



CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A.C.

POSGRADO EN MATERIALES POLIMÉRICOS

“Evaluación de las propiedades de transporte de gases de poliimidas a base de dianhídridos policíclicos”

Tesis que presenta

I.Q. Janette Pimienta Cerna

En opción al título de

MAESTRO EN CIENCIAS

MATERIALES POLIMÉRICOS

Mérida, Yucatán. Marzo 2017

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de materiales y métodos experimentales, los resultados y discusión de este documento provienen de las actividades de experimentación realizadas durante el período que se me asignó, para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C., y que dicha información le pertenece en términos de la Ley de la Propiedad Industrial, por lo que no me reservo ningún derecho sobre ello.

Mérida, Yucatán, a 15 de Marzo de 2017

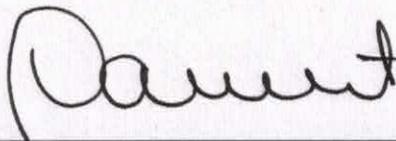

I.Q. Janette Pimental Cerna



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis del **Ing. Janette Pimienta Cerna** titulado **“Evaluación de las propiedades de transporte de gases de poliimidas a base de dianhídridos policíclicos”** fue realizado en la Unidad de Materiales, de la línea Materiales para aplicaciones especializadas, en el Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección del Dr. José Luis Santiago García, dentro del Programa de Maestría del Posgrado en Ciencias de Materiales Poliméricos de este Centro.

Atentamente



Dr. Manuel Martínez Estévez
Director de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 14 de marzo de 2017.

Dedicatorias

A mis padres **Joaquín Pimienta** y **Luz María Cerna**.

A mi hermano **Joaquín**, un angelito que me cuida desde el cielo.

Le dedico este trabajo a mi compañero de vida **José Manuel** y a mis hijos **José Manuel** y **José Alejandro** que son mis grandes amores y mi inspiración.

Agradecimientos

Al **Dr. José Luis Santiago García** por brindarme la oportunidad de seguir creciendo profesionalmente al aceptarme en su equipo de trabajo, a su contribución al trabajo realizado y a su paciencia.

Al **Dr. Manuel Aguilar Vega** por su aportación de conocimientos para el desarrollo de esta tesis.

Le agradezco infinitamente a la **M.M.P. María Isabel Loría Bastarrachea** por su disposición para llevar a cabo las caracterizaciones fisicoquímicas.

Al **M.C. José Manuel Pérez Francisco** por todo el asesoramiento, discusión y enriquecimiento de este trabajo, en las enseñanzas del trabajo experimental. Le agradezco todo el apoyo que me ha brindado en muchos aspectos, sobre todo el compartir una labor diaria de ser padres.

Al **Dr. Joel Vargas Ortega, Dr. Alain Tundidor Camba** y a la **Dra. María Ortencia González Díaz** por su colaboración en el proceso de revisión de la tesis, aportando sugerencias para la mejora continua.

A la **Dra. Patricia Quintana** y al **M.C. Daniel Aguilar Treviño** del CINVESTAV-Mérida, Yucatán por los análisis de difracción de rayos X.

Al **Centro Investigación Científica de Yucatán, A.C.** por facilitarme las instalaciones durante mi estancia en el posgrado.

Al **CONACYT** por brindarme la beca **No. 392585** otorgada para cursar mis estudios de la maestría.

Al proyecto "Membranas poliméricas con volumen libre interno para la separación de gases". **CONACYT**-repatriación: **206998**.

Esta tesis es el resultado de un arduo trabajo con el equipo de membranas, ahora amigos: **Gloria, Rita, Alejandra, Marcial, José Manuel, Rodrigo y Wilbert**. Fue una experiencia muy bonita compartir con ellos el área de trabajo y las contribuciones a las complicaciones que se me presentaron en el transcurso de la elaboración del proyecto.

Contenido

Listado de Tablas	viii
Listado de Figuras	ix
Resumen	xi
Abstract	xii
Introducción	1
Hipótesis	3
Objetivos	4
Objetivo general	4
Objetivos específicos	4
CAPÍTULO 1	5
ANTECEDENTES	5
1. Tecnología de membranas	5
1.1 Aplicaciones industriales de las membranas	5
1.2 Materiales para elaborar membranas para separación de gases	6
1.2.1 Membranas inorgánicas	7
1.3 Mecanismos de transporte de gases en membranas poliméricas	10
1.3.1 Coeficiente de permeabilidad	11
1.3.2 Coeficiente de difusión	12
1.3.3 Coeficiente de solubilidad	12
1.4 Poliimidias aromáticas	13
1.4.1 Síntesis de las poliimidias	13
1.4.2 Membranas de poliimidias aromáticas para separación de gases	15
1.4.3 Poliimidias con estructuras de naftaleno	19
1.4.4 Poliimidias con estructuras de pireno	20
CAPÍTULO 2	23
MATERIALES Y METODOLOGÍA	23
2.1 Materiales	23
2.2 Síntesis de las poliimidias a base del dianhídrido DPPD	23
2.3 Síntesis de poliimidias a base de dianhídrido NTDA	25
2.4 Prueba de solubilidad	26
2.5 Elaboración de membranas	26

2.6	Análisis de infrarrojo por transformada de Fourier	27
2.7	Viscosidad inherente	27
2.8	Densidad y fracción de volumen libre	27
2.9	Análisis termogravimétrico	28
2.10	Calorimetría diferencial de barrido	28
2.11	Difracción de rayos X	28
2.12	Transporte de gases.....	29
CAPÍTULO 3		31
RESULTADOS y DISCUSIÓN		31
3.1	Síntesis de poliimidas.....	31
3.2	Solubilidad.....	31
3.3	Viscosidad inherente	32
3.4	Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier	33
3.5	Análisis termogravimétrico	34
3.6	Difracción de rayos X	36
3.7	Densidad y fracción de volumen libre	37
3.8	Propiedades de transporte de gases de las membranas poliméricas	38
3.8.1	Efecto de la presión sobre el coeficiente de permeabilidad.....	41
3.8.2	Evaluación de la relación selectividad-permeabilidad de las membranas.....	43
Conclusiones		46
Referencias		47

Listado de Tablas

Tabla 1. 1 Membranas comerciales para separación de gases.	6
Tabla 1. 2 Polímeros comerciales para separación de gases (35°C, 2 atm).	8
Tabla 1. 3 Polímeros estudiados en la separación de gases	9
Tabla 1.4 Estructuras y coeficientes de permeabilidad-selectividad de las poliimidas a base del dianhídrido 6FDA	18
Tabla 2. 1 Monómeros empleados en la síntesis de poliimidas	24
Tabla 3. 1 Solubilidad de las poliimidas obtenidas a base naftaleno y pireno.	32
Tabla 3. 2 Propiedades térmicas de las poliimidas obtenidas a base de naftaleno y pireno	35
Tabla 3. 3 Viscosidad inherente, densidad y fracción de volumen libre de las poliimidas obtenidas a base de naftaleno y pireno.....	38
Tabla 3. 4 Coeficientes de permeabilidad y selectividad de gases en las poliimidas obtenidas a base de naftaleno y pireno	40
Tabla 3. 5 Coeficientes de difusión y solubilidad de gases en las poliimidas obtenidas...	40

Listado de Figuras

Figura 1. 1 Procesos de separación utilizando la tecnología de membranas	5
Figura 1. 2 Tipos de membranas inorgánicas.....	7
Figura 1. 3 Diagrama de Robeson para el par de gases CO ₂ /CH ₄ en membranas poliméricas vítreas y hulosas	10
Figura 1. 4 Esquema general para la síntesis de poliimidas.....	13
Figura 1. 5 Esquema general de la síntesis de poliimidas por el método de dos pasos ..	14
Figura 1. 6 Esquema general de la síntesis de poliimidas por el método de un solo paso	15
Figura 1. 7 Ejemplos de dianhídridos comerciales empleados para sintetizar poliimidas	15
Figura 1. 8 Publicaciones de membranas de poliimidas para separación de gases	16
Figura 1. 9 Estructura química de la poliimida Matrimida	17
Figura 1. 10 Estructura química de la poliimida Kapton®.....	17
Figura 1. 11 Diagrama de Robeson para el par de gases CO ₂ /CH ₄	19
Figura 1.12 Poliimidas a base del dianhídrido NTDA	20
Figura 1.13 Poliimidas a base del dianhídrido DPPD	21
Figura 2. 1 Esquema de síntesis de las poliimidas a base del dianhídrido DPPD	25
Figura 2. 2 Esquema de síntesis de las poliimidas a base del dianhídrido NTDA	26
Figura 2. 3 Representación de la pendiente resultante de prueba de permeabilidad.....	30
Figura 3. 1 Poliimidas y membranas obtenidas de a) NTDA-FND , b) NTDA-BAPHF , c) DPPD-FND y d) DPPD-BAPHF	32
Figura 3. 2 Espectros de ATR-FTIR de las poliimidas NTDA-FND , NTDA-BAPHF , DPPD-FND y DPPD-BAPHF	33
Figura 3. 3 Termogramas de las poliimidas NTDA-FND , NTDA-BAPHF , DPPD-FND y DPPD-BAPHF	34
Figura 3. 4 Diagrama de difracción de rayos X de las poliimidas NTDA-FND , NTDA-BAPHF , DPPD-FND y DPPD-BAPHF	37

Figura 3. 5 Efecto de la presión sobre el coeficiente de permeabilidad de las membranas NTDA-FND, NTDA-BAPHF, DPPD-FND y DPPD-BAPHF	42
Figura 3. 6 Diagrama de Robeson de permeabilidad de CO ₂ contra la selectividad de CO ₂ /CH ₄ para las membranas NTDA-FND, NTDA-BAPHF, DPPD-FND, DPPD-BAPHF, Matrimid y Kapton®	43
Figura 3. 7 Diagrama de Robeson para el par de gases O ₂ /N ₂ de las membranas NTDA-FND, NTDA-BAPHF, DPPD-FND, DPPD-BAPHF, Matrimid y Kapton®	44
Figura 3. 8 Diagrama de Robeson para el par de gases CO ₂ /N ₂ de las poliimidas desarrolladas en este trabajo y poliimidas comerciales.....	45

Resumen

En el presente trabajo se reporta la síntesis y caracterización de cuatro poliimididas a base de los dianhídridos 3,8-difenilpireno-1,2,6,7-tetracarboxílico (**DPPD**) y 1,4,5,8-tetracarboxiliconaftaleno (**NTDA**) con las diaminas 4,4'-(hexafluoroisopropilideno)bis(*p*-fenilenooxi)dianilina (**BAPHF**) y 4,4'-(9-fluorenilideno)dianilina (**FND**). La síntesis de las poliimididas se llevó a cabo por policondensación en un solo paso. La solubilidad de las poliimididas fue evaluada en diferentes disolventes, observándose que las poliimididas a base de pireno sólo fueron solubles en *m*-cresol y nitrobenceno; mientras que las poliimididas a base de naftaleno fueron solubles en **DMAc** y **NMP**. Las membranas densas fueron obtenidas por el método de evaporación del disolvente; utilizando *m*-cresol para elaborar las membranas de poliimididas a base de pireno (**DPPD**), mientras que las membranas de poliimididas a base de naftaleno (**NTDA**) fueron elaboradas utilizando **NMP** como disolvente. Las membranas obtenidas fueron caracterizadas por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (**FTIR**), difracción de rayos X (**DRX**), análisis termogravimétrico (**TGA**) y densidad. Además, con el fin de estudiar la relación estructura-propiedad se les determinó sus propiedades de transporte de gases puros (He, O₂, N₂, CH₄ y CO₂) a 35°C y a diferentes presiones (2.0, 5.0 y 10 atm), utilizando una celda de permeación de volumen constante. El análisis de **FTIR** confirmó la formación del grupo imida y los grupos funcionales presentes en los monómeros utilizados. Por otra parte, los resultados del **TGA** mostraron que las poliimididas obtenidas presentan alta estabilidad térmica, con temperaturas de degradación superiores a 500°C. El coeficiente de permeabilidad de las membranas obtenidas mostró el siguiente orden **NTDA-FND** > **DPPD-FND** > **DPPD-BAPHF** > **NTDA-BAPHF**. Además, la membrana **NTDA-FND** presentó el coeficiente de permeabilidad más alto para el CO₂ ($P_{CO_2} = 226.2 \text{ Barrer}$, $a_{CO_2/CH_4} = 20.5$); mientras que la membrana **NTDA-BAPHF** fue más selectiva al par de gases CO₂/CH₄ ($P_{CO_2} = 41.9 \text{ Barrer}$, $a_{CO_2/CH_4} = 26.2$).

Abstract

In the present work, four polyimides have been successfully synthesized from 3,8-diphenylpyrene-1,2,6,7-tetracarboxylic dianhydride (**DPPD**) and 1,4,5,8-naphthalene tetracarboxylic dianhydride (**NTDA**), and two diamines, 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)bis(p-phenyleneoxy)dianiline (**BAPHF**) and 4,4'-(9-fluorenylidene)dianiline (**FND**), by one-step polycondensation. The solubility of polyimides in different organic solvents was evaluated. **DPPD** polyimides were soluble in *m*-cresol and nitrobenzene, while **NTDA** polyimides were soluble in **DMAc** y **NMP**. Dense membranes of all polyimides were prepared by casting method; **DPPD** polyimides were dissolved in *m*-cresol, while **NTDA** polyimides were prepared in **NMP**. The physical and chemical properties of the membranes were studied by Fourier transform infrared spectroscopy (**FTIR**), X-ray diffraction analysis (**XRD**), thermogravimetric analysis (**TGA**) and density. Gas transport properties of pure gases (He, O₂, N₂, CH₄ y CO₂) were determined at 35°C and different upstream pressures (2.0, 5.0 and 10.0 atm) in order to evaluate their structure-gas properties relationship. **FTIR** analysis confirmed the formation of imide group and the functional groups of each polymer. All polyimides showed high thermal stability with onset of decomposition temperatures above 500°C. Gas transport properties of polyimide membranes were evaluated, and the gas permeability coefficient exhibited the following order **NTDA-FND** > **DPPD-FND** > **DPPD-BAPHF** > **NTDA-BAPHF**. **NTDA-FND** membrane showed a very good combination between the permeability coefficient and ideal selectivity, especially for CO₂ ($P_{CO_2} = 226.2 \text{ Barrer}$, $a_{CO_2/CH_4} = 20.5$); while **NTDA-BAPHF** membrane showed the highest ideal selectivity for the gas pair CO₂/CH₄ ($P_{CO_2} = 41.9 \text{ Barrer}$, $a_{CO_2/CH_4} = 26.2$).

Introducción

En los últimos años la tecnología de membranas ha crecido significativamente en procesos como desalinización y purificación de agua, producción de fármacos, aplicaciones biomédicas, celdas de combustibles y separación de gases, entre otros [1]. Una de las áreas en la que la tecnología de membranas ha mostrado gran interés y desarrollo tecnológico es en la industria del gas natural. El gas natural es una mezcla de gases que está compuesto en mayor proporción por metano; sin embargo, contiene impurezas tales como nitrógeno, agua, dióxido de carbono y ácido sulfhídrico, entre otros; los cuales reducen su poder calórico y causan corrosión a los equipos y tuberías [2]. Diversos trabajos han mostrado el potencial de las membranas poliméricas para la separación de pares de gases, por ejemplo, en el par de gases CO_2/CH_4 [3,4,5].

Las membranas poliméricas para separación de gases son materiales que predominan dentro de esta tecnología debido a su fácil procesabilidad y buenas relaciones de permeabilidad-selectividad a diversos pares de gases [6]. Existe un gran número de polímeros que se han utilizado para la obtención de membranas de separación de gases, tales como poliamidas, polisulfonas, acetato de celulosa, poliacrilatos y poliimididas, entre otros [7]. Las poliimididas son el grupo de polímeros con mayor aplicación en los años recientes, debido a que poseen excelentes propiedades térmicas (altas temperaturas de transición vítrea, temperaturas de descomposición superiores de 300°C), baja solubilidad en solventes orgánicos y excelente propiedades mecánicas; así como también, buenas propiedades de transporte y separación de gases [8,9].

Debido a lo anterior, existe un interés en el diseño de nuevas membranas poliméricas que conjuguen elevada permeabilidad y excelente separación de gases [10]. Una estrategia para obtener mayor permeabilidad en las membranas poliméricas es generar una mayor fracción de volumen libre, a través de la introducción de grupos voluminosos, los cuales evitan el empaquetamiento de las cadenas poliméricas [11–13]. Por otra parte, la introducción de grupos arilos [14,15] y anillos heterocíclicos en la cadena polimérica, disminuye la movilidad de las cadenas, incrementando la selectividad de los gases mediante la exclusión por tamaño [16].

Por lo tanto, se espera que la combinación de grupos voluminosos (fenilos) con estructuras rígidas (pireno y naftaleno) permitan obtener membranas de poliimidas que sean altamente permeables y selectivas [17]. Con base en lo anterior, en el presente trabajo se reporta la síntesis, caracterización y evaluación de las propiedades de transporte de gases de membranas densas de poliimidas aromáticas a partir de dianhídridos policíclicos (estructuras de tipo naftaleno y pireno) y diaminas aromáticas con diferentes estructuras y grupos voluminosos. Los dianhídridos policíclicos utilizados tienen anillos aromáticos enlazados entre sí, lo que ocasiona que posean estructuras planas y rígidas, contribuyendo al incremento en la selectividad de las membranas [18–20]. Además, las diaminas usadas poseen grupos voluminosos, tales como fluoronilideno y CF_3 , lo que evitará el empaquetamiento entre las cadenas poliméricas, aumentando la fracción de volumen libre y, por lo tanto, incrementando la permeabilidad de los gases. La combinación de estas estructuras proporcionará membranas con altas permeabilidades y altas selectividades a diferentes pares de gases.

Hipótesis

Los monómeros policíclicos (naftaleno y pireno) poseen estructuras planas con excelentes propiedades fisicoquímicas. Su polimerización con monómeros que incorporen grupos voluminosos, permitirá obtener nuevos materiales poliméricos capaces de formar membranas densas con mejores propiedades de transporte de gases (alta permeabilidad y selectividad), debido a la baja movilidad de las cadenas y a la disminución en la capacidad de empaquetamiento.

Objetivos

Objetivo general

Sintetizar, caracterizar y evaluar las propiedades de transporte de gases de membranas de poliimidas sintetizadas a partir de dos dianhídridos policíclicos que poseen estructuras de tipo pireno y naftaleno con dos diaminas aromáticas que contienen grupos voluminosos.

Objetivos específicos

1. Sintetizar poliimidas a base de los dianhídridos 3,8-difenilpireno-1,2,6,7-tetracarboxílico (**DPPD**) y 1,4,5,8-tetracarboxiliconaftaleno (**NTDA**) con las diaminas 4,4'-(hexafluoroisopropilideno)bis(*p*-fenilenooxi)dianilina (**BAPHF**) y 4,4'-(9-fluoronilideno)dianilina (**FND**).
2. Elaborar membranas densas por el método de evaporación del disolvente, a partir de las poliimidas obtenidas.
3. Caracterizar fisicoquímicamente las poliimidas a través de FT-IR, densidad, TGA, viscosidad inherente y DRX.
4. Evaluar las propiedades de transporte y separación de gases (He, O₂, N₂, CH₄ y CO₂) a 35°C y a diferentes presiones de 2.0, 5.0 y 10 atm.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1. Tecnología de membranas

Una membrana puede ser definida como una interface entre dos fases adyacentes, actuando como una barrera selectiva, que regula el transporte de sustancias entre los dos compartimentos [19]. En los últimos años, la tecnología de membranas ha encontrado gran aceptación a nivel industrial en diversos procesos de separación/concentración, debido a la gran diversidad de materiales [21]. Además, las ventajas del uso de la tecnología de membranas es que los procesos no involucran cambios de fases o aditivos químicos, son simples en concepto y operación, son modulares y fácil de escalar, tienen una mayor eficiencia usando productos no procesados y mayor potencial para el reciclado de subproductos.

1.1 Aplicaciones industriales de las membranas

La tecnología de membranas se emplea en varios procesos de separación, tales como ultrafiltración, microfiltración, nanofiltración, osmosis inversa y separación de gases. En este último proceso, se ha reportado un mayor impacto (Figura 1.1). La purificación y separación de mezclas de gases usando membranas surge como una alternativa viable a los métodos tradicionales, encaminada principalmente a reducir costos y problemas ambientales. En la Tabla 1.1 se muestran algunas membranas comerciales empleadas en diversos procesos de separación de gases. De interés particular, en México se ha apostado por la transición energética (ENE 2013-2017) donde se ha planteado que para el 2027, el 72% de la producción de electricidad se lleve a cabo utilizando gas natural; sin embargo, el gas natural (metano) requiere de procesos de purificación para eliminar contaminantes (gases ácidos) con el fin de aumentar su capacidad calorífica.

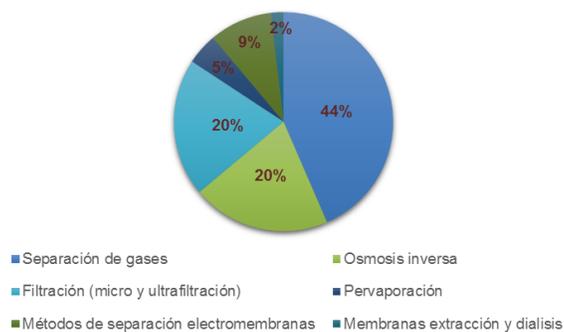


Figura 1. 1 Procesos de separación utilizando la tecnología de membranas [22].

Tabla 1. 1 Membranas comerciales para separación de gases [19].

Separación de gases	Aplicación	Proveedor
O ₂ /N ₂	Separación de nitrógeno y enriquecimiento de oxígeno	Permea (Air Products) Generon (IGS), IMS (Praxiar) Medal (Air Liquide) Paker Gas Separation, Ube
H ₂ /hidrocarburos	Recuperación de hidrógeno de refinería	Air products, Air Liquide Praxiar, Ube
H ₂ /CO	Ajusta de la concentración del gas sintético	Praxiar, Ube
H ₂ /N ₂	Purga de gas amoniacal	Praxiar, Ube
CO ₂ /CH ₄	Tratamiento del gas amargo Mejora en la recuperación del petróleo y de vertederos	Cynara (NATCO) Kvaerner, Air products Ube
H ₂ S/hidrocarburos	Tratamiento del gas amargo	Ube
H ₂ O/aire	Deshidratación del aire	Air products, Parker Balston Ultratroc, Praxair
Hidrocarburos/aire	Control de contaminación en la recuperación de hidrocarburos	Borsig, MTR, GMT, NKK
Hidrocarburos de la línea de procesos	Recuperación de solventes orgánicos y de monómeros	Borsig, MTR, GMT, SIHI

1.2 Materiales para elaborar membranas para separación de gases

La elección del material para elaborar membranas para separación de gases está basada sobre sus propiedades físico-químicas específicas; debido a que debe cumplir ciertas características para poder separar una mezcla de gases en particular. En términos generales, los materiales para elaborar membranas para separación de gases deben ser muy estables a largo plazo, presentar altos valores de permeabilidad y selectividad, factibles de optimizar su flujo (modificar su estructura y espesor), fáciles de procesar para diseñar y elaborar diferentes configuraciones de módulos (membranas planas, fibras huecas, etc). Por su naturaleza, estos materiales pueden ser clasificados como inorgánicos y poliméricos.

1.2.1 Membranas inorgánicas

Actualmente, el empleo de membranas inorgánicas para separación de gases es aún limitado. Sin embargo, debido a su estabilidad térmica y química, se espera que incrementen su uso significativamente en un futuro cercano. Las membranas inorgánicas pueden ser porosas y no porosas (densas) (Figura 1.2). Dentro de los materiales inorgánicos para elaborar membranas se encuentran las zeolitas, carbono (nanotubos, grafeno, mallas), cerámica y paladio, entre otros. Sin embargo, el principal obstáculo es su costo muy elevado y las dificultades de reproducibilidad a gran escala. No obstante, las membranas inorgánicas han sido reportadas por presentar excelentes propiedades de transporte, tales como las membranas de tamiz molecular, las cuales usan como precursores materiales poliméricos.

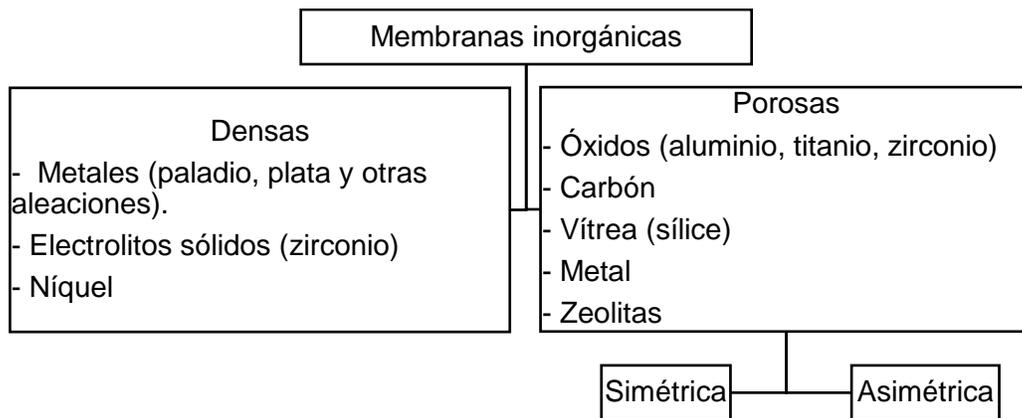


Figura 1. 2 Tipos de membranas inorgánicas [23].

1.2.2 Membranas poliméricas

La mayoría de las membranas comerciales empleadas en procesos de separación de gases están elaboradas de materiales poliméricos sintéticos como se puede observar en la Tabla 1.2. Los materiales poliméricos ofrecen varias ventajas en la tecnología de membranas debido a que son de bajo costo, de fácil procesabilidad y, además, presentan buenas propiedades mecánicas. Aunado lo anterior, la gran diversidad de estructuras químicas que se pueden emplear para sintetizar nuevos materiales poliméricos y todas las posibles modificaciones de la estructura polimérica, han permitido que en los últimos años varios polímeros hayan sido utilizados como membranas densas para la separación de gases [24].

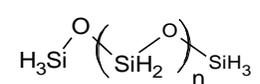
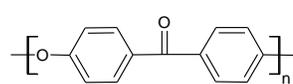
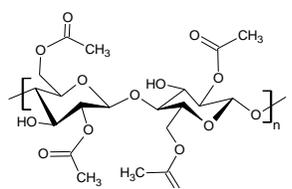
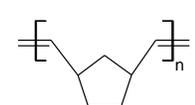
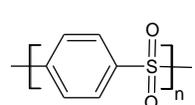
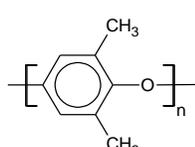
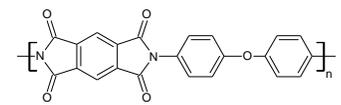
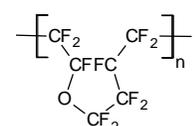
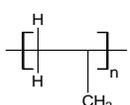
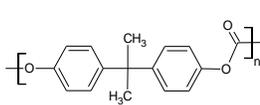
Tabla 1. 2 Polímeros comerciales utilizados en la separación de gases.

Nombre comercial	Polímero	Propiedades de gases 35°C, 2 atm		
		Permeabilidad (Barrer*)		Selectividad CO ₂ /CH ₄
		CO ₂	CH ₄	
Nafion 117 [25]	Polímero perfluorado	2.43	0.102	24
Udel 3500 [25]	Polisulfona	5.80	0.260	22
Trogamid TTM [25]	Poliamida	0.33	0.018	18
Torlon [25]	Poliamida-imida	0.83	0.030	28
UBE [21]	Poliimida	13.00	0.400	33
Matrimid 5218 [25]	Poliimida	7.00	0.210	33
P84 [25]	Poliimida	1.37	0.028	49

*1 Barrer = 1×10^{-10} cm³ (STP) cm/cm² s cmHg

Actualmente, las propiedades de transporte de gases de la mayoría de las familias de polímeros (poliamidas, polisulfonas, poliimidias, poliacetilenos, policarbonatos, entre otras) han sido evaluadas, con el objetivo de encontrar una membrana polimérica que presente alta permeabilidad y alta selectividad, para poder ser aplicada a una escala industrial [26]. Esto ha motivado diversos estudios enfocados a modificar la estructura polimérica en función del mecanismo de transporte Solución-Difusión descrito para membranas poliméricas densas. Una estrategia principal es diseñar membranas poliméricas para separación de gases que sean selectivas por difusión; es decir, que las membranas funcionen como tamices a nivel molecular permitiendo el transporte de los gases a través de la fracción de volumen libre (**FFV**, por sus siglas en inglés) del sistema. Los polímeros de alto rendimiento (**HPP**, High Performance Polymers) resultan ser de gran interés debido a la excelente combinación de sus propiedades mecánicas, térmicas y de transporte de gases. Dentro de estas propiedades se puede mencionar su flujo y selectividad a un gas específico. El flujo está correlacionado con la permeabilidad (coeficiente de permeabilidad, P_i) (propiedad intrínseca de la membrana polimérica) y el grosor de la membrana; mientras que, la selectividad (coeficiente de selectividad, α_{ij}) está gobernada por la naturaleza química del polímero.

Tabla 1. 3 Polímeros estudiados para la separación de gases [19].

<p style="text-align: center;">Silicona</p> 	<p style="text-align: center;">Poli(éter-cetona)</p> 
<p style="text-align: center;">Acetato de celulosa</p> 	<p style="text-align: center;">Polinorbornenos</p> 
<p style="text-align: center;">Poli(éter-sulfona)</p> 	<p style="text-align: center;">Poli(2,6-dimetil-1,4-difenil óxido)</p> 
<p style="text-align: center;">Poliimididas</p> 	<p style="text-align: center;">Polímero perfluorado</p> 
<p style="text-align: center;">Polipropileno</p> 	<p style="text-align: center;">Policarbonatos</p> 

Diversos estudios de estructura polimérica-propiedad han definido algunos componentes estructurales que permiten diseñar nuevas membranas poliméricas con buenas propiedades de transporte de gases [4,27]. En términos generales, los polímeros vítreos son los que presentan una buena combinación de permeabilidad y selectividad; debido principalmente a sus estructuras muy rígidas que presentan muchas dificultades para empaquetarse, generando una mayor fracción de volumen libre. El volumen libre puede definirse como la fracción de volumen no ocupado por la nube electrónica de la macromolécula, por lo que es de gran importancia en las propiedades de transporte de especies de bajo peso molecular [20,28].

No obstante, las membranas poliméricas para separación de gases presentan una relación inversa entre la permeabilidad y su selectividad (“trade-off”). De tal forma que, si se realizan esfuerzos para mejorar la permeabilidad de una membrana polimérica, por lo general su selectividad a un par de gas específico se ve comprometida; del mismo modo, si dicha selectividad es mejorada, la permeabilidad es disminuida. Esta relación ha permitido establecer una descripción gráfica desarrollada por Robeson; la cual expresó por $P_i = k \alpha_{ij}^n$, donde P_i es el coeficiente de permeabilidad del gas más permeable, α es el factor de separación para una mezcla específica, n es la pendiente de la línea, y k es una constante para un par de gases específico [29,30]. En la Figura 1.3 se muestra el comportamiento de diferentes polímeros para el par de gases CO₂/CH₄.

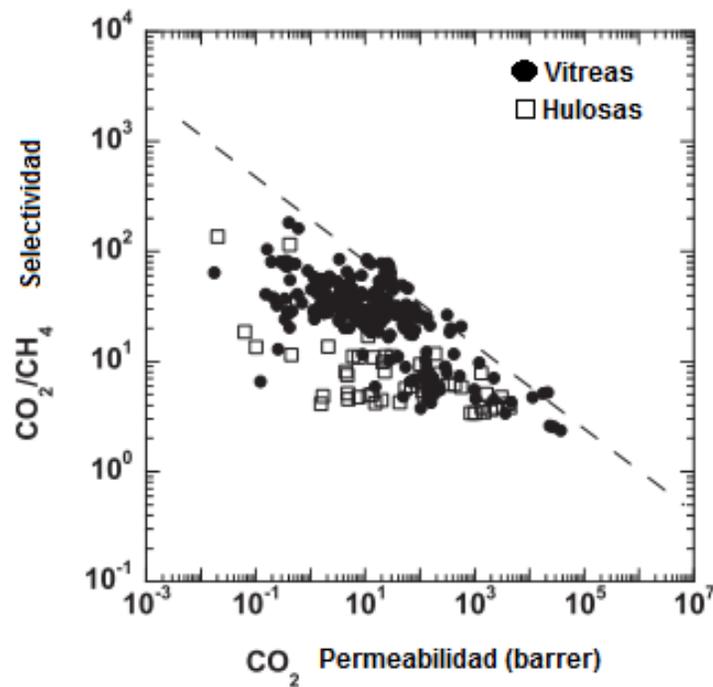


Figura 1. 3 Diagrama de Robeson para el par de gases CO₂/CH₄ en membranas poliméricas vítreas y hulosas [26].

1.3 Mecanismos de transporte de gases en membranas poliméricas

El mecanismo de transporte de gases en las membranas densas se basa en el modelo de solución-difusión [31], el cual consiste en generar un gradiente de potencial químico utilizando diversas fuerzas tales como temperatura, presión o concentración, lo que permite generar un movimiento de una molécula de gas a través de la membrana. Esto se

lleva a cabo en tres pasos: 1) absorción de las moléculas de gases sobre la superficie de membrana, 2) difusión de las moléculas del gas a través del espesor de la membrana y 3) desorción de las moléculas del gas que se transportó a través de la membrana [32].

1.3.1 Coeficiente de permeabilidad

El coeficiente de permeabilidad (P) (Ecuación 1.1) de un gas puro en una membrana polimérica, está definido por el flujo del gas en estado estacionario (N_A) que pasa a través de un grosor l de membrana densa usando una diferencia de presión trans-membrana ($p_2 - p_1$):

$$P = \frac{N_A l}{(p_2 - p_1)} \quad \text{(Ecuación 1.1)}$$

con base en lo anterior, el coeficiente de permeabilidad de un gas es expresado comúnmente en unidades Barrer, donde:

$$1 \text{ Barrer} = \frac{10^{-10} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm}}{\text{cm}^2 \text{ s cmHg}} \quad \text{(Ecuación 1.2)}$$

Además, el coeficiente de permeabilidad (P) es el producto del coeficiente de difusión (D) y del coeficiente de solubilidad (S) (Ecuación 1.3)

$$P_A = D_A S_A \quad \text{(Ecuación 1.3)}$$

La relación entre un gas que permea más rápido con respecto a otro gas que permea más lento, se le conoce como permselectividad ideal (Ecuación 1.4) [26,33].

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad \text{(Ecuación 1.4)}$$

1.3.2 Coeficiente de difusión

El coeficiente de difusión es una medida de la movilidad de las moléculas de gas dentro de la membrana, y es considerado un factor cinético. En las membranas densas, el coeficiente de difusión (D_A) se describe por la ley de Fick (Ecuación 1.5). En donde J_A es la velocidad de transferencia del componente A o flujo y $\frac{dc_A}{dx}$ es el gradiente de concentración del componente A . Las unidades del coeficiente de difusión son cm^2/s .

$$J_A = -D_A \frac{dc_A}{dx} \quad (\text{Ecuación 1.5})$$

El coeficiente de difusión se ve influenciado por el tamaño y la forma de las moléculas del gas penetrante; además, por la cantidad de volumen libre fraccional y por la rigidez de las cadenas poliméricas [34].

1.3.3 Coeficiente de solubilidad

El coeficiente de solubilidad (S), es una medida de la concentración (C) de gas por unidad de volumen en la membrana polimérica a una determinada temperatura, y es expresado como una función de la presión utilizada (Ecuación 1.6). El coeficiente de solubilidad es un parámetro termodinámico relacionado con las interacciones específicas entre las moléculas del gas y el polímero.

$$S_A = \frac{C_A}{p} \quad (\text{Ecuación 1.6})$$

El coeficiente de solubilidad depende de la condensabilidad del gas penetrante (caracterizado principalmente, por ejemplo, la temperatura crítica del gas, potencial de Lennard-Jones, punto de ebullición, entalpía de evaporación, etc.), la cantidad de volumen libre y las interacciones polímero-gas penetrante. Entre mayor sea las interacciones entre el gas y los grupos funcionales del polímero, más alta será la solubilidad. Además, los caracteres morfológicos del material polimérico, tales como la cristalinidad, también influyen en el coeficiente de solubilidad. Por otra parte, las unidades empleadas para expresar el coeficiente de solubilidad son $1 \times 10^{-2} \frac{cm^3(STP)}{cm^3 cmHg}$ [18].

1.4 Poliimidias aromáticas

Las poliimidias aromáticas son polímeros que incorporan el grupo imida como resultado de una reacción de policondensación entre un dianhídrido y una diamina (Figura 1.4). Las poliimidias aromáticas se caracterizan por tener elevada estabilidad termo-oxidativa, propiedades eléctricas únicas, excelentes propiedades mecánicas, resistencia a disolventes, y buenas propiedades de transporte de gases, por lo que han sido consideradas como polímeros de alto desempeño [35]. Estas propiedades han permitido su uso en diversos campos tecnológicos, tales como: películas aislantes, autopartes moldeadas, adhesivos estructurales, espumas aislantes, fibras de alto módulo, compuestos de alta resistencia a la temperatura y como membranas poliméricas para separación de gases [36].

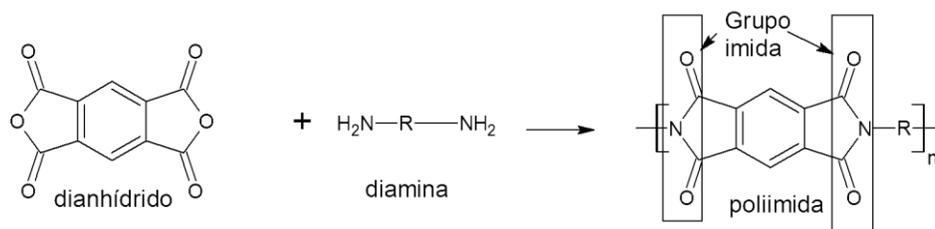


Figura 1. 4 Esquema general para la síntesis de poliimidias

1.4.1 Síntesis de las poliimidias

La ruta principal para sintetizar poliimidias aromáticas es una reacción de policondensación de dianhídridos tetracarboxílicos y diaminas aromáticas. Para llevar a cabo este procedimiento existen dos metodologías bien definidas, comúnmente conocidas como policondensación en un paso y policondensación de dos pasos [37,38].

Policondensación en dos pasos: Este procedimiento consiste en sintetizar primeramente un ácido poliámico, que generalmente es soluble, y posteriormente, llevar a cabo una imidación cíclica para la formación de la poliimida correspondiente, la cual es comúnmente insoluble (Figura 1.5) [38]. De manera breve, en el primer paso existe una poliadición por apertura de anillo entre el dianhídrido tetracarboxílico y la diamina en disolventes polares apróticos, tales como *N*-metil-2-pirrolidinona (**NMP**) o *N,N*-dimetilacetamida (**DMAc**). Esta reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente

conduciendo a la síntesis del ácido poliámico; este paso es crucial para obtener poliimidas de alto peso molecular. En el segundo paso, se obtiene la poliimida correspondiente a través de una conversión térmica del ácido poliámico a temperaturas alrededor de 300°C [39,40], o a través de un tratamiento químico con anhídridos carboxílicos y aminas terciarias [41,42]. Este paso es importante para obtener una conversión cuantitativa de la poliimida correspondiente [37].

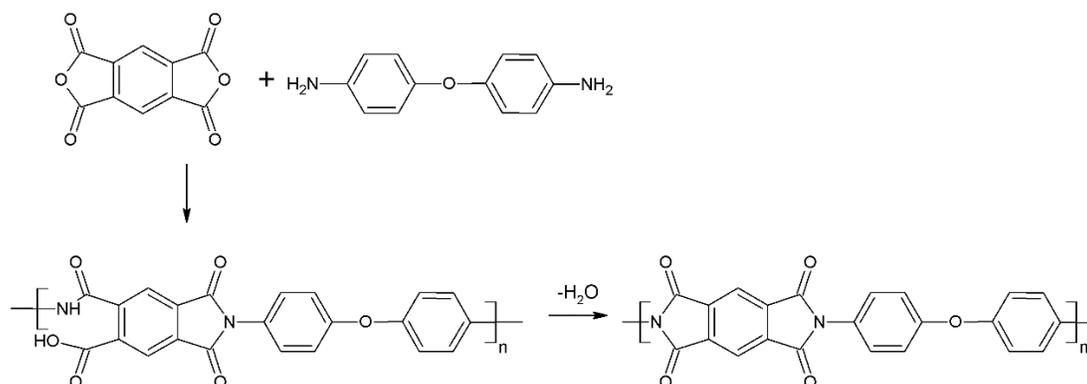


Figura 1. 5 Esquema general de la síntesis de poliimidas por el método de dos pasos.

Policondensación en un paso: En este procedimiento se involucra a un dianhídrido con una diamina disueltos en un disolvente de alto punto de ebullición (nitrobenceno, m-cresol o disolventes polares apróticos) con agitación y altas temperatura (180-220°C) (Figura 1.6) [39,43,44]. A estas temperaturas se produce simultáneamente el crecimiento de la cadena y el proceso de cicloimidación. Es opcional emplear catalizadores como quinoleína, aminas terciarias, metales alcalinos y sales de zinc de ácidos carboxílicos. También se emplean ácidos Brønsted como el ácido benzoico o el ácido salicílico [28,45].

Las poliimidas sintetizadas por el método de un solo paso se mantienen en solución durante la polimerización y pueden ser procesadas posteriormente [46]. En vista de los problemas de solubilidad de las poliimidas aromáticas, se han llevado a cabo considerables esfuerzos para mejorar su procesabilidad y solubilidad a través del diseño y modificación de los dianhídridos y diaminas. Estos nuevos monómeros deben proveer menor orden molecular, mayor movilidad torsional y disminuir las interacciones intercadenas [47].

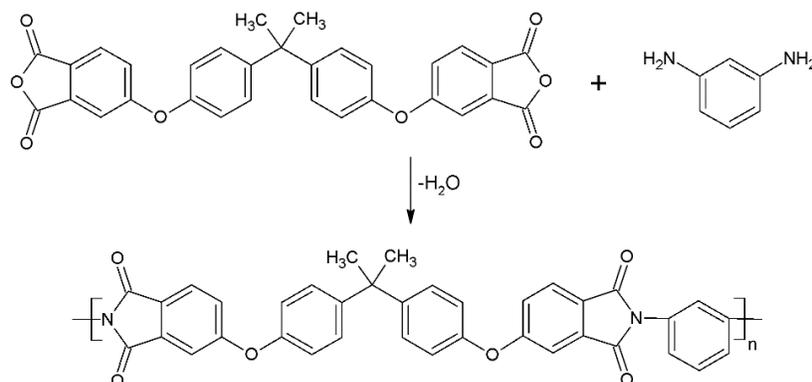


Figura 1. 6 Esquema general de la síntesis de poliimidas por el método de un solo paso.

Considerando lo anterior, en la Figura 1.7 se muestran algunos dianhídridos comerciales comúnmente empleados en la síntesis de poliimidas aromáticas de alto rendimiento con mejores propiedades de transporte de gases [38,48,49].

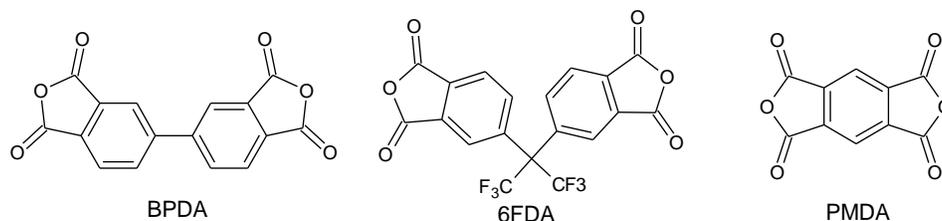


Figura 1. 7 Ejemplos de dianhídridos comerciales empleados para sintetizar poliimidas.

1.4.2 Membranas de poliimidas aromáticas para separación de gases

En las últimas tres décadas, las investigaciones sobre membranas poliméricas para separación y transporte de gases se han enfocado en polímeros aromáticos, vítreos, rígidos y con altas temperaturas de transición vítrea (T_g). Uno de los grupos de polímeros que han demostrado mejores propiedades de transporte de gases, son las poliimidas aromáticas. Como resultado de lo anterior, se han incrementado los estudios que reportan las propiedades de transporte de gases en las poliimidas (Figura 1.8) con el objetivo de encontrar una membrana altamente permeable y con buena selectividad [33]. Esto ha dado paso, al desarrollo de poliimidas comerciales tales como Apical, Kapton, UPILEX, VTEC PI, TH Norton, P84, Kaptrex, Matrimida entre otras, que han demostrado un gran potencial en los procesos de separación de gases [27].

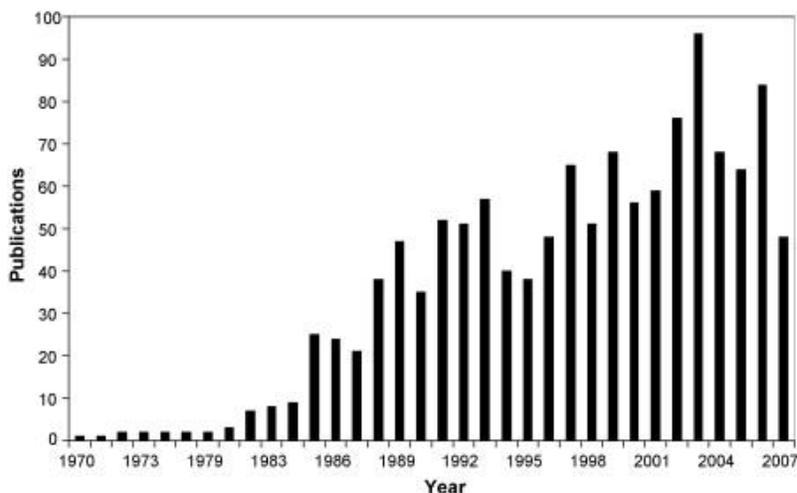


Figura 1. 8 Publicaciones de membranas de poliimididas para separación de gases [33].

Actualmente, diferentes tipos de poliimididas han sido diseñadas y sintetizadas para investigar las relaciones entre sus estructuras y sus propiedades de transporte de gases, principalmente aquellas encaminadas a mejorar diversos aspectos que se mencionan a continuación:

- La procesabilidad se ve afectada por la solubilidad, por lo cual se ha buscado aumentar dicha capacidad al insertar grupos como CF_3 o SO_2 [47].
- La relación permeabilidad-selectividad se ve afectada por la movilidad y empaquetamiento de las cadenas poliméricas; por lo que, se ha estudiado el incremento de esta relación a través de tratamientos térmicos [50,51] y la incorporación de grupos pendientes voluminosos [52].
- La resistencia al efecto de la plastificación por CO_2 ; ya que las moléculas de dicho gas se quedan atrapadas en la estructura de la membrana polimérica en el proceso de permeación. Para disminuir dicho efecto, se ha reportado el proceso de entrecruzamiento [53,54].

Una poliimida comercial de gran interés es la Matrimida, la cual se sintetiza utilizando el dianhídrido 3,3'-4,4'-benzofenona tetracarboxílico y la diamina fenilindano. En la Figura 1.9 se muestra la estructura de la unidad repetitiva de la Matrimida. Esta poliimida es soluble en disolventes orgánicos, lo que permite su procesamiento. Además, presenta buenas propiedades mecánicas y alta temperatura de transición vítrea (T_g). El uso original

de la Matrimida fue en la industria de la microelectrónica y como membrana para separación de gases. Las membranas de Matrimida presentan mayor permeabilidad (Tabla 1.2) que las membranas de acetato de celulosa ($P_{CO_2}=6.6$ barrer y $P_{CH_4}=0.2$ barrer), polisulfonas ($P_{CO_2}=5.6$ barrer y $P_{CH_4}=0.25$ barrer) o policarbonatos ($P_{CO_2}=4.2$ barrer y $P_{CH_4}=0.13$ barrer), las cuales son empleadas comúnmente en la industria para separación de CO_2 del gas natural [55].

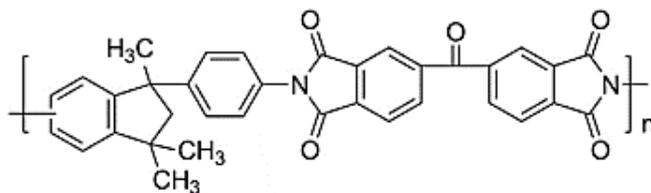


Figura 1. 9 Estructura química de la poliimida Matrimida

Otra de las poliimidas con desarrollo comercial es la poli(4,4'-oxidifenileno-piromelitimida), la cual se sintetiza a partir del dianhídrido piromelítico y la 4,4'-oxidianilina, esta poliimida es ampliamente conocida como Kapton[®] (Figura 1.10) y fue desarrollada por la compañía Dupont en 1960, principalmente para la industria aeroespacial [56]. La poliimida Kapton[®] es un polímero termoplástico que ha sido estudiada por sus propiedades dieléctricas y, gracias a su buena solubilidad puede ser procesada para obtener películas delgadas, lo que le ha permitido su uso en procesos criogénicos, ya que proporciona un aislamiento eléctrico en gradientes térmicos bajos [57]. Otro de sus usos, es como membrana para separación de gases; principalmente, para remover el CO_2 de hidrocarburos, en la separación del helio del nitrógeno; y en la separación del hidrógeno del nitrógeno a altas temperaturas [58]. Además, las membranas de Kapton[®] han sido reportadas como precursores para elaborar membranas de tamiz molecular mejorando sus propiedades de transporte y separación de gases [59].

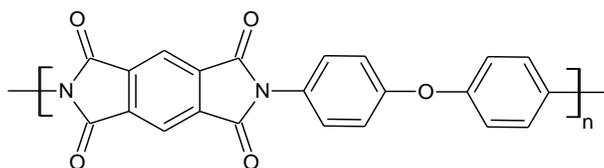
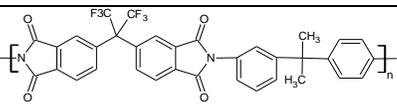
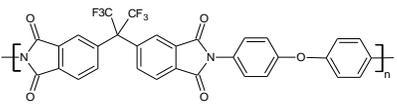
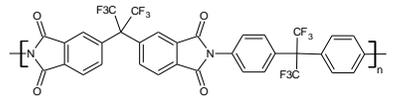
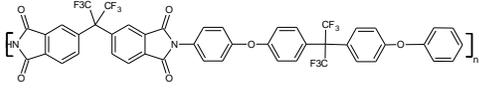


Figura 1. 10 Estructura química de la poliimida Kapton[®].

En un intento por sintetizar nuevas poliamidas aromáticas con mejores propiedades de transporte de gases, que sustituyan a las poliimidas comerciales previamente descritas, se han estudiado nuevos monómeros, dentro de los cuales destaca el anhídrido 4,4'-(hexafluoroisopropilideno)diftálico (**6FDA**) [60,61]. El dianhídrido **6FDA** posee grupos CF_3 , los cuales restringen el movimiento torsional de los grupos fenilos adyacentes; además, disminuyen la densidad de empaquetamiento de las cadenas poliméricas proporcionando una mayor fracción de volumen libre, lo cual puede ser aprovechado para sintetizar poliimidas con mejores propiedades de transporte a gases [62]. Sin embargo, los polímeros obtenidos a base del dianhídrido **6FDA** presentan el efecto de la plastificación [16]. Tanaka *et al.*, [60] reportaron una serie de poliimidas a base del dianhídrido **6FDA** y diaminas con diferentes grupos voluminosos. En la Tabla 1.4 se puede observar que las poliimidas **6FDA-BAPHF** y **6FDA-BAHF** presentan mayor coeficiente de permeabilidad al CO_2 , esto debido a una mayor densidad de grupos voluminosos CF_3 proporcionada por las diaminas. Por otro parte, las poliimidas **6FDA-APAP** y **6FDA-pp'ODA** presentan una mayor selectividad ideal debido a la baja movilidad de sus cadenas. En general, las poliimidas a base del dianhídrido **6FDA** presentan un comportamiento típico; altos valores del coeficiente de permeabilidad pero bajos valores de selectividad ideal y viceversa.

Tabla 1. 4 Estructuras químicas, coeficientes de permeabilidad y selectividad ideal de las poliimidas a base del dianhídrido **6FDA**

Poliimida	Estructura de la unidad repetitiva	Coficiente de Permeabilidad P_{CO_2} (Barrer)	Selectividad ideal $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$
6FDA-APAP		10.7	49
6FDA-pp'ODA		16.7	49
6FDA-BAPHF		22.8	37
6FDA-BAHF		51.2	38

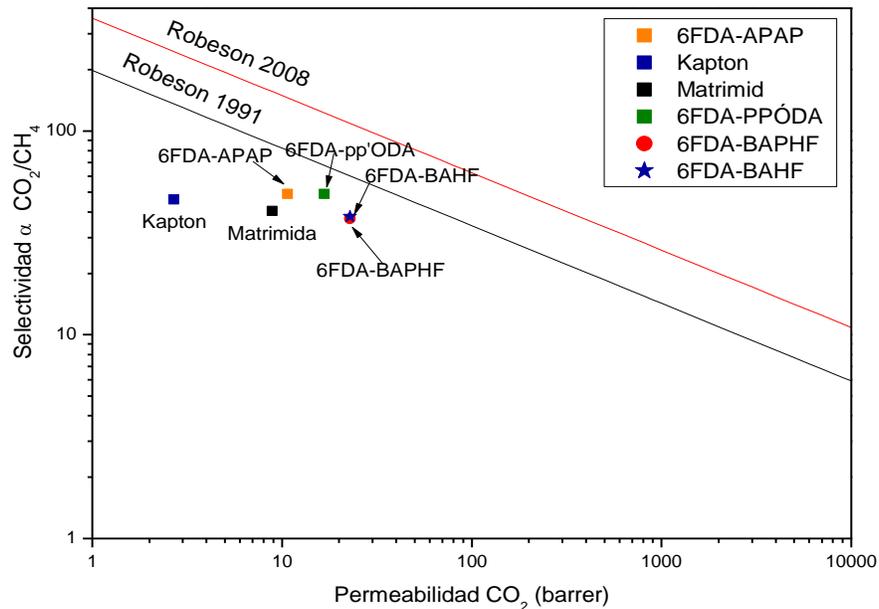


Figura 1. 11 Diagrama de Robeson para el par de gases CO₂/CH₄ [29,30].

En la Figura 1.11 se muestra el comportamiento de las membranas comerciales de Matrimida y Kapton® en un diagrama de Robeson, donde se gráfica el coeficiente de permeabilidad del gas CO₂ versus la selectividad ideal al par de gases CO₂/CH₄. Se puede observar, que el desarrollo de nuevas estructuras de poliimidas a base del dianhídrido **6FDA**, ha permitido mejorar las propiedades de transporte de gases, sin verse afectadas sus propiedades fisicoquímicas de las nuevas poliimidas [58].

1.4.3 Poliimidas con estructuras de naftaleno.

La incorporación de dianhídridos con anillos aromáticos y con estructuras policíclicas, por ejemplo: naftalenos, antraceno, tetraceno, pireno, entre otros; da como resultado estructuras rígidas, favoreciendo la selectividad ideal. Yang *et al.*, [63] reportaron la síntesis y propiedades de poliimidas a base del dianhídrido 1,4,5,8-tetracarboxiliconaftaleno (**NTDA**) (poli(naftalimida)s). Las poli(naftalimida)s obtenidas presentaron alta solubilidad en disolventes orgánicos, con capacidad de hacer películas, buenas propiedades térmicas y mecánicas; sin embargo, no se reportaron sus propiedades de transporte de gases (Figura 1.12 a).

Por otro lado, Tanaka *et al.*, (Figura 1.12 b) [64] reportaron las propiedades de transporte de gases en membranas de poli(naftalimida)s sulfonadas sintetizadas a partir del dianhídrido 1,4,5,8-tetracarboxiliconaftaleno (**NTDA**) y diaminas sulfonadas. Las poli(naftalimida)s obtenidas mostraron altas selectividades para los pares de gases H₂/CH₄ y CO₂/N₂. La poli(naftalimida) **NTDA-BAPHF** presentó un coeficiente de permeabilidad al CO₂ de 21 Barrer y una selectividad ideal al par de gases CO₂/CH₄ de 43.7 a 35°C y una 1 atm de presión. El comportamiento de la membrana **NTDA-BAPHF** en el diagrama de Robeson se muestra en la Figura 1.14 [29,30].

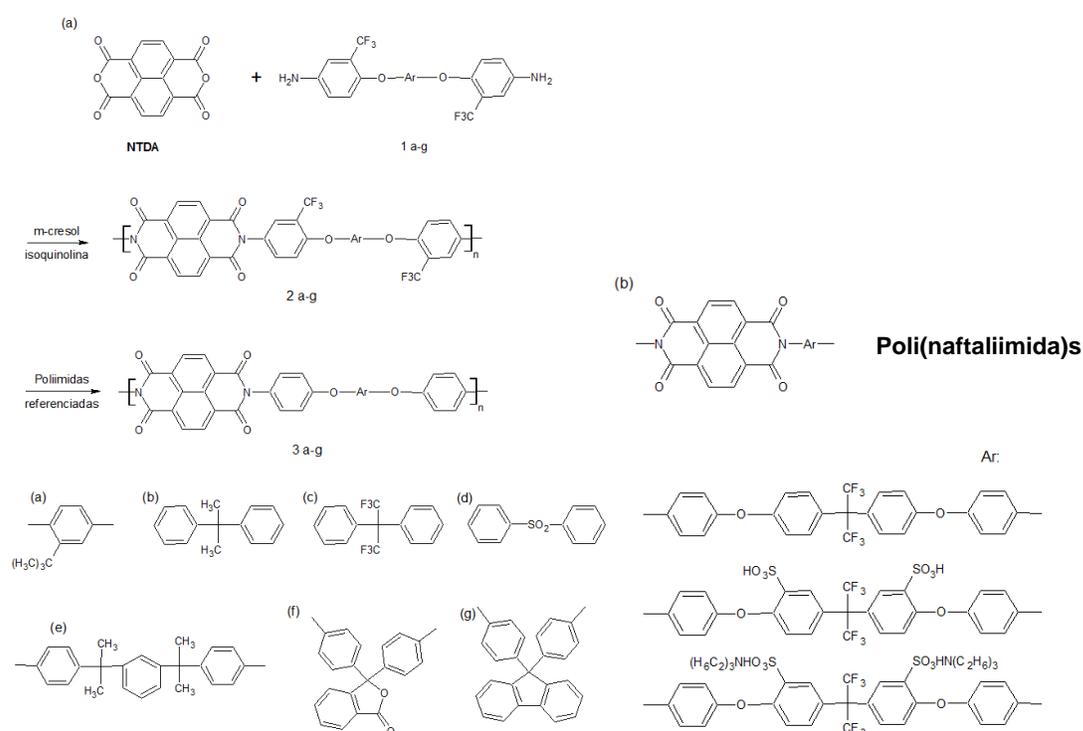


Figura 1.12 Poliimidas a base del dianhídrido **NTDA** [63,64].

1.4.4 Poliimidas con estructuras de pireno.

El pireno es un hidrocarburo aromático policíclico, con propiedades ópticas y electrónicas interesantes, por lo que ha encontrado gran aplicación como semiconductor orgánico en equipos fotovoltaicos [65]. Recientemente, Yen *et al.*, [66] sintetizaron poliimidas aromáticas con unidades de pireno como grupos pendientes voluminosos y evaluaron sus propiedades de transporte de gases (Figura 1.14). Por otra parte, Santiago-García *et al.*, [10] incorporaron unidades de pireno en la cadena principal de poliimidas utilizando el

dianhídrido 3,8-difenilpireno-1,2,6,7-tetracarboxílico (**DPPD**) (Figura 1.13). Las poliimidas obtenidas presentaron buenas propiedades de transporte de gases (Figura 1.14). La presencia de grupos fenilos pendientes en el dianhídrido **DPPD** evita el empaquetamiento de las cadenas poliméricas y el fenómeno de apilamiento *pi* entre anillos aromáticos. La evaluación de las propiedades de transporte de gases para estas poliimidas dieron como resultado altas permeabilidades (>1000 Barrer), incluso rebasando el límite máximo reportado por Robeson en 1991 (Figura 1.14) [29,30].

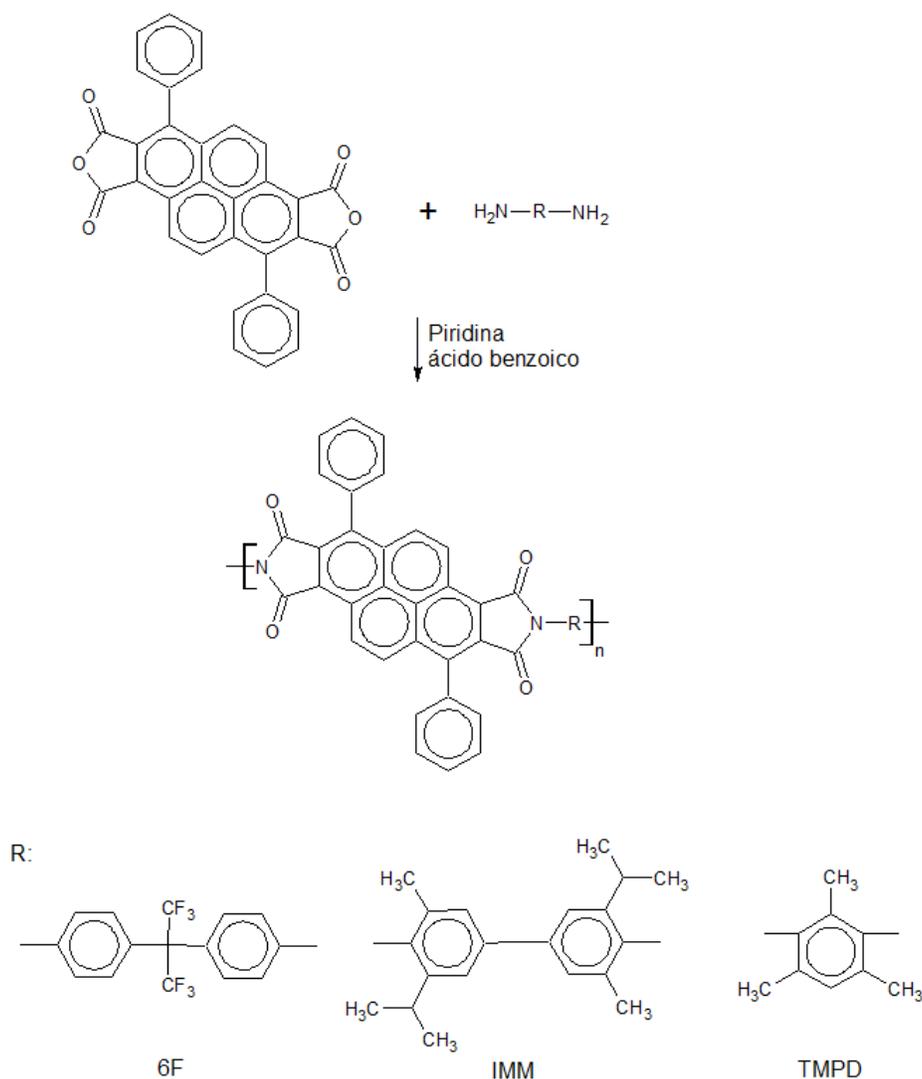


Figura 1.133 Poliimidas a base del dianhídrido **DPPD** [10].

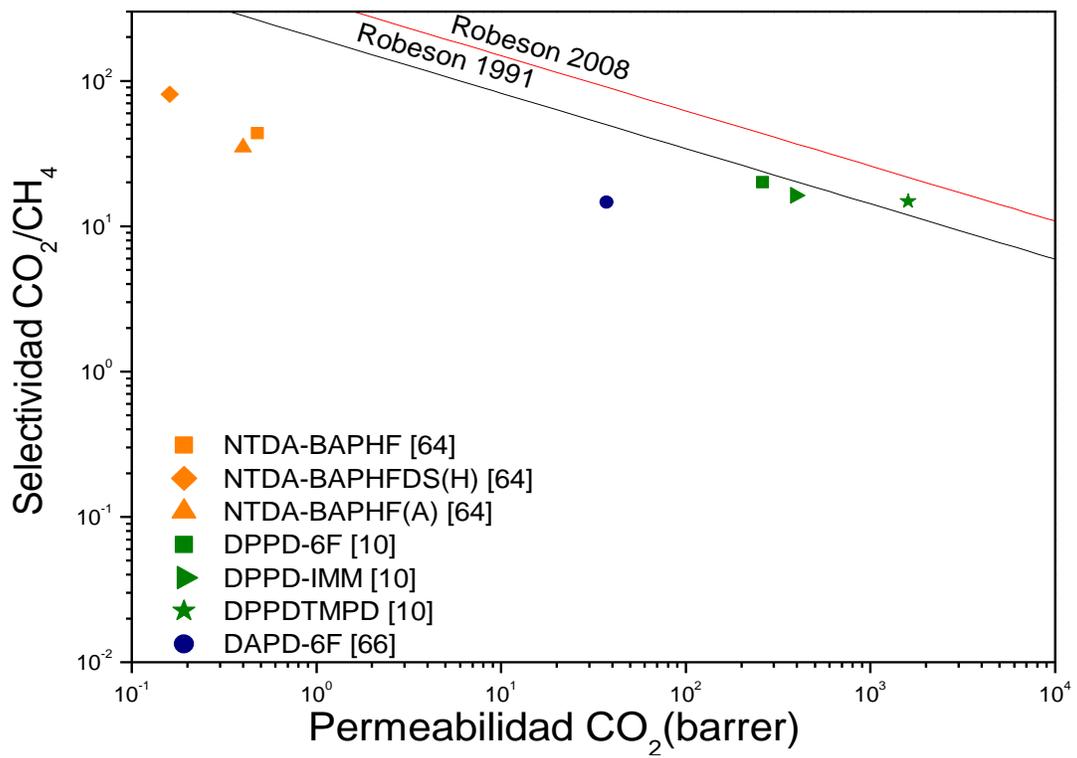


Figura 1.14 Diagrama de Robeson para el par de gases CO_2/CH_4 en poliimidas con dianhídridos policíclicos.

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y METODOLOGÍA

2.1 Materiales

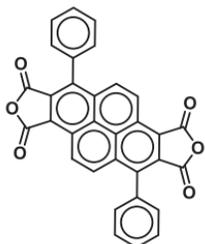
Los reactivos empleados para la síntesis de las poliimidas aromáticas se muestran en la Tabla 2.1. El dianhídrido 3,8-difenilpireno-1,2,6,7-tetracarboxílico (**DPPD**) [10] fue recristalizado en nitrobenzono (**NBC**). La diamina 4,4'-(hexafluoroisopropilideno)bis(*p*-fenileno)oxi)dianilina (**BAPHF**) (Sigma Aldrich, 97%) fue purificada por recristalización utilizando una mezcla de agua-etanol en una relación de 1:3 (v/v). La diamina 4,4'-(9-fluorenilideno) dianilina (**FND**) (Sigma Aldrich, 99%) y el dianhídrido 1,4,5,8-tetracarboxiliconaftaleno (**NTDA**) (Sigma Aldrich) fueron utilizados sin ningún tratamiento previo. Los disolventes nitrobenzono (Sigma Aldrich, 99%) y *m*-cresol (Sigma Aldrich, 99%) fueron usados sin previa purificación. Ácido benzoico (Sigma Aldrich, 99%). La piridina (Sigma Aldrich, 99%) fue almacenada en tamiz molecular 4Å.

2.2 Síntesis de las poliimidas a base del dianhídrido DPPD

Las poliimidas **DPPD-FND** y **DPPD-BAPHF** se sintetizaron siguiendo la metodología descrita en la figura 2.1 [10]. De manera breve, a continuación se describe la síntesis de la poliimida **DPPD-BAPF**: en un matraz de 3 bocas de 50 mL acondicionado con agitación mecánica y flujo continuo de nitrógeno se colocaron 2.0 mmol (1036.9 mg) de la diamina **BAPHF** y 5 mL de nitrobenzono. Una vez disuelta la diamina, se adicionaron 2.0 mmol (988.9 mg) del dianhídrido **DPPD** y 5 ml de nitrobenzono. La solución fue mantenida a 80°C por 1 h; posteriormente, fueron adicionados 4.0 mmol (315 µL) de piridina. Después, la temperatura de la reacción fue incrementada hasta 120°C, y mantenida durante 2 h. A continuación, fueron agregados 4.0 mmol (448.48 mg) de ácido benzoico; inmediatamente, la temperatura de la reacción fue incrementada hasta 200°C y fue mantenida durante 18 h. Transcurrido el tiempo de reacción, la solución polimérica fue enfriada hasta temperatura ambiente; posteriormente, se vertió en 1.0 L de etanol, observándose la formación de fibras. Las fibras de poliimidas fueron recuperadas por filtración, lavadas exhaustivamente con etanol y secadas en una estufa de vacío a 200°C por 24 h.

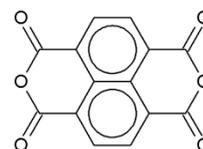
Tabla 2. 1 Monómeros empleados en la síntesis de poliimidas

Dianhídridos



Dianhídrido 3,8-difenilpireno-1,2,6,7-tetracarboxílico

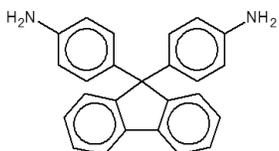
DPPD



Dianhídrido 1,4,5,8-tetracarboxiliconaftaleno

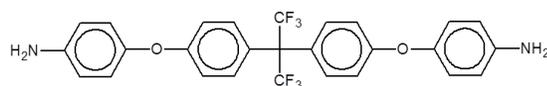
NTDA

Diaminas



4,4'-(9-fluorenilideno)dianilina

FND



4,4'-(hexafluoroisopropilideno)bis(*p*-fenilenooxi)dianilina

BAPHF

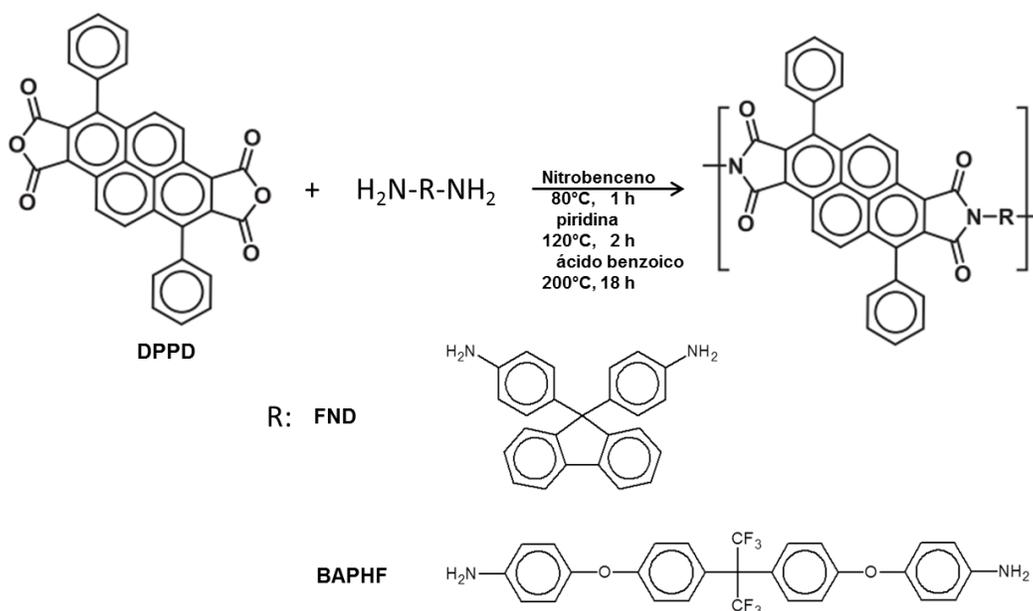


Figura 2. 1 Esquema de síntesis de las poliimidas a base del dianhídrido **DPPD**.

2.3 Síntesis de poliimidas a base de dianhídrido NTDA

Las poliimidas a base del dianhídrido **NTDA** fueron sintetizadas de acuerdo al método reportado por Yang *et al.*, [63]. La síntesis de la poliimida **NTDA-FND** se describe a continuación: en un matraz de 3 bocas de 50 mL con agitación mecánica y flujo continuo de nitrógeno se colocaron 2.0 mmol (1036.9 mg) de la diamina **FND** y 3 mL de *m*-cresol. Al estar disuelta la diamina, se adicionaron 2.0 mmol (536.3 mg) del dianhídrido **NTDA** y 3 mL de *m*-cresol. La mezcla de reacción fue mantenida en agitación durante una hora a temperatura ambiente. Posteriormente, la temperatura fue incrementada hasta 80°C y mantenida por 2 h. A continuación, fueron adicionados 4.0 mmol (315 µL) de piridina y 5 ml de *m*-cresol, e inmediatamente, la temperatura de la reacción fue llevada lentamente hasta 200°C, y mantenida a esta temperatura durante 9 h. Posteriormente, fueron agregados 4.0 mmol (448.5 mg) de ácido benzoico y se dejó reaccionar a la misma temperatura durante 9 h. Al finalizar, la solución polimérica se precipitó en 1.0 L de etanol con agitación magnética. Las fibras de poliimidas fueron recuperadas por filtración, lavadas exhaustivamente con etanol y secadas en una estufa de vacío a 200°C por 24 h. En la Figura 2.2 se muestra el esquema de síntesis de las poliimidas a base del dianhídrido **NTDA**.

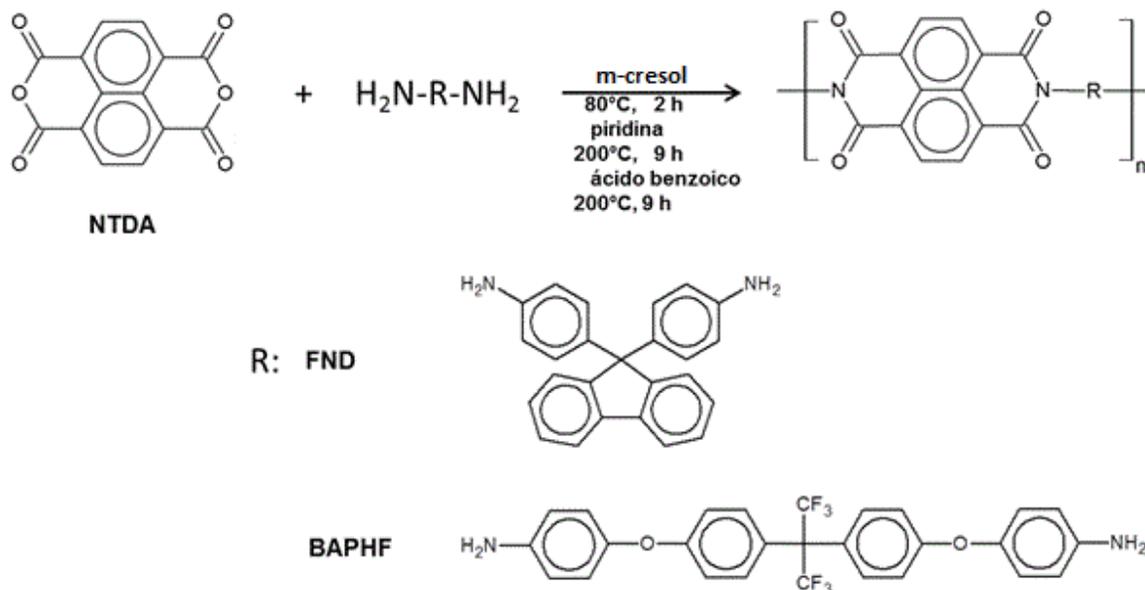


Figura 2. 2 Esquema de síntesis de las poliimidas a base del dianhídrido **NTDA**.

2.4 Prueba de solubilidad

La solubilidad de las poliimidas obtenidas fue determinada colocando 5.0 mg de polímero en 1 mL de disolvente a temperatura ambiente. Si la poliimida resulta ser insoluble a temperatura ambiente; entonces, la muestra se calienta hasta temperatura de ebullición del disolvente. Los disolventes que se emplearon en esta prueba fueron: 1-metil-2-pirrolidinona (**NMP**), *N,N'*-dimetilformamida (**DMF**), *N,N'*-dimetilacetamida anhidro (**DMAc**), dimetilsulfoxido (**DMSO**), cloroformo, nitrobencono (**NBC**), *m*-cresol, 1,2-dicloroetano (**DCE**), y tetrahidrofurano (**THF**).

2.5 Elaboración de membranas

Las membranas densas, de las poliimidas obtenidas, se obtuvieron por el método de evaporación de disolvente (casting). Primeramente, fue preparada una solución polimérica disolviendo 0.25 g de polímero en 6 mL de disolvente. La solución polimérica fue calentada a 120°C durante 2 h; posteriormente, fue filtrada para eliminar impurezas y fue colocada en un molde de aluminio de 7.5 cm de diámetro. La evaporación del disolvente se llevó a cabo a una temperatura de 80°C durante 24 h. Las membranas obtenidas fueron sumergidas en agua durante 24 h y, posteriormente, fueron secadas durante 24 h

a 230°C en una estufa de vacío. La eliminación completa del disolvente residual fue confirmada por análisis termogravimétrico. Para las poliimidas a base del dianhídrido **DPPD** se empleó *m*-cresol; mientras que, para las poliimidas que se sintetizaron con el dianhídrido **NTDA** se utilizó **NMP**.

2.6 Análisis de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

El análisis de infrarrojo por transformada de Fourier (**FTIR**, por sus siglas en inglés) fue realizado en un espectrofotómetro Nicolet 8700 (Thermo Scientific), con la técnica **ATR** (Attenuated Total Reflectance) usando un cristal de ZnSe. Los análisis fueron llevados a cabo utilizando 60 barridos en el intervalo de número de onda de 4000 a 650 cm^{-1} con una velocidad de barrido de 0.49 cm/s.

2.7 Viscosidad inherente

La viscosidad inherente (η_{inh}) de las poliimidas sintetizadas a base del dianhídrido **NTDA** fue determinada utilizando un viscosímetro Ubbelohde tamaño 50 (Cole-Parmer Instrument Co.) a 30°C. Para ello, se preparó una solución polimérica de 0.5 g/dL en **NMP**. La viscosidad inherente se calculó mediante la siguiente ecuación (Ecuación 2.1):

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \frac{t}{t_0}}{C} \quad (\text{Ecuación 2.1})$$

donde C es la concentración de la solución polimérica, la cual es de 0.5 g/dL, t es el tiempo de fluidez de la solución polimérica y t_0 es el tiempo de flujo del disolvente.

2.8 Densidad y fracción de volumen libre (FVL)

La densidad de las membranas densas fue determinada mediante una columna de gradiente de densidad (Techne Corp., Princeton, Nj), la cual fue llenada con una solución acuosa de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (Aldrich Chemical Co.). Las mediciones se realizaron utilizando un intervalo de densidad de 1.21 y 1.42 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a 21°C. Para la calibración de la columna se usaron estándares de densidad de 1.21, 1.23, 1.25, 1.28, 1.30, 1.32, 1.35, 1.38, 1.40 y 1.42 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

La fracción de volumen libre (**FVL**) fue determinada a través de la Ecuación 2.2:

$$FVL = \frac{v-v_0}{v} \quad (\text{Ecuación 2.2})$$

en donde v es el volumen específico, el cual es definido como el inverso de la densidad; y v_0 es el volumen ocupado por las cadenas poliméricas, el cual es determinado usando la Ecuación 2.3:

$$v_0 = 1.3v_w \quad (\text{Ecuación 2.3})$$

donde v_w es el volumen de Van der Waals, el cual fue calculado utilizando el módulo de Synthia del software de Materials Studio 7.0.

2.9 Análisis termogravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica de las poliimididas fue determinada usando un analizador termogravimétrico TGA-7 (Perkin-Elmer). Aproximadamente, 5-10 mg de muestra fueron evaluadas en un intervalo de temperatura de 50-800°C, con una rampa de calentamiento de 10°C/min, en atmosfera de nitrógeno.

2.10 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El análisis de calorimetría diferencial de barrido se llevó a cabo utilizando un calorímetro diferencial de barrido DSC-Diamond (Perkin Elmer Co.) El intervalo de temperatura evaluado fue de 50-350°C, con una rampa de calentamiento de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.

2.11 Difracción de rayos X (DRX)

Con el fin de conocer el tipo de agregación morfológica de las poliimididas obtenidas, sus membranas densas fueron analizadas por difracción de rayos X usando un difractómetro Siemens D500 con un ánodo de cobre (CuK) como fuente de radiación, con una longitud de onda de $\lambda=1.54 \text{ \AA}$. El barrido (2θ) se llevó a cabo a una velocidad 0.04°/min cubriendo un intervalo angular de 2 a 60° y con un tiempo de paso 6 segundos.

2.12 Transporte de gases

Las propiedades de transporte de gases (permeabilidad, difusión, solubilidad) de las membranas obtenidas fueron determinadas utilizando una celda de permeación de presión variable y volumen constante (54.38 cm^3) a 35°C [67]. Los gases permeados fueron helio (He), oxígeno (O_2), nitrógeno (N_2), metano (CH_4) y dióxido de carbono (CO_2). Además, el coeficiente de permeabilidad se evaluó a tres presiones diferentes de 2.0, 5.0 y 10.0 atm; con el objetivo de conocer el efecto de la presión sobre el coeficiente de permeabilidad. En la Figura 2.3 se muestra un gráfico obtenido del experimento de permeación, del cual se obtiene el incremento de la presión en el volumen constante ($\frac{dp}{dt}$) en el estado estacionario. Dicho valor es necesario para calcular el coeficiente de permeabilidad (P) utilizando la Ecuación 2.4.

$$P = \frac{273}{76} \frac{Vl}{ATp_0} \frac{dp(t)}{dt} \quad (\text{Ecuación 2.4})$$

donde V es el volumen constante de la celda de permeación, l es el grosor de la membrana, A es el área efectiva de permeación, T es la temperatura de prueba en K , y p_0 es la presión de prueba.

Por otra parte, del mismo gráfico (Figura 2.3) se obtiene el tiempo de retardo (time lag, θ) que se define como el tiempo necesario para alcanzar el estado estacionario. Este tiempo es utilizado para calcular el coeficiente de difusión (D) usando la Ecuación 2.5.

$$D = \frac{l^2}{6\theta} \quad (\text{Ecuación 2.5})$$

Finalmente, debido a que el coeficiente de permeabilidad (P) es el producto del coeficiente de difusión (D) y del coeficiente de solubilidad (S), entonces se puede calcular S usando la Ecuación 2.6.

$$S = \frac{P}{D} \quad (\text{Ecuación 2.6})$$

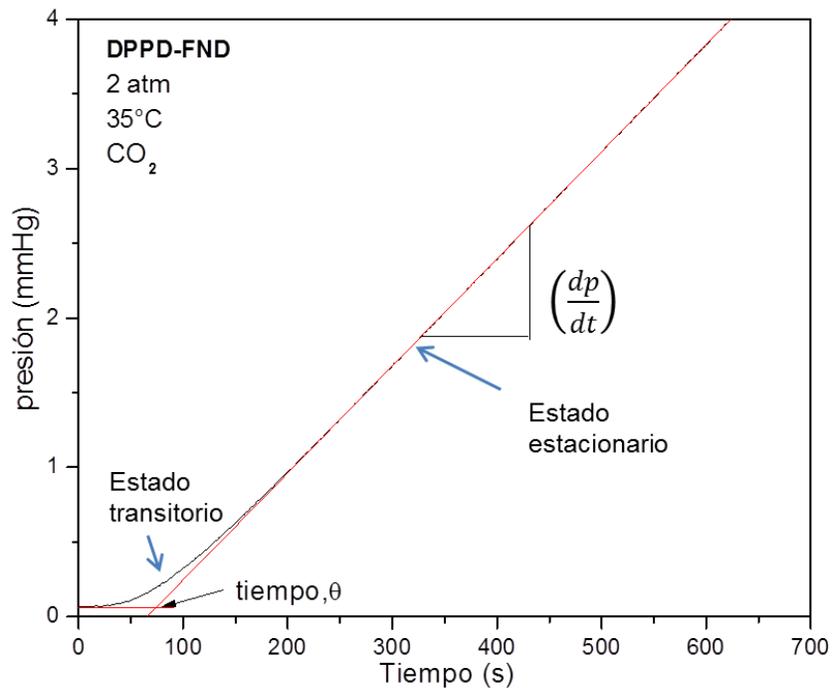


Figura 2. 3 Representación de la pendiente resultante de prueba de permeabilidad.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Síntesis de poliimidas

Tradicionalmente, las poliimidas son sintetizadas a través de una reacción de policondensación entre diaminas y dianhídridos, ya sea por el método de dos pasos o de un paso [68]. En el presente estudio las poliimidas fueron sintetizadas por el método de policondensación de un solo paso, utilizando ácido benzoico y piridina. Debido a la diferencia de solubilidad de los dianhídridos, las reacciones de policondensación se llevaron a cabo en diferentes disolventes. Las poliimidas a base del dianhídrido **DPPD** fueron sintetizadas en **NBC**; mientras que, las poliimidas a base del dianhídrido **NTDA** se sintetizaron en *m*-cresol.

Las poliimidas sintetizadas fueron recuperadas por precipitación y se observaron diferencias en la forma en que precipitaban. La poliimida **DPPD-BAPHF** fue obtenida en forma de fibras naranjas; mientras que, las poliimidas **NTDA-BAPHF**, **DPPD-FND** y **NTDA-FND** fueron obtenidas en forma de hojuelas (Figura 3.1). Por otra parte, las poliimidas sintetizadas con el dianhídrido **DPPD** presentaron un mayor rendimiento (**DPPD-FND** con 96% y **DPPD-BAPHF** con 94%) que las poliimidas en base al dianhídrido **NTDA** (**NTDA-FND** con 70% y **NTDA-BAPHF** con 88%).

3.2 Solubilidad

Las poliimidas aromáticas se caracterizan por ser poco solubles en disolventes orgánicos, lo cual dificulta su procesamiento [69]. En la Tabla 3.1 se reporta la solubilidad de las poliimidas sintetizadas en los diferentes disolventes orgánicos evaluados a una concentración de 5 mg/mL. La mayoría de las poliimidas aromáticas sintetizadas fueron insolubles a temperatura ambiente. No obstante, la poliimida **NTDA-BAPHF** fue soluble en **NMP** a temperatura ambiente y la poliimida **NTDA-FND** fue soluble en **NMP** y **DMAc** a temperatura de ebullición. En contraste, las poliimidas **DPPD-BAPHF** y **DPPD-FND** fueron solubles en *m*-cresol y **NBC** a temperatura de ebullición, con soluciones estables en frío. La baja solubilidad de estas poliimidas es debido a su alta aromaticidad. En base a estos resultados, las membranas de las poliimidas **DPPD** fueron elaboradas en *m*-cresol, mientras que, las membranas de **NTDA** fueron elaboradas en **NMP** (Figura 3.1).

3.3 Viscosidad inherente

La viscosidad de una solución polimérica está en función de la concentración y del peso molecular del polímero; y además, depende de la temperatura a la cual se determina. La viscosidad inherente proporciona una idea acerca del peso molecular de los polímeros. Debido a la baja solubilidad de las poliimidas a base del dianhídrido **DPPD**, sólo se determinó la viscosidad inherente en las poliimidas que fueron solubles en **NMP**. La viscosidad inherente de la poliimida **NTDA-BAPHF** fue 0.42 dL/g, mientras que el valor de la viscosidad obtenida para la poliimida **NTDA-FND** fue 0.88 dL/g. Estos valores son indicativos de pesos moleculares moderados con capacidad de formar membranas densas [63].

Tabla 3. 1 Solubilidad de las poliimidas obtenidas a base de naftaleno y pireno.

Poliimidas	NMP	DMAc	DMF	DMSO	CHCl ₃	NBC	DCE	THF	<i>m</i> -Cresol
NTDA-FND	+	+	-	-	-	-	-	-	-
NTDA-BAPHF	+	±	+	-	-	-	-	-	-
DPPD-FND	-	-	-	-	-	+	-	-	+
DPPD-BAPHF	±	-	-	-	-	+	-	-	+

Prueba de solubilidad: 5 mg de polímero en 1 mL de disolvente. Soluble a temperatura ambiente (+), insoluble (-), soluble en caliente (+*), parcialmente soluble en caliente (±*).

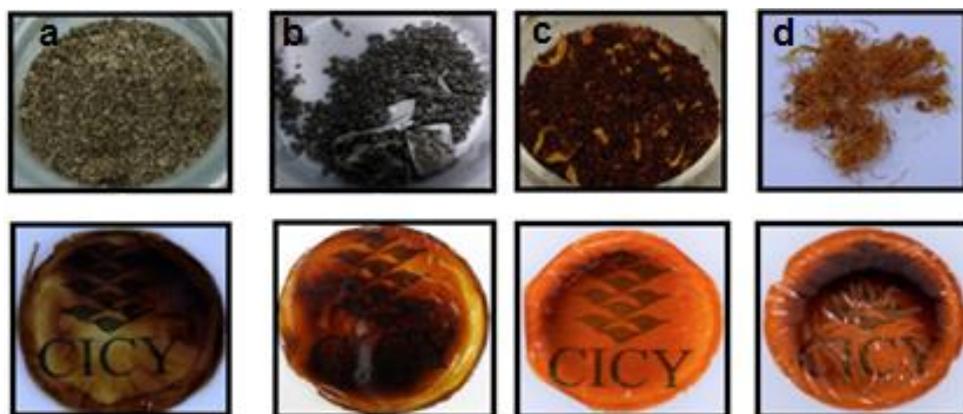


Figura 3. 1 Poliimidas y membranas obtenidas de a) **NTDA-FND**, b) **NTDA-BAPHF**, c) **DPPD-FND** y d) **DPPD-BAPHF**.

3.4 Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier

En la Figura 3.2 se muestran los espectros de **ATR-FTIR** de las membranas de las poliimidas sintetizadas. La síntesis de las poliimidas se confirmó por la presencia de picos de absorción a $1770-1725\text{cm}^{-1}$ (estiramiento asimétrico, Figura 3.2 (2) y simétrico Figura 3.2 (3) del enlace C=O), a $1368-1359\text{cm}^{-1}$ (estiramiento del enlace C-N Figura 3.2 (4)), y a $750-720\text{cm}^{-1}$ (deformación del anillo imida); y además, por la ausencia de un pico de absorción a 1680cm^{-1} (estiramiento del enlace C=O del ácido poliámico), lo cual es característico de la obtención del enlace imida entre dianhídridos y diaminas [49]. Todas las poliimidas aromáticas presentaron picos de absorción a 3080 y 2856cm^{-1} (estiramientos del enlace C-H Figura 3.2 (1)) característicos de anillos aromáticos, lo que confirmó su naturaleza aromática. Además, las poliimidas **DPPD-BAPHF** y **NTDA-BAPHF** presentaron picos de absorción a 1131 y 1230cm^{-1} (tensión simétrica y asimétrica del enlace C-F Figura 3.2 (5) de los grupos CF_3) [63], y a 1200 y 1169cm^{-1} (estiramiento del enlace C-O-C Figura 3.2 (6) del grupo éter) [70]; los cuales no se observaron en las poliimidas aromáticas a base de la diamina **FND**.

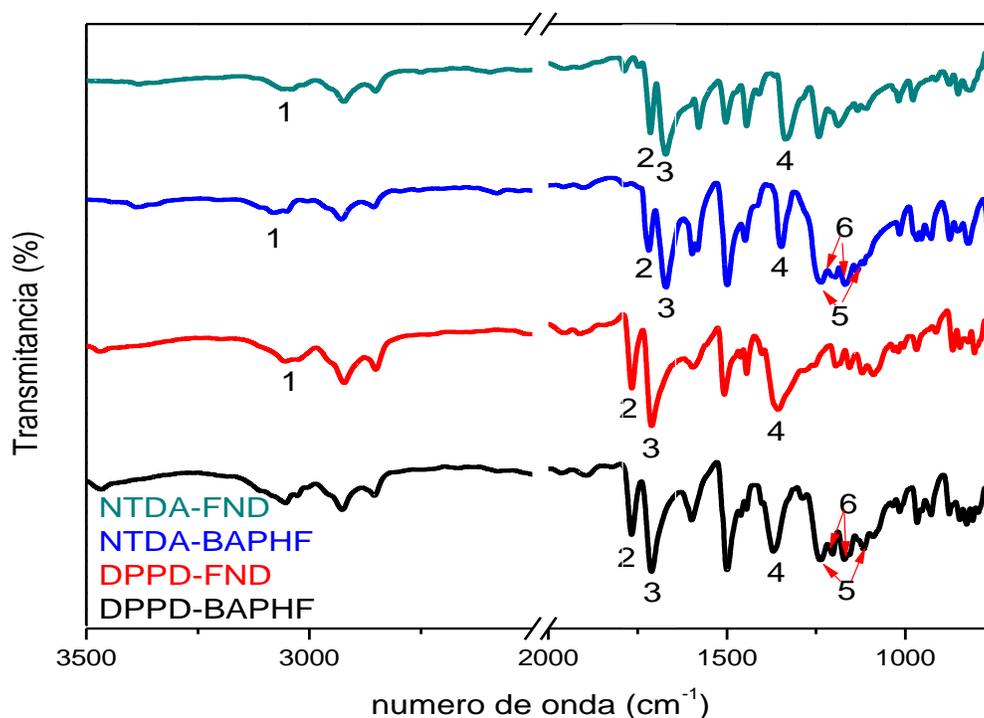


Figura 3. 2 Espectros de **ATR-FTIR** de las poliimidas **NTDA-FND**, **NTDA-BAPHF**, **DPPD-FND** y **DPPD-BAPHF**

3.5 Análisis termogravimétrico (TGA)

Las poliimidas aromáticas se caracterizan por su alta resistencia térmica [71-73] debido a la presencia de anillos aromáticos dentro de su estructura principal [64]. En la Figura 3.3 se muestran los termogramas de las poliimidas aromáticas obtenidas, en el intervalo de temperatura de 50-800°C. En los termogramas se observa una pérdida de masa, para todas las poliimidas entre 315-350°C que corresponde al 3-6 % de la masa. Esta pérdida es atribuible a presencia de disolvente residual (**NMP** o **m-cresol**) atrapado entre las cadenas de las poliimidas y que no fue posible eliminar utilizando el protocolo de secado (200°C en vacío durante 24 h).

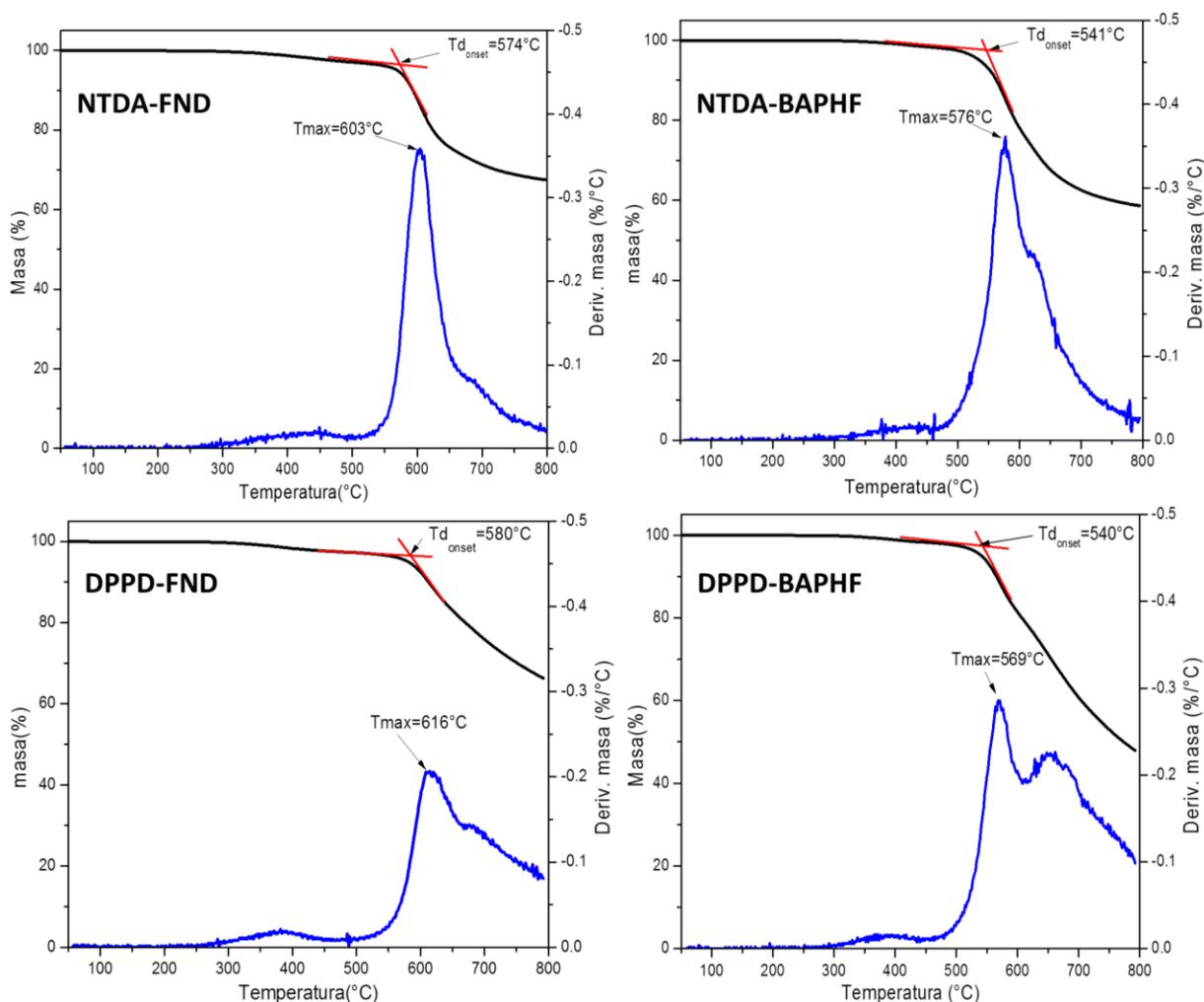


Figura 3. 3 Termogramas de las poliimidas NTDA-FND, NTDA-BAPHF, DPPD-FND y DPPD-BAPHF.

Tabla 3. 2 Propiedades térmicas de las poliimidas aromáticas.

Poliimida	T _(5%) ^a (°C)	T _(10%) ^b (°C)	T _d ^c (°C)	T _{max} ^d (°C)	Residuo ^e (%)
NTDA-FND	569	591	574	603	67
NTDA-BAPHF	534	558	541	576	59
DPPD-FND	578	609	580	616	66
DPPD-BAPHF	539	562	540	569	48

^aTemperatura de pérdida del 5% de peso, ^bTemperatura de pérdida del 10 % en peso, ^cTemperatura del inicio de descomposición (onset), ^dTemperatura de la máxima pérdida de peso y ^ePorcentaje de masa residual a 800°C.

Las poliimidas aromáticas sintetizadas presentaron una elevada estabilidad térmica. La temperatura de descomposición inicial (onset), para todas las poliimidas, fue mayor de 500°C (Figura 3.3, Tabla 3.2). La secuencia de estabilidad térmica presentó el siguiente orden decreciente **DPPD-FND > NTDA-FND > NTDA-BAPHF ≈ DPPD-BAPHF**. Este comportamiento está relacionado con el contenido de anillos aromáticos dentro de la diamina utilizada [74], debido a la alta energía de los enlaces sp² (enlaces C=C conjugados) que generan asociaciones *pi* entre anillos [75]. Por otra parte, las poliimidas **DPPD-BAPHF** y **NTDA-BAPHF** presentaron una menor estabilidad térmica atribuible a la presencia de los enlaces éteres, los cuales se descomponen a menor temperatura que los enlaces entre los anillos aromáticos [76,77].

Las poliimidas reportadas en el presente trabajo en base al dianhídrido **DPPD** presentaron temperaturas de descomposición de 540 y 580°C para las poliimidas **DPPD-BAPHF** y **DPPD-FND**, respectivamente. Estos valores concuerdan con los reportados por Santiago-García *et al.*, [10] en membranas de poliimidas utilizando el dianhídrido **DPPD**, las cuales presentaron temperaturas de descomposición en un intervalo de 490-560°C y pérdidas de masas menores a 30%.

Las poliimidas **NTDA-BAPHF** y **NTDA-FND** presentaron temperaturas de inicio de descomposición de 541 y 574°C, respectivamente. Además, los resultados obtenidos en la membrana **NTDA-BAPHF** concuerdan con lo reportado previamente por Yang *et al.*, [63] quienes encontraron que la poliimida **NTDA-BAPHF** presentó una pérdida de peso del 10% a 560°C y una masa residual de 56% en atmósfera de nitrógeno.

3.6 Difracción de rayos X (DRX)

Los diagramas de difracción de rayos X característicos de materiales cristalinos presentan picos muy estrechos de alta intensidad. Por otro lado, los materiales amorfos presentan bandas anchas que abarcan un intervalo de ángulos 2θ y, generalmente, no presentan picos definidos. En materiales poliméricos amorfos la altura máxima de intensidad, proporciona un aproximado de la distancia intermolecular entre las cadenas poliméricas conocido también como distancia d (d -spacing, en inglés), que puede ser calculado por la ley de Bragg (Ecuación 3.1):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Ecuación 3.1})$$

donde 2θ es el ángulo formado por el rayo incidente y el difractado, λ es la longitud de onda de radiación usada y n es el orden de difracción.

En la figura 3.4 se muestran los patrones de difracción de rayos X de las poliimidas aromáticas a base de naftaleno y pireno. En los difractogramas de las poliimidas **DPPD-FND**, **DPPD-BAPHF** y **NTDA-FND** se observó un halo amorfo, lo cual es característico de los materiales poliméricos en estado vítreo. Mientras que, en el difractograma de la poliimida **NTDA-BAPHF** se observó la presencia de varios picos, característico de polímeros semicristalinos, donde puede existir un orden y empaquetamiento de los anillos de naftaleno debido a la flexibilidad del enlace éter proporcionado por la diamina **BAPHF**. Las poliimidas a base de la diamina **FND** presentaron dos picos máximos. En la poliimida **NTDA-FND** los valores de la distancia d interplanar fueron 6.05 Å ($2\theta=14.62^\circ$) y 4.56 Å ($2\theta=19.44^\circ$), mientras que para la poliimida **DPPD-FND** se fueron de 6.68 Å ($2\theta=13.24^\circ$) y 4.65 Å ($2\theta=19.03^\circ$). En el caso de la poliimida **DPPD-BAPHF** se observó un pico máximo a $2\theta=16.14^\circ$ correspondiente una distancia d interplanar de 5.48 Å.

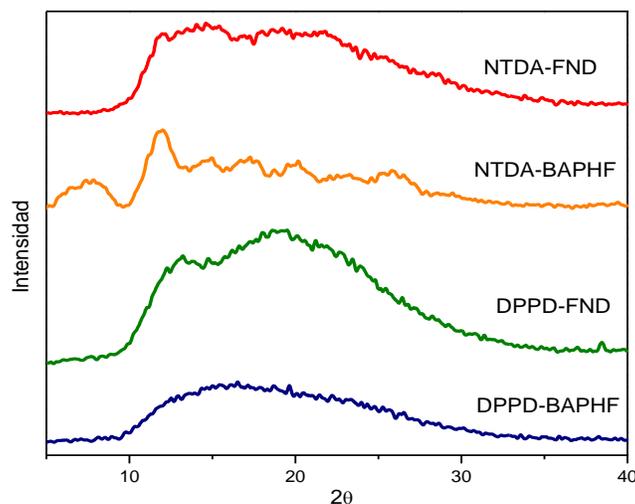


Figura 3. 4 Diagrama de difracción de rayos X de las poliimidias **NTDA-FND**, **NTDA-BAPHF**, **DPPD-FND** y **DPPD-BAPHF**.

3.7 Densidad y fracción de volumen libre (FVL)

La fracción de volumen libre (**FVL**) es comúnmente usada para caracterizar la eficiencia de empaquetamiento de las cadenas poliméricas al momento de elaborar membranas densas. Para ello se requiere el conocimiento de la densidad de la membrana polimérica densa y el volumen ocupado de la cadena polimérica, el cual es calculado utilizando el volumen de Van der Waals de los diferentes grupos que forman la unidad repetitiva de la cadena polimérica [78].

En la Tabla 3.3 se reportan los valores de densidad y de **FVL** de las poliimidias aromáticas estudiadas. Los resultados mostraron que las poliimidias a base del dianhídrido **DPPD** poseen valores mayores de **FVL** en comparación con las poliimidias con base en el dianhídrido **NTDA**; sin embargo, el hecho de haber usado un disolvente diferente para elaborar las membranas no permite una comparación real entre ambas series. No obstante, las poliimidias **DPPD-FND** y **NTDA-FND** presentaron los valores más altos de **FVL**, este comportamiento puede ser debido a que la diamina **FND** posee una estructura no planar, la cual genera un ángulo de torsión [28], que disminuye el empaquetamiento de las cadenas. En el caso de la diamina **BAPHF**, esta posee enlaces éter en su estructura principal, los cuales aportan una mayor movilidad a este segmento de la cadena, permitiendo un mejor empaquetamiento y, por lo tanto, menor **FVL**.

Tabla 3. 3 Viscosidad inherente, densidad y fracción de volumen libre de las poliimididas obtenidas a base de naftaleno y pireno

Poliimida	ρ (g·cm ⁻³)	V_w^* (cm ³ ·mol ⁻¹)	FVL
NTDA-FND	1.31	270.61	0.206
NTDA-BAPHF	1.41	329.27	0.197
DPPD-FND	1.22	384.77	0.245
DPPD-BAPHF	1.31	443.43	0.230

*Se determinó empleando el módulo Synthia del software Materials Studio 7.0.

3.8 Propiedades de transporte de gases de las membranas poliméricas

En la Tabla 3.4 se muestran los valores del coeficiente de permeabilidad y selectividad ideal a gases puros (He, O₂, N₂, CH₄ y CO₂) de las membranas de poliimididas, determinados a 35°C y 2 atm. El coeficiente de permeabilidad en la membrana **NTDA-BAPHF** disminuyó en el siguiente orden $P_{He} > P_{CO_2} > P_{O_2} > P_{N_2} > P_{CH_4}$; lo cual concuerda con el diámetro cinético de los gases evaluados; además, este comportamiento ha sido previamente reportado en poliimididas aromáticas [79]. Esta membrana fue la menos permeable debido a que presenta un patrón de semicristalinidad (Figura 3.4), el valor más bajo de **FVL** (0.197) y la densidad más elevada (1.41 g·cm⁻³). En contraste, en la membrana **NTDA-FND** el coeficiente de permeabilidad disminuyó en el siguiente orden $P_{CO_2} > P_{He} > P_{O_2} > P_{CH_4} > P_{N_2}$; además, fue la membrana más permeable.

Por otra parte, el coeficiente de permeabilidad en las membranas **DPPD-FND** y **DPPD-BAPHF** disminuyó en el siguiente orden $P_{CO_2} > P_{He} > P_{O_2} > P_{CH_4} > P_{N_2}$. Este comportamiento ha sido reportado en poliimididas a base del dianhídrido **DPPD** [10]. Los resultados de una mayor permeabilidad del CH₄ que del N₂, o más aún, una mayor permeabilidad del CO₂ que del He, han sido reportados en algunas poliimididas aromáticas con valores elevados de **FVL**; donde este comportamiento se relaciona con un

incremento de **FVL** el cual favorece la difusión y, además, el CO₂ y CH₄ presentan mayor coeficiente de solubilidad (Tabla 3.5) [49, 72].

Las poliimidas en base a la diamina **FND** presentaron los coeficientes de permeabilidad más elevados para todos los gases puros. La membrana **NTDA-FND** posee los valores más altos de los coeficientes de permeabilidad en comparación con las otras tres membranas obtenidas. La incorporación de segmentos flexibles, tal como enlaces éter en la cadena principal de las poliimidas, permite que las cadenas tienden a empaquetarse de manera más eficiente, reduciendo el volumen libre entre las cadenas; resultando esto en una menor permeabilidad; lo anterior está de acuerdo con el hecho de que las membranas **NTDA-BAPHF** y **DPPD-BAPHF** presenten los coeficientes de permeabilidad más bajos en el presente trabajo. Estos resultados concuerdan con los valores de **FVL**, donde las membranas a base de la diamina **BAPHF** tienen los valores más bajos de **FVL**.

Generalmente, en las membranas poliméricas densas existe una relación entre el valor de **FVL** y los coeficientes de permeabilidad; esto implica que las membranas con valores altos de **FVL** presentan coeficientes de permeabilidad más altos, y viceversa. Sin embargo, se ha observado que en poliimidas aromáticas con valores altos de **FVL** no siempre se cumple esta relación. Por ejemplo, Calle *et al.*, [49] reportaron el coeficiente de permeabilidad al CO₂ ($P_{CO_2} = 141$ Barrer) en la membrana **PMDA-TBAPB** con valores de **FVL** de 0.183 y de densidad de 1.161 g·cm⁻³; mientras que Álvarez *et al.*, [72] reportaron el coeficiente de permeabilidad al CO₂ ($P_{CO_2} = 526$ Barrer) en la membrana **PMDA-TMPD**, con una variación estructural en la diamina, la cual presentó valores de **FVL** de 0.166 y de densidad de 1.253 g·cm⁻³ más bajos que su contraparte **PMDA-TBAPB**. Este mismo comportamiento se observó en las membranas reportadas en este trabajo. Las membranas **DPPD-FND** ($\rho = 1.22$ g·cm⁻³) y **DPPD-BAPHF** ($\rho = 1.31$ g·cm⁻³) presentaron coeficientes de permeabilidad al CO₂ de 146 Barrer y 94 Barrer; los cuales fueron más bajos que el coeficiente de permeabilidad al CO₂ observado en la membrana **NTDA-FND** ($P_{CO_2} = 226$ Barrer); la cual presentó un valor más bajo de **FVL** (Tabla 3.3). Este comportamiento puede ser atribuido a la diferente distribución e interconexión del volumen libre disponible para el transporte de gases, debido a la combinación de un dianhídrido con menos apilamiento (**NTDA**) fácil de torsionar por el grupo espirofluoreno presente en

la diamina **FND**, lo cual genera orientaciones no planares en la cadena principal conduciendo a una disminución en la regularidad estructural [43,72]

Tabla 3. 4 Coeficientes de permeabilidad y selectividad ideal de gases en las poliimidas **NTDA-FND**, **NTDA-BAPHF**, **DPPD-FND** y **DPPD-BAPHF**.

Poliimida	Permeabilidad (Barrer) ^a					Selectividad ideal		
	CO ₂ (3.3 Å)*	He (2.6 Å)*	O ₂ (3.46 Å)*	CH ₄ (3.8 Å)*	N ₂ (3.64 Å)*	α_{O_2/N_2}	α_{CO_2/CH_4}	α_{CO_2/N_2}
NTDA-FND	226	120	39.1	11	9.0	4.3	20.5	25.1
NTDA-BAPHF	42	51	8.2	1.6	2.0	4.1	26.2	21.0
DPPD-FND	146	81	23.2	7.1	5.5	4.2	20.5	26.5
DPPD-BAPHF	94	75	16.0	5.2	4.5	3.5	18.0	20.8

$$a = 10^{-10} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$$

*Diámetro cinético

Tabla 3. 5 Coeficientes de difusión y solubilidad de gases en las poliimidas **NTDA-FND**, **NTDA-BAPHF**, **DPPD-FND** y **DPPD-BAPHF**.

Membrana	Coeficiente de Difusión (D) [*] x10 ⁻⁸ cm ² ·s ⁻¹				Coeficiente de Solubilidad (S) [*] x10 ⁻² cm ³ (STP) cm ⁻³ ·cmHg ⁻¹			
	O ₂	CO ₂	N ₂	CH ₄	O ₂	CO ₂	N ₂	CH ₄
NTDA-FND	26.7	8.6	6.2	1.6	1.5	26.8	1.4	6.9
NTDA-BAPHF	-	8.2	1.3	0.3	-	5.1	1.5	5.2
DPPD-FND	19.6	6.9	3.3	1.2	1.2	21.2	1.6	5.8
DPPD-BAPHF	10.0	8.5	-	2.6	1.6	11.1	--	1.8

*Determinado a 35°C y 2 atm

Las membranas a base del dianhídrido **DPPD** fueron menos permeables que sus contrapartes previamente reportadas. Santiago-García *et al.*, [10] reportaron membranas a base del dianhídrido **DPPD** con coeficientes de permeabilidad entre 261 y 1600 Barrer; sin embargo, los valores de permeselectividad fueron menores ($\alpha_{CO_2/CH_4} = 20.1 - 14.8$) que los reportados en el presente estudio. Por otra parte, Tanaka *et al.*, [64] evaluaron las propiedades de transporte de gases de la membrana **NTDA-BAPHF**. El comportamiento

del coeficiente de permeabilidad ($P_{He} > P_{CO_2} > P_{O_2} > P_{N_2} > P_{CH_4}$) concuerda con lo reportado para la membrana **NTDA-BAPHF** del presente estudio. Este valor de $P_{He} = 50 \text{ Barrer}$ concuerda en ambas membranas; no obstante, en el presente estudio los valores de P_{CO_2} , P_{O_2} , P_{N_2} y P_{CH_4} fueron mayores (2 veces el reportado previamente). Este comportamiento puede ser debido a que las membranas de **NTDA-BAPHF** reportadas por Tanaka *et al.*, [64] fueron elaboradas en *m*-cresol, mientras que las membranas del presente estudio fueron elaboradas en **NMP**.

En la tabla 3.5 se muestran los coeficientes de difusión (D) y solubilidad (S) obtenidos por el método de tiempo de retardo (time lag). En la membrana más permeable, **NTDA-FND**, se encontraron los valores del coeficiente de difusión y de solubilidad más altos. En las membranas poliméricas obtenidas los coeficientes D disminuyeron en el siguiente orden $D_{O_2} > D_{CO_2} > D_{N_2} > D_{CH_4}$; mientras que los coeficientes S mostraron el siguiente comportamiento $S_{CO_2} > S_{CH_4} > S_{O_2} > S_{N_2}$. Si comparamos las selectividades por difusión en la membrana **NTDA-FND** observamos que es mayor ($\alpha_{D_{CO_2}/CH_4} = 5.4$) comparado con la selectividad por solubilidad ($\alpha_{S_{CO_2}/CH_4} = 3.9$); por lo que se puede concluir que el mecanismo que predomina en la membrana **NTDA-FND** es por difusión, así también como en las membranas **DPPD-FND**, **DPPD-BAPHF** y **NTDA-BAPHF**. Este comportamiento presentado por las poliimidas es similar al comportamiento de los polímeros de elevada fracción de volumen libre [43, 78, 80- 83].

3.8.1 Efecto de la presión sobre el coeficiente de permeabilidad

Se determinó el efecto de la presión sobre los coeficientes de permeabilidad de las poliimidas aromáticas. Los experimentos se realizaron a tres diferentes presiones de alimentación del gas (2, 5 y 10 atm) a una temperatura de operación de 35°C. Los resultados se muestran en la Figura 3.5.

La plastificación de las membranas por CO_2 es un fenómeno que ha sido reportado ampliamente [82, 83] y que afecta a la membrana en el desempeño de sus propiedades de transporte de gases. Este fenómeno consiste en el incremento de los coeficientes de permeabilidad con respecto a la presión de operación. Las poliimidas reportadas en el presente trabajo no muestran un fenómeno de plastificación en el rango de presión

estudiada. Las poliimidas reportadas en este trabajo tienden a disminuir el coeficiente de permeabilidad para el gas CO_2 .

En las membranas **NTDA-FND** y **NTDA-BAPHF** se observó una disminución en los coeficientes de permeabilidad para los gases evaluados. Este fenómeno se observa, debido a que un incremento en la presión del gas penetrante induce una compresión de la membrana polimérica conduciendo a una reducción en el volumen libre disponible para la difusión del mismo [84]. El efecto de la presión sobre el coeficiente de permeabilidad en la membrana **DPPD-FND** fue casi nulo, debido a su estructura muy rígida. Sin embargo, en la membrana **DPPD-BAPHF** se observó que el coeficiente de permeabilidad incrementó ligeramente al incrementar la presión de prueba para los gases O_2 , CH_4 y N_2 . Este comportamiento puede ser descrito como un modelo de absorción en modo dual, debido a la flexibilidad proporcionada por los enlaces éter presentes en la diamina **BAPHF**, y por la alta rigidez de la estructura aromática del dianhídrido **DPPD** [85].

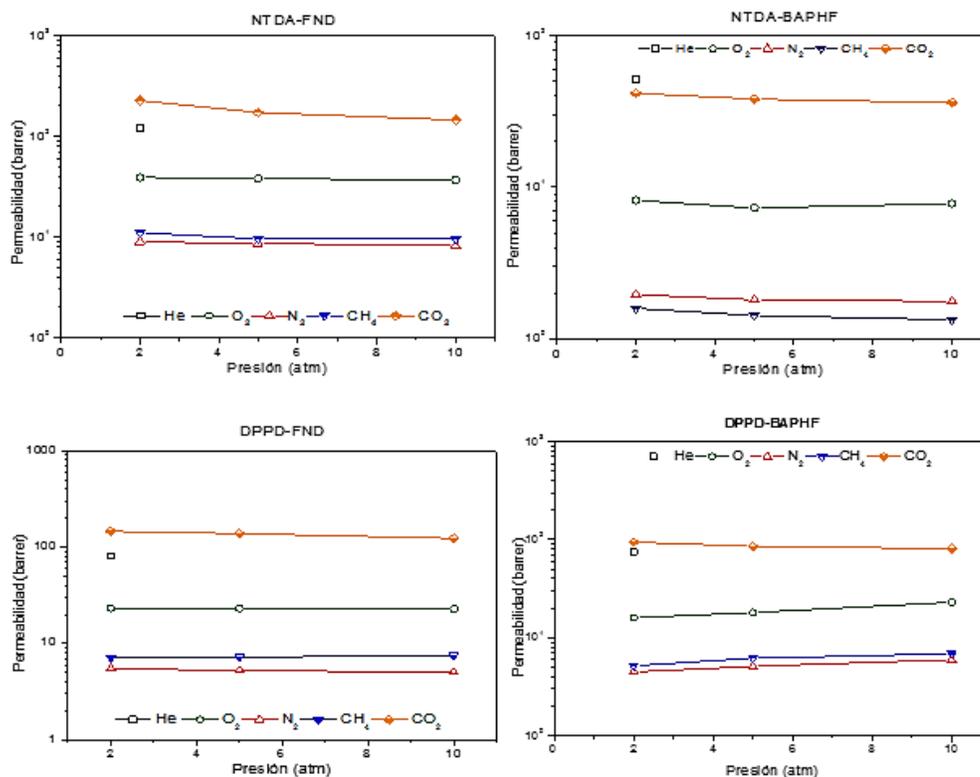


Figura 3. 5 Efecto de la presión sobre el coeficiente de permeabilidad de las membranas **NTDA-FND**, **NTDA-BAPHF**, **DPPD-FND** y **DPPD-BAPHF**.

3.8.2 Evaluación de la relación selectividad-permeabilidad de las membranas.

Robeson [29, 30] ha establecido una relación entre el coeficiente de permeabilidad de un gas (CO_2) y la selectividad ideal de dicho gas en relación a uno menos permeable (CH_4); el resultado ha sido un gráfico donde se establece un relación para saber si una membrana puede tener una posible aplicación comercial; esta herramienta permite realizar un análisis de la capacidad de separación de gases de las diferentes membranas. En las Figuras 3.6, 3.7 y 3.8 se muestran las relaciones de selectividad ideal-permeabilidad de las membranas poliméricas a base de los dianhídridos **DPPD** y **NTDA**; y de dos membranas comerciales, para los pares de gases CO_2/CH_4 , O_2/N_2 y CO_2/N_2 , respectivamente. Los coeficientes de permeabilidad son los obtenidos de las caracterizaciones que se realizaron a una presión de 2 atm y a una temperatura de 35°C .

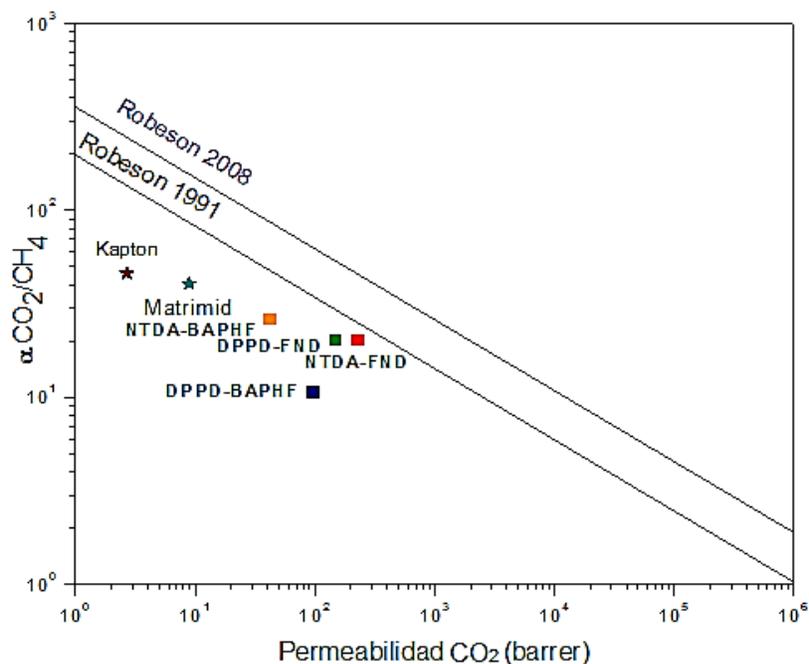


Figura 3. 6 Diagrama de Robeson de permeabilidad de CO_2 contra la selectividad de CO_2/CH_4 para las membranas **NTDA-FND**, **NTDA-BAPHF**, **DPPD-FND**, **DPPD-BAPHF**, Matrimid y Kapton®.

En la Figura 3.6 se muestra el gráfico de Robeson para el par de gases CO₂/CH₄ de las membranas elaboradas en el presente trabajo, y para su comparación, se incluyeron los datos de permeabilidad-selectividad de CO₂/CH₄ obtenidos de la literatura de las poliimidas comerciales Kapton® y Matrimida [25]. Todas las membranas obtenidas en este trabajo fueron más permeables al CO₂ que las membranas de Matrimida y Kapton®, pero resultaron con menor selectividad al par de gases CO₂/CH₄. Por otra parte, la membrana **NTDA-FND** fue la más permeable al CO₂ (226 Barrer, $\alpha_{CO_2/CH_4} = 20.5$), mientras que la membrana **NTDA-BAPHF** fue la más selectiva al par de gases CO₂/CH₄ (42 Barrer, $\alpha_{CO_2/CH_4} = 26.2$) [86]. Además, para el par de gases CO₂/N₂ (Figura 3.8) la membrana **NTDA-FND** presentó una buena selectividad ($\alpha_{CO_2/N_2} = 25.1$).

El gráfico de Robeson para el par de gases de O₂/N₂ de las membranas elaboradas en el trabajo se muestra en la Figura 3.7. La membrana **NTDA-FND** fue más permeable al O₂ (39.1 Barrer) y más selectiva al par de gases O₂/N₂ ($\alpha_{O_2/N_2} = 4.3$), que el resto de las membranas elaboradas en el presente estudio, y que las membranas comerciales Kapton® y Matrimida. Este comportamiento puede ser el resultado del espacio entre las cadenas poliméricas proporcionado por el arreglo estereoquímico de la diamina, lo que permite aumentar el valor de **FVL**.

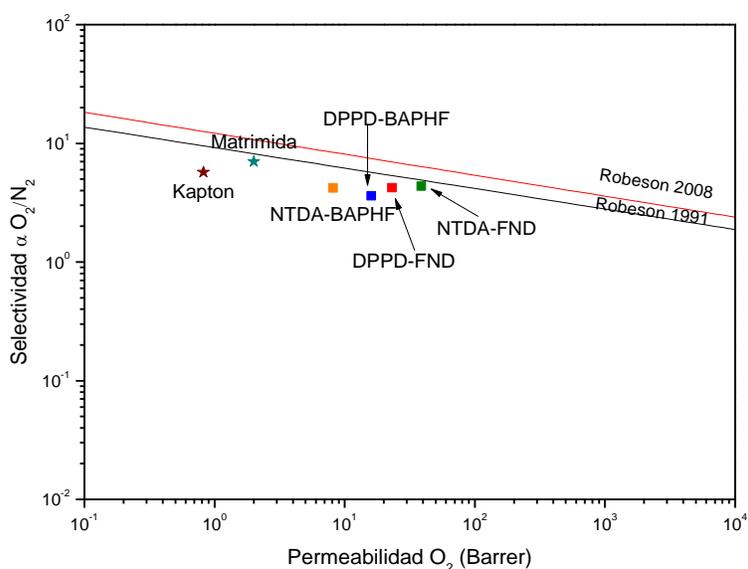


Figura 3. 7 Diagrama de Robeson para el par de gases O₂/N₂ de las membranas **NTDA-FND**, **NTDA-BAPHF**, **DPPD-FND**, **DPPD-BAPHF**, Matrimid y Kapton®.

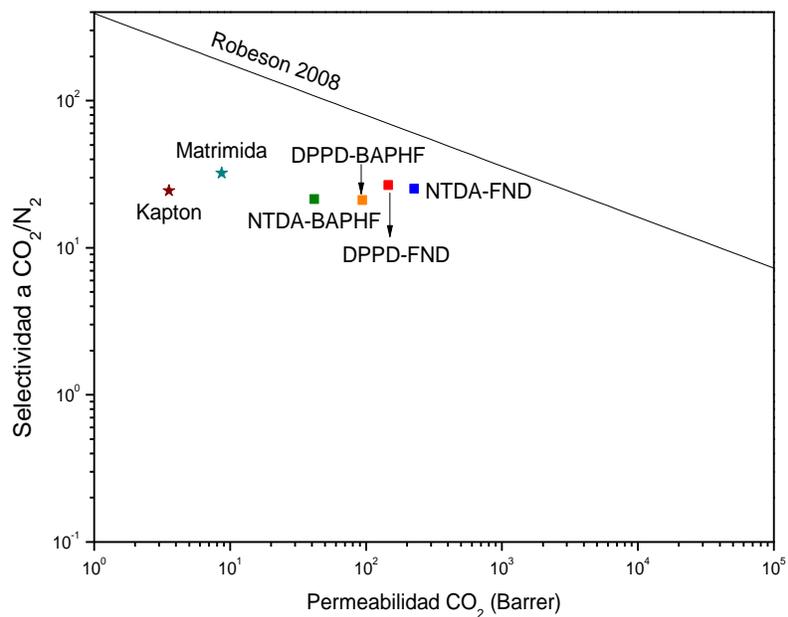


Figura 3. 8 Diagrama de Robeson para el par de gases CO₂/N₂ de las poliimidas desarrolladas en este trabajo y poliimidas comerciales.

Conclusiones

1.- Se sintetizaron cuatro nuevas poliimididas por el método de policondensación a partir de los dianhídridos 3,8-difenilpireno-1,2,6,7-tetracarboxílico (**DPPD**) y 1,4,5,8-tetracarboxiliconaftaleno (**NTDA**) y las diaminas 4,4'-(hexafluoroisopropilideno)bis(p-fenileno)oxi)dianilina (**BAPHF**) y 4,4'-(9-fluorenilideno) dianilina (**FND**), obteniéndose polímeros con la capacidad de formar películas densas.

2.- Las poliimididas estudiadas mostraron alta resistencia térmica, con temperaturas de inicio de descomposición superiores a los 500°C y con una masa residual superior al 45% a 800°C. Esto debido a la alta concentración de anillos aromáticos presentes en las estructuras de las poliimididas, los cuales proporcionan estabilidad y resistencia térmica.

3.- Las membranas obtenidas en el presente trabajo fueron altamente permeables a los gases puros evaluados con buenos factores de separación. Las membranas a base de la diamina **FND** presentaron valores más altos de coeficientes de permeabilidad que las correspondientes a base de la diamina **BAPHF**. Lo anterior, se debe al bajo empaquetamiento que presentan estas poliimididas debido al grupo voluminoso espirofluoreno de la diamina **FND** y a las estructuras rígidas que poseen los dianhídridos **DPPD** y **NTDA**. La membrana **NTDA-FND** se ubicó cerca del límite máximo en los diagramas de Robeson de 1991, debido a su elevado coeficiente de permeabilidad ($P_{CO_2} = 226$ barrer) y buena selectividad ideal para los pares de gases CO_2/N_2 , CO_2/CH_4 y O_2/N_2 .

4.- Las membranas a base de la diamina **BAPHF** fueron las menos permeables, debido a que los grupos éteres presentes en su estructura mejoraran el empaquetamiento entre las cadenas poliméricas. Sin embargo, la membrana **NTDA-BAPHF** fue más selectiva al par de gases CO_2/CH_4 ($\alpha_{CO_2/CH_4} = 26.2$), no obstante fue la menos permeable al CO_2 (42 Barrer).

5.- El efecto de la presión sobre los coeficientes de permeabilidad, demostró que las membranas de las poliimididas obtenidas presentaron resistencia al fenómeno de plastificación en el intervalo de presión estudiada (2-10 atm), la cual es una propiedad importante en procesos de separación de gases en donde esté involucrado el gas CO_2 .

Referencias

- [1] M. Calle; A. E. Lozano; J. G. de La Campa; J. de Abajo, Novel aromatic polyimides derived from 5'-*t*-Butyl-2'-pivaloylimino-3,4,3'',4''-*m*-terphenyltetracarboxylic dianhydride with potential application on gas separation processes, *Macromolecules*, 43, 2268–2275, 2010.
- [2] Y. Xiao, Membranes and materials for separation and purification of hydrogen and natural gas, PhD Thesis, National university of Singapore, China 2009.
- [3] K. Tanaka; H. Kita; M. Okano; K. Okamoto, Permeability and permselectivity of gases in fluorinated and non-fluorinated polyimides, *Polymer*, 33, 585–592, 1992.
- [4] Y. Xiao; Y. Dai; T.-S. Chung; M. D. Guiver, Effects of brominating Matrimid polyimide on the physical and gas transport properties of derived carbon membranes, *Macromolecules*, 38, 10042–10049, 2005.
- [5] B. S. Ghanem; N. B. McKeown; P. M. Budd; J. D. Selbie; D. Fritsch, High-performance membranes from polyimides with intrinsic microporosity, *Adv. Mater.*, 20, 2766–2771, 2008.
- [6] S. S. Kothawade; M. F. Kulkarni; U. K. Kharul; A. S. Patil; S. P. Vernekar, Synthesis, characterization, and gas permeability of aromatic polyimides containing pendant phenoxy group, *J. Appl. Polym. Sci.*, 108, 3881–3889, 2008.
- [7] M. D. Kennedy; J. Kamanyi; S. G. Salinas Rodríguez, N. H. Lee, J. C. Schippers; G. Amy en Water treatment by microfiltration and ultrafiltration, *Advanced Membrane Technology and Applications*, Hoboken, Ed.; John Wiley & Sons, United States, 2008, pp. 131–170.
- [8] J. Liu; G. Wu; Z. Li; H. L. L. Fan; S. Yang, Synthesis and characterization of highly organo-soluble polyimides based on alicyclic 1,8-dimethyl-bicyclo[2.2.2]oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxylic dianhydride and aromatic diamines, *Chinese J. Polym. Sci.*, 22, 511–519, 2004.

- [9] D. Sęk; P. Pijet; A. Wanic, Investigation of polyimides containing naphthalene units: 1. monomer structure and reaction conditions, *Polymer*, 33, 190–193, 1992.
- [10] J. L. Santiago-García; C. Álvarez; F. Sánchez; J. G. De La Campa, Gas transport properties of new aromatic polyimides based on 3,8-diphenylpyrene-1,2,6,7-tetracarboxylic dianhydride, *J. Memb. Sci.*, 476, 442–448, 2015.
- [11] M. G. Dhara; S. Banerjee, Fluorinated high-performance polymers: Poly(arylene ether)s and aromatic polyimides containing trifluoromethyl groups, *Prog. Polym. Sci.*, 35, 1022–1077, 2010.
- [12] W. Qiu; C. Chen; M. R. Kincer; W. J. Koros, Thermal analysis and its application in evaluation of fluorinated polyimide membranes for gas separation, *Polymer*, 52, 4073–4082, 2011.
- [13] W. Xie; R. Heltsley; X. Cai; F. Deng; J. Liu; C. Lee; W. P. Pan, Study of stability of high-temperature polyimides using TG/MS technique, *J. Appl. Polym. Sci.*, 83, 1219–1227, 2002.
- [14] Q. Zhan; S. Li; W. Li; S. Zhang, Synthesis and properties of novel organosoluble polyimides derived from 1,4-bis[4-(3,4-dicarboxylphenoxy)]tritycene dianhydride and various aromatic diamines, *Polymer*, 48, 6246–6253, 2007.
- [15] M. Bruma; M. D. Damaceanu; C. P. Constantin; N. M. Belomoina, Study of fluorinated polyimides containing fused aromatic rings, *Rev. Roum. Chim.*, 58, 121–127, 2013.
- [16] L. S. White; T. A. Blinka; H. A. Kloczewski; I. Wang, Properties of a polyimide gas separation membrane in natural gas streams, *J. Memb. Sci.*, 103, 73–82, 1995.
- [17] W. Qiu; C. Chen; L. Xu; L. Cui; D. R. Paul; W. J. Koros, Sub- Tg cross-linking of a polyimide membrane for enhanced CO₂ plasticization resistance for natural gas separation, *Macromolecules*, 44, 6046–6056, 2011.
- [18] R. W. Baker; B. T. Low, Gas separation membrane materials: A perspective, *Macromolecules*, 47, 6999–7013, 2014.

- [19] A. F. Ismail; K. C. Khulbe; M. Makeshi en Gas separation membranes. Ed.; Springer New York, New York, 2015, 1-10, 19-27, 37-88, 241-288.
- [20] Y. Hirayama; T. Yoshinaga; Y. Kusuki; K. Ninomiya; T. Sakakibara; T. Tamari, Relation of gas permeability with structure of aromatic polyimides II, *J. Memb. Sci.*, 111, 183–192, 1996.
- [21] R. W. Baker en Membrane Technology and Applications. Ed.; Wiley, California 2004.
- [22] M. Ulbricht, Advanced functional polymer membranes, *Polymer*, 47, 2217–2262, 2006.
- [23] J. Campbell; C. R. Bartels; R. N. Franks en New membranes for specialty separations in the pharmaceutical, food & beverage, dairy and sweetener industries, 2011, 1–10.
- [24] W. J. Koros, Gas separation membranes: needs for combined materials science and processing approaches, *Macromol. Symp.*, 188, 13–22, 2002.
- [25] Polymer Gas Separation Membranes – Membrane Society of Australasia. [Online]. Available: <https://www.membrane-australasia.org/polymer-gas-separation-membranes/>.
- [26] D. F. Sanders; Z. P. Smith; R. Guo; L. M. Robeson; J. E. McGrath; D. R. Paul; B. D. Freeman, Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review, *Polymer*, 54, 4729–4761, 2013.
- [27] Y. Yampolskii, Polymeric gas separation membranes, *Macromolecules*, 45, 3298–3311, 2012.
- [28] P. J. Williams, Analysis of factors influencing the performance of CMS membranes for gas separation, PhD Thesis, Georgia Institute of technology, USA, 2006.
- [29] L. M. Robeson, Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes, *J. Memb. Sci.*, 62, 165–185, 1991.
- [30] L. M. Robeson, The upper bound revisited, *J. Memb. Sci.*, 320, 390–400, 2008.

- [31] J. G. Wijmans; R. W. Baker, The solution-diffusion model-a review, *J. Memb. Sci.*, 107, 1–21, 1995.
- [32] O. C. David, Membrane technologies for hydrogen and carbon monoxide recovery from residual gas streams, PhD Thesis, Universidad de Cantabria, España, 2012.
- [33] Y. Xiao; B. T. Low; S. S. Hosseini; T. S. Chung; D. R. Paul, The strategies of molecular architecture and modification of polyimide-based membranes for CO₂ removal from natural gas-A review, *Prog. Polym. Sci.*, 34, 561–580, 2009.
- [34] D. Paul; Y. Yampolskii en Polymeric gas separation membranes, Ed.; CRC press, Florida, 1994, 17-150.
- [35] M. J. M. Abadie, High Performance Polymers - Polyimides Based - From chemistry to applications. Ed.; InTech, Croacia., 2012.
- [36] E. M. Maya; A. E. Lozano; J. De Abajo; J. G. De La Campa, Synthesis and properties evaluation of novel halogenated polyimides designed to prepare functional polymers, *Polymer*, 46, 11247–11254, 2005.
- [37] J. de Abajo; J. G. de la Campa en Polyimides, Handbook of polymer synthesis, Ed.; Wiley, 2005, 8-15.
- [38] C. S. Wang; T. S. Leu, Synthesis and characterization of polyimides containing naphthalene pendant group and flexible ether linkages, *Polymer*, 41, 3581–3591, 2000.
- [39] T. Y. Ha; Y. D. Lee; W.-J. Yang; J.-H. Chang, Polyimides based on 3,5-diaminobenzonitrile: Correlation of different properties with various dianhydride monomers, *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, 29, 1084–1097, 2016.
- [40] W. Cai; J. Cai; H. Niu; T. Xiao; X. Bai; C. Wang; Y. Zhang; W. Wang; W. Cai; J. Cai; H. Niu; T. Xiao; X. Bai; C. Wang; Y. Zhang; W. Wang, Synthesis and electrochromic properties of polyimides with pendent benzimidazole and triphenylamine units, *Chinese J. Polym. Sci.*, 34, 1091–1102, 2016.

- [41] B. Li, Z. Wu; L. Lin, Structure, thermal stability, electrochemical behaviors, and mechanical properties of organosoluble polyimide with pyrimidine ring in the main chain, *J. Appl. Polym. Sci.*, 133, 1-6 , 2016.
- [42] C. P. Yang; F. Z. Hsiao, Synthesis and properties of polyimides based on an ether ketone diamine, 4,4-bis(4-aminophenoxy) benzophenone, *J. Polym. Res.*, 10, 181–193, 2003.
- [43] C. García; Á. E. Lozano; J. G. de la Campa; Y. Vygoskii; M. Zolotukhin; J. de Abajo; L. Garrido; J. Guzmán, Gas transport coefficients of phthalide-containing high-Tg glassy polymers determined by gas-flux and NMR measurements, *Macromolecules*, 48, 2585–2592, 2015.
- [44] D. Likhatchev; L. Alexandrova; M. Tlenkopatchev; A. Martinez-Richa; R. Vera-Graziano, One-step synthesis of aromatic polyimides based on 4,4'-diaminotriphenylmethane, *J. Appl. Polym. Sci.*, 61, 815–818, 1996.
- [45] D. Blanca, Nuevos materiales de separación de gases formados mediante conversión térmica de polímeros aromáticos a polibenzoxazoles (TR-PBO), PhD Thesis, Universidad Autonoma de Valladolid, España, 2014.
- [46] L. Der-Jang; B.-Y. Liaw; L.-J. Li; Bernard Sillion; A. Régis Mercier; R. Thiria; H. Sekiguchi, Synthesis and characterization of new soluble polyimides from 3,3',4,4'-benzhydrol tetracarboxylic dianhydride and various diamines, *Chem. Mater.*, 10, 734–739 1998.
- [47] A. Ghosh; K. Sen; B. Voit, Solubility improvements in aromatic polyimides by macromolecular engineering, *RSC Adv.*, 2, 5900–5926, 2012.
- [48] D. J. Liaw; K. L. Wang; Y. C. Huang; K. R. Lee; J. Y. Lai; C. S. Ha, Advanced polyimide materials: syntheses, physical properties and applications, *Prog. Polym. Sci.*, 37, 907–974, 2012.
- [49] M. Calle; A. E. Lozano; J. de Abajo; J. G. de la Campa; C. Álvarez, Design of gas separation membranes derived of rigid aromatic polyimides. 1. Polymers from diamines containing di-*tert*-butyl side groups, *J. Memb. Sci.*, 365, 145–153, 2010.

- [50] Y. K. Kim; J. M. Lee; H. B. Park; Y. M. Lee, The gas separation properties of carbon molecular sieve membranes derived from polyimides having carboxylic acid groups, *J. Memb. Sci.*, 235, 139–146, 2004.
- [51] M. Calle; Y. M. Lee, Thermally rearranged (TR) poly(ether–benzoxazole) membranes for gas separation, *Macromolecules*, 44, 1156–1165, 2011.
- [52] J. Espeso; A. E. Lozano; J. G. de la Campa; J. de Abajo, Effect of substituents on the permeation properties of polyamide membranes, *J. Memb. Sci.*, 280, 659–665, 2006.
- [53] Y. Liu; R. Wang; T. S. Chung, Chemical cross-linking modification of polyimide membranes for gas separation, *J. Memb. Sci.*, 189, 231–239, 2001.
- [54] W. J. Wind; John D. Staudt-Bickel; C. Paul; D.R. Koros; J. D. Wind; C. Staudt-Bickel; D. R. Paul; W. J. Koros, The effects of crosslinking chemistry on CO₂ plasticization of polyimide gas separation membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 6139–6148, 2002.
- [55] N. Alaslai; B. Ghanem; F. Alghunaimi; E. Litwiller; I. Pinnau, Pure and mixed-gas permeation properties of highly selective and plasticization resistant hydroxyl-diamine-based 6FDA polyimides for CO₂/CH₄ separation, *J. Memb. Sci.*, 505, 100–107, 2016.
- [56] T. Okabe; A. Morikawa, High performance polymers synthesis and characterization of novel polyimides, *High Perform. Polym.*, 22, 799–819, 2010.
- [57] A. B. Fuertes; D. M. Nevskaja; T. A. Centeno, Carbon composite membranes from Matrimid A and Kapton A polyimides for gas separation, 33, 115–125, 1999.
- [58] S. Sridhar; R. S. Veerapur; M. B. Patil; K. B. Gudasi; T. M. Aminabhavi, Matrimid polyimide membranes for the separation of carbon dioxide from methane, *J. Appl. Polym. Sci.*, 106, 1585–1594, 2007.
- [59] H. Suda; K. Haraya, Gas permeation through micropores of carbon molecular sieve membranes derived from Kapton polyimide, *J. Phys. Chem. B*, 101, 3988–3994, 1997.

- [60] K. Tanaka; H. Kita; M. Okano; K.-I. Okamoto, Permeability and permselectivity of gases in fluorinated and non-fluorinated polyimides, *Polymer*, 33, 585-592, 1992.
- [61] C. Staudt-Bickel; W. J. Koros, Improvement of CO₂/CH₄ separation characteristics of polyimides by chemical crosslinking, *J. Memb. Sci.*, 155, 145–154, 1999.
- [62] S. Sridhar; B. Smitha; T. M. Aminabhavi, Separation of carbon dioxide from natural gas mixtures through polymeric membranes—A review, *Sep. Purif. Rev.*, 36, 113–174, 2007.
- [63] C. P. Yang; R. S. Chen; K. H. Chen, Effects of diamines and their fluorinated groups on the color lightness and preparation of organosoluble aromatic polyimides from 2,2-bis[4-(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy)phenyl]-hexafluoropropane, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 41, 922–938, 2003.
- [64] K. Tanaka; M. N. Islam; M. Kido; H. Kita; K. ichi Okamoto, Gas permeation and separation properties of sulfonated polyimide membranes, *Polymer*, 47, 4370–4377, 2006.
- [65] T. M. Figueira-Duarte; K. Müllen, Pyrene-Based Materials for Organic Electronics, *Chem. Rev.*, 111, 7260–7314, 2011.
- [66] P. Kueir-Rarn Lee, G.-S. Liou, H.-J. Yen, J.-H. Wu, Y.-H. Huang, W.-C. Wang, and K.-R. Lee, Novel thermally stable and soluble triarylamine functionalized polyimides for gas separation Novel thermally stable and soluble triarylamine functionalized polyimides for gas separation, *Polym. Chem.*, 5, 4143–4386, 2014.
- [67] M. I. Loría-Bastarrachea; M. Aguilar-Vega, Synthesis and gas transport properties of rigid block copolyaramides, *J. Memb. Sci.*, 369, 40–48, 2011.
- [68] G. Odian en Principles of polymerization, Wiley, New York, 2004, 30-150.
- [69] G. Liou; M. Maruyama; M. Kakimoto; Y. Imai, Preparation and properties of new soluble aromatic dianhydride and aromatic diamines, 36, 2021–2027, 1997.

- [70] M. Ghaemy; R. Alizadeh, Synthesis of soluble and thermally stable polyimides from unsymmetrical diamine containing 2,4,5-triaryl imidazole pendent group, *Eur. Polym. J.*, 45, 1681–1688, 2009.
- [71] J. Dong; C. Yin; W. Luo, Synthesis of organ-soluble copolyimides by one-step polymerization and fabrication of high performance fibers, *J Mater Sci*, 48, 7594–7602, 2013.
- [72] C. Álvarez; A. E. Lozano; J. G. de la Campa, High-productivity gas separation membranes derived from pyromellitic dianhydride and nonlinear diamines, *J. Memb. Sci.*, 501, 191–198, 2016.
- [73] S. Mallakpour; Z. Rafiee, Expeditious synthesis of novel aromatic polyamides from 5-[3-phenyl-2-(9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracene-11,12-dicarboximido)propanoylamino]isophthalic acid and various diamines using microwave-assisted polycondensation, *React. Funct. Polym.*, 69, 252–258, 2009.
- [74] B.-a Chun, Preparation and characterization of organic-soluble optically transparent polyimides from alicyclic dianhydride, bicyclo[2.2.2]-oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxylic dianhydride, *Polymer*, 35, 4203–4208, 1994.
- [75] M. Juan; S. Martínez, Poliimidas aromáticas de alta rigidez intrínseca para procesos de separación de gases. PhD Thesis, Universidad Autónoma de Madrid, España, 2013.
- [76] J.-Y. Jeon; T.-M. Tak, Synthesis and characterization of polyimide derivatives prepared by different one-step methods, *J. Appl. Polym. Sci.*, 61, 371–382, 1996.
- [77] L. Zhuo; K. Kou; Y. Wang; P. Yao; G. Wu, Synthesis of soluble and thermally stable polyimides with phthalimide as pendent group from pyridine-containing triamine, *J. Mater. Sci.*, 49, 5141–5150, 2014.
- [78] J. Y. Park; D. R. Paul, Correlation and prediction of gas permeability in glassy polymer membrane materials via a modified free volume based group contribution method, *J. Memb. Sci.*, 125, 23–39, 1997.

- [79] D. Ayala; A. E. Lozano; J. De Abajo; C. García-Perez; J. G. De La Campa; K. V. Peinemann; B. D. Freeman; R. Prabhakar, Gas separation properties of aromatic polyimides, *J. Memb. Sci.*, 215, 61–73, 2003.
- [80] X. Mei Wu, Q. Gen Zhang, P. Ju Lin, Y. Qu, A. Mei Zhu, and Q. Lin Liu, Towards enhanced CO₂ selectivity of the PIM-1 membrane by blending with polyethylene glycol, *J. Memb. Sci.*, 493, 147–155, 2015.
- [81] W. F. Yong; F. Y. Li; Y. C. Xiao; P. Li; K. P. Pramoda; Y. W. Tong; T. S. Chung, Molecular engineering of PIM-1/Matrimid blend membranes for gas separation, *J. Memb. Sci.*, 407–408, 47–57, 2012.
- [82] H. Lin; E. Van Wagner; B. D. Freeman; L. G. Toy; R. P. Gupta, Plasticization-enhanced hydrogen purification using polymeric membranes, *Science*, 311, 639–42, 2006.
- [83] A. F. Ismail; W. Lorna, Penetrant-induced plasticization phenomenon in glassy polymers for gas separation membrane, *Sep. Purif. Technol.*, 27, 173–194, 2002.
- [84] J. L. Santiago-García, Síntesis, caracterización y propiedades de gases de copolieteramidas, Tesis de Doctorado, Centro de Investigación Científica de Yucatán, México, 2010.
- [85] M. M. López-González, V. Compañ, E. Saiz, E. Riande, and J. Guzmán, Effect of the upstream pressure on gas transport in poly(ether-imide) films, *J. Memb. Sci.*, 253, 175–181, 2005.
- [86] A. Shimazu; T. Miyazaki; T. Matsushita; M. Maeda; K. Ikeda, Relationships between chemical structures and solubility, diffusivity, and permselectivity of 1,3-butadiene and n-butane in 6FDA-based polyimides, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 37, 2941–2949, 1999.