹⁶	10 ¹⁵ –10 ¹⁶	10 ¹¹ –10 ¹²	10 ¹² –10 ¹³
Absorción de agua 24 h a 24 °C	mg	50–130	40–170	50–90	50–100	10–50	10–20	7–14	—	—
30 min a 100 °C	mg	180–460	250–600	300–450	300–600	40–110	20–35	15–40	—	—

Tabla 2.6 Propiedades de resinas de melanina-formaldehído

Propiedad	Sin carga	Carga de Alfa celulosa	Carga de fibra de vidrio
Cualidades de moldeo	Buena	Excelente	Buena
Densidad relativa	1.48	1.47–1.52	1.8–2.0
Resistencia a tracción (MPa)		48–90	34–69
(psi)		(7,000–13,000)	(5,000–10,000)
Resistencia a compresión (MPa)	276–310	276–310	138–241
(psi)	(40,000–45,000)	(40,000–45,000)	(20,000–35,000)
Resistencia a impacto, Izod (J/mm)	0.012–0.0175	0.03–0.9	
ft-lb/in	(0.24–0.35)	(0.6–18.0)	
Dureza Rockwell	M115–M125	M120	
Expansión térmica (10 ⁻⁴ /°C)	10	3.8–4.3	
Resistencia a calor (°C)	99	99	150–205
(°F)	(210)	(210)	(300–400)
Resistencia dieléctrica (V/mm)		10,630–11,810	6,690–11,810
Constante dieléctrica (a 60 Hz)		6.2–7.6	9.7–11.1
Factor de disipación (a 60 Hz)		0.030–0.083	0.14–0.23
Resistencia a arco, (s)	100–145	110–140	180
Absorción de agua (24 h) %	0.3–0.5	0.1–0.6	0.09–0.21
Rapidez de quemado	Auto-extinción	No se quema	Auto-extinción
Efecto de sol	El color de desvanece	Ligero cambio de color	Ligero
Efecto de ácidos	Ninguna para descomponer	Ninguna para descomponer	Ninguna para descomponer
Efecto de álcalis		Atacado	None to slight
Efecto de solventes	Ninguno	Ninguno	Ninguno
Características de mecanizado		Pasable	Buena
Características ópticas	Opalescente	Traslúcido	Opaco

Tabla 2.7 Propiedades de Resinas de Melamina-Formaldehído

Materiales	Propiedades	Método de prueba ASTM	Melamina Formaldehído	
			Carga celulosa	Refuerzo fibra de vidrio
Procesado	1a. Flujo de Fusión (gm/10 min.)	D1238		
	1. Temperatura de fusión °C T_m (Cristalino) T_g (amorto)		Termofljo	Termofljo
	2. Intervalo de temperatura de procesado (°F) (C=compresión; T= transferencia; I=inyección; E= extrusión)		C: 280-370 I: 200-340 T: 300	C: 280-350
	3. Intervalo de presión de moldeo (10 ³ psi)		8-20	2-8
	4. Relación de compresión		2.1-3.1	5-10
	5. Contracción linear de molde (in/in)	D955	0.005-0.015	0.001-0.006
Mecánico	6. Resistencia a la tracción (psi)	D638 ^b	5000-13,000	5000-10,500
	7. Elongación (%)	D638 ^b	0.6-1	0.6
	8. Cedencia (psi)	D638 ^b		
	9. Esfuerzo de compresión (psi)	D695	33,000-45,000	20,000-35,000
	10.	D790	9000-16,000	14,000-23,000
	11. Tensión de ruptura (10 ³ psi)	D638 ^b	1100-1400	1600-2400
	12. Módulo de compresión (10 ³ psi)	D695		
	13. Módulo de ruptura (10 ³ psi)			
	73° F.	D790	1100	
	200° F.	D790		
	250° F.	D790		
	300° F.	D790		
	14. Prueba de Izod (ft-lb/in) (1/8 in de espesor de muestra)	D256A	0.2-0.4	0.6-18
	15. Dureza			
	Rockwell	D785	M115-125	M115
Shore/Barcol	D2240/ D2583			

Continuación de Tabla 2.7

Térmico	16. Coeficiente de expansión lineal 10^{-6} in./in./°C.		D696	40-45	15-28
	17. Desviación de temperatura bajo carga de flexión (°F)	264 p.s.i.	D648	350-390	375-400
		66 p.s.i.	D648		
	18. Conductividad térmica 10^{-4} cal.-cm./ sec.-cm. ² -°C.		C177	6.5-10	10-11.5
Físico	19. Gravedad específica		D792	1.47-1.52	1.5-2.0
	20. Absorción de agua (1/8 in de espesor de muestra), %	24 hr.	D570	0.1-0.8	0.09-1.3
		Saturación	D570		
	21. Resistencia Dieléctrica (1/8 in de espesor de muestra)		D149	270-400 175-215 @ 100°C	130-370

Como se puede observar en las *Tablas 2.6 y 2.7*, las propiedades del polímero de melanina-formaldehído se ven modificadas por las cargas o relleno que se le añade. Se observa que con carga de fibra de vidrio propiedades como la térmica y la eléctrica se ven mejoradas, aumentando su resistencia al calor, constantes dieléctrica y resistencia a arco; mientras que al usar cargas de alfa celulosa, propiedades mecánicas se ven aumentadas, como lo es la resistencia a la tracción, a la compresión, al impacto, entre otras. Es importante tener esto en cuenta ya que las propiedades mecánicas de las membranas podrían mejorarse con el uso de cargas reforzantes.

El polímero resultante de la reacción entre el formaldehído y le melanina contiene una estructura similar (ver *Figura 2.4*) a los polímeros esperados entre la dianilina y el formaldehído, por ello es interesante el comparar propiedades entre los polímeros a sintetizar y los de melanina-formaldehído.

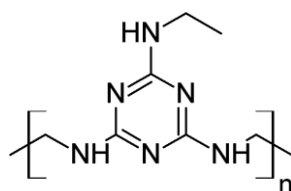


Figura 2.4 Estructura de melamina-formaldehído

3. OBJETIVOS

- Preparar cinco compuestos poliméricos nuevos obtenidos a partir de diaminas aromáticas (*ver Tabla 5.1*) y paraformaldehído (*ver Figura 5.1*).
- Preparar películas poliméricas y caracterizarlas. Determinar sus propiedades fisicoquímicas como lo es la temperatura de transición vítrea (T_g), la temperatura de descomposición (T_D) y su estructura micromolecular.
- Comparar las técnicas de activación para llevar a cabo la polimerización: calentamiento convencional y calentamiento por microondas.

3.1. HIPÓTESIS

- Será posible la reacción de polimerización entre el PFA y todas las diaminas para formar membranas poliméricas.
- Se tendrán mejores resultados en la síntesis mediante calentamiento con microondas que mediante el calentamiento convencional.
- Las membranas poliméricas sintetizadas podrán ser degradables en soluciones ácidas con $\text{pH} < 2$.

4. METODOLOGÍA

- 1) Para llevar a cabo la reacción de polimerización se probaron cinco dianilinas diferentes, haciéndolas reaccionar con paraformaldehído. Además, se llevó a cabo la polimerización con distintas relaciones molares de dianilina-aldehído.
- 2) Las reacciones se llevaron a cabo por dos métodos de activación a comparar: activación por calentamiento convencional y la activación con microondas.
- 3) Una vez obtenidos los productos de la polimerización, se llevó a cabo su caracterización: por métodos espectroscópicos (FTIR), calorimétricos (DSC) y microscopía electrónica de barrido (SEM).
- 4) Se aplicaron modelos teóricos de cálculo de FFV para obtener valores predictivos de permeabilidades a los gases.

5. EXPERIMENTACIÓN

Materiales

Todas las sustancias fueron usadas directamente como fueron adquiridas de Aldrich, esto incluye 4,4'-oxidianilina (ODA), 4,4'-(4,4'-isopropilidendifenil-1,1'-diildioxi)dianilina (BAPPP), 4,4'-(hexafluoroisopropiliden)bis(4-fenoxianilina) (BAPPH), 2,3,5,6-tetrametil-1,4-fenilendiamina (4MPD), 4,4'-(1,1'-bifenil-4,4'-diildioxi)dianilina (BAPB), 4,4'-(hexafluoroisopropiliden)dianilina (6F-Diamina), paraformaldehído (PFA) y *N*-metil-2-pirrolidona (NMP). En el *Apéndice A* se muestran las características físicas y químicas de las sustancias utilizadas.

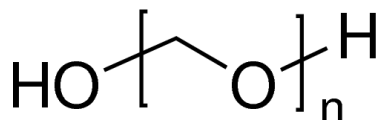


Figura 5.1 Estructura del paraformaldehído.

Las dianilinas usadas varían en el grupo puente (X) de su microestructura de la *Figura 5.2*.

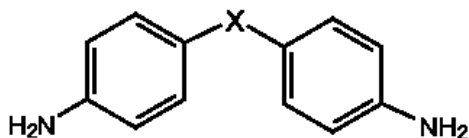
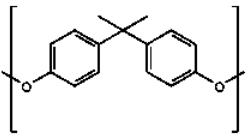
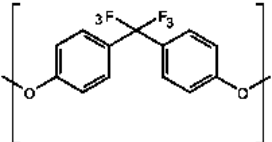
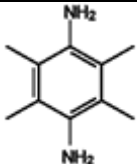
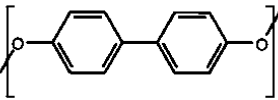
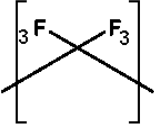


Figura 5.2 Estructura base de la diamina.

Tabla 5.1 Diaminas aromáticas utilizadas para la polimerización.

Clave	Diamina	Grupo puente (X)
A	ODA	— O —
B	BAPPP	
C	BAPPH	
D	4MPD*	
E	BAPB	
F	6F-Diamina	

*La diamina 4MPD no es un grupo puente y por lo tanto no tiene la estructura base de la Figura 5.2.

5.1. Síntesis de membranas con calentamiento convencional.

Para la preparación de membranas poliméricas se usó como base el siguiente procedimiento:

1. Pesar la dianilina en un vial de aproximadamente 25 mL.
2. Pesar el paraformaldehído en una balanza analítica y agregarlo al vial.

3. Usando una pipeta de 5 mL, se agrega el disolvente (*N*-metil-2-pirrolidona) al vial.
4. Agitar la solución en un baño de aceite a 50°C durante 15 minutos aproximadamente.
5. Alimentar N₂ al vial durante 30 segundos para que se tenga una atmósfera inerte adentro.
6. Verter la solución en una placa de vidrio templado, de 15x15 cm, con un marco de papel aluminio.
7. Introducir la placa con solución a la estufa eléctrica precalentada a 40°C y calentar para que se lleve a cabo la reacción de la siguiente manera:
 - 7.1. Calentar de 40 °C a 50 °C durante una hora.
 - 7.2. Subir de 50 °C a 200 °C durante una hora.
 - 7.3. Dejar a 200 °C durante una hora.
8. Dejar reposar la membrana durante la noche a temperatura ambiente.
9. Cortar las orillas de la membrana con una navaja.
10. Hacer flotar la membrana en agua desionizada.

En algunos casos se tuvo que modificar el proceso en los pasos de la metodología para la formación de la membrana, principalmente en los pasos 4 y 7 del procedimiento.

5.2. Determinación de densidad

Para determinar la densidad de las membranas se siguió el siguiente procedimiento:

Se seleccionaron cuatro líquidos miscibles de densidades distintas para hacer las soluciones como se observa en la *Tabla 5.2*

- 1) Montar una columna con un líquido de alta densidad.
- 2) Introducir en la columna una muestra de la membrana
- 3) Añadir lentamente un líquido de menor densidad que el primer líquido hasta observar que la membrana quede suspendida en la mezcla.

4) Suponiendo que la los volúmenes de cada componente son aditivos:

$$V = V_1 + V_2 \dots \dots \dots (3)$$

Con la suposición anterior se obtiene la siguiente ecuación:

$$\rho = \rho_1 * \frac{V_1}{V} + \rho_2 * \left(1 - \frac{V_1}{V}\right) \dots \dots \dots (4)$$

5) Aplicando las *Ecuaciones 3 y 4*, se calculó la densidad de la mezcla.

6) Se comprobó la densidad de la mezcla por medio del método de picnómetro.

Tabla 5.2 Densidades de disolventes utilizados

Líquido	Densidad (g/mL)
n-Pentano	0.626
Dicloroetano	1.245
Diclorometano	1.327
Triclorometano	1.471

5.3. Síntesis de membranas con microondas.

Se hicieron ensayos de reacción de polimerización de prueba para determinar la potencia y el tiempo necesario para lograr la formación de la membrana. Para el ensayo se tiene la siguiente metodología:

Se prepara la solución de reacción como se hizo para la polimerización con calentamiento convencional:

1. Pesar la dianilina en un vial de aproximadamente 25 mL.
2. Pesar el paraformaldehído en una balanza analítica y agregarlo al vial.
3. Usando una pipeta de 5 mL, se agrega el disolvente NMP al vial.
4. Agitar la solución en un baño de aceite a 50°C durante 15 minutos aproximadamente.
5. Alimentar N₂ al vial durante 30 segundos para que se tenga una atmósfera inerte dentro del vial.
6. Verter la solución en una placa de vidrio templado de 15x15 cm.

7. Seleccionar potencia 2 en el horno de microondas, e introducir la placa de vidrio.
8. Parar cada minuto el microondas y medir la temperatura que tiene la solución en la placa con el termómetro infrarrojo.
9. Hacer otra reacción desde el paso 1, con diferente potencia de microondas.

5.4. Experimentación Cinética de Degradación

La cinética de degradación del polímero se llevó a cabo en dos partes. En la primera parte, se obtuvo el tiempo necesario para que la muestra de membrana se desintegre casi en su totalidad a distintos valores de pH. Así como la recuperación del monómero una vez desintegrada la membrana.

En la segunda parte se siguió la cinética de degradación de la membrana con el pH elegido según su rapidez de desintegración (se elegirá el pH que desintegre de manera más rápida a la membrana).

1er Procedimiento

1. En un vial de 10 mL pesar una muestra de alrededor 0.01 g de las membranas.
2. Agregar al vial 4 mL de una solución 0.5 M de H_2SO_4 (pH=0) y esperar por 36h hasta alcanzar una desintegración total de la membrana.
3. Neutralizar la solución con bicarbonato de sodio hasta aproximarse a un pH=7 para formar un precipitado.
4. Filtrar para recuperar el precipitado y pesarlo en una balanza analítica.

La metodología mencionada se siguió para las membranas MC4 y MF4 sintetizadas (ver *Tabla 6.20 y 6.23*), las soluciones preparadas con H_2SO_4 tuvieron valores de pH de 0,1, 2 y 4.

Tabla 5.3 Primer procedimiento de cinética de reacción. Experimentos preliminares.

Vol. Muestra	No. Muestra	pH	Tiempo 0		Tiempo 2 días	
			C4 Masa (g)	F4 Masa (g)	C4 Masa (g)	F4 Masa (g)
4 mL	1	0	0.0096	0.0097	0.0090	0.0042
	2	1	0.0099	0.0098	0.0097	0.0085
	3	2	0.0099	0.0099	0.0099	0.0098
	4	4	0.0100	0.0098	0.0100	0.0098

Observaciones del experimento. El proceso fue bastante lento, pues transcurridas 48 h sólo se observó pérdida de masa considerables en 1F4 y 2F4, mientras que la demás muestras mantuvieron prácticamente su misma masa. Para seguir la cinética se decidió cambiar las condiciones para tener una degradación considerable (pérdida de 20% de masa) en menos de 24 horas. Por ello se optó por un aumento de concentración del ácido (0.75 M H₂SO₄) y un aumento en la temperatura (40 °C) para seguir la cinética.

2do Procedimiento

Para el seguimiento de la degradación del polímero en medio ácido se propuso la siguiente metodología:

1. Preparar solución 50 mL de H₂SO₄ 0.75 M.
2. Pesar cinco muestras de membrana de dimensiones similares (0.5cm x 0.5 cm) y pesos aproximados a 0.01 g.
3. Agregar 10 mL de la solución de H₂SO₄ a cinco cajas de Petri de 5 cm de diámetro.
4. Introducir las muestras de membrana en cada caja de Petri con solución.
5. Introducir las cajas de Petri en una estufa eléctrica a 40 °C e iniciar el cronometraje.

6. Sacar las muestras de membranas a distintos tiempos: La primera a los 45 minutos, la segunda a los 90 min, la 3^a a los 140 min, la 4^a a los 190min y la 5^a a los 240 min (4 horas) tras haber iniciado la cinética de degradación.
7. Las muestras se lavaron con abundante agua al momento de sacarlas del medio ácido, se secaron y se pesaron para conocer el porcentaje de degradación por diferencia de masas.

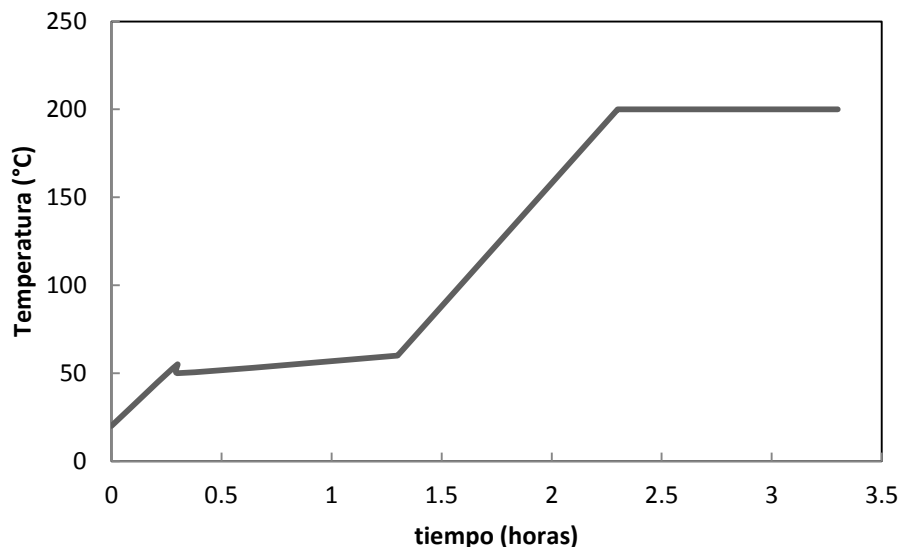
Como ejemplo se dará una explicación detallada del proceso de preparación de la primera membrana (MA1). Las membranas siguientes se prepararon mediante un proceso similar.

- Pesar en una balanza analítica 0.4 g (2 mmol) de la diamina (ODA) y colocarlos dentro del vial de 25 mL.
- Pesar 0.15 g (5 mmol) de PFA y colocarlos en el vial que ya contiene la ODA.
- Hacer uso de una pipeta de vidrio de 5 mL para agregar 3 mL de NMP al vial que contiene los monómeros.
- Calentar el baño de aceite a 55 °C e introducir el vial y aplicar agitación manual durante 20 minutos para lograr disolver los monómeros en NMP.
- Hacer pasar una corriente de gas inerte (N₂) al vial durante 1 minuto.
- Verter la disolución en el centro de una placa de vidrio de 15x15 cm, con las orillas cubiertas de papel aluminio.
- Introducir la placa a la estufa eléctrica precalentada a 50 °C.
- Mantener la placa dentro de la estufa durante una hora calentando de 50 °C a 60 °C.
- Aumentar el calentamiento para que se llegue en una hora de 60 °C a 200 °C.
- Mantener dentro de la estufa una hora a 200 °C. (*Ver gráfica 5.1*)
- Dejar reposar la placa con la membrana ya formada durante la noche a temperatura ambiente.
- Quitar el papel aluminio de la placa usando una navaja y cortar las orillas de la membrana.

- Introducir la placa en una vasija con agua desionizada para hacer flotar a la membrana y poder manipularla con unas pinzas de laboratorio.

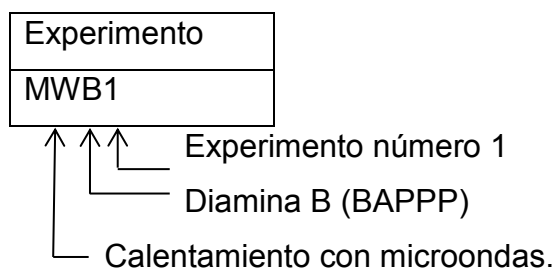
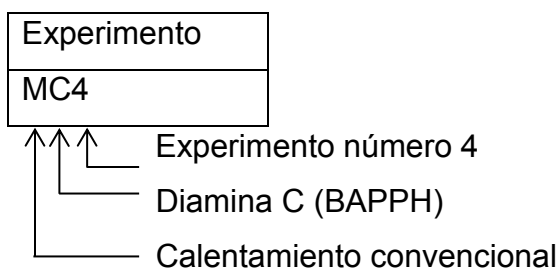
La siguiente rampa de calentamiento nos muestra la temperatura en función del tiempo para la síntesis de la membrana MA1.

Gráfica 5.1 Rampa de calentamiento en experimento MA1



Para la identificación de los experimentos se siguió la siguiente nomenclatura: Tipo de calentamiento, clave de diamina utilizada y número de experimento. Donde Tipo de calentamiento se usó *M* para calentamiento convencional y *MW* para calentamiento con microondas.

Ejemplo:



6. RESULTADOS:

En esta sección se presentan los resultados de la síntesis de las membranas. Contiene las cantidades agregadas de reactivos y disolvente y las relaciones molares y másicas de cada componente, paraformaldehído, dianilina y disolvente. También se presentan las observaciones obtenidas.

Tabla 6.1 Experimento MA1

Experimento					Base seca		Base húmeda		Calentamiento	Amina	Rel. Mol	%mol
		g	mL	mmol	%mol	%w	%mol	%w				
MA1	Diamina ODA	0.4009	-	1.9821	28.64	72.80	4.98	10.43	CC	ODA	2:5 Diamina:PFA	28.64
	Aldehído PFA	0.1498	-	4.9385	71.36	27.20	12.40	3.90				
	Solvente NMP	3.294	3	32.8968	-	-	82.62	85.68				
	Total B.S	0.5507	-	6.9205	100.00	100.00	-	-				
	Total B.H	3.8447	-	39.8173	-	-	100.00	100.00				


%w B.S	%w solv	Tfinal (°C)	tiempo	Observaciones	Foto
72.80	85.68	200	3 h	La membrana obtenida tuvo un color amarillo fuerte. La membrana fue bastante quebradiza y poco rígida.	

Tabla 6. 2 Experimento MA2

Experimento					Base seca		Base húmeda		Calentamiento	Amina	Rel. Mol	%mol
		g	mL	mmol	%mol	%w	%mol	%w				
MA2	Diamina ODA	0.4006	-	1.9006	28.23	72.81	6.60	14.59	CC	ODA	2:5 Diamina:PFA	28.23
	Aldehído PFA	0.1496	-	4.8322	71.77	27.19	16.79	5.45				
	Solvente NMP	2.196	2	22.0420	-	-	76.60	79.97				
	Total B.S	0.5502	-	6.7328	100.00	100.00	-					
	Total B.H	2.7462	-	28.7748	-	-	100.00	100.00				


%w B.S	%w solv	Tfinal (°C)	tiempo	Observaciones	Foto
72.81	79.97	200	3 h	La membrana que se formó tuvo una coloración amarillo claro. La membrana fue más flexible y menos quebradiza que MA1.	

Tabla 6.3 Experimento MB1

Experimento					Base seca		Base húmeda		Calentamiento	Amina	Rel. Mol	%mol
		g	mL	mmol	%mol	%w	%mol	%w				
MB1	Diamina BAPPP	0.7961	-	1.9006	28.23	84.18	4.30	17.02	CC	BAPPP	2:5 Diamina:PFA	28.23
	Aldehído PFA	0.1496	-	4.8322	71.77	15.82	10.93	3.20				
	Solvente NMP	3.7332	3.4	37.4713	-	-	84.77	79.79				
	Total B.S	0.9457	-	6.7328	100.00	100.00	-					
	Total B.H	4.6789	-	44.2041	-	-	100.00	100.00				

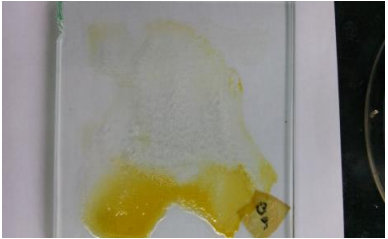
%w B.S	%w solv	Tfinal (°C)	tiempo	Observaciones	Foto
84.18	79.79	200	3 h	Poca transformación de monómeros a polímero. La sección amarillas quebradiza y poco flexible.	

Tabla 6.4 Experimento MB2

Experimento					Base seca		Base húmeda		Calentamiento	Amina	Rel. Mol	%mol
		g	mL	mmol	%mol	%w	%mol	%w				
MB2	Diamina BAPPP	0.7954	-	1.8988	28.65	84.46	3.74	14.91	CC	BAPPP	2:5 Diamina:PFA	28.65
	Aldehído PFA	0.1464	-	4.7289	71.35	15.54	9.33	2.74				
	Solvente NMP	4.392	4	44.0839	-	-	86.93	82.34				
	Total B.S	0.9418	-	6.6277	100.00	100.00	-					
	Total B.H	5.3338	-	50.7116	-	-	100.00	100.00				

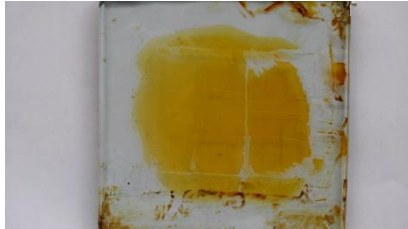
%w B.S	%w solv	Tfinal (°C)	tiempo	Observaciones	Foto
84.46	82.34	200	3 h	La membrana fue de color amarillo y homogénea, La membrana fue demasiado quebradiza y poco flexible.	

Tabla 6.5 Experimento MC1

Experimento					Base seca		Base húmeda		Calentamiento	Amina	Rel. Mol	%mol
		g	mL	mmol	%mol	%w	%mol	%w				
MC1	Diamina BAPPH	0.6786	-	1.2696	28.23	87.16	3.59	17.61	CC	BAPPH	2:5 Diamina:PFA	28.23
	Aldehído PFA	0.0999	-	3.2278	71.77	12.84	9.13	2.59				
	Solvente NMP	3.0744	2.8	30.8588	-	-	87.28	79.79				
	Total B.S	0.7785	-	4.4975	100.00	100.00	-					
	Total B.H	3.8529	-	35.3562	-	-	100.00	100.00				


%w B.S	%w solv	Tfinal (°C)	tiempo	Observaciones	Foto
87.16	79.79	200	3 h	La membrana flexible, con color amarillo claro y quebradiza.	

Tabla 6.6 Experimento MD1

Experimento					Base seca		Base húmeda		Calentamiento	Amina	Rel. Mol	%mol
		g	mL	mmol	%mol	%w	%mol	%w				
MD1	Diamina 4MPD	0.3723	-	2.2440	28.23	67.83	7.48	13.56	CC	4MPD	2:5 Diamina:PFA	28.23
	Aldehído PFA	0.1766	-	5.7044	71.77	32.17	19.02	6.43				
	Solvente NMP	2.196	2	22.0420	-	-	73.50	80.00				
	Total B.S	0.5489	-	7.9484	100.00	100.00	-					
	Total B.H	2.7449	-	29.9903	-	-	100.00	100.00				


%w B.S	%w solv	Tfinal (°C)	tiempo	Observaciones	Foto
67.83	80.00	200	3 h	No se formó membrana. Se hizo un polvo blanco opaco, marrón al rasparlo de la placa.	

Tabla 6.7 Experimento MD2

Experimento					Base seca		Base húmeda		Calentamiento	Amina	Rel. Mol	%mol
		g	mL	mmol	%mol	%w	%mol	%w				
MD2	Diamina 4MPD	0.3724	-	2.2443	28.23	67.82	7.48	13.56	CC	4MPD	2:5	28.23
	Aldehído PFA	0.1766	-	5.7058	71.77	32.18	19.02	6.44				
	Solvente NMP	2.1960	2	22.0420	-	-	73.49	80.00				
	Total B.S	0.5490	-	7.9501	100.00	100.00	-					
	Total B.H	2.7450	-	29.9921	-	-	100.00	100.00				

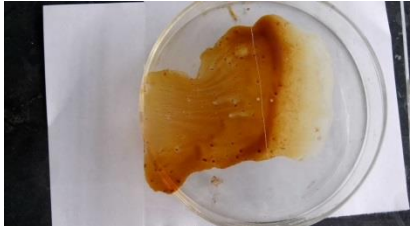
%w B.S	%w solv	Tfinal (°C)	t (min)	Observaciones	Foto
67.82	80.00	200	3 h	No hubo formación de membrana. Se hizo un polvo marrón al rasparlo de la placa.	

Tabla 6.8 Experimento ME1

Experimento					Base seca		Base húmeda		Calentamiento	Amina	Rel. Mol	%mol
		g	mL	mmol	%mol	%w	%mol	%w				
ME1	Diamina BAPB	0.4997	-	1.3156	28.26	82.86	4.55	16.55	CC	BAPB	2:5 Diamina:PFA	28.26
	Aldehído PFA	0.1034	-	3.3399	71.74	17.14	11.56	3.43				
	Solvente NMP	2.4156	2.2	24.2462	-	-	83.89	80.02				
	Total B.S	0.6031	-	4.6555	100.00	100.00	-					
	Total B.H	3.0187	-	28.9017	-	-	100.00	100.00				


%w B.S	%w solv	Tfinal (°C)	tiempo	Observaciones	Foto
82.86	80.02	200	3 h	La membrana fue más gruesa de color amarillo oscuro. La membrana presentó mayor flexibilidad pero es quebradiza.	

Tabla 6.9 Experimento MF1

Experimento					Base seca		Base húmeda		Calentamiento	Amina	Rel. Mol	%mol
		g	mL	mmol	%mol	%w	%mol	%w				
MF1	Diamina 6F-Diamina	0.4907	-	1.4387	28.24	81.26	4.90	16.25	CC	6F-Diamina	2:5 Diamina:PFA	28.24
	Aldehído PFA	0.1132	-	3.6565	71.76	18.74	12.46	3.75				
	Solvente NMP	2.4156	2.2	24.2462	-	-	82.63	80.00				
	Total B.S	0.6039	-	5.0951	100.00	100.00	-					
	Total B.H	3.0195	-	29.3413	-	-	100.00	100.00				

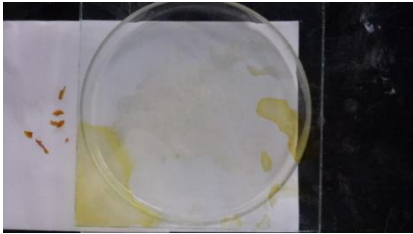
%w B.S	%w solv	Tfinal (°C)	tiempo	Observaciones	Foto
81.26	80.00	200	3 h	Se formó membrana de color amarillo claro. Presentó flexibilidad pero es quebradiza. La membrana fue gruesa.	

Tabla 6.10 Resumen de resultados de síntesis.

Experimento	Amina	Rel. Mol Amina: PFA	%w solv.	T final (°C)	t (h)	Observaciones
MA1	ODA	2:5	85.68	200	3	Membrana de color amarillo fuerte. Fue bastante quebradiza y poco flexible.
MA2	ODA	2:5	79.97	200	3	Membrana de color amarillo claro. La membrana fue más flexible y menos quebradiza que A2.
MB1	BAPPP	2:5	79.79	200	3	Poca transformación de monómeros a polímero. La sección amarillas quebradiza y poco flexible.
MB2	BAPPP	2:5	82.34	200	3	La membrana fue de color amarillo y homogénea, fue demasiado quebradiza y poco flexible.
MC1	BAPPH	2:5	79.79	200	3	Membrana flexible, de color amarillo claro y quebradiza.
MD2	4MPD	2:5	80.00	200	3	No hubo formación de membrana. Se hizo un polvo marrón al rasparlo de la placa.
ME1	BAPB	2:5	80.02	200	3	Membrana gruesa de color amarillo oscuro. Presentó mayor flexibilidad pero es quebradiza.
MF1	6F-Diamina	2:5	80.00	200	3	Membrana gruesa de color amarillo claro. De flexibilidad media pero quebradiza.

Pruebas de solubilidad

La *Tabla 6.11* muestra distintos disolventes utilizados para las pruebas de solubilidad aplicadas a los polímeros formados. Se presentan nueve disolventes de constantes dieléctricas bajas y altas que se probaron debido a que la membrana tiene grupos amino y éter que le proporcionan cierta polaridad al polímero. Se utilizaron volúmenes de 1 mL de disolvente y 0.1g de membrana.

Tabla 6.11 Pruebas de solubilidad

Disolvente	Constante Dieléctrica	Parámetro de solubilidad de Hansen MPa ^{0.5}	Membrana de ODA	Membrana de BAPPP	Membrana de BAPPH	Membrana de 4MPD	Polímero con BAPB	Membrana de 6F-DIAMINA
			Solubilidad	Solubilidad	Solubilidad	Solubilidad	Solubilidad	Solubilidad
THF	7.58	19.43	X	X	X	X	X	X
1,2-dicloropropano	10.13	18.41	X	X	X	X	X	X
metil etil cetona	18.51	19.02	X	X	X	X	X	X
n-propanol	20.33	24.55	X	X	X	P	X	X
N-metil pirrolidona	32.20	22.93	X	X	X	X	X	X
Nitrobencono	34.80	22.19	X	X	X	X	X	X
DMF	36.71	24.83	X	X	X	S	X	X
DMSO	46.68	26.67	X	X	X	P	X	X
agua desionizada	81.10	47.54	X	X	X	X	X	X

S = soluble, P = parcialmente soluble y X = insoluble

Resultados FTIR:

En los resultados de FTIR se buscan lo siguiente: la aparición de bandas de aminas terciarias ($\sim 1230\text{cm}^{-1}$), la aparición de bandas de $-\text{CH}_2-$ ($\sim 2870\text{ cm}^{-1}$) con vibración de tipo tijereteo ($1470\sim 1420\text{ cm}^{-1}$) y la desaparición de las bandas aminas primarias (~ 3400). Para las bandas de CH_2 se tomaron valores alrededor de 2870 cm^{-1} , para el tijereteo alrededor de 1400 cm^{-1} , para las aminas terciarias se tomaron valores cercanos a 1230 cm^{-1} .

Muestra MA2				
No Onda	Intensidad			Asignación
	VS	S	M	
3383.94	W			$\phi\text{-NH}_2$
3048.11	W			ϕ
2875.00	M			$-\text{CH}_2$
1633.58	M			ϕ
1611.34	M			ϕ
1495.64	VS			ϕ
1421.98	W			tijereteo
1238.71	S			$\phi\text{-N}^{\text{R}}_{\text{R}}$
1199.94	S			$\phi\text{-N}^{\text{R}}_{\text{R}}$
1167.46	VS			$\phi\text{-O-}\phi$
1132.21	S			$\phi\text{-N}^{\text{R}}_{\text{R}}$
825.97	M			$-\phi\text{- PARA}$

Tabla 6.12 FTIR MA2

Muestra MB2				
No Onda	Intensidad			Asignación
	VS	S	M	
3363.92	W			$\phi\text{-NH}_2$
3033.64	M			ϕ
2964.18	M			$-\text{CH}_3$
2869.11	M			$-\text{CH}_2$
1678.40	M			ϕ
1631.63	M			ϕ
1605.71	M			ϕ
1492.12	VS			ϕ
1407.34	M			CH_2 tijereteo
				C
1221.34	S			cuaternario
1199.01	S			$\phi\text{-N}^{\text{R}}_{\text{R}}$
1169.86	M			$\phi\text{-O-}\phi$
827.04	S			$-\phi\text{- PARA}$

Tabla 6.13 FTIR MB2

Muestra MC1				
No Onda	Intensidad			Asignación
	VS	S	M	
3356.65	M			$\phi\text{-NH}_2$
3034.29	M			ϕ
2875.34	M			$-\text{CH}_2$
1628.10	S			ϕ
1487.80	VS			ϕ
1409.17	M			CH_2 tijereteo
1193.42	VS			$\phi\text{-O-}\phi$
1008.05	M			$\phi\text{-O-}\phi$
820.23	S			$-\phi\text{- PARA}$

Tabla 6.14 FTIR MC1

No Onda	Muestra MD2			Asignación
	Intensidad			
	VS	S	M	
3347.68	M			ϕ -NH ₂
3060.00	M			ϕ
2916.46	S			-CH ₃
2875.00	S			-CH ₂
1625.55	VS			ϕ
1415.78	S			CH ₂ tijereteo
1379.33	S			ϕ -N< ^R _R
1256.68	S			ϕ -N< ^R _R
1171.10	M			ϕ -N< ^R _R
1074.41	M			R-NH ₂
1033.10	M			R-NH ₂

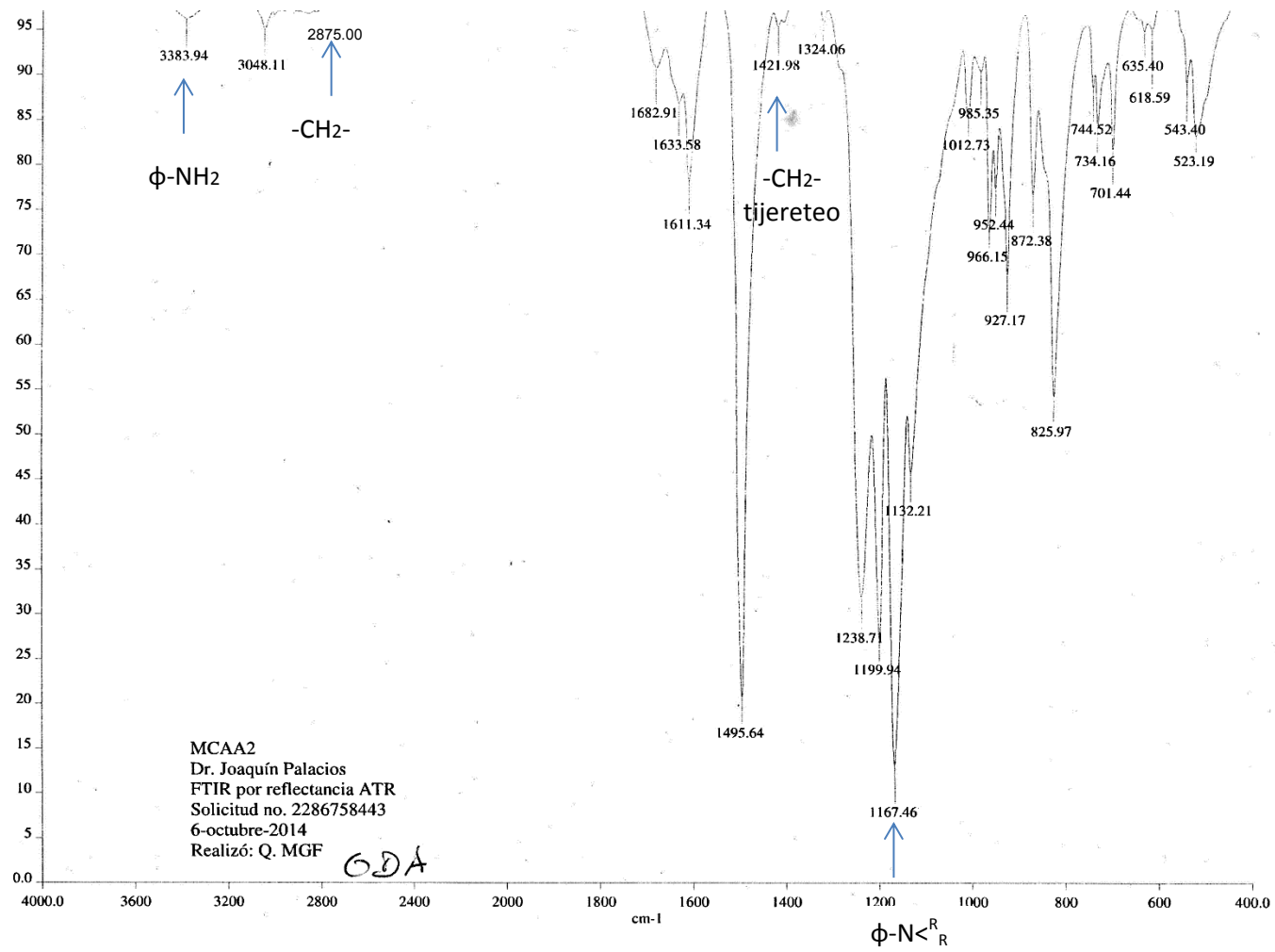
Tabla 6.15 FTIR MD2

No Onda	Muestra ME1			Asignación
	Intensidad			
	VS	S	M	
3643.60	W			ϕ -NH-R
3372.81	M			ϕ -NH ₂
3033.08	M			ϕ
2897.00	M			-CH ₂
1644.28	M			ϕ
1603.36	S			ϕ
1503.86	S			ϕ
1483.64	VS			ϕ
1407.54	M			CH ₂ tijereteo
1306.30	M			ϕ -N< ^R _H
1215.04	VS			ϕ -N< ^R _R
1162.78	S			ϕ -O- ϕ
1107.12	M			ϕ -O- ϕ
1003.18	M			ϕ -O- ϕ
817.61	S			- ϕ - PARA

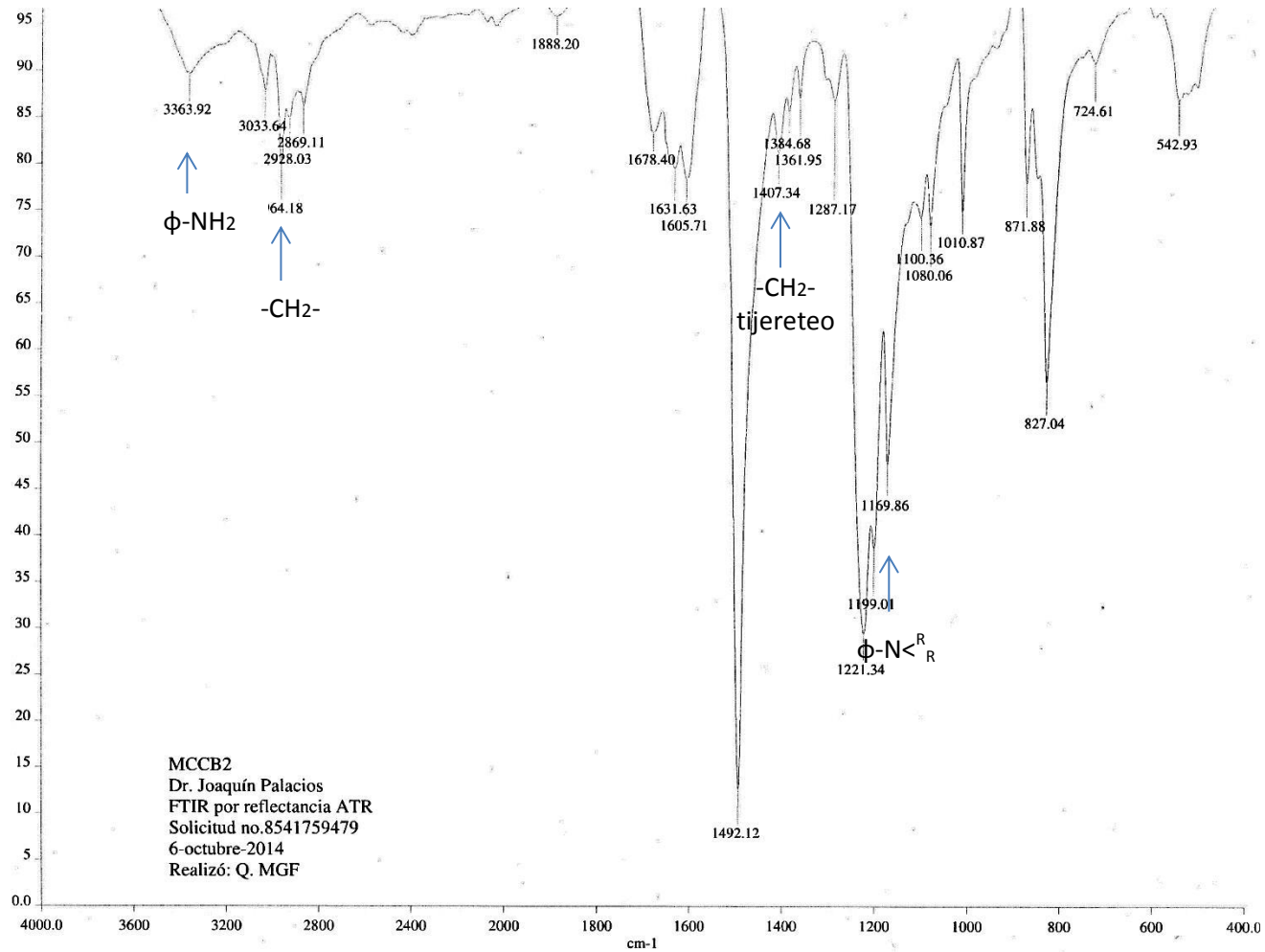
Tabla 6.16 FTIR ME1

No Onda	Muestra MF1			Asignación
	Intensidad			
	VS	S	M	
3346.80	M			ϕ -NH ₂
3052.67	W			ϕ
2871.13	M			-CH ₂
1674.74	M			ϕ
1610.07	S			ϕ
1515.13	VS			ϕ
1476.34	M			CH ₂ tijereteo
1388.86	M			ϕ -N< ^R _R
1338.45	M			ϕ -N< ^R _R
1240.22	VS			ϕ -N< ^R _R
1203.76	VS			ϕ -N< ^R _R
1162.63	VS			ϕ -N< ^R _R
1127.62	VS			ϕ -N< ^R _R
817.10	S			- ϕ - PARA

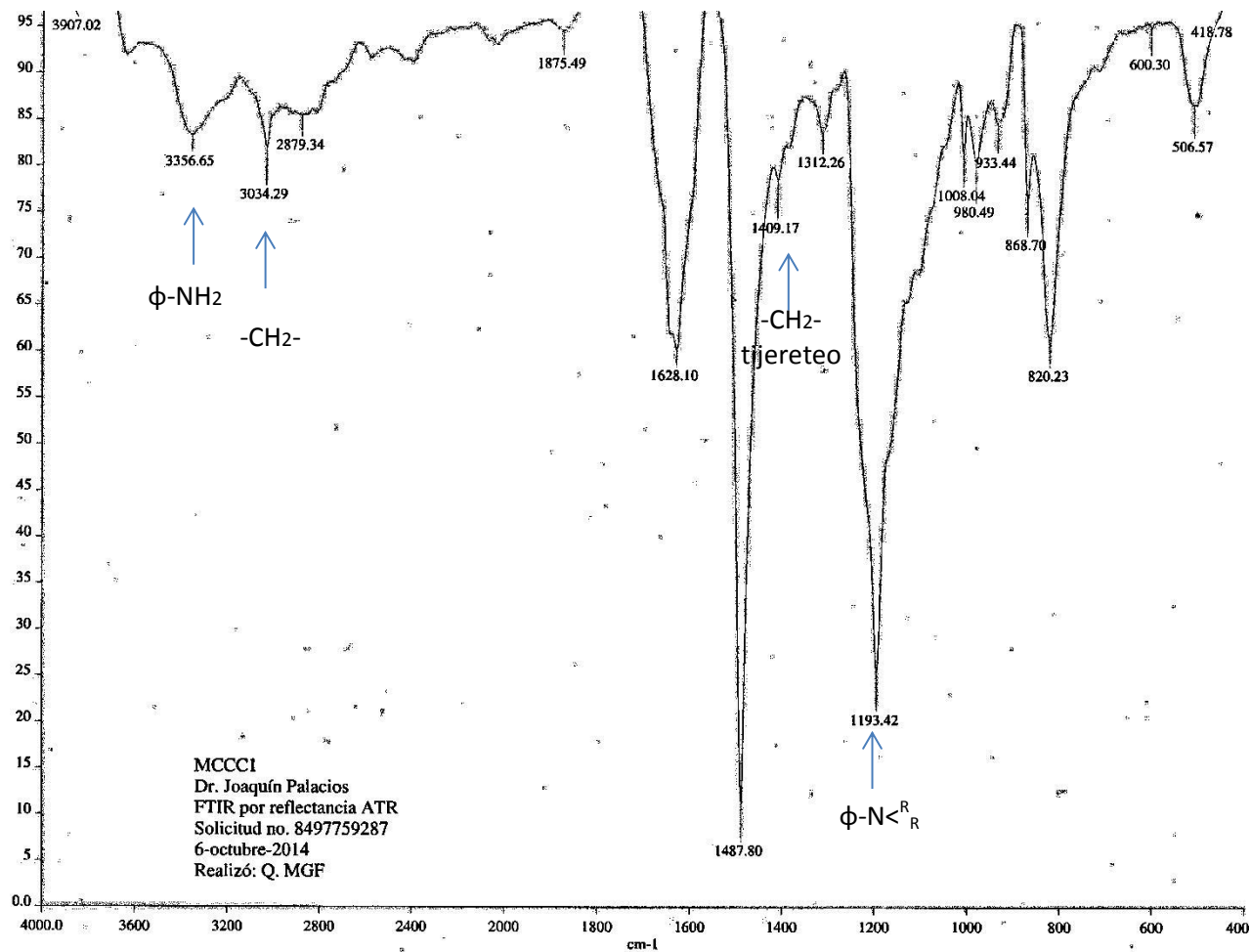
Tabla 6.17 FTIR MF1



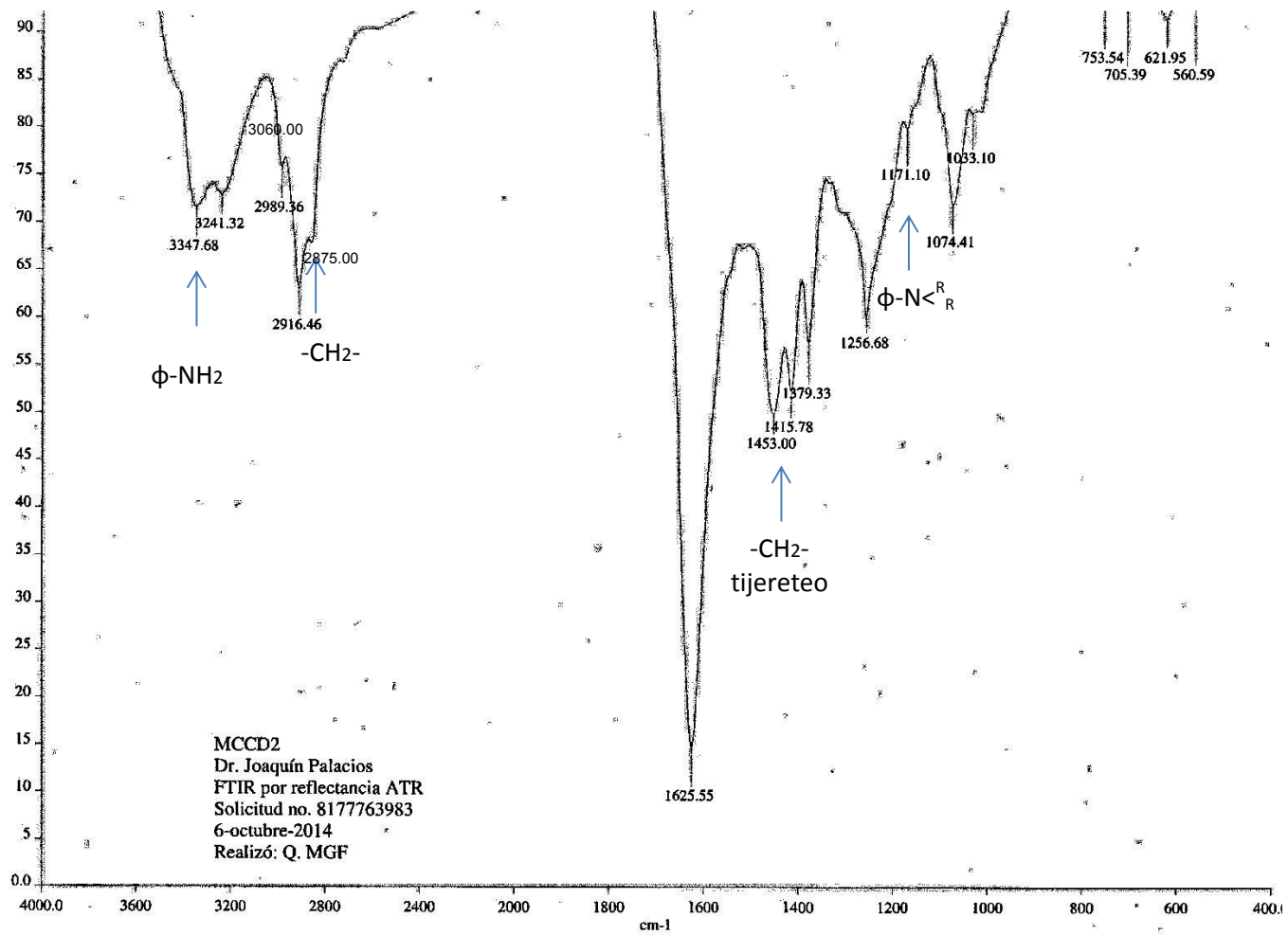
Gráfica 6.1 FTIR MA2



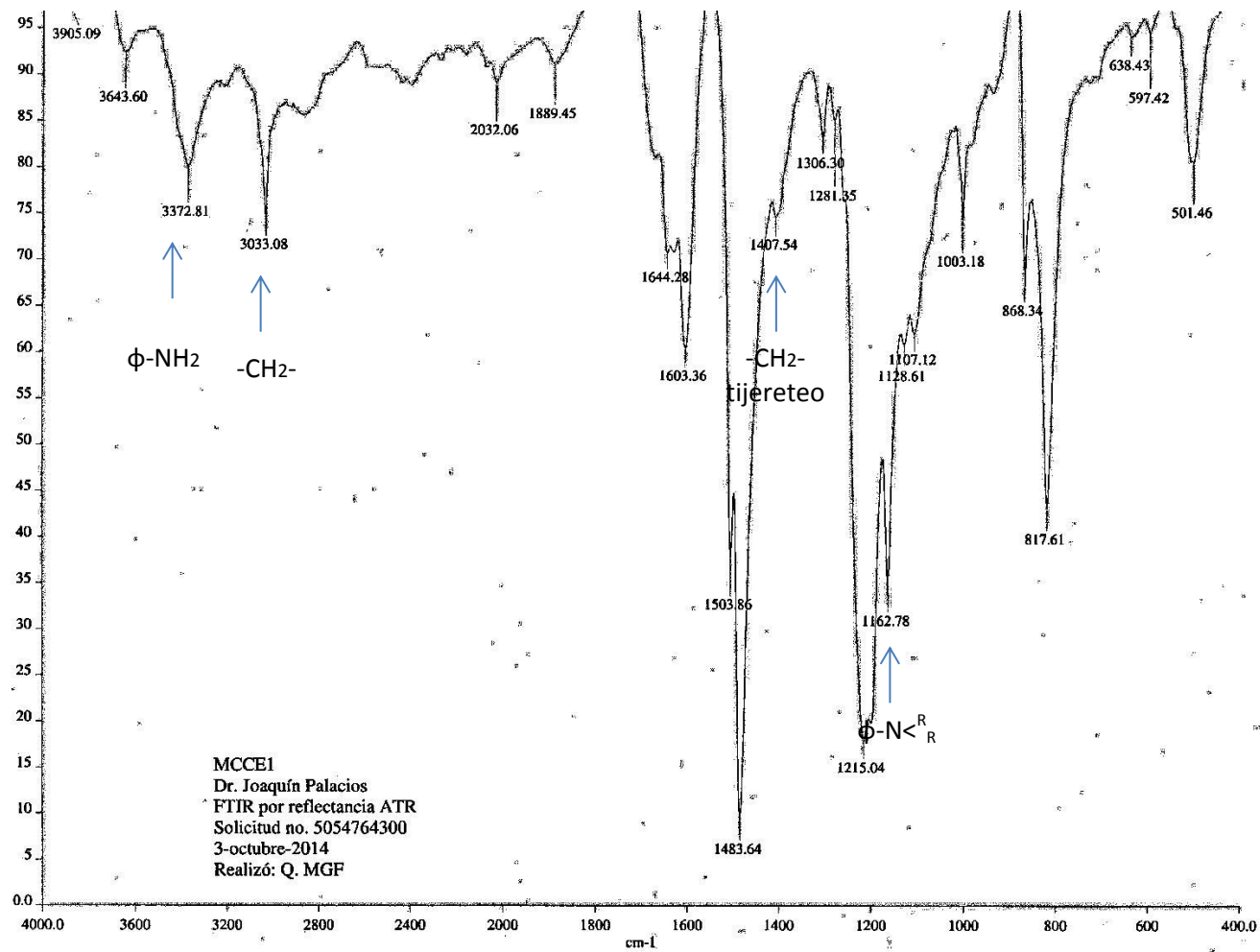
Gráfica 6.2 FTIR MB2



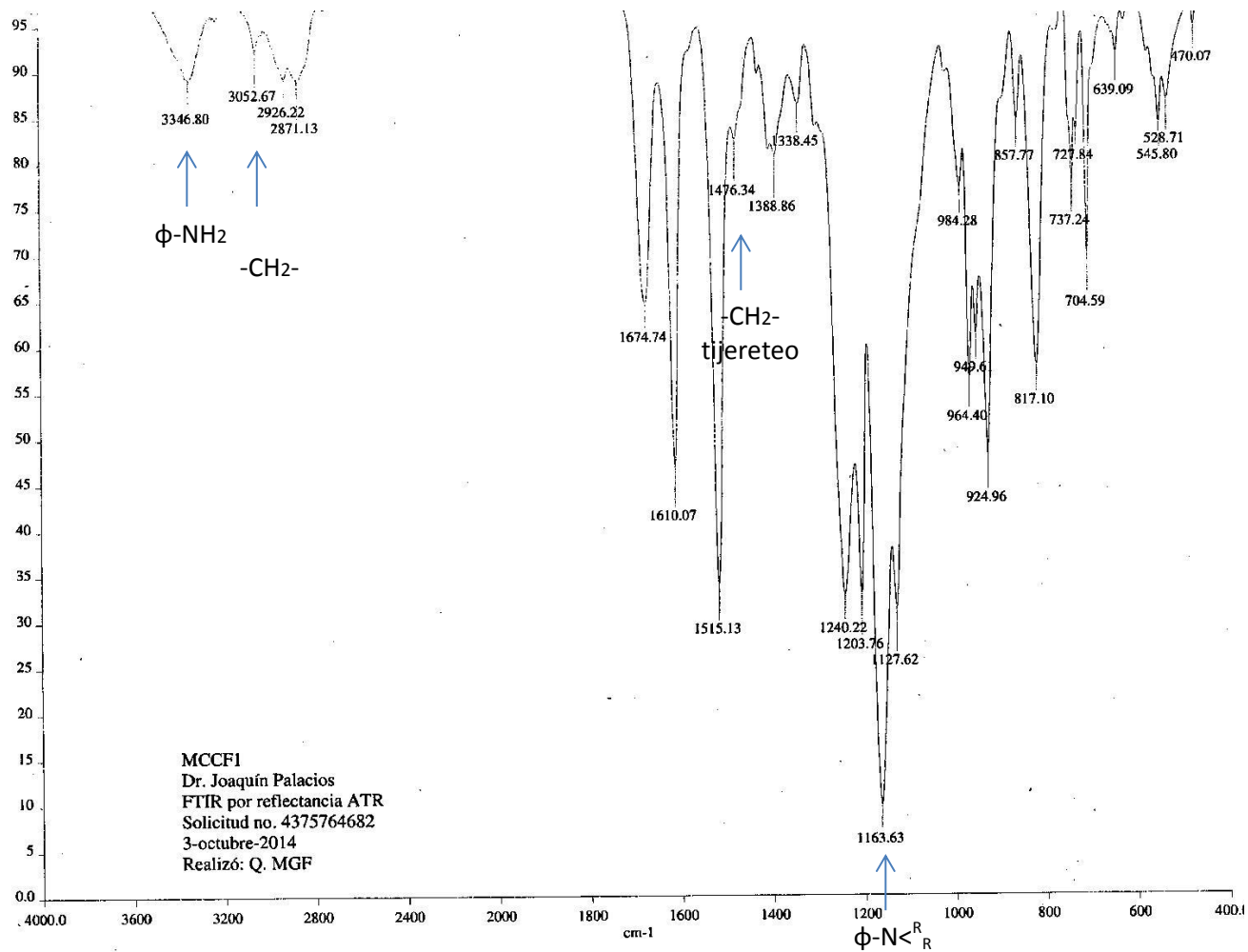
Gráfica 6.3 FTIR MC1



Gráfica 6.4 FTIR MD2



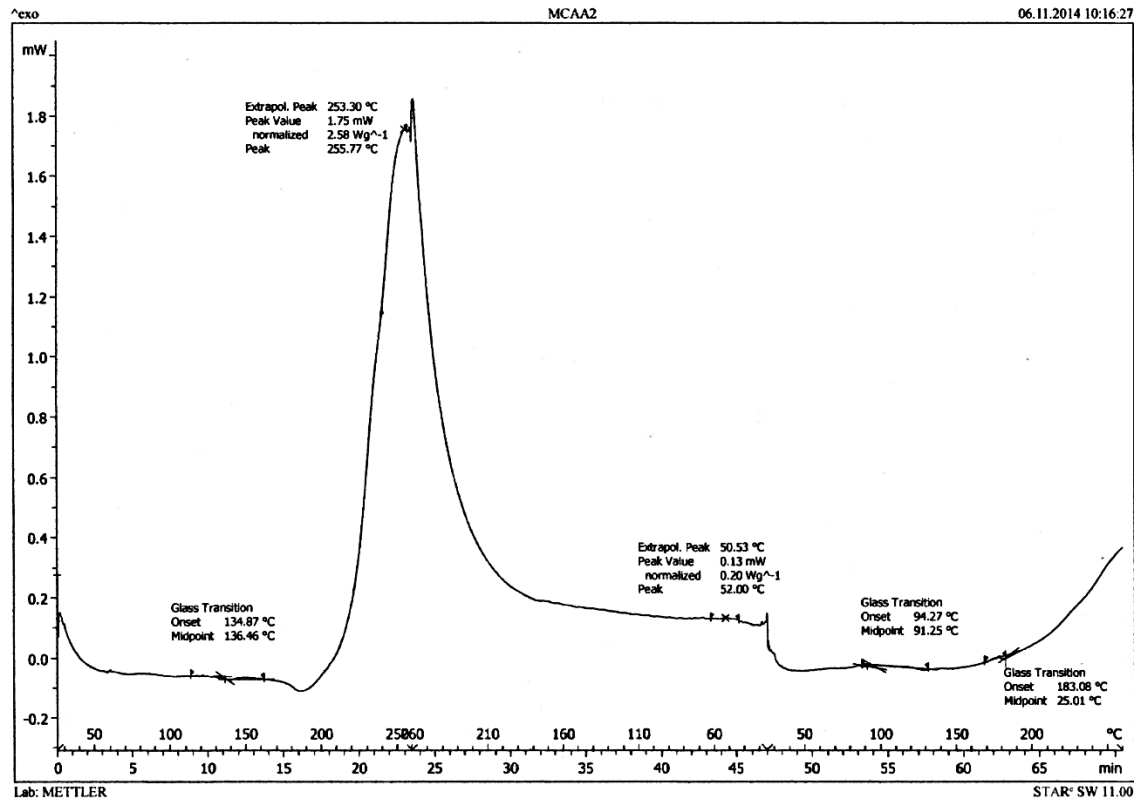
Gráfica 6.5 FTIR ME1



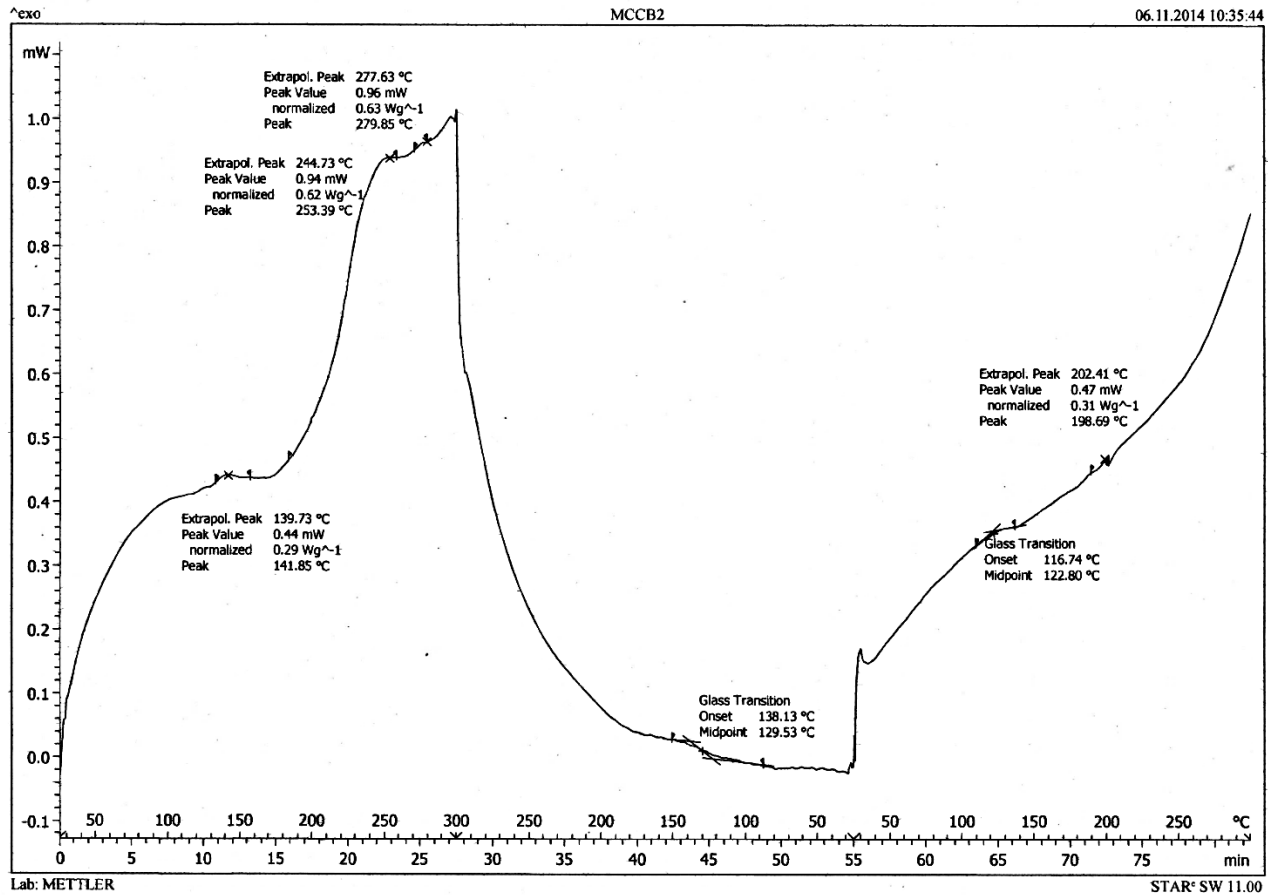
Gráfica 6.6 FTIR MF1

Resultados DSC:

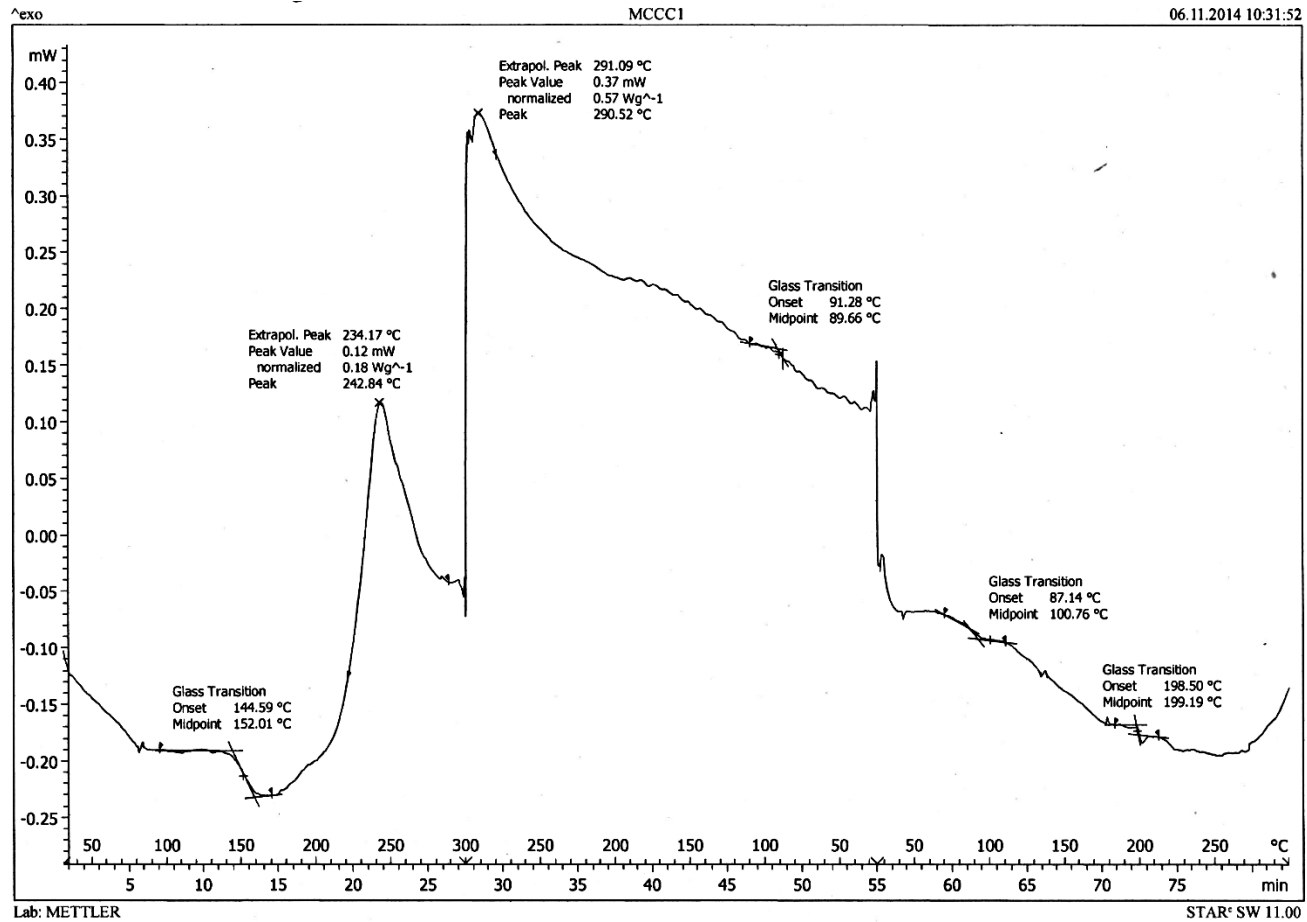
Se presenta en esta sección los resultados obtenidos de la calorimetría diferencial de barrido donde se hicieron tres corridas. Con el intervalo de temperatura de 25°C hasta 300°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto.



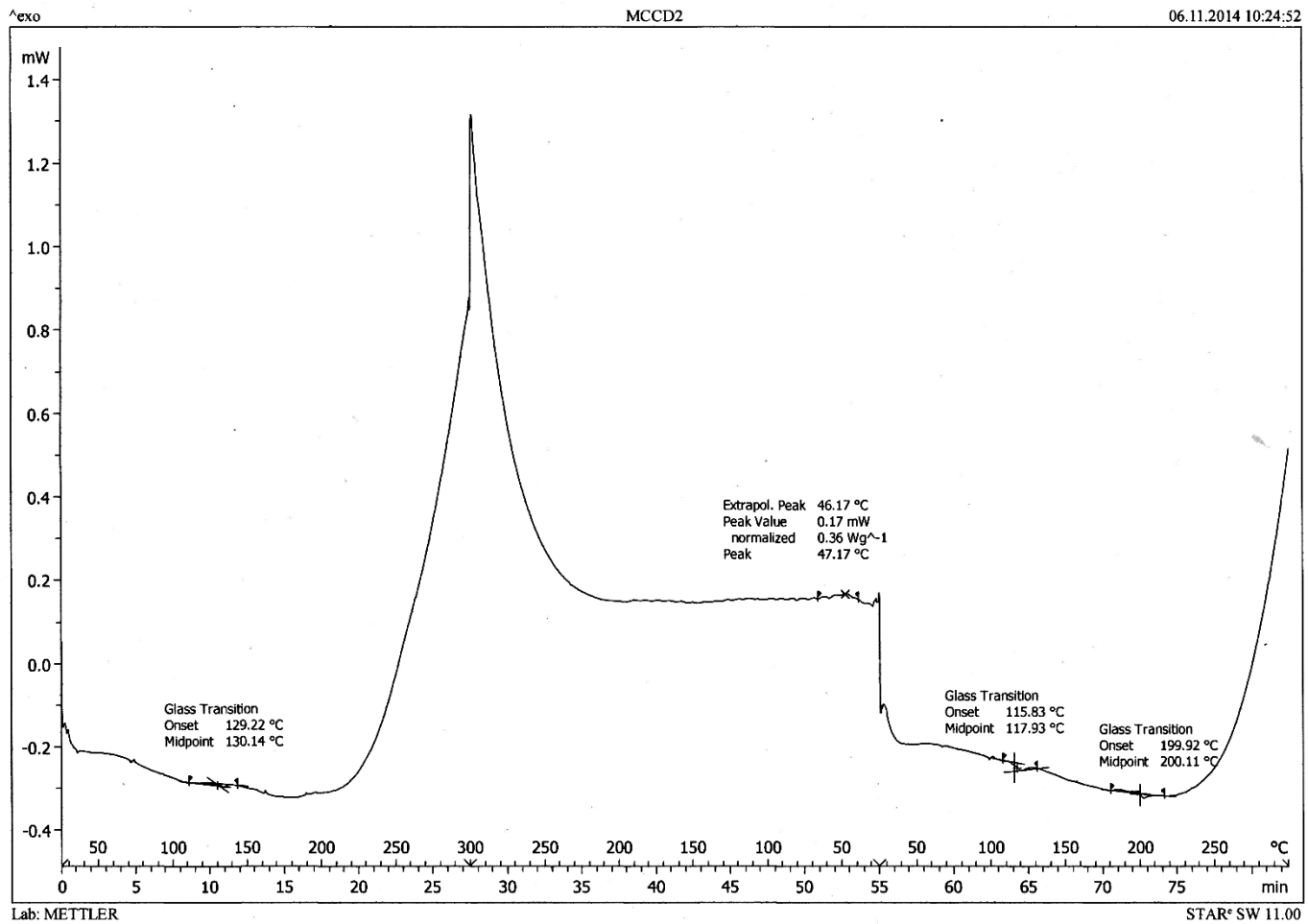
Gráfica 6.7 DSC MA2



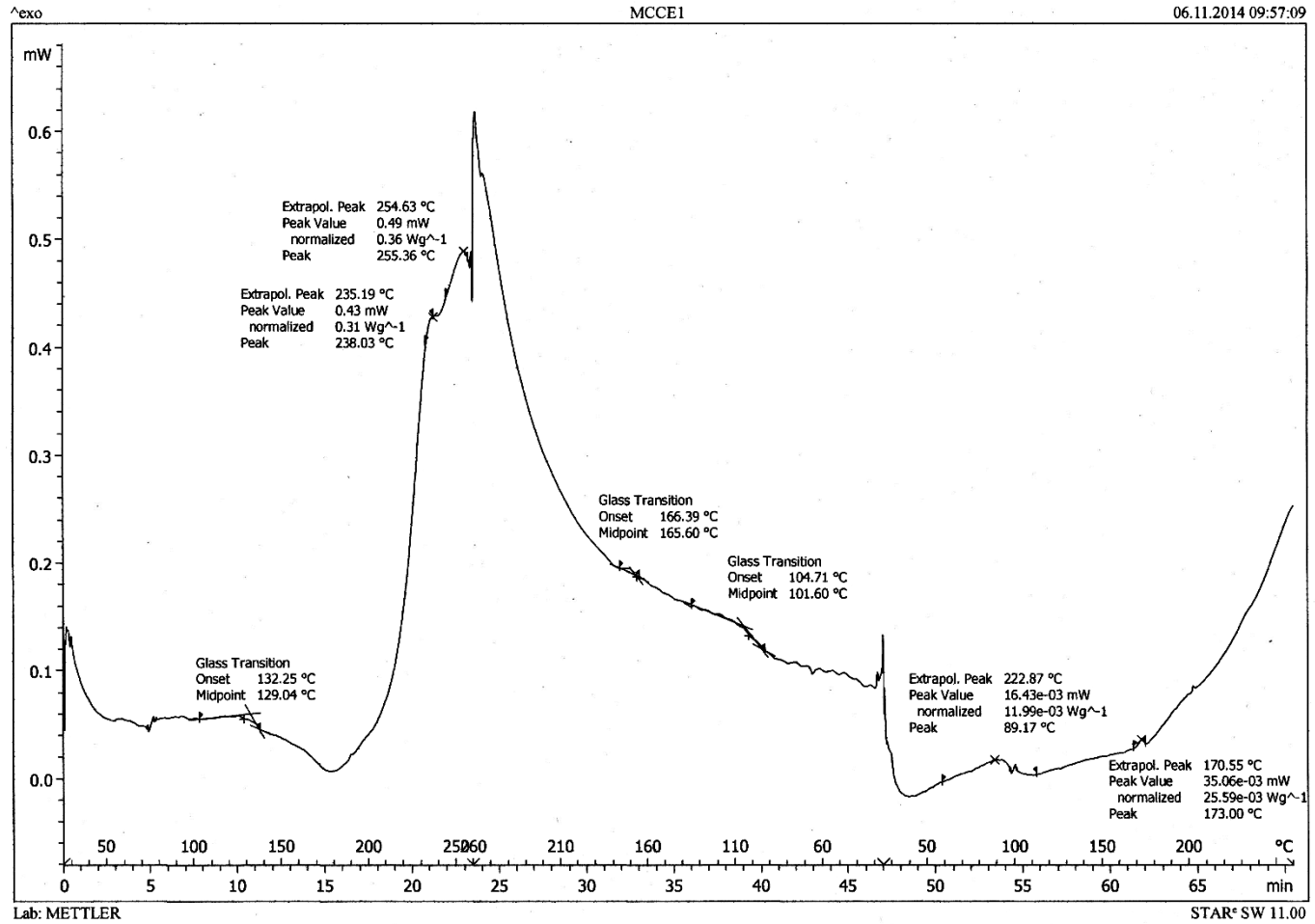
Gráfica 6.8 DSC MB2



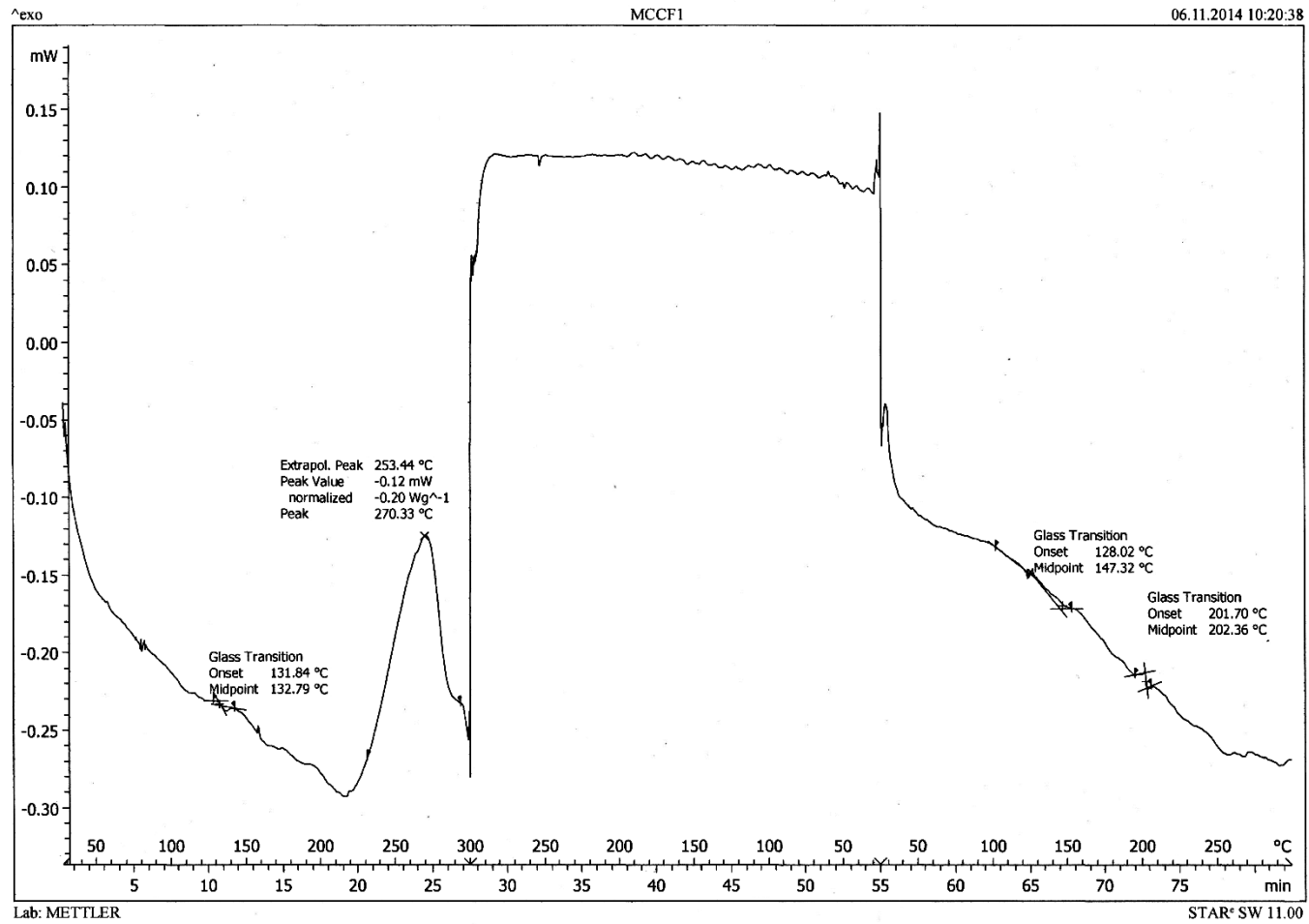
Gráfica 6.9 DSC MC1



Gráfica 6.10 DSC MD2



Gráfica 6.11 DSC ME1



Gráfica 6.12 DSC MF1

Resultados SEM

En esta sección se muestran los resultados obtenidos de la Microscopía Electrónica de Barrido de las membranas sintetizadas.

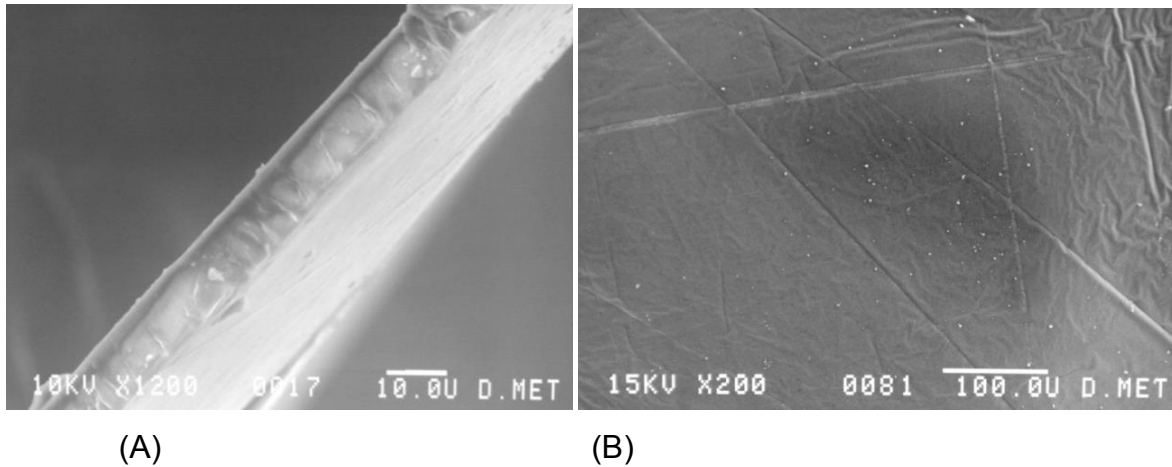


Figura 6.1 Membrana B2 vista en Microscopio Electrónico de Barrido. (A) Corte transversal de la membrana. (B) Superficie de la membrana.

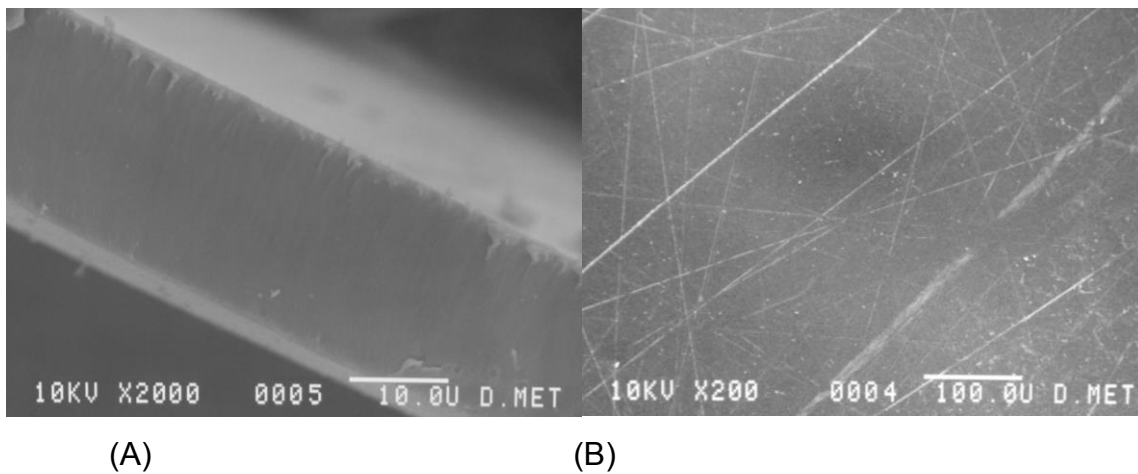


Figura 6.2 Membrana C1 vista en Microscopio Electrónico de Barrido. (A) Corte transversal de la membrana. (B) Superficie de la membrana.

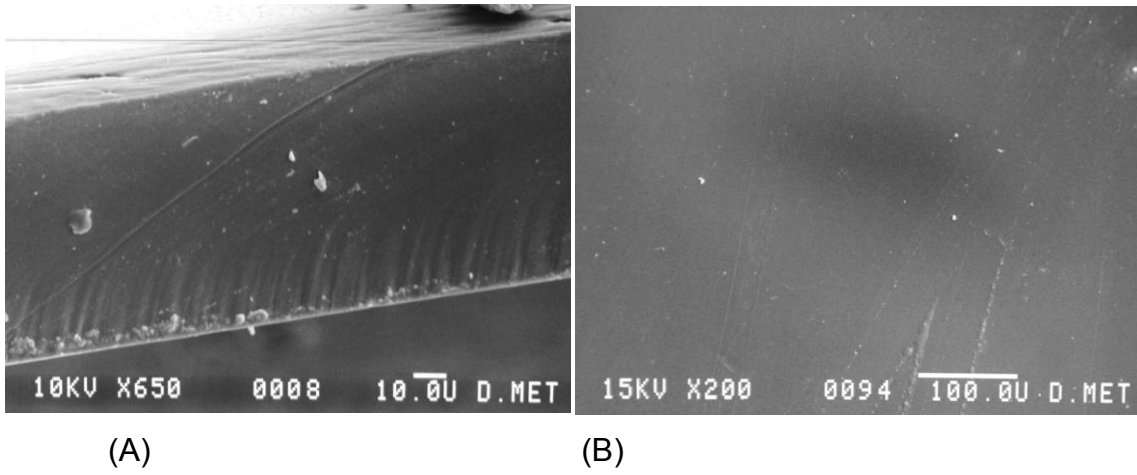


Figura 6.3 Membrana E1 vista en Microscopio Electrónico de Barrido. (A) Corte transversal de la membrana. (B) Superficie de la membrana.

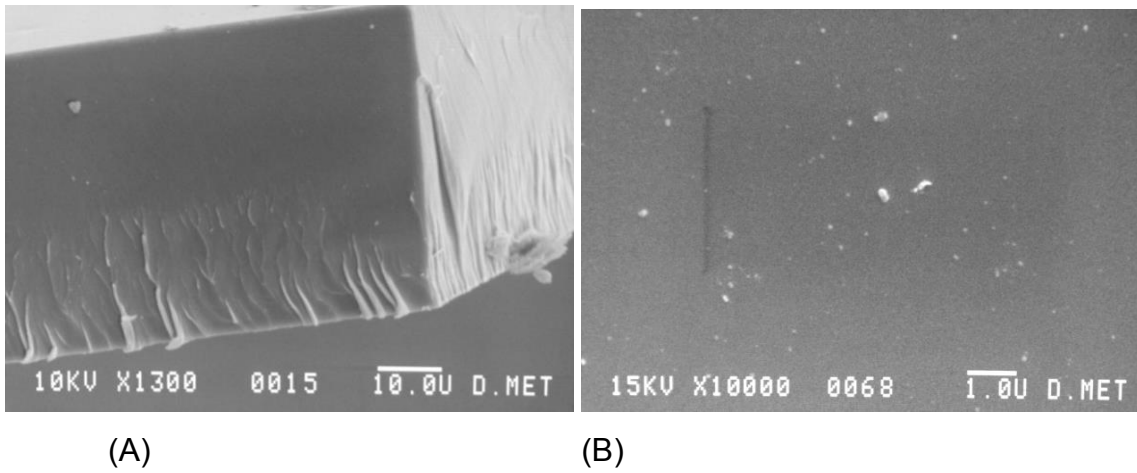


Figura 6.4 Membrana F1 vista en Microscopio Electrónico de Barrido. (A) Corte transversal de la membrana. (B) Superficie de la membrana.

Resultados cambio en relación molar

En la siguiente serie de experimento se cambió la relación molar diamina:paraformaldehído con el propósito de conocer el efecto sobre la microestructura del producto polimérico y sobre sus propiedades físicas.

Tabla 6.18 Relación molar MC2

Experimento				Base seca		Base húmeda		Calentamiento	Amina	Rel. Mol	%mol		
	g	mL	mmol	%mol	%w	%mol	%w						
MC2	Diamina	BAPPH	0.5345	-	1.0000	40.02	92.01	3.90	18.52	CC	BAPPH	2:3 Diamina:PFA	40.02
	Aldehído	PFA	0.0464	-	1.4988	59.98	7.99	5.84	1.61				
	Solvente	NMP	2.3058	2.1	23.1441	-	-	90.26	79.88				
	Total B.S		0.5809	-	2.4988	100.00	100.00	-					
	Total B.H		2.8867	-	25.6429	-	-	100.00	100.00				


%w B.S	%w solv	Tfinal (°C)	tiempo	Observaciones	Foto
92.01	79.88	200	3 h	La membrana resultó demasiado quebradiza, con color amarillo oscuro y gruesa.	

Tabla 6.19 Relación molar MC3

Experimento					Base seca		Base húmeda		Calentamiento	Amina	Rel. Mol	%mol
		G	mL	mmol	%mol	%w	%mol	%w				
MC3	Diamina BAPPH	0.4795	-	0.8971	22.17	83.10	3.30	16.63	CC	BAPPH	2:7 Diamina:PFA	22.17
	Aldehído PFA	0.0975	-	3.1494	77.83	16.90	11.58	3.38				
	Solvente NMP	2.3058	2.1	23.1441	-	-	85.12	79.98				
	Total B.S	0.577	-	4.0465	100.00	100.00	-	-				
	Total B.H	2.8828	-	27.1905	-	-	100.00	100.00				


%w B.S	%w solv	Tfinal (°C)	tiempo		Foto
83.10	79.98	200	3 h	La membrana resultó más flexible y menos quebradiza. La membrana fue gruesa y pudo despegarse fácilmente de la placa de vidrio. Su color fue amarillo oscuro.	

Tabla 6.20 Relación Molar MC4

Experimento					Base seca		Base húmeda		Calentamiento	Amina	Rel. Mol	%mol
		G	mL	mmol	%mol	%w	%mol	%w				
MC4	Diamina BAPPH	0.4574	-	0.8558	18.17	79.31	3.07	15.87	CC	BAPPH	2:9 Diamina:PFA	18.17
	Aldehído PFA	0.1193	-	3.8535	81.83	20.69	13.84	4.14				
	Solvente NMP	2.3058	2.1	23.1441	-	-	83.09	79.99				
	Total B.S	0.5767	-	4.7093	100.00	100.00	-					
	Total B.H	2.8825	-	27.8534	-	-	100.00	100.00				


%w B.S	%w solv	Tfinal (°C)	tiempo	Observaciones	Foto
79.31	79.99	200	3 h	La membrana fue poco quebradiza y con mayor flexibilidad. Tuvo un color amarillo oscuro.	

Tabla 6.21 Relación Molar MF2

Experimento					Base seca		Base húmeda		Calentamiento	Amina	Rel. Mol	%mol
		G	mL	mmol	%mol	%w	%mol	%w				
MF2	Diamina 6F-Diamina	0.5076	-	1.4882	39.90	87.97	5.54	17.61	CC	6F-Diamine	2:3 Diamina:PFA	39.90
	Aldehído PFA	0.0694	-	2.2417	60.10	12.03	8.34	2.41				
	Solvente NMP	2.3058	2.1	23.1441	-	-	86.12	79.98				
	Total B.S	0.5770	-	3.7299	100.00	100.00	-					
	Total B.H	2.8828	-	26.8740	-	-	100.00	100.00				


%w B.S	%w solv	Tfinal (°C)	tiempo	Observaciones	Foto
87.97	79.98	200	3 h	La membrana fue gruesa. Resultó demasiado quebradiza y rígida, con color amarillo claro.	

Tabla 6.22 Relación molar MF3

Experimento					Base seca		Base húmeda		Calentamiento	Amina	Rel. Mol	%mol
		G	mL	mmol	%mol	%w	%mol	%w				
MF3	Diamina 6F-Diamina	0.4375	-	1.2827	22.21	75.88	4.44	15.18	CC	6F-Diamine	2:7 Diamina:PFA	22.21
	Aldehído PFA	0.1391	-	4.4931	77.79	24.12	15.54	4.83				
	Solvente NMP	2.3058	2.1	23.1441	-	-	80.03	80.00				
	Total B.S	0.5766	-	5.7758	100.00	100.00	-					
	Total B.H	2.8824	-	28.9198	-	-	100.00	100.00				



%w B.S	%w solv	Tfinal (°C)	tiempo	Observaciones	Foto
75.88	80.00	200	3 h	La membrana resultó más flexible y quebradiza. La membrana fue gruesa y pudo despegarse fácilmente de la placa de vidrio. Su color fue amarillo claro.	

Tabla 6.23 Relación molar MF4

Experimento					Base seca		Base húmeda		Calentamiento	Amina	Rel. Mol	%mol
		G	mL	mmol	%mol	%w	%mol	%w				
MF4	Diamina 6F-Diamina	0.4095	-	1.2006	18.16	70.97	4.03	14.20	CC	6F-Diamine	2:9 Diamina:PFA	18.16
	Aldehído PFA	0.1675	-	5.4104	81.84	29.03	18.18	5.81				
	Solvente NMP	2.3058	2.1	23.1441	-	-	77.78	79.98				
	Total B.S	0.577	-	6.6110	100.00	100.00	-					
	Total B.H	2.8828	-	29.7551	-	-	100.00	100.00				

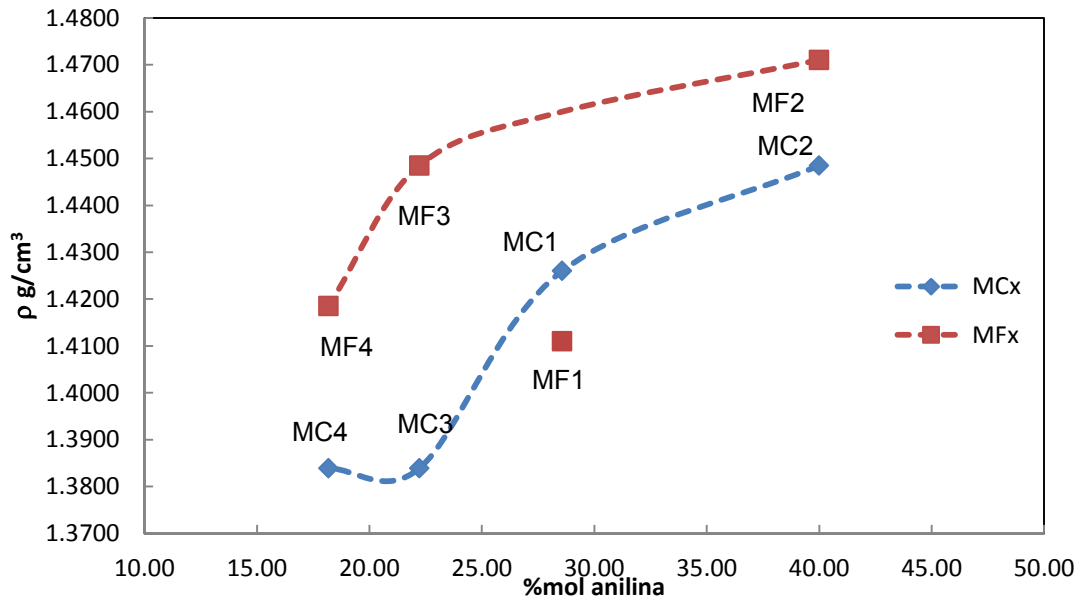
%w B.S	%w solv	Tfinal (°C)	tiempo	Observaciones	Foto
70.97	79.98	200	3 h	La membrana fue poco quebradiza y con mayor flexibilidad. Tuvo un color amarillo oscuro.	

Resultados densidad

Los siguientes datos se obtuvieron en los experimentos de densidad para cada membrana sintetizada con calentamiento convencional. La densidad de las membranas se obtuvo por flotación en líquido (sección 5.2), a una temperatura de 22 °C y una presión de 585 mmHg.

Tabla 6.24 Densidad de membranas

Membrana	Densidad (g/cm ³)
MA2	1.2994
MB2	1.2359
MC1	1.4260
MC2	1.4485
MC3	1.3839
MC4	1.3839
ME1	1.2450
MF1	1.4110
MF2	mayor a 1.4710
MF3	1.4485
MF4	1.4185



Gráfica 6.13 Densidad de membranas con monómero C y F a diferentes relaciones molares.

Resultados de Fracción de Volumen Libre y permeabilidades teóricas.

Para el cálculo de FFV se utilizó la siguiente *Ecuación 5*^{27,28}:

$$FFV = \frac{\frac{1}{\rho} - 1.3 \frac{V_w}{PM}}{\frac{1}{\rho}} = 1 - 1.3 * V' * \rho \dots\dots\dots(5)$$

Donde ρ es la densidad experimental de las membranas en g/cm³; PM es el peso molecular de la unidad estructural de la cadena polimérica expresada en g/mol, V_w es el volumen de van der Waals calculado por el método de contribución de grupo expresado en cm³/mol, y el factor 1.3 se asume como una constante efectiva universal para todos los grupos y estructuras²⁹, este valor fue estimado por Bondi a partir de densidades de empaquetamiento de cristales moleculares a cero absoluto.³⁰

Para el cálculo teórico de las permeabilidades se usó la ecuación propuesta por Parker y Paul³¹ (*Ecuación 6*), usando el cálculo de fracción de volumen libre propuesto por Bondi (*Ecuación 5*).

$$P = A e^{-\frac{B}{FFV}} \dots\dots\dots(6)$$

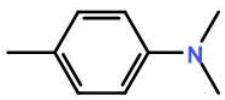

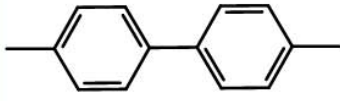
La permeabilidad (P) está expresada en barrer³². Los coeficientes A y B son valores empíricos que dependen de cada gas y de los grupos presentes en la

²⁷ Gas permeation properties of poly(urethane-urea)s containing different polyethers, Benny D. Freeman
²⁸ Zhao, C-t, et al. (2001), Structural characteristics and gas permeation properties of poly carbonenes with retains bicyclic structures, Polymer 42, pp. 2455-2462.
²⁹ Hong-ling LV, Prediction of Solvent Diffusivities in Amorphous Polymers by Free-Volume Theory: Group Contribution and PALS Methods
³⁰ A. Bondi, Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses, Wiley, New York, 1968.
³¹ J.Y. Paul, D.R. Paul Correlation and prediction of gas permeability in glassy polymer membrane materials via a modified free volume based group contribution method, Journal of Membrane Science 125 (1997) 23-29

cadena repetitiva. Dichos valores se obtuvieron de la misma referencia de Parker y Paul. Las permeabilidades se calcularon para CH₄, N₂, O₂, CO₂, H₂ y He.

En la *Tabla 6.25*³³, se observan los valores de V_w para cada grupo presente en la estructura polimérica.

Tabla 6.25 Tabla de contribución de grupos.

No. de estructura	Estructura	PM (g/mol)	V _w (cm ³ /mol)
I		90.10	47.65
II		76.09	43.32
III		152.18	86.64
IV	—CH ₂ —	14.03	10.23
V	—O—	16.00	3.71
VI	>C<	12.01	3.33
VII	—CH ₃	15.03	13.67
VIII	—CF ₃	69.01	21.33

Estructura de polímero A (ODA)

La tabla 6.26 muestra los valores de A y B para el cálculo teórico de permeabilidades.

Tabla 6.26 Valores de A y B para cálculo de permeabilidad.

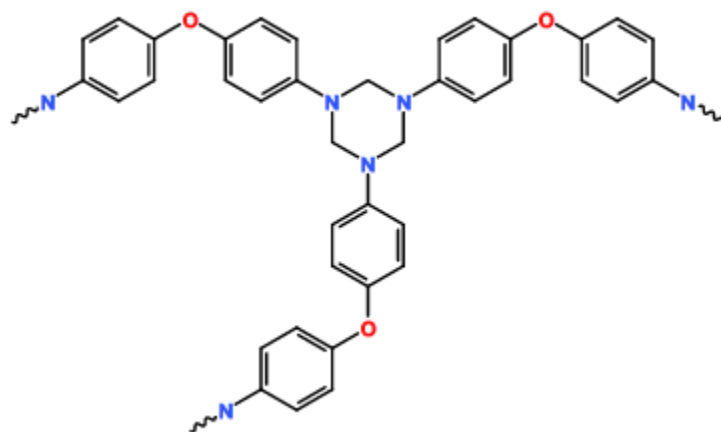
	CH ₄ ^a	N ₂ ^b	O ₂ ^b	CO ₂ ^a	H ₂ ^b	He ^a
A	114	112	397	1750	1070	1800
B	0.967	0.914	0.839	0.86	0.643	0.701

^a A 10 atm, 35 °C

^b A 2 atm, 35 °C

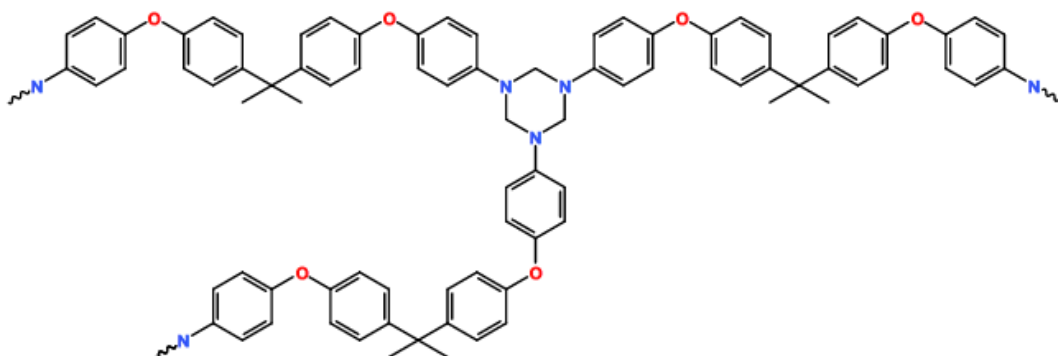
³² Unidad de permeabilidad, equivalente a $1 \frac{g \cdot cm}{s \cdot cm^2 \cdot bar}$ o $1 \cdot 10^{-10} \frac{cm^3(STP) \cdot cm}{s \cdot cm^2 \cdot cmHg}$

³³ Properties of Polymers, Krevelen & Nijenhuis, 4th ed. 2009.



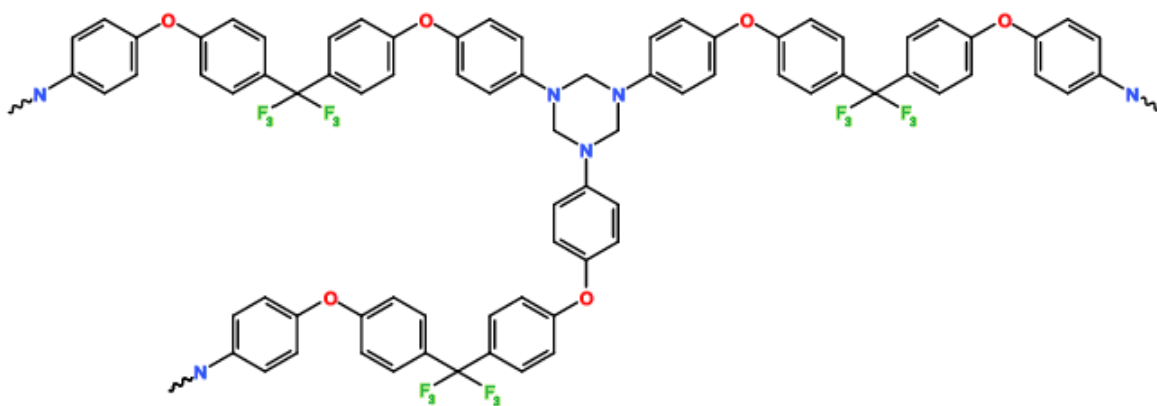
No. Estructura encontrada	Cantidad
I	6
IV	3
V	3

Estructura de polímero B (BAPPP)



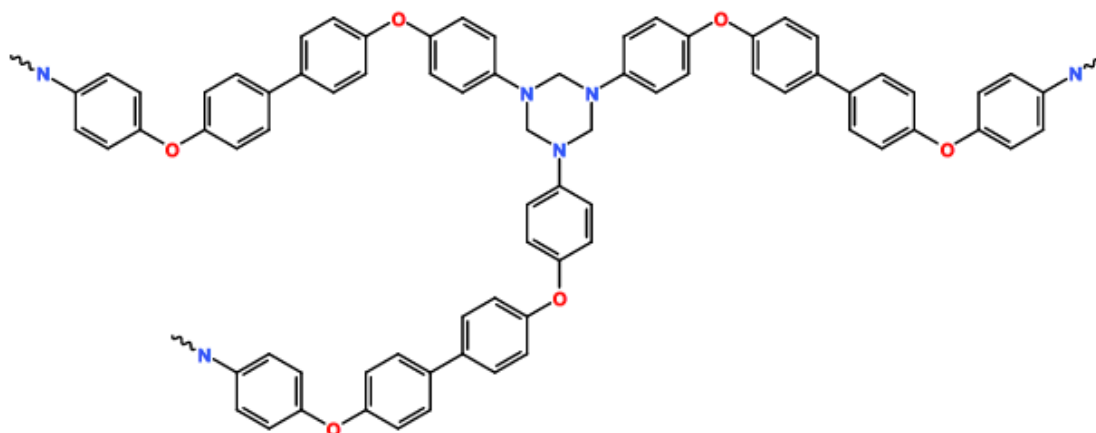
No. Estructura encontrada	Cantidad
I	6
II	6
IV	3
V	6
VI	3
VIII	6

Estructura de polímero C (BAPPH)



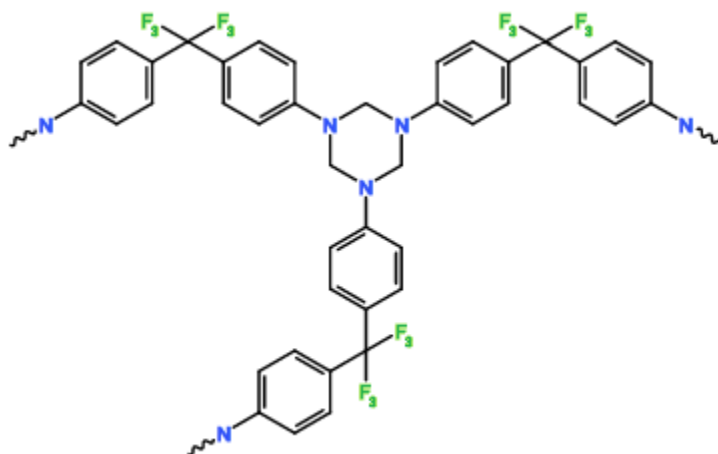
No. Estructura encontrada	Cantidad
I	6
II	6
IV	3
V	6
VI	3
VII	6

Estructura de polímero E (BAPB)



No. Estructura encontrada	Cantidad
I	6
III	3
IV	3
V	6

Estructura de polímero F



No. Estructura encontrada	Cantidad
I	6
IV	3
VI	3
VII	6

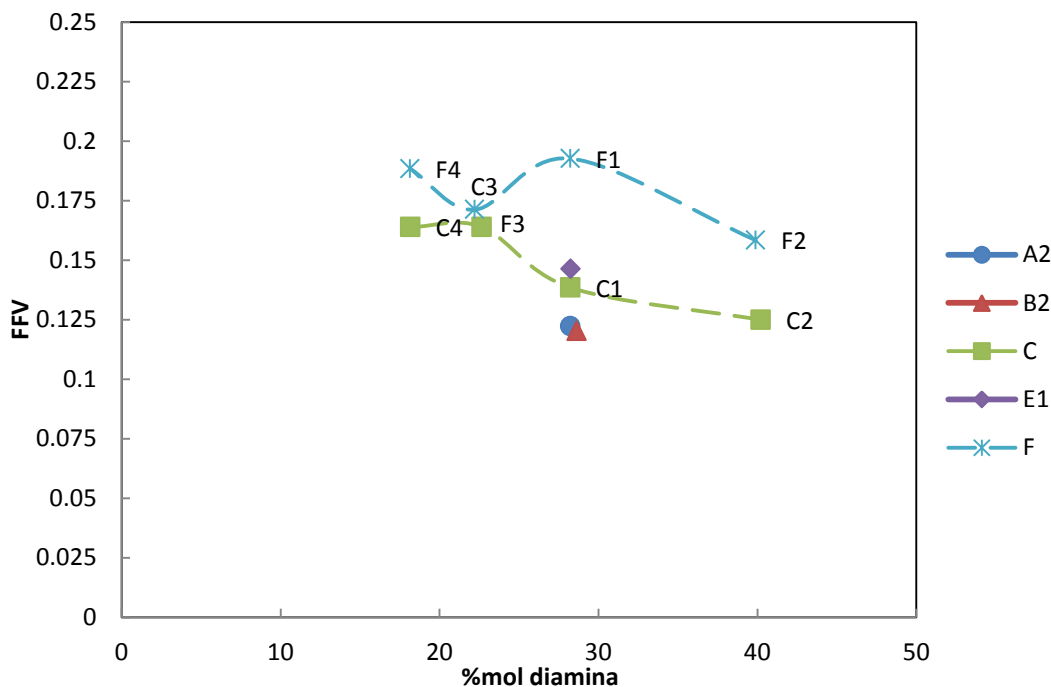
Tabla 6.27 Resultados de FFV

Polímero	PM _{unidad repetitiva} (g/mol)	V _w (cm ³ /mol)	V' (cm ³ /g)	ρ (g/cm ³)	FFV	1/FFV
A2	630.69	327.72	0.51962	1.2994	0.1222	8.1803
B2	1261.44	690.78	0.54761	1.2359	0.1202	8.3217
C1	1585.32	736.74	0.46473	1.4260	0.1385	7.2207
C2	1585.32	736.74	0.46473	1.4485	0.1249	8.0066
C3	1585.32	736.74	0.46473	1.3839	0.1639	6.1004
C4	1585.32	736.74	0.46473	1.3839	0.1639	6.1004
E1	1135.23	598.77	0.52744	1.2450	0.1463	6.8338
F1	1032.78	454.56	0.44013	1.4110	0.1927	5.1904
F2	1032.78	454.56	0.44013	1.4710	0.1583	6.3157
F3	1032.78	454.56	0.44013	1.4485	0.1712	5.8408
F4	1032.78	454.56	0.44013	1.4185	0.1884	5.2086

Tabla 6.28 Resultados de permeabilidad

Polímero	Permeabilidad (barrer)						Selectividad	
	CH ₄	N ₂	O ₂	CO ₂	H ₂	He	P CO ₂ /CH ₄	P O ₂ /N ₂
A2	0.042	0.063	0.415	1.541	5.559	5.819	36.84	6.55
B2	0.036	0.056	0.369	1.364	5.076	5.270	37.40	6.62
C1	0.106	0.152	0.928	3.517	10.304	11.402	33.24	6.09
C2	0.049	0.074	0.480	1.789	6.216	6.573	36.16	6.46
C3	0.313	0.424	2.377	9.217	21.176	25.008	29.49	5.60
C4	0.313	0.424	2.377	9.217	21.176	25.008	29.49	5.60
E1	0.154	0.217	1.285	4.905	13.214	14.955	31.89	5.92
F1	0.754	0.975	5.100	20.159	38.016	47.328	26.75	5.23
F2	0.254	0.349	1.984	7.659	18.438	21.503	30.17	5.69
F3	0.402	0.538	2.955	11.522	25.022	29.998	28.68	5.49
F4	0.672	0.875	4.618	18.210	35.233	43.563	27.09	5.28

En la *Gráfica 6.14* se puede observar los valores de FFV de los polímeros y su comportamiento para los polímeros C y F con respecto a la cantidad de monómero de diamina en su estructura.



Gráfica 6.14 Relación de FFV contra cantidad de diamina en la estructura de los polímeros C y F.

Resultados de síntesis de membranas con microondas:

En esta sección se presentan los resultados de la síntesis de las membranas preparadas por medio de calentamiento con microondas. Contiene las cantidades agregadas de reactivos y disolvente y las relaciones molares y másicas de cada componente, paraformaldehído, dianilina y disolvente. También se presentan las observaciones de cada membrana sintetizada como el color, flexibilidad y rigidez.

Tabla 6.29 Síntesis de MWA1 por calentamiento con microondas.

Experimento					Base seca		Base húmeda		Calentamiento	Amina	Rel. Mol
		g	mL	mmol	%mol	%w	%mol	%w			
MWA1	Diamina ODA	0.6022	-	2.8576	28.57	73.14	6.64	14.63	Potencia 2	ODA	2:5
	Aldehído Formaldehído	0.22118	-	7.1445	71.43	26.86	16.59	5.37			
	Solvente NMP	3.294	3	33.0629	-	-	76.77	80.00			
	Total B.S	0.8235		10.0021	100.00	100.00	-				
	Total B.H	4.1175	-	43.0650	-	-	100.00	100.00			

%mol	%w B.S	%w solv	Tfinal (°C)	tiempo	Observaciones	Foto
28.57	73.14	80.00	120.3	10 min	Calentamiento a 200 watts. No hubo formación de membrana polimérica. No se logró evaporar todo el disolvente utilizado.	

Tabla 6.30 Síntesis de MWA2 por calentamiento con microondas.

Experimento					Base seca		Base húmeda		Calentamiento	Amina	Rel. Mol
		G	mL	mmol	%mol	%w	%mol	%w			
MWA2	Diamina ODA	0.6022	-	2.8576	28.57	73.14	6.64	14.63	Rampa de calentamiento, potencia 1, 4, 8 y máxima	ODA	2:5
	Aldehído Formaldehído	0.22118	-	7.1445	71.43	26.86	16.59	5.37			
	Solvente NMP	3.294	3	33.0629	-	-	76.77	80.00			
	Total B.S	0.8235		10.0021	100.00	100.00	-				
	Total B.H	4.1175	-	43.0650	-	-	100.00	100.00			


%mol	%w B.S	%w solv	Tfinal (°C)	Tiempo	Observaciones	Foto
28.57	73.14	80.00	126.2	24 min	Rampa de calentamiento, 6 min por cada potencia. Potencias 1, 4, 8, máx, llegando a T final 126 °C. No se logró evaporar todo el disolvente utilizado. La membrana presenta un color amarillo claro en las orillas. Es dura y arrugada	

Tabla 6.31 Síntesis de MWA3 por calentamiento con microondas.

Experimento					Base seca		Base húmeda		Calentamiento	Amina	Rel. Mol
		g	mL	mmol	%mol	%w	%mol	%w			
MWA3	Diamina ODA	0.6024	-	2.8580	28.54	73.12	10.77	24.38	Potencia máxima	ODA	2:5
	Aldehído Formaldehído	0.2215	-	7.1547	71.46	26.88	26.95	8.96			
	Solvente NMP	1.647	1.5	16.5315	-	-	62.28	66.66			
	Total B.S	0.8239		10.0126	100.00	100.00	-				
	Total B.H	2.4709		26.5441	-	-	100.00	100.00			

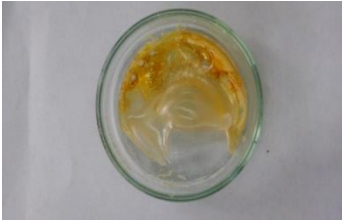
%mol	%w B.S	%w solv	Tfinal (°C)	tiempo	Observaciones	Foto
28.54	73.12	66.66	107.3	30 min	Calentamiento de 30 min en potencia máxima. Llegando a T final 107 °C. La membrana presenta coloración amarilla. Es dura y arrugada.	

Tabla 6.32 Síntesis de MWA4 por calentamiento con microondas.

Experimento					Base seca		Base húmeda		Calentamiento	Amina	Rel. Mol
		g	mL	mmol	%mol	%w	%mol	%w			
MWA4	Diamina ODA	0.6425	-	3.0482	28.55	73.12	12.75	29.25	Potencia máxima	ODA	2:5
	Aldehído Formaldehído	0.2362	-	7.6295	71.45	26.88	31.92	10.75			
	Solvente NMP	1.3176	1.2	13.2252	-	-	55.33	59.99			
	Total B.S	0.8787		10.6777	100.00	100.00	-				
	Total B.H	2.1963		23.9029	-	-	100.00	100.00			


%mol	%w B.S	%w solv	Tfinal (°C)	tiempo	Observaciones	Foto
28.55	73.12	59.99	107.0	15 min	Calentamiento de 15 min en potencia máxima. Llegando a T final 107 °C. La membrana presenta coloración amarilla. Es dura y arrugada.	

Tabla 6.33 Síntesis de MWA5 por calentamiento con microondas.

Experimento					Base seca		Base húmeda		Calentamiento	Amina	Rel. Mol
		g	mL	mmol	%mol	%w	%mol	%w			
MWA5	Diamina ODA	0.6426	-	3.0487	28.55	73.12	12.75	29.26	Potencia 2	ODA	2:5
	Aldehído Formaldehído	0.2362	-	7.6295	71.45	26.88	31.92	10.75			
	Solvente NMP	1.3176	1.2	13.2252	-	-	55.33	59.99			
	Total B.S	0.8788		10.6782	100.00	100.00	-				
	Total B.H	2.1964		23.9034	-	-	100.00	100.00			


%mol	%w B.S	%w solv	Tfinal (°C)	tiempo	Observaciones	Foto
28.55	73.12	59.99	88.1	40 min	Se llegó a una temperatura no muy alta en 40 minutos con una potencia de 2. La membrana fue más lisa y color transparente. Presenta una mayor flexibilidad y una mejor apariencia	

Tabla 6. 34 Síntesis de MWA6 por calentamiento con microondas.

Experimento					Base seca		Base húmeda		Calentamiento	Amina	Rel. Mol
		g	mL	mmol	%mol	%w	%mol	%w			
MWA6	Diamina ODA	0.6424	-	3.0477	28.55	73.12	12.75	29.25	Potencia 2 y 3	ODA	2:5
	Aldehído Formaldehído	0.2361	-	7.6263	71.45	26.88	31.91	10.75			
	Solvente NMP	1.3176	1.2	13.2252	-	-	55.34	60.00			
	Total B.S	0.8785		10.6740	100.00	100.00	-				
	Total B.H	2.1961		23.8992	-	-	100.00	100.00			


%mol	%w B.S	%w solv	Tfinal (°C)	tiempo	Observaciones	Foto
28.55	73.12	60.00	110.5	40 min	Se hizo pequeña rampa de calentamiento, de 20 minutos en potencia 2 y 20 minutos en potencia 3. Se tuvo una membrana arrugada de color amarilla.	

Tabla 6.35 Síntesis de MWB1 por calentamiento con microondas.

Experimento					Base seca		Base húmeda		Calentamiento	Amina	Rel. Mol	%mol
		g	mL	mmol	%mol	%w	%mol	%w				
MWB1	Diamina BAPPP	0.9885	-	2.3598	28.57	84.40	9.11	33.76	Potencia 2, 5 y máxima	BAPPP	2:5	28.57
	Aldehído Formaldehído	0.1827	-	5.9014	71.43	15.60	22.79	6.24				
	Solvente NMP	1.7568	1.6	17.6336	-	-	68.10	60.00				
	Total B.S	1.1712		8.2612	100.00	100.00	-					
	Total B.H	2.9280		25.8948	-	-	100.00	100.00				


%w B.S	%w solv	Tfinal (°C)	tiempo	Observaciones	Foto
84.40	60.00	119.2	40	Presentó un color pardo, la membrana es transparente y un poco lisa. Tuvo una flexibilidad baja.	

Tabla 6.36 Síntesis de MWC1 por calentamiento con microondas.

Experimento					Base seca		Base húmeda		Calentamiento	Amina	Rel. Mol
		g	mL	mmol	%mol	%w	%mol	%w			
MWC1	Diamina BAPPH	0.7674	-	1.4358	28.54	87.33	7.86	34.94	Potencia 2, 5 y 8	BAPPH	2:5
	Aldehído Formaldehído	0.1113	-	3.5951	71.46	12.67	19.69	5.07			
	Solvente NMP	1.3176	1.2	13.2252	-	-	72.44	59.99			
	Total B.S	0.8787		5.0309	100.00	100.00	-				
	Total B.H	2.1963		18.2561	-	-	100.00	100.00			

%mol	%w B.S	%w solv	Tfinal (°C)	tiempo	Observaciones	Foto
28.54	87.33	59.99	63.0	40 min	No hubo formación de película. Se mantuvo transparente. Se decidió aumentar la potencia después de 20 minutos de la reacción pero no hubo cambio alguno. No se evaporó el disolvente	

Tabla 6.37 Síntesis de MWC2 por calentamiento con microondas.

Experimento					Base seca		Base húmeda		Calentamiento	Amina	Rel. Mol
		g	mL	mmol	%mol	%w	%mol	%w			
MWC2	Diamina BAPPH	0.7673	-	1.4356	28.57	87.35	7.87	34.94	Potencia 2, 5 y máxima	BAPPH	2:5
	Aldehído Formaldehído	0.1111	-	3.5886	71.43	12.65	19.66	5.06			
	Solvente NMP	1.3176	1.2	13.2252	-	-	72.47	60.00			
	Total B.S	0.8784		5.0242	100.00	100.00	-				
	Total B.H	2.196		18.2494	-	-	100.00	100.00			

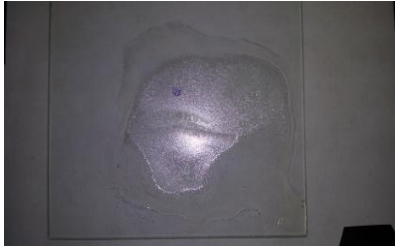
%mol	%w B.S	%w solv	Tfinal (°C)	tiempo	Observaciones	Foto
28.57	87.35	60.00	101.7	40 min	Se aumentó la potencia a máxima en los últimos 10 minutos para acelerar la reacción pero los resultados fueron similares al experimento MWC1.	

Tabla 6.38 Síntesis de MWD1 por calentamiento con microondas.

Experimento					Base seca		Base húmeda		Calentamiento	Amina	Rel. Mol
		g	mL	mmol	%mol	%w	%mol	%w			
MWD1	Diamina 4MPD	0.599	-	3.6104	28.57	68.19	13.96	27.28	Potencia 2, 5 y 8	4MPD	2:5
	Aldehído Formaldehído	0.2794	-	9.0249	71.43	31.81	34.90	12.72			
	Solvente NMP	1.3176	1.2	13.2252	-	-	51.14	60.00			
	Total B.S	0.8784		12.6353	100.00	100.00	-				
	Total B.H	2.196		25.8605	-	-	100.00	100.00			


%mol	%w B.S	%w solv	Tfinal (°C)	tiempo	Observaciones	Foto
28.57	68.19	60.00	133.6	40	Obtención de una membrana con color amarillo oscuro y traslúcida, bastante quebradiza. No fue fácilmente separada de la placa de vidrio.	

Tabla 6.39 Síntesis de MWE2 por calentamiento con microondas.

Experimento					Base seca		Base húmeda		Calentamiento	Amina	Rel. Mol
		g	mL	mmol	%mol	%w	%mol	%w			
MWE2	Diamina BAPB	0.7297	-	1.9211	28.57	83.07	7.89	27.69	Potencia 2, 5 y máx	BAPB	2:5
	Aldehído Formaldehído	0.1487	-	4.8032	71.43	16.93	19.72	5.64			
	Solvente NMP	1.7568	1.6	17.6336	-	-	72.39	66.67			
	Total B.S	0.8784		6.7243	100.00	100.00	-				
	Total B.H	2.6352		24.3579	-	-	100.00	100.00			



%mol	%w B.S	%w solv	Tfinal (°C)	tiempo	Observaciones	Foto
28.57	83.07	66.67	155.9	40	La membrana presentó coloración blanco y amarillo. No fue traslúcido. Se formó polvo del mismo color. Tuvo poca flexibilidad y bastante quebradiza.	

Tabla 6.40 Síntesis de MWF1 por calentamiento con microondas.

Experimento					Base seca		Base húmeda		Calentamiento	Amina	Rel. Mol
		g	mL	mmol	%mol	%w	%mol	%w			
MWF1	Diamina 6F-Diamine	0.7159	-	2.0989	28.54	81.48	8.40	27.16	Potencia 2, 5 y max	6F-Diamina	2:5
	Aldehído Formaldehído	0.1627	-	5.2554	71.46	18.52	21.03	6.17			
	Solvente NMP	1.7568	1.6	17.6336	-	-	70.57	66.66			
	Total B.S	0.8786		7.3543	100.00	100.00	-				
	Total B.H	2.6354		24.9879	-	-	100.00	100.00			

%mol	%w B.S	%w solv	Tfinal (°C)	tiempo	Observaciones	Foto
28.54	81.48	66.66	200	40 min	Se comenzó a hacer la reacción con un porcentaje en peso del disolvente de 60% (1.2 mL), pero al observar que no lograba disolver los reactivos, se decidió aumenta a 66.66%w de NMP (1.6 mL). La membrana fue bastante homogénea y transparente sin ninguna coloración	

Resultados FTIR Membranas con Microondas:

En los resultados de FTIR se buscan lo siguiente: la aparición de bandas de aminas terciarias ($\sim 1230\text{cm}^{-1}$), la aparición de bandas de $-\text{CH}_2-$ ($\sim 2870\text{ cm}^{-1}$) con vibración de tipo tijereteo ($1470\sim 1420\text{ cm}^{-1}$) y la desaparición de las bandas características de aminas primarias (~ 3400). Para las bandas de CH_2 se tomaron valores alrededor de 2870 cm^{-1} , para el tijereteo alrededor de 1400 cm^{-1} , para las aminas terciarias se tomaron valores cercanos a 1230 cm^{-1} .

No Onda	Muestra MWA6			Asignación
	Intensidad			
	VS	S	M	
3348	W			$\phi\text{-NH}_2$
3040	W			ϕ
2819	M			$-\text{CH}_2$
1674	M			ϕ
1632	M			ϕ
1490	VS			ϕ
1391	W			CH_2 tijereteo
1198	VS			$\phi\text{-N}^{\text{R}}$
1160	VS			$\phi\text{-O-}\phi$
820	M			$-\phi\text{-}$ PARA

Tabla 6.41 FTIR MWA6

No Onda	Muestra MWB2			Asignación
	Intensidad			
	VS	S	M	
3328	W			$\phi\text{-NH}_2$
3038	M			ϕ
2964	M			$-\text{CH}_3$
2871	M			$-\text{CH}_2$
1670	M			ϕ
1609	M			ϕ
1493	VS			ϕ
1403	M			CH_2 tijereteo
1296	S			C cuaternario
1220	S			$\phi\text{-N}^{\text{R}}$
1169	M			$\phi\text{-O-}\phi$
824	S			$-\phi\text{-}$ PARA

Tabla 6.42 FTIR MWB1

No Onda	Muestra MWC2			Asignación
	Intensidad			
	VS	S	M	
3346	M			$\phi\text{-NH}_2$
3048	M			ϕ
2876	M			$-\text{CH}_2$
1669	S			ϕ
1498	VS			ϕ
1404	M			CH_2 tijereteo
1201	VS			$\phi\text{-O-}\phi$
1129	M			$\phi\text{-O-}\phi$
825	S			$-\phi\text{-}$ PARA

Tabla 6.43 FTIR MWC2

No Onda	Muestra MWD1			Asignación
	Intensidad			
	VS	S	M	
3367	M			ϕ -NH ₂
3000	M			ϕ
2909	S			-CH ₃
2867	S			-CH ₂
1629	VS			ϕ
1404	S			CH ₂ tijereteo
1251	S			ϕ -N< ^R _R

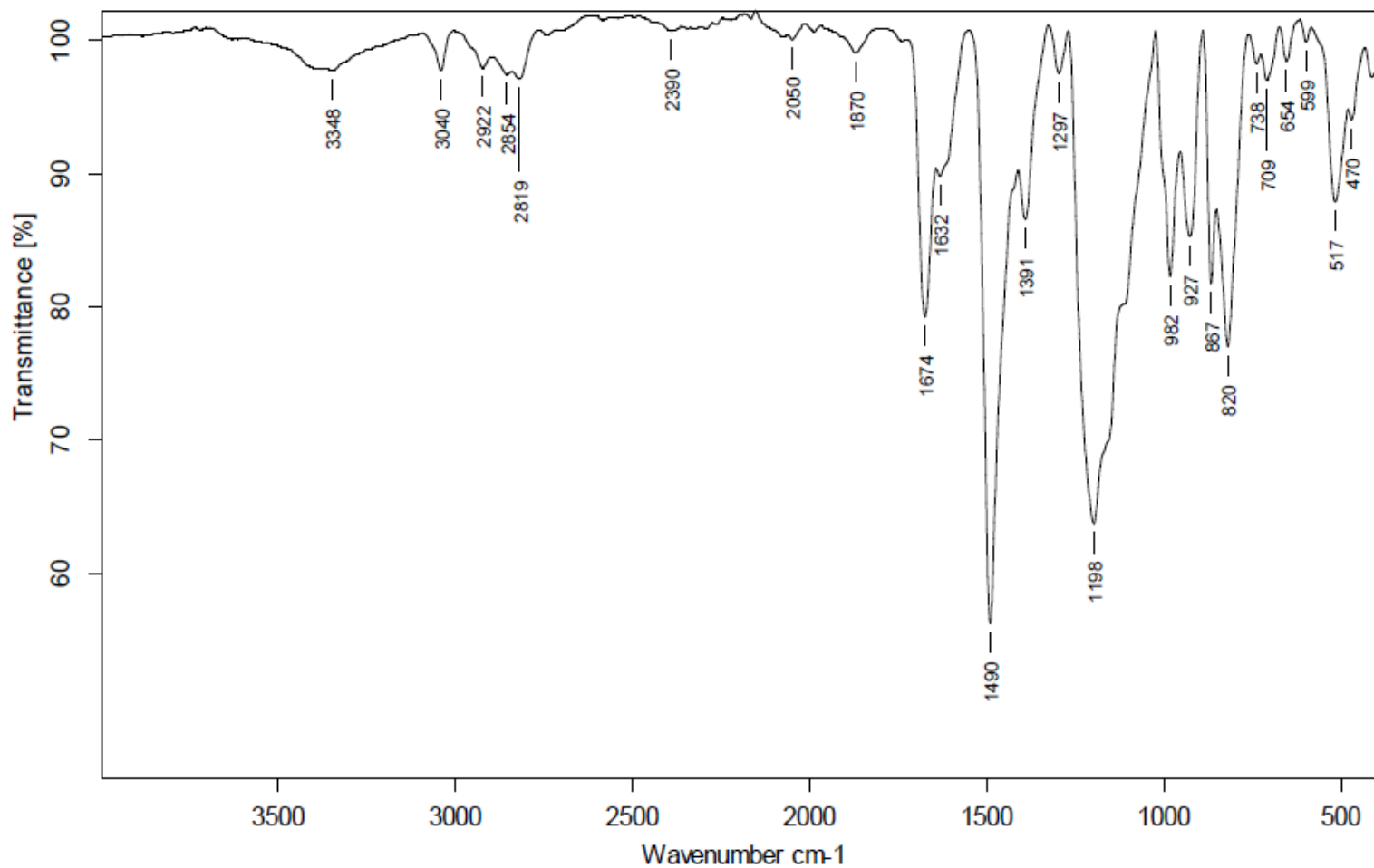
Tabla 6.44 FTIR MWD1

No Onda	Muestra MWE2			Asignación
	Intensidad			
	VS	S	M	
3375	M			ϕ -NH ₂
3038	M			ϕ
2750	W			-CH ₂
1601	S			ϕ
1484	VS			ϕ
1397	M			CH ₂ tijereteo
1314	M			ϕ -N< ^R _H
1220	VS			ϕ -N< ^R _R
1161	M			ϕ -O- ϕ
816	S			- ϕ - PARA

Tabla 6.45 FTIR MWE2

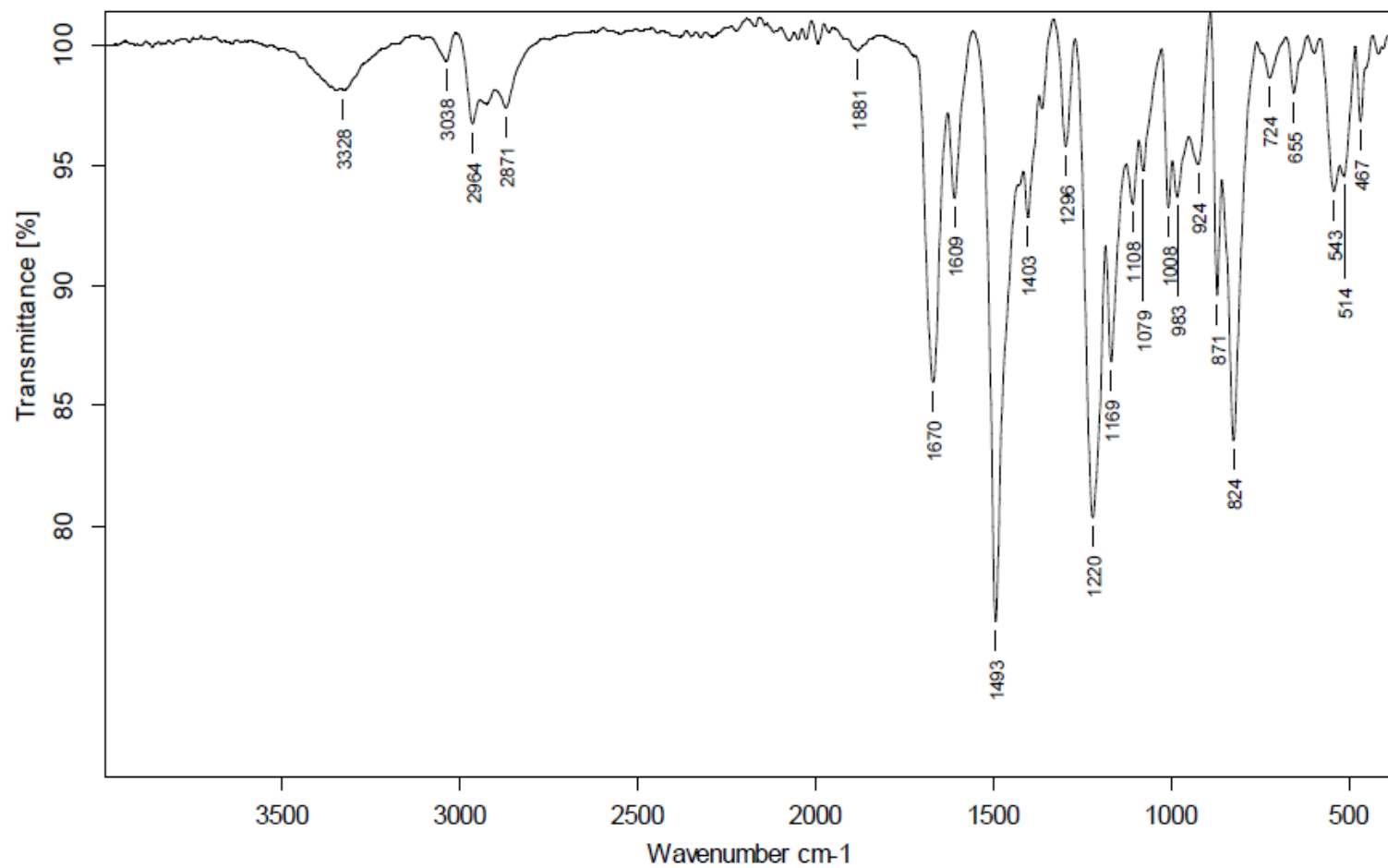
No Onda	Muestra MWF1			Asignación
	Intensidad			
	VS	S	M	
3338	M			ϕ -NH ₂
2925	W			ϕ
2881	M			-CH ₂
1667	S			ϕ
1611	S			ϕ
1517	VS			ϕ
1474	M			CH ₂ tijereteo
1243	VS			ϕ -N< ^R _R
1203	VS			ϕ -N< ^R _R
1163	VS			ϕ -N< ^R _R
1126	VS			ϕ -N< ^R _R
818	S			- ϕ - PARA

Tabla 6.46 FTIR MWF1



C:\DOCUMENTS AND SETTINGS\jess\A6.0	A6	PELICULA AMARILLA	06/04/2015
-------------------------------------	----	-------------------	------------

Figura 6.5 FTIR MWA6



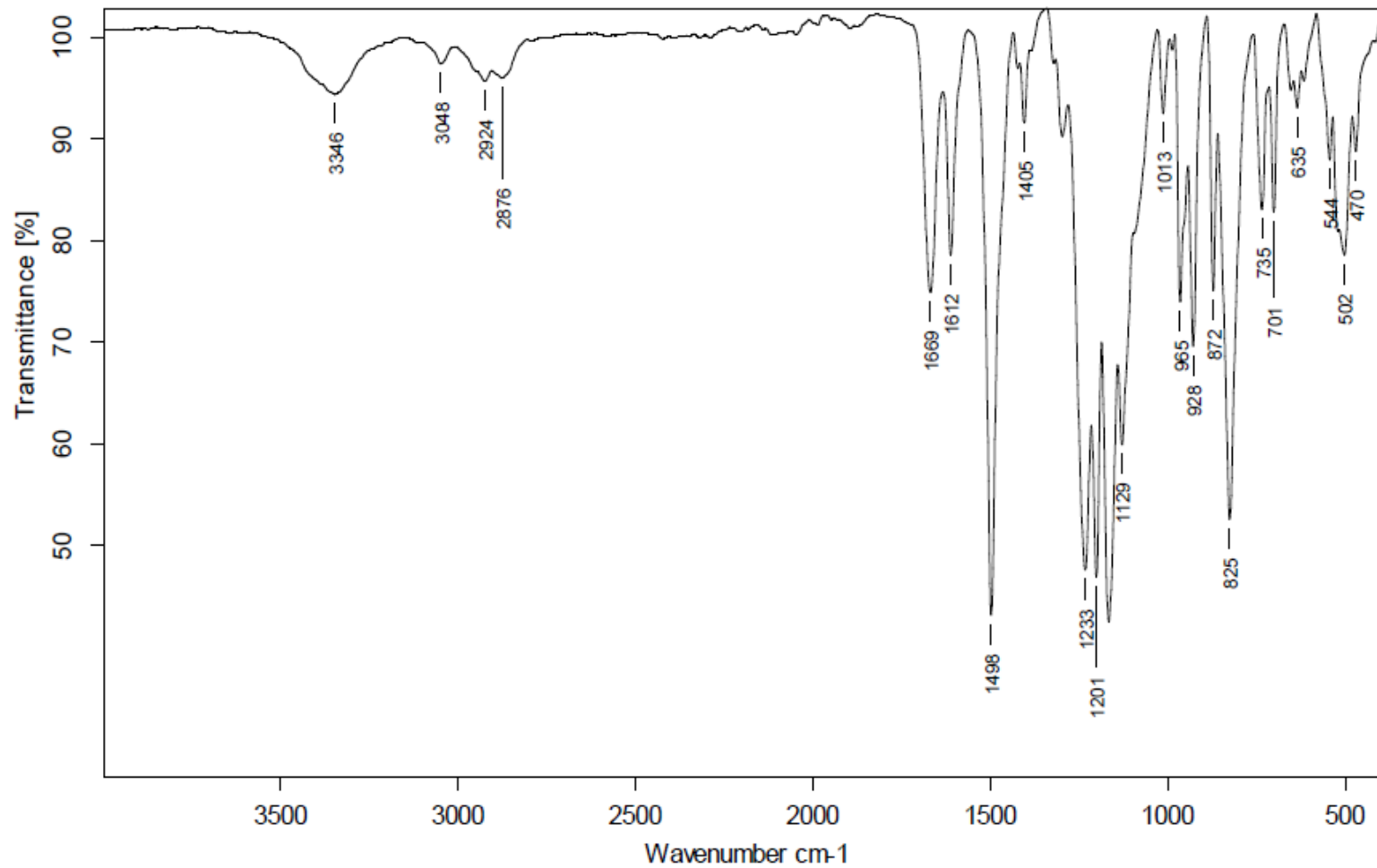
C:\Documents and Settings\Administrator\My Documents\Manuel\B1.0

B1

PELICULA CAFE CLARA

06/04/2015

Figura 6.6 FTIR MWB1



C:\Documents and Settings\Administrator\My Documents\Manuel\C2.0

C2

solido amar

27/03/2015

Figura 6.7 FTIR MWC2

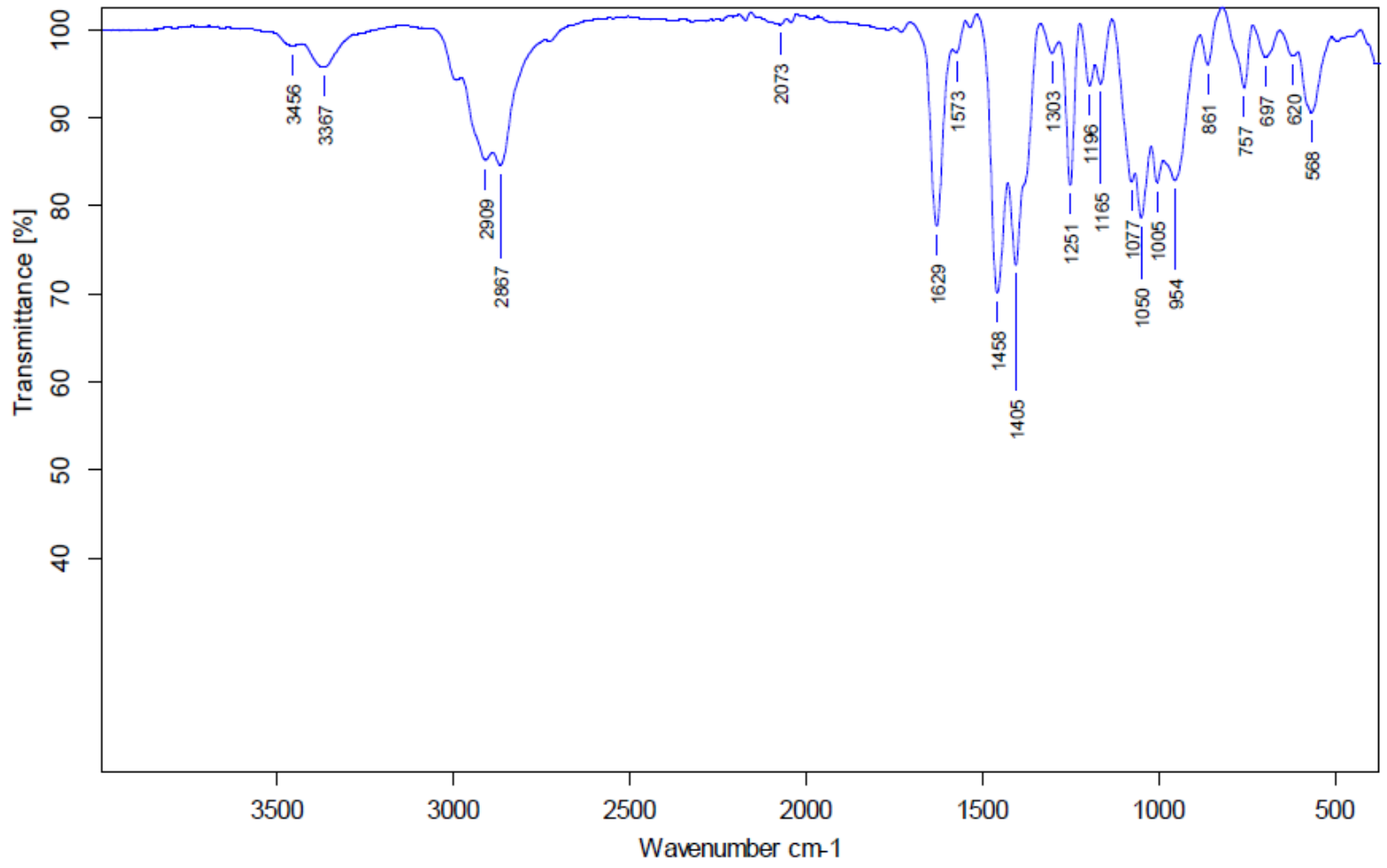
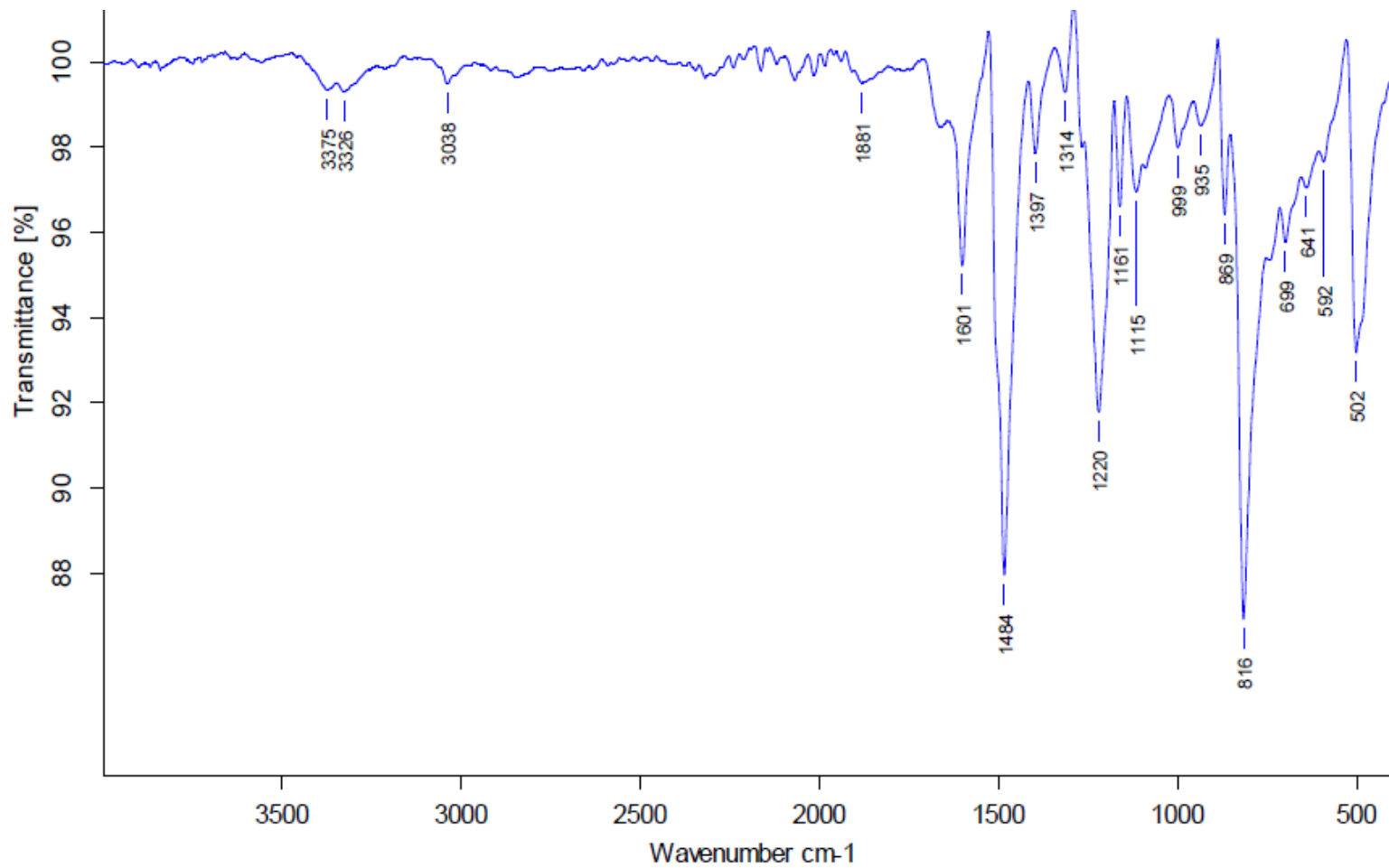


Figura 6.8 FTIR MWD1



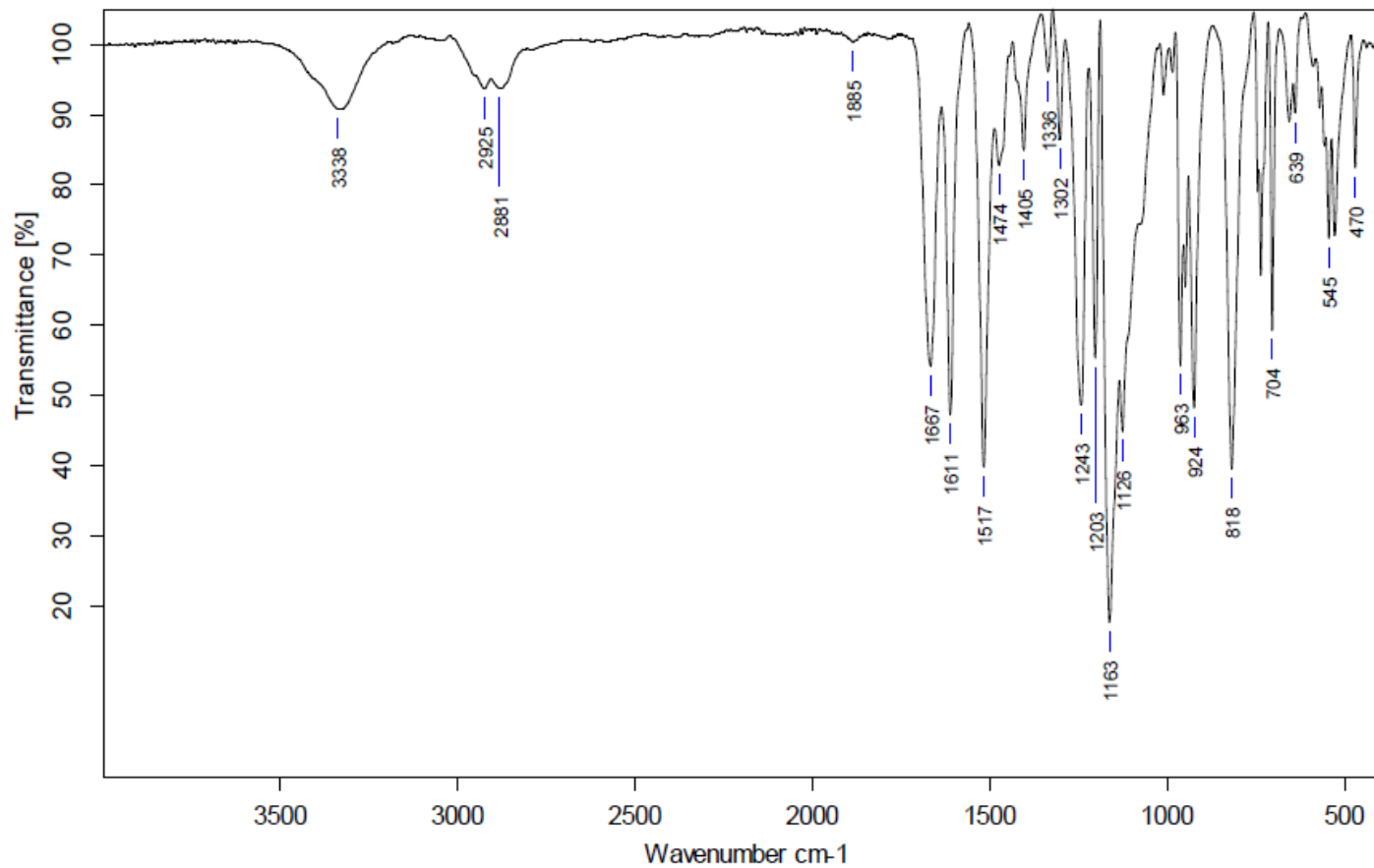
C:\Documents and Settings\Administrator\My Documents\Manue\E2.0

E2

solido amar

27/03/2015

Figura 6.9 FTIR MWE2



C:\Documents and Settings\Administrator\My Documents\Manuel\F1.0

F1

PELICULA TRANSPARENTE

06/04/2015

Figura 6.10 FTIR MWF1

Resultados de cinética de degradación 1er procedimiento.

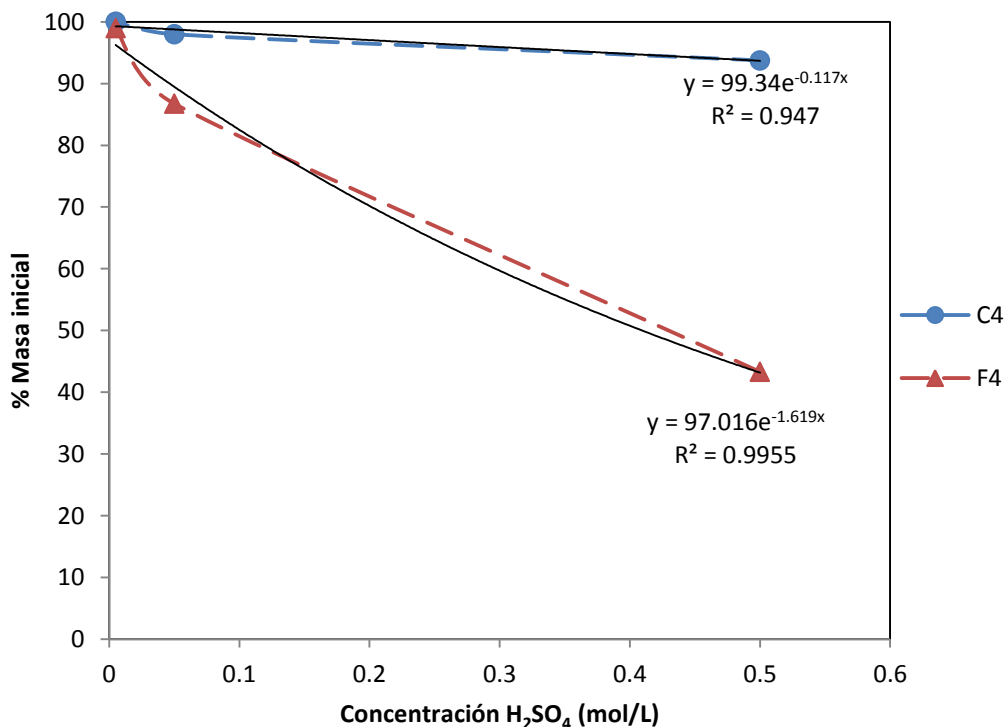
Para seguir la cinética de la reacción de degradación de los polímeros estudiados se seleccionaron las muestras de MC4 y MF4.

Los datos de pérdida de la masa inicial con respecto al tiempo fueron probados con modelos cinéticos de orden de reacción 0 y 1, utilizando las Ecuaciones 7 y 8 respectivamente, para ver a cuál se ajustaba mejor y conocer el orden de reacción.

$$C = C_0 - kt \dots\dots\dots(7)$$

$$\ln(C) = \ln(C_0) - kt \dots\dots\dots(8)$$

Donde C y $C_0 = [g/L]$ y $t = [min]$. Se usaron estas unidades debido a que para concentraciones molares era necesario conocer el peso molecular del polímero, propiedad que no pudo obtenerse debido a la insolubilidad de los polímeros a varios disolventes.



Gráfica 6.15 Porcentaje de masa inicial en la degradación de las membranas C4 y F4 en función de concentración molar de la solución ácida. Tiempo de degradación: 2 días,

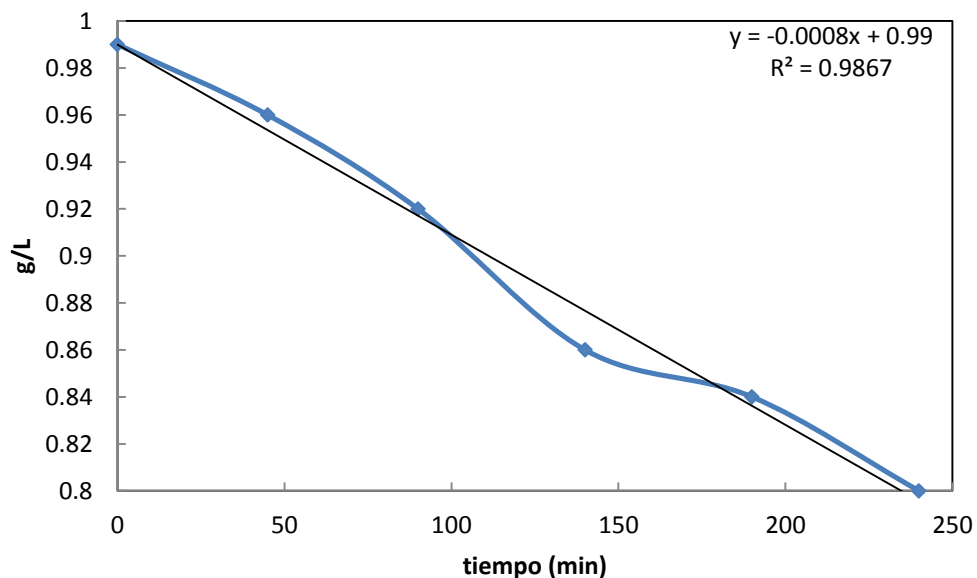
Resultados de cinética de degradación 2do. procedimiento

Tabla 6.47 Resultados de cinética de degradación para la membrana C4, Temperatura: 40°C, Presión: 585 mmHg. Volumen de muestras: 10 mL.

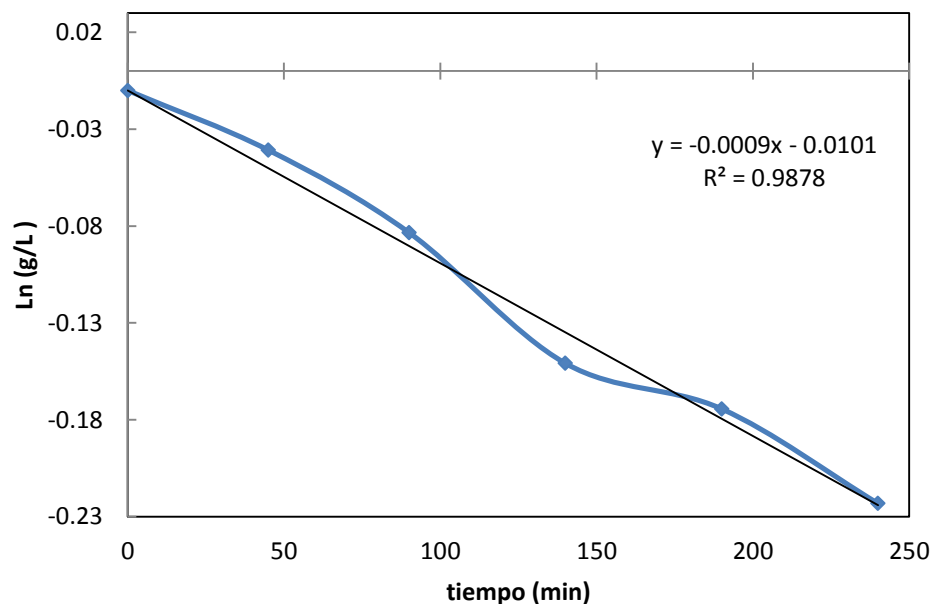
No. muestra	masa inicial (g)	tiempo (min)	masa m (g)	% degradado	%masa inicial	g/L	Ln g/L
0	0.0099	0	0.0099	0.0000	1.0000	0.9900	-0.0101
1	0.0099	45	0.0096	0.0303	0.9697	0.9600	-0.0408
2	0.0099	90	0.0092	0.0707	0.9293	0.9200	-0.0834
3	0.0099	140	0.0086	0.1313	0.8687	0.8600	-0.1508
4	0.0099	190	0.0084	0.1515	0.8485	0.8400	-0.1744
5	0.0099	240	0.0080	0.1919	0.8081	0.8000	-0.2231

Tabla 6.48 Resultados de cinética de degradación para la membrana F4, Temperatura: 40°C, Presión: 585 mmHg. Volumen de muestras: 10 mL.

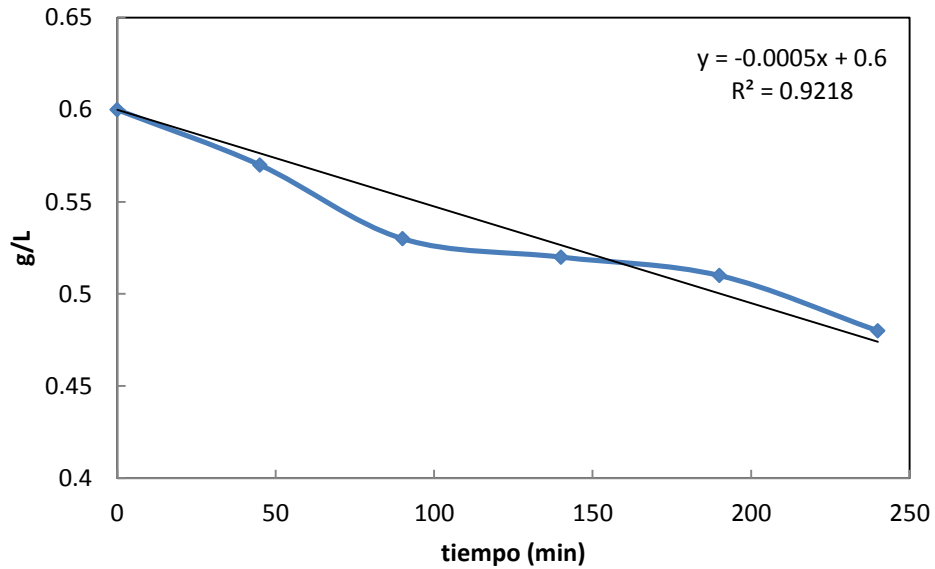
No. muestra	masa inicial (g)	tiempo (min)	masa (g)	% degradado	%masa inicial	g	Ln g/L
0	0.0060	0	0.0060	0%	100%	0.0060	-0.5108
1	0.0060	45	0.0057	5%	95%	0.0057	-0.5621
2	0.0060	90	0.0053	12%	88%	0.0053	-0.6349
3	0.0060	140	0.0052	13%	87%	0.0052	-0.6539
4	0.0060	190	0.0051	15%	85%	0.0051	-0.6733
5	0.0060	240	0.0048	20%	80%	0.0048	-0.7340



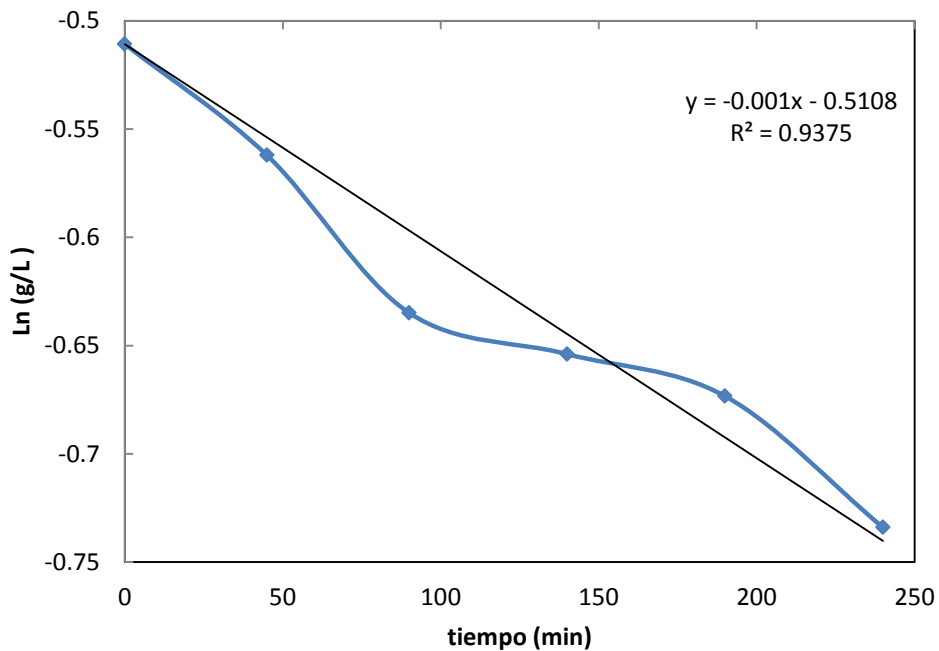
Gráfica 6.16 Cinética de degradación de membrana C4 . Temperatura: 40°C, Presión: 585 mmHg. Ecuación para cinética de reacción de orden cero: $C = C_0 - k t$ donde $C = C(t)$ concentración en $g L^{-1}$, $C_0 =$ Concentración inicial $g L^{-1}$, $t =$ tiempo en min, y $k =$ cte. de rapidez en $g L^{-1} min^{-1}$.



Gráfica 6.17 Cinética de degradación de membrana C4 . Temperatura: 40°C, Presión: 585 mmHg. Ecuación para cinética de reacción de orden uno: $\ln(C) = \ln(C_0) - k t$, donde $C = C(t)$ concentración en $g L^{-1}$, $C_0 =$ Concentración inicial $g L^{-1}$, $t =$ tiempo en min, y $k =$ constante de rapidez en $g L^{-1} min^{-1}$.



Gráfica 6.18 Cinética de degradación de membrana F4 . Temperatura: 40°C, Presión: 585 mmHg. Ecuación para cinética de reacción de orden cero: $C = C_0 - k t$, donde $C = C(t)$ concentración en $g L^{-1}$, $C_0 =$ Concentración inicial $g L^{-1}$, $t =$ tiempo en min, y $k =$ cte. de rapidez en $g L^{-1} min^{-1}$.



Gráfica 6.19 Cinética de degradación de membrana F4 . Temperatura: 40°C, Presión: 585 mmHg. Ecuación para cinética de reacción de orden uno: $\ln(C) = \ln(C_0) - k t$, donde $C = C(t)$ concentración en $g L^{-1}$, $C_0 =$ Concentración inicial $g L^{-1}$, $t =$ tiempo en min, y $k =$ cte. de rapidez en min^{-1} .

Tabla 6.49 Constantes cinéticas y coeficientes de correlación de cinética de reacción para las membranas MC4 y MF4, a 40°C, Presión: 585 mmHg.

Membrana	Orden 0		Orden 1	
	Cte. cinética (k)	Coef. de correlación (R2)	Cte. cinética (k)	Coef. de correlación (R2)
MC4	8.09E-04	0.9867	8.83E-04	0.9878
MF4	5.53E-04	0.9218	9.99E-04	0.9375

7. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Preparación de membranas

Se observó que las dianilinas A,B,C,E y F (ODA, BAPPP, BAPPH, BAPB, 6-F Diamine respectivamente), pueden formar membranas a una relación molar de 2:5 (Diamina:PFA) con respecto al formaldehído, con un porcentaje de 80%w de NMP como disolvente. Al tener mayor cantidad de disolvente, la membrana quedaba adherida a la placa de vidrio, haciendo difícil su separación, ocasionando que la membrana tuviera que ser raspada en pequeños trozos para su desprendimiento de la placa. También se debe considerar que no se usó menor porcentaje en peso de NMP debido a que los monómeros no se disolvían.

En el caso de la diamina (4MPD) no se formó membrana, pero si polimerizó dando origen a un polvo de color marrón. Para la obtención de una membrana reticulada, generalmente se necesitan altos pesos moleculares, por lo que podemos asegurar que el polímero sintetizado con 4MPD no tuvo un alto peso molecular además de no contar con una estructura altamente reticulada³⁴. La razón de ello es que el monómero 4MPD tiene un alto impedimento estérico debido a la presencia de metilos alrededor del anillo aromático, haciendo difícil la polimerización con el PFA y dando como resultado un polímero de bajo peso molecular sin posibilidad de formación de membrana.

Las membranas obtenidas tienen como características físicas transparencia, coloración amarilla, poca flexibilidad y quebradizas al ser dobladas

³⁴ Principles of Polymerization, John Wiley, pp.17-18

hasta cierto punto. Se observó que las membranas formadas con dianilinas cortas como lo es el ODA y el 6F-Diamine, presentaron un color amarillo claro, mientras que las membranas con BAPPP, BAPPH y BAPB, con dianilinas de mayor tamaño, el color que presentaron fue amarillo-anaranjado. La razón de una mayor coloración en membranas con dianilinas de mayor tamaño es por una mayor cantidad de anillos aromáticos presentes en la cadena polimérica formando zonas de deslocalización electrónica, fenómeno que ocasiona coloraciones más fuertes.

Se piensa que la razón de que fueran quebradizas es por la presencia de los anillos aromáticos en la cadena, haciendo que el polímero sea rígido y quebradizo. Además la estructura formada de tipo hexahidrotiazina también le da esa característica de rigidez.

Solubilidad

Se aplicaron pruebas de solubilidad a los polímeros preparados con los disolventes posibles mencionados en la *Tabla 5.2*. Los disolventes utilizados son disolventes polares ya que los polímeros preparados tienen cierta polaridad por la presencia de las aminas terciarias y, en algunos casos, la presencia de oxígeno, dando al polímero sitios de alta densidad electrónica.

Los polímeros formados con las diaminas A,B,C,E y F no fueron solubles en ningún disolvente probado, esto es un indicativo de una alta reticulación en la estructura del polímero formado. Los polímeros de monómeros C y F también fueron probados en cloroformo y compuestos similares, siendo insolubles en ellos.

En el caso del polímero formado con 4MPD, hay solubilidad en tres de los disolventes probados: en DMSO, DMF y n-pentanol (constantes dieléctricas de 46.68, 36.71 y 20.33 respectivamente). Se observa que dichos disolventes tienen una constante dieléctrica entre 20 y 47, fuera de este intervalo el polímero no se disuelve. Además se observó que los disolventes que caen dentro de este intervalo de constante dieléctrica, tampoco lograron disolver al polímero, que es el caso del NMP y el nitrobenceno, esto se explica por el tamaño de la molécula del disolvente y su espacio ocupado, haciendo que haya menos interacción intermolecular disolvente-polímero.

FTIR

Se puede observar en las tablas 6.12 a la 6.17 que aparecen bandas $\sim 2850\text{ cm}^{-1}$ correspondiente al metileno ($-\text{CH}_2-$), que es esperado debido a la formación del enlace entre el formaldehído y la amina, además también aparecieron las bandas a un número de onda entre $1470\sim 1450\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a la vibración conocida como *tijereteo* del metileno, que se reportan presentes generalmente en ciclopentanos y ciclohexanos. Este hecho es importante ya que indica que se llevó a cabo la polimerización deseada con formación de la red *hexahidrotriacina* esperada.

La prueba FTIR ayuda a identificar en el espectro la absorción de algunos enlaces presentes en la muestra a analizar. Se observa la presencia anillos aromáticos ($\sim 3030\text{ cm}^{-1}$), la presencia del enlace $\phi\text{-O-}\phi$ ($\sim 1160\text{ cm}^{-1}$) que tienen la mayoría de los monómeros utilizados, así como la presencia de dianilina en los reactivos, pero como se expuso anteriormente, el enlace esperado más importante es el $-\text{CH}_2-$ y la desaparición del grupo carbonilo presente en el PFA.

Análisis Térmico

Se hizo una tabla de temperaturas de transición vítrea y temperaturas de descomposición de cada membrana, para una fácil visualización. (Tabla 7.1)

Tabla 7.1 T_g y T_D de membranas

	T 1(°C)	T _g 2(°C)	T _D (°C)
MA2	91.25	180.00	~220
MB2	122.80	198.69	~210
MC1	100.76	199.19	~280
MD2	117.93	200.11	~240
ME1	89.17	173.00	~200
MF1	147.32	202.36	> 300

En general, las membranas tienen un comportamiento térmico bastante similar. La primera columna muestra temperaturas de transición de segundo orden que puede deberse a impurezas de la muestra. Se encontraron las temperaturas de transición vítrea (T_g) para cada membrana. Se observa que las membranas

MB2, MC1, MD2 y MF1 es aproximadamente de 200 °C. Para el polímero A y el E es de 180 °C y 173 °C respectivamente (ver *Gráfica 6.7 y 6.11*). Se le atribuye al grupo éter que está en su estructura, ya que éste le proporciona cierta flexibilidad, ocasionando que su Tg disminuya. La primera Tg observada en cada polímero tiene una mayor variación. Nuevamente los polímeros con Tg más baja son los A y E, esto se atribuye a la presencia del grupo éter como grupo puente.

El compuesto polímero C, tiene Tg más alta (Ver *Gráfica 6.9*) debido a la presencia del hexafluoroisopropilo en el grupo puente con oxígeno en su estructura, dándole menor movilidad y teniendo un grupo más voluminoso.

El polímero obtenido con el compuesto D (4MPD), tiene una mayor Tg (Ver *Gráfica 6.10*), esto se le puede atribuir a que no tiene un grupo puente, por lo tanto es más rígido y tiene mayor estabilidad térmica, sin embargo, su Tg es menor a la de los polímeros B y F ya que sus cadenas poliméricas son más cortas que todos los polímeros formados.

El polímero B, es similar al C teniendo un grupo isopropilo como puente, al parecer es más flexible este grupo debido a la carencia del flúor. Su primera temperatura de transición vítrea se obtuvo de aproximadamente 116 °C (Ver *Gráfica 6.8*).

Por último, el compuesto F, que sólo tiene hexafluoroisopropilo de grupo puente sin oxígeno en su estructura, es el de mayor estabilidad térmica ya que no tiene flexibilidad por la ausencia del grupo éter. Presentó la mayor Tg de las membranas sintetizadas (Ver *Gráfica 6.12*).

Las temperaturas de descomposición presentan un comportamiento similar al de las Tg, es decir, los polímeros con menor movilidad como lo son MC1 y MF1 con grupos hexafluoroisopropilo en su estructura, son más estables pues tienen las temperaturas de descomposición más altas (~280 °C y <300 °C respectivamente), mientras que los polímeros con grupos más flexibles, como el grupo éter, tienen temperaturas de descomposición debajo de los 240 °C.

Densidad

Las densidades de los polímeros formados fueron mayores a la densidad del agua, variando desde 1.25 g/cm^3 hasta más de 1.50 g/cm^3 (Ver Tabla 6.24). Las pruebas de densidad se hicieron haciendo sumergir la membrana en soluciones de densidad distinta, buscando que la membrana quedara suspendida en dicha solución, indicando una densidad aproximada de la membrana. De dicha solución se calculó la densidad teniendo en cuenta que existe una relación lineal de la densidad de una mezcla de líquidos, puesto que es una mezcla de líquidos ideales.³⁵

Variación de relación molar

Para esta sección se eligieron sólo dos dianilinas para ello, la BAPPH y la 6F-Diamina (C y F), debido a dos factores: primero por la fácil obtención de membrana y manejo al separarla de la placa de vidrio y, segundo, por tener una temperatura de transición vítrea de las más altas. La dianilina E (BAPB) es otro candidato para las pruebas de variación de relación molar. El porcentaje en masa de NMP se mantuvo en 80%w para todos los casos.

La primera observación obtenida fue que al aumentar la relación molar de dianilina con respecto al formaldehído se obtuvieron membranas más rígidas en ambos casos (C y F). La relación 2:3 hizo que la membrana fuera más quebradiza. La razón de ello se puede deber a que las cadenas poliméricas fueron de menor longitud teniendo un grado de reticulación menor. Las membranas que se sintetizaron con una relación mayor de formaldehído, por ejemplo las MC4 y MF4 (2:9 para ambas membranas), presentaron una mayor flexibilidad comparadas a la MC2 y MF2 con una relación molar de 2:3.

La variación de relación molar tuvo un efecto sobre la densidad del polímero, disminuyendo ésta con forme al aumento de PFA, es decir, a menor relación molar de dianilina con respecto al PFA, menor es la densidad como se observa en la *Gráfica 6.13*. Este comportamiento se observó en ambos polímeros (C y F).

³⁵ Principios Básicos y Cálculos en Ingeniería Química, 6ª ed., Himmelblau, pp. 315 y 316

Las membranas MC2 y MF2 ambas con una relación molar de 2:3 presentaron las densidades más altas, mientras que las membranas MC4 y MF4 con relación molar de 2:3 tuvieron las densidades más bajas. La membrana MF3 no se comporta como se esperaba, teniendo una alta densidad a una relación baja de dianilina (2:7). La razón de que las membranas con una mayor cantidad de PFA utilizado en la síntesis tuvieran una densidad menor es porque se favoreció la formación de la estructura hexadrotiazina, haciendo que exista un mayor volumen ocupado del polímero ocasionando una disminución en la densidad. La membrana MF3 no se comporta como se esperaba, teniendo una alta densidad.

Cabe mencionar que no hubo control sobre el espesor de las membranas y esto pudo afectar principalmente en la flexibilidad y el color, ya que las membranas más claras solían ser las de menor espesor y más flexibles, mientras que las membranas poco más gruesas solían ser oscuras y quebrarse con mayor facilidad.

Por último, podemos resumir que hay un mayor efecto en las propiedades físicas de la membrana debido a la diferencia de concentración que el efecto que tiene por la naturaleza química del material utilizado en su síntesis

Comparación con melanina-formaldehído.

La estructura que tiene el polímero formado con melanina y formaldehído (MF), (*Ver figura 2.4*) es más rígida ya que los ciclos que están presentes en su estructura tienen de doble enlace, proporcionando una mayor rigidez y estabilidad. De allí podemos sacar dos observaciones comparándolo con los polímeros de dianilina-formaldehído:

- Los polímeros de MF tiene grupos más rígidos así como una estructura más compacta, dándole baja movilidad. Esta característica hace que la resina tenga una mayor densidad que los polímeros sintetizados en este trabajo como se ve en la *Tabla 2.5, 2.6 y 6.24*.
- No se tiene reporte de Tg de la MF en las tablas presentadas anteriormente. Los polímeros sintetizados si presentan Tg debido a una mayor movilidad en su estructura comparada a la estructura de la MF.

Cabe mencionar que las propiedades de la MF en las *Tablas 2.5, 2.6 y 2.7* presentan cargas, lo que afecta estas propiedades que pueden ser más bajas para el MF sin alguna carga o relleno pues se sabe que las cargas mejoran las propiedades mecánicas del material.

Fracción de Volumen Libre y Permeabilidad.

Los valores de FFV (*Tabla 6. 27*) obtenidos estuvieron entre 0.1927 y 0.1202, que están dentro de los valores reportados para otros polímeros³⁶. Comparando la membrana A2 y F1, con misma cantidad de dianilina en su estructura, con única diferencia en el puente entre las anilinas, se observa que tuvo un mayor FFV el F1, que contiene como puente el hexafluoro isopropilo en lugar del oxígeno del A2, esto es debido al mayor volumen que ocupa este grupo, provocando que exista un mayor espacio entre moléculas poliméricas en la membrana. Esto sucede de igual manera entre las membranas B2 y C1, sólo que en este caso la diferencia de FFV es mucho menor.

Al comparar polímeros con la misma estructura, pero con concentración de dianilina diferente se obtuvieron otros resultados. Se observó que a menor concentración de dianilina se consiguió obtener valores más altos de FFV, que es algo que se busca para la separación de gases. Este comportamiento se debe a la presencia de más formaldehído que promueve la formación de la estructura triazina, provocando un mayor volumen ocupado por cada molécula del polímero.

Como era de esperarse, las permeabilidades calculadas tuvieron valores mayores al aumento de FFV, por lo tanto el polímero con mayor permeabilidad a los gases fue la membrana F1, y el de menor permeabilidad la membrana B2.

Sin embargo, las selectividades teóricas PCO_2/CH_4 y $P O_2/N_2$ son de menor valor conforme la FFV aumenta.

En la *Tabla 7.2* se pueden ver las permeabilidades experimentales de polímeros de las familias de poli(imidas), poli(amidas) y poli(norbornenos) a varios

³⁶ Parker y Paul (1997), Hong- ling Lv (2009), Shunzen Qiu (2015)

gases, donde se hace una comparación entre las permeabilidades teóricas calculadas de los polímeros sintetizados. En esta tabla se puede observar que las permeabilidades de los polímeros sintetizados son menores que las permeabilidades de otros polímeros, pero mantienen selectividades de valores similares. Los gases elegidos en la *Tabla 7.2* se debe a que son gases comunes en sistemas típicos de la separación del O₂ del aire y de la purificación de los gases del petróleo.

Para el gas metano (CH₄) se observa que las permeabilidades calculadas para las membranas sintetizadas tienen valores bajos, estos se deben a la estructura cerrada que tiene debido a la presencia de ciclos. Comparando el valor más alto de permeabilidad a CH₄ (polímero F1) contra los valores de permeabilidad más altos para el mismo gas de poliimidias y poliamidas aromáticas, se observa que son 2.5 y 1.9 veces más chicos, respectivamente. Este comportamiento se repite con los demás gases.

Comparando el sistema O₂/N₂, podemos ver que se tienen buenas selectividades. El polímero B2 es el de mayor selectividad de los polímeros sintetizados, con un valor de 6.616, comparado con los valores experimentales de la poliamida aromática de mayor selectividad, es únicamente 1.02 veces más chica, mientras que al comparar la selectividad contra la selectividad de poliimida y polinorborno de mayor selectividad es 1.22 y 1.65 veces más alta respectivamente.

Cabe mencionar que la comparación hecha en la *Tabla 7.2* es de permeabilidades y selectividades teóricas (calculadas con la *Ecuación 6*) contra permeabilidades y selectividades experimentales.

Microscopía Electrónica de Barrido

Las unidades de las imágenes obtenidas de la Microscopía Electrónica de Barrido están en micras.

Muestra MB2 (*Figura 6.1*)

Se observa en la imagen que la membrana muestra una estructura asimétrica esto es fácil de observar en el corte transversal de la membrana. En la parte central de la membrana se observan estrías y canales. En la sección exterior de la membrana se puede observar una coloración más oscura con cavidades.

En la imagen de la superficie de la membrana se pueden ver líneas y bordes que la atraviesan por completo. Además de ello, la membrana presenta pliegues, ondulaciones y rugosidad en toda la superficie.

Muestra MC1 (*Figura 6.2*)

En la parte exterior, la membrana muestra aglomerados de material polimérico que está depositado y unido a la película con tamaños aproximados de 0.25 μm a 0.5 μm . La membrana presenta asimetría con zonas menos oscuras y delgadas, así como canales muy finos.

En la superficie de la película polimérica, se observan líneas que sobresalen debido a su grosor. También presenta arrugamientos e imperfecciones, así como pliegues y estrías en su superficie. Se observan montículos de material polimérico depositado en la superficie de la membrana.

Muestra ME1 (*Figura 6.3*)

La membrana presenta una capa exterior muy delgada con estrías y poros. Es bastante uniforme con baja rugosidad. La superficie muestra algunos cráteres y montículos de material polimérico depositado.

En la imagen se observan pocos canales en la superficie y montículos de depósito de material que tienden a alinearse en forma de cordilleras. Los cráteres, así como las entradas de los poros, tienen formas circulares y elípticas.

Muestra MF1 (*Figura 6.4*)

La película muestra asimetría uniforme, con canales y porosidades perpendiculares bien definidos en la parte exterior de la membrana; estas

canalizaciones no se observa que atraviesen la sección transversal de la membrana. La película presenta formación de montículos en la entrada de los poros.

En la superficie, la membrana presenta una alta porosidad uniformemente distribuida y, en algunas regiones, se observa material polimérico en forma de montículos.

De las imágenes obtenidas se observa que la membrana MF1 (*Figura 6.4, (A)*) presenta canalizaciones notables y gruesas que no la atraviesan transversalmente. Son cavernas largas, y la parte central de la membrana es bastante uniforme y densa. En ellos se ve reflejada la densidad del material, que presenta una de las densidades más altas de las membranas sintetizadas.

La membrana B2, presenta las canalizaciones bastante gruesas y numerosas que atraviesan la membrana. Así como las rugosidades más profundas. Estos aspectos en su estructura hacen que presente una densidad baja, siendo la membrana de menor densidad comparada con las otras.

En general, las membranas con mayor cantidad de canalizaciones y con mayor grosor de ellas, le proporciona una densidad menor a la membrana. Mientras que las canalizaciones más finas, o que no atraviesan toda la membrana, le dan una densidad más alta al polímero.

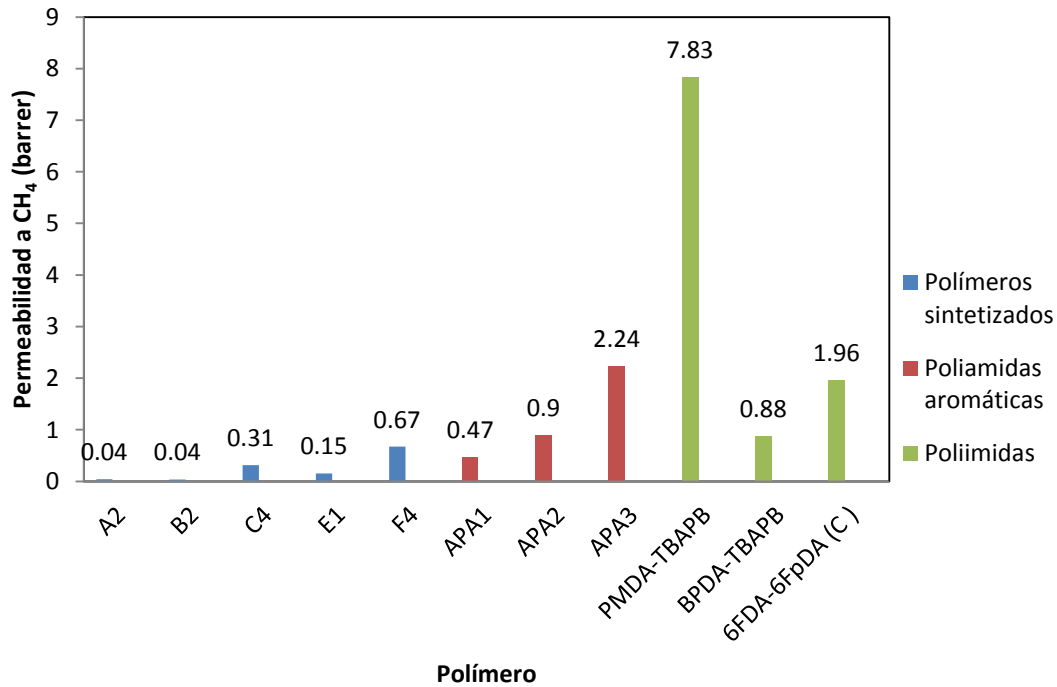
Tabla 7. 2 Comparación de permeabilidad y selectividad de membranas sintetizadas y membranas de otros artículos.

Polímero	Permeabilidad (barrer)					Selectividad (P_i/P_j)		
	P CH4	P N2	P O2	P CO2	P He	CO2/CH4	O2/N2	CO2/N2
A2	0.042	0.063	0.415	1.541	5.819	36.836	6.547	24.303
B2	0.036	0.056	0.369	1.364	5.270	37.397	6.616	24.489
C2	0.106	0.152	0.928	3.517	11.402	33.241	6.092	23.076
C1	0.049	0.074	0.480	1.789	6.573	36.157	6.462	24.076
C3	0.313	0.424	2.377	9.217	25.008	29.486	5.601	21.721
C4	0.313	0.424	2.377	9.217	25.008	29.486	5.601	21.721
E1	0.154	0.217	1.285	4.905	14.955	31.893	5.918	22.599
F2	0.254	0.349	1.984	7.659	21.503	30.173	5.692	21.975
F1	0.754	0.975	5.100	20.159	47.328	26.750	5.232	20.680
F3	0.402	0.538	2.955	11.522	29.998	28.678	5.493	21.419
F4	0.672	0.875	4.618	18.210	43.563	27.091	5.278	20.812
Poliamidas aromáticas ³⁷								
APA1	0.470	0.460	3.110	13.000	31.000	27.660	6.761	28.261
APA2	0.900	0.810	5.400	21.000	36.000	23.333	6.667	25.926
APA3	2.240	1.730	9.380	43.000	60.000	19.196	5.422	24.855
APA4	1.210	1.180	6.470	27.000	49.000	22.314	5.483	22.881
APA5	1.400	1.510	7.880	36.000	60.000	25.714	5.219	23.841
Poliimidas ³⁸								
PMDA-APB	0.130	0.130	0.570	3.170	5.200	24.385	4.385	24.385
PMDA-6FpDA	2.600	3.940	16.600	70.400	81.200	27.077	4.213	17.868
PMDA-TBAPB	7.830	5.790	22.900	141.800	84.200	18.110	3.955	24.491
BPDA-TBAPB	0.880	0.940	5.090	19.600	37.300	22.273	5.415	20.851
6FDA-BAPB	1.650	1.960	10.100	42.400	73.200	25.697	5.153	21.633
6FDA-BAPB (C)	2.970	3.540	16.500	65.600	104.400	22.088	4.661	18.531
6FDA-6FpDA (C)	1.960	3.600	17.800	70.000	150.600	35.714	4.944	19.444
Polinorbornenos ³⁹								
Insustituido	-	2.700	10.800	49.100	-	-	4.000	18.185
5metil2	-	24.100	89.200	396.300	-	-	3.701	16.444
5butil2	-	11.200	33.300	141.900	-	-	2.973	12.670
5hexil2	-	6.900	19.800	83.800	-	-	2.870	12.145
5deci2	-	8.700	25.300	111.100	-	-	2.908	12.770
ROMP	-	1.500	2.800	25.400	-	-	1.867	16.933

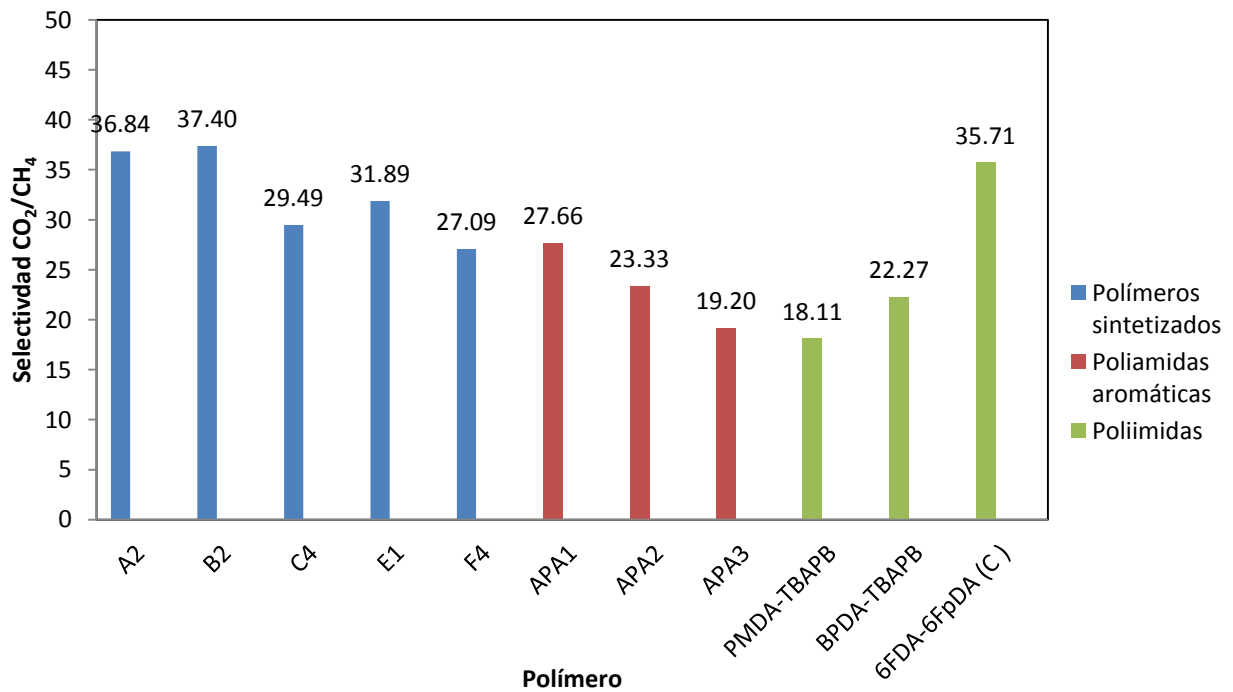
³⁷ Espeso, J. et al. (2006). Effect of substituents on the permeation properties of polyamide membranes. *Journal of Membrane Science*, 280, 659-665.

³⁸ Calle M. et al (2010) Design of Gas Separation Membranes Derived of Rigid Aromatic Polyimides. *Polymers from Diamines Containing di-tert-butyl Side Groups* *Journal of Membrane Science* 365 145-153.

³⁹ Zhao, C-t. et al. (2001) Structural characteristics and gas permeation properties of polynorbornenes with retained bicyclic structure, *Polymer* 42, pp. 2455-2462.



Gráfica 7.1 Comparación de permeabilidad de membranas sintetizadas y membranas de otros polímeros.



Gráfica 7.2 Comparación de selectividad de CO₂/CH₄ de membranas sintetizadas y selectividad membranas de otros artículos.

Síntesis de membranas con calentamiento con microondas.

Se hicieron pruebas preliminares para la síntesis de membranas con calentamiento con microondas para conocer las condiciones favorables para su formación. Con estas pruebas se obtuvo que las condiciones favorables son bajas cantidades de disolvente (60% w - 66.7% w de NMP), tiempos de reacción de 40 minutos y un calentamiento lento.

Al aumentar la potencia a potencia máxima se observó que en 30 minutos no quedaban residuos de disolvente, pero las membranas que se formaron fueron bastante quebradizas, poco homogéneas, duras y muy arrugadas. La reacción fue muy rápida.

Se observó que tiempos de reacción de 40 minutos con una rampa de calentamiento con potencias de 200 durante 20 minutos, 500 watts durante 10 minutos y potencia máxima (1000 watts) durante 10 minutos, da como resultado membranas lisas y flexibles.

Se encontró que las concentraciones de disolvente (NMP) con buenos resultados en cuanto a formación de película, fueron de 60% w y 66.7% w. Esta disminución de disolvente facilitó su evaporación en la reacción permitiendo la formación de la membrana. Las membranas con 80% w de NMP no lograron formarse completamente, dejando mucho residuo de disolvente.

Se formaron películas transparentes con las muestras que contienen las diaminas A, B, C, D y F, de aspecto bastante similar. Las membranas MWE1 y MWD1 fueron más quebradizas que las demás.

Las películas MWC2 y MWF1 preparadas en horno de microondas presentaron solubilidad en NMP, por lo que podemos decir que no se trata de un polímero altamente reticulado como los sintetizados con calentamiento convencional. No se ha encontrado hasta ahora condiciones para la síntesis con microondas de membranas que fueran similares a las sintetizadas con

calentamiento convencional. Sin embargo las pruebas de FTIR (*Ver Figuras 6.5 a 6.10 y Tablas 6.41 a 6.46*) de estas membranas sintetizadas con calentamiento con microondas, muestran resultados similares a los resultados de FTIR sintetizadas con calentamiento convencional, que puede atribuirse al precursor de la polihexahidrotriacina

8. ANÁLISIS RESULTADOS DE CINÉTICA DE DEGRADACIÓN

1ª parte.

Las membranas dentro de las soluciones con pH=0, comenzaron a degradarse de manera más rápida. A un tiempo de 24 horas, estas membranas ya se habían desintegrado en partículas pequeñas.

En el caso de las membranas C4, sumergidas en las soluciones con pH mayor a 0 no se observó que se quebrase a las 47 h de estar en la solución.

Las membranas F4, en la soluciones con pH= 4 no se observó que se quebrase a las 48 horas de estar en la solución, mientras que a menor pH si se desintegró en pequeños trozos. Se observó que a menor pH mayor es la cantidad de trozos en que se quiebra la muestra en 48 horas, por lo tanto se verifica que a mayor acidez, mayor es la rapidez de degradación del polímero.

Se observó que la membrana F4 se degradó con mayor rapidez que la membrana C4 bajo las mismas condiciones de acidez, se piensa que es debido al tamaño de la diamina presente en el polímero. La dianilina C tiene un mayor tamaño que la dianilina F, presentando un mayor impedimento estérico en la estructura polimérica para que el ácido degrade al polímero.

Cuando se probó el aumento de temperatura a 40 °C y el aumento de concentración de la solución ácida a 0.75 M, ayudaron a que la degradación se efectuara con una mayor rapidez, llegando a degradarse en un 20% en sólo 4 horas.

2ª parte.

En esta sección de cinética de degradación se utilizó una solución ácida de 0.75 M H₂SO₄, a una temperatura de 40 °C. Se observó que ambas membranas perdieron el 20% de masa inicial en un tiempo de 4 horas.

Se hicieron las *Gráficas 6.16 a la 6.19*, para probar el orden de reacción de degradación para las membranas C4 y F4. De estas gráficas se observa que las reacciones de degradación para ambas membranas tienen un mejor ajuste al ser graficadas con la *Ecuación 8*. Esto quiere decir que el orden de reacción de la degradación de las membranas es de primer orden, con un valor de constante de rapidez de $k = 8.83 \text{ E-3 min}^{-1}$ y $k = 9.99 \text{ E-3 min}^{-1}$ y coeficiente de correlación $R = 0.994$ y $R = 0.968$ para las membranas C4 y F4 respectivamente. Se observa que la degradación de la membrana C4 vuelve a ser más lenta que la de F4, (comparando los valores de k), como sucedió en la parte 1 de cinética de degradación, sólo que la diferencia esta vez no fue demasiada.

Cabe mencionar que la reacción de degradación es heterogénea, y el área de reacción es de suma importancia. Durante la cinética de reacción, la membrana se fue quebrando en pequeños pedazos, este hecho dificultó la experimentación por dos razones principales, la primera es que algunos pedazos muy pequeños no pudieron ser pesados para cuantificar la masa perdida durante la cinética de degradación. La segunda razón es el aumento de área de la membrana al quebrarse, hecho de suma importancia ya que ocasiona que la cinética se lleve a cabo con mayor rapidez.

Las primeras pruebas de rapidez de degradación fueron muy útiles, pues permitieron establecer condiciones de pH y de tiempo de reacción apropiados para seguir la cinética de manera. Bajo las condiciones seleccionadas de pH = 0 (a una concentración 0.75 M de H₂SO₄) y tiempo de reacción de 4 horas a una temperatura controlada de 40°C, se registraron datos de pérdida de masa de las películas poliméricas pesadas con cuidado y precisión, así que la observación del cambio en el peso de la muestra se hizo dentro de un intervalo de tiempo en el cual se considera que la superficie de la muestra varía poco, es decir que la

ecuación de rapidez de reacción usada es la correspondiente a volumen y área constante.

El estudio cinético intenta establecer condiciones adecuadas de acidez, temperatura y tiempo para lograr la degradación del material. Sin embargo un estudio cinético más preciso es recomendado para conocer el proceso con mayor detalle.

9. CONCLUSIONES

- Se pudieron preparar cinco compuestos poliméricos nuevos obtenidos a partir de diaminas aromáticas y paraformaldehído, de los cuales cuatro se obtuvieron en forma de membrana y uno en forma de polvo. Estos nuevos polímeros se caracterizaron mediante pruebas de FTIR, DSC, SEM, pruebas de solubilidad y de densidad. Obteniendo de ellos temperaturas de transición vítrea, solubilidad en distintos disolventes y la densidad de cada uno de ellos.
- Se determinó la cinética de reacción de degradación de dos de las membranas sintetizadas. La membrana C4 logra degradarse en un 19% y la F4 en un 20% ambas a una temperatura de 40 °C, en una solución de 0.75 M H₂SO₄ en 4 horas.
- Se tuvieron mejores resultados mediante la síntesis de las membranas con calentamiento convencional, que mediante el calentamiento con microondas, ya que las membranas sintetizadas con calentamiento convencional fueron insolubles a todos los disolventes utilizados teniendo mejor resistencia química.

10. BIBLIOGRAFÍA:

- Carta, M. et al. (2013). An Efficient polymer molecular sieve for membrane gas separations. *Revista Science* 339, 303-307. doi: 10.1126/science.1228032
- Guiver, M. D. Lee Y.M. (2013), Polymer rigidity improves microporous membranes. *Revista Science* 339, 284-285. doi: 10.1126/science.1232714
- García, J. M. (2014), Recyclable, strong thermosets and organogels via paraformaldehyde condensation with diamines. *Revista Science* 344, 732-735. doi: 10.1126/science.1251484
- Ghandi, M. et. al (2006). Novel reaction of N,N'-Bisarylmethanediamines with formaldehyde. Synthesis of some new 1,3,5-Triaryl-1,3,5-hexahydrotriazines. *Revista Molecules* 11,556-563.
- Dandia, A. et al.(2006) Mild and ecofriendly tandem synthesis of 1,2,4-triazolo [4,3-a]pyrimidine in aqueous medium, *Revista ARKIVOC* 16, 83-92.
- Singh A. K et. al (2011) Ultrasound mediated green synthesis of hexahydrotriazines. *Revista J. Mater. Environ. Sci.* 2(4), 403-406.
- Seva, M. J.(2013). Poliimidasaromáticas de alta rigidez intrínseca para procesos de separación de gases. Tesis doctoral, UAM, Madrid, España.
- Calle M. et al (2010) Design of Gas Separation Membranes Derived of Rigid Aromatic Polyimides. Polymers from Diamines Containing di-tert-butyl Side Groups *Journal of Membrane Science* 365 145–153.
- Dandia, A. (2004) Green Chemical Synthesis of Fluorinated 1,3,5-Triaryl-S-Triazines in Medium Under Microwaves as Potential Antifungal Agents, *Journal of Fluorine Chemistry* 125 1273–1277.
- Liu, C., Caothien, S., Hayes, J., Caothuy, T., Membrane Chemical Cleaning: From Art to Science in Proceedings of the AWWA Water Quality Technology Conference, (2001).
- Hart, K. E. et al (2014) Estimating gas permeability and permselectivity of microporous polymers, *Journal of Membrane Science*, 468, 259-268.
- Bernardo P. et al (2009), Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 4638-4663.
- A. Harper, Charles Modern Plastics Handbook, (1999), McGraw-Hill, pp. 2.44-2.48
- A. Brydson, J. Plastics Materials, (1999), 7a ed., Butterworth Heinemann, pp. 680-689.
- Lokensgard, E. Industrial Plastics Theory and Application, (2008), 5a ed., Delar, Cengage Learning, pp 492-493.
- Properties of Polymers, Krevelen & Nijenhuis, 4a ed., 2009 pp. 946-953.
- H. Li et al. (2011), Gas permeation properties of poly(urethane-urea)s containing different polyethers, *Journal of Membrane Science* 369, 49-58.
- Hong-ling LV et al., Precision of Solvent Diffusivities in Amorphous Polymers by Free-Volume Theory: Group Contribution and PALS Methods (2009), The Society of Polymer Science, Japan, *Polymer Journal*, Vol. 41, No.12, pp. 1049-1054.
- Zhao, C-t. et al. (2001) Structural characteristics and gas permeation properties of polynorbornenes with retained bicyclic structure, *Polymer* 42, pp. 2455-2462.
- A. Bondi, Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses, Wiley, New York, 1968.
- Shuzhen Qiu (2015), Preparation and characterization of Matrimid/P84 Bland films, Tesis de maestría, China University of Petroleum.
- Espeso, J. et al. (2006). Effect of substituents on the permeation properties of polyamide membranes. *Journal of Membrane Science*, 280, 659-665.

APÉNDICE A

		Paraformaldehído/PFA
a	Aspecto	Forma: polvo, Color: blanco
b	Olor	acre
c	Umbral olfativo	-
d	pH	4.0 - 5.5
e	Punto de fusión / punto de congelación	Punto/intervalo de fusión: 120 - 170 °C
f	Punto inicial de ebullición e intervalo de ebullición	-
g	Punto de inflamación	70°C
h	Inflamabilidad (sólido, gas)	Sustancia o mezcla es sólido inflamable categoría 2
i	Inflamabilidad superior/inferior o límites explosivos	-
j	Presión de vapor	-
k	Densidad de vapor	-
l	Densidad relativa	0.88 g/cm ² a 25°C
m	Solubilidad en agua	insoluble
n	Coefficiente de reparto n-octanol/agua	-
o	Condiciones que deben evitarse	Exposición a humedad, calor, llamas y chispas. Temperaturas extremas y luz directa de sol
p	Materiales incompatibles	Latón, acero, cobre, anhídridos de ácidos, agentes oxidantes fuertes, agentes extremadamente reductores
q	DL50	Oral - rata - 592 mg/kg
r	Carcinogenicidad	Formaldehído, producto de descomposición del paraformaldehído ha sido clasificado como cancerígeno por el NTP

		4,4'-Oxidianilina/ODA
a	Aspecto	Forma: polvo, Color: blanco
b	Olor	-
c	Umbral olfativo	-
d	pH	-
e	Punto de fusión / punto de congelación	Punto/intervalo de fusión: 188 - 192 °C
f	Punto inicial de ebullición e intervalo de ebullición	-
g	Punto de inflamación	219 °C
h	Inflamabilidad (sólido, gas)	-
i	Inflamabilidad superior/inferior o límites explosivos	-
j	Presión de vapor	13 hPa (10 mmHg) a 240 °C
k	Densidad de vapor	-
l	Densidad relativa	-
m	Solubilidad en agua	-
n	Coefficiente de reparto n-octanol/agua	-
o	Condiciones que deben evitarse	-
p	Materiales incompatibles	Agentes oxidantes fuertes
q	DL50	Oral - rata - 725 mg/kg
r	Carcinogenicidad	Posible carcinógeno para el humano

		4,4'-(4,4'-Isopropilidendifenil-1,1'-diildioxi)dianilina/BAPPP
a	Aspecto	Forma: polvo, Color: blanco
b	Olor	-
c	Umbral olfativo	-
d	pH	-
e	Punto de fusión / punto de congelación	Punto/intervalo de fusión: 127 - 130 °C
f	Punto inicial de ebullición e intervalo de ebullición	-
g	Punto de inflamación	-
h	Inflamabilidad (sólido, gas)	-
i	Inflamabilidad superior/inferior o límites explosivos	-
j	Presión de vapor	-
k	Densidad de vapor	-
l	Densidad relativa	-
m	Solubilidad en agua	-
n	Coefficiente de reparto n-octanol/agua	-
o	Condiciones que deben evitarse	Aire húmedo. Mantener alejado de luz directa del sol. Calor.
p	Materiales incompatibles	Agentes oxidantes fuertes
q	DL50	Oral - rata - 308 mg/kg
r	Carcinogenicidad	No se identifica componente del producto que presente niveles mayores o iguales a 0.1% como agente cancerígeno conocido o anticipado por la NTP

		4,4''-(Hexafluorosopropiliden)bis(4-fenoxianilina)/BAPPH
a	Aspecto	Forma: polvo, Color: marrón claro
b	Olor	-
c	Umbral olfativo	-
d	pH	-
e	Punto de fusión / punto de congelación	Punto/intervalo de fusión: 159- 163 °C
f	Punto inicial de ebullición e intervalo de ebullición	-
g	Punto de inflamación	-
h	Inflamabilidad (sólido, gas)	-
i	Inflamabilidad superior/inferior o límites explosivos	-
j	Presión de vapor	-
k	Densidad de vapor	-
l	Densidad relativa	-
m	Solubilidad en agua	-
n	Coefficiente de reparto n-octanol/agua	-
o	Condiciones que deben evitarse	-
p	Materiales incompatibles	Oxidantes
q	DL50	Oral - rata - 1,340 mg/kg
r	Carcinogenicidad	No se identifica componente del producto que presente niveles mayores o iguales a 0.1% como agente cancerígeno conocido o anticipado por la NTP

		2,3,4,6 - Tetrametil - 1,4- fenilendiamina/4MPD
a	Aspecto	Forma: polvo, Color: beige
b	Olor	
c	Umbral olfativo	
d	pH	
e	Punto de fusión / punto de congelación	Punto/intervalo de fusión: 150- 154 °C
f	Punto inicial de ebullición e intervalo de ebullición	-
g	Punto de inflamación	-
h	Inflamabilidad (sólido, gas)	-
i	Inflamabilidad superior/inferior o límites explosivos	-
j	Presión de vapor	-
k	Densidad de vapor	-
l	Densidad relativa	-
m	Solubilidad en agua	-
n	Coefficiente de reparto n-octanol/agua	-
o	Condiciones que deben evitarse	-
p	Materiales incompatibles	Ácidos, cloruros de ácido, anhídridos de ácido, cloroformatos, agentes oxidantes fuertes
q	DL50	Toxicidad en determinados órganos exposición única categoría 3
r	Carcinogenicidad	No se identifica componente del producto que presente niveles mayores o iguales a 0.1% como agente cancerígeno conocido o anticipado por la NTP

		4,4'-(1,1'-Bifenil-4,4'-diildioxy) dianilina/BAPB
a	Aspecto	Forma: polvo, Color: blanco
b	Olor	
c	Umbral olfativo	
d	pH	
e	Punto de fusión / punto de congelación	Punto/intervalo de fusión: 197- 200 °C
f	Punto inicial de ebullición e intervalo de ebullición	-
g	Punto de inflamación	-
h	Inflamabilidad (sólido, gas)	-
i	Inflamabilidad superior/inferior o límites explosivos	-
j	Presión de vapor	-
k	Densidad de vapor	-
l	Densidad relativa	-
m	Solubilidad en agua	-
n	Coefficiente de reparto n-octanol/agua	-
o	Condiciones que deben evitarse	Calentamiento directo, radiación solar, radiación UV o ionizante. Calor. Aire húmedo
p	Materiales incompatibles	Agentes oxidantes fuertes
q	DL50	Toxicidad en determinados órganos exposición única categoría 3
r	Carcinogenicidad	No se identifica componente del producto que presente niveles mayores o iguales a 0.1% como agente cancerígeno conocido o anticipado por la NTP

		4,4' - (Hexafluoroisopropiliden)dianilina / 6F-Diamine
a	Aspecto	Forma: polvo, Color: amarillo claro
b	Olor	
c	Umbral olfativo	
d	pH	
e	Punto de fusión / punto de congelación	Punto/intervalo de fusión: 195- 198 °C
f	Punto inicial de ebullición e intervalo de ebullición	-
g	Punto de inflamación	-
h	Inflamabilidad (sólido, gas)	-
i	Inflamabilidad superior/inferior o límites explosivos	-
j	Presión de vapor	-
k	Densidad de vapor	-
l	Densidad relativa	-
m	Solubilidad en agua	-
n	Coefficiente de reparto n-octanol/agua	-
o	Condiciones que deben evitarse	-
p	Materiales incompatibles	Agentes oxidantes fuertes
q	DL50	Toxicidad en determinados órganos exposición única categoría 3
r	Carcinogenicidad	No se identifica componente del producto que presente niveles mayores o iguales a 0.1% como agente cancerígeno conocido o anticipado por la NTP

		1- Metil-2-pirrolidona /NMP
a	Aspecto	Forma: líquido, Color: incoloro
b	Olor	-
c	Umbral olfativo	-
d	pH	7.7 - 8.0
e	Punto de fusión / punto de congelación	Punto/intervalo de fusión: -24 °C
f	Punto inicial de ebullición e intervalo de ebullición	202 °C, 81-82 °C a 10 mmHg
g	Punto de inflamación	91 °C- copa cerrada
h	Inflamabilidad (sólido, gas)	-
i	Inflamabilidad superior/inferior o límites explosivos	Límites superior de explosividad: 9.5 % (V) Límites inferior de explosividad 1.3% (V)
j	Presión de vapor	0.39-0.43 hPa a 20°C, 1.32 hPa a 40 °C
k	Densidad de vapor	3.42
l	Densidad relativa	-
m	Solubilidad en agua	-
n	Coefficiente de reparto n-octanol/agua	log Pow: -0.46
o	Condiciones que deben evitarse	Calor, llamas y chispas
p	Materiales incompatibles	Ácidos fuertes, agentes oxidantes fuertes
q	DL50	Oral - rata - 3,914 mg/kg
r	Carcinogenicidad	No se identifica componente del producto que presente niveles mayores o iguales a 0.1% como agente cancerígeno conocido o anticipado por la NTP