



Facultad de Ciencias (UAM)
Departamento de Química Orgánica

**POLIIMIDAS AROMÁTICAS DE ALTA RIGIDEZ INTRÍNSECA
PARA PROCESOS DE SEPARACIÓN DE GASES**

MARTA JUAN Y SEVA MARTÍNEZ

**Departamento de Química Macromolecular Aplicada
Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC)**

Directores: Dr. Ángel Lozano López
Investigador Científico del CSIC
Dra. Cristina Álvarez Sancho
Científico Titular del CSIC

Madrid, 2013

Esta Tesis Doctoral ha sido realizada en el Departamento de Química Macromolecular Aplicada del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros del CSIC, bajo la dirección del Dr. Ángel Lozano López y de la Dra. Cristina Álvarez Sancho.

La financiación de este trabajo ha provenido del Ministerio de Ciencia e Innovación: beca de Formación de Personal Investigador (FPI) **BES-2008-006015** asociada al proyecto de Investigación **MAT-2007-62392**.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1.....	1
INTRODUCCIÓN GENERAL.....	1
1.1 Importancia de los procesos de separación mediante membranas.	2
1.2 Fenómenos de transporte en membranas de separación de gases.	6
1.3 Evaluación de membranas de separación de gases.....	10
1.4 Diseño de nuevos polímeros y últimas tendencias en separación de gases.....	12
1.5 Objetivos y plan de trabajo.....	19
CAPÍTULO 2.....	20
METODOLOGÍA GENERAL: SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES	
.....	20
2.1 Introducción.....	21
2.2 Síntesis de poliimidas.	22
2.3 Técnicas de Caracterización.	28
2.3.1 Caracterización espectroscópica.	28
2.3.2 Microanálisis elemental.....	29
2.3.3 Determinación de puntos de fusión.....	29
2.3.4 Solubilidad.	29
2.3.5 Viscosidad. Cromatografía de exclusión por tamaños.....	29
2.4 Preparación de películas poliméricas y Tratamiento térmico.....	32
2.5 Caracterización estructural y térmica de las películas de polímero.....	34
2.5.1 Difracción de rayos X a ángulos altos (WAXD).....	34
2.5.2 Análisis termogravimétrico.....	35
2.5.3 Calorimetría diferencial de barrido.....	37
2.5.4 Densidad y Fracción de volumen libre.....	39
2.6 Propiedades mecánicas.....	42
2.7 Evaluación como membranas de separación de gases.....	44
CAPÍTULO 3.....	51
POLIIMIDAS AROMÁTICAS CON GRUPOS TRIFLUOROMETILOS.....	51
3.1 Introducción.....	52
3.2 Parte experimental.....	57
3.2.1 Reactivos y disolventes.....	57
3.2.2 Síntesis de poliimidas y preparación de películas poliméricas.....	57
3.3 Resultados y discusión.....	59

3.3.1	Síntesis de poliimidas y preparación de películas poliméricas	59
3.3.2	Caracterización espectroscópica y estructural.....	61
3.3.3	Propiedades de las poliimidas aromáticas y de sus membranas.....	68
3.3.4	Evaluación como membranas de separación de gases	77
CAPÍTULO 4.....		93
COPOLÍMIDAS AROMÁTICAS DERIVADAS DE CF₃TBAPB CON GRUPOS CARBOXILOS. ESTUDIOS DE ENTRECruzAMIENTO COVALENTE		93
4.1	Introducción.....	94
4.2	Parte Experimental.	101
4.2.1	Reactivos y disolventes.	101
4.2.2	Síntesis de copoliimidas y preparación de películas poliméricas.	101
4.2.3	Entrecruzamiento mediante esterificación de grupos carboxilo.	102
4.3	Resultados y discusión.....	103
4.3.1	Síntesis de copoliimidas. Preparación de las membranas entrecruzadas.	103
4.3.2	Caracterización espectroscópica y estructural.....	103
4.3.3	Propiedades de las poliimidas y de las membranas.....	108
4.3.4	Propiedades como membranas de separación de gases: Permeabilidad y Estudio de plastificación.....	115
CAPÍTULO 5.....		122
POLIIMIDAS BIFENILÍCAS AROMÁTICAS FLUORADAS. PERMEABILIDAD CON MEZCLAS REALES DE GASES Y SOLUBILIDAD.....		122
5.1	Introducción.....	123
5.2	Parte Experimental	126
5.2.1	Síntesis y caracterización de intermedios y monómeros.....	126
5.2.2	Síntesis de poliimidas y preparación de películas poliméricas	130
5.3	Resultados y discusión.....	131
5.3.1	Síntesis y caracterización de monómeros.....	131
5.3.2	Síntesis de polímeros.....	139
5.3.3	Caracterización de polímeros y membranas poliméricas.	140
5.3.4	Propiedades de las poliimidas	142
5.3.5	Evaluación como membranas de separación de gases.	147

CAPÍTULO 6.....	166
NUEVAS POLIIMIDAS AROMÁTICAS DE ELEVADA RIGIDEZ CON GRUPOS ESPIRÁNICOS.....	166
6.1 Introducción.....	167
6.2 Parte Experimental	170
6.2.1 Síntesis y caracterización de intermedios y monómeros.....	170
6.2.2 Síntesis de poliimidas y preparación de películas poliméricas.	174
6.3 Resultados y discusión.....	175
6.3.1 Síntesis y caracterización de monómeros.....	175
6.3.2 Síntesis y caracterización de polímeros.	181
6.3.3 Propiedades de las poliimidas	186
6.3.4 Evaluación como membranas de separación de gases.	193
CONCLUSIONES.....	196

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN GENERAL

1.1 Importancia de los procesos de separación mediante membranas

Uno de los avances tecnológicos más importantes del final del siglo XX ha sido el desarrollo industrial de procesos de separación por **membranas** como son la ósmosis inversa (OI), la ósmosis directa (OD), la nanofiltración (NF), la ultrafiltración (UF), la microfiltración (MF), la diálisis (DL), la electrodiálisis (ED), la pervaporación (PV) y la **separación de gases (GS)**^{1,2,3,4}. Las separaciones de distintos componentes mediante membranas generalmente se basan en diferencias de tamaño o de carga electrostática de las sustancias a separar, y cubren un amplio intervalo de tamaños, como se muestra en la Figura 1⁵.

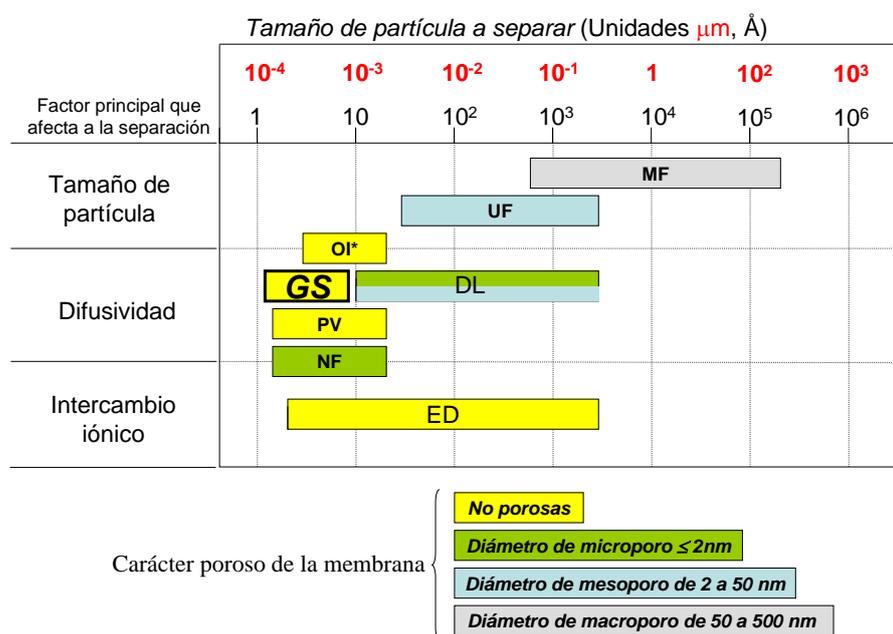


Figura 1. Intervalos de aplicación y factores que afectan a los procesos de separación.

*El intervalo que se considera para la ósmosis inversa es el mismo que para la ósmosis directa.

Aunque estos avances han ido asociados al descubrimiento de nuevos materiales de diversos tipos: cerámicos, metálicos, poliméricos, hasta el momento solo los polímeros han

¹ M. Mulder, *Basic principles of membrane technology*, Kluwer Academic Publishers, London (1991).

² K. Scott, *Handbook of industrial membranes*, Elsevier, Oxford (1995).

³ K. Ghosal and B. D. Freeman, *Gas separation using polymer membranes: An overview*, Polym. Adv. Technol., 5, 673 (1994).

⁴ S. P. Nunes, and K. -V. Peinemann, *Membrane Technology in the Chemical Industry*, Wiley-VCH: Weinheim (2001).

⁵ D. Cuellas, *Membranas poliméricas para separación de gases: poliimidas isoméricas y sistemas híbridos con nanocargas*, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, Universidad Complutense de Madrid (2011).

permitido resolver favorablemente las relaciones prestaciones-precio-durabilidad que han de cumplirse en cualquier desarrollo industrial.

En este contexto se inscribe esta memoria, que está dirigida al diseño y preparación de nuevas membranas poliméricas para ser evaluadas como materiales alternativos en procesos de separación de gases.

La separación de gases mediante membranas selectivas es una operación todavía poco desarrollada que ha encontrado utilidad en casos concretos, pero no ha conseguido desplazar todavía a los procesos tradicionales como son la separación mediante absorbentes específicos o la destilación criogénica. No obstante, se han producido ya algunos desarrollos de interés industrial (puede señalarse que el 30% del nitrógeno industrial se produce ya por separación de los componentes del aire mediante membranas poliméricas semipermeables) y se cuenta además con el conocimiento necesario para la explotación de las membranas, gracias al gran esfuerzo innovador realizado por muchos grupos en todo el mundo^{6,7,8,9,10,11,12}. Prácticamente todos los polímeros conocidos se han estudiado de una u otra forma como membranas de separación. De esta manera, se ha generado una elevada base de conocimiento, que ha servido para la elaboración de bases de datos, que sirven de guía a la hora de plantearse la preparación racional de nuevos polímeros para separación de gases^{13,14}.

En la actualidad, existe una búsqueda de nuevos materiales capaces de separar parejas de gases de importancia económica que hace tiempo no se contemplaba. Entre estas nuevas aplicaciones, algunas de ellas derivadas del problema del calentamiento global o del aprovechamiento de recursos naturales que pueden explotarse en la actualidad usando tecnologías avanzadas, (por ejemplo pozos que poseen cantidades importantes de petróleo o de gas donde se utilizaron métodos anticuados de extracción, aprovechamiento del carbón en centrales térmicas más eficientes o para la producción de gas de síntesis, etc.) destacan la

⁶ W. Koros and R. Majan, *Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies?*, J. Membr. Sci., 175, 181 (2000).

⁷ D. Ayala, A. E. Lozano, J. de Abajo, C. García-Perez, J. G. de la Campa, K.-V. Peinneman, B. D. Freeman and R. Prabhakar, *Gas separation properties of aromatic polyimides*, J. Membr. Sci., 215, 61 (2003).

⁸ M.G. Buonomenna, W. Yaveb and G. Golemmea, *Some approaches for high performance polymer based membranes for gas separation: block copolymers, carbon molecular sieves and mixed matrix membranes*, RSC Advances, 2, 10745 (2012).

⁹ Y. Zhang, J. Sunarso, S. Liu and R. Wang, *Current status and development of membranes for CO₂/CH₄ separation: A review*, International Journal of Greenhouse Gas Control, 12, 84 (2013).

¹⁰ H. Yang, Z. Xu, M. Fan, R. Gupta, R. B. Slimane, A. E. Bland and I. Wright, *Progress in carbon dioxide separation and capture: A review*, Journal of Environmental Sciences, 20, 14 (2008).

¹¹ S. Sridhar, B. Smitha and T. M. Aminabhavi, *Separation of carbon dioxide from natural gas mixtures through polymeric membranes—A review*, Separation & Purification Reviews, 36, 113 (2007).

¹² G. Maier, *Gas Separation with Polymer Membranes*, Angew. Chem. Int. Ed. 37, 2960 (1998).

¹³ S. A. Stern, *Polymers for gas separations: the next decade*, J. Membr. Sci., 94, 1 (1994).

¹⁴ W. Ho and K. K. Sirkar, *Membrane handbook*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1992).

separación inversa de oxígeno/nitrógeno, separación de metano/nitrógeno, separación de gases ácidos que poseen azufre en su estructura, y un largo número de aplicaciones que en la actualidad tienen un campo de actuación económica extraordinariamente importante. Desde la década de los 80 del siglo pasado, se ha realizado un enorme esfuerzo para mejorar las posibilidades de aplicación de las membranas poliméricas^{15,16,17,18}. En la Figura 2 se muestra un cronograma de los hechos más relevantes que han sucedido en este campo. Además, en la Tabla 1, a modo de ejemplo, se recogen algunos de los suministradores de estas tecnologías junto con el tipo de material polimérico empleado en cada caso para la formación de las membranas¹⁷.

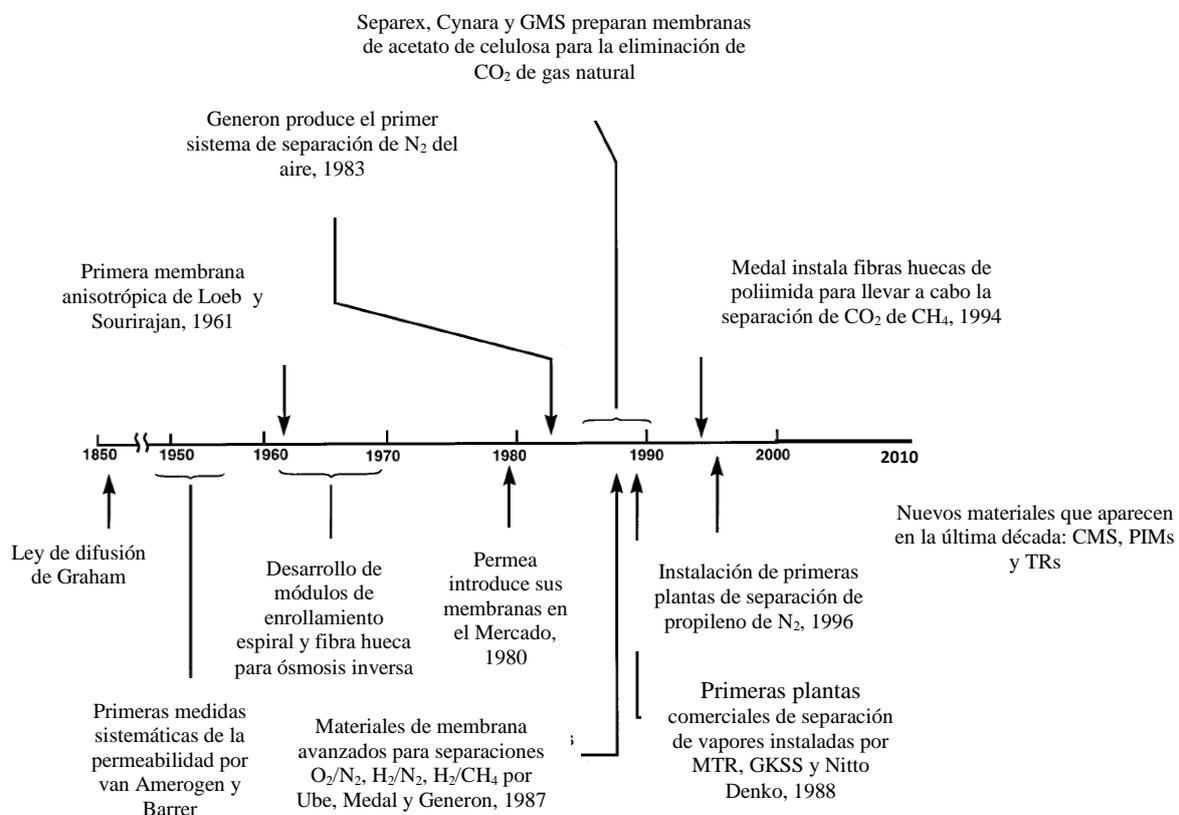


Figura 2. Hitos más relevantes en el campo de la separación de gases mediante membranas del siglo XX. Adaptado de la cita 17.

¹⁵ P. Bernardo, E. Drioli and G. Colemme, *Membrane gas separation: a review/state of art*, Ind. Eng. Chem, Res., 48, 4638 (2009).

¹⁶ D. R. Paul and Y. P. Yampolskii, *Polymeric gas separation membranes*, CRC Press, Boca Raton (1994).

¹⁷ W. S. W. Ho and K. K. Sirkar, ch. 2, in *Membrane Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York (1992). R. E. Kesting and A. K. Fritzsche, *Polymeric gas separation membranes*, John Wiley & Sons, New York (1993).

¹⁸ R. W. Baker, *Future Directions of Membrane Gas Separation Technology*, Ind. Eng. Chem. Res, 41, 1393 (2002).

Tabla 1. Principales compañías de membranas y materiales de membranas usados.

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

Como se puede observar en la tabla anterior, a pesar de la gran cantidad de materiales poliméricos investigados para separación de gases, el número de los polímeros empleados comercialmente es bastante reducido. Entre ellos se encuentran:

- Polímeros de tipo caucho o de naturaleza elastomérica, como pueden ser: polidimetilsiloxano (PDMS), polióxidos de etileno y propileno (PEO y PPO), y copolímeros tipo amida, polimetil pentano (PMP), o politrimetilsililpropino (PTMSP). Estos dos últimos polímeros dan lugar a membranas con extraordinarias permeabilidades, por lo que comúnmente se les denominan polímeros ultrapermeables^{19,20}.
- Polímeros vítreos (polímeros de ingeniería): polióxidos de fenileno (POF), polieterimididas (PEI), polieter-sulfonas (PES), policarbonatos (PC), poliimididas (PI), poliacetato de celulosa (CA) y polisulfonas (PS). Estos polímeros operan a temperaturas muy por debajo de su temperatura de transición vítrea (Tg), y por tanto

¹⁹R. W. Baker, *Membranes for Vapor/Gas Separation*, http://www.mtrinc.com/publications/MT01%20Fane%20Memb%20for%20VaporGas_Sep%202006%20Book%20Ch.pdf, visitado diciembre 2012.

²⁰B. D. Freeman and I. Pinnau, *Separation of gases using solubility-selective polymers*, Trends in Polym. Sci., 5, 167 (1997).

poseen muy poca movilidad segmental, actuando como eficaces tamices a nivel molecular.

El crecimiento potencial del mercado para la separación de gases basado en membranas lo estimó Baker en 2002 y se muestra en la Tabla 2. Este investigador predijo un incremento desde 155 millones de dólares en el año 2000 a 760 millones en el 2020, debido al desarrollo que experimentaría la tecnología de membranas. En el 2010, Baker estimó que el gasto ascendería a los 350 millones de dólares. Sin embargo, en una publicación reciente de Yampolskii, se recoge que el crecimiento ha sido más rápido de lo que se predijo, elevándose la cifra en el 2010 hasta los 500 millones de dólares²¹. Por tanto, estos datos indican el gran auge y desarrollo de las membranas en este sector, que superará ampliamente los 750 millones de dólares en el 2020.

Tabla 2. Mercado de las membranas de separación de gases.

Separación	Mercado / Millones \$		
	2000	2010	2020
<i>N₂ de aire</i>	75	100	125
<i>O₂ de aire</i>	<1	10	30
<i>H₂</i>	25	60	100
<i>Vapor/ N₂</i>	10	30	60
<i>Vapor/ Vapor</i>	0	30	125
<i>Otros</i>	10	30	100
<i>Gas natural</i>	30	90	220
<i>Total</i>	150	350	760

1.2 Fenómenos de transporte en membranas de separación de gases

La evaluación de una película polímero como membrana de separación requiere conocer el **Coefficiente de Permeabilidad** (P), que se define como el flujo de gas que atraviesa una membrana por unidad de superficie, y la **Selectividad** (α) de un gas respecto a otro, que es idealmente la relación entre la permeabilidad del gas que permea más rápido y la del que lo hace más lentamente. A su vez, la permeabilidad es directamente proporcional a la difusividad de ese gas a través de la membrana y a su solubilidad (basada en la afinidad entre gas y

²¹ Y. Yampolskii, *Polymeric gas separation membranes*, *Macromolecules*, 45, 3298 (2012).

membrana) ²². Estos términos se describirán con mayor detalle en el capítulo 2 de esta memoria.

Una membrana óptima para procesos de separación es aquella que posee a la vez elevados valores de permeabilidad y selectividad. Como consecuencia de este mecanismo, existe una relación inversa entre la permeabilidad de una membrana frente a diferentes gases y su capacidad para separar estos gases (selectividad). Esta observación del compromiso que existe entre P y α es empírica y prácticamente universal como se explicará en el apartado siguiente. Además, es el principal inconveniente que presentan las membranas frente a otros procesos de purificación de gases, puesto que cuando se consigue un aumento de permeabilidad se produce simultáneamente una disminución de selectividad y viceversa. Por tanto, es fundamental entender el mecanismo de transporte que tiene lugar en las membranas para poder diseñar con éxito nuevos materiales que satisfagan las necesidades en el proceso de separación de gases.

En la Figura 3 se resumen dos situaciones extremas del comportamiento de moléculas de gas de diferente tamaño dependiendo de la movilidad del sistema.

²² W.J. Koros and R.T. Chern, *Separation of gaseous mixtures using polymer membranes*, Handbook of separation process technology, John Wiley & Sons, New York (1987).



Permeabilidad a través de un sistema de alta movilidad.

Permeabilidad a través de un sistema de movilidad restringida.

Figura 3. Representación esquemática del comportamiento de dos permeantes de diferente tamaño en un sistema de alta movilidad molecular (izquierda) y en un tamiz molecular de movilidad restringida (derecha).

En primer lugar, en un líquido las moléculas están en movimiento continuo y caótico. Por ello, las moléculas del gas pueden participar en ese movimiento rápido, lo que conduce a frecuentes saltos difusivos y a altos coeficientes de difusión. Aunque las moléculas gaseosas de mayor volumen experimentarán menos oportunidades para que se produzcan los saltos difusivos, las diferencias entre un gas y otro no serán muy grandes, como consecuencia de la alta movilidad del líquido. Consecuentemente, los líquidos no proporcionan una significativa selectividad basada en el tamaño de las moléculas de gas. Este es el comportamiento que cabe esperar para polímeros tipo caucho, donde los segmentos de cadena tienen también una elevada movilidad, similar a la de las moléculas de los líquidos.

El otro extremo de comportamiento es el definido por un tamiz molecular. En este caso, las moléculas están regularmente organizadas, con un tamaño de hueco determinado. Aquí, una molécula de gas sería capaz de dar un salto difusivo solamente si su tamaño fuera menor que el tamaño fijo de los huecos que hay en la estructura. Una estructura de tamiz molecular de este tipo presentaría una selectividad por tamaños muy elevada. El comportamiento de los polímeros vítreos es similar al de los tamices moleculares, ya que la movilidad de las cadenas está muy restringida, aunque en este caso la distribución de los átomos no es regular y por tanto el tamaño y distribución de los huecos tampoco lo es.

El mecanismo de separación de membranas de este tipo, tanto en polímeros convencionales, como en tamices moleculares de carbono (CMS) y en polímeros ultra-rígidos, se muestra en la Figura 4²³.

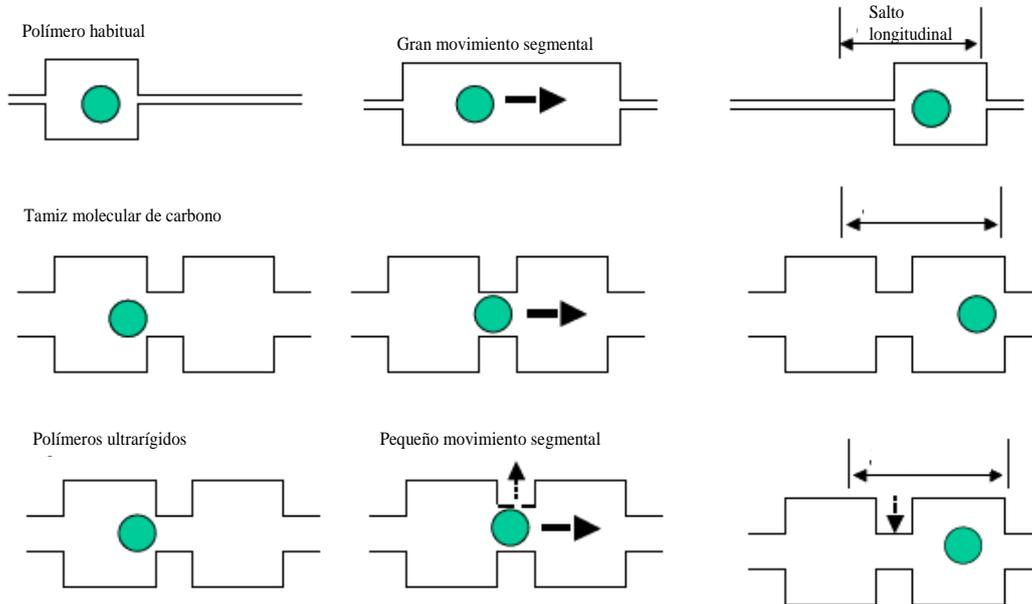


Figura 4. Ilustración idealizada de la difusión mediante saltos entre unidades de volumen libre del gas penetrante en membranas poliméricas clásicas (arriba), en tamices moleculares de carbono, CMS, (medio) y en polímeros de naturaleza ultra-rígida (abajo).

(Figura adaptada de la cita 22)

La baja permeabilidad que presenta un polímero vítreo se debe a que se tienen que dar condiciones energéticas adecuadas para que se generen huecos dentro de la matriz de la membrana lo suficientemente grandes para que permitan el paso del gas. Este proceso es dinámico, y da lugar a que las moléculas de mayor tamaño difundan a menor velocidad a través de la membrana, originando valores elevados de selectividad. Es decir, es preciso que se produzcan movimientos segmentales de gran alcance, que están restringidos, para que tenga lugar el salto longitudinal del gas. En el caso de los CMS, la generación de huecos o cavidades no es dinámica, ya que estos se encuentran en el material, por lo que la difusividad de estos materiales será alta. Para conseguir el mismo salto longitudinal que se debería obtener en una membrana polimérica convencional no es preciso un gasto energético interno tan elevado como en el caso anterior. En el caso de polímeros de naturaleza ultra-rígida, la

²³ R. L. Burns and W. J. Koros, *Structure-property relationships for poly(pyrrolone-imide) gas separation membranes*, *Macromolecules*, 36, 2374 (2003).

difusión está controlada por movimientos segmentales de corto alcance, que dan lugar a mayores selectividades que en los CMS, pero con menores permeabilidades.

Por tanto, de acuerdo con el modelo comúnmente aceptado en la actualidad, la difusión de las moléculas de gas a través de una membrana polimérica densa se produce mediante un mecanismo de saltos entre los huecos, o elementos de volumen libre, originados por el deficiente empaquetamiento de las cadenas moleculares. El conjunto de esos huecos es el denominado volumen libre. Este mecanismo de saltos en polímeros amorfos, en estado vítreo, ocurre por la apertura de canales temporales que conectan los elementos de volumen libre debido a fluctuaciones térmicas de las cadenas moleculares. Por tanto, la difusión está controlada por la fracción de volumen libre (FFV), y la movilidad molecular a $T \ll T_g$. En los últimos tiempos, se han encontrado evidencias experimentales que permiten asegurar que además de la FFV, la distribución de ese volumen libre es un factor fundamental. No obstante, y en contraste con la facilidad de medida de FFV, la determinación de su distribución es compleja y solo puede lograrse mediante técnicas muy sofisticadas, entre las que cabe destacar la aniquilación positrónica, PALS^{24,25,26}. Además, para ciertos gases tiene también gran importancia la solubilidad, que es un parámetro termodinámico controlado por las interacciones entre el gas y el polímero.

1.3 Evaluación de membranas de separación de gases

Para conocer que requisitos son los mínimos a la hora de diseñar un material para separación de gases, debemos tener en cuenta las consideraciones realizadas por L. M. Robeson en 1991²⁷, quién a partir de los datos de permeabilidad para multitud de membranas (y por tanto basados en una ingente cantidad de trabajo anterior), realizó un ajuste mediante la ecuación $P_i = K\alpha_{ij}^n$ (siendo K y n parámetros de ajuste, P_i la permeabilidad del gas i que permea más rápido y α_{ij} la selectividad del gas i frente al gas j). De esta manera, y en escala logarítmica, se obtuvieron rectas para diferentes parejas de gases, que se suelen definir como

²⁴C. Camacho-Zuñiga, F. A. Ruiz-Treviño, S. Hernández-López, M. G. Zolotukhin, F. H. J. Maurer and A. González-Montiel, *Aromatic polysulfone copolymers for gas separation membrane applications*, J. Membr. Sci., 340, 221 (2009).

²⁵A. Y. Alentiev, V. P. Shantarovich, T. C. Merkel, V. I. Bondar, B. D. Freeman and Y. P. Yampolskii, *Gas and vapor sorption, permeation, and diffusion in glassy amorphous Teflon AF1600*, Macromolecules, 35, 9513 (2002).

²⁶C. Nagel, K. Günther-Schade, D. Fristch, T. Strunskus and F. Faupel, *Free volume and transport properties in highly selective polymer membranes*, Macromolecules, 35, 2071 (2002).

²⁷L. M. Robeson, *Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes*, J. Membr. Sci., 62, 165 (1991).

límites superiores de Robeson (Figura 5) y que en la actualidad se han convertido en una de las herramientas más útiles para evaluar de una manera rápida y sencilla si una membrana tiene buenas propiedades de separación, ya que cuanto más cerca se esté de la recta, o mejor aún si se sobrepasa ese límite, mejores serán dichas propiedades. En general, se ha encontrado que los materiales que más se aproximaban al límite eran polímeros amorfos, con estructuras que dificultaban el empaquetamiento, lo que daba lugar a membranas con un elevado volumen libre, y por ello altamente permeables, pero que al mismo tiempo poseían una importante rigidez, lo que restringía la movilidad de las cadenas y facilitaba el comportamiento como tamices moleculares, dando lugar a una elevada selectividad. Por aquellas fechas, los escasos polímeros que superaban este límite eran algunas politriazinas y polipirrolonas, materiales que son muy difíciles de procesar debido a su dificultad de síntesis y a su bajísima solubilidad en disolventes orgánicos convencionales.

La justificación teórica de la ecuación la describió B. D. Freeman en 1999²⁸, indicando que la pendiente de la recta es consecuencia de la fuerte naturaleza de tamiz molecular de las membranas poliméricas densas, debido a la rigidez y separación de las cadenas moleculares, siendo la diferencia de los diámetros cinéticos de las moléculas de gas a separar el factor que controla la separación. De esta manera, ambos autores coinciden en que el coeficiente de difusión es el factor que gobierna principalmente las propiedades de separación de las membranas vítreas²⁹.

Posteriormente, en 2008, L. M. Robeson³⁰, ha revisado su límite superior, para dar cabida a la multitud de materiales que se habían preparado desde 1991, excluyendo, como ya hizo anteriormente, aquellos que por su naturaleza caen dentro de las categorías de membranas heterogéneas (membranas híbridas), modificadas superficialmente o membranas porosas.

A pesar de esta sistematización, algunos de los principales inconvenientes que ha encontrado la investigación en este campo vienen del hecho de que todo el conocimiento es prácticamente empírico. Así, normalmente se ha recurrido a los métodos de ensayo y error, sintetizando nuevas estructuras siguiendo criterios y reglas establecidas en función de resultados previos, aunque, adicionalmente, se han realizado estudios mediante técnicas de modelado molecular, para poder predecir en cierta manera el comportamiento de las cadenas

²⁸ B. D. Freeman, *Basis of permeability/selectivity trade-off relations in polymeric gas separation membranes*, *Macromolecules*, 32, 365 (1999).

²⁹ L. M. Robeson, B. D. Freeman, D. R. Paul and B. W. Rowe, *An empirical correlation of gas permeability and permselectivity in polymers and its theoretical basis*, *J. Membr. Sci.*, 341, 178 (2009).

³⁰ L. M. Robeson, *The upper bound revisited*, *J. Membr. Sci.*, 320, 390 (2008).

poliméricas frente al paso de diferentes gases^{31,32,33}. Finalmente, con el análisis de los datos experimentales obtenidos se pueden proponer relaciones estructura-propiedades en función de la composición química de los monómeros de partida y las prestaciones de las membranas en separación de gases.

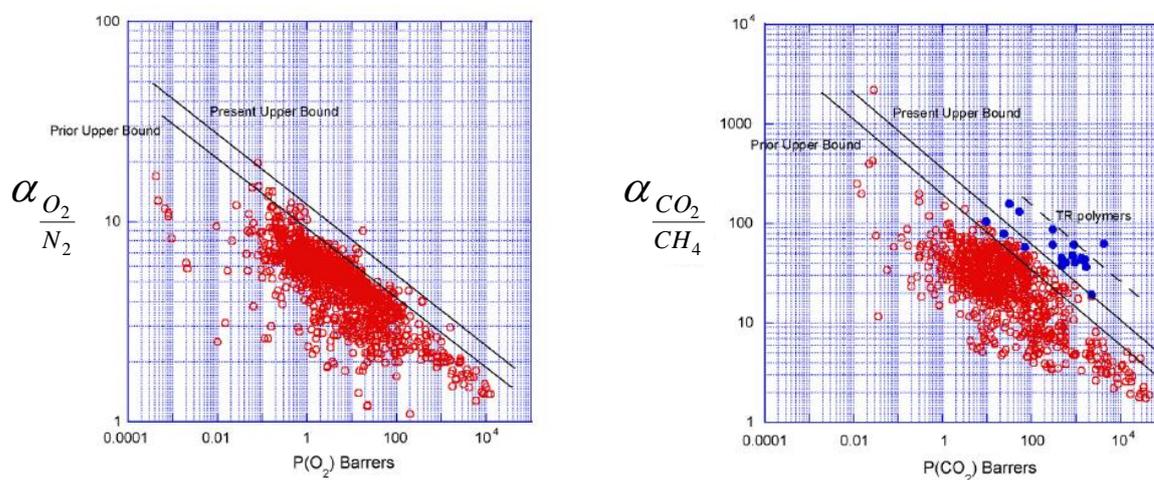


Figura 5. Representación de la selectividad O_2/N_2 y CO_2/CH_4 frente a la permeabilidad al O_2 y el CO_2 , respectivamente³⁰.

1.4 Diseño de nuevos polímeros y últimas tendencias en separación de gases

Aunque existen muchos tipos de polímeros, y aparecen nuevas estructuras continuamente, muy pocos ofrecen un balance de propiedades adecuado para ser candidatos en el campo de la separación de gases. Si consideramos las condiciones de innovación y potencial competitividad exigibles, solo pueden considerarse los polímeros que cumplan con los siguientes requisitos mínimos:

- Capacidad de procesado a filmes y membranas, preferiblemente a partir de disoluciones
- Baja o nula cristalinidad
- Temperatura de transición vítrea al menos 100 °C superior a la ambiente
- Estabilidad térmica por encima de 300 °C (TGA, aire)
- Buenas propiedades mecánicas (Carga a rotura > 50 MPa, Módulo elástico >1-2 GPa)

³¹ D. Hoffman, L. Fritz, J. Ulbrich, C. Shepers and M. Böhning, *Detailed atomistic molecular modelling of small molecule diffusion and solution processes in polymeric membranes materials*, Macrom. Theory Simul., 9, 293 (2000).

³² Y. Yampolskii, S. Shisnatskii, A. Alentiev and K. Loza. *Correlations with and prediction of energies of gas permeation and diffusion in glassy polymers*, J. Membr. Sci., 148, 59 (1998).

³³ T. M. Madkour and J. E. Mark. *Molecular modeling investigation of the fundamental structural parameters of polymers of intrinsic microporosity for the design of tailor-made ultrapermeable and highly selective gas separation membranes*, J. Membr. Sci., 431, 37 (2013).

- Buena resistencia química

Salvo escasísimas excepciones, únicamente algunos polímeros de condensación aromáticos son capaces de satisfacer estas condiciones. Se ha encontrado experimentalmente que muchos de los mejores materiales para la obtención de membranas de separación de gases son las poliimidas, polímeros que han alcanzado en este campo una cierta importancia comercial, como consecuencia de una adecuada combinación de precio y accesibilidad de los monómeros, facilidad de síntesis y balance de propiedades.

Por ello, la química de las **poliimidas** ha recibido particular atención durante los últimos treinta años^{34,35,36,37,38,39}.

Existen dos tipos de poliimidas:

- Poliimidas de condensación, que son aquellas que, como su nombre indica, se obtienen mediante reacciones de policondensación, habitualmente entre un dianhídrido y una diamina, lo que conduce a la formación de los ciclos imida durante la reacción de condensación.
- Poliimidas de adición, que se obtienen generalmente por polimerización de dobles enlaces a partir de moléculas que poseen los grupos imida preformados.

Las poliimidas de condensación son las más ampliamente estudiadas, y particularmente las **poliimidas aromáticas** han sido objeto de estudio por numerosos grupos de investigación en las últimas cuatro décadas.

Las poliimidas aromáticas presentan excelentes propiedades térmicas y mecánicas, una elevada resistencia a agentes químicos y capacidad de formar películas poliméricas, pues la mayoría suelen presentar pesos moleculares suficientemente altos. Todo ello las convierten en buenos materiales para la separación de gases.

³⁴ I. Rozhanskii, K. Okuyama and K. Goto. *Synthesis and properties of polyimides derived from isomeric biphenyltetracarboxylic dianhydrides*, Polymer, 41, 7057 (2000).

³⁵ L. M. Costelo and W. J. Koros, *Thermally stable polyimide isomers for membrane-based gas separations at elevated temperatures*, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 33, 135 (1995).

³⁶ M. R. Coleman and W. J. Koros, *Isomeric polyimides based on fluorinated dianhydrides and diamines for gas separation applications*, J. Membr. Sci., 50, 285, (1990).

³⁷ M. R. Coleman and W. J. Koros, *The transport properties of polyimide isomers containing hexafluoropropylidene in the diamine residue*, J. Polym. Sci. Part: B, Polym. Phys., 32, 1915 (1994).

³⁸ K. Vanhercka, G. Koeckelberghsb, Ivo and F.J. Vankelecoma, *Crosslinking polyimides for membrane applications: A review*, Progress in Polymer Science, in press, <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.11.001>.

³⁹ Y. Xiao, B. T. Low, S. S. Hosseini, T. S. Chung and D. R. Paul, *The strategies of molecular architecture and modification of polyimide-based membranes for CO₂ removal from natural gas—A review*, Progress in Polymer Science, 34, 561 (2009).

Otra ventaja de estos polímeros es la relativa facilidad de preparación de distintas series con diferencias sistemáticas en la estructura química, debido a la gran variedad de dianhídridos y diaminas existentes en el mercado.

Por todo ello, se han realizado numerosas investigaciones basadas en el estudio de las relaciones entre la estructura química y las propiedades de separación de gases de numerosas familias de poliimidas aromáticas. La primera publicación a este respecto fue la patente de Hoehn en la Dupont (1972)⁴⁰, donde estableció algunos criterios para elegir estructuras químicas de poliimidas, poliésteres y poliamidas que pudieran ser usadas adecuadamente como membranas de separación de gases:

- 1) La unidad repetitiva de la cadena principal de polímero tiene que tener al menos una subunidad rígida divalente, y los dos enlaces sencillos principales de la cadena principal desde la que se extienden no deben ser lineales.
- 2) La cadena de polímero no debe ser estéricamente capaz de rotar 360° sobre al menos uno de los enlaces mencionados en 1.
- 3) La estructura del polímero tiene que tener al menos un 50% de átomos que formen parte de anillos aromáticos en la unidad repetitiva.

Existe, desde mediados de los años ochenta, un gran número de trabajos que estudian la relación entre estructura química de un material y su comportamiento como membranas de separación de gases^{41,42}. En ellos se han comparado poliimidas de estructura similar y se ha estudiado como afectaban los cambios en la estructura química a las propiedades de permeación. La densidad de empaquetamiento y la movilidad local de las cadenas de polímero son los principales factores que controlan la permeabilidad y la permeoselectividad en las PIs que no tienen grupos específicos capaces de interactuar de manera apreciable con las moléculas de gas. La densidad de empaquetamiento depende de la rigidez de la cadena, de la fortaleza de las interacciones entre las cadenas del polímero y de los grupos voluminosos existentes en la cadena polimérica. Otro factor que afecta notablemente a la densidad de empaquetamiento es la interacción por complejos de transferencia de carga (CT), que es una interacción electrónica entre las unidades de dianhídrido aromático, que actúan como aceptores y las de diamina, que actúan como dadoras de electrones. Hay que señalar que aunque muy pocas poliimidas superan el límite de Robeson de 1991 a día de hoy, son

⁴⁰ H. H. Hoehn, *Heat treatment of membranes of selected polyimides, polyesters and polyamides*, US Patent, 3,822,202, DuPont Co. (1972).

⁴¹ C. E. Powell, and G. G. Qiao, *Polymeric CO₂/N₂ gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases*, J. Membr. Sci., 279, 1 (2006).

⁴² H. Yang, Z. Xu, M. Fan, R. Gupta, R. B. Slimane, A. E. Bland, and I. Wright, *Progress in carbon dioxide separation and capture: A review*, Journal of Environmental Sciences, 20, 14 (2008).

materiales muy empleados a nivel industrial, debido a su buen balance de propiedades, como se ha comentado anteriormente.

En cuanto a las últimas tendencias a nivel experimental que han dado lugar a materiales con mejores propiedades como membranas de separación de gases, se encuentran entre otros los tamices moleculares de carbono (**CMS**), los polímeros de microporosidad intrínseca (**PIMs**), y los materiales reorganizados térmicamente (**TR**).

Los **CMS** son membranas preparadas a partir de la pirólisis controlada de precursores poliméricos a elevadas temperaturas. Las condiciones de la pirólisis dependen de los precursores y del tipo de separación a efectuar⁴³. Estos materiales son de gran interés puesto que combinan la procesabilidad del polímero precursor y la eficiencia de membranas inorgánicas (como las zeolitas, membranas metálicas o de carbono)^{44,45}. No obstante, sus propiedades mecánicas son muy mediocres con alargamientos a rotura muy bajos.

Probablemente, el ejemplo más extremo de cómo influye el empaquetamiento de las cadenas poliméricas en la permeabilidad (P) y cómo la rigidez condiciona la selectividad (α), pertenece a trabajos recientes, entre otros, del grupo de McKeown^{46,47,48,49,50,51,52,53}, que han logrado sintetizar polímeros muy rígidos y con altas restricciones conformacionales. Estos materiales se denominaron por los autores polímeros de microporosidad intrínseca o **PIMs** (Figura 6), y se obtienen mediante una vía de síntesis teóricamente muy eficiente. Como se puede observar en la Figura 7, el sistema espiro (resaltado en naranja), introduce puntos de torsión en la macromolécula, rompiendo la linealidad, y por tanto, disminuyendo su capacidad

⁴³ O. Karvan, J. R. Johnson, P. J. Williams and W. J. Koros, *A pilot-scale system for carbon molecular sieve hollow fiber membrane manufacturing*, Chem. Eng. Technol., 36, 53 (2013).

⁴⁴ J. Caro, M. Noack, P. Kölsch and R. Schäfer, *Zeolite membranes – state of their development and perspective*, Microporous and Mesoporous Materials, 38, 3 (2000).

⁴⁵ N. N. Li, A. G. Fane, W. S. Ho and T. Matsuura, *Advanced Membrane Technology and Applications*, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ (2008).

⁴⁶ P. M. Budd, S. M. Makhseed, B. S. Ghanem, K. J. Msayib, C. E. Tattershall and N. B. McKeown, *Microporous polymeric materials*, Materials Today, 7, 40 (2004).

⁴⁷ P. M. Budd, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, B. S. Ghanem, K. J. Reynolds, N. B. McKeown and D. Fritsch, *Gas separation membranes from polymers of intrinsic microporosity*, J. Membr. Sci., 251, 263 (2005).

⁴⁸ S. Thomas, I. Pinnau, N. Du and M. D. Guiver, *Hydrocarbon/hydrogen mixed-gas permeation properties of PIM-1, an amorphous microporous spirobisindane polymer*, J. Membr. Sci., 338, 1 (2009).

⁴⁹ P. M. Budd, N. B. McKeown, B. S. Ghanem, K. J. Msayib, D. Fritsch, L. Starannikova, N. Belov, O. Sanfirova, Y. Yampolskii and V. Shantarovich, *Gas permeation parameters and other physicochemical properties of a polymer of intrinsic microporosity: Polybenzodioxane PIM-1*, J. Membr. Sci., 325, 851, (2008).

⁵⁰ M. Heuchel, D. Fritsch, P. M. Budd, N. B. McKeown and D. Hofmann, *Atomistic packing model and free volume distribution of a polymer with intrinsic microporosity (PIM-1)*, J. Membr. Sci., 318, 84 (2008).

⁵¹ S. Thomas, I. Pinnau, N. Du and M. D. Guiver, *Pure and mixed-gas permeation properties of a microporous spirobisindane-based ladder polymer (PIM-1)*, J. Membr. Sci., 333, 125 (2009).

⁵² J. Weber, N. Du and M. D. Guiver, *Influence of intermolecular interactions on the observable porosity in intrinsically microporous polymers*, Macromolecules, 44, 1763 (2011).

⁵³ J. Weber, Q. Su, M. Antonietti and A. Thomas, *Exploring polymers of intrinsic microporosity – microporous, soluble polyamide and polyimide*, Macromol. Rapid Commun., 28, 1871 (2007).

de empaquetar de manera eficiente, lo cual conduce a un aumento de volumen libre de la matriz polimérica. Estos polímeros poseen valores de permeabilidad muy altos, comparables a las mejores membranas de carbón del tipo **CMS**, aunque sus valores de selectividad son relativamente bajos. El mayor inconveniente de este tipo de estructuras es la falta de flexibilidad de diseño a la hora de generar nuevos polímeros con estas características, el elevado coste de los monómeros, y la dificultad de obtener materiales con buenas propiedades mecánicas^{54,55,56}. Otro tipo de materiales con estas características son las poliimidas PIM, que también son muy costosas y difíciles de obtener⁵⁷.

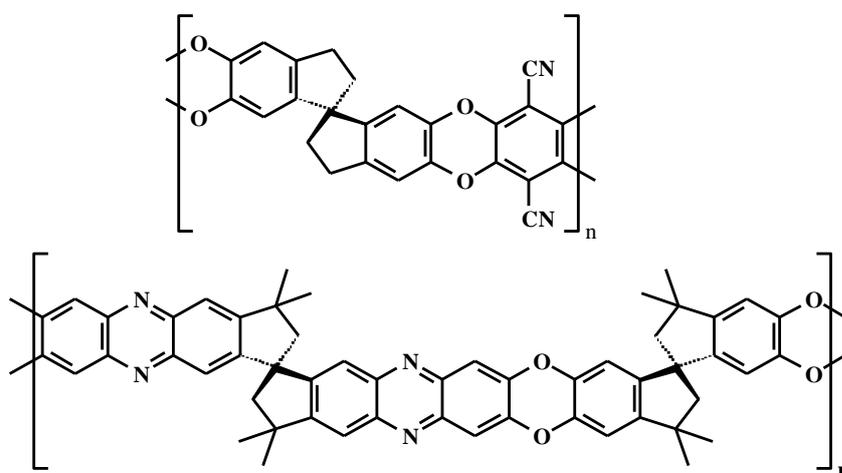


Figura 6. Estructuras químicas de polímeros obtenidos por McKeown et al.⁴⁶.

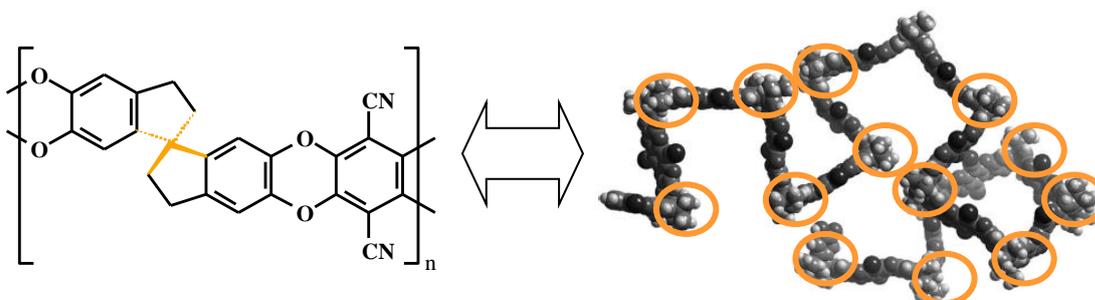


Figura 7. Modelado molecular de un PIM mostrando los plegamientos que impiden el empaquetamiento entre cadenas.

⁵⁴ P. M. Budd and N. B. McKeown, *Highly permeable polymers for gas separation membranes*, *Polym. Chem.*, 1, 63 (2010).

⁵⁵ N. B. McKeown and P. M. Budd, *Exploitation of intrinsic microporosity in polymer-based materials*, *Macromolecules*, 43, 5163 (2010).

⁵⁶ C. G. Bezzu, M. Carta, A. Tonkins, J. Jansen, P. Bernardo, F. Bazzarelli, and N. B. McKeown, *A spirobifluorene-based polymer of intrinsic microporosity with improved performance for gas separation*, *Advanced Materials*, 24, 5930 (2012).

⁵⁷ B. S. Ghanem, N. B. McKeown, P. M. Budd, N. M. Al-Harbi, D. Fritsch, K. Heinrich, L. Starannikova, A. Tokarev and Y. Yampolskii, *Synthesis, characterization, and gas permeation properties of a novel group of polymers with intrinsic microporosity: PIM-polyimides*, *Macromolecules*, 42, 7881 (2009).

En 2007, Lee *et al* presentaron un trabajo que provocó un salto cualitativo en el campo de la separación de gases⁵⁸. Los autores propusieron estructuras de poli(o-hidroxiimididas), que mediante un tratamiento térmico a alta temperatura (cercano a los 400 °C) se transponen a polibenzoxazoles con pérdida de una molécula de CO₂ (Figura 8 izquierda). Mediante este tipo de reestructuraciones, asociadas a unos cambios conformacionales muy severos en estructuras de por sí muy rígidas como son las poliimididas aromáticas, se obtienen materiales, generalmente poli(1,3-benzoxazole)s denominados materiales **TR (Thermally rearranged materials)**, que han mostrado excelentes propiedades en la separación de determinadas parejas de gases, mientras que, en contraste con los tamices moleculares de carbono, poseen buenas propiedades mecánicas (Figura 8 derecha).

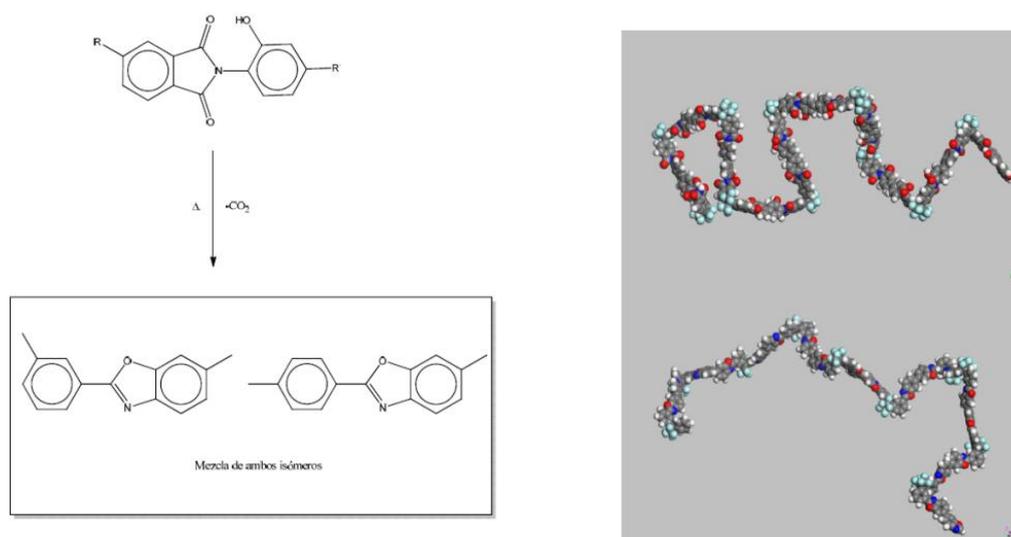


Figura 8. Proceso de conversión térmica en la formación de TR-PBOs a partir de poliimididas o-hidroxiladas (obsérvese que en el proceso de transformación a polibenzoxazol se forman dos isómeros) (esquema izquierdo). Modelado molecular de una cadena de poliimida orto-hidroxilada (derecha arriba) a polibenzoxazol (derecha abajo).

Tras ese trabajo pionero, se han presentado modificaciones a esta metodología, con objeto de separar parejas de gases muy determinadas^{59,60,61,62,63,64,65,66}. Los autores asocian

⁵⁸ H. B. Park, C.H. Jung, Y.M. Lee, A.J. Hill, S.J. Pas, S.T. Mudie, E. van Wagner, B.D. Freeman and D.J. Cookson, *Polymers with Cavities Tuned for Fast, Selective Transport of Small Molecules and Ions*, Science, 318, 254 (2007).

⁵⁹ H. B. Park, S. H. Han, C. H. Jung, Y. M. Lee and A. J. Hill, *Thermally rearranged (TR) polymer membranes for CO₂ separation*, J. Membr. Sci., 359, 11 (2010).

⁶⁰ S. H. Han, J. E. Lee, K.-J. Lee, H. B. Park and Y. M. Lee, *Highly gas permeable and microporous polybenzimidazole membrane by thermal rearrangement*, J. Membr. Sci., 357, 143 (2010).

estas buenas propiedades a la formación de estructuras donde la FFV es muy alta, la distribución de FFV muy estrecha y donde existe una elevada interconexión entre unidades de volumen libre a través de canales muy rígidos con dimensiones muy definidas como se puede ver en la Figura 9.

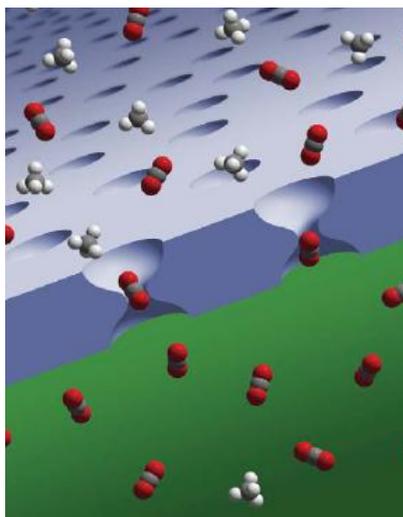


Figura 9. Simulación del mecanismo de separación propuesto para TRs ⁵⁸.

Estos materiales han superado el límite de Robeson de 1991, e incluso algunos de ellos han ido más allá del límite propuesto por Robeson en 2008. Sin embargo, las peores propiedades mecánicas que poseen estos materiales hacen que su aplicación a nivel industrial sea más complicada que cuando se emplean PIs.

⁶¹ C. H. Jung, J. E. Lee, S. H. Han, H. B. Park and Y. M. Lee, *Highly permeable and selective poly(benzoxazole-co-imide) membranes for gas separation*, J. Membr. Sci., 350, 301 (2010).

⁶² J. I. Choi, C. H. Jung, S. H. Han, H. B. Park and Y. M. Lee, *Thermally rearranged (TR) poly(benzoxazole-co-pyrrolone) membranes tuned for high gas permeability and selectivity*, J. Membr. Sci., 349, 358 (2010).

⁶³ M. Calle, A. E. Lozano and Y. M. Lee, *Formation of thermally rearranged (TR) polybenzoxazoles: Effect of synthesis routes and polymer form*, European Polymer Journal 48, 1313 (2012).

⁶⁴ S. H. Han, H. J. Kwon, K. Y. Kim, J. G. Seong, C. H. Park, S. Kim, C. M. Doherty, A. W. Thornton, A. J. Hill, A.E. Lozano, K. A. Berchtold and Y. M. Lee, *Tuning microcavities in thermally rearranged polymer membranes for CO₂ capture*, Phys. Chem. Chem. Phys., 14, 4365 (2012).

⁶⁵ C. H. Park, E. Tocci, Y. M. Lee and E. Drioli, *Thermal treatment effect on the structure and property change between hydroxy-containing polyimides (HPIs) and thermally rearranged polybenzoxazole (TR-PBO)*, J. Phys. Chem. B, 116, 12864 (2012).

⁶⁶ J. H. Hodgkin, M. S. Liu, B. N. Dao, J. Mardel and A. J. Hill, *Reaction mechanism and products of the thermal conversion of hydroxy-containing polyimides*, European Polymer Journal, 47, 394 (2011).

1.5 Objetivos y plan de trabajo

La presente memoria se enmarca dentro de dos programas de investigación denominados: ***NUEVAS MEMBRANAS POLIMÉRICAS PARA SEPARACIÓN DE GASES, PURIFICACIÓN DE AGUA Y CÉLULAS FOTOVOLTAICAS*** (MAT2007-62392) Y ***MATERIALES POLIMÉRICOS PARA APLICACIONES EN ENERGÍA Y MEDIO AMBIENTE*** (MAT2010-20668), dedicados, entre otras prioridades, a mejorar las propiedades de separación de gases de membranas poliméricas preparadas a partir de polímeros experimentales.

El objetivo principal de este trabajo es la síntesis de poliimidas aromáticas muy rígidas para su estudio como membranas de separación de gases.

La elección de monómeros se ha hecho persiguiendo varios efectos como son la introducción de grupos voluminosos que produzcan por un lado un aumento de la rigidez en las cadenas macromoleculares, y por otro una separación entre ellas. Además, se ha buscado en todo momento una mejora en la procesabilidad y se ha analizado el efecto de las diferentes estructuras químicas de la unidad repetitiva en las propiedades de separación gases de las diferentes membranas.

La Memoria se ha estructurado para facilitar su lectura lo máximo posible, ya que se han preparado cuatro familias distintas de PIs. Por tanto, se ha considerado oportuno hacer el estudio completo por separado, siempre incidiendo en los aspectos principales que afectan a las propiedades de transporte, agrupando en cada uno de los capítulos todos los detalles para cada familia, desde una breve introducción alusiva a la misma, hasta su síntesis y evaluación como membranas, con objeto final de establecer relaciones estructura/propiedades para cada una de ellas (capítulos 3, 4, 5 y 6).

Previamente, en el capítulo 2 se ha hecho una recopilación acerca de metodología general, técnicas utilizadas y aspectos teóricos importantes que son comunes en todos los capítulos.

Finalmente, en las conclusiones se hará una recapitulación de las propiedades de separación de gases de todas las familias estudiadas para obtener una visión general del trabajo realizado. Se incluyen también una serie de anexos, donde se incluyen los reactivos usados en la parte preparativa y los datos de espectroscopía de RMN.

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA GENERAL: SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES

2.1 Introducción

Como se ha comentado en la Introducción, esta memoria presenta la síntesis de diferentes familias de poliimidas aromáticas y su evaluación como membranas para separación de gases, con el objetivo final de establecer relaciones entre la estructura química de los monómeros y las prestaciones como membranas de los polímeros correspondientes. En este capítulo se recogen la metodología y los conceptos que son comunes a todas las familias en cuanto a síntesis, caracterización y propiedades se refiere, con el fin de facilitar la lectura del trabajo realizado. Además, se presentan las técnicas habituales empleadas para la caracterización de los monómeros y los polímeros, se describe el protocolo de preparación de las películas poliméricas y se comentan las técnicas utilizadas para su completa caracterización estructural y térmica. Finalmente, se presenta el tipo de ensayos de tracción realizados para evaluar las propiedades mecánicas, así como el dispositivo y el método experimental para determinar los coeficientes de transporte de las membranas.

El Esquema 1 muestra el método general que se ha seguido en la realización de esta Tesis.



Esquema1

La síntesis de monómeros se abordará en cada caso de manera particular, pues la ruta sintética depende de su naturaleza. En general, se han llevado a cabo reacciones de química orgánica básica, sencilla y de alto rendimiento.

2.2 Síntesis de poliimidas

La síntesis de poliimidas aromáticas se ha realizado mediante la reacción clásica de policondensación entre un dianhídrido aromático y una diamina aromática⁶⁷. La formación de una poliimida aromática mediante este método implica dos etapas claramente diferenciadas, como se indica en la Figura 1:

I) Formación del ácido poliámico o poli(ácido-amida). Esta reacción tiene lugar por el ataque nucleófilo del grupo amino sobre uno de los carbonos carbonílicos del dianhídrido cíclico, dando lugar a la consecuente apertura del anillo con formación de una amida con grupos ácido carboxílico libres. La reactividad de las diaminas está controlada por la densidad electrónica sobre el nitrógeno, por lo que la presencia de grupos electrodonadores en el anillo aromático de la diamina aumenta su reactividad.

II) Ciclodeshidratación del ácido poliámico a la correspondiente poliimida.

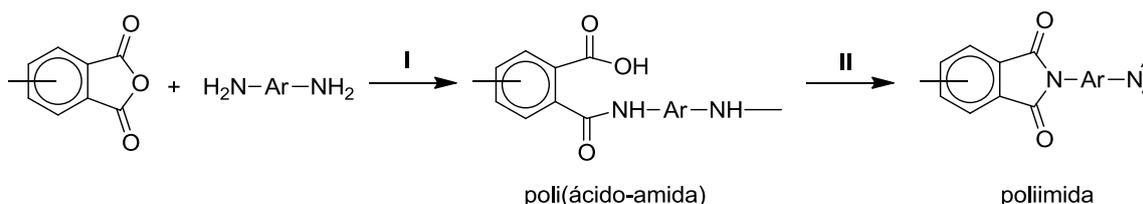


Figura 1. Síntesis de poliimidas en dos etapas.

Es indispensable preparar polímeros de alto peso molecular para obtener películas consistentes, que sirvan como membranas, puesto que con bajo peso molecular no se forma película o esta resulta quebradiza.

Por eso, para llevar a cabo una polimerización óptima debemos tener en cuenta una serie de consideraciones:

- *Alta pureza de los monómeros, disolventes y catalizadores empleados en la reacción.*

La presencia de impurezas en los monómeros da lugar a que no se consigan alcanzar las condiciones óptimas de formación de un polímero, como define la ecuación de Carothers generalizada, (Ec. 2.1).

$$DP = \frac{r+1}{r+1-2pr} \quad (\text{Ec. 2.1})$$

⁶⁷ D. Wilson, H. D. Stenzenberg and P. M. Hergenrother, Eds., *Polyimides*, Chapman and Hall, New York (1990).

donde p es el progreso de la reacción (conversión), DP es el grado de polimerización y r es el desequilibrio estequiométrico definido como $r = \frac{Eq_a}{Eq_b}$ ($1 \geq r > 0$), siendo Eq_a y Eq_b la cantidad de grupos reactivos de los monómeros presentes en el medio. El valor máximo teórico del grado de polimerización será infinito sólo cuando $r=1$ (equivalencia estequiométrica de grupos funcionales) y la conversión de la reacción sea completa.

Por ello, para no romper la estequiometría, la pureza de los monómeros debe ser muy elevada y no debe haber presencia de monómeros monofuncionales en el medio. Si esto sucede, existirá un desequilibrio estequiométrico y se producirá una disminución en el grado de polimerización. Además, el agua presente en el disolvente puede reaccionar con el dianhídrido, dando lugar a compuestos ácidos no reactivos que llevarían a un desequilibrio estequiométrico. Por otra parte, la oxidación parcial de las diaminas también dará lugar a monómeros monofuncionales o moléculas no reactivas, que junto a productos de hidrólisis de los disolventes amídicos competirán con las diaminas, produciendo polímeros de menor peso molecular. Por tanto, el uso de atmósferas inertes es fundamental en este tipo de polimerizaciones.

- *Concentración de monómeros.* Es sabido que concentraciones altas de monómeros conducen a ácidos poliámicos de elevado peso molecular⁶⁸. En este trabajo se han usado concentraciones entre 0,3 y 0,8 M de monómeros, dependiendo de la solubilidad de los mismos.

- *Orden de adición de monómeros.* En la bibliografía aparece descrito que para conseguir elevados pesos moleculares es necesaria la adición del dianhídrido sobre la disolución de la diamina, con el fin de evitar la reacción del monómero electrófilo con el agua presente en el medio, lo que provocaría un defecto estequiométrico y la formación de compuestos monofuncionales o inactivos⁶⁹.

- *Control de la reacción.* En el caso de que la solubilidad y reactividad del dianhídrido sean bajas, el proceso de polimerización puede estar controlado por difusión, similar a una polimerización interfacial^{70,71}. Este tipo de reacción, dónde el monómero está parcialmente en

⁶⁸R. A. Dine-Hart and W. W. Wright, *Preparation and fabrication of aromatic polyimides*, J. Appl. Polym. Sci., 11, 609 (1967).

⁶⁹G. M. Bower and L. Frost, *Aromatic polyimides*, J. Polym. Sci., A1, 3135 (1963).

⁷⁰W. Volksen and P. M. Cotts, *Polyimides: synthesis, characterization and properties*, Vol. 1, Ed. Mittal K.L., Plenum, New York, 163-170 (1984).

⁷¹R. A. Orwoll, T. L. St. Clair and K. D. Dobbs, *Phase behavior of some polyamic acid plus ether systems*, J. Polym. Sci. Part B, 19, 1385 (1981).

estado sólido y el resto disuelto, puede dar lugar a polímeros con amplias distribuciones de pesos moleculares.

- *Efecto del disolvente.* La presencia de disolventes que proporcionen interacciones fuertes de tipo ácido-base con el ácido poliámico provocará que el equilibrio se vea desplazado favorablemente hacia la formación de polímero. Generalmente los disolventes usados en estas reacciones son *N,N*-dimetilformamida (DMF), *N,N*-dimetilacetamida (DMA) y *N*-metil-2-pirrolidona (NMP) (disolventes apróticos y polares) que mantienen en disolución las cadenas de polímero en crecimiento.

- *Reversibilidad de la reacción.* El tiempo de almacenamiento del ácido poliámico puede provocar una disminución considerable de su peso molecular⁷⁰, a pesar de que la reacción de despropagación suele tener una cinética lenta. Su conservación a muy baja temperatura suele minimizar este proceso. Esto se debe a que la primera etapa de formación del ácido poliámico es exotérmica a temperatura ambiente, por lo que aumentos de temperatura producen desplazamientos del equilibrio hacia los monómeros, desfavoreciendo la polimerización (como se indica en la Figura 2). Este proceso de acidólisis es característico de los sistemas *orto*-dicarboxílicos⁷². Por tanto, para conseguir polímero es necesario un control de la temperatura de la reacción desde el principio de la misma y, por eso, la adición del dianhídrido se realiza a 0 °C.

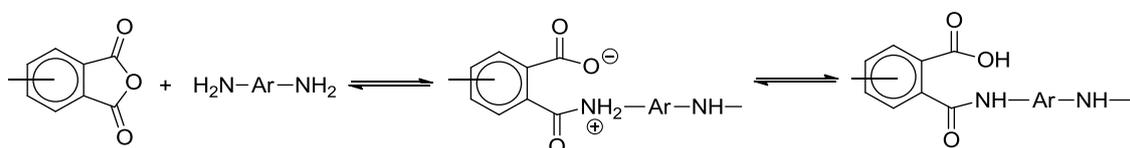


Figura 2. Mecanismo de reacción en la obtención del poli (ácido-amida).

La posterior formación de la poliimida (ciclodeshidratación) se puede realizar mediante dos vías:

a) Poliimidación en dos pasos

A su vez se pueden diferenciar dos métodos:

a.1) Ciclación térmica

⁷² T. Takekoshi, *Polyimides- fundamentals and applications*, Ed. M. K. Ghosh and K. L. Mittal, Marcel Dekker, New York, Chapter 2 (1996).

Implica un tratamiento a alta temperatura de la disolución de ácido poliámico, produciéndose al mismo tiempo la eliminación del disolvente y la ciclodeshidratación. Este procedimiento se usa generalmente cuando se desea el producto final como película o recubrimiento. No obstante, este método suele dar poliimidas insolubles, debido a las reacciones de entrecruzamiento que se producen a las temperaturas requeridas para la ciclación. En la Figura 3 se representan los distintos procesos que pueden darse al calentar el ácido poliámico a altas temperaturas.

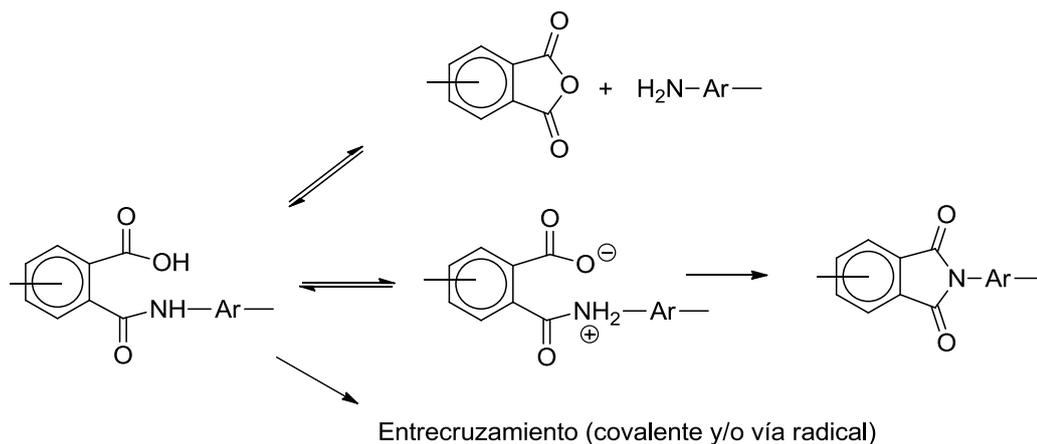


Figura 3. Reacciones que pueden darse durante la ciclación térmica.

En este método, primero se deposita la masa de reacción sobre el substrato de interés (en nuestro caso es una placa de vidrio) para obtener la poliimida en forma de película. A continuación se somete a un tratamiento térmico que, en general, consiste en un calentamiento gradual con temperaturas que van desde 100 °C hasta 350 °C, o incluso temperaturas superiores, dependiendo de la temperatura de transición vítrea del polímero. El tratamiento térmico es función tanto de la estructura química del polímero como de la aplicación final del mismo, siendo este el motivo principal por el que en la bibliografía no existe un método estandarizado para llevar a cabo la ciclación^{73,74,75}. El método general que se ha seguido es el siguiente:

- Formación de la película (eliminación del disolvente) a una temperatura que depende de la temperatura de ebullición del disolvente empleado: en cloroformo se dejó evaporar el disolvente a temperatura ambiente durante una noche y en DMA se evaporó lentamente a 60 °C durante una noche, seguido de un calentamiento a 80 °C durante 4 h. Posteriormente, la

⁷³ C. E. Sroog, *Polyimides*, Progr. Polym. Sci., 16, 561 (1991).

⁷⁴ M. H. Brink, D. K. Brandon, G. L. Wilkes and J. E. McGrath, *Synthesis and characterization of a novel '3F'-based fluorinated monomer for fluorine-containing polyimides*, Polymer, 35, 5018 (1994).

⁷⁵ V. L. Bell, B. L. Stump and H. Gager, *Polyimide structure-property relationships. II polymers from isomeric diamines*, J. Polym. Sci., 12, 2275 (1976).

película se sometió a un calentamiento gradual desde 250 °C hasta 350 °C (alternando condiciones de vacío dinámico/nitrógeno) dependiendo de la temperatura de transición vítrea de la poliimida, por lo que los detalles de la rampa de temperatura se especificarán en cada capítulo. El enfriamiento se realizó lentamente en todos los casos, hasta llegar a temperatura ambiente.

Es importante destacar que aunque la imidación se produce en una disolución de elevada concentración, la presencia de disolvente juega un papel crucial. Los más utilizados son los disolventes apróticos polares de tipo amida, puesto que la formación de solvataciones específicas suele dar una conformación favorable a la ciclación del ácido poliámico⁷⁶. Además, el efecto plastificante de estos disolventes aumenta la movilidad de los grupos funcionales reactivos y su basicidad les permite aceptar los protones del grupo amida con facilidad⁷⁶. También es necesario tener en cuenta que la velocidad de cicloimidación es rápida en los estadios iniciales, debido a la presencia de disolvente, que permite que las cadenas adopten más fácilmente conformaciones adecuadas para la ciclodeshidratación y formación de la poliimida⁷⁷.

a.2) Ciclación química

La imidación se realiza mediante el tratamiento del ácido poliámico con mezclas que contienen un anhídrido alifático (los más comunes son el anhídrido acético y el anhídrido tríflico (CF₃SO₂)₂O) y una base, generalmente una amina terciaria como piridina, trietilamina o quinoleína entre otras, a temperatura moderada^{78,79,80,81}. Este tratamiento transforma el ácido carboxílico del ácido poliámico en un anhídrido mixto que favorece el ataque nucleófilo del nitrógeno amídico, con eliminación de un grupo acetato y formación del anillo de imida, como se puede ver en la Figura 4. El porcentaje de imidación que se puede conseguir será función de la solubilidad de la poliimida en el medio de imidación.

⁷⁶ L. A. Laius, M. I. Bessonov, Y.V. Kallistova, N.A. Adrova and F. S. Florinskii, *Infrared spectral absorption study of the formation kinetics of polypyromellitimide (PPMI)*, Polym. Sci. USSR, A9, 10, 2470 (1967).

⁷⁷ J. A. Kreuz, A. L. Endrey, F. P. Gay and C. E. Sroog, *Studies of thermal cyclizations of polyamic acids and tertiary amine salts*, J. Polym. Sci. part A, 4, 2607 (1966).

⁷⁸ A. L. Endrey, *Process for preparing polyimides by treating polyamide-acids with lower fatty monocarboxylic acid and anhydrides*, US Patent, 3.179.630, DuPont Co. (1965).

⁷⁹ A. L. Endrey, *Aromatic polyimide particles from polycyclic diamines*, US Patent , 3.179.631, DuPont Co. (1965).

⁸⁰ W. R. Hendrix, *Process for preparing polyimides by treating polyamide-acids with aromatic monocarboxylic acid anhydrides*, US Patent, 3.179.632, DuPont Co. (1965).

⁸¹ A. L. Endrey, *Aromatic polyimides from meta-phenylene diamine and para-phenylene diamine*, US Patent, 3.179.633, DuPont Co. (1965).

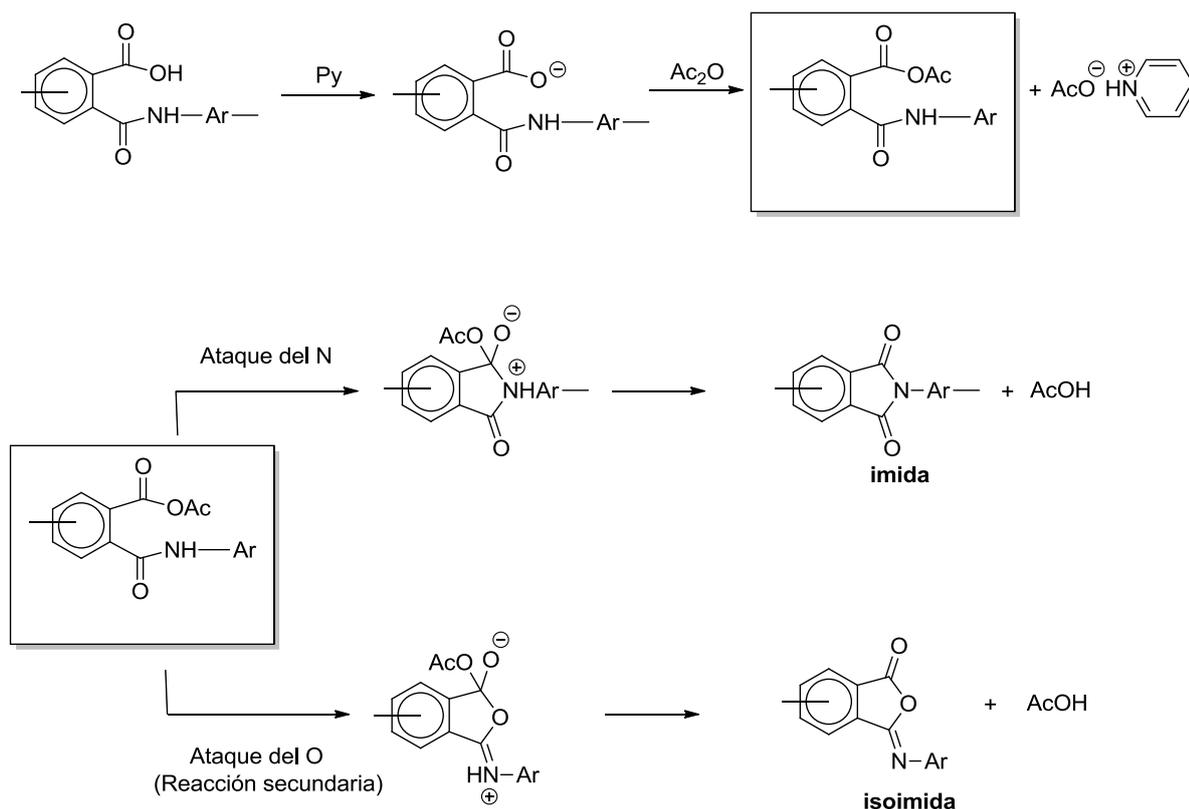


Figura 4. Mecanismo de reacción de la poliimidación química.

b) Poliimidación en un solo paso

Este procedimiento se basa en el uso de disolventes de alto punto de ebullición⁸² (cresoles, nitrobenzenos, xilenos, α -cloronaftaleno, etc).

El dianhídrido y la diamina se disuelven en el disolvente adecuado y se calientan en el intervalo de temperatura comprendido entre 180-220 °C. A estas temperaturas se produce simultáneamente el crecimiento de la cadena y el proceso de cicloimidación. A veces se suelen usar catalizadores como pueden ser: quinoleína, aminas terciarias, metales alcalinos y sales de Zinc de ácidos carboxílicos¹²⁻¹⁵. Una última mejora consiste en el uso de ácidos de Brönsted como medio de reacción (disolvente y catalizador) entre los que destaca el ácido benzoico o el ácido salicílico^{83,84}. Un aspecto crítico a considerar en este tipo de proceso es que la poliimida formada debe ser soluble en el medio de reacción al final de su conversión.

Este proceso de imidación en un solo paso se usa habitualmente en polimerizaciones donde intervengan monómeros, generalmente nucleófilos, de baja reactividad o solubilidad en

⁸² S. V. Vinogradova, Y. S. Vygodskii and V.V. Korshak, *Some features of the synthesis of polyimides by single-stage high-temperature polycyclization*, Polym. Sci. USSR, 12, 9, 2254 (1970).

⁸³ A. A Kuznetsov, *One-pot polyimide synthesis in carboxylic acid medium*, High. Perf. Polym., 12, 445 (2000).

⁸⁴ F. Hasanain and Z. Y. Wang, *New one-step synthesis of polyimides in salicylic acid*, Polymer, 49, 831 (2008).

disolventes comunes, o si se presume la existencia de efectos estéricos importantes en el proceso reactivo.

Para ambos métodos (ciclodeshidratación en uno o en dos pasos) existe, como se indica en la Figura 4, una reacción secundaria cuya relevancia depende de la temperatura y/o los reactivos de ciclodeshidratación empleados. En ella se produce un ataque nucleófilo del oxígeno amídico, en vez del más probable ataque del nitrógeno, obteniéndose ciclos de isoimida en vez de ciclos de imida. Este tipo de reacción secundaria sucede en mayor medida con el método de imidación térmica y suele revertir cuando se calienta el polímero por encima de su temperatura de transición vítrea. Esta reacción secundaria no está muy favorecida en el caso de la reacción de poliimidación en dos pasos, usando anhídrido acético como agente activante.

2.3 Técnicas de caracterización

Los intermedios, los monómeros y los polímeros se caracterizaron mediante las técnicas que se comentan a continuación:

2.3.1 Caracterización espectroscópica

2.3.1.1 Resonancia magnética nuclear (RMN)

La caracterización por RMN de ^1H y ^{13}C se realizó en un equipo Bruker Advance 300 trabajando a 300 MHz en ^1H y a 75 MHz en ^{13}C .

Todos los espectros de resonancia y la asignación de señales para intermedios, monómeros y polímeros se recogen en el Anexo B de esta memoria.

2.3.1.2 Espectroscopía de infrarrojo de reflexión total atenuada por transformada de Fourier (ATR-FTIR)

Todos los espectros de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) de los polímeros y de las películas, se registraron mediante la técnica de reflexión total atenuada (ATR) con punta de diamante. Los espectros se realizaron en un espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum One FT-IR, con el módulo Universal ATR Sampling Accesory acoplado. Las condiciones de registro de los espectros fueron de 4 barridos en el intervalo de 4000 a 650 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} . Mediante esta técnica se obtiene un espectro de la

superficie de la muestra (las especificaciones del equipo consideran que el haz de luz penetra aproximadamente un espesor de unos 0,5 μm , en condiciones óptimas).

2.3.2 Microanálisis elemental

La caracterización elemental de los precursores, productos finales y polímeros se realizó en un analizador elemental total de carbono orgánico Perkin Elmer 2400-Serie II.

2.3.3 Determinación de puntos de fusión

Los puntos de fusión de los intermedios y monómeros se determinaron con un calorímetro diferencial de barrido, TA instruments DSC Q2000, a una velocidad de barrido de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

2.3.4 Solubilidad

Los ensayos de solubilidad se hicieron en un tubo de ensayo donde se pesaron 10 mg de polímero y se añadió 1 mL de disolvente. El sistema se sometió a agitación magnética durante 24 h. En caso de no haber conseguido de esta manera su disolución se calentó hasta llegar al punto de ebullición del disolvente. Los disolventes empleados fueron cloroformo (CHCl_3), tetrahidrofurano (THF), N,N-dimetilacetamida (DMA), N-metil-2-pirrolidinona (NMP) y *m*-cresol procedentes de Sigma-Aldrich.

2.3.5 Viscosidad. Cromatografía de exclusión por tamaños

Los polímeros son mezclas de cadenas moleculares de distintas longitudes y pesos moleculares y, por tanto, para caracterizar una muestra de polímeros se debe determinar la distribución de pesos moleculares. Los pesos moleculares promedios más utilizados son el peso molecular promedio en número, \overline{M}_n , y el peso molecular promedio en peso, \overline{M}_w , definidos en la Ecuación 2.2 como:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad \text{y} \quad \overline{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (\text{Ec. 2.2})$$

siendo N_i el número de moléculas con peso molecular M_i . El índice de polidispersidad, IP, es el cociente entre el peso molecular promedio en peso y en número. El IP es siempre mayor que 1 y caracteriza la anchura de la distribución de pesos moleculares. Cuando su valor es próximo a 1 ($1 < \text{IP} < 1,3$) se dice que la muestra es monodispersa. En el caso de que dicha

distribución se ajuste a la distribución más probable o distribución normal, típica de polímeros de policondensación, el valor de $IP = 2$ (caso ideal).

Uno de los métodos más sencillos para la determinación de pesos moleculares consiste en la medida de la viscosidad, que representa la resistencia al flujo de un líquido o una disolución y que puede determinarse fácilmente a partir de la medida de los tiempos de flujo a través de capilares. La viscosidad es una de las propiedades más importantes de las disoluciones poliméricas, que depende de la estructura química del polímero, de las interacciones con el disolvente y del peso molecular. Normalmente, una molécula de alto peso molecular en un buen disolvente adquiere un gran volumen hidrodinámico y la viscosidad de la disolución aumenta.

En el caso de las disoluciones de polímeros, más que la viscosidad absoluta, lo que interesa es conocer el incremento de viscosidad de la disolución como consecuencia de la presencia de soluto. Se define entonces la **viscosidad relativa**, η_r , como el cociente entre la viscosidad de la disolución, η , y la viscosidad del disolvente puro, η_0 (Ecuación 2.3). El incremento de la viscosidad por molécula de soluto se denomina **viscosidad intrínseca**, $[\eta]$, y está relacionada con la naturaleza del soluto pero no con su concentración (Ecuación 2.4).

$$\eta_r = \eta / \eta_0 \quad (\text{Ec. 2.3})$$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \cdot c} \quad (\text{Ec. 2.4})$$

La viscosidad intrínseca se relaciona con el peso molecular por la conocida ecuación de Mark-Houwink-Sakurada⁸⁵ (Ecuación 2.5):

$$[\eta] = K \bar{M}_v^a \text{ donde } \bar{M}_v = \left(\frac{\sum_i N_i M_i^{1+a}}{\sum_i N_i M_i} \right)^{1/a} \quad (\text{Ec.2.5})$$

\bar{M}_v es el peso molecular promedio viscoso y K y a son constantes que dependen del polímero, del disolvente y de la temperatura. El promedio viscoso coincide con el promedio en peso si $a = 1$. El parámetro a depende de las interacciones polímero-disolución y permite estimar la flexibilidad de la cadena macromolecular y su conformación en disolución. Para polímeros lineales flexibles en disolventes ideales es 0,5 y crece cuando aumentan las

⁸⁵ L. H. Sperling, *Introduction to physical polymer science*, John Wiley and Sons, 4th edition, New York, 113 (2005).

interacciones. En general, los valores de a suelen oscilar entre 0,5 y 0,85, por lo que el promedio viscoso es intermedio entre los promedios en número y en peso, aunque siempre está más próximo a este último. El valor de a puede obtenerse en algunos casos a partir de la bibliografía disponible, pero para un sistema polímero-disolvente nuevo, los parámetros K y a deben ser necesariamente calculados de forma experimental.

Por ello, en polímeros estructuralmente semejantes, como es nuestro caso, se puede hacer una estimación del peso molecular comparando su viscosidad inherente (η_{inh}), medida en el mismo disolvente y a una temperatura determinada. La viscosidad inherente se calcula según la siguiente ecuación:

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \frac{t}{t_0}}{c} \quad (\text{Ec. 2.6})$$

donde t es el tiempo que tarda en caer por el capilar del viscosímetro un determinado volumen de disolución de polímero de concentración c , y t_0 es el tiempo que tarda en caer el mismo volumen de disolvente puro.

La determinación de la η_{inh} se realizó midiendo el tiempo de caída, utilizando disoluciones de polímero al 0,5% de concentración en NMP, en un viscosímetro Ubbelohde termostatzado a 25 °C.

Para la determinación de distribuciones y pesos moleculares se utiliza la **cromatografía de exclusión por tamaños (SEC)**, a la que a menudo nos referimos como cromatografía de permeación de gel (GPC). Esta técnica consiste en hacer pasar una disolución diluida de polímero a través de una columna rellena de microesferas de un polímero reticulado, con lo que contiene distintos tamaños de poros en función del grado de reticulación. El tiempo de permanencia de las moléculas en la columna dependerá de que puedan penetrar en los microporos del gel o avanzar entre las partículas de este. Las moléculas pequeñas tendrán acceso a una mayor cantidad de poros, por lo que tardarán más tiempo en salir que las más grandes, que apenas tendrán acceso a dichos poros. Por tanto, esta técnica permite fraccionar el polímero por tamaños moleculares en función del tiempo o volumen de elución.

El GPC convencional emplea un detector de concentración único, típicamente un refractómetro (RI) o un detector UV/VIS, para obtener información acerca de pesos moleculares relativos y polidispersidad de polímeros. Para ello, se dispone de una ecuación de calibrado que permite relacionar los volúmenes de elución con los pesos moleculares. Esta

ecuación de calibrado se obtiene midiendo una serie de estándares de peso molecular conocido en las mismas condiciones de concentración, disolvente, velocidad de flujo y temperatura que se van a utilizar en la determinación de la distribución, forma y pesos moleculares promedio del polímero problema.

El GPC con triple detección emplea un detector de concentración, RI o UV/Vis, un viscosímetro y un detector de dispersión de luz (light scattering). A partir del detector de dispersión de luz se determina el peso molecular promedio en peso absoluto; el viscosímetro proporciona una medida directa de la viscosidad intrínseca y, por tanto, información sobre el tamaño molecular y la estructura. En este caso, sólo es necesario un patrón de calibración monodisperso para determinar las constantes de calibración de cada uno de los detectores.

En este trabajo se utilizaron los dos equipos descritos para la determinación de los pesos moleculares promedio y la polidispersidad:

- a) Un cromatógrafo Perkin-Elmer equipado con una bomba isocrática Serie 200, un horno y un refractómetro Serie 200. Las muestras se eluyen a través de dos columnas Resipore (Polymer Laboratories) conectadas en serie y acondicionadas a 70 °C. Como fase móvil se utiliza *N,N*-dimetilformamida (DMF) con 0,1% (p/v) de LiBr a un flujo de 0,3 mL/min. Para el calibrado convencional se utilizaron patrones de polimetacrilato de metilo de peso molecular entre 29.000 y 480.000 Da (Polymer Laboratories). La concentración de las muestras fue de 3mg/mL.
- b) Un cromatógrafo equipado con una bomba isocrática Perkin-Elmer 250 y con un refractómetro Viscotek modelo VE3580, y en paralelo con un detector dual viscotek modelo 270. Este detector consta de un viscosímetro diferencial y un detector de dispersión de luz a 90° (RALS). Las muestras se eluyen a través de tres columnas conectadas en serie de poliestireno-divinilbenceno PL-gelTM de 500, 10³ y 10⁴ Å de diámetro de poro (Polymer Laboratories) a 70°C. La fase móvil es DMF con un 0,1% (p/v) de LiBr y el flujo de elución es de 1 mL/min. Para el calibrado se utilizó un polímero patrón de poliestireno de peso molecular 60.000 Da (Polymer Laboratories). La concentración de las muestras fue de 5 mg/mL.

2.4 Preparación de películas poliméricas y tratamiento térmico

Las películas poliméricas se prepararon por un proceso de disolución-evaporación (*casting*) a partir de disoluciones de polímero al 5-6% (p/v) en DMA o CHCl₃. Todas las disoluciones se filtraron a través de filtros de jeringa Synta[®] de fibra de vidrio con tamaño de poro de 3,1 µm y se depositaron sobre un vidrio previamente nivelado. En las poliimididas

disueltas en CHCl_3 el disolvente se dejó evaporar a temperatura ambiente, mientras que para las disueltas en DMA se dejó evaporar el disolvente 16 h a $60\text{ }^\circ\text{C}$ y otras 4 h a $80\text{ }^\circ\text{C}$. Con este método de procesado se consiguieron, para cada de las poliimidias aromáticas, películas con espesores homogéneos comprendidos entre 40 y $80\text{ }\mu\text{m}$.

El tratamiento térmico posterior tuvo dos objetivos: por un lado, conseguir la completa eliminación del disolvente que queda ocluido después del *casting*, y por otro lado, asegurar la completa imidación de las macromoléculas, pues existe un pequeño porcentaje de ácido poliámico residual. Por ello, la película se calentó por encima de su temperatura de transición vítrea, T_g , con el fin de que los movimientos de la cadena permitieran la difusión de las moléculas del disolvente al exterior y, además, las cadenas pudieran adoptar la conformación óptima para la formación de la imida⁸⁶. Posteriormente, la película se dejó enfriar lentamente dentro del horno hasta temperatura ambiente. De esta forma, todas las películas se sometieron a una misma historia térmica.

En el caso de la imidación por ciclación térmica, la poliimida se obtuvo en forma de película a partir de la disolución del ácido poliámico correspondiente. El tratamiento térmico para la ciclación se ha indicado en el apartado 2.2 a.1. También en este caso se calentó la película por encima de T_g y se dejó enfriar lentamente dentro del horno hasta temperatura ambiente.

⁸⁶ P. M. Cotts, *Polyimides: Synthesis, characterization and properties*, Vol. 1, Ed. K. L. Mittal, Plenum, New York, 223 (1984).

2.5 Caracterización estructural y térmica de las películas de polímero

Una vez procesadas las poliimidas en forma de película y sometidas a tratamiento térmico, se llevó a cabo su caracterización estructural mediante difracción de rayos X a ángulos altos y su caracterización térmica por calorimetría diferencial de barrido y análisis termogravimétrico.

Por último, en este apartado se introducirá el concepto de fracción de volumen libre, que se calcula a partir de la densidad de la película, y permite estimar el grado de empaquetamiento de las cadenas macromoleculares y, *a priori*, predecir que polímeros serán potencialmente más permeables al paso de un gas.

Así pues, se presentan a continuación los detalles de cada técnica y ensayos realizados:

2.5.1 Difracción de rayos X a ángulos altos (WAXD)

La difracción de rayos X (WAXD) es una herramienta básica para conocer la naturaleza amorfa o semicristalina de los materiales polímeros. Es conocido que los difractogramas de polímeros semicristalinos, cuya morfología se representa en la Figura 5, muestran máximos de difracción muy estrechos, cuya posición define distancias características de las regiones cristalinas, que se determinan a partir de la ley de Bragg.

La intensidad y anchura de los máximos de Bragg refleja la frecuencia y la periodicidad, respectivamente, de estas distancias. Sin embargo, los difractogramas de polímeros amorfos presentan un máximo difuso, llamado halo amorfo, que implica la existencia de un ordenamiento a corto alcance pero desorden a largo alcance. En este caso, la ley de Bragg puede aplicarse a la posición del máximo para estimar la distancia característica relacionada con la distancia intersegmental más probable^{87,88,89}.

La difracción de rayos X se ha empleado en esta memoria con dos objetivos diferentes:

- En primer lugar, para comprobar el carácter amorfo de las poliimidas sintetizadas.
- En segundo lugar para conocer cómo cambia la morfología de las membranas en función de la estructura polimérica.

⁸⁷ S. G. Charati, A. Y. Houde, S. S. Kulkarni and M. G. Kulkarni, *Transport of gases in aromatic polyesters: correlation with WAXD studies*, J. Polym. Sci.: B, Polym. Phys., 29, 921 (1991).

⁸⁸ A. Shimazu, T. Miyazaki and K. Ikeda, *Interpretation of d-spacing determined by wide angle X-ray scattering in 6FDA-based polyimide by molecular modeling*, J. Membr. Sci., 166, 113 (2000).

⁸⁹ R. L. Miller and R.F. Boyer, *X ray scattering from amorphous acrylate and methacrylate polymers: evidence of local order*, J. Polym. Sci: Polym. Phys. 22, 2021 (1984).

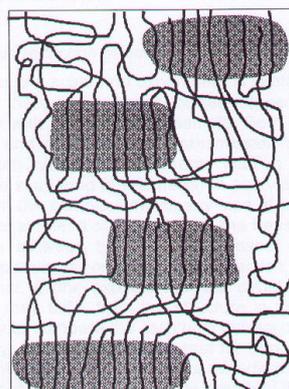


Figura 5. Esquema de un polímero semicristalino donde las regiones sombreadas corresponden a las regiones cristalinas.

- Las medidas de difracción de Rayos X se realizaron en muestras en forma de película en un difractómetro Bruker D8-Advance, operando a una velocidad de 0,5 s por paso de 0,024°, desde 2 θ igual a 2° hasta 60°, y utilizando una radiación Cu K $_{\alpha}$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), donde λ es la longitud de onda empleada y θ el ángulo de difracción.

2.5.2 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico se basa en la pérdida de peso de una muestra cuando se somete a un tratamiento térmico, como consecuencia de procesos de degradación que dan lugar a desprendimiento de volátiles.

La termogravimetría es una técnica muy empleada en la caracterización térmica de los materiales polímeros⁹⁰, tanto en su versión dinámica, en la que se mide la pérdida de peso que experimenta una muestra sometida a un programa de calentamiento controlado, como en su versión isoterma, en la que se detecta la pérdida de peso en función del tiempo a una temperatura determinada. A partir de este último método es posible calcular las energías de activación de los procesos de degradación en los polímeros estudiados. A su vez, estos experimentos se pueden realizar en atmósfera de nitrógeno o aire con el fin de dar información de la estabilidad térmica en medios inertes u oxidantes.

El calentamiento de la muestra en atmósfera inerte produce en primer lugar la pérdida de productos volátiles como disolventes y agua absorbida; a continuación comienza a observarse pérdidas de componentes de bajo peso molecular, como pueden ser productos de cicloimidación

⁹⁰ J. R. McCallum, *Thermogravimetric Analysis*, in *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 1, C. Booth, C. Price Eds., Pergamon Press Ltd., Oxford (1989).

en el caso de poliimidas cuando la imidación ha sido incompleta, productos de entrecruzamiento o pérdida de otras especies ocluidas en la matriz polimérica. Por último, a temperaturas altas, se produce la degradación térmica del polímero, alcanzándose su carbonización.

Al analizar una curva termogravimétrica se suelen definir dos parámetros característicos (Figura 6):

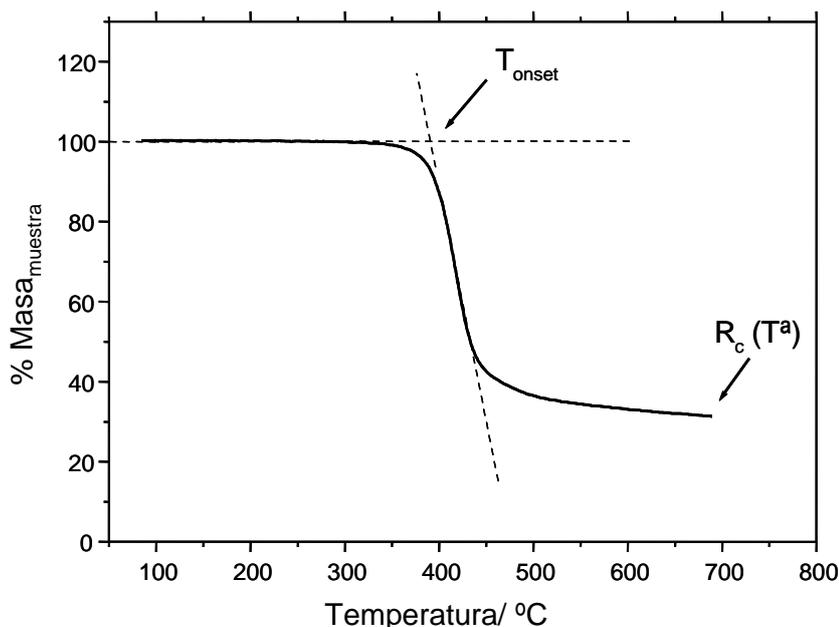


Figura 6. Parámetros característicos de una curva termogravimétrica.

- T_{onset} : temperatura a la que se considera que empieza el proceso de pérdida de peso (T_d). Este valor se calcula tomando las tangentes a la curva de descomposición y determinando el punto donde se cruzan.

- R_c : residuo carbonado, es el % de peso de la muestra que queda después del proceso de degradación a una cierta temperatura.

La energía de los enlaces presentes en la estructura química del polímero es el parámetro que *a priori* condiciona la resistencia térmica del polímero⁹¹. En la Tabla 1 se recogen las energías de los enlaces que existen en las poliimidas aromáticas de este trabajo. La presencia de enlaces de alta energía de formación aportará una elevada resistencia térmica al polímero, como es el caso de los enlaces sp^2 C=C conjugados en anillos aromáticos. Por el

⁹¹D.W. van Krevelen and K. Nijehuis, *Properties of polymers, their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions*, 4th Edition, Elsevier, Amsterdam (2009).

contrario, la presencia de enlaces lábiles puede ser el desencadenante de la descomposición rápida del polímero y disminuir su resistencia térmica.

Tabla 1. Energías de los enlaces en las poliimididas de esta memoria.

Enlace	C-H	C-C	C-N	C _{Ar} =C _{Ar}	C-F	C=O
E _{enl} (KJ/mol)	413	347	305	614	428	799

Hay que tener en cuenta que existen diversos parámetros estructurales que influyen significativamente en la estabilidad térmica de un polímero, siendo necesario que se cumplan ciertas condiciones para obtener una alta estabilidad. Algunas de las más importantes son:

- a) Estructuras que no den transposiciones con facilidad.
- b) Estructuras estabilizadas por resonancia.
- c) Ángulos de enlace no tensionados en las estructuras cíclicas.
- d) Fuerzas de interacción intermoleculares⁹².
- e) Elevada simetría molecular (regularidad estructural).

- El análisis termogravimétrico se realizó en una termobalanza TA TG-Q500, en muestras de aproximadamente 5 mg, bajo un flujo de nitrógeno de 60 mL/min, desde 25 a 800 °C. Se utilizó el método de alta resolución (Hi-Res Dynamic) que implica altas velocidades de calentamiento (20 °C/min) cuando el sistema no detecta cambios de peso, mientras la velocidad se hace muy baja, o incluso nula, cuando se detectan pérdidas.

2.5.3 Calorimetría diferencial de barrido

Los polímeros se pueden dividir en dos grandes grupos, amorfos y semicristalinos. En los primeros existe una única transición térmica llamada transición vítrea, asociada al inicio de movimientos cooperativos de largo alcance de la cadena molecular, y la temperatura a la que tiene lugar se denomina temperatura de transición vítrea, T_g. A dicha temperatura se produce un aumento significativo de los movimientos a gran escala de las cadenas macromoleculares y como consecuencia de este aumento de movilidad, el polímero sufre una disminución importante en sus propiedades mecánicas, que supone el fin de su intervalo de

⁹² *Structure-T_g relationship in polyimides*, Ed: Mittal K. L., in: *Polyimides: synthesis, characteristics and application*, vol. 1; 377 (1984).

utilización como material estructural. Por su parte, los polímeros semicristalinos poseen una parte amorfa, caracterizada por su temperatura de transición vítrea, y una parte cristalina (como se mostró anteriormente en la Figura 5). Debido a ello, aparece una nueva transición térmica, asociada a la fusión del material y determinada por su temperatura de fusión T_m , que coincide con el concepto clásico de fusión en los materiales convencionales. Ambas temperaturas de transición pueden determinarse con precisión mediante métodos calorimétricos.

La T_g está muy influenciada por la estructura química del polímero, en particular por la rigidez molecular y por la intensidad de las interacciones intra- e intermoleculares y dependerá, entre otros, de los siguientes factores:

a) *Rigidez estructural*. Cuanto más flexible es una cadena, menor será la T_g .

b) *Peso molecular*. La mayor movilidad de los extremos de cadena hace que los polímeros de bajo peso molecular tengan menor T_g . A medida que aumenta el peso molecular, la influencia relativa de los extremos disminuye y la T_g aumentará, hasta un cierto valor a partir del cual la influencia del peso molecular es despreciable. Por eso, es necesario asegurarse de que nos encontramos por encima de ese peso molecular crítico.

c) *Grupos voluminosos*. La existencia de grupos voluminosos produce un doble efecto. Por una parte supone una disminución de la T_g debido a la separación de las cadenas, causada por el volumen de los grupos, dificultando con ello la formación de puentes de hidrógeno u otro tipo de interacciones entre éstas. Por otra parte, la presencia de estos grupos aumenta las interacciones intramoleculares, produciendo un aumento de la rigidez estructural y, por tanto, un aumento en la T_g .

d) *Grupos polares*. La presencia de grupos polares favorece la interacción entre cadenas, debido a interacciones dipolares, complejos de transferencia de carga y en algunos casos a la existencia de enlaces de hidrógeno, lo que se traduce en un aumento de la T_g .

e) *Fragmentos de bajo peso molecular*. Pueden actuar como plastificantes, disminuyendo las propiedades térmicas (y mecánicas) del material evaluado.

- Las medidas se realizaron en un calorímetro diferencial de barrido TA DSC- Q2000, analizando aproximadamente 5mg de película de polímero en atmósfera de nitrógeno (flujo de 50 mL/min) con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min. Para determinar la T_g de la muestra se realizaron dos ciclos de calentamiento, el primero, seguido por un rápido enfriamiento hasta temperaturas por debajo de T_g . En general, el primer ciclo se hizo para eliminar trazas de humedad y de disolvente ocluido que interfieren en la determinación de la T_g . Por ello, la T_g se determinó en el segundo ciclo de calentamiento, tomando como valor la

temperatura del punto medio $(1/2\Delta C_p)^{93}$ del intervalo que queda limitado por las tangentes trazadas antes y después del cambio de capacidad calorífica de la muestra con la temperatura (Figura 7).

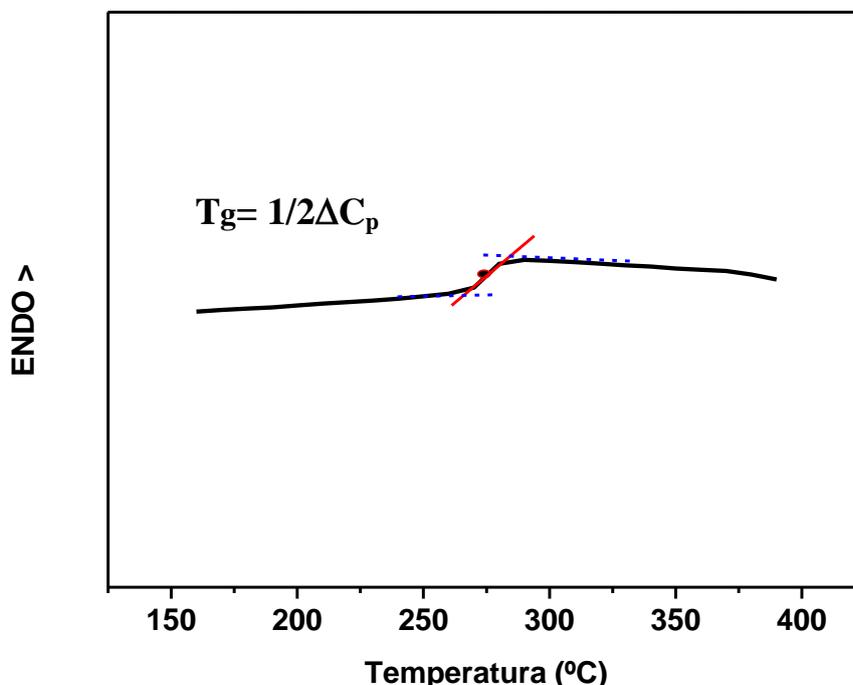


Figura 7. Determinación de T_g en una curva genérica de DSC.

2.5.4 Densidad y Fracción de volumen libre

La densidad, ρ , es una importante propiedad para caracterizar una membrana, ya que, como se mencionó antes, permite determinar el grado de empaquetamiento de las cadenas mediante la estimación de la fracción de volumen libre (*fractional free volume*, **FFV** en su acrónimo inglés, que será el que se utilice en esta memoria), que nos debe ayudar a predecir el comportamiento de las membranas frente al paso de un gas.

- La densidad de los polímeros se determinó por inmersión, con una balanza analítica Mettler Toledo XS 105, a la cual se le acopló un kit de medición de densidades, por diferencia de pesada de la muestra en aire y sumergida en un líquido de densidad conocida:

$$\rho_{\text{muestra}} = \rho_{\text{liquido}} \left[\frac{(\omega_{\text{aire}} - \omega_{\text{liquido}})}{\omega_{\text{aire}}} \right] \quad (\text{Ec. 2.7})$$

⁹³ E. A. Turi, *Thermal characterization of polymeric materials*, Academic Press, London, 2nd Edition (1997).

donde ρ_{muestra} es la densidad de la muestra, $\rho_{\text{líquido}}$ es la densidad del líquido utilizado, ω_{aire} es el peso de la muestra en aire y $\omega_{\text{líquido}}$ es el peso de la misma sumergida en dicho líquido. Se utilizó isooctano (ACS spectrophotometric grade, $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich) y se realizaron 7 medidas de cada película.

El volumen libre es el espacio interno de un sólido o de un líquido que no está ocupado por moléculas, como consecuencia de un empaquetamiento imperfecto. La Figura 8 representa como cambia el volumen específico de un polímero amorfo con la temperatura:

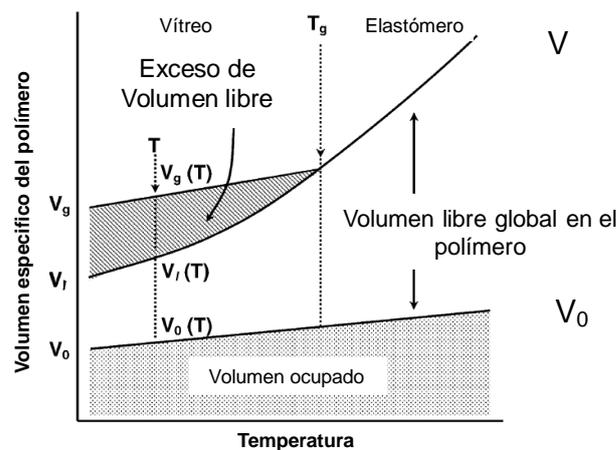


Figura 8. Representación esquemática de la relación entre el volumen específico del polímero y la temperatura, para polímeros vítreos⁹⁴.

donde V_0 es el volumen ocupado por las cadenas moleculares si estuvieran totalmente empaquetadas y V es el volumen específico del material. Se puede observar que si vamos enfriando progresivamente la muestra, al llegar a la T_g se produce un cambio brusco del volumen específico debido a que la baja movilidad de las cadenas, asociada con la transición vítrea, no permite que el volumen disminuya a la misma velocidad a la que lo hacía por encima de T_g . Como consecuencia de esta componente cinética, el volumen libre en el estado vítreo amorfo ($T < T_g$) dependerá de la velocidad de enfriamiento; un enfriamiento rápido causará un aumento brusco de viscosidad que llevará a un empaquetamiento menos eficiente de las cadenas ($V_g - V_0$) y, por tanto, a un exceso de volumen libre respecto al volumen que se alcanzaría en un enfriamiento lento ($V_f - V_0$). Dado el carácter metaestable, de no equilibrio, del estado amorfo vítreo, la estructura evolucionará hacia V_f si se mantiene a temperaturas inferiores a T_g durante un tiempo suficiente, debido a movimientos locales de la cadena. En general, este fenómeno,

⁹⁴ S. Kanehashi and K. Nagai, *Analysis of dual-mode parameters for gas sorption in glassy polymers*, J. Membr. Sci., 253, 117 (2005).

conocido como envejecimiento físico, no es deseable en membranas pues supone una pérdida de la permeabilidad con el tiempo. Este es uno de los motivos por el que las películas preparadas para todas las poliimididas se calentaron por encima de su T_g y, posteriormente, se enfriaron lentamente en las mismas condiciones. Esto garantiza que el comportamiento inicial de todas las membranas sea comparable, e independiente de la historia previa y que el exceso de volumen libre se haya minimizado dentro de lo posible.

La fracción de volumen libre FFV se define como:

$$FFV = (V - V_0) / V \quad (\text{Ec.2.8})$$

donde V es el volumen específico del polímero, que se obtiene experimentalmente por medida directa de la densidad a la temperatura de interés y V_0 es el volumen específico determinado a 0 K. V_0 puede estimarse por el método de contribución de grupos de Bondi a partir de la siguiente ecuación⁹⁵:

$$V_0 = 1,3 \sum_{k=1}^k (V_w)_k = 1,3 V_w \quad (\text{Ec. 9})$$

donde $(V_w)_k$ es el volumen de van der Waals de los distintos grupos k que forman la unidad repetitiva del polímero y el factor de 1,3 fue estimado por Bondi en base a la densidad de empaquetamientos de cristales moleculares, asumiendo que en el cero absoluto este volumen es mucho mayor que el volumen molecular.

Por tanto, la Fracción de Volumen Libre (FFV) a partir de las Ecuaciones 2.8 y 2.9 se puede expresar como:

$$FFV = (V - 1,3V_w) / V \quad (\text{Ec. 2.10})$$

Aunque habitualmente se ha venido utilizando el método de contribución de grupos de Bondi para el cálculo de las FFV, el desarrollo de los programas de simulación molecular permite en la actualidad un cálculo más preciso de estos datos, ya que es posible determinar con exactitud el solapamiento entre esferas correspondientes a átomos próximos en el cálculo de los volúmenes de van der Waals, que no puede determinarse en los métodos aditivos de contribución de grupos.

En nuestro caso, los volúmenes de van der Waals se determinaron a partir de la geometría optimizada de la unidad estructural, obtenida mediante el método semiempírico

⁹⁵ A. J. Bondi, van der Waals volumes and Radii, J. Phys. Chem., 68, 441 (1964).

AM1⁹⁶, hallando el valor del volumen mediante un método de integración numérica por ordenador incorporado en el programa *Hyperchem 8.0*⁹⁷ que está basado en los trabajos de Bodor⁹⁸ y que genera un sistema de cubos centrados en los diferentes átomos. A continuación, el método comprueba que los puntos de cada cubo están dentro del átomo correspondiente y que no pertenecen a ningún átomo considerado previamente.

2.6 Propiedades mecánicas

La gran mayoría de las aplicaciones de las poliimididas aromáticas conllevan unas condiciones de operación en las que el polímero está sometido a altas presiones, fuerzas de cizalla o de tracción, por lo que una de las propiedades importantes a tener en cuenta en la elección de un polímero es la resistencia mecánica del mismo.

Las propiedades mecánicas de los sólidos elásticos pueden describirse mediante la ley de Hooke, que establece que la deformación resultante de aplicar un esfuerzo es proporcional al mismo e independiente de la velocidad de deformación. El comportamiento de los líquidos viscosos, sin embargo, sigue la ley de Newton, según la cual la deformación es independiente del esfuerzo y proporcional a la velocidad de aplicación del mismo. Ambas leyes únicamente son aplicables a casos extremos, o bien cuando el esfuerzo o la velocidad de deformación son pequeños.

Los polímeros presentan, si se compara con los sólidos convencionales (por ejemplo metales), una gran dependencia de sus propiedades mecánicas con el tiempo, es decir con la velocidad de deformación. Esto es consecuencia de su naturaleza viscoelástica, que implica un comportamiento intermedio entre los líquidos viscosos y los sólidos elásticos.

Son muchos los tipos de ensayos mecánicos a los que se puede someter un material⁹⁹. En esta memoria se ha elegido la evaluación de la resistencia mecánica a la tracción del polímero, ya que éste es el ensayo más exigente y el más sencillo de hacer en películas.

Los ensayos de tracción se realizaron mediante la técnica de deformación a velocidad constante, por lo que el polímero responde con una resistencia, que se registra en unidades de fuerza, a la deformación a que se ve sometido. A partir de la relación entre esfuerzo y

⁹⁶ M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy and J. J. P. Stewart, *AM1: A new general purpose quantum mechanical molecular model*, J. Am. Chem. Soc., 107, 3902 (1985).

⁹⁷ Hyperchem 8.0, Hypercube Inc., Gainesville, USA.

⁹⁸ N. Bodor, Z. Gabanyi and C. K. Wong, A new method for the estimation of partition coefficient, J. Am. Chem. Soc., 111, 3783 (1989).

⁹⁹ L. E. Nielsen and R. F. Landel, *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, Marcel Dekker Inc., New York (1994).

deformación, se obtiene el valor del módulo de Young (E , GPa), la resistencia a la tracción (σ , MPa) en el punto de rotura y la deformación a rotura (ϵ , %).

Los diagramas esfuerzo-deformación típicos de polímeros (Figura 9) muestran una primera zona lineal en la que el material cumple la ley de Hooke, comportándose como un sólido elástico, de modo que si el esfuerzo cesa, el material recupera su forma inicial sin que haya disipación de energía. Por ello, el módulo de Young o módulo elástico de un material polimérico se calcula a partir de la pendiente de dicha recta en los estados iniciales del ensayo. El módulo mide la resistencia inicial que el material ofrece a la deformación cuando se somete a una fuerza externa. A continuación comienza una segunda zona donde la deformación deja de ser proporcional al esfuerzo aplicado, hasta llegar a un punto, característico de cada polímero, conocido como punto de fluencia, que es indicativo del momento en que se empieza a producir un deslizamiento de las cadenas. A partir de este momento el material puede seguir deformándose aunque el esfuerzo se mantenga constante o incluso disminuya, hasta alcanzar el valor en el que se produce la rotura del material. Normalmente, los polímeros aromáticos rígidos, entre los que se encuentran las poliimidias aromáticas, se rompen antes de alcanzar el punto de fluencia, por lo que no presentan la segunda fase de la curva

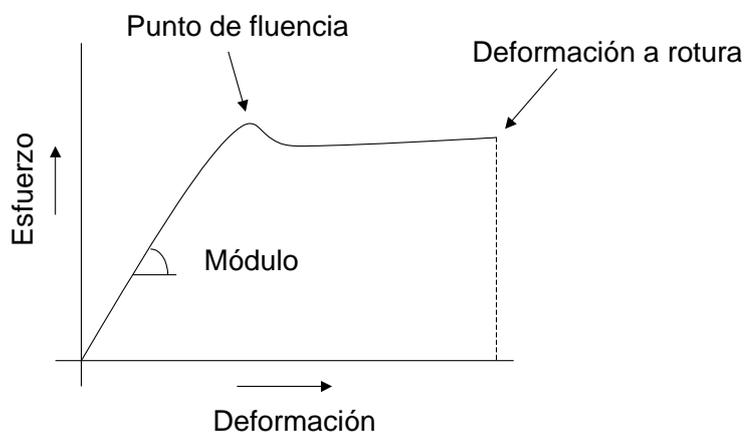


Figura 9. Curva esfuerzo-deformación para un caso genérico de tracción mecánica.

La magnitud del módulo en el estado vítreo está determinada principalmente por las fuerzas intermoleculares (London, van der Waals, enlaces de hidrógeno e interacciones electrostáticas, formación de complejos de transferencia de carga, etc.) y no por la energía de los enlaces covalentes. Estas fuerzas están relacionadas con la densidad de energía cohesiva y por tanto el módulo debe aumentar con este parámetro.

- Los ensayos de esfuerzo-deformación se llevaron a cabo a temperatura ambiente, con un aparato MTS Synergie 200, equipado con una célula de carga de 100 N. Las probetas se prepararon con una geometría rectangular de 5 mm de anchura y se colocaron con una distancia inicial entre mordazas de 10 mm a una velocidad de ensayo de 5 mm/min.

2.7 Evaluación como membranas de separación de gases

Una vez sintetizados los monómeros y polímeros, y caracterizadas las películas preparadas, siguiendo el esquema con el que comenzamos el capítulo (Esquema1), se puede llevar a cabo la evaluación de los materiales como membranas de separación de gases.

El transporte de moléculas de gas a través de una membrana densa ocurre en tres pasos que son, la disolución del gas penetrante en la superficie de la membrana expuesta al mismo (sorción), seguido por la difusión del gas a través de ella debido a la diferencia de presión o de concentración del penetrante entre las dos superficies de la membrana, para terminar con su desorción en la otra superficie de la membrana.

El proceso de difusión del gas a través de una membrana obedece a la primera ley de Fick:

$$J = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (\text{Ec. 2.11})$$

donde J es el flujo de penetrante por unidad de área, D es el coeficiente de difusión y x es la distancia recorrida por el penetrante. $\partial C/\partial x$ es el gradiente de concentración o fuerza impulsora y el signo negativo de la ecuación indica una disminución de la concentración en la dirección del flujo.

Esta ecuación se aplica en el estado estacionario, es decir, cuando la concentración no varía en función del tiempo. Además, se considera que la difusión se da en una única dirección, x . Esta condición se puede asumir fácilmente en nuestro caso por tratarse de membranas planas y delgadas, donde la difusión ocurre fundamentalmente en la dirección perpendicular a la superficie de la membrana.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores y asumiendo que la membrana es un sistema ideal (homogéneo) y, por tanto, el coeficiente de difusión no depende de la posición, la Ecuación 2.11 se puede integrar y se obtiene la siguiente expresión:

$$J = D \left(\frac{C_b - C_a}{l} \right) \quad (\text{Ec. 2.12})$$

siendo C_b la concentración en la superficie de baja concentración y C_a la concentración en la superficie de alta concentración. Si además se considera que el proceso de sorción está regido por la ley de Henry,

$$C = S \cdot p \quad (\text{Ec. 2.13})$$

donde S es el coeficiente de solubilidad y p la presión ejercida por el gas en la superficie de la membrana, y asumiendo que S es independiente de la concentración, la combinación de las Ecuaciones 2.12 y 2.13 da la ecuación de flujo de permeación:

$$J = D \cdot S \cdot \left(\frac{p_1 - p_2}{l} \right) \quad (\text{Ec. 2.14})$$

Dado que coeficiente de permeabilidad, P , se define, como el flujo que atraviesa una membrana de espesor l cuando existe un gradiente de presión ($\Delta p = p_1 - p_2$), se puede escribir:

$$P = D \cdot S \quad (\text{Ec. 2.15})$$

Esta expresión refleja que el coeficiente de permeabilidad depende, por un lado, de la resistencia que ofrece el medio al movimiento del penetrante (gobernado por el coeficiente de difusión), y por otro, de la capacidad del polímero para absorber dicho penetrante (regido por el coeficiente de solubilidad).

Es importante recordar que esta expresión sólo es válida bajo condiciones de estado estacionario, asumiendo que la etapa de sorción sigue la ley de Henry y que los coeficientes D y S son independientes de la concentración (sistemas homogéneos).

Por otro lado, existe una dependencia entre el coeficiente de difusión y la FFV dada por la expresión de Fujita¹⁰⁰, Ecuación 2.16:

$$D = A e^{\left(\frac{-B}{FFV} \right)} \quad (\text{Ec. 2.16})$$

donde A y B son constantes para cada gas en particular. Esta ecuación indica que, para cada gas, debe existir una relación lineal entre los coeficientes de difusión y la FFV, siempre que A y B sean constantes. Sin embargo, aunque esto se cumple en la mayoría de los casos, la

¹⁰⁰ H. Fujita, *Diffusion in polymers/diluent systems*, Fortschr. Hochpolym. Forsch., 3, 1 (1961).

posibilidad de que la distribución de volumen libre varíe de unos polímeros a otros hace que de forma estricta, A y B sean constantes características de cada sistema polímero/gas.

Cohen y Turnbull¹⁰¹ desarrollaron un modelo de difusión que da lugar a una modificación de la expresión de Fujita, Ecuación 2.17:

$$D = Ae^{\left(-\frac{\gamma}{FFV}V_A^*\right)} \quad (\text{Ec. 2.17})$$

donde A es un factor pre-exponencial que depende de la temperatura, V_A^* depende del tamaño del gas (mínimo elemento de volumen libre que puede acomodar al gas) y γ es un parámetro de solapamiento que se introduce para no tener en cuenta dos veces los elementos de volumen libre compartidos.

Por tanto, cualquiera de las dos ecuaciones anteriores indica que el coeficiente de difusión aumenta al aumentar el volumen libre del sistema. Además, la segunda ecuación predice que en dos sistemas poliméricos con diferente volumen libre, el efecto del tamaño del gas (la selectividad por difusión) es menor en el polímero con mayor volumen libre.

En general, la velocidad de paso de un gas a través de una membrana dependerá fundamentalmente de tres factores:

- Tamaño molecular del gas. Los gases ligeros, como H₂ y He, permean mucho más rápidamente que moléculas de mayor tamaño como CH₄ o C₂H₆.

- Naturaleza química del gas y de la matriz polimérica. Las interacciones gas/membrana condicionan la disolución del primero en la segunda, determinando la permanencia de gas en la membrana. Por ello, para muchos polímeros la permeabilidad frente a gases polares (CO₂, SO₂) es mayor que frente a gases no polares (N₂, CH₄).

- Procedimiento de la obtención de la matriz polimérica. El número, forma, tamaño y distribución de los huecos condiciona la difusión de los diferentes gases a través de la membrana.

- **Dispositivo experimental**

Para la medida de permeabilidad se utilizó un sistema basado en el método barométrico o de volumen constante¹⁰². Este sistema, que puede verse esquematizado en la Figura 10, consta

¹⁰¹ M. H. Cohen and D. Turnbull, *Molecular transport in liquids and glasses*, J. Chem. Phys., 31, 1164 (1959).

¹⁰² R. M. Felder and G. S. Huvard, *Permeation, diffusion, and sorption of gases and vapors in polymers*, *Methods of Experimental Physics*, Academic Press, New York, Vol 16c, Ch. 17, pp. 315 (1980).

principalmente de un dispositivo con doble cámara de presión (zona de alta y de baja presión respectivamente) y una celda donde se introduce la membrana. Existen dos detectores que registran: a) el cambio de presión en la zona de bajas presiones al pasar el gas a través de la membrana (medidor de baja presión, mbar) y b) la presión en la alimentación, que obviamente ha de ser constante durante la medida (medidor de alta presión, bar). Además, el sistema se encuentra dentro de un espacio cerrado con ventilación forzada y una bombilla, lo que permite mantener la temperatura constante a 30 °C.

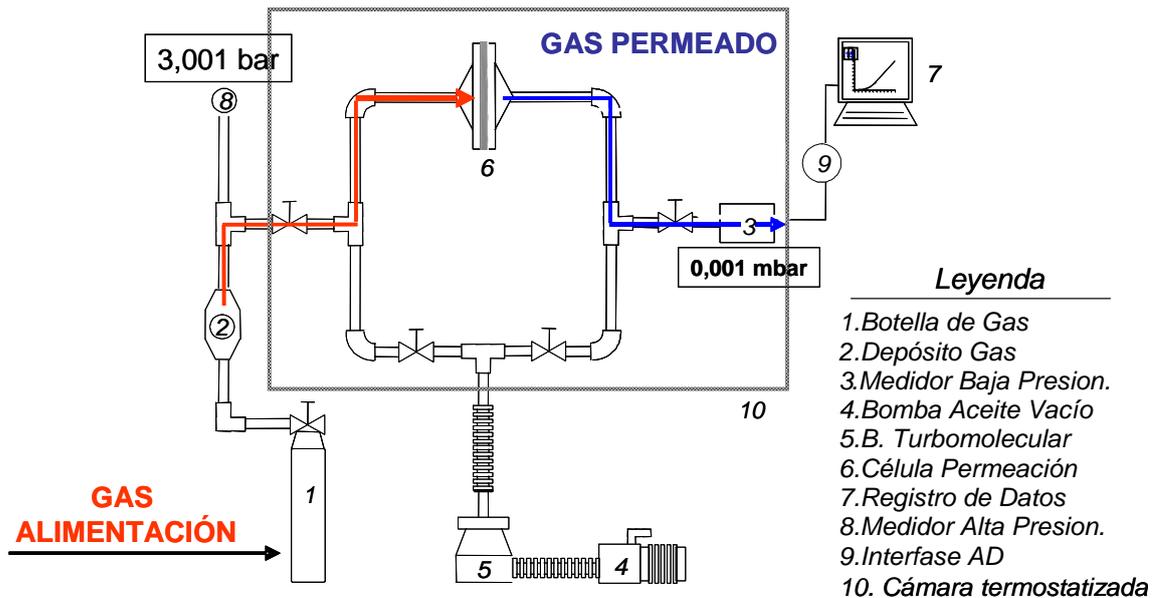


Figura 10. Esquema del equipo de permeación usado en las medidas.

Las membranas se troquelaron en forma circular a partir de las películas preparadas, con diámetro de 2,4 cm y con espesores comprendidos entre 30 y 80 μm . La evaluación como membranas de separación se realizó midiendo 5 gases en el siguiente orden: helio, oxígeno, nitrógeno, metano y dióxido de carbono, con purzas mayores que el 99,5% para el O_2 y CH_4 , y superiores al 99,99% para el resto.

El proceso de transporte se inicia cuando se somete la membrana a una presión de alimentación fija (en nuestro caso las medidas se realizaron a 3 bares) y la superficie opuesta se encuentra a una presión mucho menor (si las condiciones de vacío son adecuadas). Entonces el gas comienza a permear desde el lado de mayor presión hacia el lado opuesto de menor presión, registrándose el aumento de presión en la zona de vacío, como consecuencia de la permeación. La Figura 11 muestra un ejemplo típico de cómo evoluciona la presión del gas permeado en función del tiempo. Como puede observarse, existe un primer tramo, donde hay curvatura, debido a que las partículas de gas comienzan a condensarse en la membrana y

a difundir a través de ella, hasta que el proceso alcanza el estacionario (tramo II), donde la relación entre la presión en la zona de permeado y el tiempo de medida es lineal.

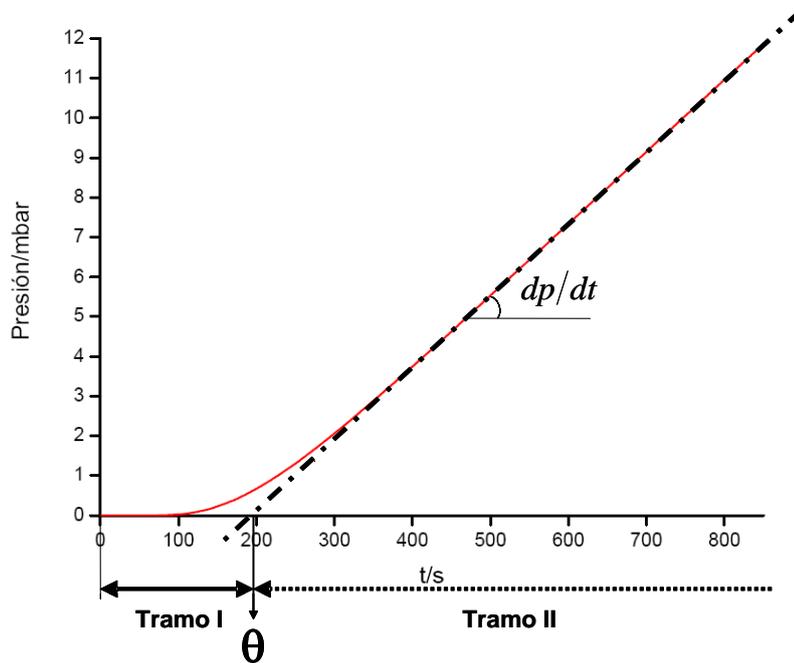


Figura 11. Curva típica de permeación.

La permeabilidad de la membrana, P , bajo condiciones de régimen estacionario, puede obtenerse a partir de la siguiente ecuación

$$P = \frac{273,15}{76} \times \frac{Vl}{\pi r^2 T p_o} \times \frac{dp}{dt} 10^{10}$$

(Ec.2.18)

donde V es el volumen de la cámara de baja en cm^3 , l es el espesor de la membrana en cm , πr^2 es el área efectiva de la membrana en cm^2 , T es la temperatura de trabajo en K , p_o es la presión en la cámara alta en bar y dp/dt es la pendiente de la recta en mbar/s . Los factores incluidos referencian los resultados a condiciones estándar de presión y temperatura (76 cmHg y 273,15 K). El análisis dimensional de la Ecuación 2.18 da el barrer como unidad de referencia para medir la permeabilidad [$1\text{barrer} = 10^{-10} \cdot \text{cm}^3 \text{ (STP)} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$]. La

determinación de la permeabilidad de esta manera lleva asociada un error relativo en torno al 10% ¹⁰³.

El punto de corte de la extrapolación del tramo recto de la gráfica con el eje de abscisas, nos da el tiempo de retardo (o *time lag*) θ , que es el tiempo necesario para alcanzar el estado estacionario, transcurrido el cual el flujo del gas a través de la membrana es constante. A partir de este tiempo puede determinarse D mediante la Ecuación 2.19.

$$D = \frac{l^2}{6\theta} \quad (\text{Ec. 2.19})$$

La determinación de la difusión de esta manera lleva asociada un error relativo próximo al 10%.

Se ha comprobado que el tiempo 6θ es un tiempo de espera suficiente para asegurarse de que el material vuelve a alcanzar la situación inicial de equilibrio, es decir, la situación en la que se ha evacuado totalmente el gas de la membrana. Por ello, se estableció ese tiempo de espera entre las medidas con un gas y otro.

Con el fin de evaluar la posible existencia de microporosidad en las membranas (*pinholes*), éstas se sometieron a un ensayo previo que consistió en medir la permeabilidad al He, que posee un diámetro cinético pequeño, a diferentes presiones. Puesto que la permeabilidad en las membranas densas suele ser independiente de la presión de alimentación empleada, cuando esta no es muy alta, la existencia de *microporos* se manifiesta si la permeabilidad aumenta cuando aumenta la presión.

El coeficiente de solubilidad se determina indirectamente mediante la relación dada en la Ecuación 2.15 y lleva asociado un error en torno al 20%.

Otro parámetro importante que define la funcionalidad de una membrana, desde el punto de vista industrial, es la selectividad para una pareja de gases A y B. La selectividad o factor de separación real entre una mezcla de dos gases A y B se expresa como el cociente de sus fracciones molares de permeado, y , y de alimentación, x , descrito en la Ecuación 2.20.

¹⁰³ R. Recio, *Preparación y caracterización de diferentes tipos de materiales para separación de gases. Estudio de los factores que influyen en las propiedades de permeación*, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid (2007).

$$\alpha_{A/B} = \frac{\frac{y_A}{x_A}}{\frac{y_B}{x_B}} \quad (\text{Ec. 2.20})$$

Cuando la presión de permeado es muy baja comparada con la de alimentación y/o los gases no interaccionan entre sí o con el material que constituye la membrana, la selectividad se denomina ideal y viene dada por el cociente de las permeabilidades de los gases por separado, Ecuación 2.21.

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (\text{Ec. 2.21})$$

De acuerdo con la Ecuación 2.13, la selectividad puede descomponerse en dos términos denominados selectividad por difusión, α_D , y selectividad por solubilidad, α_S , obteniendo la Ecuación 2.22.

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{D_A}{D_B} \cdot \frac{S_A}{S_B} = \alpha_{D,A/B} \cdot \alpha_{S,A/B} \quad (\text{Ec. 2.22})$$

Estas suposiciones son válidas para sistemas donde el gas tiene un comportamiento ideal, y por tanto no sufre interacciones con la membrana. Por ello, determinados gases como el CO₂ no cumplen este tipo de relaciones de forma precisa. En general, tanto el coeficiente de difusión como el de solubilidad dependen de la temperatura, del gradiente de concentración y de la presión y temperatura crítica (T_c) del gas en cuestión. En nuestro caso, dado que las presiones de medida no han sido superiores a 3bar, hemos considerado al CO₂ un gas ideal, pues a bajas presiones no hay apenas diferencia entre P y fugacidad.

En los próximos capítulos se mostrarán los datos de Permeabilidad a gases puros, Selectividad, coeficientes de Difusión y de Solubilidad para cada una de las familias de polímeros y se hará el análisis correspondiente de la correlación entre la estructura química, y las propiedades obtenidas.

Finalmente, se hará una composición de todos los datos obtenidos para poder tener una visión general de cuáles han sido las mejores aproximaciones a la hora de mejorar el balance permeabilidad-selectividad.



CAPÍTULO 3

POLIIMIDAS AROMÁTICAS CON GRUPOS TRIFLUOROMETILOS

3.1 Introducción

Las poliimidas aromáticas, PIs, como ya se ha referido en esta memoria, son materiales con un extraordinario balance de propiedades mecánicas, químicas y térmicas. Estas propiedades permiten su uso en un gran número de aplicaciones tecnológicas que van desde materiales de ingeniería en la industria aeroespacial, hasta membranas para pilas de combustible y para separación de gases o pervaporación^{104,105}. Sin embargo, uno de los mayores inconvenientes de las PIs es su baja solubilidad en la mayoría de disolventes orgánicos, lo que es un factor limitante de cara a su procesado y aplicabilidad.

Durante las últimas décadas, numerosos grupos de investigación han estudiado las propiedades de las PIs como membranas de separación de gases de interés industrial en procesos avanzados^{106,107}. Una gran parte de estos estudios se ha centrado en la síntesis y desarrollo de nuevas PIs, bien diseñadas, que posean propiedades mejoradas en cuanto a solubilidad / procesabilidad y a la vez con buenos valores de productividad en procesos de separación de gases¹⁰⁸.

Una estrategia química muy utilizada para mejorar la procesabilidad sin afectar excesivamente a la permeabilidad, ha consistido en la incorporación de grupos flexibilizantes de cadena, como pueden ser los grupos éteres¹⁰⁹. Así, se han reportado varios trabajos, donde la introducción de un elemento flexibilizante ha dado lugar a PIs con elevadas Tgs, y buenas propiedades de separación de gases¹¹⁰.

Sin embargo, la estrategia más utilizada para obtener materiales útiles en estos procesos es la introducción de grupos voluminosos en la cadena principal, dificultando el empaquetamiento de las cadenas y aumentando consecuentemente el volumen libre

¹⁰⁴ G.-S. Liou and H.-J. Yen, *Polyimides*, in: *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, K. Matyjaszewski, M. Möller, Eds. Elsevier B. V, Amsterdam, Vol 5, pp 497-535 (2012).

¹⁰⁵ S. Sridhar, R. S. Veerapur, M. B. Patil, K. B. Gudasi and T. M. Aminbhavi, *Matrimid polyimide membranes for the separation of carbon dioxide from methane*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 106, 1585 (2007).

¹⁰⁶ B. D. Freeman and I. Pinnau, Eds. *Polymer Membranes for Gas and Vapor Separation*, in *Chemistry and Materials Science*, ACS Symposium Series Vol 733, American Chemical Society, Washington, DC (1999).

¹⁰⁷ Y. Yampolskii, I. Pinnau and B. D. Freeman, Eds., *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*, Wiley, New York (2006).

¹⁰⁸ Y.-C. Wang, S.-H. Huang, C.-C. Hu, C.-L. Li, K.-R. Lee, D.-J. Liaw and J.-Y. Lai, *Sorption and transport properties of gases in aromatic polyimide membranes*, *J. Membr. Sci.*, 248, 15 (2005).

¹⁰⁹ S. Banerjee, G. Maier, C. Dannenberg and J. Spinger, *Gas permeabilities of novel poly(arylene ether)s with terphenyl unit in the main chain*, *J. Membr. Sci.*, 229, 63 (2004).

¹¹⁰ M. Al-Masri, H. R. Kricheldorf and D. Fritsch, *New polyimides for gas separation. 2. Polyimides derived from substituted catechol bis(etherphthalic anhydride)s*, *Macromolecules*, 33, 7127 (2000).



de la membrana^{111,112,113}. Además, lo ideal sería que estos grupos restringiesen también la movilidad molecular de la cadena, lo que proporcionaría una elevada rigidez estructural, siendo esta última propiedad la que confiere a los materiales alta selectividad¹¹¹.

En los últimos tiempos, las poliimidas que incorporan sustituyentes trifluorometilo (CF₃), han sido muy estudiadas, ya que estos grupos confieren a las poliimidas una buena solubilidad incluso en disolventes orgánicos comunes, además de una considerable mejora en las prestaciones de separación de gases^{114,115,116}. Así, por ejemplo, la poliimida 6FDA-6FpDA, con cuatro grupos CF₃ en la unidad repetitiva (introducidos mediante la inclusión de dos grupos separadores hexafluoroisopropilideno), es en la actualidad una de las poliimidas con mejores propiedades de separación, aunque el alto coste de la diamina hace que se sigan buscando nuevas estructuras que satisfagan de igual manera las necesidades de procesabilidad y que a la vez sigan teniendo un buen balance de propiedades¹¹⁷.

En este aspecto, las poliimidas que combinan las dos estrategias mencionadas arriba, es decir, la introducción simultánea de uno o varios grupos flexibilizantes (éteres) en la cadena y la incorporación de grupos laterales voluminosos (CF₃), constituyen una línea activa de investigación^{118,119,120,121,122}.

¹¹¹ E. M. Maya, I. García-Yoldi, A. E. Lozano, J. G. de la Campa and J. de Abajo, *Synthesis, characterization and gas separation properties of novel copolyimides containing adamantly ester pendant groups*, *Macromolecules*, 44, 2780 (2011).

¹¹² J. de Abajo, J. G. de la Campa, J. Espeso and C. García, *Designing aromatic polyamides and polyimides for gas separation membranes*, *Macromol. Symp.*, 199, 293 (2003).

¹¹³ M. Calle, A. E. Lozano, J. G. de la Campa and J. de Abajo, *Novel aromatic polyimides derived from 5'-tert-butyl-2'-pyvaloylimino-3,3,3'',4''-m-terphenyltetracarboxylic dianhydride with potential application on gas separation processes*, *Macromolecules*, 43, 2268 (2010).

¹¹⁴ M. R. Coleman and W. J. Koros, *The transport properties of polyimide isomers containing hexafluoroisopropylidene in the diamine residue*, *J. Polym. Sci. PartB: Polym. Phys.*, 32, 1915 (1994)

¹¹⁵ Y. Liu, Y. Zhang, S. Guan, L. Li and Z. Jiang, *Synthesis and properties of soluble fluorinated poly(ether imide)s with different pendant groups*, *Polymer* 49, 5439 (2008).

¹¹⁶ M. G. Dhara and S. Banerjee, *Fluorinated high-performance polymers: Poly(arylene ether)s and aromatic polyimides containing trifluoromethyl groups*, *Progr. Polym. Sci.* 35, 1022 (2010).

¹¹⁷ M. Dasand W. J. Koros, *Performance of 6FDA-6FpDA polyimide for propylene/propane separations*, *J. Membr. Sci.*, 365, 399 (2010).

¹¹⁸ S. Banerjee, M. K. Madhra, A. K. Salunke and G. Maier, *Synthesis and properties of fluorinated polyimides. I. Derived from novel 4,4'-Bis(aminophenoxy)-3,3-trifluoromethyl terphenyl*, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 40, 1016 (2002).

¹¹⁹ S. K. Sen, B. Dasgupta and S. Banerjee, *Effect of introduction of heterocyclic moieties into polymer backbone on gas transport properties of fluorinated poly(ether imide) membranes*, *J. Membr.Sci.*, 343, 97 (2009).

¹²⁰ B. Dasgupta, S. K. Sen and S. Banerjee, *Gas transport properties of fluorinated poly(ether imide) membranes containing indan moiety in the main chain*, *J. Membr. Sci.*, 345, 249 (2009).

En una publicación reciente del grupo¹²³ se han estudiado las propiedades de separación de gases de una familia de poliimidas sintetizadas a partir de la diamina simétrica 1,4-bis(4-aminofenoxi)-2,5-di-*tert*-butilbenceno (**TBAPB**) y tres dianhídridos comerciales: dianhídrido piromelítico (**PMDA**), dianhídrido del ácido 3,3', 4,4' bifenil tetracarboxílico (**BPDA**) y dianhídrido del ácido 4,4'-(hexafluoroisopropiliden) diftálico (**6FDA**). La Figura 1 muestra la estructura de la diamina, que contiene un enlace éter como unión entre los anillos aromáticos y dos grupos *tert*-butilo en el anillo central, en posiciones *orto* a dicho enlace éter. Esta diamina se eligió en base a que los grupos *tert*-butilo deberían impedir el empaquetamiento efectivo de las cadenas, a la vez que aumentarían la rigidez molecular.

En este trabajo se comprobó que la presencia de estos grupos voluminosos proporcionaba poliimidas con una considerable FFV, comparable al valor obtenido para la poliimida 6FDA-6FpDA. De hecho, las poliimidas derivadas de los dianhídridos 6FDA y PMDA dieron valores de productividad para separación de gases (O₂/N₂ y CO₂/CH₄) cercanos a los de la poliimida 6FDA-6FpDA, aunque con menor selectividad. Sin embargo, las poliimidas fueron insolubles, a excepción de la derivada del dianhídrido 6FDA, lo que resulta un gran inconveniente a la hora de procesarlas como membranas comerciales.

¹²¹ S. K. Sen and S. Banerjee, *Gas transport properties of fluorinated poly(ether imide) films containing phthalimidine moiety in the main chain*, J. Membr. Sci., 350, 53 (2010).

¹²² C.-P. Yang, R.-S. Chen and K.-H. Chen, *Effects of diamines and their fluorinated groups on the color lightness and preparation of organosoluble aromatic polyimides from 2,2 -Bis[4-(4-amino-2trifluoromethylphenoxy)phenyl]-hexafluoropropane*, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 41, 922 (2003).

¹²³ M. Calle, A. E. Lozano, J. de Abajo, J. G. de la Campa and C. Álvarez, *Design of gas separation membranes derived of rigid aromatic polyimides. I. Polymers from diamines containing di- *tert*-butyl side groups*, J. Membr. Sci., 365, 145 (2010).

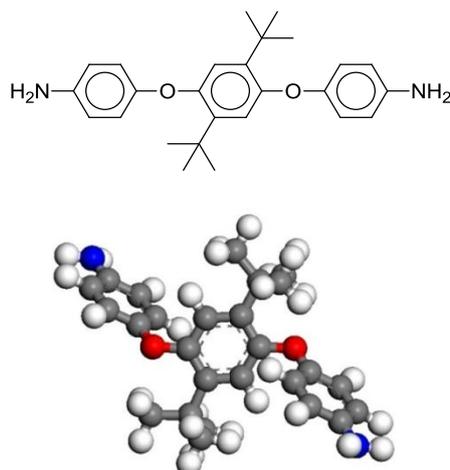


Figura 1. Estructura de la diamina 1,4-bis(4-aminofenoxy)-2,5-di-*tert*-butilbenzeno (TBAPB)

En la bibliografía se ha descrito la síntesis de diferentes poliimidas fluoradas obtenidas a partir de diaminas con estructuras similares a la de TBAPB pero además con grupos trifluorometilo (CF_3)^{124,125,126}. Estas poliimidas fueron diseñadas con la idea de que los grupos CF_3 producirían una separación considerable de las cadenas, lo que se traduciría en una reducción en la formación de complejos de transferencia de carga y por tanto en una disminución de la energía cohesiva. Los resultados mostraron que estas PIs presentaron altas solubilidades, alta transparencia óptica, baja constante dieléctrica e índice de refracción, baja absorción de agua, y bajo coeficiente de expansión térmica.

A partir de estos resultados, se pensó que estas poliimidas fluoradas solubles podrían ser buenas candidatas para membranas de separación de gases, puesto que la presencia de los grupos CF_3 en la diamina TBAPB aumenta el volumen libre de la membrana, al disminuir la densidad de empaquetamiento molecular, y por tanto la permeabilidad debería aumentar. Además, la posición de los grupos CF_3 restringe aún más la movilidad molecular de la diamina, lo que podría mejorar la capacidad de discriminar gases de diferente tamaño molecular (selectividad).

¹²⁴ C.-P. Yang and F.-Z. Hsiao, *Synthesis and properties of fluorinated polyimides based on 1,4-Bis(4-amino-2trifluoromethylphenoxy)-2,5-di-tert-butylbenzene and various aromatic dianhydrides*, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 42, 2272 (2004).

¹²⁵ C.-P. Yang, R.-S. Chen and K.-H. Chen, *Effects of diamines and their fluorinated groups on the color lightness and preparation of organosoluble aromatic polyimides from 2,2-Bis[4-(4-amino-2trifluoromethylphenoxy)phenyl]-hexafluoropropane*, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 41, 922 (2003).

¹²⁶ C.-P. Yang, R.-S. Chen and K.-H. Chen, *Organosoluble and light-colored fluorinated polyimides based on 2,2-Bis[4-(4-amino-2trifluoromethylphenoxy)phenyl] propane and aromatic dianhydrides*, J. Appl. Polym. Sci., 95, 922 (2005).

Con estos antecedentes, en este capítulo se presentan la síntesis y caracterización de una familia de poliimidas derivadas de la diamina aromática comercial 1,4-bis(4-amino-2-trifluorometilfenoxi)-2,5-di-*tert*-butilbenceno (**CF₃TBAPB**) y su posterior evaluación como membranas de separación de gases. La Figura 2 muestra la estructura de esta diamina, que posee un grupo CF₃ colocado en posición *orto* al enlace éter en cada uno de los anillos aromáticos de los extremos.

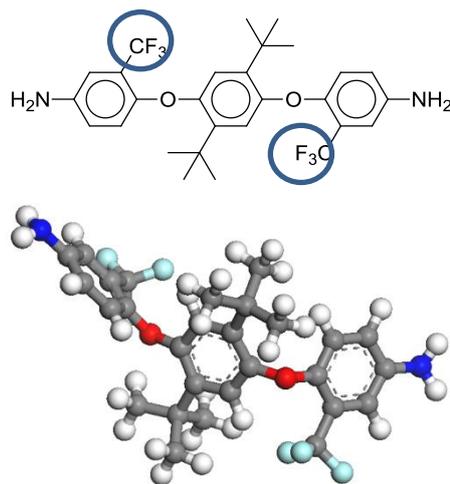


Figura 2. Estructura de la diamina 1,4-bis(4-amino-2-trifluorometilfenoxi)2,5-di-*tert*-butilbenceno (CF₃TBAPB).

Con el fin de analizar en detalle el efecto de los grupos CF₃ sobre las prestaciones de estas poliimidas como membranas, se hará un estudio comparativo con los datos obtenidos para las poliimidas derivadas de la diamina TBAPB¹²³. Además, se utilizará como referencia la poliimida obtenida a partir del dianhídrido PMDA y de la diamina 1,4-bis(4-aminofenoxi)benceno (**APB**), cuya estructura corresponde a la de la diamina sin sustituyentes¹²³. Las estructuras químicas de las poliimidas estudiadas en este capítulo se muestran en la Figura 3. Como dianhídridos se emplearon PMDA, BPDA y 6FDA.

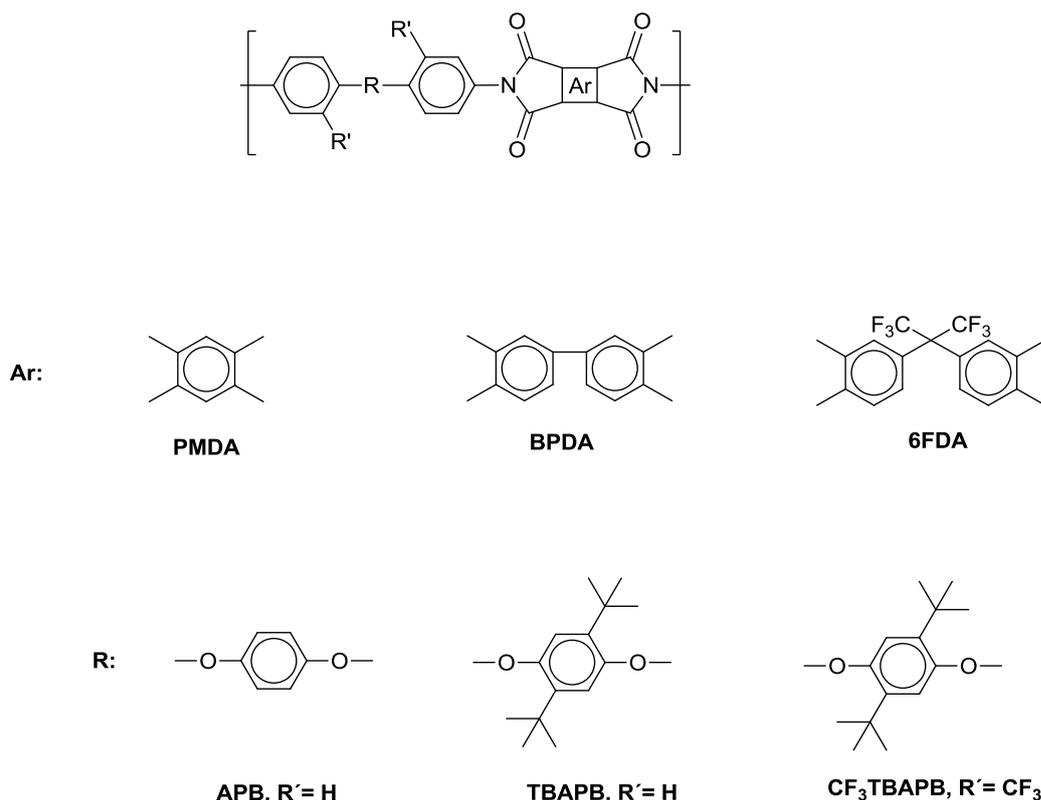


Figura 3. Estructura química de las PIs estudiadas.

3.2 Parte experimental

3.2.1 Reactivos y disolventes

Todos los dianhídridos y diaminas aromáticos empleados en este capítulo son comerciales. Los dianhídridos se purificaron por sublimación y la diamina CF₃TBAPB se utilizó sin purificación previa. Los dianhídridos se calentaron a 190 °C durante 2 horas justo antes de la polimerización.

Todas las polimerizaciones se realizaron en *N,N*-dimetilacetamida anhidra (DMA). Los detalles de reactivos comerciales y disolventes se detallan en el Anexo A de esta Memoria.

3.2.2 Síntesis de poliimidas y preparación de películas poliméricas

Las poliimidas se prepararon por reacciones de policondensación en dos etapas de los tres dianhídridos comerciales PMDA, BPDA y 6FDA con la diamina CF₃TBAPB (Figura 3).

El procedimiento general para la obtención del ácido poliámico fue el mismo en todos los casos y se describe a continuación:

En un matraz de tres bocas, provisto de agitación mecánica y con corriente de N₂, se disuelven 7,5 mmol de diamina en 12 mL de DMA. Una vez disuelta la diamina se enfría la disolución a 0 °C y se añaden 7,5 mmol del dianhídrido correspondiente y otros 6 mL de DMA. Se agita durante 16 h aproximadamente a temperatura ambiente obteniendo una disolución viscosa de ácido poliámico.

La ciclodeshidratación (o cicloimidación) del ácido poliámico, para dar lugar a la poliimida correspondiente, se llevó a cabo tanto por vía química (C) como por vía térmica (H) para las PIs derivadas de 6FDA y BPDA. En el caso del PMDA sólo se cicló térmicamente (H) debido a que el proceso de ciclodeshidratación química del ácido poliámico produjo precipitación en el medio de reacción.

a) Imidación química

La ciclodeshidratación química de los polímeros derivados de BPDA y 6FDA se llevó a cabo mediante la adición de una mezcla de anhídrido acético/piridina (1/1, 32 mmol/32 mmol por cada 7,5 mmol de monómero). La mezcla se agitó durante 4 h a T ambiente, y posteriormente se calentó a 40 °C durante 1 h y a 60 °C 1 h más.

Después de dejar enfriar hasta T ambiente, se precipitó la disolución de polímero en agua/etanol (2/1) y se lavó varias veces con agua y etanol. Los polímeros se secaron a 150 °C a vacío durante 16 h. Las reacciones de policondensación fueron cuantitativas para ambos polímeros.

Las películas poliméricas se prepararon disolviendo los polímeros en DMA al 5-6% (p/v). Posteriormente, se filtraron las disoluciones con un filtro Whatman de fibra de vidrio de 3,0 µm y se extendieron en una placa de vidrio previamente nivelada sobre una placa calefactora. Para la eliminación del disolvente se calentó a 60 °C durante 16 h y luego se subió la T a 80 °C durante 3 h más. Posteriormente, se realizó el siguiente tratamiento térmico en una estufa: 150 °C/24 h/vacío para finalmente subir gradualmente la T: 180 °C/30 min/N₂, 200 °C/15 min/N₂, 200 °C/15 min/vacío, 250 °C/15 min/N₂, 300 °C/15 min/N₂ y 325 °C/5 min/N₂.

b) Imidación térmica

La disolución de ácido poliámico se diluyó con DMA (5-6% p/v), se filtró como en el proceso anterior y se extendió en una placa de vidrio previamente nivelada. Para la eliminación del disolvente se calentó a 60 °C durante 16 h y luego se subió la T a 80 °C durante 3 h más. Una vez eliminado el disolvente, la ciclación tuvo lugar al calentar la



película de la siguiente manera: 80 °C/1 h/vacío, 100 °C/30 min/N₂, 150 °C/30 min/N₂, 200 °C/30 min/N₂, 250 °C/15 min/vacío, 300 °C/15 min/vacío, 350 °C/15 min/vacío y finalmente 370 °C/5 min/vacío.

Todas las películas obtenidas tuvieron espesores comprendidos entre 60 y 80 μm.

En la Tabla 1 se muestran las poliimidas obtenidas y la designación que utilizaremos de aquí en lo sucesivo, según el dianhídrido utilizado y el tipo de imidación. La misma nomenclatura se ha utilizado para nombrar las poliimidas con las diaminas TBAPB y APB.

Tabla 1. Abreviaturas de las PIs sintetizadas.

Polímero	Imidación
6FDA-CF₃TBAPB(H)	Térmica
6FDA-CF₃TBAPB(C)	Química
BPDA-CF₃TBAPB(H)	Térmica
BPDA-CF₃TBAPB(C)	Química
PMDA-CF₃TBAPB(H)	Térmica

3.3 Resultados y discusión

3.3.1 Síntesis de poliimidas y preparación de películas poliméricas

Todas las PIs se sintetizaron de la manera descrita por Calle *et al.*¹²³ para la familia derivada de TBAPB. En este punto se debe resaltar que la introducción de los grupos CF₃ proporcionó una mejora evidente de la solubilidad para la poliimida derivada de BPDA, ya que ha sido posible su ciclación química mientras que para la poliimida BPDA-TBAPB solo fue posible la síntesis por vía térmica. La ciclación química del polímero PMDA-CF₃TBAPB no fue satisfactoria, ya que la poliimida fue insoluble, debido, presumiblemente, a la alta rigidez estructural que proporciona el dianhídrido, lo que se tradujo en una precipitación prematura en el medio de reacción.

Es conocida la insolubilidad que proporciona este dianhídrido, que incluso en muchos casos lleva a la obtención de poliimidas semicristalinas¹²⁷.

La metodología para la formación de la película, tanto para la imidación química como térmica, se modificó respecto a la utilizada en las poliimidas derivadas de TBAPB. Así, en vez de eliminar la mayor parte del disolvente a 80 °C durante una noche, se decidió hacer el *casting* a 60 °C durante 16 h y luego elevar la temperatura a 80 °C durante 3 h más. De esta manera, las películas presentaron mejores propiedades mecánicas al evaporarse el disolvente más lentamente.

Con respecto a la temperatura final que debería alcanzarse en el tratamiento térmico posterior de las películas, se hicieron estudios previos por termogravimetría (TGA). En el caso de las PIs obtenidas químicamente, se observó una pérdida de peso de más de un 5% de disolvente residual y/o de ácido poliámico sin ciclar después del tratamiento hasta una temperatura final de 300 °C, que fue la temperatura final en el tratamiento térmico de las PIs con TBAPB. Para las PIs con CF₃TBAPB fue necesario alcanzar una temperatura de 325 °C, a la cual se observó una pérdida menor del 2% de disolvente y/o ácido poliámico remanente. En este punto, se debe decir que la necesidad de efectuar un tratamiento térmico como el descrito en este capítulo contrasta con los datos publicados por Yang *et al.*¹²⁴ sobre estos polímeros, puesto que ellos sólo calentaron hasta una temperatura final de 250 °C. En nuestro caso, se comprobó que a esa temperatura existía al menos un 10% de disolvente y/o de ácido poliámico sin ciclar.

Para las PIs obtenidas vía térmica, estos problemas de presencia de disolvente o de imidación parcial fueron todavía más acusados, por lo que se tuvo que elevar la T hasta 370 °C para obtener un grado de imidación casi completo. La imidación progresiva de las películas se siguió mediante TGA.

Hay que señalar que el tratamiento térmico hasta temperaturas tan altas provocó cambios en las dimensiones de las películas, encogiéndose considerablemente en los casos más extremos, y en el color de estas, ya que se oscurecían. Por tanto se eligió como temperatura final aquella que proporcionó un grado de imidación aceptable (>98%) y que a la vez no afectó negativamente a la calidad de las películas.

¹²⁷ J. Liu, D. Kim, F. W. Harris and S. Z. D. Cheng, *Crystal structure, morphology and phase transitions in aromatic polyimide oligomers. 2. Poly(1,4-phenyleneoxy-1,4-phenylene-oxy-1,4-phenylenepyromellitimide)*, Polymer 35, 4048 (1994).



3.3.2 Caracterización espectroscópica y estructural

La estructura química de las PIs sintetizadas se confirmó por ^1H y ^{13}C RMN para aquellos polímeros solubles en disolventes orgánicos comunes como CHCl_3 , así como por ATR-FTIR y análisis elemental.

3.3.2.1 Espectroscopía de RMN

La asignación de las señales en los espectros de protón de las PIs 6FDA- CF_3 TBAPB(C) y BPDA- CF_3 TBAPB(C) se hizo sin ninguna dificultad. Las Figuras 4 y 5 muestran las asignaciones realizadas.

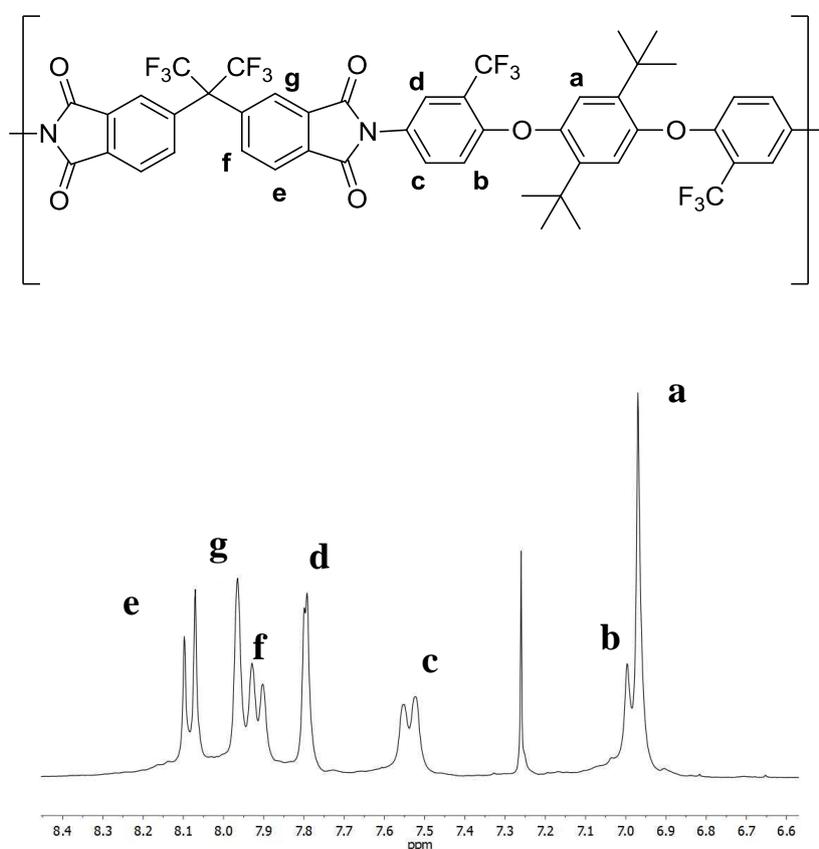


Figura 4. Zona aromática del espectro de ^1H -RMN de 6FDA- CF_3 TBAPB(C).

Las integrales, los desplazamientos y la multiplicidad de las señales se corresponden perfectamente con lo esperado.

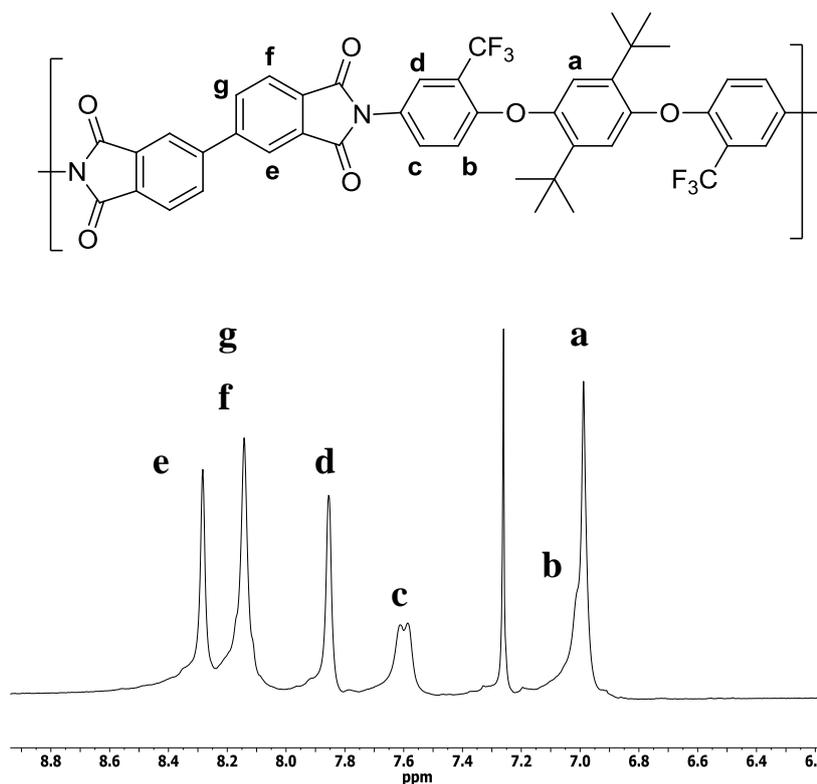


Figura 5. Zona aromática del espectro de ^1H -RMN de BPDA- CF_3 TBAPB(C).

La resonancia de ^{13}C -RMN presentó una elevada complejidad al acoplarse los átomos de flúor de cada uno de los grupos CF_3 y los espectros se adjuntan en el Anexo B de esta Memoria. No se ha considerado necesario asignar dichas señales, dado que estas PIs ya están descritas en la literatura¹²⁴.

3.3.2.2 Espectroscopía de ATR-FTIR

Las medidas de ATR-FTIR de las películas poliméricas se llevaron a cabo no solo para confirmar la estructura química de las PIs, gracias a las bandas características, sino también para comprobar que el proceso de imidación se completó con éxito. La Figura 6 muestra los espectros de las películas poliméricas.

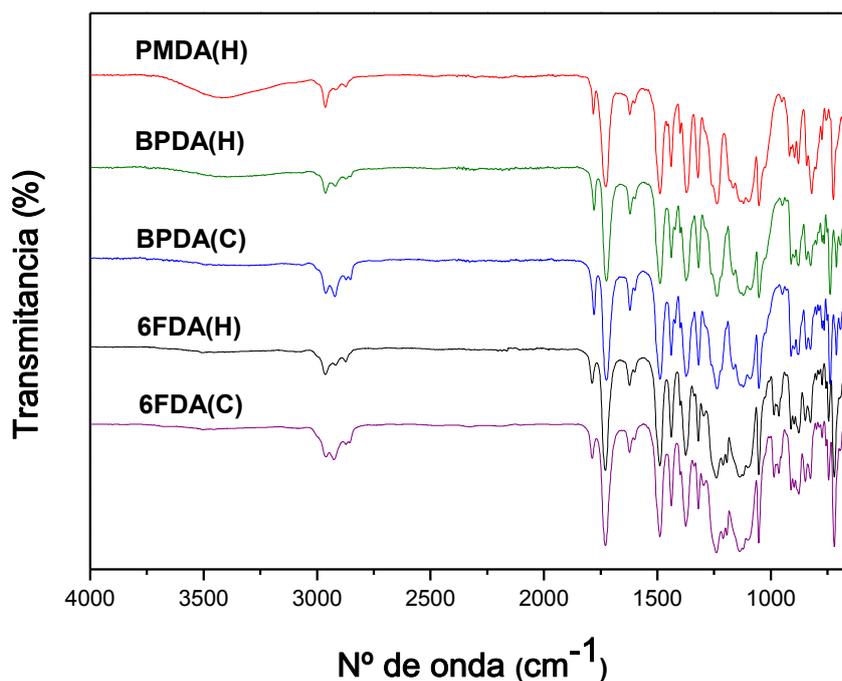


Figura 6. Espectros de ATR-FTIR para las PIs derivadas de CF₃TBAPB.

En los espectros se observan las bandas características del grupo imida en la región de 1778 y 1720 cm⁻¹ (tensión C=O asimétrico y C=O simétrico respectivamente), 1380-1350 cm⁻¹ (tensión C-N) y a 1145cm⁻¹ y 750-720 cm⁻¹ (señales correspondientes a la deformación C-N del anillo de imida).

La banda a 1250 cm⁻¹ es característica de la tensión aril-éter en la imida (fluoropoli(éter-imidas))¹²⁸.

Respecto a los grupos laterales, hay que mencionar las bandas de tensión simétrica y asimétrica de los grupos CF₃, que aparecen en torno a 1135 y 1205 cm⁻¹, respectivamente, así como la bandas de tensión de los enlaces C-H alifáticos y C-CH₃ de los grupos *tert*-butilo, que aparecen a 2965 y 1370 cm⁻¹, respectivamente.

La ausencia de la banda característica del ácido poliámico, tensión C-O en torno a 1680 cm⁻¹, así como de las bandas correspondientes a las tensiones del grupo -NH de la amida y del -OH, localizadas en el intervalo entre 3450 y 3300 cm⁻¹, indica la completa imidación de las PIs.

¹²⁸ I. S. Chung, K. H. Kim, Y. S. Lee and S. Y. Kim, *Poly(arylene ether)s with trifluoromethyl groups via meta-activated nitro displacement reaction*, Polymer, 51, 4477 (2010).

3.3.2.3 Análisis elemental

La Tabla 2 presenta los datos obtenidos para las PIs derivadas del CF₃TBAPB. Se puede observar que en todas las PIs el contenido en C, N y H se acerca a los valores teóricos, por lo que unido a la caracterización de RMN y ATR-FTIR, se puede concluir que las PIs sintetizadas no contienen ni disolventes ni ácido poliámico sin ciclar.

Tabla 2. Análisis elemental de las PIs derivadas de CF₃TBAPB

Polímero	%C	%H	%N
	teórico/ hallado	teórico/ hallado	teórico/ hallado
6FDA-CF₃TBAPB(C)	59,50/ 59,49	3,40/ 3,50	2,95/ 2,76
BPDA-CF₃TBAPB(C)	66,16/ 66,10	4,04/ 3,71	3,51/ 3,18
PMDA-CF₃TBAPB(H)	63,16/ 62,72	3,91/ 3,56	3,88/ 3,67

3.3.2.4 Difracción de rayos X (WAXS)

La Figura 7 muestra los perfiles de difracción para las poliimidas preparadas por imidación térmica y química. En todos ellos se observó la naturaleza amorfa de estos polímeros. A primera vista, es evidente que el dianhídrido tiene un efecto sobre el empaquetamiento de las cadenas, mientras que el método de imidación no parece afectarlo. Las poliimidas con BPDA y PMDA muestran dos máximos solapados que corresponden a dos distancias intersegmentales más probables, 5,2 ($2\Theta= 16,9^\circ$) y 7,8 Å ($2\Theta= 11,4^\circ$) en el PMDA y 4,9 ($2\Theta= 18,2^\circ$) y 6,5 Å ($2\Theta= 12,4^\circ$) en el BPDA. En general, la aparición de varias distancias intersegmentales se asocia con un cierto grado de regularidad en el empaquetamiento de las cadenas¹²⁹. El halo amorfo de las poliimidas de 6FDA es similar al de la derivada de PMDA, en posición y en anchura, pero sin máximos visibles.

¹²⁹ R. L. Miller and R. F. Boyer, *X ray scattering from amorphous acrylate and methacrylate polymers: evidence of local order*, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 22, 2021 (1984).

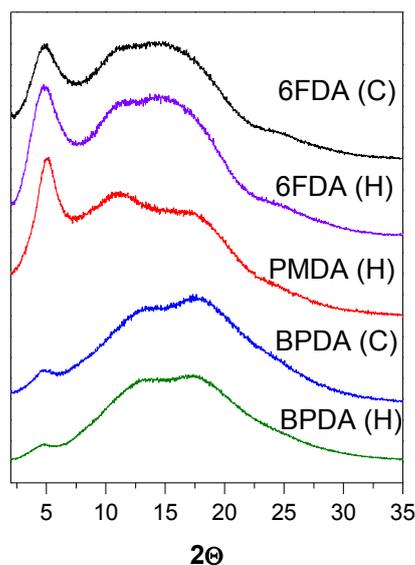


Figura 7. Difractogramas WAXS de las PIs derivadas de CF_3TBAPB .

En la bibliografía se pueden encontrar trabajos donde se observa que los coeficientes de permeabilidad y difusividad de diferentes poliimidas son mayores cuando mayor es la distancia intersegmental¹³⁰. Por tanto, a partir de estos resultados cabría esperar que las poliimidas de PMDA y 6FDA con CF_3TBAPB sean más permeables que los análogos con la TBAPB, ya que ha sido reportado que la poliimida 6FDA-TBAPB muestra una única distancia intersegmental de 6.0 Å ($2\theta = 14,8^\circ$) y el correspondiente a la PMDA-TBAPB presenta un cierto grado de cristalinidad²⁰.

La Figura 8 muestra los difractogramas de las poliimidas derivadas de PMDA con APB, TBAPB y CF_3TBAPB . A partir de estos resultados puede verse de manera clara que la introducción de los sustituyentes voluminosos redujo drásticamente la cristalinidad (37% de cristalinidad en el PMDA-APB).

¹³⁰ A. Shimazu, T. Miyazaki and K. Ikeda, *Interpretation of d-spacing determined by wide angle X-ray scattering in 6FDA-based polyimide by molecular modeling*, J. Membr. Sci., 166, 113 (2000).

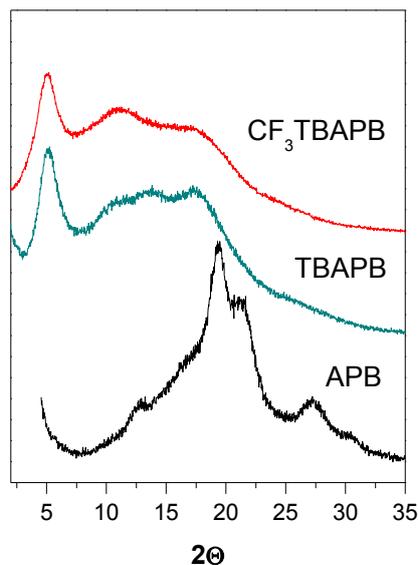


Figura 8. Difractogramas de las PIs derivadas del dianhídrido PMDA.

Las poliimidas PMDA-TBAPB y PMDA-CF₃TBAPB presentaron otra reflexión a ángulos bajos ($2\theta < 5^\circ$). En el caso del PMDA-TBAPB, la distancia de 17,3 Å ($2\theta = 5,1^\circ$) se relacionó con la longitud del segmento rígido de la cadena que contiene la unidad de piromelítimida (17,7 Å) y se concluyó que la poliimida PMDA-TBAPB tiene una estructura caracterizada por cadenas que adoptan preferentemente conformaciones extendidas, con escaso ordenamiento en el empaquetamiento lateral de las cadenas¹²³. La presencia de esta reflexión en el difractograma del PMDA-CF₃TBAPB sugiere el mismo tipo de estructura en esta poliimida, puesto que la introducción adicional de los grupos CF₃ en la diamina restringe todavía más la rotación de los enlaces éter. La Figura 9 muestra la longitud del segmento rígido (18,2 Å) en la estructura simulada del compuesto modelo de esta poliimida. Para el modelado molecular se utilizó el programa Materials Studio 5.0¹³¹ utilizando el campo de fuerza Compass^{132,133}.

¹³¹ Materials Studio v 5.0, Accelrys Software Inc.

¹³² H. Sun, *COMPASS: an ab initio forcefield optimized for condensed-phase applications – overview with details on alkane and benzene compounds*, J. Phys.Chem. B, 102, 7338 (1998).

¹³³ H. Sun, P. Ren and J. R. Fried, *The COMPASS force field: parameterization and validation for phosphazenes*, Comput. Theor. Polym. Sci., 8, 229 (1998).

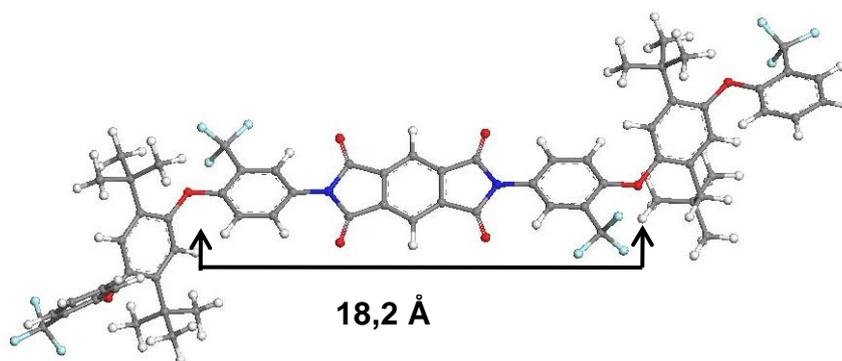


Figura 9. Modelado molecular del compuesto modelo de PMDA-CF₃TBAPB(H).

Por otra parte, la Figura 10 compara los difractogramas de las poliimidas derivadas de 6FDA preparadas por imidación térmica y química. Como puede verse, la poliimida 6FDA-TBAPB(C) mostró también una reflexión a bajos ángulos que corresponde a una distancia de 18,4 Å ($2\Theta = 4,8^\circ$), que no aparece en la poliimida obtenida por imidación térmica. Es de esperar que la unión (C(CF₃)₂) en el dianhídrido 6FDA permita una cierta libertad conformacional que no se da en el dianhídrido PMDA y, consecuentemente, pueda impedir el orden molecular a lo largo del eje molecular de la cadena. No obstante, esta distancia, por similitud con la encontrada en el polímero PMDA-TBAPB, podría corresponder a una distancia intramolecular, lo que indicaría que las cadenas adoptan conformaciones más extendidas bajo imidación química. En el caso del 6FDA-CF₃TBAPB, la reflexión a bajos ángulos se observó tanto en la imidación química como en la térmica, lo que sugiere que la estructura final que se alcanza es independiente del método de imidación. Este hecho es difícil de explicar puesto que la orientación de las cadenas depende en gran medida no sólo del método de imidación, sino también de otros parámetros como la temperatura de imidación, velocidad de calentamiento, sustrato y espesor de la película¹³⁴.

¹³⁴ M. Ree, K. Kim, S. H. Woo and H. Chang, *Structure, chain orientation, and properties in thin films of aromatic polyimides with various chain rigidities*, J. Appl. Phys. 81, 698 (1997).

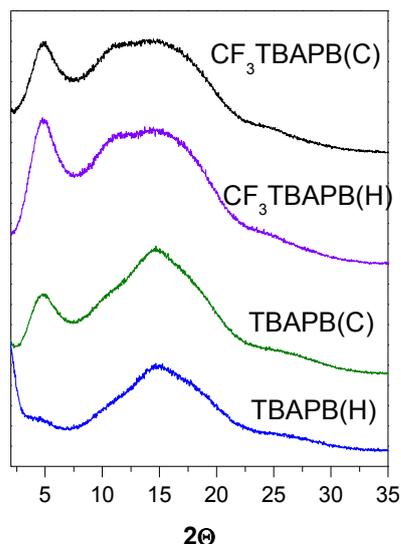


Figura 10. Difractogramas de las PIs derivadas del dianhídrido 6FDA.

3.3.3 Propiedades de las poliimidas aromáticas y de sus membranas

3.3.3.1 Solubilidad

Las Tablas 3 y 4 recogen las solubilidades de las poliimidas derivadas de las diaminas CF_3TBAPB y TBAPB , respectivamente. Como puede observarse, las poliimidas derivadas de la diamina CF_3TBAPB presentaron excelentes solubilidades a temperatura ambiente en los disolventes utilizados normalmente para la preparación de membranas (disolventes apróticos polares: DMA y NMP y próticos polares: *m*-cresol), a excepción del polímero PMDA que fue totalmente insoluble en todos los disolventes ensayados. Los datos obtenidos difieren claramente de los publicados en la bibliografía, y se deben atribuir a las grandes diferencias de grado de imidación y peso molecular existentes debidas a los diferentes tratamientos térmicos aplicados.

También se observa que los polímeros derivados del dianhídrido 6FDA son solubles en THF y CHCl_3 , confirmando de esta manera los datos bibliográficos descritos con anterioridad, referentes al efecto solubilizante asociado a la presencia del hexafluoroisopropilideno en diversas poliamidas y poliimidas aromáticas^{135,136,137,138,139}.

¹³⁵ M. Bruma, E. Hamciuc, B. Schulz, T. Köpnick, B. Stillerb and F. Mercer, *Synthesis of fluorinated poly(phenylquinoxaline-amide)s and study of thin films made therefrom*, Polymer, 40, 6865 (1999).

¹³⁶ A. Shimazu, T. Miyazaki, M. Maeda and K. Ikeda, *Relationships between the chemical structures and the solubility, diffusivity, and permselectivity of propylene and propane in 6FDA-based polyimides*, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 38, 2525(2000).



Por tanto, la presencia de los dos grupos CF_3 en la unidad repetitiva del monómero CF_3TBAPB se traduce en polímeros fácilmente procesables (poliimidas solubles a T ambiente en disolventes apróticos polares), en el caso de BPDA y 6FDA, mientras que esta modificación no es suficiente en el caso de PMDA, que fue insoluble.

En general, las poliimidas cicladas químicamente presentaron mejores solubilidades que las cicladas térmicamente. Es obvio que la imidación térmica produce generalmente estructuras más compactas (con mayor energía cohesiva), con el problema agravado de que las altas temperaturas de tratamiento pudieran producir adicionalmente fenómenos de entrecruzamiento por procesos homolíticos, como se ha descrito en la bibliografía¹⁴⁰.

Tabla 3. Solubilidades de las PIs derivadas de CF_3TBAPB

Polímero	Imidación	CHCl_3	THF	DMA	NMP	m-Cresol
6FDA-$\text{CF}_3\text{TBAPB(H)}$	Térmica	++	++	++	++	++
6FDA-$\text{CF}_3\text{TBAPB(C)}$	Química	++	++	++	++	++
BPDA-$\text{CF}_3\text{TBAPB(H)}$	Térmica	-	-	+	+	+
BPDA-$\text{CF}_3\text{TBAPB(C)}$*	Química	+ -	+ -	+ -	+	++
PMDA-$\text{CF}_3\text{TBAPB(H)}$	Térmica	-	-	-	-	-

Leyenda aplicada: + +soluble en frío, +soluble en caliente, + - parcialmente insoluble, -insoluble.

*En los disolventes parcialmente insolubles se apreciaron pequeñas cantidades de gel en disolución.

¹³⁷ P. Bandyopadhyay, D. Bera and S. Banerjee, *Semifluorinated, organosoluble new aromatic poly(ether amide)s: synthesis, characterization and gas transport properties*, J. Membr. Sci., 382, 20 (2011).

¹³⁸ Z. Qiu, J. Wang, Q. Zhang, S. Zhang, M. Ding and L. Gao, *Synthesis and properties of soluble polyimides based on isomeric ditrifluoromethyl substituted 1,4-bis(4-aminophenoxy)benzene*, Polymer, 47, 8444 (2006).

¹³⁹ C. P. Yang and Y. Y Su, *Properties of organosoluble aromatic polyimides from 3'-trifluoromethyl-3,4'-oxydianiline*, Polymer, 44, 6311 (2003).

¹⁴⁰ C. P. Yang, R. S. Chen and M. F. Hsu, *Synthesis and Properties of Soluble 3,3',4,4'-Benzophenonetetracarboxylic Dianhydride Copolyimides Based on 1,1-Bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]-1-phenylethane and Commercial Dianhydrides*, J. Polym. Res., 9, 245 (2002).

Tabla 4. Solubilidades de las PIs derivadas de TBAPB

Polímero	Imidación	CHCl ₃	THF	DMA	NMP	m-Cresol
6FDA-TBAPB(H)	Térmica	++	++	++	++	++
6FDA-TBAPB(C)	Química	++	++	++	++	++
BPDA-TBAPB(H)	Térmica	-	-	-	-	-
PMDA-TBAPB(H)	Térmica	-	-	-	-	-

Leyenda aplicada: ++soluble en frío, +soluble en caliente, - insoluble

3.3.3.2 Propiedades térmicas

La Figura 11 muestra las curvas termogravimétricas, en atmósfera de nitrógeno, de la familia de poliimidas derivadas de CF₃TBAPB, procesadas como películas. En ellas se puede observar que no hay ninguna pérdida significativa debida a disolvente y/o ciclación hasta la temperatura de degradación del polímero.

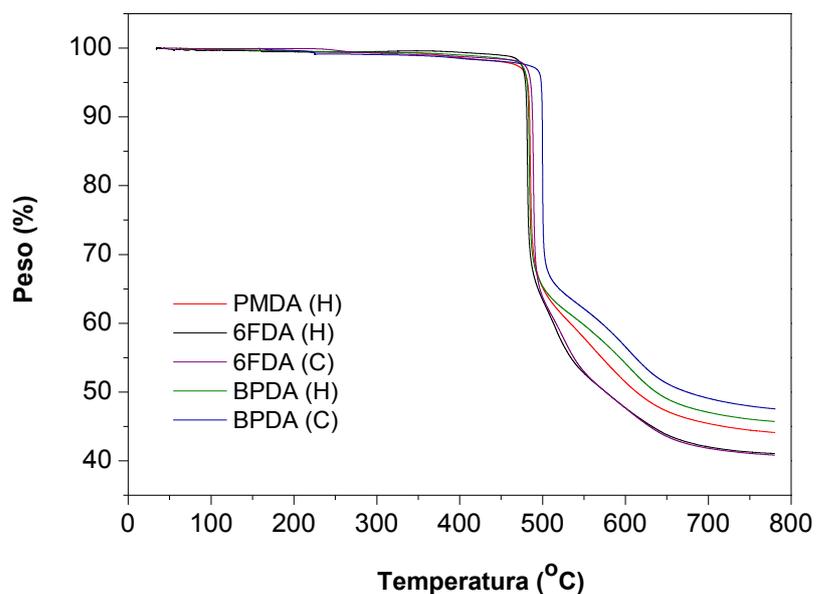


Figura 11. Termogramas de las PIs derivadas de CF₃TBAPB.

En la Tabla 5 se recogen las temperaturas de inicio de degradación, T_d, y los residuos carbonados a 800 °C de estas poliimidas. En general, todas presentaron una alta resistencia térmica, similar a la encontrada en la familia de TBAPB¹²³. El residuo carbonado es alto, lo que es lógico, debido al carácter aromático y heterocíclico de estos materiales.



Tabla 5. Temperaturas de degradación y residuo carbonados, en atmósfera de nitrógeno, de las PIs derivadas de CF₃TBAPB.

Polímero	Td(°C)	Rc(%)
6FDA-CF₃TBAPB(H)	480	40
6FDA-CF₃TBAPB(C)	490	40
BPDA-CF₃TBAPB(H)	480	47
BPDA-CF₃TBAPB(C)	500	50
PMDA-CF₃TBAPB(H)	485	44

Como se puede comprobar, los polímeros ciclados térmicamente presentan valores similares de Td inferiores a los ciclados por vía química. Este hecho parece indicar que las poliimidas cicladas térmicamente poseen grados de polimerización menor que las cicladas químicamente, quizás debido a un proceso de degradación durante la etapa de cicloimidación.

La Figura 12 presenta las curvas de calorimetría de las poliimidas con CF₃TBAPB (primer y segundo barrido), observándose, para las poliimidas derivadas de los dianhídridos BPDA y 6FDA, una endoterma de relajación entálpica en el intervalo de la temperatura de transición vítrea durante el primer barrido. Esta endoterma no se detectó en el segundo barrido, después del enfriamiento rápido al que fue sometida la muestra. Por ello, se asoció con el envejecimiento físico del material que, presumiblemente, tuvo lugar durante el enfriamiento de la película una vez que fue sometida al tratamiento térmico (apartado 3.1.3.1). Este hecho, que se produce en los polímeros más flexibles pero no se ha observado en el derivado de PMDA, es importante a la hora de evaluar las propiedades de transporte puesto que el envejecimiento físico es un proceso que lleva a una disminución del volumen libre y consecuentemente de la permeabilidad a gases.

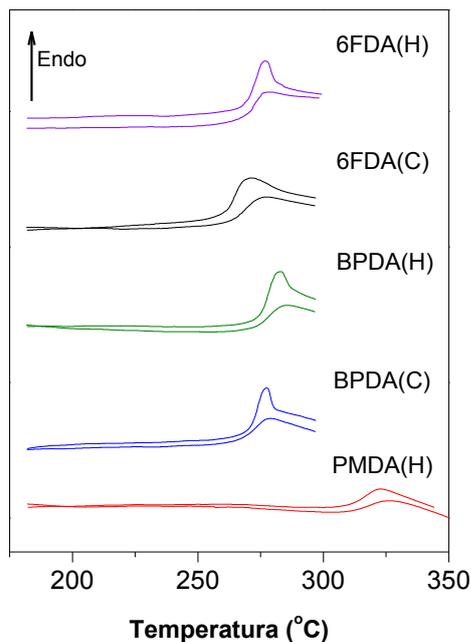


Figura 12. Curvas calorimétricas de las PIs derivadas de CF_3TBAPB . Para cada polímero se muestran el primer (arriba) y el segundo barrido (abajo).

En la Tabla 6 se recogen las Tgs de las poliimidas, que fueron altos para todos los polímeros, por encima de 250 °C. Como era de esperar, la poliimida derivada del dianhídrido PMDA, que posee una estructura tipo varilla rígida, mostró la Tg más alta, 320 °C. Las poliimidas derivadas de los dianhídridos 6FDA y BPDA exhibieron Tgs similares. Ningún cambio significativo de la Tg se observó con el método de imidación.

Tabla 6. Temperaturas de transición vítrea de las PIs derivadas de CF_3TBAPB .

Polímero	Tg(°C)
6FDA-CF_3TBAPB(H)	270
6FDA-CF_3TBAPB(C)	270
BPDA-CF_3TBAPB(H)	280
BPDA-CF_3TBAPB(C)	275
PMDA-CF_3TBAPB(H)	320



Hay que comentar que las poliimididas derivadas de la diamina TBAPB mostraron valores similares de T_g^{123} . Por tanto, la mayor rigidez de la cadena por la presencia de los grupos CF_3 en la diamina CF_3TBAPB no se ve reflejado en la T_g . Hay que tener en cuenta que la T_g no sólo depende de la rigidez de la cadena, sino también de otros factores como son el peso molecular y las interacciones intermoleculares. Consecuentemente, aunque en la polimerización se hubiera alcanzado el peso molecular crítico, los grupos CF_3 también disminuirían las interacciones intermoleculares, debido a la separación de las cadenas que producen. Este efecto llevaría a una disminución de la T_g que podría contrarrestar el aumento por la mayor rigidez de la cadena.

3.3.3.3 Viscosidades y pesos moleculares

Las medidas de GPC sólo se pudieron llevar a cabo para las poliimididas derivadas de 6FDA. En el caso de las poliimididas derivadas de BPDA, el polímero se disolvió parcialmente en DMF, a la concentración de 3 mg/mL utilizada. Sin embargo, la poliimida BPDA- $CF_3TBAPB(C)$ presentó buena solubilidad en NMP, por lo que se midió su viscosidad inherente en este disolvente, para poder hacer una comparativa y tener una idea aproximada de los pesos moleculares. Las poliimididas derivadas de 6FDA presentaron pesos moleculares elevados para polímeros de policondensación. La poliimididas 6FDA- $CF_3TBAPB(H)$ exhibió menor peso molecular y mayor polidispersidad que la obtenida por imidación química. Este efecto, todavía más acusado, se había observado previamente en la poliimididas 6FDA-TBAPB. Así, la poliimida 6FDA-TBAPB(H) exhibió un $M_w = 15.500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y un $IP = 3,0$ y la poliimida 6FDA-TBAPB(C) un $M_w = 55.500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $IP = 2,2^{20}$. Estos resultados indican que durante el proceso de imidación térmica se produce una despolimerización puesto que ambas proceden del mismo ácido poliámico de partida. Esta observación está de acuerdo con lo descrito por Matsumoto *et. al.* para poliimididas similares¹⁴¹.

En la Tabla 7 se puede observar la alta viscosidad inherente de la poliimida BPDA- $CF_3TBAPB(C)$, (1,60 dL/g), un 60% más alto que la 6FDA- $CF_3TBAPB(C)$. Consecuentemente, se puede asegurar que la poliimida BPDA- $CF_3TBAPB(C)$ es de alto peso molecular, incluso mayor que el de las poliimididas derivadas del 6FDA.

¹⁴¹ K. Matsumoto and P. Xu, *Gas permeation properties of hexafluoro aromatic polyimides*, J. Appl. Polym. Sci. 47, 1961 (1993).

Tabla 7. Viscosidades Inherentes y pesos moleculares de las PIs derivadas de CF₃TBAPB.

Polímero	η_{inh} (dL.g ⁻¹)	M_w (g.mol ⁻¹)	M_n (g.mol ⁻¹)	IP
6FDA-CF₃TBAPB(H)	0,8	302.000	128.000	2,4
6FDA-CF₃TBAPB(C)	1,1	338.000	191.000	1,8
BPDA-CF₃TBAPB(H)*	-	-	-	-
BPDA-CF₃TBAPB(C)**	1,60	-	-	-
PMDA-CF₃TBAPB(H)*	-	-	-	-

*Insolubles en DMF y/o NMP en frío; **Soluble en NMP, parcialmente insoluble en DMF

Hay que destacar que las poliimidas sintetizadas se han obtenido con pesos moleculares mucho mayores que los descritos en la bibliografía¹²⁴. Para 6FDA-CF₃TBAPB(H) se han reportado valores de $M_w = 81.200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_n = 55.900 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y para BPDA-CF₃TBAPB(H) $M_w = 50.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_n = 26.700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

3.3.3.4 Densidades y FFV

Es conocido que la determinación más precisa de FFV hoy en día se realiza mediante medidas de PALS^{142,143}. No obstante, no fue posible, durante la realización de este trabajo, disponer de este tipo de técnica. Así pues, se utilizó el método descrito en el apartado 2.5.4, para determinar la FFV (Ecuación 2.10) mediante combinación de medidas de densidad y determinaciones teóricas del volumen de van der Waals (obtenido mediante herramientas de simulación molecular). Los valores de densidad, ρ , volumen de van der Waals y FFV para las poliimidas derivadas de CF₃TBAPB y TBAPB se recogen en la Tablas 8 y 9, respectivamente.

¹⁴² H. B. Park, C. H. Jung, Y. Moo-Lee, A. J. Hill, S. J. Pas, S. T. Mudie, E. Van Wagner, B. D. Freeman and D.J. Cookson, *Polymers with Cavities Tuned for Fast Selective Transport of Small Molecules and Ions*, Science, 318, 254 (2007).

¹⁴³ C. Bas, R. Mercier, C. Dauwe and N. D. Albérola, *Microstructural parameters controlling gas permeability and permselectivity in polyimide membranes*, J. Membr. Sci., 349, 25 (2010).



Tabla 8. Densidades y FFV para las PIs derivadas de CF₃TBAPB.

Polímero	ρ (g·cm ⁻³)	V_w (cm ³ ·mol ⁻¹)	FFV
6FDA-CF₃TBAPB(H)	1,286	431,0	0,241
6FDA-CF₃TBAPB(C)	1,291	431,0	0,238
BPDA-CF₃TBAPB(H)	1,237	390,5	0,215
BPDA-CF₃TBAPB(C)	1,232	390,5	0,218
PMDA-CF₃TBAPB(H)	1,229	345,8	0,237

Tabla 9. Densidades y FFV para las PIs derivadas de TBAPB.

Polímero	ρ (g·cm ⁻³)	V_w (cm ³ ·mol ⁻¹)	FFV
6FDA-TBAPB(H)	1,255	400,7	0,196
6FDA-TBAPB(C)	1,250	400,7	0,199
BPDA-TBAPB(H)	1,184	362,0	0,159
PMDA-TBAPB(H)	1,161	317,6	0,183

Como era de esperar, las poliimidas derivadas de la diamina CF₃TBAPB presentaron FFV considerablemente más altas que las derivadas de TBAPB.

La variación de FFV debida al cambio de dianhídrido es similar en las dos familias: 6FDA>PMDA>>BPDA. No obstante, hay que destacar que la FFV de la PMDA-CF₃TBAPB es igual a la de las poliimidas 6FDA- CF₃TBAPB. En el caso de la diamina TBAPB, la estructura no coplanar de 6FDA proporcionó más FFV a las poliimidas. Este hecho concuerda con lo observado por WAXS, donde las poliimidas derivadas de CF₃TBAPB con 6FDA y PMDA mostraban un perfil de difracción similar. Para BPDA-CF₃TBAPB, la menor FFV confirma el mayor empaquetamiento observado por WAXS.

Por último, hay que indicar que FFV no depende del método de imidación. Este hecho era de esperar a no ser que haya efectos significativos de entrecruzamiento en el caso de la imidación térmica, lo que no parece ser el caso, puesto que el tratamiento térmico a que se han sometido las películas de uno y otro tipo es muy similar, con calentamientos por encima de la T_g y enfriamientos relativamente lentos dentro del horno, y confirma los resultados obtenidos en la determinación de T_g.

3.3.3.5 Propiedades mecánicas

Los datos de la Tabla 10 muestran que las películas obtenidas presentaron buenas propiedades mecánicas, con módulos de Young y resistencias a la tracción superiores a 1,5 GPa y 48 MPa, respectivamente, muy por encima de las necesarias para ser empleadas como membranas de separación de gases a altas presiones.

Tabla 10. Propiedades mecánicas para las PIs derivadas de CF₃TBAPB

Polímero	Módulo de Young (GPa)	Resistencia a Tracción (MPa)	Alargamiento a Rotura (%)
6FDA-CF₃TBAPB(H)	1,6±0,2	54±11	4±1
6FDA-CF₃TBAPB(C)	1,6±0,1	91±10	9±2
BPDA-CF₃TBAPB(H)	2,0±0,2	48±20	3±1
BPDA-CF₃TBAPB(C)	1,6±0,1	109±15	12±4
PMDA-CF₃TBAPB(H)	1,5±0,1	70±38	7±4

Como puede observarse, las mayores diferencias se encuentran en los valores de resistencia a la tracción y alargamiento a rotura. Es conocido que las propiedades mecánicas de las películas poliméricas están muy influenciadas por la preparación de las películas, ya que cualquier defecto o mella superficial supone un punto por el que podría comenzar la rotura prematura. Este problema se agudiza con películas fabricadas manualmente, donde la calidad de las muestras no está suficientemente optimizada, y se refleja en la magnitud del error asociado a la medida.

A pesar de ello, la tendencia que se observa es que las poliimidas obtenidas por imidación térmica tienen menores valores de resistencia a la tracción y de alargamiento a rotura. Estos menores valores deben atribuirse a una mayor fragilidad en estas muestras, probablemente consecuencia de su menor peso molecular.

En esta línea, hay que destacar que la poliimida BPDA-CF₃TBAPB(C), que presenta el mayor valor de η_{inh} , 1,6 dL·g⁻¹, es la que posee mejores propiedades mecánicas.



3.3.4 Evaluación como membranas de separación de gases

3.3.4.1 Coeficiente de permeabilidad

Los datos de permeabilidad (P) y selectividad ideal (α), para las parejas de gases O₂/N₂ y CO₂/CH₄, de las poliimidas derivadas de CF₃TBAPB se presentan en la Tabla 11 y los de las derivadas de TBAPB y APB en la Tabla 12, y se determinaron tal y como se describe en el apartado 2.7. Además, se incluyen los valores de FFV para una mejor visualización de la relación entre P y FFV.

Tabla 11. Coeficientes de Permeabilidad^a (P) y Selectividad ideal (α) para las PIs derivadas de CF₃TBAPB (condiciones de medida: 3bar, 30 °C)

Polímero	FFV	PHe	PO ₂	PN ₂	PCH ₄	PCO ₂	α O ₂ /N ₂	α CO ₂ /CH ₄
6FDA- CF₃TBAPB(H)	0,241	210	41	10	7,7	160	4,1	21
6FDA- CF₃TBAPB(C)	0,238	230	38	8,7	6,4	150	4,3	23
BPDA- CF₃TBAPB(H)	0,215	120	23	5,2	4,7	95	4,4	20
BPDA- CF₃TBAPB(C)	0,218	140	28	6,8	6,3	120	4,2	19
PMDA- CF₃TBAPB(H)	0,237	300	87	26	28	350	3,4	13

^a Permeabilidad en Barrer. 1 Barrer = 10⁻¹⁰ cm³ (STP) cm/cm² s cmHg.

Tabla 12. Coeficientes de Permeabilidad^a (P) y Selectividad ideal (α) para las PIs derivadas de TBAPB y APB (condiciones de medida: 3bar, 30 °C)

Polímero	FFV	PHe	PO ₂	PN ₂	PCH ₄	PCO ₂	α O ₂ /N ₂	α CO ₂ /CH ₄
6FDA-TBAPB(H)	0,196	73	10	2,0	1,7	42	5,0	25
6FDA-TBAPB(C)	0,199	100	17	3,5	3,0	66	4,9	22
BPDA-TBAPB(H)	0,159	37	5,1	0,9	0,9	20	5,7	22
PMDA-TBAPB(H)	0,183	84	23	5,8	7,8	140	4,0	18
PMDA-APB (H)	0,083	5,2	0,57	0,13	0,13	3,2	4,4	25

^a Permeabilidad en Barrer. 1 Barrer = 10⁻¹⁰ cm³ (STP) cm/cm² s cmHg.

La tendencia general de las permeabilidades a los diferentes gases que se observó en ambas familias, con excepción de la PMDA-TBAPB(H) y PMDA-CF₃TBAPB(H), fue la siguiente:



Este comportamiento, común para muchos materiales polímero vítreos, y en particular de muchas poliimidas aromáticas, indica que la permeabilidad disminuye cuando el diámetro cinético de la molécula del gas aumenta. En este punto, hay que señalar que los diámetros cinéticos se determinan experimentalmente por medidas de absorción de gases sobre zeolitas y representan la mínima dimensión de ventana de zeolita que permite la absorción de la molécula indicada. Este método es más preciso que la utilización de los diámetros de Van der Waals cuando las moléculas de gas no son esféricas. Los valores experimentales de los diámetros cinéticos para los gases ensayados en esta memoria son: He (2,60 Å); CO₂ (3,30 Å); O₂ (3,46 Å); N₂ (3,64 Å) y CH₄ (3,80 Å)¹⁴⁴.

Para las membranas PMDA-TBAPB(H) y PMDA-CF₃TBAPB(H), se observó que la P_{CH₄} > P_{N₂} y P_{CO₂} > P_{He}. El primer comportamiento es típico de polímeros con alta permeabilidad, y puede verse en la representación de Robeson de $\alpha(N_2/CH_4)$ vs P_{N₂}¹⁴⁵. El segundo comportamiento es mucho menos frecuente y se da principalmente en polímeros de microporosidad intrínseca^{146,147,148}. Además, este comportamiento se ha observado también en algunas poliamidas aromáticas¹⁴⁹.

En cuanto al efecto de los diferentes dianhídridos, se observó que las membranas derivadas de BPDA presentaron los valores de permeabilidad más bajos, lo que concuerda con la menor FFV de estas membranas. Hay que destacar que las membranas derivadas de PMDA exhibieron valores de permeabilidad más altos que las membranas de 6FDA, a pesar de tener FFV similares, o incluso menores como es el caso de PMDA-

¹⁴⁴ D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: structure, chemistry and use*, John Wiley & Sons, New York, p636 (1984).

¹⁴⁵ L. M. Robeson, *The upper bound revisited*, J. Membr. Sci. 320, 390 (2008).

¹⁴⁶ P. M. Budd, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, B. S. Ghanem, K. J. Reynolds, N. B. McKeown and D. Fritsch, *Gas separation membranes from polymers of intrinsic microporosity*, J. Membr. Sci. 251, 263 (2005).

¹⁴⁷ S. Thomas, I. Pinnau, N. Du and M. D. Guiver, *Pure- and mixed-gas permeation properties of a microporous spirobisindane-based ladder polymer (PIM-1)*, J. Membr. Sci. 333, 125(2009).

¹⁴⁸ K. Nagai, T. Masuda, T. Nakagawa, B.D. Freeman and I. Pinnau, *Poly[1-trimethylsilyl]-1-propyne and related polymers: synthesis, properties and functions*, Progr. Polym. Sci. 26, 721 (2001).

¹⁴⁹ J. de Abajo, J. G. de la Campa and A.E. Lozano, *Designing aromatic polyamides and polyimides for gas separation membranes*, Macromol. Symp. 199, 293 (2003).



TBAPB(H). Sin embargo, las selectividades de las membranas derivadas de 6FDA para las dos parejas de gases, O_2/N_2 y CO_2/CH_4 , fueron considerablemente más altas. De hecho, las membranas de 6FDA y BPDA con la diamina CF_3TBAPB presentaron selectividades similares.

Con respecto a las poliimidas derivadas de TBAPB y APB, la introducción de grupos CF_3 en la diamina supuso un considerable aumento de las permeabilidades, sin un detrimento significativo de la selectividad. En este punto, hay que recordar que la poliimida PMDA-APB(H) es un polímero semicristalino (Figura 8), por lo que presentó valores de permeabilidad mucho más bajos que sus homólogas, con TBAPB y CF_3TBAPB . Por otro lado, se pudo ver que el incremento en permeabilidad de PMDA- $CF_3TBAPB(H)$ vs PMDA-TBAPB(H) fue de un 280% para O_2 y de un 150% para CO_2 , con una disminución de la selectividad de un 15% para la pareja O_2/N_2 y de un 28% para CO_2/CH_4 . Para BPDA- $CF_3TBAPB(H)$ vs BPDA-TBAPB(H), el aumento de permeabilidad fue de un 350% para el O_2 y de un 375% para el CO_2 , con una disminución de selectividad de un 23% para la pareja O_2/N_2 y de un 9% para CO_2/CH_4 . Por último, para 6FDA- $CF_3TBAPB(C)$ vs 6FDA-TBAPB(C) se observó un incremento de aproximadamente un 125% para ambos gases, mientras que para las poliimidas análogas obtenidas por imidación térmica el aumento fue de un 310% para O_2 y de un 280% para CO_2 . La disminución de las selectividades fue menor de un 10% para 6FDA-TBAPB(C) y de un 17% para su homóloga ciclada térmicamente.

Por tanto, el comportamiento de estas poliimidas con grupos CF_3 en la diamina es excelente, cuando se compara con el de las poliimidas derivadas de TBAPB, puesto que un aumento de permeabilidad de más del doble, incluso en algunos casos 4 veces mayor, no supuso una pérdida significativa de selectividad. Este aumento en principio se puede relacionar con la mayor FFV que presentaron las poliimidas derivadas de CF_3TBAPB .

Con respecto al método de imidación empleado, la tendencia general que se observó en ambas familias fue que las poliimidas cicladas térmicamente proporcionaban membranas con más baja permeabilidad. En el caso de la 6FDA-TBAPB, la permeabilidad a todos los gases ensayados de la poliimida química aumentó entre un 40% - 57%, con una pérdida de selectividad de un 10% para la pareja O_2/N_2 y un 15% para CO_2/CH_4 . Sin embargo, las diferencias de permeabilidad para las poliimidas derivadas de CF_3TBAPB , preparadas por diferentes métodos de imidación, fueron menores y las selectividades apenas cambiaron. En este punto, hay que señalar que las

diferencias en las permeabilidades causadas por el método de imidación no pueden relacionarse con cambios en FFV, ya que es similar en las poliimidas derivadas del mismo dianhídrido (Tablas 8 y 9).

En las Figuras 13 y 14 se muestran gráficamente estos resultados en representaciones de tipo Robeson, selectividad vs permeabilidad, para evaluar las prestaciones de las membranas estudiadas para separación de O_2/N_2 y CO_2/CH_4 . Además, se han incluido los límites de Robeson de 1991 y de 2008. Mediante esta representación es posible efectuar una comparación no sólo entre las membranas estudiadas, sino también con otras descritas en la bibliografía. De hecho, se muestra la poliimida 6FDA-6FpDA, ya que es una de las poliimidas aromáticas con mejores propiedades en separación de gases. En particular, la mayor o menor distancia del punto (P, α) a la recta de Robeson indica el grado de eficacia de la membrana en la separación de esa mezcla de gases¹⁵⁰.

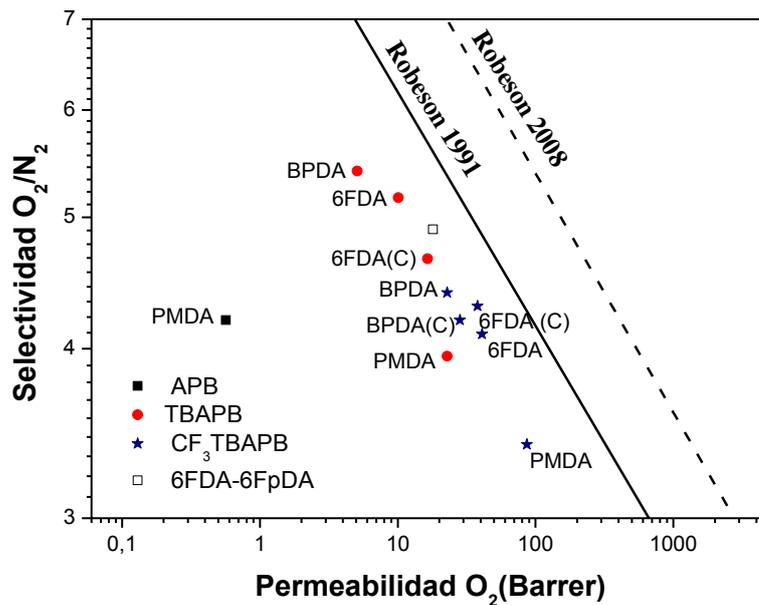


Figura 13. Selectividad vs Permeabilidad O_2/N_2 . Para una mejor visualización, sólo las PIs cicladas químicamente se especifican con (C).

¹⁵⁰ R. Recio, A. E. Lozano, P. Prádanos, A. Marcos, F. Tejerina and A. Hernández, *Effect of Fractional Free Volume and T_g on gas separation through membranes made with different glassy polymers*, J. Appl. Polym. Sci. 107, 1039 (2008).

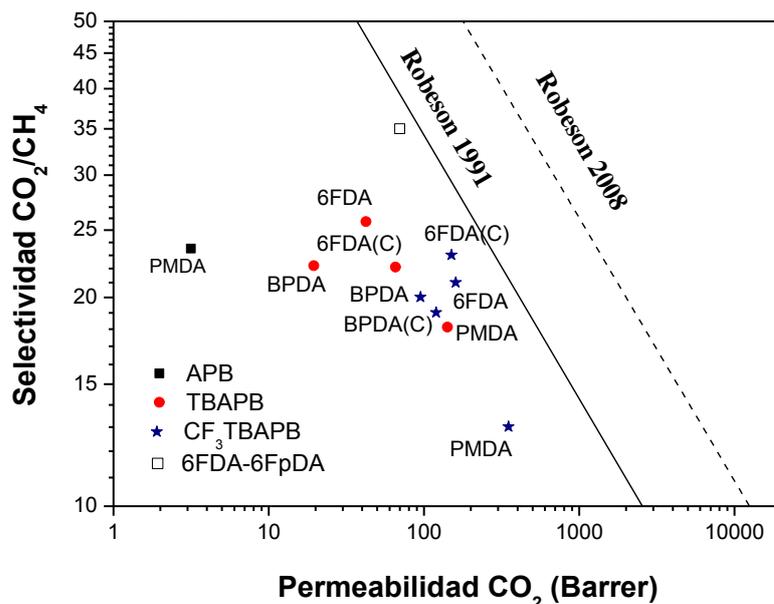


Figura 14. Selectividad vs Permeabilidad CO₂/CH₄. Para una mejor visualización, sólo las PIs cicladas químicamente se especifican con (C).

En ninguno de los casos las membranas superaron el límite de Robeson de 1991. Para O₂/N₂, se observó un comportamiento de las membranas casi paralelo a este límite, con excepción de la PMDA-APB que se desvió claramente de este comportamiento. La membrana 6FDA-CF₃TBAPB(C) fue la que presentó las mejores prestaciones en cuanto a proximidad al límite, comparable a las de la membrana 6FDA-6FpDA.

Por otra parte, para la pareja CO₂/CH₄, las membranas derivadas de la diamina CF₃TBAPB, con el dianhídrido 6FDA, fueron las que se aproximaron más al límite de Robeson, siendo algo menor la distancia de la 6FDA-CF₃TBAPB(C). En este caso, la distancia al límite para la 6FDA-CF₃TBAPB(C) fue mayor que la de la membrana de referencia, 6FDA-6FpDA. Sin embargo, se puede señalar que, en general, la diamina CF₃TBAPB mejoró considerablemente las prestaciones para separación de CO₂/CH₄.

3.3.4.2 Coeficientes de difusión y solubilidad

Con el fin de analizar si el aumento de permeabilidad de las membranas de CF₃TBAPB se debe al aumento de la componente difusiva o al de la solubilidad, se presentan, a continuación, los valores de difusión y solubilidad en las Tablas 13 y 14, respectivamente, determinados como se detalla en apartado 2.7. Además, se incluyen las selectividades por difusión (α_D) y solubilidad (α_S).

En general, en la mayoría de los polímeros vítreos, el coeficiente de difusión sigue el mismo comportamiento que la permeabilidad con el diámetro cinético de los gases. El orden decreciente que presentaron las membranas derivadas de CF₃TBAPB fue el siguiente: D(O₂) > D(CO₂) ≥ D(N₂) > D(CH₄). Para las membranas derivadas de 6FDA y PMDA, los coeficientes de difusión del CO₂ y N₂ fueron similares. Además, no se observó ningún cambio significativo de los coeficientes con el método de imitación. Por otro lado, hay que señalar que la membrana PMDA-CF₃TBAPB(H) exhibió los valores de D más altos para todos los gases ensayados, y fue la menos selectiva por difusión (α_D) para las parejas de gases O₂/N₂ y CO₂/CH₄.

Con respecto al coeficiente de solubilidad, el CO₂ fue el más soluble en todas las membranas y los valores para los gases O₂ y N₂ fueron parecidos.

Tabla 13. Coeficientes de Difusión (D)^a y selectividades por difusión (α_D) de las PIs derivadas de CF₃TBAPB.

Polímero	DO ₂	DN ₂	DCH ₄	DCO ₂	α _D (O ₂ /N ₂)	α _D (CO ₂ /CH ₄)
6FDA-CF₃TBAPB(H)	35	10	2,6	13	3,5	5,0
6FDA-CF₃TBAPB(C)	31	9,5	2,3	13	3,3	5,6
BPDA-CF₃TBAPB(H)	13	3,8	1,5	7,3	3,4	4,9
BPDA-CF₃TBAPB(C)	17	4,8	1,5	9,1	3,5	6,0
PMDA-CF₃TBAPB(H)	84	25	6,2	24	3,4	3,9

^aD · 10⁻⁸ cm²/s

Tabla 14. Coeficiente de Solubilidad (S)^a y selectividades por solubilidad (α_S) de las PIs derivadas de CF₃TBAPB.

Polímero	SO ₂	SN ₂	SCH ₄	SCO ₂	α _S (O ₂ /N ₂)	α _S (CO ₂ /CH ₄)
6FDA-CF₃TBAPB(H)	11	9,7	31	120	1,1	3,9
6FDA-CF₃TBAPB (C)	11	9,2	28	110	1,2	3,9
BPDA-CF₃TBAPB(H)	17	14	31	130	1,2	4,2
BPDA-CF₃TBAPB (C)	17	14	42	130	1,2	3,1
PMDA-CF₃TBAPB(H)	10	10	45	150	1,0	3,3

^aS · 10⁻² cm³STP/cm³cmHg



En las Figuras 15 y 16 se representan gráficamente los coeficientes de difusión y solubilidad, respectivamente, para los diferentes gases ensayados en función de la inversa de la FFV. Se puede observar que el coeficiente de difusión para cada uno de los gases tiende a aumentar cuando la FFV de la membrana aumenta, mientras el coeficiente de solubilidad no cambia significativamente. Este comportamiento confirma que el aumento de la permeabilidad de las membranas derivadas de CF_3TBAPB , en particular de aquellas con los dianhídridos 6FDA y PMDA, se debe principalmente al aumento de la componente difusiva.

Por último, hay que señalar que la representación del coeficiente de difusión frente a la inversa de la FFV no sigue la dependencia lineal que establecen expresiones como la de Fujita (Ecuación 2.16) o la de Cohen y Turnbull (Ecuación 2.17). A modo de ejemplo, en el gráfico correspondiente al O_2 se muestra el ajuste a la ecuación de Fujita, con un coeficiente de regresión lineal de 0,75.

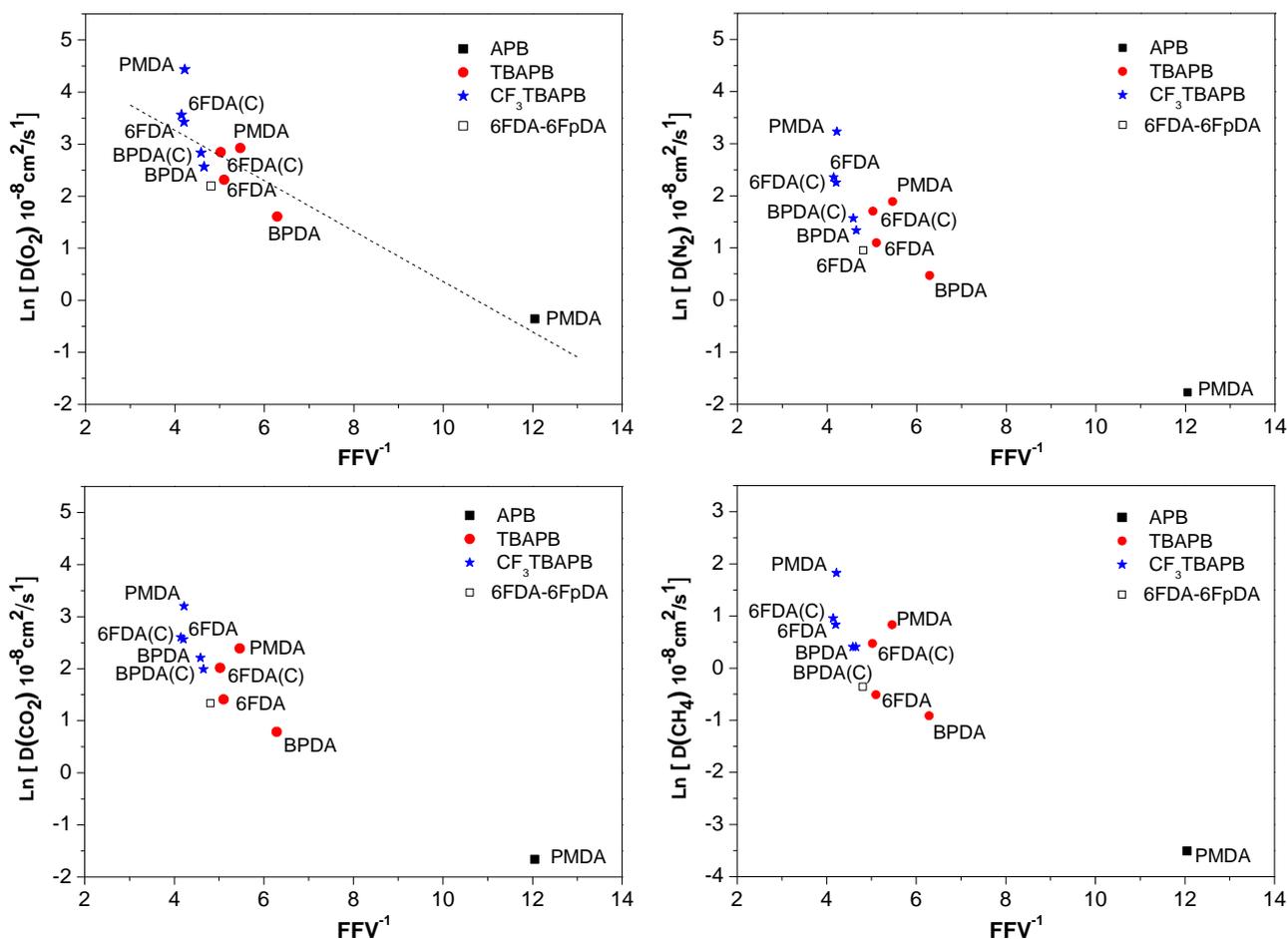


Figura 15. Coeficiente de Difusión vs inversa de la fracción de volumen libre. Se han incluido los datos para las PIs derivadas de APB y TBAPB¹²³, así como los de la PI de

referencia, 6FDA-6FpDA¹²³. La recta en el gráfico superior izquierdo representa el ajuste dado por la relación de Fujita (Ecuación 2.16). Para una mejor visualización sólo la PIs cicladas químicamente se especifican con (C).

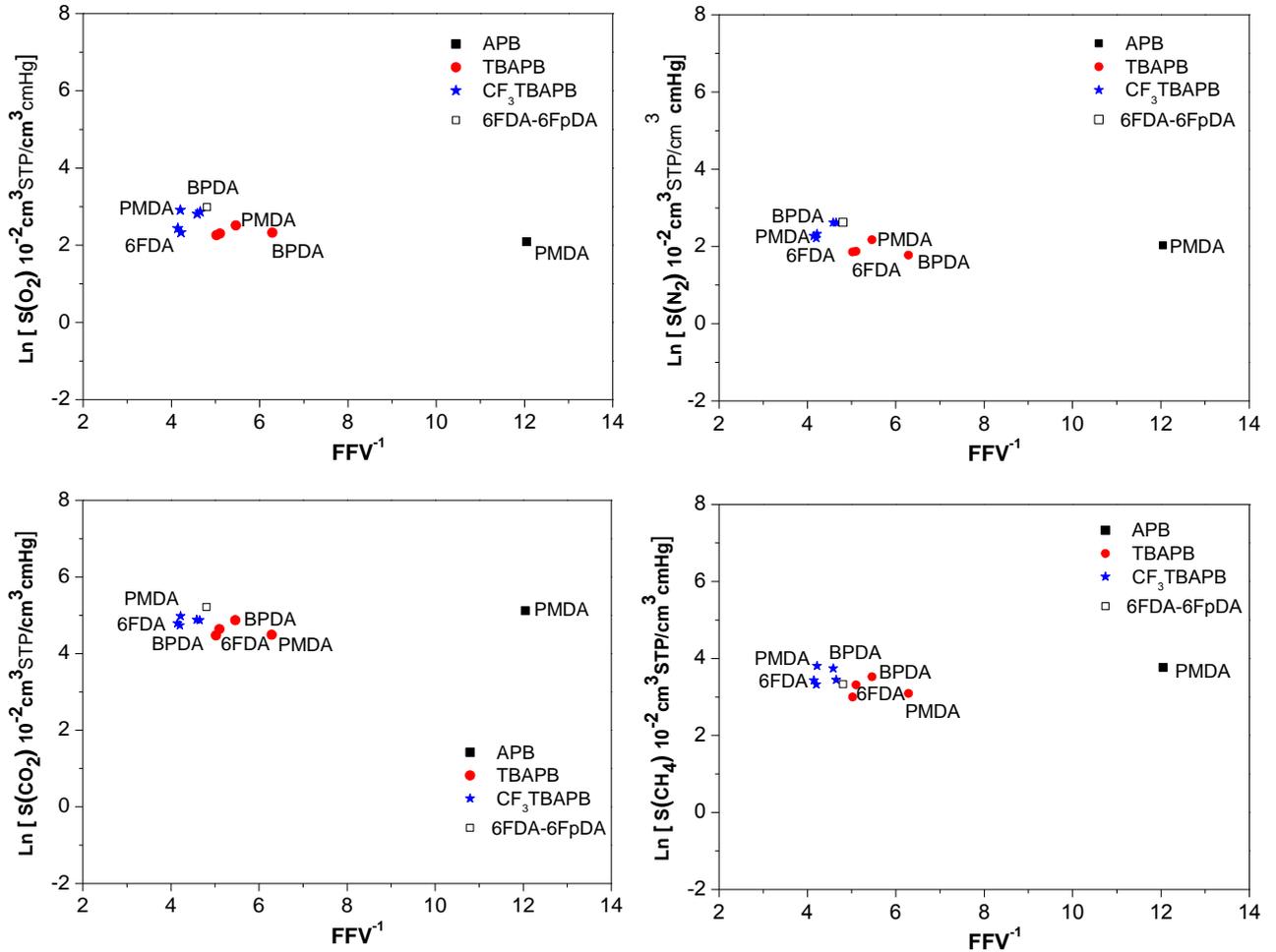


Figura 16. Coeficiente de Solubilidad vs inversa de la fracción de volumen libre. Se han incluido los datos para las PIs derivadas de APB y TBAPB¹²³, así como los de la PI de referencia, 6FDA-6FpDA¹²³.

3.3.4.3 Efecto del envejecimiento físico sobre los coeficientes de transporte.

Un aspecto fundamental en el desarrollo de materiales polímeros vítreos para membranas de separación de gases, que sean válidas para su aplicación a nivel industrial, es que posean una excelente productividad a elevadas presiones (requisito económico para que el flujo sea elevado y la separación se produzca en un tiempo razonable). Sin embargo, estos materiales pueden sufrir una pérdida de la productividad debido al proceso de envejecimiento físico, que supone una disminución de volumen libre del material a lo largo del tiempo (apartado 2.5.4).



Como se ha comentado en este capítulo (apartado 3.3.4.2), algunas de las poliimididas derivadas de CF₃TBAPB sufrieron un proceso de envejecimiento físico durante el enfriamiento de la película, una vez que fue sometida al tratamiento térmico. Este proceso se detectó por DSC, y se observó en las películas de las poliimididas de mayor flexibilidad conformacional pero no en la derivada de PMDA. En este contexto, se consideró oportuno someter a las películas a un nuevo tratamiento térmico que, presumiblemente, aceleraría el proceso de envejecimiento, con el fin de ver cómo evolucionan las propiedades de transporte a lo largo del tiempo.

El tratamiento térmico para el envejecimiento físico de las películas consistió en calentar cada muestra a una determinada temperatura, $T = T_g - 75\text{ °C}$, durante 120 h (5 días) en atmósfera de nitrógeno. Se consideró que esta temperatura era la adecuada para acelerar el proceso de envejecimiento, al estar suficientemente cerca de la T_g , y para evitar cualquier posible degradación durante el proceso de templado. Hay que indicar que estas poliimididas tienen T_g s por encima de los 250 °C, y consecuentemente el proceso de envejecimiento físico a 30 °C, que es la temperatura a la que se realizan las medidas de permeación, o a la T ambiente a la que se almacenan en el laboratorio, llevaría un tiempo experimental demasiado largo. Con respecto al tiempo de tratamiento a $T = T_g - 75\text{ °C}$, por encima de las 120 horas de templado no se vieron cambios en las propiedades de permeación.

A continuación se muestran aquellos resultados donde se observaron los cambios más relevantes asociados con el tratamiento térmico. En este punto, hay que señalar que no se pudo cuantificar el envejecimiento físico por DSC. No se vieron variaciones significativas en las áreas de las endotermas de relajación entálpica, al comparar las curvas de las muestras originales con las correspondientes a las envejecidas. La poliimida PMDA-CF₃TBAPB(H) tampoco presentó una endoterma después del templado.

La Tabla 15 recoge las densidades y los valores de FFV de las muestras después del tratamiento. La FFV de todas las películas disminuyó, siendo esta disminución de un 5% en las derivadas de BPDA y de un 7% en las de 6FDA y PMDA. Esta reducción indicó que las muestras sufrieron un proceso de envejecimiento durante el templado. Hay que destacar que la FFV de las películas tratadas siguió la misma tendencia que la observada en las originales: 6FDA \approx PMDA > BPDA.

Tabla 15. Densidades y FFV para las PIs derivadas de CF₃TBAPB, templadas a 120 °C durante 120 h.

Polímero	ρ	V _w	FFV/FFV ^{originales}
6FDA-CF ₃ TBAPB(H)	1,316	431,0	0,224 /0,241
6FDA-CF ₃ TBAPB(C)	1,317	431,0	0,223 /0,238
BPDA-CF ₃ TBAPB(H)	1,252	390,5	0,205 /0,215
BPDA-CF ₃ TBAPB(C)	1,249	390,5	0,207 /0,218
PMDA-CF ₃ TBAPB(H)	1,255	345,8	0,220 /0,237

Por otro lado, se compararon los perfiles de difracción de rayos X de las películas originales y envejecidas, para analizar el efecto de la disminución de la FFV sobre la estructura. La Figura 17 muestra los difractogramas de las muestras derivadas de PMDA y 6FDA, y la Figura 18 los correspondientes a las muestras derivadas de la BPDA.

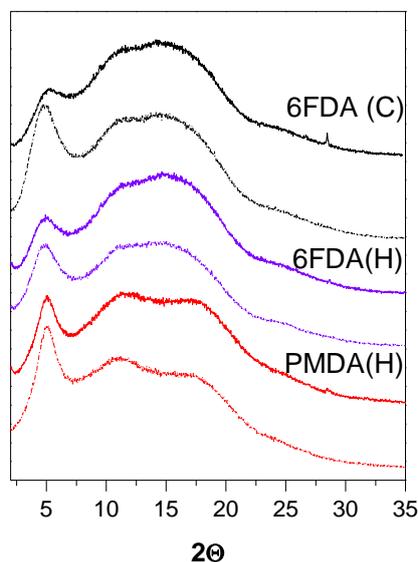


Figura 17. Difractogramas de las películas derivadas de 6FDA y PMDA envejecidas. Las líneas continuas corresponden a las muestras envejecidas y las discontinuas a las muestras originales.

Los perfiles de difracción de las películas de 6FDA y PMDA mostraron una significativa disminución de la contribución de la reflexión a bajos ángulos. Como se



mencionó anteriormente (apartado 3.3.2.4), esta reflexión se asoció con la distancia intramolecular, que equivale a la longitud del segmento rígido de la cadena que contiene el dianhídrido (Figura 9). La presencia de esta reflexión indicó que las cadenas adoptaron conformaciones extendidas. En consecuencia, la menor contribución de esta reflexión a la difracción total de la muestra sugiere que, con el tratamiento térmico, estas conformaciones se van perdiendo.

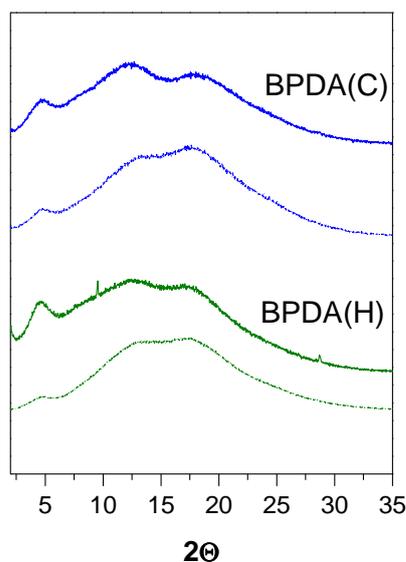


Figura 18. Difractogramas de las películas derivadas de BPDA envejecidas. Las líneas continuas corresponden a las muestras envejecidas y las discontinuas a las muestras originales.

En el caso de las películas derivadas de la BPDA, los perfiles de difracción de las muestras envejecidas fueron también parecidos. Con respecto a las películas originales, las muestras envejecidas mostraron una contribución algo mayor de los ángulos bajos al halo amorfo. Incluso, el máximo a $4,6^\circ$, que equivale a una distancia de $19,2 \text{ \AA}$, apareció bastante definido. Este máximo, en principio, podría relacionarse con aquel que presentaron tanto las películas derivadas de 6FDA como la de PMDA. Desafortunadamente, en este caso, no se encontró una relación entre la disminución de la FFV y los cambios estructurales que se reflejaron en los perfiles de difracción de las membranas envejecidas. En este punto, se debería resaltar que si la contribución en la zona de ángulos bajos se asociara a distancias intersegmentales más grandes, entonces la FFV debería aumentar, y no el efecto opuesto que es el que se observó.

A continuación se pasa a analizar el efecto del envejecimiento sobre los coeficientes de transporte de gases.

3.3.4.3.1 Coeficiente de permeabilidad

La Tabla 16 recoge los valores de permeabilidad de las membranas envejecidas, para todos los gases ensayados, junto con la selectividad de las parejas de gases O₂/N₂ y CO₂/CH₄.

La tendencia general de las permeabilidades de las membranas envejecidas fue la misma que la observada en las originales: PHe >PCO₂ >PO₂ >PN₂ >PCH₄, excepto la PMDA-CF₃TBAPB(H) que siguió mostrando una PCO₂ >PHe y PN₂=PCH₄. En cuanto al efecto de los diferentes dianhídridos, las membranas derivadas de BPDA siguieron siendo las menos permeables y la PMDA-CF₃TBAPB la más permeable. Las selectividades O₂/N₂ y CO₂/CH₄ tendieron a aumentar ligeramente.

Tabla 16. Coeficientes de Permeabilidad (P)^a y selectividad ideal (α) de las membranas derivadas de CF₃TBAPB envejecidas, a T=Tg-75 °C durante 120h (Condiciones de medida: 3bar, 30 °C).

Polímero	PHe	PO ₂	PN ₂	PCH ₄	PCO ₂	αO ₂ /N ₂	αCO ₂ /CH ₄
6FDA-CF₃TBAPB(H)	180	30	7,1	5,3	130	4,2	24
6FDA-CF₃TBAPB(C)	170	30	6,9	4,8	110	4,3	23
BPDA-CF₃TBAPB(H)	120	23	5,2	4,7	100	4,4	20
BPDA-CF₃TBAPB(C)	140	26	5,7	5,4	100	4,5	21
PMDA-CF₃TBAPB(H)	210	56	15	15	240	3,9	16

^a Permeabilidad en Barrer. 1 Barrer = 10⁻¹⁰ cm³ (STP) cm/cm² s cmHg.

En general, se observó que las permeabilidades de las membranas disminuyeron con el tratamiento térmico, lo que era de esperar debido a la reducción de la FFV. Para las membranas derivadas de BPDA, sólo se encontró una disminución significativa de las permeabilidades en la BPDA-CF₃TBAPB(C), de aproximadamente un 15% para los gases lentos, N₂ y CH₄, observándose, como era de esperar, que las selectividades O₂/N₂ y CO₂/CH₄ aumentaron. Para las derivadas de 6FDA, las permeabilidades en ambas membranas, química y térmica, se redujeron sobre un 30%, para todos los gases, mientras que las selectividades para las parejas de gases O₂/N₂ y CO₂/CH₄ apenas cambiaron. Para la membrana PMDA-CF₃TBAPB(H), la disminución de la



permeabilidad fue mucho más acusada: un 29% para el He, un 36% para el O₂, un 58% para el N₂, un 54% para el CH₄ y un 69% para el CO₂, mientras que las selectividades aumentaron un 15% para O₂/N₂ y un 23% para CO₂/CH₄.

Por otra parte, hay que destacar que las permeabilidades de las membranas derivadas del mismo dianhídrido, preparadas por imidación térmica y química, mostraron el mismo comportamiento que las originales. En el caso de las derivadas de BPDA, la térmica fue menos permeable que la química y, en el de las 6FDA, la térmica fue más permeable que la química. Las permeabilidades de las membranas envejecidas derivadas de BPDA presentaron variaciones menores del 15% para prácticamente todos los gases.

Las Figuras 19 y 20 muestran de una manera gráfica el efecto del envejecimiento sobre las prestaciones de las membranas para separación de O₂/N₂ y CO₂/CH₄. Para la pareja O₂/N₂, se pudo ver que el envejecimiento físico produjo una mejora en las prestaciones como membrana de PMDA-CF₃TBAPB(H), en cuanto a proximidad al límite de Robeson se refiere. A pesar de la disminución de la permeabilidad de un 36% para el O₂, la selectividad O₂/N₂ aumentó un 15%. Para la pareja CO₂/CH₄, las membranas envejecidas mostraron un comportamiento similar al de la pareja O₂/N₂. Se puede concluir que las membranas siguieron mostrando mejores prestaciones que las derivadas de APB y TBAPB.

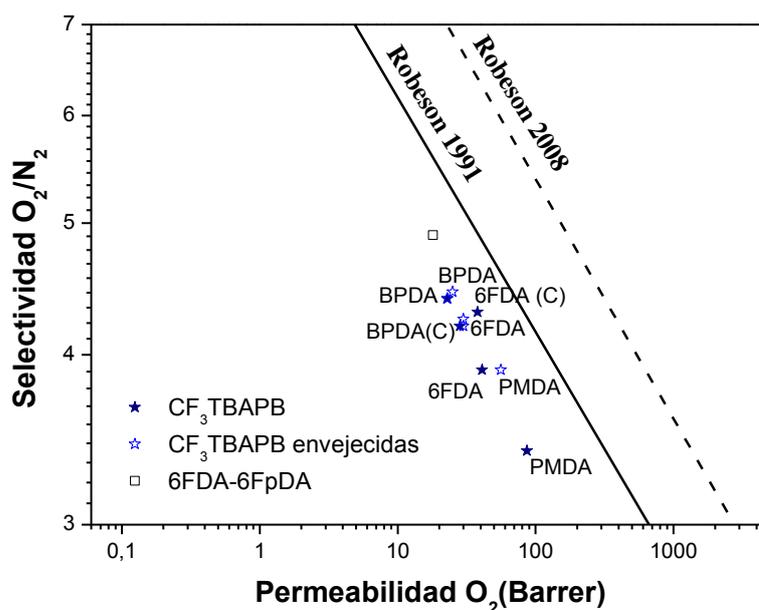


Figura 19. Selectividad vs Permeabilidad O₂/N₂.

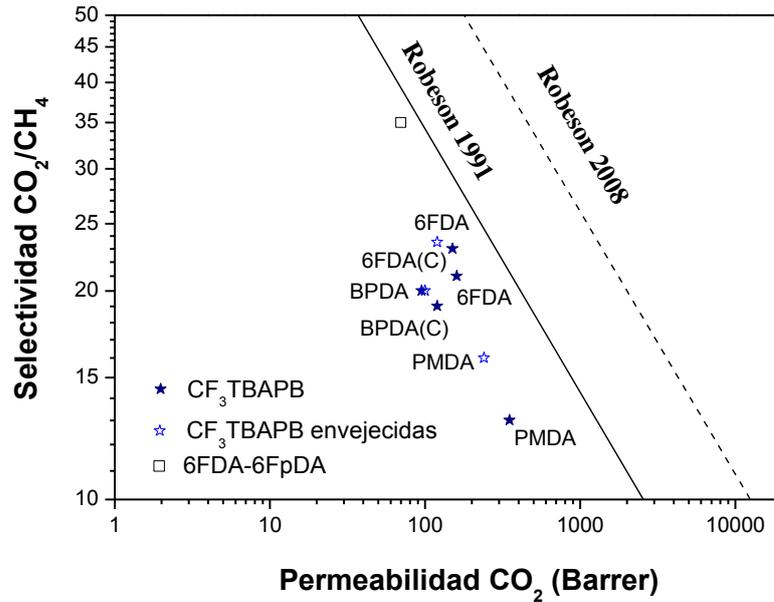


Figura 20. Selectividad vs Permeabilidad CO₂/CH₄.

3.3.4.3.2 Coeficiente de difusión y solubilidad

En las Tablas 17 y 18 se presentan los coeficientes de difusión y solubilidad, respectivamente, de las membranas envejecidas. Además, se incluyen las selectividades por difusión (α_D) y solubilidad (α_S).

Los valores de los coeficientes de difusión fueron considerablemente más bajos, alrededor de la mitad de los valores de la membrana original, excepto los de las membranas derivadas de BPDA, con diferencias en torno a un 20%. PMDA-CF₃TBAPB(H) exhibió los valores de coeficiente de difusión más altos. Todas las membranas mostraron la misma selectividad para la pareja O₂/N₂, mientras las derivadas de 6FDA fueron las más selectivas para la pareja CO₂/CH₄.

Con respecto al coeficiente de solubilidad, el CO₂ fue el más soluble en todas las membranas y los valores para los gases O₂ y N₂ fueron parecidos.



Tabla 17. Coeficientes de Difusión (D)^a y selectividades por difusión (α_D) de las membranas de CF₃TBAPB envejecidas.

Polímero	DO ₂	DN ₂	DCH ₄	DCO ₂	$\alpha_D(O_2/N_2)$	$\alpha_D(CO_2/CH_4)$
6FDA-CF₃TBAPB(H)	17	4,8	1,4	7,9	3,5	5,6
6FDA-CF₃TBAPB(C)	16	4,6	1,3	7,3	3,5	5,6
BPDA-CF₃TBAPB(H)	13	3,8	1,5	7,3	3,4	4,9
BPDA-CF₃TBAPB (C)	13	3,8	1,5	7,3	3,4	4,9
PMDA-CF₃TBAPB(H)	27	7,8	2,7	13	3,5	4,8

^aD 10⁻⁸ cm²/s

Tabla 18. Coeficiente de Solubilidad (S)^a y selectividades por solubilidad (α_S) de las membranas de CF₃TBAPB envejecidas.

Polímero	SO ₂	SN ₂	SCH ₄	SCO ₂	$\alpha_S(O_2/N_2)$	$\alpha_S(CO_2/CH_4)$
6FDA-CF₃TBAPB(H)	18	16	36	160	1,1	4,4
6FDA-CF₃TBAPB(C)	18	15	37	150	1,2	4,1
BPDA-CF₃TBAPB(H)	18	14	31	130	1,3	4,2
BPDA-CF₃TBAPB(C)	17	14	31	130	1,2	4,2
PMDA-CF₃TBAPB(H)	18	15	37	150	1,2	4,1

^a S · 10⁻² cm³STP/cm³cmHg

En la Figura 21 se recogen gráficamente los coeficientes de difusión para los diferentes gases ensayados, en función de la inversa de la FFV. Además, se incluyen los valores de la Figura 15, respectivamente. Con el fin simplificar, sólo se señalan las membranas derivadas de la diamina CF₃TBAPB, con los dianhídridos PMDA y 6FDA, puesto que son las que mostraron mayor variación en los coeficientes después del tratamiento térmico. Es necesario comentar que, a pesar de que la disminución de la FFV, debida al envejecimiento físico, fue similar en todas las membranas, 5% para las derivadas de BPDA y 7% para las de 6FDA y PMDA, los coeficientes de difusión apenas cambiaron en las primeras. La difusividad en la PMDA-CF₃TBAPB(H) sufrió una disminución más drástica que en las dos 6FDA-CF₃TBAPB, aunque alcanzaron la misma FFV. Este hecho, en principio, sugiere que las membranas de 6FDA y PMDA

presentan una distribución de tamaño de elementos de volumen libre muy diferente. No obstante, esta hipótesis no se ha podido confirmar a partir de los resultados obtenidos por WAXS, donde las distancias intersegmentales se relacionan con la separación entre cadenas, puesto que estas membranas presentaron perfiles parecidos.

Al igual que las membranas originales, el coeficiente de difusión con la inversa de la FFV no siguió la dependencia lineal que establecen expresiones como la de Fujita (Ecuación 2.6). A modo de ejemplo, en el gráfico correspondiente al gas O_2 se muestra el ajuste a la ecuación de Fujita. El coeficiente de regresión del nuevo ajuste, en el que no se consideraron los valores de las membranas derivadas de CF_3TBAPB originales, mejoró un poco, paso de 0,75 a 0,88.

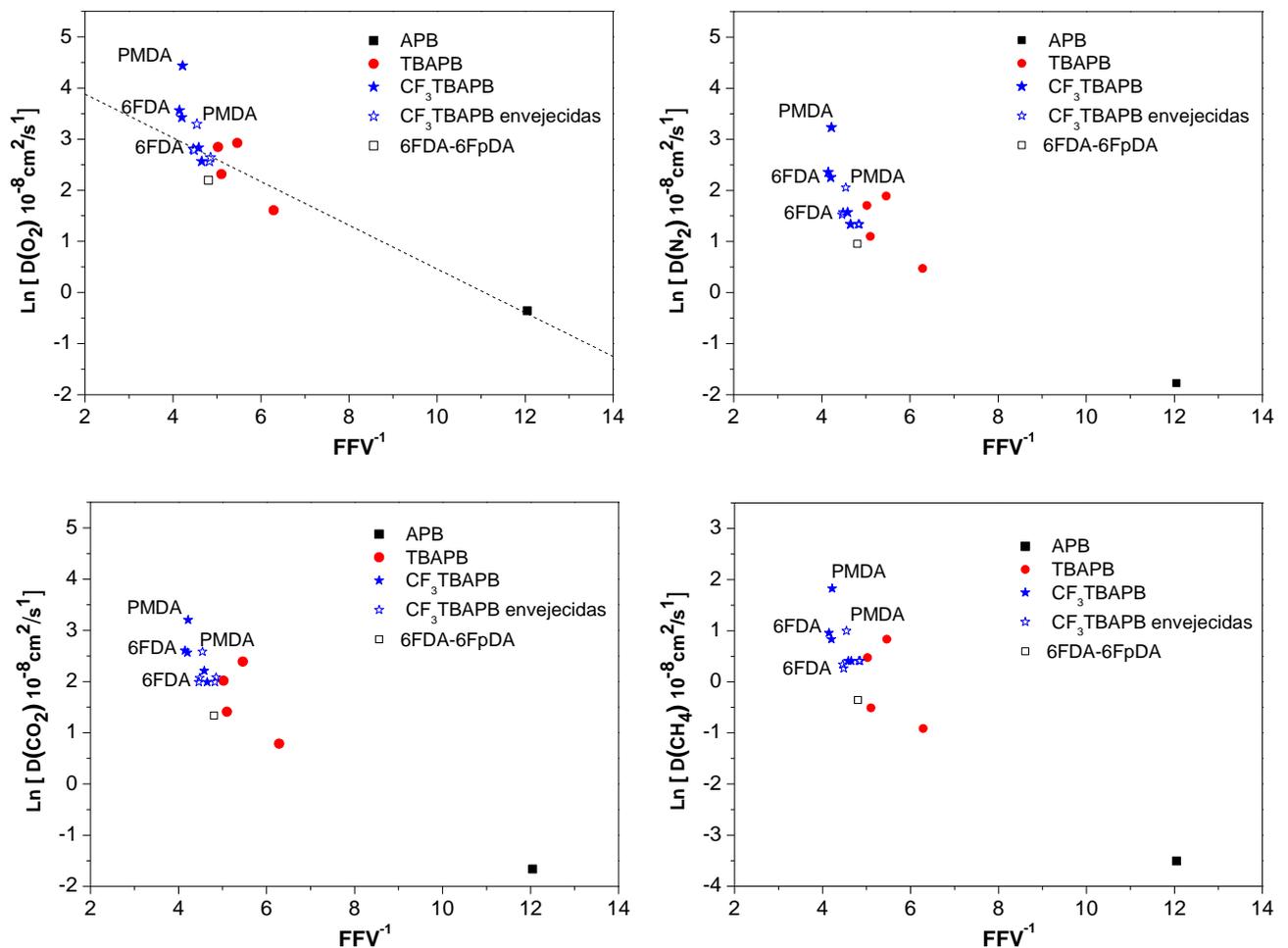
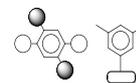


Figura 21. Coeficiente de Difusión vs inversa de la fracción de volumen libre. Se han incluido los datos de la Figura 16. La recta en el gráfico superior izquierdo representa el ajuste dado por la relación de Fujita (Ecuación 2.16), sin considerar los valores de las membranas derivadas de CF_3TBAPB originales.



CAPÍTULO 4

COPOLÍMIDAS AROMÁTICAS DERIVADAS DE CF₃TBAPB CON GRUPOS CARBOXILOS. ESTUDIOS DE ENTRECruzAMIENTO COVALENTE

4.1 Introducción

Existe una necesidad tecnológica, cada vez más imperiosa, de encontrar nuevos materiales que separen mezclas de gases de manera más eficiente, es decir que tengan alta permeabilidad y una elevada selectividad. Aunque en la actualidad existe una gran cantidad de materiales polímeros vítreos que poseen una excelente productividad para separar gases a elevadas presiones, estos materiales, sin embargo presentan algunos inconvenientes debidos al proceso de envejecimiento físico, característica que ya se ha comentado en el capítulo anterior, y a la tendencia que tienen a sufrir procesos de plastificación, cuando a través de ellos pasan determinados gases.

El problema de la plastificación en membranas tiene lugar cuando estas se someten a elevadas presiones en presencia de gases altamente solubles en la matriz polimérica, como puede ser el dióxido de carbono y los hidrocarburos $C_{\leq 3}$. La plastificación es el proceso por el cual se produce un aumento en el volumen libre del polímero, así como un aumento en la movilidad segmental de las cadenas, por su interacción con dichos gases solubles. Como consecuencia de este proceso, la permeabilidad de la membrana aumenta mientras que su selectividad disminuye, lo que conduce a un empeoramiento muy acusado de sus propiedades como material de separación de gases¹⁵¹.

La plastificación supone serios problemas en la aplicación de estos materiales a nivel industrial. Así, por ejemplo, el gas natural está formado en su mayor parte por CH_4 y fracciones variables de hidrocarburos gaseosos pesados (etano, propano y butano, entre otros) y de gases como N_2 y CO_2 , así como trazas de otros muchos compuestos aromáticos y parafínicos. Entre estos componentes, CO_2 , etano y butano tienen una capacidad muy elevada de plastificar las membranas^{152,153,154,155}. Por ello, este fenómeno impide la aplicación de las membranas poliméricas en la separación a alta presión de CO_2/CH_4 para la purificación del gas natural. La plastificación con otros gases

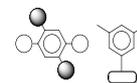
¹⁵¹ R. W. Baker and K. Lokhandwala, *Natural Gas Processing with Membranes: An Overview*, Ind. Eng. Chem. Res., 47, 2109 (2008).

¹⁵² J. D. Wind, D. R. Paul and W. J. Koros, *Natural gas permeation in polyimide membranes*, J. Membr. Sci., 228, 227 (2004).

¹⁵³ D. Q. Vu, W. J. Koros and S. J. Miller, *Effect of condensable impurities in CO_2/CH_4 gas feeds on carbon molecular sieve hollow fiber membranes*, Ind. Eng. Chem. Res., 42, 1064 (2003).

¹⁵⁴ K. Tanaka, A. Taguchi, J. Hao, H. Kita and K. Okamoto, *Permeation and separation properties of polyimide membranes to olefines and paraffins*, J. Membr. Sci., 121, 197 (1996).

¹⁵⁵ K. Okamoto, K. Noborio, J. Hao, K. Tanaka and H. Kita, *Permeation and separation properties of polyimide membranes to 1,3-butadiene and n-butane*, J. Membr. Sci., 134, 171 (1997).



condensables se da también en otros procesos que poseen una elevada importancia económica como son las separaciones propileno/propano o butadieno/butano.

En particular, el fenómeno de plastificación inducida por CO₂ trae como consecuencia un mínimo de permeabilidad a cierta presión (presión de plastificación), junto con una dependencia temporal de la permeabilidad al CO₂ por encima de la presión de plastificación y una disminución acusada de la selectividad al CO₂ respecto a otros gases a presiones elevadas^{156,157}. Además, la plastificación depende de numerosos aspectos que afectan a las propiedades de separación de gases: tiempo¹⁵⁸, presión^{153,159}, temperatura¹⁶⁰ y espesor de las películas ensayadas^{161,162}.

Uno de los métodos más utilizados para evitar o disminuir el proceso de plastificación, consiste en el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas, lo que reduce la movilidad de las mismas, y restringe el aumento de volumen de la membrana por la presencia de los gases condensables^{163,164}. Además, el entrecruzamiento produce mejoras en la estabilidad química de los polímeros, como se ha descrito en diferentes trabajos, no sólo en separación de gases^{165,166}, sino también en otros procesos de separación como pervaporación^{167,168,169}. No obstante, la plastificación también se

¹⁵⁶ M. Wessling, S.Schoeman, T.v.d Boomgaard and C.A. Smolders, *Time-dependent permeation of carbon dioxide through a polyimide membrane above the plasticization pressure*, J. Appl. Polym. Sci., 58 1959 (1995).

¹⁵⁷ I. C. Omole, *Crosslinked Polyimide Hollow Fiber Membranes for Aggressive Natural Gas Feed streams*, PhD Thesis Dissertation, Georgia Tech. University, Atlanta, Georgia (2008).

¹⁵⁸ M. Wessling, I. Huisman, T. Vanderboomgaard and C.A. Smolders, *Plasticization of gas separation membranes*, Gas. Sep. Purif., 5, 222 (1991).

¹⁵⁹ A. Boss, I. G. M. Punt, M. Wessling and H. Strathmann, *Suppression of CO₂-plasticization by semiinterpenetrating polymer network formation*, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 36, 1547 (1998).

¹⁶⁰ X. J. Duthie, S. E. Kentish, C. E. Powell, K. Nagai, G. G. Qiao and G. W. Stevens, *Operating temperature effects on the plasticization of polyimide gas separation membranes*, J. Membr. Sci., 294, 40 (2007).

¹⁶¹ C. Zhoua, T. S. Chung, Y. Liu, R. Wang, Y. Liu and S. H. Goha, *The accelerated CO₂ plasticization of ultra-thin polyimide films and the effect of the surface chemical cross-linking on plasticization and physical aging*, J. Membr. Sci., 225, 125 (2003).

¹⁶² J.Xia, T.-S. Chung, P.Li, N. R. Horn and D. R. Paul, *Aging and carbon dioxide plasticization of thin polyetherimide films*, Polymer, 53, 2099 (2012).

¹⁶³ J. D. Wind, S. M. Sirard, D. R. Paul, P. F. Green, K. P. Johnston and W. J. Koros, *Carbon dioxide-induced plasticization of polyimide membranes: pseudo-equilibrium relationships of diffusion, sorption, and swelling*, Macromolecules, 36, 6433 (2003).

¹⁶⁴ J. D. Wind, *Improving polyimide membrane resistance to carbon dioxide plasticization in natural gas separation*, PhD Thesis Dissertation, University of Texas, Austin, Texas (2002).

¹⁶⁵ C. Staudt-Bickel and W. J. Koros, *Improvement of CO₂/CH₄ separation characteristics of polyimides by chemical crosslinking*, J. Membr. Sci., 155, 145 (1999).

¹⁶⁶ W. J. Koros and R. Mahajan, *Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies?*, J. Membr. Sci., 175, 181 (2000).

¹⁶⁷ K. Okamoto, H. Wang, T. Ijyuin, S. Fujiwara, K. Tanaka and H. Kita, *Pervaporation of aromatic/nonaromatic hydrocarbon mixtures through crosslinked membranes of polyimide with pendant phosphonate ester groups*, J. Membr. Sci., 157, 97 (1999).

produce en membranas entrecruzadas, aunque a presiones más elevadas (o a mayores tiempos de exposición). Hay que comentar también en este punto, que en numerosas ocasiones el entrecruzamiento viene acompañado de una disminución en la permeabilidad, lo que implica una disminución de la productividad¹⁶³.

En la Figura 1, se muestra como ejemplo, el efecto de la plastificación en poliimidas aromáticas.

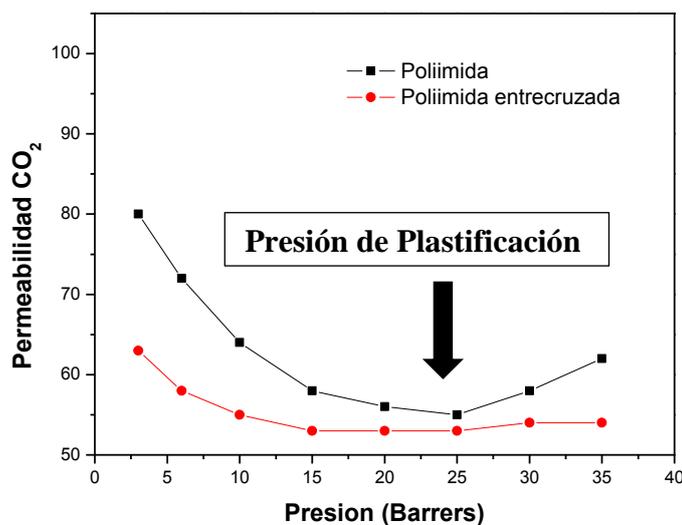


Figura 1. Ejemplo de plastificación en una poliimida lineal y otra entrecruzada.

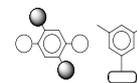
Se han reportado al menos cinco tipos de entrecruzamientos genéricos con objeto de disminuir los procesos de plastificación:

- Entrecruzamiento térmico^{158,159}, donde los materiales se someten a elevadas temperaturas de templado, generalmente por encima de los 300°C y a veces hasta valores cercanos a los 400°C, es decir a temperaturas muy por encima de T_g, de manera que se producen reacciones intermoleculares entre diversos grupos de la cadena polimérica. En este tipo de entrecruzamiento es difícil saber si se producen también pequeñas degradaciones debido a las altas temperaturas utilizadas y/o a los elevados tiempos de residencia a dichas temperaturas¹⁷⁰. De hecho, algunos grupos han utilizado este proceso de degradación parcial como una ventaja, pues se consiguen membranas

¹⁶⁸ D. Katarzynski and C. Staudt-Bickel, *Separation of multi component aromatic/aliphatic mixtures by pervaporation with copolyimide membranes*, Desalination, 189, 81 (2006).

¹⁶⁹ F. Pithan and C. Staudt-Bickel, *Crosslinked copolyimide membranes for phenol recovery from process water by pervaporation*, Chem. Phys. Chem., 4, 967 (2003).

¹⁷⁰ A. M. Kratochvil and W. J. Koros, *Decarboxylation induced crosslinking of a polyimide for enhanced CO₂ plastification resistance*, Macromolecules, 41, 7920 (2008).



parcialmente pirolizadas (PPMs), donde el aumento de permeabilidad es bastante considerable debido a la eliminación de diversos grupos termolábiles presentes en la cadena macromolecular^{171,172}. Este método tiene como desventaja que se produce en general una pérdida bastante considerable en las propiedades mecánicas debida a la carbonización parcial.

- Entrecruzamiento de los materiales por irradiación ultravioleta (UV)^{173,174}. Esta técnica se ha utilizado para prevenir la plastificación a elevadas presiones, aunque la permeabilidad se reduce de manera muy notable.

- Formación de redes semi-interpenetradas (sIPNs). Esta metodología, que consiste en el entrecruzamiento de un polímero en presencia de otro lineal, es muy versátil y da buenos resultados en algunos casos, pero presenta el inconveniente de que sus costes son muy elevados¹⁷⁵.

- Entrecruzamiento iónico. Este método utiliza polímeros que poseen ciertos grupos funcionales que se hacen reaccionar con cationes polivalentes, como acetilacetato de aluminio $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ ¹⁷⁶. Sin embargo, este tipo de entrecruzamiento no se ha estudiado de manera muy exhaustiva y tampoco existe una caracterización pormenorizada de estos materiales a día de hoy.

- Entrecruzamiento covalente, que es el método más utilizado, donde generalmente se utilizan reactivos nucleófilos, di- o multifuncionales, capaces de reaccionar con grupos electrófilos presentes en el polímero. Se han reportado numerosos trabajos a este respecto, utilizando principalmente diaminas^{177,178,179} y dioles^{160,163} como

¹⁷¹ E. M. Maya, A. Tena, J. de Abajo, J. G. de la Campa and A. E. Lozano, *Partially pyrolyzed membranes (PPMs) derived from copolyimides having carboxylic acid groups. Preparation and gas transport properties*, J. Membr. Sci., 349, 385 (2010).

¹⁷² M. N. Islam, W. Zhou, T. Honda, K. Tanaka, H. Kita and K. I. Okamoto, *Preparation and gas separation performance of flexible pyrolytic membranes by low temperature pyrolysis of sulfonated polyimides*, J. Membr. Sci., 87, 139 (1994).

¹⁷³ H. Kita, T. Inada, K. Tanaka and K. Okamoto, *Effect of photocrosslinking on permeability and permselectivity of gases through benzophenone-containing polyimide*, J. Membr. Sci., 261, 17 (2005).

¹⁷⁴ C. T. Wright and D. R. Paul, *Gas sorption and transport in UV-irradiated polyacrylate copolymers based on tetramethyl bisphenol-A and dihydroxybenzophenone*, J. Membr. Sci., 124, 161 (1997).

¹⁷⁵ M. E. Rezac, E. T. Sorensen and H. W. Beckham, *Transport properties of crosslinkable polyimide blends*, J. Membr. Sci., 136, 249 (1997).

¹⁷⁶ J. D. Wind, C. Staudt-Bickel, D. R. Paul and W. J. Koros, *The effects of crosslinking chemistry on CO₂ plasticization of polyimide gas separation membranes*, Ind. Eng. Chem. Res., 41, 6139 (2002).

¹⁷⁷ L. Shao, T-S. Chung, S. H. Goh and K. P. Pramoda, *Polyimide modification by a linear aliphatic diamine to enhance transport performance and plasticization resistance*, J. Membr. Sci., 256, 46 (2005).

¹⁷⁸ L. Shao, T-S. Chung, S. H. Goh and K. P. Pramoda, *The effects of 1,3-cyclohexanebis(methylamine) modification on gas transport and plasticization resistance of polyimide membranes*, J. Membr. Sci., 267, 78 (2005).

agentes de entrecruzamiento. Los compuestos difuncionales entrecruzantes actúan como agentes espaciadores entre las cadenas (utilizando diversas longitudes de cadena entre los grupos funcionales), evitando que la disminución en la permeabilidad sea tan acusada como en los anteriores métodos¹⁸⁰.

La mayoría de los trabajos citados anteriormente se basan en el estudio de copolímeros derivados del dianhídrido **6FDA**, que presentan unas propiedades muy interesantes como membranas de separación de gases, aunque tienen el inconveniente de ser muy susceptibles a la plastificación a elevadas presiones de trabajo^{181,182}. Asimismo, la síntesis de copoliimididas que incluyen el ácido 3,5-diamino benzoico (**DABA**), que posee un grupo ácido (-COOH) de elevada polaridad, ha sido objeto de estudio por la gran versatilidad de funcionalización que proporciona el grupo carboxilo¹⁷³.

En este contexto, hay que destacar que una línea activa de investigación en nuestro grupo es la síntesis de copoliimididas con el monómero DABA, que ha permitido la inserción de grupos voluminosos como adamantano¹⁸³, o largas cadenas poliméricas de polietilenglicol, (PEO). En este último caso, las copoliimididas se sometieron a un tratamiento térmico para conseguir su pirolisis parcial, lo que resultó en PPMs con muy buenas propiedades para separación de gases¹⁸⁴.

En este capítulo, y en base a los buenos resultados de separación obtenidos para los homopolímeros derivados de la diamina CF₃TBAPB (Capítulo 3), se ha optado por la síntesis de nuevos copolímeros derivados de las diaminas CF₃TBAPB y DABA y del dianhídrido 6FDA, con el objetivo de mejorar las prestaciones de los homopolímeros como membranas de separación de gases. La introducción del ácido carboxílico en la estructura polimérica proporciona en algunos casos mejoras en el balance de propiedades, aunque esta mejora no es general ya que depende enormemente de la

¹⁷⁹ N.-L. Le, Y. Wang and T.-S. Chung, *Synthesis, cross-linking modifications of 6FDA-NDA/DABA polyimide membranes for ethanol dehydration via pervaporation*, J. Membr. Sci, 109, 415 (2012).

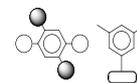
¹⁸⁰ J. C. Wind, C. Staudt-Bickel, D. R. Paul and W. J. Koros, *Solid-state covalent cross-linking of polyimide membranes for carbon dioxide plasticization reduction*, Macromolecules, 36, 1882 (2003).

¹⁸¹ J. H. Kim, W. J. Koros and D. R. Paul, *Effects of CO₂ exposure and physical aging on the gas permeability of thin 6FDA-based polyimide membranes. Part 2. With crosslinking*, J. Membr. Sci., 282, 32 (2006).

¹⁸² W.J. Koros and D. R. B. Walker, *Gas separation membrane material selection criteria: weakly and strongly interacting feed component situations*, Polym. J. 23, 481 (1991).

¹⁸³ E. M. Maya, I. García-Yoldi, A. E. Lozano, J. G. de la Campa and J. de Abajo, *Synthesis, characterization and gas separation properties of novel copolyimides containing adamantly ester pendant groups*, Macromolecules, 44, 2780 (2011).

¹⁸⁴ R. M. Huertas, C. M. Doherty, A. J. Hill, A. E. Lozano, J. de Abajo, J. G. de la Campa and E. M. Maya, *Preparation and gas separation properties of partially pyrolyzed membranes (PPMS) derived from copolyimides containing polyethylene oxide side chains*, J. Membr. Sci., 409-410, 200 (2012).



estructura de la otra diamina y del dianhídrido utilizado¹⁸¹. En general, se puede decir que en poliimidas aromáticas de estructura comparable, se obtienen permeabilidades ligeramente inferiores y selectividades algo superiores. Posteriormente, se llevó a cabo el entrecruzamiento covalente de las copoliimidas sintetizadas y se evaluaron las propiedades de gases. Además, se abordó el estudio de la plastificación a presiones altas.

La estructura química de las copoliimidas sintetizadas, así como las proporciones de las diaminas utilizadas, se muestran en la Figura 2.

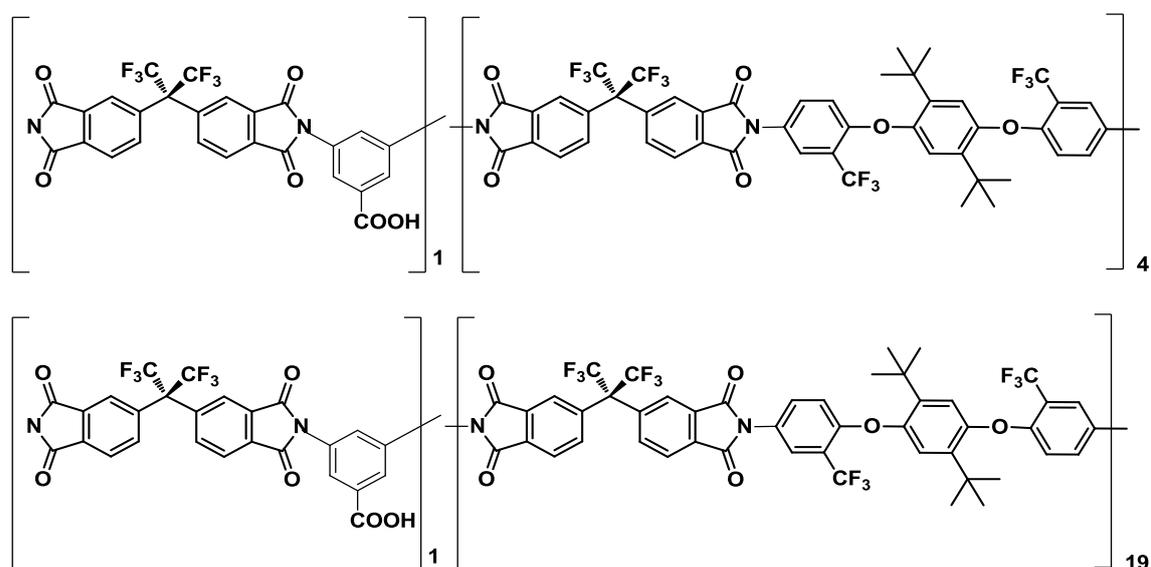


Figura 2. Estructura química de los copolímeros sintetizados 6FDA-[DABA-CF₃TBAPB (1/4)] y 6FDA-[DABA-CF₃TBAPB (1/19)].

Las proporciones de DABA en el copolímero, y la cantidad del agente entrecruzante utilizado posteriormente, se eligieron en base a los resultados obtenidos por Wind^{152,163,173,177} y Staudt-Bickel^{165,168}. En este caso, se seleccionó como agente entrecruzante el 1,4-butanodiol, ya que es uno de los dioles que mejores resultados ha dado en reacciones de entrecruzamiento^{152,165}.

En la Figura 3 se presenta el esquema de reacción de entrecruzamiento de una copoliimida que incorpora DABA con un gran exceso de 1,4-butanodiol. En la primera etapa se produce una primera esterificación, y luego la posterior esterificación del grupo OH libre con el consecuente entrecruzamiento.

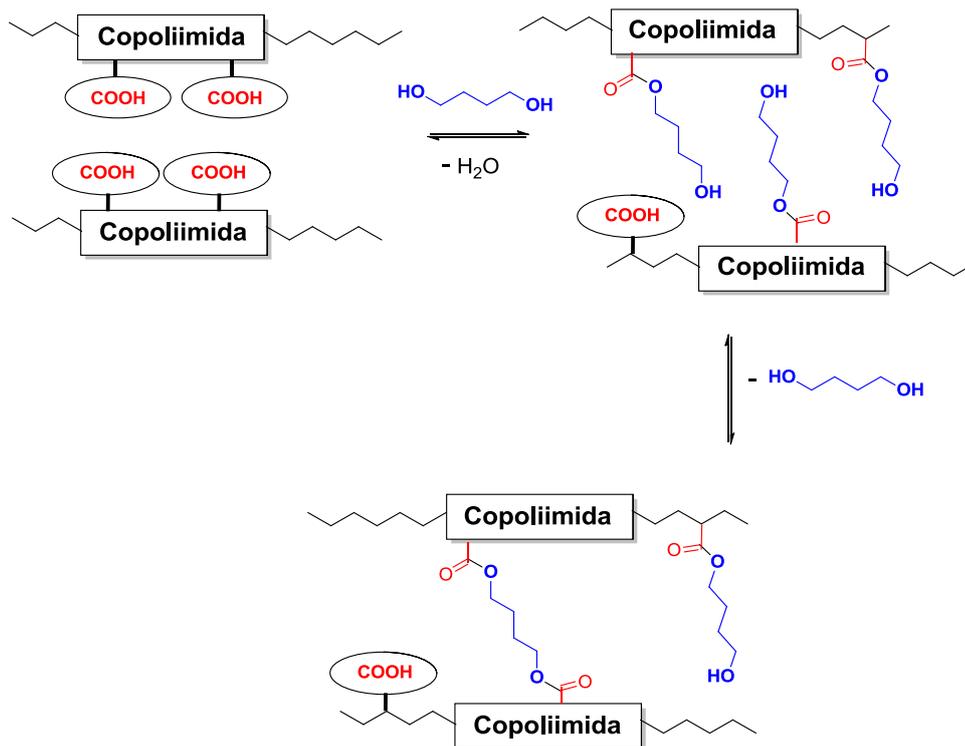
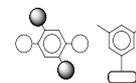


Figura 3. Esquema de reacción de entrecruzamiento covalente en una copoliimida que incorpora DABA

Existe la probabilidad de que coexistan todas las especies que se muestran en la Figura 3 (ácido, monoéster y diéster), aunque al hacer reaccionar el diol en gran exceso estequiométrico, se supone que la cantidad de grupos -COOH libres debe ser muy pequeña. Sin embargo, la presencia de grupos monoéster, que no han sido capaces de sufrir entrecruzamiento, es mucho más probable. Hay que tener en cuenta que estas especies estarán en mayor proporción si no se dan las condiciones óptimas para que se produzca la transesterificación con entrecruzamiento final.

Otro aspecto a considerar es que el uso de exceso de reactivo obliga a efectuar tratamientos térmicos prolongados por encima de la temperatura de transición vítrea, T_g , para conseguir su eliminación en la mayor cuantía posible

Finalmente, hay que destacar que la síntesis de las copoliimidas y la preparación de las películas entrecruzadas, así como la evaluación como membranas de permeación a altas presiones, se realizó durante una estancia breve en el Departamento de Materiales Funcionales en el Instituto de Química Orgánica y Macromolecular de la Universidad de Düsseldorf (Alemania) bajo la supervisión de la Prof. Claudia Staudt.



4.2 Parte experimental

4.2.1 Reactivos y disolventes

Las diaminas y el dianhídrido empleados en este capítulo, así como el agente entrecruzante 1,4-butanodiol, se obtuvieron de fuentes comerciales y los detalles de estos y del resto de reactivos utilizados, se pueden encontrar en el Anexo A de esta memoria. El 6FDA y DABA se purificaron por sublimación y la diamina CF₃TBAPB se utilizó sin purificación previa. El dianhídrido 6FDA se calentó a 190 °C justo antes de la polimerización durante 2 horas.

Las dos polimerizaciones se realizaron en DMA y la ciclación fue de tipo químico, con anhídrido acético y piridina.

4.2.2 Síntesis de copoliimidas y preparación de películas poliméricas

A continuación se describe el procedimiento y las condiciones utilizadas para la síntesis de la copoliimida COPOL-DABA(1/4). La síntesis del otro copolímero, COPOL-DABA(1/19), se realizó exactamente de la misma manera pero usando la proporción de diaminas correspondiente.

En un matraz de tres bocas, provisto de agitación mecánica y con corriente de N₂, se disolvieron 7,0 mmol en total de ambas diaminas (CF₃TBAPB: 5,6 mmol, 3,000 g; DABA: 1,4 mmol, 0,213 g) en 10 mL de DMA. Una vez disueltas, se enfrió la disolución a 0 °C y se añadieron 7,0 mmol (3,100 g) del dianhídrido 6FDA y otros 5 mL de DMA. Se agitó durante 16 h aproximadamente a T ambiente, obteniéndose una disolución viscosa de ácido poliámico.

La ciclodeshidratación química se llevó a cabo mediante la adición de una mezcla de anhídrido acético/piridina (1/1, 30 mmol). La mezcla se agitó durante 4 h a T ambiente, se calentó a 40 °C durante 1 h y a 60 °C 1 h más (En esta etapa se acopló un refrigerante para evitar la evaporación de los reactivos).

Después de dejar enfriar hasta T ambiente, se precipitó la disolución de polímero en agua/etanol (2/1) y se lavó de forma secuencial varias veces con agua y etanol. Los polímeros se secaron a 150 °C y a vacío durante 16 h.

Las películas poliméricas se prepararon disolviendo los polímeros en DMA al 5-6% peso/volumen (p/v). Posteriormente, las disoluciones se filtraron con un filtro Whatman de fibra de vidrio de 3,0 μm y se extendieron en una placa de vidrio sobre una

placa calefactora previamente nivelada. Para la eliminación del disolvente se calentó durante 16 h a 60 °C y luego se subió la T a 80 °C durante 3 h más. Posteriormente se realizó el siguiente tratamiento térmico a la película polimérica: 150 °C/24h/vacío, 180 °C/30min/N₂, 200 °C/15 min/N₂, 200 °C/15 min/vacío, 250 °C/15 min/N₂, 280 °C/10 min/N₂.

4.2.3 Entrecruzamiento mediante esterificación de grupos carboxilo

El entrecruzamiento de las copoliimidas en estado sólido se realizó como se describe en la bibliografía, utilizando 1,4-butanodiol como agente de entrecruzamiento covalente y ácido *p*-toluensulfónico como catalizador ácido¹⁸⁵.

Así, se preparó una disolución de copolímero (300 mg) en DMA (10 ml). Una vez disuelto, se añadió ácido *p*-toluensulfónico (3-5 mg por 1 g de polímero). Tras 30 min de agitación se añadieron 6 equivalentes (por grupo carboxilo) de 1,4-butanodiol (8,4 mmol) y se mantuvo durante 1 h más con agitación

Posteriormente, se obtuvo la membrana de la forma habitual. Para la eliminación del disolvente se calentó la disolución durante 16 h a 60 °C y luego se subió la T a 80 °C durante 3 h más. Para conseguir el máximo entrecruzamiento de las películas, así como a la eliminación del agente sin reaccionar, se realizó el siguiente tratamiento térmico: 150 °C/24 h/vacío subiéndose gradualmente la T hasta 280 °C/10 min/N₂.

En la Tabla 1 se muestra la designación que se utilizará en lo sucesivo, según la proporción de diaminas utilizada. Así, en las copoliimidas, aquí referidas como COPOL, se especificará la composición mediante (1/X), siendo 1 la proporción de DABA y X la proporción correspondiente al CF₃TBAPB (X=4 o X=19). Para las correspondientes películas entrecruzadas se utilizará **COPOL-CCL** (Covalent Cross-Linking). Por último, se utilizará el término genérico de **HOMOPOL** para referirse a la poliimida **6FDA-CF₃TBAPB(C)**

¹⁸⁵ S. Hess and C. Staudt, *Variation of esterification conditions to optimize solid-state crosslinking reaction of DABA-containing copolyimide membranes for gas separations*, *Desalination*, 217, 8 (2008).

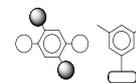


Tabla 1. Abreviaturas empleadas para el homopolímero, los copolímeros-DABA y las películas entrecruzadas covalentemente.

Polímero
HOMOPOL
COPOL-DABA(1/4)
COPOL-CCL(1/4)
COPOL-DABA(1/19)
COPOL-CCL(1/19)

4.3 Resultados y discusión

4.3.1 Síntesis de copoliimidas. Preparación de las membranas entrecruzadas

La síntesis de copoliimidas se llevó a cabo de la misma manera que se describió en el apartado de síntesis de homopolímeros (sección 3.2.1), añadiendo una mezcla de dos diaminas; DABA y CF_3TBAPB , para formar los copolímeros correspondientes. La ciclación se llevó a cabo de forma química, ya que como se ha observado en el capítulo anterior, este método produce películas con mejores propiedades mecánicas.

La preparación de las películas entrecruzadas se ha descrito en la sección 4.2.3. Con respecto a la temperatura final del tratamiento térmico, para conseguir el máximo entrecruzamiento, se eligió $280\text{ }^\circ\text{C}$, en base a los resultados publicados en la bibliografía, que indican que por encima de esa temperatura se pueden dar descarboxilaciones y/o otros tipos de entrecruzamientos, lo que no permitiría evaluar el grado de transformación buscada.

4.3.2 Caracterización espectroscópica y estructural

4.3.2.1 Espectroscopía de RMN

En las figuras 4 y 5 se muestran los espectros de ^1H -RMN en CDCl_3 de las copoliimidas sintetizadas, COPOL-DABA(1/4) y COPOL-DABA(1/19) respectivamente. Las proporciones de DABA en la estructura son bajas, por lo que no se apreciaron

cambios sustanciales en los espectros de ^{13}C (los espectros se adjuntan en el Anexo B de esta Memoria).

Se observa la presencia de los protones en *orto* al grupo carboxílico de la diamina DABA (señal marcada con una elipse azul). Los protones del grupo ácido no se observaron en las condiciones utilizadas en el experimento Este resultado coincide con otros descritos anteriormente para copolímeros que incluyen el monómero DABA^{181,183}.

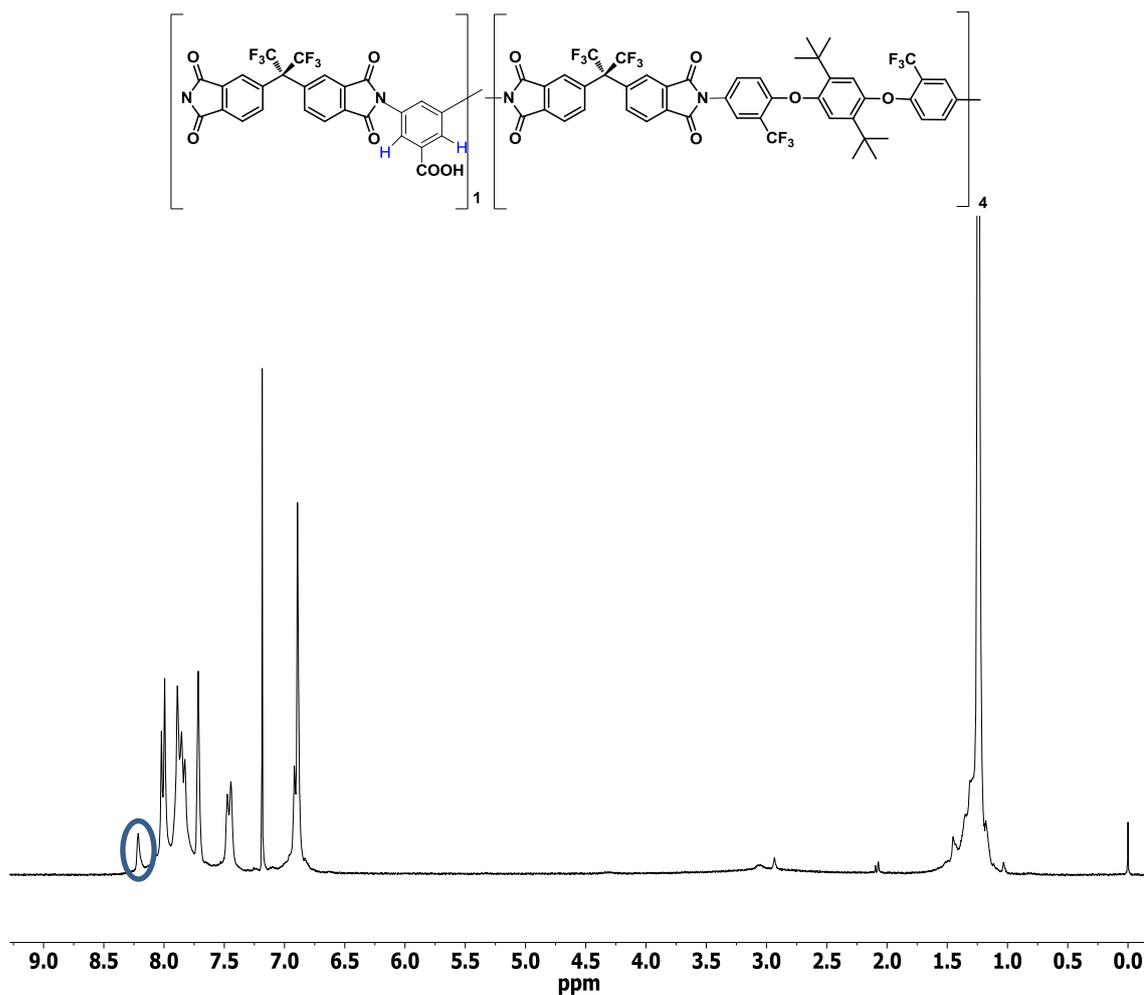


Figura 4. Espectro de ^1H -RMN de COPOL-DABA(1/4).

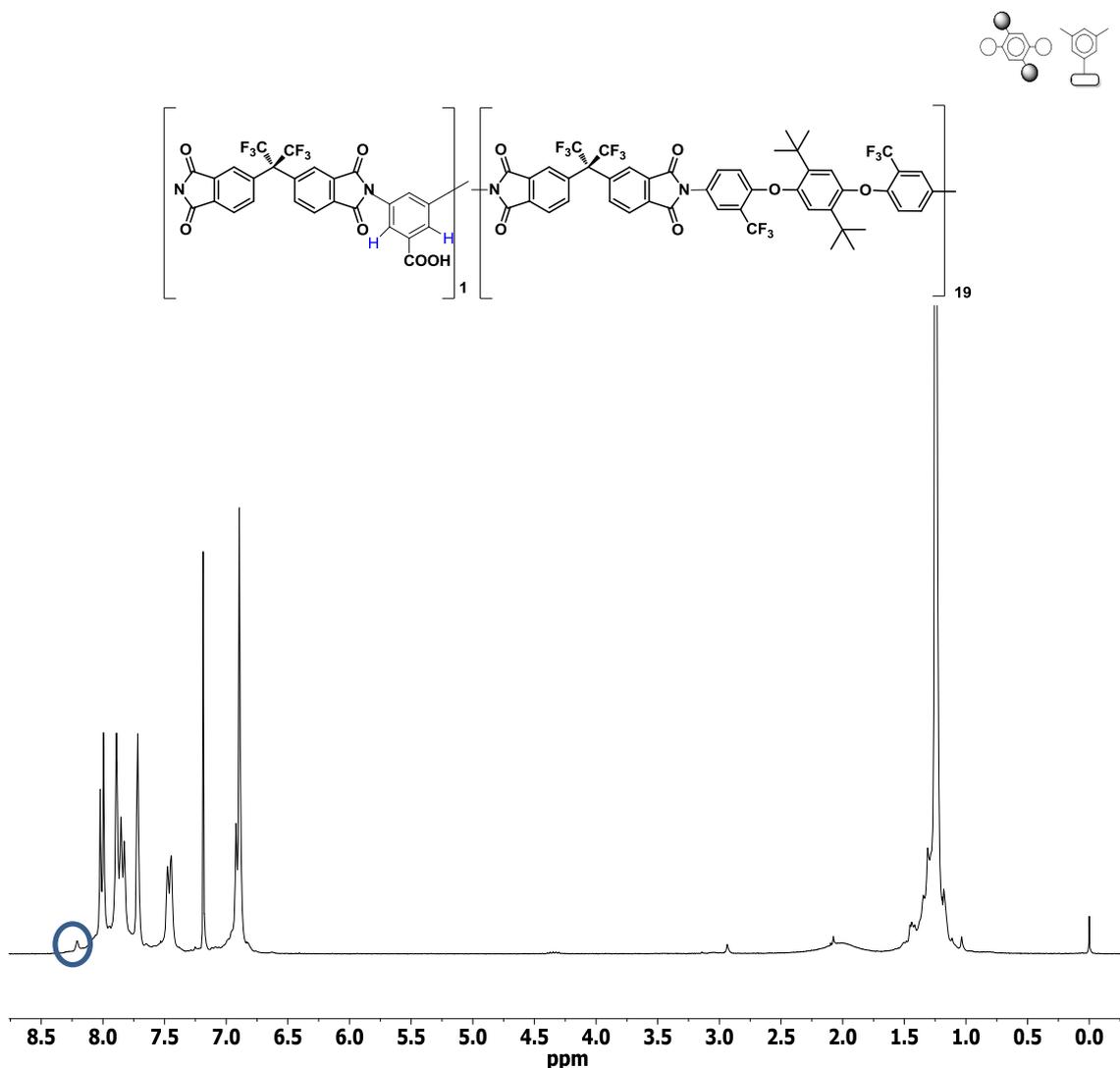


Figura 5. Espectro de ^1H -RMN de COPOL-DABA(1/19).

4.3.2.2 Espectroscopía ATR-FTIR

La Figura 6 muestra los espectros de ATR-FTIR de las películas de los copolímeros y de las entrecruzadas correspondientes, así como la del homopolímero. Como se puede observar, los patrones de los copolímeros no mostraron diferencias significativas con respecto al de la homopoliimida. Hay que tener en cuenta que la modificación fue pequeña, y por tanto las proporciones 1/4 y 1/19 de DABA vs CF_3TBAPB hacen que sea difícil apreciar los cambios en la estructura química. De hecho, la vibración de tensión de los grupos $-\text{OH}$, que aparece como una banda ancha entre $3000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ cuando el contenido de DABA es alto, no se pudo observar^{178,186}.

¹⁸⁶ J. U. Wieneke and C. Staudt, *Thermal stability of 6FDA-(co-)polyimides containing carboxylic acid groups*, *Polym. Degrad. Stabil.*, 95, 684 (2010).

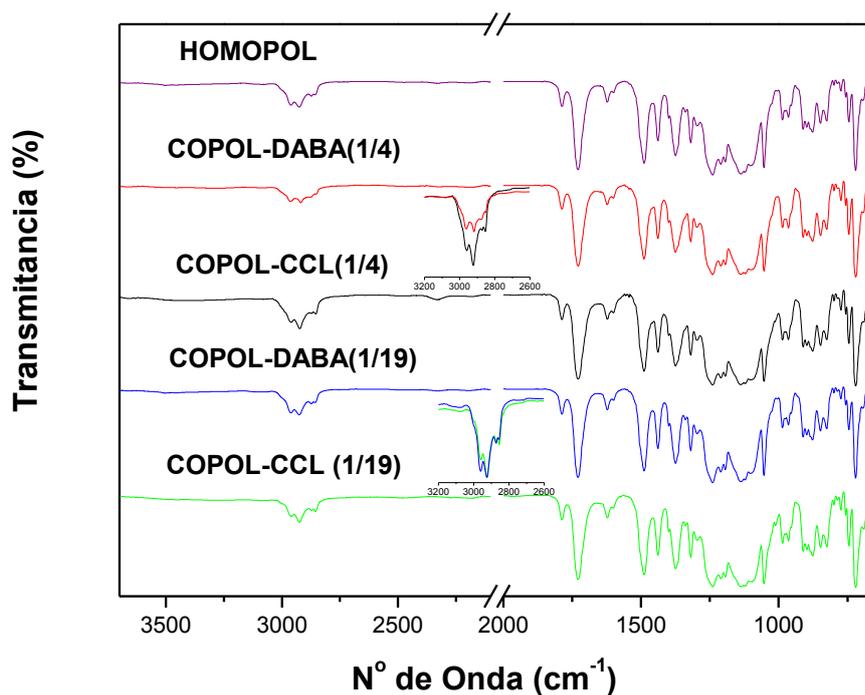


Figura 6. Espectros de ATR-FTIR para el homopolímero, las copoliimidias y las homólogas entrecruzadas. Los insets muestran la zona ampliada en torno a 2900 cm^{-1} .

Al comparar los patrones de las copoliimidias con los de sus homólogas entrecruzadas, sólo se observaron pequeños cambios en la zona correspondiente a las vibraciones de tensión C-H alifáticas, en torno a 2900 cm^{-1} . Sin embargo, hay que tener en cuenta que en esta zona aparecen solapadas tanto las bandas de los grupos *tert*-butilo de la diamina CF_3TBAPB , como las de las cadenas alifáticas del agente entrecruzante (1,4-butanodiol). Por tanto, la técnica de ATR-FTIR en este caso no fue adecuada para caracterizar y evaluar el entrecruzamiento de las membranas entrecruzadas de copolímero.

4.3.2.3 Análisis elemental

Los análisis elementales de las copoliimidias y las películas entrecruzadas se muestran en la Tabla 2. Comparando los valores teóricos y experimentales, se puede ver que los valores obtenidos para las muestras se aproximan a los valores teóricos, aunque las diferencias en el caso de las copoliimidias entrecruzadas fueron algo mayores.

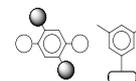


Tabla 2. Análisis elementales de las copoliimididas sintetizadas y sus homólogas entrecruzadas.

Polímero	%C	%H	%N
	teórico/ hallado	teórico/ hallado	teórico/ hallado
COPOL-DABA(1/4)	58,75/ 58,67	3,08/ 3,25	3,36/ 3,12
COPOL-CCL-(1/4)	59,05*/58,53 58,86**	3,17*/3,00 3,24**	3,31*/3,03 3,27**
COPOL-DABA(1/19)	59,31/ 59,17	3,32/ 3,54	3,05/ 2,94
COPOL-CCL-(1/19)	59,39*/58,30 59.35**	3,34*/3,29 3.36**	3,03*/2,78 3.03**

*Suponiendo 100% de entrecruzamiento

**Suponiendo modificaciones con –OH terminal (mono-éster)

4.3.2.4 Difracción de rayos X (WAXS)

La Figura 8 compara los patrones de difracción de las películas de los copolímeros, de las películas entrecruzadas y del homopolímero, que mostraron la naturaleza amorfa de todas las muestras. A primera vista, la mayor diferencia de los perfiles de los copolímeros con el del homopolímero es la disminución de intensidad, incluso en algunos casos la desaparición, del pico a bajos ángulos. Como se indicó en el capítulo anterior, este máximo se pudo asociar con una distancia intramolecular de 18,4 Å ($2\Theta = 4,8^\circ$), lo que podía relacionarse con una preferencia de las cadenas para adoptar conformaciones extendidas. No obstante, también se comentó que la disposición de las cadenas depende de muchos parámetros como son la temperatura de imidación, la velocidad de calentamiento, el tipo de sustrato sobre el que se prepara la película y el espesor de esta, entre otros, lo que podría justificar el hecho que en ocasiones se detecte este pico y en otras no.

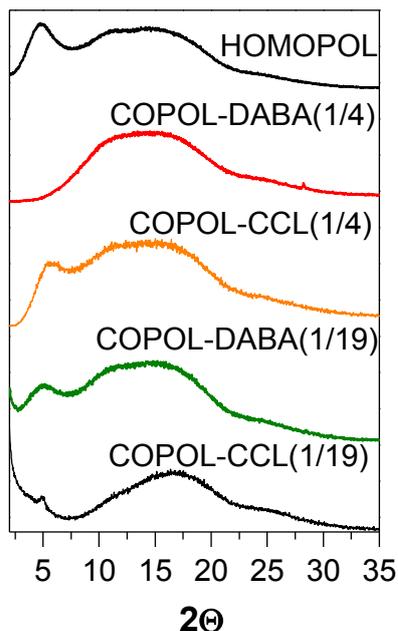


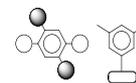
Figura 7. Difractogramas WAXS del homopolímero, las copoliimidas derivadas de DABA y sus homólogas entrecruzadas.

Con respecto a películas entrecruzadas, el patrón de COPOL-CCL(1/19) parece mostrar una menor contribución a la difracción por el lado de bajos ángulos del halo amorfo. Este hecho se podría asociar normalmente con un mayor empaquetamiento de las cadenas. En una publicación reciente, Chung *et. al.*¹²⁸ mostraron que el máximo del halo amorfo, que corresponde a la distancia intersegmental o espaciado más probable, es mayor cuanto mayor es el grado de entrecruzamiento. Ellos afirmaron que cuando solo se producen reacciones de mono-esterificación, es decir un grupo $-OH$ del diol queda sin reaccionar y no hay entrecruzamiento, el espaciado es menor. Teniendo en cuenta estas consideraciones, se podría pensar que la menor contribución de espaciados grandes al halo amorfo del COPOL-CCL(1/19) fuera debida a un mayor grado de mono-esterificación.

4.3.3 Propiedades de las poliimidas y de las membranas

4.3.3.1 Solubilidad

La solubilidad es uno de los métodos más rápidos y efectivos para comprobar el entrecruzamiento en materiales poliméricos. El entrecruzamiento, al formarse una red de peso molecular infinito, se traduce en insolubilidad, aunque en membranas con pequeños grados de entrecruzamiento se suele observar también hinchamiento o



insolubilidad parcial de las membranas. En la Tabla 4 se muestran las solubilidades en diferentes disolventes de las membranas estudiadas.

Tabla 4. Solubilidades de las copoliimidas.

Polímero	CHCl ₃	THF	DMA	NMP	m-Cresol
COPOL-DABA(1/4)	++	++	++	++	++
COPOL-CCL(1/4)	+-	+-	+-	+-	+
COPOL-DABA(1/19)	++	++	++	++	++
COPOL-CCL(1/19)	+	+	+	+	+

Leyenda aplicada: ++soluble en frío, +soluble en caliente,
+- parcialmente soluble en caliente, - insoluble

Las membranas de las copoliimidas presentaron excelentes solubilidades en disolventes comunes. También se observó que la membrana entrecruzada COPOL-CCL(1/4) se hinchaba en caliente, disolviéndose parcialmente, mientras COPOL-CCL(1/19) se disolvió completamente en todos los disolventes ensayados, lo que parece bien que la membrana no estaba entrecruzada o bien que el grado de entrecruzamiento fue muy bajo).

4.3.3.2 Propiedades térmicas

El mecanismo de degradación y/o pérdida de masa asociada a los grupos carboxílicos más comúnmente aceptado es el descrito por Kratochovil *et. al.*¹⁷⁰, en el que se asume que los grupos -COOH, primero reaccionan entre sí formando un dianhídrido, que posteriormente descarboxila para formar radicales fenílicos que pueden entrecruzar las cadenas de polímero. Esto suele ocurrir entre 350-400 °C (dependiendo de la Tg del polímero), aunque recientemente se ha publicado que este entrecruzamiento se puede dar a temperaturas 50 °C por debajo de Tg¹⁸⁷.

Por otro lado, se ha publicado recientemente que es posible producir entrecruzamientos en poliimidas que poseen grupos -CF₃ mediante tratamientos a elevadas temperaturas¹⁸⁸. En este trabajo, se observó, mediante el uso de una TGA acoplada a un espectrómetro IR, que uno de los primeros subproductos en la descomposición de este tipo de poliimidas es HCF₃. De este modo, es posible que a la

¹⁸⁷ W. Qiu, C-C. Chen, L. X. L. Cui, D. R. Paul and W. J. Koros, *Sub-Tg cross-linking of a polyimide membrane for enhanced CO₂ plasticization resistance for natural gas separation*, *Macromolecules*, 44, 6046 (2011).

¹⁸⁸ W. Qiu, C-C. Chen, M. R. Kincer and W. J. Koros, *Thermal analysis and its application in evaluation of fluorinated polyimide membranes for gas separation*, *Polymer*, 52, 4073 (2011).

vez que se pirolizan los grupos ácidos también lo hagan algunos grupos CF_3 , con el resultado de una poliimida más entrecruzada. En la Figura 8 se muestran los mecanismos de entrecruzamiento propuestos en la bibliografía y los posibles puntos de entrecruzamiento¹⁸⁰.

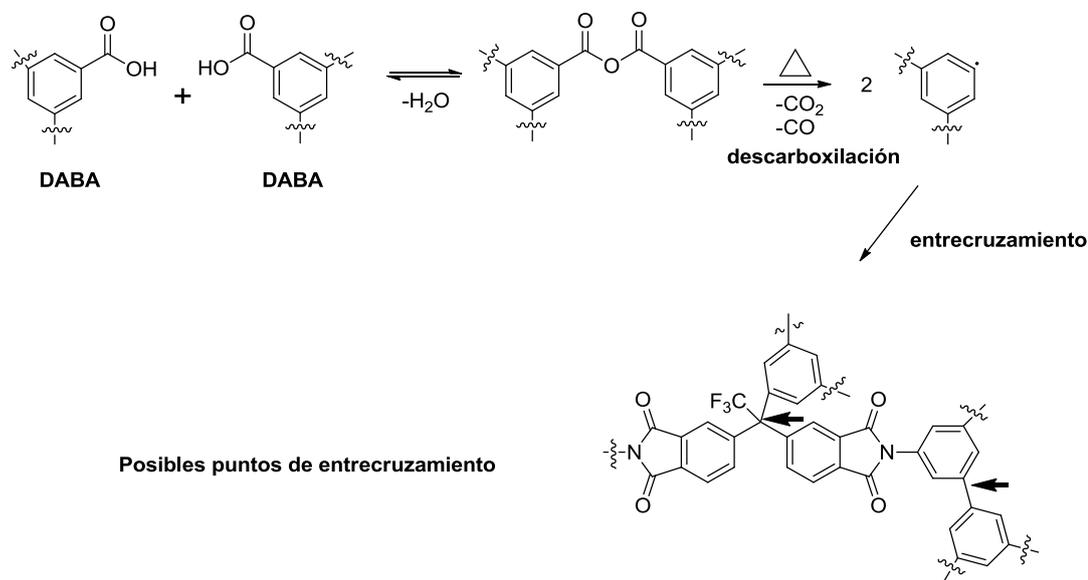


Figura 8. Mecanismo de entrecruzamiento propuesto para copolímeros que incorporan el monómero DABA y grupos CF_3 .

La Figura 9 muestra las curvas termogravimétricas, en atmósfera de nitrógeno, de las películas de copolímeros y las de los copolímeros entrecruzados. Además, en la Tabla 5 se recogen las temperaturas de inicio de degradación, T_d , los residuos carbonados a $800\text{ }^\circ\text{C}$ y también se incluyen los valores correspondientes al homopolímero 6FDA- CF_3 TBAPB.

En nuestras copoliimidas, el COPOL-DABA(1/4) mostró un escalón bien definido a una T_d de $375\text{ }^\circ\text{C}$, que corresponde a la pérdida de grupos ácidos (aproximadamente un 2% de pérdida), mientras el COPOL-DABA(1/19) sólo presentó una pequeña pérdida continuada (0,5% entre $350 - 400\text{ }^\circ\text{C}$) hasta el inicio de degradación de la cadena, que fue similar a la T_d del homopolímero en ambas copoliimidas.

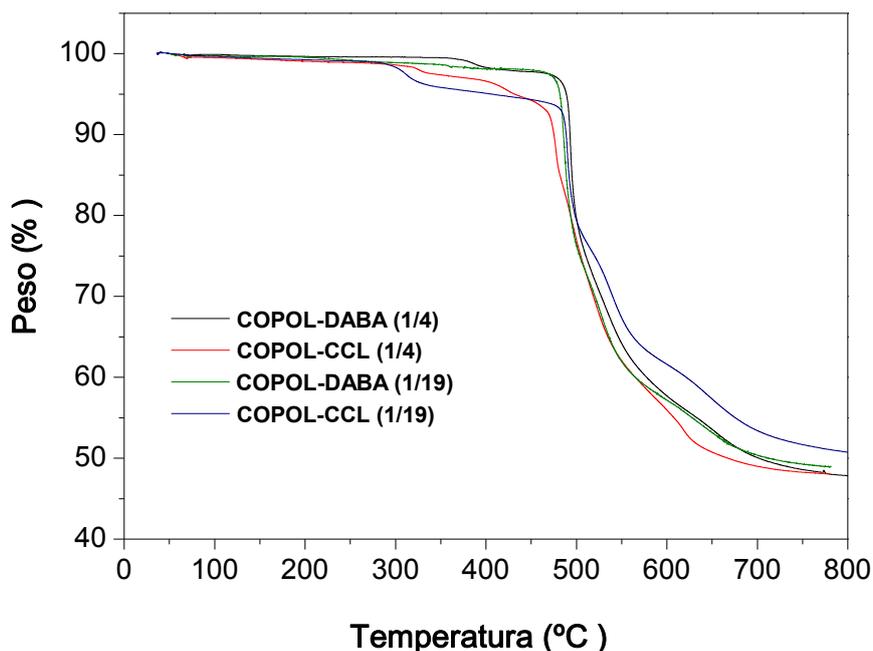
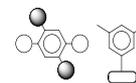


Figura 8. Termogramas de las copoliimidas y de sus homólogas entrecruzadas.

Tabla 5. Temperaturas de degradación y residuo carbonados, en atmósfera de nitrógeno, de las copoliimidas y homopolímero.

Polímero	Td (°C)	Rd (%)
HOMOPOL	490	40
COPOL-DABA(1/4)	375/490	47
COPOL-CCL(1/4)	315/400/480	50
COPOL-DABA(1/19)	480	49
COPOL-CCL(1/19)	295/490	51

Las películas entrecruzadas exhibieron también un escalón de pérdida previo a la degradación de la cadena. En este caso, las Tds fueron considerablemente más bajas que la observada para el COPOL-DABA(1/4). Además, el COPOL-CCL(1/4) presentó un pequeño escalón adicional a una T de 400 °C.

Las pérdidas en el primer escalón se pueden asociar a la pérdida de reactivo residual, seguido de la degradación de las cadenas mono o diesterificadas. Mediante TGA se ha podido comprobar que la membrana COPOL-CCL(1/19) presentó mayor cantidad de reactivo sin reaccionar. Además, la solubilidad de este polímero indicó que

el grado de entrecruzamiento no era elevado, por lo que muchos grupos ácidos estarían monoesterificados, y tendrían una menor estabilidad térmica¹⁸⁵.

El entrecruzamiento que se produce en estos materiales, bien por el entrecruzamiento covalente realizado previamente, bien por el entrecruzamiento térmico posterior derivado de la termólisis de los grupos -COOH, da lugar a residuos carbonados más altos que los observados para el homopolímero 6FDA-CF₃TBAPB.

La Figura 10 presenta las curvas de calorimetría de las copoliimidas y sus homólogas entrecruzadas. En la Tabla 6 se recogen los valores de Tg para las copoliimidas y las homologas entrecruzadas.

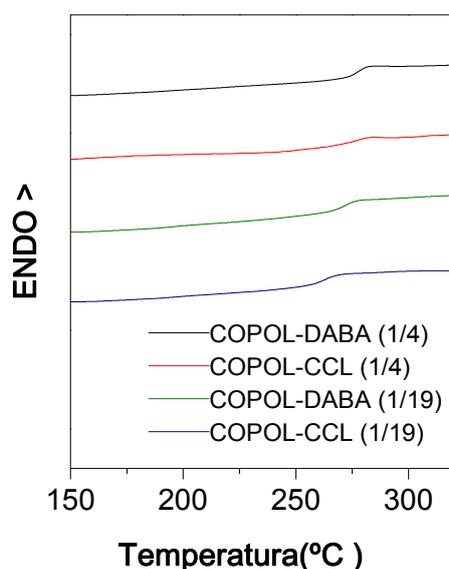
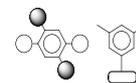


Figura 10. Calorimetrías de las copoliimidas y de sus correspondientes películas entrecruzadas.

Tabla 6. Temperaturas de transición vítrea de las copoliimidas y homólogas entrecruzadas.

Polímero	Tg (°C)
HOMOPOL	270
COPOL-DABA(1/4)	280
COPOL-CCL(1/4)	280
COPOL-DABA(1/19)	270
COPOL-CCL(1/19)	260



En general, se observaron Tgs superiores a 260 °C. Además, la Tg de la copoliimida fue mayor cuanto mayor era su contenido de grupos ácidos. Por otro lado, COPOL-DABA(1/4) y su homóloga entrecruzada mostraron la misma Tg. Sin embargo, COPOL-CCL(1/19) presentó una Tg 10 °C más baja que la copoliimida sin entrecruzar, a pesar de que el contenido en –COOH es menor y por tanto el grado de entrecruzamiento posible también debería ser menor. Este hecho se podría justificar por la presencia de reactivo sin reaccionar, que está embebido en la membrana y produce un efecto plastificante.

La comparación con el homopolímero 6FDA-CF₃TBAPB (Tg= 270 °C) mostró el comportamiento esperado. La copoliimida con mayor proporción de monómero DABA presentó mayor Tg, debido por un lado a la rigidez que confiere este monómero y por otro, podría atribuirse también a los enlaces de hidrógeno que se dan entre los grupos carboxilo, mientras que en el caso de COPOL-DABA(1/19) no se aprecia diferencia, debido a la pequeña proporción de DABA presente en el copolímero.

4.3.3.3 Viscosidad inherente de las copoliimidadas

Las viscosidades inherentes de las copoliimidadas, determinadas con objeto de compararlas con la del homopolímero, y para de este modo tener una idea aproximada acerca del peso molecular obtenido, se muestran en la Tabla 7. No se realizaron medidas de GPC, puesto que se corría el riesgo de que los polímeros quedaran retenidos en la columna debido a la presencia de grupos ácidos.

Tabla 7. Viscosidades inherentes de las copoliimidadas sintetizadas y del homopolímero.

Polímero	$\eta_{inh} \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$
HOMOPOL	1,09
COPOL-DABA(1/4)	0,69
COPOL-DABA(1/19)	0,66

Las viscosidades no fueron tan altas como la del homopolímero. Sin embargo, los buenos valores observados en las propiedades mecánicas (como se detallará posteriormente), indica que estos pesos moleculares son suficientemente elevados para

permitir llevar a cabo un estudio de estas películas poliméricas como membranas de separación de gases a presiones elevadas.

4.3.3.4 Densidad

En ninguna de las publicaciones sobre entrecruzamiento de poliimidas, y tampoco en las que tratan de derivados de DABA, se han encontrado datos de FFV. En el caso de las membranas entrecruzadas, la determinación del FFV es más compleja ya que no se conoce la estructura final del polímero, y por ello la determinación del volumen molecular posee un error importante. Es decir, a no ser que se asuman reacciones al 100%, la determinación de los volúmenes de V_w no es posible, y solo el uso de técnicas que determinen de forma directa el valor de FFV, utilizando, por ejemplo, la técnica de PALS, podrían emplearse para hacer un análisis preciso y riguroso de las FFV (y de su distribución) en este tipo de materiales¹⁸⁹.

Sin embargo, con los valores de densidades fue posible calcular los valores de FFV de las copoliimidas y en las copoliimidas entrecruzadas se intentó efectuar una comparación, que nos diera idea de la mayor o menor compactación de las películas. En la Tabla 8 se muestran los datos de densidad y las FFV calculadas.

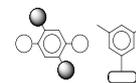
Tabla 8. Densidades de las películas de las copoliimidas y del homopolímero.

Polímero	ρ (g·cm ⁻³)	FF V
HOMOPOL	1,291	0,238
COPOL-DABA(1/4)	1,301	0,235
COPOL-CCL(1/4)	1,340	
COPOL-DABA(1/19)	1,295	0,233
COPOL-CCL(1/19)	1,334	

La tendencia de los valores de densidad obtenidos concuerdan con la descrita en la bibliografía^{180,182,190}. Así, las copoliimidas presentaron unos valores de FFV comparables (dentro del error experimental) a la homopoliimida. Por otro lado las películas entrecruzadas presentaron mayores densidades que sus homólogas sin

¹⁸⁹ R. Konietzny, C. Barth, S. Harms, K. Raetzke, P. Koelsch and C. Staudt, *Structural investigations and swelling behavior of 6FDA copolyimide thin films*, Polym. Int., 60, 1670 (2011).

¹⁹⁰ C. Hibshman, C. J. Cornelius and E. Marand, *The gas separation effects of annealing polyimide-organosilicate hybrid membranes*, J. Membr. Sci., 211, 25 (2003).



entrecruzar (3% superior), aunque no se pudo sacar ninguna conclusión significativa debido al reactivo embebido en las muestras.

4.3.3.5 Propiedades mecánicas

En la Tabla 9 se muestran los valores de módulo de Young, de resistencia a la tracción y de alargamiento a rotura de las películas de copoliimidas, de las películas entrecruzadas y del homopolímero. Las películas presentaron módulos de Young similares, en torno a 1,8 GPa. Las películas entrecruzadas mostraron valores de resistencias a la tracción más bajos que las copoliimidas y el homopolímero. Además, presentaron también valores de elongación a rotura menores, aproximadamente la mitad de la elongación de las películas no entrecruzadas.

Tabla 9. Propiedades mecánicas.

Polímero	Módulo de Young (GPa)	Resistencia a Tracción (MPa)	Alargamiento a Rotura (%)
HOMOPOL	1,6±0,1	91±10	9±2
COPOL-DABA(1/4)	1,7±0,2	96±18	9±1
COPOL-CCL-(1/4)	1,9±0,1	75±12	5±1
COPOL-DABA(1/19)	1,9±0,1	105±5	10±2
COPOL-CCL-(1/19)	2,1±0,1	88±4	5,7±0,2

4.3.4 Propiedades como membranas de separación de gases: permeabilidad y estudio de plastificación

4.3.4.1 Permeabilidad

En la Tabla 10 se muestran los resultados obtenidos para estos materiales como membranas de separación de gases, tanto para las copoliimidas derivadas de DABA como para las membranas entrecruzadas covalentemente. Estos datos se han comparado con los resultados presentados anteriormente para el homopolímero 6FDA-CF₃TBAPB(C).

Tabla 9. Coeficientes de Permeabilidad (P)^a y Selectividad ideal (α) para las copoliimidadas lineales y entrecruzadas (condiciones de medida: 3bar, 30°C).

	He	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂	α_{O_2/N_2}	α_{CO_2/CH_4}
HOMOPOL	230	8,7	38	6,4	150	4,3	23
COPOL-DABA(1/4)	200	6,1	30	4,5	120	4,9	27
COPOL-CCL(1/4)	180	5,4	26	3,8	110	4,9	29
COPOL-DABA(1/19)	170	5,1	25	3,7	100	4,8	28
COPOL-CCL(1/19)	140	3,8	19	2,7	75	4,9	28

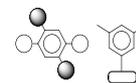
^a Permeabilidad en Barrer. 1 Barrer = 10⁻¹⁰ cm³ (STP) cm/cm² s cmHg.

Se puede observar que existe una disminución de la permeabilidad frente a todos los gases cuando se comparan estas copoliimidadas con el homopolímero. Así, la sustitución, aún en pequeñísimas proporciones, de la diamina CF₃TBAPB por la diamina DABA, se traduce en reducciones en la permeabilidad para ambas copoliimidadas. La selectividad sufre una mejora importante que podría asociarse con la mayor rigidez intrínseca de las cadenas, introducida por la diamina DABA, y a la existencia de grupos polares que pueden interactuar con ciertos gases. Sin embargo, se puede comprobar que parece existir una relación inversa entre la cantidad de grupos COOH presentes en la matriz polimérica y su efecto en la permeabilidad (tanto para la pareja O₂/N₂ como para la pareja CO₂/CH₄). Así, se observa que la membrana que presenta una menor cantidad de DABA en su estructura presenta una disminución relativa más acusada en la permeabilidad para todos los gases:



Con la introducción de un 20% de DABA en la cadena principal, COPOL-DABA(1/4), la permeabilidad, tanto para el O₂ como para el CO₂, se reduce en un 20% en relación al homopolímero. Sin embargo, con la introducción de solo un 5% de DABA en la cadena principal, COPOL-DABA(1/19), la permeabilidad se reduce en más de un 30% para el CO₂ y en un 50% para el O₂. Este comportamiento es extraño y no hemos podido encontrar una explicación.

En el caso de las membranas entrecruzadas se observó una disminución en los valores de permeabilidad con respecto a sus homólogas no entrecruzadas, que no se tradujo en una mejora de la selectividad. El material con el menor contenido de grupos



carboxilo tuvo las menores permeabilidades, lo que podría deberse a la mayor cantidad de reactivo residual presente en la membrana. No se observaron diferencias en las selectividades O_2/N_2 y CO_2/CH_4 entre las membranas entrecruzadas y las copoliimidadas de referencia.

Para saber cuál es el grado de productividad de las membranas, se representaron estos sistemas en gráficos de permeabilidad frente a selectividad donde se han incluido los límites de Robeson. En las Figuras 11 y 12 se representan los datos de Selectividad ($\alpha O_2/N_2$ y $\alpha CO_2/CH_4$) vs Permeabilidad al gas más permeable de ambas mezclas (PO_2 y PCO_2 , respectivamente).

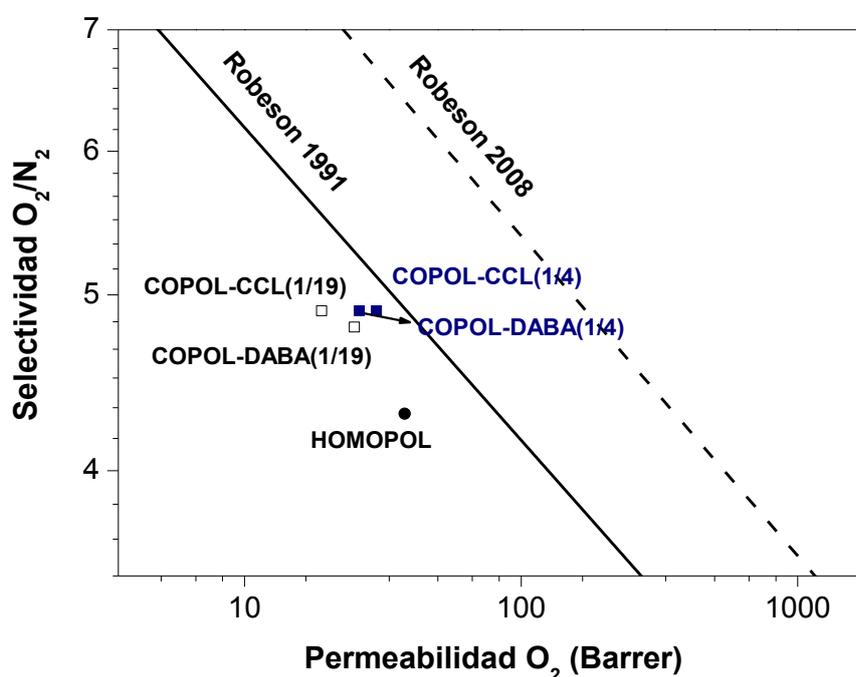


Figura 11. Representación Selectividad vs Permeabilidad para O_2/N_2 .

Se observa claramente en estas Figuras la mejora en la selectividad para la pareja de gases O_2/N_2 para las copoliimidadas y copoliimidadas entrecruzadas respecto del homopolímero. Las permeabilidades de todas ellas son comparables, con excepción del COPOL-CCL(1/19) que es inferior.

Por ello, la Figura 11 muestra que se ha conseguido el objetivo de mejorar las propiedades de separación de gases del homopolímero (poliimida 6FDA- CF_3 TBAPB) en esta serie de copoliimidadas. Por tanto, se pudiera concluir que la introducción de los grupos -COOH en la estructura polimérica en las proporciones utilizadas (1/4) y (1/19) provoca una mejora en el balance de permeabilidad/selectividad para procesos de

purificación de aire, puesto que la pérdida en permeabilidad no es muy acusada en comparación con la mejora obtenida en selectividad.

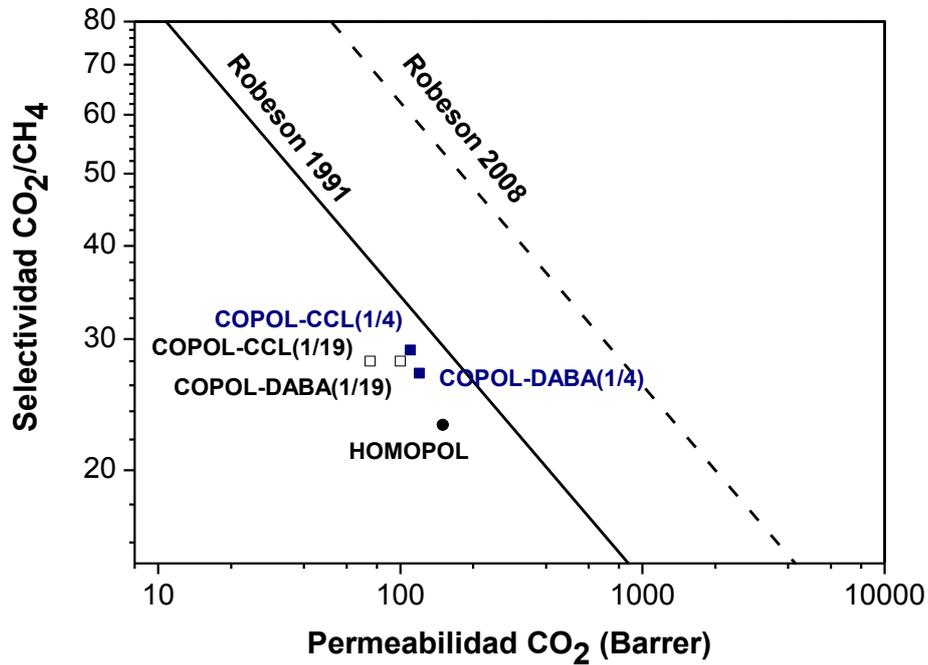
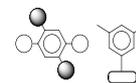


Figura 12. Representación Selectividad vs Permeabilidad para CO₂/CH₄.

En el caso de la pareja de gases CO₂/CH₄, se observa un comportamiento análogo. Es decir, se observa un aumento de selectividad en todos los casos y una pérdida más o menos acusada de permeabilidad.

En conclusión, los buenos resultados obtenidos en las medidas de separación de gases confirman que las membranas COPOL-DABA(1/4), COPOL-DABA(1/19) y COPOL-CCL(1/4) poseen buenas propiedades de permeación y son más selectivas que el homopolímero 6FDA-CF₃TBAPB. Por ello, se puede afirmar que mediante una modificación de copolimerización con el monómero DABA, sencilla, barata y fácil de realizar, es posible mejorar las propiedades de separación de mezclas de gases. Sin embargo, hay que señalar que en el caso de COPOL-DABA(1/19), con muy bajo contenido en DABA, no ha sido posible obtener el grado de entrecruzamiento deseado, además de no haber podido eliminar el reactivo en exceso, con el tratamiento térmico aplicado.



4.3.4.2 Estudio de plastificación

Finalmente, se realizó un estudio para determinar la tendencia de estas membranas para sufrir procesos de plastificación.

Este estudio consistió en monitorizar los cambios en permeabilidad en cada una de las membranas cuando se hizo pasar a su través CO_2 a diferentes presiones. De esta manera, se puede obtener, si existiera, la presión de plastificación, P_p , o presión a partir de la cual se empieza a producir el aumento en la permeabilidad.

En la Figura 13 se muestran los datos de permeabilidad al CO_2 a diferentes presiones de medida. Las presiones de CO_2 utilizadas fueron: 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 20, 25 y 30 bar.

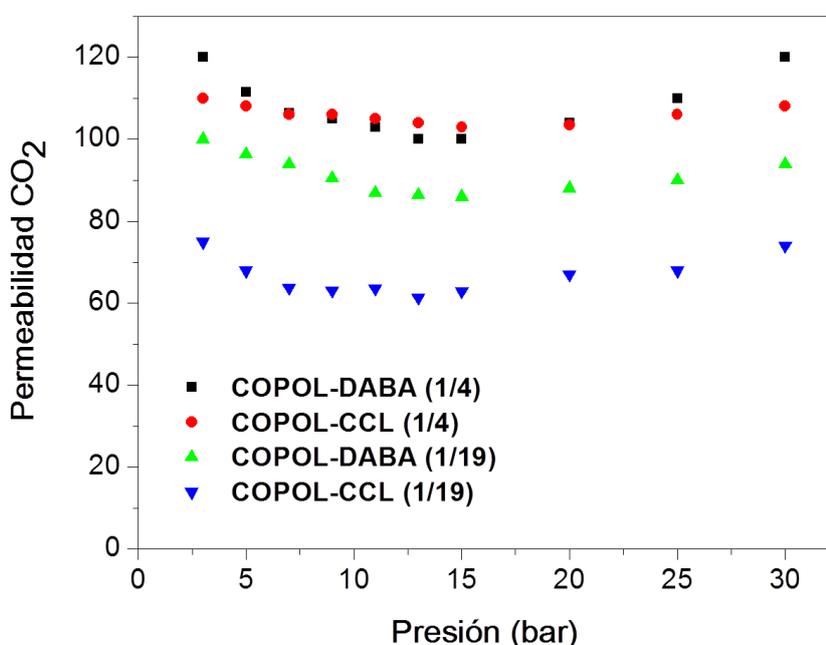


Figura 13. Permeabilidad al CO_2 vs Presión.

El comportamiento que muestran las membranas está de acuerdo con lo descrito en la bibliografía para las copoliimidas derivadas de 6FDA y DABA. En las membranas de copoliimida con grupos $-\text{COOH}$ libres, COPOL-DABA(1/4) y COPOL-DABA(1/19), se observaron presiones de plastificación en la zona entre 15 y 20 Bar. No obstante, el aumento en permeabilidad que se produce a partir de dicha presión es mucho menos acusado que el observado para la mayoría de las poliimidas reportadas en la bibliografía, donde la permeabilidad generalmente aumenta de manera más acusada a

partir de ese valor de presión¹. Por ello, puede decirse que las copoliimidas derivadas de CF₃TBAPB y que poseen como comonomero DABA presentan una resistencia a la plastificación mejorada respecto a otras poliimidas derivadas del dianhídrido 6FDA.

Para la membrana entrecruzada COPOL-CCL(1/4) se observó una disminución en la curvatura considerable respecto de la copoliimida con DABA de partida, de manera que el aumento de permeabilidad a partir de la presión de plastificación fue menos elevado.

En el caso de COPOL-CCL(1/19), se observó una presión de plastificación ligeramente inferior que para la membrana de partida COPOL-DABA(1/19), lo que confirma que dicha membrana no está entrecruzada y contiene una alta cantidad de reactivo. Esta afirmación está de acuerdo con el trabajo citado anteriormente de Hess *et al*¹⁸⁵. En la Figura 15 se ha adaptado el eje de las Y (permeabilidad) para una mejor comparación.

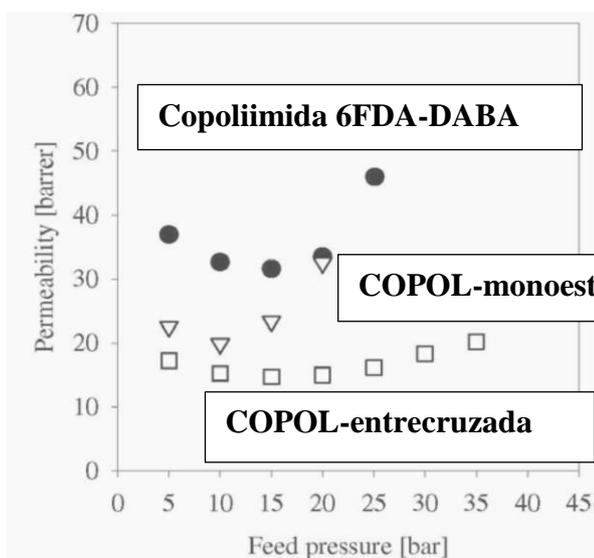
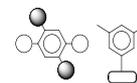


Figura 15. Figura adaptada del trabajo publicado por Hess¹⁸⁵. Permeabilidad al CO₂ vs Presión.

Las importantes diferencias observadas en este trabajo entre la membrana de copoliimida con grupos ácidos libres, de su homóloga entrecruzada y de la no entrecruzada, la cual es una membrana modificada por reacciones de monoesterificación, quedan patentes en la figura anterior. Como se puede ver, a partir de 10-15 bar, las poliimidas estudiadas por estos autores sufren un aumento en permeabilidad al CO₂ que no hemos observado en nuestros materiales. Así, la baja

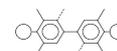


tendencia a la plastificación de los materiales descritos en este capítulo, junto con sus buenas propiedades de permeación, permite considerar la aproximación de incorporar pequeños porcentajes de DABA, como un comonomero, en homopolímeros que posean elevadas fracciones de volumen libre y permeabilidad.

Como conclusión podemos decir que el diseño de estos copolímeros ha sido exitoso, ya que se han obtenido membranas con buenas productividades de separación de gases aún a altas presiones de CO_2 . No obstante, es claro que para conocer la validez real de estos materiales en separación de gases, sería necesario estudiarlos de manera más exhaustiva, y en particular sería necesario eliminar por algún método complementario el reactivo ocluido. En particular, conociendo su resistencia a la plastificación en la escala de tiempo y sobre todo estudiando su comportamiento en mezclas reales de gases, se podría determinar la aplicabilidad de estos materiales a nivel industrial.

CAPÍTULO 5

POLIIMIDAS BIFENILÍCAS AROMÁTICAS FLUORADAS. PERMEABILIDAD CON MEZCLAS REALES DE GASES Y SOLUBILIDAD



5.1 Introducción

En esta memoria se ha comentado ampliamente el gran esfuerzo acometido, en los últimos años, para sintetizar monómeros diseñados a medida (diaminas y dianhídridos, en el caso de poliimidas aromáticas) que proporcionen polímeros para separación de gases con prestaciones mejoradas^{191,192,193,194}. Una estrategia muy empleada consiste en la introducción de grupos voluminosos como *tert*-butilo o grupos trifluorometilo, CF₃^{195,196}, lo que disminuye la densidad de empaquetamiento de las cadenas, y por tanto produce un aumento de la permeabilidad. Otra aproximación muy utilizada consiste en aumentar la rigidez estructural en la cadena principal, para mejorar la selectividad^{197,198}.

Mediante la síntesis de poliimidas aromáticas derivadas de la diamina CF₃TBAPB (capítulo 3), se ha conseguido mejorar las propiedades de permeación de los materiales como resultado de un aumento sustancial de la fracción de volumen libre (FFV), que se produce por la introducción de los grupos CF₃. Además, la presencia de estos grupos en posiciones *orto* a los enlaces éter, que unen los anillos aromáticos, restringió la rotación de estos anillos, lo que condujo a que la mejora en permeabilidad no llevase asociada una reducción importante de la selectividad.

En este capítulo, el objetivo se ha enfocado a aumentar de manera muy importante la rigidez estructural de la cadena macromolecular. Para ello, se ha introducido una unidad bifenilo en la estructura de la diamina. En general, las diaminas derivadas del bifenilo proporcionan de por sí una elevada rigidez a la cadena, lo que es

¹⁹¹ M.G Dhara and S. Banerjee, *Fluorinated high-performance polymers: Poly(arylene ether)s and aromatic polyimides containing trifluoromethyl groups*, Progr. Polym. Sci. 35, 1022 (2010).

¹⁹² S. K. Sen, B. Dasgupta and S. Banerjee, *Effect of introduction of heterocyclic moieties into polymer backbone on gas transport properties of fluorinated poly(ether imide) membranes*, J. Membr. Sci., 343, 97 (2009).

¹⁹³ L. S. White, T. A. Blinka, H. A. Kloczewski and I. F. Wang, *Properties of a polyimide gas separation membrane in natural gas streams*, J. Membr. Sci., 103 73 (1995).

¹⁹⁴ J. de Abajo, J. G. de la Campa, J. Espeso and C. García, *Designing aromatic polyamides and polyimides for gas separation membranes*, Macromol. Symp., 199, 293 (2003).

¹⁹⁵ M. Calle, A. E. Lozano, J. G. de la Campa and J. de Abajo, *Novel aromatic polyimides derived from 5'-tert-butyl-2'-pyvaloylimino-3,3,3'',4''-m-terphenyltetracarboxylic dianhydride with potential application on gas separation processes*, Macromolecules, 43, 2268 (2010).

¹⁹⁶ Y. C. Wang, S. H. Huang, C. C. Hu, C. L. Li, K. R. Lee and D. J. Liaw, J.Y. Lai, *Sorption and transport properties of gases in aromatic polyimide membranes*, J. Membr. Sci. 248, 1 (2005).

¹⁹⁷ M. Al-Masri, H. R. Kricheldorf and D. Fritsch, *New polyimides for gas separation. I. Polyimides derived from substituted terphenylenes and 4,4'-(hexafluoro isopropylidene) diphtalic anhydride*, Macromolecules, 32, 7853 (1999).

¹⁹⁸ J. Wang, N. Li, F. Zhang, S. Zhang and J. Liu, *Synthesis and properties of soluble poly[bis(benzimidazobenzisoquinolones)] based on novel aromatic tetraamine monomers*, Polymer, 50, 810 (2009).

debido a la estructura tipo varilla alargada de este grupo. En este trabajo se ha querido, además, comprobar cómo la introducción de grupos metilo en la unidad bifenilo afecta a las propiedades de separación de gases. Es de esperar que los grupos metilo aumenten considerablemente el volumen libre de la matriz polimérica al impedir el empaquetamiento de las cadenas¹⁹⁹. En la Figura 1 se muestran las estructuras químicas de las diaminas utilizadas, de las cuales la primera es comercial (**BFAPB**) y las otras dos, **4MeBFAPB** y **6MeBFAPB** (con 4 y 6 grupos metílicos, respectivamente), se sintetizaron a partir de los dioles correspondientes.

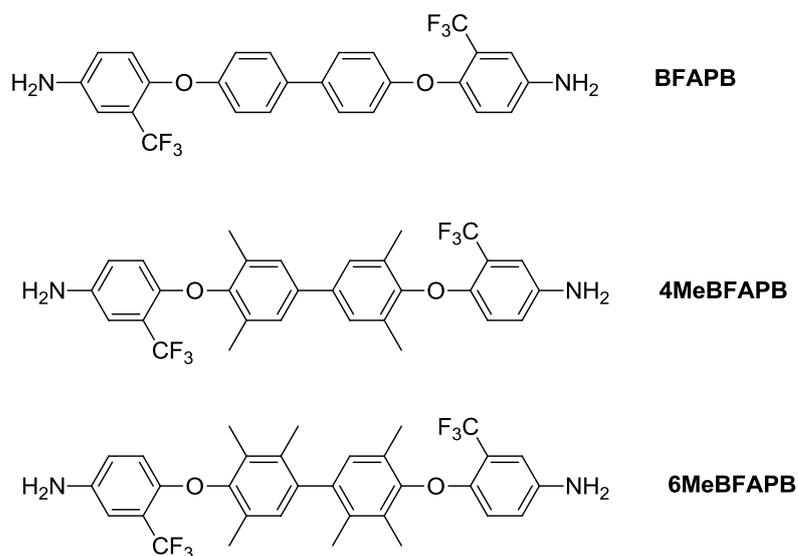


Figura 1. Estructura química de las diaminas utilizadas.

¹⁹⁹ G. C. Eastmond, J. Paprotny, R. A. Pethrick and F. Santamaria-Mendia, *A comparison of poly(ether imide)s with 3-phthalimide and 4-phthalimide units: synthesis, characterization, and physical properties*, *Macromolecules*, 39, 7534 (2006).

Para este trabajo se han sintetizado tres poliimidas derivadas de las diaminas anteriores y del dianhídrido 6FDA. Las estructuras químicas se muestran en la Figura 2.

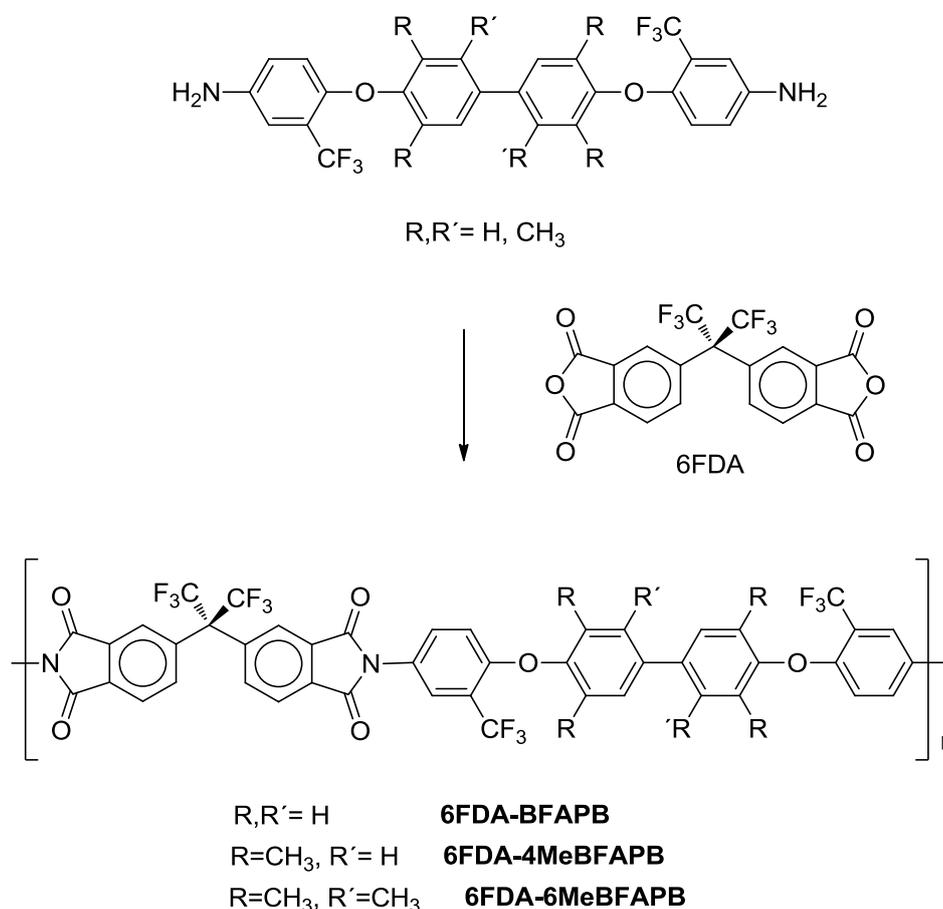


Figura 2. Síntesis de poliimidas aromáticas bifenílicas.

El dianhídrido 6FDA se eligió en base a que las membranas derivadas de este dianhídrido presentan, en general, buenas propiedades de permeación, junto con la mejora sustancial que introduce la presencia de los grupos hexafluoropropilideno, C(CF₃)₃, en la procesabilidad de los materiales.

Hay que señalar que la síntesis de las poliimidas 6FDA-BFAPB y 6FDA-4MeBFAPB ha sido descrita anteriormente por Yang *et. al.*^{200,201}, aunque no se ha encontrado ningún estudio de estos materiales como membranas de separación de gases en la bibliografía.

²⁰⁰ C. P. Yang, S. H. Hsiao and K. H. Chen, *Organosoluble and optically transparent fluorine-containing polyimides based on 4,4'-bis(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy)-3,3',5,5'-tetramethylbiphenyl*, Polymer 43, 5095 (2002).

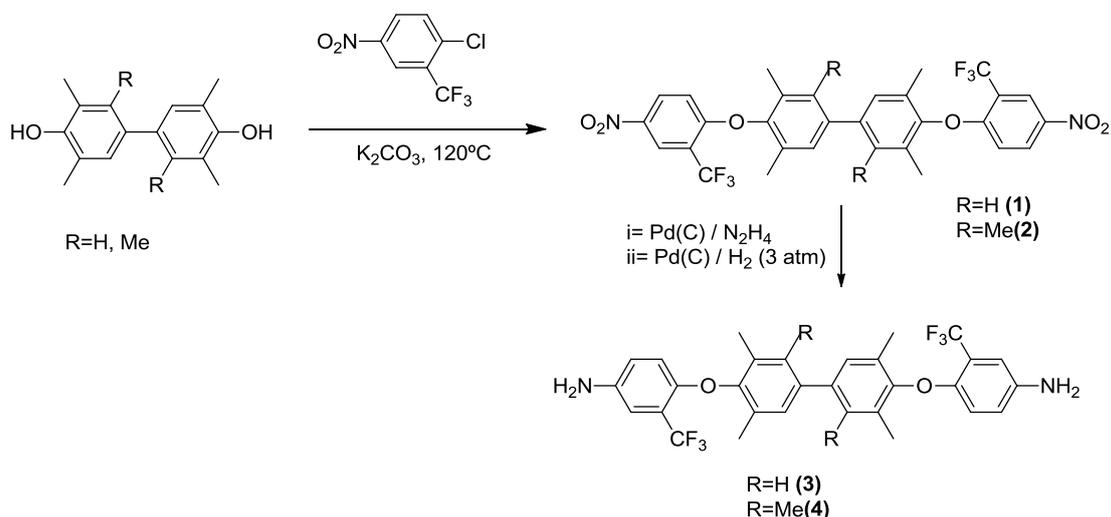
²⁰¹ C. P. Yang, S. H. Hsiao and M. F. Hsu, *Organosoluble and light-colored fluorinated polyimides from 4,4'-bis(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy)biphenyl and aromatic dianhydrides*, Polymer 40, 524 (2002).

Como aspecto novedoso, en cuanto al resto de capítulos, hay que destacar que las poliimidas se ensayaron en medidas de permeación con gases puros y con mezclas reales de gases a presiones altas. Además, también se llevó a cabo el estudio de sorción de gases de estas poliimidas. Estas medidas se realizaron en colaboración con el grupo del Prof. Benny D. Freeman, en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Texas en Austin, EEUU, durante una estancia breve de cuatro meses, entre los meses de agosto y diciembre de 2011.

5.2 Parte experimental

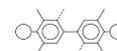
5.2.1 Síntesis y caracterización de intermedios y monómeros

La ruta de síntesis utilizada para la obtención de las diaminas 4MeBFAPB y 6MeBFAPB se presenta en el Esquema 1. La síntesis consta de dos pasos muy sencillos: en el primero se hicieron reaccionar, mediante una sustitución nucleófila aromática, los dioles correspondientes con 1-cloro-4-nitro-2-(trifluorometil)benceno para obtener los compuestos dinitrados (**1,2**) y en el segundo se llevó a cabo la reducción de los mismos por dos vías diferentes (i/ii) para obtener las diaminas (**3,4**).



Esquema1. Ruta de síntesis de las diaminas 4MeBFAPB y 6MeBFAPB.

El proceso de reducción es clave en esta síntesis ya que la purificación a grado monómero de estas diaminas es fundamental. Por tanto, el protocolo sintético que dio



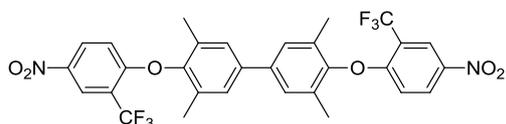
mejores rendimientos y/o reacciones más limpias fue la opción elegida. Este método optimizado (i o ii) es el que se describe para cada una de las diaminas metiladas.

La síntesis de los intermedios se ha adaptado con respecto a los datos bibliográficos en cuanto a disolventes, tiempos de reacción, etc., pues no se obtuvieron los mismos resultados ni pureza similar con los procedimientos encontrados^{200,201}.

- *Reactivos y disolventes:*

Todos los reactivos y disolventes son comerciales de alta pureza y se utilizaron sin purificación previa. Los detalles de los reactivos (pureza, casa comercial, etc.) se pueden encontrar en el Anexo A de esta Memoria.

3,3',5,5'-tetrametil-4,4'-bis(4-nitro-2-(trifluorometil)fenoxi)-1,1'-bifenilo (1)



En un matraz de 100 mL, provisto de reflujo, se añadieron 3,3',5,5'-tetrametil[1,1'-bifenil]-4,4'-diol (5,00 g, 20,6 mmol), 1-cloro-4-nitro-

2-(trifluorometil)benceno (9,78 g, 43,4 mmol), carbonato potásico anhidro (K₂CO₃) (6,28 g, 45,4 mmol) y 40 mL de DMA anhidra. La disolución se agitó a 120 °C durante 4 h hasta que la reacción se completó (la evolución de la misma se siguió por cromatografía de capa fina (TLC)). Se dejó enfriar a T ambiente y el crudo de reacción se diluyó con CHCl₃. La disolución resultante se lavó con agua básica y con una disolución saturada de cloruro sódico (NaCl). La fase orgánica se secó sobre sulfato magnésico (MgSO₄) y se concentró hasta sequedad. El sólido amarillo obtenido se lavó con hexano y se obtuvo el producto deseado (**1**) sin más purificación. (Rendimiento: 70%; Pf. 263-265 °C).

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃, δ ppm): 8,64 (d, *J* = 2,7 Hz, 2H), 8,29 (dd, *J* = 9,2, 2,8 Hz, 2H), 7,38 (s, 4H), 6,68 (d, *J* = 9,2 Hz, 2H), 2,20 (s, 12H).

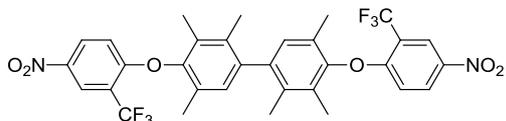
¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃, δ ppm): 160,1; 149,1; 141,3; 138,6; 131,1; 129,1; 128,2; 126,5; 124,4 (c, *J*_{C-F} = 5Hz); 120,5; 119,4(c, *J*_{C-F} = 30Hz); 114,1.

Análisis Elemental C₃₀H₂₂F₆N₂O₆ (620,50 g/mol)

Calculado: C: 58,07%; H: 3,57%; N: 4,51%

Hallado: C: 57,96%; H: 3,57%; N: 4,80%

2,2',3,3',5,5'-hexametil-4,4'-bis(4-nitro-2-(trifluorometil)fenoxi)-1,1'-bifenilo (2)



En un matraz de 100 mL, provisto de reflujo, se añadieron 2,2',3,3',5,5'-hexametil-[1,1'-bifenil]-4,4'-diol (10,00 g, 37,0 mmol), 1-cloro-4-nitro-2-(trifluorometil)benceno (17,50 g, 77,7 mmol), K₂CO₃ anhidro (11,20 g, 81,1 mmol) y 80 mL de DMF anhidra. La disolución se agitó a 60 °C durante una hora y a 120 °C durante 5 h más, hasta que la reacción se completó (la evolución de la misma se siguió por TLC). Se dejó enfriar a T ambiente y el crudo de reacción se volcó sobre un baño de agua-hielo (500 mL). El precipitado amarillo se filtró y se lavó sucesivamente con agua y hexano, y finalmente se secó a vacío. El producto deseado (**2**) presentaba una buena pureza, y por ello se utilizó sin más purificación en el siguiente paso de reacción. (Rendimiento: 75%; Pf. 294-295 °C).

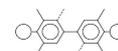
¹H RMN (300 MHz, CDCl₃, δ ppm): 8,64 (d, *J* = 2,5 Hz, 2H), 8,29 (dd, *J* = 9,2, 2,7 Hz, 2H), 6,98 (s, 1H), 6,92 (s, 1H), 6,69 (d, *J* = 9,9 Hz, 1H), 6,65 (d, *J* = 10,3 Hz, 1H), 2,11 (s, 6H), 2,10 (s, 6H), 2,05 (s, 3H), 1,99 (s, 3H).

¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃, δ ppm): 160,4; 148,5; 141,3; 140,0; 135,0; 134,6 ; 131,1; 129,1; 128,2; 126,5; 124,2 (c, *J*_{C-F} = 5Hz) 120,5; 119,1(c, *J*_{C-F} = 30Hz); 113,9, 17,0; 16,8; 15,9; 12,9.

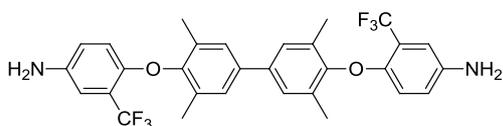
Análisis Elemental C₃₂H₂₆F₆N₂O₆ (648,55 g/mol)

Calculado: C: 59,26%; H: 4,04%; N: 4,32%

Hallado: C: 59,05%; H: 4,02%; N: 4,60%



4,4'-((3,3',5,5'-tetrametil-[1,1'-bifenil]-4,4'-diyl)bis(oxi))bis(3-(trifluorometil)anilina)(3)



En un matraz de tres bocas, equipado con una entrada de nitrógeno y un refrigerante, se añadieron el compuesto dinitro (**1**) (6,0 g, 9,7 mmol), paladio sobre carbono Pd/C (600 mg, 10% peso relativo al dinitro) y 90 mL de etanol absoluto. A la mezcla de reacción se le adicionó lentamente hidracina monohidrato (15 mL) durante una hora a la temperatura de reflujo y bajo atmósfera de nitrógeno. Se agitó a dicha T durante 24 h hasta que se vió por TLC que la reacción había terminado. Se dejó enfriar a T ambiente, se filtró sobre Celita para eliminar los restos del Pd y se eliminó la mayor parte del disolvente concentrando a sequedad. Se precipitó el crudo de reacción sobre agua para obtener un precipitado blanco, que se lavó con agua y hexano y se secó a 60 °C a vacío. El producto (**3**) tuvo la pureza suficiente para emplearse directamente, tras el secado, en la reacción de poliimidación. (Rendimiento: 94%; Pf. 254-256 °C).

¹H RMN (300 MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 7,48 (s, 4H), 6,95 (d, *J* = 2,6 Hz, 2H), 6,67 (dd, *J* = 2,4, 8,8 Hz, 2H), 6,20 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H), 5,14 (s, 4H), 2,11 (s, 12H).

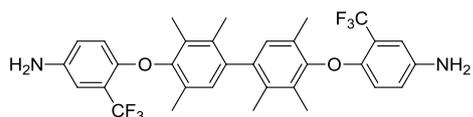
¹³C RMN (75 MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 149,5; 145,1; 143,0; 136,4; 131,0; 127,2; 123,9 (c, *J*_{C-F} = 270 Hz); 118,5; 116,4 (c, *J*_{C-F} = 30 Hz); 113,9; 111,7 (c, *J*_{C-F} = 5 Hz).

Análisis Elemental C₃₀H₂₆F₆N₂O₂ (560,53 g/mol)

Calculado: C: 64,28%; H: 4,68%; N: 5,00%

Hallado: C: 64,33%; H: 4,76%; N: 5,26%

4,4'-((2,2',3,3',5,5'-hexametil-[1,1'-bifenil]-4,4'-diyl)bis(oxi))bis(3-(trifluorometil)anilina) (4)



En una ampolla de vidrio especial para hidrogenaciones (reforzada para altas presiones), se introdujo el compuesto dinitro hexametilado (**2**) (5,00 g, 7,7 mmol), el catalizador de Pd/C (100 mg, 2% en peso de Pd relativo al dinitro) y 50 mL de THF, y se cerró el reactor de hidrogenación. Después de purgar varias veces con 1 atm de H₂, el reactor se cargó a 3 atm. La mezcla se agitó mecánicamente durante 16h. Después de este tiempo, se filtró sobre celita para eliminar

los restos del Pd. El filtrado se concentró a sequedad para obtener el producto deseado, que resultó ser suficientemente puro (**4**). (Rendimiento: 74%; Pf. 320 °C y descomposición).

^1H RMN (300 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 6,96 (d, $J = 2,6$ Hz, 2H), 6,94 (s, 1H), 6,88 (s, 1H), 6,69 (m, $J = 8,5$ Hz, 2H), 6,19 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H), 5,11 (s, 4H), 2,03 (bs, 12H), 1,98 (s, 3H), 1,92 (s, 3H).

^{13}C RMN (75 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 148,7; 145,4; 142,9; 138,3; 133,8; 129,4; 127,3; 124,0 (c, $J_{\text{C-F}} = 270$ Hz); 118,5; 116,2 (c, $J_{\text{C-F}} = 30$ Hz); 113,9; 111,8 (c, $J_{\text{C-F}} = 5$ Hz).

Análisis Elemental $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2$ (588,58g/mol)

Calculado: C: 65,30%; H: 5,14%; N: 4,76%

Hallado: C: 65,10%; H: 5,11%; N: 4,98%

5.2.2 Síntesis de poliimidas y preparación de películas poliméricas

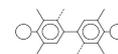
-Reactivos y disolventes

El dianhídrido 6FDA se purificó por sublimación y la diamina 6MeBFAPB sintetizada se calentó a 200 °C durante 2 h a vacío antes de la polimerización (este templado secó el monómero y permitió la interconversión termodinámica de los atropoisómeros). Los detalles de los monómeros comerciales, reactivos y disolventes utilizados se pueden encontrar en el Anexo A de esta Memoria.

5.2.2.1 Síntesis de poliimidas

Las tres poliimidas se sintetizaron por reacción entre las diaminas sintetizadas (y la diamina comercial BFAPB) y el dianhídrido 6FDA vía polimerización convencional en dos pasos, donde la fase de ciclodeshidratación del ácido poliámico a poliimida se realizó por vía química. Se siguió el procedimiento general que se describe a continuación:

En un matraz de tres bocas, provisto de refrigerante, entrada de nitrógeno y agitación mecánica, se añadieron la diamina (7,5 mmol) y 12,0 mL de DMA (con corriente de N_2 durante toda la reacción). Se agitó hasta que la diamina se disolvió completamente, entonces se enfrió la disolución a 0 °C y se añadió el dianhídrido 6FDA



(7,5 mmol) seguido de otros 6,0 mL de DMA. Se agitó, permitiendo que se alcanzara temperatura ambiente y manteniendo esa temperatura durante 16 horas.

Posteriormente, se llevó a cabo la ciclación del ácido poliámico, añadiendo a la disolución una mezcla de anhídrido acético (32,1 mmol) y piridina (32,1 mmol), se agitó a T ambiente durante 1 h, a 40 °C otra hora y finalmente a 60 °C durante 1 h más. Una vez enfriada la disolución de poliimida, se precipitó en 750 mL de una mezcla agua/etanol (2/1) y se lavó sucesivamente en agua y etanol. El polímero se secó a 150 °C a vacío durante 16 h. Los tres polímeros se obtuvieron, como es habitual en reacciones de policondensación, de manera cuantitativa.

5.2.2.2 Preparación de las membranas poliméricas

Las películas poliméricas se prepararon como se especificó en el capítulo 2. Los polímeros se disolvieron en CHCl_3 al 5-6% (p/v), se filtraron y se dejó evaporar el disolvente lentamente a T ambiente. Posteriormente, se realizó un tratamiento térmico a las películas con el fin de eliminar todo el disolvente residual. En la última etapa del tratamiento se calentó la película a una temperatura 15 °C por encima de su temperatura de transición vítrea, T_g , y posteriormente se dejó enfriar dentro de la estufa. De este modo, se aseguró que todas las películas tuvieran la misma historia térmica. El tratamiento térmico para cada película fue el siguiente:

-6FDA-BFAPB: 150 °C/3 h/vacío, 180 °C/1 h/vacío, 200 °C/30 min/ N_2 , 250 °C/30 min/ N_2 y 280 °C/5 min/ N_2 .

-6FDA-4MeBFAPB: 150 °C/3 h/vacío, 180 °C/1 h/vacío, 200 °C/30 min/ N_2 , 250 °C/30 min/ N_2 , 300 °C/30 min/ N_2 y 335 °C/5 min/ N_2 .

-6FDA-6MeBFAPB: 150 °C/3 h/vacío, 180 °C/1 h/vacío, 200 °C/30 min/ N_2 , 250 °C/30 min/ N_2 , 300 °C/30 min/ N_2 y 335 °C/5 min/ N_2 .

5.3 Resultados y discusión

5.3.1 Síntesis y caracterización de monómeros

La síntesis de las diaminas se realizó con reacciones de química básica de elevado rendimiento (superior al 70% en todos los pasos). Los intermedios, o compuestos dinitrados, presentaron diferentes reactividades y solubilidades, y por tanto se tuvo que optimizar la síntesis en cada caso. Así, 4MeBFAPB se obtuvo fácilmente

con buena pureza, lo que eliminó la necesidad de realizar purificaciones posteriores. Sin embargo, en el primer paso de obtención del dinitro precursor de 6MeBFAPB se observó una inesperada insolubilidad, por lo que se tuvo que añadir una mayor cantidad de disolvente y calentar durante más tiempo hasta que la reacción se completó. En este caso, se optimizó el proceso sintético para obtener un mayor rendimiento, puesto que con el procedimiento utilizado en la obtención del dinitro con 4 Me, no se consiguió aislar la diamina con buen rendimiento.

El método de reducción empleado para la síntesis de 4MeBFAPB, usando hidracina y Pd (C), fue una reacción limpia, sin presencia de subproductos derivados de la reducción parcial del dinitro precursor. Por el contrario, en el caso de 6MeBFAPB, la reacción dio lugar a diversos subproductos de reducción parcial (compuesto monoreducido mayoritariamente) por lo que no fue posible obtener la diamina con una pureza y/o rendimiento aceptable. Por tanto, se decidió, realizar la reducción en un sistema de hidrogenación, como se ha descrito en el apartado anterior, a 3 atm de presión. Mediante este procedimiento, se pudo obtener la diamina con excelente pureza, rendimiento y sin subproductos de reacción.

5.3.1.1 Espectroscopía de RMN

En las Figuras 3 y 4 se muestran los espectros de ^1H -RMN del intermedio dinitrado (**1**) y la diamina tetrametilada (**3**), 4MeBFAPB, respectivamente. La asignación se hizo sin dificultad y fue contrastada con los datos bibliográficos^{200,201}.

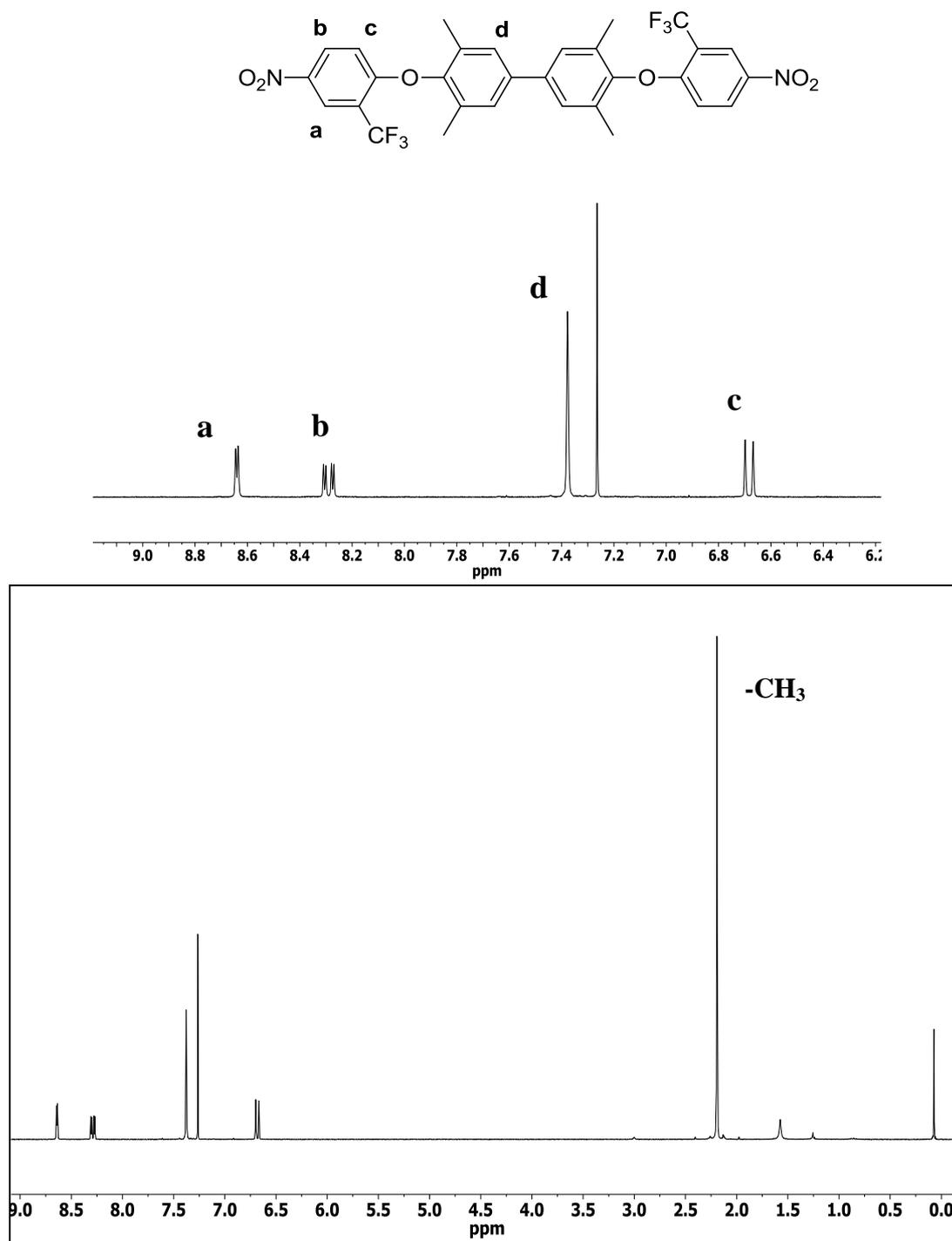
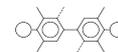


Figura 3. Ampliación y espectro completo de $^1\text{H-RMN}$ del compuesto (1): intermedio dinitrado precursor de 4MeBFAPB.

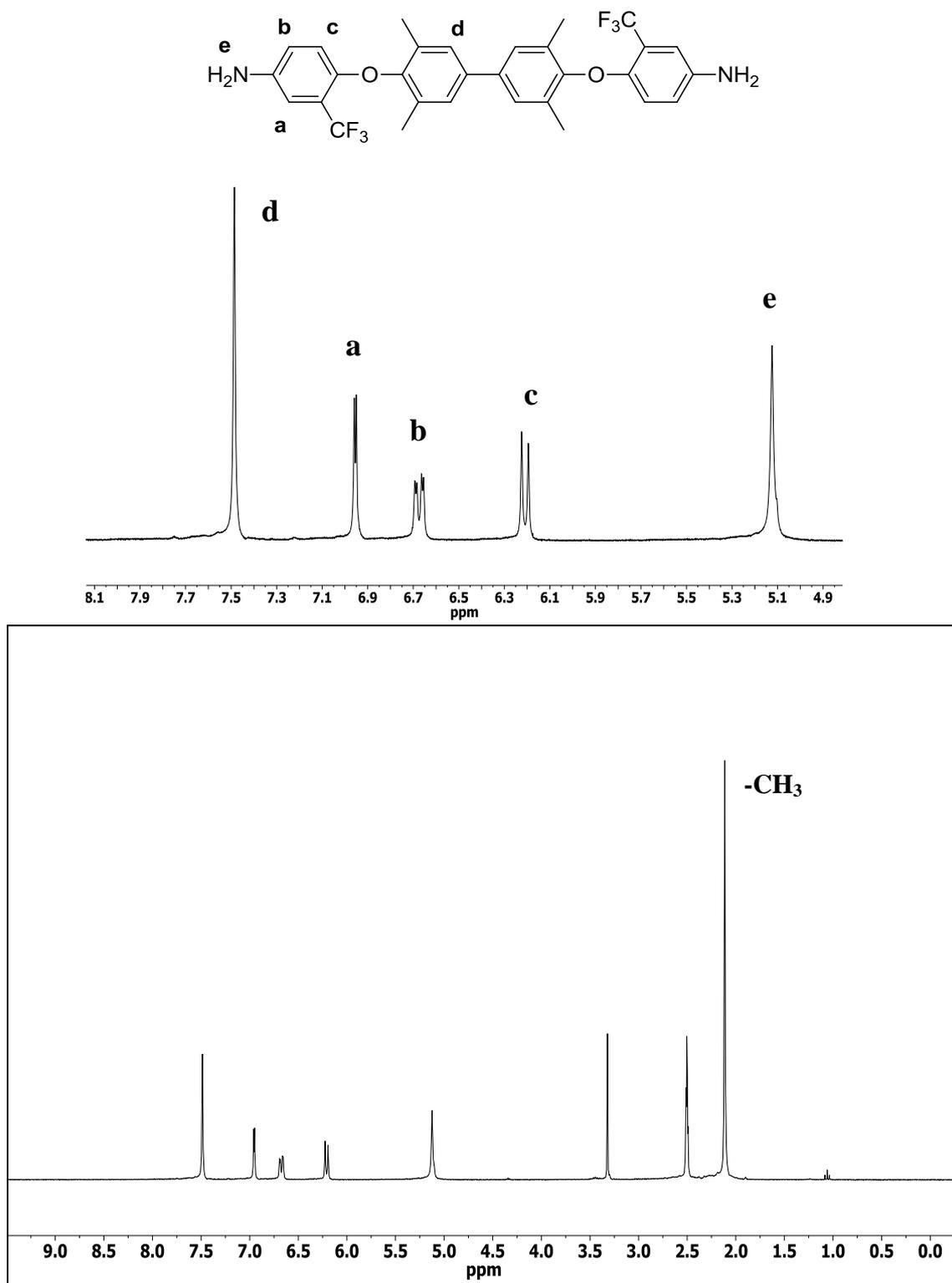
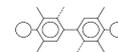


Figura 4. Ampliación y espectro completo de $^1\text{H-NMR}$ del compuesto **(3)**: diamina tetra metilada: 4MeBFAPB.



A continuación, en la Figura 5 se muestra el espectro de ^1H -RMN del intermedio dinitrado (2), con 6 grupos metilos en su estructura.

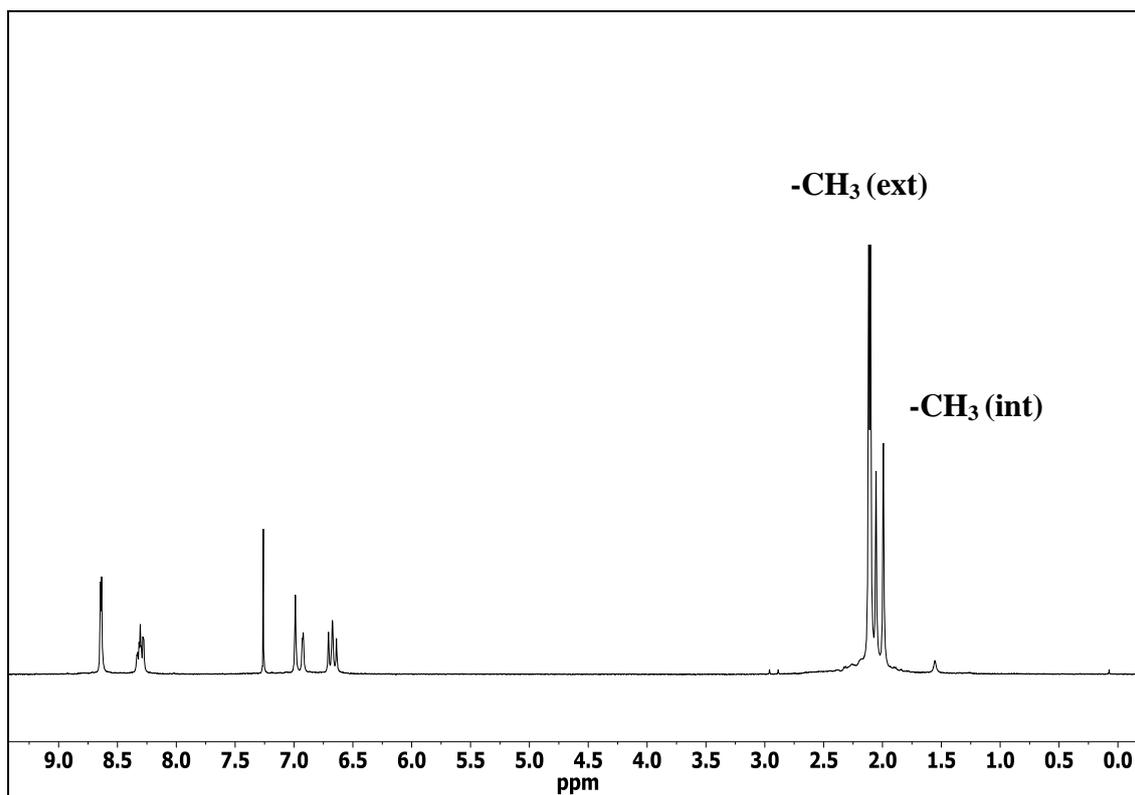
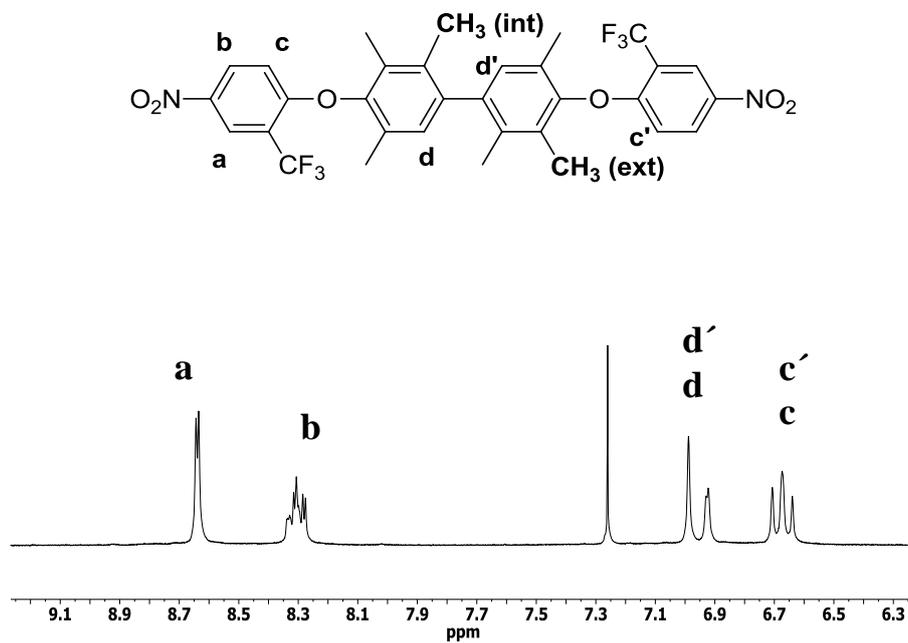


Figura 5. Ampliación y espectro completo de ^1H -RMN del intermedio dinitrado (2) precursor de 6MeBFAPB.

En este derivado se observó que los metilos presentaban 4 señales diferentes, dos correspondientes a los CH₃ exteriores (correspondiente a 6 protones) y otras dos correspondientes a los metilos interiores (correspondiente a 3). Asimismo, se observaron señales dobles correspondientes a las posiciones d (2 singletes) y c (dos dobletes).

Este hecho era esperado ya que la molécula no es simétrica al tratarse de un bifenilo *orto* sustituido, donde el giro está a través del enlace central del grupo bifenilo está fuertemente impedido, y por tanto también lo está la interconversión de un conformero en otro.

En la Figura 6 se muestra el espectro de ¹H-RMN de la diamina 6MeBFAPB. En este espectro, se puede observar que en este caso sólo se ven claramente dos señales para el protón en la posición d y para los metilos internos. Posiblemente, la capacidad de interconversión de conformeros en este caso es mayor, y sólo los protones próximos a la zona donde se produce el giro interno del bifenilo se ven afectados, presentando señales diferentes en función de la posición del bifenilo.

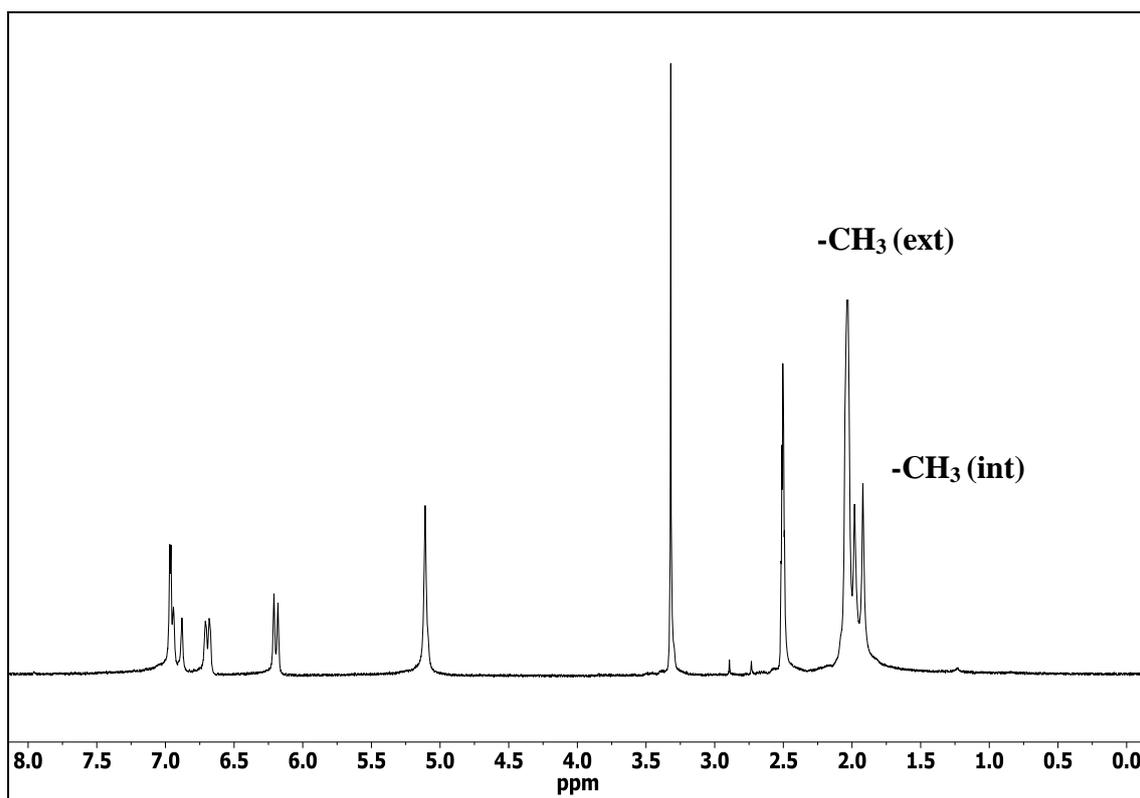
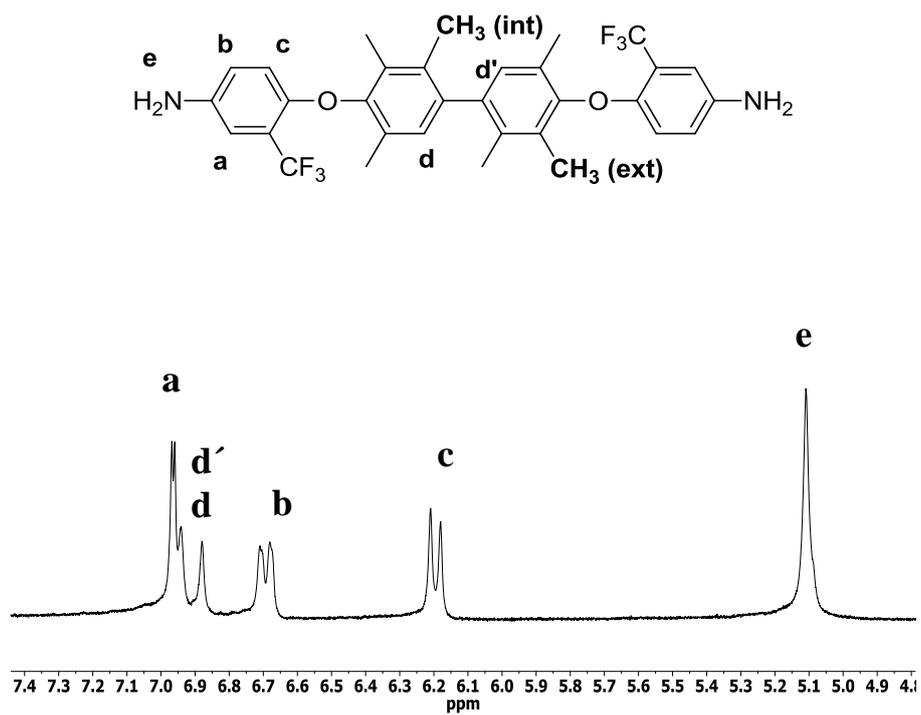
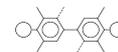


Figura 6. Ampliación y espectro completo de ^1H -RMN de la diamina 6MeBFAPB (4).

En la Figura 7 se pueden observar los modelados moleculares, mediante AM1, para las diaminas BFAPB (arriba), 4MeBFAPB (en medio) y 6MeBFAPB (abajo). El ángulo diedro que forman los anillos aromáticos de la unidad bifenilo es de 41° en las diaminas BFAPB y diamina 4MeBFAPB. En el caso de la diamina 6MeBFAPB, el ángulo diedro pasa a 74° , es decir los anillos aromáticos del grupo bifenilo están situados en posiciones casi ortogonales, lo que es debido al impedimento estérico entre los grupos metilos situados en posiciones 2 y 2'.

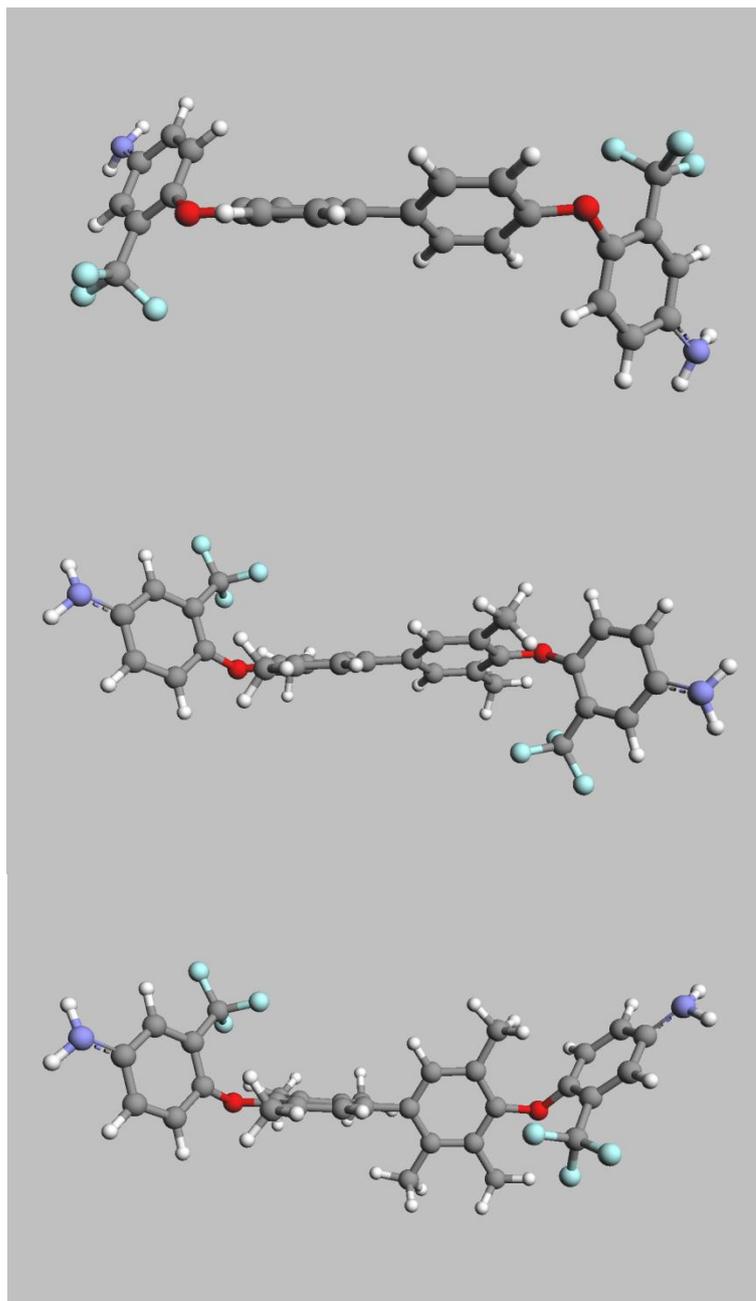
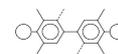


Figura 7. Modelado molecular de las diaminas: BFAPB (arriba), 4MeBFAPB (en medio), 6MeBFAPB (abajo).



5.3.2 Síntesis de polímeros

La síntesis de poliimidas se llevó a cabo mediante la reacción de policondensación en dos pasos para dar lugar a los polímeros correspondientes. La ciclación del ácido poliámico a poliimida se realizó por vía química y las reacciones de polimerización fueron cuantitativas en todos los casos.

Las diaminas BFAPB y 4MeBFAPB dieron lugar a poliimidas que precipitaron en forma de ovillo, como se muestra en la Figura 8 (izquierda), mientras la poliimida 6MeBFAPB no precipitó en forma de hilos (derecha) y su tenacidad aparente fue inferior a la de las otras dos poliimidas.



Figura 8. Aspecto físico que presentaron las PIs bifenílicas después de su precipitación: PIs derivadas de BFAPB y 4MeBFAPB (izquierda) y 6FDA-6MeBFAPB (derecha).

Se realizaron numerosas reacciones de polimerización para conseguir 6MeBFAPB con suficiente peso molecular para obtener películas con buenas propiedades mecánicas. Se debe comentar que las variaciones que se introdujeron en las condiciones de reacción en cuanto a tiempo, disolventes, etc., no dieron buenos resultados. Finalmente, la diamina se calentó a 200 °C durante 2 h y se hizo reaccionar inmediatamente con el dianhídrido 6FDA. Una vez disuelto el dianhídrido, se calentó la disolución ligeramente con objeto de aumentar la reactividad. Usando este método de síntesis se pudo obtener un polímero de peso molecular suficientemente alto para conseguir una película con propiedades mecánicas aceptables.

Para estudiar el comportamiento anómalo de la diamina 6MeBFAPB, se determinaron las energías de los orbitales HOMO de las tres diaminas empleadas en este capítulo, ya que esa energía da una información cuantitativa de su reactividad. Se observó que la energía más alta del orbital HOMO (-8,42 eV) correspondió a la diamina

4MeBFAPB, el valor intermedio fue para la diamina sin metilos, BFAPB, (-8,57 eV), y el valor más bajo de energía HOMO correspondió a la diamina 6MeBFAPB (-8,64 eV). Este valor es cercano al de una diamina de baja reactividad como es la diamina DDS (4,4'-diaminodifenilsulfona) cuyo valor de energía HOMO es de -8,82 eV. Por ello, cabe pensar que la ortogonalidad de los anillos aromáticos en la diamina 6MeBFAPB modifica la conjugación de la unidad bifenilo con el anillo aromático portador del grupo amino que posee un grupo electroceptor CF_3 . Este hecho se traduce en una disminución de la reactividad, que afecta a la capacidad de obtener polímero de alto peso molecular.

5.3.3 Caracterización de polímeros y membranas poliméricas

5.3.3.1 Espectroscopía de RMN

Los espectros de ^1H y ^{13}C RMN de las poliimidas sintetizadas confirmaron la estructura química de los polímeros, y se adjuntan en el Anexo B de esta Memoria.

5.3.3.2 Espectroscopía ATR-FTIR

La Figura 9 muestra los espectros de las películas poliméricas. Todas las poliimidas mostraron las bandas características del grupo imida alrededor de 1780 y 1730 cm^{-1} (tensiones C=O asimétricas y simétricas respectivamente, 1380 cm^{-1} (tensión C-N), 1100 y 725 cm^{-1} (deformación del ciclo imida), así como las diferentes bandas en la región de 1100-1300 cm^{-1} debido a las tensiones C-O y C-F.

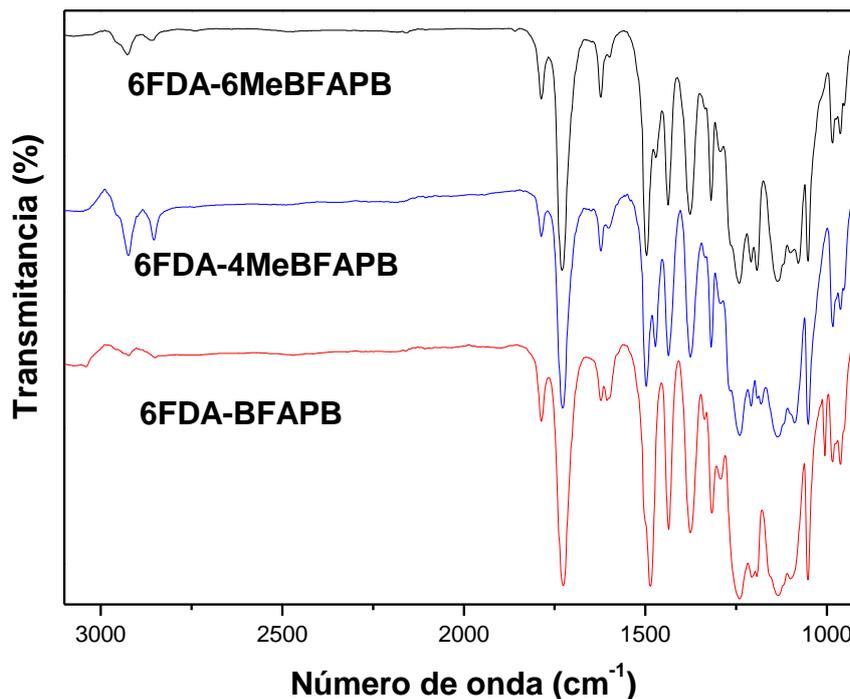
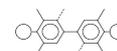


Figura 9. Espectros de ATR-FTIR para las PIs bifenílicas.

Con respecto a las PIs metiladas, las señales pequeñas entre 1600 y 2000 cm^{-1} fueron útiles para determinar la sustitución en anillos aromáticos. También se observan variaciones en las bandas correspondiente a las vibraciones de esqueleto (tensiones aromáticas C-C) de 1490 cm^{-1} debidas a las diferentes sustituciones y a la existencia de distintos tipos de simetría.

5.3.3.3 Análisis elemental

Los datos del análisis elemental para las PIs sintetizadas se muestran en la Tabla 1. Los valores del contenido en C, N y H de las tres PIs se corresponden razonablemente con los valores teóricos.

Tabla 1. Análisis elementales de las PIs.

Polímero	%C	%H	%N
	teórico/ hallado	teórico/ hallado	teórico/ hallado
6FDA-BFAPB	59,22/ 58,98	2,21/ 2,01	3,07/ 2,79
6FDA-4MeBFAPB	60,75/ 60,34	2,91/ 3,22	2,89/ 2,76
6FDA-6MeBFAPB	61,45/ 61,03	3,24/ 3,18	2,81/ 2,70

5.3.3.4 Difracción de rayos X (WAXS)

La Figura 10 muestra los perfiles de difracción para las tres poliimidas sintetizadas. En todos ellos se observó la naturaleza amorfa de estos polímeros. A primera vista es evidente que la diamina tiene un efecto sobre el empaquetamiento de las cadenas. Se ha podido observar que la introducción de grupos metilo produjo un pequeño desplazamiento del máximo de mayor intensidad hacia ángulos más bajos. Así, la distancia intersegmental más probable fue de 5,4 Å ($2\Theta = 16,5^\circ$) para la poliimida 6FDA-BFAPB y aproximadamente de 6 Å ($14,9^\circ$) para las dos PIs sustituidas.

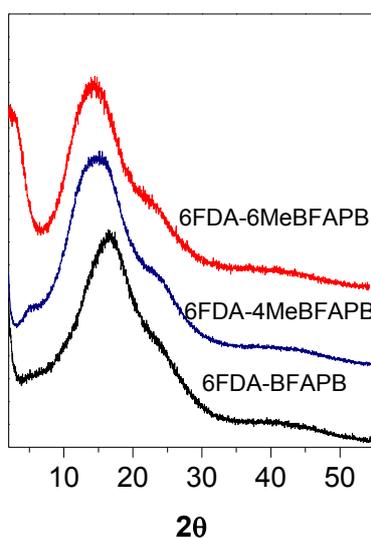


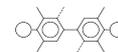
Figura 10. Diffractogramas de las PIs bifénlicas.

Por otro lado, hay que señalar que la introducción de grupos metilo sobre la unidad bifénlica ensanchó el halo amorfo por la zona de ángulos bajos, lo que indica una mayor contribución de las distancias intersegmentales más grandes. Este hecho podría traducirse en una mayor fracción de volumen libre para las PIs sustituidas. Sin embargo, a pesar de que estas PIs tienen diferente número de grupos metilo, sus perfiles de difracción no mostraron cambios significativos.

5.3.4 Propiedades de las poliimidas

5.3.4.1 Solubilidad

Como puede observarse en la Tabla 2, las poliimidas sintetizadas presentaron excelentes solubilidades a temperatura ambiente, no sólo en los disolventes utilizados



normalmente para la preparación de membranas, sino también en disolventes orgánicos comunes como CHCl_3 o THF.

Tabla 2. Solubilidad de las Pis.

Polímero	CHCl_3	THF	DMA	NMP	<i>m</i> -Cresol
6FDA-BFAPB	++	++	++	++	++
6FDA-4MeBFAPB	++	++	++	++	++
6FDA-6MeBFAPB	++	++	++	++	++

++soluble en frío

5.3.4.2 Propiedades térmicas

La Figura 11 muestra las curvas termogravimétricas, en atmósfera de nitrógeno, de la familia de poliimidas, procesadas como películas. En ellas se puede observar que no hay ninguna pérdida significativa debida a disolvente y/o ciclación hasta la temperatura de degradación del polímero.

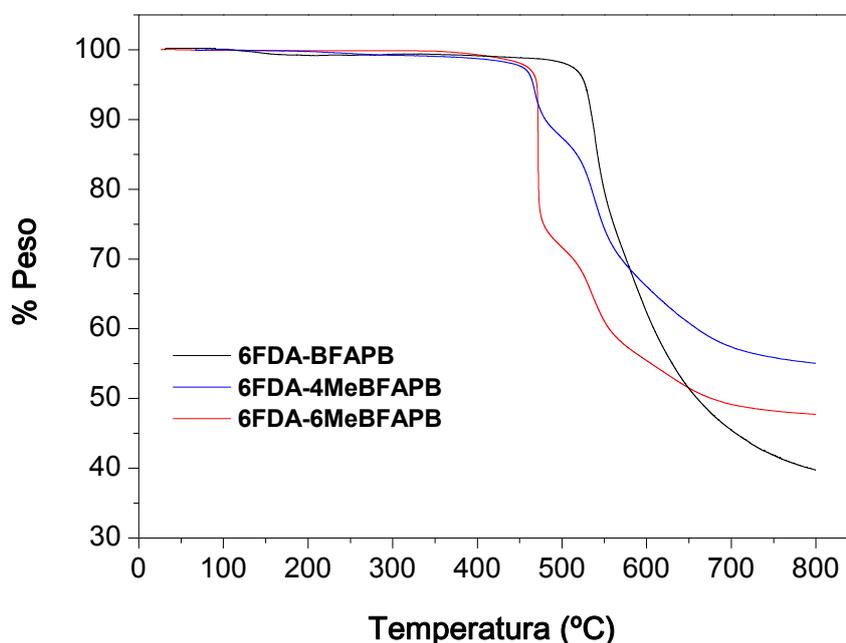


Figura 12. Termogramas de las PIs bifenílicas.

En la Tabla 3 se recogen las temperaturas de inicio de degradación, T_d , y los residuos carbonados a 800°C de estas poliimidas. En general, todas presentaron una alta

resistencia térmica. La Td de la 6FDA-BFAPB fue 70 °C superior a la de las poliimidas metiladas. El residuo carbonado fue alto, lo que es lógico, debido al carácter aromático y heterocíclico de estos materiales.

Tabla 3 Temperaturas de degradación y residuo carbonados, en atmósfera de nitrógeno, de las PIs bifenílicas.

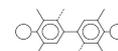
Polímero	Td (°C)	R _C (%)
6FDA-BFAPB	530	40
6FDA-4MeBFAPB	460	55
6FDA-6MeBFAPB	460	45

Por otro lado, el termograma de 6FDA-BFAPB mostró un único escalón en la degradación de la poliimida, mientras que en los de las poliimidas metiladas se observó un escalón previo a la descomposición de la cadena polimérica, que podría asociarse con la pérdida de los grupos metílicos. Sin embargo, dicho escalón no es proporcional a la cantidad de -CH₃ existentes en la cadena (4MeBFAPB: teórico 6%, experimental 11%; 6MeBFAPB: teórico 9%, experimental 23%), por lo que se puede asumir que la pérdida de -CH₃ induce otras pérdidas o degradaciones parciales.

En la Tabla 4 se presentan los valores de las temperaturas de transición vítrea, T_g, de las poliimidas sintetizadas en forma de películas. Las poliimidas metiladas mostraron la misma T_g, mientras que la 6FDA-BFAPB fue 55 °C más baja. Este hecho podría asociarse con la mayor rigidez de la cadena que introducen los grupos metilo.

Tabla 4. Temperaturas de transición vítrea de las PIs bifenílicas.

Polímero	T _g (°C)
6FDA-BFAPB	265
6FDA-4MeBFAPB	320
6FDA-6MeBFAPB	320



5.3.4.3 Viscosidad intrínseca y pesos moleculares

La Tabla 5 recoge las viscosidades intrínsecas y los pesos moleculares promedio en peso, M_w , y en número, M_n , absolutos, así como la polidispersidad, IP, determinados por GPC. La poliimida 6FDA-6MeBFAPB presentó un M_w mucho más bajo que las otras dos poliimidias. Además, para la 6FDA-BFAPB, el M_w fue la mitad que el de la 6FDA-4MeBFAPB, aunque su polidispersidad fue considerablemente más baja.

Hay que destacar que las viscosidades intrínsecas para la 6FDA-BFAPB y 6FDA-4MeBFAPB fueron muy superiores a los valores de viscosidad inherente reportados en la bibliografía, 0,92 y 0,74 dL g⁻¹, respectivamente^{200,201}, lo que sugiere que se han conseguido pesos moleculares considerablemente más altos con las condiciones de reacción utilizadas en este trabajo.

Tabla 5. Viscosidad intrínseca, pesos moleculares promedio absolutos e índice de polidispersidad de las PIs bifenílicas.

Polímero	$[\eta]$ (dL·g ⁻¹)	M_n (g·mol ⁻¹)	M_w (g·mol ⁻¹)	IP
6FDA-BFAPB	1,50	148.900	240.500	1,6
6FDA-4MeBFAPB	1,65	174.700	522.500	3,0
6FDA-6MeBFAPB	0,54	36.500	76.700	2,1

5.3.4.4 Densidades y FFV de las poliimidias

La fracción de volumen libre de las poliimidias sintetizadas, FFV, se estimó mediante combinación de medidas de densidad y determinaciones teóricas del volumen de van der Waals (mediante herramientas de simulación molecular) y los datos obtenidos se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6. Densidades y FFV para las PIs bifenílicas.

Polímero	$\rho(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$V_dW(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	FFV
6FDA-BFAPB	1,442	392,9	0,195
6FDA-4MeBFAPB	1,341	424,3	0,238
6FDA-6MeBFAPB	1,313	439,0	0,250

Como era de esperar, las poliimidias derivadas de las diaminas metiladas presentaron FFV más altas que las derivadas de BFAPB. La poliimida 6FDA-6MeBFAPB mostró el valor más alto, lo que está de acuerdo con el mayor número de grupos metilos introducidos.

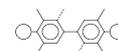
5.3.4.5 Propiedades mecánicas

Los datos de la Tabla 7 muestran que las películas de 6FDA-BFAPB y 6FDA-4MeBFAPB presentaron buenas propiedades mecánicas, con módulos de Young y resistencias a la tracción superiores a 1,6 GPa y 66 MPa, respectivamente. La poliimida derivada de 6MeBFAPB exhibió valores de resistencia a la tracción y alargamiento a rotura inferiores a las otras dos poliimidias. El menor valor de la elongación a rotura (menor del 5%, cuando el resto de las poliimidias poseen valores superiores al 10%) indicó que su peso molecular es inferior, lo que está de acuerdo con los pesos moleculares obtenidos.

Tabla 7. Propiedades mecánicas de las PIs bifenílicas.

Polímero	Módulo de Young (GPa)	Resistencia a Tracción (MPa)	Alargamiento a Rotura (%)
6FDA-BFAPB	1,8±0,1	103±9	12±3
6FDA-4MeBFAPB	1,6±0,1	79±2	19±6
6FDA-6MeBFAPB	1,7±0,1	66±11	4,5±0,9

Estos resultados, indican que las películas presentan propiedades mecánicas superiores a las necesarias para ser empleadas como membranas de separación a altas presiones.



5.3.5 Evaluación como membranas de separación de gases

Todas las poliimidas se ensayaron como membranas de separación de gases como se ha descrito en el apartado (2.7) de metodología general.

5.3.5.1 Coeficiente de permeabilidad

En la Tabla 8 se muestran los datos de permeabilidad (P) y selectividad ideal (α), para las parejas de gases O₂/N₂ y CO₂/CH₄, para las poliimidas bifenílicas. Puede verse que la incorporación de grupos metílicos en la unidad repetitiva se traduce en un incremento de la permeabilidad para todos los gases.

Tabla 8. Coeficientes de Permeabilidad^a (P_A) y Selectividad ideal (α) para las PIs bifenílicas (condiciones de medida: 3bar, 30°C)

Polímero	PHe	PO ₂	PN ₂	PCH ₄	PCO ₂	α O ₂ /N ₂	α CO ₂ /CH ₄
6FDA-BFAPB	57	5,5	1,1	0,82	25	5,0	31
6FDA-4MeBFAPB	160	30	6,9	5,2	140	4,3	27
6FDA-6MeBFAPB	180	36	8,9	5,2	130	4,0	25

^a Permeabilidad en Barrer. 1 Barrer = 10⁻¹⁰ cm³ (STP) cm/cm² s cmHg.

Para la pareja de gases O₂/N₂, el aumento en permeabilidad de 6FDA-4MeBFAPB vs 6FDA-BFAPB fue de un 450% para O₂ y un 500% para N₂, con una reducción en la selectividad O₂/N₂ de un 15%. Para 6FDA-6MeBFAPB vs 6FDA-BFAPB, el aumento en permeabilidad fue de un 550% para O₂ y un 700% para N₂, por lo que la selectividad O₂/N₂ se redujo un 20%. Con respecto a las dos poliimidas con grupos metilos, 6FDA-6MeBFAPB exhibió un incremento en permeabilidad de un 20% para O₂ y un 30% para el N₂, lo que estaría de acuerdo con la más alta FFV que presentó esta poliimida. Sin embargo, la selectividad no se vio afectada, ya que el aumento observado en 6FDA-4MeBFAPB puede considerarse dentro del error experimental.

En el caso de la pareja de gases CO₂/CH₄, se observó una considerable mejora en la permeabilidad al CO₂ y al CH₄ para las poliimidas con grupos metílicos. El aumento en permeabilidad al CO₂ fue de un 460% para 6FDA-4MeBFAPB y un 420% para la poliimida 6FDA-6MeBFAPB respecto a 6FDA-BFAPB, mientras que para el gas CH₄ fue de un 530% para ambas poliimidas. Sin embargo, la selectividad CO₂/CH₄ disminuyó respecto a la diamina BFAPB (disminución del 13% y del 20% para 6FDA-

4MeBFAPB y 6FDA-6MeBFAPB respectivamente) presentando un comportamiento afín a la tendencia que suelen presentar este tipo de materiales en separación de gases.

En las Figuras 13 y 14 se muestran gráficamente estos resultados en representaciones de tipo Robeson, selectividad vs permeabilidad, para evaluar la productividad de las membranas estudiadas para separación de O_2/N_2 y CO_2/CH_4 . Además, se han incluido los límites de Robeson de 1991 y de 2008 y la poliimida 6FDA-6FpDA como material de referencia²⁰².

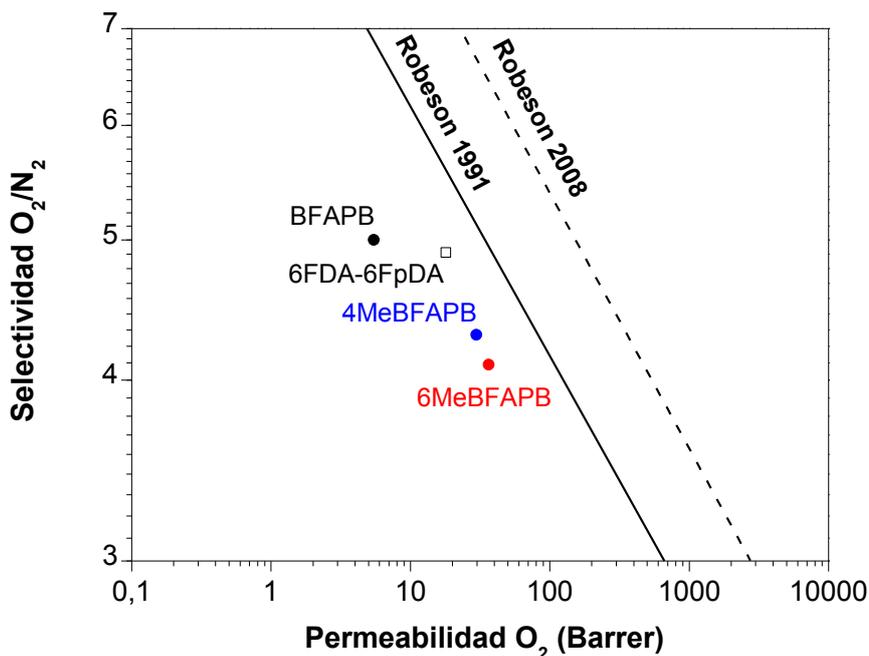


Figura 13. Representación Selectividad vs Permeabilidad para O_2/N_2 .

²⁰² R. Recio, L. Palacio, P. Pradanos, A. Hernández, A. E. Lozano, A. Marcos, J. G. de la Campa and J. de Abajo, *Gas separation of 6FDA-6FpDA membranes. Effect of the solvent on polymer surfaces and permselectivity*, J. Membr. Sci., 293, 22 (2007).

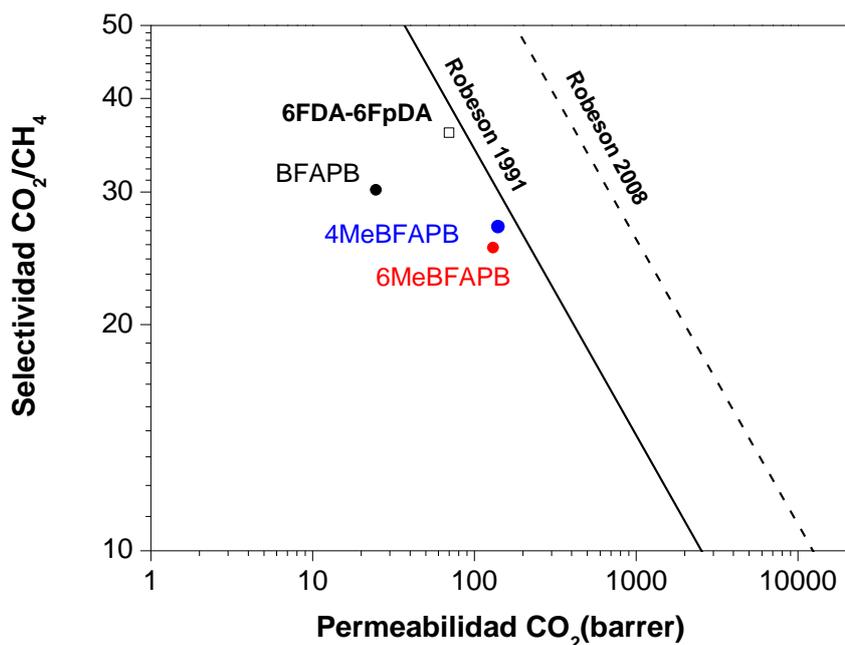
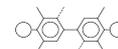


Figura 14. Representación Selectividad vs Permeabilidad para CO₂/CH₄.

Para la pareja O₂/N₂, se observó que la introducción de 4 y 6 grupos CH₃ en la unidad repetitiva se traduce en productividades prácticamente similares, en cuanto proximidad al límite de Robeson de 1991, comparable a las de la membrana 6FDA-6FpDA.

La misma tendencia en cuanto al aumento de productividad se observó evaluando la pareja de gases CO₂/CH₄, aunque en este caso la poliimida 6FDA-4MeBFAPB se acercó más al límite de Robeson que la derivada de 6MeBFAPB.

Por tanto, se puede concluir que la introducción de grupos metílicos en la estructura de la diamina bifenólica produjo un aumento importante de la permeabilidad, aunque con una pérdida de selectividad. No obstante, se ha conseguido satisfactoriamente el objetivo de mejorar las propiedades de gases con la introducción estratégica de elementos que restringen la movilidad molecular e impiden el empaquetamiento de las cadenas.

5.3.5.2 Coeficientes de difusión y solubilidad

Con el fin de analizar si el aumento de permeabilidad de las membranas se debe al aumento de la componente difusiva o al de la solubilidad, se presentan, a continuación, los valores de difusión y solubilidad en las Tablas 9 y 10, respectivamente, determinados como se detalla en apartado 2.7. Además, se incluyen las selectividades por difusión (α_D) y solubilidad (α_S).

Tabla 9. Coeficientes de Difusión (D)^a y selectividades por difusión (α_D) de las PIs bifenílicas.

Polímero	DO ₂	DN ₂	DCH ₄	DCO ₂	$\alpha_D(O_2/N_2)$	$\alpha_D(CO_2/CH_4)$
6FDA-BFAPB	4,4	1,1	0,27	1,7	4,0	6,3
6FDA-4MeBFAPB	15	4,7	1,3	7,7	3,2	5,8
6FDA-6MeBFAPB	16	4,3	1,3	8,1	3,7	6,2

^a $D \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$

Tabla 10. Coeficiente de Solubilidad (S)^a y selectividades por solubilidad (α_S) de las PIs bifenílicas.

Polímero	SO ₂	SN ₂	SCH ₄	SCO ₂	$\alpha_S(O_2/N_2)$	$\alpha_S(CO_2/CH_4)$
6FDA-BFAPB	12	10	30	150	1,2	5,0
6FDA-4MeBFAPB	20	15	40	180	1,3	4,5
6FDA-6MeBFAPB	22	21	40	160	1,0	4,0

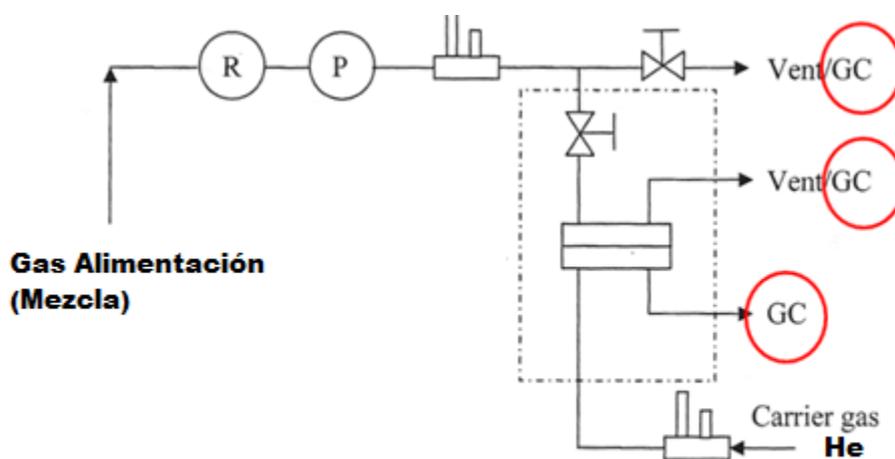
^a $S \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3\text{STP}/\text{cm}^3\text{cmHg}$

Para cada poliimida, el coeficiente de difusión disminuyó cuando el diámetro cinético de los gases disminuye, con la excepción del CO₂. En general, el coeficiente de difusión de los gases aumentó con el incremento en la FFV de las poliimidias con grupos metílicos, aunque no se observaron diferencias significativas entre los valores de ambas. En cuanto a la solubilidad, CO₂ es el gas más soluble en todos los casos y O₂ y N₂ presentan valores semejantes. Por tanto, se puede asegurar que el aumento en permeabilidad es debido principalmente al aumento de la componente difusiva.

5.3.5.3 Estudio de permeabilidad con mezclas reales de gases

Como se mencionó anteriormente, el estudio de los materiales de este capítulo, como membranas de separación de mezclas de gases reales, se realizó en colaboración con el grupo de investigación del Prof. Benny D. Freeman. El análisis de los datos de permeabilidad se llevó a cabo con la ayuda del Dr. Kristofer Gleason, aplicando un algoritmo desarrollado con el software de cálculo MatLab.

Los experimentos se realizaron a una T de 35 °C, y la composición de la mezcla de gases utilizada fue de CO₂/CH₄ (50/50) El sistema que se utilizó es prácticamente similar al descrito en el capítulo 2 de metodología general, con alguna diferencia que se comenta a continuación y que se puede observar en el Esquema 2:



Esquema 2. Esquema del sistema de permeación de mezclas reales.

-el sistema lleva acoplado un cromatógrafo de gases (GC) para el análisis de la concentración de cada uno de los componentes en la mezcla.

-el gas permeado se evacua de la membrana mediante un gas portador (*carrier gas*) que suele ser He (no se somete la membrana a vacío entre medida y medida).

-la celda de permeación es diferente respecto a la utilizada en las medidas de permeabilidad de gases puros como puede observarse en la Figura 15.

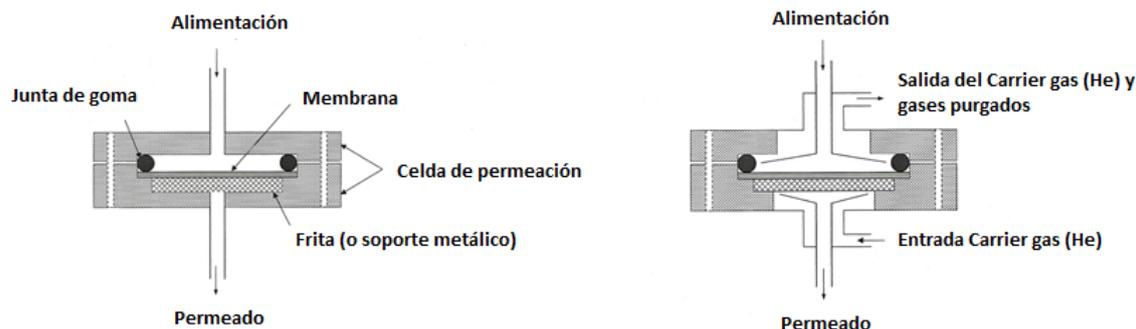


Figura 15. Celdas de permeación para un sistema de gases puros (izquierda) y para un sistema de mezclas de gases (derecha).

La diferencia fundamental es que debido a que el gas portador atraviesa la membrana se tiene que diseñar el sistema para aliviar esos gases en la zona de alimentación.

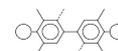
Las medidas se hicieron a diferentes presiones de alimentación para poder conocer el comportamiento de estos materiales en condiciones lo más parecidas posibles a las usadas a nivel industrial, entre 3 – 25 bar. De forma paralela, se realizaron medidas a diferentes presiones en un sistema de permeación de gases puros, con objeto de poder hacer una comparación de cómo se comportan los materiales en ambos sistemas y qué diferencias esenciales existen, y para comprobar la resistencia a la plastificación en diferentes entornos (gases puros o mezclas reales de gases). Debido a las limitaciones del equipo, sólo se pudo medir hasta $P=10$ bar en gases puros.

En la Tabla 7 se muestran los datos de permeabilidad y selectividad en gases puros y mezclas de gases para la membrana 6FDA-BFAPB.

Tabla 7. Permeabilidades^a y selectividades a 35 °C para gases puros y mezclas reales de gases a diferentes presiones^b para la membrana **6FDA-BFAPB**.

Presión	$P(\text{CO}_2)_{\text{puro}}$	$P(\text{CH}_4)_{\text{puro}}$	$\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$	$P(\text{CO}_2)_{\text{mezcla}}$	$P(\text{CH}_4)_{\text{mezcla}}$	$\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$
3	26	0,82	32	28	0,80	35
5	26	0,83	31	27	0,67	40
7	25	0,78	32	26	0,63	41
10	25	0,77	32	25	0,61	40
15	-	-	-	24	0,62	38
20	-	-	-	23	0,58	39
25	-	-	-	22	0,58	38

^a Permeabilidad en Barrer. 1 Barrer = 10^{-10} cm³ (STP) cm/cm² s cmHg.; ^b Presión en bar



Se puede observar que las permeabilidades de ambos gases, CO₂ y CH₄, tienden a disminuir al aumentar la presión de alimentación, siguiendo el típico comportamiento de los polímeros vítreos^{203,204,205}. Para los gases puros, la variación de la permeabilidad es pequeña, aproximadamente de un 5% para ambos gases, en el intervalo de medida (0 – 10 bar). Sin embargo, para la mezcla CO₂/CH₄, la permeabilidad disminuyó un 12% para el CO₂ y un 31 % para el CH₄, en el mismo intervalo de presión. Hay que señalar, además, que la permeabilidad al CO₂ es similar para el gas puro y para la mezcla de gases en ese intervalo, mientras la permeabilidad al CH₄ fue más baja para la mezcla, lo que justificaría que la selectividad CO₂/CH₄ sea mayor en la mezcla de gases²⁰⁶.

En la figura 16 se muestra gráficamente la variación de la permeabilidad al CO₂, puro y mezcla CO₂/CH₄, en función de la presión de alimentación. En el caso de la mezcla de gases, que corresponde al mayor intervalo de presión de alimentación medido, no se detectó ningún mínimo en la curva que se pudiera relacionar con la presión de plastificación^{207,208}.

²⁰³ M. L. Cecopieri-Gómez, J. Palacios-Alquisira and J.M. Domínguez, *On the limits of gas separation in CO₂/CH₄, N₂/CH₄ and CO₂/N₂ binary mixtures using polyimide membranes*, J. Membr. Sci., 293, 53 (2007).

²⁰⁴ P. C. Raymond, W. J. Koros and D. R. Paul, *Comparison of mixed and pure gas permeation characteristics for CO₂, and CH₄, in copolymers and blends containing methyl methacrylate units*, J. Membr. Sci., 77, 49 (1993).

²⁰⁵ T. H. Kim, W. J. Koros, G. R. Husk and K. C. O'Brien, *Relationship between gas separation properties and chemical structure in a series of aromatic polyimides*, J. Membr. Sci., 37, 45 (1988).

²⁰⁶ Y. -C. Wang, S. -H. Huang, C. -C. Hu, C. -L. Li, K. -R. Lee, D. -J. Liaw and J. -Y. Lai, *Sorption and transport properties of gases in aromatic polyimide membranes*, J. Membr. Sci., 248, 15 (2005).

²⁰⁷ S. Neyertz, D. Brown, S. Pandiyan, N. F. A. van der Vegt, *Carbon Dioxide Diffusion and Plasticization in Fluorinated Polyimides*, Macromolecules, 43, 7813 (2010).

²⁰⁸ W. Qiu, C.-C. Chen, L. Xu, L. Cui, D. R. Paul, W. J. Koros, *Sub-Tg Cross-Linking of a Polyimide Membrane for Enhanced CO₂ Plasticization Resistance for Natural Gas Separation*, Macromolecules, 44, 6046 (2011).

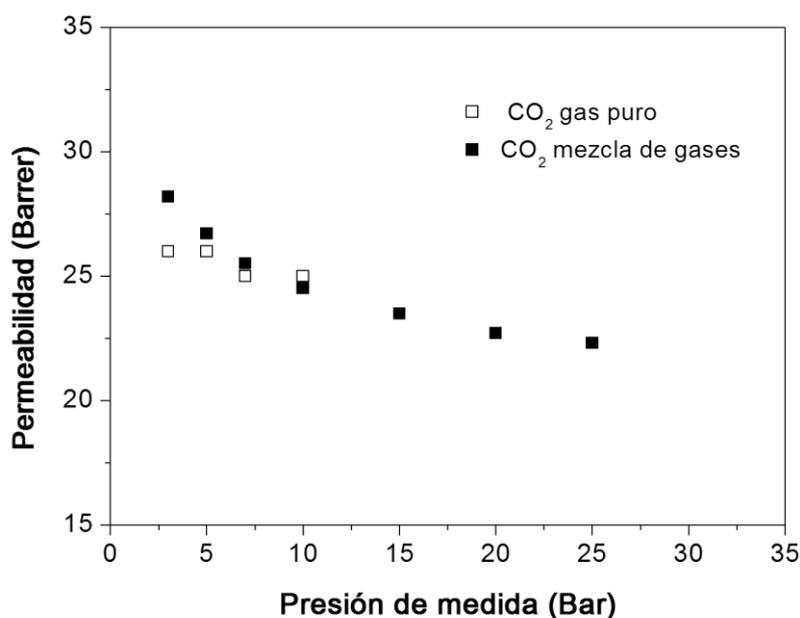


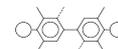
Figura 16. Permeabilidad CO₂ vs Presión de alimentación para la membrana 6FDA-BFAPB.

En las Tablas 8 y 9 se muestran los datos de permeabilidad y selectividad para las membranas 6FDA-4MeBFAPB y 6FDA-6MeBFAPB, respectivamente. Las medidas para estas poliimidas se pudieron realizar a presiones más elevadas (hasta 32 bar), gracias a que se modificó el sistema.

Tabla 8. Permeabilidades^a y selectividades a 35 °C para gases puros y mezclas reales de gases a diferentes presiones^b para la membrana 6FDA-4MeBFAPB.

Presión	P(CO ₂) _{puro}	P(CH ₄) _{puro}	α(CO ₂ /CH ₄)	P(CO ₂) _{mezcla}	P(CH ₄) _{mezcla}	α(CO ₂ /CH ₄)
3	140	5,9	24	135	6,4	21
5	136	5,7	24	126	5,2	24
7	131	5,6	23	121	4,9	25
10	128	5,4	24	114	4,7	24
15	-	-	-	110	4,6	24
20	-	-	-	107	4,4	24
25	-	-	-	104	4,7	22
28	-	-	-	111	4,7	24
32	-	-	-	110	4,8	23

^a Permeabilidad en Barrer. 1 Barrer = 10⁻¹⁰ cm³ (STP) cm/cm² s cmHg.; ^b Presión en bar.



Los valores de permeabilidad para la membrana 6FDA-4MeBFAPB disminuyeron aproximadamente un 10% para los gases puros, CO₂ y CH₄, en el intervalo de medida (0 – 10 bar). La selectividad CO₂/CH₄ se mantuvo prácticamente constante en todo el intervalo de presiones, $\alpha_{CO_2/CH_4}=24$. En las medidas con mezclas de gases se observó una disminución de la permeabilidad con la presión, de un 30% para CO₂ y de un 45% para CH₄. La selectividad apenas cambió con la presión y fue similar a la obtenida para gases puros. Para esta membrana, las permeabilidades al CH₄ y al CO₂ fueron más bajas que para los gases puros.

En la Figura 17 se representan los valores de permeabilidad al CO₂ en función de la presión de alimentación para la membrana 6FDA-4MeBFAPB obtenidos para gases puros y mezclas de gases reales, respectivamente. En el caso de la mezcla de gases, la curva parece mostrar un mínimo, en torno a 25 bar, valor que se podría asignar a la presión de plastificación para 6FDA-4MeBFAPB.

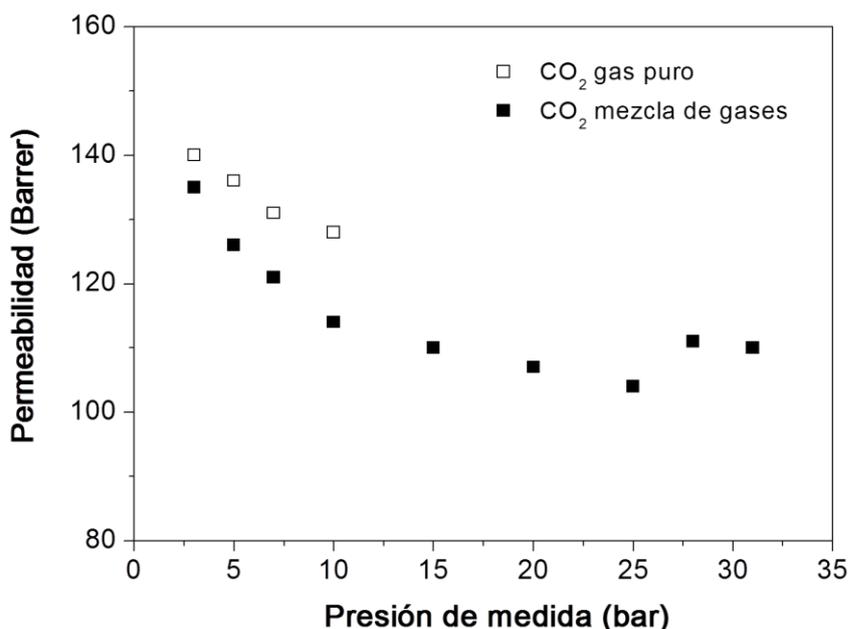


Figura 17. Permeabilidad CO₂ vs Presión de alimentación para la membrana 6FDA-4MeBFAPB.

En la Tabla 9 se muestran los datos de permeabilidad y selectividad para la membrana 6FDA-6MeBFAPB. A diferencia de las membranas anteriores, donde la disminución en los dos gases puros fue la misma, la permeabilidad al CH₄ disminuyó un 40% y la del CO₂ un 15% con la presión de alimentación. Consecuentemente, la selectividad aumentó con la presión.

Tabla 9. Permeabilidades^a y selectividades a 35 °C para gases puros y mezclas reales de gases a diferentes presiones^b para la membrana **6FDA-6MeBFAPB**.

Presión	P(CO ₂)	P(CH ₄) _{puro}	α(CO ₂ /CH ₄)	P(CO ₂) _{mezcla}	P(CH ₄) _{mezcla}	α(CO ₂ /CH ₄)
3	120	5,8	21	141	6,7	21
5	112	4,8	23	128	5,1	25
7	109	4,3	25	122	5,2	24
10	105	4,1	26	114	5,0	23
15	-	-	-	109	5,5	20
20	-	-	-	104	4,9	21
25	-	-	-	101	4,4	23
28	-	-	-	99	4,3	23
32	-	-	-	98	4,2	23

^a Permeabilidad en Barrer. 1 Barrer = 10⁻¹⁰ cm³ (STP) cm/cm² s cmHg.; ^b Presión en bar

Para la mezcla de gases, se observó una disminución de la permeabilidad de un 25% para el CO₂ y de un 35% para el CH₄ en el intervalo de 0 – 10 bar, mientras que fue de un 40% y un 50%, respectivamente, en todo el intervalo de medida. Con respecto a la selectividad, no se vio ninguna tendencia clara, aunque fue similar a la de los gases puros. Hay que señalar que los valores de permeabilidad para las mezcla de gases fueron superiores a la de los gases puros.

En la Figura 18 se representan los valores de permeabilidad al CO₂ en función de la presión de alimentación para la membrana 6FDA-6MeBFAPB obtenidos en gases puros y mezclas de gases reales, respectivamente. En este caso, la curva no presentó un mínimo en el intervalo de medida de presión (3–32bar), como ocurrió con la membrana 6FDA-BFAPB.

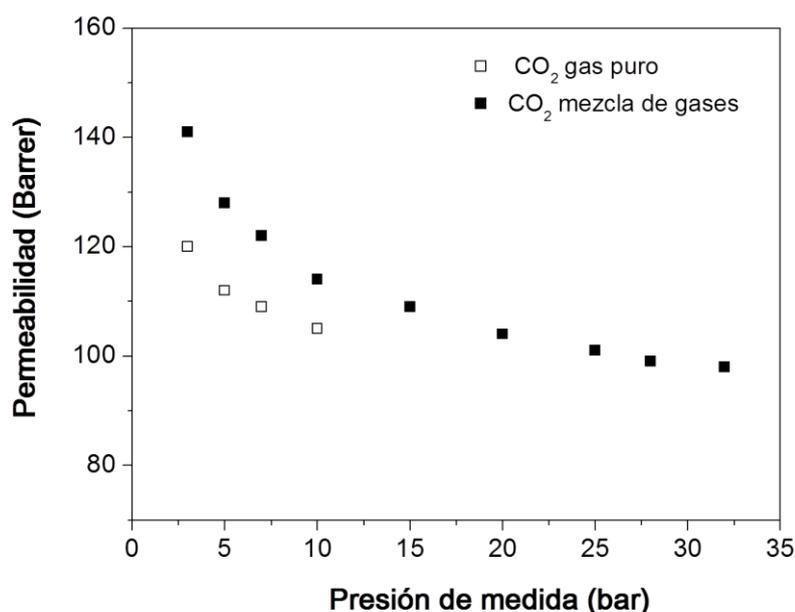
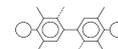


Figura 18. Permeabilidad CO₂ vs Presión de alimentación para la membrana 6FDA-6MeBFAPB.

Por tanto, a partir de estos resultados sólo se puede concluir que la membrana 6FDA-6MeBFAPB no plastifica en el intervalo de presión medido, entre 3 – 32 bar.

5.3.5.4 Estudio de solubilidad/ sorción de gases

El estudio de sorción de gases de estas poliimidas se realizó también en colaboración con el grupo del Prof. Benny D. Freeman. El tratamiento de los datos de absorción se realizó con un algoritmo de cálculo desarrollado con el programa de cálculo numérico MatLab, con la ayuda de Zachary Smith, estudiante de doctorado del grupo de Prof. Freeman.

La sorción es un proceso termodinámico que ocurre cuando una determinada cantidad de gas, líquido o vapor se disuelve en el polímero en condiciones de equilibrio. La Figura 19 muestra el comportamiento típico de sorción isoterma de membranas poliméricas procesadas a partir de polímeros vítreos, líquidos de bajo peso molecular o polímeros en estado tipo caucho y sólidos porosos, cuando se les somete a un aumento gradual de la presión del gas^{209,210}.

²⁰⁹ Y. Tsujita, *Gas sorption and permeation of glassy polymers with microvoids*, Prog. Polym.Sci., 28, 1377 (2003).

²¹⁰ S. Kanehashi and K. Nagai, *Analysis of dual-mode model parameters for gas sorption in glassy polymers*, J. Membr. Sci., 253, 117 (2005).

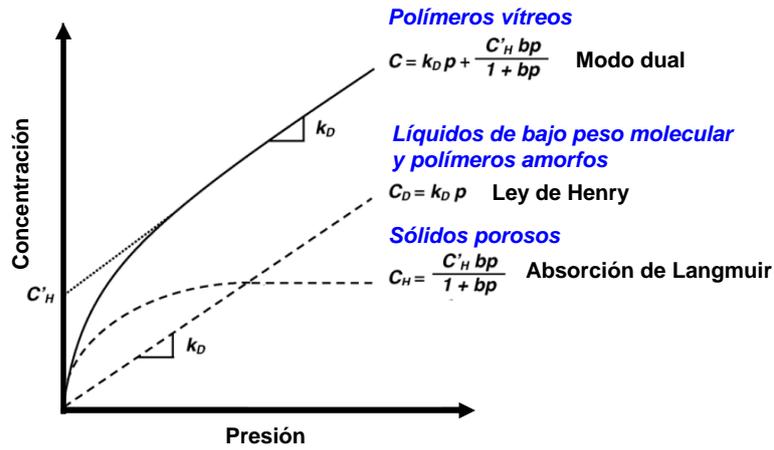


Figura 19. Comportamientos de sorción en polímeros

La ley de Henry describe la sorción del gas en líquidos de bajo peso molecular y en polímero amorfo tipo caucho, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$C_D = K_D \times p \quad \text{Ec. 5.1}$$

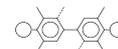
siendo K_D el coeficiente de solubilidad de Henry, p la presión ejercida por el gas y C_D la concentración del gas disuelto. K_D da cuenta de la cantidad de penetrante disuelto en la matriz, y depende de la temperatura a la que se mide y de la naturaleza del gas y de dicha matriz. De acuerdo con la Ecuación 5.1, un aumento de la presión hará que la concentración de gas absorbido aumente sin que llegue a alcanzarse en ningún momento un valor máximo.

La sorción tipo Langmuir es típica en los fenómenos de solubilidad de gases en sólidos porosos. En ella, la solubilidad va aumentando a medida que aumenta la presión hasta que la concentración del gas absorbido alcanza un valor asintótico. En este caso el proceso viene descrito por la siguiente expresión:

$$C_H = \frac{C'_H b p}{1 + b p} \quad \text{Ec. 5.2}$$

siendo C_H la concentración en el equilibrio, C'_H el llamado parámetro de capacidad, que se relaciona con el volumen en exceso presente en la matriz, y b es la denominada constante de afinidad de los *microhuecos*, y da cuenta de la afinidad de absorción para un sistema polímero-gas dado.

Como hemos visto anteriormente, el estado sólido de los polímeros vítreos se define como un estado de no equilibrio comprendido entre dos componentes, un hipotético estado líquido y uno sólido, de tal manera que la sorción de gas en dichos materiales se considera como la suma de los dos tipos de sorción anteriores:



$$C = C_D + C_H \quad \text{Ec.5.3}$$

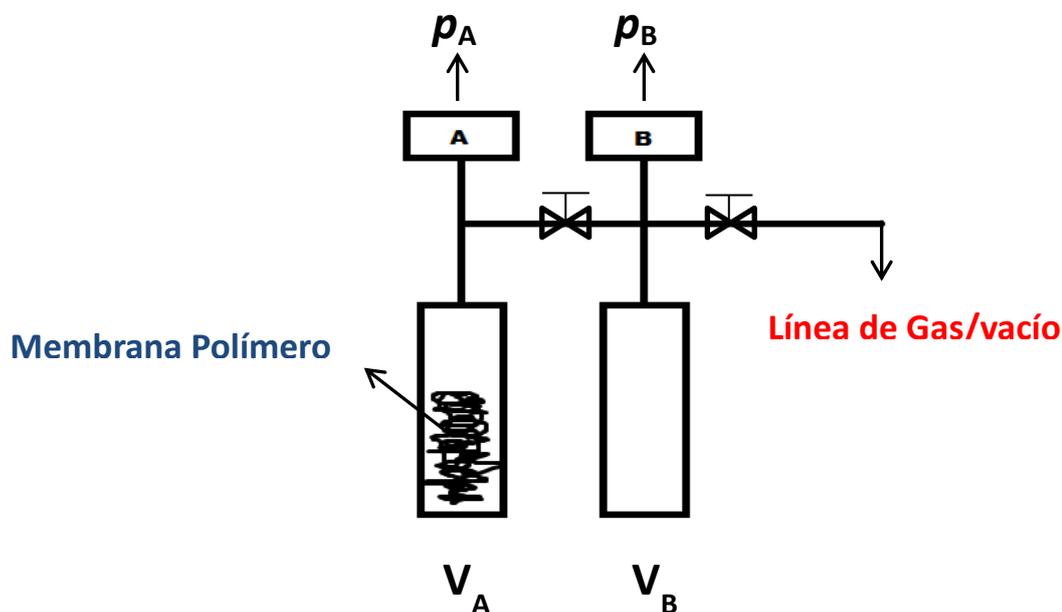
siendo C la concentración total del gas absorbido en la matriz polimérica. Teniendo en cuenta las Ecuaciones 5.1 y 5.2, la relación de la concentración con la solubilidad se puede definir por la siguiente expresión:

$$S = \frac{C}{p} = k_D + \frac{C_H b}{1 + bp} \quad \text{Ec. 5.4}$$

Este modelo de sorción es conocido como **modelo dual de sorción** y es la razón por la que los polímeros vítreos presentan generalmente mayores solubilidades que los elastómeros.

En el Esquema 3 se muestra el sistema utilizado para realizar las medidas de sorción de gases²¹¹. El sistema consta de dos celdas de volumen conocido (V_A y V_B) conectadas por una llave. La celda B es la celda de carga del gas y la celda A es donde se introduce la muestra (entre 0,5 – 1 g). Cada celda está conectada a un transductor de presión absoluto (p_A y p_B), que registran los cambios de presión que se producen durante el ensayo. El calibrado de los dos transductores se hace de manera que ambos den la misma lectura para una presión determinada. Además, el sistema está termostatzado a una T constante, en este caso de 35 °C.

²¹¹ W. J. Koros and D. R. Paul, Design considerations for measurement of gas sorption in polymers by pressure decay, J. Polym. Sci. PartB: Polym. Phys, 14, 1903 (1976).



Esquema 3. Sistema de sorción utilizado.

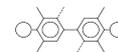
Las medidas de absorción se realizaron para los siguientes gases puros: O_2 , CH_4 y CO_2 . El N_2 no se ensayó por limitaciones de tiempo debido a que estas medidas son lentas (2 - 3 semanas de medida para cada membrana).

La metodología para llevar a cabo las medidas se describe a continuación:

Primero se introduce la muestra (aproximadamente 1 g de membrana) en la celda A y se desgasifica manteniendo el sistema a vacío durante 12 horas. Entonces, la celda A se aísla y se procede a cargar de gas la celda B a la presión deseada.

Una vez que la presión en la celda de carga se estabiliza, se abre la llave que conecta ambas celdas, por un tiempo muy corto, para que el gas se expanda a la celda A, iniciándose la medida hasta que se alcance el equilibrio (es decir, hasta que la presión en la celda A apenas cambie con el tiempo).

Una vez terminada esa medida, observando que la presión en la celda A es constante, se carga la celda B a la siguiente presión de medida, se expande el gas a la celda A y se espera otra vez hasta que se restablezca el equilibrio, y así sucesivamente.



De esta manera, dado que se registra la presión inicial y final, se puede obtener fácilmente el número de moles absorbidos por la muestra en cada etapa, $n_{p,m}$:

$$n_{P,m} = n_{P,m-1} + \left[\frac{p_{B,m-1}V_B}{RTZ_{B,m-1}} + \frac{p_{A,m-1}(V_A-V_P)}{RTZ_{A,m-1}} \right] - \left[\frac{p_{B,m}V_B}{RTZ_{B,m}} + \frac{p_{A,m}(V_A-V_P)}{RTZ_{A,m}} \right]$$

Ec. 5.8

donde m es el número de la etapa y Z es el factor de compresibilidad, que se define como la razón entre el volumen molar real de un gas y el correspondiente volumen de un gas ideal.

A partir de los datos experimentales, se puede calcular la concentración de gas absorbido en el equilibrio por la muestra en función de la fugacidad/presión del gas. La Figura 20 muestra la concentración de gas absorbido vs fugacidad del gas ensayado para las membranas 6FDA-BFAPB, 6FDA-4MeBFAPB y 6FDA-6MeBFAPB.

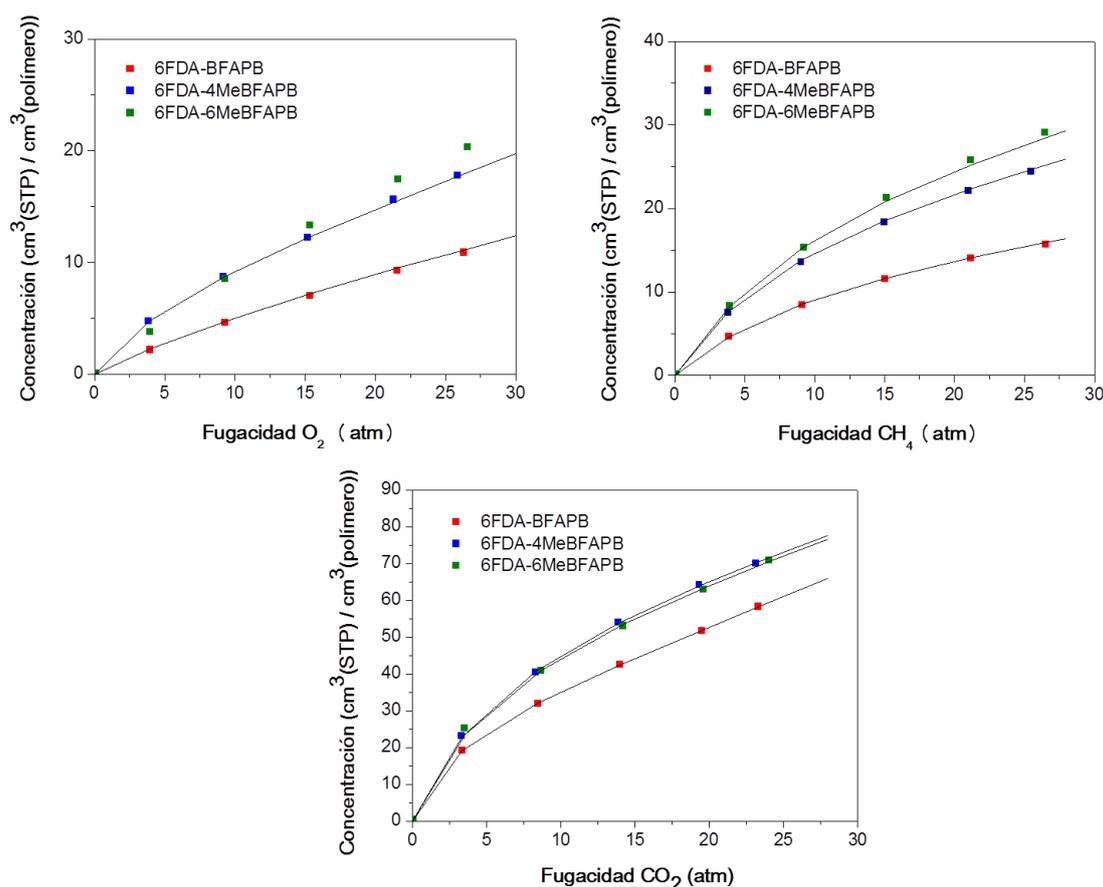


Figura 20. Isotermas de los gases ensayados a 35 °C para las membranas derivadas de las poliimididas bifenílicas. Las líneas sólidas son los ajustes al modelo dual de sorción.

En todas las isotermas se observa que la concentración del gas va aumentando a medida que aumenta la fugacidad del gas. En general, la curva isoterma, para todos los gases, es cóncava hacia el eje de las abscisas en el intervalo de bajas presiones y muestra un comportamiento lineal en el intervalo de altas presiones, lo que es típico de polímeros vítreos (Figura 19). Por otro lado, se puede ver que la concentración del gas absorbido en el equilibrio a una presión dada depende de la naturaleza del gas, y en particular de su temperatura crítica, siendo mayor cuanto mayor es dicha temperatura.

$$\text{CO}_2 (304 \text{ K}) > \text{CH}_4 (191 \text{ K}) > \text{O}_2 (150 \text{ K}).$$

A partir del ajuste de cada isoterma al modelo dual de sorción (Ecuación 5.4), por métodos de regresión no lineal, se determinaron los parámetros correspondientes K_D , C'_H y b . En las Tablas 10, 11 y 12 se recogen los valores de los parámetros K_D , C'_H y b para las isotermas de O_2 , CH_4 y CO_2 de las membranas.

Hay que señalar que el ajuste correspondiente a la isoterma de O_2 para la membrana 6FDA-6MeBFAPB no se muestra porque las incertidumbres asociadas a los parámetros K_D , C'_H y b fueron muy elevadas, probablemente debido al bajo valor de saturación de este gas, que es el más parecido a un gas ideal de los tres estudiados²¹².

Tabla 10. Parámetros del modelo dual de sorción (Ecuación 5.4) para O_2 .

Polímero	K_D^a	C'_H^b	b^c
6FDA-BFAPB	0,30±0,02	5±1	0,07±0,02
6FDA-4MeBFAPB	0,46±0,02	7±1	0,19±0,03
6FDA-6MeBFAPB	---	---	---

Unidades: ^(a) $\text{cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^3(\text{polímero})\text{atm})$; ^(b) $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3(\text{polímero})$; ^(c) 1/atm;

²¹² A. J. Erb and D. R. Paul, *Gas sorption and transport in polysulfone*, J. Membr. Sci., 8, 11 (1981).

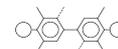


Tabla 11. Parámetros del modelo dual de sorción (Ecuación 5.4) para CH₄.

Polímero	K_D^a	$C'_H{}^b$	b^c
6FDA-BFAPB	0,20±0,03	15±1	0,09±0,01
6FDA-4MeBFAPB	0,34±0,02	22±1	0,105±0,005
6FDA-6MeBFAPB	0,33±0,02	29±1	0,080±0,004

Unidades: ^(a) cm³(STP)/(cm³(polímero)atm); ^(b)cm³(STP)/cm³(polímero); ^(c) 1/atm.

Tabla 12. Parámetros del modelo dual de sorción (Ecuación 5.4) para CO₂.

Polímero	K_D^a	$C'_H{}^b$	b^c
6FDA-BFAPB	1,56±0,02	24,2±0,5	0,41±0,02
6FDA-4MeBFAPB	1,24±0,09	52±3	0,17±0,02
6FDA-6MeBFAPB	1,23±0,09	43±2	0,26±0,02

Unidades: ^(a) cm³(STP)/(cm³(polímero)atm); ^(b)cm³(STP)/cm³(polímero); ^(c) 1/atm;
^(d) cm³(STP)/(cm³(polímero)atm).

La Figura 21 muestra los coeficientes de solubilidad en función de la fugacidad del gas ensayado para las membranas 6FDA-BFAPB, 6FDA-4MeBFAPB y 6FDA-6MeBFAPB. Se puede observar que en el caso del metano, la solubilidad en 6FDA-6MeBFAPB fue ligeramente superior que en 6FDA-4MeBFAPB. Sin embargo, en el caso del CO₂, los valores de solubilidad fueron completamente equivalentes.

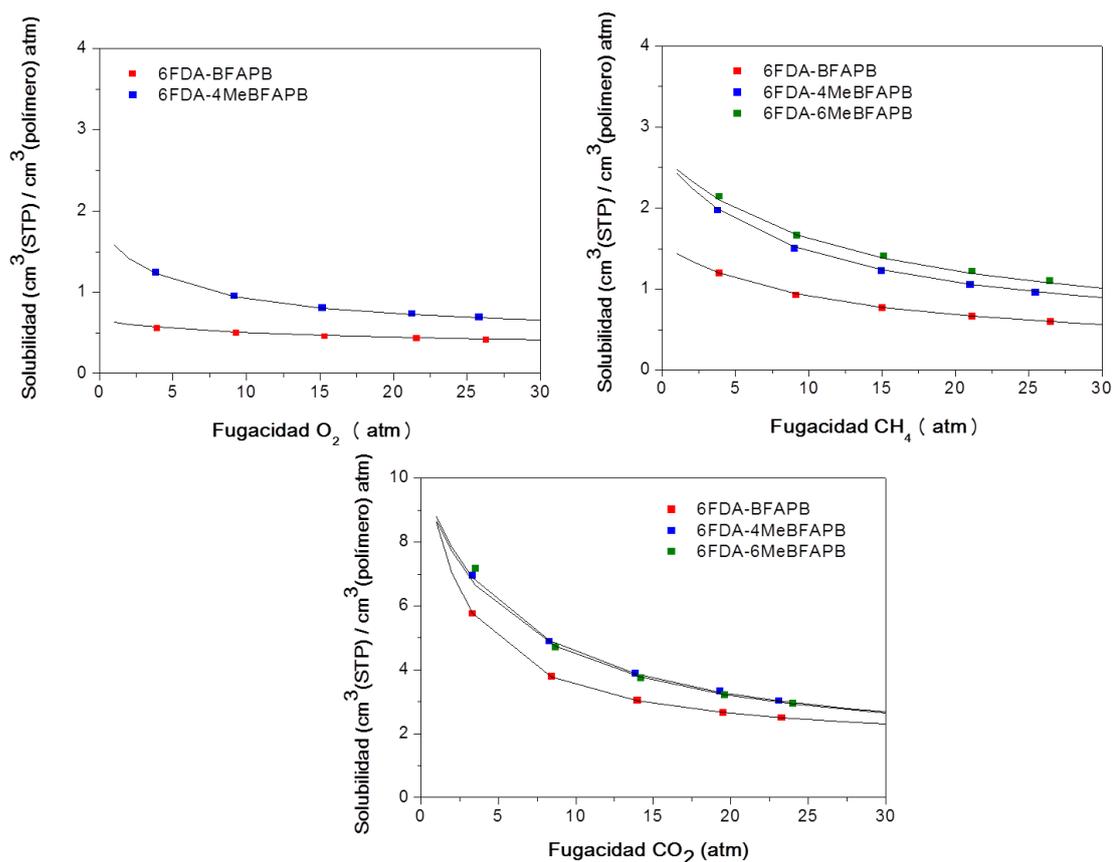
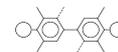


Figura 21. Isothermas de solubilidad vs fugacidad a un determinado gas para las membranas de poliimidas bifenílicas. Las líneas sólidas son los ajustes al modelo dual de sorción

En la Figura 22 se comparan los parámetros de la sorción de Langmuir $C'_H \cdot b$ y el coeficiente de solubilidad de Henry, K_D , en función de la temperatura crítica del gas para las tres membranas. En este punto, hay que señalar que se representa el producto $C'_H \cdot b$ porque es más fiable que valores individuales²¹². Se puede observar que la contribución de la sorción de Langmuir es mayor que la contribución de Henry en todos los casos. Además, como era de esperar, el gas más condensable, CO₂, es el que muestra la mayor contribución, tanto de un tipo como de otro.

Por otro lado, C'_H , que se relaciona con el volumen en exceso congelado en el estado vítreo, presentó una variación más significativa de sus valores que los otros parámetros. En general, se observó que las membranas derivadas de las PIs que poseen grupos metilo en la unidad bifenílica presentaron valores de C'_H mayores que la homóloga que no posee dichos grupos. Este hecho indicó que las membranas 6FDA-4MeBFAPB y 6FDA-6MeBFAPB tienen más volumen libre en exceso, lo que concuerda con las mayores FFV obtenidas para estos materiales (Tabla 6). Sin embargo,



a partir de los valores de C'_H no se pudieron establecer diferencias significativas entre ellas.

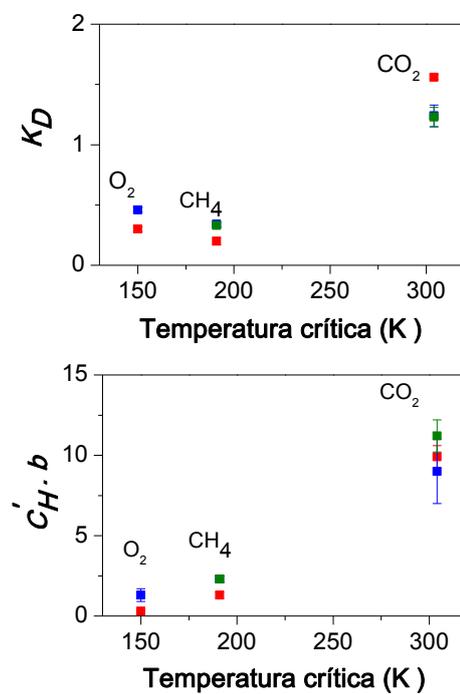
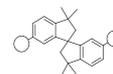


Figura 22. Relación entre K_d (arriba) y $C'_H \cdot b$ (abajo) y la temperatura crítica del gas: 6FDA-BFAPB (rojo), 6FDA-4MeBFAPB (azul) y 6FDA-6MeBFAPB (verde).

CAPÍTULO 6

NUEVAS POLIIMIDAS AROMÁTICAS DE ELEVADA RIGIDEZ CON GRUPOS ESPIRÁNICOS



6.1 Introducción

En este último capítulo se han intentado aplicar los conceptos aprendidos en los anteriores con objeto de diseñar nuevos materiales que presenten buenas propiedades como materiales de separación de gases. Así, se han intentado superar las productividades de separación del resto de familias de poliimididas sintetizadas en esta memoria (valores de selectividad en torno a 4, en el mejor de los casos, para la pareja O_2/N_2) para poder completar un mapa más amplio de propiedades de separación de gases con todos los materiales ensayados.

Se ha comprobado en los anteriores capítulos que la estrategia más acertada para mejorar las selectividades de las PIs consiste en aumentar de manera importante la rigidez de la cadena principal. La introducción de unidades cicloalifáticas, por ejemplo grupos cardo con centros espiránicos en la cadena principal del polímero, ha producido un incremento de la selectividad como referencian algunos trabajos^{213,214}. Sin embargo, no existe mucha bibliografía al respecto, al margen de los ya comentados sistemas PIMs, que son una clase especial de polímeros basados en estas moléculas cardo-cicloalifáticas, las cuales confieren una elevada rigidez y dan lugar a excelentes propiedades de separación de gases²¹⁵.

La idea de este capítulo es utilizar una estructura espiro-bisindano, molécula de carácter aromático y que posee grupos cicloalifáticos con un átomo espiránico, lo que da lugar a estructuras de elevada rigidez debido a la disposición ortogonal de los anillos aromáticos como se muestra en la Figura 1. Este grupo cardo-cicloalifático es conformacionalmente muy rígido debido a que la rotación de los anillos aromáticos está seriamente restringida por la estructura central espiránica^{216,217,218}.

²¹³ B. W. Chun, *Packing density and gas permeability of copolyimides containing bicycle[2,2]oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxylic dianhydride constituent*, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 33, 731 (1995).

²¹⁴ J. V. Farr, D. Kratzner, T. E. Glass, D. Dunson, Q. Ji and J. E. McGrath, *The synthesis and characterization of polyimide homopolymers based on 5(6)-amino-1-(4-aminophenyl)-1,3,3-trimethylindane*, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 38, 2840 (2000).

²¹⁵ B. G. Ghanem, N. B. McKeown, P. M. Budd and N. M. Al-Harbi, D. Fritsch, K. Heinrich, L. Starannikova, A. Tokarev and Y. Yampolskii, *Synthesis, characterization, and gas permeation properties of a novel group of polymers with intrinsic microporosity: PIM-polyimides*, *Macromolecules*, 42, 7881 (2009).

²¹⁶ Q. Zhang, G. Chen and S. Zhang, *Synthesis and properties of novel soluble polyimides having a spirobisindane-linked dianhydride unit*, *Polymer*, 48, 2250 (2007).

²¹⁷ S. K. Sen and S. Banerjee, *Spiro-bisindane containing fluorinated poly(ether imide)s: Synthesis, characterization and gas separation properties*, *J. Membr. Sci.*, 365, 329 (2010).

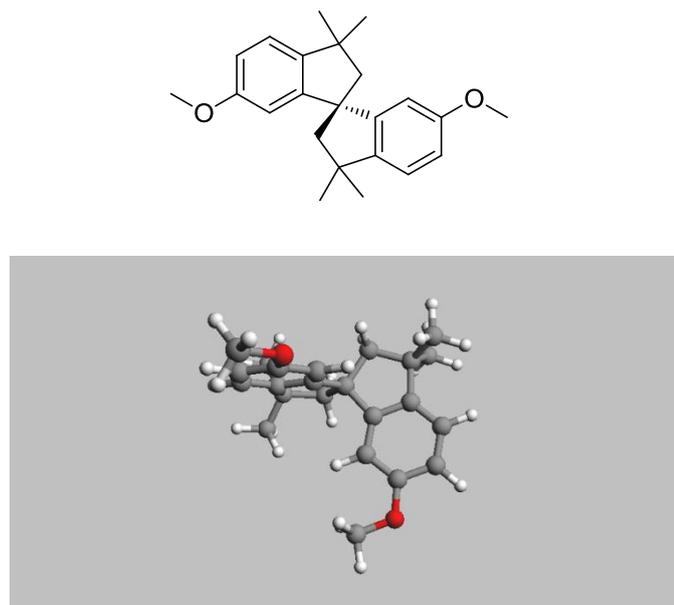


Figura 1. Estructura química de la unidad espiro-bisindano

La combinación de esta estructura de elevada rigidez y muy voluminosa con la movilidad proporcionada con los grupos éter en la cadena macromolecular, debiera proporcionar unas selectividades mayores que en el resto de PIs estudiadas anteriormente, como se ha mostrado en estudios con PIs de estructuras similares^{216,219,220,221,222}. La movilidad proporcionada por los grupos éteres puede modularse gracias a la incorporación de unidades trifluorometilo convenientemente situadas, como se ha realizado en capítulos anteriores.

Siguiendo con esta línea, y con el objetivo final de encontrar relaciones entre estructura y propiedades, se presentan a continuación la síntesis, caracterización y propiedades como membranas de separación de gases de una nueva familia de PIs espiránicas, de la que no se ha encontrado ninguna referencia en la bibliografía.

Se han sintetizado dos monómeros espiránicos diferentes, cuya estructura se muestra en la Figura 2: una diamina con dos grupos $-CF_3$ en las mismas posiciones que en las diaminas utilizadas anteriormente (en posición *orto* al éter) y otra sin dichos

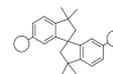
²¹⁸ S. Thomas, I. Pinnau, N. Du and M. D. Guiver, *Pure and mixed-gas permeation properties of a microporous spirobisindane-based ladder polymer (PIM-1)*, J. Membr. Sci., 333, 125 (2009).

²¹⁹ B. Dasgupta, S. K. Sen and S. Banerjee, *Gas transport properties of fluorinated poly(ether imide) membranes containing indan moiety in the main chain*, J. Membr. Sci., 345, 249 (2009).

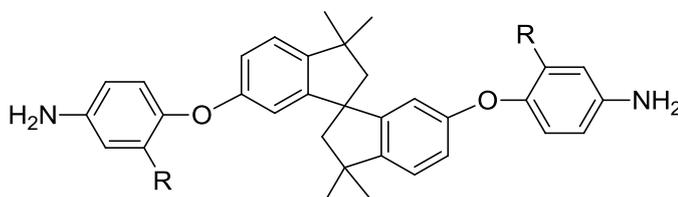
²²⁰ S. K. Sen and S. Banerjee, *Gas transport properties of fluorinated poly(ether imide) films containing phthalimidine moiety in the main chain*, J. Membr. Sci., 350, 53 (2010).

²²¹ S. Banerjee, G. Maier, C. Dannenberg and J. Springer, *Gas permeability of novel poly(arylene ether)s with terphenyl unit in the main chain*, J. Membr. Sci., 229, 63 (2004).

²²² Z. Xu, C. Dannenberg, J. Springer, S. Banerjee and G. Maier, *Gas separation properties of polymers containing fluorene moieties*, Chem. Mater., 14, 3271 (2002).



grupos. El objetivo es efectuar un estudio de las propiedades en gases y comparar los efectos de los grupos introducidos en las propiedades finales.



R= H, Diamina espiro-H
R=CF₃, Diamina espiro-CF₃

Figura 2. Estructura química de las diaminas sintetizadas.

En lo sucesivo y para facilitar la nomenclatura de las diaminas sintetizadas, se utilizarán diamina **espiro-H** y diamina **espiro-CF₃** para referirse a las mismas. En la síntesis de las PIs se ha utilizado, además del dianhídrido 6FDA como en anteriores capítulos, otro dianhídrido muy rígido como es el PMDA. Si bien se ha comprobado que las mejores propiedades las presentan las PIs que derivan del dianhídrido 6FDA, en este caso se ha considerado oportuno sintetizar también las derivadas de PMDA para comprobar si la introducción de un dianhídrido de extrema rigidez en la matriz polimérica produce una mejora sustancial de las propiedades. La idea es hacer materiales pseudo-PIMs (materiales de alta rigidez con centros que produzcan contorsiones en la cadena polimérica) que sean más fáciles de obtener que utilizando las vías descritas en la bibliografía. En la Figura 3 se muestra la estructura química de las PIs sintetizadas.

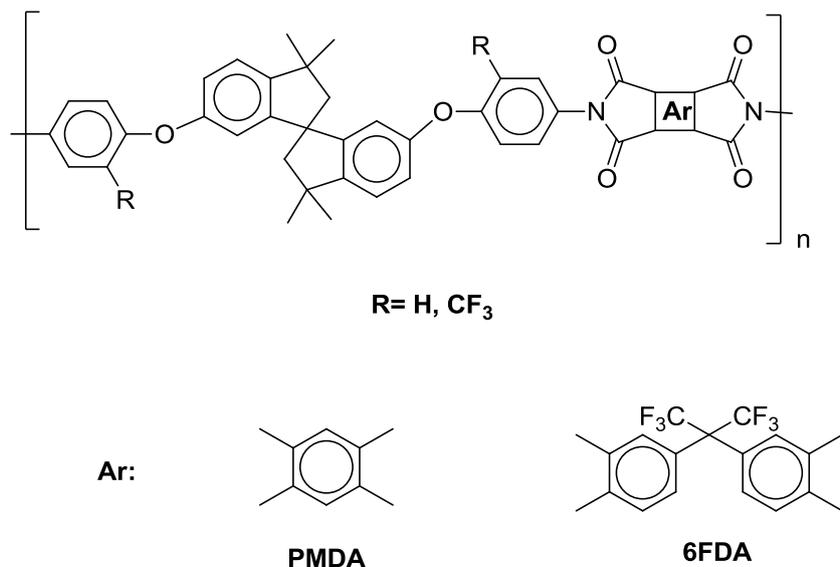
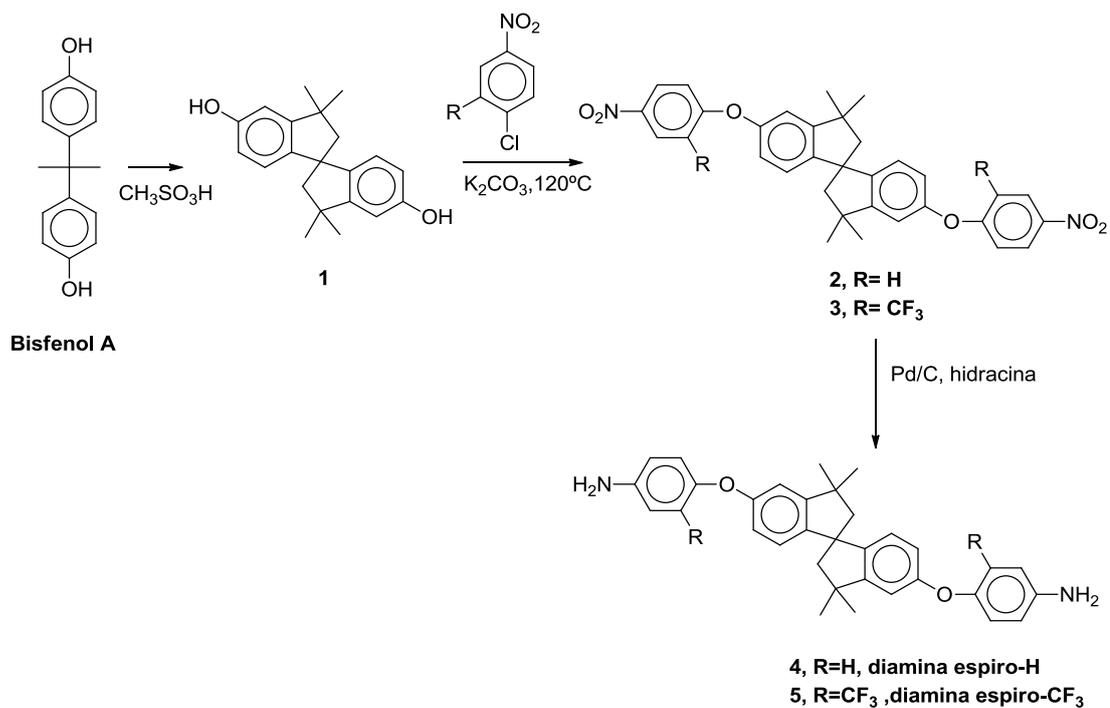


Figura 3. Estructura química de las PIs sintetizadas.

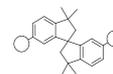
6.2 Parte experimental

6.2.1 Síntesis y caracterización de intermedios y monómeros

El procedimiento de síntesis que se ha seguido para la obtención de los monómeros se muestra en el Esquema 1.



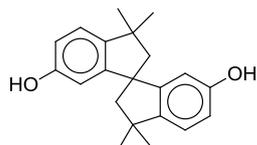
Esquema 1. Procedimiento general de síntesis de las diaminas sintetizadas.



Reactivos y disolventes

Todos los reactivos y disolventes son comerciales (de alta pureza) y se utilizaron sin purificación previa. Los detalles de los reactivos empleados se pueden encontrar en el Anexo A de esta Memoria.

3,3,3',3'-Tetrametil-1,1'-espirobi[indano]-6,6'-diol (1)



Se agitó una disolución de bisfenol A (50,0 g, 219 mmol) en 220 mL de ácido metanosulfónico durante 4 días a T ambiente. La disolución se precipitó en 750 mL de agua-hielo y se lavó con agua y con hexano varias veces. Se recristalizó en agua/ácido acético (5/4), se secó a 60 °C a vacío con P₂O₅ y se obtuvo el producto (1) con un rendimiento del 34%. Pf. 180-185 °C.

¹H RMN (300 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm): 8,98 (s, 2H), 6,99 (d, J = 8,17 Hz, 2H), 6,59 (dd, J = 8,17, 2,29 Hz, 2H), 6,09 (d, J = 2,26 Hz, 2H), 2,25 (d, J = 12,95 Hz, 2H), 2,09 (d, J = 12,90 Hz, 2H), 1,31 (s, 6H), 1,25 (s, 6H).

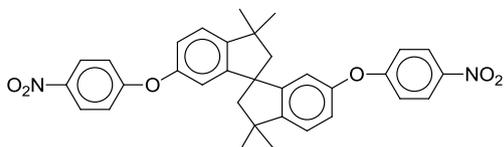
¹³C RMN (75 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm): 156,7; 151,4; 142,1; 122,3; 114,3; 109,8; 59,3; 56,8; 42,3; 31,6; 30,4.

Análisis Elemental C₂₁H₂₄O₂ (308,41 g/mol)

Calculado: C: 81,78%; H: 7,84%;

Hallado: C: 81,62%; H: 7,95%;

3,3,3',3'-Tetrametil-6,6'-bis(4-nitrofenoxi)-1,1'-espirobi[indano] (2)



En un matraz de 250 mL provisto de reflujo, se añadieron el espiro bisindano sintetizado anteriormente (1) (7,04 g, 22,7 mmol), 1-cloro-4-nitro-benceno (7,61 g, 48,0 mmol), K₂CO₃ anhidro (7,05 g, 51 mmol) y 70 mL de DMA anhidra. La disolución se agitó a 120 °C durante 40 h, hasta que la reacción se completó (la evolución de la reacción se siguió por cromatografía de capa fina, TLC). Se dejó enfriar a T ambiente, se extrajo con CHCl₃, se lavó con agua básica, con una disolución saturada de NaCl, y se secó sobre MgSO₄. Se concentró hasta sequedad y se recristalizó en una mezcla hexano/tolueno (2/3) para obtener el producto deseado (2) con un rendimiento del 75%; Pf. 203-204 °C.

^1H RMN (300 MHz, DMSO-*d*6, δ ppm): 8,64 (m, 2H), 8,29 (dd, 2H), 7,38 (s, 4H), 6,68 (m, 2H), 2,19 (s, 12H).

^{13}C RMN (75 MHz, DMSO-*d*6, δ ppm): 163,4; 153,5; 152,3; 149,3; 141,8; 126,0; 123,9; 119,8; 116,6; 116,0; 58,7; 57,1; 43,0; 31,3; 29,8.

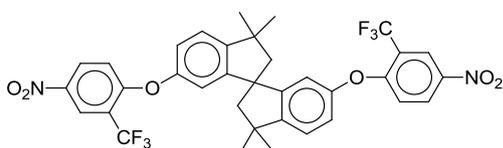
Análisis Elemental $\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_6$ (550,60 g/mol)

Calculado: C: 71,99%; H: 5,49%; N: 5,09%

Hallado: C: 72,24%; H: 5,22%; N: 5,11%

3,3,3',3'-Tetrametil-6,6'-bis[4-nitro-2-(trifluorometil)fenoxi]-1,1'-espirobi[indano]

(3)



Se siguió el mismo procedimiento que en la síntesis del compuesto (2) a partir del espiro bisindano bisfenol (1) (7,04 g, 22,7 mmol), del

1-cloro-2-trifluorometil-4-nitro-benceno (10,83 g, 48,0 mmol), K_2CO_3 anhidro (7,05 g, 51 mmol) y 70 mL de DMA anhidra y se agitó a 120 °C durante 4 h para obtener el producto dinitrado (3), que en este caso se obtuvo de manera muy limpia y se utilizó para el siguiente paso de reacción sin previa purificación. Rendimiento: 79%; Pf. 224-226 °C.

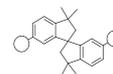
^1H RMN (300 MHz, DMSO-*d*6, δ ppm): 8,45 (d, $J = 2,67$ Hz, 2H), 8,16 (dd, $J = 9,23$, 2,76 Hz, 2H), 7,38 (d, $J = 8,26$ Hz, 2H), 7,06 (dd, $J = 8,24$, 2,29 Hz, 2H), 6,90 (d, $J = 9,26$ Hz, 2H), 6,69 (d, $J = 2,23$ Hz, 2H), 2,45 (d, $J = 13,01$ Hz, 2H), 2,24 (d, $J = 13,06$ Hz, 2H), 1,39 (s, 6H), 1,36 (s, 6H).

^{13}C RMN (75 MHz, DMSO-*d*6, δ ppm): 160,7; 153,5; 152,3; 149,3; 141,8; 126,0; 123,9; 119,8; 116,6; 116,0; 58,7; 57,1; 43,0; 31,3; 29,8.

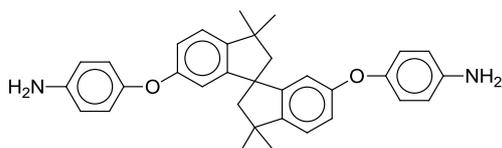
Análisis Elemental $\text{C}_{35}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_6$ (686,60 g/mol)

Calculado: C: 61,23%; H: 4,11%; N: 4,08%

Hallado: C: 61,38%; H: 4,22%; N: 4,30%



4,4'-{3,3,3',3'-Tetrametil-1,1'-espirobi[indano]-6,6'-diilbis(oxi)}dianilina (4)



En un matraz de tres bocas, equipado con una entrada de nitrógeno y un refrigerante, se añadieron el compuesto dinitrado (2) (4,46 g, 8,1 mmol), paladio sobre carbono, Pd/C (0,45 g, 10% peso) y 90 mL de etanol absoluto. Sobre la mezcla de reacción se añadió lentamente hidracina monohidrato (13 mL) durante una hora a temperatura de reflujo bajo atmósfera de nitrógeno. Se agitó a dicha T durante 24 h hasta que se observó por TLC que la reacción había terminado. Se dejó enfriar a T ambiente, se filtró sobre Celita, para eliminar los restos del Pd, y se eliminó la mayor parte del disolvente concentrando a sequedad. Se precipitó el crudo de reacción sobre agua para obtener un producto blanco, que se lavó con agua y hexano y se secó a 60 °C en una estufa a vacío. Rendimiento: 94%; Pf. 210-216 °C. Este compuesto después de ser sublimado presentó un pf. 215-217 °C.

^1H RMN (300 MHz, DMSO-*d*6, δ ppm): 7,11 (d, $J = 8,30$ Hz, 2H), 6,70 (dd, $J = 8,30, 2,34$ Hz, 2H), 6,67-6,62 (m, 4H), 6,56-6,51 (m, 4H), 6,18 (d, $J = 2,31$ Hz, 2H), 4,91 (s, 4H), 2,30 (d, $J = 13,03$ Hz, 2H), 2,09 (d, $J = 12,99$ Hz, 2H), 1,28 (s, 6H), 1,27 (s, 6H).

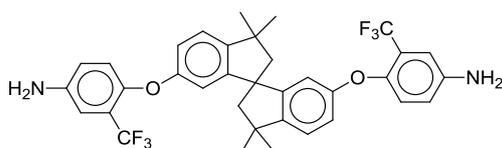
^{13}C RMN (75 MHz, DMSO-*d*6, δ ppm): 158,1; 151,2; 146,0; 145,3; 144,9; 122,8; 120,1; 116,0; 114,6; 111,4; 59,0; 57,0; 42,4; 31,3; 30,1.

Análisis Elemental C₃₃H₃₄N₂O₂ (490,64 g/mol)

Calculado: C: 80,78%; H: 6,98%; N: 5,71%

Hallado: C: 80,94%; H: 7,06%; N: 5,75%

4,4'-{3,3,3',3'-Tetrametil-1,1'-espirobi[indano]-6,6'-diilbis(oxi)}bis[3-(trifluorometil)anilina] (5)



Se siguió el mismo procedimiento que en la síntesis del compuesto (4) pero en este caso a partir del precursor dinitrado (3) (4,50 g, 6,6 mmol), la diamina deseada (5) se obtuvo con rendimiento casi cuantitativo (99%) Pf. 183-188 °C. Este compuesto después de ser sublimado presentó un pf. 188-189 °C

^1H RMN (300 MHz, DMSO-*d*6, δ ppm): 7,14 (d, $J = 8,31$ Hz, 2H), 6,85 (d, $J = 2,14$ Hz, 2H), 6,76-6,68 (m, 6H), 6,13 (d, $J = 2,30$ Hz, 2H), 5,38 (s, 4H), 2,30 (d, $J = 13,04$ Hz, 2H), 2,09 (d, $J = 13,00$ Hz, 2H), 1,27 (s, 12H).

^{13}C RMN (75 MHz, DMSO-*d*6, δ ppm): 157,7; 151,2; 145,8; 145,3; 142,7; 125,6; 123,4; 122,8; 122,0; 121,7; 121,3; 118,8; 116,6; 112,0; 111,0; 59,0; 57,0; 42,4; 31,2; 30,0.

Análisis Elemental $\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2$ (626,63 g/mol)

Calculado: C: 67,08%; H: 5,15%; N: 4,47%

Hallado: C: 67,19%; H: 5,27%; N: 4,02%

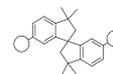
6.2.2 Síntesis de poliimidas y preparación de películas poliméricas

Los dianhídridos 6FDA y PMDA, así como las diaminas espiro-H y espiro- CF_3 , se purificaron por sublimación y se calentaron a 190 °C a vacío durante 2 h antes de la reacción. Los detalles de los monómeros comerciales, reactivos y disolventes utilizados se pueden encontrar en el Anexo A de esta Memoria.

Las poliimidas se obtuvieron a partir de las diaminas sintetizadas anteriormente y de los dianhídridos 6FDA y PMDA vía polimerización convencional en dos pasos. En el primero se obtiene el ácido poliámico y en el segundo se produce la ciclodeshidratación, en este caso vía imidación química, tal como se describe a continuación:

En un matraz de tres bocas provisto de refrigerante, entrada de nitrógeno y agitación mecánica, se añadieron la diamina (1,60 mmol) y 3 mL de DMA (con corriente de N_2 durante toda la reacción). Se agitó hasta que la diamina se disolvió completamente y entonces se enfrió la disolución a 0 °C y se añadió el dianhídrido 6FDA (1,60 mmol) seguido de otros 3 mL de DMA. Se agitó, dejándose alcanzar T ambiente, durante 16 h.

Posteriormente se añadió anhídrido acético (12,8 mmol) y piridina (12,8 mmol) a la disolución de poliámico, se agitó a T ambiente durante 1 h, a 40 °C 1 h y a 60 °C 1 h más.



Una vez enfriada la disolución de poliimida se precipitó en 300 mL de una mezcla agua/etanol (2/1) y se lavó sucesivamente en agua y en etanol. El polímero se secó a 150 °C a vacío durante 16 h.

Hay que señalar que en el caso de la reacción del PMDA y la diamina sin grupos CF₃ (**4**), debido a que el polímero precipitó durante el proceso de ciclodeshidratación, fue necesario llevar a cabo la ciclación de forma térmica.

Las películas poliméricas se prepararon como se especificó en el capítulo 2, disolviendo los polímeros en una mezcla de DMA/xileno (10/1) al 5-6% (p/v). Las disoluciones se filtraron, se extendieron en una placa de vidrio previamente nivelada y se calentaron a 60 °C durante 16 h y a 80 °C durante 3 horas más. Se realizó un tratamiento térmico con el fin de eliminar todo el disolvente residual, calentando cada membrana a una temperatura 15 °C por encima de T_g. El protocolo térmico para cada serie de polímeros fue el siguiente:

-6FDA-espiro-H: 150 °C/3h/vacío, 180 °C/1h/vacío, 200 °C/30 min/N₂, 250 °C/30min/N₂ y 280 °C/5min/N₂.

-6FDA-espiro-CF₃: 150 °C/3h/vacío, 180 °C/1h/vacío, 200 °C/30 min/N₂, 250 °C/30min/N₂ y 260 °C/5min/N₂.

-PMDA-espiro-H: El tratamiento térmico en este caso incluyó la ciclación del ácido poliámico en estado sólido: 150 °C/3h/vacío, 180 °C/1h/vacío, 200 °C/30min/N₂, 250 °C/15min/N₂, 300 °C/15min/N₂, 350 °C/5min/N₂.

-PMDA-espiro-CF₃: 150 °C/3h/vacío, 180 °C/1h/vacío, 200 °C/30 min/N₂, 250 °C/15min/N₂, 300 °C/5min/N₂.

6.3 Resultados y discusión

6.3.1 Síntesis y caracterización de monómeros

La síntesis de monómeros constó de tres pasos de reacción utilizando como producto de partida bisfenol A. La ruta sintética se puede ver en el Esquema 1. Una vez formado el diol espiránico en medio ácido²²³ (**1**), se hizo reaccionar con el cloronitrobenzeno correspondiente (con o sin grupos CF₃) mediante una sustitución nucleófila

²²³ W.-F. Chen, H.-Y. Lin and S. A. Dai, *Generation and synthetic uses of stable 4-[2-isopropylidene]-phenol carbocation from bisphenol A*, Org. Lett. 6, 2341 (2004).

aromática del compuesto haloaromático con consecuente formación de los grupos éteres, obteniéndose los compuestos dinitrados buscados (2) y (3). Por último, la reducción de los grupos nitro se realizó de manera limpia y cuantitativa con Pd/C e hidracina para obtener las correspondientes diaminas (4) y (5) con buen rendimiento.

La purificación del compuesto espiro diol intermedio fue necesaria para obtener de manera más limpia los productos deseados en los siguientes pasos de reacción. El rendimiento fue muy inferior al reportado por Chen *et. al.*²²³. Si se considera el rendimiento del crudo de la reacción entonces la síntesis de esta memoria se asemeja al reportado (reacción prácticamente cuantitativa). El rendimiento para el resto de intermedios y diaminas fue superior al 75% en todos los casos.

Los datos de RMN y análisis elemental confirmaron la estructura de los intermedios y de las diaminas.

En la optimización de las reacciones de policondensación, utilizando los monómeros obtenidos en la síntesis, se observó que no se conseguían poliimidas con peso molecular suficiente para obtener películas con buenas propiedades mecánicas. No obstante, tras sublimar las diaminas (210-220 °C) se prepararon poliimidas con buenos pesos moleculares en el caso de la polimerización con el dianhídrido 6FDA. Lamentablemente, no fue posible en el caso de la polimerización con PMDA obtener películas con propiedades mecánicas suficientes para su ensayo como membrana para separaciones de gases. Los detalles se comentan en el apartado 6.3.2.1 de síntesis de polímeros.

6.3.1.1 Espectroscopía de RMN

En las Figuras 4-7 se muestran los espectros de ¹H RMN de los intermedios dinitrados y de las diamina spiro-CF₃ y espiro-H respectivamente. La asignación se hizo sin dificultad al igual que para el resto de intermedios y monómeros. Los espectros de ¹³C RMN se pueden encontrar en el Anexo B de esta memoria.

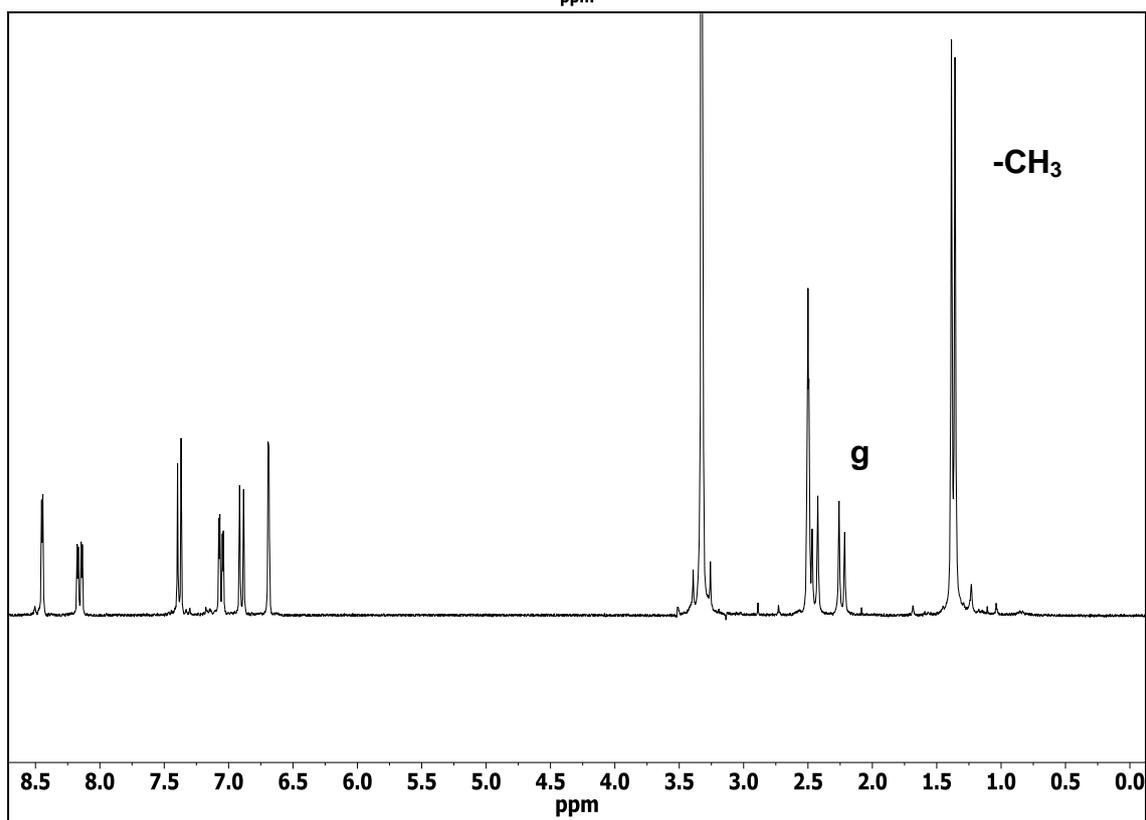
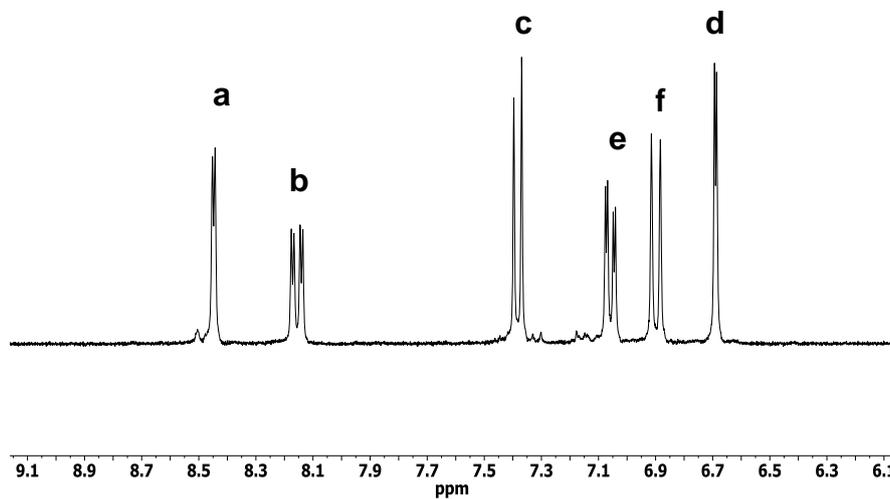
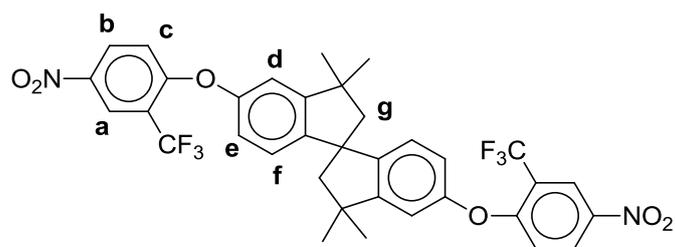
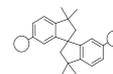


Figura 4. Ampliación y espectro completo de ^1H -RMN del compuesto (3): el intermedio dinitrado precursor de la diamina espiro- CF_3 .

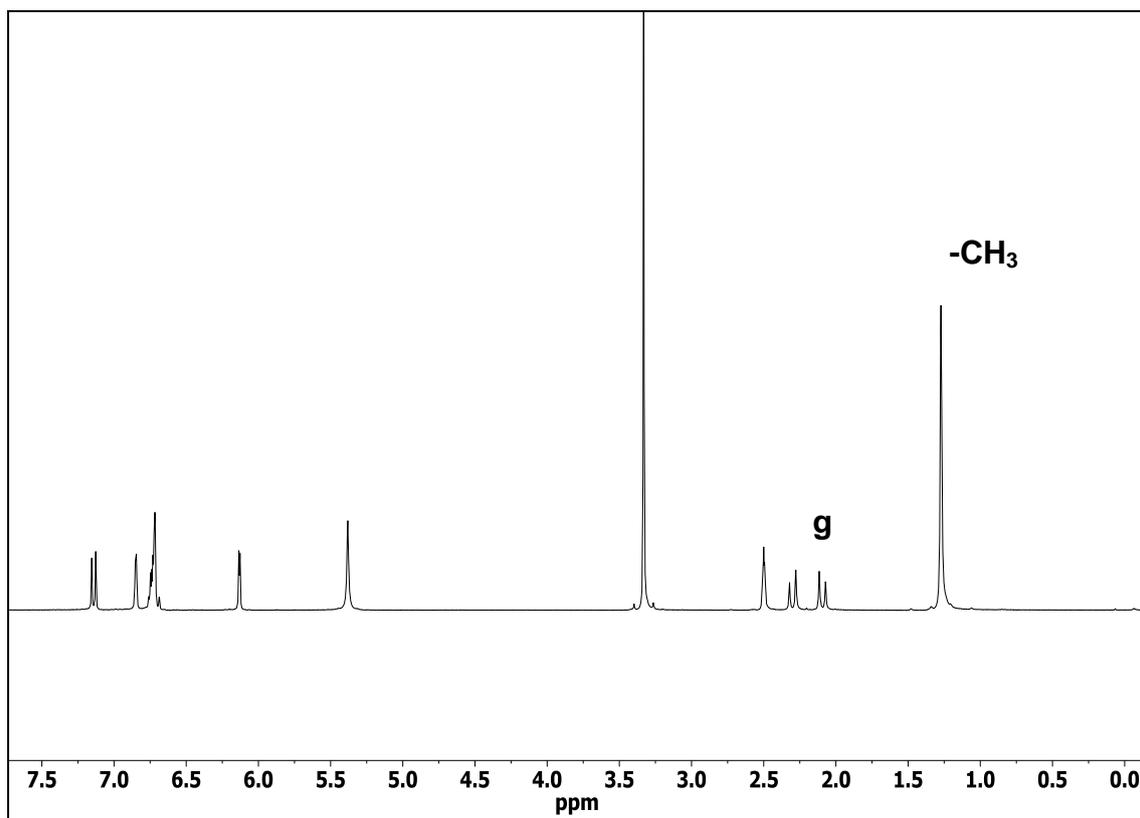
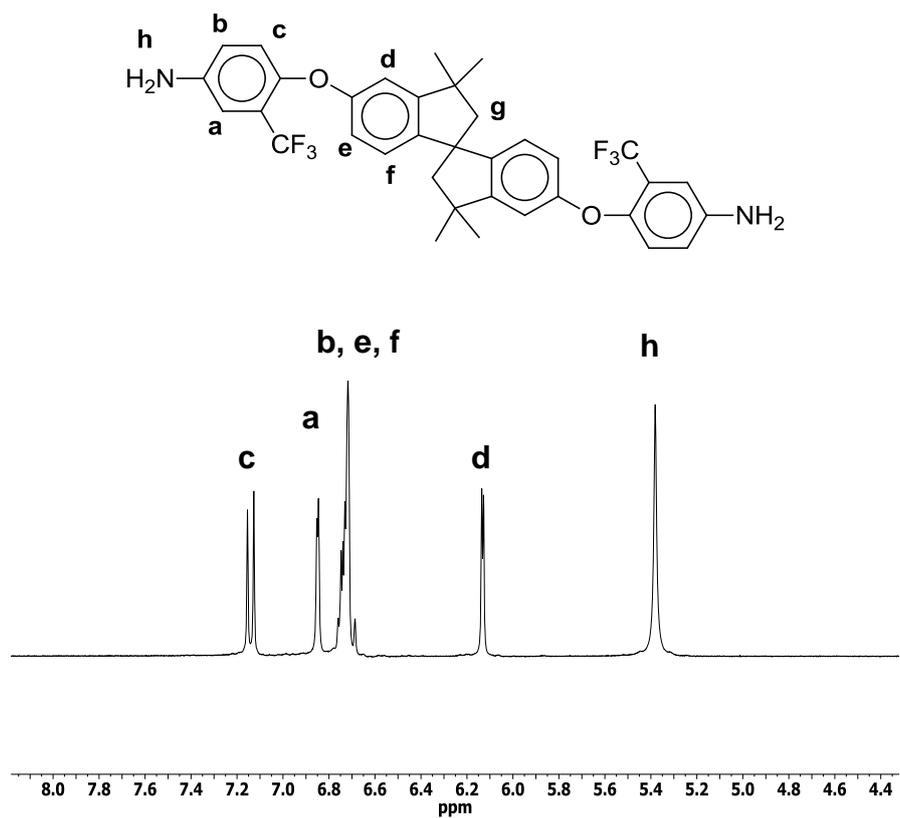


Figura 5. Ampliación y espectro completo de ¹H-RMN del compuesto (5), la diamina espiro-CF₃.

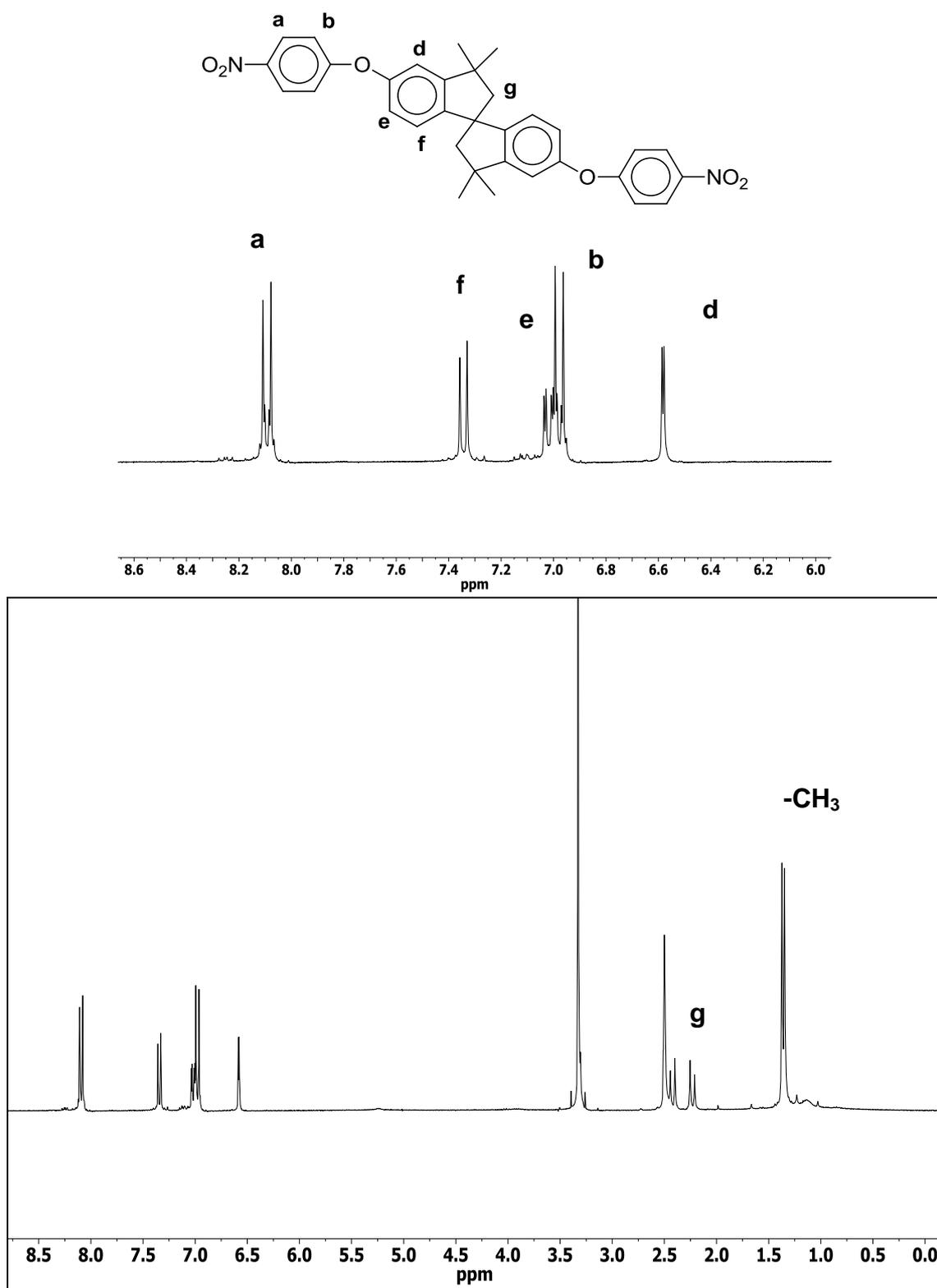
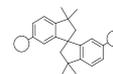


Figura 6. Ampliación y espectro completo de ¹H-RMN del compuesto (2): el intermedio dinitrado precursor de la diamina espiro-H.

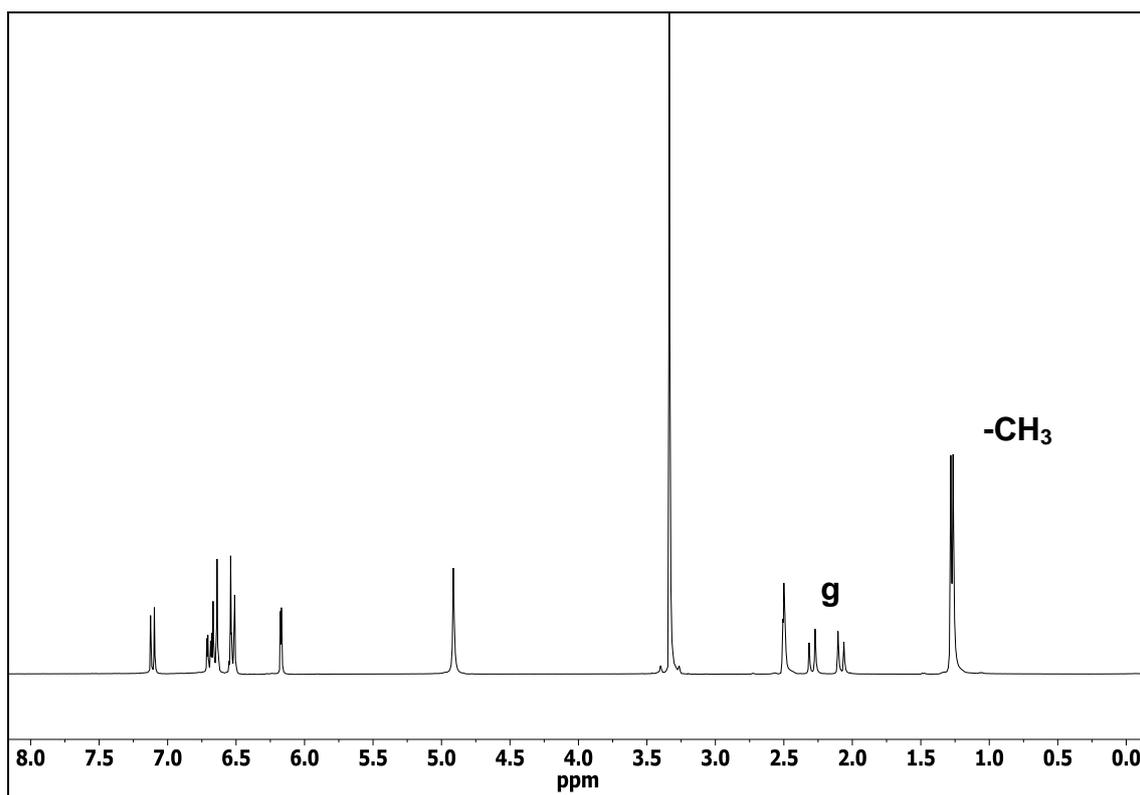
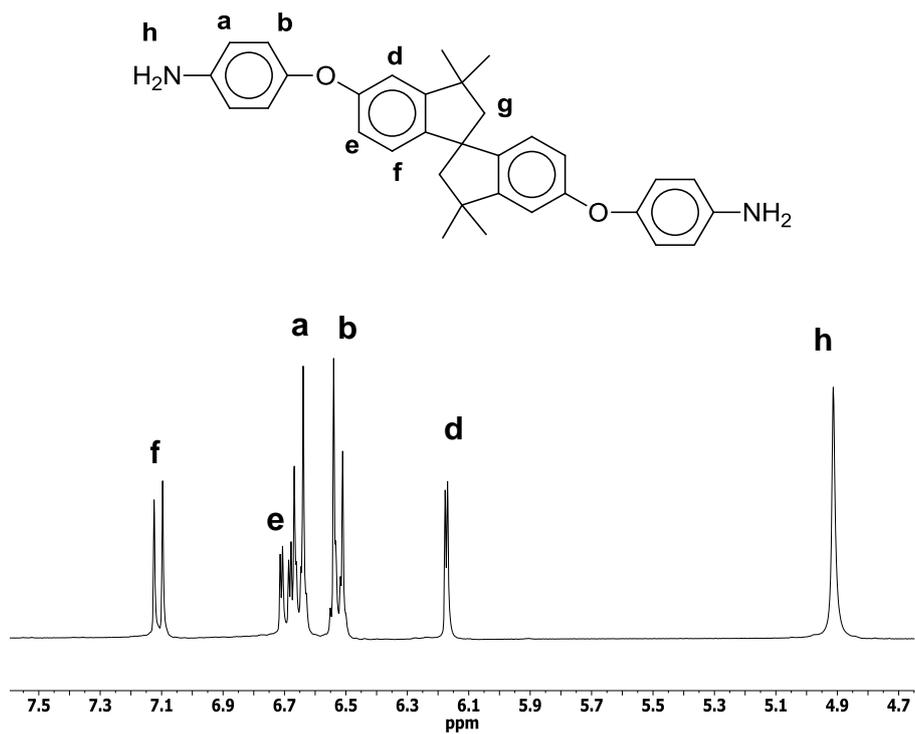
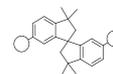


Figura 7. Ampliación y espectro completo de ^1H -RMN del compuesto (4), la diamina espiro-H.



6.3.2 Síntesis y caracterización de polímeros

6.3.2.1 Síntesis de polímeros y preparación de películas poliméricas

Una vez purificadas las diaminas por sublimación, se obtuvieron poliimidas derivadas del dianhídrido 6FDA con alto peso molecular. Así, las películas preparadas presentaron buenas propiedades mecánicas, como se muestra en la Figura 8.



Figura 8. Película de la PI 6FDA-epi-CF₃.

Sin embargo, para las PIs derivadas de PMDA no se consiguieron películas con propiedades mecánicas suficientes para ensayar estos materiales como membranas de separación de gases. Estos resultados concuerdan con los publicados por Banerjee *et al.* para unas PIs de estructura similar, donde tampoco fue posible la obtención de la PI derivada de PMDA con peso molecular alto²¹⁷. Para solucionar este problema se intentaron, sin éxito, varios métodos de polimerización alternativos, como la polimerización en *m*-cresol, o la polimerización vía sililación *in situ*^{224,225}.

En el caso de la poliimida PMDA-epi-CF₃, fue posible la ciclación química debido a la solubilidad que confieren los grupos trifluorometilo, pero la película no tuvo tampoco las propiedades mecánicas suficientes para su evaluación como membrana.

El caso más problemático fue el de PMDA-epi-H; primero, por la insolubilidad del polímero, que impidió su ciclación química, y segundo, porque los diferentes métodos utilizados en la ciclación térmica (rampas de T más rápidas, más lentas, atmósfera de N₂, etc.) no dieron lugar a una película consistente, como se muestra en la Figura 9.

²²⁴ D. M. Muñoz, J. G. de la Campa, J. de Abajo and A. E. Lozano, *Experimental and theoretical study of an improved activated polycondensation method for aromatic polyimides*, *Macromolecules*, 40, 8225 (2007).

²²⁵ D. M. Muñoz, M. Calle, J. G. de la Campa, J. de Abajo and A. E. Lozano, *An improved method for preparing very high molecular weight polyimides*, *Macromolecules*, 42, 5892 (2009).



Figura 9. Intento de formación de películas de la PI PMDA-epi-H.

Una justificación posible a este resultado podría ser que en este caso se ha obtenido una PI que posee una estructura polimérica de extrema rigidez, sin apenas flexibilidad conformacional (sistema pseudo-PIM). Este tipo de estructuras son complejas de obtener, debido a los estrictos requisitos conformacionales necesarios en la síntesis del polímero. Para comprobar el tipo de disposición que adoptan las cadenas de polímeros, se modeló mediante métodos de mecánica molecular una cadena de 10 unidades estructurales de los polímeros derivados de PMDA y las diaminas epi-H y epi-CF₃, respectivamente. Estos modelos se presentan en la Figura 10. Se observa en esas estructuras la elevada rigidez de las cadenas macromoleculares para ambas diaminas. Esta rigidez es inferior, teóricamente, que la de un verdadero sistema PIM donde no existen grupos flexibilizantes²²⁶. No obstante, PMDA-epi-H y PMDA-epi-CF₃ se asemejan a otros polímeros derivados de poliimidas que poseen grupos epi²²⁷. Es decir, hablando de una manera geométrica, estos materiales constan de una unidad rígida lineal (imida del PMDA con el anillo aromático que porta el grupo amino), otra contorsionada formada por unidades rígidas unidas ortogonalmente y un grupo éter que permite que esas unidades rígidas ocupen un cierto espacio conformacional. Esta idea geométrica se observa en la Figura 10, donde se pueden ver las secuencias rígidas lineales alternando con los puntos en los que existe una cierta flexibilidad y con las estructuras ortogonales.

²²⁶ J. Weber, Q. Su, M. Antonietti and A. Thomas, *Exploring Polymers of Intrinsic Microporosity – Microporous, Soluble Polyamide and Polyimide*, *Macromol. Rapid Commun.*, 28, 1871 (2007).

²²⁷ D. S. Reddy, C.-F. Shu and F.-I. Wu, *Synthesis and characterization of soluble polyimides derived from 2,2'-bis(3,4-dicarboxyphenoxy)-9,9'-spirobifluorene dianhydride*, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 40, 262 (2002).

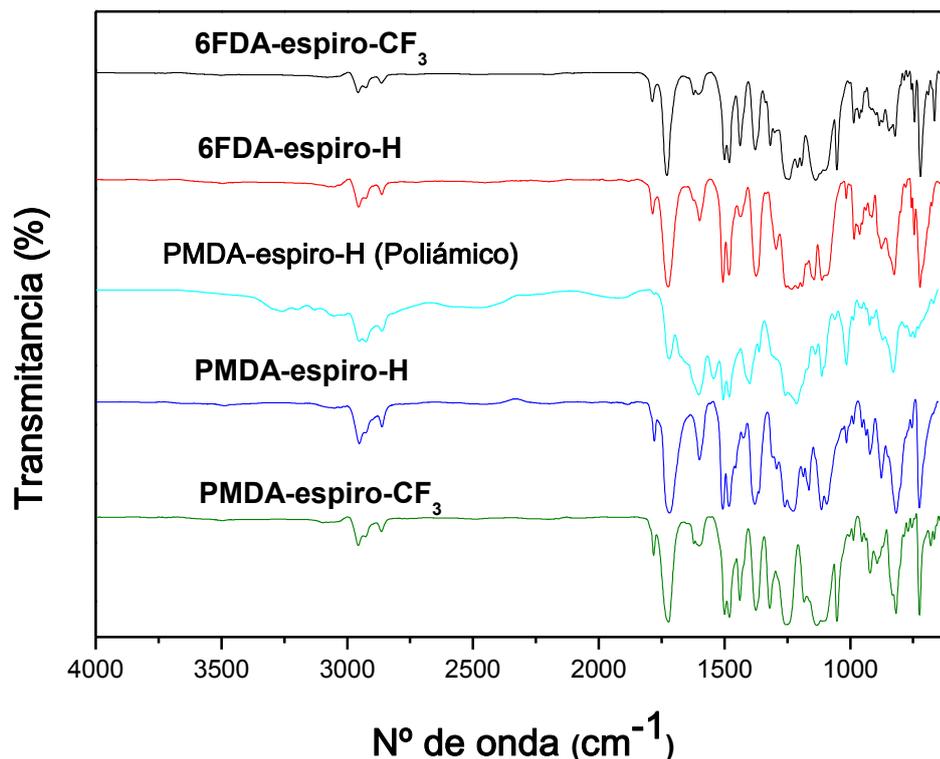


Figura 11. Espectros de ATR-FTIR para las PIs espiránicas.

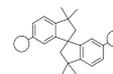
En los espectros se pueden observar claramente las diferencias entre el ácido poliámico y la imida completamente ciclada a 350 °C. En el ácido poliámico aparecen las bandas características de amidas a 1.680 cm^{-1} , (tensión C-O) y en la zona superior, en el intervalo entre 3.450 y 3.300 cm^{-1} , se localizan las señales correspondientes a las tensiones del grupo -NH de la amida y del -OH .

Todas las poliimididas presentaron las bandas características del grupo imida en la región de 1.780 y 1.720 cm^{-1} (tensión C=O asimétrica y C=O simétrica, respectivamente), $1.380\text{-}1.350\text{ cm}^{-1}$ (tensión C-N) y a 1.145 y $750\text{-}720\text{ cm}^{-1}$ (señales correspondientes a la deformación C-N del anillo de imida).

La banda a 1.250 cm^{-1} es característica de la tensión aril-éter en la imida (fluoro-poli(éter-imidas))²²⁸.

Respecto a los grupos laterales, cabe destacar las bandas de tensión simétrica y asimétrica de grupos CF_3 , que aparecen en torno a 1.135 y 1.205 cm^{-1} , respectivamente,

²²⁸ I. S. Chung, K. H. Kim, Y. S. Lee and S. Y. Kim, *Poly(arylene ether)s with trifluoromethyl groups via meta-activated nitro displacement reaction*, *Polymer*, 51, 4477 (2010).



así como las bandas a 2.965 cm^{-1} y 1.370 cm^{-1} que se corresponden con la tensión de los enlaces C-H alifáticos y C-CH₃ de los grupos *tert*-butílicos, respectivamente

6.3.2.4 Análisis elemental

En la Tabla 1 se muestran los datos del análisis elemental para las poliimidas espiránicas sintetizadas.

Tabla 1. Análisis elementales de las PIs espiránicas.

Polímero	%C	%H	%N
	teórico/hallado	teórico/hallado	teórico/hallado
6FDA-espiro-H	69,48/ 69,16	4,04/ 3,80	3,12/ 2,89
6FDA-espiro-CF₃	62,67/ 62,45	3,31/ 3,33	2,71/ 2,61
PMDA-espiro-H	76,77/ 75,96	4,79/ 4,44	4,16/ 3,96
PMDA-espiro-CF₃	66,83/ 66,52	3,74/ 3,58	3,46/ 3,25

Se puede observar la buena concordancia entre los valores experimentales y los teóricos, confirmando junto con el resto de técnicas (RMN y ATR) la estructura química de las nuevas poliimidas. Hay que señalar que las mayores discrepancias se han dado para el polímero PMDA-espiro-H.

6.3.2.5 Difracción de rayos X (WAXS)

La caracterización estructural de las membranas se llevó a cabo mediante difracción de rayos X a ángulos altos (WAXS) (Figura 12). Todas las poliimidas mostraron un halo amorfo con la excepción de PMDA-espiro-H, que presentó unos picos de difracción que indicaban cristalinidad. Esta cristalinidad podría ser la responsable de la insolubilidad que se observó durante la síntesis de la poliimida. Por otro lado, parece evidente que la introducción de los grupos CF₃ en la diamina impidió el empaquetamiento eficiente de las cadenas de la poliimida PMDA-espiro-CF₃, al presentar ésta sólo el típico halo amorfo.

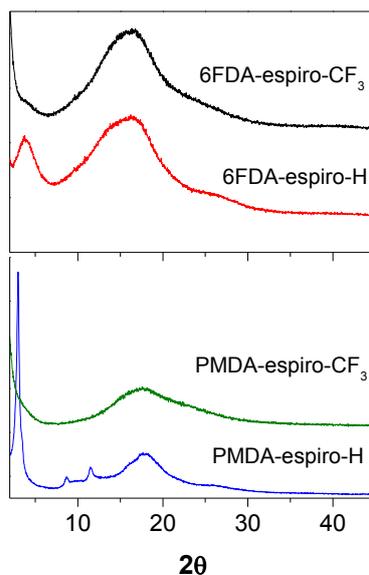


Figura 12. Difractogramas WAXS de las PIs espiránicas.

Para las poliimidas derivadas de 6FDA, los perfiles de difracción son parecidos, con la excepción de 6FDA-epi-H que muestra un máximo a $3,8^\circ$, lo que corresponde a un espaciado de $23,2 \text{ \AA}$. Esta distancia aparece como un pequeño hombro en la poliimida análoga con grupos CF_3 . Esta distancia podría asociarse con una distancia intrasegmental, presumiblemente de la diamina.

Con respecto al efecto del dianhídrido, si se comparan la PMDA-epi- CF_3 con la 6FDA-epi- CF_3 , el halo amorfo de la primera aparece desplazado hacia ángulos más altos, lo que indica una contribución mayor de las distancias más pequeñas, que podría ser asociado con una menor separación de las cadenas y por tanto con un menor volumen libre.

6.3.3 Propiedades de las poliimidas

6.3.3.1 Solubilidad

Como puede observarse en la Tabla 2, todas las poliimidas sintetizadas, con la excepción de PMDA-epi-H, presentaron excelentes solubilidades a temperatura ambiente, no sólo en los disolventes utilizados normalmente para la preparación de membranas, sino también en disolventes orgánicos comunes como CHCl_3 o THF. La poliimida PMDA-epi-H resultó insoluble en todos los disolventes ensayados, y solo se hinchó levemente en *m*-cresol caliente.

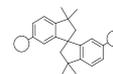


Tabla 2. Solubilidad de las PIs espiránicas

Polímero	CHCl ₃	THF	DMA	NMP	<i>m</i> -Cresol
6FDA-espiro-H	++	++	++	++	++
6FDA-espiro-CF ₃	++	++	++	++	++
PMDA-espiro-H	-	-	-	-	+-
PMDA-espiro-CF ₃	++	++	++	++	++

++ soluble en frío, +- parcialmente soluble en caliente, - insoluble

6.3.3.2 Propiedades térmicas

En general, como se muestra en las termogravimetrías recogidas en la Figura 13, todas las poliimididas presentaron una excelente estabilidad térmica, descomponiéndose por encima de los 500 °C. Por ello, esta familia es la más estable térmicamente de todas las estudiadas en esta memoria.

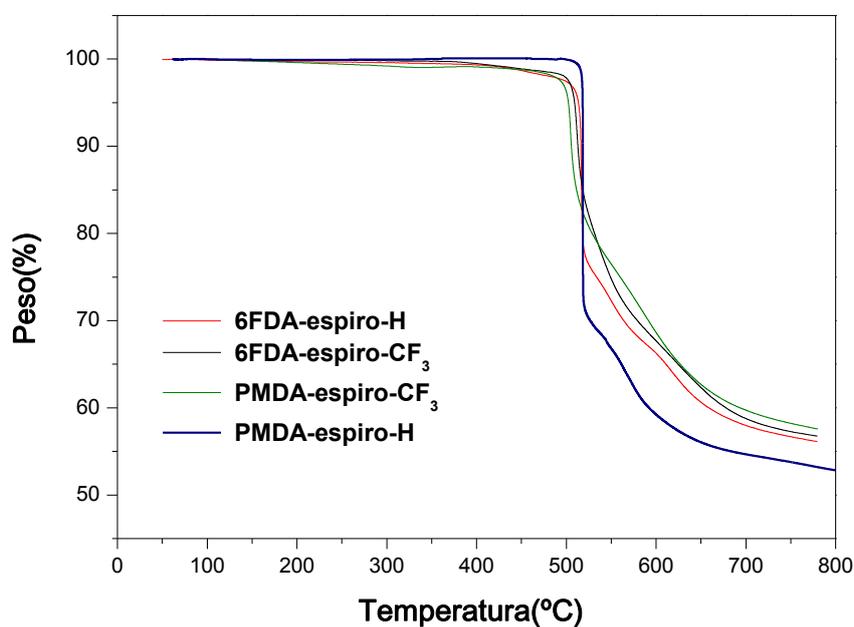


Figura 13. Termogramas de las PIs espiránicas.

En la Tabla 3 se recogen los valores de T_d y residuos carbonados a 800 °C de las poliimididas espiránicas procesadas como películas.

Tabla 3. Temperaturas de degradación y residuo carbonados, en atmósfera de nitrógeno, de las PIs espiránicas.

Polímero	Td (°C)	Rc (%)
6FDA-espiro-H	515	57
6FDA-espiro-CF ₃	510	57
PMDA-espiro-H	520	53
PMDA-espiro-CF ₃	500	58

Todas las poliimidas siguieron un patrón muy similar de descomposición, siendo PMDA-espiro-H, la única que presentó una gráfica de descomposición algo diferente. Las poliimidas derivadas de la diamina espiro-H presentaron los valores más altos de degradación.

El residuo carbonado fue superior al 50% en todos los casos, lo cual es debido al carácter altamente aromático de estos materiales. El menor residuo carbonado lo presentó PMDA-espiro-H, posiblemente debido al menor peso molecular de este polímero.

La Figura 14 muestra las curvas de calorimetría y la Tabla 4 recoge los valores de Tg de las poliimidas espiránicas.

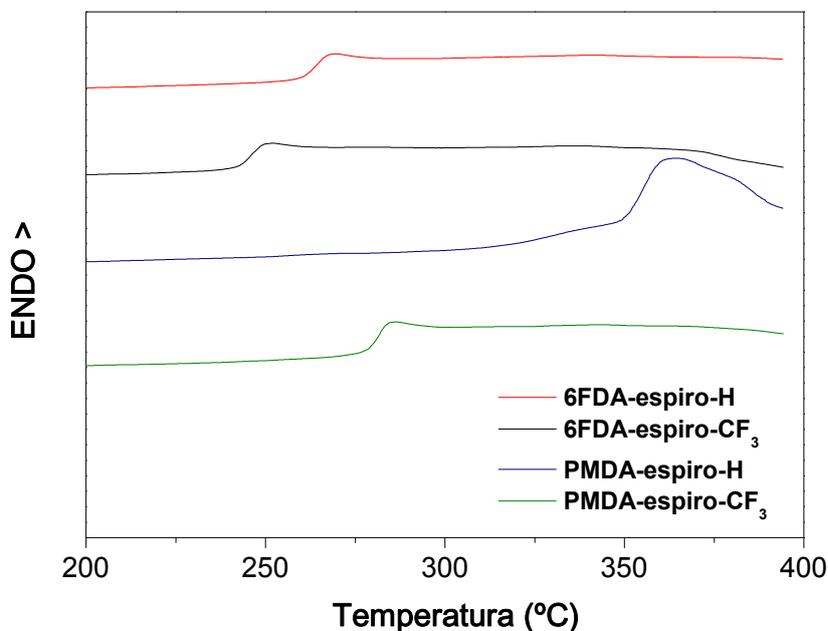
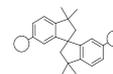


Figura 14. Calorimetrías de las PIs espiránicas.



Todos los polímeros mostraron el típico escalón asociado con la transición vítrea, con la excepción de la poliimida PMDA-espiro-H, donde se observó un máximo endotérmico por encima de los 350. Este hecho podría asociarse con la cristalinidad observada por WAXS. Por ello, en el caso de PMDA-espiro-H, aunque existe un escalón en la zona de 320 °C que pudiera asociarse a una transición vítrea, hemos considerado conveniente decir que no fue posible detectar la Tg por DSC.

Tabla 4. Valores de Tg de las PIs espiránicas.

Polímero	Tg (°C)
6FDA-espiro-H	265
6FDA-espiro-CF₃	245
PMDA-espiro-H	---
PMDA-espiro-CF₃	280

Todas las poliimididas espiránicas presentaron Tgs superiores a 245 °C, debido a la elevada rigidez introducida por la estructura espiránica en la unidad repetitiva. La mayor Tg observada fue la de PMDA-espiro-CF₃, que es bastante superior a la de las poliimididas derivadas de 6FDA, posiblemente por la mayor rigidez que el PMDA y los grupos CF₃ confieren a la cadena molecular. En el caso de la 6FDA-espiro-CF₃, la presencia de los grupos CF₃ no llevó a una mayor Tg, ya que fue 10 °C más baja que la de 6FDA-espiro-H. Este hecho contrasta con lo que se observó en el estudio de las PIs derivadas de CF₃TBAPB en el capítulo 3, donde no se encontraron apenas diferencias con respecto a la familia de TBAPB.

En la Figuras 15 y 16, se presentan los modelos moleculares de las unidades repetitivas de las PIs. Se puede observar la fuerte contorsión que produce el centro espiránico en la conformación primaria de estos modelos. En el caso de las PIs derivadas de PMDA, los únicos grupos presentes en la unidad estructural que pueden rotar son los anillos conectados a través del oxígeno del grupo éter. Esta rotación está mucho más impedida en el caso del polímero que posee el grupo trifluorometilo en posición *orto* a ese grupo éter. Por ello, la menor Tg de los polímeros con trifluorometilo solo podría explicarse como consecuencia del mayor volumen libre introducido por estos grupos, lo que dificulta el empaquetamiento y permite una mayor movilidad cooperativa, que contrarresta la mayor barrera rotacional. En contraste, la

flexibilidad conformacional de las PIs derivadas de 6FDA es mucho mayor, ya que aparte de las rotaciones posibles a través del grupo éter, la cadena macromolecular puede adoptar otras conformaciones en el espacio mediante rotaciones a través del grupo hexafluoroisopropilideno.

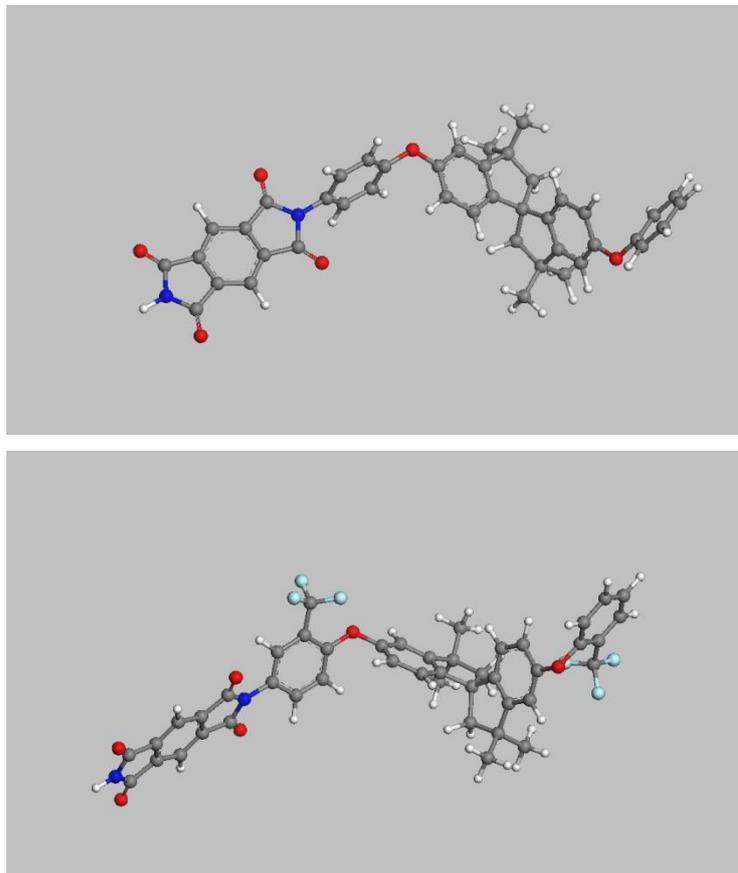


Figura 15. Modelado de la unidad repetitiva de PMDA-epi-H (arriba) y PMDA-epi-CF₃ (abajo).

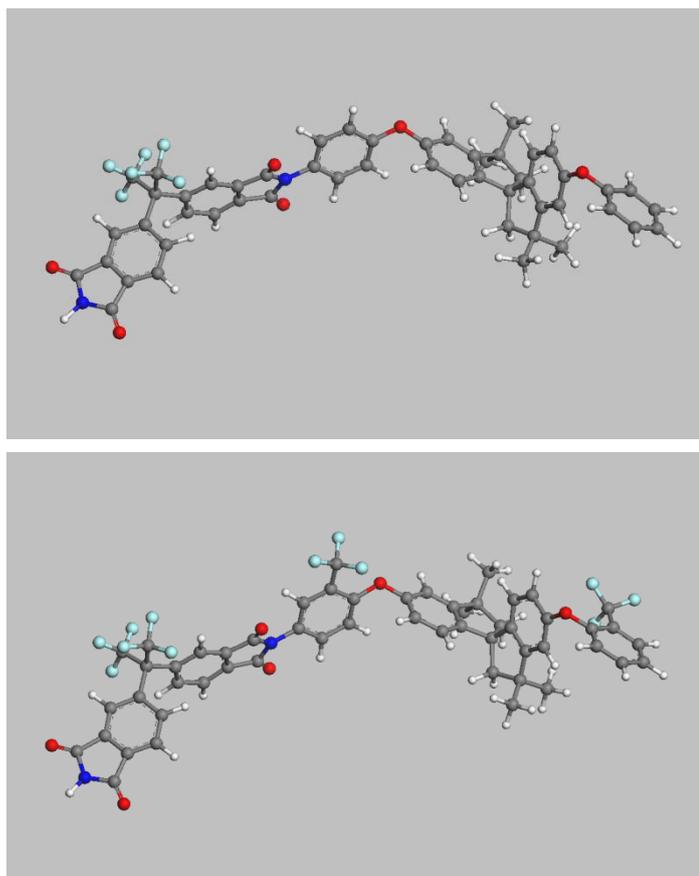
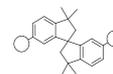


Figura 16. Modelado de la unidad repetitiva de 6FDA-epi-H (arriba) y 6FDA-epi-CF₃ (abajo).

6.3.3.3 Viscosidad intrínseca y pesos moleculares.

La Tabla 5 recoge las viscosidades intrínsecas y los pesos moleculares promedio en peso, M_w , y en número, M_n , absolutos, así como la polidispersidad, IP, determinados por GPC.

Tabla 5. Viscosidad intrínseca, pesos moleculares promedio absolutos e índice de polidispersidad de las PIs espiránicas.

Polímero	$[\eta]$ (dL·g ⁻¹)	M_n (g·mol ⁻¹)	M_w (g·mol ⁻¹)	IP
6FDA-epi-H	0,70	123.000	218.000	1,8
6FDA-epi-CF₃	0,78	106.000	190.000	1,8
PMDA-epi-CF₃	0,54	128.000	237.000	1,8

El polímero PMDA-espiro-CF₃ presentó una viscosidad claramente inferior al de las poliimidas derivadas de 6FDA. Sin embargo, el valor del PM obtenido por GPC para la poliimida derivada de PMDA no fue inferior a los obtenidos para las poliimidas derivadas de 6FDA.

6.3.3.4 Densidad y FFV

La fracción de volumen libre de las poliimidas sintetizadas, FFV, se estimó mediante combinación de medidas de densidad de las películas y determinaciones teóricas del volumen de van der Waals (mediante herramientas de simulación molecular) y los datos obtenidos se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6. Densidades y FFV de las PIs espiránicas.

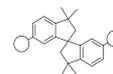
Polímero	ρ (g·cm ⁻³)	V_w (cm ³ ·mol ⁻¹)	FFV
6FDA-espiro-H	1,277	458,69	0,153
6FDA-espiro-CF₃	1,346	477,76	0,192
PMDA-espiro-H*	-	-	-
PMDA-espiro-CF₃	1,291	394,24	0,182

*: No se obtuvo película

La comparación entre PMDA-espiro-CF₃ y 6FDA-espiro-CF₃ permite ver el significativo aumento de volumen libre producido por la falta de coplanaridad de los anillos del dianhídrido, unida a la dificultad de empaquetamiento ocasionada por el grupo C(CF₃)₂. El efecto de separación de cadenas creado por los CF₃ en la diamina se observa también al comparar 6FDA espiro-H y 6FDA-espiro-CF₃, lo que confirma el comentario sobre el mayor volumen libre que se ha hecho en el apartado de Tgs

6.3.3.5 Propiedades mecánicas

Los datos de la Tabla 7 muestran que las películas derivadas del dianhídrido 6FDA presentaron propiedades mecánicas aceptables, con módulos de Young y resistencias a la tracción superiores a 1,7 GPa y 56 MPa, respectivamente. Por el



contrario, la poliimida de PMDA-espiro-CF₃, no tuvo la consistencia suficiente para poderse medir. (Las probetas se partieron al efectuar el corte con el troquel)

Tabla 7. Propiedades mecánicas de las películas de las PIs espiránicas.

Polímero	Módulo de Young (GPa)	Resistencia a Tracción (MPa)	Alargamiento a Rotura (%)
6FDA-espiro-H	1,7±0,2	73±7	9±3
6FDA-espiro-CF₃	1,7±0,1	56±2	8±3
PMDA-espiro-CF₃*	-	-	-
PMDA-espiro-H**	-	-	-

* Las películas se partieron al hacerse las probetas de medida.

** No se obtuvieron películas de este polímero.

Como era de esperar según los datos obtenidos de peso molecular, estas PIs presentaron valores de resistencia a la tracción y alargamiento a rotura comparables al resto de poliimididas obtenidas en esta memoria.

6.3.4 Evaluación como membranas de separación de gases

La evaluación de estos materiales como membranas de separación de gases sólo se pudo realizar para las PIs derivadas de 6FDA, debido a las malas propiedades mecánicas obtenidas para las derivadas de PMDA.

En la Tabla 8 se muestran los resultados de permeabilidad y selectividad ideal a diversos gases puros.

Tabla 8. Coeficientes de Permeabilidad^a (P_A) y Selectividad ideal (α) para las PIs derivadas de diaminas espiránicas (condiciones de medida: 3 bar, 30°C)

Polímero	PHe	PO ₂	PN ₂	PCH ₄	PCO ₂	αO ₂ /N ₂	αCO ₂ /CH ₄
6FDA-espiro-H	65	6,3	1,1	0,84	29	5,7	35
6FDA-espiro-CF₃	98	11	2,1	1,5	46	5,2	31

^a Permeabilidades en barrers. 1 Barrer = 10⁻¹⁰ cm³ (STP) cm/cm² s cmHg.

El comportamiento que se observó fue el esperado, ya que la introducción, en la poliimida 6FDA-espiro-CF₃, de grupos trifluorometilo en posición *orto* al enlace éter proporcionó un aumento de FFV que se tradujo en un aumento de la permeabilidad para todos los gases estudiados. El aumento de permeabilidad fue de un 50% para el He, de un 75% para el O₂, de un 90% para el N₂, de un 80% para el CH₄ y de un 60% para el CO₂. Es decir, el aumento fue mayor para los gases menos permeables, como consecuencia de la creación de elementos de volumen libre de mayor tamaño, que permite una mejor permeación de estos gases más grandes.

La cuantificación de la productividad de separación para todas las membranas se realizó, como en los capítulos anteriores, a partir de la representación en los gráficos de Robeson de la selectividad (α_{O_2/N_2} y α_{CO_2/CH_4}) vs la permeabilidad del gas más permeable (PO₂ y PCO₂). En las Figuras 17 y 18 se representan las poliimidias espiránicas derivadas de 6FDA junto a otras PIs de referencia como son el Matrimid, la poliimida 6FDA-6FpDA y la poliimida 6FDA-4MeBFAPB estudiada en el capítulo anterior.

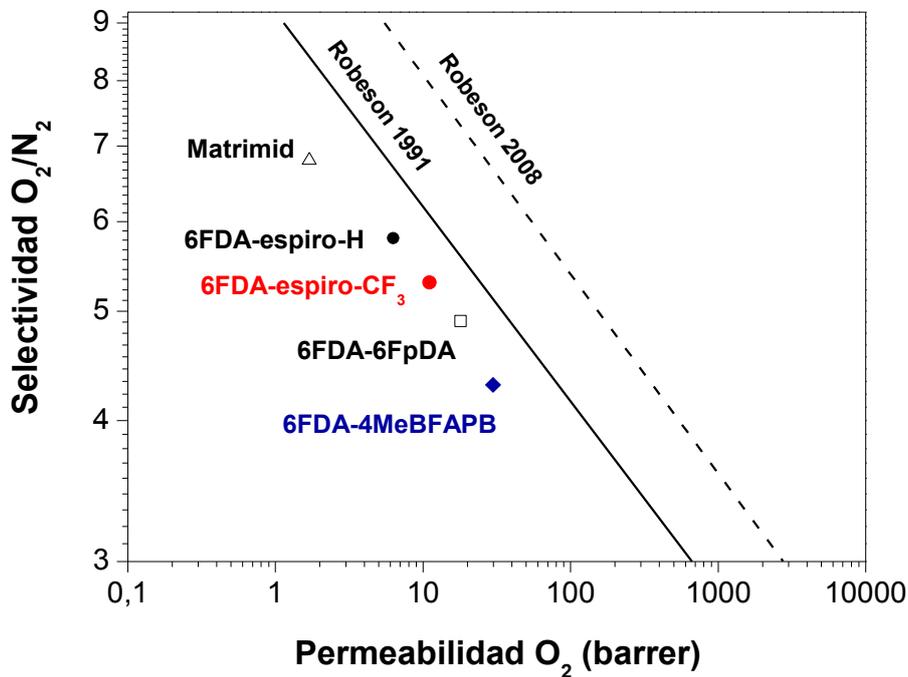


Figura 17. Representación Selectividad vs Permeabilidad para O₂/N₂.

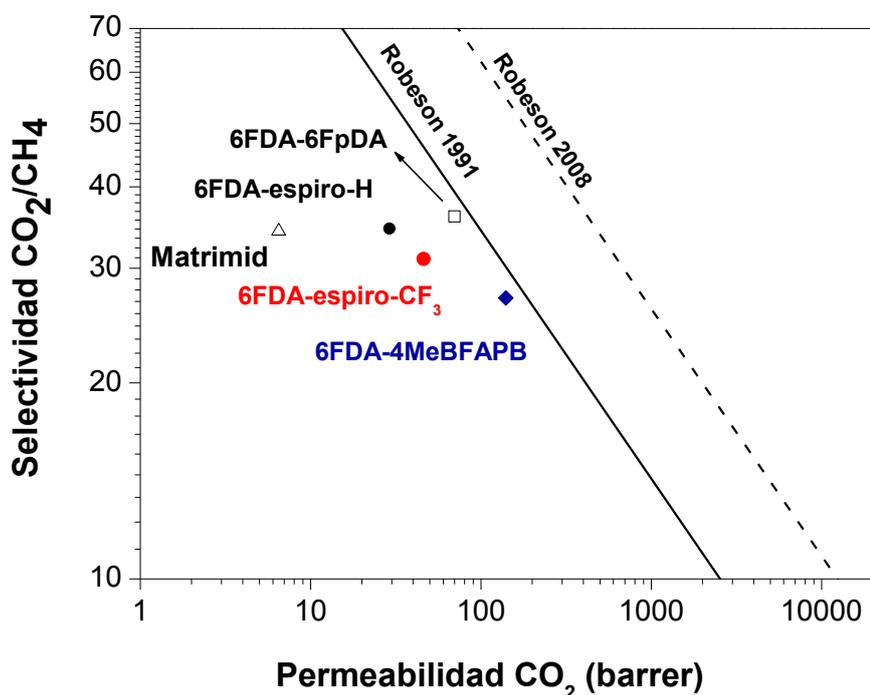
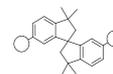


Figura 18. Representación Selectividad vs Permeabilidad para CO₂/CH₄.

Ninguna de las membranas superó el límite de Robeson de 1991, tanto para la pareja de gases O₂/N₂ como para la pareja CO₂/CH₄. Se observó un comportamiento de las membranas prácticamente paralelo a dicho límite, sobre todo para la pareja de gases O₂/N₂.

Si se comparan estas poliimididas con la poliimida estudiada en el capítulo anterior 6FDA-4MeBFAPB, se observa que la selectividad O₂/N₂ para 6FDA-espiro-H fue un 30% superior y un 20% para 6FDA-espiro-CF₃, siendo esta selectividad mayor que la observada para 6FDA-6FpDA. De la misma manera, para la pareja CO₂/CH₄ la selectividad se vio aumentada un 30% y un 15% para 6FDA-espiro-H y 6FDA-espiro-CF₃, respectivamente (con respecto a la selectividad de 6FDA-4MeBFAPB).

Sin embargo, se debe señalar que en el balance permeabilidad/selectividad para la pareja de gases CO₂/CH₄ (Figura 18), se puede observar un mayor distanciamiento al límite de Robeson respecto a 6FDA-6FpDA o 6FDA-4MeBFAPB.

CONCLUSIONES

Una vez se han analizado los resultados descritos en esta memoria, se enuncian a continuación algunas de las conclusiones principales que se pueden extraer de este trabajo:

- La preparación de nuevas estructuras monoméricas, en particular de diaminas aromáticas con unas características estructurales bien definidas, se ha resuelto mediante el uso de metodologías sintéticas sencillas, económicas y de alto rendimiento, que han conducido a la obtención de monómeros de elevada pureza, requisito fundamental para llevar a cabo reacciones de policondensación.

- La obtención de nuevos polímeros mediante polimerización por pasos no es un proceso sencillo y se debe optimizar en función de diversos parámetros: solubilidades de monómeros y polímeros, reactividades de los monómeros, etc. Este objetivo se ha conseguido en esta memoria, ya que se han obtenido polímeros aromáticos con pesos moleculares elevados, salvo en contadas excepciones.

- La aplicación de un protocolo adecuado en la preparación de las películas poliméricas y el posterior tratamiento térmico de las mismas a temperaturas por encima de la T_g del polímero, es un paso necesario para conseguir una matriz polimérica con bajos contenidos en disolvente residual y con elevados porcentajes de imidación.

- El uso racional de monómeros (varios de ellos descritos por primera vez en este trabajo) que portan funcionalidades trifluorometilo, convenientemente situadas en su estructura, ha permitido obtener poliimidadas aromáticas, PIs, muy rígidas y con elevada fracción de volumen libre, que son, además, muy solubles en disolventes orgánicos comunes, y que por tanto presentan mejor procesabilidad que muchas PIs descritas en la bibliografía.

- La mencionada combinación de altas fracciones de volumen libre y elevada rigidez se ha traducido en una mejora de las propiedades de separación de gases. Estos nuevos materiales presentan unas productividades de separación muy adecuadas para su uso en determinados procesos industriales ya que presentan simultáneamente valores altos de permeabilidad y buenas selectividades.

- Las familias de polímeros diseñadas en esta memoria han permitido encontrar útiles relaciones entre estructura y propiedades en procesos de separación de gases.

Estas nuevas relaciones estructura-propiedades pueden generalizarse a otras estructuras y pueden ser empleadas para diseñar, de una manera precisa y rápida, nuevas familias de materiales polímeros con mejores propiedades. Entre estas relaciones para las poliimidas derivadas del dianhídrido 6FDA (e imidades químicas) se pueden destacar:

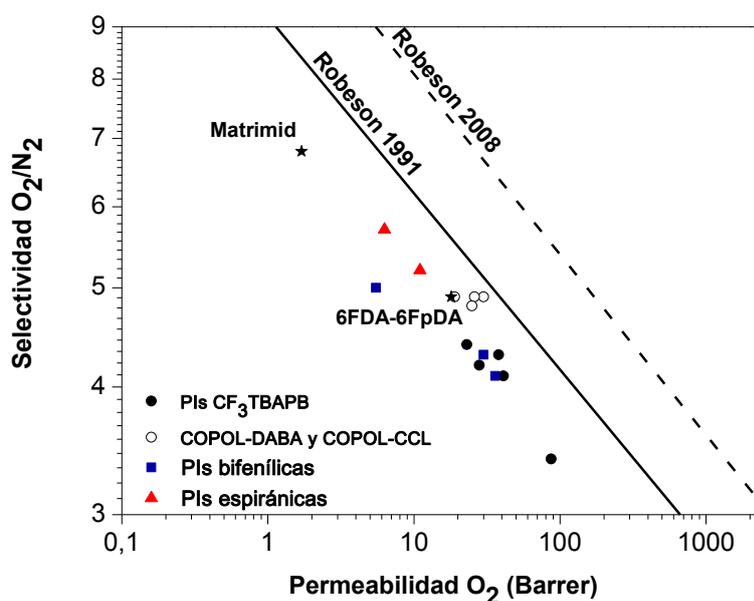
- La presencia del grupo trifluorometilo en la diamina (CF₃TBAPB) mejora sustancialmente las propiedades de permeación frente a las que no poseen ese grupo (APB y TBAPB). En general, la incorporación de grupos voluminosos en la diamina APB, en posición orto al enlace éter, mejora mucho las prestaciones de las membranas derivadas de TBAPB y CF₃TBAPB
- La presencia del grupo bifenilo en BFAPB, produce un significativo aumento de la rigidez, comparable al efecto de los dos grupos *tert*-butilo de la diamina CF₃TBAPB. Los dos polímeros tienen prácticamente la misma Tg (265 °C y 270 °C, respectivamente). Por su parte, el grupo espiro, a pesar de que teóricamente debería ser el más rígido, tiene una Tg menor que los dos anteriores (246 °C).
- Si se considera el valor de FFV, la poliimida derivada de BFAPB no puede competir con la derivada de CF₃TBAPB ya que su FFV es mucho menor (0,195 frente a 0,238). Para alcanzar valores comparables de FFV es necesario introducir al menos 4 grupos metilo en la unidad bifenilo (FFV= 0,238 en 6FDA-4MeBFAPB). Por su parte, el grupo espiro, tampoco cumple las expectativas buscadas, ya que a pesar de que la torsión que introduce debería dificultar el empaquetamiento, su FFV es solo de 0,192.
- Por último, en lo que respecta a la permeabilidad y selectividad, el comportamiento de estos materiales en separación de gases se corresponde con la FFV, como se muestra en la siguiente tabla:

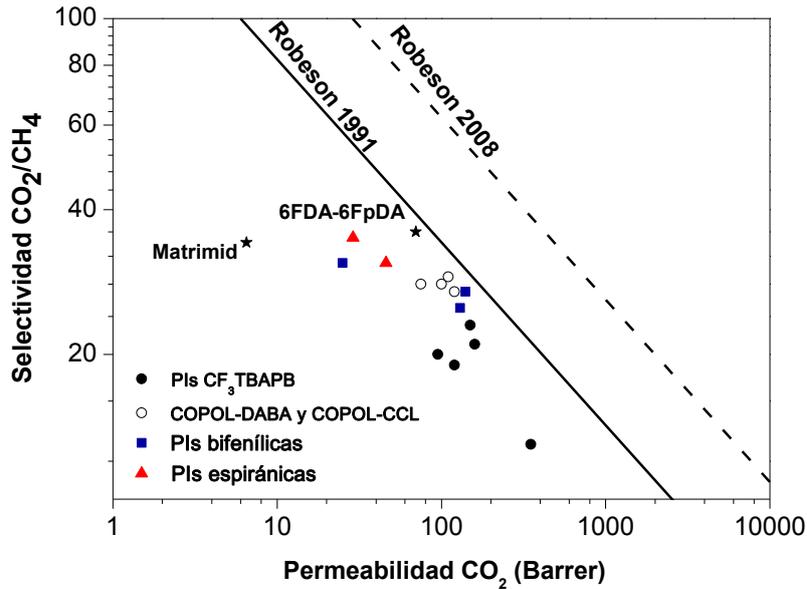
Diamina	FFV	PHe	PO ₂	PN ₂	PCH ₄	PCO ₂	αO ₂ /N ₂	αCO ₂ /CH ₄
CF ₃ TBAPB	0,238	230	38	8,7	6,4	150	4,3	23
BFAPB	0,195	57	5,5	1,1	0,82	25	5,0	31
espiro-CF ₃	0,192	98	11	2,1	1,5	46	5,2	31

Permeabilidad en Barrer. 1 Barrer = 10⁻¹⁰ cm³ (STP) cm/cm² s cmHg.

Así, la máxima permeabilidad corresponde a 6FDA-CF₃TBAPB, mientras que 6FDA-BFAPB es la menos permeable. En este caso, es necesaria la introducción de varios grupos metilo, 4 o 6, para dar lugar a permeabilidades comparables. Sin embargo, la presencia del grupo espiro conduce a mejores resultados de lo que cabría esperar, a pesar de tener una FFV similar a la de BFAPB. De este modo, y referido a su capacidad de separación, tanto para la pareja O₂/N₂ como para CO₂/CH₄, la selectividad del polímero derivado de espiro-CF₃ es similar a la del derivado de bifenilo, lo que confirma que la distribución de tamaños de los huecos de elementos de volumen libre condiciona el comportamiento en separación de gases.

- Finalmente, para tener una visión general de la separación de gases del conjunto de familias de PIs estudiadas, se muestran los diagramas de Robeson para las parejas de gases O₂/N₂ y CO₂/CH₄, en los que además se incluyen dos materiales de referencia en separación de gases, Matrimid y 6FDA-6FpDA.





- A la vista de estas representaciones se puede afirmar que el uso de estos materiales supondría una firme alternativa en procesos industriales, con la ventaja adicional de un menor coste de material (en el caso de los materiales entrecruzados obtenidos en esta memoria, se debe resaltar que presentan además una mejor resistencia a la plastificación). Adicionalmente, se han obtenido materiales (PIs espiránicas) con mayor selectividad en la pareja O₂/N₂ que 6FDA-6FpDA y otros de ellos con mayor permeabilidad que 6FDA-6FpDA (PIs derivadas de CF₃TBAPB, en particular PMDA-CF₃TBAPB).

En el caso de la separación CO₂/CH₄, la membrana 6FDA-4MeBFAPB fue la que presentó una menor distancia al límite de Robeson y por tanto la que posee mejor balance permeabilidad/selectividad. Por ello, este material pudiera resultar interesante en procesos en los que se desea una permeabilidad superior a la que presenta 6FDA-6FpDA (con un ligero detrimento en la selectividad).

- Por tanto, se puede concluir de manera general que este trabajo ha permitido obtener materiales que pueden emplearse en diversas separaciones de interés y que se pueden adecuar a las necesidades tecnológicas del proceso industrial de separación.