



**Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C.**

**POSGRADO EN MATERIALES POLIMÉRICOS**

**PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE GASES EN  
POLI(BENZOAZOL-AMIDA)S DERIVADAS DE  
POLI(AMIDA-IMIDA)S *ORTO*-FUNCIONALES**

**Tesis que presenta**

**I.Q. RODRIGO JAVIER CANTO ACOSTA**

En opción al título de

Maestro en Ciencias en  
Materiales Poliméricos

Mérida, Yucatán, 2017



### RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de **I.Q. Rodrigo Javier Canto Acosta** titulado **Propiedades de transporte de gases en poli(benzoxazol-amida)s derivadas de poli(amida-imida)s orto-funcionales**. fue realizado en la Unidad de Materiales, en la Línea de Investigación de Materiales para Aplicaciones Avanzadas, en el Laboratorio de Membranas del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección del Dr. José Luis Santiago García, dentro de la opción de Maestría en Materiales Poliméricos, perteneciente al Programa de Posgrado en Ciencias en Materiales Poliméricos.

Atentamente.

---

Dr. Manuel Martínez Estévez  
Director de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 26 de Octubre de 2017.

# DEDICATORIA

A mis cuatro pilares: **Ermila y Norma Acosta, Marcos Cauich y Martín Canto**

Por su apoyo y amor incondicional durante mis batallas y tormentos.

A mi hermano **Alberto** por ser de inspiración en mi vida profesional y de superación.

A ti, **Rocío**, por darme toda la paciencia, comprensión, amistad, y amor. Por tu compañía en esos momentos difíciles.

A **Itzel** por ser mi principal razón de superarme.

# AGRADECIMIENTOS

Al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. (CICY) por permitirme realizar mis estudios de doctorado en materiales poliméricos.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo brindado mediante la beca para estudios de Maestría, numero **576647**.

Al **Dr. José Luis Santiago García** el principal apoyo al concluir esta etapa profesional. En la redacción y revisión de mi tesis. Gracias por ser una gran persona durante el desarrollo de este proyecto. Gracias por poder demostrarme que puedo ser mejor de lo que creí y por sus múltiples consejos como estudiante convirtiéndose como un papá académico y de la vida siendo un amigo. Gracias por compartirme sus experiencias y conocimientos.

Al **Dr. Manuel de Jesús Aguilar Vega** por permitirme formar parte de este gran equipo de investigación y por aceptarme en el Laboratorio de Membranas. Gracias por su paciencia y apoyo en mi trabajo de investigación.

A la **M.M.P. María Isabel Loría Bastarrachea** por su apoyo técnico durante mi trabajo de maestría. Por su disponibilidad en el laboratorio y por proporcionar el material requerido para alcanzar mis objetivos experimentales.

A mis revisores **Dr. Manuel de Jesús Aguilar Vega, Dr. Victor Manuel Ovando Medina, Dr. José Manuel Cervantes Uc y Dr. Alain tundidor Camba** por el tiempo dedicado para revisar y brindar sus comentarios realizados en mi tesis de maestría.

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

A la **Dra. Daniella Esperanza Pacheco Catalán**, al **Dr. José Manuel Pérez Francisco** y al **M.C. José Martín Baas López** por el apoyo brindado para el uso del horno de pirólisis.

Por último, no podría enlistar a todas las personas que hicieron de este logro posible ya que muchos simbolizan de diferentes maneras haciendo de mi maestría una aventura llena de experiencias y aprendizajes, pero mencionaré a los principales. Primero, con quien tuve una amistad sincera, a **José Manuel** por su tiempo, consejo y apoyo. Seguido, aunque formaron parte como mentores y revisores, a **José Luis Santiago García, Manuel Aguilar y Manuel Cervantes** por todos los buenos momentos que compartieron conmigo. A mis amigos membranosos y no membranosos siendo una parte principal de tener buenos y gratos recuerdos dentro y fuera del CICY: **Marissa, Rita, Cynthia, Paulina, Gloria, Zujey, Silvia Pasos, Marcial, Ortencia, Alejandra, Janette, William, Mauricio, Ángel, Celín, Zaritma y Zazil.**

## Índice

<b>LISTA DE TABLAS</b> .....	IV
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	V
<b>ACRÓNIMOS</b> .....	VII
<b>RESUMEN</b> .....	VIII
<b>ABSTRACT</b> .....	IX
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>HIPÓTESIS</b> .....	2
<b>OBJETIVOS</b> .....	2
Objetivo general.....	2
Objetivos específicos .....	2
<b>CAPÍTULO 1</b> .....	3
<b>MARCO TEÓRICO</b> .....	3
1.1 Separación de gases utilizando membranas.....	3
1.2 Conceptos básicos de una membrana de separación .....	3
1.3 Mecanismo de transporte por solución-difusión.....	5
1.3.1 Parámetros del mecanismo de solución-difusión .....	5
1.3.2 Factor de separación ideal .....	8
1.3.3 Límite superior de permeabilidad y selectividad.....	8
<b>ANTECEDENTES</b> .....	10
1.4 Membranas de rearrreglo térmico (RT) .....	10
1.4.1 Obtención de membranas de polibenzoxazol por RT.....	11
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	15
<b>METODOLOGÍA</b> .....	15
2.1 Diseño y selección de estructuras poli(benzoxazol-amida)s .....	15
2.2 Membranas de PBOAs-RT .....	16
2.2.1 Síntesis del diácido asimétrico <i>orto</i> -funcional .....	16
2.2.2 Síntesis de poli(amida-imida)s (PAIs).....	16
2.2.3 Elaboración de las membranas de PAIs .....	17

2.2.4 Membrana de poli(benzoxazol-amida) por rearrreglo térmico (PBOA-RT) .....	17
2.3 Caracterizaciones fisicoquímicas.....	18
2.3.1 Solubilidad.....	18
2.3.2 Viscosidad inherente.....	18
2.2.3 Espectroscopia de infrarrojo por la transformada de Fourier (FTIR).....	19
2.2.4 Espectroscopia por resonancia magnética nuclear por protón ( <sup>1</sup> H-NMR) .....	19
2.2.5 Análisis termogravimétrico (TGA) .....	19
2.2.6 Calorimetría por diferencial de barrido (DSC).....	19
2.2.7 Análisis dinámico mecánico (DMA).....	20
2.2.8 Densidad .....	20
2.2.9 Difracción de rayos X (DRX).....	20
2.2.10 Propiedades mecánicas .....	20
2.2.11 Evaluación de las propiedades de transporte de gases .....	21
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	22
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	22
3.1 Selección de estructuras de poli(benzoxazol-amida)s (PBOAs) .....	22
3.2 Elaboración de las membranas de PAIs precursoras .....	23
3.2.1 Síntesis del monómero asimétrico TMCA .....	23
3.2.2 Síntesis y caracterización de las poli(amida-imida)s precursoras .....	25
3.2.3 Propiedades térmicas y físicas de las membranas de PAIs. ....	29
3.3 Obtención de las membranas PBOA-RT por tratamiento térmico .....	33
3.3.1 Membranas de rearrreglo térmico.....	33
3.3.2 Obtención de las membranas PBOAs-RT .....	35
3.3.1. Estructura química de las membranas PBOAs-RT por FTIR .....	35
3.3.3 Empaquetamiento de las membranas PBOAs-RT.....	37
Propiedades de transporte de los gases. ....	39
3.4.1 Efecto del rearrreglo térmico en el transporte de los gases .....	39
<b>CONCLUSIONES</b> .....	45
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	46

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1 Estructuras químicas de poliamidas precursoras y su correspondiente PBO-RT.	14
Tabla 3.1 Propiedades fisicoquímicas y permeabilidad teóricas de las PBOAs. ....	22
Tabla 3.2 Rendimiento, solubilidad y viscosidad inherente de las PAIs.....	26
Tabla 3.3 Propiedades mecánicas de las membranas de PAIs. ....	31
Tabla 3.4 Propiedades de empaquetamiento de las membranas PAIs precursoras. ....	33
Tabla 3.5 Membrana antes y después del tratamiento térmico a 450 °C. ....	35
Tabla 3.6 Distancia intermolecular de las membranas PBOAs-RT a 450 °C. ....	39
Tabla 3.7. Conversión térmica y FVL de las membranas PBOAs-RT a 450 °C.....	39
Tabla 3.8 Valores de $P$ de las membranas PAIs y PBOAs-RT. ....	40
Tabla 3.9 Valores de $D$ y $S$ de las membranas PAIs y PBOAs-RT.....	41
Tabla 3.10 Factor de separación ideal ( $\alpha_{A/B}$ ).....	42



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Ejemplos de mecanismos de transporte de un gas en membranas.....	4
Figura 1.2 Gráfica de presión contra tiempo de una prueba de permeación de gas en una membrana densa. ....	7
Figura 1.3 Gráfica del límite superior para el par de gases CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> descrita por Robeson..	9
Figura 1.4 Reacciones de RT a partir de (A) poliimididas y (B) poliamidas. ....	10
Figura 1.5 Monómeros utilizados para la obtención de PBOs-RT.....	13
Figura 2.1 Estructuras químicas de PBOAs. ....	15
Figura 2.2 Esquema de síntesis del TMCA. ....	16
Figura 2.3 Esquema general de la síntesis de PAIs. ....	17
Figura 2.4 Horno de pirólisis para la obtención de membranas PBOAs-RT. ....	18
Figura 2.5 Celda de permeación de gases de volumen constante y presión variable. ....	21
Figura 3.1 Estructuras químicas de PBOAs seleccionadas. ....	23
Figura 3.2 Espectro de FTIR del monómero asimétrico TMCA.....	24
Figura 3.3 Espectro de <sup>1</sup> H-RMN del monómero asimétrico TMCA.....	24
Figura 3.4 Termogramas de DSC de los monómeros AMBA, TMA y TMCA. ....	25
Figura 3.5 Fibras y membranas poliméricas de las PAIs sintetizadas.....	26
Figura 3.6 Espectros de FTIR de las membranas de PAIs. ....	27
Figura 3.7 Espectros de <sup>1</sup> H-NMR de las PAIs. ....	28
Figura 3.8 Termogramas de TGA y DTGA de las membranas de PAIs.....	29
Figura 3.9 Termogramas de A) DSC y B) DMA de las membranas PAIs.....	30
Figura 3.10 Curva de esfuerzo contra deformación de las membranas de PAIs.....	31
Figura 3.11 Patrón de DRX de las membranas PAIs precursoras. ....	32
Figura 3.12 Termogramas de TGA de la membrana PAI 3 después de los análisis isotérmicos.....	34
Figura 3.13 Análisis isotérmico en la membrana PAI 3.....	34
Figura 3.14 Espectros de FTIR de las membranas PAI 12 y PBOA-RT 12.....	36
Figura 3.15 Espectros de FTIR de las membranas de PBOAs-RT a 450 °C.....	37
Figura 3.16 Patrones de DRX de las membranas PBOAs-RT a 450 °C. ....	38

Figura 3.17 Comparación de los valores de  $P$  de las membranas PAIs y PBOAs-RT..... 40

Figura 3.18 Gráfica del límite de Robeson del  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  de las PAIs (▶) y PBOAs-RT (◆).  
..... 43

Figura 3.19 Gráfica del límite de Robeson del  $\text{O}_2/\text{N}_2$  de las PAIs (▶) y PBOAs-RT (◆).. 43

Figura 3.20 Gráfica del límite de Robeson del  $\text{He}/\text{CH}_4$  de las PAIs (▶) y PBOAs-RT (◆).44

## ACRÓNIMOS

Lista de acrónimos de la Figura 1.5. Cloruro de isoftaloilo (IPCI), dianhídrido 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espirobisindano (SPDA), dianhídrido 3,3',4,4'-benzofenon-tetracarboxílico (BTDA), di(anhídrido ftálico) 4,4'-hexafluoroisopropilideno (6FDA), dianhídrido 1,4,5,8-naftaleno-tetracarboxílico (NTDA), dianhídrido base espirobisindano (SDA), 3,3'-di(ácido pavilico)-bifenil-4,4'-diamina (HAB-PAC), 4,6-diamino resorcinol (DAR), 3,3'-dimetoxibencidina (DMAB), 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espirobisindano-6,6'-diol-5,5'-diamina (TDSS), 2,2'-Bis(4-(4-amino-3-hidroxifenoxi)fenil)-hexafluoropropano (6FBAHPP), 9,9'-espirobifluoreno-2,2'-dihidroxi-3,3'-diamina (HSBF).

Lista de acrónimos de la Figura 2.1. *meta*-fenilendiamina (*m*-PDA), 2,4,6-trimetilfenileno-1,3-diamina (TMPD), 2,3,5,6-tetrametilbenzeno-1,4-diamina (DURENO), 1,5-diamino naftaleno (DAN), bis(hidroxi-fenileno)-3,3'diamina (BAHP), 4,4'-hexafluoroisopropilidenodianilina (HFA), 2,2',3,3',5,5',6,6'-octafluorobifenil-4,4'-diamina (AFP), 4,4'-(1,4-fenileno-bis-isopropil)bisanilina (PDBI), 4,4'-(9-fluorenilideno-diamina) (FND), 4,4'-(1,3-fenilendioxi)dianilina (PODA), 4,4'-(4,4'-isopropilidenodifenil-1,1'-diildioxi)dianilina (BAPP), 4,4'-(hexafluoroisopropil)bis(p-fenileno)di(dioxi)dianilina (BAPHF).

## RESUMEN

En el presente trabajo, se evaluaron las propiedades de transporte de gases en membranas de poli(benzoxazol-amida)s (PBOAs) derivadas de nuevas poli(amida-imida)s (PAIs) *orto*-funcionales. Este trabajo de investigación consistió en tres etapas: en la primera etapa, se seleccionaron tres PBOAs, a base del ácido 4-trimelitimido-2-metoxibenzoico (TMCA), calculando sus densidades, fracción de volumen libre y coeficientes de permeabilidad del CO<sub>2</sub> utilizando el software Materials Studio 7.0. En la segunda etapa, se sintetizaron el TMCA, las PAIs precursoras y las PBOAs seleccionadas. La confirmación de todas las estructuras químicas se llevó a cabo utilizando espectroscopia de infrarrojo (FTIR) y resonancia magnética nuclear de protón (<sup>1</sup>H-NMR). Por otra parte, las PAIs también se caracterizaron por densidad, fracción de volumen libre (FVL), difracción de rayos X, comportamiento mecánico a tensión, calorimetría diferencia de barrido (DSC), análisis dinámico mecánico (DMA) y análisis termogravimétrico (TGA). Esta última técnica se utilizó para seleccionar la temperatura de ciclación térmica (450 °C) empleando análisis isotérmicos. Finalmente, la tercera etapa consistió en caracterizar y evaluar las propiedades de transporte de gases de las membranas PAIs precursoras y las PBOAs seleccionadas. El coeficiente de permeabilidad del CO<sub>2</sub> en las membranas de PAIs fue de 5.8 hasta 10.9 Barrer, mientras que en las membranas de PBOAs dicho valor fue de 138 hasta 953 Barrer. Además, la membrana PBOA 3 mostró los valores más altos de la capacidad de separación ideal para los pares de gases CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (41.8) y O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (5.6); que incluso sobrepasan el límite de optimización reportado por Robeson en 2008. Estos resultados permiten sugerir que las membranas de PBOAs representan una alternativa para ser aplicadas en las tecnologías de membranas poliméricas para separación de gases de interés industrial.

## ABSTRACT

In the current work, gases transport properties in poly(benzoxazole-amide)s (PBOAs) derived of new ortho-functional poly(amide-imide)s (PAIs) were evaluated. This research consisted of three stages: in the first stage, three PBOA were selected by calculating their fractional free volume and CO<sub>2</sub> permeability coefficients using Materials Studio 7.0. In the second stage, the 4-trimellitamide-2-methoxybenzoic acid (TMCA), the precursor PAI and the selected PBOA were synthesized. Confirmation of all chemical structures was carried out using infrared spectroscopy (FTIR) and proton nuclear magnetic resonance (<sup>1</sup>H-NMR). In addition, the PAI were characterized by density, fractional free volume (FFV), X-ray diffraction, mechanical properties at tension, differential scanning calorimetry (DSC), dynamic-mechanical analysis (DMA) and thermogravimetric analysis (TGA). The latter technique was used to select the thermal cycling temperature (450 °C) using isothermally analysis. Finally, the third stage consisted in characterizing and evaluating the gas transport properties of precursor PAI membranes and the selected PBOA. The CO<sub>2</sub> permeability coefficient in PAI membranes was 5.8 to 10.9 Barrers, while in the PBOA membranes such value ranged between 138 and 953 Barrers. In addition, the PBOA 3 membrane showed higher values in the ideal separation capacity for the He/CH<sub>4</sub> (62), CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>(41.8), O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (5.6) and N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (1.6) gas pairs; which is above the upper bound reported by Robeson in 2008. These results allow to suggest that the PBOA membranes represent an alternative to be applied in the technology of polymers membranes for separation of gases of industrial interest.

## INTRODUCCIÓN

La tecnología de membranas encuentra aplicación en diversos procesos industriales. Uno de los más importantes es la separación de gases; por ejemplo: el endulzamiento del gas amargo, el cual consiste en la separación del dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) del metano (CH<sub>4</sub>) [1–3]. Dichos procesos de separación necesitan membranas con elevada resistencia química, alta estabilidad térmica, bajos costos de procesabilidad y buena capacidad de separación de gases [4,5]. Actualmente, los polibenzoxazoles (PBOs) cumplen la mayoría de los requerimientos para ser aplicados como membranas en los procesos de separación de gases; sin embargo, los PBOs son materiales insolubles lo que limita su procesabilidad y su aplicación a escala industrial [6].

Los PBOs pueden ser obtenidos de polímeros precursores, tales como poliamidas o poliimidas aromáticas *orto*-funcionales, los cuales después de un rearrreglo térmico generan el grupo heterocíclico característico benzoxazol [7–9]. Tradicionalmente, la mayoría de los polímeros precursores para elaborar PBOs son sintetizados a partir de monómeros simétricos (diaminas, diácidos o dianhídridos); no obstante, se ha reportado que la polimerización de monómeros asimétricos permite generar irregularidades en la cadena principal, aumentando la fracción de volumen libre (FVL), lo que permite mejorar su solubilidad y sus propiedades de transporte de gases.

Con base a lo anterior, en el presente trabajo se reporta la elaboración y evaluación de las propiedades de transporte de gases en membranas de poli(benzoxazol-amida)s (PBOAs) obtenidas a partir de nuevas poli(amida-imida)s (PAIs) *orto*-funcionales. Primeramente, tres estructuras de poli(benzoxazol-amida)s (PBOAs) fueron seleccionadas tomando en cuenta su FVL y permeabilidad al CO<sub>2</sub>, calculadas teóricamente. Posteriormente, tres PAIs precursoras fueron sintetizadas utilizando un monómero asimétrico *orto*-funcional, ácido 4-trimetilimido-2-metoxibenzoico (TMCA). Finalmente, las membranas de PBOAs seleccionadas se obtuvieron a partir de sus correspondientes membranas de PAIs, a través de un rearrreglo térmico a 450 °C, y se evaluaron sus propiedades de transporte de gases a 35 °C y 2 atm de presión.

## HIPÓTESIS

Las membranas de poli(benzoxazol-amida)s, PBOAs, sintetizadas a partir de nuevas poli(amida-imida)s usando un monómero asimétrico con un grupo *orto*-funcional (metoxi, OCH<sub>3</sub>), presentarán mejores propiedades de transporte de gases debido a que el grupo metoxi, después del tratamiento térmico, puede incrementar la fracción de volumen libre mejorando el coeficiente de permeabilidad.

## OBJETIVOS

### Objetivo general

Evaluar las propiedades de transporte de gases en membranas de poli(benzoxazol-amida)s derivadas de nuevas poli(amida-imida)s *orto*-funcionales.

### Objetivos específicos

1. Diseñar y seleccionar poli(benzoxazol-amida)s (PBOAs).
2. Sintetizar y caracterizar el ácido 4-trimetilimido-2-metoxibenzoico (TMCA).
3. Sintetizar y caracterizar nuevas poli(amida-imida)s (PAI)s *orto*-funcionales a base del monómero TMCA.
4. Obtener membranas de PBOA a partir de las membranas de PAI *orto*-funcionales por tratamiento térmico (PBOA-RT).
5. Evaluar las propiedades de transporte de gases en las membranas de PAIs y PBOAs-RT

# CAPÍTULO 1

## MARCO TEÓRICO

### 1.1 Separación de gases utilizando membranas

La separación de gases más importante, a nivel industrial, es el endulzamiento del gas amargo, que consiste en separar el metano del dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y del ácido sulfhídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ). La aplicación de las membranas poliméricas comenzó en dicho proceso usando membranas de poli(acetato de celulosa). Tiempo después, su aplicación se ha extendido en diferentes áreas como en refinerías, plantas de energía a base de combustible fósil, petroquímica, entre otros. Además, ha permitido sustituir otros métodos de separación como el criogénico, absorción física o química, debido a que, las tecnologías de separación de gases por membranas son más eficientes en cuanto a tamaño de equipo, amigables con el medio ambiente, consumo mínimo de energía y altos rendimientos de separación [10–12].

Las membranas poliméricas, debido a su gran versatilidad y diversidad estructural, han sido aplicadas para la separación de diferentes mezclas de gases, tales como la recuperación del  $\text{H}_2$  en plantas de poder de energía, la separación del  $\text{N}_2$  a partir del aire, la captura y almacenamiento de  $\text{CO}_2$  para minimizar el efecto invernadero, entre otros [1,13]. Sin embargo, la mayoría de las membranas poliméricas presentan una limitante tecnológica que compromete su desempeño, este comportamiento se observa en membranas que presentan mayor permeabilidad con menor capacidad de separación y viceversa [12,14]. Por lo tanto, desarrollar una membrana polimérica que combine alta permeabilidad y elevada selectividad resulta ser de importancia científica y tecnológica.

### 1.2 Conceptos básicos de una membrana de separación

Una membrana se define como una barrera selectiva semipermeable que divide dos fases adyacentes, debido a sus propiedades y al campo de fuerza aplicada, es capaz de controlar el transporte de masa entre estas fases [15]. El rendimiento de una membrana está determinado por dos factores: su flujo y su selectividad [16].



- El Flujo ( $J$ ) depende directamente de la permeabilidad de la membrana ( $P$ ) y la fuerza impulsora ( $\Delta x$ ). Aunque, también depende inversamente del grosor de la membrana ( $l$ ) ya que mientras más delgada es la membrana, mayor será el flujo [17].
- La selectividad es la capacidad de retención de ciertos solutos, líquidos o gases presentes en una mezcla homogénea o heterogénea. Esta fracción retenida en la alimentación por la membrana, es cuantificada para calcular su factor de separación como la relación de la concentración en el permeado dividido entre los componentes [17].

En las membranas poliméricas, el mecanismo de transporte de gases depende de su naturaleza, es decir, si es porosa o no porosa (densa) [16,18,19]. En la Figura 1.1 se muestran algunos ejemplos de los mecanismos de transportes de los gases presentes en diferentes tipos de membranas.

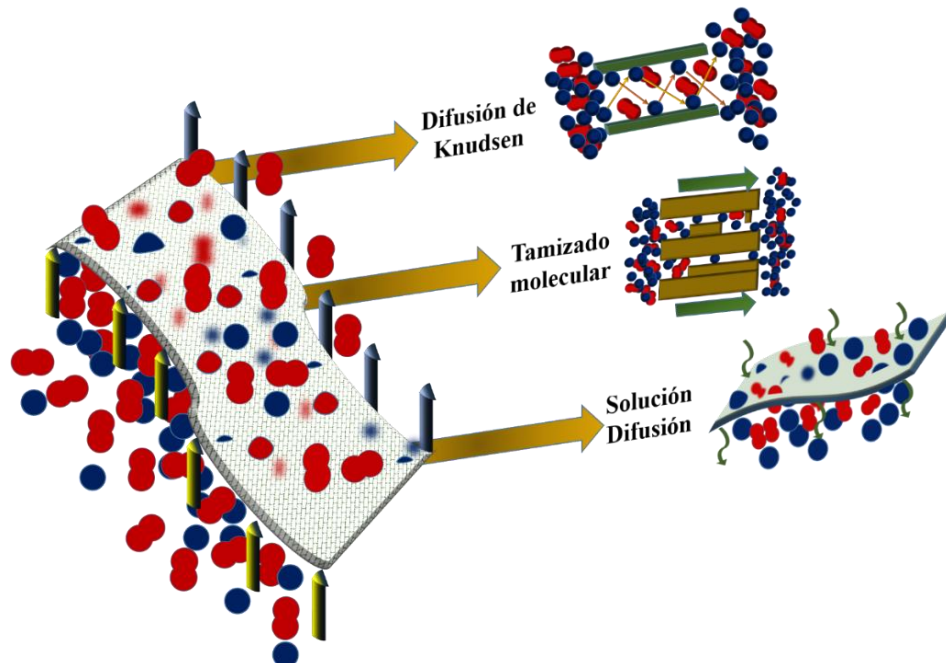


Figura 1.1 Ejemplos de mecanismos de transporte de un gas en membranas.

### 1.3 Mecanismo de transporte por solución-difusión

El mecanismo de solución-difusión describe el transporte de gas a través de una membrana polimérica densa. Este mecanismo está relacionado con la afinidad entre la molécula de gas y la membrana, así como la velocidad de difusión del gas a través de la matriz polimérica [20,21]. Este comportamiento es debido a la actividad termodinámica y cinética de los gases lo que ocasiona una diferencia de concentración y movilidad del gas dentro del polímero [20,22]. En otros términos, el mecanismo de solución-difusión se describe por la Ecuación 1.1, donde  $P$  es el coeficiente de permeabilidad,  $D$  es el coeficiente de difusión y  $S$  es el coeficiente de solubilidad [20].

$$P = D \cdot S \quad \text{Ecuación 1.1}$$

#### 1.3.1 Parámetros del mecanismo de solución-difusión

El valor de  $P$  está determinado por el gasto volumétrico del gas que incrementa de manera constante hasta alcanzar un estado estacionario, momento en el cual se puede describir a partir de la primera ley de Fick, expresado a partir de la Ecuación 1.2 [23,24]:

$$J = \frac{Q}{A} = \frac{1}{A} \left( \frac{dn}{dt} \right) \quad \text{Ecuación 1.2}$$

donde  $Q$  es el gasto molar,  $A$  es el área de la membrana,  $n$  es el número de moles del gas y  $t$  es el tiempo. El flujo ( $J$ ) también está determinado por el producto de  $P$  de la membrana y la fuerza impulsora (presión,  $\Delta p$ ) entre el grosor de la membrana ( $l$ ). Sustituyendo  $J$  y despejando  $P$ , queda de la siguiente manera:

$$P = \frac{l}{A \cdot \Delta p} \left( \frac{dn}{dt} \right) \quad \text{Ecuación 1.3}$$

Derivando la ecuación de la ley de los gases ideales con respecto al tiempo ( $dn/dt$ ) [24,25], y sustituyendo en la Ecuación 1.3; se obtiene la Ecuación 1.4, la cual permite calcular el coeficiente de permeabilidad en estado estacionario:

$$P = \frac{VlR^n}{ART\Delta p} \left[ \frac{dp}{dt} \right] \quad \text{Ecuación 1.4}$$

donde  $V$  es el volumen constante de la celda de permeado ( $\text{cm}^3$ ),  $l$  es el grosor de la membrana (cm),  $A$  es el área efectiva de permeado de la membrana ( $\text{cm}^2$ ),  $T$  es la temperatura del proceso ( $^\circ\text{K}$ ),  $R$  es la constante universal de los gases ( $6.24 \times 10^3 \text{ cmHg.cm}^3/^\circ\text{K.mol}$ ),  $dp/dt$  es el cambio de presión del gas permeado a través de la membrana por unidad de tiempo en el estado estacionario (Figura 1.2) y  $R^n$  es el volumen ocupado por un mol de gas en condiciones estándares (STP),  $1 \text{ mol} = 22.415 \text{ cm}^3$  (STP) [24,26].

El coeficiente de difusión,  $D$ , comúnmente es considerado como una sucesión de movimientos o saltos moleculares aleatorios hacia un volumen libre disponible en la matriz polimérica [1,15,23]. Cuando las moléculas de un gas atraviesan la superficie de una membrana polimérica densa, tanto la velocidad de flujo como la concentración del gas en la membrana varían con el tiempo, este comportamiento se puede describir por la segunda ley de Fick (Ecuación 1.5) [23]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{Ecuación 1.5}$$

En este mismo proceso, existe un tiempo donde la velocidad de flujo del gas a través de la membrana se vuelve constante; cuando esto sucede se establece que se ha alcanzado un estado estacionario. Por lo tanto, al graficar la concentración del gas que penetra a través de la membrana,  $J$ , contra el tiempo,  $t$ , se observa una línea recta que se define con la Ecuación 1.6 [1,15,27]:

$$J_t = \frac{DC_0}{l} \left( t - \frac{l^2}{6D} \right) \quad \text{Ecuación 1.6}$$

En el gráfico de presión contra tiempo que describe el proceso de permeación de gas en una membrana densa, la recta que intercepta con el eje del tiempo en un punto, es denominado tiempo de retardo (time lag,  $\theta$ ) como se muestra en la Figura 1.2 y  $\theta$  se describe a partir de la Ecuación 1.7 [1,15,27]:

$$\theta = \frac{l^2}{6D} \quad \text{Ecuación 1.7}$$

donde  $l$  es el grosor de la membrana (cm),  $\theta$  es el tiempo de retardo (s). Despejando el coeficiente de difusión ( $D$ ) se obtiene la Ecuación 1.8:

$$D = \frac{l^2}{6\theta} \quad \text{Ecuación 1.8}$$

Por último, el coeficiente de solubilidad ( $S$ ) indica la cantidad de gas que puede ser absorbido por la membrana, y es debido a la afinidad química entre la molécula de gas y la membrana polimérica [27]. El coeficiente de solubilidad se puede calcular por la relación del coeficiente de permeabilidad con el coeficiente de difusión, como se expresa en la Ecuación 1.9:

$$S = \frac{P}{D} \quad \text{Ecuación 1.9}$$

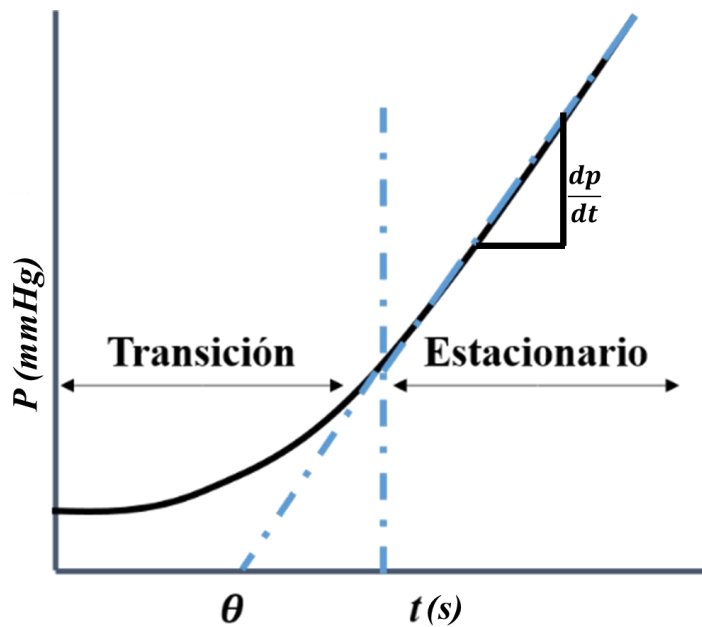


Figura 1.2 Gráfica de presión contra tiempo de una prueba de permeación de gas en una membrana densa.

### 1.3.2 Factor de separación ideal

El factor de separación de gases es uno de los parámetros que influyen en el desempeño de las membranas poliméricas. El factor de separación ideal de una membrana polimérica está definida como la relación de las permeabilidades de dos gases, como se observa en la Ecuación 1.10, donde  $P_A$  y  $P_B$  son las permeabilidades de los gases A y B, respectivamente [26]:

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{D_A \cdot S_A}{D_B \cdot S_B} \quad \text{Ecuación 1.10}$$

### 1.3.3 Límite superior de permeabilidad y selectividad

Una membrana polimérica para separación de gases, idealmente, debería presentar altas permeabilidades y altas selectividades de gases. Sin embargo, se ha reportado que las membranas poliméricas presentan una relación inversa (trade-off) de dichas propiedades. Robeson [28] ha descrito teóricamente (Ecuación 1.11) y comprobado el límite superior de permeabilidad y selectividad de gases puros de membranas poliméricas.

$$P_i = k \alpha_{ij}^n \quad \text{Ecuación 1.11}$$

donde  $P_i$  es la permeabilidad del gas más permeable,  $\alpha_{ij}$  es la selectividad de una mezcla de gases,  $k$  es el factor de frontera y  $n$  es la pendiente de la gráfica de optimización [28,29]. En la Figura 1.3 se muestra el límite superior de permeabilidad y selectividad para el par de gases CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> donde se evaluaron diversas membranas poliméricas [29]. En dicha gráfica, Park et. al. [30] reportaron una nueva clase de membranas poliméricas que cumplen con el requisito de ser tanto altamente permeables como selectivas. Estas membranas poliméricas son las membranas de rearrreglo térmico (RT) [29,30].

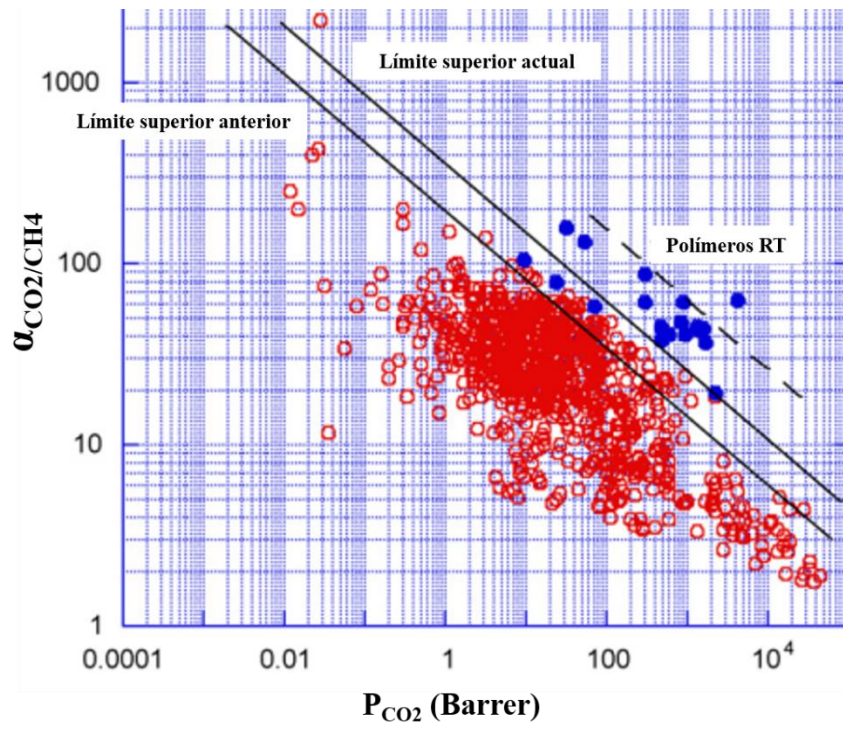


Figura 1.3 Gráfica del límite superior para el par de gases  $CO_2/CH_4$  descrita por Robeson [28].

## ANTECEDENTES

### 1.4 Membranas de rearrreglo térmico (RT)

Las membranas RT se caracterizan por ser polímeros aromáticos interconectados con anillos heterocíclicos, tales como el polibenzotiazol (PBZ), polipirrol (PPL), polibenzimidazol (PBZ) y polibenzoxazol (PBO), caracterizados por su alta estabilidad termo-oxidativa y química, cuyas estructuras químicas se muestran en la Figura 1.4 [21]. Dichas membranas se obtienen por un proceso de tratamiento térmico utilizando polímeros *orto*-funcionales capaces de sufrir una ciclación térmica donde un grupo *orto*-funcional, dependiendo de su naturaleza química, reacciona con el grupo imida (ciclodescarboxilación) [31] o con el grupo amida (ciclodeshidratación) [32].

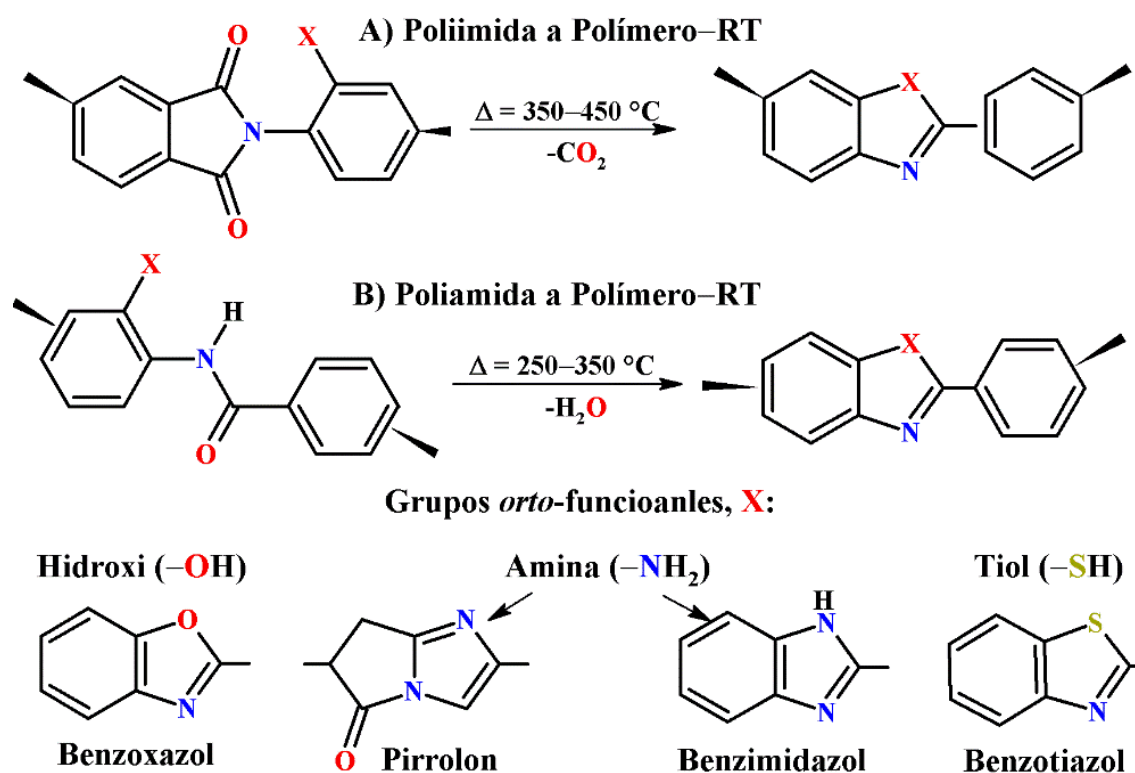


Figura 1.4 Reacciones de RT a partir de (A) poliimidias y (B) poliamidas.

Después del tratamiento térmico, una de las características más significativas de los polímeros RT es el incremento de la fracción de volumen libre (FVL), debido a la generación de microcavidades con una distribución de tamaños controlados, aproximadamente de 3 Å a 4 Å y de 7 Å a 9 Å [30,31,33]. Dicha característica en las membranas RT hace que se comporten como polímeros de tamiz molecular ya que, la diferencia de tamaños entre las moléculas de gases y la distribución de microcavidades en la matriz polimérica, mejora la separación y selección de gases, principalmente en las membranas de polibenzoxazol obtenidas por rearrreglo térmico, PBOs-RT [16,34,35].

#### 1.4.1 Obtención de membranas de polibenzoxazol por RT

La síntesis del PBO se puede llevar a cabo por policondensación utilizando monómeros *orto*-funcionales en un medio ácido como el poli(ácido fosfórico) [36,37]. Sin embargo, los PBOs, debido a su alta resistencia química y estabilidad térmica [37,38], tienen la desventaja de ser insolubles en disolventes orgánicos comunes e infusibles dificultando su procesabilidad y aplicación [39]. Una alternativa para obtener membranas de PBOs es a partir del rearrreglo térmico, PBOs-RT, utilizando membranas precursoras fáciles de procesar, particularmente, las poliamidas (PAs) o poliimidas (PIs) [7,40,41]

En 2007, Park et. al. [30] reportaron la obtención de membranas PBOs-RT por rearrreglo térmico de PIs. Dichas membranas PBOs-RT fueron estables químicamente y presentaron altos coeficientes de permeabilidad al CO<sub>2</sub> y altas selectividades para los pares de gases CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>; además, tales membranas mostraron buena resistencia a la plastificación por CO<sub>2</sub> [42]. Debido a las buenas propiedades de transporte de gases de las membranas de PBOs-RT, ha habido múltiples investigaciones dirigidas a estudiar el intervalo de la temperatura del rearrreglo térmico, la estructura química del monómero *orto*-funcional y la relación de permeabilidad-selectividad después del tratamiento térmico, entre otras.

Por ejemplo, Calle et. al. [43] y Comesaña et. al. [44] investigaron la relación estructura-propiedades en diferentes membranas de PIs variando los grupos *orto*-funcionales, como polímeros precursores de membranas de PBOs-RT e identificaron que la temperatura del



rearrreglo térmico de las PIs se encuentra por encima de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). Es decir, cuando las cadenas poliméricas se encuentran en estado vítreo y por encima de la  $T_g$ , las cadenas poliméricas adquieren más movilidad en más espacios libres, aumentando la energía cinética para que el grupo *orto*-funcional reaccione con el grupo carbonilo del grupo imida [43,44].

Por otra parte, la selección del monómero juega un papel importante en las propiedades estructurales de los PBOs-RT ya que, después del tratamiento térmico, contribuye en la conformación final, la generación de las microcavidades y al empaquetamiento molecular [45]. En la Figura 1.5 se muestran diferentes monómeros utilizados para la obtención de PBOs-RT, estos incluyen monómeros simétricos [33,46], monómeros con grupos voluminosos [30,34,47,48] y/o flexibles [34,47] o monómeros con centros de torsión [48–50]. Sin embargo, la mayoría de los trabajos reportan monómeros simétricos [51]. Además, se ha evaluado el efecto de los grupos *orto*-funcionales [44,52] los cuales pueden ser grupos hidroxilo [30], metoxi [7], acetoxi [52] o éter vinílico [53], con el objetivo de incrementar la FVL.

En relación con la permeabilidad-selectividad, las membranas de PBOs-RT tienden a mejorar la permeabilidad de los gases de 2 hasta 50 veces con respecto a sus membranas precursoras, además, conforme aumenta la temperatura de tratamiento térmico, la permeabilidad incrementa de igual manera. No obstante, a pesar del aumento de la permeabilidad, su principal desventaja después del tratamiento térmico a 450 °C es la reducción de la selectividad de los gases hasta en un 50% de su valor original. Dicho comportamiento es debido al incremento de los espacios libres o la generación de las microcavidades a lo largo de la estructura molecular.

Smith et. al. [54] obtuvieron una membrana PBO-RT, a partir de una membrana de PI precursora con *orto*-acetoxi, y evaluaron sus propiedades de transporte de gases. El coeficiente de permeabilidad para el CO<sub>2</sub> ( $P_{CO_2}$ ) en la membrana pristina fue 12 Barrers mientras que en la membrana de PBO-RT fue de 410 Barrers; sin embargo, la selectividad ideal para el par de gases CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ( $\alpha_{CO_2/CH_4}$ ) disminuyó de 38 a 22. Kushwaha et. al. [55] convirtió una membrana de PA con grupos *orto*-hidroxis a PBO-RT incrementando la  $P_{CO_2}$  de 15 Barrers a 140 Barrers; pero la  $\alpha_{CO_2/CH_4}$  disminuyó de 47 a 27. Comesaña et. al. [44] reportó una membrana PBO-RT utilizando grupos *orto*-metoxi, con una  $P_{CO_2}$  27 veces mayor que su PI precursora; sin embargo, su  $\alpha_{CO_2/CH_4}$  se redujo de 65 a 30. En la Tabla 1.1 se muestran las estructuras químicas de los polímeros precursoras y RT-PBOs

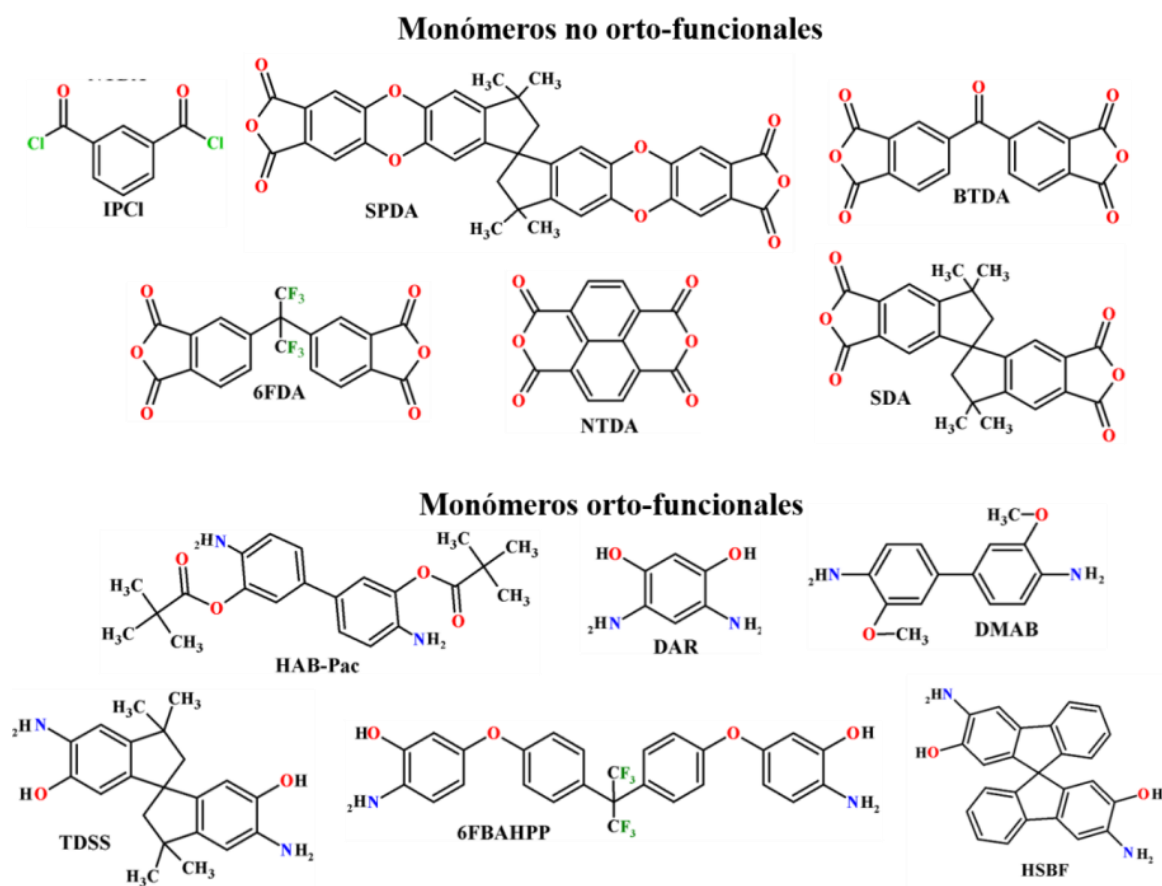


Figura 1.5 Monómeros utilizados para la obtención de PBOs-RT.

Tabla 1.1 Estructuras químicas de poliamidas precursoras y su correspondiente PBO-RT.

Membrana precursora	TR (°C)	Membrana PBO-RT	Ref
<p>Poliimida con orto-acetoxis</p>	450	<p>Polibenzoxazol</p>	[54]
<p>Poliamida con orto-hidroxis</p>	350	<p>Polibenzoxazol</p>	[55]
<p>Poliimida con orto-metoxis</p>	450	<p>Polibenzoxazol</p>	[44]

Obtener grupos benzoxazoles a partir de polímeros con grupos metoxi ha sido muy poco estudiado [39,44,56]. Por otra parte, en la bibliografía revisada se encontró que generalmente las membranas de RT son obtenidas a partir de poliamidas o poliimidas a base de monómeros simétricos *orto*-funcionales. Interesantemente, la combinación de un grupo imida y un grupo benzoxazol ha sido reportada con el objetivo de mejorar sus propiedades fisicoquímicas y de transporte de gases [57]. Sin embargo, no existen reportes de la presencia de membranas de RT que combinen el grupo amida y el grupo benzoxazol; por esta razón, en el presente estudio se evaluó la adición de un monómero asimétrico diácido para mejorar las propiedades de transporte en las membranas de PBOAs-RT.

## CAPÍTULO 2

### METODOLOGÍA

#### 2.1 Diseño y selección de estructuras poli(benzoxazol-amida)s

En esta etapa se diseñaron 12 unidades repetitivas de poli(benzoxazol-amida)s (PBOAs) que combinan la estructura química del 2-fenil-1,3-benzoxazol con 12 diaminas estructuralmente diferentes (Figura 2.1). Posteriormente, utilizando el módulo Synthia del software Materials Studio 7.0 (Accelrys, A.C.) se calcularon algunas propiedades fisicoquímicas, tales como la densidad, el volumen de van der Waals ( $V_{vdW}$ ), la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y el coeficiente de permeabilidad al CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, a 25°C; con un peso molecular de  $1 \times 10^6$  g mol<sup>-1</sup>. Además, con los valores del  $V_{vdW}$  y las densidades obtenidas, se calculó la fracción de volumen libre (FVL), a partir de la fórmula  $FVL = \frac{V - 1.3V_{vdW}}{V}$ , donde  $V$  es el volumen específico del PBOA.

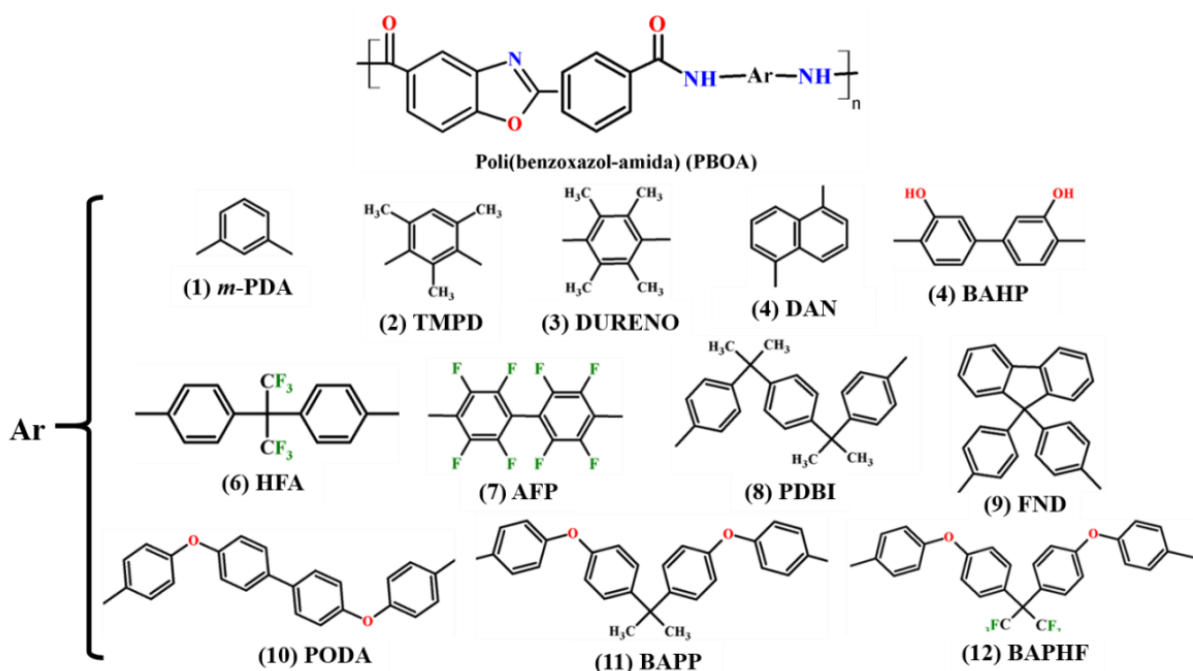


Figura 2.1 Estructuras químicas de PBOAs.

## 2.2 Membranas de PBOAs-RT

La obtención de membranas de PBOAs-RT seleccionadas se llevó a cabo en tres etapas. Primeramente, se sintetizó el diácido asimétrico ácido 4-trimelitimido-2-metoxibenzoico (TMCA); posteriormente, se sintetizaron tres PAIs a base del monómero TMCA y tres diaminas comerciales. Finalmente, las membranas de PBOAs-RT fueron obtenidas a partir de las membranas densas de PAIs; las cuales fueron tratadas térmicamente a 450 °C, estos procedimientos y las técnicas de caracterización se describen a continuación.

### 2.2.1 Síntesis del diácido asimétrico *orto*-funcional

Ácido 4-trimelitimido-2-metoxibenzoico (TMCA). El esquema de síntesis del diácido TMCA se muestra en la Figura 2.2. De manera breve, en un matraz balón de 50 mL, equipado con un refrigerante y agitación magnética, fueron disueltos 10 mmol (1.99 g) del anhídrido trimelítico (TMA) y 10 mmol (1.71 g) del ácido 3-amino-4-metoxibenzoico (AMBA) en 20 ml de dimetilformamida (DMF). La mezcla de reacción fue calentada a 160 °C durante 18 h. Al finalizar el tiempo de reacción, la mezcla se llevó a temperatura ambiente y fue precipitada en 600 ml de agua destilada fría. El precipitado fue recolectado por filtración, lavado con agua destilada y secado a 100 °C a presión reducida durante 24 h. El producto crudo fue purificado por recristalización en isopropanol. El rendimiento obtenido fue del 64% (2.37 gr).

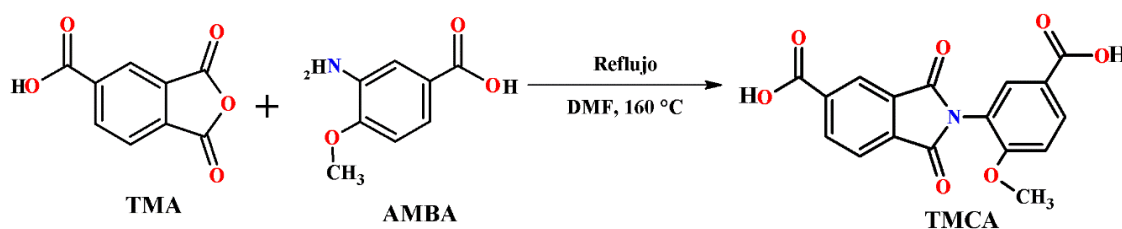


Figura 2.2 Esquema de síntesis del TMCA.

### 2.2.2 Síntesis de poli(amida-imida)s (PAIs)

La síntesis de PAIs, a base del diácido TMCA, se realizó utilizando el método de Yamazaki modificado por Chin-Pin [58,59]. En la Figura 2.3 se muestra la síntesis general de las PAIs. Las PAIs seleccionadas fueron sintetizadas utilizando las diaminas DURENO (PAI 3), PDBI (PAI 8) y BAPHF (PAI 12). Como ejemplo, se describe la síntesis de la PAI 3: en

un matraz balón equipado con agitación magnética y con entrada y salida de nitrógeno fueron colocados 2 mmol (0.68 g) de TMCA, 2 mmol (0.33 g) de 1,4-diamina-2,3,5,6-tetrametilbenzeno (DURENO), 7.1 mmol (0.79 g) de CaCl<sub>2</sub>, 17.31 mmol (1.4 ml) de piridina (Py), 5.34 mmol (1.4 ml) de trifenilfosfito (TPP) y 9 ml de *N*-metilpirrolidona (NMP). La mezcla de reacción fue calentada a 110 °C durante 24 h con un flujo constante de N<sub>2</sub>. Al finalizar el tiempo de reacción, la solución polimérica se llevó a temperatura ambiente y fue precipitada en una mezcla de agua/metanol (1/3) con agitación vigorosa. El polímero precipitado fue recolectado por filtración, lavado exhaustivamente con agua caliente y metanol, y secado a 130 °C a presión reducida durante 24 h. Las PAI 8 y 12 fueron sintetizadas utilizando este mismo procedimiento, utilizando la correspondiente diamina.

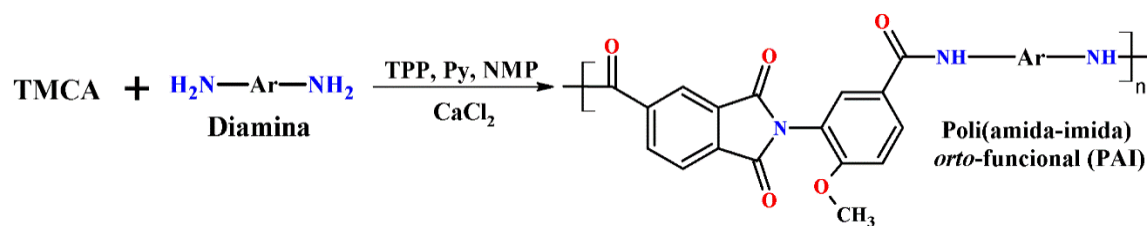


Figura 2.3 Esquema general de la síntesis de PAIs.

### 2.2.3 Elaboración de las membranas de PAIs

Las membranas de PAIs se elaboraron por el método disolución-evaporación del disolvente [1]. Para ello, se preparó una solución polimérica usando 0.3 g de PAI disuelto en 6 ml de DMF, la solución polimérica se mantuvo a 100°C durante 24 horas en agitación. Posteriormente, la disolución se filtró para eliminar impurezas y se vertió en un molde de aluminio de 6 cm de diámetro. Posteriormente, el molde conteniendo la mezcla se mantuvo a una temperatura de 80 °C por 24 horas para evaporar el disolvente. Por último, la membrana se separó del molde y se secó a una temperatura de 200°C a presión reducida durante 24 horas [60].

### 2.2.4 Membrana de poli(benzoxazol-amida) por rearrreglo térmico (PBOA-RT)

Las membranas de PBOAs-RT se obtuvieron a partir de las membranas de PAIs. El proceso del tratamiento térmico se realizó en un horno de pirólisis Thermo Scientific a 450 °C durante 0.5 h, usando una rampa de calentamiento de 5 °C/min con flujo de argón constante

de 200 cm<sup>3</sup>/min como se muestra en la Figura 2.4 [61,33]. Al finalizar el tratamiento térmico, las membranas de PBOAs-RT fueron enfriadas lentamente a temperatura ambiente.

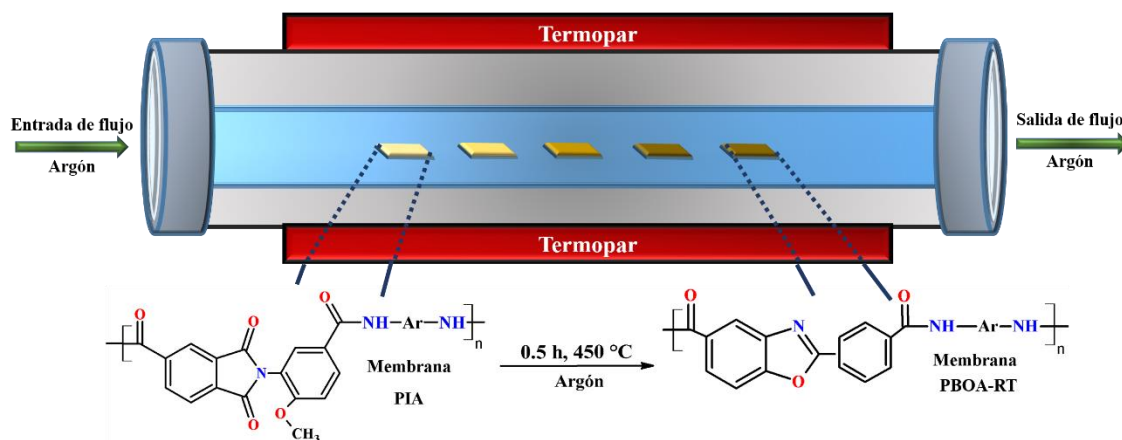


Figura 2.4 Horno de pirólisis para la obtención de membranas PBOAs-RT.

## 2.3 Caracterizaciones fisicoquímicas

### 2.3.1 Solubilidad

La solubilidad de las PAIs fue evaluada en diferentes disolventes orgánicos a una concentración de 5 mg/ml. Los disolventes empleados fueron dicloroetano (DCE), tetracloroetano (TCE), cloroformo (CF), tetrahidrofurano (THF), dimetil sulfóxido (DMSO), *N,N*-dimetilformamida (DMF), *N,N*-dimetilacetamida (DMAc) y *N*-metil-2-pirrolidona (NMP).

### 2.3.2 Viscosidad inherente

La determinación de la viscosidad inherente ( $\eta_{inh}$ ) se realizó usando un viscosímetro Ubbelohde tamaño 50 (*Cole Parmer*). La concentración de solución polimérica fue 0.5% en DMAc y se realizaron 10 lecturas a 30 °C de acuerdo a la ASTM D-445 [62]. La  $\eta_{inh}$  se calculó utilizando la Ecuación 2.1, donde  $t_0$  es el tiempo promedio del flujo del disolvente,  $t$  es el tiempo promedio del flujo de la solución polimérica al caer por el capilar del viscosímetro y  $C$  es la concentración de la solución polimérica [62].

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \frac{t}{t_0}}{c} \quad \text{Ecuación 2.1}$$

### 2.2.3 Espectroscopia de infrarrojo por la transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros de FTIR del monómero TMCA, de las PAIs y de las PBOAs-RT fueron obtenidos utilizando un espectrofotómetro FTIR Tensor II, *Bruker*. El monómero TMCA fue analizado en pastillas de KBr, a una concentración de 2 %, en el intervalo de 4000-500  $\text{cm}^{-1}$ . Mientras que, las membranas de PAIs y PBOAs-RT fueron analizadas usando el accesorio de ATR en el intervalo de 4000-600  $\text{cm}^{-1}$ . El análisis se realizó obteniendo 40 barridos a una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2.2.4 Espectroscopia por resonancia magnética nuclear por protón ( $^1\text{H-NMR}$ )

La estructura química del monómero TMCA y de las PAIs fue confirmada por  $^1\text{H-NMR}$  utilizando un espectrómetro de resonancia magnética nuclear (VARIAN) operado a 600 Mhz. El análisis se realizó utilizando dimetilsulfoxido deuterado (DMSO- $d_6$ ) como disolvente y tetrametilsilano como estándar interno.

### 2.2.5 Análisis termogravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica y el análisis isotérmico de ciclación de las membranas de PAIs fueron estudiadas utilizando un analizador termogravimétrico TGA-8000 (Perkin Elmer Inc). En ambos análisis, se emplearon muestras de membranas en un intervalo de 5 a 10 mg. La estabilidad térmica de las PAIs fue evaluada en un intervalo de 50-800  $^{\circ}\text{C}$  a una velocidad de calentamiento de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  en atmosfera de  $\text{N}_2$ . Por otro parte, el análisis isotérmico se llevó a cabo a 350  $^{\circ}\text{C}$ , 400  $^{\circ}\text{C}$  y 450  $^{\circ}\text{C}$  durante 3 h en atmósfera de  $\text{N}_2$ .

### 2.2.6 Calorimetría por diferencial de barrido (DSC)

La temperatura de fusión ( $T_f$ ) del monómero TMCA y la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de las membranas PAIs, se determinaron usando un calorímetro diferencial de barrido Diamond (Perkin Elmer Inc.). El análisis se llevó a cabo evaluando 7.5 mg de muestra en un intervalo de temperatura de 50-350  $^{\circ}\text{C}$  a una velocidad de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  en atmosfera de  $\text{N}_2$ .



### 2.2.7 Análisis dinámico mecánico (DMA)

La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de las membranas de PAIs fue estudiada utilizando un equipo de análisis dinámico mecánico DMA Q800 V7.5. El análisis se realizó en un intervalo de temperatura de 50-400 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C/min, en modo tensión con una fuerza de 100 N y a una frecuencia de 1 Hz. Las dimensiones de las muestras fueron de 20 mm x 8 mm x  $8.6 \times 10^{-3}$  mm. La fuerza estática y dinámica que se utilizó fue de 110 mN y de 88 mN, respectivamente [63].

### 2.2.8 Densidad

Las densidades ( $\rho$ ) de las membranas de PAIs y de PBOAs-RT fueron determinadas utilizando una columna de gradiente de densidad de la marca Techne modelo Tempete. Empleando una solución de nitrato de calcio ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) en un intervalo de 1.15 a 1.45 g/cm<sup>3</sup>. Esta técnica se realizó también con la finalidad de corroborar las densidades teóricas de los PBOAs obtenidos en la simulación por medio de Materials Studio 7.0.

### 2.2.9 Difracción de rayos X (DRX)

Los patrones de difracción de rayos X de las membranas de PAIs y de PBOAs-RT fueron obtenidos utilizando un difractómetro de rayos X Siemens 5000, el cual tiene una fuente de radiación de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ). Las muestras fueron analizadas en un intervalo angular de 0° a 60° con incrementos de barrido ( $2\theta$ ) de 1.0°/min.

### 2.2.10 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas a tensión de las membranas de PAIs fueron evaluadas en una máquina universal de pruebas mecánicas Shimadzu, AGS-X. La velocidad de desplazamiento fue de 1 mm/min con una celda de carga de 100 N. Los valores de las propiedades mecánicas evaluadas son el promedio de tres muestras.

### 2.2.11 Evaluación de las propiedades de transporte de gases

El transporte de un gas puro a través de una membrana densa (PAIs y PBOAs-RT) se midió usando una celda de permeación de volumen-constante y presión-variable (Figura 2.5). Antes de iniciar los ensayos de permeación, la membrana polimérica se mantuvo a vacío durante 24 horas. Al comenzar la prueba, se aplicó una presión de 2 atm aguas arriba de la membrana y el transporte del gas a través de la membrana fue monitoreada midiendo el aumento de la presión,  $dp/dt$ , en el lado de aguas abajo. Los gases evaluados fueron He, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, y CH<sub>4</sub>. Por último, se calcularon los coeficientes de permeabilidad ( $P$ ), difusión ( $D$ ) y solubilidad ( $S$ ), a partir de las ecuaciones 1.4, 1.8 y 1.9, respectivamente. Además, se calculó el factor de separación ideal de los gases utilizando la ecuación 1.10

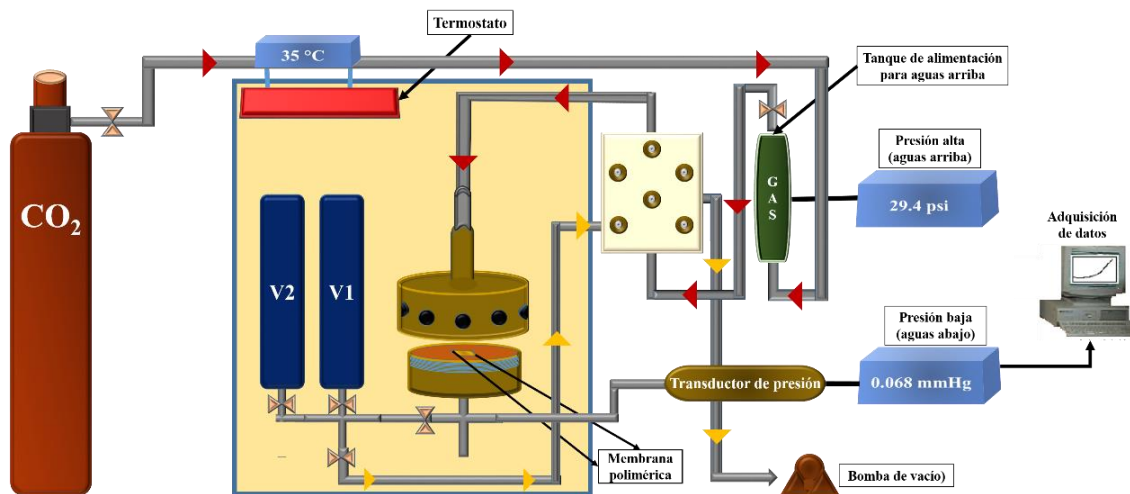


Figura 2.5 Celda de permeación de gases de volumen constante y presión variable.

## CAPÍTULO 3

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Selección de estructuras de poli(benzoxazol-amida)s (PBOAs)

La tecnología de membranas para separación de gases requiere materiales poliméricos permeables y selectivos [5]. Generalmente, las membranas poliméricas altamente permeables tienen una de fracción de volumen libre (FVL) elevada [35]. Por consiguiente, una forma rápida de evaluar y seleccionar materiales poliméricos es a partir de programas de computación capaces de calcular dichos parámetros de manera rápida [64,65]. En la Tabla 3.1 se muestran los resultados de FVL y permeabilidad obtenidos por Synthia. Las PBOAs 3, 8 y 12 fueron seleccionadas en base a la combinación de ambos parámetros. Las estructuras químicas de las PBOA seleccionadas se muestran en la Figura 3.1.

Tabla 3.1 Propiedades fisicoquímicas y permeabilidad teóricas de las PBOAs.

PBOA	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$V_{vdw}$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	FVL (%)	Permeabilidad (DOW)		
				O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
1	1.330	179.07	12.89	0.16	0.02	0.40
2	1.240	208.63	15.37	1.31	0.23	3.91
3	1.217	218.55	15.99	2.30	0.42	7.20
4	1.362	202.39	11.61	0.12	0.02	0.28
5	1.338	235.22	11.74	0.02	2x10 <sup>-3</sup>	0.04
6	1.429	273.13	12.74	1.61	0.29	4.90
7	1.543	254.51	11.28	2.52	0.46	7.97
8	1.182	328.06	14.79	2.47	0.45	7.78
9	1.296	312.57	11.60	0.52	0.08	1.43
10	1.271	321.57	13.71	0.81	0.14	2.33
11	1.230	351.46	14.53	1.63	0.29	4.96
12	1.373	371.02	13.50	2.37	0.44	7.46

$$\text{DOW} = 1 \times 10^{-5} [(\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{pulg}) / (\text{pulg}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm})] = 5.99 \times 10^{-3} \text{ Barrer}$$

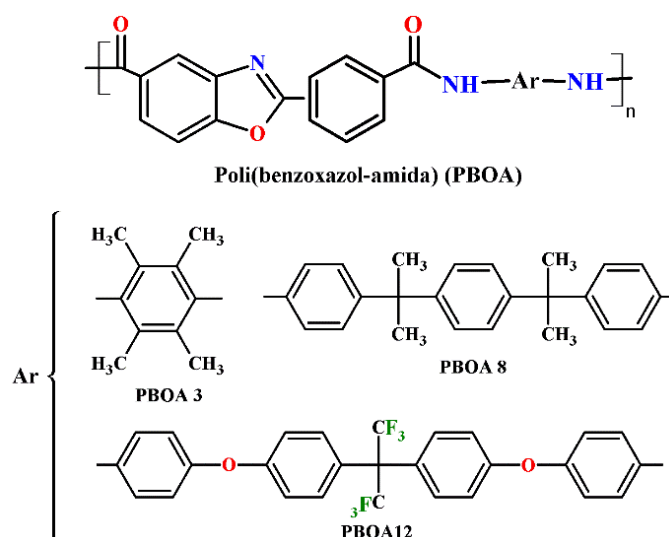


Figura 3.1 Estructuras químicas de PBOAs seleccionadas.

## 3.2 Elaboración de las membranas de PAIs precursoras

### 3.2.1 Síntesis del monómero asimétrico TMCA

En la Figura 3.2 se muestra el espectro de FTIR del monómero asimétrico TMCA. Las señales a  $1780\text{ cm}^{-1}$  y  $1720\text{ cm}^{-1}$  fueron asignadas al estiramiento de los enlaces carbonilos (C=O) y a  $1380\text{ cm}^{-1}$  al enlace C-N, mientras que la señal a  $727\text{ cm}^{-1}$  fue asignada a la deformación del enlace imida, estas señales son características del grupo imida. Además, se identificó una banda ancha en el intervalo de  $3400\text{-}2550\text{ cm}^{-1}$  la cual corresponde al grupo -OH y a  $1650\text{ cm}^{-1}$  el grupo C=O característico del ácido carboxílico. Por otra parte, la señal a  $2840\text{ cm}^{-1}$  fue asignada a los estiramientos del grupo metilo (-CH<sub>3</sub>) y las señales a  $1100\text{ cm}^{-1}$  y  $1020\text{ cm}^{-1}$  son características del grupo éter-aromático (Ar-O-C) [66–68].

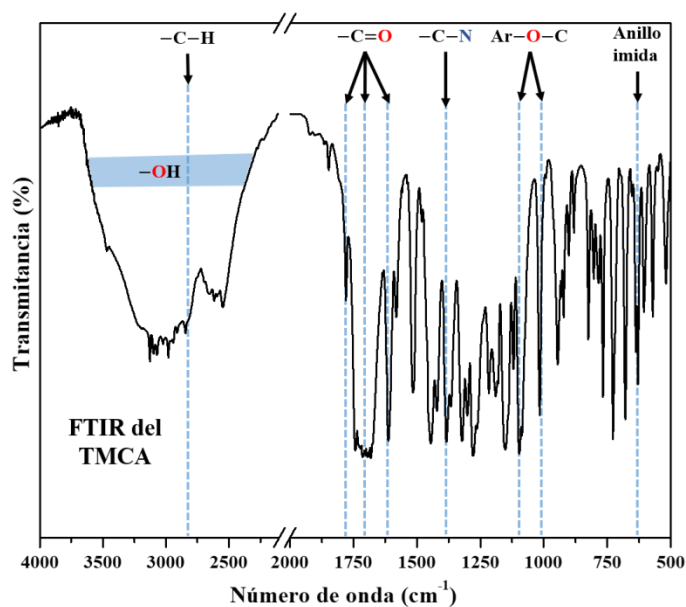


Figura 3.2 Espectro de FTIR del monómero asimétrico TMCA.

En la Figura 3.3 se muestra el espectro de  $^1\text{H-NMR}$  del monómero asimétrico TMCA. Los protones del grupo colgante metilo ( $-\text{CH}_3$ ) se observan a un desplazamiento de 3.84 ppm como un singulete (s, 3H). Los protones de los anillos aromáticos se asignaron en el intervalo de 7.2 ppm a 8.5 ppm. Finalmente, la señal que aparece a 13.04 ppm como singulete ancho fue asignado a los protones del diácido carboxílico (s,  $-\text{COOH}$ ) [59,67].

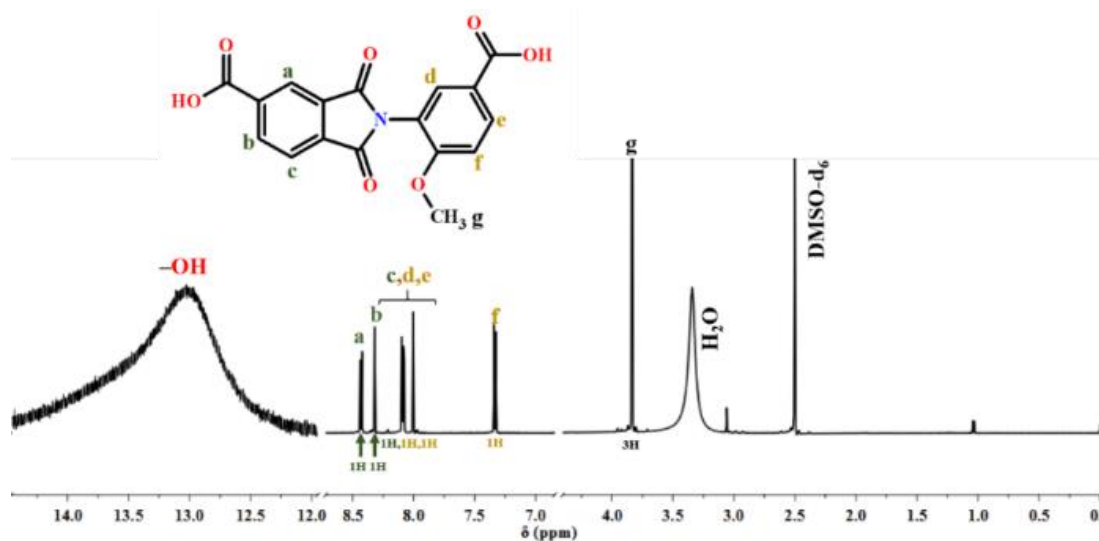


Figura 3.3 Espectro de  $^1\text{H-RMN}$  del monómero asimétrico TMCA.

En la Figura 3.4 se muestra la temperatura de fusión ( $T_f$ ) de los reactivos precursores y del monómero TMCA. Esta técnica se hizo para comparar la  $T_f$  de los monómeros. El monómero TMCA presentó un comportamiento bimodal de fusión de 307-312 °C. Este comportamiento se atribuye a una transición de fase cristal-cristal [69] o a la distribución de tamaños imperfectos de los cristales [70–72]. Los resultados de FTIR,  $^1\text{H-NMR}$  y la  $T_f$  confirmaron la síntesis exitosa del monómero TMCA, por lo que se procedió a su polimerización con tres diaminas comerciales para obtener PAIs.

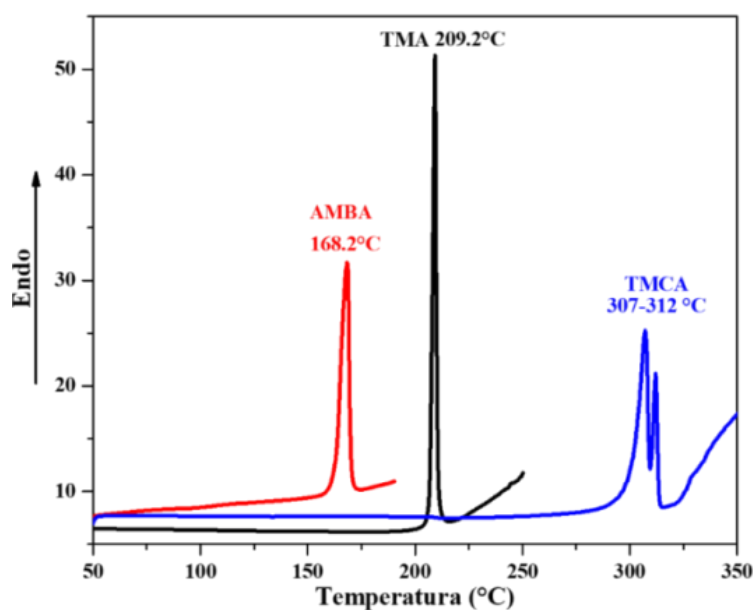


Figura 3.4 Termogramas de DSC de los monómeros AMBA, TMA y TMCA.

### 3.2.2 Síntesis y caracterización de las poli(amida-imida)s precursoras

La policondensación por el método de Yamazaki [73] es útil para sintetizar poliamidas a partir de diácidos y diaminas utilizando NMP, Py y TPP. Sin embargo, Chin-Ping et. al. [58] adaptó el método para sintetizar poli(amida-imida)s aromáticas a partir de diácidos carboxílicos que contienen grupos imidas, incrementando la cantidad de disolvente utilizado; ya que el grupo imida aumenta la reactividad entre los monómeros [74]. Siguiendo la metodología de Chin-Ping et. al. [58], se sintetizaron tres PAIs a base del diácido asimétrico TMCA y las diaminas seleccionadas previamente. Cada reacción tuvo una relación de NMP/Py/TPP de 9/1.4/1.4 ml durante un tiempo de 24 horas. Las PAIs sintetizadas fueron obtenidas en forma de fibras largas, como se muestra en la Figura 3.5.

En la Tabla 3.2 se muestran los resultados de la solubilidad y la  $\eta_{inh}$  de las PAIs. Las PAIs sintetizadas fueron solubles en la mayoría de los disolventes apróticos como DMSO, DMF, DMAc y NMP. La presencia de los grupos voluminosos y/o flexibles, así como la asimetría de la cadena polimérica, impiden el empaquetamiento molecular mejorando la solubilidad a temperatura ambiente [44,67,75,51]. Además, las PAIs fueron parcialmente solubles en THF [68]. Por otra parte, la  $\eta_{inh}$  de las PAIs se encontró en un intervalo de 0.33 a 0.46 dl.g<sup>-1</sup>. Chin-Ping et. al. [58] y Fritsch et. al. [74] evaluaron la  $\eta_{inh}$  de diferentes PAIs, concluyendo que la  $\eta_{inh}$  de un polímero semiflexible es menor en comparación con la de un polímero rígido incluso teniendo el mismo peso molecular. En la Figura 3.5 se muestran las membranas de PAIs precursoras.

Tabla 3.2 Rendimiento, solubilidad y viscosidad inherente de las PAIs.

PAI	Rendimiento %	Prueba de solubilidad								$\eta_{inh}$ (dl.g <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>
		THF	DCE	TCE	CF	DMSO	DMF	DMAc	NMP	
3	95.06	–	–	–	–	+	+	+	+	0.46
8	98.88	±	–	–	–	+	+	+	+	0.32
12	99.44	±	–	–	–	+	+	+	+	0.34

(-): insoluble, (±): parcialmente soluble y (+): soluble. <sup>a</sup>La viscosidad inherente se midió a una concentración de 0.5 g.dL<sup>-1</sup> en DMAc a 30 °C.

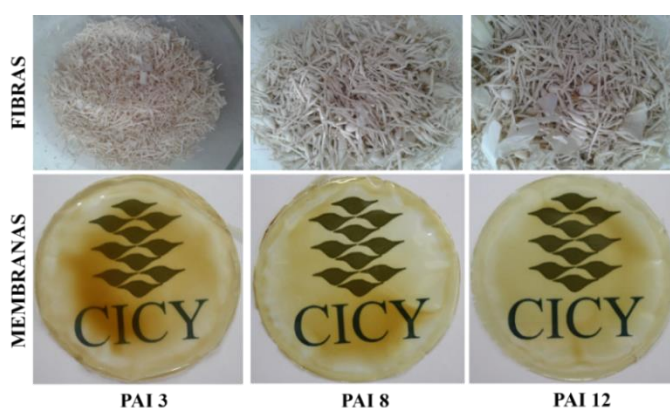


Figura 3.5 Fibras y membranas poliméricas de las PAIs sintetizadas.

Las estructuras químicas de las PAIs fueron confirmadas por FTIR y  $^1\text{H-NMR}$ . Los espectros de FTIR de las membranas PAIs precursoras se muestran en la Figura 3.6. La síntesis de las PAIs se confirmó debido a la ausencia de la banda ancha del grupo  $-\text{OH}$  del ácido carboxílico en la región de  $3400\text{ cm}^{-1}$  a  $2550\text{ cm}^{-1}$ . Además, la formación del enlace amida ( $\text{CO-NH}$ ) fue confirmado con las señales que aparecen en el intervalo de  $3400\text{ cm}^{-1}$  a  $3200\text{ cm}^{-1}$  característicos del grupo  $\text{N-H}$  (estiramiento) y la señal que aparece a  $1660\text{ cm}^{-1}$  es el grupo carbonilo ( $\text{C=O}$ ) [59,66]. Además, la presencia del grupo trifluorometilo ( $-\text{CF}_3$ ) en la membrana PAI 12 fue asignada a  $1170\text{ cm}^{-1}$ . Las señales a  $1100\text{ cm}^{-1}$  y a  $1020\text{ cm}^{-1}$  se atribuyeron al enlace éter ( $\text{Ar-O-C}$ ) de las membranas PAIs [66,76,77].

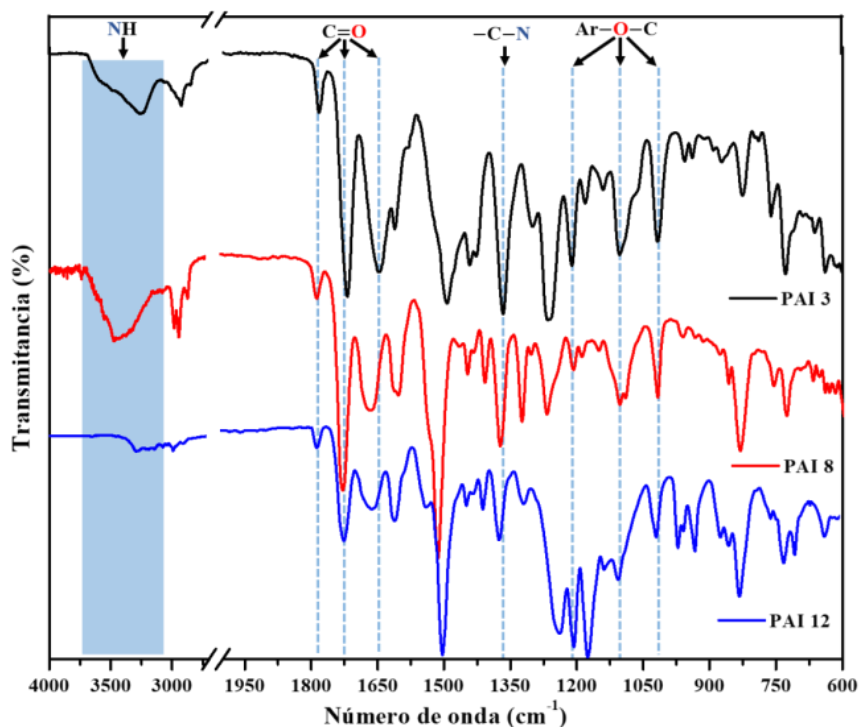


Figura 3.6 Espectros de FTIR de las membranas de PAIs.

Los espectros de  $^1\text{H-NMR}$  de las PAIs se muestran en la Figura 3.7. De igual manera, la síntesis de las PAIs se confirmó por la presencia de dos señales que aparecen en un intervalo de  $9.8\text{--}10.8\text{ ppm}$  característico del protón del grupo amida ( $-\text{CONH-}$ ) [44,43]. Las señales que aparecen en el intervalo de  $6.9\text{--}7.8\text{ ppm}$  fueron asignados a los protones de las diaminas aromáticas; mientras que las señales a  $7.3\text{--}8.6\text{ ppm}$  pertenecen a los protones aromáticos proporcionados por el diácido TMCA. La señal a  $3.89\text{ ppm}$  fue localizada en las



tres PAIs y fue asignada a los grupos metilos provenientes del diácido TMCA. Además, en las PAI 3 y PAI 8, las señales a 2.6 ppm y 1.6 ppm fueron asignados a los grupos metilos presentes en las diaminas utilizadas, DURENO y PDBI, mientras que en la PAI 12 estas señales no fueron observadas debido a que la diamina BAPHF no presenta grupos metilos [44,43]. Estos resultados confirmaron la síntesis exitosa de las PAIs a partir del nuevo monómero diácido TMCA.

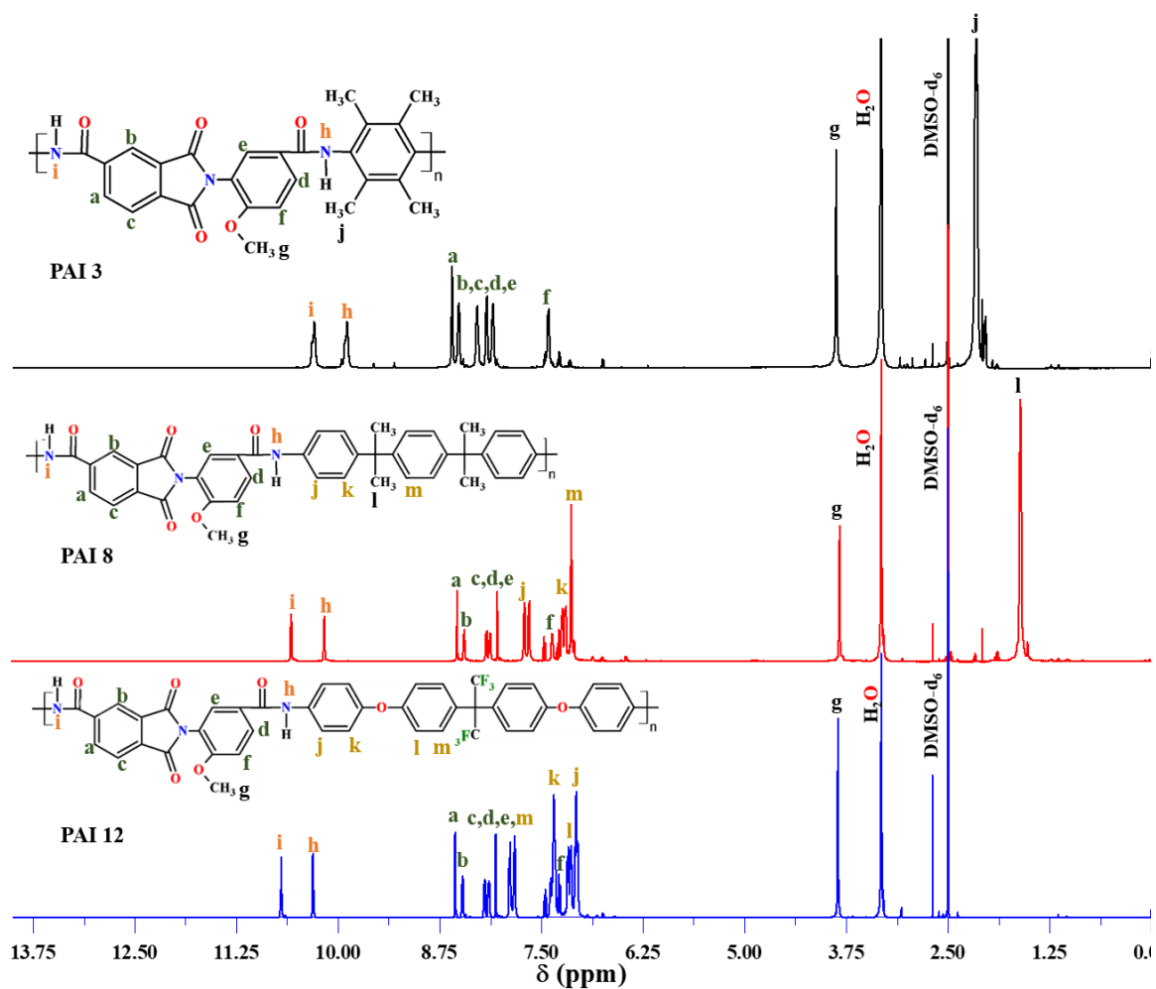


Figura 3.7 Espectros de <sup>1</sup>H-NMR de las PAIs.

### 3.2.3 Propiedades térmicas y físicas de las membranas de PAIs.

La estabilidad térmica de las membranas de PAIs precursoras fue estudiada utilizando un análisis termogravimétrico. En la Figura 3.8 se muestran los termogramas de las membranas de PAIs. Las membranas de PAIs mostraron dos pasos de degradación térmica. La primera pérdida de masa se encuentra en un intervalo de 350 °C a 450 °C, este comportamiento fue asignado a la eliminación de los grupos metoxi (-OCH<sub>3</sub>) provenientes del diácido TMCA; mientras que la segunda pérdida de peso en el intervalo de 500 a 600 °C corresponde a la degradación de la cadena principal. Interessantemente, en la PAI 12 se observó una ligera pérdida de masa atribuyéndose a la conversión del grupo colgante metoxi (-OCH<sub>3</sub>) a grupos funcionales hidroxilo (-OH), esto puede ser debido a la flexibilidad de la cadena [7,54]. Por último, el residuo de carbono a 800 °C fue mayor a 50%; donde la membrana PAI 3 presentó la mayor masa residual (62.8%) seguida de la membrana PAI 12 de 57.2% y, por último, la membrana PAI 8 de 56.3%. Dichos resultados se deben a la presencia de los grupos amida-imida y grupos voluminosos (-CH<sub>3</sub> o -CF<sub>3</sub>) en la cadena principal fueron claves en los resultados [59,78].

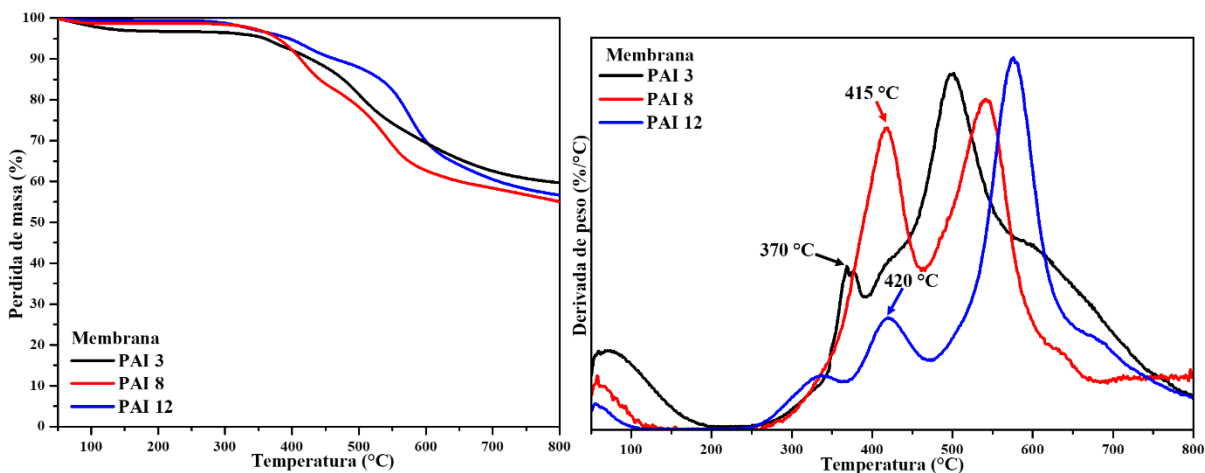


Figura 3.8 Termogramas de TGA y DTGA de las membranas de PAIs.

En la Figura 3.9 se muestran los resultados de los análisis de DSC (A) y DMA (B) de las PAIs. La  $T_g$  de la membrana PAI 8 (266 °C) y de la PAI 12 (246 °C) fueron identificadas empleando el DSC; mientras que en la membrana PAI 3, usando esta técnica, no se identificó su  $T_g$ , probablemente debido a la alta rigidez de la diamina DURENO. Por otra parte, en el DMA fue posible identificar la  $T_g$  de las tres membranas de PAIs, siguiendo una tendencia de acuerdo con la estructura química de las diaminas utilizadas. Sin embargo, existe una diferencia de las  $T_g$  evaluadas con los dos métodos, este comportamiento fue atribuido a los diferentes principios de dichos métodos [79].

Generalmente, la  $T_g$  está determinada por la movilidad y/o rigidez de la cadena polimérica o por el empaquetamiento molecular. Por esta razón, la presencia de los grupos metilos (-CH<sub>3</sub>) en la membrana PAI 3, impiden la movilidad y/o rotación, haciendo más rígida la cadena polimérica y alcanzando una  $T_g$  de 366 °C, determinada por DMA. Caso contrario, la membrana PAI 12, a pesar de tener grupos voluminosos (-CF<sub>3</sub>) que evitan el empaquetamiento y la libre rotación, los dos grupos éter (-O-) le brinda una mayor flexibilidad provocando un mejor acomodo entre las cadenas y, a la vez, disminuyendo su  $T_g$  a 246 °C [80,58,79,81,82].

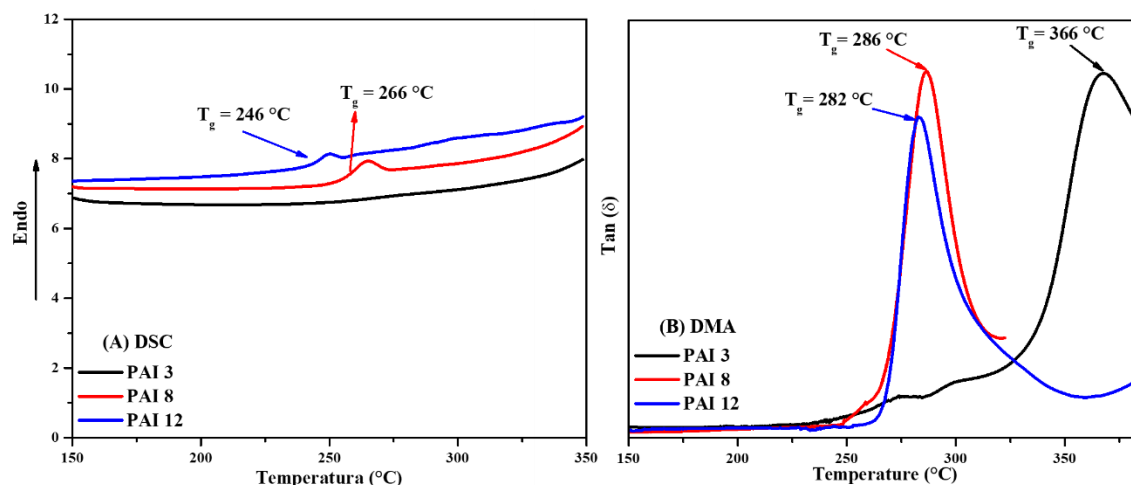


Figura 3.9 Termogramas de A) DSC y B) DMA de las membranas PAIs.

Las curvas de esfuerzo ( $\sigma$ ) contra deformación ( $\epsilon$ ) de las membranas de PAIs se muestran en la Figura 3.10. El módulo de Young ( $E$ ), el porcentaje de deformación y el esfuerzo máximo se muestran en la Tabla 3.3. Los valores de  $E$  de las PAIs estuvieron en el intervalo de 1 hasta 1.4 GPa en la prueba de tensión. El límite de deformación de la PAIs fue 4.5 % hasta 9.0 %; donde la membrana de PAI 12 presentó una mayor deformación y un mayor esfuerzo máximo; este comportamiento es debido a la presencia de los grupos éter (C-O-C); lo cuales otorgan una mayor flexibilidad y/o movilidad de la cadena principal al someterlo a tensión [76,83].

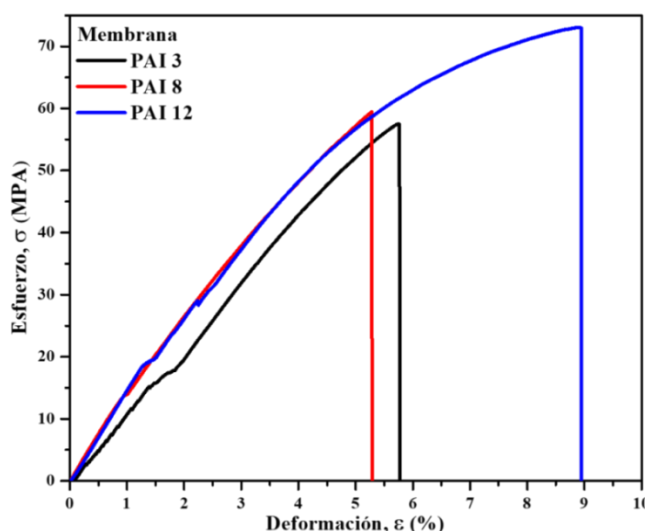


Figura 3.10 Curva de esfuerzo contra deformación de las membranas de PAIs.

Tabla 3.3 Propiedades mecánicas de las membranas de PAIs.

Membrana	$E$ (GPa)	$\sigma_{\max}$ (MPa)	$\epsilon_{\max}$ (%)
PAI 3	$1.08 \pm 0.04$	$52.56 \pm 6.99$	$5.82 \pm 0.11$
PAI 8	$1.42 \pm 0.05$	$52.03 \pm 10.54$	$4.52 \pm 1.07$
PAI 12	$1.44 \pm 0.23$	$71.96 \pm 8.92$	$9.03 \pm 0.59$

La naturaleza amorfa de las membranas de PAIs fue confirmada por difracción de rayos X (Figura 3.11); al presentar patrones de difracción de rayos X característicos de un polímero amorfo. Utilizando dichos patrones se calcularon las distancias intermoleculares ( $d$ ) a partir de la ley de Bragg ( $n \cdot \lambda = 2 \cdot \text{sen } \theta \cdot d$ ) donde  $n$  es igual a 1,  $\lambda$  es la longitud de onda

(1.54 Å) de la radiación y  $\theta$  es el ángulo de difracción exhibido por el polímero [84,85]. Los valores de  $d$  para las membranas de PAI 3, 8 y 12 fueron de 6.84 nm, 5.39 nm y 5.24 nm, respectivamente. Este comportamiento se debe a la presencia de los grupos voluminosos (-CH<sub>3</sub> o -CF<sub>3</sub>) que impiden la libre rotación y el empaquetamiento de la cadena polimérica provocando que aumente la distancia intermolecular. En la membrana PAI 12 los grupos flexibles (C-O-C) de la cadena polimérica le brindan una mejor flexibilidad, permitiendo mejor empaquetamiento entre las cadenas poliméricas y por lo tanto, disminuyendo la distancia intermolecular [86–88].

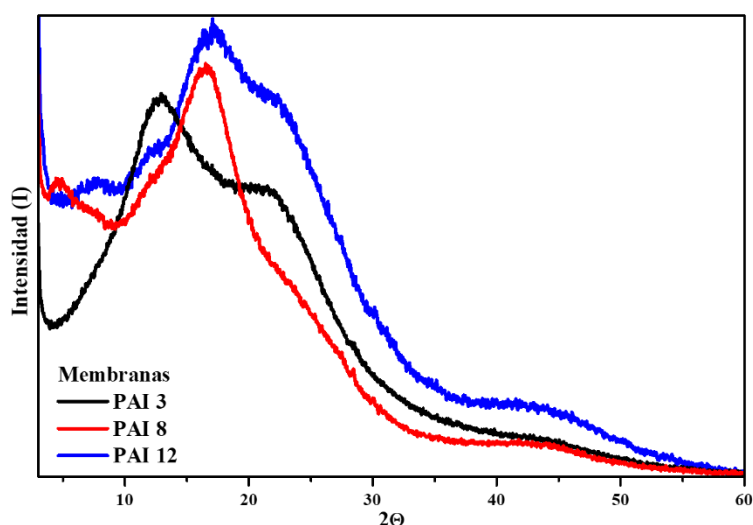


Figura 3.11 Patrón de DRX de las membranas PAIs precursoras.

En la Tabla 3.4 se muestran las densidades y la FVL experimentales, de las membranas de PAIs. Las densidades ( $\rho$ ) de las membranas de PAIs se encontraron en un intervalo de 1.39 g/cm<sup>3</sup> a 1.24 g/cm<sup>3</sup>; donde la membrana PAI 12 fue la más densa, mientras que la membrana PAI 8 fue la menos densa. Este orden se debe principalmente a los diferentes grupos funcionales que se encuentran en la cadena polimérica. Diversos estudios han reportado que la adición de grupos aromáticos y/o voluminosos (-CH<sub>3</sub> o -CF<sub>3</sub>) incrementan el valor de la densidad [89–91]. Así mismo, la presencia de dichos grupos funcionales, impiden el empaquetamiento molecular. Además, la FVL de las membranas PAIs incrementó en el siguiente orden PAI 3 > PAI 8 > PAI 12.

Tabla 3.4 Propiedades de empaquetamiento de las membranas PAIs precursoras.

Membrana	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$V_{vdw}$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	FVL	$d$ (nm) <sup>b</sup>
PAI 3	1.278	254.25	0.100	6.84
PAI 8	1.248	347.57	0.132	5.39
PAI 12	1.391	386.37	0.152	5.24

<sup>a</sup> $V_{vdw}$  obtenido por el método de contribución de grupos funcionales [92].

<sup>b</sup>La distancia intermolecular ( $d$ ) se calculó a partir de la ley de Bragg.

### 3.3 Obtención de las membranas PBOA-RT por tratamiento térmico

#### 3.3.1 Membranas de rearreglo térmico

Con base en los resultados del análisis termogravimétrico de las PAIs y con el fin de conocer la temperatura de ciclación para obtener PBOAs-RT, se llevaron a cabo análisis isotérmicos a 350, 400 y 450 °C. Posteriormente, se llevó a cabo un análisis termogravimétrico para conocer la estabilidad térmica de la PBOAs-RT, en cada una de las temperaturas evaluadas y los resultados se muestran en la Figura 3.12. Se ha reportado que la temperatura del rearreglo térmico para obtener membranas PBOs-RT a partir de membranas PI precursoras se encuentra en un intervalo de 350°C a 450 °C [40]. Con base en los resultados obtenidos de análisis isotérmico (Figura 3.13), se seleccionó el tratamiento térmico a 450 °C en las membranas PAIs, debido a que se obtiene una conversión total del 100% [44,54].

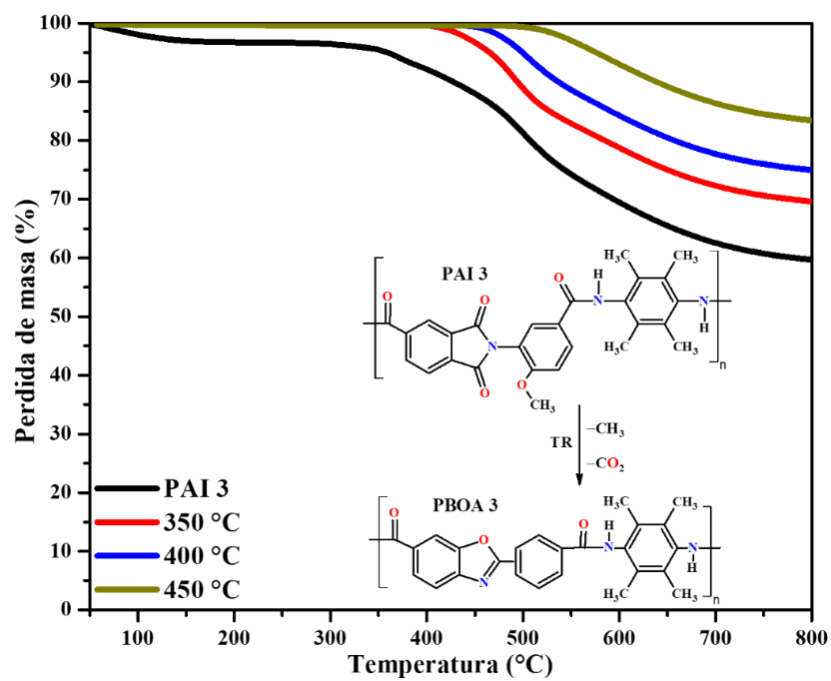


Figura 3.12 Termogramas de TGA de la membrana PAI 3 después de los análisis isotérmicos.

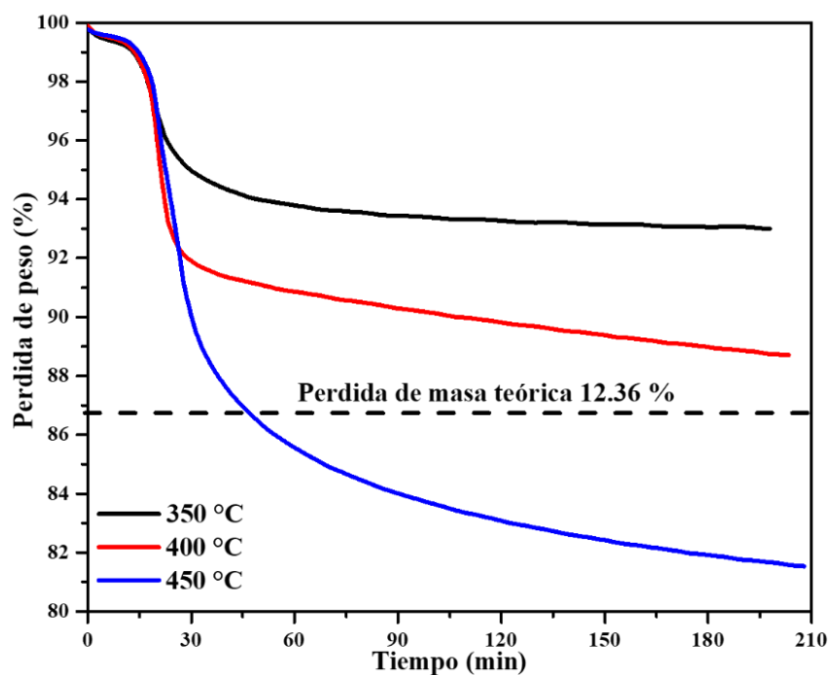








Figura 3.13 Análisis isotérmico en la membrana PAI 3.

### 3.3.2 Obtención de las membranas PBOAs-RT

Las membranas de PAIs precursoras fueron tratadas a 450 °C durante 30 min en atmósfera de argón. Este tiempo fue para evitar una posible degradación térmica de las membranas poliméricas. En la Tabla 3.5 se muestran las membranas de PAIs precursoras y su correspondiente membrana PBOA-RT obtenida térmicamente a 450 °C.

Tabla 3.5 Membrana antes y después del tratamiento térmico a 450 °C.

Polímero	Membrana		
	3	8	12
PAI			
PBOA-RT			

#### 3.3.1. Estructura química de las membranas PBOAs-RT por FTIR

Con el fin de evaluar la formación del grupo benzoxazol (BO) en las membranas PBOAs-RT, y descartar entre una reacción intramolecular (conversión a PBOs) o intermolecular (entrecruzamiento) [52], se realizó un análisis de FTIR de las membranas de PBOAs-RT. A modo de comparación, en la Figura 3.14, se muestran los espectros de FTIR de las membranas PAI 12 y PBOA-RT 12. En el espectro de la membrana PBOA-RT 12 no se observó la presencia del grupo éter (C-O-C) a 1050  $\text{cm}^{-1}$  y 1100  $\text{cm}^{-1}$ . Además, la presencia del grupo BO se confirmó debido a la presencia de nuevas señales a 1645  $\text{cm}^{-1}$  y 1552  $\text{cm}^{-1}$  asignados a la vibración de estiramiento del grupo C=N, de igual forma la presencia de la señal a 1470  $\text{cm}^{-1}$  fue atribuido a la vibración del anillo benzoxazol y la señal a 1134  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de estiramiento del grupo éter enlazado con el anillo aromático (Ar-O-C) [7,42,44,49,55]



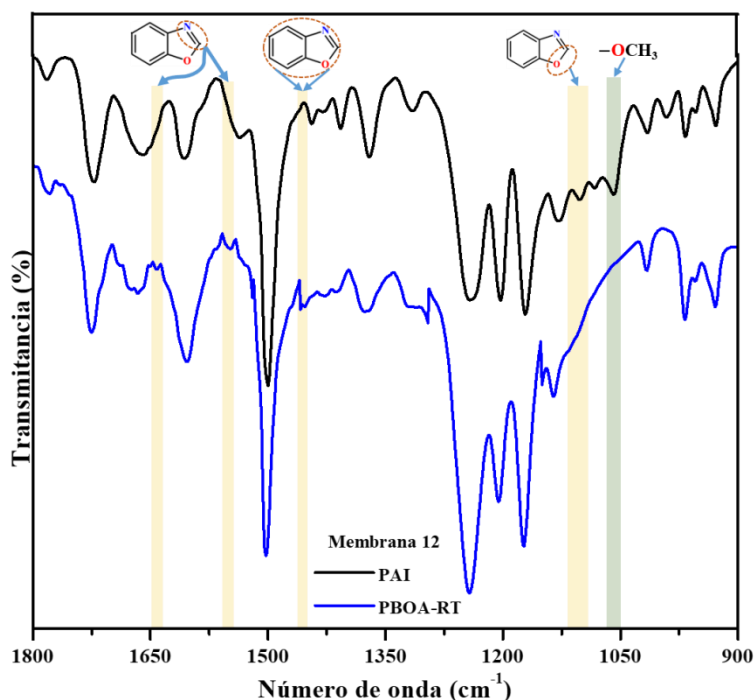


Figura 3.14 Espectros de FTIR de las membranas PAI 12 y PBOA-RT 12.

Por otra parte, en la Figura 3.15 se comparan los espectros de FTIR de las membranas PBOA-RT. Sin embargo, en dichos espectros, se observó que las membranas PBOA-RT 8 y 12 aún presentan señales a  $1780\text{ cm}^{-1}$  y  $1720\text{ cm}^{-1}$  correspondientes al grupo C=O del enlace imida, indicando que algunos grupos imida no reaccionaron. Diferentes trabajos han reportado que la conversión total de membranas de PIs a membranas PBOs-RT no siempre se lleva a cabo a  $450\text{ °C}$  [31,38,44]. Jiang et. al. [56] confirmaron la conversión del 100 % de fibras de PIs a PI-RT a una temperatura de  $500\text{ °C}$ , lo que confirma el rearrreglo térmico por la ausencia de las bandas de los grupos C=O de la imida.

Diversos autores [93] [44], han reportado que utilizar grupos *orto*-funcionales como hidroxilo [93], metoxi [44], acetoxi [7] y pivalatos [52], entre otros; no siempre garantiza la obtención del grupo benzoxazol después del tratamiento térmico en las membranas RT, puesto que se han identificado otras señales que no corresponden al grupo benzoxazol ocasionando diferentes rutas de reacción termoquímica intramolecular donde el producto pueden ser lactamas aromáticas o éster-amidas [93,94]

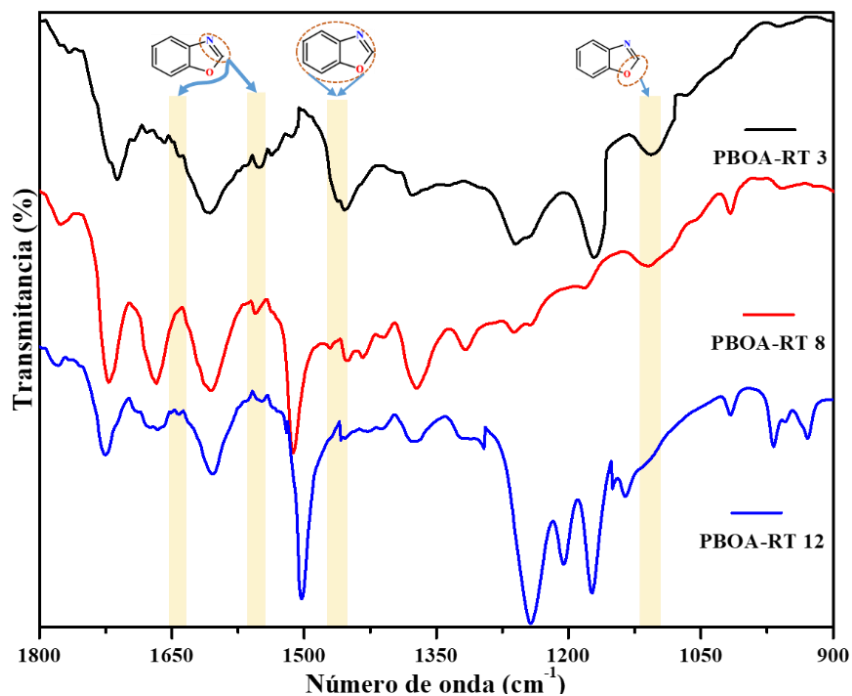


Figura 3.15 Espectros de FTIR de las membranas de PBOAs-RT a 450 °C.

### 3.3.3 Empaquetamiento de las membranas PBOAs-RT.

La obtención de membranas PBOAs-RT a partir de membranas precursoras *orto*-funcionales puede ser estudiado por las diferencias en el empaquetamiento molecular [95], lo cual puede ser analizado correlacionando las distancias intermoleculares y la densidad [96–98,53]. En la Figura 3.16 se muestran los patrones de DRX de las membranas PBOAs-RT y todas presentaron halos característicos de un polímero amorfo.

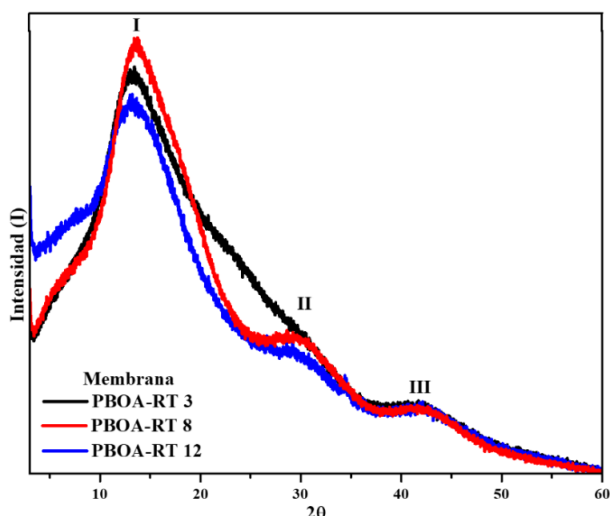


Figura 3.16 Patrones de DRX de las membranas PBOAs-RT a 450 °C.

En comparación con los resultados del DRX de las membranas PAIs (Figura 3.11), los halos máximos de las membranas de PBOAs-TR se desplazaron alrededor de 13° (I) en  $2\theta$  [47,55]. Este tratamiento térmico dio como resultado un incremento en la  $d$  de las membranas PBOA-RT 8 y 12 (Tabla 3.6). Además, se observó la formación de un nuevo halo II que aparece alrededor de 29° en  $2\theta$  atribuido al acomodo entre los anillos aromáticos apilados y la estructura aromática, que se generan por el rearrreglo térmico. Este halo ha sido reportado como microcavidades generados por la pirolisis en las membranas precursoras [53]; siendo un comportamiento típico en membranas con microporosidad intrínseca (PIM) [99,100] o de tamiz molecular (CSM) [101]. Interesantemente, la membrana PBOAs-RT 12 presentó la mayor distancia intermolecular de las membranas de rearrreglo térmico, mientras que la membrana PAIs 12 fue la que presentó menor distancia intermolecular en las membranas precursoras. Este comportamiento puede ser el resultado de una mayor movilidad proporcionada por el enlace éter (–O–); permitiendo la libre rotación y formación del grupo benzoxazol y a la presencia de los grupos voluminosos (–CF<sub>3</sub>). Por otro lado, en la membrana PBOA-RT 3 se observó una disminución del valor de  $d$  (Tabla 3.6). Este comportamiento puede ser producto de posibles reacciones secundarias, durante el tratamiento térmico, provocando un mayor empaquetamiento entre cadenas [44,52].

Tabla 3.6 Distancia intermolecular de las membranas PBOAs-RT a 450 °C.

Membrana	Distancia intermolecular, $d$ , (nm)		
	I	II	III
PBOA-RT 3	6.62	--	2.18
PBOA-RT 8	6.48	3.03	2.15
PBOA-RT 12	6.79	3.00	2.16

En la Tabla 3.7 se muestra el porcentaje de conversión a PBO ( $C_{PBO}$ ) utilizando el método establecido por Comesaña [46], los cambios en la densidad experimental y la FVL de las membranas PBOAs-RT. Todas las membranas PBOAs-RT disminuyeron su densidad con respecto a sus membranas precursoras; siendo un comportamiento típico por la eliminación del grupo metoxi y la formación de grupos BO en la cadena polimérica. Además, incrementaron su FVL, mostrando el siguiente comportamiento  $0.189 > 0.158 > 0.149$  de las membranas PBOA-RT 12, PBOA-RT 3 y PBOA-RT 8, respectivamente.

Tabla 3.7. Conversión térmica y FVL de las membranas PBOAs-RT a 450 °C.

Membrana	$C_{PBO}$ (%)	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$V_{vdw}^a$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	FVL <sup>b</sup>
PBOA-RT 3	102	1.198	220.97	0.158
PBOA-RT 8	117	1.226	314.29	0.149
PBOA-RT 12	105	1.353	353.09	0.189

<sup>a</sup> $V_{vdw}$  obtenido por la contribución de grupos funcionales [92] y Bicerano [102], <sup>b</sup> FVL se calculó asumiendo un 100% de conversión.

## Propiedades de transporte de los gases.

### 3.4.1 Efecto del rearrreglo térmico en el transporte de los gases

Las membranas de rearrreglo térmico reportadas en la literatura han mostrado mejoramientos en las propiedades de transporte de gases, ya que, después del tratamiento térmico, aumentan de 5 hasta 20 veces de su valor original de permeabilidad de los gases [44,80,103]. En la Figura 3.17 y Tabla 3.8 se muestran los valores de  $P$  de las membranas PBOAs-RT y de las membranas de PAIs precursoras. El tratamiento térmico permitió incrementar el valor de  $P$  para todas las membranas de PBOAs-RT evaluadas. Esta característica se debe al incremento de la FVL y a los cambios en los valores de  $d$  de las

membranas PBOAs-RT. Además, los cambios en el empaquetamiento molecular, después por el rearrreglo térmico, provocaron que la  $P_{CO_2}$  sea igual o mayor que la  $P_{He}$  [9,54,104]. El orden del transporte de los gases en las membranas PBOAs-RT es el siguiente  $P_{PBOA-RT\ 12} > P_{PBOA-RT\ 3} > P_{PBOA-RT\ 8}$ , lo cual concuerda con la variación en la FVL.

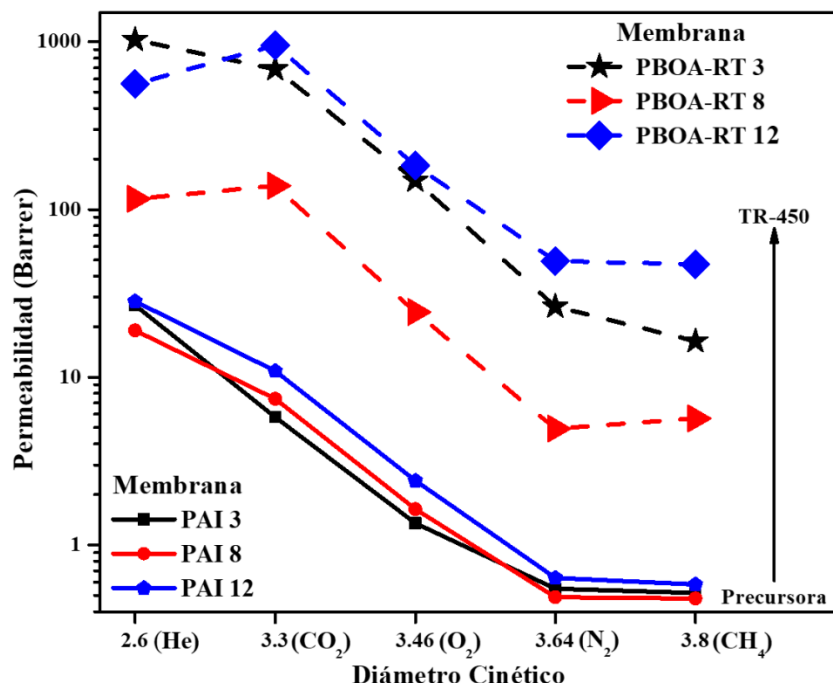


Figura 3.17 Comparación de los valores de  $P$  de las membranas PAIs y PBOAs-RT.

Tabla 3.8 Valores de  $P$  de las membranas PAIs y PBOAs-RT.

Membrana	Coeficiente de permeabilidad, $P$ .				
	He	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
PAI 3	27.3	5.8	1.35	0.56	0.52
PBOA-RT 3	1029.67	687.18	148.82	26.39	16.46
PAI 8	19	7.4	1.63	0.48	0.48
PBOA-RT 8	115.87	138.36	24.42	4.93	5.67
PAI 12	28.3	10.9	2.41	0.64	0.58
PBOA-RT 12	561.6	953.02	182.68	49.18	47.08

1 Barrer =  $1 \times 10^{-10}$  cm<sup>3</sup>.STP.cm/cm<sup>2</sup>.s.cmHg determinado a 35 °C y 2 atm.

El valor de  $P$  se puede describir a partir de los valores de  $D$  y de  $S$  (Tabla 3.9). El aumento de la difusividad, después de la conversión térmica, es la contribución dominante al incremento de la permeabilidad, observado en la Figura 3.17. Sin embargo, la solubilidad también aumenta a medida que aumenta la conversión a grupos BO, pero no en la misma medida que los coeficientes de difusión, ya que la difusividad para todos los gases aumentó aproximadamente hasta 200 veces de su valor original en las PAIs, mientras que la solubilidad aumentó un factor de aproximadamente cinco veces, tomando en cuenta una conversión del 100% [9].

Tabla 3.9 Valores de  $D$  y  $S$  de las membranas PAIs y PBOAs-RT.

Membrana	$D_{CO_2}$	$S_{CO_2}$	$D_{CH_4}$	$S_{CH_4}$
PAI 3	0.27	21.33	0.07	7.42
PBOA-RT 3	65.45	10.5	5.41	3.04
PAI 8	1.34	5.53	0.02	24.0
PBOA-RT 8	8.13	17.03	0.58	9.91
PAI 12	1.12	9.71	0.11	5.27
PBOA-RT 8	21.72	43.89	2.98	15.82

$D$  = Coeficiente de Difusión ( $1 \times 10^{-8} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ );  $S$  = Coeficiente de Solubilidad ( $1 \times 10^{-2} \text{cm}^3 \cdot \text{STP} / \text{cm}^3 \cdot \text{cmHg}$ )

Por otra parte, se ha reportado que la selectividad de los gases, después de la conversión térmica a PBO en PAs o PIs, 350 °C o 450 °C respectivamente, disminuye hasta un 50% de su valor prístino [32,44,52,53]. En la Tabla 3.10 se muestran las selectividades de los gases de las membranas PAIs y, después del tratamiento térmico, el incremento de las selectividades en las membranas PBOAs-RT. El factor de separación ideal de las membranas PBOAs-RT aumenta de la siguiente manera PBOA-RT 12 < PBOA-RT 8 < PBOA-RT 3. Dicho comportamiento se ha presenciado en otras membranas que contienen grupos  $-\text{CF}_3$  siendo menos selectivas que cuando contienen grupos  $-\text{CH}_3$  [105]

Tabla 3.10 Factor de separación ideal ( $\alpha_{A/B}$ ).

Membrana	$P_{He}/P_{CH_4}$	$P_{N_2}/P_{CH_4}$	$P_{O_2}/P_{N_2}$	$P_{CO_2}/P_{N_2}$	$P_{CO_2}/P_{CH_4}$
PAI 3	52.60	1.06	2.46	10.47	11.08
PBOA-RT 3	62.74	1.61	5.64	26.04	41.87
PAI 8	39.54	1.02	3.33	15.12	15.44
PBOA-RT 8	20.43	0.87	4.95	28.06	24.39
PAI 12	48.79	1.09	3.83	17.25	18.74
PBOA-RT 12	11.93	1.05	3.72	19.38	20.25
PHA-PBO [104]	-	-	-	-	21
API-PBO [106]	86.46	2.17	5.65	39.90	46.58
RT-PBO [55]	-	1.62	3.49	13.33	21.53
PBO [107]	140.74	1.82	5.72	25	46
Matrimid [55]	-	1.14	6.6	31	36

Este comportamiento puede deberse a tres factores. Primero, los grupos benzoxazoles están caracterizados por ser grupos rígidos provocando limitaciones de rotación en la cadena polimérica lo que genera una mejor selectividad [34,35]. Segundo, las membranas de RT tienen la característica de generar microcavidades con una estrecha distribución de tamaños y en forma de reloj de arena [108] comportándose como membranas PIM [99,100] o CSM [101]. Por último, se ha investigado que las membranas a base de polímeros asimétricos ofrecen un mejor tamizado debido a la irregularidad de la cadena polimérica, lo que permite aumentar la selectividad a los gases [109].

Por último, en las Figuras 3.18, 3.19 y 3.20, se muestran los límites superiores de permeabilidad y selectividad ideal (Ecuación 1.11) para los pares de gases  $CO_2/CH_4$ ,  $O_2/N_2$  y  $He/CH_4$ , respectivamente. Cabe destacar que las membranas de PBOAs-RT mostraron una buena eficiencia de separación de gases al acercarse o sobrepasar el límite superior de permeabilidad y selectividad ideal. A modo de comparación, se graficaron los valores de  $P$  y  $\alpha$  de otras membranas de RT. Además, entre las tres membranas PBOAs-RT seleccionadas, la mejor fue membrana PBOA-RT 3 al ser la más selectiva y exceder los límites Robeson para los tres pares de gases estudiados. Estos resultados de las propiedades de transporte de gases sugieren que las membranas de PBOAs-RT pueden tener una

aplicación a nivel industrial en el endulzamiento del gas natural ( $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ), la separación del  $\text{N}_2$  a partir del aire ( $\text{O}_2/\text{N}_2$ ) o la separación del Helio del gas natural ( $\text{He}/\text{CH}_4$ ) [18,35,110].

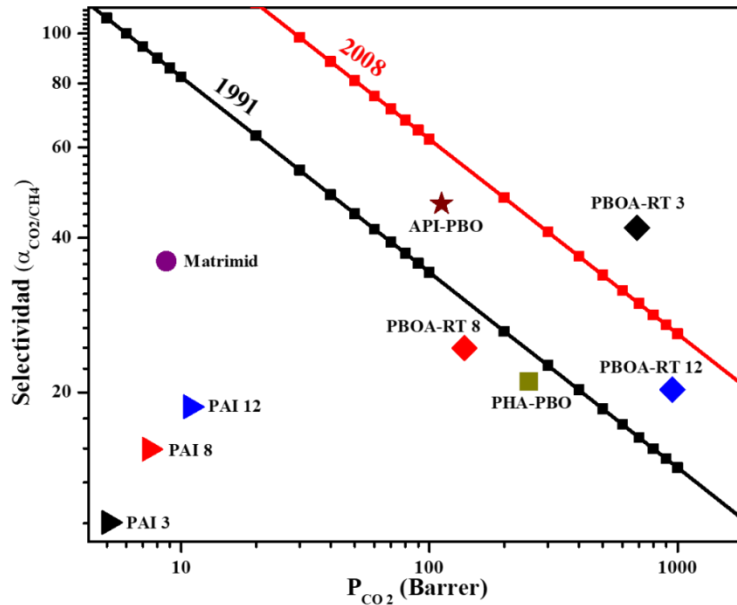


Figura 3.18 Gráfica del límite de Robeson del  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  de las PAIs (▶) y PBOAs-RT (◆).

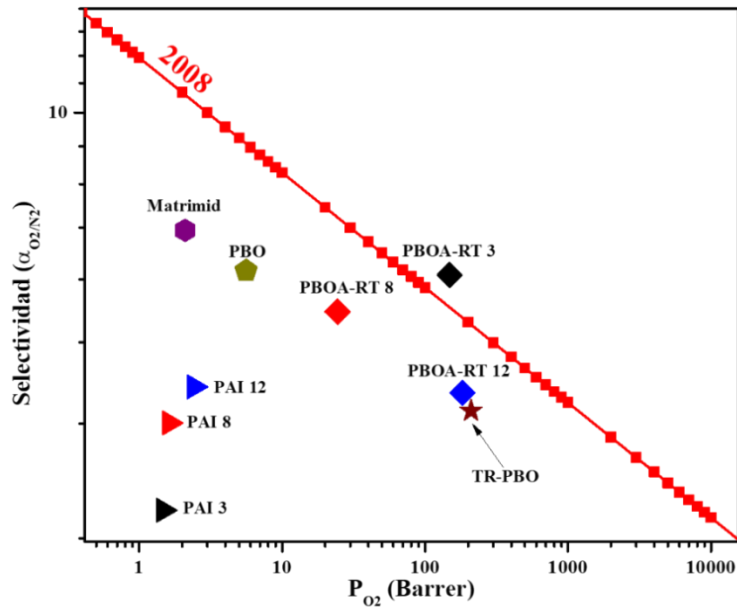


Figura 3.19 Gráfica del límite de Robeson del  $\text{O}_2/\text{N}_2$  de las PAIs (▶) y PBOAs-RT (◆).



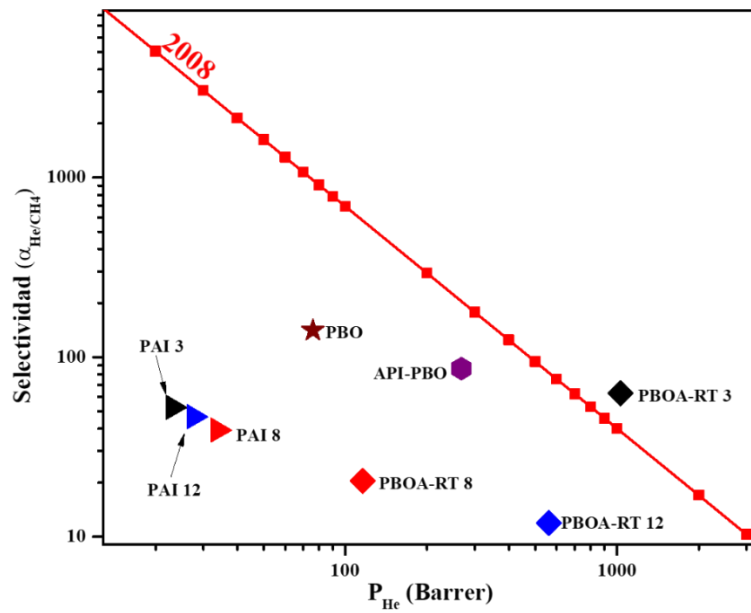


Figura 3.20 Gráfica del límite de Robeson del He/CH<sub>4</sub> de las PAIs (▶) y PBOAs-RT (◆).

## CONCLUSIONES

1. Tomando en cuenta el volumen libre fraccional (VLF) y la permeabilidad al CO<sub>2</sub> calculados teóricamente (Materials Studio 7.0), se seleccionaron tres estructuras químicas de poli(benzoxazol-amida)s (PBOAs) a base del ácido 4-trimetilimido-2-metoxibenzoico (TMCA).
2. El nuevo monómero asimétrico, TMCA, fue sintetizado haciendo reaccionar el anhídrido trimelítico (TMA) y el ácido 3-amino-4-metoxibenzoico AMBA.
3. Tres nuevas poli(amida-imida)s (PAIs) fueron sintetizadas a base del monómero TMCA; las cuales fueron empleadas como membranas precursoras para elaborar las membranas de PBOA seleccionadas. Las estructuras químicas de las PAIs (3, 8 y 12) fueron confirmadas por FTIR y <sup>1</sup>H-NMR. Además, utilizando el análisis termogravimétrico se estableció la temperatura de ciclación térmica (450°C) para obtener las membranas de PBOAs seleccionadas.
3. Las propiedades de transporte de gases de las membranas de PBOAs-RT son más altas que las mostradas por las membranas de PAIs. El coeficiente de permeabilidad del CO<sub>2</sub> en las membranas de PAIs fue de 5.8 a 10.9 Barrer, mientras que en las membranas de PBOAs-RT dicho valor fue de 138 a 953 Barrer. Interesantemente, la membrana PBOA-RT 12 presentó el mayor coeficiente de permeabilidad para los gases evaluados (CO<sub>2</sub>: 953, O<sub>2</sub>: 182, N<sub>2</sub>: 49 y CH<sub>4</sub>: 47 Barrer). Sin embargo, en comparación con la membrana PBOA-RT 12, la membrana PBOA-RT 3 es menos permeable pero mostró los valores más altos de la capacidad de separación ideal para los pares de gases He/CH<sub>4</sub> (62), CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (41.8), O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (5.6) y N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (1.6); que incluso sobrepasan el límite superior de permeabilidad y selectividad reportado por Robeson en 2008.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Mudler, Basic principles of membrane technology, Second, Kluwer Academic Publishers, Enschede, 1997.
- [2] L. Robeson, Polymer membranes for gas separation, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 4 (1999) 549–552.
- [3] A.D. Ebner, J.A. Ritter, State-of-the-art adsorption and membrane separation processes for carbon dioxide production from carbon dioxide emitting industries, *Sep. Sci. Technol.* 44 (2009) 1273-1421.
- [4] C.E. Powell, G.G. Qiao, Polymeric CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases, *J. Memb. Sci.* 279 (2006) 1-49.
- [5] A. Brunetti, F. Scura, G. Barbieri, E. Drioli, Membrane technologies for CO<sub>2</sub> separation, *J. Memb. Sci.* 359 (2010) 115–125.
- [6] S.D. Kenarsari, D. Yang, G. Jiang, S. Zhang, J. Wang, A.G. Russell, Q. Wei, M. Fan, Review of recent advances in carbon dioxide separation and capture, *RSC Adv.* 3 (2013) 22739-22773.
- [7] D. Guzmán-Lucero, D. Likhatchev, Imide-to-benzoxazole rearrangement in ortho substituted poly(4-4'-diphenylene pyromellitimide)s, *Polym. Bull.* 48 (2002) 261-269.
- [8] J.H. Hodgkin, M.S. Liu, B.N. Dao, J. Mardel, A.J. Hill, Reaction mechanism and products of the thermal conversion of hydroxy-containing polyimides, *Eur. Polym. J.* 47 (2011) 394-400.
- [9] S. Kim, H.J. Jo, Y.M. Lee, Sorption and transport of small gas molecules in thermally rearranged (TR) polybenzoxazole membranes based on 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)-hexafluoropropane (bisAPAF) and 4,4'-hexafluoroisopropylidene diphthalic anhydride (6FDA), *J. Memb. Sci.* 441 (2013) 1-8.
- [10] S. Sircar, T.C. Golden, M.B. Rao, Activated carbon for gas separation and storage, *Carbon* 34 (1996) 1-12.
- [11] G. Maier, Gas Separation with Polymer Membranes, *Angew. Chemie Int. Ed.* 37 (1998) 2960-2974.
- [12] R.W. Baker, Future directions of membrane gas separation technology, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 1393-1411.

- [13] K. Blok, R.H. Williams, R.E. Katofsky, C.A. Hendriks, Hydrogen production from natural gas, sequestration of recovered CO<sub>2</sub> in depleted gas wells and enhanced natural gas recovery, *Energy*. 22 (1997) 161-168.
- [14] R. Baker, *Membrane Technology and Applications*, Second, 2004.
- [15] D.R. Paul, Y.P. Yampol'skii, *Polymeric Gas Separation Membranes*, CRC, Florida, 1993.
- [16] E. Drioli, G. Barbieri, *Membrane engineering for the treatment of gases: gas-separation problems with membranes*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2011.
- [17] E. Drioli, G. Barbieri, *Membrane engineering for the treatments of gases: gas-separation problems combined with membrane reactors*, Royal Society of Chemistry, 2011.
- [18] R.W. Baker, B.T. Low, Gas separation membrane materials: a perspective, *macromolecules*. 47 (2014) 6999-7013.
- [19] P. Li, Z. Wang, Z. Qiao, Y. Liu, X. Cao, W. Li, J. Wang, S. Wang, Recent developments in membranes for efficient hydrogen purification, *J. Memb. Sci.* 495 (2015) 130-168.
- [20] A. Javaid, Membranes for solubility-based gas separation applications, *Chem. Eng. J.* 112 (2005) 219-226.
- [21] S. Kim, Y.M. Lee, Rigid and microporous polymers for gas separation membranes, *Prog. Polym. Sci.* 43 (2015) 1-32.
- [22] Hansen, *Hansen solubility parameters: a user's handbook*. Second Edition, CR Press. Boca Raton, Florida. 2007.
- [23] A.F. Ismail, T.D. Kusworo, A. Mustafa, H. Hasbullah, Understanding the solution-diffusion mechanism in gas separation membrane for engineering students, *Reg. Conf. Eng. Educ.* (2005) 155-159.
- [24] W. Zhang, *Experimental investigation on gas separation using porous membranes*, Technischen Universität Berlin, 2011.
- [25] P. Tremblay, M. Savard, J. Vermette, R. Paquin, Gas permeability, diffusivity and solubility of nitrogen, helium, methane, carbon dioxide and formaldehyde in dense polymeric membranes using a new on-line permeation apparatus, *J. Memb. Sci.* 282 (2006) 245-256.
- [26] H.B. Park, K.K. Choon, M.L. Young, Gas separation properties of polysiloxane/polyether mixed soft segment urethane urea membranes, *J. Memb. Sci.* 204 (2002) 257-269.

- [27] K. Díaz, J. Vargas, L.F. Del Castillo, M.A. Tlenkopatchev, M. Aguilar-Vega, Polynorbornene dicarboximides with cyclic pendant groups: Synthesis and gas transport properties, *Macromol. Chem. Phys.* 206 (2005) 2316-2322.
- [28] L.M. Robeson, Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes, *J. Memb. Sci.* 62 (1991) 165-185.
- [29] L.M. Robeson, The upper bound revisited, *J. Memb. Sci.* 320 (2008) 390-400.
- [30] H.B. Park, C.H. Jung, Y.M. Lee, A.J. Hill, S.J. Pas, S.T. Mudie, E. Van Wagner, B.D. Freeman, D.J. Cookson, Polymers with cavities tuned for fast selective transport of small molecules and ions., *Science*. 318 (2007) 254-8.
- [31] H. Wang, S. Liu, T.-S. Chung, H. Chen, Y.-C. Jean, K.P. Pramoda, The evolution of poly(hydroxyamide amic acid) to poly(benzoxazole) via stepwise thermal cyclization: Structural changes and gas transport properties, *Polymer*. 52 (2011) 5127-5138.
- [32] H. Wang, T.-S.S. Chung, The evolution of physicochemical and gas transport properties of thermally rearranged polyhydroxyamide (PHA), *J. Memb. Sci.* 385-386 (2011) 86-95.
- [33] S.H. Han, H.J. Kwon, K.Y. Kim, J.G. Seong, C.H. Park, S. Kim, C.M. Doherty, A.W. Thornton, A.J. Hill, A.E. Lozano, K.A. Berchtold, Y.M. Lee, Tuning microcavities in thermally rearranged polymer membranes for CO<sub>2</sub> capture, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 4365-73.
- [34] N. Du, H.B. Park, M.M. Dal-Cin, M.D. Guiver, Advances in high permeability polymeric membrane materials for CO<sub>2</sub> separations, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 7306-7322.
- [35] S. Kim, Y.M. Lee, High performance polymer membranes for CO<sub>2</sub> separation, *Curr. Opin. Chem. Eng.* (2013) 238-244.
- [36] D.W. Hein, R.J. Alheim, J.J. Leavitt, The use of polyphosphoric acid in the synthesis of 2-aryl- and 2-alkyl-substituted benzimidazoles, benzoxazoles and benzothiazoles, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 427-429.
- [37] L.J. Mathias, S.U. Ahmed, P.D. Livant, Two-step synthesis of alkyl- and alkenylbenzoxazole polymers, *Macromolecules*. 622 (1984) 616-622.
- [38] X. Chen, Z. Li, F. Liu, Q. Sun, J. Li, Synthesis and properties of poly(imide-benzoxazole) fibers from 4,4'-oxydiphthalic dianhydride in polyphosphoric acid, *Eur. Polym. J.* 64 (2015) 108-117.
- [39] S. Chen, G. Duan, S. Jiang, H. Hou, S. Chen, H. Hou, Heat and solvent resistant

- electrospun polybenzoxazole nanofibers from methoxy-containing polyaramide, *J. Nanomater.* 2010 (2010) 1-5.
- [40] G.L. Tullos, J.M. Powers, S.J. Jeskey, L.J. Mathias, Thermal conversion of hydroxy-containing imides to benzoxazoles: polymer and model compound study, *Macromolecules.* 32 (1999) 3598-3612.
- [41] L. Li, X. Zhao, J. Zhou, X. Fan, X. Chen, X. Wan, Q. Zhou, Synthesis and thermal properties of polybenzoxazole from soluble precursor with hydroxy-substituted polyenaminonitrile, *Chinese J. Polym. Sci.* 22 (2004) 349-353.
- [42] H.B. Park, S.H. Han, C.H. Jung, Y.M. Lee, A.J. Hill, Thermally rearranged (TR) polymer membranes for CO<sub>2</sub> separation, *J. Memb. Sci.* 359 (2010) 11-24.
- [43] M. Calle, Y. Chan, H.J. Jo, Y.M. Lee, The relationship between the chemical structure and thermal conversion temperatures of thermally rearranged (TR) polymers, *Polymer.* 53 (2012) 2783-2791.
- [44] B. Comesaña-Gandara, J.G. de la Campa, A. Hernandez, H.J. Jo, Y.M. Lee, J. de Abajo, A.E. Lozano, Gas separation membranes made through thermal rearrangement of ortho-methoxypolyimides, *RSC Adv.* 5 (2013) 102261-102276.
- [45] Y.F. Yeong, H. Wang, K.P. Pramoda, T.-S. Chung, Thermal induced structural rearrangement of cardo-copolybenzoxazole membranes for enhanced gas transport properties, *J. Memb. Sci.* 397–398 (2012) 51-65.
- [46] B. Comesaña Gándara, A. Hernández, J.G. de la Campa, J. de Abajo, A.E. Lozano, Y. Moo Lee, Thermally rearranged polybenzoxazoles and poly(benzoxazole-co-imide)s from ortho-hydroxyamine monomers for high performance gas separation membranes, *J. Memb. Sci.* 493 (2015) 329-339.
- [47] M. Calle, Y.M. Lee, Thermally rearranged (TR) poly(ether-benzoxazole) membranes for gas separation, *Macromolecules.* 44 (2011) 1156-1165.
- [48] X. Ma, O. Salinas, E. Litwiller, I. Pinnau, Pristine and thermally-rearranged gas separation membranes from novel o-hydroxyl-functionalized spirobifluorene-based polyimides, *Polym. Chem.* 5 (2014) 6914-6922.
- [49] X. Ma, R. Swaidan, Y. Belmabkhout, Y. Zhu, E. Litwiller, M. Jouiad, I. Pinnau, Y. Han, Synthesis and gas transport properties of hydroxyl-functionalized polyimides with intrinsic microporosity, *Macromolecules.* 45 (2012) 3841-3849.

- [50] H. Shamsipur, B.A. Dawood, P.M. Budd, P. Bernardo, G. Clarizia, J.C. Jansen, Thermally rearrangeable PIM-polyimides for gas separation membranes, *Macromolecules*. 47 (2014) 5595-5606.
- [51] Z. Ren, Y. Cheng, Y. Li, F. Xiao, Soluble asymmetric bismaleimide with low molten viscosity and its high glass transition temperature polymer, *J. Appl. Polym. Sci.* 133 (2016) 43491.
- [52] D.F. Sanders, R. Guo, Z.P. Smith, Q. Liu, K.A. Stevens, J.E. Mcgrath, D.R. Paul, B.D. Freeman, Influence of polyimide precursor synthesis route and ortho -position functional group on thermally rearranged (TR) polymer properties: Conversion and free volume, *Polymer*. 55 (2014) 1636-1647.
- [53] A. Tena, S. Rangou, S. Shishatskiy, V. Filiz, V. Abetz, Claisen thermally rearranged (CTR) polymers, *Sci. Adv.* 2 (2016)
- [54] Z.P. Smith, D.F. Sanders, C.P. Ribeiro, R. Guo, B.D. Freeman, D.R. Paul, J.E. McGrath, S. Swinnea, Gas permeability, diffusivity, and free volume of thermally rearranged polymers based on 3,3'-dihydroxy-4,4'-diamino-biphenyl (HAB) and 2,2'-bis-(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride (6FDA), *J. Memb. Sci.* 415–416 (2012) 558-567.
- [55] A. Kushwaha, M.E. Dose, Z.P. Smith, S. Luo, B.D. Freeman, R. Guo, Preparation and properties of polybenzoxazole-based gas separation membranes: A comparative study between thermal rearrangement (TR) of poly(hydroxyimide) and thermal cyclodehydration of poly( hydroxyamide), *Polymer*. 78 (2015) 81-93.
- [56] S. Jiang, G. Duan, L. Chen, X. Hu, Y. Ding, C. Jiang, H. Hou, Thermal, mechanical and thermomechanical properties of tough electrospun poly(imide-co-benzoxazole) nanofiber belts, *New J. Chem.* 39 (2015) 7797-7804.
- [57] X. Ma, X. Ma, X. Qiu, R. Jin, C. Kang, L. Gao, Synthesis and properties of fluorescence poly(benzoxazole-imide)s containing naphthalene, *High Perform. Polym.* 27 (2015) 734-741.
- [58] C.P. Yang, S.H Hsiao, Preparation of poly(amide-imide)s by means of triphenyl phosphite, 1.Aliphatic-aromatic poly(amide-imide)s based on trimellitimide, *Makromolecul Chem.* 190 (1989) 2119-2131.
- [59] K. Faghihi, M. Nourbakhsh, M. Hajibeygi, New optically active poly(amide–imide)s

- from N-trimellitylimido-l-amino acid and 1,2-bis[4-aminophenoxy]ethane in the main chain: Synthesis and characterization, *J. Saudi Chem. Soc.* 18 (2014) 783-791.
- [60] A. Javadi, A. Shockravi, A. Rafieimanesh, A. Malek, S. Ando, Synthesis and structure-property relationships of novel thiazole-containing poly(amide imide)s with high refractive indices and low birefringences, *Polym. Int.* 64 (2015) 486-495.
- [61] H. Wang, D.R. Paul, T.-S. Chung, The effect of purge environment on thermal rearrangement of ortho-functional polyamide and polyimide, *Polymer.* 54 (2013) 2324-2334.
- [62] American society for testing materials, Standard methods of test for dilute solution viscosity of polymer, D2857.
- [63] B. Comesaña-Gándara, M. Calle, H.J. Jo, A. Hernández, J.G. de la Campa, J. de Abajo, A.E. Lozano, Y.M. Lee, Thermally rearranged polybenzoxazoles membranes with biphenyl moieties: Monomer isomeric effect, *J. Memb. Sci.* 450 (2014) 369-379.
- [64] N.C. Karayiannis, V.G. Mavrantzas, D.N. Theodorou, Detailed atomistic simulation of the segmental dynamics and barrier properties of amorphous poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene isophthalate), *Macromolecules.* 37 (2004) 2978-2995.
- [65] D. Hofmann, L. Fritz, J. Ulbrich, D. Paul, Molecular simulation of small molecule diffusion and solution in dense amorphous polysiloxanes and polyimides, *Comput. Theor. Polym. Sci.* 10 (2000) 419-436.
- [66] J. Coates, Interpretation of infrared spectra, a practical approach, *Encycl. Anal. Chem.* (2000) 10815-10837.
- [67] S.-H. Hsiao, G.-S. Liou, Y.-C. Kung, Y.-J. Lee, Synthesis and characterization of electrochromic poly(amide-imide)s based on the diimide-diacid from 4,4'-diamino-4''-methoxytriphenylamine and trimellitic anhydride, *Eur. Polym. J.* 46 (2010) 1355-1366.
- [68] M. Sarojadevi, S. Bhuvana, Chapter 5:Structure-property relationships in processable heat resistant poly(amide-imide-imide)s for high-temperature applications; Polyimides and other high-temperature: Synthesis, Characterization and Applications. CRC press (2009).
- [69] K. Zhang, H. Ishida, An anomalous trade-off effect on the properties of smart ortho-functional benzoxazines, *Polym. Chem.* 6 (2015) 2541-2550.
- [70] Y. Tongyin, B. Haishan, H. Jiacong, Z. Wei, Q. G., The double melting peaks of



- poly(ethylene terephthalate), *Polym. Comm.* 1 (1983) 83-91.
- [71] D. Fabri, J. Guan, A. Cesàro, Crystallisation and melting behaviour of poly (3-hydroxybutyrate) in dilute solution: towards an understanding of physical gels, *Thermochim. Acta.* 321 (1998) 3-16.
- [72] A. Mottin, E. Ayres, R. Oréface, J. Drummond, What changes in poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) when processed as electrospun nanofibers or thermo-compression molded film, *Mater. Res.* 19 (2015) 14.
- [73] Y. Noboru, H. Fukuji, M. Matsumoto, Studies on reactions of the N-phosphonium salts of pyridines. XIV. Wholly aromatic polyamides by the direct polycondensation reaction by using phosphites in the presence of metal salts, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 13 (1975) 1373-1380.
- [74] D. Fritsch, N. Avella, Synthesis and properties of highly gas permeable poly(amide-imide)s, *Macromol. Chem. Phys.* 197 (1996) 701-714.
- [75] D. Hofman, J. Ulbrich, D. Fritsch, D. Paul, Molecular modelling simulation of gas transport in amorphous polyimide and poly(amide imide) membrane materials, *Polymer.* 37 (1996) 4773-4785.
- [76] S.-H. Hsiao, C.-P. Yang, C.-W. Chen, G.-S. Liou, Synthesis and properties of novel poly(amide-imide)s containing pendent diphenylamino groups, *Eur. Polym. J.* 41 (2005) 511-517.
- [77] K. Faghihi, M. Gholizadeh, Rapid synthesis of new poly(amide-imide)s based on N-(4-Carboxy phenyl) trimellitimide and hydantoin derivatives under microwave irradiation, *Turk. J. Chem.* 33 (2009) 87-97.
- [78] H. Behniafar, S. Mohammadparast-delshaad, Novel ortho-linked and CF<sub>3</sub>-substituted poly(amide-imide)s: Optical and thermal behavior, *Polym. Degrad. Stab.* 97 (2012) 228-233.
- [79] Y. Guan, C. Wang, D. Wang, G. Dang, C. Chen, H. Zhou, X. Zhao, High transparent polyimides containing pyridine and biphenyl units: Synthesis, thermal, mechanical, crystal and optical properties, *Polymer.* 62 (2015) 1-10.
- [80] Y.S. Do, J.G. Seong, S. Kim, J.G. Lee, Y.M. Lee, Thermally rearranged (TR) poly(benzoxazole-co-amide) membranes for hydrogen separation derived from 3,3'-dihydroxy-4,4'-diamino-biphenyl (HAB), 4,4'-oxydianiline (ODA) and isophthaloyl

- chloride (IPCl), *J. Memb. Sci.* 446 (2013) 294-302.
- [81] H.J. Jo, Novel thermally rearranged copolymers and gas separation membranes, Tesis de Doctorado. Universidad de Valladolid, 2015.
- [82] Y. Zhuang, J.G. Seong, Y.S. Do, W.H. Lee, M.J. Lee, M.D. Guiver, Y.M. Lee, High-strength, soluble polyimide membranes incorporating Tröger's base for gas separation, *J. Memb. Sci.* 504 (2016) 55-65.
- [83] D.-J. Liaw, P.-N. Hsu, W.-H. Chen, S.-L. Lin, High glass transitions of new polyamides, polyimides, and poly(amide-imide)s containing a triphenylamine group: synthesis and characterization, *Macromolecules.* 35 (2002) 4669-4676.
- [84] F. Pan, F. Peng, L. Lu, J. Wang, Z. Jiang, Molecular simulation on penetrants diffusion at the interface region of organic-inorganic hybrid membranes, *Chem. Eng. Sci.* 63 (2008) 1072-1080.
- [85] 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 (2010) 145-153.
- [86] J. Vaughn, W.J. Koros, Effect of the amide bond diamine structure on the CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, and CH<sub>4</sub> transport properties of a series of novel 6FDA-based polyamide-imides for natural gas purification, *Macromolecules.* 45 (2012) 7036-7049.
- [87] M.Y.J. Seva, Poliimidias aromáticas de alta rigidez intrínseca para procesos de separación de gases, Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma de Madrid. 2013.
- [88] S.-H.H. Huang, C.-C.C. Hu, K.-R.R. Lee, D.-J.J. Liaw, J.-Y.Y. Lai, Gas separation properties of aromatic poly(amide-imide) membranes, *Eur. Polym. J.* 42 (2006) 140-148.
- [89] J.L. Santiago-García, M.I. Loría-Bastarrachea, M. Aguilar-Vega, Aromatic polyamides density from molecular dynamics simulation, *Macromol. Symp.* 325-326 (2013) 120-124.
- [90] D. Hofmann, L. Fritz, J. Ulbrich, D. Paul, Molecular modelling of amorphous membrane polymers, *Polymer.* 38 (1997) 6145-6155.
- [91] C. Nagel, K. Günther-Schade, D. Fritsch, T. Strunskus, F. Faupel, Free volume and transport properties in highly selective polymer membranes, *Macromolecules.* 35 (2002) 2071-2077.
- [92] J. 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 (1997) 23-39.
- [93] O.Y. Rusakova, Y.V. Kostina, A.S. Rodionov, G.N. Bondarenko, A.Y. Alent'ev, T.K. Meleshko, N.V. Kukarkina, A.V. Yakimanskii, Study of the mechanism of the thermochemical reaction of polyimides with hydroxyl groups via vibrational-spectroscopy and quantum-chemistry methods, *Polym. Sci. Ser. A.* 53 (2011) 791-799.
- [94] J. Kostina, O. Rusakova, G. Bondarenko, A. Alentiev, T. Meleshko, N. Kukarkina, A. Yakimanskii, Y. Yampolskii, Thermal rearrangement of functionalized polyimides: IR-spectral, quantum chemical studies, and gas permeability of TR polymers, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 10476-10483.
- [95] D.F. Sanders, R. Guo, Z.P. Smith, Q. Liu, K.A. Stevens, J.E. Mcgrath, D.R. Paul, B.D. Freeman, Influence of polyimide precursor synthesis route and *ortho*-position functional group on thermally rearranged (TR) polymer properties: conversion and free volume, *Polymer.* 55 (2014) 1636-1647.
- [96] C.H. Jung, J.E. Lee, S.H. Han, H.B. Park, Y.M. Lee, Highly permeable and selective poly(benzoxazole-co-imide) membranes for gas separation, *J. Memb. Sci.* 350 (2010) 301-309.
- [97] Y. Jiang, F.T. Willmore, D. Sanders, Z.P. Smith, C.P. Ribeiro, C.M. Doherty, A. Thornton, A.J. Hill, B.D. Freeman, I.C. Sanchez, Cavity size, sorption and transport characteristics of thermally rearranged (TR) polymers, *Polymer.* 52 (2011) 2244-2254.
- [98] Y.K. Ong, H. Wang, T.S. Chung, A prospective study on the application of thermally rearranged acetate-containing polyimide membranes in dehydration of biofuels via pervaporation, *Chem. Eng. Sci.* 79 (2012) 41-53.
- [99] J. Liu, Y. Xiao, K.S. Liao, T.S. Chung, Highly permeable and aging resistant 3D architecture from polymers of intrinsic microporosity incorporated with beta-cyclodextrin, *J. Memb. Sci.* 523 (2017) 92-102.
- [100] Y. Xiao, L. Zhang, L. Xu, T.S. Chung, Molecular design of Tröger's base-based polymers with intrinsic microporosity for gas separation, *J. Memb. Sci.* 521 (2017) 65-72.
- [101] W. Jiao, Y. Ban, Z. Shi, X. Jiang, Y. Li, W. Yang, Gas separation performance of supported carbon molecular sieve membranes based on soluble polybenzimidazole, *J.*

- Memb. Sci. 533 (2017) 1-10.
- [102] J. Bicerano, Prediction of polymers, Third Edition , Revised and Expanded, Marcel Dekker, Inc., Midland, 2002.
- [103] D.F. Sanders, R. Guo, Z.P. Smith, K.A. Stevens, Q. Liu, J.E. Mcgrath, D.R. Paul, B.D. Freeman, Influence of polyimide precursor synthesis route and ortho-position functional group on thermally rearranged (TR) polymer properties: Pure gas permeability and selectivity, *J. Memb. Sci.* 463 (2014) 73-81.
- [104] A. Kushwaha, M.E. Dose, S. Luo, B.D. Freeman, R. Guo, Polybenzoxazole (PBO)-based gas separation membranes thermally derived from blends of ortho-functional polyimide and polyamide precursors, *Sep. Purif. Technol.* 184 (2017) 384-393.
- [105] Y. Yampolskii, Polymeric gas separation membranes, *Macromolecules.* 45 (2012) 3298-3311.
- [106] H.J. Jo, C.Y. Soo, G. Dong, Y.S. Do, H.H. Wang, M.J. Lee, J.R. Quay, M.K. Murphy, Y.M. Lee, Thermally rearranged poly(benzoxazole-co-imide) membranes with superior mechanical strength for gas separation obtained by tuning chain rigidity, *Macromolecules.* 48 (2015) 2194-2202.
- [107] Y. Zhuang, J.G. Seong, Y.S. Do, H.J. Jo, M.J. Lee, G. Wang, M.D. Guiver, Y.M. Lee, Effect of isomerism on molecular packing and gas transport properties of poly(benzoxazole-co-imide)s, *Macromolecules.* 47 (2014) 7497-7957.
- [108] C.H. Park, E. Tocci, S. Kim, A. Kumar, Y.M. Lee, E. Drioli, A simulation study on OH-containing polyimide (HPI) and thermally rearranged polybenzoxazoles (TR-PBO): relationship between gas transport properties and free volume morphology, *J. Phys. Chem. B.* 118 (2014) 2746-57.
- [109] 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 (2012) 907-974.
- [110] C.A. Scholes, G.W. Stevens, S.E. Kentish, Membrane gas separation applications in natural gas processing, *Fuel.* 96 (2012) 15-28.