



Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C.

Posgrado en Materiales Poliméricos

***"Síntesis, Caracterización y Propiedades de
Transporte de Gases de Copolieteramidas"***

**Tesis que presenta
José Luis Santiago García**

**Para obtener el grado de
Doctor en Materiales Poliméricos**

**Mérida, Yucatán, México
Enero 2010**

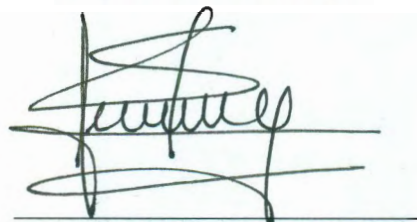


Declaración de propiedad

Declaro que en la sección contenida en los materiales y métodos experimentales, 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 dicha información le pertenece en términos de la Ley de la Propiedad Industrial, por lo que no me reservo ningún derecho sobre ello.

Mérida, Yucatán, México.

28 de Enero de 2010



Handwritten signature of José Luis Santiago García, consisting of several loops and a long horizontal stroke.

José Luis Santiago García

El presente trabajo se realizó en la Unidad de Materiales del Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C., bajo la asesoría del Dr. Manuel de Jesús Aguilar Vega.

Dedicatorias

A mi padres Juan Santiago y María García

A mis grandes amigos, mis hermanos Juan Manuel, Gladys Noemi y Ana Luisa

*A los que quiero que sigan el camino de la superación profesional, mis sobrinos
Kevin Daniel, Abril Alejandra, Luis Manuel,
Ximena Nadxielli, Valeria Viniza,
Julio Francisco, Leonardo,
Ángel Fernando y Ricardo Alexander*

*Este trabajo se lo dedico con mucho amor a mi esposa Neyi Eloisa y
a mi pequeña Sofía Biaani.*

*Chaahui' duga hraca' ni ti yága xcu nanda ne cuananashi nanishe.
La paciencia es un árbol con raíces amargas y frutos sabrosos.*

Agradecimientos

Al Dr. Manuel Aguilar por darme la oportunidad de desarrollar el presente trabajo y por todo su apoyo.

A mi comité revisor y sínodo; Dr. Damaso Navarro Rodríguez, Dr. Juan Valerio Cauich Rodríguez, Dra. Patricia Quintana Owen, Dr. Carlos Rolando Ríos Soberanis, Dr. José Manuel Cervantes Uc y Dr. Cristian Carrera Figueiras, por haber contribuido con sus sugerencias y sus correcciones realizadas a mi trabajo de tesis.

Al M.M.P Ricardo Javier Mis Fernández por sus valiosos comentarios.

A los técnicos M.M.P. María Isabel Loría Bastarrachea y M.M.P. Wilbert Herrera Kao y a Silvia Pasos Cachon por su gran disposición a resolver mis problemas administrativos.

Al Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C., por haberme facilitado sus instalaciones durante mi estancia en el posgrado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca No. 191574 otorgada para cursar mis estudios doctorales.

Además, dicho trabajo de investigación ha llegado a buen término gracias al financiamiento recibido a través de los proyectos CONACYT-83295, CONACYT-43173 y FOMIX-Yucatán 108160.

Contenido

Contenido	i
Lista de Figuras	iv
Lista de Tablas	vi
Resumen	1
Abstract	2
Introducción	3
Hipótesis	6
Objetivos	7
Objetivo general	7
Objetivos específicos	7
Capítulo 1: Antecedentes	8
1.1 Membranas poliméricas para separación de gases	8
1.1.1 Mecanismo de separación de gases en membranas poliméricas	9
1.1.2 Teoría	10
1.1.3 Propiedades de transporte de gases	12
1.1.3.1 Coeficiente de permeabilidad	12
1.1.3.2 Coeficiente de difusión determinado por el método de tiempo de retardo (<i>time lag</i>)	13
1.1.3.3 Coeficiente de solubilidad	14
1.1.3.4 Factor de separación ideal (α)	14
1.1.4 Relación entre permeabilidad y selectividad	15
1.2 Relación entre la estructura y las propiedades de transporte de gases	16
1.2.1 Incorporación de grupos voluminosos	17
1.2.1.1 Poliimidas	17
1.2.1.2 Poliamidas aromáticas	20
1.2.2 Copolímeros en bloque	25
1.2.2.1 Copolieteramidas	25
1.2.2.1.1 Copolieteramidas alifáticas PEBAX®	26
1.2.2.1.2 Copolímeros en bloque a base de poliamidas aromáticas	26
Capítulo 2: Materiales y Métodos	29
2.1 Síntesis de oligoamidas aromáticas	29
2.1.1 Materiales	29

2.1.2 Reacción de benzoilación de los soportes SynPhase™ Lanterns hidroximetilados	29
2.1.3 Síntesis de oligoamidas aromáticas usando un soporte sólido	30
2.1.4 Síntesis de oligoamidas aromáticas por desbalance estequiométrico	32
2.2 Síntesis de copolieteramidas	33
2.2.1 Materiales	33
2.2.2 Reacción de copolimerización	34
2.3 Preparación de membranas densas	36
2.4 Caracterizaciones	36
2.4.1 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)	36
2.4.2 Resonancia magnética nuclear de protón (¹ H-NMR)	37
2.4.3 Cromatografía de permeación en gel (GPC)	37
2.4.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	37
2.4.5 Termogravimetría (TGA)	38
2.4.6 Análisis dinámico mecánico (DMA)	38
2.4.7 Viscosidad inherente (η_{inh})	38
2.4.8 Difracción de rayos X	39
2.5 Propiedades de transporte de gases	39
2.5.1 Permeabilidad, difusión y solubilidad	40
2.5.2 Factor de separación ideal (α_{AB})	42
Capítulo 3: Síntesis de Oligoamidas Aromáticas	43
3.1 Introducción	43
3.2 Resultados y discusión	45
3.2.1 Síntesis de oligoamidas aromáticas sobre SynPhase™ Lanterns	45
3.2.1.1 Reacción de benzoilación de los soportes SynPhase™ Lanterns	46
3.2.1.2 Síntesis de oligoamidas HFAIPC	47
3.2.1.3 Caracterización de oligoamidas HFAIPC	48
3.2.2 Síntesis de oligoamidas HFAISO por desbalance estequiométrico	54
3.2.2.1 Caracterización de oligoamidas HFAISO	55
Capítulo 4: Copolieteramidas DBFISO-Jeffamine®	57
4.1 Introducción	57
4.2 Resultados y discusión	59

4.2.1 Síntesis de copolieteramidas DBFISO-Jeffamine®	59
4.2.2 Caracterización de las copolieteramidas DBFISO-Jeffamine®	60
4.2.2.1 Espectroscopía de infrarrojo	60
4.2.2.2 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón	61
4.2.2.3 Análisis termogravimétrico	63
4.2.2.4 Calorimetría diferencial de barrido	63
4.2.2.5 Análisis dinámico mecánico	65
4.2.2.6 Viscosidad inherente	66
4.2.2.7 Difracción de rayos X	66
4.2.3 Evaluación de las propiedades de transporte de gases	67
4.2.3.1 Efecto del tamaño de segmento de poliéter	68
4.2.3.2 Efecto de la presión	72
4.2.3.3 Efecto de la temperatura	75
4.2.3.4 Comparación de la eficiencia de separación en membranas a base de DBFISO	79
Capítulo 5: Copolieteramidas HFAISO-Jeffamine®	81
5.1 Introducción	81
5.2 Resultados y discusión	82
5.2.1 Síntesis de copolieteramidas HFAISO-Jeffamine®	82
5.2.2. Elaboración de membranas de copolieteramidas HFAISO-Jeffamine®	83
5.2.3 Caracterización de copolieteramidas HFAISO-Jeffamine®	85
5.2.3.1 Espectroscopía de infrarrojo	85
5.2.3.2 Calorimetría diferencial de barrido	86
5.2.4 Evaluación de las propiedades de transporte de gases en membranas de copolieteramidas HFAISO-Jeffamine®	86
5.2.4.1 Efecto del tamaño de segmento de poliéter	87
5.2.4.2 Efecto de la presión	94
5.2.4.3 Efecto de la temperatura	98
Capítulo 6: Conclusiones	100
Perspectivas	102
Referencias bibliográficas	103
Anexos	115
Anexo A.....	116
Anexo B.....	125

Lista de Figuras

Figura 1.1 Desarrollo de la tecnología de membranas poliméricas para la separación de gases	9
Figura 1.2 Mecanismo de solución-difusión en membranas poliméricas	10
Figura 1.3 Correlación entre el coeficiente de permeabilidad y la selectividad ideal en membranas poliméricas	16
Figura 1.4 Ejemplos de poliimidas aromáticas	18
Figura 1.5 Estructura química de poliimidas isoméricas	19
Figura 1.6 Estructuras químicas de polinorborneno dicarboxiimidas	20
Figura 1.7 Ejemplos de poliamidas aromáticas isoméricas	22
Figura 1.8 Estructura química de la poli(hexafluoroisopropiliden diamina)	22
Figura 1.9 Estructura química de poliamidas y copoliamidas HFA/ISO ó TERT ...	24
Figura 1.10 Estructura química de poliamidas y copoliamidas DBF/ISO ó TERT .	24
Figura 1.11 Estructura química general de PEBAX®	26
Figura 1.12 Estructuras de copolímeros en bloque con segmentos de poliamidas aromáticas	27
Figura 2.1 Diagrama esquemático de la síntesis de oligoamidas aromáticas usando un soporte sólido	31
Figura 2.2 Síntesis de oligoamidas aromáticas por desbalance estequiométrico .	33
Figura 2.3 Síntesis de copolieteramidas	35
Figura 2.4 Composición química de las copolieteramidas	35
Figura 2.5 Curva teórica de un experimento de permeación en una celda de volumen constante	41
Figura 3.1 Reacción de benzoilación en los soportes SynPhase™ Lanterns	46
Figura 3.2 Espectro de ATR-FTIR de los soportes SynPhase™ Lanterns. A) Hidroximetilados y B) benzoilados	47
Figura 3.3 Cromatograma de GPC de oligoamidas aromáticas HFAIPC	49
Figura 3.4 Espectro de FTIR de oligoamidas HFAIPC	50
Figura 3.5 Espectro de ¹ H-NMR de oligoamidas HFAIPC	51

Figura 3.6 Termograma de DSC de oligoamidas HFAIPC	53
Figura 3.7 Termograma de TGA y su derivada (DTGA) de oligoamidas HFAIPC	53
Figura 3.8 Espectro de FTIR de oligoamidas HFAISO	56
Figura 3.9 Cromatograma de GPC de oligoamidas HFAISO	56
Figura 4.1 Composición química de copolieteramidas DBFISO-Jeffamine®	60
Figura 4.2 Espectro de FTIR de copolieteramidas DBFISO-Jeffamine®	61
Figura 4.3 Espectro de ¹ H-NMR de copolieteramidas DBFISO-Jeffamine®	62
Figura 4.4 Termogramas de TGA (A) y su derivadas (B) de copolieteramidas DBFISO-Jeffamine®, oligoamidas DBFISO y de poliéter	64
Figura 4.5 Termograma de DSC de copolieteramidas DBFISO-Jeffamine®	65
Figura 4.6 Difractograma de rayos X de copolieteramidas DBFISO-Jeffamine®	67
Figura 4.7 Efecto de la presión sobre el coeficiente de permeabilidad de las membranas de copolieteramidas DBFISO-Jeffamine®	74
Figura 4.8 Efecto de la temperatura sobre los coeficientes de permeabilidad de las membranas de copolieteramidas DBFISO-Jeffamine®	78
Figura 4.9 Gráfico de Robeson para el par de gases CO ₂ /O ₂ en membranas a base del monómero 4,4'-diamino bezofenona (DBF)	80
Figura 5.1 Composición química de copolieteramidas HFAISO-Jeffamine®	83
Figura 5.2 Membranas de copolieteramidas HFAISO-Jeffamine® elaboradas por el método de evaporación del disolvente	84
Figura 5.3 Espectros de FTIR de copolieteramidas HFAISO-Jeffamine®	85
Figura 5.4 Permeabilidad, difusividad y solubilidad como una función del diámetro cinético de los gases en membranas de copolieteramidas HFAISO-Jeffamine®	93
Figura 5.5 Efecto de la presión sobre los coeficientes de permeabilidad de las membranas de copolieteramidas HFAISO-Jeffamine®	96
Figura 5.6 Efecto de la presión sobre los coeficientes de difusión y solubilidad aparente del CO ₂ en membranas de copolieteramidas HFAISO-Jeffamine®	97
Figura 5.7 Efecto de la temperatura sobre los coeficientes de permeabilidad y de separación ideal (α) en membranas de copolieteramidas HFAISO-Jeffamine®	99

Lista de Tablas

Tabla 1-1 Coeficientes de permeabilidad (P) a 2 atm de O_2 y CO_2 a 35°C de las poliamidas aromáticas	23
Tabla 2-1 Monómeros y oligómeros utilizados en la síntesis de copolietaramidas	34
Tabla 4-1 Composición molar y propiedades físicas de copolietaramidas DBFISO-Jeffamine®	60
Tabla 4-2 Permeabilidades y selectividad ideal para gases puros en membranas de copolietaramidas DBFISO-Jeffamine® a 35°C y 10 atm.....	68
Tabla 4-3 Coeficientes de difusión aparente y selectividad por difusión en membranas de copolietaramidas DBFISO-Jeffamine® a 35°C y 10 atm.....	70
Tabla 4-4 Coeficientes de solubilidad aparente y selectividad por solubilidad en membranas de copolietaramidas DBFISO-Jeffamine® a 35°C y 10 atm.....	72
Tabla 4-5 Energías de activación del coeficiente de permeabilidad (E_p) para varios gases abajo y arriba de la temperatura de fusión (T_m) del segmento de poliéter en las membranas de copolietaramidas DBFISO-Jeffamine®	79
Tabla 5-1 Composición molar y propiedades físicas de copolietaramidas HFAISO-Jeffamine®	83
Tabla 5-2 Permeabilidades y selectividad ideal para gases puros en membranas de copolietaramidas HFAISO-Jeffamine® a 35°C y 10 atm.....	88
Tabla 5-3 Coeficientes de difusión y selectividad por difusión en membranas de copolietaramidas HFAISO-Jeffamine® a 35°C y 10 atm.....	90
Tabla 5-4 Coeficientes de solubilidad aparente y selectividad por solubilidad en membranas de copolietaramidas HFAISO-Jeffamine® a 35°C y 10 atm.....	91

Resumen

El empleo de membranas poliméricas en los procesos de separación de gases se ha incrementado debido a las ventajas inherentes de estos materiales sobre los métodos tradicionales. El presente estudio se centra básicamente en relacionar la estructura química de la membrana polimérica con sus propiedades de transporte de gases. Para lograr este objetivo se sintetizaron copolieteramidas a base de segmentos rígidos de oligoamidas aromáticas y de segmentos flexibles de poliéter. Inicialmente, se describe la caracterización de oligoamidas aromáticas a base de 4,4'-hexafluoroisopropiliden diamina (HFA) y cloruro de isoftaloilo (IPC) de peso molecular controlado sintetizadas sobre un soporte sólido SynPhase™ Lanterns. Posteriormente, las copolieteramidas fueron sintetizadas empleando un proceso de policondensación de dos pasos; en el primer paso se sintetizó una oligoamida aromática a base de 4,4'-hexafluoroisopropiliden diamina (HFA) ó 4,4'-diamino benzofenona (DBF) y ácido isoftálico (ISO) por desbalance estequiométrico, la cual fue copolimerizada *in situ* con un segmento flexible de poliéter comercial (Jeffamine®) variando su peso molecular entre 400, 900 y 2000 g/mol. Las determinaciones de las propiedades de transporte de gases en las membranas de copolieteramidas se llevaron a cabo a diferentes presiones (2.0, 5.0, 7.5 y 10.0 atm) y a diferentes temperaturas (35-75°C) con el fin de correlacionar los cambios estructurales (tipo de oligoamida y tamaño de segmento de poliéter) con las propiedades de transporte de cinco gases puros (He, CO₂, O₂, N₂, CH₄). La incorporación de segmentos de poliéter en poliamidas aromáticas presentó efectos contrastantes; mientras que en una poliamida considerada barrera a gases (DBFISO) permite incrementar la permeabilidad y la selectividad, en una poliamida aromática más permeable (HFAISO) con grupos pendientes voluminosos -(CF₃)₂, dichos coeficientes disminuyeron. Por otra parte, un incremento en el tamaño de segmento de poliéter disminuyó los coeficientes de permeabilidad en los dos sistemas de copolieteramidas. Las membranas de copolieteramidas (DI400 y HI400) con menor contenido de poliéter presentaron mayor permeabilidad. Con respecto a la selectividad, la membrana DI400 fue más específica para los pares de gases CO₂/N₂ (31.44) y CO₂/O₂ (8.08); mientras que en la membrana HI400 la selectividad ideal fue mayor en los pares de gases CO₂/CH₄ (28.71) y O₂/N₂ (4.83). En ambas series de copolieteramidas esta selectividad estuvo dominada por mayor selectividad en el componente termodinámico, coeficiente de solubilidad, debido a una mayor interacción entre el CO₂ y el enlace éter (C-O-C-) presente en el segmento flexible.

Abstract

Polymer membranes have become very important in gas separation applications due to their higher versatility in comparison with other traditional separation methods. The purpose of the work was to study the relationships between the structure and gas transport properties in copolyetheramide membranes. First, the characterization of aromatic oligoamides based on 4,4'-hexafluoroisopropylidene diamine (HFA) and isophthaloyl chloride (IPC) with controlled molecular weight synthesized on solid support SynPhase™ Lanterns is presented. Subsequently, a series of copolyetheramides were synthesized by a two step method, using as soft segment a commercial polyether (Jeffamine®) with different molecular weights (400, 900 y 2000 g/mol) and hard segments based on 4,4'-hexafluoroisopropylidene diamine (HFA) or 4,4'-diamine benzophenone (DBF) and isophthalic acid (ISO). The gas transport properties of the copolyetheramides were determined to different pressures (2.0, 5.0, 7.5, and 10.0 atm) and to different temperatures (35-75°C), this was done with the aim of correlating the structural changes (type of oligoamides and segment size of polyether) with gas transport properties for pure gases (He, CO₂, O₂, N₂, CH₄). The copolymerization of soft segments and hard segments showed that the permeability and selectivity increased in copolyetheramides DBFISO-Jeffamine® in comparison with aromatic polyamides DBFISO, which are barrier membranes; on the other hand, in the copolyetheramides HFAISO-Jeffamine® this behavior was not observed, even though this aromatic polyamide HFAISO is more permeable due to the presence of -(CF₃)₂ bulky groups. It was also found that permeability coefficients decreased in both systems of copolyetheramide membranes with an increase in polyether segment size. The copolyetheramide membranes with smaller polyether segment (DI400 and HI400) were more permeable. Moreover, such membranes showed higher specific permselectivity, whereas the membrane DI400 exhibited CO₂/N₂ (31.44) and CO₂/O₂ (8.08) selectivities, the membrane HI400 showed CO₂/CH₄ (28.71) and O₂/N₂ (4.83) selectivities. In both copolyetheramide membrane series this selectivity is due to a specific interaction between the gas and the polyether segment, a thermodynamic component of the permeation process. And this result is attributed to the larger solubility coefficient of CO₂ with the polyether segments (Jeffamine®) that results of a strong interaction with CO₂ and thus gas solubility selectivity.

Introducción

Una membrana polimérica ideal para la separación de gases debe ser altamente permeable y selectiva; esta característica ha sido reportada en algunos copolímeros en bloque, diseñados de tal forma que sus segmentos presenten diferentes propiedades de transporte a gases [1]. La ventaja principal de los copolímeros en bloque es la facilidad para la manipulación de sus dominios, debido a que en algunos casos es posible controlar: la longitud, la morfología, las propiedades y funcionalidades de los segmentos, así como también, la predicción cuantitativa de las estructuras en equilibrio. Además, se pueden mantener las ventajas tradicionales de los homopolímeros constituyentes [2].

Estudios recientes reportan que la densidad de empaquetamiento y la libertad de rotación de la cadena polimérica (flexibilidad) son dos factores principales que afectan las propiedades de transporte de gases en membranas poliméricas [3]. Por ejemplo, incrementando el volumen libre, a través de la incorporación de grupos voluminosos, se incrementa la permeabilidad; mientras que la restricción en la libertad de rotación de la cadena polimérica induce a una mayor selectividad. Con base en lo anterior, se pueden diseñar nuevos copolímeros en bloque empleando segmentos poliméricos de longitud controlada, en los que sus homopolímeros presenten diferentes propiedades de transporte de gases [4].

Dadas las propiedades físicas y químicas que tienen las poliamidas aromáticas en la preparación de membranas para la separación de gases [5, 6], estos polímeros rígidos son buenos candidatos para ser copolimerizados con segmentos flexibles. Dentro de los polímeros flexibles con mayor aplicación en la separación de gases se encuentran los poliéteres, ya que los enlaces éteres (C-O-C) presentan una gran afinidad por el CO₂ [7], y por lo tanto, las membranas a base de estos polímeros resultan ser muy interesantes en los procesos de separación de gases donde el CO₂ es considerado una impureza [8], y recientemente, por la necesidad

de controlar la emisión de CO₂ a la atmósfera, debido a que es el principal gas de efecto invernadero responsable del calentamiento global [9].

Por lo tanto, el objetivo de la investigación en esta tesis es estudiar la síntesis, caracterización y la relación entre la estructura y las propiedades de transporte de gases de copolieteramidas a base de segmentos flexibles de poliéter y de segmentos rígidos de oligoamidas aromáticas. Esto con el objetivo de combinar polímeros en los que se ha reportado selectividad a un gas por difusión (poliamidas aromáticas) con polímeros donde la capacidad de separación esta basada en la solubilidad de un gas específico dentro de la cadena polimérica (poliéter) [10].

La presente tesis inicia con la hipótesis mediante la cual se pretende mejorar las propiedades de transporte a gases a través de la copolimerización entre dos polímeros con diferentes propiedades de transporte de gases. A continuación, en el Capítulo 1 se describe la importancia de las membranas poliméricas en la separación de gases, así como su mecanismo de transporte de gases y su principal desventaja entre la permeabilidad y la selectividad, la cual ha sido objeto de numerosos estudios a través de la modificación estructural de la cadena polimérica. Finalmente, se mencionan algunas de las estrategias para resolver este problema. Posteriormente, en el Capítulo 2 se describen los métodos usados para sintetizar oligoamidas aromáticas y copolieteramidas, así como las técnicas para confirmar la naturaleza química de los materiales sintetizados y para evaluar las propiedades físicas de los mismos y, finalmente, se menciona el método experimental mediante el cual se evaluaron las propiedades de transporte de gases en las membranas de copolieteramidas. Por otra parte, los resultados de la síntesis y de la caracterización de oligoamidas aromáticas con peso molecular controlado se presentan y se discuten en el Capítulo 3. Posteriormente, en el Capítulo 4 se muestra la síntesis, caracterización y propiedades de transporte de gases en membranas de copolieteramidas DBFISO-Jeffamine® y se discute el

efecto del tamaño de segmento de poliéter sobre las propiedades de transporte de gases en dichas membranas. De igual forma, el efecto del tamaño de segmento de poliéter sobre las propiedades de transporte de gases en membranas de copolieteramidas HFAISO-Jeffamine® es discutido en el Capítulo 5. Con base en los resultados obtenidos, se presenta en las Conclusiones (Capítulo 6) una breve descripción de las principales contribuciones del presente trabajo. Finalmente, en las tablas presentadas en el Anexo A se muestran los datos de los coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad, determinados a diferentes presiones y temperaturas, con los cuales se realizaron las gráficas de la tesis; además, en el Anexo B se muestran los productos obtenidos de la presente tesis.

Hipótesis

La copolimerización de dos polímeros con diferentes propiedades de transporte de gases, permitirá obtener nuevos materiales con capacidad de formar membranas densas con mayor permeabilidad y selectividad que sus homopolímeros constituyentes. Para comprobar esta hipótesis se planteó copolimerizar oligoamidas aromáticas a base de ácido isoftálico (ISO) y 4,4'-hexafluoroisopropiliden diamina (HFA) ó 4,4'-diaminobenzofenona (DBF) con poliéteres comerciales telequéricos (terminaciones aminas) de peso molecular definido (400, 900 y 2000 g/mol), conocidos como Jeffamines®. Se espera observar diferencias en las propiedades de transporte de gases en las membranas de copoliéteramidas en función del tipo de oligoamida aromática (HFAISO permeable, DBFISO barrera) y del tamaño de segmento de poliéter, en los cuales se incrementa el peso molecular por un incremento en el contenido de unidades de óxido de etileno (OE).

Objetivos

Objetivo general

Sintetizar, caracterizar y evaluar las propiedades de transporte de gases en membranas de copolieteramidas a base de segmentos rígidos de oligoamidas aromáticas y segmentos flexibles de poliéter.

Objetivos específicos

- 1) Sintetizar y caracterizar oligoamidas aromáticas.
- 2) Sintetizar y caracterizar copolieteramidas a base de segmentos rígidos de oligoamidas aromáticas y de segmentos flexibles de poliéter.
- 3) Evaluar las propiedades de transporte de gases a diferentes presiones y temperaturas en las membranas densas a base de las copolieteramidas obtenidas.
- 4) Determinar el efecto del tamaño del segmento de poliéter y el tipo de oligoamida aromática en las propiedades físicas, químicas, térmicas y de transporte de gases en las copolieteramidas obtenidas.

1

Antecedentes

1.1 Membranas poliméricas para separación de gases

Las membranas poliméricas son una alternativa interesante para llevar a cabo procesos de separación de gases. La tecnología de membranas poliméricas presenta diversas ventajas al ser comparada con los procesos tradicionales para separar gases, debido a que el proceso de separación puede llevarse a cabo de manera continua, el consumo de energía generalmente es bajo; además, puede combinarse fácilmente con otros procesos de separación y los procedimientos son relativamente simples, lo que le permite ser escalada fácilmente [11, 12]. Esto ha producido un gran interés y un rápido desarrollo en la tecnología de membranas poliméricas para la separación de gases (Fig.1.1).

Existen numerosos procesos industriales en donde se requiere la separación de mezclas de gases. Por mencionar algunos, la producción de oxígeno enriquecido del aire, la purificación de hidrógeno, separación del oxígeno del nitrógeno, y de gran interés la remoción de H_2S y CO_2 del gas natural, ya que son considerados como impurezas [13]. Por lo tanto, diversos materiales poliméricos han sido estudiados con el fin de conocer sus propiedades de transporte de gases [14]. Powell y Qiao [13], reportaron los estudios realizados con membranas densas de poliarilatos, policarbonatos, poliimidas, polipirrolonas, polisulfonas, copolímeros y mezclas de polímeros, para una sola mezcla de gases de CO_2/N_2 . En tales membranas densas el mecanismo de transporte de gases es descrito por el modelo de solución-difusión.

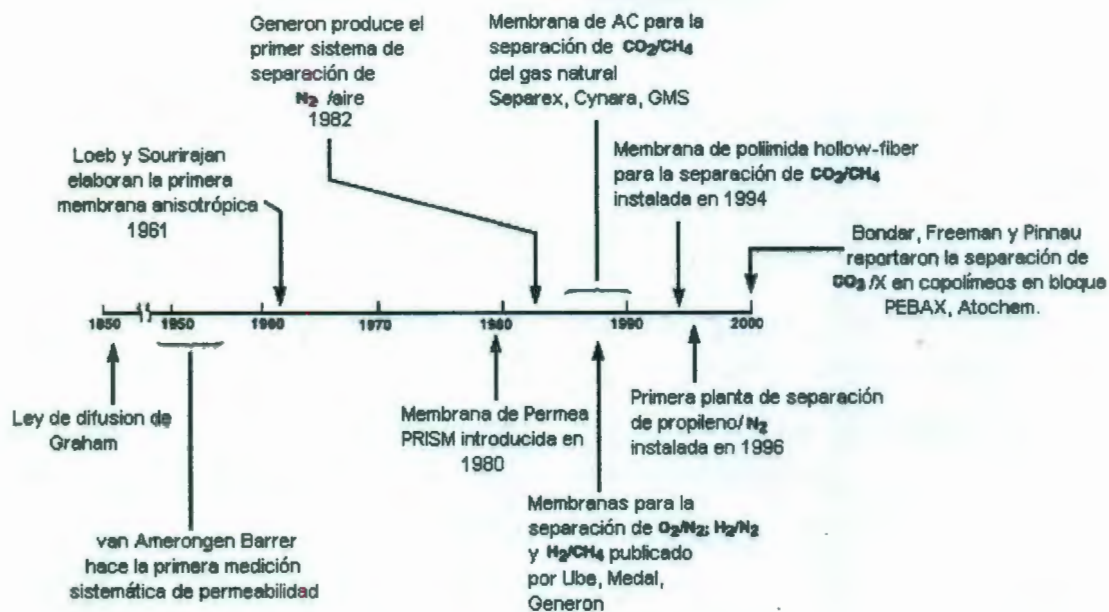


Figura 1.1 Desarrollo de la tecnología de membranas poliméricas para la separación de gases, modificado de Baker [11].

1.1.1 Mecanismo de separación de gases en membranas poliméricas

El modelo físico comúnmente empleado para describir el transporte de gases en membranas poliméricas es conocido como el mecanismo de solución-difusión [15], en el que una molécula de gas es absorbida sobre una cara de la membrana, para ser disuelta en esta y difundirse a través de ella por un gradiente de concentración y, finalmente, es desabsorbida sobre el otro lado de la membrana, tal y como se muestra en la figura 1.2.

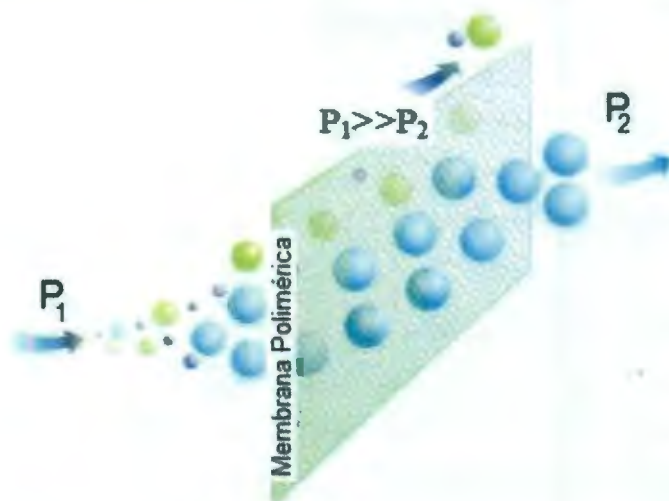


Figura 1.2 Mecanismo de solución-difusión en membranas poliméricas.

1.1.2 Teoría

En el mecanismo de solución-difusión existe una relación entre la permeabilidad, la difusión y la solubilidad que ha sido descrita por la siguiente ecuación [16]:

$$P = D \cdot S \quad (1.1)$$

donde P es el coeficiente de permeabilidad, el cual es una medida del flujo de gas a través de la membrana, y es el producto de dos términos, un factor termodinámico llamado coeficiente solubilidad S , considerado como una medida de la solubilidad de las moléculas de gas dentro de la membrana y un factor cinético llamado coeficiente de difusión D , que está relacionado con la movilidad de las moléculas dentro de la membrana. La unidad común para P es el Barrer ($1 \text{ Barrer} = 1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$). Experimentalmente, los coeficientes de transporte de gases se determinan midiendo la cantidad total (Q) del gas que permea (fluye) a través de un área efectiva (A) de la membrana polimérica en un tiempo (t), el cual es reportado como un flujo (J) usando la siguiente ecuación:

$$J = \frac{Q}{A \cdot t} \quad (1.2)$$

Al existir una diferencial de presión a través de la membrana, la molécula de gas difunde a través de ella a una velocidad constante hasta llegar a un estado estacionario, en donde la concentración del gas no varía con el tiempo y el flujo se vuelve constante. En este caso la primera ley de Fick [17] establece una correlación lineal entre el flujo de una sustancia que difunde a través de una membrana y el gradiente de concentración entre ambos lados de la membrana:

$$J = -D \nabla C \quad (1.3)$$

expresando el hecho de que la cantidad de gas por unidad de volumen de membrana es igual al incremento en la concentración del gas con respecto al tiempo, es posible escribir, en el caso de difusión unidireccional que:

$$-\frac{dJ}{dx} = \frac{dC}{dt} \quad (1.4)$$

combinando las ecuaciones (1.3) y (1.4), y asumiendo que D es una constante en la membrana conduce a la segunda ley de Fick:

$$\frac{dC}{dt} = -D \frac{d^2 C}{dx^2} \quad (1.5)$$

Por lo tanto, la ecuación (1.5) puede ser integrada en función del grosor (l) de la membrana polimérica, obteniéndose:

$$J \int_0^l dx = -D \int_{C_1}^{C_2} dC \quad (1.6)$$

entonces:

$$J = D \frac{(C_1 - C_2)}{l} \quad (1.7)$$

donde C_1 y C_2 son las concentraciones del gas en las caras superior e inferior de la membrana. Estas concentraciones están relacionadas con las presiones parciales a través de la ley de Henry.

$$C = S \cdot p \quad (1.8)$$

donde p es la presión y S el coeficiente de solubilidad; entonces sustituyendo la ecuación (1.8) en la ecuación (1.7) se obtiene que:

$$J = DS \frac{(p_1 - p_2)}{l} = \left[\frac{DS}{l} \right] \Delta p \quad (1.9)$$

1.1.3 Propiedades de transporte de gases

1.1.3.1 Coeficiente de permeabilidad

Considerando que en la difusión de un gas a través de una membrana plana de grosor l , existe una diferencial de concentración (C_1 y C_2) entre las superficies de la membrana; se tiene que al comienzo del experimento, el flujo y la concentración del gas en cualquier punto de la membrana varía con el tiempo. Cuando se ha alcanzado el estado estacionario, la primera ley de Fick establece que la concentración varía linealmente de C_1 a C_2 en la membrana y que el flujo del gas es el mismo en cualquier sección de la membrana. Generalmente la concentración C_2 es mantenida en cero, mientras que el grosor de la membrana y la presión aplicada son conocidos. Por lo tanto, el flujo puede ser calculado usando la ecuación (1.9). En la mayoría de los casos, p_1 es mucho mayor que p_2 (generalmente en vacío). Considerando la cantidad de gas (Q) que permea a través de un área específica (A) de la membrana polimérica de grosor (l), en un tiempo (t) determinado, entonces el coeficiente de permeabilidad puede ser calculado usando la siguiente ecuación:

$$P = \frac{Q \cdot l}{t \cdot A \cdot (p_1 - p_2)} \quad (1.10)$$

1.1.3.2 Coeficiente de difusión determinado por el método de tiempo de retardo (*time lag*)

El método mas simple para medir experimentalmente en las membranas poliméricas tanto el coeficiente de permeabilidad (P) como el coeficiente de difusión (D) es el de *time lag* (por su nombre en Inglés) o *tiempo de retardo*. La importancia de este método radica en la simplicidad del mismo. En esta técnica la membrana es inicialmente evacuada de cualquier gas residual haciendo vacío durante varias horas. Luego al tiempo $t=0$ un lado de la membrana se expone a la presión de gas deseada y a partir de ese momento se mide y se grafica la presión contra el tiempo en el lado de baja presión.

Antes de alcanzar el estado estacionario, el flujo y la concentración del gas penetrante en la membrana polimérica varía en cualquier punto de la membrana. La cantidad de gas que permea en la membrana en el tiempo (t) es calculada utilizando una derivación a partir de la segunda ley de Fick, la cual es mostrada a continuación:

$$\frac{Q(t)}{l \cdot C_1} = \frac{Dt}{l^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left[\frac{-Dn^2\pi^2 t}{l^2}\right] \quad (1.11)$$

cuando t tiende a tiempos muy largos, el estado estacionario es alcanzado y el término exponencial llega a ser despreciable. Entonces la cantidad de gas penetrante es directamente proporcional con el tiempo y se obtiene una línea recta de expresión:

$$Q(t) = \frac{DC_1}{l} \left[t - \frac{l^2}{6D} \right] \quad (1.12)$$

El intercepto de esta línea con el eje del tiempo es llamado *el tiempo de retardo* θ . Este tiempo representa el tiempo en el que se ha alcanzado un equilibrio a través de un gradiente de concentración constante dentro de la membrana, por lo que D

es independiente de la concentración y se relaciona con el tiempo de retardo θ usando la siguiente ecuación:

$$\theta = \frac{l^2}{6D} \quad (1.13)$$

1.1.3.3 Coeficiente de solubilidad

Con base en lo anterior y conociendo el coeficiente de permeabilidad (P) y el coeficiente de difusión (D), se puede calcular el coeficiente de solubilidad aparente usando la siguiente relación:

$$S = \frac{P}{D} \quad (1.14)$$

1.1.3.4 Factor de separación ideal (α)

La selectividad ideal de una membrana polimérica para un gas A relativo a un gas B se expresa como la relación entre los coeficientes de permeabilidad de los dos gases puros:

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (1.15)$$

Este factor provee una buena medida de la capacidad de una membrana polimérica para separar el gas A del gas B. En el caso más simple, en una mezcla 50/50, el factor $\alpha_{A/B}$ indicará el número de moléculas del gas A presente en el permeado en comparación al número de moléculas del gas B. Por lo tanto una selectividad ideal de 10 produciría un permeado con 90% del gas A. Sustituyendo la ecuación (1.1) en la ecuación (1.15) para dos gases puros, A y B, la selectividad ideal puede ser factorizada en un término de selectividad por difusión y en otro término de selectividad por solubilidad, tal y como se muestra en la ecuación (1.16). El factor de separación ideal presentado en términos de sus factores cinético [D_A/D_B] y termodinámico [S_A/S_B] permite observar los efectos de los

cambios detallados en la estructura química de la membrana polimérica a ser analizada [15, 16, 18, 19, 20].

$$\frac{P_A}{P_B} = \left[\frac{D_A}{D_B} \right] \cdot \left[\frac{S_A}{S_B} \right] \quad (1.16)$$

1.1.4 Relación entre permeabilidad y selectividad

Las membranas poliméricas para aplicaciones en la separación de gases deberían ser altamente permeables y altamente selectivas, debido a que si se eleva la permeabilidad se disminuye el área efectiva requerida para el transporte de gases, lo que permite reducir los costos del módulo de la membrana y; por otra parte, una alta selectividad da como resultado un gas permeado altamente puro [20]. Sin embargo, se ha reportado que muchas membranas poliméricas que exhiben altas permeabilidades por lo general presentan bajas selectividades y viceversa. Robeson [21, 22] ha reportado un límite máximo (*upper bound*) graficando el logaritmo del coeficiente permeabilidad contra la selectividad ideal, para muchos polímeros vítreos y elastoméricos (Fig. 1.3).

En este sentido, aún quedan retos importantes que implican el desarrollo de nuevas membranas poliméricas, las cuales exhiban tanto elevada permeabilidad y al mismo tiempo una alta selectividad intrínseca a gases específicos, lo cual podría lograrse en base al diseño molecular del polímero [2, 4, 23].

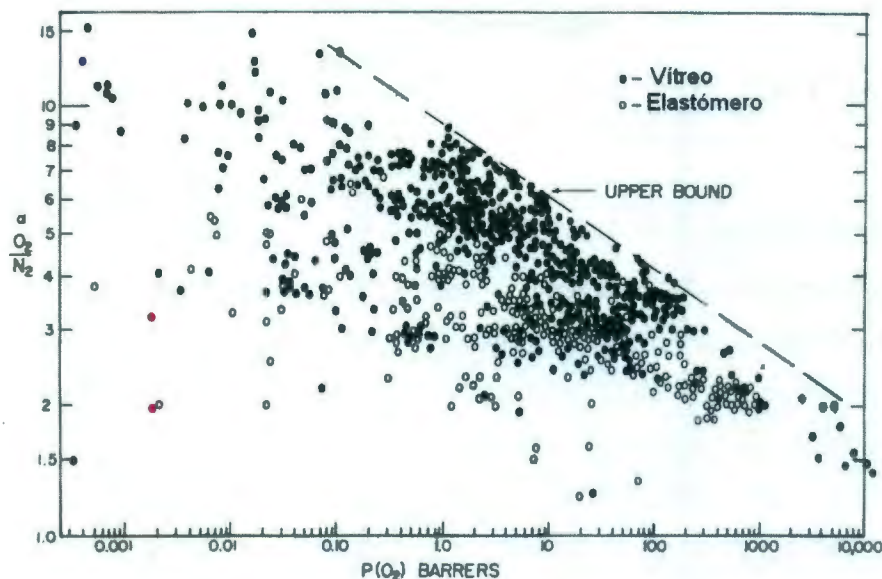


Figura 1.3 Correlación entre el coeficiente de permeabilidad y la selectividad ideal en membranas poliméricas [20].

1.2 Relación entre la estructura y las propiedades de transporte de gases

Es bien sabido que la permeabilidad de gases a través de las membranas poliméricas puede estar influenciada por varios factores estructurales de la cadena polimérica, tales como la composición química de la cadena principal, la longitud y tamaño de las cadenas laterales, la estéreo-configuración, la conformación, la polaridad, la densidad de energía cohesiva, las interacciones intra e intercadenas, la cristalinidad, la densidad de empaquetamiento, la temperatura de transición vítrea y las transiciones secundarias de la cadena polimérica. Por lo que para entender la relación entre la estructura química de la cadena polimérica y sus propiedades de transporte de gases, es necesario diseñar cuidadosamente los parámetros estructurales del polímero [24, 25].

Existen diferentes estrategias para mejorar tanto la permeabilidad como la selectividad de un material polimérico a través de la modificación química de la cadena polimérica, tales como:

- a) La introducción de grupos flexibles, por ejemplo oligodimetilsiloxanos, en la columna de la cadena polimérica [26];
- b) La incorporación de grupos pendientes voluminosos, tales como los grupos fenilos en polímeros vítreos, los cuales disminuyen la eficiencia de empaquetamiento y evitan la movilidad torsional de la cadena polimérica [3];
- c) Los copolímeros en bloque estructurados de tal manera que las fases que los componen, que en general son de dimensiones nanométricas, permiten controlar la permeabilidad y selectividad en los procesos de separación de gases [27].

1.2.1 Incorporación de grupos voluminosos

La incorporación de grupos voluminosos en polímeros vítreos confiere rigidez a la cadena polimérica e impide el empaquetamiento eficiente de la misma [3]. Esto permite incrementar el volumen libre del polímero y mejorar sus propiedades de transporte de gases. Las familias de poliimidas [28, 29, 30, 31] y poliamidas [3, 29, 32, 33] han sido optimizadas usando este principio.

1.2.1.1 Poliimidas

Ayala *et al.*, [28] midieron las propiedades de transporte de gases en membranas de poliimidas, cuyas estructuras químicas se muestran en la figura 1.4. En el caso de las membranas BDCDA-MPD y BCDA-6F, el resultado de incorporar el grupo voluminoso hexafluoroisopropilideno $-(CF_3)_2$, les permitió incrementar el coeficiente de permeabilidad de las membranas desde 2.69 veces para el He hasta 4.92 veces para el N_2 . Además, se mejoró la separación ideal del par de gases CO_2/CH_4 ; sin embargo, la selectividad ideal del par de gases O_2/N_2 sufrió una disminución del 23.4%.

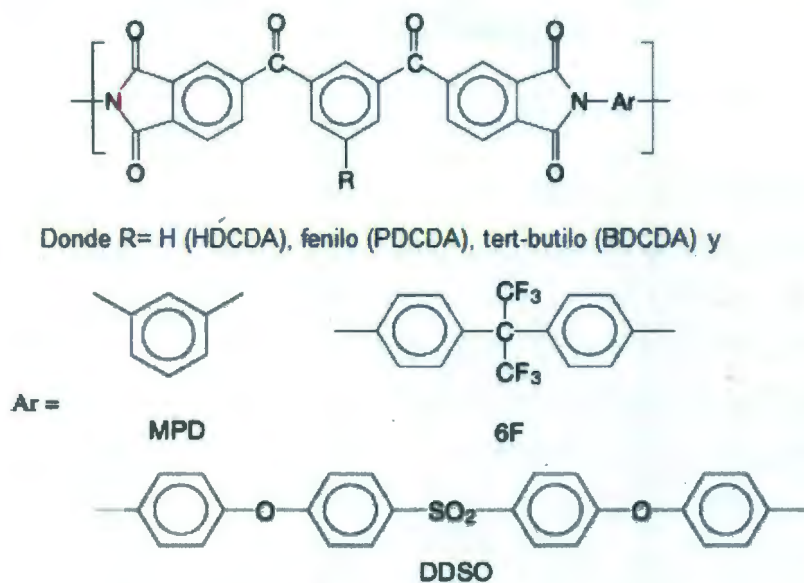


Figura 1.4 Ejemplos de poliimidas aromáticas [28].

Por otra parte, en membranas de poliimidas isoméricas a base de dianhídrido 2,2'-bis(3,4-dicarboxifenil)hexafluoropropano (6FDA) y 3,3'- o 4,4'-diaminofenil sulfona (*m*-DDS o *p*-DDS) (Fig. 1.5) [34], se observó que en las membranas con menor capacidad de empaquetamiento (6FDA-*p*-DDS), debido a la irregularidad de la cadena por el isomerismo en posición *para* y a la rigidez de la misma por los grupos $-(\text{CF}_3)_2$, los coeficientes de permeabilidad fueron mayores que los reportados para la membrana 6FDA-*m*-DDS. Sin embargo, el factor de separación ideal disminuyó hasta un 50%.

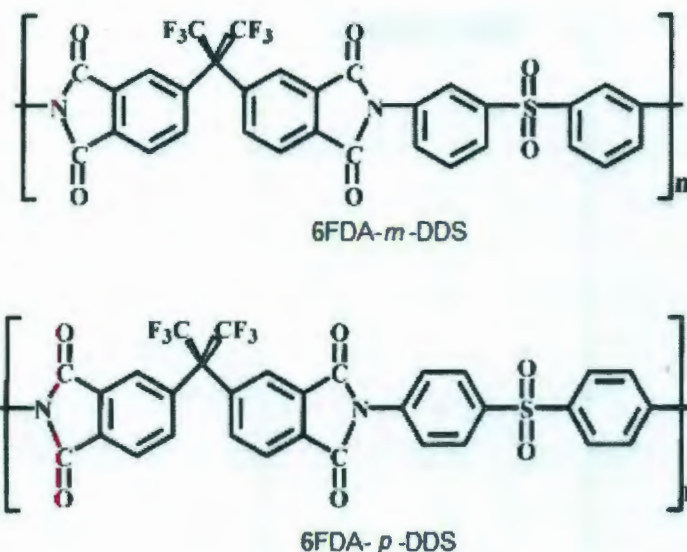


Figura 1.5 Estructura química de poliimidas isoméricas [34].

Recientemente, Vargas *et al.*, [35] evaluaron las propiedades de transporte de gases en membranas densas de polinorborneno dicarboxiimidas con y sin grupos fluoreno $-(CF_3)$ (Fig. 1.6). Ellos concluyeron que la incorporación de grupos voluminosos permite incrementar los coeficientes de permeabilidad y de difusión, debido a un incremento en el volumen libre de las membranas de polinorborneno dicarboxiimidas; y además, dichas membranas mostraron un comportamiento inverso (una disminución) en la selectividad del par de gases CO_2/CH_4 .

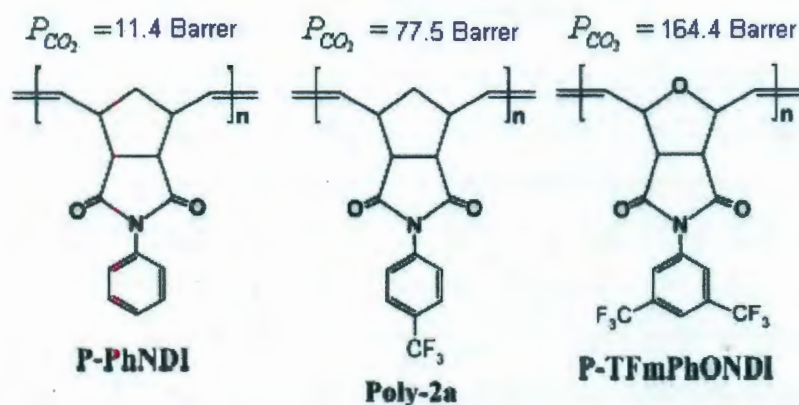


Figura 1.6 Estructuras químicas de polinorborneno dicarboxiimidaz [35].

1.2.1.2 Poliamidas aromáticas

Tradicionalmente, las poliamidas aromáticas han sido consideradas como excelentes materiales de barrera a gases, aprovechando su elevada densidad de energía cohesiva que tiende a aumentar la densidad del material y, por lo tanto, la eficiencia de empaquetamiento de sus cadenas [36, 37]. Por ejemplo, las poliamidas aromáticas, tales como poli(*p*-fenilen tereftalamida) o poli(*m*-fenilen isoftalamida), presentan bajos coeficientes de permeabilidad y son capaces de restringir la permeabilidad de gases. Estas poliamidas rígidas se encuentran entre los polímeros menos permeables, mostrando permeabilidades al oxígeno algunos órdenes de magnitud más bajos que los polímeros vítreos comunes. La alta densidad de energía cohesiva de las poliamidas es causada por las fuertes interacciones asociativas a través de los enlaces de puente de hidrógeno [3]. Con base en lo anterior, las modificaciones químicas que eviten la formación de puentes de hidrógeno pueden proveer un aumento en el volumen libre, mejorando así las propiedades de permeabilidad a gases de estos polímeros.

Considerando la pobre permeabilidad de las poliamidas aromáticas, los monómeros pueden ser diseñados y sintetizados, de tal forma, que los cambios en la estructura química mejoren tanto las propiedades de transporte de gases como

la solubilidad (procesabilidad) de la poliamida. Kawakami *et al.*, [26] reportaron que la introducción de oligodimetilsiloxanos (con longitud y estructura definidas) dentro de una poliamida aromática es una forma general de incrementar y controlar la permeabilidad a gases a través de membranas poliméricas. Otra estrategia ha sido abordada por Matsumoto *et al.*, [38] estableciendo que la permeabilidad depende de la longitud del sustituyente lateral (*n*-alquilo); por ejemplo, la permeabilidad incrementa a medida que se aumenta el número de carbonos de la cadena lateral. Además, existen otras modificaciones químicas que mejoran las propiedades de transporte de gases en polímeros; tales como, la combinación de monómeros con sustituciones en posiciones *meta* y *para* del grupo fenilo y la incorporación de estructuras químicas no planares y de grupos voluminosos hexafluoroisopropilideno $-(CF_3)_2$ [39, 40].

Lopez-Nava *et al.*, [33] reportaron el efecto de los cambios estructurales en poliamidas aromáticas isoméricas (Fig. 1.7) sobre las propiedades de transporte de gases. El comportamiento general observado en las poliamidas aromáticas fue altas permeabilidades (BFAISO < BFATERE < BFATERT) y una reducción en las selectividades (BFAISO > BFATERE > BFATERT) al incrementar el volumen libre de la cadena polimérica.

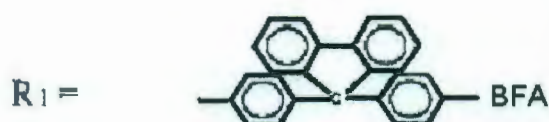
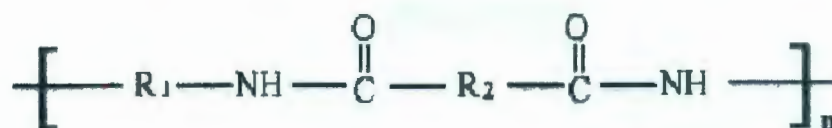


Figura 1.7 Ejemplos de poliamidas aromáticas isoméricas [3].

En la figura 1.8 se muestra la estructura química de una poli(isoftalamida) (PIPA) obtenida de la policondensación entre el cloruro de isoftaloilo y el 2,2'-bis(4-carboxifenil) hexafluoropropano [3, 41]. Las propiedades de transporte de gases de las membranas de esta poliamida resultaron interesantes, debido a que los coeficientes de permeabilidad son relativamente altos comparados con otras poliamidas, mientras que su capacidad de separación de gases no disminuye drásticamente por la incorporación de grupos voluminoso $-(\text{CF}_3)_2$.

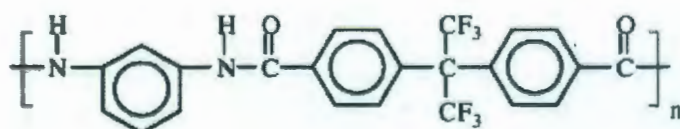


Figura 1.8 Estructura química de la poli(hexafluoroisopropiliden diamina) [3].

Tabla 1-1 Coeficientes de permeabilidad (P) a 2 atm de O_2 y CO_2 a $35^\circ C$ de las poliamidas aromáticas [42].

Poliamida aromática	Permeabilidad (Barrer) ^a	
	O_2	CO_2
HFA/TERT	5.88	26.82
HFA/ISO	1.68	7.60
DBF/TERT	1.16	4.96
DBF/ISO	0.07	0.31

^a: 1 Barrer = 1×10^{-10} ($cm^3(STP)cm/cm^2 s cm Hg$)

Con base en lo anterior y con el objetivo de mejorar las propiedades de transporte de gases en membranas de poliamidas aromáticas, Carrera-Figueiras y Aguilar-Vega [5,6], aprovechando el mejoramiento en los coeficientes de permeabilidad por la introducción de grupos voluminosos $-(CF_3)_2$ y *tert*-butilos (TERT) (Tabla 1.1), sintetizaron copoliamidas aromáticas con segmentos al azar, variando la concentración del grupo *tert*-butilo. Los coeficientes de permeabilidad de las poliamidas aromáticas varían significativamente, debido a que al copolimerizarlas, coexisten segmentos que son altamente permeables (HFA/TERT; DBF/TERT) con segmentos menos permeables (HFA/ISO y DBF/ISO) (Fig. 1.9 y 1.10). Esto dio como resultado el control de las propiedades de transporte de gases en las membranas de las copoliamidas aromáticas variando la concentración del grupo *tert*-butilo. El siguiente paso sería determinar las propiedades de transporte de gases en sistemas de copoliamidas aromáticas en bloque.

La ventaja principal de la copolimerización en bloques es la manipulación de sus dominios, debido a que en algunos casos es posible controlar: la longitud, la morfología, las propiedades y las funcionalidades de los segmentos, así como también, la predicción cuantitativa de las estructuras en equilibrio, y además, se pueden combinar sinérgicamente las ventajas de los polímeros constituyentes y eliminar sus desventajas [2].

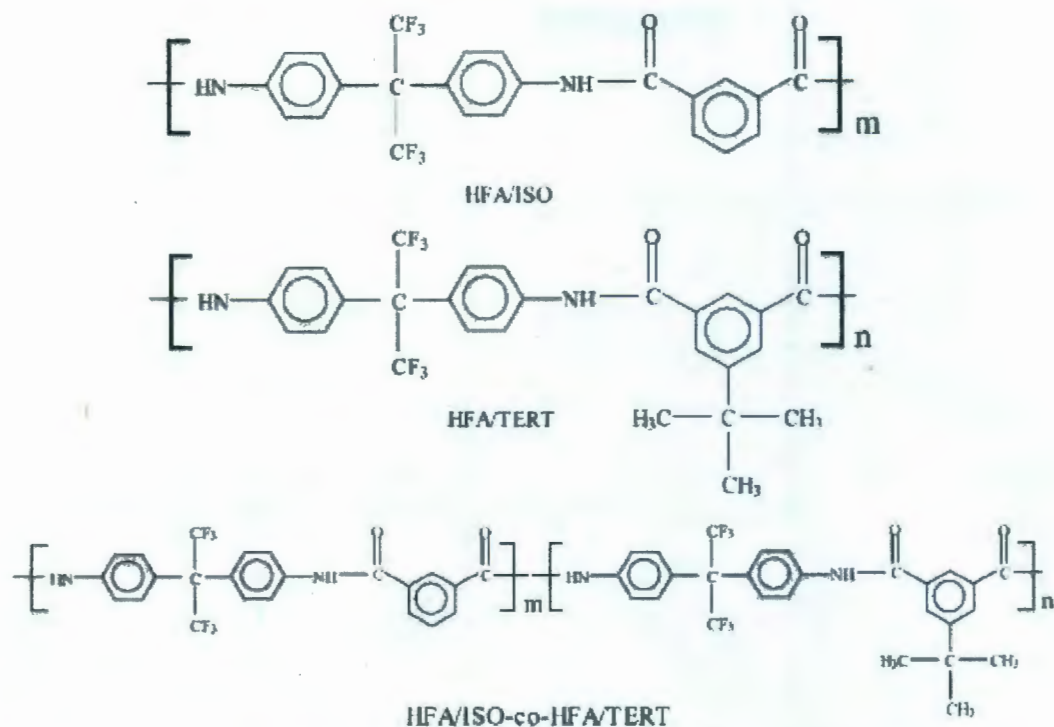


Figura 1.9 Estructura química de poliamidas y copoliamidas HFA/ISO ó TERT [5].

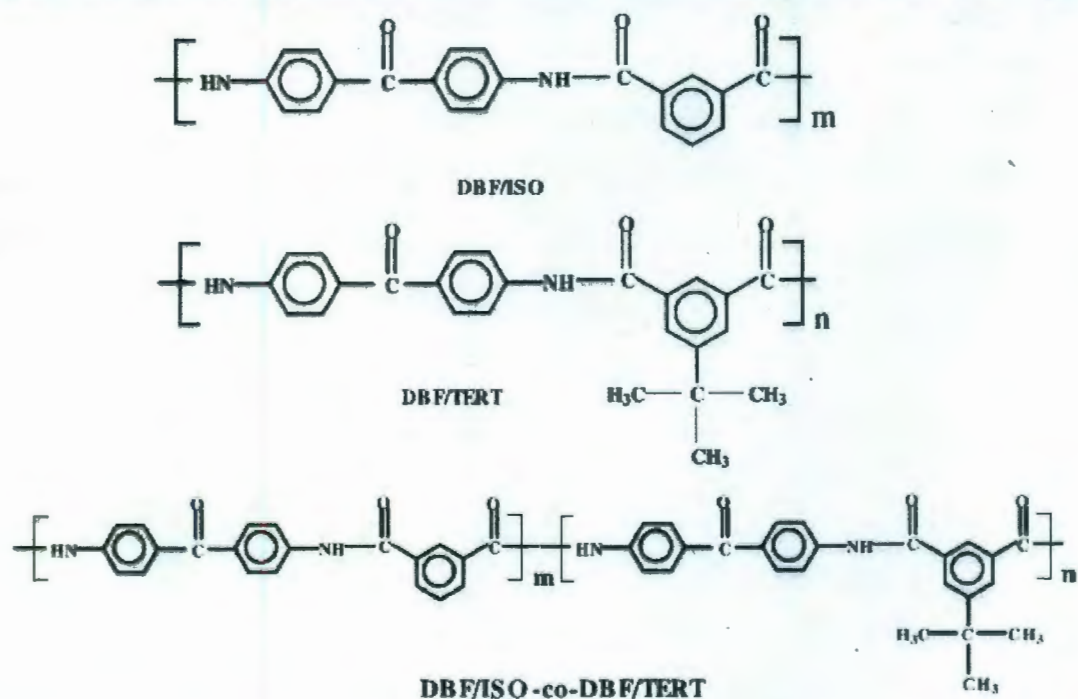


Figura 1.10 Estructura química de poliamidas y copoliamidas DBF/ISO ó TERT [6]

1.2.2 Copolímeros en bloque

El transporte de gases en copolímeros de bloque ha sido evaluado empleando diversos sistemas, en particular aquellos que contienen bloques rígidos combinados con bloques tipo hule; por ejemplo, copolímeros de poli(estireno-*b*-butadieno) [43], poli(amidaimida-*b*-siloxano) [44], poli(éter-*b*-amida) [4, 23, 45] y copolímeros de poliuretanos [27]. De acuerdo con estos estudios se ha establecido que la permeabilidad y la capacidad de separación de gases de las membranas a base de copolímeros en bloque, están determinadas por la variación en la concentración del componente tipo hule; sin embargo, está documentado y estudiado que los copolímeros orgánicos en bloque presentan un ordenamiento de sus estructuras nanométricas que depende tanto del tamaño como de la naturaleza química de los diferentes bloques [46]. Por lo tanto, las características morfológicas de los copolímeros en bloque que pueden afectar las diferentes propiedades de transporte incluyen el tamaño, forma y orientación de los dominios, así como una elevada proporción interna de la razón superficie/volumen [43, 47]. Por consiguiente, la habilidad para controlar la composición de los copolímeros en bloque es esencial para el desarrollo de nuevos materiales poliméricos cuya permeabilidad a gases pueda ser controlada a través de los cambios controlados en las características de sus segmentos.

1.2.2.1 Copolieteramidas

Los copolímeros en bloque que contienen segmentos de poliéteres son materiales interesantes para elaborar membranas, principalmente porque la permeabilidad y selectividad se lleva a cabo a través de los dominios de poliéteres que exhiben alta afinidad al CO₂, mientras que los dominios vítreos le confieren estabilidad mecánica en la formación de membranas densas [7, 48]. Este principio ha permitido desarrollar membranas a partir de copolímeros de poliamidas alifáticas-co-poliéteres conocidas comercialmente como PEBAX®.

1.2.2.1.1 Copolieteramidas alifáticas PEBAX®

Varios estudios han demostrado la importancia de los copolímeros de PEBAX® en los procesos de separación de mezclas de gases polares/no polares [4, 23, 45, 46, 49, 50, 51]. El PEBAX® es un elastómero termoplástico, en el que se combinan cadenas alifáticas de segmentos de poliamidas (PA) con segmentos flexibles de poliéter (PE). La estructura química general se muestra en la figura 1.11.

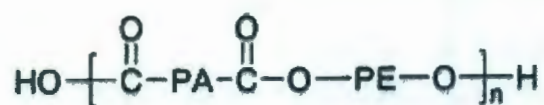


Figura 1.11 Estructura química general de PEBAX®.

Bondar *et al.*, [45, 49] han estudiado la separación de los pares de gases CO₂/N₂ y CO₂/H₂ usando membranas de PEBAX® con diferentes grados de composición de los segmentos de PE y PA. Observaron un coeficiente de permeabilidad al CO₂ de 120 Barrer y una selectividad en el par de gases CO₂/H₂ de 9.8. Por otra parte, Kim *et al.*, [4] también reportaron alta permeabilidad y selectividad del CO₂ sobre el N₂ así como también del SO₂ sobre el N₂ en membranas de PEBAX®, y estas propiedades fueron atribuidas a la polarizabilidad de los gases (CO₂ y SO₂) y a una mayor solubilidad de los mismos en los segmentos de poliéter.

1.2.2.1.2 Copolímeros en bloque a base de poliamidas aromáticas

Las poliamidas aromáticas pueden ser copolimerizadas con diferentes tipos de polímeros flexibles, tales como los poliuretanos [52], polisiloxanos [53] y poliéteres [1, 4]. En la figura 1.12 se pueden observar algunos ejemplos de copolímeros en bloque a base de poliamidas aromáticas. Recientemente se encontró que existe un interés en controlar el tamaño de segmento de las poliamidas aromáticas [54, 55, 56], ya que los oligómeros proveen la oportunidad de diseñar y caracterizar fragmentos de polímeros y copolímeros bien definidos con propiedades y

funcionalidades específicas. Cuando los oligómeros son sintetizados en forma pura, pueden ser usados para estudiar la relación entre la longitud de la cadena y sus propiedades físicas [57].

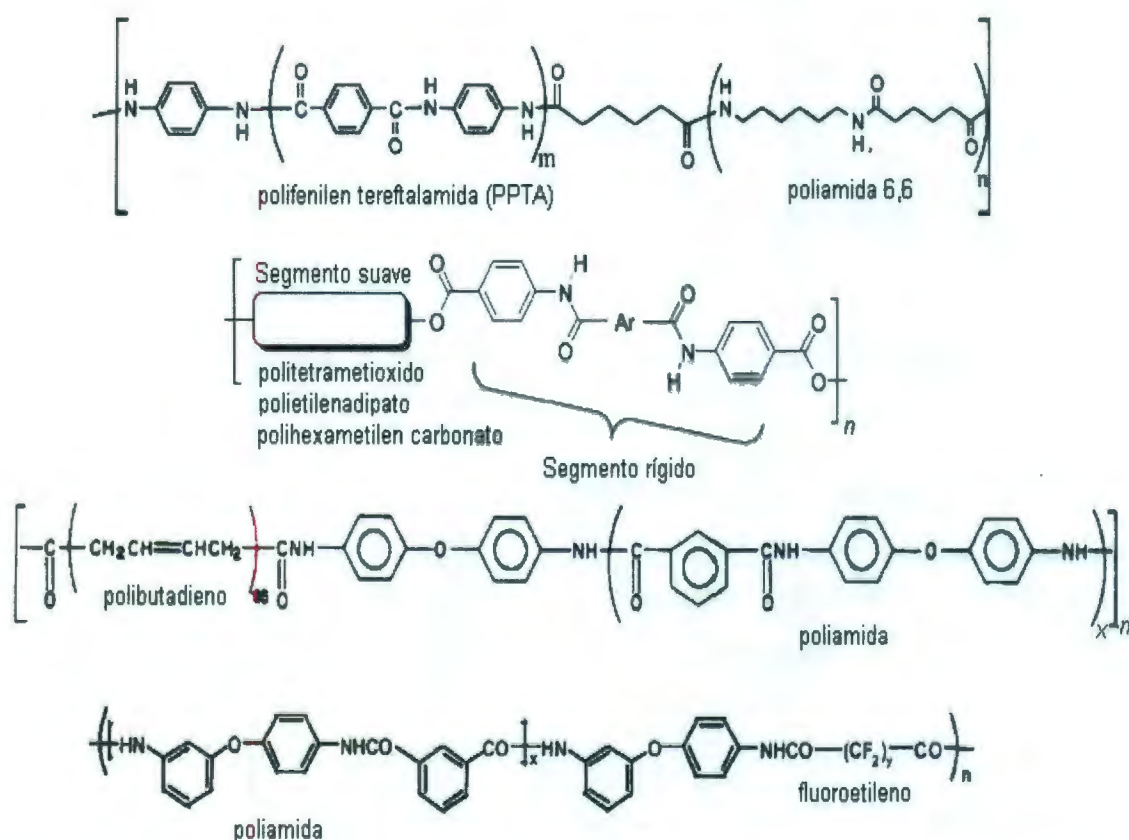


Figura 1.12 Estructuras de copolímeros en bloque con segmentos de poliamidas aromáticas [58, 59, 60, 61, 62].

Yoshino *et al.*, [1] evaluaron el efecto del tipo de segmento rígido (poliamida aromáticas, poliuretano y polimidas) sobre las propiedades de transporte de gases en membranas densas de copolímeros a base de segmentos de polióxido de etileno (PEO). Recientemente, Husken *et al.*, [63] estudiaron las propiedades de transporte de gases en copolímeros en bloque variando la concentración y el tamaño de segmento de polióxido de etileno.

Por otra parte, en comparación con la gran variedad de reportes sobre la síntesis de copolímeros en bloque a base de poliamidas aromáticas, existen muy pocos estudios sobre sus propiedades de transporte a gases. La modificación por copolimerización puede ser una forma simple y conveniente para llevar a cabo una combinación de propiedades de dos polímeros en un nuevo, tal y como ha sido reportado en el PEBAX[®]. Además, a través del control en el tamaño de segmento de los componentes en el copolímero, se puede estudiar el efecto de ciertos factores estructurales y morfológicos sobre las propiedades de transporte de gases de las membranas densas de copolímeros, que es uno de los objetivos de este trabajo.

2

Materiales y Métodos

2.1 Síntesis de oligoamidas aromáticas

2.1.1 Materiales

En la síntesis de oligoamidas aromáticas en soporte sólido se emplearon los siguientes monómeros: cloruro de isoftaloilo (IPC) (98% de pureza), el cual fue destilado a presión reducida antes de ser usado y 4,4'-hexafluoroisopropiliden diamina (HFA) (98% de pureza); los disolventes utilizados fueron trietilamina (TEA), diclorometano (DCM) y *N*-metil-2-pirrolidinona (NMP), los cuales fueron almacenados en un tamiz molecular de 4Å. Todos los reactivos y disolventes fueron obtenidos de Aldrich Chemical Co. Los soportes SynPhase™ Lanterns hidroximetilados fueron empleados como soporte sólidos para la síntesis de oligoamidas aromáticas y se obtuvieron de Mimotopes, Pty. Ltd., Clayton, Australia.

2.1.2 Reacción de benzoilación de los soportes SynPhase™ Lanterns hidroximetilados

Con el fin de evaluar la reactividad de los grupos hidroxilos (OH) presentes en el soporte SynPhase™ Lanterns, se llevó a cabo una reacción de benzoilación (Fig. 2.1, paso 1). De manera breve, 5 soportes (75 µmol de OH totales) de SynPhase™ Lanterns se colocaron en un matraz de 50 mL de tres bocas y con una salida en el fondo, equipado con un agitador magnético y con entrada y salida de nitrógeno. Posteriormente, se adicionó una solución de 0.75 mmol de IPC y 1.5 mmol de TEA

en 20 mL de DCM. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente durante 2 h con agitación y en atmósfera de nitrógeno. Pasado el tiempo de reacción, el exceso de monómeros y los productos de desechos fueron evacuados del matraz. Los soportes esterificados de SynPhase™ Lanterns fueron lavados vigorosamente con 10 mL de DCM durante 5 min, repitiendo el proceso de lavado tres veces. Finalmente, fueron secados a temperatura ambiente a presión reducida y analizados por ATR-FTIR.

2.1.3 Síntesis de oligoamidas aromáticas usando un soporte sólido

El primer paso para sintetizar oligoamidas aromáticas sobre un soporte sólido fue la reacción de benzoilación descrita anteriormente. Una vez que los soportes SynPhase™ Lanterns fueron esterificados, y libres de disolvente, se les adicionó una solución de 0.75 mmol de HFA y 1.5 mmol de TEA en 5 mL de NMP (Fig. 2.1, Paso 2). Esta solución fue adicionada con la ayuda de una jeringa. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente durante 2 h en atmósfera de nitrógeno. Posteriormente, el exceso de reactivos fue drenado y los soportes fueron lavados con 3 mL de NMP durante 3 min con agitación vigorosa, realizando este lavado tres veces; luego fueron lavados con 5 mL de DCM durante 3 min por tres veces. A continuación, a los soportes libres de disolventes se les adicionó una solución de 0.75 mmol de IPC y 1.5 mmol de TEA en 5 mL de DCM (Fig. 2.1, paso 3). Esta solución se adicionó con ayuda de una jeringa. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente durante 2 h, después el exceso de reactivos fue drenado y los soportes fueron lavados con DCM (5 mL durante 3 min por tres veces). Todos los lavados se realizaron en atmósfera de nitrógeno. En el paso 4 (Fig. 2.1) las soluciones que contenían a la diamina (HFA) o al dicloruro (IPC) fueron adicionados alternadamente hasta obtener el grado de polimerización deseado ($n=10$). Finalmente, con el fin de separar las oligoamidas aromáticas del soporte SynPhase™ Lanterns, estos fueron tratados con 3 mL de una solución de bromuro de hidrógeno al 33% en ácido acético durante 1 h (Fig. 2.1, paso 5). Después, los

soportes SynPhase™ Lanterns y la solución de corte fueron separados y secados a presión reducida, para posteriormente ser extraídos con NMP, estas soluciones fueron mezcladas y neutralizadas en metanol durante 6 h. Las oligoamidas aromáticas fueron precipitadas en 500 mL de agua destilada, recuperadas por centrifugación y liofilizadas.

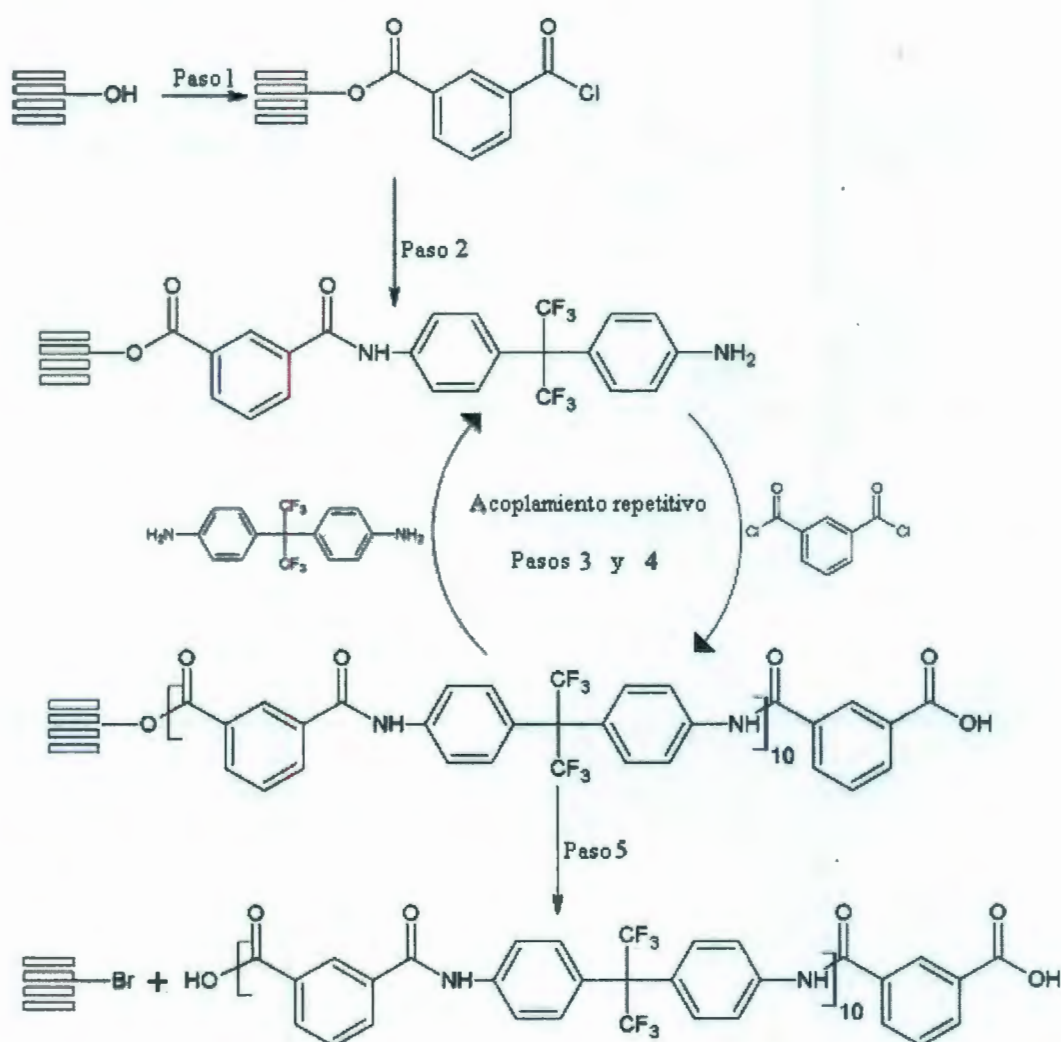


Figura 2.1 Diagrama esquemático de la síntesis de oligoamidas aromáticas usando un soporte sólido.

2.1.4 Síntesis de oligoamidas aromáticas por desbalance estequiométrico

Con el fin de sintetizar oligoamidas aromáticas telequéticas con peso molecular controlado se evaluó la síntesis de oligoamidas por desbalance estequiométrico, en el cual el grado de polimerización ($n=10$) es controlado por un exceso en la concentración de uno de los monómeros (indicado como Y en la figura 2.2); en este caso se empleó la reacción de policondensación de Yamazaki *et al.*, [64]. Por otra parte, para conocer cual era la concentración de cada uno de los monómeros se empleó la ecuación de Carothers [65].

$$X_n = \frac{1+r}{1+r-2rp} \quad (2.1)$$

donde $r = \frac{N_A}{N_B}$, siendo N_A y N_B los números de moles de los grupos funcionales presentes en los monómeros A y B, y p es la fracción de conversión.

La reacción se llevó a cabo en un matraz de 25 mL de tres bocas donde se colocaron 2.75 mmol de ácido isoftálico (ISO) (98% de pureza) y 2.5 mmol de HFA, además, se adicionó 5.06 mmol de cloruro de calcio (CaCl_2) y 4.44 mmol de cloruro de litio (LiCl), los cuales fueron secados previamente a presión reducida a 160°C durante 24 h, estos reactivos se disolvieron en 7.43 mmol de trifenilfosfito (TPP), 23.76 mmol de piridina (Py) y 7.5 mL de NMP. La reacción de polimerización (oligomerización) (Figura 2.2) se llevó a cabo en una atmósfera de nitrógeno a 105°C con agitación magnética durante 2.5 h. Transcurrido el tiempo de reacción, se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, y la solución polimérica se colocó en 1000 mL de metanol, observándose la formación de un precipitado blanco en forma de agujas. Este material fue recuperado por filtración, lavado con metanol y agua destilada caliente (80°C), finalmente el material polimérico se secó a 100°C a presión reducida durante 48 h.

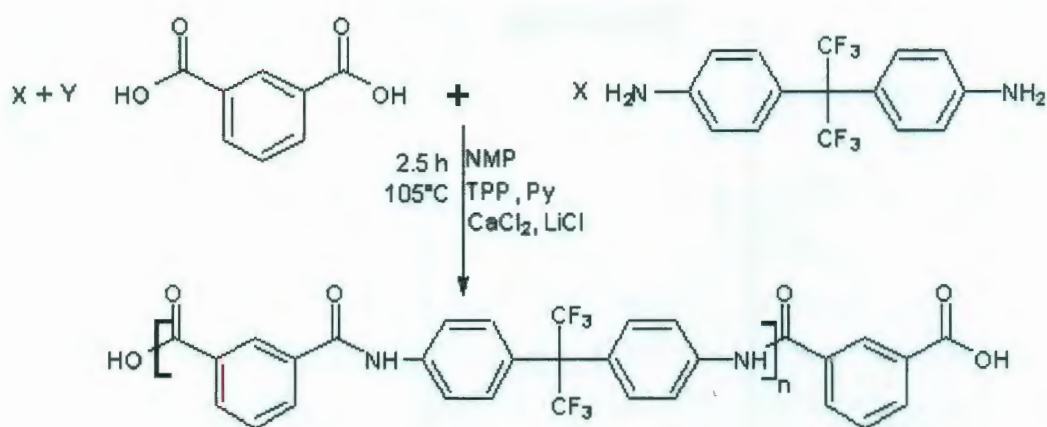


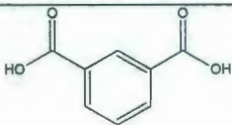
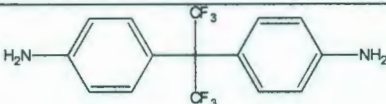
Figura 2.2 Síntesis de oligoamidas aromáticas por desbalance estequiométrico.

2.2 Síntesis de copolieteramidas

2.2.1 Materiales

Los monómeros de los segmentos rígidos y los poliéteres (Jeffamines[®]) empleados como segmentos flexibles para la síntesis de las copolieteramidas se muestran en la tabla 2.1. Las Jeffamines[®] fueron obtenidas de Aldrich Chemical Co., y se almacenaron en un desecador a temperatura ambiente con presión reducida durante 2 días antes de ser utilizadas. El disolvente usado para llevar a cabo la reacción fue *N*-metil-2-pirrolidinona (NMP). El trifenilfosfito (TPP) y la piridina (Py) fueron almacenados en un tamiz molecular de 4Å. El cloruro de calcio (CaCl₂) y el cloruro de litio (LiCl) se secaron a presión reducida a 160°C durante 24 h antes de ser empleados. La dimetil acetamida (DMAc), la dimetil formamida (DMF) y la dimetil formamida deuterada (DMF-d₇) se utilizaron sin ningún tratamiento previo.

Tabla 2-1 Monómeros y oligómeros utilizados en la síntesis de copolieteramidas.

Segmento Rígido		Segmento Flexible	
Diácido	Diamina	Jeffamine®	
 Ácido isoftálico (ISO)	 4,4'-hexafluoroisopropiliden diamina (HFA)		
	 4,4'-diamino benzofenona (DBF)	D-400 y: 0 x+z: 6.0 = 400 g/mol ED-900 y: 12.5 x+z: 6.0 = 900 g/mol ED-2001 y: 38.0 x+z: 6.0 = 2000 g/mol	

2.2.2 Reacción de copolimerización

Los copolímeros en bloque a base de segmentos rígidos de oligoamidas aromáticas y segmentos flexibles de poliéter fueron sintetizados por policondensación empleando el método de dos pasos [58, 61, 62]. Un ejemplo de la síntesis de copolieteramidas se describe a continuación (Figura 2.3). En un matraz de 25 mL equipado con un agitador magnético y con entrada y salida de nitrógeno se colocaron 2.75 mmol de ISO, 2.5 mmol de 4,4'-diamino benzofenona, DBF (98% de pureza), 0.562 g de CaCl_2 y 0.188 g de LiCl , 1.94 mL (7.42 mmol) de TPP, 1.92 mL (23.46 mmol) de Py y 7.5 mL de NMP. La reacción se llevó a cabo a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 2.5 h con agitación y en atmósfera de nitrógeno. Después, la solución se dejó enfriar a temperatura ambiente para adicionarle 0.25 mmol (0.5 g) de Jeffamine® ED-2001, y continuar con la reacción de copolimerización a las mismas condiciones de reacción, $105 \pm 2^\circ\text{C}$ con agitación y en atmósfera de nitrógeno, durante 18 h. Las copolieteramidas fueron precipitadas en 1L de metanol y recuperadas por filtración, lavadas con agua caliente y secadas a presión reducida a 100°C hasta obtener un peso constante. Por este método de síntesis se obtuvieron todas las copolieteramidas que se reportan en la figura 2.4,

en las cuales sólo se cambió la diamina aromática, (DBF o HFA) o la Jeffamine® con longitud específica de 400, 900 o 2000 g/mol.

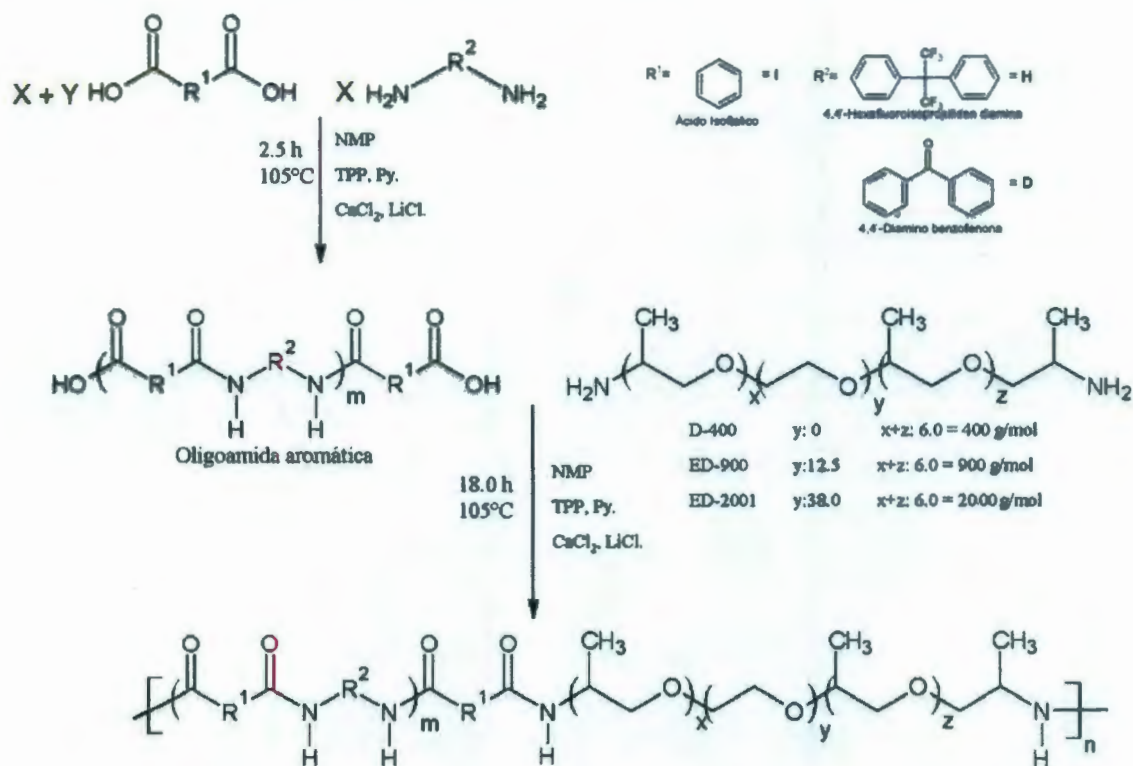


Figura 2.3 Síntesis de copolieteramidas.

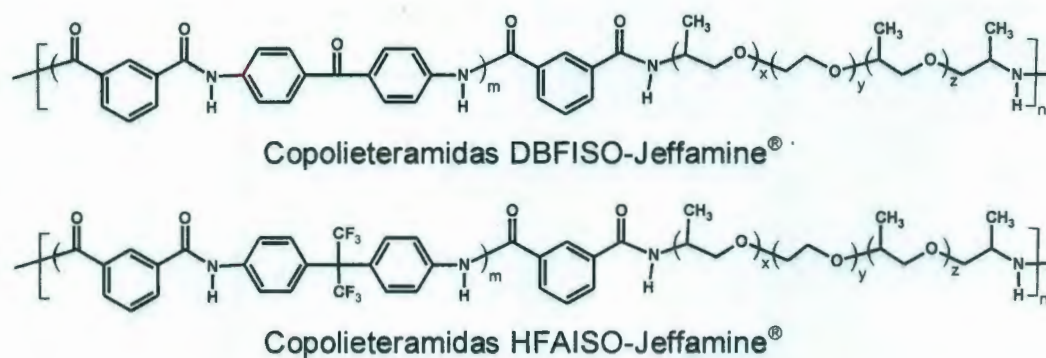


Figura 2.4 Composición química de las copolieteramidas.

2.3 Preparación de membranas densas

Las membranas densas de copolieteramidas se obtuvieron por el método de evaporación del disolvente (Casting). Los disolventes empleados para la elaboración de membranas densas fueron DMAc, DMF y DCM. Se preparó una solución al 15% (p/v) de copolieteramidas en el disolvente apropiado, posteriormente, esta solución se filtró a través de un filtro de politetrafluoroetileno (PTFE) con un tamaño de poro de 0.45 μm (Nalgene®), con el fin de eliminar impurezas. Dicha solución se colocó dentro de un molde elaborado con un arillo de aluminio (6 cm de diámetro) con fondo de papel aluminio. Para eliminar el disolvente, el molde que contenía a la solución polimérica se colocó sobre una placa de calentamiento y se cubrió con una campana de vidrio, la evaporación del disolvente se llevó a cabo a 50°C en atmósfera de nitrógeno. Cuando se eliminó la mayor cantidad de disolvente, la membrana se separó del papel aluminio y posteriormente se secó a presión reducida a 100°C durante 48 h.

2.4 Caracterizaciones

Con el fin de conocer las propiedades químicas y físicas, tanto de las oligoamidas HFAISO como de las copolieteramidas (DBFISO-Jeffamine® y HFAISO-Jeffamine®) sintetizadas a partir de segmentos rígidos y segmentos flexibles, se procedió a caracterizarlas empleando diferentes técnicas que a continuación se describen.

2.4.1 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)

La naturaleza química tanto de las oligoamidas aromáticas como de las copolieteramidas se evaluó utilizando un espectrofotómetro FTIR Nicolet modelo 460, empleando la técnica de absorción. De manera breve, se prepararon pastillas mezclando 2 mg de material polimérico con 100 mg de KBr. El análisis se realizó con 100 barridos empleando una resolución de 4 cm^{-1} en el intervalo de 4000-400 cm^{-1} a una velocidad de 0.6329 cm/s .

2.4.2 Resonancia magnética nuclear de protón ($^1\text{H-NMR}$)

La espectroscopía de $^1\text{H-NMR}$ se llevó a cabo con el fin de caracterizar la estructura química y los grupos terminales de las oligoamidas aromáticas HFAIPC, así como también para confirmar el proceso de copolimerización *in situ* entre las oligoamidas aromáticas (DBFISO) y los segmentos de poliéteres (Jeffamine®). Las determinaciones de $^1\text{H-NMR}$ se realizaron con un espectrómetro Bruker modelo Avance DMX500 operando a 500 Mhz. La dimetilformamida deuterada (DMF- d_7) se utilizó como disolvente para las copolieteramidas y para las oligoamidas aromáticas HFAIPC se empleó una solución de LiCl a 4.5% (p/v) en DMF- d_7 , en ambos casos se utilizó tetrametilsilano (TMS) como estándar interno. Los desplazamientos químicos fueron registrados en partes por millón (ppm).

2.4.3 Cromatografía de permeación en gel (GPC)

El peso molecular de las oligoamidas aromáticas HFAIPC se evaluó por cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando un cromatógrafo de permeación de alta eficiencia (HPLC) HP-Agilent 1100 equipado con un detector de índice de refracción. Las muestras fueron eluidas a través de una columna Zorbax PSM 60-S 6.2 x 250 mm usando como fase móvil una solución de LiCl a 4.5% (p/v) en DMF a una velocidad de flujo de 1 mL/min. El volumen de inyección de muestra fue de 20 μL . La curva de calibración se realizó utilizando estándares de poliestireno monodispersos (Polymer Laboratories) con pesos moleculares de 1660, 2340, 2900, 3950, 5030, 8450 y 10050 g/mol.

2.4.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las propiedades térmicas, tanto de las oligoamidas aromáticas HFAIPC como de las copolieteramidas, fueron estudiadas utilizando un calorímetro DSC-7 Perkin-Elmer. Los estudios se realizaron empleando 7.5 mg de muestra. Para las oligoamidas aromáticas el intervalo de temperatura fue de 50 a 300°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno; mientras que,

para las copolieteramidas el intervalo de análisis fue de -45 a 300°C en atmósfera de nitrógeno a la misma velocidad de calentamiento.

2.4.5 Termogravimetría (TGA)

La estabilidad térmica de todos los materiales fue evaluada en un analizador termogravimétrico TGA-7 (Perkin-Elmer). Para este estudio se utilizaron de 6-8 mg de muestra. El análisis se llevó a cabo en un intervalo de temperatura de 50 a 600°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.

2.4.6 Análisis dinámico mecánico (DMA)

El análisis dinámico mecánico (DMA) de las copolieteramidas DBFISO-Jeffamine® se realizó en un analizador DMA-7 (Perkin-Elmer). Las dimensiones de las muestras fueron 2.0x15.0x0.15 mm³. Estas probetas fueron analizadas en el modo de tensión con una fuerza estática de 110 mN y una fuerza dinámica de 88 mN a una frecuencia constante de 1 Hz. El intervalo de temperatura fue de -100 a 250°C y se empleó una velocidad de calentamiento de 10°C/min. En el gráfico del comportamiento del módulo elástico (E') con respecto a la temperatura, se calculó la disipación mediante $\tan \delta$ contra la temperatura, en este gráfico el pico máximo fue tomado como la temperatura de transición vítrea (T_g).

2.4.7 Viscosidad inherente (η_{inh})

La viscosidad inherente (η_{inh}) de las copolieteramidas DBFISO-Jeffamine® se determinó utilizando un viscosímetro Ubbelohde No. 50. En todas las muestras se realizaron 10 lecturas a 30±0.1°C, tomándose el promedio de ellas. La concentración (C) del polímero fue de 0.5 g/dL en DMAc. El procedimiento consistió en evaluar el tiempo de fluidez del disolvente puro (t_0), posteriormente se determinó el promedio del tiempo de fluidez de las soluciones de copolieteramidas

(t), esto permitió conocer la viscosidad relativa ($\eta_{rel} = \frac{t}{t_0}$). Relacionando los datos obtenidos previamente, se determinó la viscosidad inherente (η_{inh}) de cada copolietaramida usando la siguiente ecuación:

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{C} \quad (2.2)$$

2.4.8 Difracción de rayos X

Con el objetivo de determinar la presencia de cristalinidad correspondiente a los segmentos de poliéter, las membranas de copolietaramidas DBFISO-Jeffamine® fueron analizadas usando un difractómetro de rayos X SIEMENS 5000, el cual tiene una fuente de radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) y fue operado a 40 kV y 15 mA. Los datos fueron colectados en un intervalo angular de 2 a 60° con incrementos de barrido (2θ) de 1.0°/min.

2.5 Propiedades de transporte de gases

Para evaluar las propiedades de transporte de gases de las copolietaramidas (DBFISO-Jeffamine® y HFAISO-Jeffamine®) se emplearon los gases puros He, CO_2 , O_2 , N_2 y CH_4 . Las determinaciones se llevaron a cabo experimentalmente utilizando una cámara de permeación de gas de volumen constante ($V= 36.5$ ó 35.24 cm^3) y presión variable. La celda consiste de dos volúmenes que son separados por la membrana polimérica; en el volumen superior se colocó el gas a evaluar (concentración constante, presión de prueba) y en el volumen inferior (concentración cero, en vacío) se monitoreó en forma indirecta la cantidad de gas que permea a través de la membrana [42]. El grosor (l) de las membranas densas de las copolietaramidas estuvo en un intervalo de 12 a 25 μm . El área efectiva de permeación (A) para todas las membranas fue de 1.1575 cm^2 .

2.5.1 Permeabilidad, difusión y solubilidad

El método más simple para medir experimentalmente en las membranas, tanto el coeficiente de permeabilidad (P) como el coeficiente de difusión (D), es el de tiempo de retardo (*time lag*). La importancia de este método radica en la simplicidad del mismo, ya que este experimento permite determinar el coeficiente de difusión y, evaluar en el estado estacionario, el coeficiente de solubilidad (S). Así, se conectan ambos procesos ya que el coeficiente de S se calcula a partir de los coeficientes de difusión y de permeabilidad utilizando la relación $P=DS$, cuando D y S son constantes [18].

En esta técnica la membrana fue inicialmente evacuada de cualquier gas residual haciendo vacío durante 24 horas, tanto en la parte superior como en la parte inferior. Luego, al tiempo $t=0$ un lado de la membrana se expuso a la presión de gas deseada. A partir de ese momento se midió y se graficó la presión en el volumen inferior. De la grafica de presión contra tiempo (Fig. 2.5) se obtuvo el incremento de la presión con respecto al tiempo ($\frac{dp}{dt}$), y extrapolando la parte del estado estacionario de la curva se obtuvo el tiempo de retardo (*time lag*= Tiempo θ). Por lo tanto, los coeficientes de permeabilidad, de difusión y de solubilidad se calcularon empleando las siguientes ecuaciones;

$$P = \frac{V l R^N}{A R T} \left[\frac{(dp/dt)}{\Delta p} \right] \quad (2.3)$$

$$D = \frac{l^2}{6\theta} \quad (2.4)$$

$$S = \frac{P}{D} \quad (2.5)$$

Donde:

R^N = Volumen molar de un gas a temperatura y presión constante ($2,2415 \frac{\text{cm}^3(\text{STP})}{\text{mol}}$).

R = Constante universal de los gases ($62,364 \frac{\text{cm}^3(\text{STP})\text{cmHg}}{\text{mol } ^\circ\text{K}}$).

T = Temperatura de prueba ($^\circ\text{K}$).

Δp = Presión del volumen superior de la celda (mmHg).

V = Volumen inferior de la celda de permeación (cm^3).

l = Espesor de la membrana (cm).

A = Área efectiva de permeación (1.1575 cm^2).

(dp/dt) = Incremento de la presión con respecto al tiempo ($\frac{\text{mmHg}}{\text{s}}$).

θ = Tiempo de retardo (s).

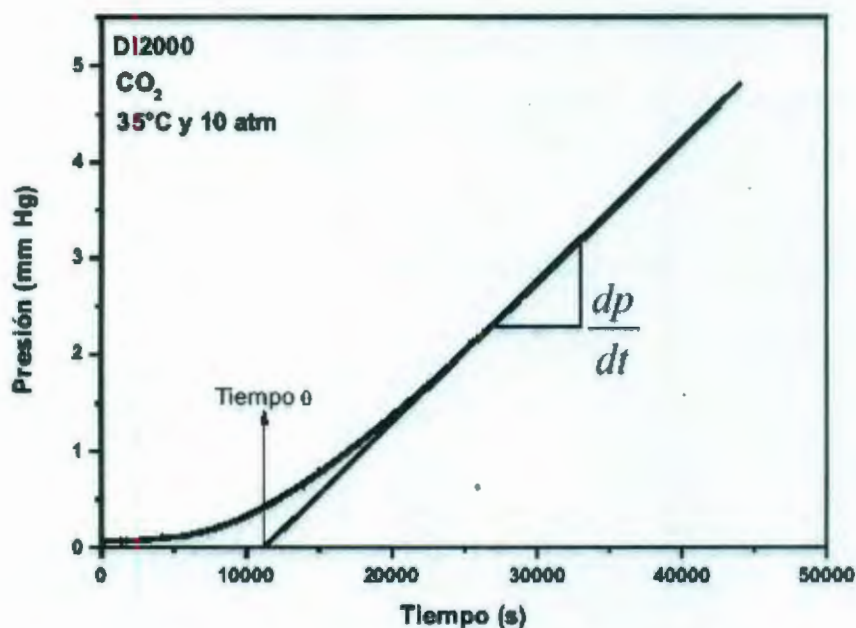


Figura 2.5 Curva teórica de un experimento de permeación en una celda de volumen constante.

Las mediciones de los coeficientes de transporte de gases (P , D y S) en las membranas de copolieteramidas DBFISO-Jeffamine[®], para los gases puros previamente mencionados, se realizaron en un intervalo de temperatura de 35 a 75°C con incrementos de 10°C, mientras que en las membranas de copolieteramidas HFAISO-Jeffamine[®] sólo se determinaron a 35 y 75°C, en ambos casos la presión del volumen superior de la celda de permeación se mantuvo constante (2 atm). Además, en ambas series de membranas de copolieteramidas, dichos coeficientes también se determinaron en un intervalo de presión de 2 a 10 atm, manteniendo la temperatura constante (35°C) de la celda de permeación.

2.52 Factor de separación ideal (α_{AB})

Uno de los parámetros más importantes de las membranas poliméricas es su capacidad de separación de gases, por lo que en las membranas densas de copolieteramidas DBFISO-Jeffamine[®] y HFAISO-Jeffamine[®] se determinaron los factores de separación ideal, α_{AB} , definido como la razón entre las permeabilidades de los gases puros:

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B} \quad (2.6)$$

para los pares de gases CO₂/O₂, CO₂/CH₄ y CO₂/N₂ debido a la afinidad que tiene el CO₂ por los enlaces éter (C-O-C) presentes en la Jeffamine[®]; también se determinó para los pares de gases O₂/N₂ dada la importancia de esta mezcla a nivel industrial.

3

Síntesis de Oligoamidas Aromáticas

3.1 Introducción

Las poliamidas totalmente aromáticas (aramidas) han recibido considerable atención como materiales de alta eficiencia debido a su excelente estabilidad térmica, resistencia química, baja flamabilidad y buenas propiedades mecánicas [66]. Sin embargo, la rigidez de su cadena principal y sus interacciones intermoleculares las hacen muy poco solubles y, además, presentan elevada temperatura de transición vítrea (T_g), lo cual dificulta su procesamiento. Para mejorar su solubilidad y procesabilidad sin detrimento de sus excelentes propiedades físicas y químicas, se sugiere evitar la formación de las interacciones intermoleculares, principalmente la formación de puentes de hidrógeno. Existen diversas estrategias para lograr este objetivo, entre las que se encuentra la síntesis de aramidas usando diaminas modificadas; por ejemplo, la incorporación de grupos pendientes voluminosos de hexafluoroisopropilideno $-(CF_3)_2$ [3], las cuales son polimerizadas con ácidos dicarboxílicos aromáticos [5] o sus derivados [66,67] a través de una reacción de policondensación.

Los materiales sintetizados por policondensación presentan una amplia distribución de peso molecular, esto se ve reflejado en la variación de sus propiedades físicas [65]. Por lo tanto, resulta interesante sintetizar oligoamidas aromáticas con un grado de polimerización controlado, las cuales pueden ser

empleadas como segmentos rígidos en la síntesis de copolímeros en bloque. Este avance permitirá desarrollar materiales con propiedades controladas para diversas aplicaciones. Con base en lo anterior, el reto actual es controlar la estructura, polidispersidad y dimensiones de las oligoamidas aromáticas, sintetizadas por policondensación, de tal forma que se obtengan propiedades o funcionalidades específicas que puedan ser útiles para estudiar la relación entre la longitud de la cadena y las propiedades físicas y químicas resultantes. Para lograr este objetivo se propone sintetizar las oligoamidas aromáticas sobre un soporte sólido funcionalizado.

Desde 1963, la síntesis en soporte sólido ha sido ampliamente utilizada para sintetizar oligopéptidos y oligonucleótidos [68]. Recientemente, este método sintético ha sido empleado para sintetizar polímeros en forma controlada, permitiendo la convergencia entre la síntesis orgánica y la química de polímeros [69, 70, 71, 72, 73]. A pesar de su importancia, existen pocos estudios que describen la síntesis de oligoamidas aromáticas sobre un soporte sólido, aun cuando este método ha sido empleado en la síntesis de polipéptidos, los cuales son poliamidas naturales. König *et al.*, [55] describieron la síntesis de oligo(*p*-benzamidas) sobre una resina Wang, empleando ácido *p*-aminobenzoico en el que el grupo carboxilo (-COOH) fue convertido a su correspondiente cloruro usando cloruro de tionilo (SOCl₂) y el grupo amino (-NH₂) se encontraba protegido con *p*-metoxibencilo (PMB) ó 9-fluorenilmetoxycarbonil (Fmoc). Por otra parte, Nakata y Brisson [74] desarrollaron un enfoque cuasi-Merrifield para sintetizar oligoamidas monodispersas usando monómeros bifuncionales, esto con el objetivo de eliminar los pasos de protección y desprotección. Recientemente, Hartmann *et al.*, [75] usando la síntesis en soporte sólido, sintetizaron segmentos de poliamidoaminas (PAA) monodispersos y con secuencias definidas, esta síntesis incluía la condensación alternada de ácido succínico y diaminas.

Tradicionalmente, la resina Wang es sin duda el soporte sólido mas ampliamente usado en la síntesis en fase sólida. La capacidad de hinchamiento de la resina Wang es muy importante, puesto que la cinética de reacción es controlada por la difusión de los monómeros al interior de la matriz polimérica. De tal forma, que un mayor hinchamiento permitirá una mayor difusión de los reactivos dentro de la matriz polimérica, dando como resultado tiempos de reacción más cortos y reacciones químicas mas completas. En contraste, los soportes SynPhase™ Lanterns son estructuras estables que no requieren de hinchamiento, ya que sus grupos funcionales (-OH) están expuestos al exterior permitiendo una reacción directa con los monómeros, la cual no es controlada por la capacidad de hinchamiento ni por la difusión del monómero.

Con base en lo anterior, el objetivo de este capítulo es evaluar la síntesis de oligoamidas aromáticas usando un soporte sólido funcionalizado. Esta prueba de concepto se desarrolló usando un soporte SynPhase™ Lanterns hidroximetilado sobre el cual se sintetizó una oligoamida aromática con peso molecular controlado a través de la adición alternada de 4,4'-hexafluoroisopropiliden diamina (HFA) y cloruro de isoftaloilo (IPC). Para contrastar esta síntesis, también se llevó a cabo una reacción de policondensación por desbalance estequiométrico.

3.2 Resultados y discusión

3.2.1 Síntesis de oligoamidas aromáticas sobre SynPhase™ Lanterns

La síntesis orgánica en soporte sólido fue descrita por Merrifield [68]. Esta síntesis se caracteriza por que evita la necesidad de aislamiento y purificación de los intermediarios de síntesis. La purificación se lleva a cabo por lavados exhaustivos del soporte sólido para separar el exceso de reactivos, subproductos y disolventes. Esto facilita el uso de reactivos, catalizadores o disolventes difíciles de separar, durante los pasos intermedios de la síntesis. Además, las reacciones

pueden completarse usando grandes excesos de reactivos que son fácilmente reciclados.

3.2.1.1 Reacción de benzoilación de los soportes SynPhase™ Lanterns

El enlace covalente es muy importante para la fijación del primer monómero al soporte sólido. Con el fin de evaluar la utilidad de los SynPhase™ Lanterns hidroximetilados [76] como soporte sólido para la síntesis de oligoamidas aromáticas, primero se llevó a cabo una reacción de benzoilación usando IPC, el cual se hizo reaccionar con los grupos OH del soporte SynPhase™ Lanterns en presencia de TEA como aceptor de ácidos (Fig. 3.1). Esta reacción fue monitoreada por ATR-FTIR. En la figura 3.2 se muestra el espectro de infrarrojo de los soportes SynPhase™ Lanterns antes y después de ser reaccionados con IPC. Este análisis reveló que, después de llevar a cabo la reacción de benzoilación, las bandas de absorción características a 3400 cm^{-1} correspondientes a los grupos OH de los SynPhase™ Lanterns desaparecen, mientras que surgen nuevas bandas de absorción características de grupos ésteres a 1720 cm^{-1} (C=O) y 1240 cm^{-1} (C-O). Este resultado implica la formación de un enlace éster debido a la reacción entre los grupos hidroxilos del soporte SynPhase™ Lanterns y los grupos acilos del cloruro de isoftaloilo [74].

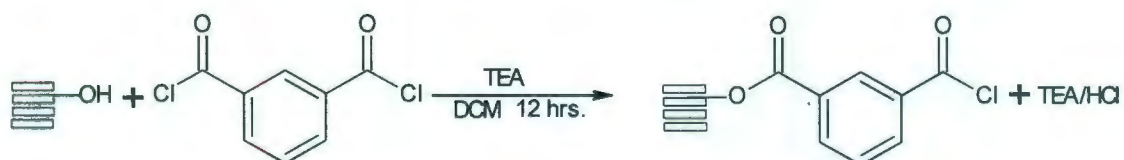


Figura 3.1 Reacción de benzoilación en los soportes SynPhase™ Lanterns.

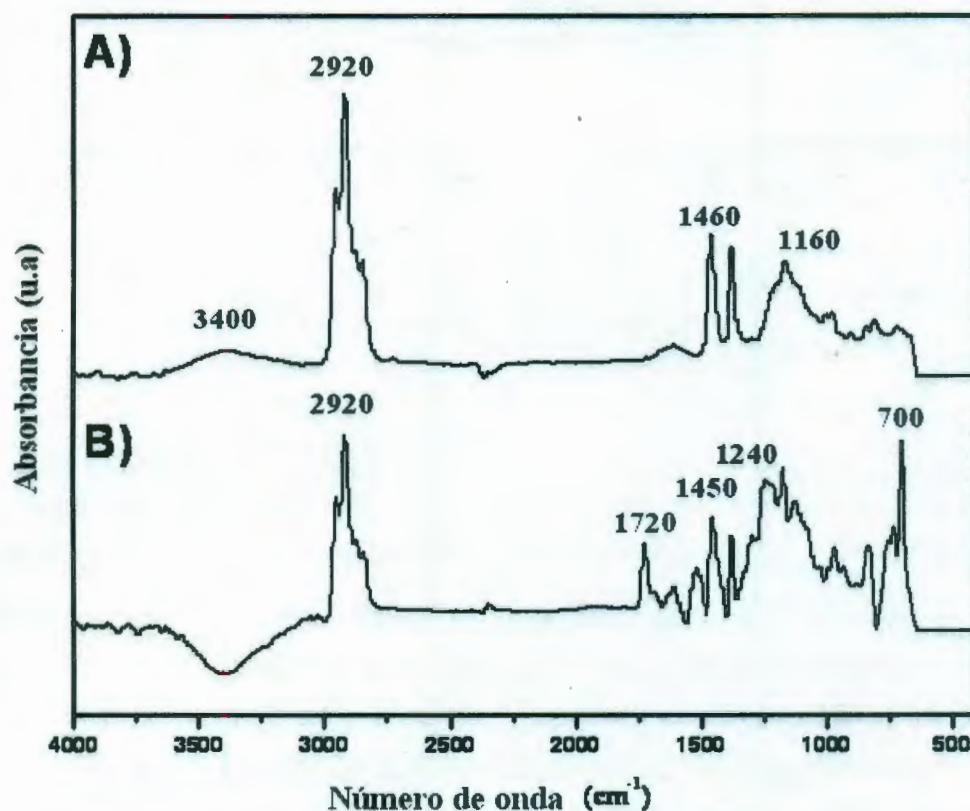


Figura 3.2 Espectro de ATR-FTIR de los soportes SynPhase™ Lanterns. A) Hidroximetilados y B) benzoilados.

3.2.1.2 Síntesis de oligoamidas HFAIPC

La síntesis de oligoamidas HFAIPC se llevó a cabo por adición alternada de 4,4'-hexafluorisopropiliden diamina (HFA) y cloruro de isoftaloilo (IPC) sobre un soporte SynPhase™ Lanterns previamente esterificado (Figura 3.1). Se realizaron los pasos alternados necesarios para obtener el grado de polimerización deseado ($n=10$). En la síntesis de oligo(*p*-benzamida) sobre un soporte sólido se requiere de monómeros protegidos, lo que implica un paso de desprotección previo al acoplamiento del siguiente monómero [55]; sin embargo, el uso de monómeros simétricos no protegidos facilita la reacción y disminuye el número de pasos de acoplamiento. Además, en cada paso de acoplamiento la reacción fue asegurada empleando un exceso de monómeros (1:10) con respecto a la concentración de

grupos funcionales del soporte sólido [74, 75]. Por otra parte, la baja concentración de los grupos OH sobre los soportes SynPhase™ Lanterns disminuye la probabilidad de tener reacciones de acoplamiento entre cadenas, lo cual ha sido previamente reportado [74]. De igual forma, la rigidez de la cadena de las oligoamidas HFAIPC disminuye la flexibilidad de rotación del enlace amida y, por lo tanto, también evita reacciones de acoplamiento no deseados. Otra ventaja de emplear el soporte SynPhase™ Lanterns es que las reacciones tienen lugar sobre la superficie del soporte sólido [76], aumentando la probabilidad de reacción entre el monómero y la cadena del oligómero en crecimiento, mientras que en la resina Wang para llevar a cabo la reacción se requiere de la penetración del disolvente y de los monómeros al interior de la matriz polimérica.

3.2.1.3 Caracterización de oligoamidas HFAIPC

Las oligoamidas HFAIPC fueron separadas del soporte usando una solución de bromuro de hidrógeno al 33% (v/v) en ácido acético, recuperadas con NMP, neutralizadas en metanol y precipitadas en agua destilada. Este material fue secado por liofilización y posteriormente caracterizado. La síntesis de las oligoamidas HFAIPC se llevó a cabo por duplicado y la determinación del peso molecular en ambos caso solamente mostró un pico de distribución como el que se muestra en la figura 3.3. El peso molecular promedio en peso ($\bar{M}_w$) detectado fue 5.48×10^3 g/mol y el peso molecular promedio en número ($\bar{M}_n$) fue 5.32×10^3 g/mol con respecto a estándares de poliestireno. Por lo tanto, el índice de polidispersidad (PDI) de las oligoamidas HFAIPC fue 1.03. Además, el $\bar{M}_w$ detectado fue casi idéntico al $\bar{M}_w$ teórico calculado para oligoamidas HFAIPC con $n=10$. Estos resultados confirmaron que la síntesis en soporte sólido puede ser usada para sintetizar oligoamidas aromáticas con peso molecular y PDI controlados. La síntesis orgánica en soporte sólido de oligómeros no biológicos presenta ventajas sobre la síntesis en solución, principalmente en el control de la

secuencia de los monómeros, purificación del material sintetizado y tiempos de reacción. Los productos sintetizados pueden ser oligómeros bien definidos que no son posibles de obtener a través de una reacción de policondensación tradicional [77, 78]. Utilizando este mismo enfoque König *et al.*, [55] reportaron la síntesis de una oligo(*p*-benzamida) con $n=10$ sobre una resina Wang, empleando 10 pasos de acoplamiento y 10 pasos de desprotección del grupo Fmoc. En otro estudio, Hartmann *et al.*, [75] reportaron 8 ciclos de acoplamiento de monómeros bifuncionales, dicarboxilatos y diaminas, para sintetizar poliamidoaminas con secuencias y longitudes controladas.

La naturaleza química de las oligoamidas HFAIPC se evaluó usando FTIR y ^1H -NMR. En la figura 3.4 se muestra el espectro FTIR de las oligoamidas HFAIPC. Estos resultados revelaron picos de absorción característicos de grupos funcionales presentes en poliamidas aromáticas, con la misma estructura química, sintetizadas por policondensación tradicional [5]. Observándose una banda de absorción por estiramiento del enlace C=O a 1660 cm^{-1} y una banda de absorción por estiramiento del enlace N-H a 3300 cm^{-1} .

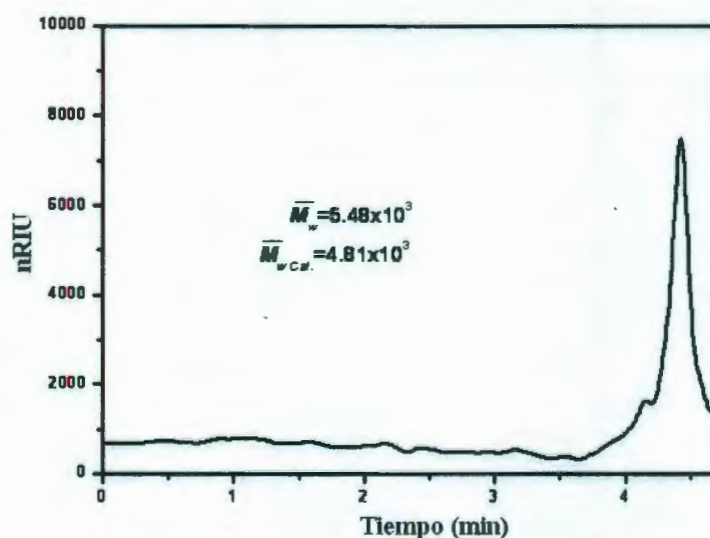


Figura 3.3 Cromatograma de GPC de oligoamidas aromáticas HFAIPC.

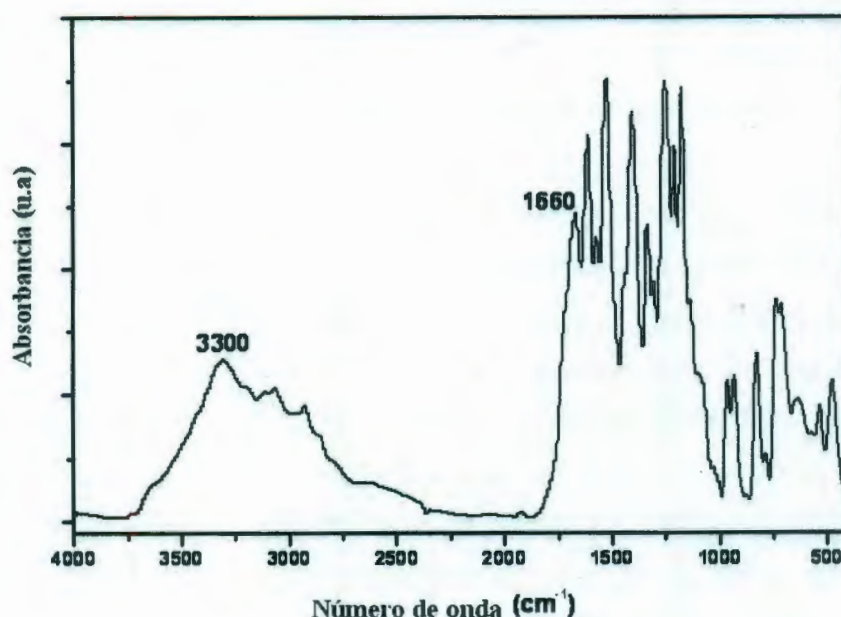


Figura 3.4 Espectro de FTIR de oligoamidas HFAIPC.

El análisis por ^1H -NMR confirmó la estructura química de las oligoamidas HFAIPC (Fig. 3.5). Los singuletes a 11.77 y 11.53 ppm son atribuidos al protón presente en el enlace amida (N-H), los picos presentes entre 9.0 y 7.0 ppm corresponden a los protones de los grupos fenilos, mientras que el singulete a 9.56 ppm es atribuido al protón carboxilo (-COOH) terminal en la oligoamida aromática. Además, la ausencia de picos correspondientes a grupos aminos (-NH₂) terminales en la región entre 5.5 y 4.5 ppm [62] confirmó la reacción de condensación en cada paso de acoplamiento entre el grupo amino y el grupo acilo. Estos datos reafirmaron que la síntesis de oligoamidas HFAIPC sobre un soporte sólido permite obtener segmentos con estructuras y funcionalidades controladas, los cuales pueden ser candidatos potenciales como segmentos rígidos en la síntesis de copolímeros en bloque [54, 79].

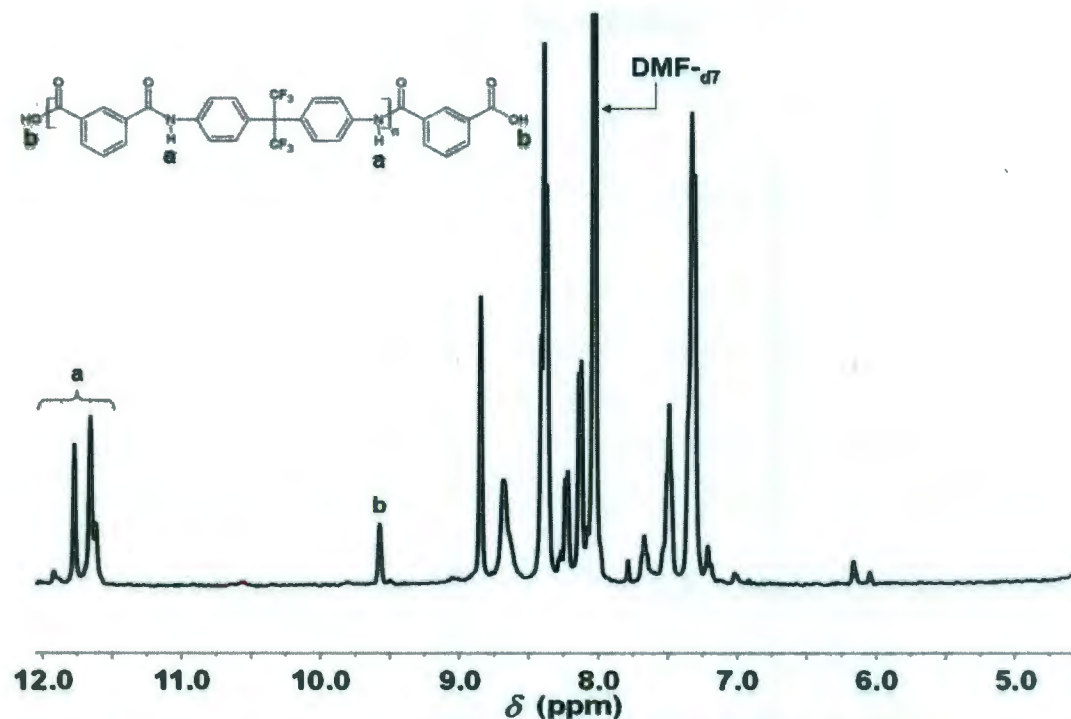


Figura 3.5 Espectro de ^1H -NMR de oligoamidas HFAIPC.

El número de unidades repetitivas (n) se calculó haciendo una relación entre el número de protones de carboxilos ($-\text{COOH}$) terminales y el número de protones designados a enlace amida (N-H). Se encontró que por cada protón de $-\text{COOH}$ existen 8.5 protones de amidas (N-H), esto puede indicar que existen 9 unidades repetitivas en las oligoamidas HFAIPC. Además, considerando el número total de protones y la relación $-\text{NH}/\text{OH}-$ se encontró que el peso molecular ($\bar{M}_w$) de la oligoamida HFAIPC fue 4.34×10^3 g/mol. Al igual que el $\bar{M}_w$ determinado por GPC, el $\bar{M}_w$ determinado por ^1H -NMR se encontró que está muy cercano al peso molecular calculado. Estos resultados confirmaron que el número de unidades repetitivas fue alcanzado exitosamente.

Por otra parte, las oligoamidas HFAIPC fueron evaluadas por DSC y TGA con el fin de conocer sus propiedades térmicas. La temperatura de transición vítrea (T_g),

detectada por DSC, de las oligoamidas HFAIPC fue 188°C (Fig. 3.6). El intervalo donde se detectó la T_g fue muy corto, lo que indica que la polidispersidad de la muestra es baja. Se ha reportado que las poliamidas aromáticas de alto peso molecular ($\bar{M}_w=1.23 \times 10^5$) con la misma estructura química de las oligoamidas HFAIPC, presentan valores de T_g en el intervalo de 272 a 303°C [3, 5, 80], por lo que la disminución en la T_g de la oligoamidas HFAIPC es consecuencia de su bajo peso molecular. Además, se ha reportado que la T_g de las poliamidas aromáticas incrementa linealmente hasta un cierto peso molecular crítico, y después del cual, la T_g no es modificada por el peso molecular [81].

El termograma de descomposición y su derivada (DTGA) de las oligoamidas HFAIPC se muestran en la figura 3.7. Tomando la temperatura de inicio de descomposición (T_d) como un criterio de estabilidad térmica, se encontró que la T_d para las oligoamidas HFAIPC fue 388°C, siendo menos estables que las poliamidas HFAISO ($T_d=492^\circ\text{C}$) [5], las cuales tienen la misma estructura química pero mayor peso molecular. Además, la temperatura máxima de descomposición (T_M) se observó en 458°C. A modo de comparación, las oligoamidas HFAIPC presentaron una pérdida de peso de 33 % a 500°C, mientras que en las poliamidas HFAISO se ha reportado una pérdida de peso de 11% a la misma temperatura [5]. Estos resultados sugieren que la disminución en la estabilidad térmica de las oligoamidas HFAIPC, podría ser consecuencia de su bajo peso molecular.

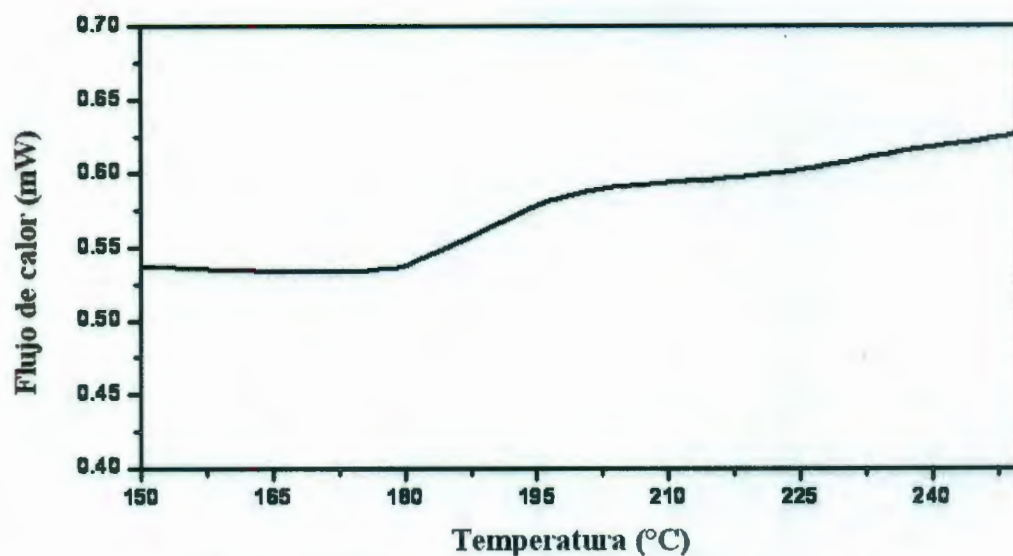


Figura 3.6 Termograma de DSC de oligoamidas HFAIPC.

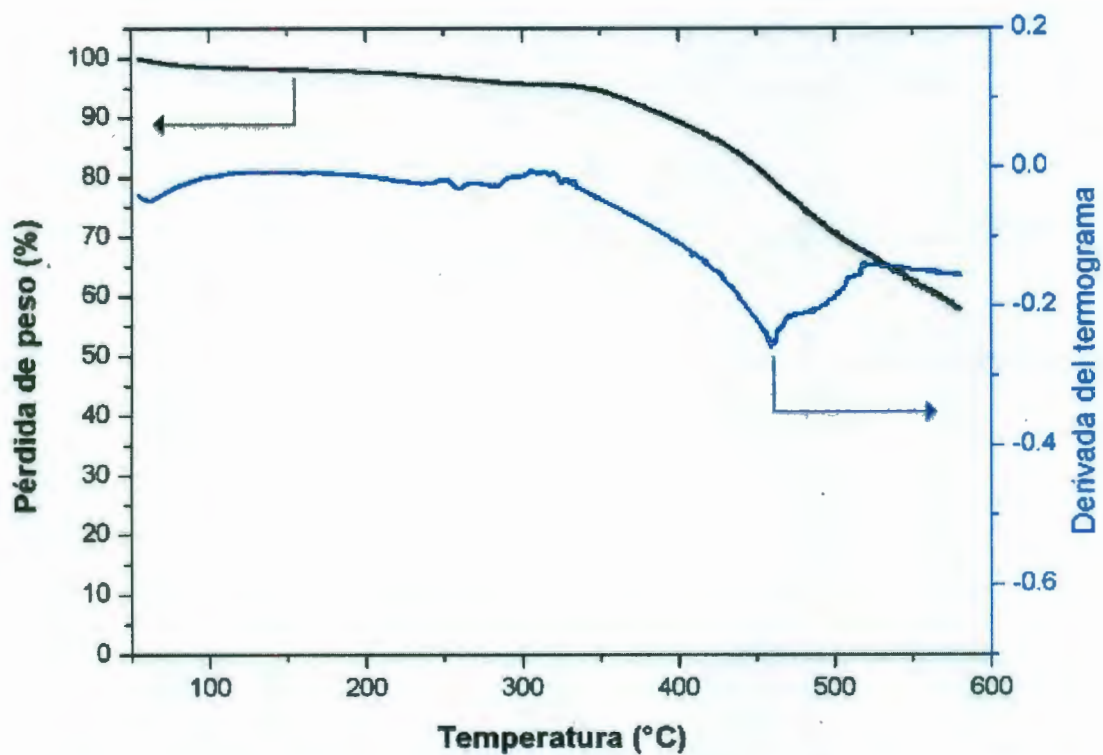


Figura 3.7 Termograma de TGA y su derivada (DTGA) de oligoamidas HFAIPC.

3.2.2 Síntesis de oligoamidas HFAISO por desbalance estequiométrico

Otra alternativa para controlar el peso molecular de las oligoamidas aromáticas, sintetizadas por policondensación, es a través de una reacción con desbalance estequiométrico entre dos monómeros bifuncionales [65]. Usando esta aproximación, el grupo funcional que tendrá la oligoamida telequímica será el mismo del monómero usado en exceso. Comparando este proceso con la síntesis en soporte sólido, este último presenta varias ventajas debido a que: 1) permite controlar la secuencia de los monómeros; 2) simplifica los pasos de purificación, eliminando el exceso de reactivo y los productos de desechos a través de lavados sucesivos. Sin embargo, presenta algunas desventajas tales como: 1) bajo rendimiento con respecto a los grupos funcionales (-OH) presentes en el soporte sólido; 2) altos costos, ya que existe mucho desperdicio de monómeros, que se emplean en exceso para asegurar la reacción sobre el soporte sólido, por lo que debido al costo impide su uso para sintetizar oligoamidas aromáticas que puedan ser empleadas en la síntesis de copolímeros en bloque.

Con base en lo anterior, en este trabajo se sintetizaron oligoamidas aromáticas a base de 4,4'-hexafluoroisopropiliden diamina (HFA) y ácido isoftálico (ISO) utilizando un desbalance estequiométrico, a las que denominaremos HAFISO para distinguirlas de las que se sintetizaron sobre un soporte sólido denominadas HFAIPC. La concentración de los monómeros para obtener un grado de polimerización de $n=10$ se calculó a través de la ecuación de Carother's (Ec. 2.1), y el desbalance estequiométrico se obtuvo empleando un exceso del ácido carboxílico (ISO), por lo que las oligoamidas aromáticas tendrán terminaciones carboxílicas. Estas oligoamidas HFAISO se sintetizaron empleando la reacción de condensación directa descrita por Yamazaki *et al.*, [64].

3.2.2.1 Caracterización de oligoamidas HFAISO

La estructura química de las oligoamidas HFAISO es la misma que se obtuvo al sintetizar las oligoamidas HFAIPC. En la figura 3.8 se muestra el espectro de FTIR de las oligoamidas HFAISO. En este espectro se observa una banda de absorción por estiramiento del enlace C=O a 1660 cm^{-1} y una banda de absorción por estiramiento del enlace N-H a 3300 cm^{-1} , las cuales también fueron encontradas en las oligoamidas HFAIPC y que son características de poliamidas aromáticas [5].

Las oligoamidas HFAISO fueron evaluadas por GPC, esto con el fin de conocer su peso molecular. Sin embargo, dichas oligoamidas eluyeron fuera del intervalo de detección del peso molecular de la columna de GPC (límite máximo $1 \times 10^4\text{ g/mol}$). Este resultado confirmó que no existe control en el peso molecular de las oligoamidas aromáticas sintetizadas por policondensación en solución; no obstante, el desbalance estequiométrico propició que no existiera la formación de fibras largas, lo cual era indicativo de un polímero de bajo peso molecular. En la figura 3.9 se muestra el cromatograma de GPC de la oligoamida HFAISO, para darnos una idea se extrapoló la curva de calibración (aunque no es lo correcto) y se obtuvo un peso molecular ponderal promedio de $\bar{M}_w = 1.9 \times 10^4$, con un índice de polidispersidad igual a 1.5. Por lo tanto, en vista de las desventajas presentadas en la síntesis de oligoamidas aromáticas HFAIPC sobre un soporte sólido, se optó por el método de desbalance estequiométrico para sintetizar oligoamidas HFAISO debido a que obtuvo un material de bajo peso molecular (fibras cortas) y el proceso de síntesis es relativamente simple. Este último método se empleó para sintetizar oligoamidas aromáticas (segmento rígido), las cuales fueron copolimerizadas *in situ* con segmentos flexibles de poliéteres en la síntesis de copolímeros en bloque (copolieteramidas).

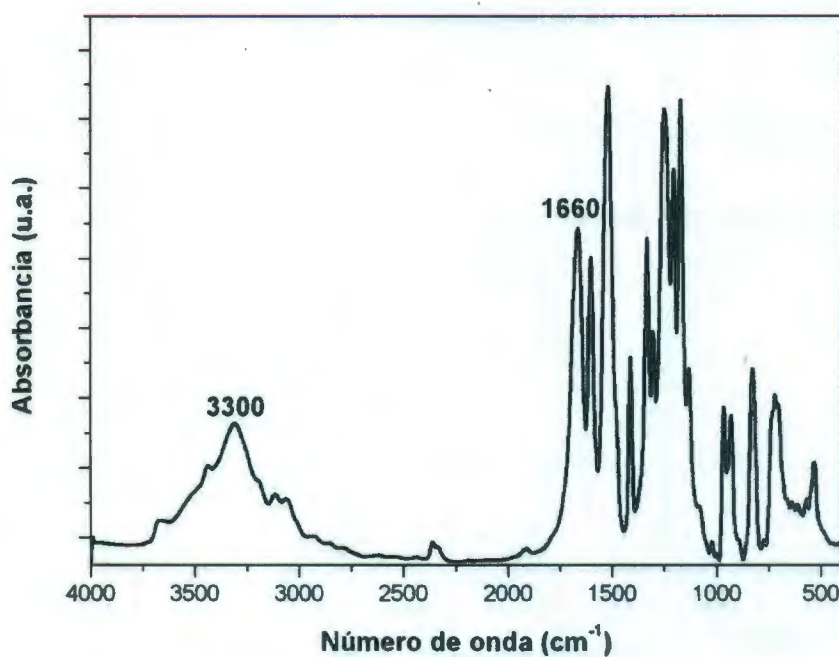


Figura 3.8 Espectro de FTIR de oligoamidas HFAISO.

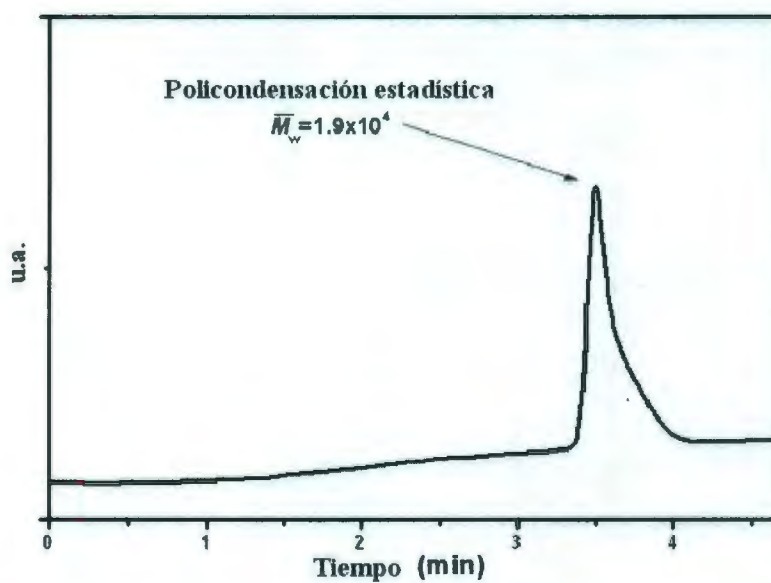


Figura 3.9 Cromatograma de GPC de oligoamidas HFAISO.

4

Copolieteramidas DBFISO-Jeffamine®

4.1 Introducción

La separación de gases a través de membranas poliméricas es considerada una tecnología efectiva debido a su eficiencia energética, bajos costos de operación y procedimientos simples [10, 14, 16, 18, 21, 82]. Dentro de los gases con mayor necesidad de separación se encuentra el bióxido de carbono (CO_2) debido a que es considerado una impureza cuando se encuentra mezclado con gases ligeros tales como el metano (CH_4), nitrógeno (N_2) e hidrógeno (H_2) [50]; además, el CO_2 es el principal gas de efecto invernadero responsable del calentamiento global [9].

Recientemente, Lin y Freeman [48] han publicado una revisión acerca de la selección de materiales poliméricos con capacidad de formar membranas para la remoción de CO_2 de mezclas de gases ligeros. En este reporte, se sugiere que para mejorar las propiedades de permeabilidad y selectividad de las membranas poliméricas, se deben aumentar las interacciones entre el CO_2 y el polímero, a través de la incorporación de grupos polares, sugiriendo que las unidades de óxido de etileno (OE) pueden ser los grupos más útiles para llevar a cabo este objetivo. Sin embargo, el poli(óxido de etileno) (PEO, *por sus siglas en Inglés*) presenta una fuerte tendencia a cristalizar, y por consiguiente, presenta baja permeabilidad a gases [7].

Con base en lo anterior, los copolímeros en bloque que contienen segmentos de poliéter (unidades de OE) han sido estudiados como materiales alternativos para mejorar las propiedades de transporte del CO₂ [4, 23, 45, 46, 50, 83]. Estos copolímeros, conocidos como PEBAX®, contienen una poliamida alifática como segmento rígido (ej: Nylon-6, Nylon-12, PA) y como segmento suave un poliéter (ej: poli(óxido de etileno, PEO, o poli(óxido de tetrametileno, PTMO)). Se ha reportado que los segmentos de PA proporcionan las propiedades mecánicas, mientras que el transporte de gas ocurre a través del segmento de poliéter [45].

En vista de los resultados obtenidos al incorporar unidades de OE en poliamidas alifáticas, otros investigadores han reportado las propiedades de transporte de CO₂ en membranas a base de segmentos de poliéter que son copolimerizados con otros sistemas poliméricos [1, 84, 85]. Además, la introducción de segmentos flexibles de longitud definida en la cadena de poliamidas aromáticas, es una forma general de incrementar y controlar la permeabilidad de gases [26]. Husken *et al.*, [63] han reportado la síntesis y propiedades de permeación de CO₂ en copolímeros en bloque con segmentos monodispersos, tanto de aramidas como de PEO, esto con el objetivo de evitar la cristalización de los segmentos de poliéter. Además, reportaron que al incrementar la longitud del segmento de PEO se incrementa la flexibilidad de la cadena y, por lo tanto, se incrementan las propiedades de transporte de gases. Todos los estudios anteriores se realizaron con el objetivo de desarrollar membranas poliméricas que sean altamente permeables y selectivas a un gas deseado.

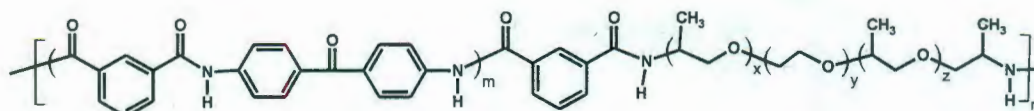
Debido a que las propiedades de transporte de gases de los copolímeros en bloque son diferentes a las de sus homopolímeros [4, 48], el objetivo de este estudio fue modificar las propiedades de transporte de gases en membranas consideradas barreras (DBFISO) [6] a través de la incorporación de segmentos con enlaces éteres (C-O-C) afines al CO₂, lo cual permitirá obtener membranas con mayor eficiencia para la separación del CO₂. Por lo tanto, se sintetizaron y se

evaluaron las propiedades de transporte de gases en membranas de copolíeteramidas a base de segmentos rígidos de oligoamidas aromáticas preparadas a partir de la 4,4'-diamino benzofenona y ácido isoftálico, DBFISO, las cuales fueron copolimerizadas *in situ* con segmentos flexibles de poliéter (Jeffamine®) variando su peso molecular entre 400, 900 y 2000 g/mol.

4.2 Resultados y discusión

4.2.1 Síntesis de copolíeteramidas DBFISO-Jeffamine®

La síntesis de copolímeros en bloque con segmentos rígidos (oligoamidas aromáticas) y segmentos flexibles (poliéteres, Jeffamine®) se llevó a cabo sintetizando inicialmente oligoamidas DBFISO con terminaciones carboxílicas; esto se logró adicionando un exceso de ácido isoftálico [62]. Posteriormente, las oligoamidas fueron copolimerizadas *in situ* con un poliéter comercial de peso molecular controlado con grupos funcionales terminales aminas. En la figura 4.1 se muestra la estructura química general y las claves para la identificación de las copolíeteramidas al incrementar la hidrofiliidad del segmento de poliéter. Para efectos de comparación se sintetizaron oligoamidas aromáticas DBFISO. Los rendimientos obtenidos en la síntesis de copolíeteramidas fueron mayores al obtenido en la síntesis de su oligoamida DBFISO (Tabla 4.1), debido que los segmentos de poliéter funcionan como extendedores de cadena. Además, el tamaño de la fibra obtenida fue mayor en las copolíeteramidas que en las oligoamidas, lo que indicó de manera preliminar que el proceso de copolimerización se llevó a cabo. Las fibras de las copolíeteramidas DBFISO-Jeffamine® se disolvieron en DMAc, y se vertieron en un molde para llevar a cabo el proceso de elaboración de membranas por el método de evaporación del disolvente. Las membranas obtenidas fueron transparentes de color café claro y flexibles; mientras que las oligoamidas DBFISO no formaron membranas, debido a su bajo peso molecular.



Segmento rígido de oligoamidas DBFISO (DI) Segmento suave de poliéter (Jeffamine®)

Copolíeteramidas DBFISO-Jeffamine®

DI400: DBFISO-Jeffamine® D-400 (400 g/mol)

DI900: DBFISO-Jeffamine® ED-900 (900 g/mol)

DI2000: DBFISO-Jeffamine® ED-2001 (2000 g/mol)

Figura 4.1 Composición química de copolieteramidas DBFISO-Jeffamine®.

Tabla 4-1 Composición molar y propiedades físicas de copolieteramidas DBFISO-Jeffamine®.

Copolíeteramidas	ISO (mmol)	DBF (mmol)	Jeffamine® (mmol)	T_g (°C)	η_{inh} (dl/g)	Rendimiento (%)
DBFISO	2.75	2.5	0.25	202 ^a	0.339	85.86
DI400	2.75	2.5	0.25	134 ^b	0.316	92.84
DI900	2.75	2.5	0.25	120 ^b	0.352	93.50
DI2000	2.75	2.5	0.25	83 ^b	0.340	92.59

a: Determinado por DSC

b: Determinado por DMA.

4.2.2 Caracterización de las copolieteramidas DBFISO-Jeffamine®

4.2.2.1 Espectroscopía de infrarrojo

En la figura 4.2 se muestran los espectros de FTIR de las copolieteramidas DBFISO-Jeffamina®. En el espectro de la oligoamida DBFISO se observaron bandas de absorción a 3300 cm^{-1} y 1660 cm^{-1} debido al estiramiento del enlace N-H y al estiramiento del enlace C=O, respectivamente, las cuales son características de poliamidas aromáticas [6]. Por otra parte, en los espectros de las copolieteramidas se observaron, además de los picos típicos de las

oligoamidas, bandas de absorción a 2880 cm^{-1} y 1100 cm^{-1} correspondientes al estiramiento de los enlaces C-H y C-O-C, respectivamente, los cuales son característicos de poliéteres [86]. Estos resultados confirmaron que la reacción de copolimerización, entre las oligoamidas aromáticas DBFISO y los poliéteres, se llevó a cabo usando el método de dos pasos.

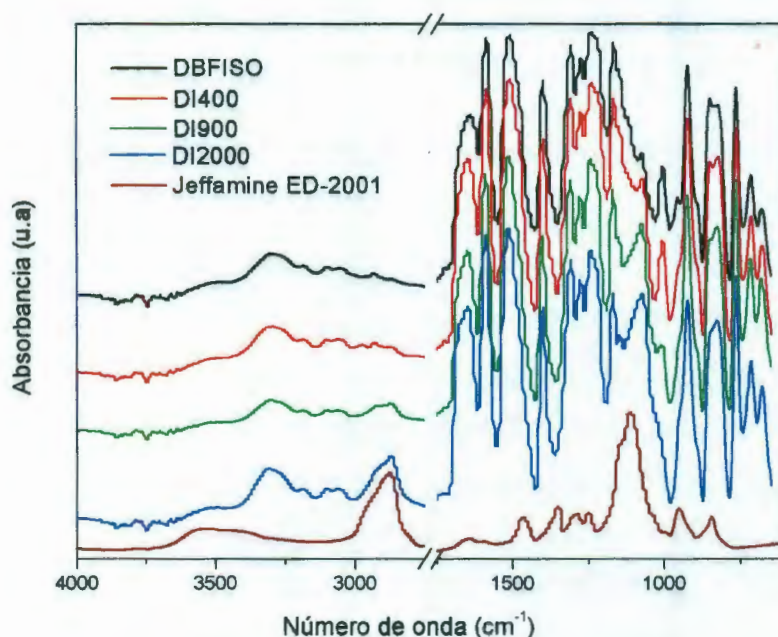


Figura 4.2 Espectro de FTIR de copolíeteramidas DBFISO-Jeffamine®.

4.2.2.2 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón

La estructura química de las copolíeteramidas DBFISO-Jeffamine® también fue estudiada por ^1H -NMR. En la figura 4.3 se muestran los espectros de resonancia de la oligoamida DBFISO, de las copolíeteramidas y de la Jeffamine® ED-2001. Las oligoamidas DBFISO mostraron señales atribuidas a los enlaces amidas (N-H) a 10.92 ppm, y multipletes en el intervalo de 9.0 y 7.0 ppm correspondientes a los protones aromáticos. Por otra parte, el poliéter mostró señales correspondientes a los protones de los grupos metilenos ($-\text{CH}_2-$ =3.58 ppm), metilos ($-\text{CH}_3$ =1.10 ppm) y

grupos aminos ($-\text{NH}_2=0.97$ y 0.95) terminales. La desaparición del doblete a 0.97 y 0.95 ppm observado en el espectro del poliéter y la aparición de los singuletes a 3.59 y 1.10 ppm observados en el espectro de las copolíteramidas, también confirmaron la reacción de copolimerización. Además, se puede observar que la señal a 3.58 ppm disminuyó a medida que el contenido de unidades de etilenos disminuía en el segmento del poliéter.

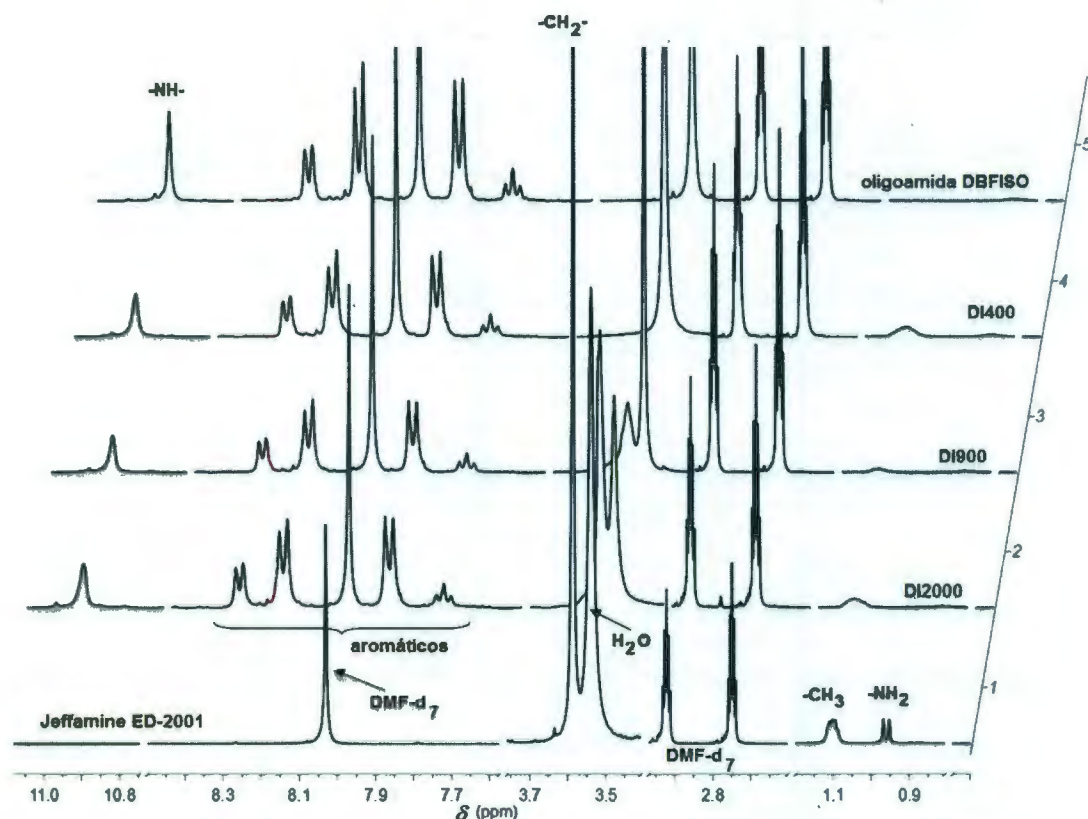


Figura 4.3 Espectro de ^1H -NMR de copolíteramidas DBFISO-Jeffamine®.

4.2.2.3 Análisis termogravimétrico

La evaluación de la estabilidad térmica es una de las aplicaciones más importantes del análisis termogravimétrico (TGA) para caracterizar polímeros, debido a que el perfil de descomposición es característico de cada tipo de polímero y en muchos casos puede ser usado para su identificación [87]. En la figura 4.4 se muestran las curvas de TGA y sus correspondientes derivadas (DTGA) de las copolieteramidas DBFISO-Jeffamine®, así como también las de sus segmentos componentes. El contenido de poliéter fue calculado en cada una de las copolieteramidas. La DI400 contenía 5.34 %, la DI900 8.49 %, mientras que la DI2000 contenía 14.46 %.

Para comparar la estabilidad térmica de las copolieteramidas se calculó la pérdida de peso a 500°C. Las oligoamidas DBFISO presentaron una pérdida de 17% (p/p), lo que significa que son menos estables que sus respectivas poliamidas, en las cuales se ha reportado con una pérdida de 13% (p/p) [6]. Esto puede ser debido al bajo peso molecular de las oligoamidas. Además, la estabilidad térmica de las copolieteramidas disminuyó a medida que el contenido de poliéter incrementaba [86], este resultado corresponde a la baja estabilidad térmica del segmento de poliéter (Jeffamine® ED-2001), ya que se degradó completamente a 450°C [88].

4.2.2.4 Calorimetría diferencial de barrido

Con el fin de conocer si existían procesos de separación de fases a través de la detección de dos temperaturas de transición vítrea, una correspondiente al segmento de poliéter y otra correspondiente a la oligoamida DBFISO [89], las membranas de copolieteramidas DBFISO-Jeffamine® fueron analizadas usando dos intervalos de temperatura, uno de -45 a 100°C y otro de 50 a 300°C, realizando dos corridas para cada uno de los intervalos. En la primera corrida del primer intervalo se detectó un pico de fusión en las tres membranas evaluadas (Figura 4.5). La temperatura de fusión (T_m) detectada fue 65°C para DI400, 66°C

para DI900 y 69°C para DI2000, la cual corresponde al segmento de poliéter, ya que se encuentra cerca del valor reportado para la T_m (68°C) del poli(óxido de etileno) [7, 90]. Además, la energía de fusión calculada con base en el área del pico de fusión, incrementó al incrementar el tamaño de segmento de poliéter en la copolieteramida (DI400: 1.19 J/g; DI900: 3.24 J/g; DI2000: 13.07 J/g). Por otra parte, las oligoamidas DBFISO mostraron una T_g de 202°C (Tabla 4.1), siendo este resultado 70°C menor que el reportado en la poliamida DBFISO [6]. Este resultado confirmó el bajo peso molecular de la oligoamida DBFISO [81].

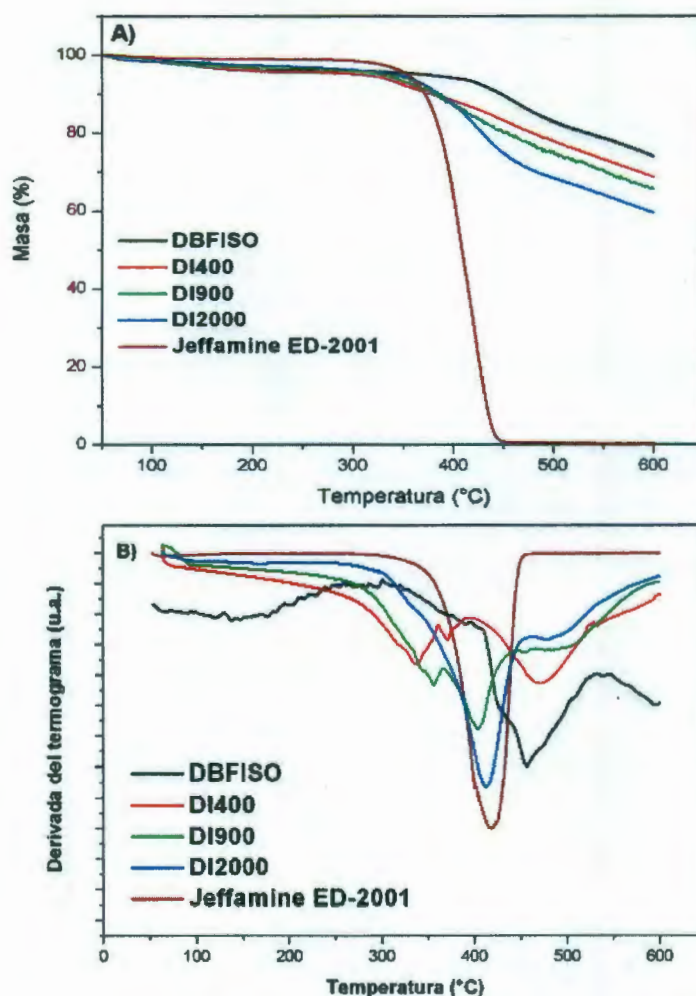


Figura 4.4 Termogramas de TGA (A) y sus derivadas (B) de copolieteramidas DBFISO-Jeffamine®, oligoamidas DBFISO y de poliéter.

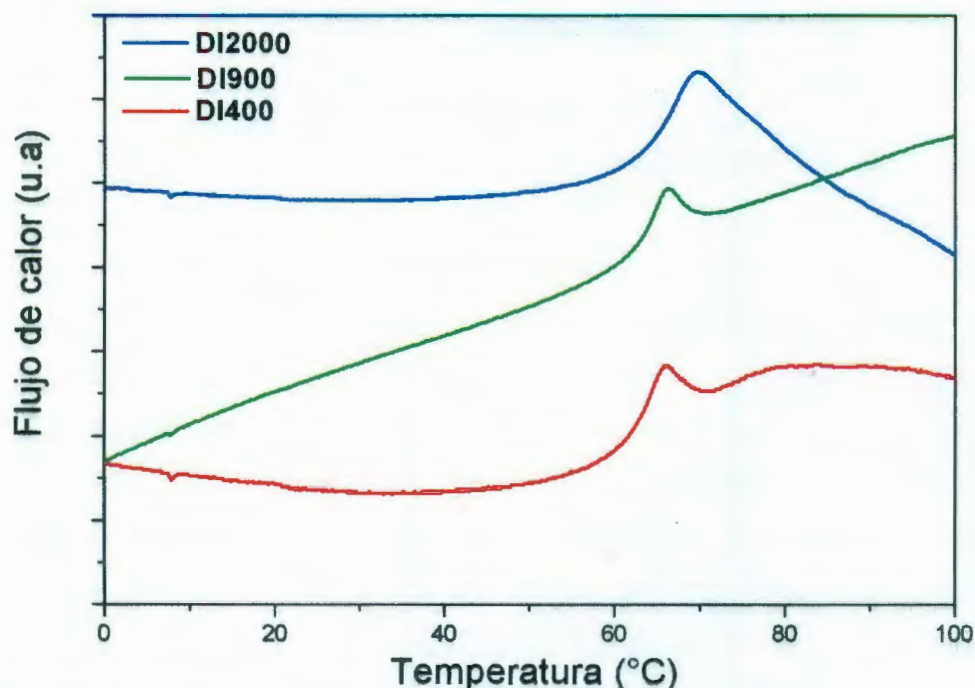


Figura 4.5 Termograma de DSC de copolieteramidas DBFISO-Jeffamine®.

4.2.2.5 Análisis dinámico mecánico

En vista de los resultados obtenidos por DSC, se procedió al análisis de las membranas de copolieteramidas por DMA. En la tabla 4.1 se muestran los valores de la T_{α} correspondientes a los movimientos de la cadena polimérica que dan origen a la T_g de las copolieteramidas DBFISO-Jeffamine®. La T_g disminuyó a medida que se incrementó el tamaño del segmento de poliéter. Se ha reportado que un incremento en la longitud del segmento suave conduce a una disminución en la densidad de entrecruzamientos físicos, por lo que disminuye también la T_g [91]. La presencia de una temperatura de fusión (T_m) correspondiente al segmento flexible de poliéter y una temperatura de transición vítrea (T_g) correspondiente al segmento rígido de oligoamidas DBFISO, es indicativo de que las copolieteramidas DBFISO-Jeffamine® presentan separación de fases [60, 92].

4.2.2.6 Viscosidad inherente

La viscosidad de una solución polimérica depende de la concentración y del peso molecular del polímero disuelto. Midiendo la viscosidad de una solución polimérica tendremos una idea acerca del peso molecular del polímero. Los resultados de la viscosidad inherente de las oligoamidas DBFISO y de las copolieteramidas DBFISO-Jeffamine® se reportan en la tabla 4.1. La viscosidad inherente de la oligoamida DBFISO (0.339 dl/g) resultó ser la mitad del valor reportado para la poliamidas DBFISO de peso molecular medio (0.661 dl/g) [6]. Este resultado puede ser indicativo de que la síntesis por desbalance estequiométrico permite obtener oligoamidas DBFISO de bajo peso molecular. Por otra parte, en las copolieteramidas DBFISO-Jeffamine® se observó un ligero incremento de la viscosidad inherente al incrementar el tamaño de segmento de poliéter. No obstante, aun cuando se incrementa el peso molecular de la copolieteramida por el incremento en el peso molecular del segmento de poliéter, la viscosidad inherente no sufre un incremento marcado con respecto a la viscosidad inherente de la oligoamida DBFISO. Ayala *et al.*, [93] reportaron que la razón de este comportamiento es debido a la flexibilidad y libertad conformacional del segmento de poliéter. Además, es bien sabido que la introducción de enlaces flexibles (C-O-C) dentro de la cadena de las poliamidas aromáticas, mejora la solubilidad y la procesabilidad [89, 94, 95].

4.2.2.7 Difracción de rayos X

En la figura 4.6 se muestran los espectros de difracción de rayos X de las membranas de las copolieteramidas DBFISO-Jeffamine®. En los espectros de las copolieteramidas del presente estudio se observaron picos amplios característicos de poliamidas amorfas [80]. Sin embargo, la presencia de picos alrededor de $2\theta=21.8$ y 22.36° sugiere la presencia de cristalización correspondiente al segmento de poliéter, además, este pico fue mas evidente en las membrana DI2000, la cual contiene segmentos de poliéter de mayor peso molecular.

Okamoto *et al.*, [96] han reportado que los segmentos de PEO en membranas de copoliéterimidas presentan mayor cristalinidad al incrementar el tamaño del segmento, y que los picos de cristalinidad se observaron alrededor de $2\theta=19-23^\circ$. La estructura cristalina del PEO ha sido bien estudiada y se caracteriza por presentar picos muy intensos entre 19.2 y 23.4° [90, 97].

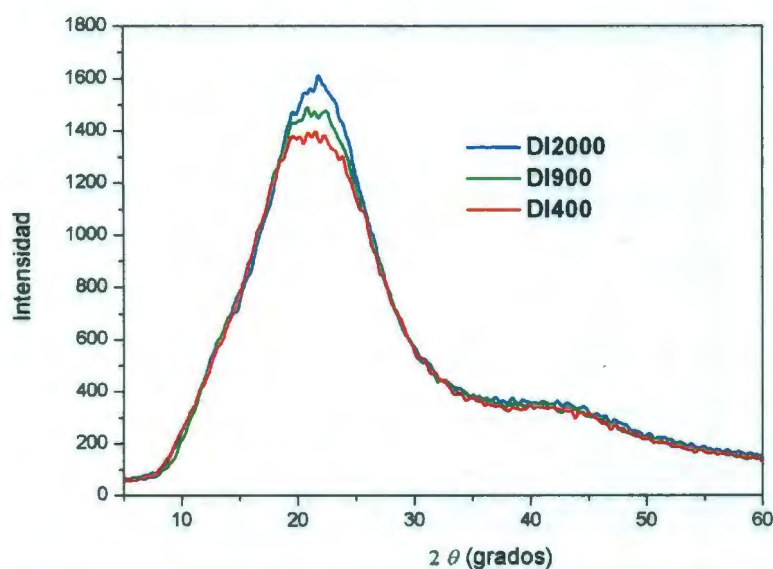


Figura 4.6 Difractograma de rayos X de copoliéteramidas DBFISO-Jeffamine®.

4.2.3 Evaluación de las propiedades de transporte de gases

El reto más importante durante el desarrollo de nuevas membranas poliméricas es obtener mejores permeabilidades y selectividades. Ambos parámetros son afectados en forma conjunta por diversos factores estructurales de las cadenas poliméricas, por ejemplo: la flexibilidad de la cadena polimérica que está correlacionada con la temperatura de transición vítrea (T_g), los espacios intersegmentales y su correspondiente volumen libre, y la interacción entre el polímero y el gas penetrante que está correlacionada con la solubilidad del gas en el polímero [29, 98]. Este último parámetro fue estudiado en el presente trabajo a través de la copolimerización de segmentos de poliéter con oligoamidas aromáticas DBFISO, la concentración de unidades de OE en los copolímeros se

varió cambiando el tamaño de segmento de poliéter (Jeffamine® D-400, ED-900 y ED-2001) por lo que las propiedades de transporte de gases de estas membranas serán discutidas.

4.2.3.1 Efecto del tamaño de segmento de poliéter

En la tabla 4.2 se muestran los resultados de los coeficientes de permeabilidad para las copolíeteramidas DBFISO-Jeffamine® a 35°C y 10 atm de presión. Se observó que los coeficientes de permeabilidad (P) en todas las membranas de copolíeteramidas DBFISO-Jeffamine® disminuyeron en el siguiente orden $P_{He} > P_{CO_2} > P_{O_2} > P_{CH_4} > P_{N_2}$; lo cual es inversamente proporcional al diámetro cinético (σ) de los gases evaluados [4, 99]. En las membranas de poliamidas aromáticas DBFISO se ha reportado este mismo comportamiento, al menos en los cuatro primeros gases [6]. Por otra parte, en las membranas a base de PEO puro se ha reportado que el CO_2 tiene mayor permeabilidad (15 Barrer) [7], atribuido principalmente a la mayor interacción del CO_2 con los enlaces éteres.

Tabla 4-2 Permeabilidades y selectividad ideal para gases puros en membranas de copolíeteramidas DBFISO-Jeffamine® a 35°C y 10 atm.

Membrana	Permeabilidad (Barrer)					Selectividad ideal (α)			
	He	CO ₂	O ₂	CH ₄	N ₂	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /O ₂	CO ₂ /CH ₄	O ₂ /N ₂
DI400	5.17	2.83	0.35	0.15	0.09	31.44	8.08	18.87	3.89
DI900	4.19	1.81	0.36	0.23	0.20	9.05	5.03	7.87	1.80
DI2000	3.64	1.66	0.29	0.17	0.14	11.86	5.72	9.76	2.07

En las membranas de copolíeteramidas sintetizadas para este trabajo se observó que al incrementar la concentración de unidades de OE, a través de un incremento en el peso molecular del poliéter, el coeficiente de permeabilidad del CO_2 disminuyó en el siguiente orden $P_{DI400} > P_{DI900} > P_{DI2000}$. Además, para los otros gases evaluados (O_2 , CH_4 y N_2) no se encontró una correlación entre los

coeficientes de permeabilidad y el peso molecular del segmento de poliéter. Un incremento en la concentración de unidades de OE mejoró la permeabilidad (DI400: $P_{N_2}=0.09$ Barrer; DI900: $P_{N_2}=0.20$ Barrer); no obstante, contrario a lo esperado, al seguir incrementando la concentración de OE en las membranas, la permeabilidad experimentó una disminución (DI900: $P_{N_2}=0.20$ Barrer; DI2000: $P_{N_2}=0.14$ Barrer). Muñoz *et al.*, [84] reportaron comportamientos similares en membranas de copolietiramidas, donde la concentración de PEO varió de 28 ($P_{N_2}=0.06$ Barrer), 43 ($P_{N_2}=0.39$ Barrer) y 68% ($P_{N_2}=0.30$ Barrer). Esta disminución en los coeficientes de permeabilidad se debió a que los segmentos de PEO con pesos moleculares mayores a 600 g/mol presentaban cristalización [91]. De igual forma, los segmentos de poliéter de 400 g/mol utilizados en el presente trabajo mostraron capacidad de cristalización, revelado por los resultados de DSC y de difracción de rayos X (Fig. 4.5 y Fig. 4.6). Además, las membranas de copolieteramidas DBFISO-Jeffamine® presentaron mayor cristalinidad al incrementar el segmento de PEO, revelado por un incremento en la energía de fusión al incrementar el peso molecular del segmento de poliéter.

El resultado de copolimerizar segmentos de poliéter con oligoamidas aromáticas, se vio reflejado en un incremento del coeficiente de permeabilidad y de la selectividad del CO₂ en las membranas de copolieteramidas con respecto a las membranas de poliamidas aromáticas DBFISO. Por otra parte, la membrana DI400 mostró valores de permeabilidad y selectividad mayores que las membranas con mayor contenido de unidades de OE; de igual forma, mostró un incremento de nueve y de dos veces, en el coeficiente de permeabilidad de CO₂ y en la selectividad del par de gas CO₂/O₂, respectivamente, con respecto a las membranas de la poliamida DBFISO ($P_{CO_2}=0.32$ Barrer; $\alpha_{CO_2/O_2}=4.64$) [6].

En las tablas 4.3 y 4.4 se muestran los resultados de los coeficientes de difusión y de solubilidad, así como sus correspondientes selectividades a 35°C y 10 atm de

presión. Se observó que los coeficientes de difusión (D) en las membranas DI400 disminuyeron en el siguiente orden $D_{O_2} > D_{N_2} > D_{CO_2} > D_{CH_4}$; se ha establecido que el coeficiente de D disminuye a medida que se incrementa el volumen crítico de la molécula penetrante [7] (O_2 :73.4; N_2 :89.8; CO_2 :93.9; CH_4 :99.2 cm³/mol) [100]. Sin embargo, en las membranas DI900 y DI2000 el coeficiente de D_{N_2} fue menor que el coeficiente de D_{CO_2} , probablemente como consecuencia de una mayor interacción entre las unidades de OE y el CO_2 , debido a un incremento en el tamaño del segmento de poliéter [45]. Además, se ha reportado que la molécula de CO_2 , al no ser completamente esférica presenta una sección transversal mucho más pequeña que lo indicado para su volumen crítico [7]. Por otra parte, en todas la membranas de DBFISO-Jeffamine® no se observó alguna tendencia, tanto en el coeficiente de difusión del CO_2 como en su selectividad, al incrementarse el tamaño de segmento de poliéter, si no que este coeficiente estuvo influenciado principalmente por las propiedades físicas (volumen crítico) del mismo. Además, mientras que en las membranas de PEO puro el CO_2 se difunde mas rápidamente (D_{CO_2} =2.5 cm²/s) [7], en las membranas de poliamidas DBFISO el O_2 es el gas con mayor coeficiente de difusión (D_{O_2} =0.25 cm²/s, 2 atm y 35°C) [6].

Tabla 4-3 Coeficientes de difusión aparente y selectividad por difusión en membranas de copolíeteramidas DBFISO-Jeffamine® a 35°C y 10 atm.

Membrana	Difusión (x10 ⁻⁸ cm ² /s)				Selectividad por Difusión			
	CO ₂	O ₂	CH ₄	N ₂	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /O ₂	CO ₂ /CH ₄	O ₂ /N ₂
DI400	0.75	2.64	0.47	0.85	0.88	0.28	1.59	3.10
DI900	0.71	1.34	0.32	0.38	1.87	0.53	2.22	3.53
DI2000	0.92	2.03	0.60	0.67	1.37	0.45	1.53	3.03

Los coeficientes de solubilidad aparente (S) fueron calculados a partir de la relación entre el coeficiente de permeabilidad y el coeficiente de difusión, los cuales fueron determinados experimentalmente. Los coeficientes de solubilidad aparente (S) obtenidos para las tres membranas de copolíeteramidas DBFISO-Jeffamine® disminuyeron en el siguiente orden $S_{CO_2} > S_{CH_4} > S_{O_2} > S_{N_2}$; este comportamiento ha sido descrito en polímeros con segmentos de poliéter [7, 84, 101]; y es proporcional a la temperatura crítica (condensabilidad) del gas penetrante (CO_2 : 31.05°C; CH_4 : -83.11°C; O_2 : -118.56°C y N_2 : -146°C) [100].

La solubilidad del CO_2 fue favorecida por la presencia de grupos éteres (C-O-C) en los copolímeros en bloque, debido a la polarizabilidad del CO_2 [102]. Por otra parte, se observó una disminución en el coeficiente de solubilidad del CO_2 al incrementar el tamaño de segmento de poliéter en las copolíeteramidas. Esta disminución en el coeficiente de solubilidad es debida a un incremento en la cristalinidad de los segmentos de poliéter (Fig. 4.5 y 4.6); además, se ha establecido que la solubilidad de los gases dentro de polímeros semicristalinos se lleva a cabo exclusivamente en las regiones amorfas, por lo que la fase cristalina actúa como una barrera [18, 103]. Para los demás gases evaluados, el coeficiente de solubilidad al igual que los coeficientes de permeabilidad, no presentaron un comportamiento sistemático al incrementarse el tamaño de segmento de poliéter [84].

Un incremento en el coeficiente de solubilidad del CO_2 mejoró la permeabilidad del mismo en las membranas de copolíeteramidas DBFISO-Jeffamine® [102]. Esto fue observado debido a que la membrana DI400 fue la que presentó el mayor coeficiente de solubilidad y las mejores selectividades por solubilidad (Tabla 4.4), dando como resultado mayor permeabilidad y selectividad al CO_2 . Además, el coeficiente de solubilidad para el CO_2 varió de 1.37 a 2.86 $cm^3(STP)/cm^3 atm$, lo cual concuerda con lo reportado en membranas de poli(óxido de etileno) puro (1.3 $cm^3(STP)/cm^3 atm$) [7] y de sus copolímeros (1.4 $cm^3(STP)/cm^3 atm$) [49]; sin

embargo, en las membranas de poliamidas DBFISO se ha reportado un coeficiente de solubilidad para el CO₂ mayor (4.22 cm³(STP)/cm³ atm) [6]. No obstante, a modo de comparación, en el par de gas CO₂/O₂ la membrana DI400 mostró mayor selectividad por solubilidad (DI400 $S_{CO_2} / S_{O_2} = 22.69$; DBFISO $S_{CO_2} / S_{O_2} = 17.58$) e igual selectividad por difusión (DI400 $D_{CO_2} / D_{O_2} = 0.28$; DBFISO $D_{CO_2} / D_{O_2} = 0.24$, 2 atm y 35°C).

Tabla 4-4 Coeficientes de solubilidad aparente y selectividad por solubilidad en membranas de copolíteramidas DBFISO-Jeffamine® a 35°C y 10 atm.

Membrana	Solubilidad (cm ³ (STP)/cm ³ atm)				Selectividad por Solubilidad			
	CO ₂	O ₂	CH ₄	N ₂	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /O ₂	CO ₂ /CH ₄	O ₂ /N ₂
DI400	2.86	0.10	0.24	0.08	35.75	28.60	11.92	1.25
DI900	1.93	0.20	0.40	0.20	9.65	9.65	4.82	1.00
DI2000	1.37	0.11	0.22	0.15	9.13	12.45	6.23	0.73

4.2.3.2 Efecto de la presión

Las permeabilidades de las copolíteramidas DBFISO-Jeffamine® fueron evaluadas como una función de la presión. Las determinaciones se llevaron a cabo variando la presión del gas en el volumen superior de la celda de permeación de 2.0 a 10 atm de presión y manteniendo la temperatura constante a 35°C. Si el polímero plastifica, un cambio en la presión del gas penetrante puede causar grandes variaciones en la permeabilidad [23].

Las permeabilidades del gas He en las tres membranas de DBFISO-Jeffamine® se mantuvieron casi constantes al incrementar la presión, al menos en el intervalo de presión evaluado (Fig. 4.7A-C). Este resultado con pendiente cercana a cero al incrementar la presión, representa el caso ideal donde los coeficientes de solubilidad y de difusión no se ven afectados por la presión, debido a la baja

solubilidad del gas penetrante, tanto en polímeros vítreos como en elastoméricos [104]. Por otra parte, se observó una disminución en los coeficientes de permeabilidad de los gases O_2 , N_2 y CH_4 (Fig. 4.7A-C) al incrementar la presión. Esto es debido al incremento en la presión del gas penetrante, lo cual induce una compresión de la membrana polimérica conduciendo a una reducción en el volumen libre disponible para la difusión del mismo [19].

En el caso del CO_2 , se ha reportado que este gas induce el fenómeno de plastificación en polímeros elastoméricos, y se observa cuando se incrementa el coeficiente de permeabilidad como resultado de un incremento en la presión del CO_2 [4, 83, 105, 106]. Además, se ha reportado que este comportamiento es debido tanto a la condensabilidad como a la afinidad del CO_2 por los enlaces éteres [7, 107]. Con base en lo anterior, en los resultados experimentales de las membranas de copolieteramidas DBFISO-Jeffamine® sólo se apreció un ligero incremento en la permeabilidad del CO_2 a bajas presiones, mientras que a presiones mayores este incremento no fue tan notorio (Fig. 4.7A-C). Claramente esto indica que la plastificación de las membranas de copolieteramidas DBFISO-Jeffamine® es menos significativa a presiones altas. De estas observaciones podemos inferir que el proceso de copolimerización permitió obtener membranas de copolieteramidas DBFISO-Jeffamine® con propiedades de plastificación por presión diferentes e intermedias a las presentadas por los homopolímeros de cuyas unidades estructurales se conforman.

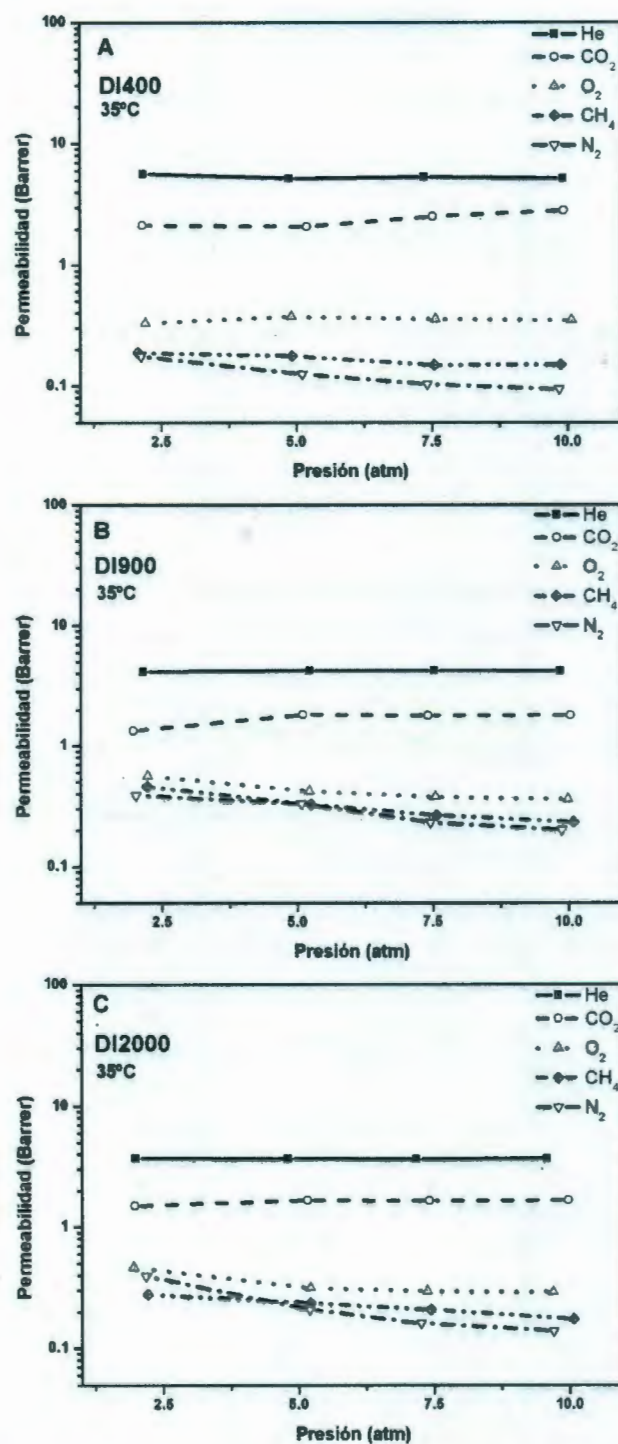


Figura 4.7 Efecto de la presión sobre el coeficiente de permeabilidad de las membranas de copolieteramidas DBFISO-Jeffamine®.

4.2.3.3 Efecto de la temperatura

Los coeficientes de permeabilidad para el CO₂, O₂ y CH₄ fueron evaluados como una función de la temperatura en el intervalo de 35 a 75°C manteniendo la presión constante (2 atm) del volumen superior de la celda de permeación. Este intervalo de temperatura se consideró en base a la temperatura de fusión detectada para los segmentos de poliéter [108]. El efecto de la temperatura sobre los coeficientes de permeabilidad de los gases evaluados en las membranas de copolíeteramidas DBFISO-Jeffamine® se muestra en un gráfico tipo Arrhenius (Fig. 4.8). Los coeficientes de permeabilidad aumentaron al incrementar la temperatura, este comportamiento es similar a lo reportado en membranas de copolímeros que contienen segmentos de poliéter [4, 63, 108]. Además, se observó que por arriba de la temperatura de 55°C las permeabilidades de todos los gases en las membranas de copolíeteramidas DBFISO-Jeffamine® aumentaron, mientras que por debajo de esta temperatura se observó una marcada disminución [4]; por lo que se apreció una discontinuidad en la pendiente cerca del punto de fusión del segmento de poliéter (65-69°C) [96, 109, 110]. Una conducta similar fue reportada por Tocci *et al.*, [108] quienes observaron este cambio de pendiente en 60°C en copolímeros que contienen segmentos de poliéter con peso molecular de 2000 g/mol. Por otra parte, Husken *et al.*, [63] observaron este cambio de pendiente a 20°C, no obstante el contenido de PEO en sus copolímeros fue mayor al 60% (p/p).

Con base en lo anterior, se calculó la energía de activación del coeficiente de permeabilidad, en los dos intervalos de temperaturas (35-55°C y 55-75°C) usando la ecuación de Arrhenius:

$$P = P_0 \exp(-E_p/RT) \quad (4.1)$$

donde P_0 es un factor preexponencial, E_p es la energía de activación del coeficiente de permeabilidad, R es la constante ideal de los gases y T es la temperatura. Las energías de activación del coeficiente de permeabilidad

calculadas para las membranas DBFISO-Jeffamine® se muestran en la tabla 4.5. Un valor bajo de E_p sugiere que el gas penetrante es más permeable o que la membrana evaluada presenta mayor permeabilidad [92]. En los intervalos de temperatura evaluados, tanto por debajo como por arriba de la T_m del segmento del poliéter, los valores de E_p incrementaron en el siguiente orden $\text{CO}_2 < \text{O}_2 < \text{CH}_4$ [63]; no obstante, este cambio fue mas notorio en el intervalo de temperatura de 35 a 55°C. Generalmente, el valor de E_p incrementa al aumentar el volumen hidrodinámico del gas penetrante [20]. Además, los valores de E_p fueron más bajos para todos los gases en el intervalo de temperatura de 55 a 75°C; atribuido principalmente a que en este intervalo de temperatura el segmento de poliéter esta en fase amorfa [4, 108] y como consecuencia existe mayor permeabilidad pero se observa un detrimento en la selectividad ideal (Fig. 4.9; membrana DI400 evaluada a 75°C). Estos resultados sugieren que las membranas DBFISO-Jeffamine® a bajas temperaturas pueden presentar mayor permeabilidad y mejor selectividad, por lo menos en el par de gas CO_2/O_2 [7].

Por otra parte, en el intervalo de temperatura por debajo de la T_m del segmento de poliéter, el valor de E_p para el CO_2 aumentó a medida que se incrementó el tamaño del segmento del poliéter debido a la cristalización de los segmentos de poliéter con mayor peso molecular [96]; mientras que en el intervalo por arriba de esta temperatura fue independiente del peso molecular del poliéter, debido a que los dominios cristalizables del poliéter se encuentran fundidos [8].

Varios estudios han reportado valores de E_p para el CO_2 tanto por debajo como por arriba de la temperatura de fusión de los segmentos de poliéter. Car *et al.*, [50] reportaron valores de E_p para el CO_2 en membranas a base de mezclas de PEBAX®-MH 1657 y PEG, desde 17.6 a 22.2 kJ/mol en un intervalo de temperatura de 10 a 60°C (Presión constante: 1 atm); por otra parte, Kim *et al.*, [4] reportaron valores de E_p para el CO_2 por arriba (10.9 kJ/mol) y por debajo (14.6 kJ/mol) de 50°C, en un intervalo de temperatura de 25 a 85°C en membranas de

PEBAX® 1657. De igual forma, Tocci *et al.*, [108] evaluando membranas de PEBAX® 2533 encontraron que el valor de E_p para el CO₂ era menor (8.41 kJ/mol) a temperaturas mayores de 60°C, y mayor (18.19 kJ/mol) por debajo de dicha temperatura, en un intervalo de prueba de 25 a 85°C (Presión constante: 1 atm). En contraste, en copolímeros a base de segmentos rígidos de poliamidas aromáticas y segmentos flexibles de poliéter, la energía de activación del coeficiente de permeabilidad del CO₂ por arriba de la temperatura de fusión del segmento de poliéter ($T_m=20^\circ\text{C}$) varió de 17 a 24 kJ/mol en un intervalo de prueba de 30 a 75°C a 4 atm de presión. En las membranas de copolieteramidas DBFISO-Jeffamine® los valores de E_p para el CO₂ (14-19 kJ/mol) por arriba de la T_m del poliéter concuerdan con los valores reportados previamente; no obstante, los valores por debajo de dicha temperatura resultaron ser mayores (24.76 - 38.49 kJ/mol). Esto se debe al tipo de segmento rígido, ya que en membranas de poliamidas aromáticas DBFISO se ha reportado que el CO₂ presenta una energía de activación del coeficiente de permeabilidad igual a 41.04 kJ/mol en un intervalo de temperatura de 35 a 50°C y a 2 atm de presión [6].

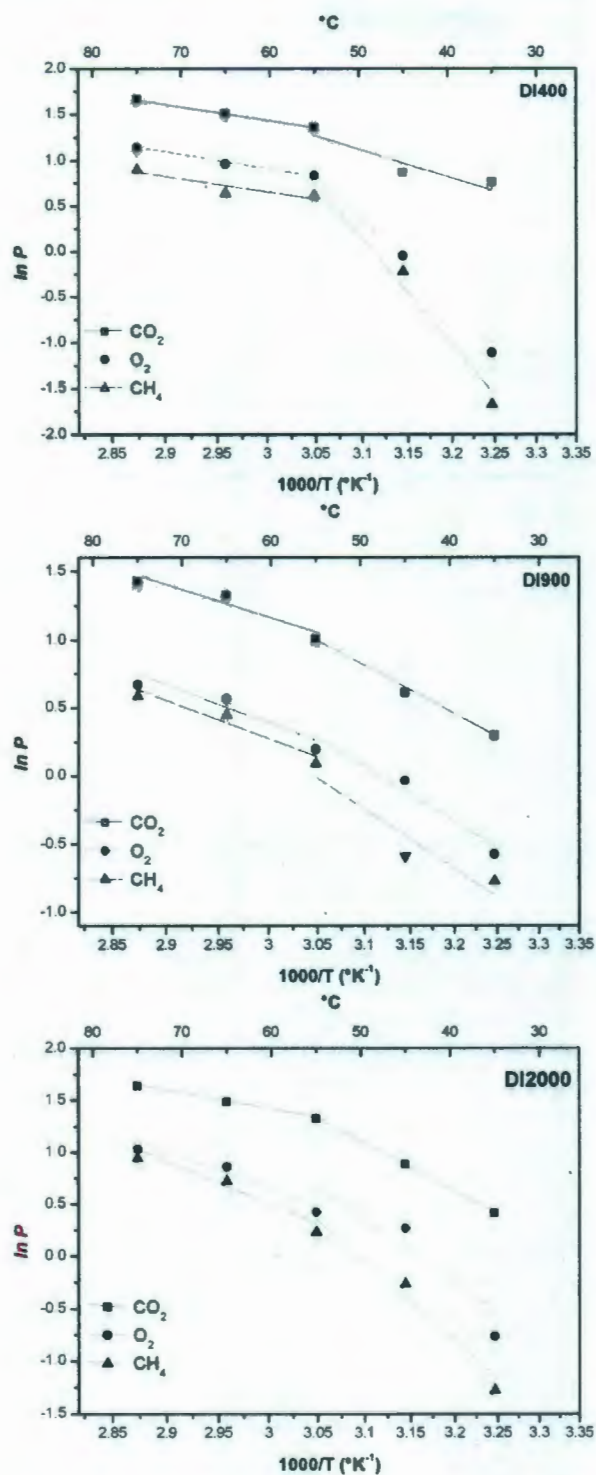


Figura 4.8 Efecto de la temperatura sobre los coeficientes de permeabilidad de las membranas de copolieteramidas DBFISO-Jeffamine®.

Tabla 4-5 Energías de activación del coeficiente de permeabilidad (E_p) para varios gases abajo y arriba de la temperatura de fusión (T_m) del segmento de poliéter en las membranas de copolyeteramidas DBFISO-Jeffamine®.

Copolyeteramida	E_p (kJ/mol)					
	35°C-55°C			55°C-75°C		
	CO ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂	O ₂	CH ₄
DI400	24.76	81.61	96.16	14.40	14.42	13.49
DI900	29.91	32.50	36.00	19.64	22.65	23.46
DI2000	38.49	50.11	63.28	14.91	29.26	34.02

4.2.3.4 Comparación de la eficiencia de separación en membranas a base de DBFISO

En la figura 4.9 se muestra el grafico de Robeson [21] para las membranas de copolyeteramidas DBFISO-Jeffamine® y de otras membranas a base de la unidad monomérica DBFISO. Una membrana de alta eficiencia necesita presentar alta permeabilidad y mayor selectividad a un gas deseado; por lo tanto, en la mayoría de los estudios con membranas poliméricas para la separación de gases, se busca este objetivo a través de la modificación estructural de la cadena polimérica. Con respecto a esto, las membranas de poliamidas DBFISO son consideradas barreras, y a través de la introducción de grupos voluminosos (*tert*-butilos) se ha logrado obtener membranas más permeables sin detrimento de sus selectividades [6], mientras que en el presente trabajo la incorporación de segmentos flexibles de poliéter (Jeffamine®), permitió obtener membranas más selectivas a CO₂ sin disminución de la permeabilidad, la cual está por encima de la selectividad presentada por los homopolímeros, aun cuando estas membranas no presentan un grupo voluminoso como el *tert*-butilo (TERT). De gran interes será evaluar la combinación estructural entre oligoamidas DBF/TERT y segmentos flexibles de poliéter, combinando un aumento del volumen libre por incorporación de grupos voluminosos y un aumento en la solubilidad del CO₂ por incorporación de unidades de OE.

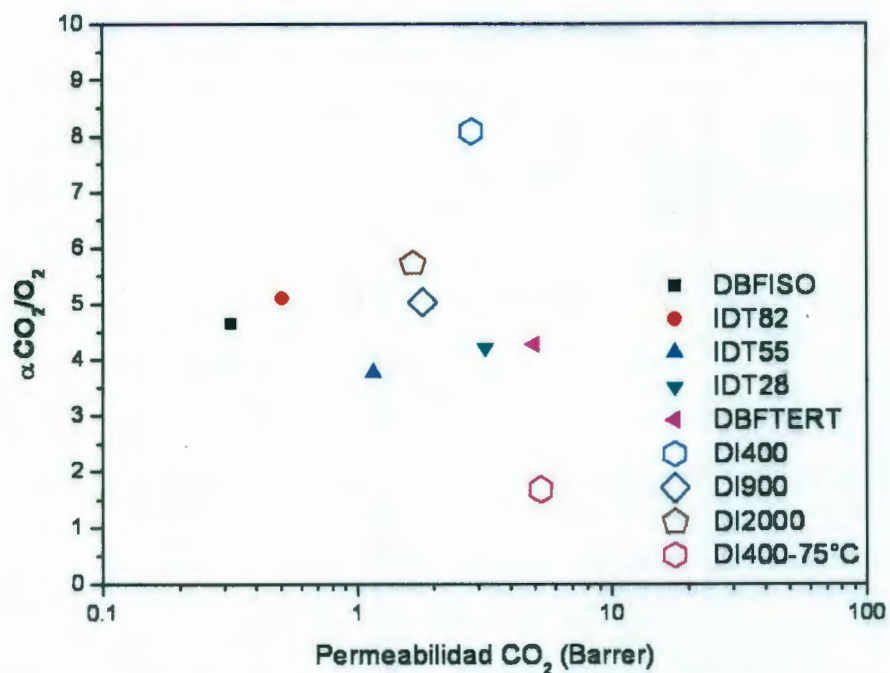


Figura 4.9 Gráfico de Robeson [21] para el par de gases CO₂/O₂ en membranas a base del monómero 4,4'-diamino bezofenona (DBF). Copoliamidas al azar: IDT82 (80% de I, 20% TERT), IDT55 (50% de ISO, 50% de TERT), IDT28 (20% de ISO, 80% de TERT).

5

Copolieteramidas HFAISO-Jeffamine®

5.1 Introducción

La relación entre la estructura química de las membranas poliméricas y sus propiedades de transporte de gases, ha sido ampliamente estudiada con el objetivo de comprender el mecanismo de transporte involucrado y de mejorar su capacidad de separación de gases [4, 29, 80, 98]. En general, los polímeros con grupos pendientes voluminosos presentan deficiencia en el empaquetamiento de sus cadenas poliméricas y como consecuencia, al elaborar membranas, se incrementa la fracción de volumen Libre del polímero (FVL) permitiendo obtener membranas con mayor permeabilidad [111].

Con base en lo anterior y con el objetivo de mejorar las propiedades de transporte de gases en membranas poliméricas, los grupos hexafluoroisopropilideno $-(CF_3)_2$ han sido incorporados en diversos polímeros, tales como poliésteres [111], poliimidas [92, 98] y poliamidas aromáticas [3, 5] entre otros. Las poliamidas aromáticas con grupos $-(CF_3)_2$ han demostrado ser materiales potenciales para la separación de gases, debido a que presentan excelentes propiedades térmicas, químicas y mecánicas [41, 112].

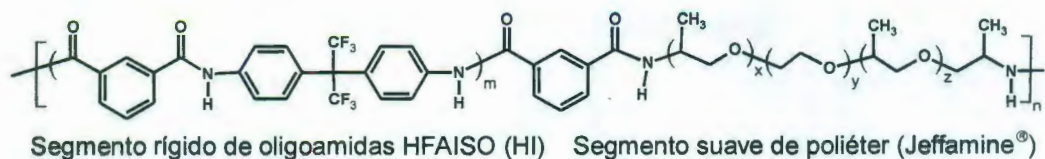
Por lo tanto, debido a las propiedades de transporte de gases reportadas para poliamidas aromáticas a base de 4,4'-hexafluoroisopropiliden diamina (HFA) y

ácido isoftálico (ISO) y de los resultados previamente obtenidos con membranas de copolíteramidas DBFISO-Jeffamine® (Capítulo 4), en el presente trabajo se sintetizaron copolíteramidas HFAISO-Jeffamine® con el objetivo de evaluar el efecto del tamaño de segmento flexible de poliéter (400, 900 y 2000 g/mol) sobre las propiedades de transporte de gases de estos nuevos copolímeros.

5.2 Resultados y discusión

5.2.1 Síntesis de copolíteramidas HFAISO-Jeffamine®

La síntesis de copolímeros en bloque con segmentos rígidos (oligoamidas aromáticas) y segmentos flexibles (poliéteres, Jeffamine®) se llevó a cabo sintetizando inicialmente oligoamidas HFAISO con terminaciones carboxílicas, esto se logró adicionando un exceso de ácido isoftálico [62, 113]; posteriormente, las oligoamidas fueron copolimerizadas *in situ* con un poliéter comercial de peso molecular controlado y con grupos funcionales terminales aminas. En la figura 5.1 se muestran la estructura química general y las claves para la identificación de las copolíteramidas HFAISO-Jeffamine®, en las cuales se incrementó la hidrofiliidad del segmento de poliéter debido a un incremento en la concentración de unidades de OE. Para efectos de comparación, se sintetizaron oligoamidas aromáticas HFAISO con un grado de polimerización promedio de $n=10$ usando la reacción de desbalance estequiométrico. El rendimiento obtenido de la síntesis de la oligoamida HFAISO fue de 77% el cual es menor que el obtenido al sintetizar copolíteramidas HFAISO-Jeffamine® (Tabla 5.1).



Copolíteramidas HFAISO-Jeffamine®

HI400: HFAISO-Jeffamine® D-400 (400 g/mol)

HI900: HFAISO-Jeffamine® ED-900 (900 g/mol)

HI2000: HFAISO-Jeffamine® ED-2001 (2000 g/mol)

Figura 5.1 Composición química de copolíteramidas HFAISO-Jeffamine®.**Tabla 5-1** Composición molar y propiedades físicas de copolíteramidas HFAISO-Jeffamine®.

Copolíteramidas	ISO (mmol)	HFA (mmol)	Jeffamine® (mmol)	T_g^a (°C)	Rendimiento (%)
HI400	2.75	2.5	0.25	176	88.52
HI900	2.75	2.5	0.25	174	87.93
HI2000	2.75	2.5	0.25	172	87.31

^a: Determinado por DSC y corresponde al segmento de la oligoamida HFAISO.**5.2.2. Elaboración de membranas de copolíteramidas HFAISO-Jeffamine®**

La capacidad para elaborar membranas a partir de las copolíteramidas HFAISO-Jeffamine® es indispensable para evaluar sus propiedades de transporte a gases. Inicialmente, se intentó elaborar membranas de copolíteramidas HFAISO-Jeffamine® usando el mismo protocolo empleado para la elaboración de membranas de copolíteramidas DBFISO-Jeffamine®; sin embargo, no se obtuvieron buenos resultados (Fig. 5.2), por lo que se procedió a evaluar diferentes disolventes (THF, 1-isopropanol, DMAc, DMF y DCM), tiempos y temperaturas de evaporación, así como también diferentes concentraciones de polímero (6, 9 y 15% (p/v)) con el objetivo de elaborar membranas densas a partir

de copolieteramidas HFAISO-Jeffamine®. El procedimiento que permitió elaborar membranas de copolieteramidas HFAISO-Jeffamine® fue la utilización de una solución al 15% (p/v) de copolieteramidas en una mezcla de DMF/DCM (1:1 v/v) (Fig. 5.2). Las membranas obtenidas con este protocolo fueron transparentes y ligeramente quebradizas. Kim *et al.*, [4] encontraron problemas para consolidar membranas de PEBAX® usando un solo disolvente, principalmente por la dificultad de disolver el segmento de poliamidas; por lo que utilizaron una mezcla de disolventes a base de 1-propanol y 1-butanol (3:1 v/v). Además, se ha reportado que las membranas de copolímeros en bloque, con segmentos que se segregan, preparadas por el método de evaporación del disolvente, por lo general presentan separación de fases y que las estructuras obtenidas (cilindros, lamelas, esferas) dependen del disolvente utilizado [114].

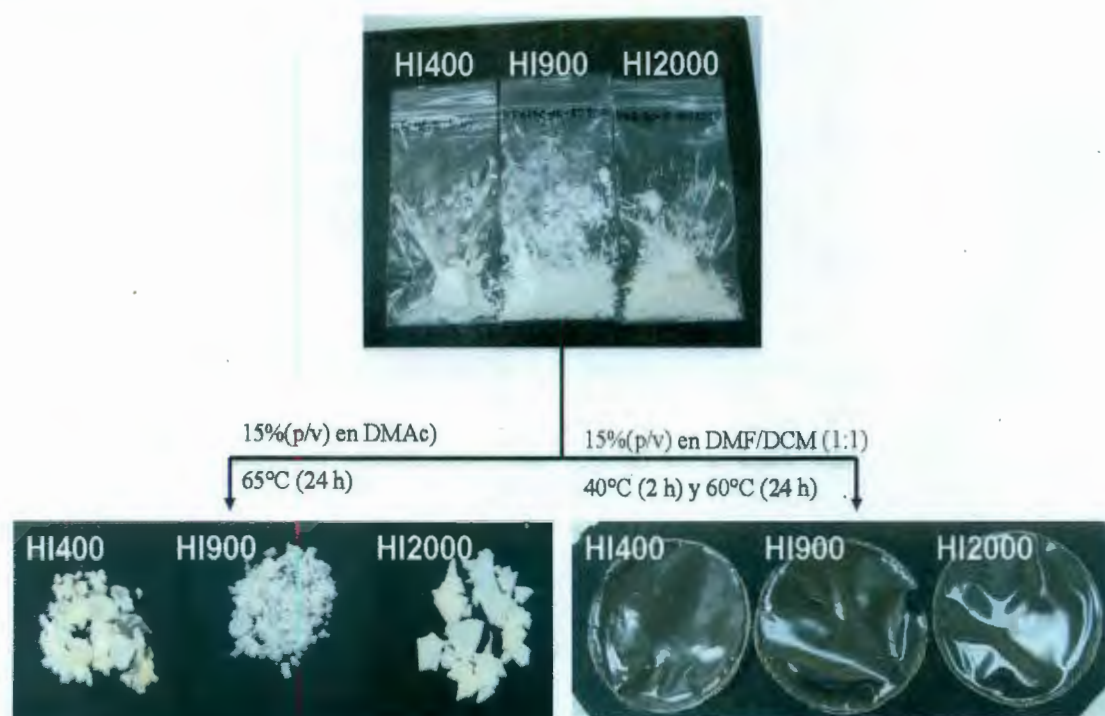


Figura 5.2 Membranas de copolieteramidas HFAISO-Jeffamine® elaboradas por el método de evaporación del disolvente.

5.2.3 Caracterización de copolieteramidas HFAISO-Jeffamine®

5.2.3.1 Espectroscopía de infrarrojo

En la figura 5.3 se muestran los espectros de FTIR de las copolieteramidas HFAISO-Jeffamina®. En el espectro de la oligoamida HFAISO se observaron bandas de absorción a 3300 cm^{-1} y 1660 cm^{-1} debido al estiramiento del enlace N-H y al estiramiento del enlace C=O, respectivamente; las cuales son características de poliamidas aromáticas [5]. Por otra parte, en los espectros de las copolieteramidas se observaron, además de los picos típicos de las oligoamidas, bandas de absorción a 2880 cm^{-1} y 1100 cm^{-1} correspondientes al estiramiento de los enlaces C-H y C-O-C, respectivamente, los cuales son característicos de poliéteres [86]. Estos resultados confirmaron que la reacción de copolimerización, entre las oligoamidas aromáticas HFAISO y los poliéteres, se llevó a cabo usando el método de dos pasos.

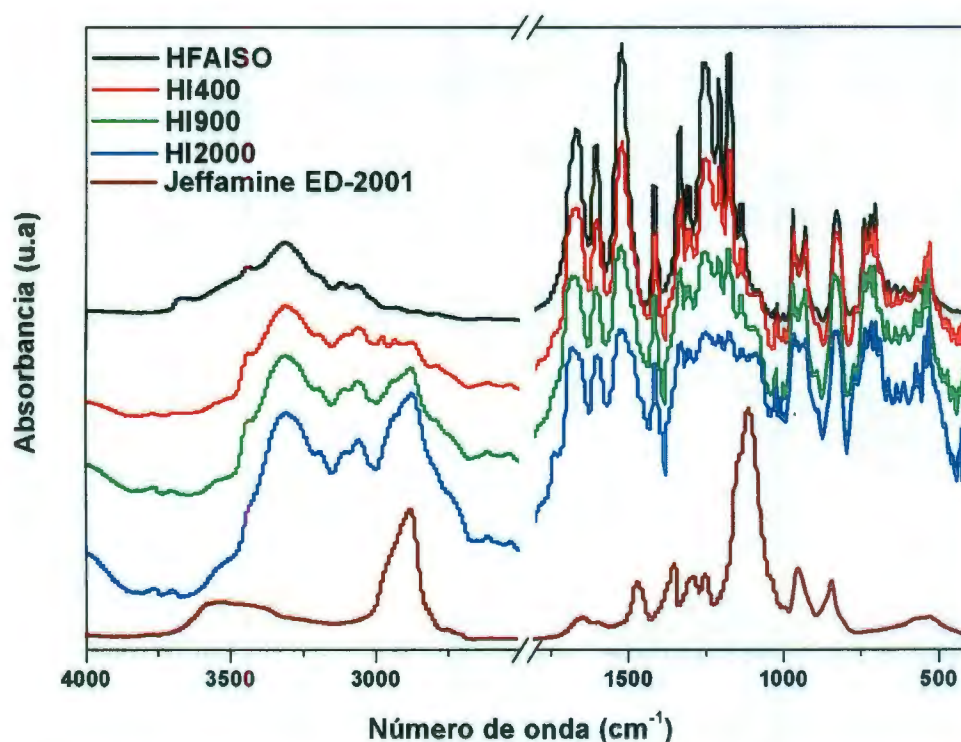


Figura 5.3 Espectros de FTIR de copolieteramidas HFAISO-Jeffamine®.

5.2.3.2 Calorimetría diferencial de barrido

Con el fin de conocer si existían procesos de separación de fases a través de la detección de dos temperaturas de transición vítrea, una correspondiente al segmento de poliéter y otra correspondiente a la oligoamida HFAISO [89], las membranas de copolíeteramidas HFAISO-Jeffamine® fueron analizadas usando dos intervalos de temperatura, uno de -45 a 100°C y otro de 50 a 300°C; realizando dos corridas para cada uno de los intervalos. Este análisis reveló solamente la presencia de una transición vítrea (T_g) correspondiente al segmento de oligoamida HFAISO. Además, se observó que a medida que se incrementó el peso molecular del segmento de poliéter se disminuyó la T_g del segmento rígido presente en la copolíeteramida HFAISO-Jeffamine® (Tabla 5.1). Este efecto no fue tan marcado como en el caso de las copolíeteramidas DBFISO-Jeffamine®, debido a que los grupos $-(CF_3)_2$ presentes en el segmento de la oligoamida HFAISO le confiere mayor rigidez a la cadena polimérica. Por otra parte, en vista de que las membranas de copolíeteramidas HFAISO-Jeffamine® resultaron ser ligeramente quebradizas no se pudo llevar a cabo el análisis dinámico mecánico, mediante este análisis se pretendía evaluar la presencia de otras transiciones correspondientes al segmento flexible presente en las copolíeteramidas.

5.2.4 Evaluación de las propiedades de transporte de gases en membranas de copolíeteramidas HFAISO-Jeffamine®

El reto más importante durante el desarrollo de nuevas membranas poliméricas es obtener mejores permeabilidades y selectividades. Ambos parámetros son afectados en forma conjunta por diversas características estructurales de las cadenas poliméricas, por ejemplo: la flexibilidad de la cadena polimérica que está correlacionada con la temperatura de transición vítrea (T_g), los espacios intersegmentales y su correspondiente volumen libre, y la interacción entre el polímero y el gas penetrante que está correlacionada con la solubilidad del gas en el polímero [29, 98]. En el presente estudio, con el fin de mejorar las propiedades

de transporte de gases de las membranas de poliamidas aromáticas HFAISO, se sintetizaron copolyeteramidas HFAISO-Jeffamine®, en las cuales se varió el tamaño de segmento de poliéter (400, 900 y 2000 g/mol).

5.2.4.1 Efecto del tamaño de segmento de poliéter

En la tabla 5.2 se muestran los resultados de los coeficientes de permeabilidad para las copolyeteramidas HFAISO-Jeffamine® a 35°C y 10 atm de presión. Se observó que los coeficientes de permeabilidad (P) de todos los gases evaluados en las membranas de copolyeteramidas HFAISO-Jeffamine® disminuyeron a medida que se incrementó el tamaño de segmento de poliéter ($P_{HI400} > P_{HI900} > P_{HI2000}$). Esta disminución en los coeficientes de permeabilidad es debido a que los segmentos de poliéter con pesos moleculares mayores a 600 g/mol presentan cristalización [91]. A modo de comparación, en las membranas de copolyeteramidas DBFISO-Jeffamine® este comportamiento sólo se observó en los coeficientes de permeabilidad para el He y CO₂, en dichas membranas se reportó la presencia de cristalización usando segmentos de poliéter con peso molecular de 400 g/mol.

La membrana HI400, con menor contenido de unidades de OE, mostró ser más permeable con respecto a las que contienen mayor concentración de poliéter (HI900 y HI2000). Por otra parte, en las membranas de poliamidas HFAISO se han reportado coeficientes de permeabilidad a 35°C y 2 atm de presión ($P_{CO_2} = 7.60$ Barrer, $P_{O_2} = 1.68$ Barrer, $P_{N_2} = 0.28$ Barrer, $P_{CH_4} = 0.18$ Barrer) [5], los cuales se mejoraron al introducir segmentos flexibles de poliéter de bajo peso molecular en la cadena polimérica de las poliamidas HFAISO (HI400 (35°C y 2 atm) $P_{CO_2} = 8.24$ Barrer, $P_{O_2} = 1.72$ Barrer, $P_{N_2} = 0.43$ Barrer, $P_{CH_4} = 0.36$ Barrer).

Tabla 5-2 Permeabilidades y selectividad ideal para gases puros en membranas de copolíeteramidas HFAISO-Jeffamine® a 35°C y 10 atm.

Membrana	Permeabilidad (Barrer)					Selectividad ideal (α)			
	He	CO ₂	O ₂	CH ₄	N ₂	CO ₂ /O ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	O ₂ /N ₂
HI400	30.95	8.90	2.03	0.31	0.42	4.38	28.71	21.19	4.83
HI900	17.35	4.87	1.02	0.18	0.23	4.77	27.05	21.17	4.43
HI2000	10.34	3.80	0.73	0.19	0.17	5.20	20.00	22.35	4.29

A modo de comparación, en las membranas de copolíeteramidas DBFISO-Jeffamine® se observó un incremento en los coeficientes de permabilidad del CO₂ desde 4.5 a 7.1 veces con respecto a la poliamida DBFISO; mientras que en las membranas de copolíeteramidas HFAISO-Jeffamine® el coeficiente de permeabilidad del CO₂ sólo mejoró en un 8.4 % en la membrana HI400. En las membranas HI900 y HI2000 dicho coeficiente presentó una disminución del 35.9% y 43.4%, respectivamente, con respecto a lo reportado en las poliamidas HFAISO bajo las mismas condiciones experimentales (35°C y 2 atm de presión). Este comportamiento hace suponer que la incorporación de segmentos de poliéter tiene efectos diferentes dependiendo del tipo de segmento de oligoamida aromática; mientras que en una membrana considerada barrera (DBFISO) mejoró las permeabilidades al CO₂, en otra membrana mas permeables (HFAISO) disminuyó los coeficientes de permeabilidad al CO₂.

Con respecto a la selectividad ideal en las membranas de copolíeteramidas HFAISO-Jeffamine®, la membrana HI400 sólo fue más selectiva a los pares de gases CO₂/CH₄ (28.71) y O₂/N₂ (4.83), mientras que la membrana HI2000 fue más selectiva para los pares de gases CO₂/N₂ (22.35) y CO₂/O₂ (5.20). Caso contrario a las copolíeteramidas DBFISO-Jeffamine® en las que la membrana más permeable (DI400) siempre mostró mayor capacidad de separación ideal en todos los gases evaluados. Por otra parte, a diferencia del aumento en los coeficientes de permeabilidad por la introducción de segmentos flexibles en las

copolieteramidas HI400, la selectividad ideal de los pares de gases CO₂/CH₄, CO₂/N₂ y O₂/N₂ sufrieron una disminución del 45.5%, 29.4% y 19.5% respectivamente, en relación a los valores reportados en membranas de poliamidas HFAISO determinados a 35°C y 2 atm [5]. En términos generales, mientras que en la membrana preparada a partir de DI400 se mejoran sus propiedades de transporte de gases, es más permeable y más selectiva, por la incorporación de segmentos flexibles; en la membrana HI400 un incremento en la permeabilidad significó una disminución en su selectividad ideal, en comparación con sus correspondientes poliamidas aromáticas (DBFISO y HFAISO) [5,6].

Por otra parte, se observó que los coeficientes de permeabilidad (P) en todas las membranas de copolieteramidas HFAISO-Jeffamine® disminuyeron en el siguiente orden $P_{He} > P_{CO_2} > P_{O_2} > P_{N_2} > P_{CH_4}$; lo cual es inversamente proporcional al diámetro cinético (σ) de los gases evaluados (Figura 5.4-A) [4, 99]. En las membranas de poliamidas aromáticas HFAISO se ha reportado el mismo comportamiento [5]. Además, en las membranas a base de PEO puro se ha reportado que el CO₂ tiene mayor coeficiente de permeabilidad (15 Barrer) [7], atribuido principalmente a la mayor interacción del CO₂ con los enlaces éteres. Por otra parte, en las membranas de los diferentes copolímeros sintetizados en este trabajo, se observó que al incrementar la concentración de unidades de OE, a través de un incremento en el peso molecular del poliéter, el coeficiente de permeabilidad del CO₂ disminuyó en el siguiente orden $P_{HI400} > P_{HI900} > P_{HI2000}$. Este comportamiento también se observó en las copolieteramidas DBFISO-Jeffamine® y se relacionó con un incremento en la cristalinidad de los segmentos de poliéter de mayor peso molecular.

En la tabla 5.3 se muestran los resultados de los coeficientes de difusión, así como sus correspondientes selectividades a 35°C y 10 atm de presión. Se observó que los valores de los coeficientes de difusión (D) en las membranas HI400

presentaron valores más elevados al ser comparados con las membranas de copolyeteramidas con mayor número de unidades de OE.

Tabla 5-3 Coeficientes de difusión y selectividad por difusión en membranas de copolyeteramidas HFAISO-Jeffamine® a 35°C y 10 atm.

Membrana	Difusión ($\times 10^{-8}$ cm ² /s)				Selectividad por Difusión			
	CO ₂	O ₂	CH ₄	N ₂	CO ₂ /O ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	O ₂ /N ₂
HI400	2.43	3.12	0.28	1.20	0.78	8.68	2.02	2.60
HI900	1.48	3.18	0.20	0.57	0.46	7.40	2.60	5.58
HI2000	1.26	2.03	0.36	0.62	0.62	3.50	2.03	3.27

Por otra parte, en todas las membranas de copolyeteramidas HFAISO-Jeffamine® se observó que los coeficientes de difusión disminuyeron en el siguiente orden $D_{O_2} > D_{CO_2} > D_{N_2} > D_{CH_4}$. Es bien sabido que el proceso de difusión depende de la naturaleza de la molécula penetrante (tamaño y forma). En un intento por explicar este comportamiento en la figura 5.4-B se muestra la relación entre el diámetro cinético de los gases y su coeficiente de difusión. Se observó que el O₂ con un diámetro cinético mayor presentó mayor coeficiente de difusión al ser comparado con el CO₂, el cual presenta un diámetro cinético menor. Este comportamiento se ha observado en polímeros con grupos -(CF₃)₂ [3, 5, 92] y se ha relacionado con la dificultad de medir el diámetro real de la molécula de CO₂ debido a su naturaleza no esférica. Por otra parte, el coeficiente de difusión del CO₂ generalmente disminuye al incrementar la polaridad de la cadena polimérica, y es común observar que $D_{CO_2} < D_{O_2}$. En este caso la interacción entre el CO₂ y las unidades de OE, presentes en las copolyeteramidas, pueden causar la reducción en el coeficiente de difusión del CO₂. Por otra parte, Lin y Freeman [7] reportaron este comportamiento en membranas de PEO puro, y lo relacionaron con el volumen crítico del O₂ (73.4 cm³/mol) el cual es menor que el volumen crítico del CO₂ (93.9 cm³/mol).

Tabla 5-4 Coeficientes de solubilidad aparente y selectividad por solubilidad en membranas de copolíeteramidas HFAISO-Jeffamine® a 35°C y 10 atm.

Membrana	Solubilidad (cm ³ (STP)/cm ³ atm)				Selectividad por Solubilidad			
	CO ₂	O ₂	CH ₄	N ₂	CO ₂ /O ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	O ₂ /N ₂
HI400	2.78	0.49	0.83	0.30	5.67	3.35	9.27	1.63
HI900	2.32	0.24	0.69	0.31	9.67	3.36	7.48	0.77
HI2000	2.29	0.27	0.41	0.21	8.48	5.58	10.90	1.28

Los coeficientes de solubilidad aparente (*S*) fueron calculados a partir de la relación entre el coeficiente de permeabilidad y el coeficiente de difusión, los cuales se determinaron experimentalmente. En la tabla 5-4 se muestran los resultados de los coeficientes de solubilidad aparente de las membranas de copolíeteramidas HFAISO-Jeffamine®, así como sus correspondientes selectividades a 35°C y 10 atm de presión. De los resultados obtenidos se puede observar que al incrementar el tamaño de segmento de poliéter, los coeficientes de solubilidad aparente de los gases evaluados disminuyeron. Se ha reportado que esta disminución en el coeficiente de solubilidad se debe a un incremento en la cristalinidad de los segmentos de poliéter; además, se ha establecido que la solubilidad de los gases dentro de polímeros semicristalinos se lleva a cabo exclusivamente en las regiones amorfas, por lo que la fase cristalina actúa como una barrera [18, 103].

En las tres membranas de copolíeteramidas HFAISO-Jeffamine® los coeficientes de solubilidad disminuyeron en el siguiente orden $S_{CO_2} > S_{CH_4} > S_{O_2} > S_{N_2}$; este comportamiento ha sido descrito tanto en copolímeros en bloque con segmentos de poliéter [7, 84, 101]; como en polímeros con grupos $-(CF_3)_2$ [3, 5, 92]. En la figura 5.4-C se muestra el comportamiento de los coeficientes de solubilidad de los gases evaluados con sus respectivos diámetros cinéticos. Esta tendencia no fue similar a la observada con los coeficientes de difusión. Sin embargo, se ha

reportado que este comportamiento es proporcional a la temperatura crítica (condensabilidad) del gas penetrante (CO_2 : 31.05°C; CH_4 : -83.11°C; O_2 : -118.56°C y N_2 : -146°C) [100]. Además, la solubilidad del CO_2 fue favorecida por la presencia de enlaces éteres (C-O-C) en las copolieteramidas HFAISO-Jeffamine®, debido a la polarizabilidad del CO_2 [102].

El coeficiente de solubilidad aparente para el CO_2 en las membranas de copolieteramidas HFAISO-Jeffamine® disminuyó a medida que se incrementó el tamaño de segmento de poliéter, sin embargo, dichos valores (2.29, 2.32 y 2.78 $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3 \text{ atm}$) son ligeramente superiores a lo reportado en membranas de poli(óxido de etileno) puro (1.3 $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3 \text{ atm}$) [7] y de sus copolímeros (1.4 $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3 \text{ atm}$) [49]. Además, con respecto a las membranas de poliamidas aromáticas HFAISO (S_{CO_2} = 1.37 $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3 \text{ atm}$) se observó un incremento desde 1.67 hasta 2.03 veces bajos las mismas condiciones experimentales de 35°C y 10 atm [42].

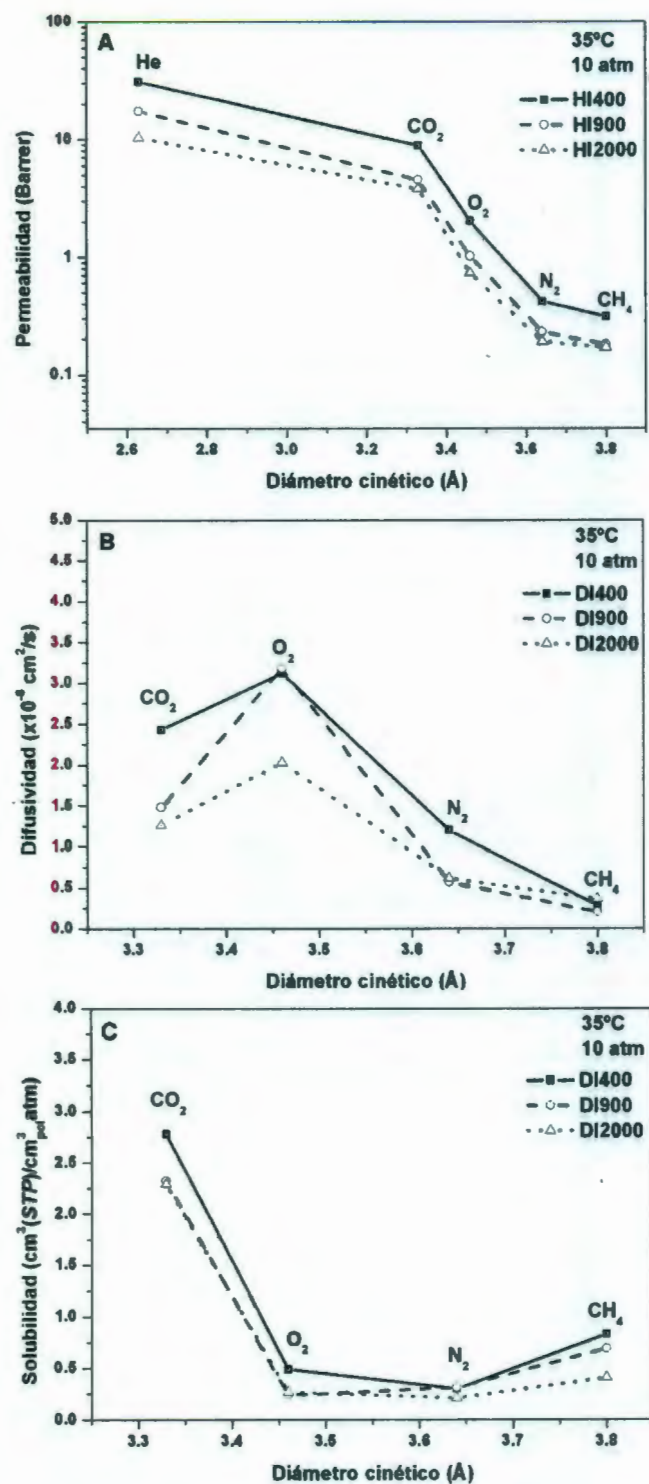


Figura 5.4 Permeabilidad, difusividad y solubilidad como una función del diámetro cinético de los gases en membranas de copolíeteramidas HFAISO-Jeffamine®.

5.2.4.2 Efecto de la presión

Las permeabilidades de las copolíeteramidas HFAISO-Jeffamine® fueron evaluadas como una función de la presión. Las determinaciones se llevaron a cabo variando la presión del gas en el volumen superior de la celda de permeación de 2.0 a 10 atm de presión, y manteniendo la temperatura constante a 35°C. En la figura 5.5(A-C) se muestran los resultados experimentales de los coeficientes de permeabilidad determinados para los gases puros He, O₂, CH₄, N₂ y CO₂ en las membranas de copolíeteramidas HFAISO-Jeffamine®.

Las permeabilidades de los gases He, CO₂ y O₂ en las tres membranas de HFAISO-Jeffamine® se mantuvieron constantes al incrementar la presión, al menos en el intervalo de presión evaluado (Fig. 5.5). Este resultado con pendiente cercana a cero al incrementar la presión, representa el caso ideal donde los coeficientes de solubilidad y de difusión no se ven afectados por la presión [104]. Por otra parte, al incrementar la presión, se observó una disminución en los coeficientes de permeabilidad de los gases N₂ y CH₄ en las tres membranas evaluadas (Fig. 5.5). Este fenómeno se observa, debido a que un incremento en la presión del gas penetrante induce una compresión de la membrana polimérica conduciendo a una reducción en el volumen libre disponible para la difusión del mismo [19].

En el caso del CO₂ se ha reportado que este gas induce el fenómeno de plastificación en polímeros elastoméricos, y se observa cuando se incrementa el coeficiente de permeabilidad como resultado de un incremento en la presión del CO₂ [7, 23, 83, 105, 106]; además, se ha reportado que este comportamiento es debido tanto a la condensabilidad como a la solubilidad del CO₂ dentro de la matriz polimérica [7, 107]. Sin embargo, en los resultados experimentales de las membranas de copolíeteramidas HFAISO-Jeffamine® no se observó un incremento en el coeficiente de permeabilidad del CO₂ (Fig. 5.5). Claramente esto

indicó que las membranas de copolieteramidas HFAISO-Jeffamine® no presentan el fenómeno de plastificación inducido por el CO₂. A modo de comparación, dicho fenómeno de plastificación por CO₂ si se observó en las membranas de copolieteramidas DBFISO-Jeffamine® al menos a bajas presiones.

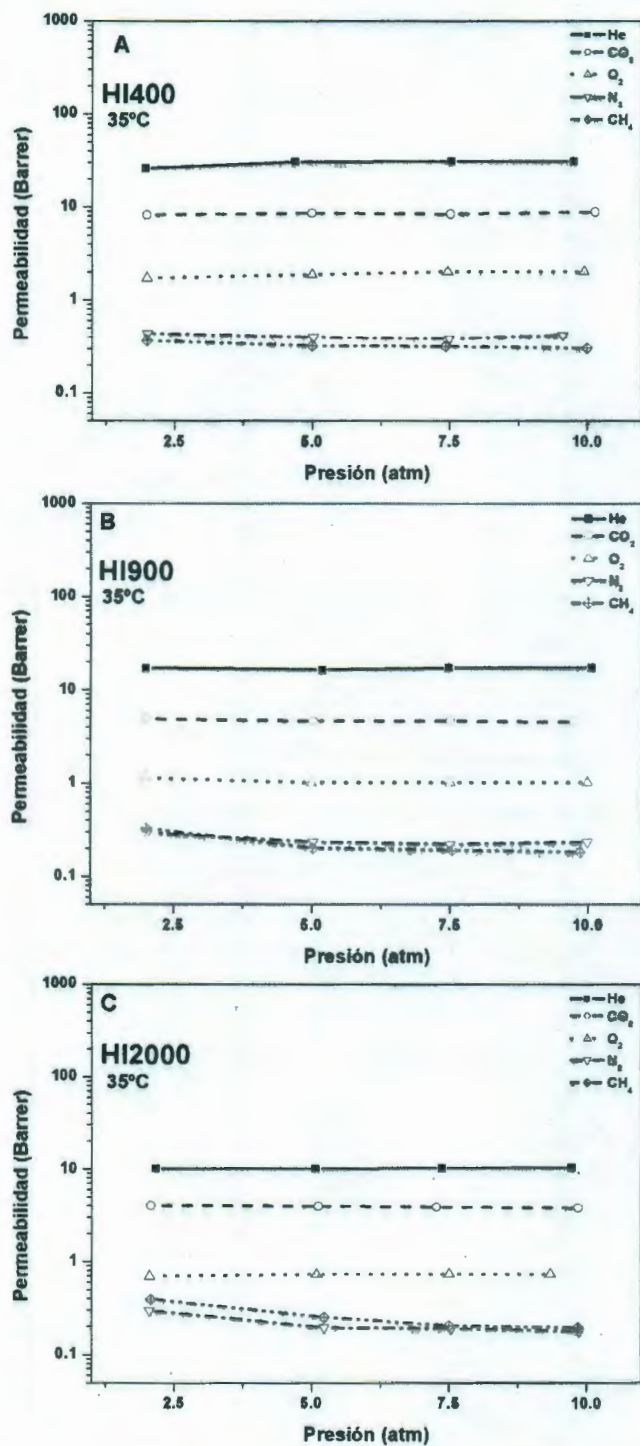


Figura 5.5 Efecto de la presión sobre los coeficientes de permeabilidad de las membranas de copolieteramidas HFAISO-Jeffamine®.

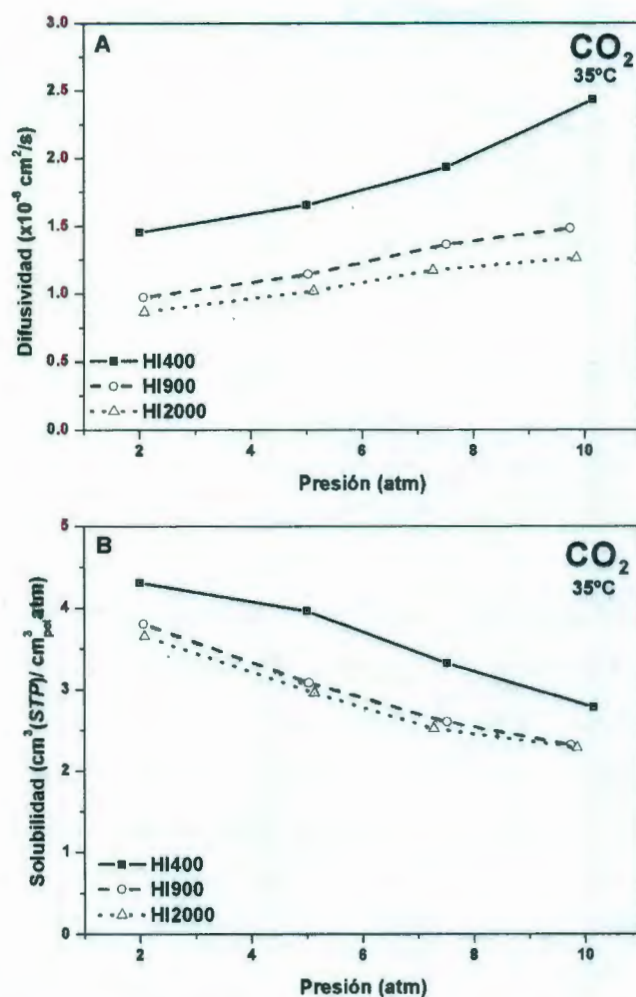


Figura 5.6 Efecto de la presión sobre los coeficientes de difusión y solubilidad aparente del CO_2 en membranas de copolieteramidas HFAISO-Jeffamine®.

En la figura 5.6(A,B) se muestra el efecto de la presión sobre los coeficientes de difusión y de solubilidad aparente del CO_2 en las membranas de copolieteramidas HFAISO-Jeffamine®. En ambos casos se observó que dichos coeficientes disminuyeron a medida que se incrementó el tamaño de segmento de poliéter. Además, el coeficiente de difusión incrementó a medida que se incrementó la presión de prueba (Fig. 5.6-A); este incremento fue menor al reportado en poliamidas aromáticas, en donde se reportó que el coeficiente de difusión

determinado a 10 atm fue 2.5 veces mayor que el determinado a 2 atm, mientras que en las copolieteramidas HFAISO-Jeffamine® este incremento varió de 1.13 hasta 1.67 veces, y disminuyó a medida que se incrementó el tamaño de segmento de poliéter. Este comportamiento puede ser debido a que un incremento en el peso molecular del poliéter presenta mayor capacidad de cristalización y como consecuencia dichos cristales pueden actuar como barreras impermeables, por lo que se disminuye el coeficiente de difusión [45].

Por otra parte, en la figura 5.6-B se muestra el coeficiente de solubilidad aparente el cual disminuyó a medida que se incrementó la presión de prueba en las tres membranas de copolieteramidas HFAISO-Jeffamine®. Este comportamiento es similar a lo reportado en membranas con grupos $-(CF_3)_2$ [115], además se ha reportado en poliamidas aromáticas HFAISO que el coeficiente de solubilidad aparente disminuyó 2.94 veces al incrementar la presión desde 2 hasta 10 atm [42]. Sin embargo, esta dependencia negativa del coeficiente de solubilidad aparente con la presión, fue menor en las membranas de copolieteramidas HFAISO-Jeffamine®. Además, se observó que esta disminución fue menor en las membranas con segmentos de poliéter de mayor peso molecular. En la membrana DI400 se observó una disminución de 1.55 veces, mientras que en la membrana HI2000 fue de 1.28 veces, lo cual puede ser consecuencia de un mayor contenido de fase cristalina.

5.2.4.3 Efecto de la temperatura

El efecto de la temperatura sobre los coeficientes de permeabilidad y las selectividades ideales de las membranas de copolieteramidas HFAISO-Jeffamine® se muestra en la figura 5.7(A-D). Las determinaciones se llevaron a cabo por debajo (35°C) y por arriba (75°C) de la temperatura de fusión (T_m) del segmento de poliéter, la cual se ha reportado en 66°C [7]. En las tres membranas evaluadas se observó que al incrementar la temperatura por arriba de la T_m del segmento de

poliéter se incrementó el coeficiente de permeabilidad, esto es debido a la formación de regiones amorfas y a un incremento en la flexibilidad de la cadena de poliéter, lo que permite obtener mayor volumen libre y mas regiones amorfas disponibles para solubilizar el CO_2 [63]. Aunque el coeficiente de permeabilidad aumentó con la temperatura, la selectividad ideal para los pares de gases mostrados en la figura 5.7 disminuyeron [50].

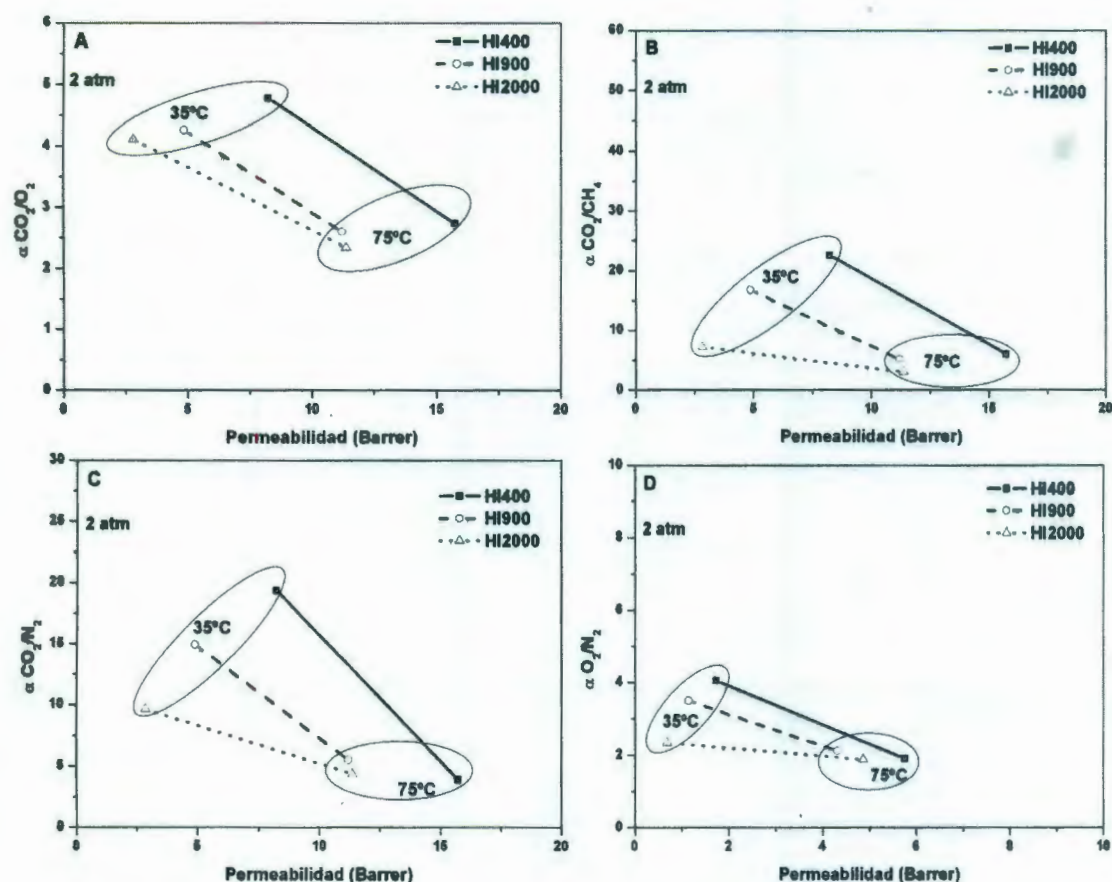


Figura 5.7 Efecto de la temperatura sobre los coeficientes de permeabilidad y de separación ideal (α) en membranas de copolietaramidas HFAISO-Jeffamine®.

6

Conclusiones

En el presente estudio se evaluaron las propiedades de transporte de gases en membranas de copolieteramidas, sintetizadas a partir de segmentos flexibles de poliéter de diferentes pesos moleculares (400, 900 y 2000 g/mol) y de segmentos rígidos de oligoamidas aromáticas a base de 4,4'-hexafluorisopropilideno diamina (HFA) ó 4,4'-diaminobenzofenona (DBF) y ácido isoftálico (ISO).

Como primera etapa de estudio se describió la síntesis sobre un soporte SynPhase™ Lanterns de oligoamidas aromáticas HFAIPC con peso molecular controlado y de bajo índice de polidispersidad (PDI=1.03). Esta estrategia permitió diseñar y producir segmentos bien definidos, (tamaño de la cadena y funcionalidad terminal), debido a que en cada paso de acoplamiento hay control del monómero que se adiciona a la cadena en crecimiento. Sin embargo, aún quedan retos importantes (disminuir sus costos y optimizar las condiciones) para llevar a cabo su aplicación en la síntesis de copolímeros, en los cuales se tenga control de los segmentos componentes.

De los resultados obtenidos podemos concluir lo siguiente:

1. La copolimerización de segmentos flexibles de poliéter con segmentos rígidos de oligoamidas aromáticas permitió obtener membranas de copolieteramidas DBFISO-Jeffamine® con mayor permeabilidad y selectividad al CO₂, lo que confirma la fuerte afinidad del CO₂ por los enlaces éteres.

2. Un incremento en el tamaño del segmento de poliéter disminuyó los coeficientes de permeabilidad debido a la cristalización de los segmentos de mayor peso molecular.
3. En ambas series de copolieteramidas las membranas (DI400 y HI400) con menor contenido de poliéter fueron más permeables.
4. La capacidad de separación ideal depende de la estructura química de los segmentos presentes en las copolieteramidas; resultando membranas específicas, ya que la membrana DI400 presentó mayor selectividad a los pares de gases CO_2/N_2 (31.44) y CO_2/O_2 (8.08), mientras que la membrana HI400 fue más selectiva a los pares de gases CO_2/CH_4 (28.71) y O_2/N_2 (4.83).
5. En ambas series de copolieteramidas la capacidad de selectividad ideal al CO_2 fue debido a una mayor interacción entre el CO_2 y el enlace éter (C-O-C), revelado por una mayor selectividad por solubilidad.
6. Las membranas de copolieteramidas DBFISO-Jeffamine[®] presentaron el fenómeno de plastificación por el CO_2 a bajas presiones, mientras que en las membranas de copolieteramidas DBFISO-Jeffamine[®] dicho fenómeno no fue observado.
7. Al incrementar la temperatura se observó un incremento en los coeficientes de permeabilidad de las membranas de copolieteramidas; no obstante, esto resultó en una pérdida de su capacidad de separación ideal. Lo anterior fue debido a un incremento en la movilidad de la cadena flexible, lo que permite incrementar el volumen libre y la fase amorfa del segmento de poliéter.

Perspectivas

En vista de los resultados obtenidos en cuanto a la permeabilidad y selectividad mostrada por las membranas de copoliéteramidas del presente trabajo, resulta de gran interés llevar a cabo los siguientes estudios:

1. Evaluar el efecto de una mayor concentración de segmentos flexibles de poliéter de menor peso molecular (100, 200 g/mol) dentro de la copoliéteramida a base de DBFISO, esto permitirá obtener membranas con mayor número de enlaces éteres (C-O-C) y disminuirá la probabilidad de cristalización de los segmentos flexibles.
2. Evaluar el efecto de la incorporación de segmentos flexibles con grupos funcionales específicos (aminas, alcoholes, éteres) que presenten afinidad a ciertos gases, esto permitirá desarrollar membranas selectivas a un solo gas, el cual presente mayor solubilidad en la cadena polimérica de los copolímeros resultantes empleando como segmento rígido las poliamidas DBFISO y HFAISO.

Referencias bibliográficas

1. M. Yoshino; K. Ito; H. Kita; K-I. Okamoto, Effects of hard-segment polymers on CO₂/N₂ gas-separation properties of poly(ethylene oxide)-segmented copolymers, *Journal of Polymer Science*, 38, 1707–1715, 2000.
2. T.P. Lodge, Block copolymers: Past successes and future challenges, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 204, 265-273, 2003.
3. A. Singh; K. Ghosal; B.D. Freeman; A.E. Lozano; J.G. de la Campa; J de Abajo, Gas separation properties of pendent phenyl substituted aromatic polyamides containing sulfone and hexafluoroisopropylidene groups, *Polymer*, 40, 5714-5722, 1999.
4. J.H. Kim; S.Y. Ha; Y.M. Lee, Gas permeation of poly(amide-6-*b*-ethylene oxide) copolymer, *Journal of Membrane Science*, 190, 179-193, 2001.
5. C. Carrera-Figueiras and M. Aguilar-Vega, Gas permeability and selectivity of hexafluoroisopropylidene aromatic isophthalic copolyamides, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 43, 2625-2638, 2005.
6. C. Carrera-Figueiras and M. Aguilar-Vega, Gas permeability and selectivity of benzophenone aromatic isophthalic copolyamides, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 45, 2083-2096, 2007.
7. H. Lin and B.D. Freeman, Gas solubility, diffusivity and permeability in poly(ethylene oxide), *Journal of Membrane Science*, 239, 105-117, 2004.
8. N.P. Patel; A.C. Miller; R.J. Spontak, Highly CO₂-permeable and –selective membranes derived from crosslinked poly(ethylene glycol) and its nanocomposites, *Advanced Functional Materials*, 14, 699-707, 2004.

9. E.H. Oelkers and D.R. Cole, Carbon dioxide sequestration a solution to a global problem, *Elements*, 4, 305-310, 2008.
10. A. Javaid, Membranes for solubility-based gas separation applications, *Chemical Engineering Journal*, 112, 219-226, 2005.
11. R.W. Baker, Future directions of membrane gas separation technology, *Industrial Engineering Chemical Research*, 41, 1393-1411, 2002.
12. M.H.V. Mulder, *Basic principles of membrane technology*, Second Edition, Kluwer, Dordrecht, 1996, 524 páginas.
13. C.E. Powell and G.G. Qiao, Polymeric CO₂/N₂ gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases, *Journal of Membrane Science*, 279, 1-49, 2006.
14. B.D. Freeman and I. Pinnau, Polymeric materials for gas separations, en *Polymeric Membranes for Gas and Vapor Separations: Chemistry and Materials Science*, B.D. Freeman and I. Pinnau, Eds.; *American Chemical Society*, Washington, D.C, 1999, *ACS Symposium Series Vol. 733*, 1-27.
15. S.A. Stern and H.L. Frisch, The selective permeation of gases through polymer, *Annual Review Materials Science*, 11, 523-550, 1981.
16. W.J. Koros; M.R. Coleman; D.R.B. Walker, Controlled permeability polymer membranes, *Annual Review Materials Science*, 22, 47-89, 1992.
17. J. Crank, *The mathematics of diffusion*, Second Edition, Clarendon Press, Oxford, 1975, 414 páginas.
18. B. Flaconèche; J. Martin; M.H. Klopffer, Transport properties of gases in polymer: Experimental methods, *Oil and Gas Science and Technology, Rev-IFP*, 56, 245-259, 2001.
19. M.H. Klopffer and B. Flaconèche, Transport properties of gases in polymers: Bibliographic review, *Oil and Gas Science and Technology, Rev-IFP*, 56, 223-244, 2001.
20. B.D. Freeman, Basis of permeability/selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes, *Macromolecules*, 32, 375-380, 1999.

21. L.M. Robeson, Polymer membranes for gas separation, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **4**, 549-552, 1999.
22. L.M. Robeson, The upper bound revisited, *Journal of Membrane Science*, **320**, 390-400, 2008.
23. J.C. Chen; X. Feng; A. Penlidis, Gas permeation through poly(ether-*b*-amide)(PEBAX 2533) block copolymer membranes, *Separation Science and Technology*, **39**, 149-64, 2004.
24. Z. Wang; T. Chen; J. Xu, Hydrogen-bonding in cardo copoly(aryl ether ketone)s and its effects on the gas permeation behavior, *Macromolecules*, **40**, 3238-3245, 2007.
25. G. Galland and L.M. Land, Permeability and diffusion of gases in segmented polyurethanes: Structure-properties relation, *Journal of Applied Polymer Science*, **50**, 1041-1058, 1993.
26. Y. Kawakami; S-P. Yu; T. Abe, Synthesis and gas permeability of aromatic polyamide and polyimide having oligodimethylsiloxane in main-chain or in side chain, *Polymer Journal*, **24**, 1129-1135, 1992.
27. K. Matsunaga; K. Sato; M. Tajima; Y. Yoshida, Gas permeability of thermoplastic polyurethane elastomers, *Polymer Journal*, **37**, 413-417, 2005.
28. D. Ayala; A.E. Lozano; J. de Abajo; C. García-Pérez; J.G. de la Campa; K-V. Peinemann; B.D. Freeman; R. Prabhakar, Gas separation properties of aromatic polyimides, *Journal of Membrane Science*, **215**, 61-73, 2003.
29. J. de Abajo; J.G. de la Campa; A.E. Lozano; J. Espeso, Designing aromatic polyamides and polyimides for gas separation membranes, *Macromolecular Symposia*, **199**, 293-306, 2003.
30. K. Tanaka; M. Okamoto; H. Kita; K-I. Okamoto; S. Nishi, Effects of trifluoromethyl side groups on gas permeability and permselectivity in polyimides, *Polymer Journal*, **10**, 1186-1189, 1994.
31. K-I. Okamoto; K. Tanaka; H. Kita; M. Ishida; M. Kakimoto; Y. Imai, Gas permeability and permselectivity of polyimides prepared from 4,4'-diaminotriphenylamine, *Polymer Journal*, **24**, 451-457, 1992.

32. J. Espeso; A.E. Lozano; J.G. de la Campa; J. de Abajo, (2006) Effect of substituents on the permeation properties of polyamide membranes, *Journal of Membrane Science*, 280, 659-665, 2006.
33. R. López-Nava; R. Vázquez-Moreno; R. Palí-Casanova; M. Aguilar-Vega, Gas permeability coefficients of isomeric aromatic polyamides obtained from 4,4'-(9-fluorinylidene) diamine and aromatic diacid chlorides, *Polymer Bulletin*, 49, 165-172, 2002.
34. H. Kawakami; K. Nakajima; S. Nagaoka, Gas separation characteristics of isomeric polyimide membrane prepared under shear stress, *Journal of Membrane Science*, 211, 291-298, 2003.
35. J. Vargas; A. Martínez; A.A. Santiago; M.A. Tlenkopatchev; M. Aguilar-Vega, Synthesis and gas permeability of new polynorbornene dicarboximide with fluorine pendant groups, *Polymer*, 48, 6546-6553, 2007.
36. Y.S. Hu; V. Prattipati; S. Mehta; D.A. Schiraldi; A. Hiltner; E. Baer, Improvent gas barrier of PET by blending with aromatic polyamides, *Polymer*, 46, 2685-2698, 2005.
37. G.O. Shonaie, Gas barrier properties of polymeric materials, en *Advanced polymeric materials: structure property relations*. G.O. Shonaie and S.G. Aduani, Eds., CRC Press, Washington D.C., 2003, 311-348.
38. A. Matsumoto; Y. Oki; T. Otsu, Gas permeation through poly(N-n-alkylmaleimide) membranes, *Polymer Journal*, 23, 1371-1375, 1991.
39. Y. Sakaguchi and F.W. Harris, Synthesis and characterization of aromatic polyamides derived from new phenylated aromatic diamines, *Polymer Journal*, 24, 1147-1154, 1992.
40. Z. Wang; T. Chen; J. Xu, Synthesis and properties of novel random and block copolymer composed of phthalimidine- and perfluoroisopropylidene-polyarylether-sulfones, *Polymer International*, 50, 249-255, 2001.
41. A. Morisato; K. Ghosal; B.D. Freeman; R.T. Chern; J.C. Alvarez; J.G. de la Campa; A.E. Lozano; J. de Abajo, Gas separation properties of aromatic

- polyamides containing hexafluoroisopropylene groups, *Journal of Membrane Science*, 104, 231-241, 1995.
42. C. Carrera-Figueiras, Propiedades de transporte y separación de gases en membranas obtenidas de copoliamidas aromáticas y la relación con su estructura, Tesis de Doctorado, CICY, México, 2005.
43. J. Csernica; R.F. Baddour; R.E. Cohen, Gas permeability of a polystyrene-polybutadiene block copolymer with oriented lamellar domains, *Macromolecules*, 20, 2468-2471, 1987.
44. S.Y. Ha; H.B. Park; Y.M. Lee, Percolational effect of siloxane content in poly(amideimide siloxane) on the gas permeation behavior, *Macromolecules*, 32, 2394-2396, 1999.
45. V.I. Bondar; B.D. Freeman; I. Pinnau, Gas transport properties of poly(ether-*b*-amide) segmented block copolymers, *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics*, 38, 2051-2062, 2000.
46. B. Barbi; S.S. Furani; R. Gehrke; N. Scharnagl; N. Stribeck, SAXS and the gas transport in polyether-*block*-polyamide copolymer membranes, *Macromolecules*, 36, 749-758, 2003.
47. P. Kofinas; R.E. Cohen; A.F. Halasa, Gas permeability of polyethylene/poly(ethylene-propylene) semicrystalline diblock copolymers, *Polymer*, 35, 1229-1235, 1994.
48. H. Lin and B.D. Freeman, Materials selection guidelines for membranes that remove CO₂ from gas mixtures, *Journal of Molecular Structure*, 739, 57-74, 2005.
49. V.I. Bondar; B.D. Freeman; I. Pinnau, Gas sorption and characterization of poly(ether-*b*-amide) segmented block copolymers, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 37, 463-475, 1999.
50. A. Car; C. Stropnik; W. Yave; K-V. Peinemann, PEG modified poly(amide-*b*-ethylene oxide) membranes for CO₂ separation, *Journal of Membrane Science*, 307, 88-95, 2008.

51. W. Yave; A. Car; K-V. Peinemann; M.K. Shaikh; K. Rätzke; F. Faupel, Gas permeability and free volume in poly(amide-*b*-ethylene oxide)/polyethylene glycol blend membranes, *Journal of Membrane Science*, 339, 177-183, 2009.
52. L-S. Teo; J-F. Kuo; C-Y. Chen, Study on the morphology and permeation property of amine group-contained polyurethanes, *Polymer*, 39, 3355-3364, 1998.
53. T. Otsuki; M-A. Kakimoto; Y. Imai, Synthesis and properties of multiblock copolymers based on polydimethylsiloxane and polyamides from dicarboxylic acid and diisocyanate terminated functionalities, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 29, 611-618, 1991.
54. R. Abbel; H. Frey; D. Schollmeyer; A.F.M. Kilbinger, Soluble oligoaramide precursor-A novel class of building blocks for rod-coil architectures, *Chemistry: A European Journal*, 11, 2170-2176, 2005.
55. H.M. König; R. Abbel; D. Schollmeyer; A.F.M. Kilbinger, Solid-phase synthesis of oligo(*p*-benzamide) foldamers, *Organic Letters*, 8, 1819-1822, 2006.
56. A. Yokoyama; T., Masukawa; Y. Yamazaki; T. Yokozawa, Successive chain-growth condensation polymerization for the synthesis of well-defined diblock copolymers of aromatic polyamide and aromatic polyether, *Macromolecular Rapid Communications*, 30, 24-28, 2009.
57. Z. Wei and C.F.J. Faul, Aniline oligomers-architecture, function and new opportunities for nanostructured materials, *Macromolecular Rapid Communications*, 29, 280-292, 2008.
58. C. de Ruijter; W.F. Jager; J. Groenewold; S.J. Picken, Synthesis and characterization of rod-coil poly(amide-*block*-aramide) alternating block copolymers, *Macromolecules*, 39, 3824-3829, 2006.
59. J. Boivin and J. Brisson, Synthesis of rod copolyaramids with short flexible spacers, *Journal of Polymer Science: Part B. Polymer Physics*, 42, 5098-5112, 2004.

60. G. Rabani; H. Luftmann; A. Kraft, Synthesis and properties of segmented copolymers containing short aramid hard segments and aliphatic polyester or polycarbonate soft segments, *Polymer*, **46**, 27-35, 2005.
61. S. Ogata; M. Kakimoto; Y. Imai, Synthesis and properties of multiblock copolymers based on polybutadiene and aromatic polyamides, *Macromolecules*, **18**, 851-855, 1985.
62. A. Korematsu; T. Furuzono; A. Kishida, Synthesis of block copolymer containing chain-controlled aramid and fluoroethylene segments, *Macromolecular Materials and Engineering*, **290**, 66-71, 2005.
63. D. Husken; T. Visser; M. Wessling; R.J. Gaymans, CO₂ permeation properties of poly(ethylene oxide)-based segmented block copolymers, *Journal of Membrane Science*, **346**, 194-201, 2010.
64. N. Yamazaki; M. Matsumoto; F. Higashi, Studies on reactions of the *N*-phosphonium salts of pyridines. XIV. Wholly aromatic polyamides by the direct polycondensation reaction by using phosphites in the presence of metals salts, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, **13**, 1373-1380, 1975.
65. M.E. Rogers; T.M. Long; S.R. Turner, Introduction to synthetic methods in step-growth polymers, en *Synthetic methods in step-growth polymers*, M.E. Rogers and T.M. Long, Eds., John Wiley & Sons, Inc. 2003, 1-16.
66. Y.S. Negi; U. Razdan; V. Saran, Soluble aromatic polyamides and copolyamides, *Journal of Macromolecular Science. Review in Macromolecular Chemistry and Physics*, **39**, 391-493, 1999.
67. F. Higashi, Activated polycondensation, en *New methods for polymer synthesis*, W.J. Mijs Ed., Plenum press, New York, 1992, 211-236.
68. R.B. Merrifield, Solid phase peptide synthesis: I. The synthesis of tetrapeptide, *Journal American Chemical Society*, **65**, 2149-2154, 1963.
69. C.J. Hawker and K.L. Wooley, The convergence of synthetic organic and polymer chemistries, *Science*, *August*, 1200-1205, 2005.

70. J.K. Prontello; M.J. Allen; E.S. Underbakke; L.L. Kiessling, Solid-phase synthesis of polymers using the ring-opening metathesis polymerization, *Journal American Chemical Society*, 127, 14536-14567, 2005.
71. Y. Mei; K.L. Beers; H.C. Byrd; D.L. VanderHart; N.R. Washburn, Solid-Phase ATRP synthesis of peptide-polymer hybrids, *Journal American Chemical Society*, 126, 3472-3476, 2004.
72. J.C. Nelson; J.K. Young; J.S. Moore, Solid-phase synthesis of phenylacetylene oligomers utilizing a novel 3-propyl-3-(benzyl-supported) triazene linkage, *Journal Organic Chemistry*, 61, 8160-8168, 1996.
73. E.E. Baird and P.B. Dervan, Solid phase synthesis of polyamides containing imidazole and pyrrole amino acids, *Journal American Chemical Society*, 118, 6141-6146, 1996.
74. S. Nakata and J. Brisson, Monodisperse polyamide oligomers: a facile synthesis of small polyamide oligomers on a solid polymer support, *European Polymer Journal*, 36, 831-839, 2000.
75. L. Hartmann; E. Krause; M. Antonietti; H.G. Börner, Solid-phase supported polymer synthesis of sequence-defined multifunctional poly(amidoamines), *Biomacromolecules*, 7, 1239-1244, 2006.
76. J.G. Parsons; C.S. Sheehan; Z. Wu; I.W. James; A.M. Bray, A review of solid-phase organic synthesis on SynPhase Lanterns and SynPhase Crowns, *Methods in Enzymology*, 369, 39-73, 2003.
77. J.F. Moore; D.J. Hill; M.J., Mio, Solid-phase synthesis of sequence-specific phenylacetylene oligomers, en *Solid-phase organic Synthesis*, K. Burgess, Ed., John Wiley & Sons, New York, 2000, Chapter 4, 119-147.
78. F.Z. Dörwald, *Organic synthesis on solid phase: Supports, Linkers, Reactions*, Second Edition, Wiley-VCH, Weinheim, 2002, Chapter 16: Preparation of oligomeric compounds, 469-504.
79. G.H. van Roeselare; G.S. Kwon; L.C. Andrew; D.S. Wishart, Application of solid phase synthesis to engineering PEO-peptide block copolymers for drug delivery, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 30, 323-334, 2003.

80. R. Palí; M. Loría-Bastarrachea; M. Aguilar-Vega; J.L. Angulo; H. Vázquez, Synthesis and characterization of aromatic polyamides obtained from 4,4'-(9-fluorenylidene)diamine, 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)dianiline and 4,4'-diaminobenzophenone, *High Performance Polymers*, **14**, 77-91, 2002.
81. Y.P. Khanna and E.M. Pearce, Aromatic polyamides. VI: Molecular weight effects on thermal properties, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, **24**, 2377-2381, 1986.
82. S.A. Stern, Polymer for gas separation: The next decade, *Journal of Membrane Science*, **94**, 1-65, 1994.
83. L. Liu; A. Chakma; X. Feng, Preparation of hollow fiber poly(ether block amide)/polysulfone composite membranes for separation of carbon dioxide from nitrogen, *Chemical Engineering Journal*, **105**, 43-51, 2004.
84. D.M. Muñoz; E.M. Maya; J. de Abajo; J.G. de la Campa A.E. Lozano, A.E. (2008) Thermal treatment of poly(ethylene oxide)-segmented copolyimide based membranes: An effective way to improve the gas separation properties, *Journal of Membrane Science*, **323**, 53-59, 2008.
85. S.J. Metz; M.H.V. Mulder; M. Wessling, Gas-permeation properties of poly(ethylene oxide) poly(butylene terephthalate) block copolymer, *Macromolecules*, **37**, 4590-4597, 2004.
86. B.L. Rivas; G.S. Canessa; M. Luna; F.M. Rabagliati; M. Novi; J. Preston, Synthesis and characterization of block copolymers from poly(*p*-benzamide) and poly(propylene glycol), *Macromolecular Chemistry and Physics*, **202**, 1053-1059, 2001.
87. D.M. Price; D.J. Hourston; F. Dumont, F. (2000) Thermogravimetry of polymers, en *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R.A. Meyers Ed., John Wiley & Sons Ltd. Chichester, 2000, 8094-8105.
88. K. Pielichowski and K. Flejtuch, Non-oxidative thermal degradation of poly(ethylene oxide): kinetic and thermoanalytical study, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **73**, 131-138, 2005.

89. A. Jonquières; A. Vicherat; P. Lochon, Synthesis and characterization of new polyamideimides with a highly flexible soft block, *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Chemistry*, 37, 2873-2889, 1999.
90. V.P.R. Silva; G.G. Silva; V. Caliman; J. Rieumont; C.O.B. de Miranda-Pinto; B.S. Archanjo; B.R.A. Neves, Morphology, crystalline structure and thermal properties of PEO/MEEP blends, *European Polymer Journal*, 43, 3283-3291, 2007.
91. D. Husken; J. Feijen; R.J. Gaymans, R.J. Hydrophilic segmented block copolymers based on poly(ethylene oxide) and monodisperse amide segments, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 45, 4522-4535, 2007.
92. M. Srividhya and B.S.R. Reddy, Structure-gas transport property relationships of hexafluoroisopropylidene based poly(imide-siloxane)s, *Journal of Membrane Science*, 296, 65-76, 2007.
93. V. Ayala; E.M. Maya; J.M. García; J.G. de la Campa; A.E. Lozano; J. de Abajo, Synthesis, characterization, and water sorption properties of new aromatic polyamides containing benzimidazole and ethylene oxide moieties, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Physics*, 43, 112-121, 2005.
94. I. In and S.Y. Kim, Soluble wholly aromatic polyamides containing unsymmetrical pyridyl ether linkages, *Polymer*, 47, 547-552, 2006.
95. S. Zulfiqar; Z. Ahmad; M.I. Sarwar, Soluble aromatic polyamide bearing ether linkages: synthesis and characterization, *Colloid and Polymer Science*, 285, 1749-1754, 2007.
96. K-i. Okamoto; M. Fujii; S. Okamoto; H. Suzuki; K. Tanaka; H. Kita, Gas permeation properties of poly(ether imide) segmented copolymers, *Macromolecules*, 28, 6950-6956, 1995.
97. C. Xue; M.A.B. Meador; L. Zhu; J.J. Ge; S.Z.D. Chen; S. Putthanarat; R.K. Eby; A. Khalfan; G.D. Bennett; S.G. Greenbaum, Morphology of PI-PEO block copolymers for lithium batteries, *Polymer*, 47, 6149-6155, 2006.
98. R. Recio; L. Palacio; P. Padranos; A. Hernández; A.E. Lozano; A. Marcos; J.G. de la Campa; J. de Abajo, Gas separation of 6FDA-6FpDA membranes: Effect

- of the solvent of polymers surfaces and permselectivity, *Journal of Membrane Science*, 293, 22-28, 2007.
99. M.L. Chng; Y. Xiao; T.S. Chung; M. Toriida; S. Tamai, The effects of chemical structure on gas transport properties of poly(aryl ether ketone) random copolymers, *Polymer*, 48, 311-317, 2007.
100. R.C. Reid; J.M. Prausnitz; B.E. Poling, The properties of gases and liquids, McGraw Hill, New York, 1987, 742 páginas.
101. Z-K. Xu; C. Dannenberg; J. Springer; S. Banerjee; G. Maier, Novel poly(arylene ether) as membranes for gas separation, *Journal of Membrane Science*, 205, 23-31, 2002.
102. C-C. Hu; Y-J. Fu; K-R. Lee; R-C. Ruaan; J.Y. Lai, Effect of sorption behavior on transport properties of gases in polymeric membranes, *Polymer*, 50, 5308-5313, 2009.
103. Y. Kamiya; Y. Naito; K. Mizoguchi; K. Terada; J. Moreau, Thermodynamic interactions in rubbery polymer/gas system, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 35, 1049-1053, 1997.
104. W. Koros and R. Chern, Separation of gaseous mixtures using polymer membranes, en *Handbook of Separation Process Technology*, R.W. Rousseau, Ed., John Wiley & Sons, New York, 1987, 862-953.
105. K. Madhavan and B.S.R. Reddy, Structure-gas transport property relationships of poly(dimethylsiloxane-urethane) nanocomposite membranes, *Journal of Membrane Science*, 342, 291-299, 2009.
106. Y. Naito; Y. Kamiya; K. Terada; K. Mizoguchi; J-S. Wang, Pressure dependence of gas permeability in a rubbery polymer, *Journal of Applied Polymer Science*, 61, 945-950, 1996.
107. H. Lin; E.V. Wagner; B.D. Freeman; L.G. Toy; R.P. Gupta, Plasticization-enhanced hydrogen purification using polymeric membranes. *Science*, 311, 639-642, 2006.
108. E. Tocci; A. Gugliuzza; L. de Lorenzo; N. Macchione; G. de Luca; D. Drioli, Transport properties of a co-poly(amide-12-*b*-ethylene oxide) membrane: A

- comparative study between experimental and molecular modeling results, *Journal of Membrane Science*, 323, 316-327, 2008.
109. G. Qipeng; H. Hechang; M. Dezhu, Effect of temperature on gas permeation of polymer blends. I. Poly(ethylen oxide)/copolyester-polyurethane, *Journal of Applied Polymer Science*, 39, 2321-2330, 1990.
 110. Y. Hirayama; Y. Kase; N. Tanihara; Y. Sumiyama; Y. Kusuki; K. Haraya, Permeation properties to CO₂ and N₂ of poly(ethylene oxide)-containing and crosslinked polymer films, *Journal of Membrane Science*, 160, 87-99, 1999.
 111. M.I. Loria-Bastarrachea and M. Aguilar-Vega, Synthesis of hexfluoroisopropylidene isophthalic polyesters and copolyesters and the relationship between their structure and gas transport properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 2207-2216, 2007.
 112. C-C. Hu; Y-C. Wang; C-L. Li; K-R. Lee; Y.C. Chen; J-Y. Lai, Relationship between polymer structure and gas transport properties in a series of fluorine-containing aromatic polyamide membranes for oxygen-enrichment. *Desalination*, 144, 103-108, 2002.
 113. M. Kajiyama; M-a. Kakimoto; Y. Imai, Synthesis and characterization of new multiblock copolymers based on poly(dimethylsiloxane) and aromatic polyamides, *Macromolecules*, 22, 4143-4147, 1989.
 114. Y. Funaki; K. Kumano; T. Nakao; H. Jinnai; H. Yoshida; K. Kimishida; K. Tsutsumi; Y. Hirakawa; T. Hashimoto, T. Influence of casting solvents on microphase-separated structures of poly(2-vinylpyridine)-block-polyisoprene, *Polymer*, 40, 7147-7156, 1999.
 115. T-S. Chung; W-H. Lin; R.H. Vora, The effect of shear rates on gas separation performance of 6FDA-durene polyimide hollow fibers, *Journal of Membrane Science*, 167, 55-66, 2000.

Anexos

Anexo A: Resultados experimentales de las propiedades de transporte de gases en copolieteramidas.

Tabla A-1 Coeficientes de Permeabilidad, Difusión y Solubilidad de gases de copolieteramidas DI400 determinados a 35°C y a diferentes presiones.

Membrana DI400		Propiedades de transporte de gas		
Gas	Presión (atm)	Permeabilidad	Difusión	Solubilidad
		$\frac{\text{cm}^3 (\text{STP})\text{cm}}{\text{cm}^2_{\text{pol}} \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}}$	$\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	$\frac{\text{cm}^3 (\text{STP})}{\text{cm}^3_{\text{pol}} \cdot \text{cmHg}}$
He	2.1768	5.6492×10^{-10}	-	-
	4.8639	5.1892×10^{-10}	-	-
	7.4966	5.3260×10^{-10}	-	-
	9.9184	5.1668×10^{-10}	-	-
O₂	2.2109	0.3301×10^{-10}	2.5108×10^{-08}	0.1315×10^{-02}
	4.9048	0.3734×10^{-10}	2.2170×10^{-08}	0.1684×10^{-02}
	7.5646	0.3550×10^{-10}	2.5999×10^{-08}	0.1365×10^{-02}
	10.0816	0.3471×10^{-10}	2.6416×10^{-08}	0.1314×10^{-02}
CH₄	2.0748	0.1882×10^{-10}	0.6098×10^{-08}	0.3086×10^{-02}
	4.9184	0.1765×10^{-10}	0.5179×10^{-08}	0.3408×10^{-02}
	7.5442	0.1482×10^{-10}	0.3824×10^{-08}	0.3875×10^{-02}
	9.8775	0.1498×10^{-10}	0.4684×10^{-08}	0.3198×10^{-02}
N₂	2.1292	0.1757×10^{-10}	2.1033×10^{-08}	0.0835×10^{-02}
	5.1088	0.1254×10^{-10}	0.8478×10^{-08}	0.1479×10^{-02}
	7.4150	0.1038×10^{-10}	0.8800×10^{-08}	0.1179×10^{-02}
	9.8503	0.0942×10^{-10}	0.8482×10^{-08}	0.1110×10^{-02}
CO₂	2.1565	2.1454×10^{-10}	0.7193×10^{-08}	2.9826×10^{-02}
	5.1905	2.1060×10^{-10}	0.7572×10^{-08}	2.7813×10^{-02}
	7.5170	2.5371×10^{-10}	0.7057×10^{-08}	3.5951×10^{-02}
	9.9320	2.8336×10^{-10}	0.7537×10^{-08}	3.7596×10^{-02}

Tabla A-2 Coeficientes de Permeabilidad, Difusión y Solubilidad de gases de copolieteramidas DI900 determinados a 35°C y a diferentes presiones.

Membrana DI900		Propiedades de transporte de gas		
Gas	Presión (atm)	Permeabilidad $\frac{cm^3 (STP)cm}{cm^2_{pol} \cdot s \cdot cmHg}$	Difusión $\frac{cm^2}{s}$	Solubilidad $\frac{cm^3 (STP)}{cm^3_{pol} \cdot cmHg}$
He	2.1565	4.1678×10^{-10}	-	-
	5.2245	4.2127×10^{-10}	-	-
	7.5238	4.2075×10^{-10}	-	-
	9.8503	4.1933×10^{-10}	-	-
O ₂	2.2109	0.5630×10^{-10}	0.7520×10^{-08}	0.7487×10^{-02}
	4.9048	0.4211×10^{-10}	1.4876×10^{-08}	0.2831×10^{-02}
	7.5646	0.3785×10^{-10}	1.9682×10^{-08}	0.1923×10^{-02}
	10.0816	0.3608×10^{-10}	1.3454×10^{-08}	0.2682×10^{-02}
CH ₄	2.0748	0.4607×10^{-10}	0.6106×10^{-08}	0.7545×10^{-02}
	4.9184	0.3259×10^{-10}	0.5515×10^{-08}	0.5909×10^{-02}
	7.5442	0.2660×10^{-10}	0.3265×10^{-08}	0.8147×10^{-02}
	9.8775	0.2329×10^{-10}	0.3204×10^{-08}	0.7269×10^{-02}
N ₂	2.1292	0.3879×10^{-10}	0.3272×10^{-08}	1.1855×10^{-02}
	5.1088	0.3316×10^{-10}	0.3829×10^{-08}	0.8660×10^{-02}
	7.4150	0.2328×10^{-10}	0.5581×10^{-08}	0.4171×10^{-02}
	9.8503	0.2006×10^{-10}	0.3802×10^{-08}	0.5276×10^{-02}
CO ₂	2.1565	1.3429×10^{-10}	0.4454×10^{-08}	3.0150×10^{-02}
	5.1905	1.8285×10^{-10}	0.6850×10^{-08}	2.6693×10^{-02}
	7.5170	1.7969×10^{-10}	0.7056×10^{-08}	2.5466×10^{-02}
	9.9320	1.8081×10^{-10}	0.7113×10^{-08}	2.5420×10^{-02}

Tabla A-3 Coeficientes de Permeabilidad, Difusión y Solubilidad de gases de copolieteramidas DI2000 determinados a 35°C y a diferentes presiones.

Membrana DI2000		Propiedades de transporte de gas		
Gas	Presión (atm)	Permeabilidad	Difusión	Solubilidad
		$\frac{\text{cm}^3 (\text{STP})\text{cm}}{\text{cm}^2_{\text{pol}} \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}}$	$\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	$\frac{\text{cm}^3 (\text{STP})}{\text{cm}^3_{\text{pol}} \cdot \text{cmHg}}$
He	2.000	3.6800×10^{-10}	-	-
	4.8095	3.6541×10^{-10}	-	-
	7.1769	3.6307×10^{-10}	-	-
	9.5850	3.6427×10^{-10}	-	-
O₂	1.9592	0.4652×10^{-10}	0.6661×10^{-08}	0.6984×10^{-02}
	5.2177	0.3162×10^{-10}	2.4636×10^{-08}	0.1283×10^{-02}
	7.3741	0.2960×10^{-10}	2.3117×10^{-08}	0.1280×10^{-02}
	9.7007	0.2903×10^{-10}	2.0330×10^{-08}	0.1428×10^{-02}
CH₄	2.2109	0.2795×10^{-10}	0.5892×10^{-08}	0.4744×10^{-02}
	5.2177	0.2369×10^{-10}	0.5770×10^{-08}	0.4106×10^{-02}
	7.4422	0.2096×10^{-10}	0.8100×10^{-08}	0.2588×10^{-02}
	10.0748	0.1749×10^{-10}	0.5974×10^{-08}	0.2928×10^{-02}
N₂	2..1837	0.3960×10^{-10}	0.4203×10^{-08}	0.9422×10^{-02}
	5.1973	0.2096×10^{-10}	0.7192×10^{-08}	0.2914×10^{-02}
	7.2653	0.1618×10^{-10}	1.0426×10^{-08}	0.1552×10^{-02}
	9.7075	0.1379×10^{-10}	0.6769×10^{-08}	0.2037×10^{-02}
CO₂	1.9796	1.5026×10^{-10}	0.4136×10^{-08}	3.6330×10^{-02}
	5.1701	1.6699×10^{-10}	0.8884×10^{-08}	1.8797×10^{-02}
	7.4218	1.6463×10^{-10}	0.9289×10^{-08}	1.7723×10^{-02}
	9.9864	1.6653×10^{-10}	0.9203×10^{-08}	1.8095×10^{-02}

Tabla A-4 Coeficientes de Permeabilidad, Difusión y Solubilidad de gases de copolieteramidas DI400 determinados a 2 atm de presión y a diferentes temperaturas.

Membrane DI400		Propiedades de transporte de gas		
Gas	Temperatura (°C)	Permeabilidad $\frac{cm^3 (STP)cm}{cm^2_{pol} \cdot s \cdot cmHg}$	Difusión $\frac{cm^2}{s}$	Solubilidad $\frac{cm^3 (STP)}{cm^3_{pol} \cdot cmHg}$
O₂	35	0.3301×10^{-10}	2.5108×10^{-08}	0.1315×10^{-02}
	45	0.9547×10^{-10}	0.7217×10^{-08}	1.3228×10^{-02}
	55	2.3003×10^{-10}	0.3807×10^{-08}	6.0423×10^{-02}
	65	2.6230×10^{-10}	0.7182×10^{-08}	3.6522×10^{-02}
	75	3.1186×10^{-10}	0.6791×10^{-08}	4.5922×10^{-02}
CH₄	35	0.1882×10^{-10}	0.6098×10^{-08}	0.3086×10^{-02}
	45	0.8037×10^{-10}	0.6031×10^{-08}	1.3326×10^{-02}
	55	1.8456×10^{-10}	0.3665×10^{-08}	5.0357×10^{-02}
	65	1.8966×10^{-10}	0.4002×10^{-08}	4.7391×10^{-02}
	75	2.4581×10^{-10}	0.7035×10^{-08}	3.4941×10^{-02}
N₂	35	0.1757×10^{-10}	2.1033×10^{-08}	0.0835×10^{-02}
	45	0.7039×10^{-10}	0.6032×10^{-08}	1.1669×10^{-02}
	55	1.2905×10^{-10}	0.3956×10^{-08}	3.2621×10^{-02}
	65	1.4094×10^{-10}	0.6594×10^{-08}	2.1374×10^{-02}
	75	1.2974×10^{-10}	0.4600×10^{-08}	2.8204×10^{-02}
CO₂	35	2.1454×10^{-10}	0.7193×10^{-08}	2.9826×10^{-02}
	45	2.3868×10^{-10}	0.7364×10^{-08}	3.2412×10^{-02}
	55	3.8846×10^{-10}	0.7030×10^{-08}	5.5257×10^{-02}
	65	4.5140×10^{-10}	0.7119×10^{-08}	6.3408×10^{-02}
	75	5.2623×10^{-10}	2.3458×10^{-08}	2.2433×10^{-02}

Tabla A-5 Coeficientes de Permeabilidad, Difusión y Solubilidad de gases de copolieteramidas DI900 determinados a 2 atm de presión y a diferentes temperaturas.

Membrana DI900		Propiedades de transporte de gas		
Gas	Temperatura (°C)	Permeabilidad $\frac{\text{cm}^3 (\text{STP})\text{cm}}{\text{cm}^2_{\text{pol}} \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}}$	Difusión $\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	Solubilidad $\frac{\text{cm}^3 (\text{STP})}{\text{cm}^3_{\text{pol}} \cdot \text{cmHg}}$
O ₂	35	0.5630×10^{-10}	0.4484×10^{-08}	1.2556×10^{-02}
	45	0.9645×10^{-10}	0.7223×10^{-08}	1.3353×10^{-02}
	55	1.2165×10^{-10}	0.8192×10^{-08}	1.4850×10^{-02}
	65	1.7620×10^{-10}	0.5965×10^{-08}	2.9539×10^{-02}
	75	1.9557×10^{-10}	3.5035×10^{-08}	0.5582×10^{-02}
CH ₄	35	0.4607×10^{-10}	0.6106×10^{-08}	0.7545×10^{-02}
	45	0.4495×10^{-10}	0.6041×10^{-08}	0.7441×10^{-02}
	55	1.0963×10^{-10}	0.5248×10^{-08}	2.0890×10^{-02}
	65	1.5652×10^{-10}	0.5229×10^{-08}	2.9933×10^{-02}
	75	1.7937×10^{-10}	1.3934×10^{-08}	1.2873×10^{-02}
N ₂	35	0.3879×10^{-10}	0.3272×10^{-08}	1.1855×10^{-02}
	45	0.5560×10^{-10}	1.1083×10^{-08}	0.5017×10^{-02}
	55	1.0393×10^{-10}	0.4414×10^{-08}	2.3545×10^{-02}
	65	1.2728×10^{-10}	0.8529×10^{-08}	1.4923×10^{-02}
	75	1.3569×10^{-10}	0.3481×10^{-08}	3.8980×10^{-02}
CO ₂	35	1.3429×10^{-10}	0.4454×10^{-08}	3.0150×10^{-02}
	45	1.8396×10^{-10}	0.7832×10^{-08}	2.3488×10^{-02}
	55	2.7397×10^{-10}	1.0068×10^{-08}	2.7212×10^{-02}
	65	3.7592×10^{-10}	0.8552×10^{-08}	4.3957×10^{-02}
	75	4.1352×10^{-10}	1.8982×10^{-08}	2.1785×10^{-02}

Tabla A-6 Coeficientes de Permeabilidad, Difusión y Solubilidad de gases de copolieteramidas DI2000 determinados a 2 atm de presión y a diferentes temperaturas.

Membrana DI2000		Propiedades de transporte de gas		
Gas	Temperatura (°C)	Permeabilidad $\frac{cm^3 (STP)cm}{cm^2_{pol} \cdot s \cdot cmHg}$	Difusión $\frac{cm^2}{s}$	Solubilidad $\frac{cm^3 (STP)}{cm^3_{pol} \cdot cmHg}$
O ₂	35	0.4652×10^{-10}	0.6661×10^{-08}	0.6984×10^{-02}
	45	1.3048×10^{-10}	0.5599×10^{-08}	2.3304×10^{-02}
	55	1.5195×10^{-10}	1.6076×10^{-08}	0.9452×10^{-02}
	65	2.3606×10^{-10}	1.2410×10^{-08}	1.9022×10^{-02}
	75	2.8082×10^{-10}	1.6435×10^{-08}	1.7087×10^{-02}
CH ₄	35	0.2795×10^{-10}	0.5892×10^{-08}	0.4744×10^{-02}
	45	0.7714×10^{-10}	0.7640×10^{-08}	1.0097×10^{-02}
	55	1.2541×10^{-10}	0.7415×10^{-08}	1.6913×10^{-02}
	65	2.0536×10^{-10}	0.9292×10^{-08}	2.2101×10^{-02}
	75	2.5617×10^{-10}	1.2317×10^{-08}	2.0798×10^{-02}
N ₂	35	0.3960×10^{-10}	0.4203×10^{-08}	0.9422×10^{-02}
	45	0.7274×10^{-10}	0.5610×10^{-08}	1.2966×10^{-02}
	55	0.8550×10^{-10}	0.7404×10^{-08}	1.1548×10^{-02}
	65	1.2614×10^{-10}	1.0102×10^{-08}	1.2487×10^{-02}
	75	1.9114×10^{-10}	1.6310×10^{-08}	1.1719×10^{-02}
CO ₂	35	1.5026×10^{-10}	1.1387×10^{-08}	1.3196×10^{-02}
	45	2.4120×10^{-10}	1.1294×10^{-08}	2.1356×10^{-02}
	55	3.7562×10^{-10}	1.3862×10^{-08}	2.7097×10^{-02}
	65	4.4252×10^{-10}	2.0823×10^{-08}	2.1251×10^{-02}
	75	5.1421×10^{-10}	2.5661×10^{-08}	2.0038×10^{-02}

Tabla A-7 Coeficientes de Permeabilidad, Difusión y Solubilidad de gases de copolieteramidas HI400 determinados a 35°C y a diferentes presiones.

Membrana HI400		Propiedades de transporte de gas		
Gas	Presión (atm)	Permeabilidad $\frac{cm^3 (STP)cm}{cm^2_{pol} \cdot s \cdot cmHg}$	Difusión $\frac{cm^2}{s}$	Solubilidad $\frac{cm^3 (STP)}{cm^3_{pol} \cdot cmHg}$
He	1.9728	26.0094×10^{-10}	-	-
	4.6939	30.4533×10^{-10}	-	-
	7.5374	30.8305×10^{-10}	-	-
	9.7551	30.9501×10^{-10}	-	-
O ₂	2.0000	1.7226×10^{-10}	6.1942×10^{-08}	0.2781×10^{-02}
	4.9932	1.8846×10^{-10}	4.4930×10^{-08}	0.4204×10^{-02}
	7.4626	2.0200×10^{-10}	3.4654×10^{-08}	0.5829×10^{-02}
	9.9456	2.0316×10^{-10}	3.1191×10^{-08}	0.6513×10^{-02}
CH ₄	2.0000	0.3650×10^{-10}	0.1880×10^{-08}	1.9415×10^{-02}
	5.0000	0.3223×10^{-10}	0.2722×10^{-08}	1.1840×10^{-02}
	7.4286	0.3177×10^{-10}	0.2879×10^{-08}	1.1035×10^{-02}
	10.0000	0.3062×10^{-10}	0.2805×10^{-08}	1.0916×10^{-02}
N ₂	2.0068	0.4354×10^{-10}	1.0112×10^{-08}	0.4306×10^{-02}
	5.0204	0.3993×10^{-10}	1.2644×10^{-08}	0.3158×10^{-02}
	7.4966	0.3830×10^{-10}	1.1913×10^{-08}	0.3215×10^{-02}
	9.5578	0.4199×10^{-10}	1.2006×10^{-08}	0.3497×10^{-02}
CO ₂	2.0000	8.2391×10^{-10}	1.4531×10^{-08}	5.6700×10^{-02}
	5.0000	8.6285×10^{-10}	1.6546×10^{-08}	5.2148×10^{-02}
	7.5170	8.4575×10^{-10}	1.9344×10^{-08}	4.3721×10^{-02}
	10.1496	8.8969×10^{-10}	2.4310×10^{-08}	3.6598×10^{-02}

Tabla A-8 Coeficientes de Permeabilidad, Difusión y Solubilidad de gases de copolieteramidas HI900 determinados a 35°C y a diferentes presiones.

Membrana HI900		Propiedades de transporte de gas		
Gas	Presión (atm)	Permeabilidad $\frac{\text{cm}^3 (\text{STP})\text{cm}}{\text{cm}^2_{\text{pol}} \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}}$	Difusión $\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	Solubilidad $\frac{\text{cm}^3 (\text{STP})}{\text{cm}^3_{\text{pol}} \cdot \text{cmHg}}$
He	2.0000	17.0709×10^{-10}	-	-
	5.1905	16.3814×10^{-10}	-	-
	7.4830	17.2215×10^{-10}	-	-
	10.0680	17.3539×10^{-10}	-	-
O ₂	2.0000	1.1436×10^{-10}	1.1922×10^{-08}	0.9592×10^{-02}
	5.0000	1.0169×10^{-10}	3.1553×10^{-08}	0.3223×10^{-02}
	7.5034	1.0208×10^{-10}	2.9007×10^{-08}	0.3519×10^{-02}
	9.9932	1.0242×10^{-10}	3.1819×10^{-08}	0.3219×10^{-02}
CH ₄	2.0136	0.3269×10^{-10}	0.3980×10^{-08}	0.8213×10^{-02}
	5.0204	0.2007×10^{-10}	0.2072×10^{-08}	0.9686×10^{-02}
	7.5442	0.1908×10^{-10}	0.1960×10^{-08}	0.9735×10^{-02}
	9.8611	0.1818×10^{-10}	0.1986×10^{-08}	0.9154×10^{-02}
N ₂	2.0272	0.2907×10^{-10}	0.2131×10^{-08}	1.3641×10^{-02}
	5.0272	0.2342×10^{-10}	0.8828×10^{-08}	0.2653×10^{-02}
	7.5102	0.2212×10^{-10}	1.0331×10^{-08}	0.2141×10^{-02}
	9.9932	0.2338×10^{-10}	0.5722×10^{-08}	0.4085×10^{-02}
CO ₂	2.0068	4.8745×10^{-10}	0.9734×10^{-08}	5.0077×10^{-02}
	5.0340	4.6470×10^{-10}	1.1454×10^{-08}	4.0571×10^{-02}
	7.5170	4.6679×10^{-10}	1.3632×10^{-08}	3.4242×10^{-02}
	9.7415	4.5293×10^{-10}	1.4846×10^{-08}	3.0508×10^{-02}

Tabla A-9 Coeficientes de Permeabilidad, Difusión y Solubilidad de gases de copolieteramidas HI2000 determinados a 35°C y a diferentes presiones.

Membrana HI2000		Propiedades de transporte de gas		
Gas	Presión (atm)	Permeabilidad $\frac{cm^3 (STP)cm}{cm^2_{pol} \cdot s \cdot cmHg}$	Difusión $\frac{cm^2}{s}$	Solubilidad $\frac{cm^3 (STP)}{cm^3_{pol} \cdot cmHg}$
He	2.1700	10.1565×10^{-10}	-	-
	5.0748	10.1957×10^{-10}	-	-
	7.3673	10.2606×10^{-10}	-	-
	9.7347	10.3370×10^{-10}	-	-
O ₂	2.0612	0.6904×10^{-10}	2.3154×10^{-08}	0.2982×10^{-02}
	5.0884	0.7296×10^{-10}	2.4113×10^{-08}	0.3026×10^{-02}
	7.5102	0.7309×10^{-10}	2.3728×10^{-08}	0.3080×10^{-02}
	9.3469	0.7329×10^{-10}	2.0316×10^{-08}	0.3607×10^{-02}
CH ₄	2.0748	0.3926×10^{-10}	0.3603×10^{-08}	1.0896×10^{-02}
	5.2245	0.2510×10^{-10}	0.3190×10^{-08}	0.7868×10^{-02}
	7.4966	0.2036×10^{-10}	0.3552×10^{-08}	0.5732×10^{-02}
	9.8435	0.1939×10^{-10}	0.3579×10^{-08}	0.5418×10^{-02}
N ₂	2.0476	0.2941×10^{-10}	0.6292×10^{-08}	0.4674×10^{-02}
	5.2245	0.1941×10^{-10}	0.6212×10^{-08}	0.3124×10^{-02}
	7.5374	0.1901×10^{-10}	0.5038×10^{-08}	0.3773×10^{-02}
	9.8639	0.1757×10^{-10}	0.6233×10^{-08}	0.2819×10^{-02}
CO ₂	2.0816	4.1704×10^{-10}	0.8676×10^{-08}	4.8068×10^{-02}
	5.1292	3.9758×10^{-10}	1.0209×10^{-08}	3.8944×10^{-02}
	7.2721	3.8968×10^{-10}	1.1753×10^{-08}	3.3156×10^{-02}
	9.8503	3.8012×10^{-10}	1.2626×10^{-08}	3.0106×10^{-02}

Anexo B: Productos obtenidos de la presente tesis

Congreso Nacional

Santiago-García J.L. Aguilar-Vega M. Solid phase synthesis of aromatic oligoamides: Molecular weight control. XX Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México. Guanajuato, Guanajuato. 30 de Octubre al 2 de Noviembre del 2007. Presentación Oral

Santiago-García J.L. Aguilar-Vega M. Effect of polyether soft segment size on gas transport properties of segmented block copoly(amide-ether)s. 1st Symposium US-Mexico Symposium on Advances in Polymer Science y XX1 Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México. Los Cabos, Baja California, México, 7 al 10 de Diciembre del 2008. Presentación Cartel.

Santiago-García J.L. Aguilar-Vega M. Evaluación de las propiedades de transporte a gases en copolieteramidas. XXII Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México. Manzanillo, Colima. 27 al 30 de Octubre del 2009. Presentación Cartel.

Trabajos en Extenso

Santiago-García J.L. Aguilar-Vega M. (2007) Síntesis en soporte sólido de oligoamidas aromáticas: Control del peso molecular. Memorias del XX Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México.

Santiago-García J.L. Aguilar-Vega M. (2009) Propiedades de transporte de gases en copolieteramidas. Memorias del XXII Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México, 204-208.

Publicación

Santiago-García J.L. Aguilar-Vega M. (2009) Solid phase synthesis of aromatic isophthalic oligoamides with controlled molecular weight. *European Polymer Journal*, 45:3210-3216.