

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Materiales Poliméricos

SÍNTESIS DE POLIIMIDAS CON ALTO GRADO DE AROMATICIDAD RESISTENTES A LA PLASTIFICACIÓN EN LA SEPARACIÓN DE CO₂

Tesis que presenta

M. C. RITA DEL ROSARIO SULUB SULUB

En opción al título de: DOCTOR EN CIENCIAS EN MATERIALES POLIMÉRICOS

Mérida, Yucatán. Septiembre 2018.

CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C. POSGRADO EN CIENCIAS MATERIALES POLIMÉRICOS



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de la M. C. Rita del Rosario Sulub Sulub titulado "Síntesis de poliimidas con alto grado de aromaticidad resistentes a la plastificación en la separación de CO₂" fue realizado en la unidad de Materiales, en la línea de materiales para aplicaciones especializadas, en el Laboratorio de Membranas del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección del Dr. Manuel de Jesús Aguilar Vega, perteneciente al Programa de Posgrado en Materiales Poliméricos de este Centro.

Atentamente.

unt

Dr. Manuel Martínez Estévez Director de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 27 de agosto de 2018

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos Experimentales, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el periodo que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se regirán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.

Firma:

Rita del Rosario Sulub Sulub

AGRADECIMIENTOS

Al **Consejo de Ciencia y Tecnología (CONACYT)**, por la beca No. 389245 otorgada para la realización de los estudios de doctorado.

Al proyecto CONACYT-SENER LENERSE II No.254667, por el apoyo económico.

Al **Dr. Manuel Aguilar Vega**, por todos estos años de formación profesional, enseñanza, tiempo y confianza que deposito en mí.

Al **Dr. José Luis Santiago García**, por todos los consejos, conocimientos compartidos y palabras de aliento, pero sobre todo por su amistad.

Al honorable comité de revisión, el **Dr. Humberto Vázquez**, el **Dr. Juan Valerio**, la **Dra. María Ortencia González** y el **Dr. Cristhian Carrera**, por su tiempo y observaciones para mejorar este trabajo.

A la **M. C. María Isabel Loría Bastarrachea**, por su apoyo en la realización de las pruebas de FTIR y TGA.

A la **Dra. Patricia Quintana** y al **Dr. Emmanuel Hernández**, por las pruebas de ¹H-RMN realizadas en el Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales, Cinvestav-IPN.

A la Dra. Griselda Castruita, por las pruebas de difracción de rayos X.

A **Silvia Pasos**, por su apoyo en la parte administrativa.

A mis compañeros y amigos de laboratorio, **José Manuel**, **Marcial**, **Alejandra**, **Zaritma**, **Paulina**, **Wilberth**, **Rodrigo**, **Janette**, **Cynthia** y **Gloria** por todo el apoyo en el laboratorio y por su amistad.

A Víctor, Alejandrina, y José Antonio, por su amistad y apoyo.

Mi agradecimiento a mi familia, por su amor y apoyo incondicional durante toda mi vida.

A Roger, por apoyarme en todo y ser paciente. Muchas Gracias

A todos los que de una u otra forma hicieron posible la realización del presente trabajo. Gracias

TABLA DE CONTENIDO
LISTA DE FIGURASviii
LISTA DE TABLASix
RESUMENxi
INTRODUCCIÓN1
HIPÓTESIS
OBJETIVOS
Objetivo general 4
Objetivos específicos4
CAPÍTULO 15
1.1 Membranas para separación de gases5
1.2 Materiales para membranas6
1.2.1Membranas inorgánicas6
1.2.2 Membranas de matriz mixta7
1.2.3 Membranas poliméricas7
1.3 Mecanismos de transporte por solución-difusión9
1.3.1 Parámetros de permeación de gases9
1.3.2 Modo dual 10
1.4 Plastificación 11
1.5 Poliimidas aromáticas con alto grado de rigidez13
CAPÍTULO 2 17
2.1 Materiales 17
2.2 Síntesis de monómeros17
2.2.1 Síntesis del dianhídrido 3,8-difenilpireno- 4,5,9,10-tetracarboxílico 17
2.2.2 Síntesis del dianhídrido 3,8-di-(4-tertbutilfenil) pireno 4,5,9,10-tetracarboxílico 18
2.3 Síntesis de poliimidas19

TABLA DE CONTENIDO

	2.4 Pruebas de solubilidad	21
	2.5 Elaboración de las membranas	21
	2.6 Caracterización de las membranas densas	22
	2.6.1 Espectroscopía de Infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)	22
	2.6.2 Análisis espectroscópico de resonancia magnética nuclear de protón (¹ H-R	MN) 22
	2.6.3 Análisis termogravimétrico (TGA)	22
	2.6.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	22
	2.6.5 Viscosidad inherente	23
	2.6.6 Propiedades mecánicas	23
	2.6.7 Densidad y fracción de volumen libre (FVL)	23
	2.6.8 Difracción de rayos X	24
	2.6.9 Propiedades de transporte de gases puros	25
	2.6.10 Plastificación	26
С	APÍTULO 3. POLÍMEROS A BASE DEL DIANHÍDRIDO DP	27
	3.1 Introducción	27
	3.2 Síntesis de poliimidas a base del dianhídrido DP	28
	3.3 Espectroscopía de ATR-FTIR	28
	3.4 Espectroscopía de ¹ H-RMN	30
	3.5 Solubilidad de las poliimidas	32
	3.6 Viscosidad inherente	32
	3.7 Propiedades térmicas	33
	3.8 Propiedades Mecánicas	35
	3.9 Densidad y FVL de las poliimidas	35
	3.10 Difracción de rayos X	36
	3.11 Propiedades de transporte de gases puros	38
	3.12 Plastificación para las membranas basadas en el dianhídrido DP	42

3.12.1 Histéresis 4	13
CAPÍTULO 4. POLÍMEROS A BASE DEL DIANHÍDRIDO DPt 4	16
4.1 Introducción 4	16
4.2 Síntesis y caracterización del dianhídrido DPt4	17
4.3 Síntesis de poliimidas 4	18
4.4 Espectroscopía de FTIR 4	18
4.5 Espectroscopía de ¹ H-RMN 4	19
4.6 Solubilidad5	51
4.7 Viscosidad inherente5	52
4.8 Propiedades Mecánicas 5	52
4.9 Propiedades térmicas5	53
4.10 Densidades y FVL de las poliimidas5	55
4.11 Difracción de rayos X 5	56
4.12 Propiedades de transporte de gases5	57
4.13 Plastificación serie DPt6	51
4.12.1 Histéresis serie DPt6	32
5. CONCLUSIONES	64
6. BIBLIOGRAFÍA	70

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Diagrama de Robeson para la separación CO ₂ /CH ₄ (TR: polímeros de arreglo
térmico; PIM: polímeros de microporosidad intrínseca)8
Figura 1.2. Respuesta de una membrana a la plastificación por CO ₂
Figura 1.3. Cambios en la permeabilidad por efecto de un aumento en la presión del CO2
para el acetato de celulosa
Figura 1.4. Estructuras de polímeros PIM-1 y PIM-714
Figura 1.5. Síntesis del PIM-1 14
Figura 1.6. Estructuras de las PIM-PI 15
Figura 2.1. Esquema de reacción del DP18
Figura 2.2. Esquema de reacción del DPt18
Figura 2.3. Esquema de reacción para la síntesis de las poliimidas a base del dianhídrido DP
Figura 2.4. Esquema de reacción para la síntesis de poliimidas a base del dianhídrido
DP <i>t</i>
Figura 2.5. Curva típica de presión contra tiempo de una prueba de transporte de gas a
través de una membrana polimérica densa
Figura 3.1. Espectro de ATR-FTIR de las películas de poliimidas a base del dianhídrido
Eigure 2.2. Espectre de ¹ H PMN de la politimida DP TMPD
Figura 3.2. Espectro de ¹ H PMN de la politimida DP HEI 31
Figura 3.3. Espectro de ¹ H DMN de la politimida DP-HFI
Figura 3.4. Espectro de H-Rivin de la politifida DP-MBDAM
Figura 3.5. Termogramas de TGA de las politimidas basadas en el diannidrido DP
Figura 3.6. Patron de difraccion de rayos X para politimidas
Figura 3.7. Permeabilidad al CO_2 versus selectividad CO_2/CH_4 para politimidas basadas en
DP y algunas PIM-PI
Figura 3.8. Permeabilidad al O_2 versus selectividad O_2/N_2 para poliimidas basadas en DP
y algunas PIM-PI
Figura 3.9. Permeabilidad al CO_2 y CH_4 en función de la presión hasta 15 atm para la
Serie DP
Figura 3.10. Selectividad CO_2/CH_4 hasta 15 atm de presión en la alimentación de la
membrana para la serie DP

Figura 3.11. Curvas de histéresis para la permeabilidad al CO_2 para la serie de poliimidas
basadas en el dianhídrido DP45
Figura 4.1. Espectro de FTIR del dianhídrido DPt
Figura 4.2. Espectro ATR-FTIR de poliimidas basadas en DPt
Figura 4.3. Espectro de ¹ H-RMN de la poliimida DPt-TMPD
Figura 4.4. Espectro de ¹ H-RMN de la poliimida DP <i>t</i> -MBDAM
Figura 4.5. Termogramas de TGA de las poliimidas basadas en el dianhídrido DPt 54
Figura 4.6. Patrones de difracción de rayos X de poliimidas basadas en DPt57
Figura 4.7. Permeabilidad al CO_2 versus selectividad CO_2/CH_4 en poliimidas DPt- TMPD,
DP <i>t</i> -DAM y DP <i>t</i> -BAPHF y PIM-PI, KAUST-PI60
Figura 4.8. Permeabilidad al O_2 versus selectividad O_2/N_2 para poliimidas DPt- TMPD,
DPt-DAM y DPt-BAPHF y PIM-PI, KAUST-PI
Figura 4.9. Permeabilidad al CO2 y CH4 para la serie DP <i>t</i> 61
Figura 4.10. Selectividad CO2/CH4 para la serie DPt, (DPt- TMPD, DPt-DAM y DPt-
BAPHF)
Figura 4.11. Curvas de histéresis para la permeabilidad al CO ₂ para la serie DP <i>t</i> 61

LISTA DE TABLAS

Tabla 3.1. Solubilidad de las poliimidas. 32
Tabla 3.2. Viscosidad inherente de poliimidas basadas en DP 33
Tabla 3.3. Propiedades térmicas de poliimidas basadas en el dianhídrido DP 34
Tabla 3.4. Propiedades mecánicas de las membranas de poliimida basadas en el
dianhídrido DP
Tabla 3.5. Densidad, volumen de Van der Waals y fracción de volumen libre (FVL) de las
poliamidas basadas en el dianhídrido DP
Tabla 3.6. Espaciamiento-d, de las poliamidas basadas en el dianhídrido DP 37
Tabla 3.7. Coeficientes de permeabilidad a los gases y selectividad ideal a 2 atm y 35 $^\circ$ C
para poliimidas a base de DP y algunas poliimidas reportadas en la literatura
Tabla 3.8. Coeficientes de solubilidad y difusión aparentes par a las poliimidas basadas en
el dianhídrido DP 40
Tabla 4.1. Solubilidad de poliimidas basadas en DPt

Tabla 4.2. Viscosidad inherente de poliimidas basadas en DP <i>t</i> .	. 52
Tabla 4.3. Propiedades mecánicas de las membranas de poliimida basadas en DPt	. 53
Tabla 4.4. Propiedades térmicas de poliimidas basadas en el dianhídrido DPt	. 55
Tabla 4.5. Densidad y FVL de poliimidas basadas en DP <i>t</i>	. 56
Tabla 4.6. Coeficientes de permeabilidad a gases puros y selectividad ideal a 2 atm y 3	35 °
C para poliimidas basadas en DP <i>t</i>	. 58
Tabla 4.7. Coeficientes de difusión y solubilidad aparentes para poliimidas basadas	en
DPt	. 59

RESUMEN

En el presente trabajo se sintetizaron poliimidas aromáticas altamente permeables para su aplicación como membranas de separación de gases resistentes a la plastificación por CO₂. Para lograr este objetivo se sintetizaron dos dianhídridos con estructuras rígidas el 3,8-difenilpireno-1,2,6,7-tetracarboxilico (DP) y el 3,8-di(4-tert-butilfenil) pireno-1,2,6,7tetracarboxílico (DPt). Posteriormente, se sintetizaron dos series de poliimidas haciendo reaccionar al DP y al DPt con 4 diaminas. Tres de las diaminas presentan sustituciones 4-4'-metilenbis(2,6-dimetil-anilina), 5.5'metilo en posición orto, (MBDAM), (hexafluoroisopropilideno)-di-o-toluidina), (HFI) y 2, 4, 6-trimetil-m-fenilenediamina) (TMPD), y una diamina no presenta sustituciones metilo en posición orto, 2,2-bis[4-(4aminofenoxifenil]) hexafluoropropano (BAPHF). La síntesis de poliimidas se realizó a través de una reacción de clásica policondensación por un paso, utilizando nitrobenceno como disolvente, en presencia de ácido benzoico y piridina. Las estructuras químicas del monómero y las poliimidas fueron confirmadas por FTIR y ¹H-RMN. Todas las poliimidas muestran una alta estabilidad térmica, con temperatura de descomposición superior a 490 °C y temperatura de transición vítrea arriba de 338 °C. La estructura rígida y voluminosa de los dianhídridos, combinada con diaminas con sustituciones metilo, produjo poliimidas con una alta fracción de volumen libre (FVL). La incorporación del grupo ter-butilo en las poliimidas basadas en DPt produce una mejora en la estabilidad térmica, espaciamiento-d y coeficiente de permeabilidad en comparación con poliimidas basadas en DP. Ambas series de poliimidas presentan una combinación de alta permeabilidad con moderada selectividad. Los coeficientes de permeabilidad del gas disminuyen en el siguiente orden $P(CO_2) > P(H_2) > P(H_2) > P(O_2) > P(CH_4) > P(N_2)$, un comportamiento reportado para polímeros de microporosidad intrínseca y polímeros de alta permeabilidad. Las poliimidas formadas a partir de la diamina TMPD mostraron los coeficientes de permeabilidad al CO₂ más altos, 2035 barrer para DPt y 1035 para la serie DP, lo que podría atribuirse a una disminución de empaguetamiento debido a la presencia de los grupos voluminosos en los dianhídridos. Asimismo, los coeficientes de permeabilidad y las selectividades obtenidos son similares a los PIM-poliimidas reportadas en la literatura. Por otra parte, ambas series de poliimidas son resistentes a la plastificación por CO₂ hasta 15 atm.

ABSTRACT

In the current work, highly permeable aromatic polyimides were synthesized for their application as gas separation membranes resistant to plasticization for CO₂. To achieve this goal, two dianhydrides with rigid structures 3, 8-Diphenylpyrene-1,2,6,7-tetracarboxylic (DP) and 3,8-di-(4-tert-butylphenyl)-pyrene-1,2,6,7-tetracarboxylic (DPt), were synthesized. Subsequently, two series of polyimides were synthesized by reacting DP and DPt with 4 diamines. Three diamines with methyl substitutions, 4-4'-methylenbis(2,6dimethyl-aniline) (MBDAM), 5.5⁻(hexafluoroisopropilyden)-di-o-toluidine) (HFI) and 2.4.6trimethyl-m-phenylenediamine (TMPD), and one without methyl substitution, 2,2-bis[4-(4aminophenoxyphenyl]) hexafluoropropane (BAPHF). Polyimides were synthetized by the one-step high-temperature polycondensation reaction in nitrobenzene, as solvent, in the presence of pyridine and benzoic acid. Chemical structures of the resulting dianhydride monomers and polyimides were confirmed by FTIR and ¹H-NMR. All the polyimides show high thermal stability, with onset decomposition temperatures above 490°C, and glass transition temperatures above 338 °C. The rigid and bulky structure of the dianhydrides, combined with methyl substituted diamines, yielded polyimides with high fractional free volume (FFV). The incorporation of tert-butyl in DPt based polyimides produced an improvement in thermal stability, d-spacing and permeability coefficient in comparison with DP based polyimides. All the polyimides present a combination of high permeability with moderate selectivity. The measured gas permeability coefficients decrease in the following order $P(CO_2) > P(H_2) > P(H_2) > P(O_2) > P(CH_4) > P(N_2)$, a behavior observed usually in polymers of intrinsic microporosity and highly rigid polyimides. Polyimides formed from TMPD diamine, showed the highest CO₂ permeability coefficients, 2035 barrer for DPt-TMPD and 1035 for DP-TMPD, which could be attributed to its inefficient chain packing from the incorporation of bulky groups in the dianhydrides and the methyl groups in the ortho position respect to the imide linkage. Moreover, the gas permeability coefficients and the selectivities obtained are similar to those of the PIM-polyimides reported in the literature. Furthermore, both series of polyimides are resistant to plasticization by CO₂ up to 15 atm.

INTRODUCCIÓN

La separación mediante membranas se considera una tecnología efectiva para la separación de mezclas de gases debido a su alta eficiencia de separación, bajos costos de operación y procedimientos operativos simples [1, 2]. Los procesos de membrana abarcan una amplia gama de aplicaciones, como la separación de N₂ y O₂ del aire, la recuperación de H₂ a partir de la producción de amoniaco o del procesamiento de hidrocarburos, y la separación del CO₂ del gas natural [3, 4].

En particular, el gas natural ha sido considerado como una fuente de energía menos contaminante y más económica que los combustibles fósiles tradicionales. El gas natural tiene un enorme potencial como fuente de producción de energía debido a la gran cantidad de reservas en todo el mundo, su consumo supera los 3.1 trillones de metros cúbicos por año y se espera que aumente 0.8% por año durante los próximos 20 años [5, 6]. Aunque el gas natural está compuesto principalmente de metano (CH₄), también contiene cantidades significativas de butano, etano, y propano. Además, el gas contiene impurezas como agua, dióxido de carbono (CO₂), sulfuro de hidrógeno (H₂S), cloruro de hidrógeno y dióxido de azufre. Estos gases ácidos pueden corroer las tuberías debido a la formación de compuestos ácidos y reducir el valor energético del gas natural [7].

En comparación con las tecnologías tradicionales de separación de CO₂ la tecnología de membrana ofrece ventajas, como menores costos de energía, simplicidad de operación mecánica, y una alta eficiencia energética [8]. La poliimida Matrimid[®], el acetato de celulosa y la polisulfona son los materiales más comunes utilizados para la fabricación de membranas poliméricas debido a su alta temperatura de transición vítrea, excelente resistencia mecánica y buen rendimiento en la separación de gases [9]. Sin embargo, las poliimidas aromáticas se encuentran entre los materiales más atractivos para la purificación de CO₂ debido a su alto rendimiento de separación de CO₂/CH₄. Como ejemplo, podemos mencionar Staudt-Bickel y Koros, quienes sintetizaron copoliimidas a base del anhídrido 4,4'-(hexafluoroisopropilideno) diftálico (6FDA) y obtuvieron una permeabilidad al CO₂ de 11.03 barrer y una selectividad ideal de 58 [10]. Asimismo, Lin y Chung sintetizaron poliimidas basadas en el mismo dianhídrido y obtuvieron permeabilidades de 677 Barrer al CO₂ y una selectividad de 20.18 [11]. Aunque las membranas poliméricas presentaron resultados prometedores en la separación de gases,

1

también presentan algunos inconvenientes como son los problemas de envejecimiento y la plastificación [12].

En particular, la plastificación de la membrana tiene un impacto negativo en la separación del gas que involucra componentes condensables, como en la purificación del gas natural (CO_2/CH_4) , nitrógeno (CO_2/N_2) e hidrógeno (CO_2/H_2) [13]. La plastificación inducida por CO_2 se refiere al fenómeno en el que la permeabilidad al CO_2 aumenta como una función del incremento de la presión, mientras que la selectividad disminuye. La plastificación de membranas poliméricas vítreas mediante CO_2 altera la dinámica de la cadena del polímero, causando un aumento en el volumen libre por el incremento en la movilidad segmental de las cadenas. Durante la plastificación, la difusión de los penetrantes se incrementa debido a la expansión de la cadenas, dando como resultado la pérdida de la capacidad de separación [14]. En consecuencia, el desarrollo de membranas resistentes a la plastificación y que mantengan su rendimiento de separación a altas presiones es de gran importancia.

Trabajos recientes han demostrado que la plastificación se puede eliminar o minimizar mediante el incremento de la rigidez de las cadenas, debido a que se reduce la movilidad de las mismas y limita el aumento del volumen libre de la membrana por la presencia de CO₂ [15]. Los entrecruzamientos han demostrado suprimir la expansión de las cadenas poliméricas, proporcionando una mayor estabilidad a las membranas en presencia del CO₂, haciéndolas resistentes a la plastificación. La modificación por entrecruzamiento térmico, irradiación ultravioleta (UV) y a través de una reacción química. Entre estos métodos, el entrecruzamiento por reacción química se considera el método más simple, económicamente y conveniente [8]. Sin embargo, estos entrecruzamientos reducen la permeabilidad de las membranas [15, 16] y para su aplicación industrial se requiere que las membranas presenten una alta permeabilidad y selectividad.

Por lo anterior, existe un nuevo enfoque en el desarrollo de nuevos polímeros con buen desempeño en la separación de gases y que sean resistentes a la plastificación en presencia de gases condensables como el CO₂. La mayoría de las modificaciones químicas se han dirigido en incrementar la rigidez de las cadenas, favoreciendo un incremento de la permeabilidad y la selectividad. Asimismo, a través de la restricción de la movilidad de las cadenas se espera un incremento en la resistencia a la plastificación inducida por CO₂. En este contexto, Swaidan *et al.*, sintetizaron polímeros con una alta

2

rigidez intracatenaria, con permeabilidades por arriba de 1500 Barrer [17]. y polímeros con un buen desempeño en la separación CO_2/CH_4 [18], en ambos casos las membranas fueron resistentes a la plastificación hasta 15 atm.

Con base en lo anterior, en el presente trabajo se reporta la síntesis de un nuevo dianhídrido el 3,8-di(4-*tert*-butilfenil) pireno-1,2,6,7-tetracarboxílico (DP*t*) que contiene grupos *tert*-butilos. También se describe la síntesis y caracterización de 7 nuevas poliimidas; cuatro de ellas basadas en el dianhídrido 3,8-difenilpireno-1,2,6,7-tetracarboxílico (DP) y tres basadas en el dianhídrido DP*t*. Asimismo, se estudia el efecto de los sustituyentes metilos en las diaminas. Para ello, se usarán tres diaminas con sustituyentes metilo y una diamina sin sustituciones. Se espera que la presencia de los grupos voluminosos de los dianhídridos incremente los coeficientes de permeabilidad a gases en las membranas de estas poliimidas. Además, se estudia su estabilidad térmica, resistencia mecánica y propiedades física; así como su plastificación hasta 15 atm.

HIPÓTESIS

Las poliimidas aromáticas con estructuras altamente rígidas de tipo escalera, que contengan sustituyentes que restringen la movilidad de las cadenas, serán resistentes a la plastificación por CO₂.

OBJETIVOS

Objetivo general

Sintetizar poliimidas aromáticas con un alto grado de rigidez para aumentar su resistencia a la plastificación y determinación de sus propiedades de transporte gases.

Objetivos específicos

- 1. Sintetizar dos dianhídridos con estructuras rígidas como el DP y DPt.
- Sintetizar poliimidas con alto grado de rigidez a partir de los dianhídridos DP y DP*t*, y las diaminas MBDAM, TMPD, HFI y BAPHF
- 3. Elaborar membranas densas por evaporación de disolventes a partir de las poliimidas sintetizadas, y caracterizarlas térmica, mecánica y fisicoquímicamente.
- 4. Determinar las propiedades de transporte de gases puros en las membranas de poliimidas obtenidas.
- 5. Evaluar el fenómeno de plastificación por CO₂ variando la presión entre 2 a 15 atm.

CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES

1.1 Membranas para separación de gases

Una membrana se define como una interface entre dos fases adyacentes que actúa como una barrera selectiva entre las dos fases, regulando el transporte de partículas, moléculas o sustancias específicas [19]. Una membrana es generalmente una película sólida, y ocasionalmente una película de fluido, de un espesor pequeño.

La separación de gases a través de membranas mediante transporte selectivo se considera una tecnología efectiva debido a su alta eficiencia de separación, bajos costos de operación y procedimientos operativos simples [1, 2]. Los procesos de membrana abarcan una amplia gama de aplicaciones, como la separación de N₂ del aire, la recuperación de H₂ a partir de la producción de amoniaco o del procesamiento de hidrocarburos, y la separación del CO₂ del gas natural [3, 4].

Una de las primeras aplicaciones de membranas fue la purificación de hidrógeno a partir de la producción de amoniaco [4]. Actualmente, también se han aplicado en la recuperación de hidrógeno en las refinerías de gas de síntesis y de las corrientes de gases residuales de hidrocarburos. Las membranas para separación de hidrógeno generalmente presentan una alta selectividad para mezclas de gases debido a la alta permeabilidad a este gas en comparación a la permeabilidad de otros gases como N₂, CH₄ y CO₂. Entre los materiales más utilizados se encuentran las polisulfonas y las poliimidas, las cuales pueden presentar altas selectividades y permeabilidades para las separaciones H_2/N_2 y H_2/CH_4 . Monsanto fue la primera compañía en introducir membranas para esta aplicación, ofreciendo un sistema de fibra hueca a base de una polisulfona comercializada como Prism®. Las membranas Prism® presentan selectividades de 39 (H_2/N_2) y 24 (H_2/CH_4) [20]. Esta tecnología pronto fue seguida por membranas basadas en acetato de celulosa desarrolladas por Separex Corp., las cuales presentan selectividades de 33 (H_2/N_2) y 26 (H_2/CH_4). Debido al incremento en del uso del hidrógeno como fuente de energía, la recuperación de hidrógeno a través de membranas tiene un potencial significativo y en crecimiento.

La tecnología de membranas también es utilizada para la producción de nitrógeno, a través de su enriquecimiento del aire. Las primeras membranas utilizadas presentaban una selectividad de 4 [4]. Estas membranas podían producir N_2 con 95% de pureza y una

recuperación del 50%; sin embargo, el mercado requiere purezas de 99%. La segunda generación de membranas a base de polisulfona, poliimidas, policarbonatos y polióxido de fenilo [4, 21]. presenta selectividades de 6-8, con una eficiencia del 99% de pureza y una recuperación de 50% en los productos. Sin embargo, la permeación de estas membranas es más baja en comparación con la de las primeras membranas.

Por otra parte, la eliminación de gases ácidos (CO₂ y H₂S) del gas natural es un área en crecimiento para la tecnología de membranas. En 2008, se estimó que el mercado mundial para la separación de gas natural era de aproximadamente \$ 5 billones de dólares/año, y la tecnología de membranas representaba aproximadamente el 5% de este mercado. Además, se estima que el mercado de membranas crecerá a \$ 220 millones/año para 2020 [22]. El polímero comúnmente utilizado para la eliminación de gases ácidos del gas natural es el acetato de celulosa. El cual tiene selectividad al par de gases CO₂/CH₄ de 12-15 [23, 24]. Sin embargo, las poliimidas y otros materiales han mostrado buenas eficiencias de separación, sus membranas tienen una selectividad a CO₂/CH₄ de 20-25, así como propiedades mecánicas, químicas y térmicas robustas para resistir las duras condiciones a las que la somete el gas natural [24].

1.2 Materiales para membranas

Uno de los aspectos más importantes dentro de la tecnología de membranas es la selección del material a partir del que se elaborará la membrana. De acuerdo con esto, se pueden encontrar membranas inorgánicas, membranas de matriz mixta y membranas poliméricas.

1.2.1 Membranas inorgánicas

En los últimos años, las membranas inorgánicas han ganado enorme atención debido a sus excelentes propiedades, que incluyen alta permeabilidad y selectividad. Existen dos tipos de membranas inorgánicas: porosas y no porosas (densas). Las membranas de vidrio, metal, alúmina, óxido de zirconio, zeolita y carbón, se usan comercialmente como membranas inorgánicas porosas. Mientras que, la cordierita, carburo de silicio, nitruro de silicio, titania, mullita y óxido de estaño se han usado para producir membranas inorgánicas no porosas [25]. Entre las principales ventajas de las membranas inorgánicas se encuentran su alta resistencia térmica y química y estructuras porosas bien definidas, lo que las hace más selectivas. Entre las aplicaciones de estas membranas se pueden

encontrar, las membranas de paladio para la separación de hidrógeno y las membranas de óxidos metálicos para la separación de oxígeno; sin embargo, su uso se ve limitado por el alto costo de producción [26, 27].

1.2.2 Membranas de matriz mixta

Las membranas de matriz mixta (MMM) son membranas que presentan partículas sólidas (zeolitas, tamices moleculares de carbono, nanopartículas) incrustadas dentro de una matriz polimérica. La presencia de las partículas en las MMM pueden actuar como tamices moleculares alterando la permeabilidad, ya sea por alteración de la estructura polimérica, lo que aumenta la permeabilidad, o pueden actuar como barreras reduciendo la permeabilidad [28]. El uso de polímeros flexibles como matriz mejora la fragilidad que presentan las membranas inorgánicas. Asimismo, diversos estudios han demostrado que las propiedades de separación de los MMM son más altas que las propiedades intrínsecas de la matriz polimérica, por ejemplo Mahajan *et al.* preparó membranas de MMM a base del Ultem® (polieterimida) con nanopartículas de zeolita 4A y encontró que con altas cargas de zeolitas, la selectividad de O₂/N₂ para las MMM alcanzó casi el doble que para las membranas de polímeros puros [27, 29]. A pesar del potencial en separación de gases de las MMM, existen desventajas como son la falta de dispersión homogénea de los rellenos inorgánicos en la matriz polimérica y la falta de adhesión entre las fases [26].

1.2.3 Membranas poliméricas

Muchos polímeros han sido investigados como materiales de membrana para separación de gases, tales como polidimetilsiloxano, polisulfona, polióxido de fenileno, acetato de celulosa y poliimidas [19, 30]; sin embargo, son pocos los que han tenido éxito comercial. Para ser considerado un polímero ideal para membranas de separación de gas, se requieren materiales que presenten una alta permeabilidad así como una buena selectividad [1, 31]. Una mayor permeabilidad permitirá disminuir el área de membrana requerida para tratar una cantidad dada de gas, disminuyendo el costo de la membrana, mientras que una mayor selectividad proporciona mayor pureza [32]. Desafortunadamente, existe un compromiso inherente entre la permeabilidad y la selectividad, es decir, los polímeros altamente permeables muestran baja selectividad y viceversa.

7

Este comportamiento entre la permeabilidad y la selectividad en membranas poliméricas fue reportado por Robeson en 1991 y actualizado en 2008 [33, 34], quien encontró un límite superior (denominado upperbond) en los proceso de separación para los principales gases (O_2/N_2 , CO_2/CH_4 , CO_2/N_2 , H_2/CH_4). Este límite relaciona datos de permeabilidad de más de 200 membranas mediante la ecuación $P_i = K\alpha_{ij}^n$ (siendo *K* y *n* parámetros de ajuste, P_i la permeabilidad del gas *i* que permea más rápidamente y α_{ij} la selectividad del gas *i* frente al gas *j*) [34]. En la Figura 1.1 se muestra un diagrama de Robeson para la separación CO_2/CH_4 , en donde se puede apreciar que al aumentar la permeabilidad del CO_2 disminuye la selectividad ($\alpha = CO_2/CH_4$).



Figura 1.1. Diagrama de Robeson para la separación CO₂/CH₄ (TR: polímeros de arreglo térmico; PIM: polímeros de microporosidad intrínseca).

En la actualidad este diagrama de Robeson se ha convertido en una referencia para evaluar las propiedades de separación de nuevos polímeros. Es decir, que cuanto más cerca del límite se encuentre la relación permeabilidad-selectividad o supere el límite, mejores serán las propiedades de separación de los polímeros.

1.3 Mecanismos de transporte por solución-difusión

Generalmente, el transporte de gas en membranas poliméricas densas no porosas se puede explicar a través del mecanismo conocido como solución-difusión [28, 35]. Este mecanismo generalmente se considera un proceso de tres pasos. En el primer paso el gas se disuelve en la superficie de la membrana. Posteriormente, el gas disuelto se difunde a través de la membrana por difusión mediante de un gradiente de concentración. Finalmente, las moléculas de gas se evaporan en la cara inferior de la membrana [4, 36]. Por lo tanto, la permeabilidad está controlada por dos parámetros fundamentales: el coeficiente de difusión y el coeficiente de solubilidad y se puede describir mediante la siguiente ecuación:

1.3.1 Parámetros de permeación de gases

La permeabilidad del gas A, P_A , refleja el rendimiento de un material como membrana, y es igual al flujo difusivo normalizado a través de la membrana por el grosor de la membrana, entre el cambio de presión a través de la membrana y es expresado de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$P_{A=\frac{FluxA.l}{\Delta p_A}}$$
 1.2

Comúnmente la permeabilidad es expresada en Barrer, donde:

$$1 \text{ Barrer}=1 \times 10^{10} \frac{\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}}{\text{cm}^2.\text{s.cm.Hg}}$$
 1.3

De acuerdo con la ecuación 1.1, la permeabilidad puede expresarse como el producto de un coeficiente de difusión y un coeficiente de solubilidad. Por lo tanto, la solubilidad se define como la relación de la concentración de gas en un polímero (C) a la presión de gas (p) y es expresada a través de la siguiente ecuación:

$$S_A = \frac{C_A}{p_A}$$
 1.4

El coeficiente de difusión para un determinado gas puede ser representando por:

$$D_A = \frac{f_A \lambda^2_A}{6}$$
 1.5

Donde f_A , expresa los saltos difusivos realizados por las moléculas de gas en la matriz polimérica y λ_A es la longitud del salto difusivo [14]. El coeficiente de difusión es afectado por el tamaño del penetrante, la flexibilidad de la cadena de polímero y al volumen libre en el polímero.

La selectividad ideal de las membranas es la relación de las permeabilidades de los gases individuales y refleja la eficiencia de una membrana polimérica para separar un par de gases. Para una mezcla de gas *A* y *B*, la selectividad ideal se describe:

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B}$$
 1.6

1.3.2 Modo dual

El modelo dual proporciona otro medio para describir la absorción de moléculas de gas en una membrana vítrea. La solubilidad o sorción, de una molécula de gas en una matriz de polímero vítreo es de naturaleza termodinámica y está determinada por la condensabilidad del gas penetrante, las interacciones polímero-penetrante y la cantidad de volumen libre en el polímero [22]. El modelo dual sostiene que las moléculas de gas pueden ser absorbidas en dos ambientes disponibles. Moléculas absorbidas directamente en la matriz polimérica, que puede modelarse usando la Ley de Henry a presiones bajas e intermedias, y moléculas absorbidas en microcavidades dentro de la matriz polimérica. Estas microcavidades se modelan utilizando la sorción de tipo Lagmuir. Por lo tanto, la concentración total de moléculas absorbidas en la matriz polimérica puede ser descrita como:

$$C = k_d p + \frac{bC_H p}{1 + b_p}$$
 1.7

Donde *C* es la concentración de gas absorbida, *p* es la presión, k_d es la constante de la ley de Henry, *b* es la constante de afinidad para la sorción de Lagmuir y C_H es la capacidad de sorción de Lagmuir. La solubilidad para un gas generalmente aumenta a medida que la presión incrementa y las microcavidades del polímero se saturan. Por lo tanto, la solubilidad del gas alcanza una asíntota. A presiones más altas, donde las microcavidades ya se encuentran saturadas, la sorción adicional puede provocar una expansión de cadenas, provocando la plastificación del polímero.

1.4 Plastificación

La plastificación en membranas poliméricas es el fenómeno por el cual una estructura polimérica se hincha por la acción de un penetrante altamente soluble, como el CO₂ [37]. Este hinchamiento causa un aumento en el volumen libre, facilitando el movimiento molecular de las cadenas lo que aumenta la permeabilidad y disminuye la selectividad a menudo a altas presiones [8, 22]. Modelos conceptuales actuales de la plastificación sugieren que es principalmente debida a la disolución de gas en microcavidades que son más pequeños que el diámetro de la molécula de gas. Esta disolución conlleva una adsorción molecular, lo que implica que la matriz polimérica debe extenderse para acomodar el gas, lo que lleva a una expansión permanente de la matriz [38].

Durante la plastificación, la difusión de los gases penetrantes se incrementa debido a la expansión de las cadenas, resultado en una disminución de la eficiencia de separación. La plastificación también puede causar una pérdida en la resistencia mecánica [39].

Generalmente, el fenómeno de plastificación, en membranas poliméricas, se representa con gráficos que muestran la permeabilidad al CO_2 en función del incremento de la presión, a diferencia de la típica reducción en la T_g mediante DSC. A bajas presiones, la mayoría de los polímeros vítreos muestran una disminución de la permeabilidad al CO_2 al aumentar la presión. Sin embargo, la disminución de la permeabilidad al CO_2 finaliza cuando la presión de alimentación supera un cierto valor, y la permeabilidad comienza a aumentar a medida que la presión de alimentación se incrementa [40]. La presión en el punto de flexión se denomina la "presión de plastificación" tal como se representa en la Figura 1.2.



Figura 1.2. Respuesta de una membrana a la plastificación por CO₂.

Aunque estos efectos son reversibles tras eliminar el gas a menudo el proceso es lento e incompleto [41]. Los polímeros vítreos sometidos a plastificación pueden mostrar histéresis, como se observa en la Figura 1.3.



Figura 1.3. Cambios en la permeabilidad por efecto de un aumento en la presión del CO₂ para el acetato de celulosa.

Asimismo, un efecto típico de la plastificación en polímeros vítreos es la reducción de la interacción entre segmentos adyacentes de las cadenas poliméricas vecinas, lo que se traduce en un aumento de la flexibilidad, la ductilidad y la disminución de la T_g [42]. Por lo tanto, la eliminación o disminución de la plastificación, sin pérdidas dramáticas en el desempeño de las membranas, facilitaría la introducción de éstas en la industria.

1.5 Poliimidas aromáticas con alto grado de rigidez

Las poliimidas aromáticas han alcanzado una creciente importancia como materiales de alto rendimiento, gracias a sus excelentes propiedades térmicas y mecánicas, una elevada resistencia a agentes químicos y capacidad de formar películas poliméricas, pues la mayoría suelen presentar pesos moleculares suficientemente altos. Todo ello las convierten en materiales de interés para la separación de gases [43]. Las poliimidas muestran una alta permeabilidad para el CO₂ y buena selectividad a la mezcla CO₂/CH₄[44]. Sin embargo, a altas presiones, el CO₂ tiende a plastificar la membrana, disminuyendo su eficiencia en la separación de gases.

Una forma de evitar el problema de plastificación inducido por el CO₂ en las membranas para separación de gases es mediante modificaciones estructurales que permitan tener materiales con la rigidez suficiente para mantener su estructura con el aumento de la presión. Por otra parte, la rigidez de la cadena de polímero determina la selectividad mientras que la separación entre la cadena y la movilidad de la cadena regula la permeabilidad [6, 44]. Por lo tanto, mediante modificaciones estructurales se pueden obtener membranas resistentes a la plastificación con altos valores de permeabilidad y de selectividad.

Una de las estrategias que se sigue para la aplicación de este concepto es la incorporación de grupos funcionales en poliimidas altamente aromáticas que presenten altas barreras energéticas de rotación [45]. Dentro de esta estrategia se han logrado sintetizar polímeros muy rígidos y con restricciones conformacionales. Entre estos materiales, podemos encontrar a los polímeros de microporosidad intrínseca o PIM por sus siglas en inglés, cuya característica importante es la introducción de grupos cardo con centros escalonados en la cadena principal, los cuales se encuentran resaltados en la Figura 1.4. La introducción de estos grupos presenta efectos interesantes en la permeabilidad a los gases, así como en la selectividad [46].

13



Figura 1.4. Estructuras de polímeros PIM-1 y PIM-7

Las PIM son materiales orgánicos microporosos, que poseen estructuras de anillos fusionados en una red de polímero rígido y escalonado que no pueden empaquetarse de manera eficiente, y en consecuencia se tienen poros interconectados de tamaño molecular [47, 48]. A partir de la forma escalonada de la estructura en las PIMs, sus membranas muestran excelente desempeño en la separación de gases, exhibiendo además una alta permeabilidad. Diversas investigaciones se han llevado a cabo sobre las propiedades de permeación de gas en PIM-1 (el cual es el prototipo de esta clase de polímeros, ver Figura 1.5) y aunque a menudo superan el límite superior de Robeson, muestran una selectividad de baja a moderada para la separación de los pares de gases comerciales como son O_2/N_2 , CO_2/CH_4 , CO_2/N_2 , y H₂/CH₄, lo que limita su uso comercial [49-52].



Figura 1.5. Síntesis del PIM-1

Sin embargo, las PIM con modificaciones estructurales voluminosas como son los grupos metilo muestran selectividades más altas que sus precursores, tomando como base del

PIM-1[45, 47, 53, 54]. Recientemente, Ghanem *et al.*, reportaron la síntesis de poliimidas basadas en un dianhídrido con una estructura similar a las PIM-P1 al que denominaron PIM-PI. En la Figura 1.6 se pueden observar algunas de las estructuras obtenidas. Estos materiales presentan permeabilidad de gases más alta que de las poliimidas reportadas en la literatura [55]. Por otra parte Cho y Park reportaron la síntesis poliimidas basadas 6FDA-2,6-tripticeno, mostrando excelentes propiedades, con una permeabilidad alta de CO₂ de 189 Barrer y una selectividad CO₂/CH₄ de 30.5 que es suficientemente alta para sistemas comerciales [56]. Asimismo, Ma *et al* sintetizaron un nuevo espirobindano basado en la 9,9'-espirobifluorenona que presentó permeabilidades al CO₂ de hasta 234 Barrer y selectividades para el par CO₂/CH₄ de 27.3 [45].



Figura 1.6. Estructuras de las PIM-PI.

Estas nuevas poliimidas se han caracterizados por presentar estructuras rígidas semiescalonadas o escalonadas y en general presentan una buena combinación de altas permeabilidades y altas selectividades. Sin embargo, se ha reportado que la disposición de las cadenas da como resultado membranas con resistencia a la plastificación [17].

Por otra parte, Santiago-García et al. reportaron la síntesis de poliimidas a base del dianhídrido DP y diaminas sustituidas, presentando poliimidas con una alta fracción de volumen y una alta permeabilidad [57]. Asimismo, estas poliimidas se caracterizan por

presentar estructuras rígidas semiescalonadas, las cuales se esperan que puedan presentar resistencia a la plastificación. Por lo tanto, en este trabajo reportamos la síntesis de una serie de tres poliimidas basadas en el dianhídrido 3,8-difenilpireno-1,2,6,7-tetracarboxílico (DP) con diaminas con y sin sustituyentes *orto* metilo. Asimismo, se reporta la síntesis de un nuevo dianhídrido el 3,8-di(4-*tert*-butilfenil) pireno-1,2,6,7-tetracarboxilico (DP*t*) que contiene grupos *tert*-butilos y su correspondiente polimerización. Entre otros se estudian los efectos de los sustituyentes *orto* metilo sobre el rendimiento de separación de gas de las membranas a partir de las poliimidas sintetizadas. La estabilidad térmica y las propiedades físicas de estas poliimidas también fueron investigadas. Se espera que la presencia de los grupos voluminosos fenilo y fenil-*tert*-butilo de los dianhídridos incremente el coeficiente de permeabilidad térmica, resistencia mecánica y propiedades físicas; además, se reporta el estudio de plastificación de estas poliimidas hasta 15 atm.

CAPÍTULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

Naftaleno (99%, Sigma Aldrich), cloruro de benzoilo (99% Sigma Aldrich), cloruro de aluminio (AlCl₃, 99% Sigma Aldrich), cloruro de 4-*tert*butilbenzoil (98% Sigma Aldrich), hidracina monohidratada (98%, Sigma Aldrich), dietilenglicol (99%, Sigma Aldrich), hidróxido de sodio (NaOH, 98.3 % J. T. Baker), nitrobenceno, NB, (99.5%, Sigma Aldrich), anhidro maleico (99%, Fluka), iodo (99%, Sigma Aldrich), ácido acético (100%, J. T. Baker), xileno (98.5 % Sigma Aldrich), tolueno (99.3%, Sigma Aldrich), n-hexanos (98.5%, TEDIA, mezcla de hexanos), ácido clorhídrico (37%, J. T. Baker), metanol(99%, J. T. Baker), etanol (99%, J. T. Baker), N, N-dimetilformamida, DMF, (99%, Sigma Aldrich), N, N'-dimetilacetamida, DMA, (99.%, Sigma Aldrich), tetrahidrofurano, THF,(99%, Sigma Aldrich), cloroformo (CHCl₃, 99.98%, J. T. Baker), 1-metil-2-pirrolidona, NMP, (99.5%, Sigma Aldrich), piridina (99.8%, Sigma Aldrich), ácido benzoico (99.5%, Sigma Aldrich), 4-4'-metilenbis(2,6-dimetil-anilina), MBDAM, (99%, Sigma Aldrich) V 5.5'-(hexafluoroisopropiliden)-di-o-toluidina), HFI, (98%, Sigma Aldrich), se utilizaron como fueron recibidos por el proveedor. 2, 4, 6-trimetil-m-fenil-enediamina), TMPD, (96%, Sigma Aldrich) fue sublimado antes de su uso.

2.2 Síntesis de monómeros

2.2.1 Síntesis del dianhídrido 3,8-difenilpireno- 4,5,9,10-tetracarboxílico

La síntesis del dianhídrido 3,8-difenilpireno-4,5,9,10-tetracarboxílico (DP) se realizó de acuerdo al procedimiento descrito por Santiago *et al.* [57]. Esta síntesis consta de tres pasos fundamentales como se ilustra en la Figura 2.1. Siendo la primera reacción una bencilación del naftaleno para producir al 1,5-dibenzoil naftaleno. El segundo paso consistió en la reducción de grupos cetonas del 1,5-dibenzoilnaftaleno para dar el 1,5-dibencil naftaleno y N₂ como subproducto. Finalmente, el último paso consistió en la condensación del 1,5-dibencilnaftaleno con anhídrido maleico y nitrobenceno para obtener el DP como se ilustra en la Figura 2.1.



Figura 2.1. Esquema de reacción del DP.

2.2.2 Síntesis del dianhídrido 3,8-di-(4-tertbutilfenil) pireno 4,5,9,10-tetracarboxílico

La síntesis del dianhídrido 3,8-di-(4-*tert*butilfenil)pireno 4,5,9,10-tetracarboxílico, se realizó de acuerdo al procedimiento descrito por Santiago *et al.* para la síntesis del DP [57], con algunas modificaciones como se indica a continuación en el esquema de la Figura 2.2.



Figura 2.2. Esquema de reacción del DPt.

1,5-di(4-*tert*butil) benzoil naftaleno (1)

En un reactor de tres bocas de 500 mL, provisto de agitación mecánica y salida de N₂, se colocaron 40 mmol de naftaleno y 50 mmol de cloruro de 4-terbutilbenzoilo. La mezcla fue calentada a 60 °C hasta disolución del naftaleno, y se le añadió 80 mmol de AlCl₃ de forma lenta y cuidadosamente. Esta mezcla fue calentada a 115 °C y se mantuvo por 4 h. Al terminar este tiempo, la temperatura se bajó a 60 °C y nuevamente se le adicionó 50 mmol de cloruro de 4-terbutilbenzoilo y 80 mmol de AlCl₃; nuevamente se elevó la temperatura hasta 115 °C y se mantuvo por 12 h. El sólido obtenido fue segregado con

HCI frío, filtrado y lavado con agua destilada para eliminar el exceso de ácido. El filtrado se disolvió en tolueno y se lavó con una solución de NaOH al 5%, y posteriormente con agua caliente por 48 h utilizando un sistema de extracción líquido-líquido. Al producto obtenido se le realizaron extracciones de 200 mL con hexanos. A las extracciones obtenidas se les retiró el exceso de disolvente para que el material empezara a cristalizar. El material se recristalizó con etanol.

1, 5-di(4-tertbutil) bencil naftaleno (2)

En un matraz de 100 mL de 3 bocas y equipado con un agitador mecánico, se colocaron 4.2 g de 1, 5-di-(4-*tert*butil) benzoil naftaleno, 42 mL de dietilenglicol y 2.52 mL de hidracina. La mezcla de reacción se llevó a 150 °C para eliminar el agua; y posteriormente se bajó la temperatura a 100 °C y se añadió 1.68 g de NaOH; y nuevamente la solución se llevó a reflujo durante 3 h. Al finalizar el tiempo de reacción se dejó enfriar hasta temperatura ambiente en agitación. El sólido obtenido se recuperó por filtración y se lavó con etanol.

3,8-di(4-*tert*-butilfenil) pireno-1,2,6,7-tetracarboxílico (3)

En un matraz de 25 mL se añadió 5 g de anhídrido maleico y 5 mL de nitrobenceno. La mezcla se calentó a 100 °C y se mantuvo durante 30 min para eliminar agua. Posteriormente se adicionó 1 g de 2 y unos cristales de yodo. La mezcla de reacción se calentó a 115 °C y se mantuvo por 4 h. Al término de la reacción se dejó enfriar y se le añade 100 mL de ácido acético. El precipitado se recolectó por filtración a vacío y se lavó con ácido acético y éter de petróleo para obtener al dianhídrido **3,8-di(4-***tert***-butilfenil) pireno-1,2,6,7-tetracarboxílico (DPt)**. El DP*t* se recristalizó dos veces antes de su uso. El esquema general de reacción para esta síntesis del dianhídrido **3,8-di(4-***tert***-butilfenil) pireno-1,2,6,7-tetracarboxílico**, se muestra en la Figura 2.2.

2.3 Síntesis de poliimidas

Las poliimidas a base del dianhídrido DP y DP*t* fueron sintetizadas mediante una reacción clásica de policondensación en un paso entre un dianhídrido y una diamina [57]. En las Figuras 2.3 y 2.4 se muestran los esquemas generales de síntesis para ambas series. A continuación, se presenta el procedimiento general para la síntesis de las poliimidas. En un matraz balón de 3 bocas de 50 mL, acondicionado con agitación mecánica y flujo

continuo de N₂, se disolvió 1 mmol de la diamina en 3 mL de nitrobenceno. Cuando la diamina se disolvió por completo, se agregó 1 mmol del dianhídrido y 3 mL de nitrobenceno. A continuación, se incrementó la temperatura a 80 °C y se mantuvo en agitación por una hora. Transcurrido este tiempo, se agregaron 2 mmol de piridina y se incrementó la temperatura gradualmente hasta 120 °C. Se adicionaron 2 mmol de ácido benzoico, se incrementó gradualmente la temperatura hasta 200 °C y se dejó reaccionar por 24 h. Finalmente se procedió a precipitar el polímero utilizando etanol al 99%. El polímero fue recuperado por filtración y secado a 200 °C por 24 h.



Figura 2.3. Esquema de reacción para la síntesis de las poliimidas a base del dianhídrido DP.



Figura 2.4. Esquema de reacción para la síntesis de poliimidas a base del dianhídrido DPt.

2.4 Pruebas de solubilidad

La solubilidad de las poliimidas sintetizadas fue evaluada en diferentes disolventes a una concentración de 5 mg/mL a temperatura ambiente. Las muestras que no fueron solubles después de 24 h se calentaron hasta el punto de ebullición del disolvente. Los disolventes empleados en esta prueba fueron: 1-metil-2-pirrolidona (NMP), N, N-dimetilformamida (DMF), N, N-dimetilacetamida (DMAc), dimetil sulfoxido (DMSO), cloroformo (CHCl₃), tetrahidrofurano (THF), y nitrobenceno (NB).

2.5 Elaboración de las membranas

Las membranas densas a partir de las poliimidas sintetizadas se elaboraron mediante el método conocido como evaporación controlada de disolvente. Para ello, la poliimida se disolvió en nitrobenceno al 4% (p/v). Posteriormente, la solución polimérica se filtró a través de un filtro de politetrafluoroetileno (PTFE) con un tamaño de poro de 0.45 µm (Nalgene®). La solución filtrada se vertió en una placa de vidrio delimitada por un aro metálico y se colocó un embudo de cristal para evaporar el disolvente lentamente. La

placa de vidrio se calentó a 80 °C durante 12 h. Finalmente, la membrana se lavó con metanol y se secó a 230 °C a presión reducida por 24 h para eliminar disolvente residual.

2.6 Caracterización de las membranas densas

2.6.1 Espectroscopía de Infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

La estructura química de los monómeros y las poliimidas sintetizadas a partir de los dianhídridos DP y DP*t* fueron confirmadas por espectroscopía de FTIR. Los análisis se realizaron en un espectrofotómetro de infrarrojo Nicolet 8700 Thermo Scientific empleando una resolución de 4 cm⁻¹ en el intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹. Los monómeros fueron analizados utilizando muestras dispersadas en pastillas de KBr, mientras que las poliimidas se evaluaron empleando la técnica de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR).

2.6.2 Análisis espectroscópico de resonancia magnética nuclear de protón (¹H-RMN)

Asimismo, las estructuras químicas de los monómeros y las poliimidas sintetizadas fueron confirmadas por ¹H-RMN utilizando un espectrómetro de resonancia magnética nuclear Varian VNMRS de 600 MHz. El análisis de los monómeros y las poliimidas se realizó utilizando cloroformo deuterado (CDCl₃) como disolvente y tetrametilsilano (TMS) como estándar.

2.6.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica de las membranas de poliimidas basadas en los dianhídridos DP y DP*t* se evaluó usando un analizador termogravimétrico TGA-7 (Perkin Elmer). El análisis se llevó a cabo evaluando 4 mg de muestra en forma de película utilizando un intervalo de temperatura de 50-800 °C, con una tasa de calentamiento de 10 °C/min utilizando atmósfera de N₂.

2.6.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La temperatura de fusión (T_m) de los monómeros y la temperatura de transición vítrea (T_g) de las membranas de poliimidas, se determinaron usando un calorímetro diferencial de barrido DSC Mettler-Toledo modelo Star System. Para las mediciones se emplearon de 4-5 mg de muestra a una tasa de calentamiento de 10 °C/min en un intervalo de 40 a 500 °C en atmósfera de N₂.

2.6.5 Viscosidad inherente

La viscosidad inherente (η_{inh}) de las poliimidas se midió utilizando un viscosímetro Ubbelohde No. 50. Se utilizó una solución polimérica con concentración de 0.5 g/dL. Para las poliimidas basadas en la diamina TMPD y HFI se utilizó DMF como disolvente, y NB para las poliimidas basadas en MBDAM. El procedimiento consistió en evaluar el tiempo de fluidez de la solución contra el tiempo de flujo del disolvente. La η_{inh} se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_r}{c}$$
 2.1

donde η_{inh} es la viscosidad inherente (dL/g), η_r es la viscosidad relativa (t/t_0), t es el tiempo de flujo promedio de la solución polimérica (s), t_0 es tiempo promedio del flujo del disolvente (s) y c es la concentración de la solución polimérica

2.6.6 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas a tensión de las membranas de poliimida a base del dianhídrido DP y DP*t*, se determinaron en una máquina de prueba universal Shimadzu AGS-X, utilizando una celda de carga de 100 N a una velocidad de deformación de 1 mm/min. Las dimensiones de las probetas fueron de 0.5 cm X 2 cm y el grosor fue ~100 μ m (TMPD, MBDAM y HFI) y ~60 μ m (BAPHF). Para la medición se tomó un promedio de al menos tres réplicas para cada membrana.

2.6.7 Densidad y fracción de volumen libre (FVL)

La densidad (ρ) de las membranas obtenidas a partir de las poliimidas basadas en los dianhídridos DP y DP*t* se determinó utilizando una columna de gradiente de densidad (Techne Corp., Princeton, NJ). La medición se realizó con soluciones de nitrato de calcio (Ca(NO₃)₂) utilizando un intervalo de densidad entre 1.17 y 1.40 g/cm³. La calibración de la columna se realizó con estándares de densidad conocida.

La fracción de volumen libre (FVL) se calculó utilizando la siguiente ecuación:
$$FVL = \frac{V - V_0}{V}$$
 2.2

donde *V* es el volumen específico molar de la unidad monomérica (cm³/mol) y es determinada a través de la densidad de las membranas (g/cm³). V_0 es el volumen molar específico ocupado por las cadenas poliméricas y con la siguiente ecuación:

$$V_0 = 1.3 V_w$$
 2.3

Siendo V_w el volumen de van der Waals de la unidad repetitiva, el cual se estima a través de la siguiente ecuación utilizando el método de suma de contribución de enlaces y átomos descrito por Zhao *et al.*[58].

$$V_{w}\left(\frac{\dot{A}^{3}}{mol\acute{c}ulas}\right) = \sum contribución de todos los átomos-5.92N_{B}-14.7R_{A}-3.8R_{NA}$$
2.4

donde R_A es el número de anillos aromáticos y R_{NA} es el número de anillos no aromáticos. N_B es el número de enlaces y es calculado a través de la siguiente ecuación: $N_B=N-1+R_g$; siendo N el número de átomos presentes en la unidad repetitiva y R_g es el número total de anillos

2.6.8 Difracción de rayos X.

Los patrones de difracción de rayos X de las membranas de poliimidas basadas en los dianhídridos DP y DP*t* fueron realizados en un equipo de rayos-X Bruker D8 Advance, usando una fuente de radiación K α Cu (λ_{Cu} = 1.542Å), en un intervalo 2 θ de 5° a 60°. La distancia entre cadenas (espaciamiento-d) fue calculado mediante la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \, sen \theta$$
 2.5

donde *d* es la distancia entre cadenas (espaciamiento-d), λ es la longitud de onda del haz (1.54 Å) y θ es el ángulo de incidencia del haz.

2.6.9 Propiedades de transporte de gases puros

El transporte de gases puros a través de las membranas de poliimidas se evaluó usando una celda de permeación de volumen constante y presión variable. Para el análisis se emplearon seis gases puros (He, H₂, O₂, N₂, CH₄ y CO₂) a 2 atm y 35 °C. La prueba consiste en evaluar el incremento de la presión con el tiempo, como se muestra en la Figura 2.5. Para determinar los coeficientes de permeabilidad se utilizó la siguiente ecuación:

$$P_A = \frac{273}{76} \frac{Vl}{ATp_0} \frac{dp}{dt}$$
 2.6

donde *P* es el coeficiente de permeabilidad del gas A expresada en Barrer, *V* es el volumen constante de la celda de permeación, *A* y *l* son el área y el grosor de la membrana, respectivamente. *T* es la temperatura a la cual se hace la medición (298.15 K), p_0 es la presión de alimentación del gas en la cara superior de la membrana, y dp/dt es el incremento de la presión con el tiempo bajo condiciones de estado estacionario. El coeficiente de difusión (*D*) fue determinado mediante el método del tiempo de retardo usando la siguiente relación:

$$D = l^2 / (6\theta)$$
 2.7

Donde *l* es el grosor de la membrana y θ es el tiempo de retardo.

Finalmente, el coeficiente de solubilidad (S) se calculó usando la siguiente ecuación:



Figura 2.5. Curva típica de presión contra tiempo de una prueba de transporte de gas a través de una membrana polimérica densa.

2.6.10 Plastificación

Para evaluar la resistencia a la plastificación de las poliimidas a base de los dianhídridos DP y DP*t*, se emplearon mediciones de permeabilidad a los gases CH_4 y CO_2 , incrementando gradualmente la presión de 2 hasta 15 atm a 35 °C.

Histéresis a la permeabilidad de CO₂

Para el estudio de histéresis en las diferentes membranas a base de los dianhídridos DP y DP*t* se utilizó un protocolo reportado por Xia *et al.* [59]. El protocolo consta de cuatro partes: (1) presurización de 2 atm a 15 atm con intervalos de 10 min a cada presión; (2) mantener a 15 atm durante 4 h y medir el cambio de permeabilidad; (3) despresurización de 15 atm a 4 atm con intervalos de 10 min a cada presión; (4) mantener a 4 atm durante la noche y medir el cambio de permeabilidad con el tiempo.

CAPÍTULO 3

Poliimidas a base del dianhídrido 3,8-difenilpireno-4,5,9,10-tetracarboxílico (DP)

3.1 Introducción

Las poliimidas aromáticas se encuentran entre los materiales para separación de gases más prometedores debido a su alta eficiencia de separación, excelente estabilidad térmica, resistencia química y propiedades mecánicas [60-62]. Sin embargo, el alto grado de empaquetamiento y la baja movilidad de las cadenas limitan la difusión de moléculas a través de la matriz polimérica y, por consiguiente, las membranas de poliimida aromática comúnmente tienen una permeabilidad de baja a moderada [43, 63]. En diversos estudios, se sugirió que se obtendrían mejores rendimientos al aumentar la rigidez de la cadena del polímero pero manteniendo la difusividad [64]. La introducción de grupos que eviten el empaquetamiento ha sido la forma más efectiva de mejorar la difusividad mediante un incremento de la fracción de volumen libre (FVL).

En general, para alcanzar este objetivo se han incorporado tres principales grupos que evitan el empaquetamiento de las cadenas: puentes rígidos [65, 66], grupos voluminosos [63, 67, 68] y sustituyentes metilo [69]. Particularmente, varios estudios de poliimidas aromáticas con estructuras rígidas con sustituyentes *orto* metilo han mostrado una alta permeabilidad a los gases con selectividad moderadas [57, 69]. Las sustituyentes en la posición *orto* de los enlaces C-N evitan el empaquetamiento de la cadena, aumentan la distancia entre cadena y disminuyen la interacción entre cadenas [63, 70-73]. Por ejemplo, Zhang et al, describieron la síntesis de dos polímeros con sustituyentes -H y CH₃, demostraron que los grupos metilo en la posición *orto* del enlace C-N mejoran de manera efectiva la permeabilidad del polímero [69]. Mientras tanto, Álvarez *et al.*, sintetizaron poliimidas con sustituyentes *orto* metilo, dando como resultado una poliimida con una alta fracción de volumen libre y una alta permeabilidad [62]. Santiago-García *et al.* reportaron la síntesis de tres poliimidas a base del dianhídrido DP y diaminas sustituidas. La estructura rígida del DP y la presencia de grupos voluminosos permitió la síntesis de poliimidas con excelentes propiedades de separación de gases [57].

Por lo tanto, debido al potencial en la separación de gases y la necesidad de encontrar polímeros resistentes a la plastificación, en este trabajo reportamos la síntesis de una serie de cuatro poliimidas basadas en el dianhídrido 3,8-difenilpireno-1,2,6,7-tetracarboxílico (DP) con diaminas con y sin sustituyentes *orto* metilo. Asimismo, se

27

estudian los efectos de los sustituyentes *orto* metilo sobre el rendimiento de separación de gas de las membranas. La estabilidad térmica y las propiedades físicas también fueron investigadas.

3.2 Síntesis de poliimidas a base del dianhídrido DP

Se sintetizaron cuatro nuevas poliimidas a partir del dianhídrido 3,8-difenilpireno-1,2,6,7tetracarboxílico (DP), el cual ha sido previamente reportado por Santiago-García *et al [57]*. La síntesis de las poliimidas re realizó a través de una reacción de policondensación en un paso entre el DP y 4 diaminas comerciales TMPD, MBDAM, HFI y BAPHF, usando nitrobenceno como disolvente, piridina y ácido benzoico como se muestra en la Figura 2.3. La estructura química de las poliimidas sintetizadas se confirmó por ATR-FTIR y ¹H-RMN.

3.3 Espectroscopía de ATR-FTIR

La Figura 3.1 muestra los espectros de las membranas de poliimidas. En los espectros de esta Figura se pueden observar las bandas de absorción características de poliimidas en 1770 y 1710 cm⁻¹ (vibración de estiramiento asimétrico y simétrico C=O) y a 1370 cm⁻¹ (vibración de estiramiento de C-N). Para poliimidas sustituidas, se observaron absorciones a 2940-2860 cm⁻¹ de C–H alifático. Asimismo, para las poliimidas DP-BAPHF y DP-HFI, se pueden observar las absorciones características de los estiramientos asimétricos y simétricos a 1170 y 1207 cm⁻¹ del -CF₃. La ausencia de las bandas a 1680 cm⁻¹ de tensión del enlace C-O, así como la banda a 3300 cm⁻¹ correspondiente al enlace N-H de la amida, indican una completa imidación de las poliimidas.



Figura 3.1. Espectro de ATR-FTIR de las películas de poliimidas a base del dianhídrido DP

3.4 Espectroscopía de ¹H-RMN

Las 4 poliimidas basadas en el dianhídrido DP también fueron caracterizadas estructuralmente a través de espectroscopia ¹H-NMR. En las Figuras 3.2, 3.3 y 3.4 se muestran el espectro ¹H-RMN de las poliimidas DP-TMPD, DP-HFI y DP-MBDAM, respectivamente. La caracterización para el DP-BAPHF no fue realizada debido a su baja solubilidad en los solventes deuterados. Las señales asignadas a los protones en los grupos metilo se detectaron alrededor de 2.19 ppm para ambas poliimidas. Mientras que los protones de los anillos bencénicos se detectaron alrededor de 7-9 ppm. La ausencia de protones de ácido poliámico arriba de 10 ppm confirma la total imidación.



Figura 3.2. Espectro de ¹H-RMN de la poliimida DP-TMPD.



Figura 3.3. Espectro de ¹H-RMN de la poliimida DP-HFI.



Figura 3.4. Espectro de ¹H-RMN de la poliimida DP-MBDAM.

3.5 Solubilidad de las poliimidas

En la Tabla 3.1 se presentan los resultados de las pruebas de solubilidad realizadas a las poliimidas basadas en el dianhídrido DP. Como puede observarse, todas las poliimidas sintetizadas, con la excepción de DP-BAPHF, fueron solubles en CHCl₃ e insolubles en DMSO a temperatura ambiente. Sin embargo, DP-TMPD y DP-HFI mostraron mejor solubilidad, tanto en disolventes apróticos polares (DMAc, DMF, DMSO y NMP) como de bajo punto de ebullición (CHCl₃ y THF). Mientras, DP-BAPHF mostró la solubilidad más baja, siendo parcialmente soluble en nitrobenceno. Sin embargo, todas las poliimidas tienen la capacidad de formar películas delgadas y flexibles. Asimismo, con base en estas diferencias en solubilidad, se usó nitrobenceno para formar las películas con el fin de mantener el mismo historial térmico en todas las muestras.

Poliimida			S	olubilida	d		
Folimida	CHCI ₃	DMAc	DMF	THF	NMP	DMSO	NB
DP-TMPD	+	+	+	+	+	-	+
DP-MBDAM	+	-	-	-	-	-	*+
DP-HFI	+	+	+	+	+	-	+
DP-BAPHF	-	-	-	-	-	-	±

Tabla 3. 1. Solubilidad de las poliimidas.

+: soluble; -: insoluble; *+: soluble al calentar al punto de ebullición; ±: parcialmente soluble al calentar al punto de ebullición. NMP: 1-metil-2-pirrolidona; DMF: N, N-dimetilformamida; DMAC: N, N-dimetilacetamida; DMSO: dimetil sulfoxido; THF: tetrahidrofurano; NB: nitrobenceno.

3.6 Viscosidad inherente

Uno de los métodos más sencillos para obtener una aproximación de pesos moleculares consiste en la medida de la viscosidad inherente (η_{inh}), que puede determinarse a partir de la medida de los tiempos de flujo a través de un capilar. Un polímero de alto peso molecular en un disolvente adecuado aumenta su volumen hidrodinámico y, por lo tanto, la viscosidad de la solución aumenta. Por lo que una alta viscosidad se relaciona con un polímero de mayor peso molecular que una solución polimérica de baja viscosidad. En la Tabla 3.2 se muestran la viscosidad inherente (η_{inh}) de las poliimidas basadas en el dianhídrido DP. La η_{inh} de las poliimidas basadas en el dianhídrido DP estuvo en el rango de 0.32 dL/g a 0.79 dL/g, que están relacionadas con polímeros de peso molecular

moderado a alto y son valores similares a los reportados para algunas poliimidas en la literatura [74, 75]. En el caso de DP-BAPFH no se determinó la viscosidad inherente debido a que no fue soluble a las condiciones de prueba.

Poliimida	ղ _{inh} (dL/g)
DP-TMPD	0.48
DP-MBDAM	0.79
DP-HFI	0.32
DP-BAPHF	

Tabla 3. 2. Viscosidad inherente de poliimidas basadas en DP

3.7 Propiedades térmicas

Las propiedades térmicas de las poliimidas basadas en DP se evaluaron mediante TGA y DSC. La Figura 3.5 muestra las curvas termogravimétricas, en atmósfera de nitrógeno para las membranas de poliimidas a base del dianhídrido DP. Además, en la Tabla 3.3 se resumen las temperaturas de inicio de degradación (T_d), las temperaturas a las que ocurren las pérdidas de peso al 5% y 10%, y el residuo de carbón a 800 °C. Todas las poliimidas mostraron una alta estabilidad térmica en atmósfera de nitrógeno con una T_d por arriba de 470 °C. Las pérdidas de peso del 5% y 10% se produce en intervalos de temperatura de 518 °C a 567 °C y de 548 °C a 605 °C, respectivamente. Asimismo, todas las poliimidas presentan un alto residuo de carbón debido a su al alto contenido aromático. Por otra parte, las curvas de la derivada DTGA de DP-BAPHF y DP-HFI mostraron dos etapas de degradación. La primera pérdida de peso, alrededor de 500 °C, se atribuye a la degradación del grupo CF₃; mientras que la segunda pérdida de peso que ocurre alrededor de 600 °C se asocia a la descomposición de la cadena principal.

Poliimida	Т _d (°С)	T₅ (°C)	T ₁₀ (°C)	Residuo de	Tg
				carbon (%)	
DP-TMPD	470	518	580	68	
DP-MBDAM	546	567	605	71	369
DP-HFI	517	545	568	64	352
DP-BAPFH	515	526	548	63	338

Tabla 3. 3. Propiedades térmicas de poliimidas basadas en el dianhídrido DP

 T_d : temperatura inicial de degradación medida (onset), T_5 y T_{10} : temperatura al 5 y 10 % de pérdida de peso, respectivamente.

a. Medido a 800 °C en atmósfera de N₂.



Figura 3.5. Termogramas de TGA de las poliimidas basadas en el dianhídrido DP.

Asimismo, en la Tabla 3.3 se presentan los valores de las temperaturas de transición vítrea (T_g) de las poliimidas basadas en el dianhídrido DP. Las poliimidas mostraron

valores de T_g por arriba de 338 °C e incrementaron en el siguiente orden DP-BAPHF< DP-HFI < DP-MBDAM. Como era de esperar, DP-MBDAM con dos sustituciones metilo en una posición *orto* al enlace C-N presenta la mayor T_g (369 °C); mientras que DP-BAPHF sin esta sustitución presenta el valor más bajo de T_g (338 °C). Este comportamiento es relacionado con los sustituyentes en una posición *orto* al enlace C-N de la poliimida, restringen el empaquetamiento de las cadenas, lo que da como resultado un aumento en la T_g [61, 69]. Mientras que la falta de estos sustituyentes en el DP-BAPHF aumenta la rotación y el empaquetamiento de las cadenas.

3.8 Propiedades Mecánicas

En la Tabla 3.4 se muestran los valores de módulo de Young, resistencia a la tensión y elongación a la ruptura de las poliimidas basadas en DP. Las poliimidas presentaron módulos de Young similares, alrededor de 1.20 GPa. Además, presentaron resistencias a la tracción en el intervalo de 42-62 MPa. DP-MBDAM exhibió la mayor resistencia a la tensión a 62 MPa y un módulo de Young de 1.29 GPa. La poliimida DP-HFI, muestra la elongación más baja a la ruptura y menor resistencia a la tracción que se atribuye a una menor viscosidad inherente. Estas propiedades mecánicas son comparables a las de otras poliimidas aromáticas reportadas en la literatura [75-77].

Poliimida	Módulo de Young	Resistencia a la	Elongación a la
	(GPa)	tensión (MPa)	ruptura (%)
DP-TMPD	1.35±0.02	73±2	11±1
DP-MBDAM	1.29 ±0.01	62±6	7±2
DP-HFI	1.27 ±0.04	42±2	4±1
DP-BAPHF	1.20 ±0.05	53±5	8±2

Tabla 3.4. Propiedades mecánicas de las membranas de poliimida basadas en el dianhídrido DP.

3.9 Densidad y FVL de las poliimidas

La densidad y FVL de las membranas se presentan en la Tabla 3.5. Las poliimidas que se obtuvieron a partir del dianhídrido DP mostraron densidades en el intervalo de 1.21 a 1.32. DP-HFI y DP-BAPHF mostraron las densidades más altas de la serie debido a la

presencia del grupo CF_3 . Asimismo, los resultados de densidad mostraron el siguiente orden DP-TMPD < DP-MBDAM < DP-HFI < DP-BAPHF.

La fracción de volumen libre (FVL) se usa comúnmente para caracterizar la eficiencia del empaquetamiento de las cadenas poliméricas. La FVL fue calculado en base a los datos de densidad (ρ), y la determinación teórica del volumen de van der Waals como se describe en el capítulo 2. Los valores de FVL para las poliimidas basadas en el dianhídrido DP, se encontraron en el rango de 0.152-0.175. FVL para las poliimidas mostraron el siguiente orden: DP-TMPD > DP-MBDAM > DP-HFI > DP-BAPHF. Este resultado se atribuye a la presencia del grupo metilo en la posición *orto* del enlace C-N de la poliimida, que altera el empaquetamiento de la cadena y da como resultado una mayor FVL. Asimismo, DP-TMPD y DP-MBDAM con un mayor número de metilos en una *orto* posición al enlace C-N presentan una mayor FVL que DP-HFI.

Tabla 3. 5. Densidad, volumen de Van der Waals y fracción de volumen libre (FVL) de las poliamidas basadas en el dianhídrido DP.

Polímero	Densidad (g/cm³)	V _{dw} (cm ³ /mol)	FVL
DP-TMPD	1.21	319.43	0.175
DP-MBDAM ^b	1.181	384.03	0.170
DP-HFI ^a	1.30	405.96	0.164
DP-BAPHF	1.32	483.15	0.152

3.10 Difracción de rayos X

La Figura 3.6 muestra los patrones de difracción de rayos X (XRD) para las poliimidas basadas en el dianhídrido DP. Los patrones resultantes revelaron que todas las poliimidas son de naturaleza amorfas con halos anchos. Los valores promedio de distancia intercadena (espaciamiento-*d*) se calcularon a partir de la posición del máximo en el halo. El espaciamiento-*d* a menudo se relaciona con la distancia promedio entre las cadenas y la densidad de empaquetamiento de las cadenas de polímeros [78]. DP-TMPD y DP-MBDAM muestran un hombro más ancho que DP-HFI y DP-BAPHF. El máximo de este hombro corresponde a un espaciamiento-*d* de 6.89 Å (20 = 12.9216) y 5.94 Å (20 =

15.04), respectivamente. DP-HFI muestra un máximo que corresponden a 5.33 Å (20=16.80); mientras que el máximo para DP-BAPHF corresponde a un espaciamiento *d* en 5.21 Å (20=16.80). Los sustituyentes metilo en posición *orto* restringen la movilidad de la cadena y aumenta la distancia entre cadenas, siendo mayor la restricción en TMPD y MBDAM debido a la doble sustitución.



Figura 3.6. Patrón de difracción de rayos X para poliimidas

Tabla 3. 6. Espaciamiento-d, de las poliamidas basadas en el dianhídrido DP.

espaciamiento d
(Å)
7.75
6.23
5.31
5.09

3.11 Propiedades de transporte de gases puros

Las propiedades de transporte de gas para poliimidas basadas en DP se midieron para seis gases puros (CO₂, H₂, He, O₂, CH₄ y N₂) a 2 atm y 35 °C. Los coeficientes de permeabilidad y la selectividad ideal de las cuatro membranas de poliimida se presentan en la Tabla 3.7. Los valores del coeficiente de permeabilidad del gas disminuyen en el siguiente orden $P(CO_2) > P(H_2) > P(H_2) > P(O_2) > P(CH_4) > P(N_2)$. Como puede observarse, estas poliimidas no siguen un orden de acuerdo a los diámetros cinéticos de los gases He (2.6 Å), H₂ (2.8 Å), CO₂ (3.30 Å), O₂ (3.46 Å), N₂ (3.64 Å), CH₄ (3.80 Å), mostrando una menor permeabilidad de N₂ (3.64 Å) que CH₄ (3.8 Å), y una mayor permeabilidad al CO₂ (3.3 Å) que He (2.6 Å). Este comportamiento se atribuye a la alta FVL presentada por las poliimidas DP [43, 62, 78]. Asimismo, estas poliimidas muestran excelentes coeficientes de permeabilidad para los seis gases probados y siguen el orden: DP-TMPD > DP-MBDAM > DP-HFI > DP-BAPHF. Este resultado se atribuye al efecto de los metilos en posición orto al enlace C-N. La razón es que los sustituyentes metilos impiden el empaquetamiento de las cadenas, aumentando la FVL y en consecuencia la permeabilidad [66, 69]. Asimismo, se puede observar que los valores del coeficiente de permeabilidad de las poliimidas se encuentran de acuerdo con el incremento en los valores de FVL reportados previamente. Así a mayor FVL mayor coeficiente de permeabilidad a los gases.

Una comparación entre las membranas basadas en el dianhídrido DP indica que la presencia de -CH₃ en la posición *orto* del fenilo induce un aumento en la permeabilidad que es mayor en presencia de más grupos CH₃. Por ejemplo, la presencia de dos grupos - CH₃ induce un aumento de 2 a 6 para la relación $P_{(MBDAM)}/P_{(BAPHF)}$ y de 3 a 8 veces para la relación $P_{(TMPD)}/P_{(BAPHF)}$, que la *P* es más alta para los gases más condensables CO₂ y CH₄. Además, la presencia de un -CH₃ en HFI induce un aumento de 2 veces en la relación $P_{(HFI)}/P_{(BAPHF)}$.

Poliimida	Permeabilidad (Barrer)					Selectividad $(\alpha_{A/B})$			
	P _{He}	P_{H_2}	P ₀₂	P_{N_2}	P _{CH4}	<i>P_{CO2}</i>	α_{O_2/N_2}	α_{CO_2/CH_4}	$lpha_{CO_2/N_2}$
DP-TMPD	306	604	161	44.7	68	1059	3.6	15.6	23.7
DP-MBDAM	177	349	79	23	35	565	3.4	16.1	24.5
DP-HFI	174	257	50	14	14	286	3.5	20.4	20.4
DP-BAPFH	87	113	20	5.34	5.74	129	3.7	22.4	24.2
Matrimid®[79]		23.7	1.7	0.25	0.19	6.5	6.8	34.2	26
PIM-PI-1[55]	260	530	150	47	77	1100	3.2	14.3	23.4
PIM-PI-2[55]	160	220	39	9	9	210	4.3	23	23.3
PIM-PI-3[55]	190	360	85	23	27	520	3.6	19	22.6

Tabla 3. 7. Coeficientes de permeabilidad a los gases y selectividad ideal a 2 atm y 35 ° C para poliimidas a base de DP y algunas poliimidas reportadas en la literatura.

1 Barrer= 10^{-10} cm³(STP) cm cm⁻² s⁻¹ cmHg⁻¹.

Como se puede observar en la tabla 3.7, la membrana DP-TMPD es 1.87 veces más permeable al CO₂ que DP-MBDAM y sólo se observó una pequeña disminución en la selectividad. Esto se puede atribuir a una mayor rigidez de acuerdo al módulo de Young de la poliimida DP-TMPD [62].

Los coeficientes de difusión *D*, determinados a partir del tiempo de retardo y el coeficiente de solubilidad *S* (calculados a partir de *D* y *P*), se presentan en la Tabla 3.8. También se incluyen los valores de selectividad por difusión y selectividad por solubilidad. La Tabla 3.8 muestra que la introducción del grupo metilo en la posición *orto* de las poliimidas tuvo el efecto de incrementar los coeficientes de difusión y solubilidad para todos los gases. Por ejemplo, los coeficientes de difusión de CO_2 para DP-TMPD y DP-MBDAM, mostraron ser 2 veces mayores que los de DP-BAPHF y el coeficiente de solubilidad de CO_2 es de 1.8 a 3 veces mayor. Mientras tanto, DP-HFI presenta los coeficientes de difusión a CO_2 1.8 veces más altos y 1.2 veces mayores los coeficientes de solubilidad que DP-BAPHF. Este efecto está de acuerdo con investigaciones previas, que indican que la introducción de grupos *orto*-metilos en las diaminas puede aumentar la permeabilidad con una disminución en la selectividad [73, 80].

Poliimida		<i>D(</i> 10 ⁻⁸	cm ² s ¹)		$\alpha D_A/D_B$		
	<i>D</i> ₀₂	D_{N_2}	D _{CH4}	D _{CO2}	α_{0_2/N_2}	α_{CO_2/N_2}	$\alpha_{CO_2}/_{CH_4}$
DP-TMPD	31.5	10	3.8	15.7	3.1	1.6	4.1
DP-MBDAM	28.3	9.2	3.4	15	3.1	1.7	4.5
DP-HFI	23.0	7.5	2.1	11.6	3.1	1.5	5.5
DP-BAPFH	10.8	3.5	1.1	6.4	3.1	1.8	5.9
	5	5/(10 ⁻² cm ³ /(\$7	FP <i>)</i> cm ³ cmHg)	$\alpha S_A/S_B$		
	<i>S</i> ₀₂	S_{N_2}	S _{CH4}	S _{CO2}	α_{0_2/N_2}	α_{CO_2/N_2}	$\alpha_{CO_2}/_{CH_4}$
DP-TMPD	5.1	4.5	17.7	67.2	1.1	15.1	3.8
DP-MBDAM	2.8	2.5	10.3	36.8	1.1	14.5	3.6
DP-HFI	2.2	1.9	6.6	24.7	1.2	13.1	3.7
DP-BAPFH	1.8	1.5	5.3	20.2	1.2	13.3	3.8

Tabla 3. 8. Coeficientes de solubilidad y difusión aparentes par a las poliimidas basadas en el dianhídrido DP.

Para visualizar el rendimiento de las poliimidas sintetizadas, se realizó una comparación con Matrimid ® [79] y algunas poliimidas como polímeros de microporosidad intrínseca (PIM-PI por sus siglas en Inglés) con permeabilidades similares [55]. Las Figuras 3.7 y 3.8 muestran la correlación entre la permeabilidad y la selectividad para los pares de gases CO_2/CH_4 y O_2/N_2 en una gráfica de Robeson [34]. Como se puede observar para los pares CO_2/CH_4 y O_2/N_2 , las poliimidas basadas en el dianhídrido DP presentan un rendimiento que se mueve en paralelo al límite superior de Robeson. Asimismo, se puede observar que las poliimidas muestran el comportamiento clásico reportado para este tipo de polímeros; a mayor permeabilidad la selectividad disminuye. Por otra parte, los coeficientes de permeabilidad para el CO_2 son bastante similares a los reportados para la primera generación de PIM-PI.



Figura 3.7. Permeabilidad al CO₂ versus selectividad CO₂/CH₄ para poliimidas basadas en DP y algunas PIM-PI.



Figura 3.8. Permeabilidad al O_2 versus selectividad O_2/N_2 para poliimidas basadas en DP y algunas PIM-PI.

3.12 Plastificación para las membranas basadas en el dianhídrido DP

La plastificación es un fenómeno que tiene importantes implicaciones prácticas en la membrana para la separación de gases, particularmente para la eliminación de CO_2 del gas natural [18, 42]. La plastificación a menudo resulta en un aumento de la permeabilidad y una pérdida de selectividad, particularmente a altas presiones [45]. Para determinar el posible efecto de plastificación de las poliimidas basadas en el dianhídrido DP, las permeabilidades a CO_2 y CH_4 se midieron a 35 °C variando la presión de alimentación en la membrana de 2 a 15 atm. Como se ha visto en otros polímeros vítreos, los coeficientes de permeabilidad de CO_2 y CH_4 puro de las poliimidas basadas en el dianhídrido DP disminuyeron al aumentar la presión de alimentación hasta 15 atm, como se puede observar en la Figura 3.9 [18, 80-82]. Asimismo, en la Figura 3.10 se puede observar el decremento en la selectividad. Estos resultados preliminares indican que las membranas basadas en el dianhídrido DP son resistentes a la plastificación dentro del intervalo de presiones estudiada (de 2 hasta 15 atm), con una pérdida de selectividad del par de gases CO_2/CH_4 mínima de dos unidades.



Figura 3.9. Permeabilidad al CO₂ y CH₄ en función de la presión hasta 15 atm para la serie DP.



Figura 3.10. Selectividad CO₂/CH₄ hasta 15 atm de presión en la alimentación de la membrana para la serie DP.

3.12.1 Histéresis

En general, los polímeros vítreos sometidos a altas presiones no solo presentan plastificación también pueden mostrar histéresis [45]. La histéresis resulta de mantener al polímero en exposición al CO₂, dicha exposición hace que el CO₂ se incorpore en el interior del polímero haciendo que este se dilate. Como consecuencia de ello, aumenta el volumen libre del material. Estos efectos son reversibles, pero la duración puede ser relativamente larga y el grado de histéresis varía según el polímero de que se trate. Las pruebas de histéresis se basan en medir la permeabilidad al CO₂; primero, como una función del aumento de la presión del gas de alimentación (presurización); luego ,se mide la permeabilidad a la presión de gas más alta considerada (compactación) y, finalmente, se mide la permeabilidad del gas a medida que disminuye la presión de alimentación (despresurización) [45, 83].

Por lo que en el presente reporte se estudia el efecto de la exposición al CO_2 de las membranas basadas en DP mediante las curvas de histéresis, como se ilustra en la Figura 3.11. Como se describió previamente en las pruebas de plastificación, durante las pruebas de presurización se puede observar que la presión disminuye conforme aumenta

la presión de alimentación del CO₂ para todas las membranas basadas en el dianhídrido DP. Además, durante el proceso de mantener las membranas por 4 h a 15 atm de CO₂, la permeabilidad de la membrana basada en el dianhídrido DP y la diamina TMPD aumenta un 5%. Las membranas basadas en las diaminas HFI y BAPHF mostraron un aumento aún mayor del 11% en la permeabilidad durante este protocolo de presurización; mientras que la membrana basada en la diamina MBDAM mostró el menor aumento de permeabilidad, con un 0.86% durante el tiempo de 4 h en que se mantuvo a 15 atm de CO₂. Por otra parte, conforme las membranas son despresurizadas, la permeabilidad va aumentando en mayor medida que cuando la membrana es presurizada y alcanza el punto máximo a 4 atm. Este comportamiento es atribuido a que las cadenas poliméricas se encuentran más separadas, aumentando su volumen libre y, por lo tanto, necesita tiempo para relajarse y volver a su estado inicial. Finalmente, cuando las membranas fueron mantenidas a 4 atm por 12 h, se observó la disminución de la permeabilidad, la cual alcanzó 3.35% para TMPD, 3% para MBDAM y HFI, y 7.25% para BAPHF con respecto a la permeabilidad medida a 4 atm durante la despresurización. Esto indica que las membranas flexibles que no contienen grupos orto-metilo respecto a la unión imida necesitan menos tiempo para relajarse y regresar a su estado inicial.



Figura 3.11. Curvas de histéresis para la permeabilidad al CO₂ para la serie de poliimidas basadas en el dianhídrido DP.

CAPÍTULO 4

Poliimidas a base del dianhídrido 3,8-di(4-*tert*-butilfenil) pireno-1,2,6,7tetracarboxílico DP*t*

4.1 Introducción

Las membranas de polímeros tienen un gran potencial para aplicaciones de separación de gases debido a su eficiencia de separación, bajos costos operativos y facilidad de operación [1, 46, 84]. Para lograr una eficiencia equilibrada para la separación de gases, las membranas deben poseer una alta permeabilidad y una alta selectividad. Sin embargo, existe una compromiso entre la permeabilidad y la selectividad, es decir, a medida que la permeabilidad del gas aumenta, el factor de separación disminuye y viceversa, como lo indica la relación del límite superior de Robeson [34, 85]. Las poliimidas aromáticas se encuentran entre los materiales más atractivos para las membranas de separación de gases debido a su excelente equilibrio de propiedades mecánicas, térmicas, químicas y eléctricas [22, 76, 86]. El principal obstáculo para su aplicación a gran escala de poliimidas es su baja permeabilidad, aunque poseen una alta selectividad para la mayoría de los pares de gases de interés industrial, lo que limita su aplicación a pequeña y mediana escala [87-89].

Actualmente, existe un gran interés en desarrollar membranas de poliimida con un aumento en su permeabilidad sin perjudicar su selectividad. Se ha reportado que la introducción de grupos voluminosos en la cadena principal de las poliimida mejora la permeabilidad y selectividad [21, 71, 90, 91]. Estos grupos colgantes voluminosos hacen que la estructura sea rígida y, al mismo tiempo, restringen el empaquetamiento de las cadenas, reduciendo la movilidad segmental. Por otra parte, aumentan la fracción de volumen libre (FVL), lo que da como resultado un incremento en la permeabilidad [92].

En este sentido, diferentes tipos de grupos voluminosos colgantes como el fenilo [57, 93], tripticeno [63, 81], adamantano [30, 68, 94], trifenil [95] y *tert*-butil [43, 90, 96, 97] han sido introducidos. En particular, se ha demostrado que las poliimidas que contienen grupos *tert*-butilos tienen una mejor solubilidad, una alta permeabilidad, y buena estabilidad térmica y mecánica [98, 99]. El efecto positivo de la incorporación de grupos *tert*-butilos fue confirmado por Qiu *et al.*, quien sintetizó poliimidas con la incorporación de estos grupos y obtuvo una mejora en la permeabilidad ($PCO_2 = 86$ and $PCO_2/PCH_4 = 27$)[100]. También, Kim *et al.*, sintetizó poliimidas con grupos *tert*butilos que presentaron una alta

46

permeabilidad al O₂ y una mejora en la selectividad O₂/N₂ (PO_2 = 52 and PO_2/PN_2 = 4.2)[101].

Teniendo en cuenta estos resultados, sintetizamos un nuevo dianhídrido el 3,8-di(4-*tert*butilfenil) pireno-1,2,6,7-tetracarboxílico, DP*t*, que contiene grupos *tert*-butilo colocados simétricamente. Asimismo, se sintetizaron y caracterizaron tres poliimidas aromáticas preparadas a partir de dos diaminas *orto*-metil-sustituidas, y una diamina flexible no sustituida. Se espera que la presencia de los grupos *tert*-butilo en el dianhídrido mejore la solubilidad y aumente el coeficiente de permeabilidad en las membranas de estas poliimidas.

4.2 Síntesis y caracterización del dianhídrido DPt

El dianhídrido DP*t* se sintetizó de acuerdo con el esquema de síntesis que se muestra en la Figura 2.2. La síntesis consta de tres pasos: en el primero se hicieron reaccionar mediante una reacción de acilación de Friedel-Craft, naftaleno y cloruro de benzoilo, para obtener el 1,5-di(4-*tert*-butil) benzoilnaftaleno (1). Posteriormente, se realizó una reducción de Wolff-Kishner para obtener el 1,5-di-(4-*tert*-butil) bencilnaftaleno (2). Finalmente, mediante una reacción de Diels-Alder, se hizo reaccionar el producto (2) y anhídrido maleico para obtener el dianhídrido 3,8-di(4-*tert*-butilfenil) pireno-1,2,6,7-tetracarboxílico (3) (DP*t*). DP*t* fue purificado dos veces por recristalización en nitrobenceno antes de su uso. Cada paso de la síntesis del dianhídrido DPt fue caracterizada a través de análisis de FTIR, 1H-RMN, análisis elemental y se le midió su punto de fusión, los cuales se pueden observar en el anexo 1.

La Figura 4.1 muestra el espectro de FTIR del dianhídrido DP*t*. En el espectro de FTIR se pueden observar las absorciones características de anhídrido en 1840 y 1770 cm⁻¹ (C = O, estiramiento simétrico y asimétrico) y en 1200 y 902 cm⁻¹ (C-O-C, estiramiento simétrico y asimétrico). Asimismo, se pueden observar las bandas de absorción en 2960 cm⁻¹ y 1365 cm⁻¹ (estiramiento C-H y C-CH₃ del grupo *tert*-butilo, respectivamente).



Figura 4.1. Espectro de FTIR del dianhídrido DPt.

4.3 Síntesis de poliimidas

Se sintetizaron tres nuevas poliimidas a partir del dianhídrido 3,8-di(4-*tert*-butilfenil) pireno-1,2,6,7-tetracarboxilico (DPt) y tres diaminas comerciales (TMPD, MBDAM y BAPHF), como se ilustra en la Figura 2.4. La síntesis de las poliimidas se llevó a cabo mediante una reacción de policondensación en un paso, utilizando nitrobenceno como disolvente, en presencia de piridina y ácido benzoico [102].

4.4 Espectroscopía de FTIR

Las estructuras de las poliimidas DP*t*- TMPD, DP*t*-MBDAM y DP*t*-BAPHF se confirmaron mediante FTIR y se muestran en la Figura 4.2. Todas las poliimidas mostraron las bandas características del grupo imida alrededor de 1770 cm⁻¹ y 1710 cm⁻¹ (vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico C=O), 1370 cm⁻¹ (vibraciones de estiramiento de C-N), así como bandas alrededor 2860-2960 cm⁻¹ (estiramiento C–H). Por otra parte, para la poliimida DP-BAPHF, se pueden observar las absorciones a 1170 y 1207 cm⁻¹ de las vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico y simétrico de -CF₃. La ausencia de las bandas a

1680 cm⁻¹ de tensión del enlace C-O, así como la banda a 3300 cm⁻¹ correspondiente al enlace N-H de la amida, indica una completa imidación de las poliimidas.



Figura 4.2. Espectro ATR-FTIR de poliimidas basadas en DPt.

4.5 Espectroscopía de ¹H-RMN

Las estructuras de las poliimidas DP*t*- TMPD, DP*t*-MBDAM y DP*t*-BAPHF sintetizadas también se confirmaron mediante ¹H-RMN. Las Figuras 4.3 y 4.4 muestran los espectros

de ¹H-RMN en CDCl₃ de las poliimidas DP*t*-TMPD y DP*t*-MBDAM, respectivamente. Para las dos poliimidas se pueden observar las señales asignadas a los protones en los grupos *tert*-butilo a 1.30 ppm. Los protones aromáticos se detectaron en la región de 7-9.5 ppm. Para la poliimida DP*t*-TMPD, la señal de los protones del grupo metilo se detectaron en 2-2.17 ppm. Para la poliimida DP*t*-MBDAM, la señal asignada para los protones del grupo metilo y metileno se detectaron en 2.17 ppm y 3.83 ppm, respectivamente.



Figura 4.3. Espectro de ¹H-RMN de la poliimida DPt-TMPD.



Figura 4.4. Espectro de ¹H-RMN de la poliimida DP*t*-MBDAM.

4.6 Solubilidad

En la Tabla 4.1 se muestran las solubilidades de las poliimidas derivadas del dianhídrido DP*t*. Como puede observarse, la poliimida DP*t*-TMPD presentó excelentes solubilidades a temperatura ambiente tanto en disolventes polares como no polares. Mientras, DP*t*-MBDAM mostró una solubilidad menor, ya que sólo es soluble en THF, CHCl₃ y NB; finalmente, DP*t*-BAPHF mostró la menor solubilidad, ya que es parcialmente soluble en nitrobenceno. Estas diferencias en solubilidad se pueden atribuir al efecto de la sustitución *orto*-metil de las diaminas TMPD y MBDAM, debido a que los metilos en esta posición restringen la rotación, evitando el empaquetamiento y mejorando la solubilidad, como se ha descrito en la literatura [57].

			So	lubilidad			
Poliimida	CHCI ₃	DMAc	DMF	THF	NMP	DMSO	NB
DP <i>t</i> -TMPD	++	++	++	++	++	-	++
DP <i>t</i> -MBDAM	++	-	-	++	-	-	+
DP <i>t</i> -BAPHF	-	-	-	-	-	-	+-

 Tabla 4.1. Solubilidad de poliimidas basadas en DPt

++: soluble a temperatura ambiente (24 °C); +: soluble solventen calentamiento; +-: parcialmente soluble; -: insoluble.

4.7 Viscosidad inherente

Las viscosidades inherentes (η_{inh}) de las poliimidas DP*t* se reportan en la Tabla 4.2. η_{inh} fue 0.36 y 0.63 dL/g para DP*t*-TMPD y DP*t*-MBDAM, respectivamente. La viscosidad para DP*t*-BAPHF no se determinó debido a su baja solubilidad incluso en NB. Los valores de η_{inh} para estas poliimidas están relacionados con pesos moleculares moderados a bajos, como se ha reportado para otras poliimida similares [103]. Sin embargo, las tres poliimidas sintetizadas tienen la capacidad de formar membranas flexibles.

Poliimida	ղ _{inh} (dL/g)
DP <i>t</i> -TMPD ^a	0.36
DP <i>t</i> -MBDAM ^b	0.63
DP <i>t</i> -BAPHF	

a. η_{inh} Medido en DMF a 30 °C

b. η_{inh} Medido en nitrobenceno a 50 °C

4.8 Propiedades Mecánicas

La Tabla 4.3 muestra los valores de módulo de Young, resistencia a la tensión y elongación a la ruptura para poliimidas basadas en el dianhídrido DP*t*. Las poliimidas presentaron resistencia a la tensión en el intervalo de 52 a 54 MPa. Asimismo, presentaron elongación a la ruptura entre 6 y 7.5% y un módulo de Young entre 0.98 y 1.17 GPa. DP*t*-TMPD exhibió el mayor módulo de Young y resistencia a la tensión, y la menor elongación. En general, el módulo de Young y la resistencia a la tensión incrementan, y la elongación a la ruptura decrece con el incremento de la rigidez [75]. De

acuerdo a esto, DP*t*-TMPD es la poliimida que presenta una estructura más rígida. Por otra parte, sólo basado en el módulo de Young la poliimida DP*t*-MBDAM presenta el valor menor de rigidez. Sin embargo, los valores de módulo de Young no están tan alejados, indicando que los cambios en rigidez, elongación a la ruptura y resistencia a la tensión son mínimos entre las diferentes poliimidas basadas en DP*t*. Esto también puede indicar que el principal factor que les da la rigidez mecánica a estas poliimidas que presentan una alta rigidez [75, 104]. Por otra parte, el módulo de Young y la resistencia a la tensión de la serie DP*t* son menores que los presentados para la serie DP debido a que los grupos *tert*-butilos presentes incrementan la separación entre cadenas y disminuye la fuerza de las interacciones entre cadenas [105].

Poliimida	Módulo de Young	Resistencia a la	Elongación a la
	(GPa)	tensión (MPa)	ruptura (%)
DP <i>t</i> -TMPD	1.17 ±0.07	54±4	6.6±0.9
DP <i>t</i> -MBDAM	0.98 ± 0.06	52±6	7±0.6
DP <i>t</i> -BAPHF	1.02 ±0.1	52±5	7.5±0.6

Tabla 4. 3. Propiedades mecánicas de las membranas de poliimida basadas en DPt.

4.9 Propiedades térmicas

Las propiedades térmicas de poliimidas basadas en el dianhídrido DP*t* se evaluaron mediante análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). A partir de la Figura 4.5 se determinaron la temperatura del inicio de descomposición (T_d), así como el 5% y el 10% de pérdida de peso, y los datos se muestran en la Tabla 4.4. Las tres poliimidas mostraron una alta estabilidad térmica con una T_d por arriba de 500 °C. La temperatura para el 5% oscila entre 532 y 556 °C, mientras que los valores de 10% están entre 575 y 590 °C. Las poliimidas mostraron excelente estabilidad térmica y residuo de carbón, por arriba del 62% en peso a 800 °C, lo cual se puede explicar por la presencia de las estructuras de tipo pireno de estas poliimidas. Asimismo, en la Figura 4.5 se puede presentan las curvas diferenciales (DTGA) de las poliimidas, en las que se pueden observar dos pasos de degradación. El primer paso en todas las poliimidas alrededor de 580 °C es asociada a la pérdida de los grupos *tert*-butilo; el segundo paso alrededor de 650 °C se asoció con la degradación de la cadena principal del polímero.

Como se muestra en la Tabla 4.4, las poliimidas basadas en el DP*t* mostraron valores de T_g , superiores a 340 °C. Estas poliimidas muestran una reducción en la T_g en el siguiente orden: DP*t*-TMPD> DP*t*-MBDAM>DP*t*-BAPHF. La poliimida DP*t*-TMPD mostró el valor más alto de T_g , a 397 °C. Mientras, la poliimida DP*t*-BAPHF mostró el valor más bajo de T_g que se debe a un mayor grado de libertad de conformación y es atribuida a la presencia de los enlaces éter en la cadena de polímero principal.



Figura 4.5. Termogramas de TGA de las poliimidas basadas en el dianhídrido DPt.

Poliimida	Т _d (°С)	T5 (°C)	T10 (°C)	T10 (°C) Residuo de	
				carbón (%) ^a	
DP <i>t</i> -TMPD	552	556	590	65	397
DP <i>t</i> -MBDAM	528	532	578	66	370
DP <i>t</i> -BAPFH	547	554	575	62	340

Tabla 4.4. Propiedades térmicas de poliimidas basadas en el dianhídrido DPt.

 T_d : temperatura de degradación medida en el onset, T_5 y T_{10} : temperatura al 5 y 10 % de pérdida de peso, respectivamente.

a. Medido a 800 °C en atmósfera de N2.

4.10 Densidades y FVL de las poliimidas

Las densidades y la FVL de las membranas se presentan en la Tabla 4.5. Las poliimidas que se obtuvieron a partir del dianhídrido DP*t* mostraron densidades menores en comparación con las poliimidas basadas en el dianhídrido DP, de acuerdo con los resultados de la Tabla 3.5 en el capítulo 3. Estos resultados se deben a la presencia del grupo *tert*-butil en las poliimidas. La presencia de estos grupos *ter*-butil dificulta el empaquetamiento de las cadenas y en consecuencia la densidad disminuye [93, 96]. Asimismo, los resultados de densidad mostraron el siguiente orden DP*t*-TMPD < DP*t*-MBDAM < DP*t*-BAPHF; estas diferencias en densidad se deben al efecto de la sustitución *orto* metilo presente en las diaminas TMPD y MBDAM.

La fracción de volumen libre (FVL) se usa comúnmente para caracterizar la eficiencia del empaquetamiento de las cadenas poliméricas. FVL fue calculado en base a los datos de densidad (ρ), y la determinación teórica del volumen de van der Waals como se describe en el capítulo 2. Los valores de FVL para las poliimidas basadas en el dianhídrido DP*t*, se encontraron en el rango de 0.160 a 0.201 y son más altos que para otras poliimidas de alta FVL, como se ha reportado en la literatura [43]. Este resultado se puede atribuir a la incorporación del grupo *tert*-butilo en la estructura de dianhídrido DP*t*. La FVL para las poliimidas mostraron el siguiente orden: DP*t*-TMPD > DP*t*-MBDAM > DP*t*-BAPHF. Este resultado se atribuye a la presencia del grupo metilo en la posición *orto* del enlace C-N de la poliimida, que altera el empaquetamiento de la cadena y da como resultado una mayor FVL; en consecuencia, DP*t*-TMPD y DP*t*-MBDAM muestran mayor FVL que DP*t*-BAPHF.

	Densidad	V _{dw}	EV/I	
Poliimida	(g/cm³)	(cm ³ /mol)	TVL	
DP <i>t</i> -TMPD ^a	1.10	408.3	0.201	
DP <i>t</i> -MBDAM ^b	1.11	467.3	0.183	
DP <i>t</i> -BAPHF	1.23	566.4	0.168	
DP <i>t</i> -MBDAM ⁵ DP <i>t</i> -BAPHF	1.11 1.23	467.3 566.4	0.183 0.168	

Tabla 4.5. Densidad y FVL de poliimidas basadas en DPt.

4.11 Difracción de rayos X.

La Figura 4.6 muestra los patrones de difracción de rayos X de las tres poliimidas basadas en DP*t*. En todos ellos se observó la naturaleza amorfa de estas poliimidas. DP*t*-TMPD y DP*t*-MBDAM mostraron picos máximos ubicados en 14.82° y 14.90° 2 θ , respectivamente. Asimismo, DP*t*-BAPHF mostró dos máximos superpuestos en 15.02° y otro a 17.16° 2 θ ; los cuales se usaron para calcular el espaciamiento-*d* mediante la ecuación de la ley de Bragg (ecuación 2.5). Los valores calculados corresponden a un espaciamiento-*d* de 6.02 Å y 5.98 Å (DP*t*-TMPD y DP*t*-MBDAM, respectivamente), y 5.94 Å y 5.21 Å (DP*t*-BAPHF). El máximo en ~6 Å se atribuye a las cadenas poliméricas poco compactas y generalmente se encuentran en polímeros que mantienen su conformación tipo estructuras microporosas [106]. Mientras, el máximo alrededor 5 Å se asigna a las distancias de cadenas poliméricas que están empacadas más eficientemente [57, 107]. Los valores de espaciamiento-*d* para DP*t*-TMPD y DP*t*-MBDAM, se atribuyó a la sustitución *orto* metilo de la diamina utilizada. Esta sustitución inhibe el empaquetamiento de las cadenas, provocando un mayor espaciamiento entre ellas.



Figura 4.6. Patrones de difracción de rayos X de poliimidas basadas en DPt.

4.12 Propiedades de transporte de gases

Las propiedades de transporte de gas para poliimidas basadas en DP*t* se midieron para seis gases puros (CO₂, H₂, He, O₂, CH₄ and N₂) a 2 atm y 35 °C. Los coeficientes de permeabilidad y la selectividad ideal de las tres membranas de poliimida DPt- TMPD, DPt-MBDAM y DPt-BAPHF se presentan en la Tabla 4.6. Los coeficientes de permeabilidad del gas disminuyen en el siguiente orden $P(CO_2) > P(H_2) > P(He) > P(O_2) > P(CH_4) > P(N_2)$. Como puede observarse, estas poliimidas no siguen un orden de los diámetros cinéticos de los gases He (2.6 Å), H₂ (2.8 Å), CO₂ (3.30 Å), O₂ (3.46 Å), N₂ (3.64 Å), CH₄ (3.80 Å), mostrando una mayor permeabilidad para CH₄ que N₂, y una mayor permeabilidad para CO₂, que He y H₂. Este comportamiento se observa generalmente en membranas preparadas a partir de polímeros de microporosidad intrínseca [3, 17] y algunas poliimidas altamente permeables [90, 108]. Este resultado generalmente se atribuye a un aumento de FFV que favorece la permeabilidad de CH₄ y CO₂, debido al mayor coeficiente de solubilidad de estos gases [108].

Polímero	Permeabilidad (Barrer)					Selectividad ($\alpha_{A/B}$)			
	P _{He}	P_{H_2}	P ₀₂	P_{N_2}	P _{CH4}	P _{CO2}	α_{O_2/N_2}	α_{CO_2/CH_4}	$lpha_{CO_2/N_2}$
DP <i>t</i> -TMPD	490	1007	348	111	205	2035	3.1	9.9	18.2
DP <i>t</i> -MBDAM	285	542	158	52	86	932	3.0	10.8	17.9
DP <i>t</i> -BAPFH	177	237	56	16	21	320	3.6	15	20
DPPT-TMPD ^a [57]	390		280	73	108	1600	3.8	14.8	21.9
Matrimid®[79]		23.7	1.7	0.25	0.19	6.5	6.8	34.2	26
PIM-PI-9[109]	400	840	295	94	170	2180	3.1	12.8	23.2
PIM-PI-11[109]	332	624	208	65	129	1523	3.2	11.8	23.4
KAUST-PI-1[110]	1771	3983	627	107	105	2389	5.9	23	33
KAUST-PI-2[110]	1026	2368	490	98	101	2071	5	21	21

Tabla 4. 6. Coeficientes de permeabilidad a gases puros y selectividad ideal a 2 atm y 35 ° C para poliimidas basadas en DP*t.*

1 Barrer= 10^{-10} cm³(STP) cm cm⁻² s⁻¹ cmHg⁻¹.

^a Medido a 3 atm y 30 °C

Como se muestra en la Tabla 4.6, la membrana DP*t*-TMPD mostró un mayor coeficiente de permeabilidad al CO₂ (P_{CO_2} =2035) con una selectividad ideal al CO₂/CH₄ de 9.9 a 2 atm y 35 °C para las poliimidas basadas en el dianhídrido DP y DP*t*. Asimismo, DP*t*-TMPD presenta 2 veces los coeficientes de permeabilidad que DP*t*-MBDAM, con una ligera disminución en la selectividad. Esto se atribuye a la estructura de la diamina MBDAM, que contiene dos anillos de fenilo conectados por un grupo metileno que permite una mayor libertad de rotación, permitiendo que las cadenas se acomoden por lo que el coeficiente de permeabilidad disminuye. Mientras, TMPD presenta un sólo fenilo con grupos metilos que impiden el empaquetamiento, incrementando la rigidez de la cadena y, en consecuencia, la permeabilidad [57, 65]. Asimismo, DP*t*-TMPD tiene de 6-9 veces mayores *P* y DP*t*-MBDAM tiene de 2 a 3 veces mayores coeficientes de *P* comparado con DP*t*-BAPHF para 5 de los gases probados (H₂, N₂, O₂, CH₄, CO₂). Este comportamiento se atribuye a la sustitución *orto* metilo en las diaminas TMPD y MBDAM. Estos sustituyente dificultan la rotación de la cadena, aumenta la FVL y los coeficientes de permeabilidad, lo cual es consistente con lo reportado en la literatura [69].

La poliimida DPt-TMPD mostró las propiedades de transporte de gas más atractivas con un coeficiente de permeabilidad al CO₂ ~300 veces más alto que la Matrimid®. Además, el coeficiente de permeabilidad al CO₂ de DPt-TMPD es 27% más alto que el reportado para DPPT-TMPD, que tiene una estructura de base similar sin la presencia de los grupos tert-butilo pendientes [57], y 92 % que DP-TMPD. Por lo tanto, con la estructura del dianhídrido DPt se logró una mejora en los coeficientes de permeabilidad del gas con la presencia del grupo tert-butilo pendiente. La Tabla 4.7 también muestra que la permeabilidad a los gases de las poliimidas basadas en DPt fue similar a la reportada para algunas poliimidas con microporosidad intrínseca (PIM-PI) [54, 55, 109, 110]. Recientemente, se han desarrollado poliimidas PIM que muestran alta permeabilidad y buena selectividad. Esta clase de polímeros ha despertado interés porque ofrecen estructuras adicionales con buenos rendimientos en separación de gases, capaces de formar películas [22]. En particular, la poliimida DPt-TMPD, mostró una permeabilidad y selectividad similar a PIM-PI-9 y PIM-PI-11 [109], y un coeficiente de permeabilidad similar de CO₂ al de KAUST-PI pero con una menor selectividad [110]. Es importante destacar que los PIM-PI se sintetizan utilizando diaminas más caras con una estructura más sofisticada.

Los coeficientes de difusión para DPt- TMPD, DPt-MBDAM y DPt-BAPHF se determinaron mediante el método de tiempo de retardo. Los coeficientes de difusión aparentes, D, se presentan en la Tabla 15. Los coeficientes de difusión aparente de las poliimidas basadas en DPt siguen el orden: DPt-TMPD > DPt-MBDAM > DPt-BAPHF, y siguen la misma tendencia observada para los coeficientes de permeabilidad. El orden decreciente de los coeficientes de difusión aparentes de estas poliimidas fue $D_{O_2} > D_{CO_2} > D_{N_2} > D_{CH_4}$ En general, los coeficientes de difusión para gases disminuyen a medida que aumenta el tamaño del gas penetrante. Sin embargo, el CO₂ puede interactuar con la matriz de polímero disminuyendo su migración a través del polímero. Este comportamiento se ha reportado en polímeros vítreos y particularmente para otras poliimidas rígidas [54, 111].

	Coeficiente de Difusión ^a				Coeficiente de Solubilidad ^b				
Poliimida	<i>D</i> ₀₂	D_{N_2}	D _{CH4}	D _{CO2}	<i>S</i> ₀₂	<i>S</i> _{<i>N</i>₂}	S _{CH4}	S _{CO2}	
DP <i>t</i> -TMPD	73.3	27.2	13.2	59.6	4.7	4.1	15.6	34.1	
DP <i>t</i> -MBDAM	38.5	13.2	5.5	29.6	4.1	4.0	15.7	31.5	
DP <i>t</i> -BAPFH	15.1	4.7	1.6	11.1	3.7	3.4	13.3	28.8	

Tabla 4.7. Coeficientes de difusión y solubilidad aparentes para poliimidas basadas en DPt.

^aCoeficiente de difusión (D×10⁻⁸) cm² s⁻¹. ^bCoeficiente de solubilidad (S×10⁻²) cm³ (STP) cm³ cm Hg.
La Tabla 4.7 también muestra los coeficientes de solubilidad aparente, S, para membranas de las poliimidas DP*t*-TMPD, DP*t*-MBDAM y DP*t*-BAPHF. Estos datos muestran que el coeficiente de solubilidad aparente disminuye en el siguiente orden: $S_{CO_2} > S_{CH_4} > S_{O_2} > S_{N_2}$. Se puede observar que los coeficientes de solubilidad para estos polímeros son mucho más altos que los encontrados habitualmente en polímeros vítreos reportados en la literatura [54, 109, 112]. Budd *et al.* asignó este comportamiento, en parte, a un carácter microporoso de este tipo de polímeros que proporciona una mayor capacidad de absorción de gases [112].

Para visualizar el rendimiento de las poliimidas sintetizadas DP*t*- TMPD, DP*t*-DAM y DP*t*-BAPHF, se realizó una comparación con Matrimid® [79] y PIM-PI [55, 109, 110]. Las Figuras 4.7 y 4.8 muestran la correlación entre la permeabilidad y la selectividad para los pares de gases CO_2/CH_4 y O_2/N_2 en una gráfica de Robeson [34]. De estas gráficas se puede observar que para los pares CO_2/CH_4 y O_2/N_2 , las poliimidas basadas en el dianhídrido DP*t* presentan un rendimiento que se mueve en paralelo al límite superior de Robeson. También, se puede observar que las poliimidas DP*t*-TMPD y DP*t*-MBDAM son de las que presentan mayor permeabilidad y presentan valores de selectividad de gas que son similares a los reportados para la primera generación de PIM-PI.



Figura 4.7. Permeabilidad al CO₂ versus selectividad CO₂/CH₄ en poliimidas DP*t*- TMPD, DP*t*-DAM y DP*t*-BAPHF y PIM-PI, KAUST-PI.



Figura 4.8. Permeabilidad al O₂ versus selectividad O₂/N₂ para poliimidas DPt- TMPD, DPt-DAM y DPt-BAPHF y PIM-PI, KAUST-PI.

4.13 Plastificación serie DPt

Uno de los aspectos importantes en membranas para gas natural es poder minimizar o suprimir la plastificación. Por lo que en este apartado se estudió la resistencia de las membranas de poliimidas basadas en el dianhídrido DP*t*. Para ello, se hizo pasar CO₂ y CH₄ a diferentes presiones en las membranas de DP*t*-TMPD, DP*t*-MBDAM y DP*t*-BAPHF. Las presiones estudiadas fueron 2, 5, 10 y 15 atm. En la Figura 4.9 se presenta las pruebas de resistencia a la plastificación de las membranas de poliimidas basadas en el dianhídrido DP*t*. Como se puede observar en la Figura 4.9, la permeabilidad de CO₂ y CH₄ tienden a disminuir al aumentar la presión, este comportamiento ha sido reportado para polímeros vítreos y polímeros de microporosidad intrínseca [18, 38, 39, 82, 113, 114]. De igual forma, se puede apreciar que la permeabilidad no se incrementa con el aumento de la presión, indicando que las membranas basadas en el dianhídrido DP*t* no plastifican dentro del rango de presiones estudiadas hasta una presión de alimentación de CO₂ de 15 atm. Asimismo, se puede observar en la Figura 4.10, que el efecto neto de la disminución en la permeabilidad da lugar a una disminución de una a dos unidades en la selectividad para el par CO₂/CH₄.



Figura 4.9. Permeabilidad al CO2 y CH4 para la serie DPt.



Figura 4.10. Selectividad CO₂/CH₄ para la serie DP*t*, (DP*t*- TMPD, DP*t*-DAM y DP*t*-BAPHF).

4.12.1 Histéresis serie DPt

En la Figura 4.11, se presentan las curvas de histéresis para las poliimidas basadas en el dianhídrido DP*t*. Como se describió previamente en las pruebas de plastificación, durante las pruebas de presurización se puede observar que la presión disminuye conforme aumenta la presión de alimentación del CO₂ para todas las membranas. Asimismo, durante el proceso de mantener las membranas por 4 h a 15 atm de CO₂, la

permeabilidad de la membrana basada en BAPHF aumenta significativamente (3.64%). Las membranas basadas en TMPD y MBDAM (0.86 y 0.086%, respectivamente), mostraron un menor aumento de permeabilidad, es decir que las membranas con mayor rigidez, aquellas que contienen los grupos *orto* metilo a la unión imida, no ceden ante la presencia de CO₂. Por otra parte, conforme las membranas son despresurizadas, la permeabilidad va aumentando por encima de la presentada cuando la membrana es presurizada y alcanza el punto máximo a 4 atm. Este comportamiento es atribuido a que el polímero necesita más tiempo para relajarse y volver a su estado inicial. Finalmente, cuando las membranas fueron mantenidas a 4 atm por 12 h, se observó la disminución de la permeabilidad, siendo de 3% para DP*t*-TMPD que es la membrana más rígida y de 4.8% para DP*t*-BAPHF que es la membrana más flexible. Esto indica que las membranas flexibles tienden a necesitar menor tiempo para relajarse y regresar a su estado inicial.



Figura 4.11. Curvas de histéresis para la permeabilidad al CO₂ para la serie DPt.

5. CONCLUSIONES

A continuación, se enlista una serie de conclusiones basadas en los resultados obtenidos en el presente trabajo:

Se sintetizó un nuevo monómero el 3,8-di(4-*tert*-butilfenil) pireno-1,2,6,7-tetracarboxílico (DP*t*) con una elevada pureza a través de una reacción de tres pasos.

Mediante una polimerización por policondensación en un paso, se sintetizaron cuatro nuevas poliamidas a base del dianhídrido DP y tres nuevas poliimidas a base del dianhídrido DP*t*. Las estructuras químicas de las poliimidas fueron confirmadas por FTIR y ¹H-RMN. Estas poliimidas presentan una alta estabilidad térmica con temperaturas de degradación por arriba de los 480 °C y una T_g por arriba de 338 °C. La serie DP*t* presenta una mayor estabilidad térmica con una temperatura de degradación por arriba de 320 °C.

La presencia del metilo en una posición *orto*, produce un significativo aumento de la rigidez, haciendo que incremente la T_g en ambas series. Por su parte, la presencia del *tert*-butil en la serie DP*t* incrementó la T_g , si se comparan ambas series.

La presencia de los sustituyentes metilo en posición *orto* al enlace C-N en las diaminas (TMPD, MBDAM y HFI) incrementó la FVL en comparación con la diamina sin sustituyente metilo (BAPHF). Asimismo, la presencia del grupo *tert*-butil en la serie basada en el dianhídrido DP*t* mejoró la FVL y disminuyó la densidad respecto de la densidad de la serie DP.

Se obtuvieron dos series de membranas con altos coeficientes de permeación y con moderas selectividades. Ambas series presentan permeabilidades similares a algunas poliimidas-PIM. Asimismo, la incorporación de grupos voluminosos como el *tert*-butil en el dianhídrido DP*t* mejoró las propiedades de permeación con una disminución en la selectividad.

Las poliimidas basadas en los dianhídridos DP y DP*t* son resistentes a la plastificación hasta una presión de alimentación de 15 atm, lo cual las hace competitivas con respecto a

64

polímeros de su misma naturaleza. Ambas series muestran un proceso de histéresis, siendo las membranas basadas en la diamina BAPHF las que necesitan menos tiempo para relajarse y regresar a su estado inicial.

Las poliimidas basadas en los dianhídridos DP y DP*t* presentan propiedades similares a las poliimidas-PIM de primera generación, destacando que dichos polímeros son considerados polímeros con estructuras sofisticadas y de alto costo. Asimismo, las poliimidas basadas en los dianhídridos DP y DP*t* presentan mejores propiedades de separación que polímeros comerciales como la Matrimid®.

ANEXOS

1,5-di(4-*tert*butil) benzoil naftaleno (1)



¹H-RMN (600 MHz, CDCl₃) δ 8.14 (d, *J*: 9 Hz, 2 H), 7.76 (d, *J*: 9 Hz, 4 H), 7.53 (d, *J*: 7.2 Hz, 2 H), 7.46-7.41 (m, 6 H), 1.29 (s, 18H). **Análisis elemental C₃₂H₃₂O₂ (448.61 g/mol**) Calculado: C, 85.68%; H, 7.10%; O, 7.13%; Hallado: C, 85.54%; H, 7.06%; O, 7.4%. **Punto de fusión por DSC:** 220 °C

1,5-di-(4-tert-butil) bencilnaftaleno



¹H-RMN (600 MHz, CDCl₃) δ 7.88 (d, J: 9 Hz, 2 H), 7.32 (t, J: 15 Hz, 2 H), 7.20 (m, 6 H), 7.05 (d, J: 8.4 Hz, 4 H) 4.35 (s, 4 H) 1.22 (s, 18 H). Análisis elemental $C_{32}H_{36}$ (420.64 g/mol) Calculado: C, 91.37%; H, 8.63% Hallado: C, 91.66%; H 8.34%. Punto de fusión por DSC: 180 °C

3,8-di(4-tert-butilfenil) pireno-1,2,6,7-tetracarboxilico



¹H-RMN (600 MHz, CDCl₃) δ 7.88 (d, J: 9 Hz, 2 H), 7.32 (t, J: 15 Hz, 2 H), 7.20 (m, 6 H), 7.05 (d, J: 8.4 Hz, 4 H) 4.35 (s, 4 H) 1.22 (s, 18 H). Análisis elemental $C_{40}H_{30}O_6$ (606.67 g/mol): Calculado: C, 79.19%; H, 4.98%; O, 15.82% Hallado: C, 79.73%; H 4.20%; O, 16.07%. Punto de fusión por DSC: 405 °C

El análisis elemental se realizó en un sistema Thermo Scientific Flash 2000, utilizando un detector en modo CHNS. La prueba se llevó a cabo colocando aproximadamente de 3 a 4 mg de muestra en contenedores de estaño (ThermoScientific), a una temperatura de 30 °C a 900 °C para C, H, N y S, y de 30 °C a 1500 °C para O₂



Figura A1. Espectros de ¹H-RMN de los intermediarios del dianhídrido DP*t*.



Figura A2. Espectros de FTIR de los intermediarios del dianhídrido DP*t*.

Presión	Poliimida	Permeabilidad		Difusión		Solubilidad	
		CO ₂	CH₄	CO ₂	CH₄	CO2	CH₄
2	DP-TMPD	1059	68.0	15.76	3.8	67.2	17.7
	DP-MBDAM	565	35.41	15	3.40	36.8	10.3
	DP-BAPHF	129.15	5.74	6.4	1.1	20.2	5.3
5	DP-TMPD	886.30	58.62	19.50	5.32	45.43	11.00
	DP-MBDAM	505.51	34.36	20.83	4.19	24.26	8.18
	DP-BAPHF	115.91	5.67	8.32	3.65	13.91	1.54
10	DP-TMPD	808.42	56.90	33.50	6.21	24.13	9.14
	DP-MBDAM	447.48	31.09	19.88	14.78	22.50	2.10
	DP-BAPHF	101.40	5.39	8.8914	4.25	11.40	1.26
15	DP-TMPD	774.77	54.70	38.41	7.09	20.16	7.70
	DP-MBDAM	411.13	29.74	51.75	27.50	7.94	1.08
	DP-BAPHF	97.56	5.16	9.71	4.65	10.04	1.11

Tabla A1. Coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad de las poliimidas basadas en el dianhídrido DP a 35 C y diferentes presiones

Presión	Poliimida	Permeabilidad		Difusión		Solubilidad	
		CO ₂	CH₄	CO ₂	CH₄	CO ₂	CH₄
2	DP <i>t</i> -TMPD	2034.83	205.27	59.62	13.16	34.13	15.60
	DP <i>t</i> -MBDAM	932.55	86.31	29.63	5.49	31.48	15.72
	DP <i>t</i> -BAPHF	320.68	21.24	11.11	1.60	28.88	13.3
5	DP <i>t</i> -TMPD	1835.96	192.67	76.69	22.42	23.94	8.60
	DP <i>t</i> -MBDAM	825.31	79.61	40.66	12.88	20.30	6.18
	DP <i>t</i> -BAPHF	298.35	20.69	14.4	2.01	20.69	10.25
10	DP <i>t</i> -TMPD	1686.71	182.28	97.14	32.25	17.36	5.65
	DP <i>t</i> -MBDAM	736.98	74.94	60.58	16.05	12.17	4.67
	DP <i>t</i> -BAPHF	284.23	19.51	15.78	3.73	18.01	5.21
15	DP <i>t</i> -TMPD	1604.98	175.85	109.22	40.47	14.69	4.34
	DP <i>t</i> -MBDAM	684.86	72.91	62.05	16.46	11.04	4.43
	DP <i>t</i> -BAPHF	272.06	19.26	9.7134	4.6510	10.04	1.11

Tabla A2. Coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad de las poliimidas basadas en el dianhídrido DP*t* a 35 C y diferentes presiones

6. BIBLIOGRAFÍA

[1] L. Wang, Y. Cao, M. Zhou, S. J. Zhou, Q. Yuan, Novel copolyimide membranes for gas separation, *J. Membr. Sci.*, 305, 338-346, 2007.

[2] P. Pandey, R. S. Chauhan, Membranes for gas separation, *Prog. Polym. Sci.*, 26, 853-893, 2001.

[3] M. Carta, R. Malpass-Evans, M. Croad, Y. Rogan, J. C. Jansen, P. Bernardo, F. Bazzarelli, N. B. McKeown, An efficient polymer molecular sieve for membrane gas separations, *Science*, 339, 303-307, 2013.

[4] R. W. Baker, B. T. Low, Gas separation membrane materials: a perspective, *Macromolecules*, 47, 6999-7013, 2014.

[5] J. T. Vaughn, W. J. Koros, J. R. Johnson, O. Karvan, Effect of thermal annealing on a novel polyamide–imide polymer membrane for aggressive acid gas separations, *J. Membr. Sci.*, 401-402, 163-174, 2012.

[6] C. A. Scholes, G. W. Stevens, S. E. Kentish, Membrane gas separation applications in natural gas processing, *Fuel*, 96, 15-28, 2012.

[7] T. E. Rufford, S. Smart, G. C. Y. Watson, B. F. Graham, J. Boxall, J. C. Diniz da Costa, E. F. May, The removal of CO2 and N2 from natural gas: A review of conventional and emerging process technologies, *J. Pet. Sci. Eng.*, 94–95, 123-154, 2012.

[8] Y. Zhang, J. Sunarso, S. Liu, R. Wang, Current status and development of membranes for CO2/CH4 separation: A review, *Int. J. Greenh. Gas Con.*, 12, 84-107, 2013.

[9] N. Jusoh, Y. F. Yeong, T. L. Chew, K. K. Lau, A. M. Shariff, Current development and challenges of mixed matrix membranes for CO2/CH4 separation, *Sep. Purif. Rev.*, 45, 321-344, 2016.

[10] C. Staudt-Bickel, W. J. Koros, Improvement of CO2/CH4 separation characteristics of polyimides by chemical crosslinking, *J. Membr. Sci.*, 155, 145-154, 1999.

[11] W.-H. Lin, T.-S. Chung, Gas permeability, diffusivity, solubility, and aging characteristics of 6FDA-durene polyimide membranes, *J. Membr. Sci.*, 186, 183-193, 2001.

[12] C. L. Staiger, S. J. Pas, A. J. Hill, C. J. Cornelius, Gas separation, free volume distribution, and physical aging of a highly microporous spirobisindane polymer, *Chem. Mater.*, 20, 2606-2608, 2008.

[13] S. Kanehashi, T. Nakagawa, K. Nagai, X. Duthie, S. Kentish, G. Stevens, Effects of carbon dioxide-induced plasticization on the gas transport properties of glassy polyimide membranes, *J. Membr. Sci.*, 298, 147-155, 2007.

[14] W J Koros, a. M R Coleman, D. R. B. Walker, Controlled permeability polymer membranes, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 22, 47-89, 1992.

[15] A. Bos, I. G. M. Pünt, M. Wessling, H. Strathmann, Plasticization-resistant glassy polyimide membranes for CO2/CO4 separations, *Sep. Purif. Technol.*, 14, 27-39, 1998.

[16] A. M. Kratochvil, W. J. Koros, Decarboxylation-Induced Cross-Linking of a Polyimide for Enhanced CO2 Plasticization Resistance, *Macromolecules*, 41, 7920-7927, 2008.

[17] R. Swaidan, B. Ghanem, M. Al-Saeedi, E. Litwiller, I. Pinnau, Role of intrachain rigidity in the plasticization of intrinsically microporous triptycene-based polyimide membranes in mixed-gas CO2/CH4 separations, *Macromolecules*, 47, 7453-7462, 2014.

[18] R. Swaidan, B. Ghanem, E. Litwiller, I. Pinnau, Physical aging, plasticization and their effects on gas permeation in "rigid" polymers of intrinsic microporosity, *Macromolecules*, 48, 6553-6561, 2015.

[19] A. F. Ismail, K. C. Khulbe, T. Matsuura, Gas separation membranes: polymeric and inorganic, Springe, 2015.

[20] J. D. Perry, K. Nagai, W. J. Koros, Polymer membranes for hydrogen separations, *MRS Bulletin*, 31, 745-749, 2006.

[21] R. W. Baker, Future directions of membrane gas separation technology, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 1393-1411, 2002.

[22] D. F. Sanders, Z. P. Smith, R. Guo, L. M. Robeson, J. E. McGrath, D. R. Paul, B. D. Freeman, Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: a review, *Polymer*, 54, 4729-4761, 2013.

[23] H. Feng, H. Zhang, L. Xu, Polymeric membranes for natural gas conditioning, *Energ Source, Part A*, 29, 1269-1278, 2007.

[24] J. D. Wind, D. R. Paul, W. J. Koros, Natural gas permeation in polyimide membranes, *J. Membr. Sci.*, 228, 227-236, 2004.

[25] A. F. Ismail, L. I. B. David, A review on the latest development of carbon membranes for gas separation, *J. Membr. Sci.*, 193, 1-18, 2001.

[26] P. Bernardo, G. Clarizia, 30 years of membrane technology for gas separation, *chem. eng. trans.*, 32, 1999-2004, 2013.

[27] A. Reza, N. Amir, Application of membrane in gas separation processes: Its suitability and mechanisms, *Petroleum & Coal*, 52, 69-80, 2010.

[28] C. E. Powell, G. G. Qiao, Polymeric CO2/N2 gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases, *J. Membr. Sci.*, 279, 1-49, 2006.

[29] R. Mahajan, W. J. Koros, Mixed matrix membrane materials with glassy polymers. Part 2, *Polym. Eng. Sci.*, 42, 1432-1441, 2002.

[30] D. Bera, P. Bandyopadhyay, S. Ghosh, S. Banerjee, Gas transport properties of aromatic polyamides containing adamantyl moiety, *J. Membr. Sci.*, 453, 175-191, 2014.

[31] F. Alghunaimi, B. Ghanem, N. Alaslai, R. Swaidan, E. Litwiller, I. Pinnau, Gas permeation and physical aging properties of iptycene diamine-based microporous polyimides, *J. Membr. Sci.*, 490, 321-327, 2015.

[32] B. D. Freeman, Basis of permeability/selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes, *Macromolecules*, 32, 375-380, 1999.

[33] L. M. Robeson, Polymer membranes for gas separation, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci*, 4, 549-552, 1999.

[34] L. M. Robeson, The upper bound revisited, *J. Membr. Sci.*, 320, 390-400, 2008.

[35] C. H. Lau, P. Li, F. Li, T.-S. Chung, D. R. Paul, Reverse-selective polymeric membranes for gas separations, *Prog. Polym. Sci.*, 38, 740-766, 2013.

[36] M. Mulder, Basic principles of membrane technology, 2 ed., 1996.

[37] J. K. Adewole, A. L. Ahmad, S. Ismail, C. P. Leo, Current challenges in membrane separation of CO2 from natural gas: A review, *Int. J. Greenh. Gas Con.*, 17, 46-65, 2013.

[38] D. Xavier, K. Sandra, P. Clem, N. Kazukiyo, Q. Greg, S. Geoff, Operating temperature effects on the plasticization of polyimide gas separation membranes, *J. Membr. Sci.*, 294, 40-49, 2007.

[39] X. Duthie, S. Kentish, S. J. Pas, A. J. Hill, C. Powell, K. Nagai, G. Stevens, G. Qiao, Thermal treatment of dense polyimide membranes, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 46, 1879-1890, 2008.

[40] G. Dong, H. Li, V. Chen, Plasticization mechanisms and effects of thermal annealing of Matrimid hollow fiber membranes for CO2 removal, *J. Membr. Sci.*, 369, 206-220, 2011.

[41] N. R. Horn, D. R. Paul, Carbon dioxide plasticization and conditioning effects in thick vs. thin glassy polymer films, *Polymer*, 52, 1619-1627, 2011.

[42] A. F. Ismail, W. Lorna, Penetrant-induced plasticization phenomenon in glassy polymers for gas separation membrane, *Sep. Purif. Technol.*, 27, 173-194, 2002.

[43] M. Calle, C. García, A. E. Lozano, J. G. de la Campa, J. de Abajo, C. Álvarez, Local chain mobility dependence on molecular structure in polyimides with bulky side groups: Correlation with gas separation properties, *J. Membr. Sci.*, 434, 121-129, 2013.

[44] Y. Xiao, B. T. Low, S. S. Hosseini, T. S. Chung, D. R. Paul, The strategies of molecular architecture and modification of polyimide-based membranes for CO2 removal from natural gas—A review, *Prog. Polym. Sci.*, 34, 561-580, 2009.

[45] D. F. Sanders, Z. P. Smith, R. Guo, L. M. Robeson, J. E. McGrath, D. R. Paul, B. D. Freeman, Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review, *Polymer*, 54, 4729-4761, 2013.

[46] S. K. Sen, S. Banerjee, Spiro-biindane containing fluorinated poly(ether imide)s: Synthesis, characterization and gas separation properties, *J. Membr. Sci.*, 365, 329-340, 2010.

[47] B. S. Ghanem, M. Hashem, K. D. M. Harris, K. J. Msayib, M. Xu, P. M. Budd, N. Chaukura, D. Book, S. Tedds, A. Walton, N. B. McKeown, Triptycene-based polymers of intrinsic microporosity: organic materials that can be tailored for gas adsorption, *Macromolecules*, 43, 5287-5294, 2010.

[48] P. M. Budd, S. M. Makhseed, B. S. Ghanem, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, N. B. McKeown, Microporous polymeric materials, *Mater. Today*, 7, 40-46, 2004.

[49] M. Heuchel, D. Fritsch, P. M. Budd, N. B. McKeown, D. Hofmann, Atomistic packing model and free volume distribution of a polymer with intrinsic microporosity (PIM-1), *J. Membr. Sci.*, 318, 84-99, 2008.

[50] J. C. Jansen, P. Bernardo, F. Bazzarelli, G. Clarizia, P. M. Budd, Y. Yampolskii, Characterization of the gas transport in mixed matrix membranes based on polymers with intrinsic microporosity (PIMs), *Procedia Eng.*, 44, 103-105, 2012.

[51] G. S. Larsen, P. Lin, K. E. Hart, C. M. Colina, Molecular simulations of PIM-1like polymers of intrinsic microporosity, *Macromolecules*, 44, 6944-6951, 2011. [52] S. Thomas, I. Pinnau, N. Du, M. D. Guiver, Pure- and mixed-gas permeation properties of a microporous spirobisindane-based ladder polymer (PIM-1), *J. Membr. Sci.*, 333, 125-131, 2009.

[53] J. Vile, M. Carta, C. G. Bezzu, B. M. Kariuki, N. B. McKeown, Centrotriindaneand triptindane-based polymers of intrinsic microporosity, *Polymer*, 55, 326-329, 2014.

[54] B. S. Ghanem, R. Swaidan, E. Litwiller, I. Pinnau, Ultra-microporous triptycene-based polyimide membranes for high-performance gas separation, *Adv. Mater.*, 26, 3688-3692, 2014.

[55] B. S. Ghanem, N. B. McKeown, P. M. Budd, N. M. Al-Harbi, D. Fritsch, K. Heinrich, L. Starannikova, A. Tokarev, Y. Yampolskii, Synthesis, characterization, and gas permeation properties of a novel group of polymers with intrinsic microporosity: PIM-polyimides, *Macromolecules*, 42, 7881-7888, 2009.

[56] Y. J. Cho, H. B. Park, High performance polyimide with high internal free volume elements, *Macromol. Rapid Commun.*, 32, 579-586, 2011.

[57] J. L. Santiago-García, C. Álvarez, F. Sánchez, J. G. de la Campa, Gas transport properties of new aromatic polyimides based on 3,8-diphenylpyrene-1,2,6,7-tetracarboxylic dianhydride, *J. Membr. Sci.*, 476, 442-448, 2015.

[58] Y. H. Zhao, M. H. Abraham, A. M. Zissimos, Fast calculation of van der Waals volume as a sum of atomic and bond contributions and its application to drug compounds, *J. Org. Chem.*, 68, 7368-7373, 2003.

[59] J. Xia, T.-S. Chung, P. Li, N. R. Horn, D. R. Paul, Aging and carbon dioxide plasticization of thin polyetherimide films, *Polymer*, 53, 2099-2108, 2012.

[60] D. Bera, P. Bandyopadhyay, S. Ghosh, S. Banerjee, Gas transport properties of aromatic polyamides containing adamantyl moiety, *J. Membr. Sci.*, 453, 175-191, 2014.

[61] C. Zhang, P. Li, B. Cao, Effects of the side groups of the spirobichromanbased diamines on the chain packing and gas separation properties of the polyimides, *J. Membr. Sci.*, 530, 176-184, 2017.

[62] C. Álvarez, A. E. Lozano, J. G. de la Campa, High-productivity gas separation membranes derived from pyromellitic dianhydride and nonlinear diamines, *J. Membr. Sci.*, 501, 191-198, 2016.

[63] H. Tong, C. Hu, S. Yang, Y. Ma, H. Guo, L. Fan, Preparation of fluorinated polyimides with bulky structure and their gas separation performance correlated with microstructure, *Polymer*, 69, 138-147, 2015.

[64] C. G. Bezzu, M. Carta, A. Tonkins, J. C. Jansen, P. Bernardo, F. Bazzarelli, N. B. McKeown, A spirobifluorene based polymer of intrinsic microporosity with improved performance for gas separation, *Adv. Mater.*, 24, 5930-5933, 2012.

[65] C. Zhang, P. Li, B. Cao, Decarboxylation crosslinking of polyimides with high CO2/CH4 separation performance and plasticization resistance, *J. Membr. Sci.*, 528, 206-216, 2017.

[66] Y. Li, M. Ding, J. Xu, Relationship between structure and gas permeation properties of polyimides prepared from oxydiphthalic dianhydride, *Macromol. Chem. Phys.*, 198, 2769-2778, 1997.

[67] B. Dasgupta, S. Banerjee, A study of gas transport properties of semifluorinated poly (ether imide) membranes containing cardo diphenylfluorene moieties, *J. Membr. Sci.*, 362, 58-67, 2010.

[68] E. M. Maya, I. García-Yoldi, A. E. Lozano, J. G. de la Campa, J. de Abajo, Synthesis, characterization, and gas separation properties of novel copolyimides containing adamantyl ester pendant groups, *Macromolecules*, 44, 2780-2790, 2011.

[69] C. Zhang, J. Yan, Z. Tian, X. Liu, B. Cao, P. Li, Molecular design of tröger's base-based polymers containing spirobichroman structure for gas separation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 56, 12783-12788, 2017.

[70] Y. Mi, S. A. Stern, S. Trohalaki, Dependence of the gas permeability of some polyimide isomers on their intrasegmental mobility, *J. Membr. Sci.*, 77, 41-48, 1993.

[71] K. Tanaka, M. Okano, H. Toshino, H. Kita, K.-I. Okamoto, Effect of methyl substituents on permeability and permselectivity of gases in polyimides prepared from methyl-substituted phenylenediamines, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 30, 907-914, 1992.

[72] S. A. Stern, Y. Mi, H. Yamamoto, A. K. S. Clair, Structure/permeability relationships of polyimide membranes. Applications to the separation of gas mixtures, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 27, 1887-1909, 1989.

[73] X. Ma, O. Salinas, E. Litwiller, I. Pinnau, Novel spirobifluorene- and dibromospirobifluorene-based polyimides of intrinsic microporosity for gas separation applications, *Macromolecules*, 46, 9618-9624, 2013.

[74] Q. Zhang, S. Li, W. Li, S. Zhang, Synthesis and properties of novel organosoluble polyimides derived from 1,4-bis[4-(3,4-dicarboxylphenoxy)]triptycene dianhydride and various aromatic diamines, *Polymer*, 48, 6246-6253, 2007.

[75] Z. Ge, L. Fan, S. Yang, Synthesis and characterization of novel fluorinated polyimides derived from 1,1'-bis(4-aminophenyl)-1-(3-trifluoromethylphenyl)-2,2,2-trifluoroethane and aromatic dianhydrides, *Eur. Polym. J.*, 44, 1252-1260, 2008.

[76] D.-J. Liaw, F.-C. Chang, M.-k. Leung, M.-Y. Chou, K. Muellen, High thermal stability and rigid rod of novel organosoluble polyimides and polyamides based on bulky and noncoplanar naphthalene-biphenyldiamine, *Macromolecules*, 38, 4024-4029, 2005.

[77] Y. S. Y., G. Z. Y., Y. D. X., L. J. G., L. Y. F., F. L., Synthesis and characterization of novel fluorinated polyimides derived from 4,4'-[2,2,2-trifluoro-1-(3-trifluoromethylphenyl)ethylidene]diphthalic anhydride and aromatic diamines, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 42, 4143-4152, 2004.

[78] W. Qiu, L. Xu, C.-C. Chen, D. R. Paul, W. J. Koros, Gas separation performance of 6FDA-based polyimides with different chemical structures, *Polymer*, 54, 6226-6235, 2013.

[79] L. Shao, L. Liu, S.-X. Cheng, Y.-D. Huang, J. Ma, Comparison of diamino cross-linking in different polyimide solutions and membranes by precipitation observation and gas transport, *J. Membr. Sci.*, 312, 174-185, 2008.

[80] N. Alaslai, B. Ghanem, F. Alghunaimi, I. Pinnau, High-performance intrinsically microporous dihydroxyl-functionalized triptycene-based polyimide for natural gas separation, *Polymer*, 91, 128-135, 2016.

[81] J. R. Wiegand, Z. P. Smith, Q. Liu, C. T. Patterson, B. D. Freeman, R. Guo, Synthesis and characterization of triptycene-based polyimides with tunable high

fractional free volume for gas separation membranes, *J. Mater. Chem. A*, 2, 13309-13320, 2014.

[82] J. Vaughn, W. J. Koros, Effect of the amide bond diamine structure on the CO2, H2S, and CH4 transport properties of a series of novel 6FDA-based polyamide–imides for natural gas purification, *Macromolecules*, 45, 7036-7049, 2012.

[83] N. R. Horn, D. R. Paul, Carbon dioxide sorption and plasticization of thin glassy polymer films tracked by optical methods, *Macromolecules*, 45, 2820-2834, 2012.

[84] S. Luo, Q. Liu, B. Zhang, J. R. Wiegand, B. D. Freeman, R. Guo, Pentiptycene-based polyimides with hierarchically controlled molecular cavity architecture for efficient membrane gas separation, *J. Membr. Sci.*, 480, 20-30, 2015.

[85] L. M. Robeson, Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes, *J. Membr. Sci.*, 62, 165-185, 1991.

[86] Y. Liu, Y. Zhang, Q. Lan, S. Liu, Z. Qin, L. Chen, C. Zhao, Z. Chi, J. Xu, J. Economy, High-performance functional polyimides containing rigid nonplanar conjugated triphenylethylene moieties, *Chem. Mater.*, 24, 1212-1222, 2012.

[87] D. Bera, V. Padmanabhan, S. Banerjee, Highly gas permeable polyamides based on substituted triphenylamine, *Macromolecules*, 48, 4541-4554, 2015.

[88] L. S. White, T. A. Blinka, H. A. Kloczewski, I. f. Wang, Properties of a polyimide gas separation membrane in natural gas streams, *J. Membr. Sci.*, 103, 73-82, 1995.

[89] C. Zhang, P. Li, B. Cao, Effects of the side groups of the spirobichromanbased diamines on the chain packing and gas separation properties of the polyimides, *J. Mebr. Sci.*, 530, 176-184, 2017.

[90] 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. Membr. Sci.*, 365, 145-153, 2010.

[91] D. Plaza-Lozano, B. Comesaña-Gándara, M. de la Viuda, J. G. Seong, L. Palacio, P. Prádanos, J. G. de la Campa, P. Cuadrado, Y. M. Lee, A. Hernández, C. Alvarez, A. E. Lozano, New aromatic polyamides and polyimides having an adamantane bulky group, *Mater. Today Commun.*, 5, 23-31, 2015.

[92] S. Ghosh, D. Bera, P. Bandyopadhyay, S. Banerjee, Effect of introduction of cardo cyclohexylidene moiety on gas transport properties of fluorinated poly(arylene ether)s, *Eur. Polym. J.*, 52, 207-217, 2014.

[93] C. Aguilar-Lugo, J. L. Santiago-García, M. I. Loría-Bastarrachea, D. Guzmán-Lucero, L. Alexandrova, M. Aguilar-Vega, Synthesis, characterization, and structure-property relationships of aromatic polyimides containing 4,4'diaminotriphenylmethane, *J. Polym. Res.*, 23, 49, 2016.

[94] D. Bera, P. Bandyopadhyay, S. Ghosh, S. Banerjee, V. Padmanabhan, Highly gas permeable aromatic polyamides containing adamantane substituted triphenylamine, *J. Membr. Sci.*, 474, 20-31, 2015.

[95] S. Bisoi, A. K. Mandal, V. Padmanabhan, S. Banerjee, Aromatic polyamides containing trityl substituted triphenylamine: Gas transport properties and molecular dynamics simulations, *J. Membr. Sci.*, 522, 77-90, 2017.

[96] C. Carrera-Figueiras, M. Aguilar-Vega, Gas permeability and selectivity of hexafluoroisopropylidene aromatic isophthalic copolyamides, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 43, 2625-2638, 2005.

[97] S. Bisoi, P. Bandyopadhyay, D. Bera, S. Banerjee, Effect of bulky groups on gas transport properties of semifluorinated poly(ether amide)s containing pyridine moiety, *Eur. Polym. J.*, 66, 419-428, 2015.

[98] H.-S. Kim, Y.-H. Kim, S.-K. Ahn, S.-K. Kwon, Synthesis and characterization of highly soluble and oxygen permeable new polyimides bearing a noncoplanar twisted biphenyl unit containing tert-butylphenyl or trimethylsilyl phenyl groups, *Macromolecules*, 36, 2327-2332, 2003.

[99] Y.-H. Kim, S.-K. Ahn, H. S. Kim, S.-K. Kwon, Synthesis and characterization of new organosoluble and gas-permeable polyimides from bulky substituted pyromellitic dianhydrides, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 40, 4288-4296, 2002.

[100] Z. Qiu, G. Chen, Q. Zhang, S. Zhang, Synthesis and gas transport property of polyimide from 2,2'-disubstituted biphenyltetracarboxylic dianhydrides (BPDA), *Eur. Polym. J.*, 43, 194-204, 2007.

[101] Y.-H. Kim, H.-S. Kim, S.-K. Kwon, Synthesis and characterization of highly soluble and oxygen permeable new polyimides based on twisted biphenyl dianhydride and spirobifluorene diamine, *Macromolecules*, 38, 7950-7956, 2005.

[102] C. Aguilar-Lugo, A. L. Perez-Martinez, D. Guzman-Lucero, D. Likhatchev, L. Alexandrova, Polyimides based on 4-4'-diaminotriphenylmethane (DA-TPM), in: M.J.M. Abadie (Ed.) High Performance Polymers - Polyimides Based - From Chemistry to Applications, InTech, Rijeka, 2012, Ch. 01.

[103] I. Rozhanskii, K. Okuyama, K. Goto, Synthesis and properties of polyimides derived from isomeric biphenyltetracarboxylic dianhydrides, *Polymer*, 41, 7057-7065, 2000.

[104] C. Aguilar-Lugo, J. L. Santiago-García, M. I. Loría-Bastarrachea, D. Guzmán-Lucero, L. Alexandrova, M. Aguilar-Vega, Synthesis, characterization, and structure-property relationships of aromatic polyimides containing 4,4'diaminotriphenylmethane, *J. Polym.Res.*, 23, 49, 2016.

[105] D. Ayala, A. E. Lozano, J. De Abajo, J. G. De La Campa, Synthesis and characterization of novel polyimides with bulky pendant groups, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 37, 805-814, 1999.

[106] N. Du, G. P. Robertson, I. Pinnau, M. D. Guiver, Polymers of intrinsic microporosity derived from novel disulfone-based monomers, *Macromolecules*, 42, 6023-6030, 2009.

[107] Z. G. Wang, X. Liu, D. Wang, J. Jin, Troger's base-based copolymers with intrinsic microporosity for CO2 separation and effect of Troger's base on separation performance, *Polym. Chem.*, 5, 2793-2800, 2014.

[108] J. de Abajo, J. G. de la Campa, A. E. Lozano, Designing aromatic polyamides and polyimides for gas separation membranes, *Macromol. Symp.*, 199, 293-306, 2003.

[109] Y. Rogan, L. Starannikova, V. Ryzhikh, Y. Yampolskii, P. Bernardo, F. Bazzarelli, J. C. Jansen, N. B. McKeown, Synthesis and gas permeation properties of novel spirobisindane-based polyimides of intrinsic microporosity, *Polym. Chem.*, 4, 3813-3820, 2013.

[110] R. Swaidan, M. Al-Saeedi, B. Ghanem, E. Litwiller, I. Pinnau, Rational design of intrinsically ultramicroporous polyimides containing bridgehead-substituted triptycene for highly selective and permeable gas separation membranes, *Macromolecules*, 47, 5104-5114, 2014.

[111] Y. J. Cho, H. B. Park, High performance polyimide with high internal free volume elements, *Macromol. Rapid Commun.*, 32, 579-586, 2011.

[112] P. M. Budd, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, B. S. Ghanem, K. J. Reynolds, N. B. McKeown, D. Fritsch, Gas separation membranes from polymers of intrinsic microporosity, *J. Membr. Sci.*, 251, 263-269, 2005.

[113] R. Swaidan, B. S. Ghanem, E. Litwiller, I. Pinnau, Pure- and mixed-gas CO2/CH4 separation properties of PIM-1 and an amidoxime-functionalized PIM-1, *J. Membr. Sci.*, 457, 95-102, 2014.

[114] D. X., K. S., P. S. J., H. A. J., P. C., N. K., S. G., Q. G., Thermal treatment of dense polyimide membranes, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 46, 1879-1890, 2008.