

UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA

Estudios con Reconocimiento de Validez Oficial por Decreto
Presidencial del 3 de abril de 1981



“REDISTRIBUCIÓN DEL VOLUMEN LIBRE EN UNA MEMBRANA POLIMÉRICA POR ELIMINACIÓN DE GRUPOS LATERALES VÍA REACCIÓN QUÍMICA EN EL ESTADO SÓLIDO”

TESIS

Que para obtener el grado de
DOCTORA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

Presenta

SUZANNE SÁNCHEZ GARCÍA

Director

Dr. Francisco Alberto Ruiz Treviño

Lectores

Dr. Mikhail Zolotukhin

Dr. Manuel de Jesús Aguilar Vega

*Dedicado con todo mi amor y admiración a mi
esposo Carlos Enrique y a mis hermosos hijos
Fernanda y Enrique*

Agradecimientos

Al Dr. Francisco Alberto Ruiz Treviño por ser un gran mentor, guía, consejero y amigo.

Al Dr. Mikhail Zolotukhin por todo su apoyo, asesoría y disposición en el diseño de experimentos para la realización de este proyecto.

Al Dr. Manuel de Jesús Aguilar Vega por compartir su experiencia para enriquecer el presente trabajo.

A la Dra. Lilian Iraís Olvera Garza por su apoyo en los análisis de resonancia magnética nuclear y difracción de rayos X, pero sobre todo por sus consejos y conocimientos compartidos.

Al Mtro. Raymundo Marcial Hernández por su valiosa colaboración en la síntesis de los polímeros.

A mis colegas de laboratorio por brindarme su amistad y permitirme aprender junto con ustedes.

A mi querida Universidad Iberoamericana por concederme el privilegio de ser formada dentro de sus aulas.

A mis padres, por seguir caminando a lado mío apoyándome incondicionalmente.

A CONACyT por la beca otorgada para el desarrollo de mis estudios de doctorado con número de becario 172260.

Artículos publicados

Sánchez-García, S.; Ruiz-Treviño, F. A.; Aguilar-Vega, M. J.; Zolotukhin, M. G. Gas Permeability and Selectivity in Thermally Modified Poly(oxyindole biphenylene) Membranes Bearing a tert-Butyl Carbonate Group. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 7012-7020.

Congresos asistidos

5º Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas, A.C. **Redistribución del volumen libre en una membrana polimérica por eliminación de grupos laterales vía reacción química en el estado sólido.** Cd. de México. 15-17 de julio 2015.

XXVIII Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México, A.C. **Estudio de la cinética de reacción de los grupos termolábiles en una membrana polimérica en el estado sólido.** San Miguel de Allende, Guanajuato. 4-7 de noviembre 2015.

Resumen

Las propiedades de permeabilidad y selectividad ideal para gases puros en un nuevo polioxiindolbifenilileno que contiene una unidad de tert-butil carbonato como grupo lateral, el PN-BOC, han sido medidas a 35 °C y 2 atm. Se determinó que la degradación térmica del grupo termolábil, BOC, a temperaturas y tiempos moderados, es útil para el diseño de membranas que pudieran superar la típica relación opuesta entre permeabilidad y selectividad. Análisis de TGA, FTIR-ATR, y DSC revelan que los tratamientos térmicos del polímero PN-BOC a 150 °C y por periodos cortos de tiempo, 5-60 min, permiten el diseño de membranas con mejores combinaciones de selectividad-permeabilidad que las del polímero precursor PN-BOC. Para el par de gases O₂/N₂, y CO₂/N₂, las membranas tratadas térmicamente por 5 min, PN-BOC₅, muestran coeficientes de permeabilidad de O₂ y CO₂ mayores por un factor de 2.3 con respecto a aquellos medidos en el PN-BOC, mientras que la selectividad para ambos pares de gases permanece constante. Con respecto al par de gases H₂/CH₄ y CO₂/CH₄, las membranas tratadas térmicamente por 60 min, PN-BOC₆₀, muestran coeficientes de permeabilidad de H₂ y CO₂ mayores que los del PN-BOC precursor por un factor de 1.7 y 1.4 respectivamente, mientras que la selectividad se incrementa en un 45% para H₂/CH₄ y un 24% para CO₂/CH₄.

Índice general

Resumen.....	iv
Índice general.....	v
Índice de tablas.....	viii
Índice de figuras.....	x
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Panorama general.....	2
1.2 Polímeros térmicamente modificados.....	4
1.3 Alcance del proyecto.....	8
1.4 Hipótesis.....	10
1.5 Objetivos.....	10
1.5.1 Objetivo general.....	10
1.5.2 Objetivos particulares.....	10
1.6 Meta.....	11
1.7 Referencias.....	12
CAPÍTULO 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	15
2.1 Membranas para la separación de gases.....	16
2.2 Modelo solución difusión.....	18
2.2.1 Conceptos y ecuaciones.....	19
2.3 Teoría del volumen libre.....	21
2.4 Obstáculos para la separación de gases a través de membranas....	22
2.4.1 Envejecimiento físico.....	22
2.4.2 Plastificación.....	25
2.5 Referencias.....	28
CAPÍTULO 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	32
3.1 Materiales y síntesis del polímero.....	33
3.1.1 Materiales.....	33
3.1.2 Síntesis del polímero.....	33
3.2. Formación de membranas y tratamientos térmicos.....	34
3.3 Caracterización de las membranas poliméricas.....	35
3.3.1 Resonancia magnética nuclear de protón.....	35
3.3.2 Espectroscopía de infrarrojo.....	35

3.3.3 Calorimetría diferencial de barrido.....	36
3.3.4 Densidad.....	36
3.3.5 Fracción de volumen libre.....	36
3.3.6 Difracción de rayos X.....	37
3.3.7 Evaluación de las propiedades de transporte de gases.....	38
3.4 Referencias.....	40
CAPÍTULO 4 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	42
4.1 Síntesis del polímero.....	43
4.2 Caracterización termogravimétrica.....	44
4.3 Cinéticas de reacción (descomposición térmica del grupo BOC versus tiempo.....	46
4.4 Caracterización de las membranas poliméricas.....	50
4.5 Propiedades de transporte de gases.....	53
4.6 Difracción de rayos X.....	66
4.7 Efecto de la temperatura en las propiedades de transporte de gases.....	67
4.8 Análisis ¹ H NMR como técnica para determinar el grado de conversión del polímero.....	71
4.9 Referencias.....	77
CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES.....	80
5.1 Recomendaciones finales.....	83
APÉNDICES.....	85
Apéndice A Columna de densidad variable.....	86
A.1 Generalidades.....	86
A.2 Preparación de la muestra.....	86
A.3 Preparación de la columna.....	86
A.3 Referencias.....	90
Apéndice B Fracción de volumen libre.....	91
B.1 Volumen ocupado de los polímeros puros PN-H y PN-BOC.....	91
B.2 Volumen ocupado de las membranas del polímero PN-BOC tratadas a 150 °C por distintos tiempos.....	93

B.3 Fracción de volumen libre de los polímeros puros PN-BOC y PN-H y de las membranas de PN-BOC tratadas a 150 °C por distintos tiempos.....	94
B.4 Referencias.....	94
Apéndice C Equipo de permeación de gases.....	95
Apéndice D Espectros de difracción de rayos X.....	96
Apéndice E Hojas de cálculo para las propiedades de permeación de gases.....	101

Índice de tablas

Tabla 1.1. Principales empresas y membranas comerciales para la separación de gases.....	3
Tabla 2.1. Clasificación de las membranas de acuerdo al tamaño de sus cavidades para la separación de especies químicas.....	17
Tabla 4.1. Conversión isotérmica a 150 °C del polímero PN-BOC en copolímeros [(PN-H) _x -(PN-BOC) _y] _n y eventualmente a tiempo infinito al polímero PN-H.....	49
Tabla 4.2. Coeficientes de permeabilidad y factores de separación ideal, medidos a 35 °C y 2 atm, así como el volumen específico y la fracción de volumen libre determinados para el polímero PN-BOC puro y para las membranas del polímero PN-BOC tratadas isotérmicamente a 150 °C por diferentes tiempos.....	56
Tabla 4.3. Coeficientes de difusión determinados a 35°C y 2 atm para las membranas del polímero puro PN-BOC y para las de PN-BOC tratadas térmicamente a 150 °C por diferentes tiempos, así como su contribución al factor de separación ideal para diferentes pares de gases.....	64
Tabla 4.4. Coeficientes de solubilidad determinados a 35°C y 2 atm para las membranas del polímero puro PN-BOC y para las de PN-BOC tratadas térmicamente a 150 °C por diferentes tiempos, así como su contribución al factor de separación ideal para diferentes pares de gases.....	65
Tabla 4.5. Valores de 2θ y d -spacing para los polímeros el polímero PN-BOC y las membranas de PN-BOC tratadas térmicamente a 150 °C por diferentes tiempos.....	66
Tabla 4.6. Grado de conversión del grupo BOC por integración de las señales del espectro ¹ H NMR para los copolímeros [(PN-H) _x -(PN-BOC) _y] _n	72
Tabla A.1. Estándares empleados para la calibración la columna de densidad variable.....	88

Tabla A.2. Densidad del polímero PN-BOC y de las membranas de PN-BOC tratadas térmicamente a 150 °C por diferentes tiempos.....	90
Tabla B.1. Volumen de van der Waals de los grupos funcionales que conforman la estructura del polímero PN-H.....	92
Tabla B.2. Volumen de van der Waals de los grupos funcionales que conforman la estructura del polímero PN-BOC.....	92
Tabla B.3. Peso molecular y volumen ocupado de los polímero PN-BOC y PN-H.....	93
Tabla B.4. Volumen ocupado para los polímeros puros PN-BOC y PN-H y para los copolímeros $[(\text{PN-H})_x-(\text{PN-BOC})_y]_n$	93
Tabla B.5. Fracción de volumen libre para los polímeros puros PN-BOC y PN-H y para los copolímeros $[(\text{PN-H})_x-(\text{PN-BOC})_y]_n$	94

Índice de figuras

Figura 1.1. Mecanismo general de conversión térmica de algunas poliimidas precursoras (PIOFG) a su respectivo polímero TR.....	6
Figura 1.2. Relación selectividad-permeabilidad para el par de gases CO ₂ /CH ₄ para diferentes polímeros TR reportados en la literatura.....	7
Figura 1.3. Esquema de reacción para la síntesis del polímero puro PN-BOC a partir del polímero puro PN-H y di-tert-butil dicarbonato (BOC ₂ O).	9
Figura 1.4. Descomposición térmica del polímero puro PN-BOC para producir copolímeros $[((\text{PN-H})_x\text{-PN-BOC})_y]_n$ por la eliminación parcial de grupos laterales BOC, y finalmente a tiempo infinito con la eliminación total del BOC, la obtención el polímero puro PN-H.....	9
Figura 2.1. Esquema para un proceso de separación por membrana.....	16
Figura 2.2. Envejecimiento físico en polímeros vítreos.....	23
Figura 2.3. Efecto del tiempo (i) y temperatura de tratamiento térmico (ii) en el envejecimiento físico de una membrana de poliimida comercial.....	24
Figura 2.4. Ejemplo de una isoterma de permeación de CO ₂ como una función de la presión de alimentación del gas.....	26
Figura 3.1. Esquema de reacción para la síntesis del polímero puro PN-BOC a partir del polímero puro PN-H y di-tert-butil dicarbonato (BOC ₂ O).	33
Figura 3.2. Preparación de membranas en forma de películas densas del polímero PN-BOC.....	34
Figura 4.1. Espectro ¹ H NMR para el polímero puro PN-BOC (solución en CDCl ₃).....	43
Figura 4.2. Análisis termogravimétricos, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min en una atmósfera de nitrógeno para una membrana recién formada de PN-BOC por evaporación de solvente (curva 1), para una membrana de PN-BOC secada a 80 °C por 24 h en condiciones de vacío (curva 2), y para una membrana de PN-BOC secada primero a 80 °C por 24 h y posteriormente a 90°C por 24 h en condiciones de vacío (curva 3).....	45
Figura 4.3. Isotermas de descomposición del polímero PN-BOC determinadas por análisis termogravimétricos en una atmósfera de	

nitrógeno. Para alcanzar la temperatura objetivo y poder estandarizar el procedimiento, se empleó una rampa de calentamiento de 20 °C/min. La pérdida de peso teórica se incluye como referencia.....	47
Figura 4.4. Esquema de los análisis de TGA para el polímero PN-BOC tratado isotérmicamente a 150 °C en una atmósfera de nitrógeno.....	49
Figura 4.5. Espectros FTIR-ATR para el polímero puro PN-BOC y para los polímeros PN-BOC tratados térmicamente a 150 °C en diferentes tiempos. El espectro FTIR-ATR para el polímero puro PN-H es incluido como referencia.....	51
Figura 4.6. Análisis DSC con una rampa de calentamiento de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 400 °C y en una atmósfera de nitrógeno para el polímero puro PN-BOC y para los polímeros PN-BOC tratados térmicamente a 150 °C por diferentes tiempos.....	52
Figura 4.7. Relación selectividad-permeabilidad para los pares de gases O ₂ /N ₂ , de lado izquierdo y CO ₂ /N ₂ , de lado derecho, medidos a 35 °C y 2 atm, en membranas de PN-BOC y PN-H puros, así como en membranas de PN-BOC tratadas térmicamente a 150 °C por diferentes tiempos. Los números de los círculos blancos representan el tiempo de tratamiento térmico. Los cuadros sólidos corresponden a la PI-g-CD tratada térmicamente por 1 h a diferentes temperaturas.....	60
Figura 4.8. Relación selectividad-permeabilidad para los pares de gases H ₂ /CH ₄ , de lado izquierdo y CO ₂ /CH ₄ , de lado derecho, medidos a 35 °C y 2 atm, en membranas de PN-BOC y PN-H puros, así como en membranas de PN-BOC tratadas térmicamente a 150 °C por diferentes tiempos. Los números de los círculos blancos representan el tiempo de tratamiento térmico. Los cuadros sólidos corresponden a la PI-g-CD tratada térmicamente por 1 h a diferentes temperaturas.....	61
Figura 4.9. Relación selectividad-permeabilidad para los pares de gases O ₂ /N ₂ , de lado izquierdo y CO ₂ /N ₂ , de lado derecho, medidos a 35 °C y 2 atm, en membranas de BOC ₅ , PN-BOC ₂ ¹⁷⁰ y PN-BOC ₁ ²⁰⁰	69
Figura 4.10. Relación selectividad-permeabilidad para los pares de gases H ₂ /CH ₄ , de lado izquierdo y CO ₂ /CH ₄ , de lado derecho, medidos a 35 °C y 2 atm, en membranas de BOC ₅ , PN-BOC ₂ ¹⁷⁰ y PN-BOC ₁ ²⁰⁰	70

Figura 4.11. Espectro ^1H NMR para el polímero PN-BOC ₅ (solución en Piridina-d ₅).....	73
Figura 4.12. Espectro ^1H NMR para el polímero PN-BOC ₁₀ (solución en Piridina-d ₅).....	74
Figura 4.13. Espectro ^1H NMR para el polímero PN-BOC ₁₅ (solución en Piridina-d ₅).....	75
Figura 4.14. Espectro ^1H NMR para el polímero PN-BOC ₆₀ (solución en Piridina-d ₅).....	76
Figura A.1. Esquema de la columna de densidad variable.....	87
Figura A.2. Relación densidad-posición de los estándares empleados para calibrar la columna de densidad variable.....	89
Figura B.1. (a) unidad repetitiva del polímero PN-H y (b) unidad repetitiva del polímero PN-BOC.....	91
Figura C.1. Diagrama del equipo de permeación de gases.....	95
Figura D.1. Espectro de difracción de rayos X con radiación $\text{CuK}\alpha$ y una longitud de onda de 1.54 Å para el polímero PN-BOC.....	96
Figura D.2. Espectro de difracción de rayos X con radiación $\text{CuK}\alpha$ y una longitud de onda de 1.54 Å para el polímero PN-BOC ₅	97
Figura D.3. Espectro de difracción de rayos X con radiación $\text{CuK}\alpha$ y una longitud de onda de 1.54 Å para el polímero PN-BOC ₁₀	98
Figura D.4. Espectro de difracción de rayos X con radiación $\text{CuK}\alpha$ y una longitud de onda de 1.54 Å para el polímero PN-BOC ₁₅	99
Figura D.5. Espectro de difracción de rayos X con radiación $\text{CuK}\alpha$ y una longitud de onda de 1.54 Å para el polímero PN-BOC ₆₀	100
Figura E.1. Hoja de cálculo para H ₂ en membrana de PN-BOC.....	101
Figura E.2. Hoja de cálculo para O ₂ en membrana de PN-BOC.....	102
Figura E.3. Hoja de cálculo para N ₂ en membrana de PN-BOC.....	103
Figura E.4. Hoja de cálculo para CH ₄ en membrana de PN-BOC.....	104
Figura E.5. Hoja de cálculo para CO ₂ en membrana de PN-BOC.....	105
Figura E.6. Hoja de cálculo para H ₂ en membrana de PN-BOC ₅	106
Figura E.7. Hoja de cálculo para O ₂ en membrana de PN-BOC ₅	107
Figura E.8. Hoja de cálculo para N ₂ en membrana de PN-BOC ₅	108
Figura E.9. Hoja de cálculo para CH ₄ en membrana de PN-BOC ₅	109

Figura E.10. Hoja de cálculo para CO ₂ en membrana de PN-BOC ₅	110
Figura E.11. Hoja de cálculo para H ₂ en membrana de PN-BOC ₁₀	111
Figura E.12. Hoja de cálculo para O ₂ en membrana de PN-BOC ₁₀	112
Figura E.13. Hoja de cálculo para N ₂ en membrana de PN-BOC ₁₀	113
Figura E.14. Hoja de cálculo para CH ₄ en membrana de PN-BOC ₁₀	114
Figura E.15. Hoja de cálculo para CO ₂ en membrana de PN-BOC ₁₀	115
Figura E.16. Hoja de cálculo para H ₂ en membrana de PN-BOC ₁₅	116
Figura E.17. Hoja de cálculo para O ₂ en membrana de PN-BOC ₁₅	117
Figura E.18. Hoja de cálculo para N ₂ en membrana de PN-BOC ₁₅	118
Figura E.19. Hoja de cálculo para CH ₄ en membrana de PN-BOC ₁₅	119
Figura E.20. Hoja de cálculo para CO ₂ en membrana de PN-BOC ₁₅	120
Figura E.21. Hoja de cálculo para H ₂ en membrana de PN-BOC ₆₀	121
Figura E.22. Hoja de cálculo para O ₂ en membrana de PN-BOC ₆₀	122
Figura E.23. Hoja de cálculo para N ₂ en membrana de PN-BOC ₆₀	123
Figura E.24. Hoja de cálculo para CH ₄ en membrana de PN-BOC ₆₀	124
Figura E.25. Hoja de cálculo para CO ₂ en membrana de PN-BOC ₆₀	125

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Panorama general

La ciencia de polímeros y la tecnología de membranas han crecido sinérgicamente en las últimas décadas. Los novedosos procesos de separación con membranas no hubiesen podido existir sin la sofisticada gama de materiales proporcionados por la química de polímeros. Al mismo tiempo, el área de las membranas ha sido una importante fuerza motriz y justificación para muchos estudios fundamentales de los polímeros en estado sólido.¹

La separación de gases a través de membranas tomó relevancia a escala industrial en la década de los ochenta², durante este periodo hubo progresos muy significativos en prácticamente todos los aspectos de esta tecnología, incluyendo mejoras en los procesos de formación de membranas, gran variedad de estructuras químicas y físicas, así como nuevas configuraciones y aplicaciones.³ Sin embargo, a pesar de su gran potencial, actualmente la gama de materiales poliméricos empleados en las instalaciones destinadas para la separación de gases a través de membranas es muy reducida, tal y como lo muestra la Tabla 1.1.⁴

Cientos de nuevos polímeros han sido reportados en la literatura en los últimos años y muchos de ellos poseen valores de permeabilidad (P_i) y selectividad (α_{ij}) más atractivos que de los polímeros reportados en la Tabla 1. Resulta entonces sorprendente que sólo pocos materiales sean usados hoy en día para elaborar membranas a escala industrial. Sin embargo, la permeabilidad y selectividad son sólo dos de los criterios que deben tomarse en cuenta para elaborar una membrana útil desde el punto de vista comercial; otras características importantes son: excelente estabilidad térmica, química y mecánica así como la habilidad para formar membranas delgadas a bajo costo y que puedan ser empacadas en módulos con grandes superficies de contacto.

Tabla 1.1. Principales empresas y membranas comerciales para la separación de gases.

Compañía	Membrana	Principales aplicaciones
Permea (Air Products)	Polisulfona	Separación N ₂ /Aire Separación H ₂
Medal (Air Liquid)	Poliimida/Poliarimida	
IMS (Praxair)	Poliimida	
Generon (MG)	Policarbonato tetrabromado	
GMS (Kvaerner)	Acetato de celulosa	Separación CO ₂ /CH ₄
Separex (UOP)		
Cynara (Natco)		
Aquilo	Oxido de polifenileno	Separación vapor/gas
Parker- Hannifin	Poliimida	
Ube	Caucho de silicona	
GKSS Licensees		
MTR		
		Deshidratación de aire

La tecnología de separación a través de membranas compite favorablemente sobre algunos procesos convencionales (destilación criogénica, extracción, adsorción) por varias razones; poseen mayor eficiencia energética, simplicidad en su operación y poco requerimiento de espacio en operaciones a pequeña escala donde la pureza del gas a separar no es crítica. Sin embargo, dentro de las desventajas que tiene esta tecnología se encuentran: capacidad limitada para lograr alta pureza en la separación, falta de viabilidad en operaciones a gran escala y algunas veces elevados costos de inversión. Por todo lo anterior, resulta atractivo poder combinar los procesos de membrana con otros procesos de separación y de este modo optimizar al máximo costos energéticos y de operación.^{5, 6}

En general, las tecnologías de separación empleadas a lo largo del siglo XX fueron impulsadas por los avances en la industria petroquímica. Hoy, el futuro demanda nuevas aplicaciones y retos para estas tecnologías (y posiblemente otras) en

diversas áreas como lo son: la farmacéutica, la biomédica, la microelectrónica, la aeroespacial, combustibles alternativos, nanotecnología, y biotecnología. En cuanto a materia ambiental concierne, se requiere el máximo ahorro de energía y procesos innovadores que sean amigables con el medio ambiente.⁷ En este sentido, los procesos de membrana son considerados como una de las tecnologías más prometedoras para la producción de hidrógeno de alta pureza,^{8,9} para la recuperación de dióxido de carbono con miras a combatir el calentamiento global¹⁰ y para la separación de etanol/agua con el fin de desarrollar biocombustibles renovables como una alternativa al petróleo.¹¹

1.2 Polímeros térmicamente modificados

La elección de los polímeros empleados para elaborar membranas es crucial en el desempeño de los procesos para la separación de gases, por esta razón los estudios en la relación estructura-propiedad han sido un área muy importante de investigación desde 1980.¹² De estos estudios está bien establecido que aquellos polímeros que ofrecen las mejores combinaciones de P_i y α_{ij} son generalmente vítreos con estructuras rígidas que limitan la densidad de empaque entre cadenas. En esencia, para estos polímeros las propiedades de transporte de gases dependen enormemente de la cantidad, tamaño y distribución de los elementos de volumen libre. En general, a mayor volumen libre mayor valor en los coeficientes difusivos (D_i) y por lo tanto mayor P_i , pero el tamaño y la interconexión entre los elementos de volumen libre pueden afectar también los valores de solubilidad (S_i) y tener un impacto considerable en la α_{ij} .¹³

Con el propósito de obtener nuevos polímeros con altos valores de volumen libre, así como una distribución apropiada del mismo que permitan propiedades de transporte de gases sobresalientes, recientemente una nueva categoría de polímeros térmicamente modificados en el estado sólido (TR) han llamado el interés

en el campo de la ciencia y tecnología de polímeros debido a su atractivo desempeño para la separación de gases y por su excelente estabilidad química y térmica así como su resistencia a la plastificación.¹⁴ Los polímeros TR son polímeros aromáticos interconectados con anillos heterocíclicos preparados por la ciclación térmica de poliimididas con grupos *orto*-funcionales (PIOFG). Durante el proceso de ciclación térmica, el cual es promovido a temperaturas superiores a los 300°C y en una atmósfera inerte, los grupos funcionales ubicados en la posición *orto*, reaccionan con el anillo de la poliimida dando como resultado una estructura heterocíclica más rígida. Dependiendo del grupo funcional de las poliimididas precursoras (-OH, -SH o -NH₂) las subsecuentes estructuras térmicamente modificadas pueden ser polibenzoxazoles (PBO), polibenzotiazoles (PBT) o polipirroles (PPL).^{15, 16}

Debido a la naturaleza rígida de su cadena principal, los polímeros TR, carecen de procesabilidad pues no son solubles en solventes orgánicos comunes y sólo pueden disolverse en ácidos fuertes. Afortunadamente las poliimididas precursoras de estos polímeros son muy solubles en la mayoría de los solventes y por lo tanto es muy fácil formar tanto películas planas como fibras huecas. Por ello, las membranas de los polímeros TR pueden prepararse fácilmente mediante éste nuevo proceso de conversión térmica en el estado sólido a partir de las membranas formadas previamente con el polímero precursor.^{17, 18}

La Figura 1.1 muestra el mecanismo general de conversión térmica de algunas poliimididas precursoras (PIOFG) a su respectivo polímero TR.

Los altos valores de permeabilidad y selectividad característicos de estos polímeros son atribuidos a su inusual microestructura en la cual, la distribución, tamaño e interconexión de las cavidades depende del grado de conversión del polímero precursor durante el protocolo de reordenamiento térmico.¹⁹

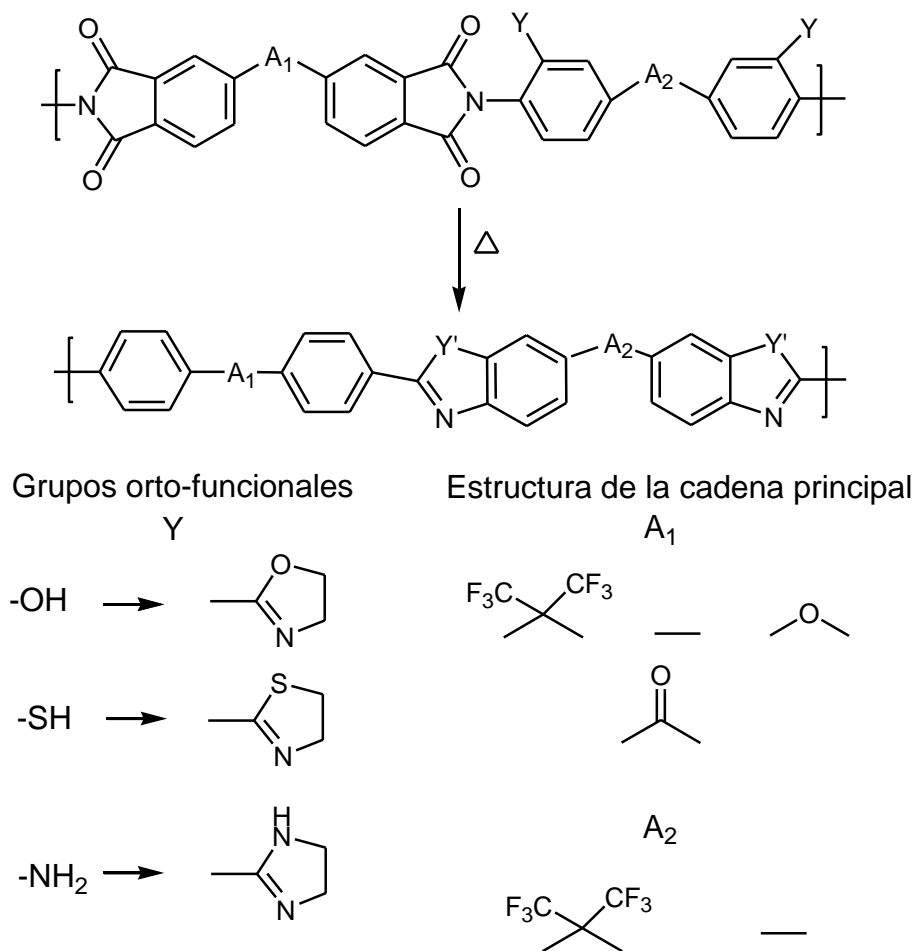


Figura 1.1. Mecanismo general de conversión térmica de algunas poliimidas precursoras (PIOFG) a su respectivo polímero TR.

Como se observa en la Figura 1.2, la gran mayoría de los polímeros TR²⁰⁻²⁵ tienen propiedades de transporte por arriba de los upper bounds CO₂/CH₄ propuestos por Robeson en 1991 y 2008,^{26, 27} característica que hace de estos polímeros uno de los mejores materiales para el procesamiento de gas natural. La P_i , α_{ij} y posición relativa con respecto a los upper bound varían significativamente dependiendo de la naturaleza de la cadena principal del polímero precursor y del protocolo de tratamiento térmico.

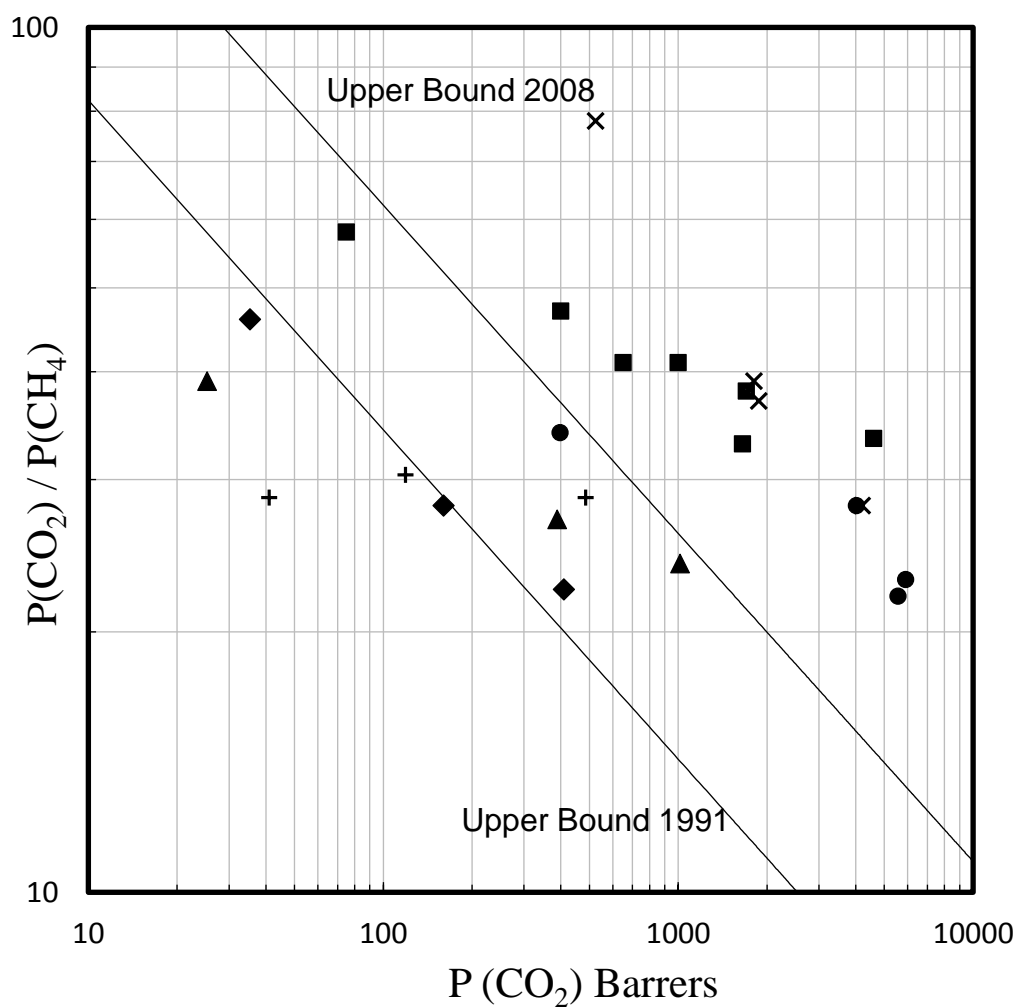


Figura 1.2. Relación selectividad-permeabilidad para el par de gases CO_2/CH_4 para diferentes polímeros TR reportados en la literatura: (■) Ref. 20, (▲) Ref. 21, (◆) Ref. 22, (●) Ref. 23, (×) Ref. 24 y (+) Ref. 25.

1.3 Alcance del proyecto

El progreso en el desarrollo de nuevos polímeros TR, está principalmente enfocado en alterar térmicamente la estructura principal del polímero precursor, pero son pocos los estudios relacionados con la modificación química de una unidad polimérica por la descomposición térmica en el estado sólido de sus grupos laterales o termolábiles y su posterior efecto en las propiedades de transporte de gases una vez que estos grupos son térmicamente degradados. En esta dirección, Xiao y Chung reportaron un estudio que propone preparar membranas altamente permeables y selectivas por la descomposición térmica de poliimidaz rígiditas y entrecruzables injertadas con moléculas de β -ciclodextrina, una molécula termolábil y de grandes dimensiones.²⁸ En un trabajo similar, pero usando un polímero con un pequeño grupo lábil, Martínez-Mercado et al. estudiaron el efecto en las permeabilidades y selectividades de ciertos gases puros al tratar térmicamente membranas de un polioxiindolbifenilileno con un carbinol como grupo lateral,²⁹ el cual puede ser parcial o totalmente eliminado a temperaturas relativamente moderadas (160-180°C) y por periodos cortos de tiempo (< 1h). El resultado fueron propiedades de permeabilidad y selectividad más altas para las membranas del polioxiindolbifenilileno tratadas térmicamente que aquellas medidas para el polímero precursor.

En recientes investigaciones que describen la síntesis y caracterización de un polifenilquinoxalino injertado con unidades de tert-butil carbonato (BOC), se muestra que la degradación térmica del grupo BOC en CO₂ e isobuteno permite la formación de una estructura microporosa, la cual depende significativamente del número de grupos BOC injertados en la unidad repetitiva del polímero así como del protocolo térmico empleado para degradarlos.^{30,31} De este modo, como una continuación de la caracterización de las propiedades físicas y de transporte de gases para membranas de distintos polioxiindolbifenililenos con grupos termolábiles, el presente trabajo reporta la síntesis y las propiedades de transporte de gases puros para un nuevo polioxiindolbifenilileno; el polímero PN-BOC que porta una unidad

BOC como grupo lateral y cuyo esquema de reacción química se muestra en la Figura 1.3.

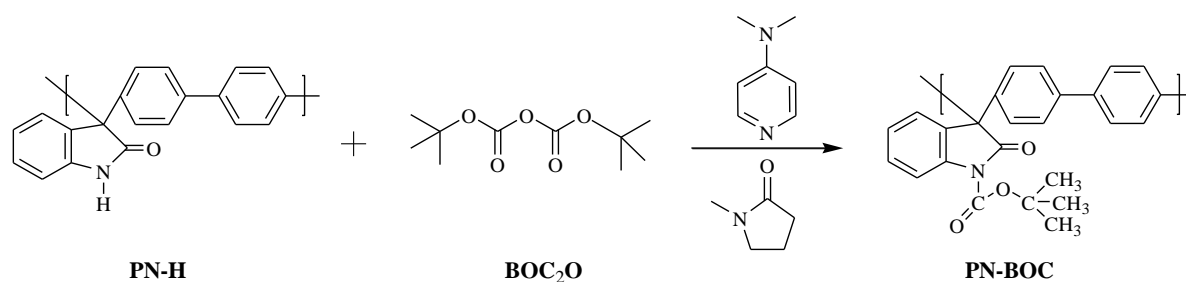


Figura 1.3. Esquema de reacción para la síntesis del polímero puro PN-BOC a partir del polímero puro PN-H y di-tert-butil dicarbonato (BOC_2O).

El polímero PN-BOC es tratado térmicamente para degradar al grupo BOC y aprender si su eventual degradación en CO_2 e isobutileno, acorde al esquema mostrado en la Figura 1.4, puede guiarnos en el diseño de materiales que puedan tener atractivos valores de P_i sin sacrificar α_{ij} y viceversa.

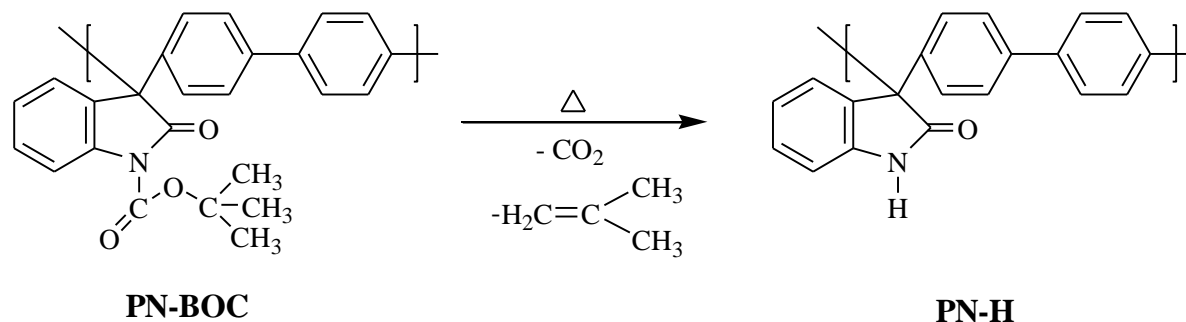


Figura 1.4. Descomposición térmica del polímero puro PN-BOC para producir copolímeros $[((\text{PN-H})_x\text{-PN-BOC})_y]_n$ por la eliminación parcial de grupos laterales BOC, y finalmente a tiempo infinito con la eliminación total del BOC, la obtención el polímero puro PN-H.

1.4 Hipótesis

Es posible modificar las propiedades de permeación y selectividad de gases puros de una membrana densa, mediante la correcta manipulación, en el estado sólido, de los procesos de reacción química y posterior difusión de los grupos termolábiles de una cadena polimérica como una función del protocolo de tratamiento térmico.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo general

Establecer relaciones estructura/propiedad para la separación de gases puros en membranas de un nuevo polioxiindolbifenilileno el PN-BOC, cuyo volumen libre es redistribuido en el estado sólido por la eliminación de sus grupos termolábiles mediante un apropiado protocolo térmico.

1.5.2 Objetivos particulares

1. Establecer un protocolo de tratamiento térmico que permita estudiar de manera adecuada la cinética de descomposición de los grupos termolábiles en membranas del polímero PN-BOC en el estado sólido.
2. Evaluar algunas propiedades térmicas y volumétricas del polímero PN-BOC y sus membranas tratadas térmicamente para explicar la forma en la que han empacado las cadenas poliméricas en el estado sólido.
3. Evaluar el desempeño de las membranas del polímero puro PN-BOC y de sus membranas tratadas térmicamente para la separación de gases puros como H₂, O₂,

N₂, CH₄ y CO₂ y su relación con el grado de conversión de los grupos termolábiles BOC.

1.6 Meta

Los objetivos anteriores tienen como meta producir conocimiento científico (banco de datos útil), a partir de la construcción de relaciones estructura/propiedad en nuevos materiales poliméricos para la separación de gases, y con la comprobación de la hipótesis ofrecer una ruta alternativa para lograr una redistribución controlada del volumen libre en las membranas poliméricas vía descomposición química de grupos termolábiles en la cadena principal, lo anterior en el estado sólido.

1.7 Referencias

- (1) Koros, W.J.; Fleming, G.K.; Jordan, S.M.; Kim, T.H.; Hoehn, H.H. Polymeric membrane materials for solution-diffusion based permeation separations. *Prog. Polym. Sci.* **1988**, *13*, 339-401.
- (2) Pandey, P.; Chauhan, R.S. Membranes for gas separation. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 853-893.
- (3) Abedini, R.; Nezhadmoghadam, A. Application of membrane in gas separation processes: its suitability and mechanisms. *Petroleum & Coal* **2010**, *52*(2), 69-80.
- (4) Baker, R.W. Future directions of membrane gas separation technology. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 1393-1411.
- (5) Wang, Y. C.; Huang, S.H.; Hu, C. C.; Li, C. L.; Lee, K. R.; Liaw, D. J.; Lai, J. Y. Sorption and transport properties of gases in aromatic polyimide membranes. *J. Membr. Sci.* **2005**, *248*, 15-25.
- (6) Nath, K. *Membrane Separation Processes*. Prentice–Hall. New Dheli, 2008.
- (7) Noble, R.D.; Agrawal, R. Separations research needs for the 21st century. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 2887-2892.
- (8) Haryanto, A.; Fernando, S.; Murali, N.; Adhikari, S. Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: A review. *Energy & Fuels* **2005**, *19*, 2098-2106.
- (9) Adhikari, S.; Fernando, S. Hydrogen membrane separation techniques. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 875-81.
- (10) Koros, W.J.; Coleman, M.R.; Walker, D.R.B. Controlled Permeability polymer membranes. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1992**, *22*, 47-89.
- (11) Sanders, D.F.; Smith, Z.P.; Guo, R.; Robeson, L.M.; McGrath, J.E.; Paul, D.R.; Freeman, B.D. Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review. *Polymer* **2013**, *54*, 4729-4761.
- (12) Aoki, T. Macromolecular design of permselective membranes. *Prog. Polym. Sci.* **1999**, *24*, 951-993.

- (13) Shamsipur H.; Dawood, B. A.; Budd, P. M.; Bernardo, P.; Clarizia, G.; Jansen, J. C. Thermally rearrangeable PIM-Poylimides for gas separation membranes. *Macromolecules* **2014**, *47*, 5595-5606.
- (14) Wang, H.; Chung, T.S. The evolution of physicochemical and gas transport properties of thermally rearranged polyhydroxyamide (PHA). *J. Membr. Sci.* **2011**, *385-386*, 86-95.
- (15) Kim, S.; Lee, Y.M. Thermally rearranged (TR) polymer membranes with nonoengineered cavities tuned for CO₂ separation. *J. Nanopart. Res.* **2012**, *14*, 949-959.
- (16) Wang, H.; Liu, S.; Chung, T.S.; Chen, H.; Jean, Y.C.; Pramoda, K.P. The evolution of poly(hydroxyamide amic acid) to poly(benzoxazole) via stepwise thermal cyclization: Structural changes and gas transport properties. *Polymer* **2011**, *52* (22), 5127-5138.
- (17) Kardash, I.Y.; Pravednikov, A.N. Aromatic polyimides containing hydroxy- and methoxy groups. *Vysokomol Soyed* **1967**, *B9*, 873-876.
- (18) Tullos, G.L.; Mathias, L.J. Unexpected thermal conversion of hydroxy-containing polyimides to polybenzoxazoles. *Polymer* **1999**, *40*, 3463-3468.
- (19) Park, H.B.; Jung, C.H.; Lee, Y.M.; Hill, A.J.; Pas, S.J.; Mudie, S.T.; Van Wagner, E.; Freeman, B.D.; Cookson, D.J. Polymers with cavities tuned for fast selective transport of small molecules and ions. *Science* **2007**, *318*, 254-258.
- (20) Park, H.B.; Han, S.H.; Jung, C.H.; Lee, Y.M.; Hill, A.J. Thermally rearranged (TR) polymer membranes for CO₂ separation. *J. Membr. Sci.* **2010**, *359*, 11-24.
- (21) Jung, C.H.; Lee, J.E.; Han, S.H.; Park, H.B.; Lee, Y.M. Highly permeable and selective poly(benzoxazole-co-imide) membranes for gas separation. *J. Membr. Sci.* **2010**, *350*, 301-309.
- (22) Sanders, D.F.; Smith, Z.P.; Ribeiro, C.P., Jr.; Guo, R.; MacGrath, J.E.; Paul, D.R.; Freeman, B.D. Gas permeability, diffusivity, and free volume of thermally rearranged polymers based on 3,3'-dihydroxy-4,4'-diaminobiphenyl (HAB) and 2,2'-bis-(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride (6FDA). *J. Membr. Sci.* **2012**, *409-410*, 232-241.

- (23) Han, S.H.; Misdan, N.; Kim, S.; Doherty, C.M.; Hill, A.J.; Lee, Y.M. Thermally rearranged (TR) polybenzoxazole: Effects on diverse imidization routes on physical properties and gas transport behaviors. *Macromolecules* **2010**, *43*, 7657-7667.
- (24) Choi, J.I.; Jung, C.H.; Han, S.H.; Park, H.B.; Lee, Y.M. Thermally rearranged (TR) poly(benzoxazole-co-pyrrolone) membranes tuned for high gas permeability and selectivity. *J. Membr. Sci.* **2010**, *349*, 358-368.
- (25) Calle, M.; Lee, Y.M. Thermally rearranged (TR) poly(ether-benzoxazole) membranes for gas separation. *Macromolecules* **2011**, *44*, 1156-1165.
- (26) Robeson, L.M. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membrane. *J. Membr. Sci.* **1991**, *62*, 165-185.
- (27) Robeson, L.M. The upper bound revisited. *J. Membr. Sci.* **2008**, *320*, 390-400.
- (28) Xiao, Y.; Chung, T.-S. Grafting thermally labile molecules on cross-linkable polyimide to design membrane materials for natural gas purification and CO₂ capture. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 201-208
- (29) Martínez-Mercado, E.; Ruiz-Treviño, F.A.; Cruz-Rosado, A.; Zolotukhin, M.G.; González-Montiel, A.; Cárdenas, J.; Gaviño-Ramírez, R.L. Tuning gas and selectivity properties by thermal modification of the side groups of poly(oxindolebiphenylene)s membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 15755-15762.
- (30) Merlet, S.; Marestin, C.; Schiets, F.; Romeyer, O.; Mercier, R. Preparation and Characterization of Nanocellular Poly(phenylquinoxaline) Foams. A New Approach to Nanoporous High-Performance Polymers. *Macromolecules* **2007**, *40*, 2070-2078.
- (31) Merlet, S.; Marestin, C.; Romeyer, O.; Mercier, R. "Self forming" poly(phenylquinoxaline)s for the designing of macro and nanoporous materials. *Macromolecules* **2008**, *41*, 4205-4215.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Membranas para la separación de gases

Una membrana es una barrera selectiva entre dos fases, la cual debido a su naturaleza física y/o química así como a una fuerza motriz aplicada (presión, concentración, temperatura o potencial eléctrico) modera el transporte de especies químicas a través de ella.^{1,2}

El esquema básico para un proceso de separación por membrana se muestra en la Figura 2.1.

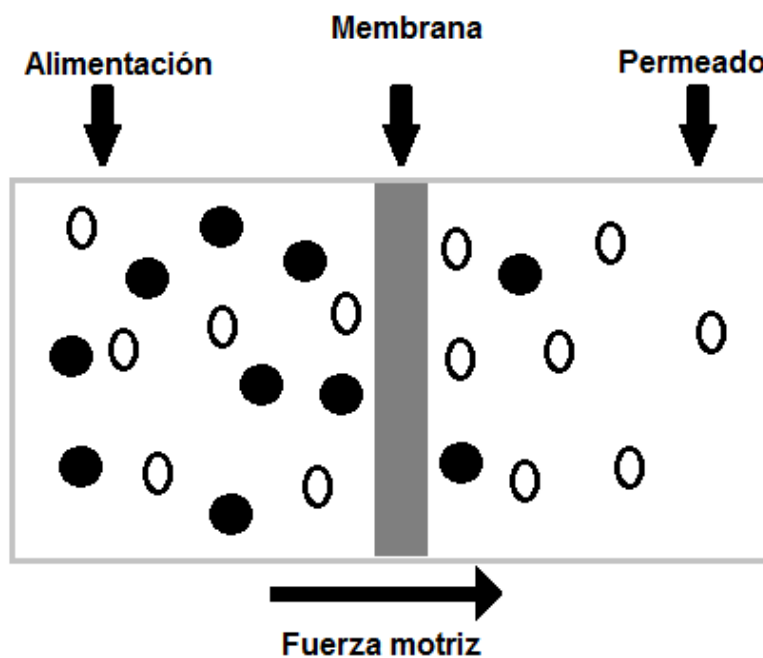


Figura 2.1. Esquema para un proceso de separación por membrana.

En principio, cualquier material que forme una película lo suficientemente delgada y estable puede ser usado como membrana. Esto incluye metales, cerámicos, polímeros y monocapas moleculares de líquidos. Existen varias maneras de clasificar una membrana sintética, ya sea por la naturaleza del material con el que está elaborada, por su morfología, geometría o método de preparación. De este

modo, una membrana puede ser homogénea o heterogénea, de estructura simétrica o asimétrica, con carga o sin carga, densa o porosa, y sólida o líquida.^{3, 4}

Otra manera muy común de clasificar a las membranas es con base al tamaño de las cavidades por donde ocurre la separación, como se muestra en la Tabla 2.1.⁵

Tabla 2.1. Clasificación de las membranas de acuerdo al tamaño de sus cavidades para la separación de especies químicas.

Membrana	Tamaño de poro (nm)	Mecanismo de separación	Procesos de membrana
Porosa	5-500	Tamizado	Microfiltración
		Flujo tipo Poiseuille	Ultrafiltración
Microporosa	1-5	Flujo tipo Knudsen	Ósmosis inversa
Densas	No hay poros	Solución-difusión	Pervaporación Separación de gases

Los polímeros vítreos son los materiales más usados para la separación de gases a través de membranas, pues ofrecen ventajas de manufactura sobre sustancias de origen inorgánico o metálico, además de poseer propiedades intrínsecas de permeabilidad y selectividad para moléculas gaseosas de diferentes tamaños y características.^{6, 7, 8}

La principal razón por la cual la permeación de gases a través de polímeros no fue empleada a escala industrial antes de la década de los ochenta fue porque los flujos que se lograban, incluso con la película más delgada que se podía producir a gran escala, estaban por debajo de los niveles requeridos en cualquier área de interés. El progreso real en esta área se dio con la formación de membranas asimétricas,

las cuales se caracterizan por no tener una densidad uniforme a lo largo de su espesor, pues consisten de dos capas estructuralmente distintas. Estas membranas poseen una región porosa que actúa como soporte físico, proporcionándoles resistencia mecánica durante su manufactura y operación. La otra región consiste de una delgada película densa, conocida comúnmente como capa activa y que gobierna la velocidad del transporte molecular y logra la separación de las moléculas gaseosas.⁹

Así mismo, las propiedades intrínsecas del polímero juegan un rol fundamental, en el desempeño de esta tecnología,¹⁰ razón por la cual la química de polímeros busca siempre materiales que muestren combinaciones de permeabilidad y selectividad apropiadas para lograr la separación; que tengan un desempeño estable con respecto al tiempo (3-5 años) y que sean procesables, y fácilmente manufacturables.¹¹

2.2 Modelo solución-difusión

El modelo dual solución-difusión, es el modelo de transporte más ampliamente usado para describir el fenómeno de permeación a través de membranas poliméricas densas.¹²

El trabajo publicado por Sir Thomas Graham en 1866 estableció los principios básicos que soportan este modelo, y en la década de los 70 Paul y colaboradores proporcionaron evidencia teórica y experimental de que el modelo de solución-difusión podría explicar el mecanismo de transferencia de masa para ósmosis inversa, separación de gases y pervaporación.¹³

Como en cualquier otro modelo matemático, el modelo solución-difusión toma en cuenta ciertas consideraciones para el transporte de gases a través de membranas; la primera de ellas, es que hay un gradiente continuo de potencial químico que va de un lado de la membrana a otro, por lo tanto, las interfaces entre el fluido y el

material de la membrana están en equilibrio; la segunda consideración de este modelo es que la presión dentro de la membrana es uniforme y que el gradiente de potencial químico a través de la misma se expresa sólo en términos de un gradiente de concentración.¹⁴

El mecanismo de transferencia de masa de éste modelo ocurre en tres etapas: (i) el gas se disuelve en la superficie de la membrana expuesta a alta presión; (ii) el gas difunde a través de la matriz polimérica; y (iii) finalmente se desorbe en la cara de la membrana expuesta a baja presión. El paso intermedio, la difusión a través del polímero, es reconocido como el paso limitante para la permeación de gases a través de membranas poliméricas, y su vez, la principal restricción para la difusión es la dinámica de los segmentos de las cadenas poliméricas que permiten la apertura y cierre de espacios transitorios conocidos como elementos de volumen libre por donde las moléculas gaseosas ejecutan un movimiento tipo Browniano. En otras palabras, los movimientos segmentales y el empaquetado de las cadenas poliméricas son dos variables críticas para la difusión de pequeñas moléculas gaseosas a través de polímeros.¹⁵

2.2.1 Conceptos y ecuaciones

La combinación de la primera ley de Fick que establece una relación lineal entre el flux de una molécula penetrante y su gradiente de concentración en ambos lados de la membrana y de la ley de Henry que expresa el equilibrio de la concentración en la interface fluido-membrana ^{16, 17} proporciona la expresión general para el coeficiente de permeabilidad:

$$J = \frac{DS(p_1 - p_2)}{l} \quad (2.1)$$

donde J es el es el flux difusivo de la molécula penetrante, p_1 y p_2 son las presiones en ambos lados de la membrana con espesor l y el producto entre el factor difusivo D , y el factor de solubilidad S , es el llamado coeficiente de permeabilidad P , de este modo: ²

$$P = DS \quad (2.2)$$

En el Sistema Internacional de Unidades, los coeficientes de permeabilidad son expresados en las siguientes unidades: ¹⁸

$$P = \text{mol} (m^2 \text{ s Pa}) \quad (2.3)$$

Sin embargo, es más común expresarlos en Barrer, donde: ¹⁸

$$1 \text{ Barrer} = \frac{10^{-10} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm}}{\text{cm}^2 \text{ s cmHg}} \quad (2.4)$$

El método más empleado para determinar el coeficiente difusivo de un gas a través de una membrana densa es el método integral o mejor conocido como método del time-lag, el cual fue sugerido por primera vez en 1920 por Daynes. ¹⁹

En los equipos diseñados para la evaluación de las propiedades de transporte de gases a través de membranas poliméricas, los experimentos se pueden correr de manera transitoria para determinar el time-lag θ , a partir del cual el coeficiente difusivo D , puede ser calculado empleando la solución asintótica de la segunda Ley de Fick: ²

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

El coeficiente de solubilidad S , se determina a partir de la Ecuación 2.2: ¹²

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

La selectividad ideal α_{ij} , es una medida de la habilidad que tiene una membrana polimérica para separar un par de gases i, j y se define por la siguiente relación: ²⁰

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i}{P_j} = \frac{S_i D_i}{S_j D_j} \quad (2.7)$$

2.3 Teoría del volumen libre

El volumen libre es una característica muy importante de los materiales poliméricos, pues puede influir en numerosas propiedades fisicoquímicas, mecánicas y de transporte de gases. ²¹

El modelo del volumen libre se basa en la premisa que las tasas de transferencia de masa a través de una película polimérica son determinadas por la cantidad y distribución del espacio vacío disponible para el transporte molecular, dado que la molécula requiere un hueco transitorio adyacente para que lleve a cabo un salto difusivo,²² en el caso de los polímeros, las cavidades de volumen libre con dimensiones atómicas y moleculares se deben al empaquetado irregular de las cadenas poliméricas en el estado amorfo así como a las relajaciones moleculares de los grupos que conforman la estructura del polímero. Una expresión simple del volumen libre V_f , puede ser escrita como el volumen total o específico V_t , menos el volumen ocupado por las moléculas en ausencia de movimientos térmicos V_0 :²³

$$V_f = V_t - V_0 \quad (2.8)$$

Una aproximación para encontrar el volumen ocupado de los polímeros fue propuesta por Bondi, quien mostró que para la mayoría de las moléculas orgánicas el volumen a 0 K podía ser estimado a partir de la relación:²⁴

$$V_0 = 1.3 V_W \quad (2.9)$$

donde V_W es el volumen de van der Waals de la molécula, y el coeficiente 1.3 corresponde a la densidad de empaque de cristales moleculares a 0 K tomando en cuenta que aún a esta temperatura ciertos espacios vacíos son inevitables.²

2.4 Obstáculos para la separación de gases a través de membranas

La tecnología de separación de membranas ha encontrado algunas dificultades para su aplicación a gran escala. Uno de esos problemas es la naturaleza contraria entre permeabilidad y selectividad. El trabajo publicado por Robeson^{25, 26} analiza esta relación y propone un “upper bound”, el cual es una correlación empírica basada en datos experimentales y que limita la capacidad de los polímeros para separar un par de gases.

Otros retos a los que se enfrenta esta tecnología son el envejecimiento físico de las membranas, ya sea natural o inducido, así como a la plastificación causada por gases condensables como el CO₂, H₂S y otros hidrocarburos pesados. A continuación, se describen con más detalle ambos problemas.

2.4.1 Envejecimiento físico

Por más de 20 años se ha sugerido que los polímeros vítreos con un balance notable entre movilidad y espacio intercadena pueden ofrecer membranas para la separación de gases con propiedades sobresalientes con respecto al típico “trade-off” entre permeabilidad y selectividad. Pero uno de los principales obstáculos a los que se enfrentan los polímeros amorfos para ser comercializados es el fenómeno conocido como “envejecimiento físico” durante el cual y sin la intervención de

agentes químicos hay cambios progresivos en las propiedades mecánicas, ópticas y de transporte de gases del polímero con respecto al tiempo.^{27, 28}

Debido a su naturaleza intrínseca, los polímeros vítreos pueden ser considerados como líquidos congelados por debajo de su temperatura de transición vítrea (T_g) cuyo volumen específico, entalpía y entropía son mayores que en su respectivo estado de equilibrio. El envejecimiento físico en polímeros vítreos ocurre en un rango amplio de temperaturas²⁹ (ver Figura 2.2) que va desde la T_g hasta la temperatura de transición de segundo orden más alta (T_β) e involucra una densificación reversible impulsada por una disipación del estado de no-equilibrio al estado de equilibrio termodinámico, lo que da como resultado una reducción en el tamaño y cantidad de las cavidades transitorias en la matriz del material, así como una pérdida en la flexibilidad de las cadenas poliméricas, en otras palabras, este fenómeno puede describirse apropiadamente en función del concepto de volumen libre y a pesar de que los cambios en densidad durante el envejecimiento físico son muy pequeños, sí pueden provocar reducciones muy significativas de los valores de permeabilidad en la membrana del polímero, afectando su productividad a nivel industrial.^{30, 31}

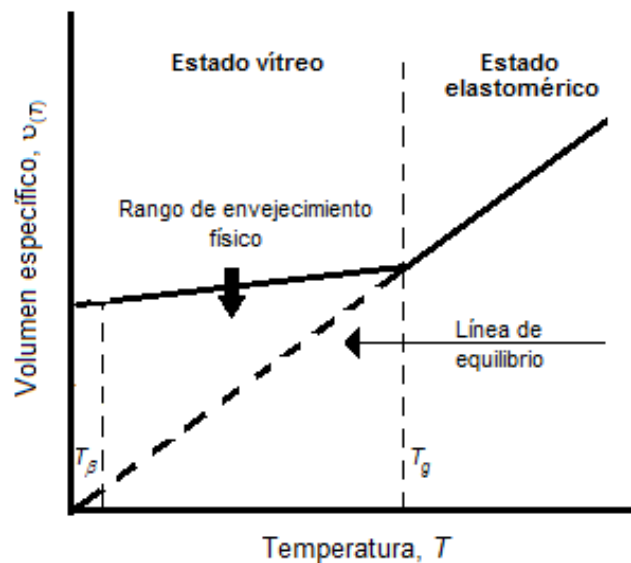


Figura 2.2. Envejecimiento físico en polímeros vítreos.

Por más de una década la comunidad científica ha observado que la velocidad de envejecimiento físico es más rápida en membranas delgadas que en membranas gruesas, pero también existen otros factores que afectan significativamente el comportamiento del envejecimiento físico en membranas poliméricas delgadas: (i) si la membrana está o no soportada en un sustrato; (ii) si la membrana ha sido tratada térmicamente por arriba o por debajo de su T_g ; (iii) la temperatura a la cual son envejecidas las membranas; (iv) la velocidad de enfriamiento por debajo de la T_g ; y (v) el modo de preparación de la muestra.³²⁻³⁵

En la Figura 2.3 se muestra el efecto en las propiedades de transporte de gases en una membrana de poliimida comercial estudiada por Ansaloni y colaboradores³⁰ debido al envejecimiento físico de la membrana con respecto al tiempo y con respecto a la temperatura de tratamiento térmico.

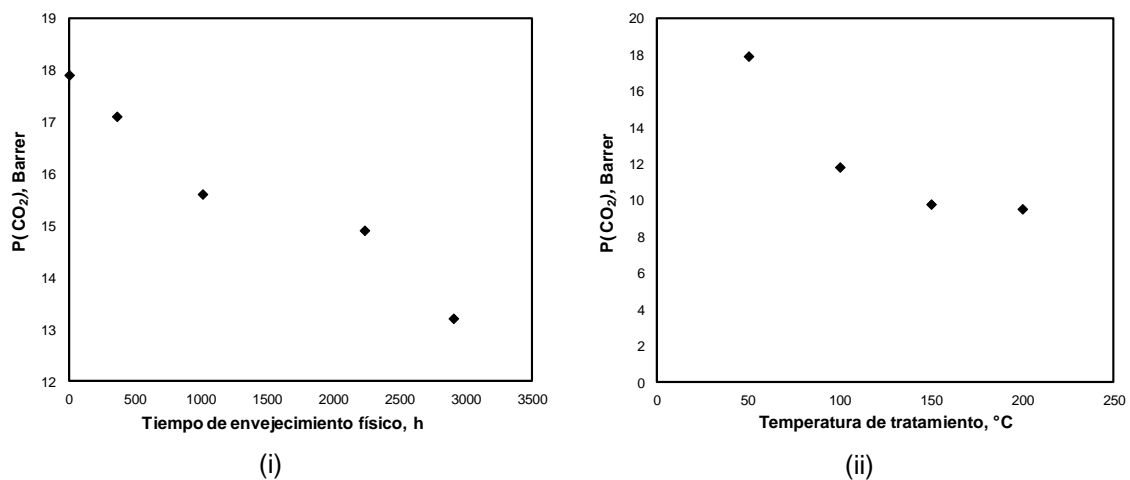


Figura 2.3. Efecto del tiempo (i) y temperatura de tratamiento térmico (ii) en el envejecimiento físico de una membrana de poliimida comercial.³⁰

Dicho estudio reveló que el tratamiento térmico de las membranas poliméricas puede afectar significativamente las propiedades de transporte de gases del material y que en particular al incrementar la temperatura de tratamiento la permeabilidad decrece apreciablemente. Así mismo, que el incremento de la temperatura de tratamiento aún por debajo de la T_g al igual que el envejecimiento

físico por efecto del tiempo, muestran una tendencia similar en el proceso de permeación para CO₂ y CH₄, sugiriendo de este modo, que ocurre el mismo tipo de redistribución estructural para el polímero vítreo en ambos casos.

Además de la determinación de las propiedades de transporte de gases para monitorear el envejecimiento físico en membranas poliméricas delgadas, éste fenómeno ha sido estudiado en diferentes materiales poliméricos empleando otras técnicas como: dilatometría, elipsometría, espectroscopía de aniquilación de positrones (PALS), resonancia de spin electrónico (ESR), dispersión de rayos x a bajos ángulos (SAXS), calorimetría diferencial de barrido (DSC), reflectometría y espectroscopía de fluorescencia.³⁶

Aunque el envejecimiento físico aún no se entiende por completo, se sugiere que ocurre vía una reorganización molecular y que es un efecto completamente morfológico que depende de la movilidad de las cadenas poliméricas en su intento por alcanzar el equilibrio, o bien, la conformación de menor energía.³⁷

2.4.2 Plastificación

Generalmente, la caracterización del desempeño de una membrana para la separación de gases se reporta en un rango de bajas a moderadas presiones con gases de interés como N₂, O₂, CH₄, He, H₂ y CO₂. A nivel laboratorio, es poco común que se realicen experimentos de permeación de gases a altas presiones, pero los resultados se pueden predecir con la información obtenida a bajas presiones. En el caso particular de gases condensables como los hidrocarburos y CO₂, la extrapolación para aplicaciones a altas presiones es muy incierta y la desviación experimental de las predicciones teóricas es atribuida al efecto conocido como plastificación.³⁸

La plastificación es otro de los fenómenos que tiene implicaciones significativas en la separación de gases a través de membranas, en particular durante el endulzamiento de gas natural una de las tecnologías de membrana que más rápidamente ha crecido. La mayoría de los polímeros vítreos muestran un mínimo en las permeabilidades como función de la presión parcial de CO_2 . La Figura 2.4 ilustra este fenómeno, y puede observarse que la permeabilidad primero decrece al incrementar la presión de CO_2 , pero llega un momento en el que ésta se incrementa a la vez que la presión continua aumentando. El incremento que se observa en la permeabilidad después de ese punto de flexión no puede ser descrito por el modelo dual de solución-difusión, sino que es resultado de una elevada concentración de CO_2 en la membrana del polímero que reduce la interacción entre los segmentos adyacentes de las cadenas poliméricas, como consecuencia se incrementa la movilidad de los segmentos de cadena y por lo tanto el volumen libre. Como resultado, un aumento en los valores de permeabilidad para CO_2 es comúnmente observado, sin embargo la selectividad con respecto a otros gases disminuye afectando el desempeño de la membrana.³⁹⁻⁴¹

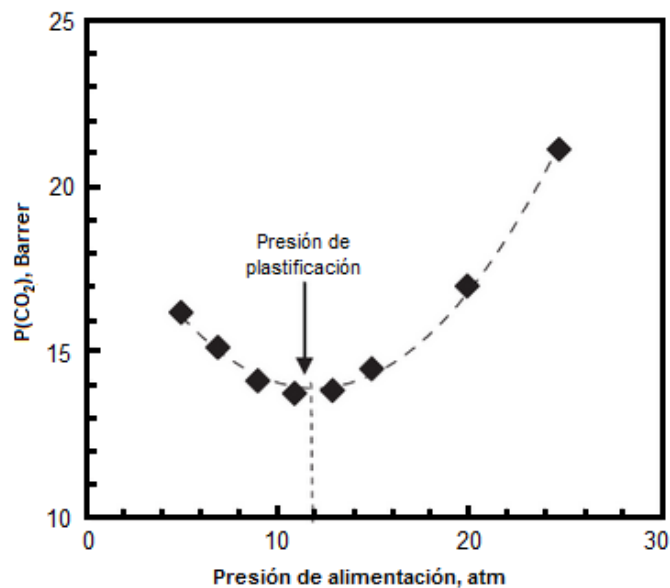


Figura 2.4. Ejemplo de una isoterma de permeación de CO_2 como una función de la presión de alimentación del gas.

La presión donde se aprecia el mínimo de permeabilidad es llamada presión de plastificación, y se correlaciona con la cantidad mínima de CO₂ necesario para provocar la plastificación además de que es un indicador ideal para evaluar la robustez del polímero.⁴²

La temperatura, la presión, el espesor, la historia térmica, la composición y tipo del gas a separar son parámetros que pueden alterar el comportamiento de la plastificación de una membrana polimérica ⁴³ pero a diferencia del envejecimiento físico, ésta ha sido exitosamente mitigada en los polímeros vítreos mediante tres alternativas: (i) por medio de mezclas con polímeros menos plastificables; (ii) vía entrecruzamiento químico; y (iii) vía tratamiento térmico. Para el primer caso, el mezclado de polímeros es efectivo sólo cuando los polímeros seleccionados son miscibles entre sí. La modificación mediante entrecruzamiento químico, puede llevarse a cabo tanto a altas (150-300°C) como a relativamente bajas temperaturas (80°C). Finalmente mediante un tratamiento térmico adecuado, el fenómeno de plastificación se puede mitigar debido a la densificación de la matriz polimérica como resultado de la reducción de la movilidad de las cadenas.^{44, 45}

2.5 Referencias

- (1) Kim, S.; Lee, Y.M. Thermally rearranged (TR) polymer membranes with nanoengineered cavities tuned for CO₂ separation. *J. Nanopart. Res.* **2012**, *14*, 949-959.
- (2) Paul, D. R.; Yampol'skii, Y. P. Polymeric gas separation membranes. *CRC Press.* **1994**.
- (3) Pandey, P.; Chauhan, R.S. Membranes for gas separation. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 853-893.
- (4) Aoki, T. Macromolecular design of permselective membranes. *Prog. Polym. Sci.* **1999**, *24*, 951-993.
- (5) Wang, L. K.; Chen, J. P.; Hung, Y. T. Membrane and desalination technologies. *Springer Science+Business Media*, New York. **2011**.
- (6) Huang, Y.; Paul, D. R. Physical aging of thin glassy polymer films monitored by gas permeability. *Polymer* **2004**, *45*, 8377-8393.
- (7) Cui, L.; Qiu, W.; Paul, D. R.; Koros, W. J. Physical aging of 6FDA-based polyimide membranes monitored by gas permeability. *Polymer* **2011**, *52*, 3374-3380.
- (8) Park, H.B.; Han, S.H.; Jung, C.H.; Lee, Y.M.; Hill, A.J. Thermally rearranged (TR) polymer membranes for CO₂ separation. *J. Membr. Sci.* **2010**, *359*, 11-24.
- (9) Winston-Ho, W. S.; Sirkar, K. K. Membrane handbook. *Springer Science+Business Media*, New York. **1992**.
- (10) Bruggen, B. V.; Jansen, J. C.; Figoli, A.; Geens, J.; Boussu, K.; Drioli, E. Characteristics and performance of a "universal" membrane suitable for gas separation, pervaporation, and nanofiltration applications. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13799-13803.
- (11) Baker, R. W. Future directions of membrane gas separation technology. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 1393-1411.

- (12) Ismail, A. F.; Kusworo, T. D.; Mustafa, A.; Hasbullah, H. Understanding the solution-diffusion mechanism in gas separation membrane for engineering students. *Development in Teaching and Learning*. **2005**, 155-159.
- (13) Wijmans, J.G. The role of permeant molar volume in the solution-diffusion model transport equations. *J. Membr. Sci.* **2004**, 237, 39-50.
- (14) Wijmans, J.G.; Baker, R.W. The solution-diffusion model: a review. *J. Membr. Sci.* **1995**, 107, 1-21.
- (15) Sanders, D. F.; Smith, Z. P.; Guo, R.; Robeson, L. M.; McGrath, J. E.; Paul, D. R.; Freeman, B. D. Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review. *Polymer* **2013**, 54, 4729-4761.
- (16) Geankoplis, C.J. Procesos de transporte y operaciones unitarias. 3ª ed. Compañía Editorial Continental, S. A. de C. V. México, **1998**.
- (17) Bird, R. B.; Stewart, W. E.; Lightfoot, E. N. Fenómenos de transporte. Editorial Reverté. México, 2001.
- (18) Matteucci, S.; Yampolskii, Y.; Freeman, B. D.; Pinnau, I. Transport of gases and vapors in glassy and rubbery polymers. In: Yampolskii, Y.; Pinnau, I.; Freeman, B. Materials Science of membranes for gas and vapor separation. Chichester: John Wiley & Sons; **2006**.1-47.
- (19) Taveira, P.; Mendes, A.; Costa, C. On the determination of diffusivity and sorption coefficients using different time-lag models. *J. Membr. Sci.* **2003**, 221, 123-133.
- (20) García, C.; Tiemblo, P.; Lozano, A. E.; de Abajo, J.; de la Campa, J. G. Gas separation properties of new poly(aryl ether ketone)s with pendant groups. *J. Membr. Sci.* **2002**, 205, 73-81.
- (21) Dlubek, G.; Fretwell, H. M.; Alam, M. A. Positron/Positronium annihilation as a probe for the chemical environment of free volume holes in polymers. *Macromolecules* **2000**, 33, 187-192.
- (22) Zielinski, J. M. An alternative interpretation of polymer/solvent jump size units for free-volume diffusion models. *Macromolecules* **1996**, 29, 6044-6047.

- (23) Jean, Y. C.; Mallon, P. E.; Schrader, D. M. Principles and applications of positron and positronium chemistry. World Scientific. 2003.
- (24) Yampolskii, Y.; Shantarovich, V. Positron annihilation lifetime spectroscopy and other methods for free volume evaluation in polymers. In: Yampolskii, Y.; Pinnau, I.; Freeman, B. Materials Science of membranes for gas and vapor separation. Chichester: John Wiley & Sons; 2006. p.191-210.
- (25) Robeson, L.M. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membrane. *J. Membr. Sci.* **1991**, *62*, 165-185.
- (26) Robeson, L.M. The upper bound revisited. *J. Membr. Sci.* **2008**, *320*, 390-400.
- (27) Swaidan, R.; Ghanem, E.; Litwiller, E. Pinnau, I. Physical aging, plasticization and their effects on gas permeation in “rigid” polymers of intrinsic microporosity. *Macromolecules* **2015**, *48* (18), 6553-6561.
- (28) Kobayashi, Y.; Zheng, W.; Meyer, E. F.; McGervey, J. D.; Jamieson, A. M.; Simha, R. Free volume and physical aging of poly(vinyl acetate) studied by positron annihilation. *Macromolecules* **1989**, *22*, 2302-2306.
- (29) Struik, L. C. E. Physical aging in plastics and other glassy materials. *Polym. Eng. & Sci.* **1977**, *17*, 165-173.
- (30) Ansaloni, L.; Minelli, M.; Baschetti, M. G.; Sarti, G. C. Effects of thermal treatment and physical aging on the gas transport properties in matrimid®. *Oil Gas Sci. Technol.* **2015**, *70*, 367-379.
- (31) Priestley, R. D.; Broadbelt, L. J.; Torkelson, J. M. Physical aging of ultrathin polymer films above and below the bulk glass transition temperature: effects of attractive vs neutral polymer-substrate interactions measured by fluorescence. *Macromolecules* **2005**, *38*, 654-657.
- (32) Wang, H.; Chung, T.; Paul, D. R. Physical aging and plasticization of thick and films of the thermally rearranged ortho-functional polyimide 6FDA-HAB. *J. Membr. Sci.* **2014**, *458*, 27-35.
- (33) Gray, L. A. G.; Yoon, S. W.; Pahner, W. A.; Davidheiser, J. E.; Roth, C. B. Importance of quench conditions on the subsequent physical aging rate of glassy polymer films. *Macromolecules* **2012**, *45*, 1701-1709.

- (34) Huang, Y.; Wang, X.; Paul, D. R. Physical aging of thin glassy polymer films: Free volume interpretation. *J. Membr. Sci.* **2006**, *227*, 219-229.
- (35) Pye, J. E.; Roth, C. B. Above, below and in-between the two glass transitions of ultrathin free-standing polystyrene films: Thermal expansion coefficient and physical aging. *J. Polym. Sci., Part B. Polym Phys.* **2015**, *53*, 64-75.
- (36) Huang, Y.; Paul, D. R. Physical aging of thin glassy polymer films monitored by gas permeability. *Polymer* **2004**, *45*, 8377-8393.
- (37) Ho, C. H.; Vu-Khanh, T. Effects of time and temperature on physical aging of polycarbonate. *Theor. Appl. Fract. Mech.* **2003**, *39*, 107-116.
- (38) Wessling, M.; Schoeman, S.; van der Boomgaard Th.; Smolders C. A. Plasticization of gas separation membranes. *Gas Separation and Purification.* **1991**, *5*, 222-228.
- (39) Dong, G.; Li, H.; Chen, V. Plasticization mechanisms and effects of thermal annealing of Matrimid hollow fiber membranes for CO₂ removal. *J. Membr. Sci.* **2011**, *369*, 206-220.
- (40) Bos, A. High pressure CO₂/CH₄ separation with glassy polymer membranes. Aspects of CO₂-induced plasticization. *PhD Dissertation* University of Twente, The Netherlands. **1991**.
- (41) Paul, D. R.; Yampol'skii, Y. P. Polymeric gas separation membranes. *CRC Press.* **1994**.
- (42) Zhou, J. Perfluorocyclobutyl polymer thin-film composite membrane fabrication, plasticization and physical aging *PhD Dissertation* Clemson University, **2013**.
- (43) Visser, T. Gas permeation properties of hyperbranched polyimide membranes. *PhD Dissertation* University of Twente, The Netherlands. **2006**.
- (44) Kapantaidakis, G. C.; Koops, G. H.; Wessling, M. CO₂ plasticization of polyethersulfone/polyimide gas-separation membranes. *AIChE Journal.* **2003**, *49* (7), 1702-1711.
- (45) Kusworo, T. D.; Ismail, A. F.; Mustafa, A. Studies of thermal annealing on suppression of plasticization of the asymmetric hollow fiber mixed matrix membranes. *World Appl. Sci. J.* **2013**, *28* (1), 9-19.

CAPÍTULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Materiales y síntesis del polímero

3.1.1 Materiales

Todos los materiales iniciales fueron adquiridos en Aldrich Chemical. El di-tert-butil dicarbonato (BOC_2O) y la 4-dimetilaminopiridina fueron usados directamente y sin ninguna purificación previa. La N-metil-2-pirrolidona (NMP) fue destilada antes de usarse.

3.1.2 Síntesis del polímero

La Figura 3.1 muestra el esquema de la ruta de síntesis para obtener el polímero PN-BOC, ésta consiste de una modificación química que usa como material de partida al polímero PN-H, un polioxiindolbifenilileno sintetizado previamente^{1,2} y que se caracteriza por tener un hidrógeno como grupo lateral. El PN-H reacciona con el di-tert-butil dicarbonato, BOC_2O , para producir el polímero PN-BOC. La ruta anterior es una alternativa a la vía tradicional que implicaría la síntesis de un monómero de isatina con un grupo BOC para reaccionar posteriormente con un monómero de bifenileno.

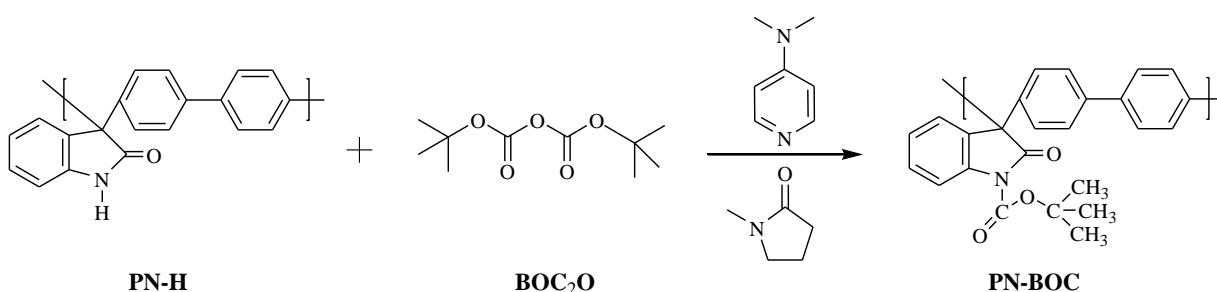


Figura 3.1. Esquema de reacción para la síntesis del polímero puro PN-BOC a partir del polímero puro PN-H y di-tert-butil dicarbonato (BOC_2O).

Una reacción típica para modificar el polímero PN-H y obtener el polímero PN-BOC se describe a continuación: En un matraz Erlenmeyer equipado con una barra

magnética se adiciona el polímero PN-H (0.5 g, 1.76 mmol) y se disuelve en NMP (3mL). Posteriormente, se agrega el di-tert-butil dicarbonato (0.77g 3.532 mmol) y una solución previamente preparada de 4-dimetilaminopiridina (0.431g, 3.532 mmol) en NMP (2mL). La mezcla se deja reaccionar por 24 h a temperatura ambiente, una vez transcurrido el tiempo de reacción, la solución se deposita en metanol con la finalidad de precipitar el polímero. El precipitado como fibra blanca, se lava en metanol y acetona en un equipo Soxlet para remover completamente el NMP residual.

3.2 Formación de membranas y tratamientos térmicos

Membranas del polímero PN-BOC en forma de películas densas se prepararon mediante la técnica de disolución–evaporación, depositando soluciones al 3% en peso del polímero en cloroformo dentro de anillos de vidrio con fondo de celofán en una superficie horizontal (Figura 3.2). Las soluciones se dejaron evaporar a temperatura ambiente durante toda la noche. Una vez evaporado el solvente, las membranas fueron secadas en vacío a 80 °C por 24 h para eliminar cualquier traza de solvente residual. El rango de espesor de las membranas fue entre 40 y 50 μm .

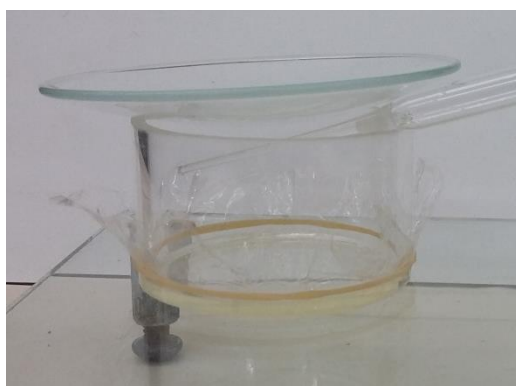


Figura 3.2. Preparación de membranas en forma de películas densas del polímero PN-BOC.

Para producir membranas poliméricas químicamente modificadas en el estado sólido a partir del polímero puro PN-BOC, se eligió un protocolo de tratamiento térmico basado en los análisis termogravimétricos realizados en un TA Instruments Q50 operando con una rampa de calentamiento de 20 °C/min y con un flujo de nitrógeno de 60 mL/min. La modificación térmica a las muestras poliméricas en forma de membrana fue estudiada a 150 °C por 5, 10, 15, y 60 min en condiciones de vacío (~1 mmHg) usando una estufa Yamato ADP-21.

Para establecer un procedimiento térmico estándar, la estufa de vacío se precalentó por 1 h a 150 °C antes de que las membranas del polímero PN-BOC puro fueran introducidas dentro de la misma. Una vez concluido el respectivo tiempo de tratamiento térmico, las membranas fueron sacadas inmediatamente de la estufa y se dejaron enfriar a temperatura ambiente.

3.3 Caracterización de las membranas poliméricas

3.3.1 Resonancia magnética nuclear de protón

La estructura química del polímero PN-BOC fue asignada por resonancia magnética nuclear de protón ^1H NMR, empleando un equipo Bruker Avance Spectrometer operado a 400 MHz. La muestra se preparó disolviendo entre 60 y 70 mg de polímero en 1 mL de cloroformo deuterado (CDCl_3).

3.3.2 Espectroscopía de infrarrojo

La técnica de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada FTIR-ATR, fue empleada para seguir de manera cualitativa la cinética de reacción de los grupos termo-lábiles BOC, empleando un espectrómetro Nicolet FTIR-ATR iS10 Thermo Scientific en un rango de 600 a 3500 cm^{-1} y a temperatura ambiente. Se obtuvieron los espectros IR normalizados para los polímeros PN-BOC, PN-H, así como para las membranas de los polímeros

tratados térmicamente usando el software OMNIC 8.0 con el fin de comparar cualitativamente el grado de conversión del polímero PN-BOC a los copolímeros [(PN-H)_x-(PN-BOC)_y]_n y eventualmente al polímero PN-H.

3.3.3 Calorimetría diferencial de barrido

Estudios de calorimetría diferencial de barrido DSC, fueron realizados para el polímero puro PN-BOC y para las membranas tratadas térmicamente de 25 a 400 °C usando un TA Instruments Q20 con una rampa de calentamiento de 10 °C/min con un flujo de nitrógeno de 50 mL/min. Una de las ventajas de esta técnica radica en su elevado grado de sensibilidad y a su rápida velocidad de procesamiento.³

3.3.4 Densidad

La densidad de las membranas tratadas térmicamente y del polímero PN-BOC puro, fue determinada a 30 °C en una columna de gradiente de densidad, misma que fue preparada empleando soluciones acuosas de ZnCl₂ bien desgasificadas. Para la determinación de esta propiedad física, una pequeña muestra de los polímeros con un centro de masa fácilmente identificable se introdujo dentro de la columna y se dejó equilibrar antes de realizar la lectura de su posición con respecto a la escala de la columna (ver Apéndice A).

3.3.5 Fracción de volumen libre

La fracción de volumen libre fue estimada empleando la siguiente expresión:⁴

$$FFV = \frac{V_t - V_0}{V_t} \quad (3.1)$$

donde el volumen total o específico V_t , es el inverso de la densidad del polímero (cm³/g) y V_0 es el volumen ocupado de las cadenas poliméricas (cm³/g) determinado por el método de Bondi.

Para los copolímeros [(PN-H)_x-(PN-BOC)_y]_n el volumen ocupado fue estimado tomando en cuenta el grado de conversión del polímero PN-BOC al polímero PN-H mediante la siguiente relación: ⁵

$$V_0 = \phi V_{0,PN-H} + (1 - \phi) V_{0,PN-BOC} \quad (3.2)$$

donde $V_{0,PN-H}$ es el volumen ocupado del polímero PN-H, $V_{0,PN-BOC}$ es el volumen ocupado del polímero PN-BOC y ϕ es la fracción de conversión másica del grupo BOC, calculada a partir de la pérdida de masa determinada por los análisis termogravimétricos dividida entre la pérdida de masa teórica calculada cuando se ha logrado un 100% de conversión del polímero PN-BOC al polímero PN-H.

Los cálculos para la estimación de la fracción de volumen libre del PN-BOC y de sus membranas tratadas térmicamente se discuten con más detalle en el Apéndice B.

3.3.6 Difracción de rayos X

El método de difracción de rayos X de ángulo amplio (WAXD), ha sido usado por décadas para determinar la estructura de las regiones cristalinas de los materiales poliméricos, pero también los patrones de difracción de los polímeros amorfos proporcionan información de gran utilidad, aunque éstos sean menos definidos y precisos que para las estructuras cristalinas. ⁶

El desorden de largo alcance presente en los materiales amorfos da origen a difractogramas que están constituidos por una banda ancha que abarca un gran intervalo de ángulos θ y cuya intensidad (altura) máxima proporciona un aproximado de la distancia intersegmental entre dos cadenas poliméricas vecinas (d-spacing), la cual puede ser calculada a partir de la ecuación de Bragg: ⁷

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.3)$$

donde θ es el ángulo de máxima intensidad formado por el rayo incidente y el difractado; λ es la longitud de onda de la radiación utilizada y n es el orden de difracción.⁸

Para el polímero PN-BOC y sus respectivas membranas tratadas térmicamente, los estudios de difracción de rayos X (WAXD), se realizaron en un equipo Xeuss Xenocs con radiación $\text{CuK}\alpha$, con una longitud de onda de 1.54 \AA entre 2 y 30 grados 2θ .

3.3.7 Evaluación de las propiedades de transporte de gases

Para la evaluación de las propiedades de transporte de gases se empleó una celda de permeación estándar⁹ (ver Apéndice C) que opera con el método presión variable- volumen constante (también conocido como método de time-lag a alto vacío¹⁰). Los coeficientes de permeabilidad para gases de ultra alta pureza y diámetros cinéticos diferentes tales como H_2 (0.289 nm), O_2 (0.346 nm), N_2 (0.364 nm), CH_4 (0.380 nm) y CO_2 (0.330 nm) fueron medidos en ese orden a $35 \text{ }^\circ\text{C}$ y 2 atm de presión.

Con el objetivo de estandarizar el protocolo de medición, todas las muestras de membrana fueron montadas en la celda inmediatamente después de concluido su tratamiento térmico y el sistema se dejó desgasificar por debajo de 10^{-3} Torr 24 h antes de iniciar las pruebas de permeación. La temperatura del sistema fue regulada usando un controlador Digi-Sense y la presión de alimentación del gas, así como la presión del gas permeado fueron medidas usando transductores de presión MKS, un Baratón tipo 722 A (escala de 15000 Torr) y un Baratón tipo 107 (escala de 1000 Torr) respectivamente.

El incremento de la presión del lado permeado versus el tiempo de experimentación, fue registrado empleando un controlador MKS 146 C quien se integra a una computadora mediante el software de Labia a través de un cable RS-232.

El cálculo de la pendiente lineal de la presión de permeado versus el tiempo $\frac{dp}{dt}$, proporciona la velocidad de permeación del gas penetrante en el estado estacionario¹¹ y su valor se emplea para determinar el coeficiente de permeabilidad para cada gas P_i , mediante la siguiente expresión:

$$P_i = K_{35\text{ }^\circ\text{C}} \frac{Vl}{A p_0} \left(\frac{dp}{dt} \right) \quad (3.4)$$

donde P_i está en Barrer, V (cm^3) corresponde al volumen de recepción para el gas permeado, l (μm) es el espesor de la membrana, A es el área efectiva de la membrana (cm^2) p_0 (Torr) es la presión del gas de alimentación y $K_{35\text{ }^\circ\text{C}}$ es una constante a $35\text{ }^\circ\text{C}$ cuyo valor es de 3.24×10^{-10} ($\text{cm}^3(\text{STP}) \text{ h} / (\text{cm}^2 \mu\text{m s cmHg})$). Las mediciones de permeabilidad para cada gas puro fueron determinadas al menos tres veces teniendo errores experimentales menores al 4%.

Los valores de difusividad, D_i (cm^2/s) y solubilidad, S_i ($\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3 \text{ atm}$) para cada gas, se calcularon empleando las Ecuaciones (2.5) y (2.6) respectivamente.

3.4 Referencias

- (1) Hernandez, M. C. G.; Zolotukhin, M. G.; Formine, S.; Cedillo, G.; Morales, S. L.; et al. Novel, metal-free, superacid-catalyzed “Click” reactions of isatins with linear, nonactivated, multiring aromatic hydrocarbons. *Macromolecules* **2010**, *43*, 6968–6979.
- (2) Cruz, A. R.; Hernandez, M. C. G.; Guzmán-Gutiérrez, M. T.; Zolotukhin, M. G.; Fomine, S.; Morales, S. L.; Kricheldorf, H.; Wilks, E. S.; Cárdenas, J.; Salmon, M. Precision synthesis of narrow polydispersity ultrahigh molecular weight linear aromatic polymers by A2 + B2 nonstoichiometric step-selective polymerization. *Macromolecules* **2012**, *45*, 6774–6780.
- (3) Suriñach, S.; Baro, M. D.; Bordas, S.; Clavaguera, N.; Clavaguera-Mora, M.T. La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la ciencia de materiales. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* **1992**, *31* (1), 11-17.
- (4) Paul, D. R.; Yampol'skii Y. P. Polymeric gas separation membranes. *CRC Press* **1994**.
- (5) Sanders, D. F.; Smith, Z. P.; Ribeiro, C. P., Jr.; Guo, R.; McGrath, J. E.; Paul, D. R.; Freeman, B. D. Gas permeability, diffusivity, and free volume of thermally rearranged polymers based on 3,3'-dihydroxy- 4,4-diamino-biphenyl (HAB) and 2,2'-bis-(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride (6FDA). *J. Membr. Sci.* **2012**, *409–410*, 232–241.
- (6) Hellums, M. W.; Koros, W. J.; Husk, G. R.; Paul, D. R. Fluorinated polycarbonates for gas separation applications. *J. Membr. Sci.* **1989**, *46*, 93-112.
- (7) Bower, D. I. An introduction to polymer physics. Cambridge University Press, New York **2002**.
- (8) Recio, R.; Palacio, L.; Prádanos, P.; Hernández, A.; Lozano, A. E.; Marcos, A.; de la Campa, J. G.; de Abajo, J. Gas separation of 6FDA–6FpDA membranes effect of the solvent on polymer surfaces and permselectivity. *J. Membr. Sci.* **2007**, *293*, 22–28.
- (9) Camacho-Zuñiga, C.; Ruiz-Treviño, F. A.; Zolotukhin, M. G.; Del Castillo, L. F.; Guzman, J.; et al. Gas transport properties of new aromatic cardo poly(aryl ether ketone)s. *J. Membr. Sci.* **2006**, *283,393–398*.
- (10) Park, H. B.; Han, S. H.; Jung, C. H.; Lee, Y. M.; Hill, A. J. Thermally rearranged (TR) polymer membranes for CO₂ separation. *J. Membr. Sci.* **2010**, *359*, 11–24.

- (11) Jung, C. H.; Lee, J. E.; Han, S. H.; Park, H. B.; Lee, Y. M. Highly permeable and selective poly(benzoxazole-co-imide) membranes for gas separation. *J. Membr. Sci.* **2010**, *350*, 301–309.

CAPÍTULO 4

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 Síntesis del polímero

El espectro ^1H NMR que confirma la estructura química del polímero puro PN-BOC se muestra en la Figura 4.1. El singulete observado en 1.67 ppm se asigna al protón del grupo ter-butil; los dobletes en 7.35 y 7.51 ppm corresponden a los protones del grupo bifeníl, y las demás señales se asignan al resto de los protones que conforman la unidad repetitiva del polímero.

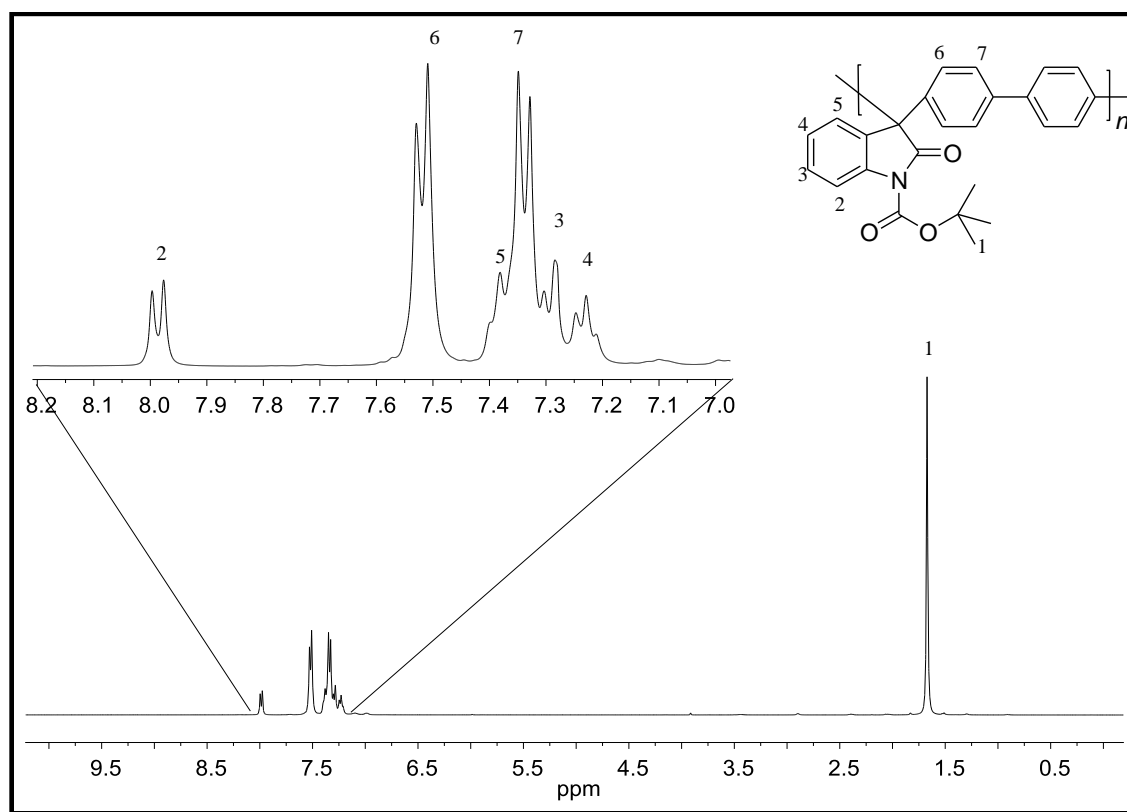


Figura 4.1. Espectro ^1H NMR para el polímero puro PN-BOC (solución en CDCl_3).

4.2 Caracterización termogravimétrica

La Figura 4.2 muestra los resultados de los análisis termogravimétricos TGA, para una membrana del polímero PN-BOC recién nacida por evaporación de solvente (curva 1), para una membrana de PN-BOC secada al vacío a 80 °C por 24 h (curva 2), y finalmente para una membrana PN-BOC tratada al vacío y secada primero a 80 °C por 24 h y posteriormente a 90 °C por 24 h adicionales (curva 3). La pérdida de peso teórica que corresponde a la descomposición total del grupo BOC por unidad polimérica repetitiva, un 26.1%, ha sido incluida como una línea de referencia.

De la Figura 4.2, es posible observar que la membrana recién nacida por evaporación del solvente, tiene una pérdida de masa del 27%, en un rango de temperatura entre 60 y 200 °C, ésta pérdida corresponde principalmente a la degradación térmica del grupo lateral BOC y a la eliminación del solvente residual (cloroformo). Después de secar en vacío a la membrana recién formada de PN-BOC a 80 °C por un periodo de 24h, se muestra que el tratamiento para eliminar el solvente residual deja una membrana que ahora revela un 25% de pérdida de masa, lo anterior, sugiere en primer instancia que la diferencia de aproximadamente un 2% con respecto a la membrana recién formada, se debe a la eliminación del cloroformo residual. Un secado adicional a 90 °C por otras 24 h y en condiciones de vacío, da como resultado una membrana que tiene un 22% de pérdida de masa, valor que es inferior a la pérdida de masa teórica esperada por la descomposición total del grupo BOC, pero aún más importante es el hecho de que está por debajo del 27% de pérdida de masa observada en la recién formada membrana de PN-BOC.

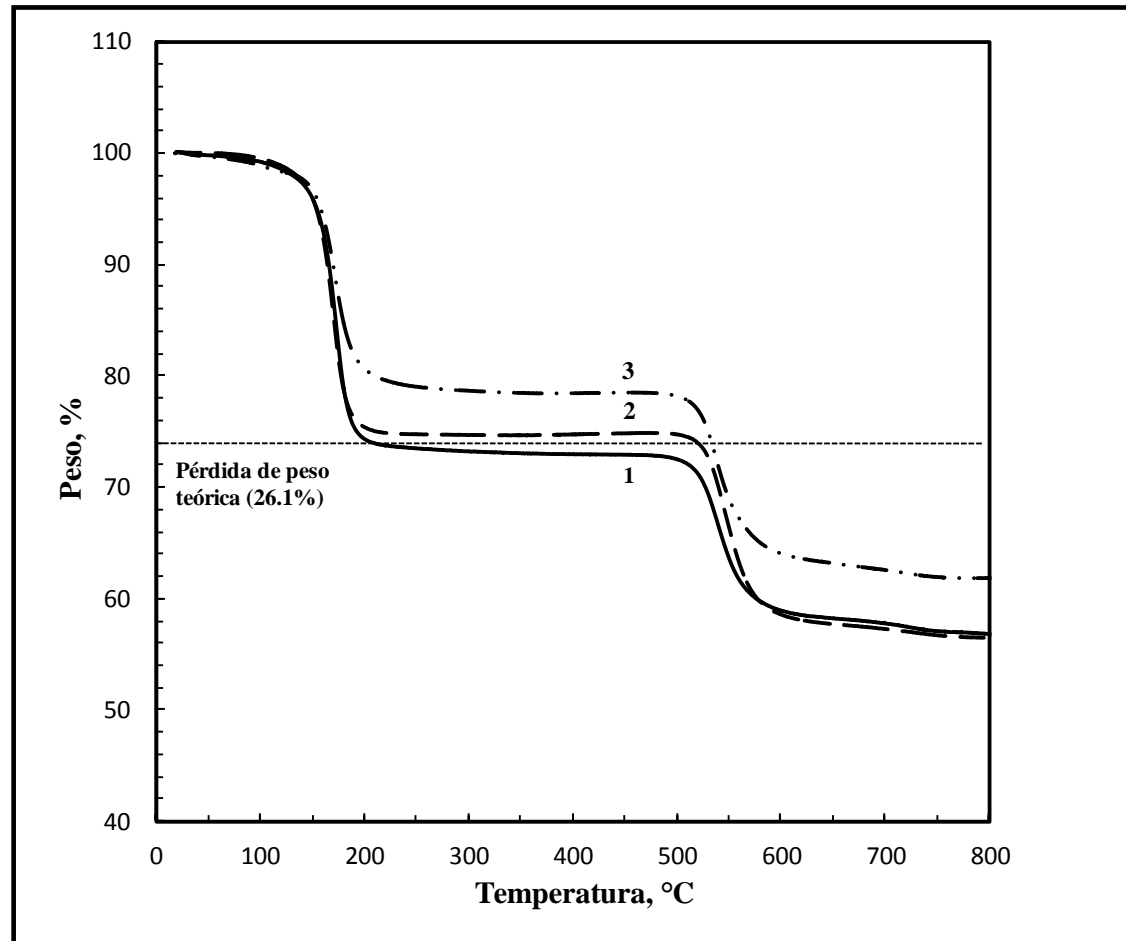


Figura 4.2. Análisis termogravimétricos, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min en una atmósfera de nitrógeno para una membrana recién formada de PN-BOC por evaporación de solvente (curva 1), para una membrana de PN-BOC secada a 80 °C por 24 h en condiciones de vacío (curva 2), y para una membrana de PN-BOC secada primero a 80 °C por 24 h y posteriormente a 90°C por 24 h en condiciones de vacío (curva 3).

La relevancia de ésta última observación radica en el hecho de que éstos resultados cuantitativos sugieren que cierta cantidad de masa del grupo BOC se pierde inevitablemente durante los tratamientos de secado en vacío, especialmente cuando los periodos de tiempo empleados para eliminar el solvente residual son prolongados. Por ello, con el objetivo de estandarizar un procedimiento de tratamiento térmico para las membranas de PN-BOC y evitar una apreciable pérdida de masa por la descomposición del grupo BOC durante el proceso de secado, todas las membranas usadas para la medición de las propiedades de transporte de gases fueron secadas cuidadosamente a 80°C por 24 h en vacío y después, sometidas a un tratamiento térmico posterior tal y como se describe a continuación.

4.3 Cinéticas de reacción (descomposición térmica del grupo BOC versus tiempo)

Para establecer un protocolo apropiado de tratamiento térmico que permitiera seguir la reacción de descomposición del grupo BOC y estudiar el efecto del tratamiento térmico en los valores de permeabilidad y selectividad en una escala de tiempo adecuada, se llevaron a cabo análisis termogravimétricos a distintas temperaturas, la Figura 4.3 muestra las isotermas de la pérdida de peso a 130, 150, 170 y 200 °C como función del tiempo para membranas del polímero PN-BOC.

Una observación importante de esta figura es con respecto a la escala de tiempo de las cinéticas de reacción, las cuales son rápidas a altas temperaturas como 170 y 200 °C, y lentas a bajas temperaturas como es el caso de 130 °C; por ejemplo, a un tiempo constante de 10 o 15 min la cantidad total de BOC en la muestra prácticamente ha sido eliminada a altas temperaturas (>170 °C), mientras que a 130°C ha sido eliminado solamente de un 2 a un 5 % del peso de los grupos BOC.

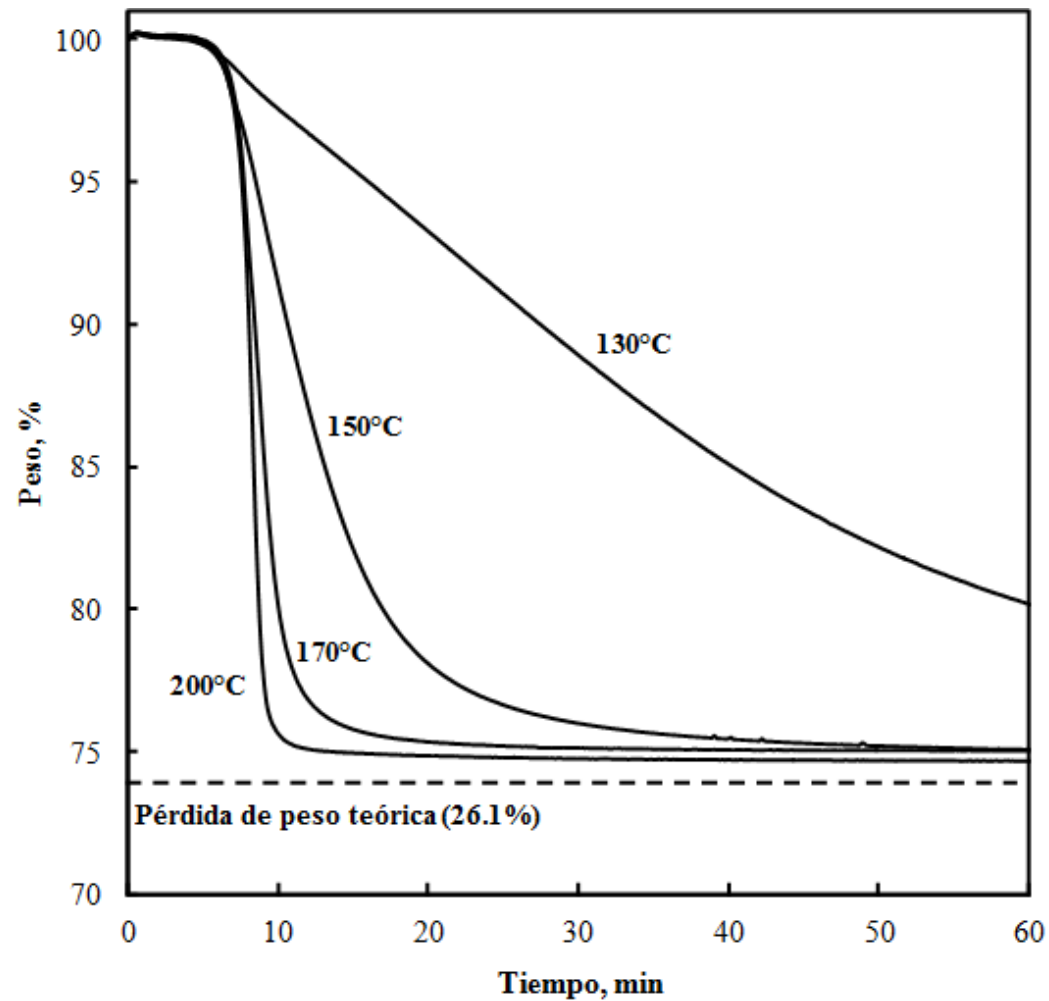


Figura 4.3. Isotermas de descomposición del polímero PN-BOC determinadas por análisis termogravimétricos en una atmósfera de nitrógeno. Para alcanzar la temperatura objetivo y poder estandarizar el procedimiento, se empleó una rampa de calentamiento de 20 °C/min. La pérdida de peso teórica se incluye como referencia.

Desde un punto de vista práctico, estos resultados indican que el polímero PN-BOC será rápidamente transformado a PN-H a altas temperaturas (>170 °C) en periodos cortos de tiempo, mientras que periodos más largos de tiempo (>1 h) serán requeridos para convertir el PN-BOC a PN-H a bajas temperaturas (<130°C). De este modo, una temperatura de 150 °C es razonable para tratar térmicamente las membranas del polímero PN-BOC si un observador quiere aprender acerca del efecto del tratamiento térmico en las propiedades de transporte de gases en estas membranas. En efecto, a 150 °C, la cinética de reacción es aún lo suficientemente rápida para producir una modificación química del polímero PN-BOC a copolímeros [(PN-H)_x-(PN-BOC)_y]_n en periodos relativamente cortos de tiempo (de 5 a 60 min).

El esquema general para llevar a cabo los análisis de TGA del polímero PN-BOC tratado isotérmicamente a 150 °C se muestra en la Figura 4.4, en dicho esquema se observa que primero la muestra se calienta de temperatura ambiente a 150 °C empleando una rampa de 20 °C/min en una atmósfera de nitrógeno y posteriormente la temperatura se mantiene constante a 150 °C por más de 60 min.

La descomposición isotérmica del grupo BOC a cualquier temperatura, puede ser seguida por la cantidad de la pérdida de peso determinada por los estudios de TGA de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\% \text{Conversión} = \frac{W_T(t)}{W_{teórico}} \times 100 \quad (4.1)$$

Donde $W_T(t)$ es la pérdida de masa del grupo BOC al tiempo t cuando el polímero PN-BOC es tratado térmicamente a la temperatura T , y $W_{teórico}$ es la pérdida de masa teórica por unidad repetitiva del polímero cuando todos los grupos termolábiles del grupo lateral han reaccionado.

La Tabla 1 resume el acrónimo del polímero y su conversión isotérmica a 150°C, cuando el PN-BOC se convierte primero a copolímeros [(PN-H)_x-(PN-BOC)_y]_n y posteriormente, a tiempo infinito, completamente en polímero PN-H de acuerdo al mecanismo mostrado en la Figura 1.4.

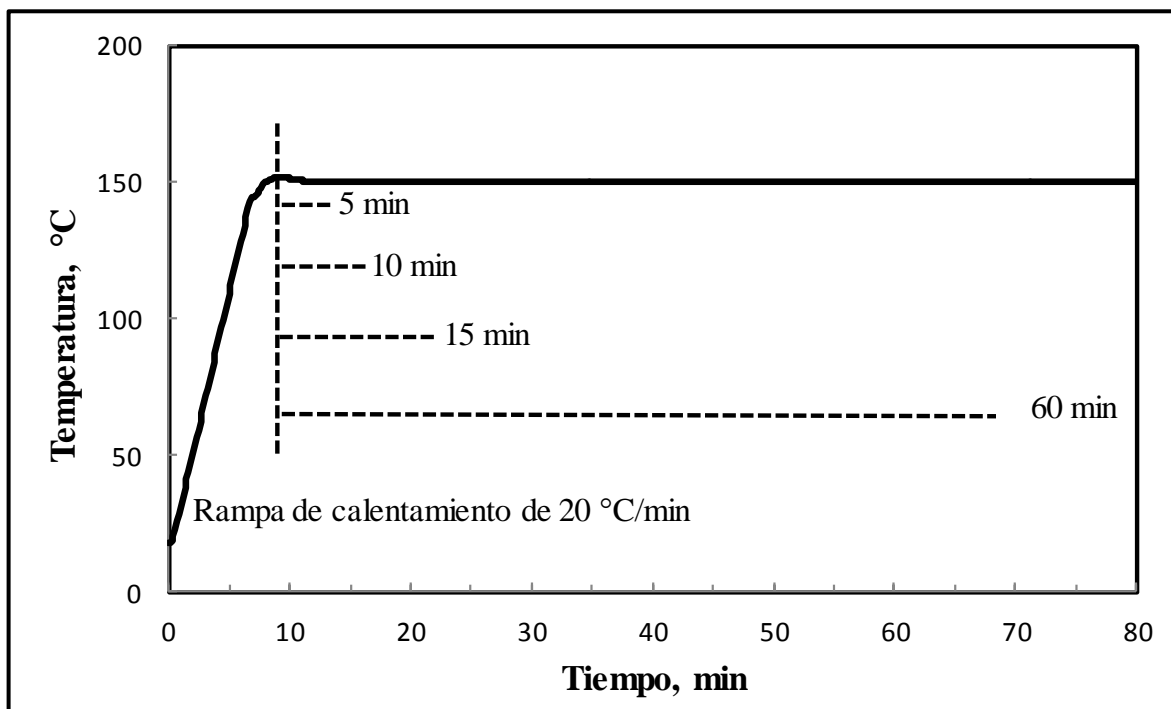


Figura 4.4. Esquema de los análisis de TGA para el polímero PN-BOC tratado isotérmicamente a 150 °C en una atmósfera de nitrógeno.

Tabla 4.1. Conversión isotérmica a 150 °C del polímero PN-BOC en copolímeros [(PN-H)_x-(PN-BOC)_y]_n y eventualmente a tiempo infinito al polímero PN-H.

Acrónimo del polímero	Tiempo, min	Conversión ^a , %
PN-BOC	0	0
PN-BOC ₅	5	56
PN-BOC ₁₀	10	79
PN-BOC ₁₅	15	88
PN-BOC ₆₀	60	96
PN-H	∞	100

^a Porcentaje de conversión calculado a partir de la Ecuación (4.1).

De acuerdo con la Tabla 4.1, a los 5 min, se ha presentado una conversión del 56% del polímero PN-BOC en copolímeros $[(\text{PN-H})_x-(\text{PN-BOC})_y]_n$, mientras que a los 60 min la conversión de las unidades BOC a H ha sido del 96%. Durante la conversión térmica de los grupos BOC en el estado sólido, podría esperarse que las cadenas de estos copolímeros empaquen de manera diferente con respecto a la forma en que han empacado las cadenas de su polímero precursor el PN-BOC, y por supuesto, lo anterior debería verse reflejado en diferentes combinaciones de permeabilidad y selectividad con respecto a aquellas determinadas para las membranas de los polímeros puros PN-BOC y PN-H.

4.4 Caracterización de las membranas poliméricas

El progreso de la descomposición térmica del grupo BOC de las membranas del polímero PN-BOC tratadas térmicamente a 150 °C en el estado sólido y por diferentes tiempos, también es soportado por los espectros FTIR-ATR reportados en la Figura 4.5 y por los análisis DSC mostrados en la Figura 4.6.

En la Figura 4.5, el progreso de la reacción química puede seguirse de manera indirecta por la aparición eventual de la señal a 3400 cm^{-1} y que corresponde al enlace N-H, así mismo por la presencia de un triplete entre 1700 y 1800 cm^{-1} que corresponde a la señal de los dos grupos carbonil del polímero PN-BOC y que eventualmente desaparece conforme el tiempo de tratamiento térmico se incrementa de 5 a 60 min, hasta que se observa una sola señal que corresponde al grupo carbonil del polímero PN-H. Los espectros IR para las membranas de los polímeros puros PN-BOC y PN-H han sido incluidos con fines de comparación.

De manera similar, las pruebas de DSC reportadas en la Figura 4.6 revelan que una reacción química con diferentes grados de conversión del grupo BOC está ocurriendo, lo anterior se refleja en la reducción del área que corresponde a la reacción endotérmica de descomposición del grupo BOC entre 140 y 240 °C, hasta que prácticamente desaparece en el scan del polímero PN-BOC₆₀.

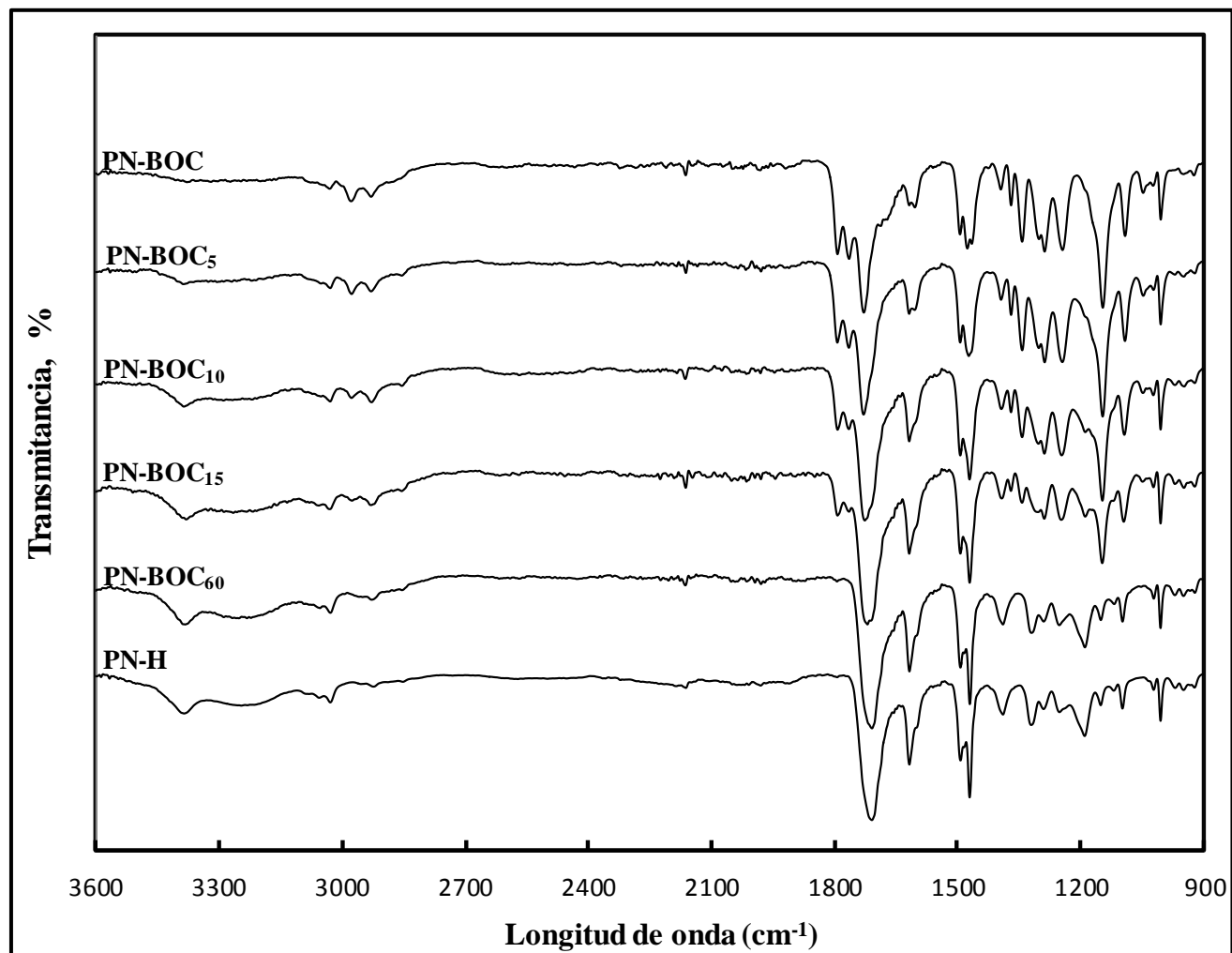


Figura 4.5. Espectros FTIR-ATR para el polímero puro PN-BOC y para los polímeros PN-BOC tratados térmicamente a 150 °C en diferentes tiempos. El espectro FTIR-ATR para el polímero puro PN-H es incluido como referencia.

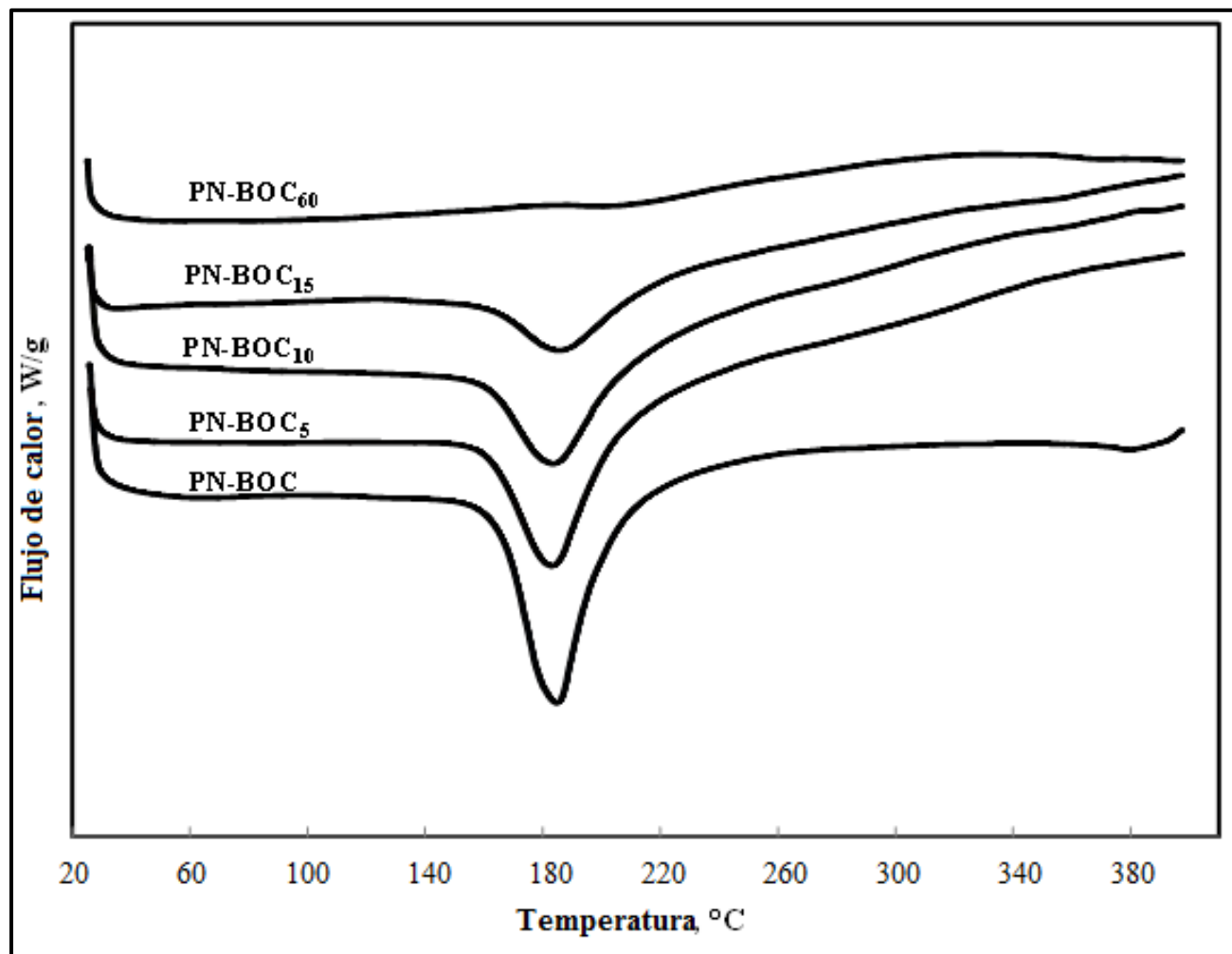


Figura 4.6. Análisis DSC con una rampa de calentamiento de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 400 °C y en una atmósfera de nitrógeno para el polímero puro PN-BOC y para los polímeros PN-BOC tratados térmicamente a 150 °C por diferentes tiempos.

Los resultados cualitativos de los análisis FTIR-ATR y DSC confirman que la reacción de descomposición del grupo BOC en membranas del polímero PN-BOC está siendo promovida por el protocolo de tratamiento térmico a 150 °C entre 5 y 60 min.

4.5 Propiedades de transporte de gases

Las propiedades de transporte de gases puros para el polímero precursor PN-BOC y sus respectivas membranas modificadas térmicamente, fueron evaluadas para aprender acerca del efecto del tratamiento térmico en los coeficientes de permeabilidad y el los factores de separación ideal. Estos datos, incluyendo además el volumen específico y la FFV, son mostrados en la Tabla 4.2, donde los valores que corresponden al polímero PN-H han sido incluidos con fines de comparación. Un aspecto considerable de mencionar es la relación entre los valores de permeabilidad y selectividad ideal para las membranas de los polímeros puros PN-BOC y PN-H y su fracción de volumen libre, ya que no siguen las típicas reglas establecidas.¹⁻⁴ Las membranas del polímero PN-BOC presentan coeficientes de permeabilidad y factores de selectividad ideal por debajo de los reportados para las membranas del polímero PN-H, a pesar de que la FFV del PN-BOC es mayor.

Al hacer una comparación estructural, resulta evidente que el grupo termolábil BOC es más voluminoso que un simple átomo de H, por ello, se esperaría que el coeficiente de permeabilidad de cierto gas para el polímero PN-BOC fuera mayor que su respectivo valor para el polímero PN-H. Sin embargo, éste no es el caso, y una posible explicación puede encontrarse en el hecho de que las membranas de estos dos polímeros fueron nacidas por la evaporación de solventes diferentes. Las membranas del PN-BOC fueron formadas en cloroformo, mientras que las membranas de PN-H fueron formadas en NMP.⁵ Los efectos del tipo de solvente asociados con las diferentes historias térmicas para eliminar el cloroformo (punto de ebullición 61.26 °C) comparado con el NPM (punto de ebullición 202 °C), pueden provocar densidades de empaque de las cadenas poliméricas con diferentes

redistribuciones de FFV⁶⁻⁹ para las membranas de los polímeros PN-BOC y PN-H, sin embargo no está dentro de las metas de este estudio determinar dicha redistribución.

Un parámetro adicional que pudiera explicar el hecho del porqué ambos polímeros no siguen la típica relación entre permeabilidad y FFV podría encontrarse en la movilidad de las cadenas poliméricas definida por su temperatura de transición vítrea T_g , sin embargo como lo muestra la Figura 4.6, estos polímeros no presentan una transición de segundo orden o T_g que sea apreciable antes de que alcancen su temperatura de descomposición a temperaturas tan altas como los 500 °C (ver Figura 4.2). Por esta razón no es posible concluir acerca del efecto de la movilidad de las cadenas del polímero como consecuencia de la presencia del grupo BOC o de sólo átomo de H en las propiedades de transporte de gases de estos polímeros.

Debido a que los polímeros vítreos no están en equilibrio termodinámico, las condiciones durante y después de la formación de la membrana pueden influenciar la eficiencia del empaquetamiento de las cadenas. Esta afirmación, se soporta por el hecho de que cuando la membrana del polímero puro PN-BOC es tratada a 150 °C por 5 min para producir la membrana PN-BOC₅ hay un incremento en todos los coeficientes de permeabilidad, mismos incrementos que están acompañados por un lado, de una selectividad ideal prácticamente constante para los pares de gases O₂/N₂ y CO₂/CH₄ y un decremento en la selectividad ideal para los pares de gases H₂/CH₄ y CO₂/CH₄.

Si la FFV para la membrana PN-BOC₅ se calcula tomando en cuenta que a los 5 min 56 % del BOC ha sido transformado a un copolímero [(PN-H)_x-(PN-BOC)_y]_n, el valor es el mismo que para el polímero PN-BOC (0.169), aunque los coeficientes de permeabilidad se incrementan en un factor de 2.3 para O₂ y CO₂ y en un factor de 1.9 para H₂. De estos resultados, es evidente que una redistribución diferente para una misma magnitud de FFV está jugando un papel importante. Además, si se comparan los polímeros PN-BOC₅ y PN-H, sorpresivamente los coeficientes de permeabilidad del PN-BOC₅ están más cercanos a aquellos valores determinados para el PN-H, una membrana con una menor FFV que el PN-BOC₅ y el PN-BOC.

Los tratamientos térmicos con tiempos mayores de 5 min dan lugar a membranas con coeficientes de permeabilidad todavía más altos que el polímero PN-BOC pero inferiores a aquellos valores determinados para el PN-BOC₅. Con forme el tiempo de tratamiento térmico se incrementa de 5 a 60 min, los coeficientes de permeabilidad para el PN-BOC₁₀, PN-BOC₁₅ y PN-BOC₆₀ disminuyen cuando era de esperarse que éstos se incrementaran en la dirección de aquellos valores determinados para las membranas del polímero puro PN-H, pero de manera interesante, lo que realmente se está incrementando son las selectividades ideales de los pares de gases O₂/N₂, CO₂/N₂, H₂/CH₄ y CO₂/CH₄ en la dirección de la respectiva selectividad determinada para el PN-H puro. Las reducciones en los coeficientes de permeabilidad de 10 a 60 min están de acuerdo con la reducción en la FFV calculada a partir de la Ecuación 3.2, pero como fue mencionado anteriormente, dichos valores no están de acuerdo con lo que se hubiera esperado para los coeficientes de permeabilidad que, en principio deberían tender a los valores medidos para el PN-H puro.

Tabla 4.2. Coeficientes de permeabilidad y factores de separación ideal, medidos a 35 °C y 2 atm, así como el volumen específico y la fracción de volumen libre determinados para el polímero PN-BOC puro y para las membranas del polímero PN-BOC tratadas isotérmicamente a 150 °C por diferentes tiempos.

Polímero	Coeficiente de permeabilidad ^a , P _i			Selectividad ideal, P _i / P _j				V _t (30 °C), ^b cm ³ /g	FFV ^c
	H ₂	O ₂	CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	H ₂ /CH ₄	CO ₂ /CH ₄		
	PN-BOC	39	5.8	38	4.1	27	22		
PN-BOC ₅	73	13.2	86	4.1	27	15	18	0.848	0.169
PN-BOC ₁₀	63	10.0	62	4.5	28	20	19	0.840	0.163
PN-BOC ₁₅	65	9.1	56	4.6	28	27	23	0.834	0.157
PN-BOC ₆₀	67	8.7	54	5.1	32	32	26	0.825	0.148
PN-H ^d	99	14	101	4.8	35	31	32	0.821	0.145

a) Permeabilidad en Barrer (1 Barrer = 1 x10⁻¹⁰ cm³ gas STP cm /cm² s cmHg).

b) V_t(30 °C) es el volumen específico determinado a 30 °C en una columna de densidad variable.

c) FFV es la fracción de volumen libre calculada a partir de $FFV = [(V_t(30\text{ °C}) - V_0)/V_t(30\text{ °C})]$ donde $V_0 = 1.3\sum V_w$, es el volumen ocupado y $\sum V_w$ es el volumen de van der Waals de la unidad repetitiva calculado a partir del método de contribución de grupos descrito por Van Krevelen[10]. Para las membranas de PN-BOC tratadas isotérmicamente a 150 °C por diferentes tiempos, $V_0 = \phi V_{O,PN-H} + (1 - \phi)V_{O,PN-BOC}$ con ϕ representando la fracción de conversión reportada en la tabla 4.1.

d) Permeabilidad y selectividad reportadas en ref. [11].

Ya que los cambios en la estructura química promovidos por los tratamientos térmicos en las membranas del polímero PN-BOC explican de manera parcial la tendencia de los coeficientes de permeabilidad, una explicación alternativa puede encontrarse en el fenómeno del envejecimiento físico o en la densificación acelerada de éstas membranas al ser sometidas a altas temperaturas por periodos largos de tiempo y que se ve reflejada en una disminución de los coeficientes de permeabilidad.¹²⁻²² Para el caso de las membranas del polímero PN-BOC tratadas térmicamente, éste fenómeno resulta más evidente en los coeficientes de permeabilidad del PN-BOC₆₀, una membrana con el 96% de conversión del grupo BOC a H, y cuyos coeficientes de permeabilidad son cerca de un 50% más bajos que para el PN-H aun cuando sus membrana poseen prácticamente la misma selectividad ideal.

La Figura 4.7 muestra la combinación de selectividad-permeabilidad para los pares de gases O₂/N₂ y CO₂/N₂, a 35 °C y 2 atm para las membranas de los polímeros puros PN-BOC y PN-H, así como para las membranas de PN-BOC tratadas térmicamente a 150 °C por diferentes tiempos. “Los upper bound” propuestos por Robeson son incluidos como referencia^{23,24} debido a que representan el estado del arte en el desempeño de los polímeros como candidatos para los procesos de separación con membranas. Las combinaciones de selectividad-permeabilidad de las propiedades determinadas para una poliamida reticulable grafteada con β -ciclodextrina (PI-g-CD) asignada como un material para la captura o separación de CO₂ también se incluyen como referencia.²⁵

La relación selectividad-permeabilidad para todas las membranas de PN-BOC tratadas térmicamente no siguen un comportamiento aditivo entre los polímeros puros PN-BOC y PN-H, una posible explicación a lo anterior podría ser por un lado, que como consecuencia del cambio químico hay una diferencia considerable en la eficiencia del empaque de las unidades repetitivas del polímero provocando a su vez diferentes redistribuciones del volumen libre, y por otro lado, es posible que la difusión del CO₂ e isobutileno, los productos de la degradación térmica de los grupos

BOC pudieran estar jugando un rol importante en la redistribución de los elementos del volumen libre.

También es interesante observar que la relación selectividad-permeabilidad presenta dos etapas bien definidas. En la primera, a los 5 min de tratamiento térmico, la relación selectividad-permeabilidad se desplaza hacia la derecha con respecto a la membrana de PN-BOC puro (de PN-BOC a PN-BOC₅). En la segunda etapa, de 10 a 60 min, las propiedades de permeabilidad-selectividad se trasladan hacia la izquierda y por arriba de las propiedades de la membrana PN-BOC₅ (de PN-BOC₁₀ a PN-BOC₆₀). Durante la primer etapa, para los pares de gases O₂/N₂ y CO₂/N₂, hay un incremento en un factor de 2.3 en las permeabilidades de O₂ y CO₂, sin una reducción en los valores respectivos de selectividad, mientras que en la segunda etapa hay una pérdida en los valores de permeabilidad en ambos gases con un respectivo incremento en la selectividad con respecto al N₂.

La segunda etapa confirma que el envejecimiento físico promovido por la exposición prolongada de los polímeros vítreos a altas temperaturas está presente durante los cambios químicos en el estado sólido de los polímeros estudiados en el presente trabajo; por ello, otra relación “trade-off” que necesita ser estudiada es la que se presenta entre el efecto de los cambios químicos y el envejecimiento físico sobre las propiedades físicas durante el desarrollo de nuevos materiales con grupos termolábiles para la separación de gases siguiendo el procedimiento planteado en la presente investigación.

Más allá del hecho de que el envejecimiento físico esté jugando un rol importante en las propiedades de transporte de gases, todas las membranas tratadas térmicamente a 150 °C desde 5 a 60 min, poseen mejores combinaciones de permeabilidad-selectividad al ubicarse a la derecha y por arriba de las respectivas combinaciones para el PN-BOC puro. Para muestra de lo anterior, las membranas PN-BOC₅ poseen valores de P(O₂) y P(CO₂) de 13.2 y 86 Barrer, y valores de selectividades ideales de 4.1 y 27 para O₂/N₂ y CO₂/N₂ respectivamente, valores de selectividad que a su vez también presenta la membrana del polímero precursor

PN-BOC. Los resultados de éste proceso donde las propiedades de transporte de gases también se mueven en la dirección de aquellas reportadas recientemente para la PI-g-CD, soportan la hipótesis general de que la degradación térmica de grupos laterales cuidadosamente diseñados en la unidad repetitiva del polímero pueden provocar una redistribución del volumen libre con mejores combinaciones de selectividad-permeabilidad que la de sus polímeros precursores.

La Figura 4.8 muestra la combinación permeabilidad-selectividad para los pares de gases H_2/CH_4 y CO_2/CH_4 . Las propiedades para estos pares de gases también se mueven hacia la derecha con respecto a las respectivas combinaciones del polímero puro PN-BOC, pero sólo las de los polímeros PN-BOC₁₅ y PN-BOC₆₀ se desplazan a la derecha y por arriba de las del polímero PN-BOC.

Las dos etapas del proceso observadas para los pares de gases O_2/N_2 y CO_2/N_2 , también se observan para los pares de gases H_2/CH_4 y CO_2/CH_4 ; sin embargo para este último caso, el típico “trade-off” entre permeabilidad y selectividad es muy notable en ambas etapas. Con respecto al polímero puro PN-BOC, la membrana del polímero PN-BOC₅ muestra un incremento en la permeabilidad de H_2 por un factor de 1.9, y un factor de 2.3 en el incremento de la permeabilidad del CO_2 con un consecuente decremento en la selectividad para el par de gases H_2/CH_4 y CO_2/CH_4 . Después de tratar térmicamente a las membranas del polímero PN-BOC a 150 °C por más de 5 min se observa una caída en los valores de permeabilidad acompañado de un incremento en los valores de selectividad.

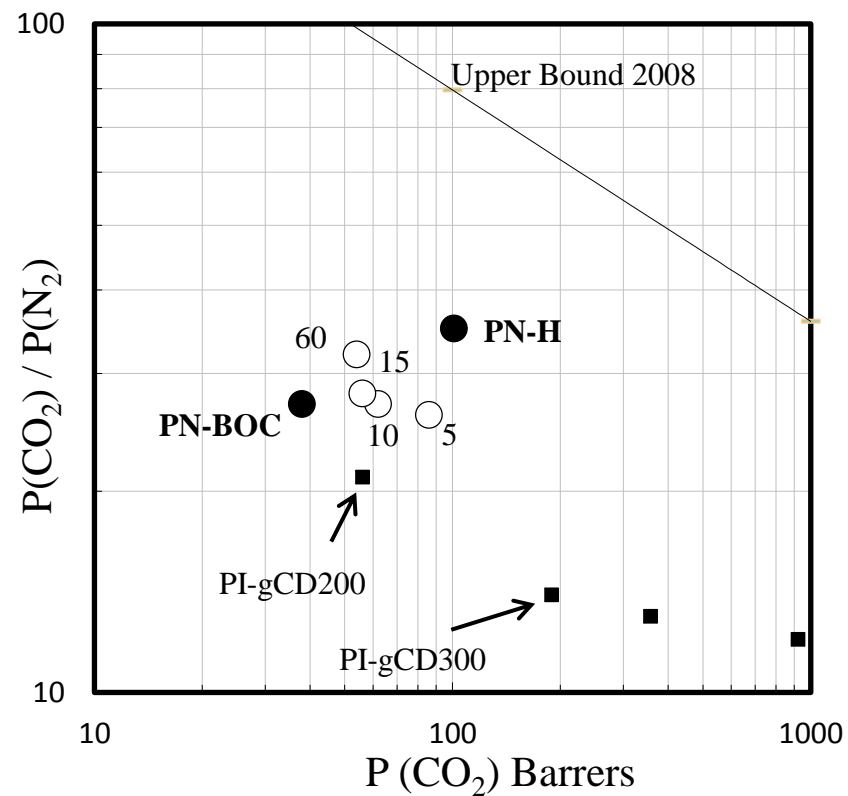
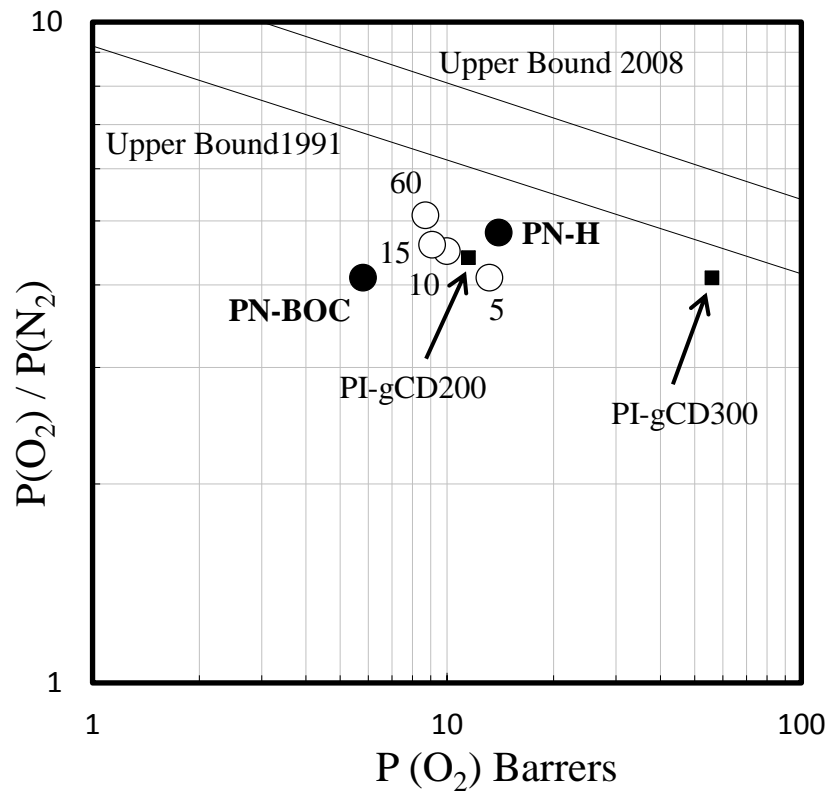


Figura 4.7. Relación selectividad-permeabilidad para los pares de gases O_2/N_2 , de lado izquierdo y CO_2/N_2 , de lado derecho, medidos a $35^\circ C$ y 2 atm, en membranas de PN-BOC y PN-H puros, así como en membranas de PN-BOC tratadas térmicamente a $150^\circ C$ por diferentes tiempos. Los números de los círculos blancos representan el tiempo de tratamiento térmico. Los cuadros sólidos corresponden a la PI-g-CD tratada térmicamente por 1 h a diferentes temperaturas. ²⁵

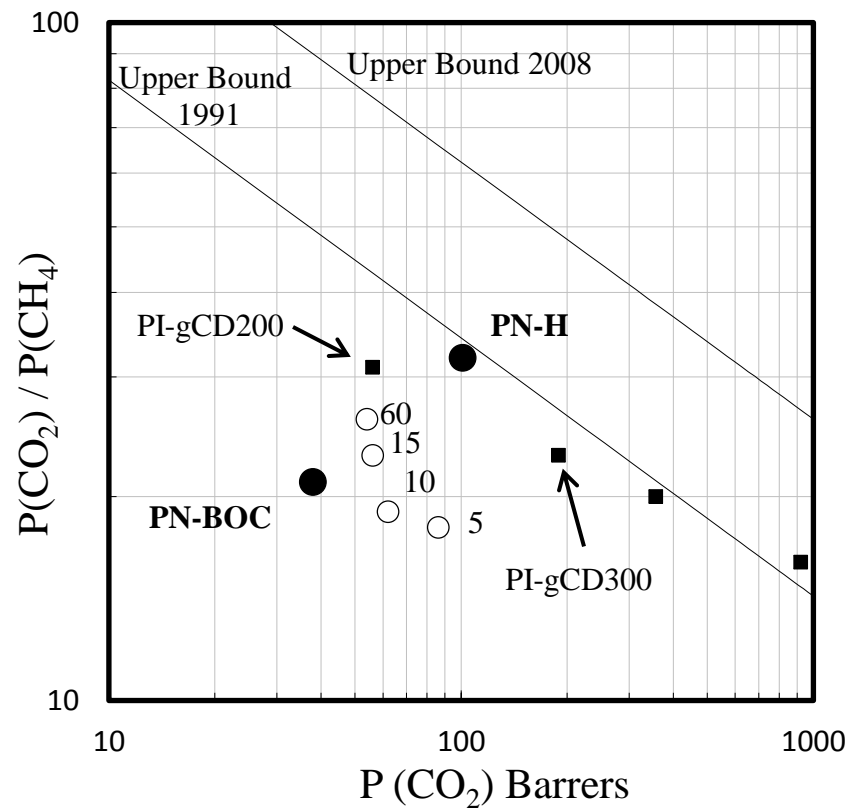
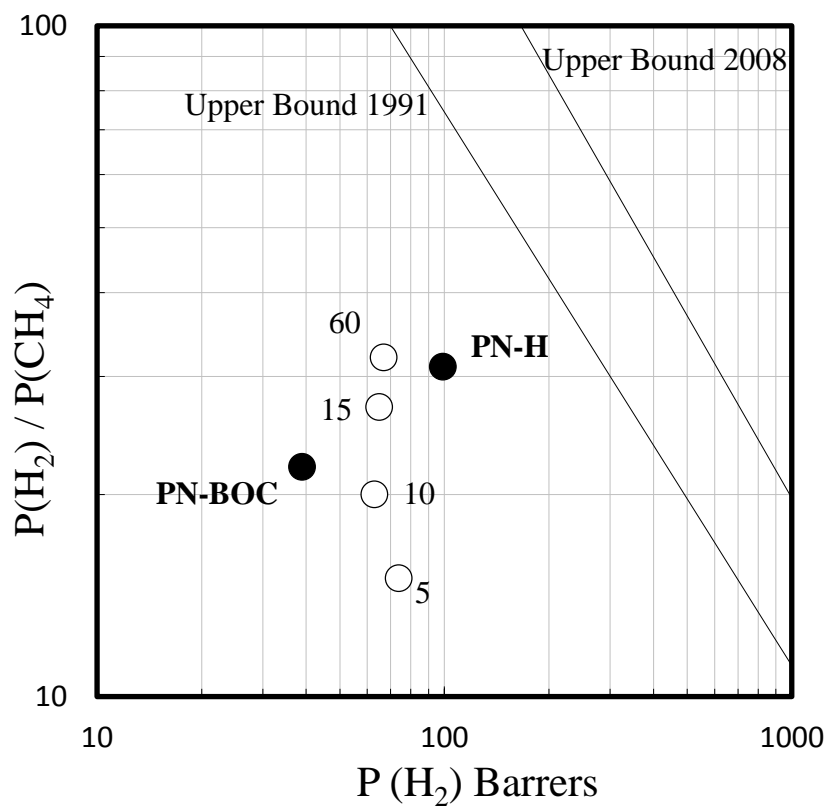


Figura 4.8. Relación selectividad-permeabilidad para los pares de gases H₂/CH₄, de lado izquierdo y CO₂/CH₄, de lado derecho, medidos a 35 °C y 2 atm, en membranas de PN-BOC y PN-H puros, así como en membranas de PN-BOC tratadas térmicamente a 150 °C por diferentes tiempos. Los números de los círculos blancos representan el tiempo de tratamiento térmico. Los cuadros sólidos corresponden a la PI-g-CD tratada térmicamente por 1 h a diferentes temperaturas. ²⁵

Desde un punto de vista práctico, las membranas de PN-BOC tratadas térmicamente a 150 °C por 15 y 60 min, tienen mejores combinaciones de propiedades que el polímero puro PN-BOC; por ejemplo, las membranas de PN-BOC₆₀ tienen coeficientes de permeabilidad de H₂ y CO₂ que son 1.7 y 1.4 veces mayores respectivamente que aquellos valores reportados para el PN-BOC puro y son más selectivas para el par de gases H₂/CH₄ y CO₂/CH₄. Una vez más, esto confirma que el diseño de grupos termolábiles como grupos laterales en la unidad polimérica puede dar origen a una familia de polímeros que superen la naturaleza contraria entre selectividad-permeabilidad, siempre y cuando el protocolo de tratamiento térmico sea el adecuado.

La permeabilidad de un gas puro, puede verse como el producto del factor difusivo y el factor de solubilidad, por ello, para un análisis más detallado de las propiedades de transporte de gases se requiere del conocimiento de estos factores. Las Tablas 4.3 y 4.4 reportan respectivamente los coeficientes difusivos y de solubilidad para las membranas del PN-BOC puro y las del PN-BOC tratadas térmicamente a 150 °C por diferentes tiempos, así como la contribución al factor de separación ideal para los pares de gases O₂/N₂, CO₂/CH₄ y CO₂/N₂. La primera observación importante de estas tablas es el hecho de que para todos los gases hay un aumento en el valor de difusividad y solubilidad (con excepción del CH₄ que permanece casi constante) al comparar la membrana PN-BOC₅ con el polímero PN-BOC puro, lo anterior se traduce en un incremento de los coeficientes de permeabilidad. En el caso de los pares de gases O₂/N₂ y CO₂/N₂ la selectividad por difusión también aumenta, pero a su vez la selectividad por solución disminuye; esta oposición es la responsable de que las membranas de PN-BOC y de PN-BOC₅ tengan el mismo factor de selectividad ideal para estos pares de gases (ver Figura 4.7). Por otro lado, para el par de gases CO₂/CH₄ se aprecia un cambio notable en el valor de la selectividad por difusión, de 6.63 para el PN-BOC disminuye a 3.97 para el PN-BOC₅, lo cual se refleja en una caída de selectividad en éste par de gases para el polímero PN-BOC₅ con respecto al PN-BOC. Esta observación corresponde a la primera etapa de la relación selectividad-permeabilidad mostrada en la Figura 4.8.

En las Tablas 4.3 y 4.4 también se puede apreciar que mientras los factores de solubilidad para las membranas PN-BOC₅, PN-BOC₁₀ y PN-BOC₁₅ permanecen prácticamente sin cambios, los factores difusivos de las membranas PN-BOC₁₀ y PN-BOC₁₅ muestran una reducción con respecto a los valores reportados para el polímero PN-BOC₅. En el caso especial del CH₄, la molécula gaseosa con mayor diámetro cinético, la reducción en los factores de difusividad es más evidente, al caer por un factor de 1.97 del polímero PN-BOC₅ al polímero PN-BOC₁₅. Para el par de gases O₂ /N₂, se observa que entre los polímeros PN-BOC₅ y PN-BOC₁₅ la contribución de la selectividad por difusión al factor de separación ideal es más significativa que la selectividad por solubilidad, por su parte, para el par CH₄/CO₂ tanto la selectividad por difusión como la selectividad por solubilidad juegan un papel significativo en el valor del factor de separación ideal de estos gases.

Finalmente para el par de gases CO₂/N₂, no es tan evidente quien predomina en el valor permselectivo, sin embargo la combinación de ambas relaciones provoca que para los polímeros PN-BOC₅, PN-BOC₁₀ y PN-BOC₁₅ se observe el típico trade-off entre permeabilidad y selectividad.

De manera inesperada los valores de difusividad del polímero PN-BOC₆₀ disminuyen considerablemente con respecto al polímero PN-BOC₁₅, mientras que sus valores de solubilidad se incrementan, incluso casi el doble para el caso particular del CO₂ (de 12.545 a 24.367). Nuevamente se observa que el factor difusivo predomina en los valores de permeabilidad, sugiriendo una vez más, que durante la segunda etapa la relación entre selectividad-permeabilidad para las membranas PN-BOC₅, PN-BOC₁₀, PN-BOC₁₅ y PN-BOC₆₀ se ve influenciada por la densificación o envejecimiento físico de la matriz polimérica (ver Figuras 4.7 y 4.8).

Tabla 4.3. Coeficientes de difusión determinados a 35°C y 2 atm para las membranas del polímero puro PN-BOC y para las de PN-BOC tratadas térmicamente a 150 °C por diferentes tiempos, así como su contribución al factor de separación ideal para diferentes pares de gases.

Polímero	Difusividad, D_i ($\times 10^{-8}$ cm ² /s)				Selectividad por difusión D_i/D_j		
	$D(O_2)$	$D(N_2)$	$D(CH_4)$	$D(CO_2)$	O_2/N_2	CO_2/CH_4	CO_2/N_2
PN-BOC	8.46	2.98	0.49	3.25	2.84	6.63	1.09
PN-BOC ₅	12.77	4.07	1.32	5.24	3.14	3.97	1.29
PN-BOC ₁₀	9.21	2.86	0.86	3.41	3.22	3.97	1.19
PN-BOC ₁₅	9.33	2.70	0.67	3.41	3.46	5.09	1.26
PN-BOC ₆₀	6.70	1.13	0.34	1.67	5.93	4.94	1.49

Tabla 4.4. Coeficientes de solubilidad determinados a 35°C y 2 atm para las membranas del polímero puro PN-BOC y para las de PN-BOC tratadas térmicamente a 150 °C por diferentes tiempos, así como su contribución al factor de separación ideal para diferentes pares de gases.

Polímero	Solubilidad, S_i (cm^3 (STP))/(cm^3 atm)				Selectividad por solubilidad S_i/S_j		
	$S(\text{O}_2)$	$S(\text{N}_2)$	$S(\text{CH}_4)$	$S(\text{CO}_2)$	O_2 / N_2	$\text{CO}_2 / \text{CH}_4$	CO_2 / N_2
PN-BOC	0.525	0.335	2.825	8.786	1.567	3.110	26.227
PN-BOC ₅	0.786	0.594	2.790	12.453	1.323	4.463	20.965
PN-BOC ₁₀	0.826	0.592	2.851	13.714	1.395	4.810	23.166
PN-BOC ₁₅	0.743	0.568	2.668	12.545	1.308	4.702	22.086
PN-BOC ₆₀	0.986	1.128	4.785	24.367	0.874	5.092	21.602

Una gran contribución para este trabajo sería el análisis de los factores difusivo y de solubilidad para el polímero PN-H, sin embargo, la literatura ¹¹ no reporta dichos valores y tampoco fue posible determinarlos, por lo que no es posible realizar un estudio más completo en esta parte.

4.6 Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X (ver Apéndice D) para el polímero PN-BOC y las membranas de PN-BOC tratadas térmicamente a 150 °C por diferentes tiempos, muestran que estos polímeros son completamente amorfos. En la Tabla 4.5 se presentan los ángulos del pico máximo y los valores calculados de *d*-spacing mediante la ecuación de Bragg para el polímero puro PN-BOC y las membranas de PN-BOC tratadas térmicamente a 150 °C por diferentes tiempos. La FFV reportada anteriormente en la Tabla 4.2 se incluye nuevamente como referencia.

Tabla 4.5. Valores de 2θ y *d*-spacing para los polímeros el polímero PN-BOC y las membranas de PN-BOC tratadas térmicamente a 150 °C por diferentes tiempos.

Polímero	2θ	<i>d</i> -spacing, Å	FFV ^a
PN-BOC	22.313	3.980	0.169
PN-BOC ₅	22.308	3.980	0.169
PN-BOC ₁₀	22.352	3.973	0.163
PN-BOC ₁₅	22.654	3.920	0.157
PN-BOC ₆₀	23.722	3.746	0.148

a) FFV reportada en la Tabla 4.2

De la Tabla 4.5, se observa que el valor de *d*-spacing para esta serie de polímeros decrece cuando en polímero puro PN-BOC se somete a una relajación estructural acelerada por efecto de la temperatura a lo largo del tiempo, dando como resultado un incremento en la densidad de empaque de las cadenas poliméricas y

demostrando que los valores en la FFV correlacionan muy bien con el cálculo promedio de la distancia intercadenas.

Otra observación interesante de la Tabla 4.5 es el hecho de que los polímeros PN-BOC y PN-BOC₅ no sólo muestran la misma FFV, sino también comparten el mismo *d*-spacing, confirmando una vez más que las propiedades de transporte de gases a través de las membranas PN-BOC y PN-BOC₅ dependen en gran medida de la forma en que se distribuye el mismo espacio disponible para la difusión de moléculas gaseosas.

4.7 Efecto de la temperatura en las propiedades de transporte de gases

Anteriormente se mencionó que la temperatura óptima para seguir la cinética de descomposición de los grupos BOC dentro de una escala de tiempo adecuada para el observador era de 150 °C, pues en periodos relativamente cortos de tiempo podía estudiarse el efecto del grado de conversión del grupo BOC en las propiedades de transporte de gases. Sin embargo, ante la interrogante del efecto de la temperatura en los valores de permeabilidad y selectividad durante los primeros minutos de tratamiento térmico, en el presente trabajo también se reportan los datos obtenidos para las membranas de PN-BOC tratadas a 170 °C por 2 min (PN-BOC₂¹⁷⁰) y a 200 °C por 1min (PN-BOC₁²⁰⁰) en condiciones de vacío.

La Figura 4.9 muestra la combinación de selectividad-permeabilidad para los pares de gases O₂/N₂ y CO₂/N₂, a 35 °C y 2 atm, para las membranas de los polímeros PN-BOC₅, PN-BOC₂¹⁷⁰ y PN-BOC₁²⁰⁰, así como su posición relativa con respecto a los “upper bound” propuestos por Robeson^{23, 24}. La hipótesis inicial suponía que a mayor temperatura mayor velocidad de difusión del CO₂ (producto de la descomposición del grupo BOC) a través de la matriz polimérica provocando un

incremento en la FFV y por lo tanto mayores valores de permeabilidad. Sin embargo, como se observa la Figura 4.9, el aumento de la temperatura del tratamiento térmico en las membranas de PN-BOC no ocasiona cambios muy considerables en las propiedades de permeación. Por ejemplo, para el par de gases O_2/N_2 , los polímeros PN-BOC₅, PN-BOC₂¹⁷⁰ y PN-BOC₁²⁰⁰ tienen el mismo valor de selectividad ideal de 4.2, mientras que la $P(O_2)$ es de 13.2, 14.9 y 14.6 respectivamente. En el caso del par de gases CO_2/N_2 se aprecia que la permeabilidad de $P(CO_2)$ se ve favorecida al aumentar de 86 a 95 para los polímeros PN-BOC₅ y PN-BOC₁²⁰⁰ respectivamente, mientras que la selectividad prácticamente permanece constante en 27.

En la Figura 4.10 se muestra la relación de selectividad-permeabilidad para los pares de gases H_2/CH_4 y CO_2/CH_4 , a 35 °C y 2 atm, los valores de $P(H_2)$ cambian de 73 para el PN-BOC₅ a 80, valor que comparten los polímeros PN-BOC₂¹⁷⁰ y PN-BOC₁²⁰⁰; con respecto a los valores de selectividad estos tienen una variación promedio del 3%. Un comportamiento similar presenta el par de gas CO_2/CH_4 donde la variación de los valores de selectividad es tan solo del 0.6%. De las observaciones anteriores se puede mencionar que si bien los cambios en las propiedades de permselectividad no son muy considerables entre 150, 170 y 200 °C como temperaturas de tratamiento térmico, si ponen en evidencia de que efectivamente la velocidad de difusión del CO_2 juega un papel importante en la redistribución de los elementos de volumen libre y por ello éste estudio representa un parteaguas para importantes contribuciones en trabajos futuros, como pueden ser: (1) tratar membranas del polímero PN-BOC a mayores temperaturas (250-400 °C) y por periodos muy cortos de tiempo (fracciones de minuto) con el objetivo de estudiar si la repentina difusión del CO_2 formado durante la descomposición del grupo BOC permite la formación de nanoporos no interconectados en la matriz polimérica y (2) incorporar más grupos BOC por unidad polimérica repetitiva y estudiar si la formación y posterior difusión de mayor cantidad de CO_2 es capaz de crear una estructura nanoporosa no interconectada más compleja.

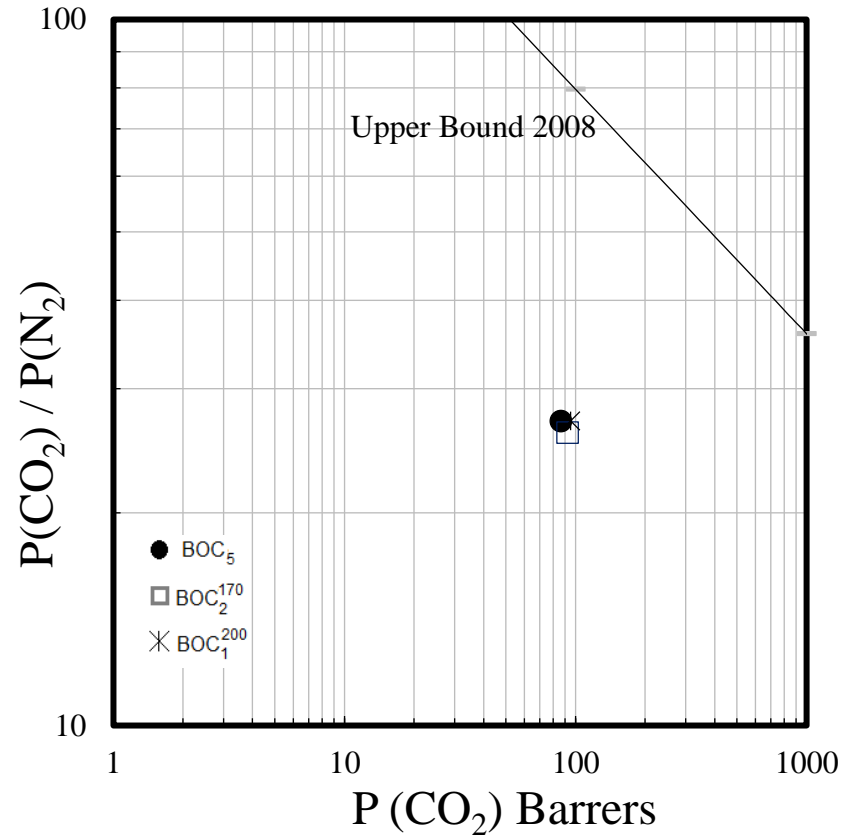
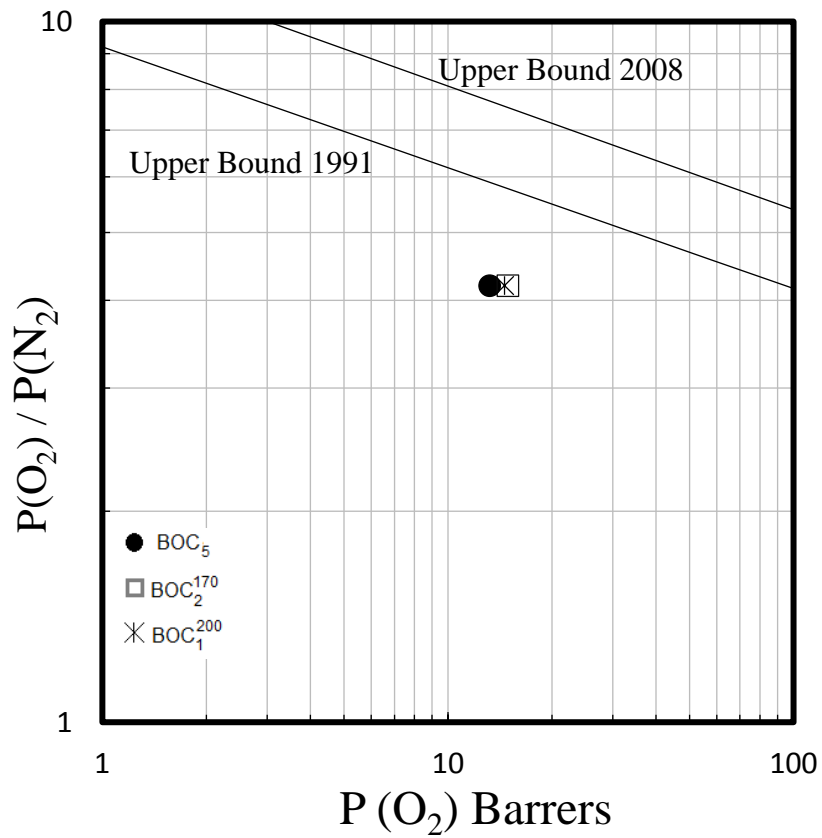


Figura 4.9. Relación selectividad-permeabilidad para los pares de gases O_2/N_2 , de lado izquierdo y CO_2/N_2 , de lado derecho, medidos a 35°C y 2 atm, en membranas de BOC_5 , PN-BOC_2^{170} y PN-BOC_1^{200} .

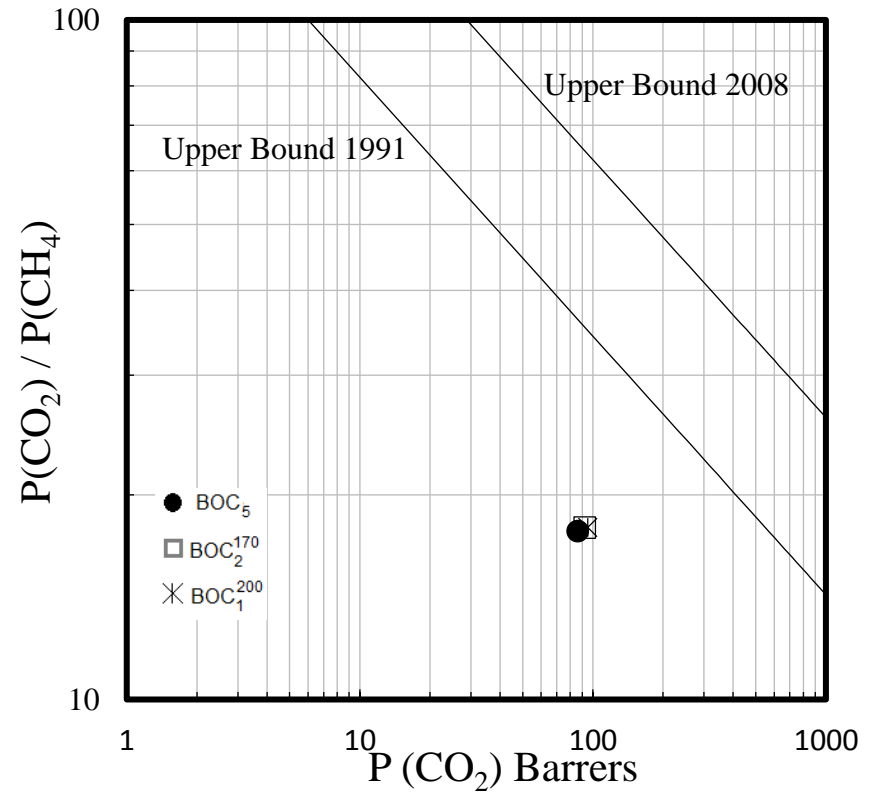
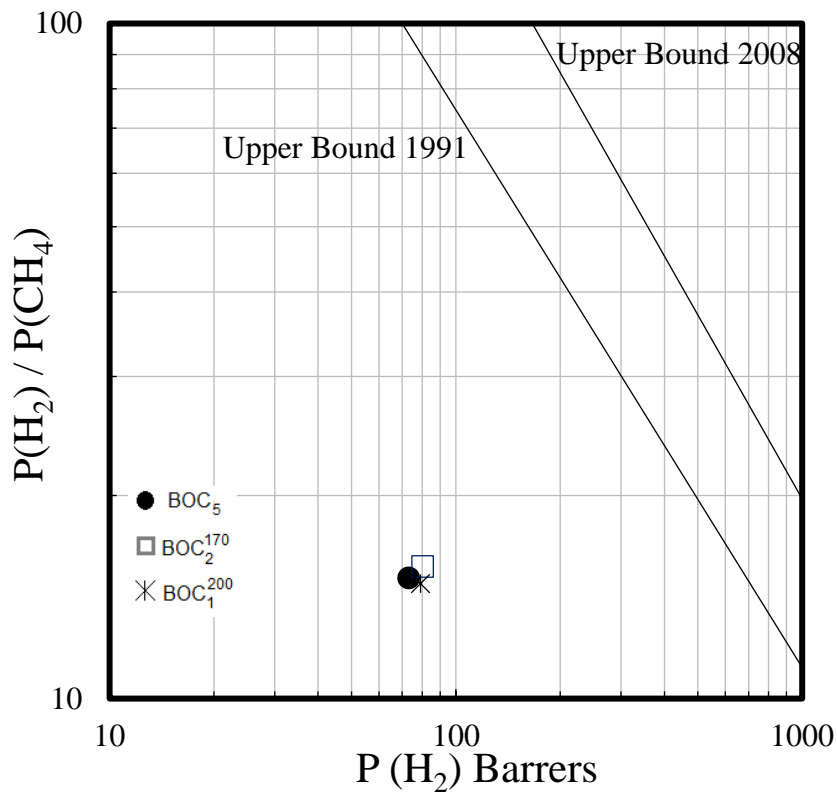


Figura 4.10. Relación selectividad-permeabilidad para los pares de gases H₂/CH₄, de lado izquierdo y CO₂/CH₄, de lado derecho, medidos a 35 °C y 2 atm, en membranas de BOC₅, PN-BOC₂¹⁷⁰ y PN-BOC₁²⁰⁰.

4.8 Análisis ^1H NMR como técnica para determinar el grado de conversión del polímero.

La resonancia magnética nuclear es reconocida por ser una técnica con un amplio espectro de aplicaciones en el campo del análisis estructural, evaluación de la identidad y cuantificación de compuestos, además de la rapidez de procesamiento de la muestra y la gran certidumbre que ofrece,^{26, 27} por lo ello, puede ser empleada como una alternativa para determinar el grado de conversión del grupo BOC en cada uno de los copolímeros $[(\text{PN-H})_x-(\text{PN-BOC})_y]_n$ resultado del tratamiento térmico del polímero PN-BOC a 150 °C por diferentes tiempos.

Para determinar el grado de conversión del grupo BOC a partir de los espectros de ^1H NMR, se tienen que integrar las señales que corresponden al protón del enlace N-H y que indica la presencia del polímero PN-H; así como la señal de los protones del grupo tert-butilo y que corresponden a la presencia del polímero PN-BOC. Las Figuras 4.11, 4.12, 4.13 y 4.14 muestran los espectros de ^1H NMR para los polímeros PN-BOC₅, PN-BOC₁₀, PN-BOC₁₅ y PN-BOC₆₀ respectivamente, como puede observarse, el área de la señal para el enlace N-H integra siempre para un solo protón; mientras que el área de los protones del enlace C-H del grupo tert-butilo integra para nueve unidades, por lo tanto, se debe tener presente que la conversión del grupo BOC en cada polímero debe estimarse de una relación 1:1 entre ambas áreas.

La Tabla 4.6 resume el valor de la integral de las señales para el protón del grupo amino (del polímero PN-H) y para los protones de los metilos (del polímero PN-BOC), así como el grado de conversión del grupo BOC.

Tabla 4.6. Grado de conversión del grupo BOC por integración de las señales del espectro ^1H NMR para los copolímeros $[(\text{PN-H})_x-(\text{PN-BOC})_y]_n$.

Polímero	Integración para el enlace N-H del polímero PN-H, $I_{\text{PN-H}}$	Integración para los enlaces C-H del grupo tert-butil del polímero PN-BOC, $I_{\text{PN-BOC}}$		Conversión del grupo BOC ^a , %
		Integral para 9 protones		
		Integral para un protón	Integral para un protón	
PN-BOC ₅	1.00	78.22	8.69	10
PN-BOC ₁₀	1.00	21.89	2.43	29
PN-BOC ₁₅	1.00	3.03	0.34	75
PN-BOC ₆₀	1.00	0.41	0.046	96

^a Porcentaje de conversión determinado mediante la razón $\frac{I_{\text{PN-H}}}{I_{\text{PN-H}} + I_{\text{PN-BOC}} (1 \text{ protón})} \times 100$.

La Tabla 4.6 pone de manifiesto que para los polímeros PN-BOC₅, PN-BOC₁₀, PN-BOC₁₅, el % de conversión del grupo BOC calculado con ^1H NMR, no coincide con el calculado por TGA. La razón no se debe a que alguna de las dos técnicas se haya realizado de manera inadecuada, por el contrario, la evidencia experimental demuestra que tanto los análisis de resonancia magnética como los de TGA son muy confiables. La diferencia en los resultados podría explicarse por el modo en que fueron tratadas las muestras; por un lado, las pruebas de TGA se llevaron a cabo de manera continua y en una atmósfera de N₂ (ver sección 4.3), mientras que las muestras para la ^1H NMR se trataron dentro de una estufa de vacío Yamato ADP-21 de manera intermitente y de acuerdo con el protocolo establecido en la sección 3.2. Por ello, es recomendable para trabajos posteriores que con el objetivo de comparar ambas técnicas, las muestras a estudiar sean tratadas de la manera más similar posible no sólo térmicamente, sino también bajo el mismo tipo de atmósfera.

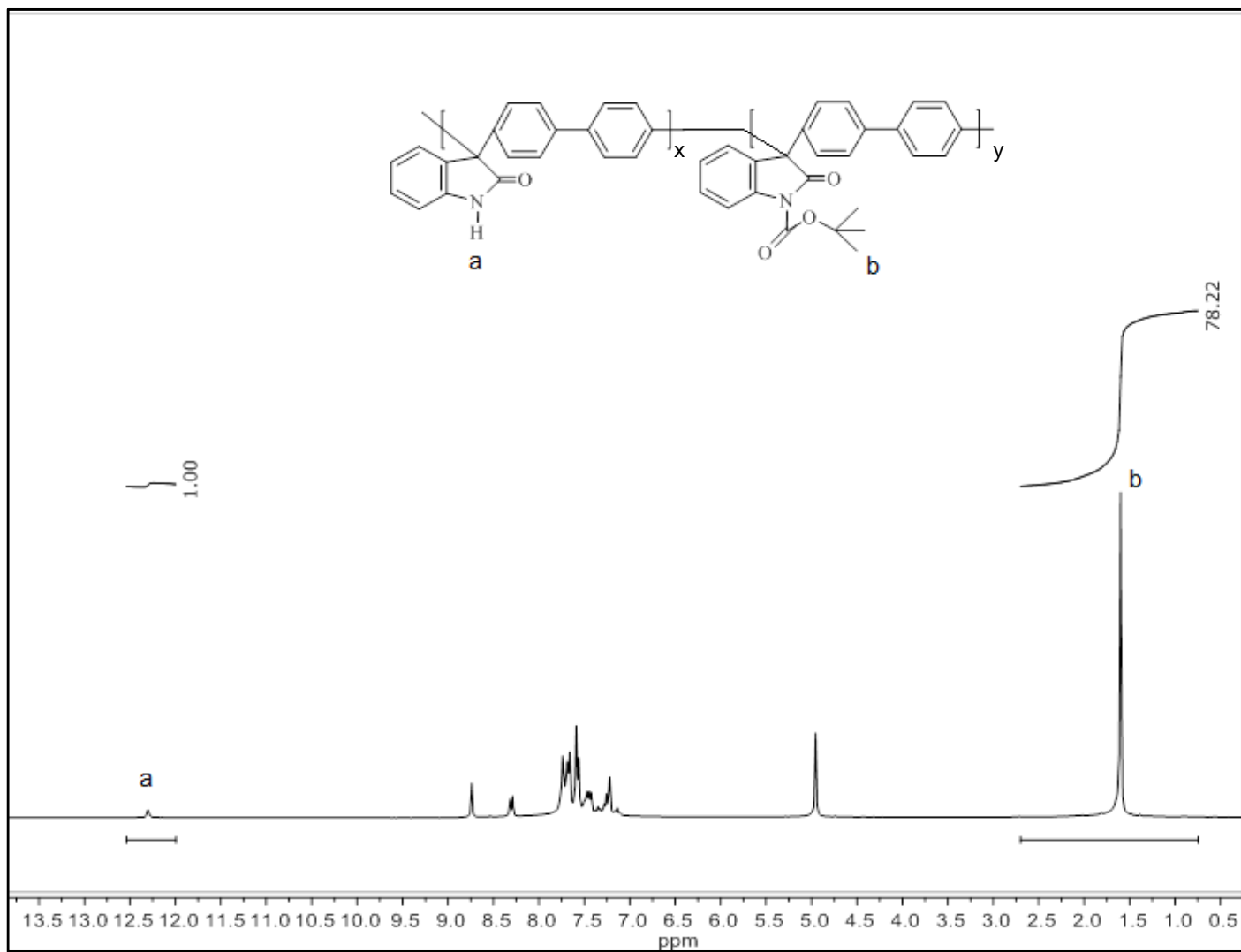


Figura 4.11. Espectro ¹H NMR para el polímero PN-BOC₅ (solución en Piridina-d₅).

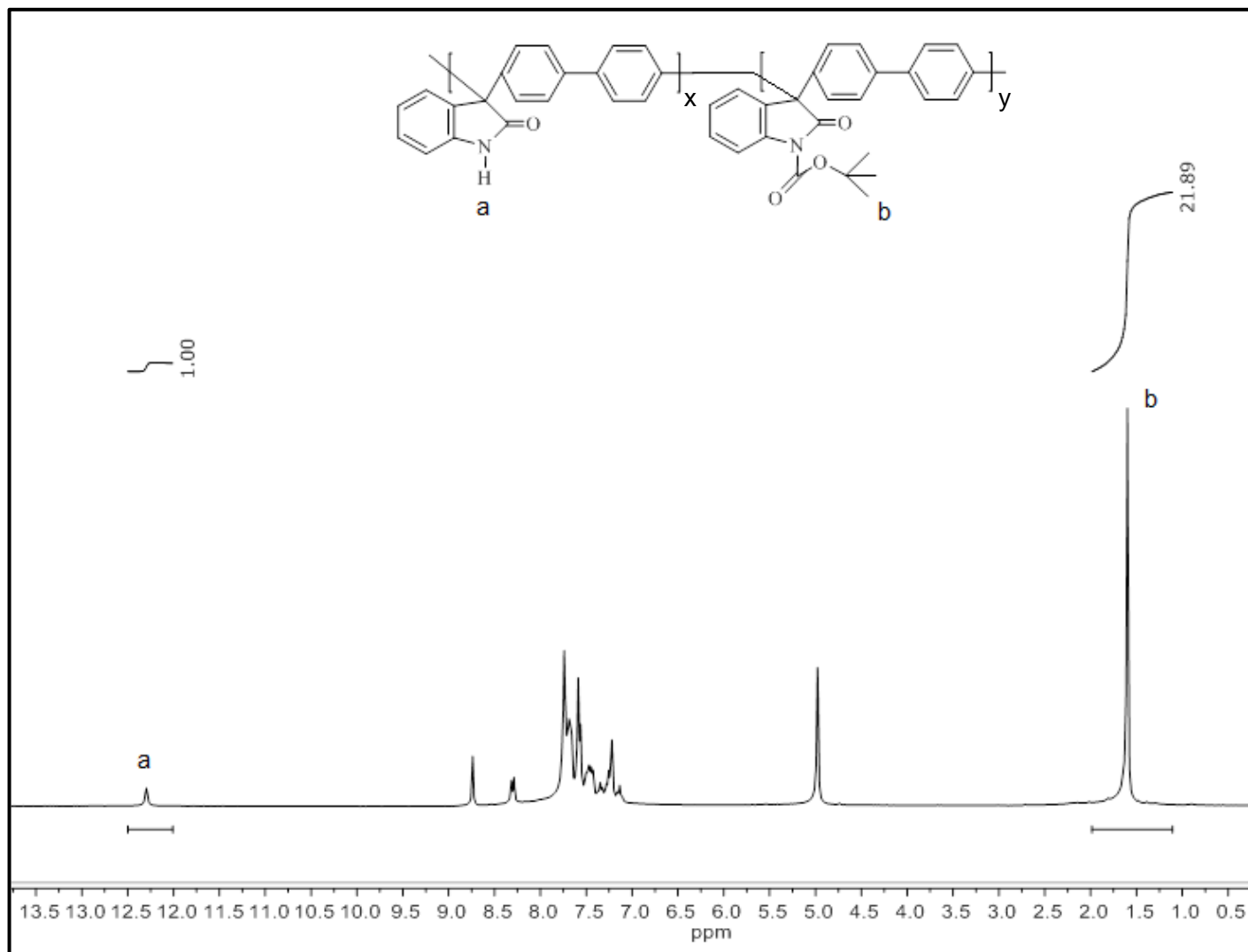


Figura 4.12. Espectro ¹H NMR para el polímero PN-BOC₁₀ (solución en Piridina-d₅).

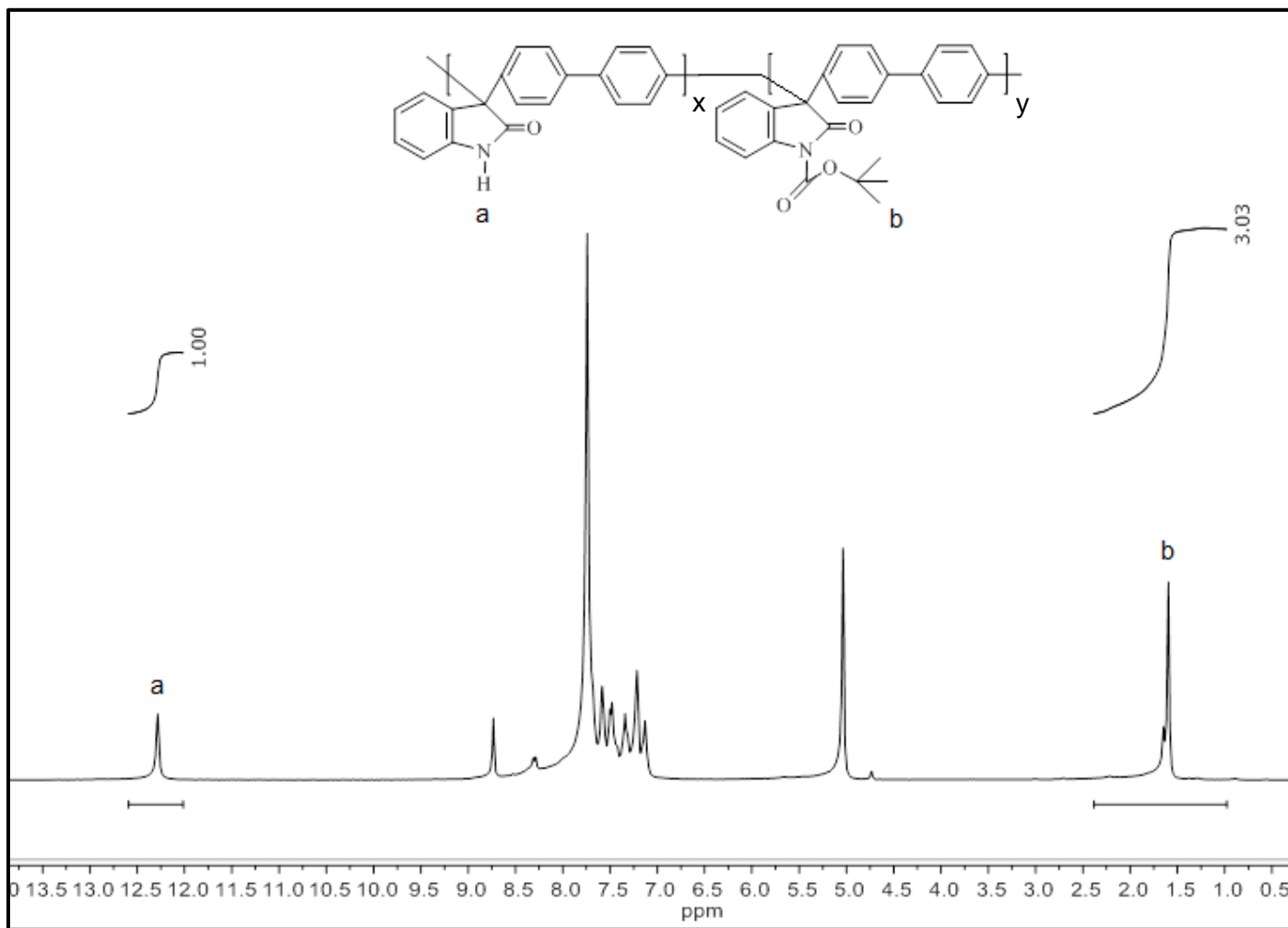


Figura 4.13. Espectro ¹H NMR para el polímero PN-BOC₁₅ (solución en Piridina-d₅).

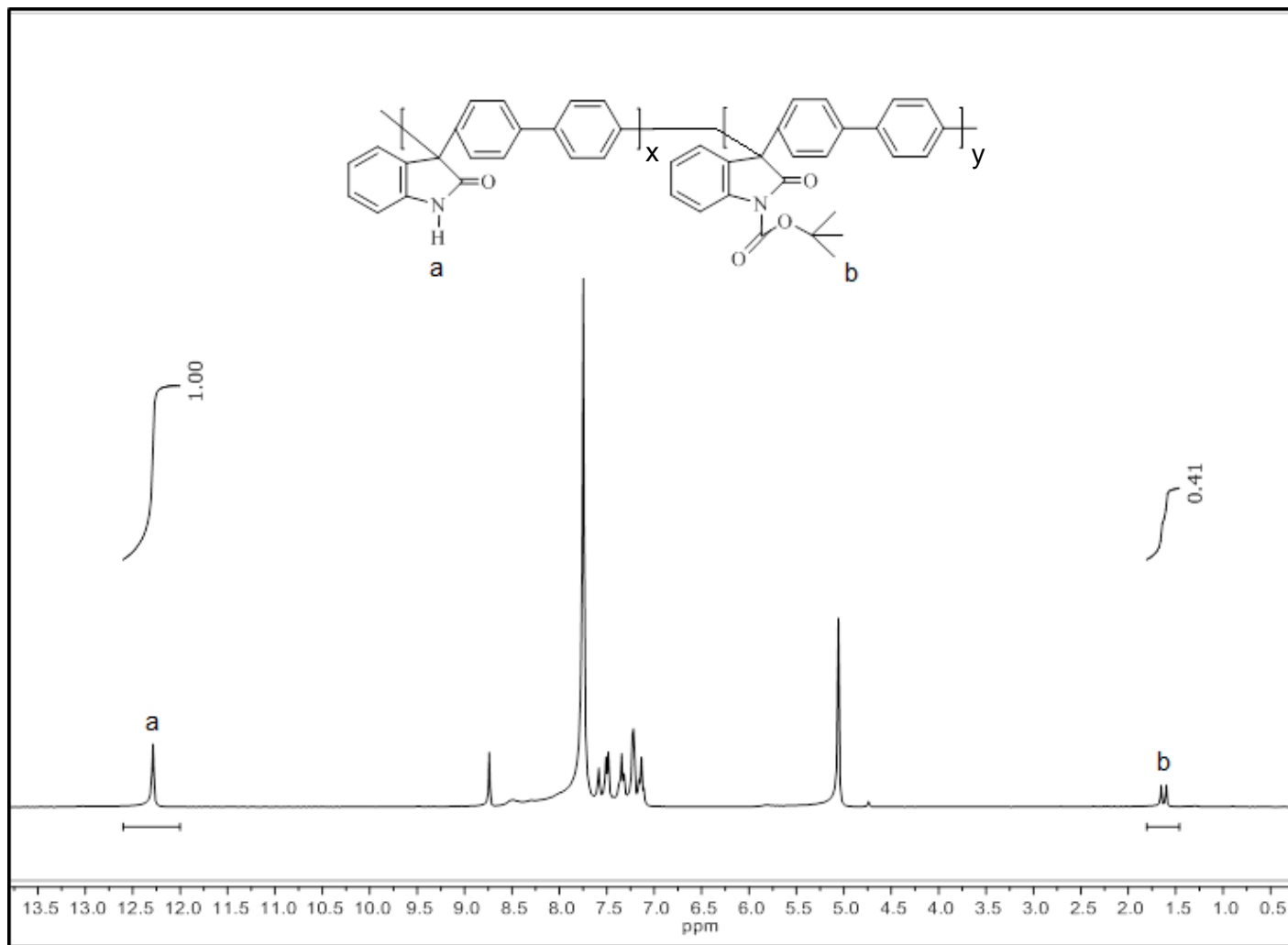


Figura 4.14. Espectro ¹H NMR para el polímero PN-BOC₆₀ (solución en Piridina-d₅).

4.9 Referencias

- (1) Hellums, M. W.; Koros, W. J.; Husk, G. R.; Paul, D. R. Gas transport in halogen-containing aromatic polycarbonates. *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, *43*, 1977-1986.
- (2) Pixton, M. R.; Paul, D.R. Gas transport properties of polyarylates part I: connector and pendant group effects. *J. Membr. Sci.* **1995**, *33*, 1135-1149.
- (3) McHattie, J.S.; Koros, W.J.; Paul, D. R. Gas transport properties of polysulphones: 3. Comparison of tetramethyl-substituted bisphenols. *Polymer* **1992**, *33*, 1701-1711.
- (4) McCaig, M. S.; Seo, E. D.; Paul, D. R. Effects of bromine substitution on the physical and gas transport properties of five series of glassy polymers. *Polymer* **1999**, *40*, 3367-3382.
- (5) Colquhoun, H. M.; Zolotukhin, M. G. Superelectrophiles in aromatic polymer chemistry. *Macromolecules* **2001**, *34*, 1122-1124.
- (6) Shao, L.; Chung, T.; Wensley, G.; Goh, S. H.; Pramoda, K. P. Casting solvent effects on morphologies, gas transport properties of a novel 6FDA/PMDA-TMMDA copolyimide membrane and its derived carbon membranes. *J. Membr. Sci.* **2004**, *244*, 77-87.
- (7) Guan, R.; Dai, H.; Li, C.; Liu, J.; Xu, J. Effect of casting solvent on the morphology and performance of sulfonated polyethersulfone membranes. *J. Membr. Sci.* **2006**, *277*, 148-156.
- (8) Recio, R.; Palacio, L.; Prádanos, P.; Hernández, A.; Lozano, A. E.; Marcos, A.; de la Campa, J.G.; de Abajo, J. Gas separation of 6FDA-6FpDA membranes effect of the solvent on polymer surfaces and permselectivity. *J. Membr. Sci.* **2007**, *293*, 22-28.
- (9) Khulbe, K. C.; Matsuura, T.; Lamarche, G.; Kim, H. J. The morphology characterization and performance of dense PPO membranes for gas separation. *J. Membr. Sci.* **1997**, *135*, 211-223.
- (10) Van Kravlen, D.W. *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure, Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*; Elsevier. Amsterdam, Netherlands, 1960.
- (11) Martínez-Mercado, E.; Ruiz-Treviño, F.A.; Cruz-Rosado, A.; Zolotukhin, M.G.; González-Montiel, A.; Cárdenas, J.; Gaviño-Ramírez, R.L. Tuning gas and selectivity properties by thermal modification of the side groups of

- poly(oxindolebiphenylene)s membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 15755-15762.
- (12) Ansaloni, L.; Minelli, M.; Baschetti, M. C.; Sarti, G. C. Effects of thermal treatment and physical aging on the gas transport properties in matrimid®. *Oil & Gas Science and Technology-Rev. IFP Energies nouvelles* **2015**, *70*, 367-379.
- (13) Huang, Y.; Paul, D. R. Effect of temperature on physical aging of thin glassy polymer films. *Macromolecules*, **2005**, *38* (24), 10148-10154.
- (14) Vaughn, J. T.; Koros, W. J.; Johnson, J. R.; Karvan, O. Effect of thermal annealing on a novel polyimide-imide polymer membrane for aggressive acid gas separations. *J. Membr. Sci.* **2012**, 401-402, 163-174.
- (15) Ho, C. H.; Vu-Khanh, T. Effects of time and temperature on physical aging of polycarbonate. *Theoretical and applied fracture mechanics* **2003**, *39*, 107-116.
- (16) Huang, Y.; Wang, X.; Paul, D. R. Physical aging of thin glassy polymer films: Free volume interpretation. *J. Membr. Sci.* **2006**, *227*, 219-229.
- (17) Cui, L.; Qiu, W.; Paul, D. R.; Koros, W. J. Physical aging of 6FDA-based polyimide membranes monitored by gas permeability. *Polymer* **2011**, *52*, 3374-3380.
- (18) Murphy, T. M.; Langhe, D. S.; Ponting, M.; Baer, E.; Freeman, B. D.; Paul, D. R. Physical aging of layered glassy polymer films via gas permeability tracking. *Polymer* **2011**, *52*, 6117-6125.
- (19) Wang, H.; Chung, T.; Paul, D. R. Physical aging and plasticization of thick and films of the thermally rearranged ortho-functional polyimide 6FDA-HAB. *J. Membr. Sci.* **2014**, *458*, 27-35.
- (20) Swaidan, R.; Ghanem, B.; Litwiller, E.; Pinnau, I. Physical aging, plasticization and their effects on gas permeation in "rigid" polymers of intrinsic microporosity. *Macromolecules* **2015**, *48*(18), 6553-6561.
- (21) Gray, L. A. G.; Yoon, S. W.; Pahner, W. A.; Davidheiser, J. E.; Roth, C. B. Importance of quench conditions on the subsequent physical aging rate of glassy polymer films. *Macromolecules* **2012**, *45*, 1701-1709.
- (22) Huang, Y.; Paul, D. R. Physical aging of thin glassy polymer films monitored by gas permeability. *Polymer* **2004**, *45*, 8377-8393.
- (23) Robeson, L.M. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membrane. *J. Membr. Sci.* **1991**, *62*, 165-185.

- (24) Robeson, L.M. The upper bound revisited. *J. Membr. Sci.* **2008**, 320, 390-400.
- (25) Xiao, Y.; Chung, T. S. Grafting thermally labile molecules on cross linkable polyimide to design membrane materials for natural gas purification and CO₂ capture. *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 201-208.
- (26) Garrido, R.; Vélez, H.; Vérez, V. Resonancia magnética nuclear: nuevas aplicaciones en la cuantificación y la evaluación de intermediarios de vacunas basadas en polisacáridos. *Vaccinmonitor* **2013**, 22 (1), 35-42.
- (27) Díaz, E. 40 años de resonancia magnética nuclear en México *Journal of the Mexican Chemical Society*, **2002**, 46 (3), 277-283.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

Un nuevo polionxiindolbifenilileno el PN-BOC, con una unidad BOC como grupo termolábil fue sintetizado y tratado térmicamente a diferentes temperaturas y tiempos, para aprender cómo la descomposición térmica del polímero precursor para producir copolímeros $[(\text{PN-H})_x(\text{PN-BOC})_y]_n$, y eventualmente a tiempo infinito el polímero PN-H puede dar origen a membranas con mejores combinaciones de selectividad y permeabilidad que superen el típico trade-off.

A partir de las cinéticas de reacción llevadas a cabo a temperatura constante se determinó que un tratamiento térmico a 150 °C y por periodos cortos de tiempo (5-60 min) es adecuado para estudiar el efecto del grado de descomposición del grupo BOC en las propiedades de transporte de gases para las membranas de PN-BOC sujetas a dicho protocolo térmico.

El progreso cualitativo de la descomposición química del polímero PN-BOC al polímero PN-H se comprobó mediante análisis FTIR-ATR y DSC. Poniendo en evidencia que con un protocolo de tratamiento térmico apropiado es posible seguir la cinética de descomposición del grupo BOC.

Para las membranas de los polímeros PN-BOC, PN-BOC₅, PN-BOC₁₀, PN-BOC₁₅ y PN-BOC₆₀, los resultados de difracción de rayos X, revelaron que el cálculo de la distancia intermolecular entre dos cadenas poliméricas correlaciona adecuadamente con la FFV calculada a partir del método de contribución de grupos de Bondi y tomando en cuenta la fracción de conversión másica del grupo BOC.

En la relación selectividad-permeabilidad se distinguieron dos etapas para los pares de gases O₂/N₂ y CO₂/N₂. En la primera, que va del polímero PN-BOC al polímero PN-BOC₅ la permeabilidad del O₂ y CO₂ se desplaza hacia la derecha sin una reducción en los valores respectivos de selectividad. En la segunda etapa, de PN-BOC₁₀ a PN-BOC₆₀, las propiedades de permeabilidad-selectividad se trasladan hacia la izquierda y por arriba de las propiedades de la membrana PN-BOC₅, esta tendencia es resultado del envejecimiento físico acelerado de los polímeros por efecto de la temperatura a lo largo del tiempo.

Para los pares de gases H₂/CH₄ y CO₂/CH₄, la combinación de permeabilidad-selectividad también presentó ambas etapas, pero en este caso, sólo las propiedades de los polímeros PN-BOC₁₅ y PN-BOC₆₀ se desplazaron hacia la derecha y por arriba de las propiedades del polímero PN-BOC.

De la discusión de las propiedades de transporte de gases, se concluye que el protocolo de tratamiento térmico de las membranas de PN-BOC en el estado sólido a 150 °C y distintos tiempos, permite de manera adecuada la formación de membranas más permeables y más selectivas que las membranas del polímero precursor PN-BOC.

Los polímeros PN-BOC, PN-BOC₅, PN-BOC₁₀, PN-BOC₁₅ y PN-BOC₆₀ no presentan una transición de segundo orden o T_g que sea apreciable antes de que alcancen su temperatura de descomposición y por esta razón no es posible concluir acerca del efecto de la movilidad de las cadenas del polímero como consecuencia de la presencia del grupo BOC o del átomo de H en las propiedades de transporte de gases de estos polímeros.

Los análisis de los factores de difusividad y solubilidad para las membranas PN-BOC₅, PN-BOC₁₀, PN-BOC₁₅ y PN-BOC₆₀ justifican también que la relación entre selectividad y permeabilidad observada durante la segunda etapa se ve influenciada por el envejecimiento físico o densificación acelerada de la matriz polimérica por efecto del tratamiento térmico, ya que es el factor difusivo el que predomina en los valores de permeabilidad de dichas membranas durante esta etapa.

El estudio del efecto de la temperatura en los valores de permeabilidad y selectividad durante los primeros minutos de tratamiento térmico reveló que la velocidad de difusión del CO₂ formado durante la descomposición del grupo BOC, es una variable importante en la redistribución de los elementos de volumen libre, abriendo las puertas a nuevos diseños experimentales que involucren tratar a las membranas del polímero PN-BOC a temperaturas

mayores a los 250 °C y por fracciones de minuto, o bien, incorporar más grupos BOC por unidad polimérica repetitiva.

Se sugirió el uso de la técnica de ^1H RMN para soportar cuantitativamente el grado de conversión del grupo BOC, pero los resultados obtenidos no correlacionan apropiadamente con aquellos obtenidos por TGA. La razón podría encontrarse en la forma en la que fueron tratadas las muestras durante las pruebas, pues mientras los experimentos de TGA se llevaron a cabo de manera continua y en una atmósfera de N_2 , las muestras para la ^1H NMR se trataron dentro de una estufa de vacío de manera intermitente.

5.1 Recomendaciones finales

Los polímeros térmicamente modificados (TR) son una familia de polímeros con altas permeabilidades de CO_2 , atractiva selectividad CO_2/CH_4 y una excelente resistencia a la plastificación. Sin embargo, para poder ser sintetizados, su polímero precursor debe someterse a temperaturas superiores a los 300 °C, lo cual implica un consumo energético importante desde el punto de vista comercial. Los polímeros con un grupo lateral susceptible a ser modificado térmicamente en el estado sólido pueden representar una alternativa viable para reducir los costos de energía durante la modificación química de una unidad polimérica, tal y como fue demostrado en el presente trabajo, donde con temperaturas inferiores a los 200 °C fue posible descomponer el polímero PN-BOC a PN-H. Pero para poder lograr el desempeño mostrado por los polímeros TR resulta fundamental ampliar el estado del arte de este nuevo grupo de polímeros, diseñando nuevas estructuras químicas para el polímero precursor y estudiando al mismo tiempo el protocolo óptimo de tratamiento térmico al que pueden ser sometidas.

Con base en la experiencia adquirida durante el desarrollo de esta investigación algunas recomendaciones para trabajos futuros podrían enfocarse por un lado

en la cantidad de grupos BOC por unidad repetitiva del polímero, puesto que éste grupo tiene la ventaja de descomponerse a temperaturas relativamente moderadas (90-200 °C) y formar CO₂, un gas capaz de modificar la estructura física de la matriz polimérica por su naturaleza porógena y de este modo evaluar la posibilidad de crear una estructura nanoporosa no interconectada más compleja. Y por otro lado, tratar las membranas del polímero PN-BOC a temperaturas superiores a los 250 °C, pero sólo por fracciones de minuto con el objetivo de estudiar si la repentina difusión del CO₂ permite la formación de nanoporos no interconectados en la matriz del polímero, sin embargo, es importante mencionar que la principal desventaja de esta alternativa es el hecho de que por la escala de tiempo del experimento no sería posible seguir a detalle el efecto del grado de descomposición del polímero precursor en las propiedades de transporte de gases, además de que tendría que ser necesario encontrar, o bien desarrollar un equipo que permita tratar térmicamente las muestras de manera adecuada, puesto que los tiempos de tratamiento serían muy cortos.

Ante este panorama, el presente trabajo pretende ser una guía en el estudio y caracterización de esta nueva clase de polímeros y evaluar sus ventajas y desventajas al emplearlos como membranas para la separación de gases.

APÉNDICES

Apéndice A

Columna de densidad variable

A.1. Generalidades

La densidad de un polímero es una propiedad utilizada frecuentemente como un medio para detectar variaciones en su estructura física o composición, también puede ser utilizada como un indicador de la uniformidad entre muestras y dependerá del método de preparación del espécimen.¹

El método de la columna de densidad variable es uno de los métodos más precisos para determinar la densidad de un polímero², por ello, a pesar de que su acondicionamiento requiere de un proceso largo y cuidadoso sigue siendo una de las técnicas más empleadas en el estudio de los materiales poliméricos. De modo general, éste método se basa en la observación de la posición que alcanza el espécimen de ensayo, comparada con la posición de patrones de densidad conocida, sumergidos dentro de una columna graduada llena con un líquido cuya densidad se incrementa de manera lineal de la parte superior hasta el fondo de la columna.³

A.2. Preparación de la muestra

Las muestras poliméricas se cortaron con formas convenientes para facilitar su identificación, pero deben tener dimensiones que permitan la medida más exacta de su centro de masa, así mismo, se debe procurar que la superficie de la muestra esté lisa y libre de cavidades que puedan atrapar burbujas de aire durante la inmersión del espécimen en el líquido de la columna.

A.3. Preparación de la columna

Se prepararon dos soluciones de cloruro de zinc ($ZnCl_2$) con agua destilada dentro del rango de densidad deseado. En este caso se emplearon 1100 ml de una

solución con una densidad promedio de 1.065 g/cm^3 (solución diluida) y 900 ml de una solución con una densidad promedio de 1.306 g/cm^3 (solución concentrada).

Es importante filtrar y desgasificar las soluciones para el llenado de la columna con la finalidad de evitar cualquier interferencia con la determinación de la densidad de las muestras.

Se montó el material de vidrio y conexiones del equipo, y se dispuso de las soluciones diluida y concentrada como se muestra en la Figura A.1.

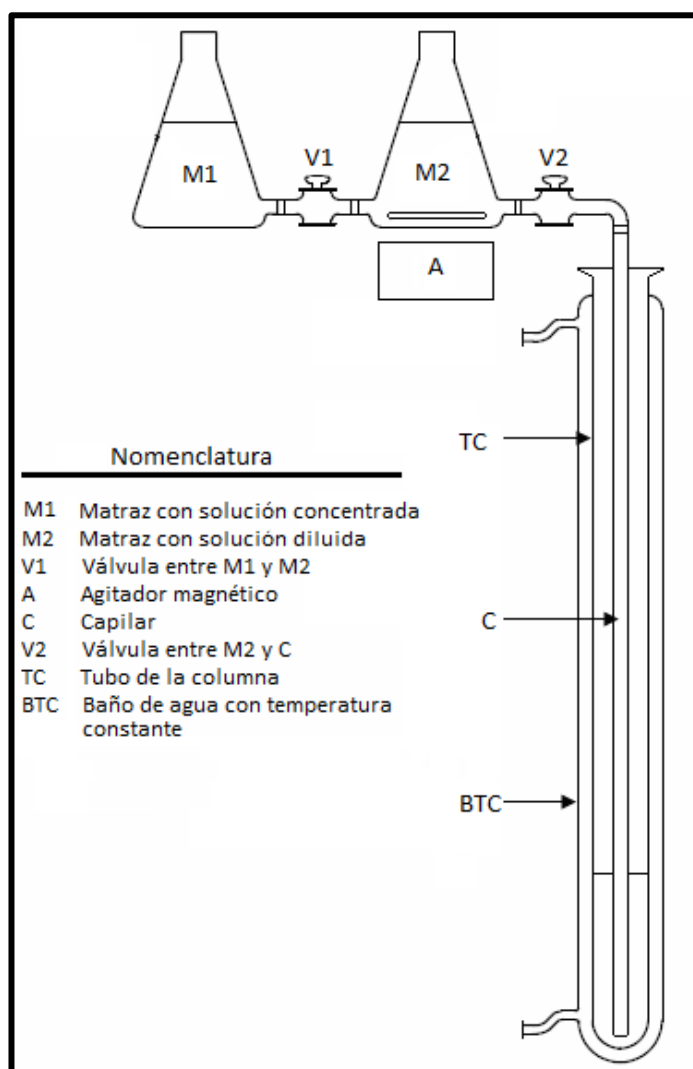


Figura A.1. Esquema de la columna de densidad variable.

Es importante verificar que las válvulas V1 y V2 estén cerradas antes de verter las soluciones de ZnCl₂, porque de lo contrario la columna ya no será útil.

Una vez montado el equipo, se encendió el controlador de temperatura y se ajustó a 30°C, se puso en marcha el agitador magnético y se abrió la válvula V1 para permitir que ambas soluciones alcanzaran un equilibrio hidrostático mismo que tomó alrededor de 25 min. Transcurrido este tiempo la válvula V2 se abrió para permitir el paso de la solución hacia el capilar hasta que la columna se llenó a su máxima capacidad para lo cual transcurrieron 3.5 h. Al llenarse la columna, se cerraron ambas válvulas, se desconectó el agitador magnético y se extrajo cuidadosamente el tubo capilar de la columna. Posteriormente siete estándares cuya densidad es perfectamente conocida y que se muestran en la Tabla A.1 se introdujeron con mucho cuidado dentro de la columna de densidad variable iniciando por el de mayor densidad. Para evitar cualquier contaminación de la columna, los estándares deben estar perfectamente limpios, además de que es necesario dejar estabilizar el sistema por 24 h para que llegue a la temperatura requerida de 30 °C y que los estándares tengan una posición estable antes de llevar a cabo cualquier medición.

Tabla A.1. Estándares empleados para la calibración la columna de densidad variable.

Estándar	Densidad, g/cm ³
1	1.1100
2	1.1397
3	1.1695
4	1.1996
5	1.2253
6	1.2500
7	1.2750

Transcurrido el tiempo de equilibrio, se registró la ubicación de cada estándar con respecto a la escala de la columna y se determinó la ecuación lineal que correlaciona la densidad con la posición de los estándares (Ver Figura A.2).

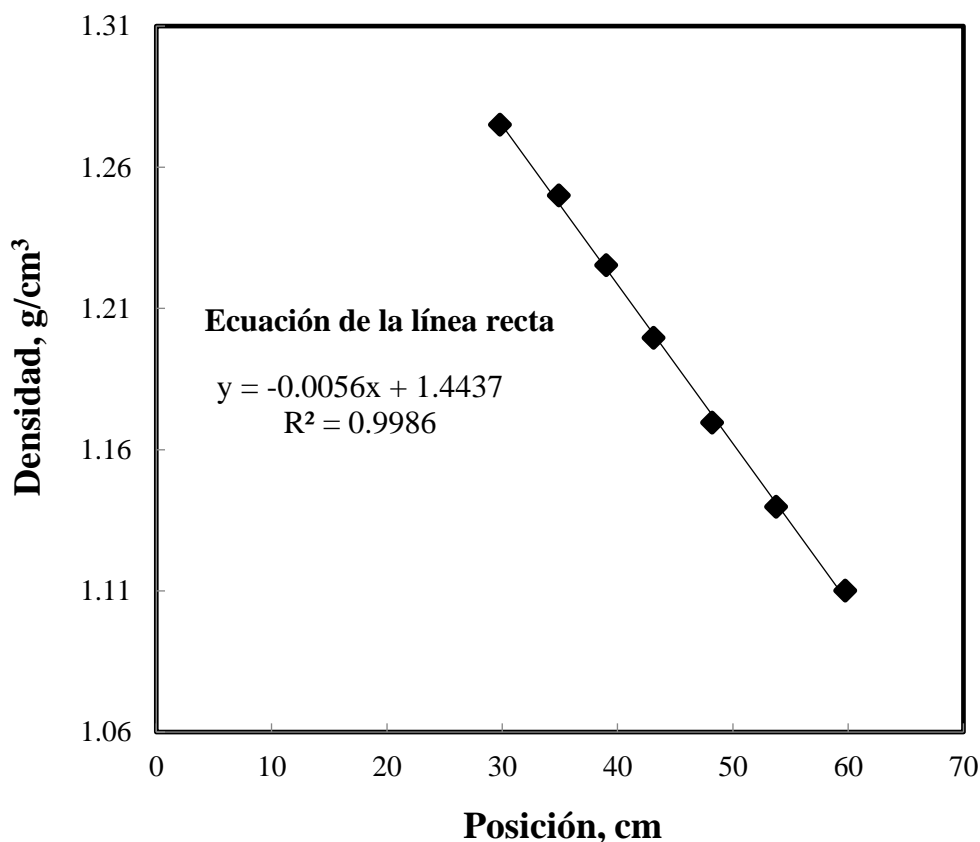


Figura A.2. Relación densidad-posición de los estándares empleados para calibrar la columna de densidad variable.

Después de realizada la calibración del sistema, las muestras de las membranas poliméricas se introdujeron una a la vez dentro de la columna de densidad variable con ayuda de unas pinzas, y antes de determinar la primera lectura de su posición, se dejaron estabilizar por un periodo de 4h. La densidad de las muestras a estudiar (ρ) se determinó a partir de la relación $y = -0.0056x + 1.4437$, y se reporta en la Tabla A.2. Finalmente, las lecturas de la posición de las muestras se realizaron por el transcurso de 5 días consecutivos con la finalidad de verificar los datos obtenidos.

Tabla A.2. Densidad del polímero PN-BOC y de las membranas de PN-BOC tratadas térmicamente a 150 °C por diferentes tiempos.

Polímero	Altura, cm	ρ , g/cm ³
PN-BOC	48.25	1.1735
PN-BOC ₅	47.3	1.1788
PN-BOC ₁₀	45.3	1.1900
PN-BOC ₁₅	43.7	1.1990
PN-BOC ₆₀	41.3	1.2124

A.3. Referencias

- (1) Proyecto de norma mexicana PROY-NMX-E-166-CNCP-2013.
- (2) Sanders, D.F.; Smith, Z.P.; Ribeiro, C.P., Jr.; Goo, R.; McGrath, J.E.; Paul, D.R.; Freeman, B.D. Gas permeability, diffusivity, and free volume of thermally rearranged polymers based on 3,3'-dihydroxy-4,4'-diaminobiphenyl (HAB) and 2,2'-bis-(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride (6FDA). *J. Membr. Sci.* **2012**, 409-410, 232-241.
- (3) Brower, D. I. An introduction to polymer physics, Cambridge, **2002**.

Apéndice B

Fracción de volumen libre

B.1. Volumen ocupado de los polímeros puros PN-H y PN-BOC

El volumen ocupado V_0 , de los polímeros puros PN-H y PN-BOC, cuyas estructuras se muestran en la Figura B.1, se estimó a partir del método de contribución de grupos de Bondi.

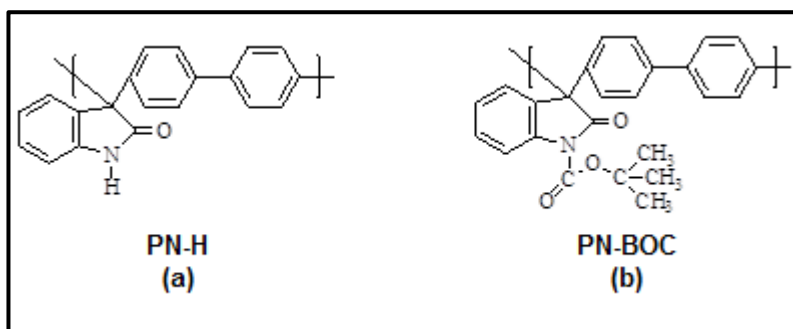


Figura B.1. (a) unidad repetitiva del polímero PN-H y (b) unidad repetitiva del polímero PN-BOC.

El volumen de van der Waals de los grupos funcionales que conforman la estructura del polímero PN-H se obtuvieron de la literatura¹ y se reportan en la Tabla B.1. De manera similar, la Tabla B.2 muestra el volumen de van der Waals de los grupos funcionales que conforman la estructura del polímero PN-BOC.

Los pesos moleculares M_w , de la unidad repetitiva de los polímeros PN-H y PN-BOC, así como su respectivo V_0 en cm^3/mol y en cm^3/g se reportan en la Tabla B.3.

Tabla B.1. Volumen de van der Waals de los grupos funcionales que conforman la estructura del polímero PN-H.

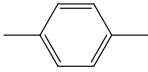



Grupo funcional	Número de grupos funcionales por unidad polimérica repetitiva	V_w , cm^3/mol
	2	86.64
	1	43.32
	1	3.33
	1	11.7
N-H	1	8.08

Tabla B.2. Volumen de van der Waals de los grupos funcionales que conforman la estructura del polímero PN-BOC.




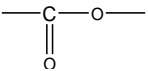



Grupo funcional	Número de grupos funcionales por unidad polimérica repetitiva	V_w , cm^3/mol	Grupo funcional	Número de grupos funcionales por unidad polimérica repetitiva	V_w , cm^3/mol
	2	86.64		1	4.33
	1	43.32		1	15.2
	2	6.66		3	41.01
	1	11.7			

Tabla B.3. Peso molecular y volumen ocupado de los polímero PN-BOC y PN-H.

Polímero	M_w , g/mol	$V_0 = 1.3 \sum V_w$, cm ³ /mol	$V_0 = 1.3 \sum V_w$, cm ³ /g
PN-BOC	383.439	271.518	0.7081
PN-H	283.323	198.991	0.7024

B.2. Volumen ocupado de las membranas del polímero PN-BOC tratadas a 150 °C por distintos tiempos

El volumen ocupado de los copolímeros [(PN-H)_x-(PN-BOC)_y]_n fue estimado a partir de la Ecuación 3.2, $V_0 = \phi V_{0,PN-H} + (1 - \phi) V_{0,PN-BOC}$, donde ϕ es la fracción de conversión másica del grupo BOC (fracción de PN-H). La Tabla B.4 muestra la información necesaria para el cálculo del volumen ocupado de las membranas de PN-BOC tratadas a 150 °C por distintos tiempos.

Tabla B.4. Volumen ocupado para los polímeros puros PN-BOC y PN-H y para los copolímeros [(PN-H)_x-(PN-BOC)_y]_n.

Polímero	Fracción de PN-H, ϕ	Fracción de PN-BOC, $1 - \phi$	V_0 , cm ³ /g
PN-BOC	0	1	0.7081
PN-BOC ₅	0.56	0.44	0.7049
PN-BOC ₁₀	0.79	0.21	0.7036
PN-BOC ₁₅	0.88	0.12	0.7030
PN-BOC ₆₀	0.96	0.04	0.7026
PN-H	1	0	0.7024

B.3. Fracción de volumen libre de los polímeros puros PN-BOC y PN-H y de las membranas de PN-BOC tratadas a 150°C por distintos tiempos

La fracción de volumen libre FFV, de los polímeros estudiados en el presente trabajo se estimó empleando la Ecuación 3.1 y los resultados se presentan en la Tabla B.5.

Tabla B.5. Fracción de volumen libre para los polímeros puros PN-BOC y PN-H y para los copolímeros [(PN-H)_x-(PN-BOC)_y]_n.

Polímero	$V_t = 1/\rho$ cm ³ /g	V_0 , cm ³ /g	$FFV = \frac{V_t - V_0}{V_t}$
PN-BOC	0.852	0.7081	0.169
PN-BOC ₅	0.848	0.7049	0.169
PN-BOC ₁₀	0.840	0.7036	0.163
PN-BOC ₁₅	0.834	0.7030	0.157
PN-BOC ₆₀	0.825	0.7026	0.148
PN-H	0.821 ^a	0.7024	0.145

a) V_t reportado en ref. [2].

B.4. Referencias

- (1) Van Kralen, D.W. *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure, Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*; Elsevier. Amsterdam, Netherlands, **1960**.
- (2) Martínez-Mercado, E.; Ruiz-Treviño, F.A.; Cruz-Rosado, A.; Zolotukhin, M.G.; González-Montiel, A.; Cárdenas, J.; Gaviño-Ramírez, R.L. Tuning gas and selectivity properties by thermal modification of the side groups of poly(oxindolebiphenylene)s membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 53, 15755-15762.

Apéndice C

Equipo de permeación de gases

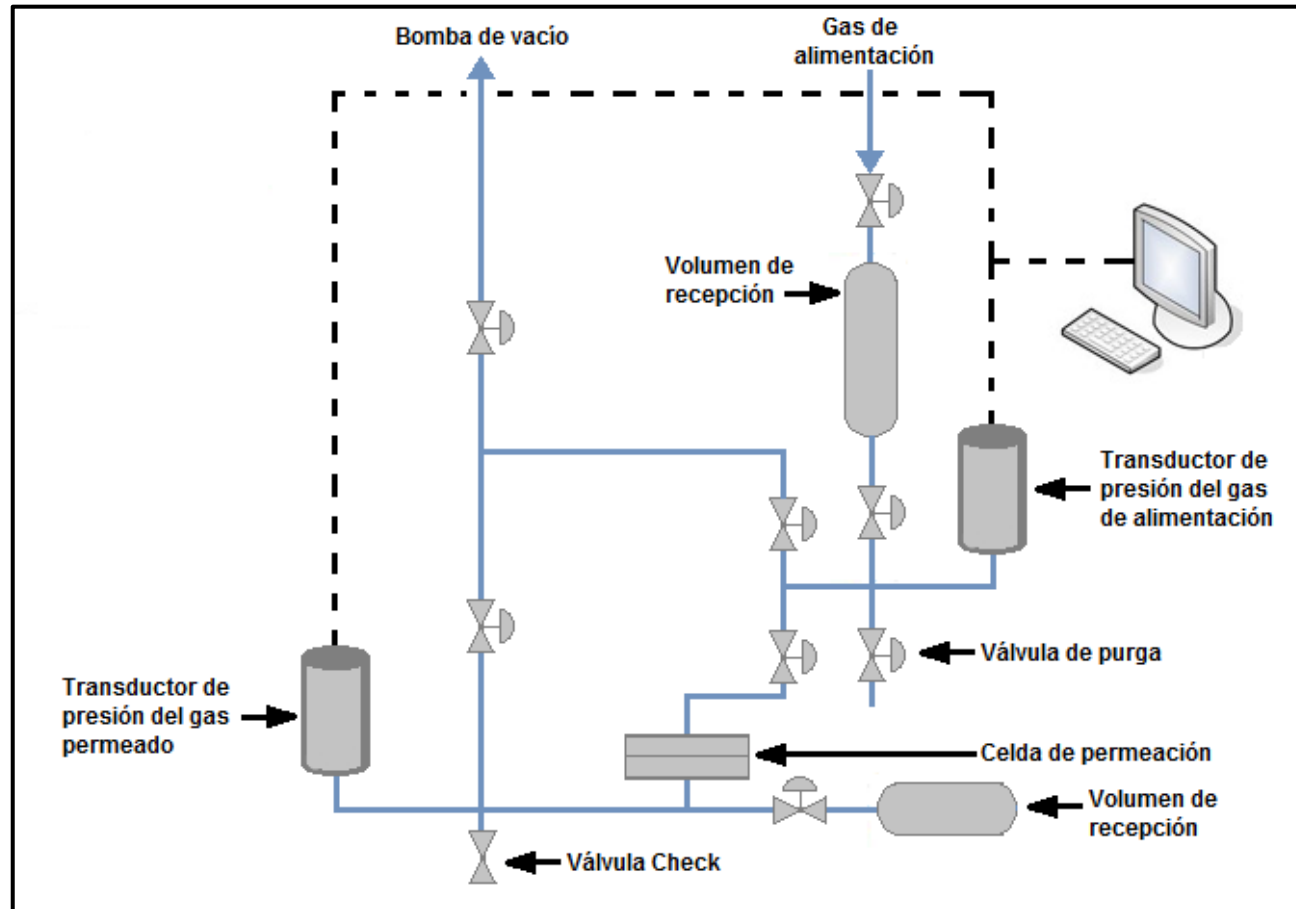


Figura C.1. Diagrama del equipo de permeación de gases.

Apéndice D

Espectros de difracción de rayos X

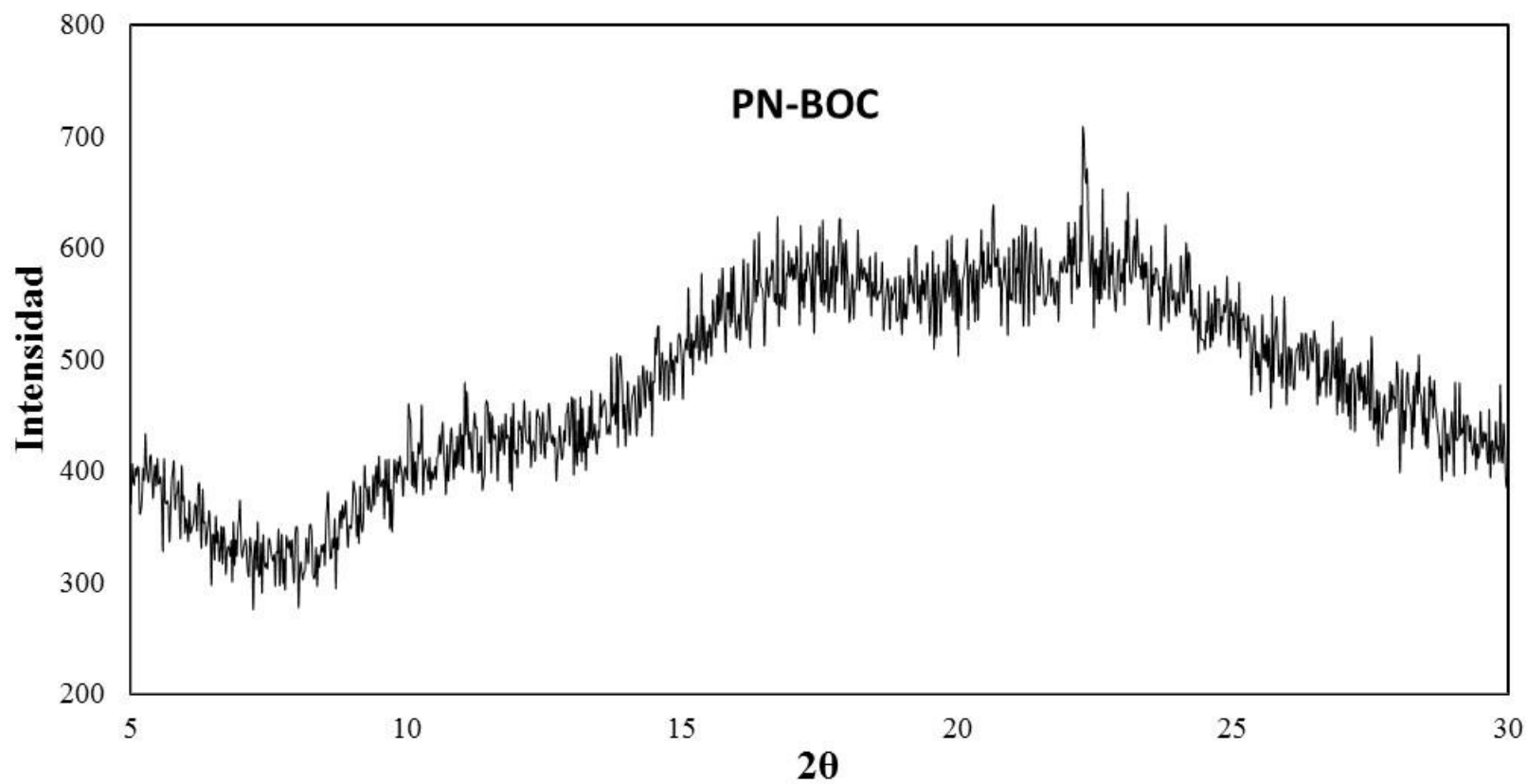


Figura D.1. Espectro de difracción de rayos X con radiación $\text{CuK}\alpha$ y una longitud de onda de 1.54 \AA para el polímero PN-BOC.

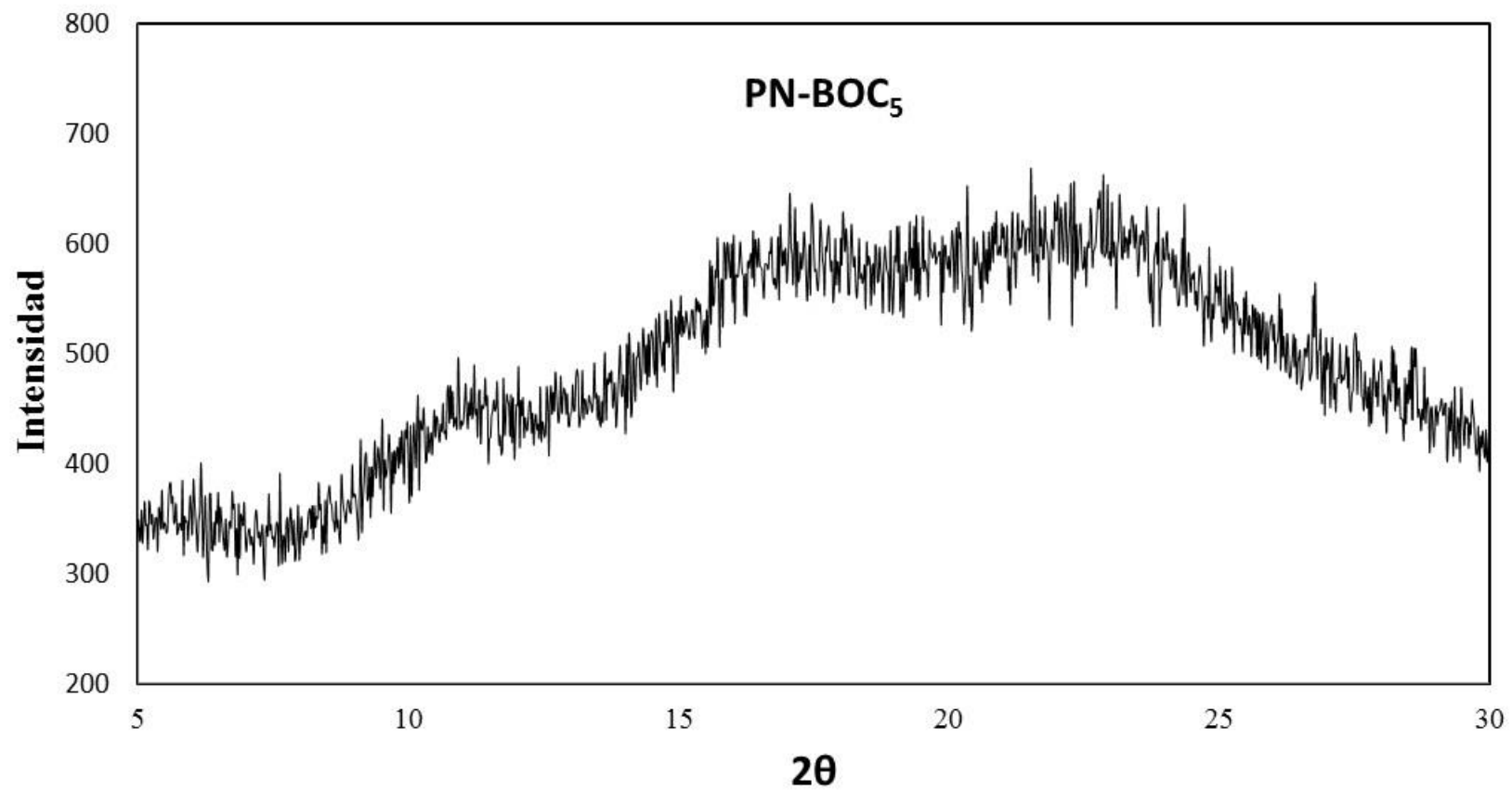


Figura D.2. Espectro de difracción de rayos X con radiación $\text{CuK}\alpha$ y una longitud de onda de 1.54 \AA para el polímero PN-BOC₅.

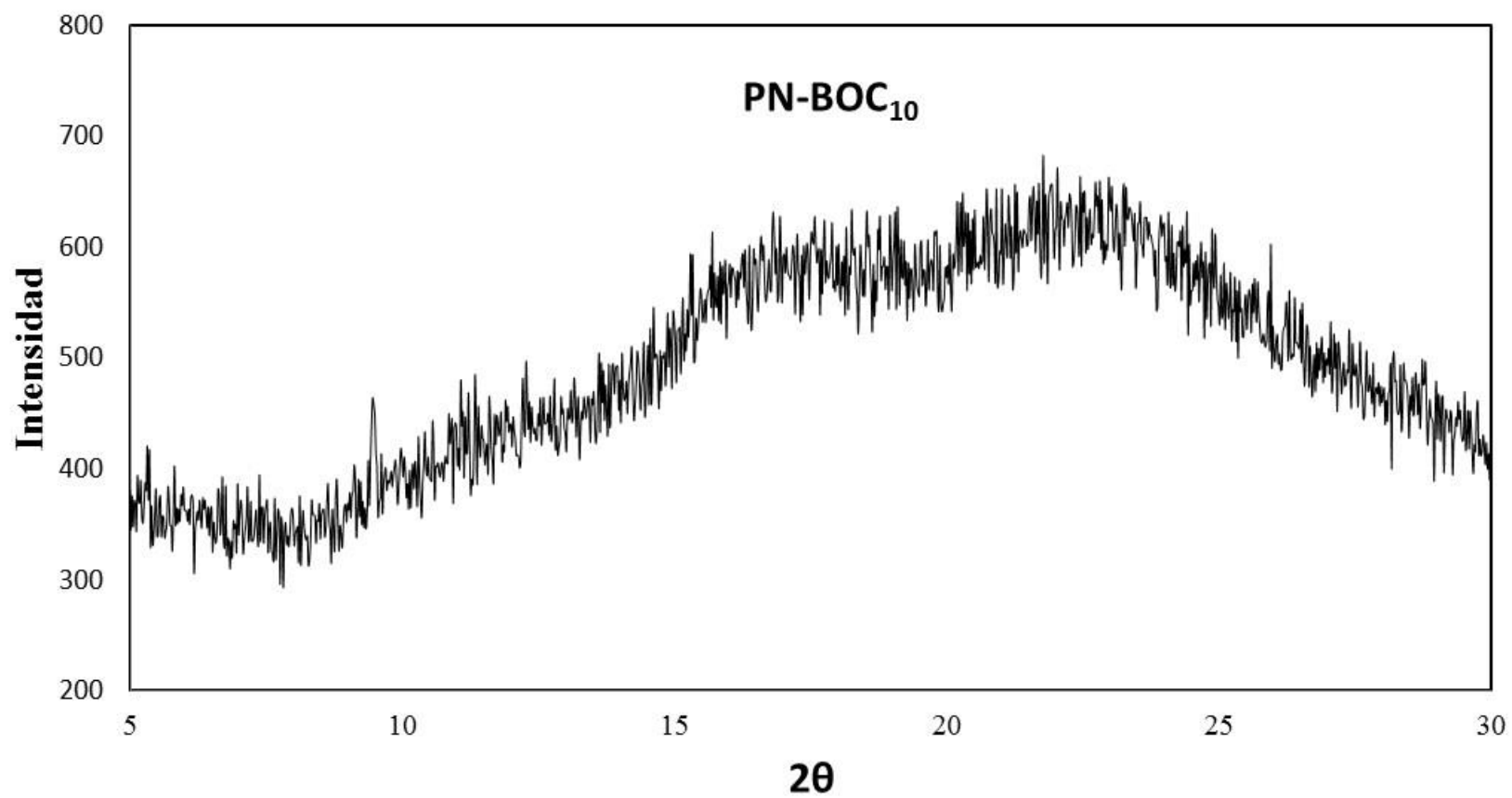


Figura D.3. Espectro de difracción de rayos X con radiación $\text{CuK}\alpha$ y una longitud de onda de 1.54 \AA para el polímero PN-BOC₁₀.

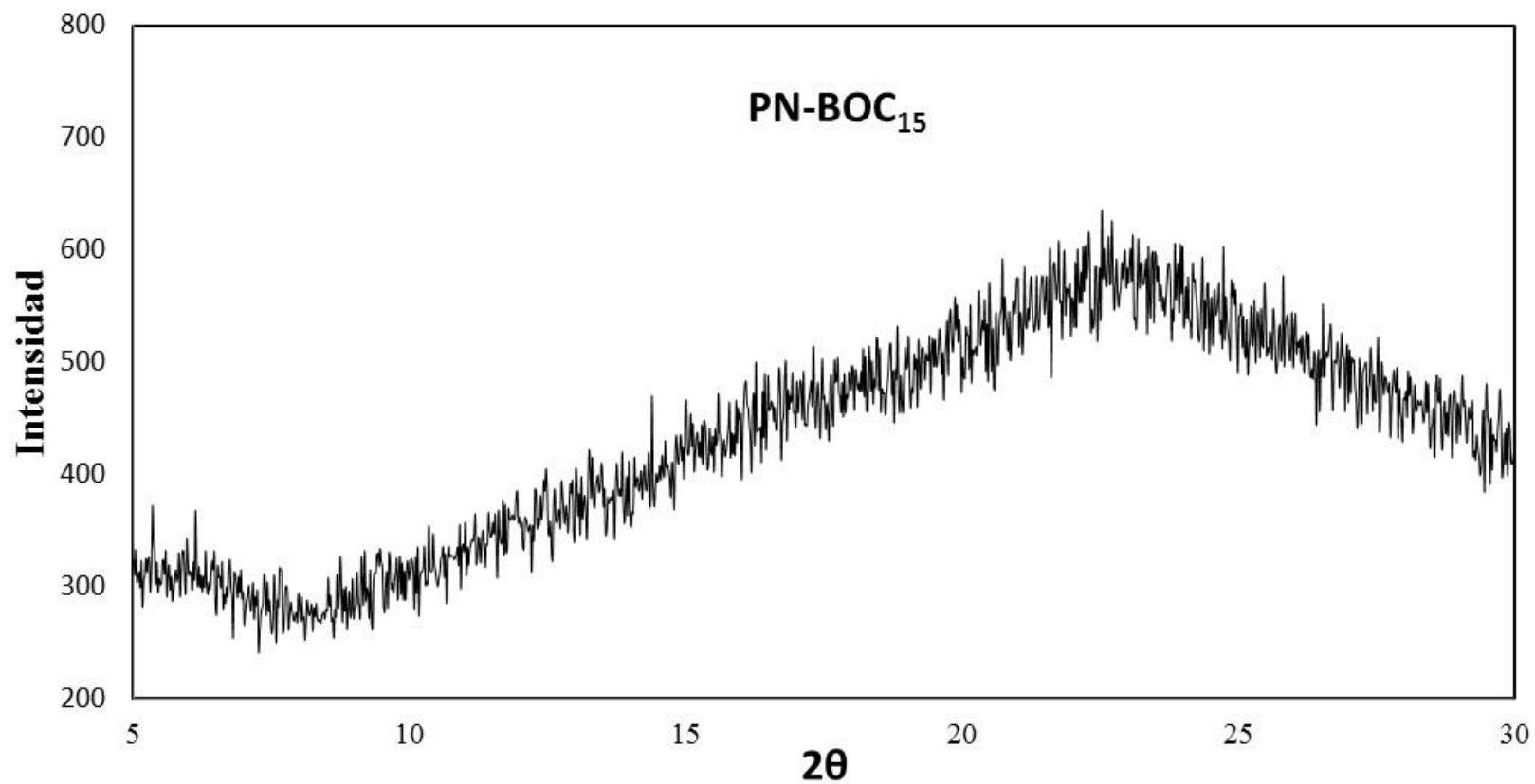


Figura D.4. Espectro de difracción de rayos X con radiación $\text{CuK}\alpha$ y una longitud de onda de 1.54 \AA para el polímero PN-BOC₁₅.

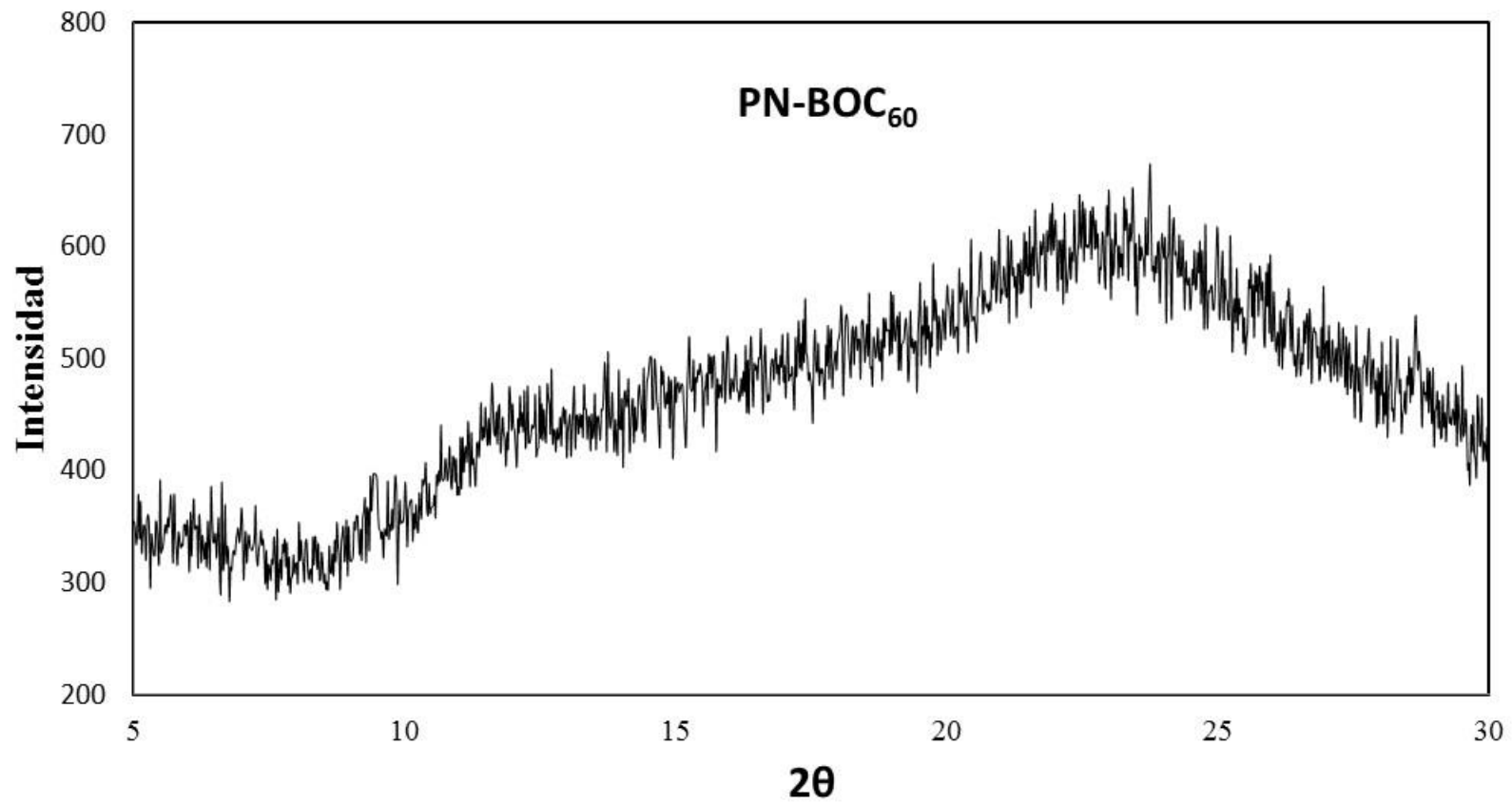


Figura D.5. Espectro de difracción de rayos X con radiación $\text{CuK}\alpha$ y una longitud de onda de 1.54 \AA para el polímero PN-BOC₆₀.

Apéndice E

Hojas de cálculo para las propiedades de permeación de gases

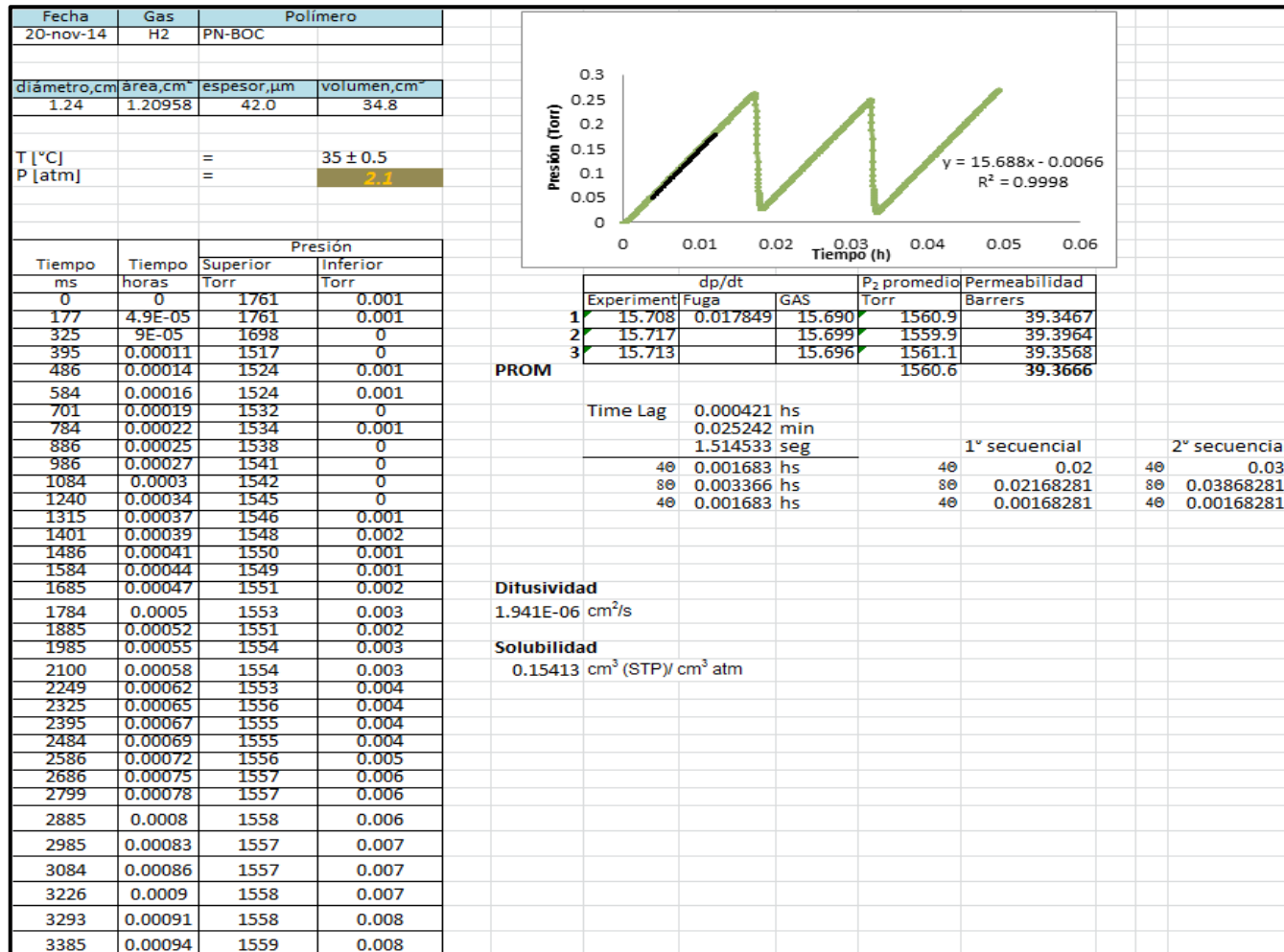


Figura E.1. Hoja de cálculo para H₂ en membrana de PN-BOC.

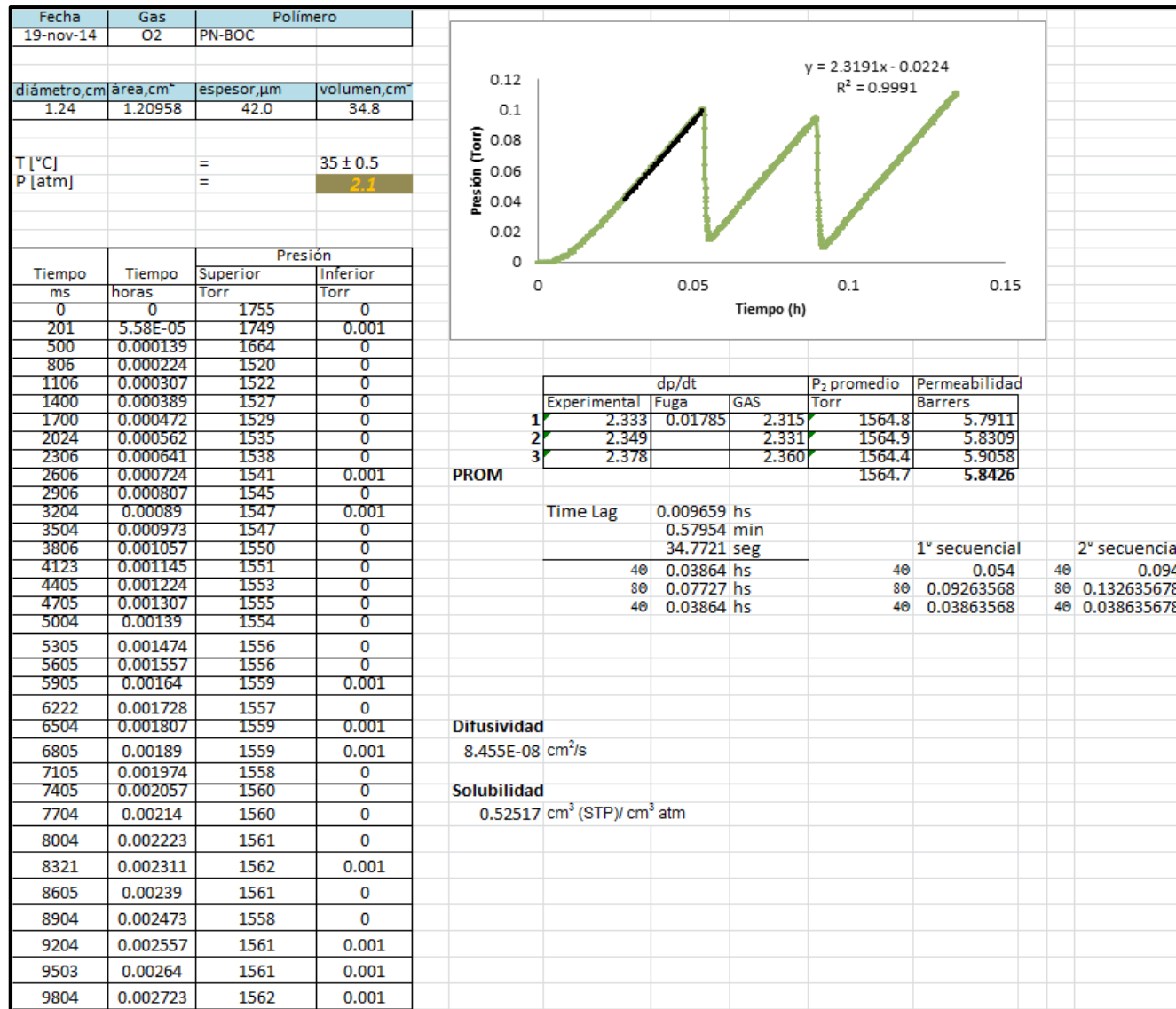


Figura E.2. Hoja de cálculo para O₂ en membrana de PN-BOC.

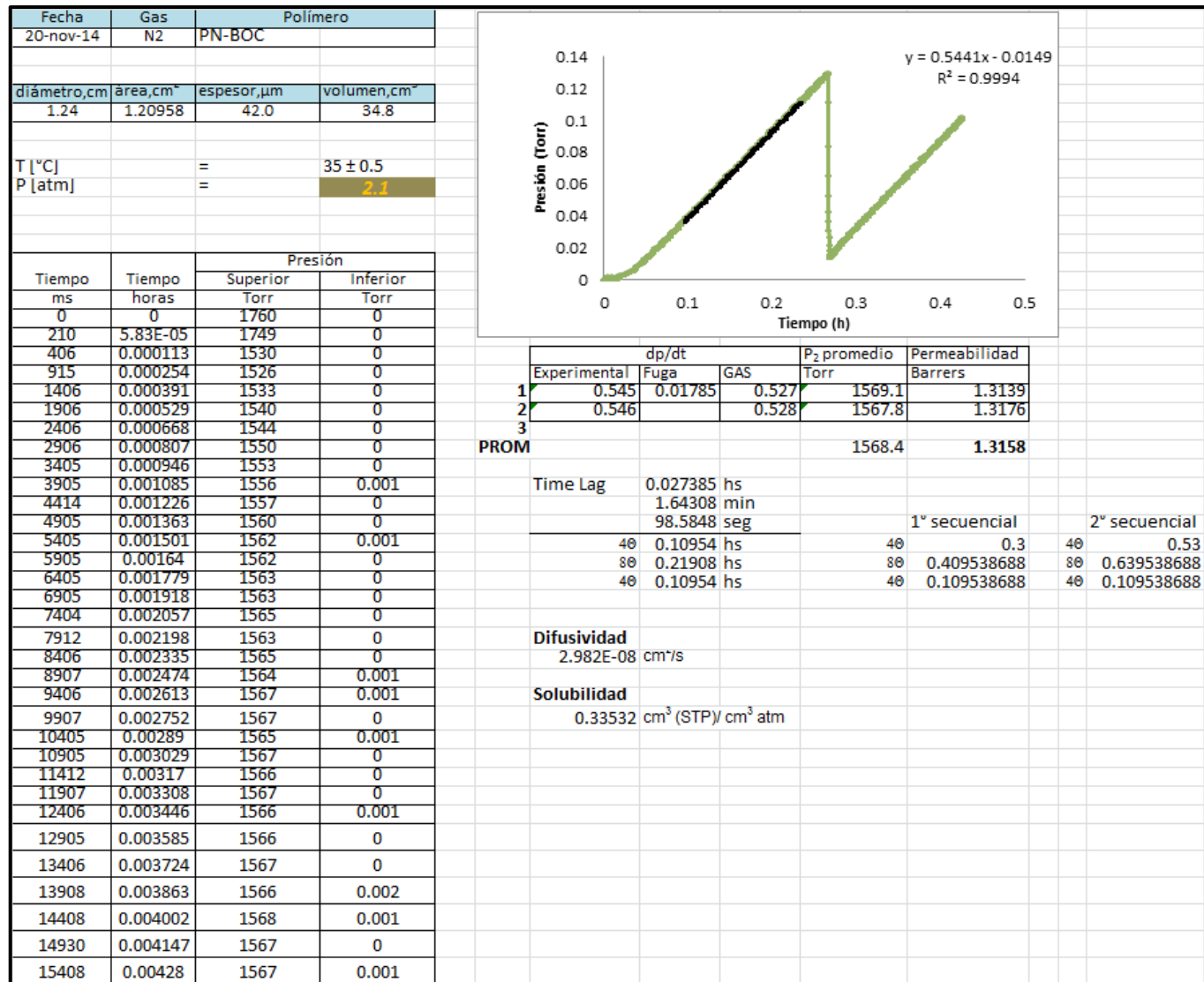


Figura E.3. Hoja de cálculo para N₂ en membrana de PN-BOC.

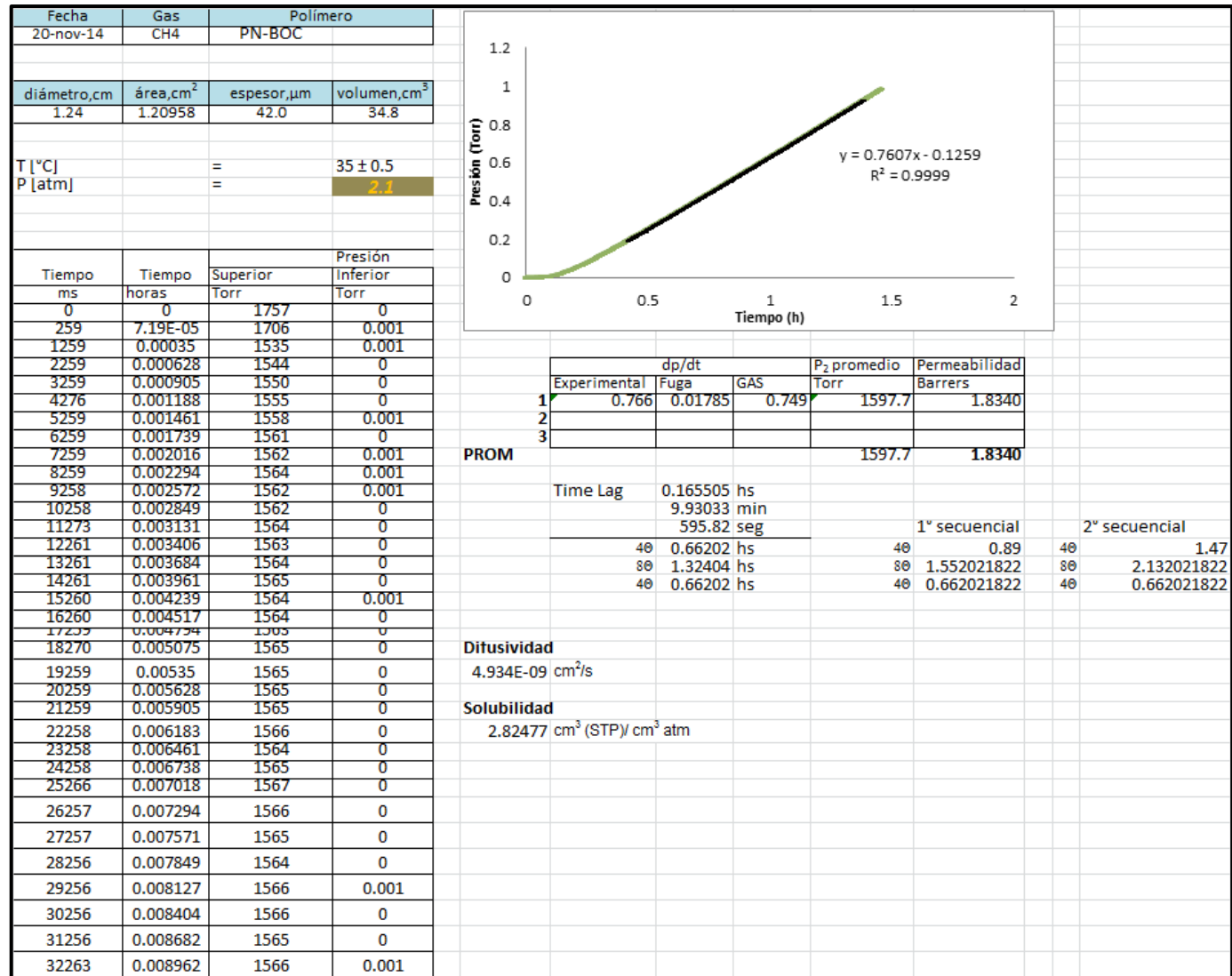


Figura E.4. Hoja de cálculo para CH₄ en membrana de PN-BOC.

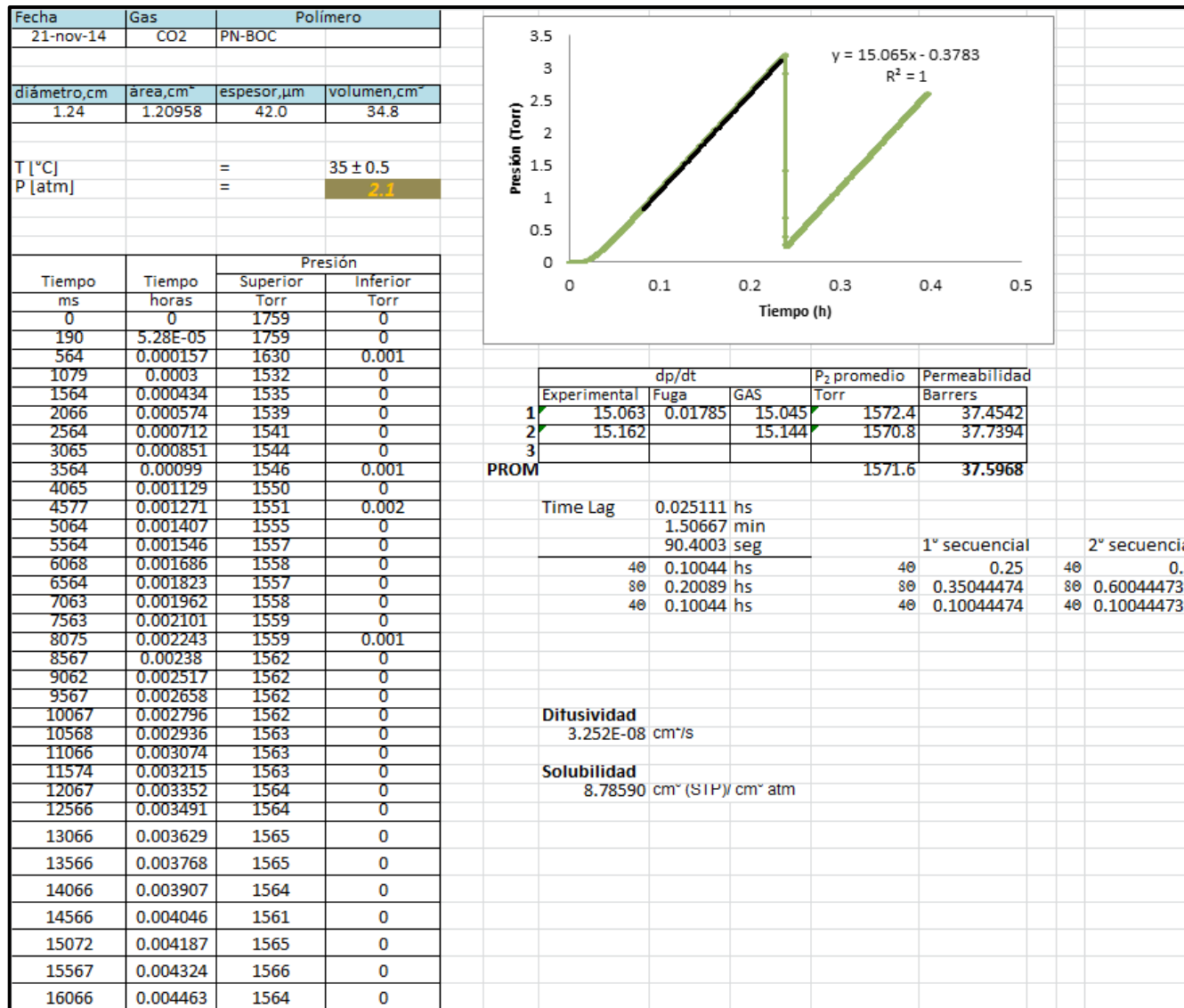


Figura E.5. Hoja de cálculo para CO₂ en membrana de PN-BOC.

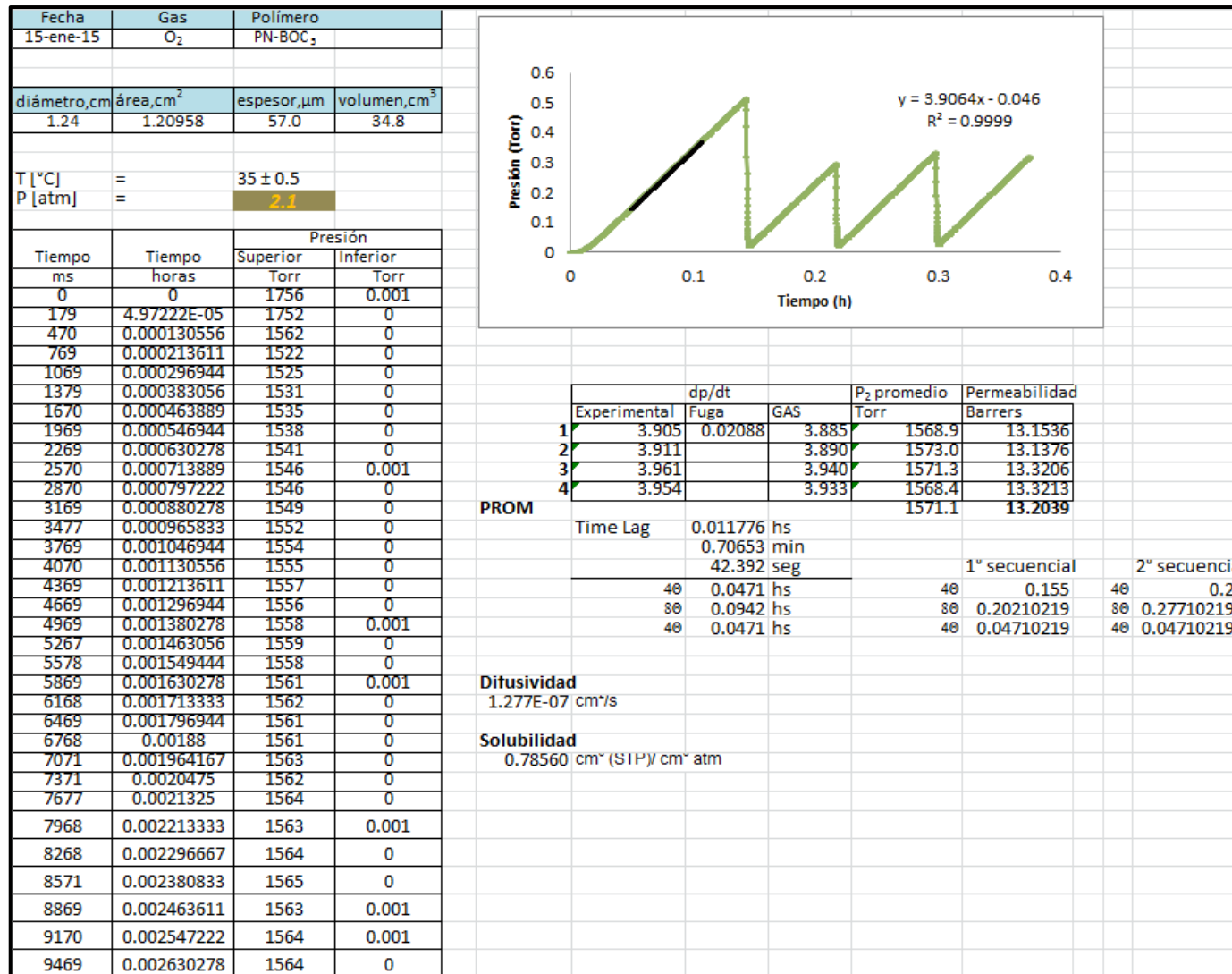


Figura E.7. Hoja de cálculo para O₂ en membrana de PN-BOC₅.

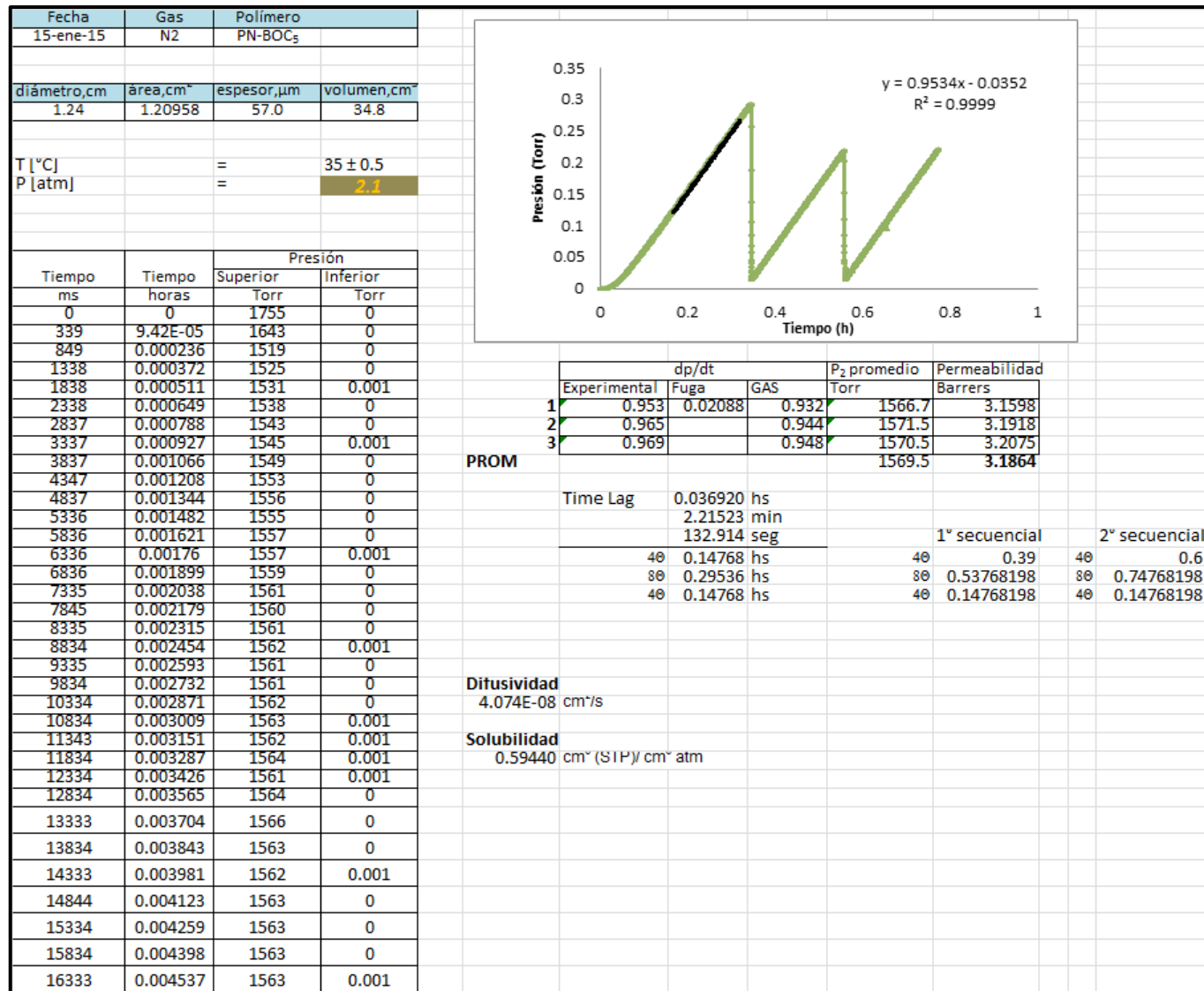


Figura E.8. Hoja de cálculo para N₂ en membrana de PN-BOC₅.

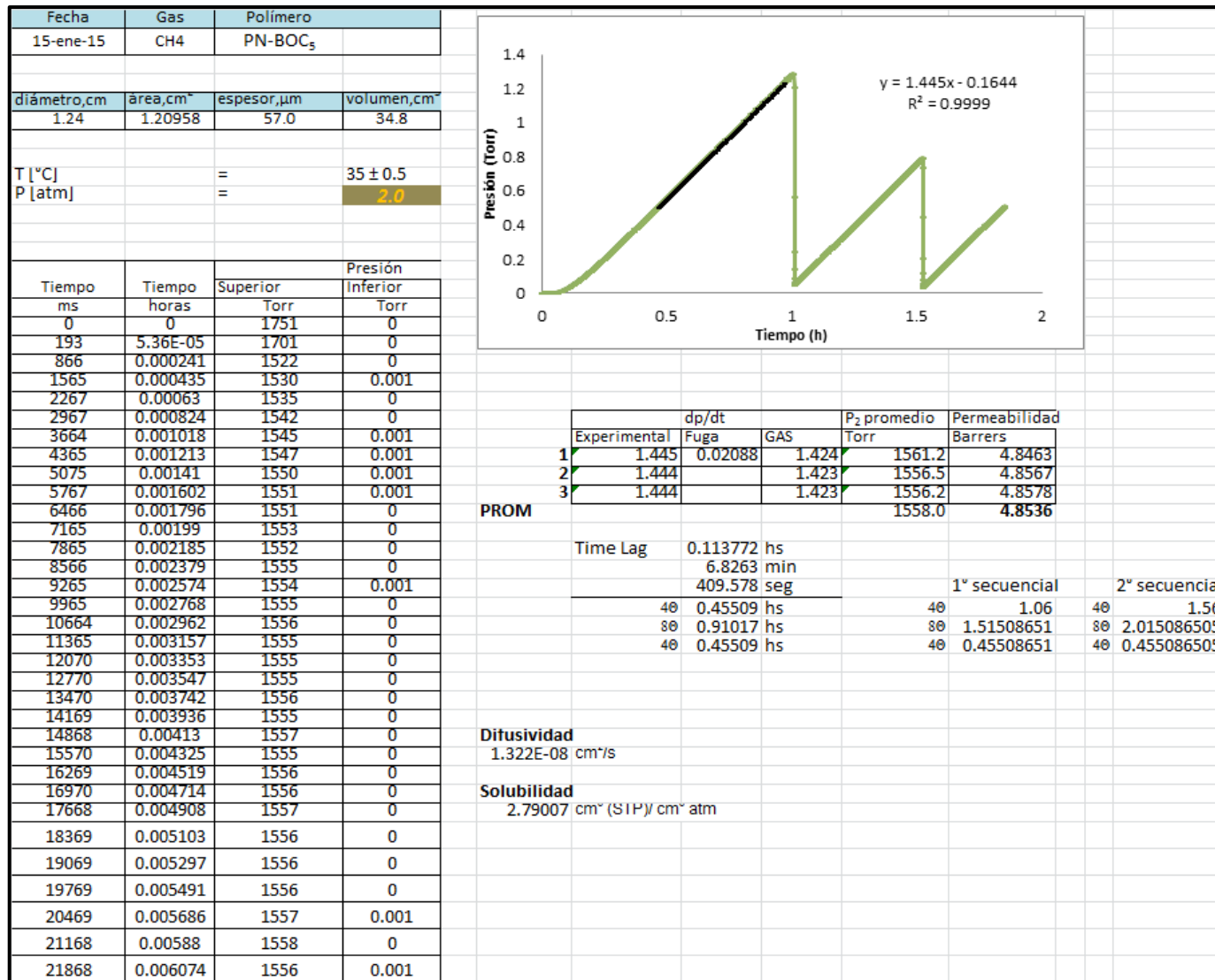


Figura E.9. Hoja de cálculo para CH₄ en membrana de PN-BOC₅.

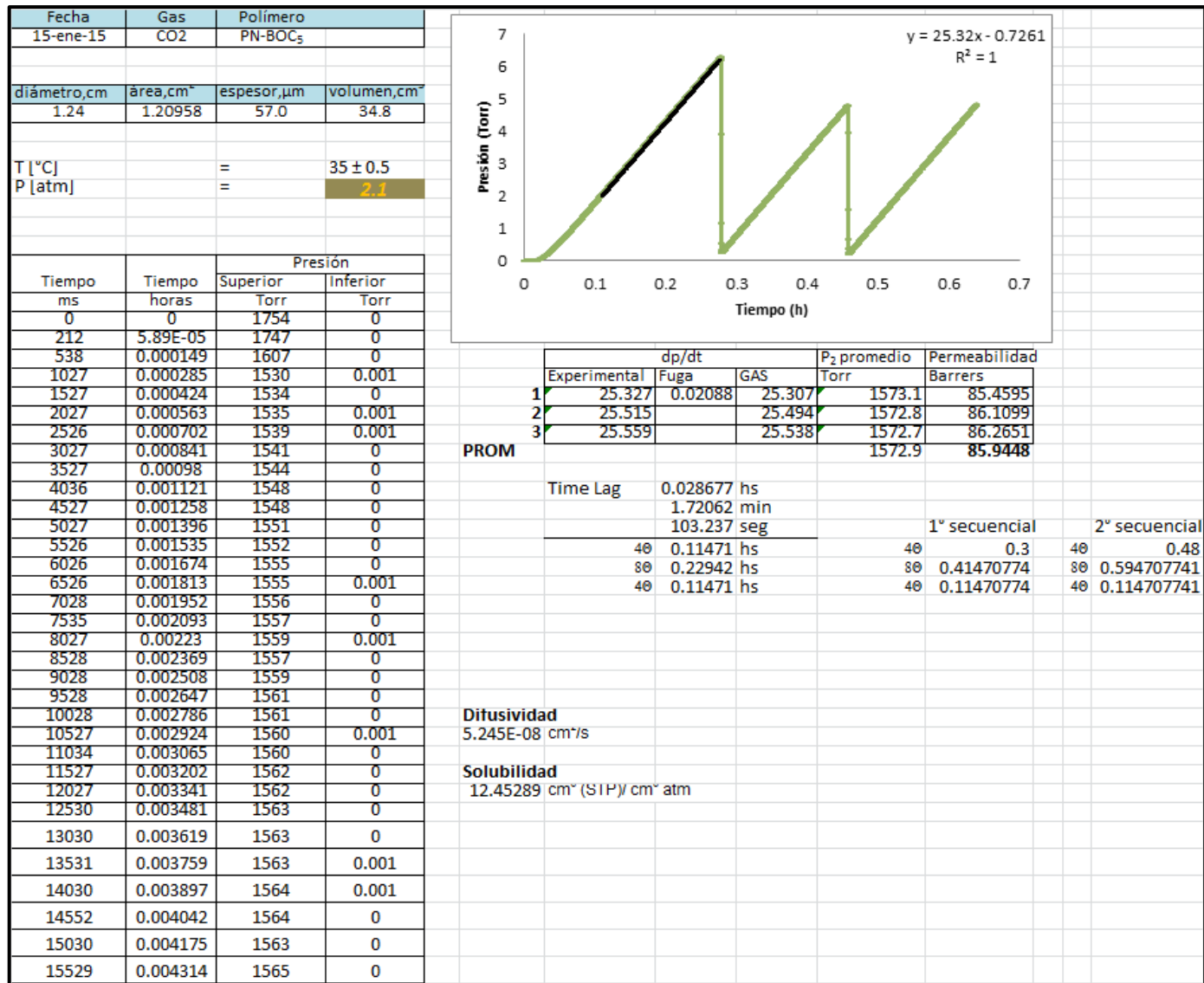


Figura E.10. Hoja de cálculo para CO₂ en membrana de PN-BOC₅.

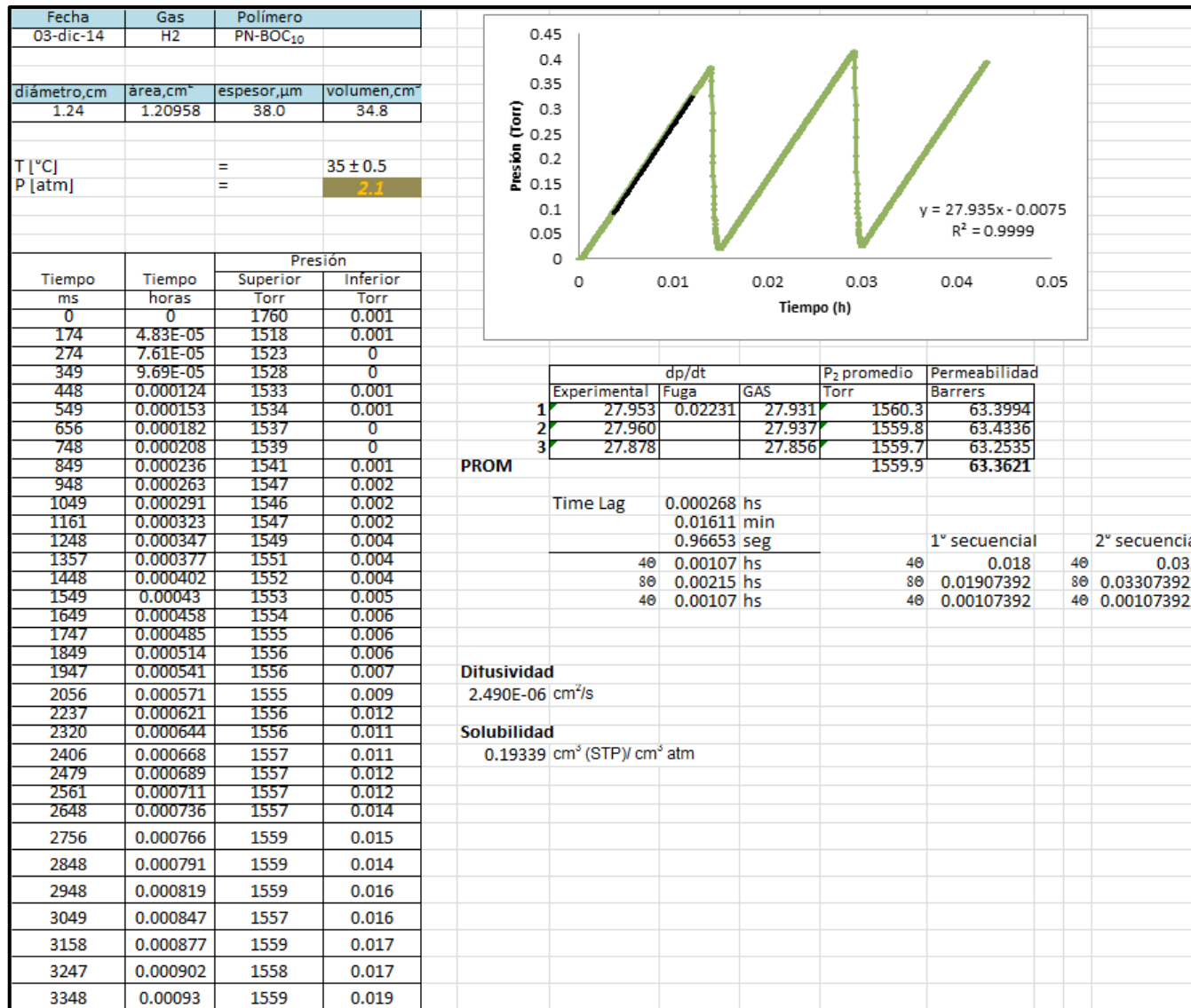


Figura E.11. Hoja de cálculo para H₂ en membrana de PN-BOC₁₀.

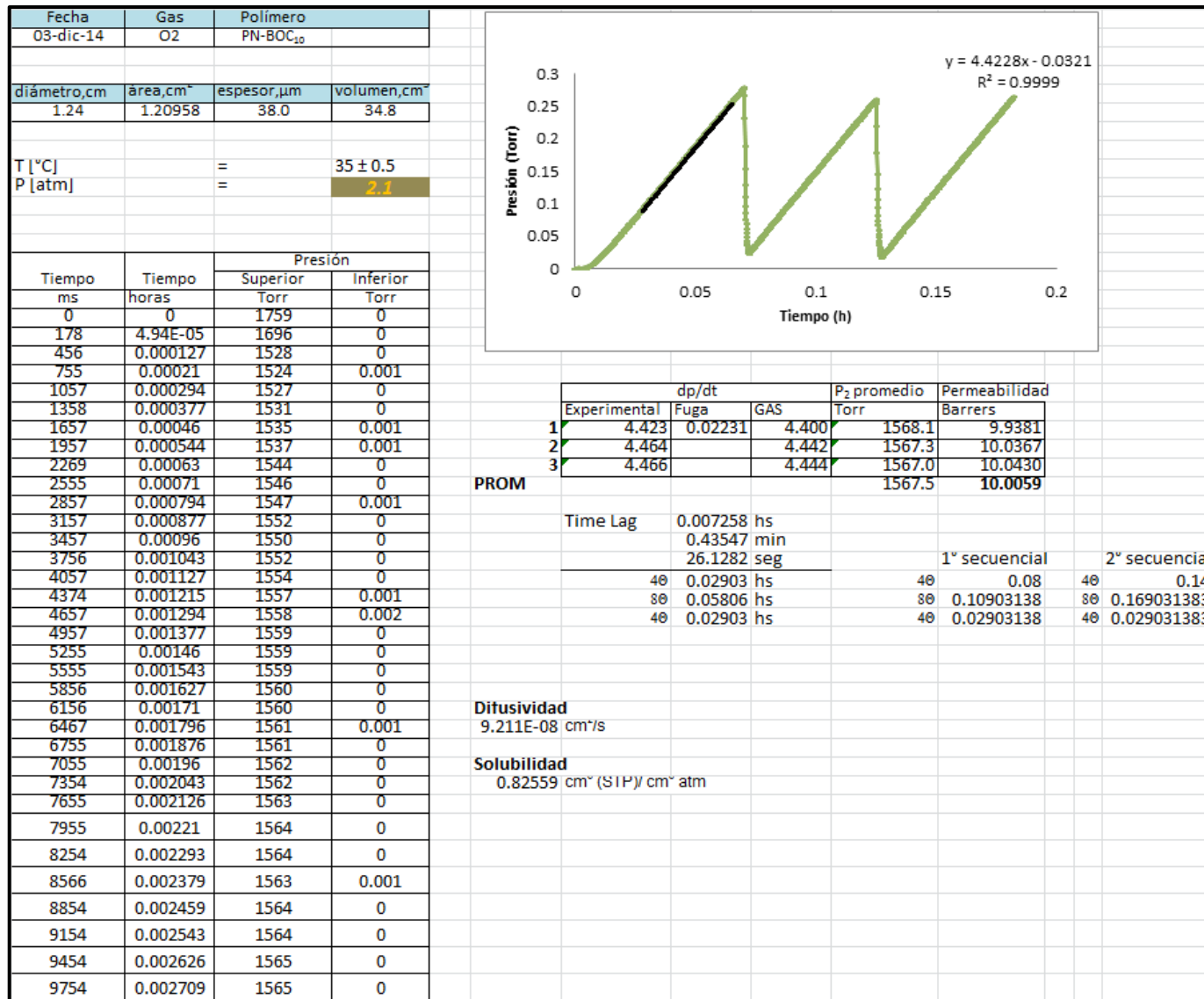


Figura E.12. Hoja de cálculo para O₂ en membrana de PN-BOC₁₀.

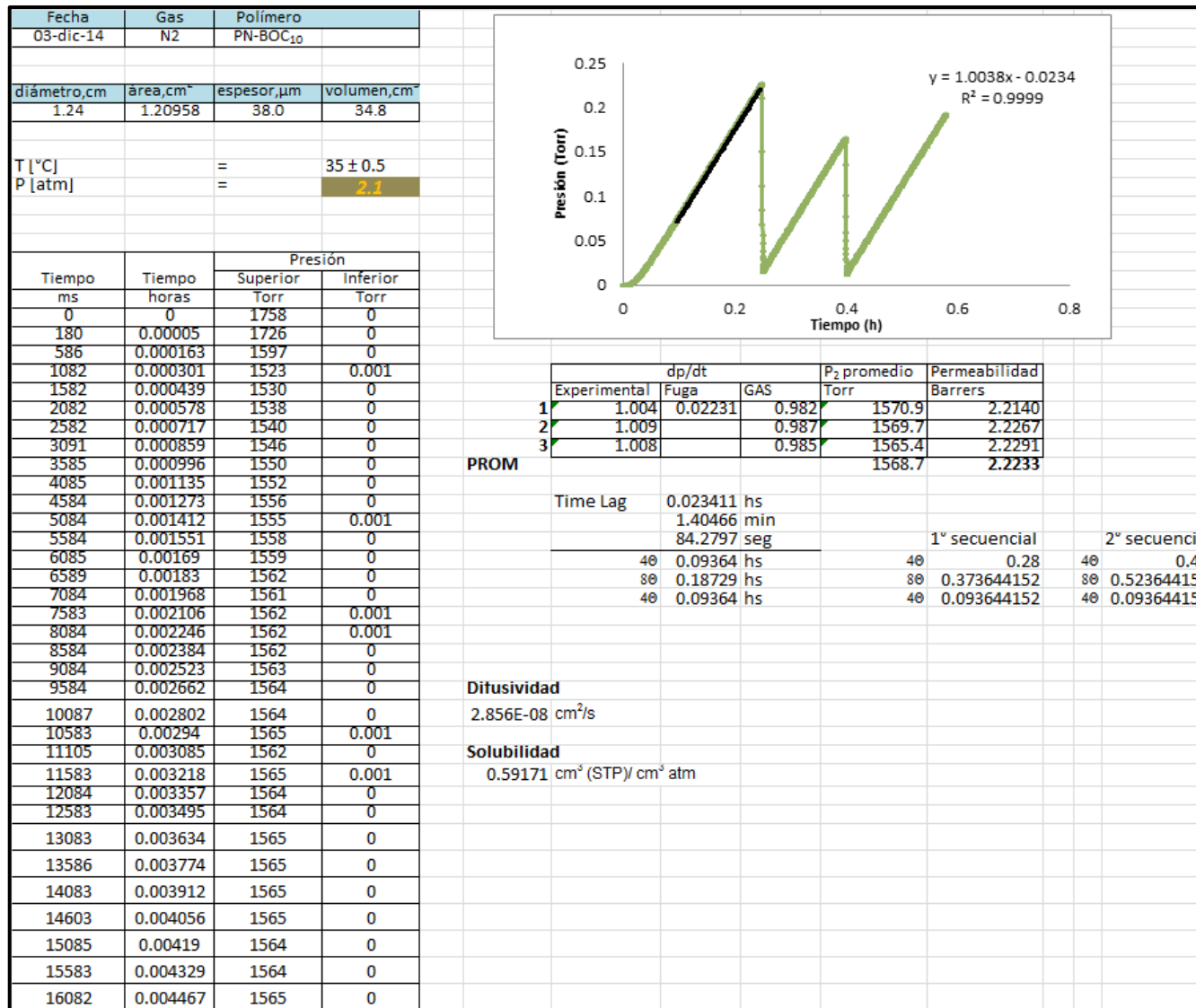


Figura E.13. Hoja de cálculo para N₂ en membrana de PN-BOC₁₀.

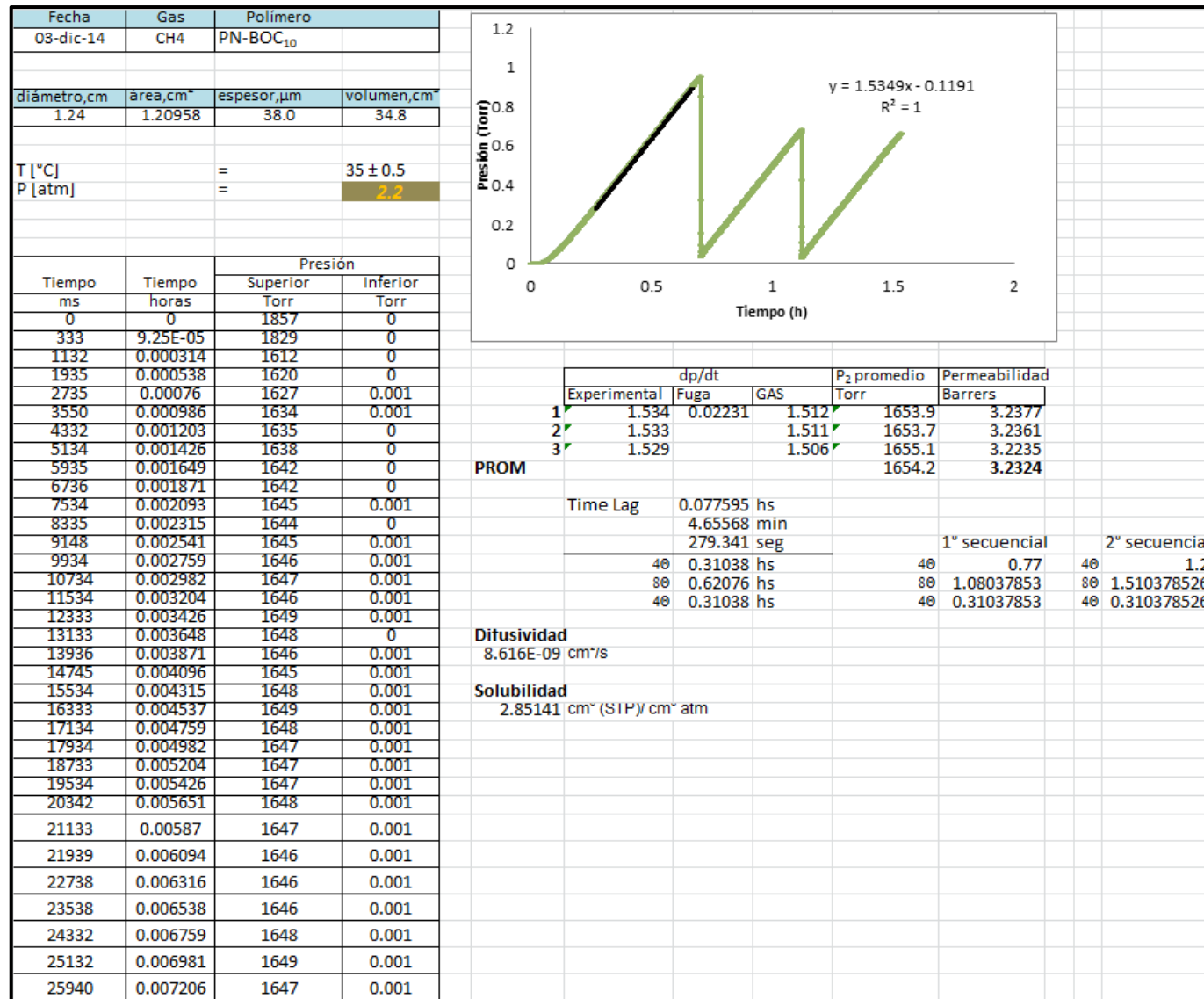


Figura E.14. Hoja de cálculo para CH₄ en membrana de PN-BOC₁₀.

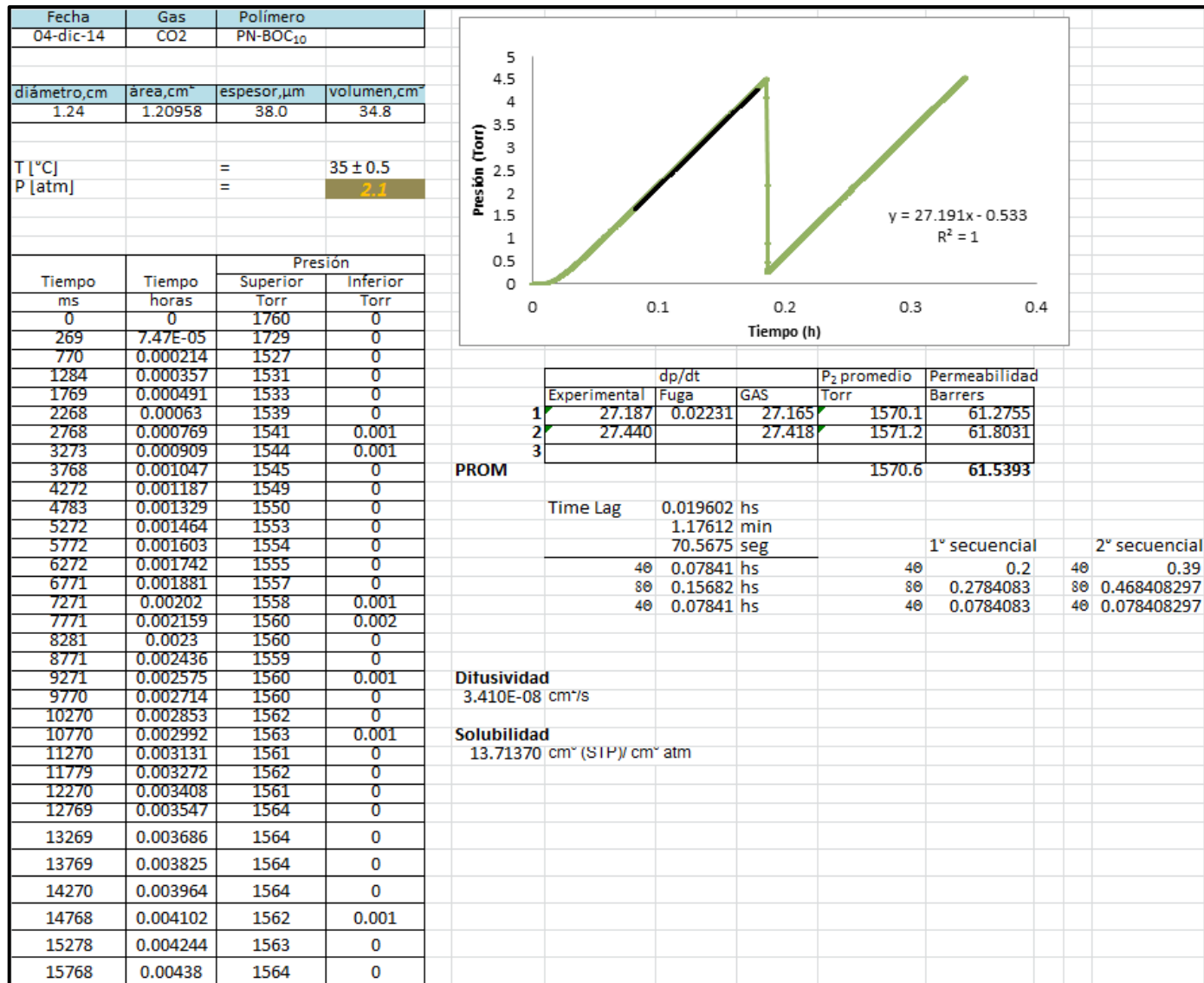


Figura E.15. Hoja de cálculo para CO₂ en membrana de PN-BOC₁₀.

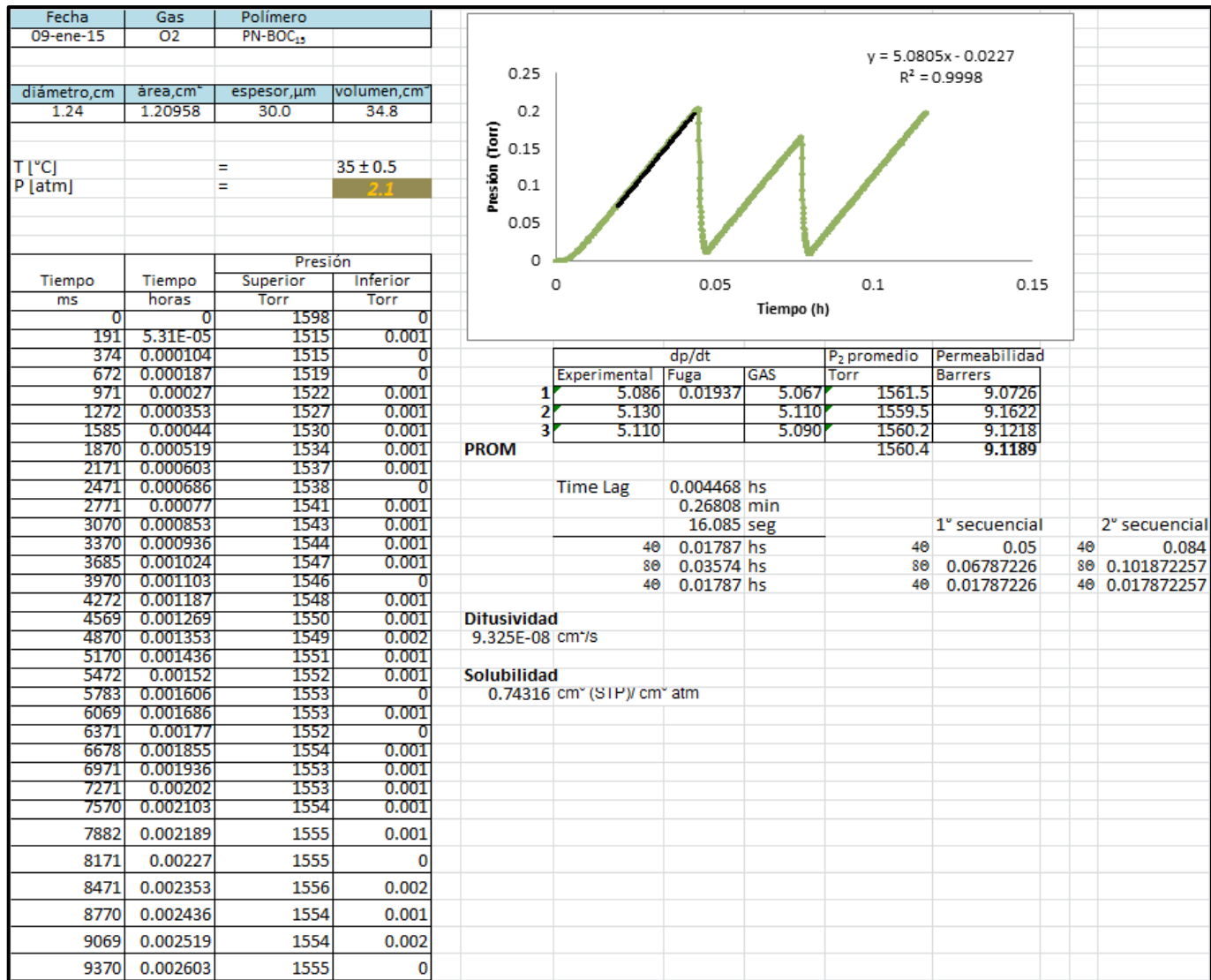


Figura E.17. Hoja de cálculo para O₂ en membrana de PN-BOC₁₅.

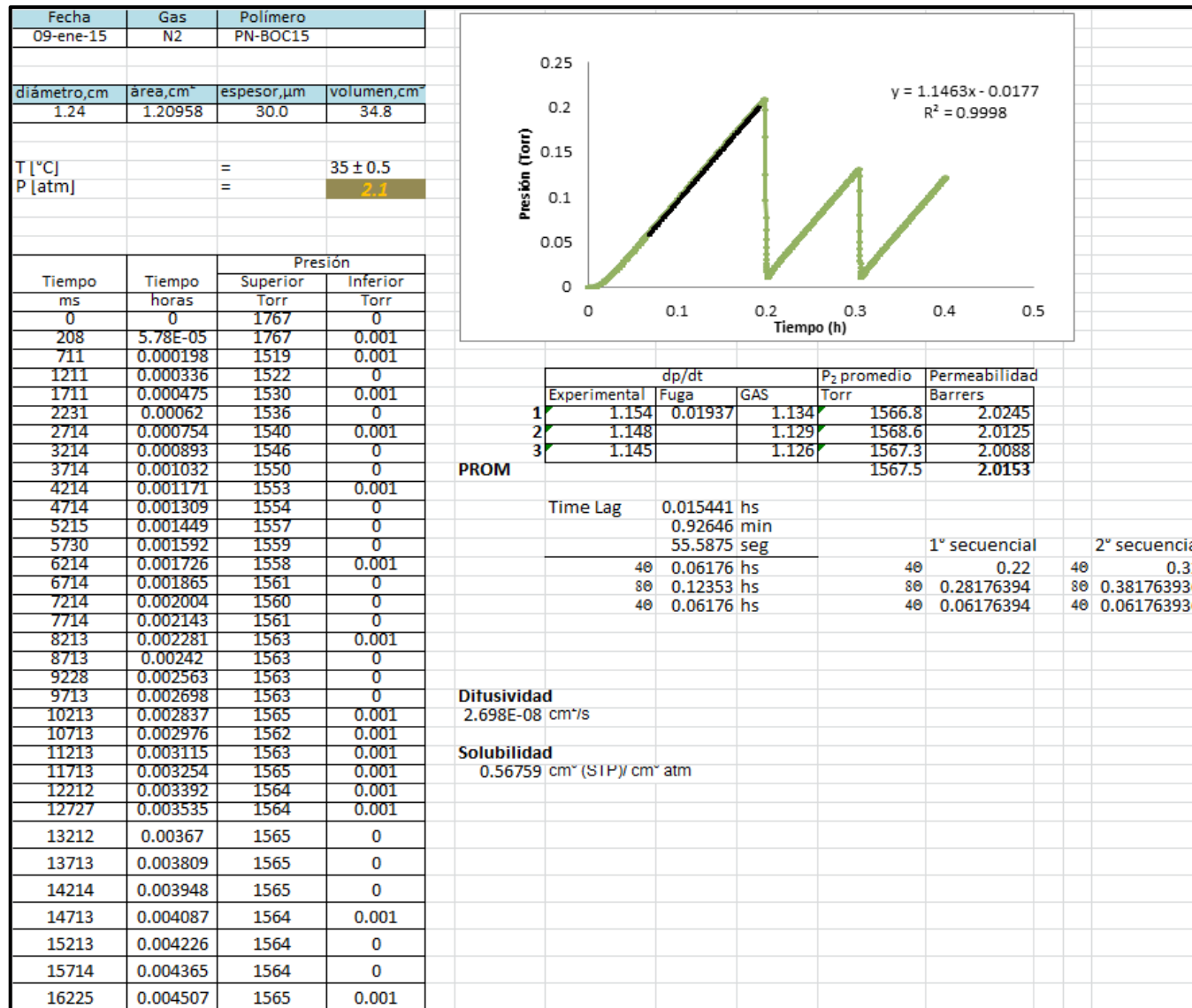


Figura E.18. Hoja de cálculo para N₂ en membrana de PN-BOC₁₅.

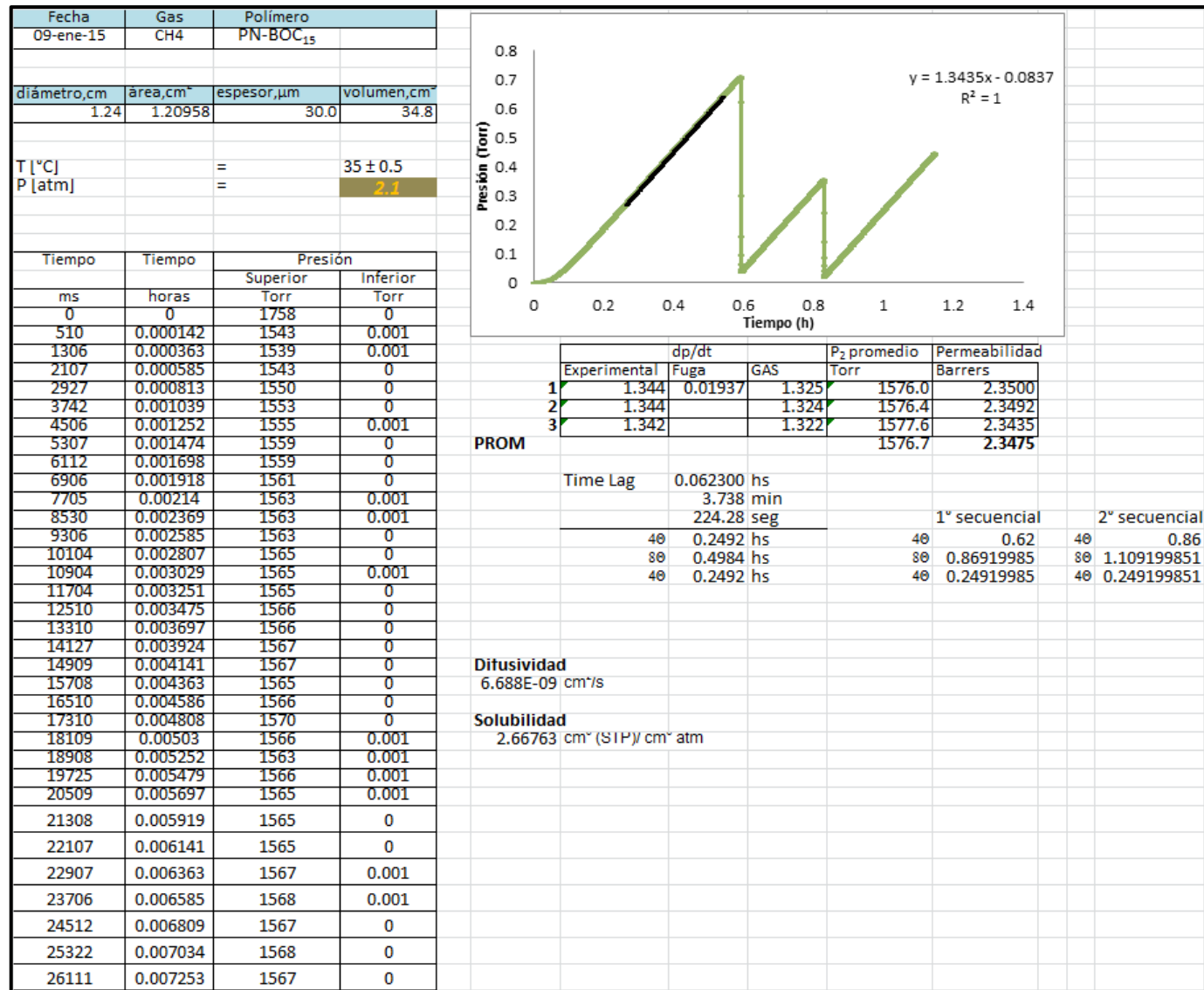


Figura E.19. Hoja de cálculo para CH₄ en membrana de PN-BOC₁₅.

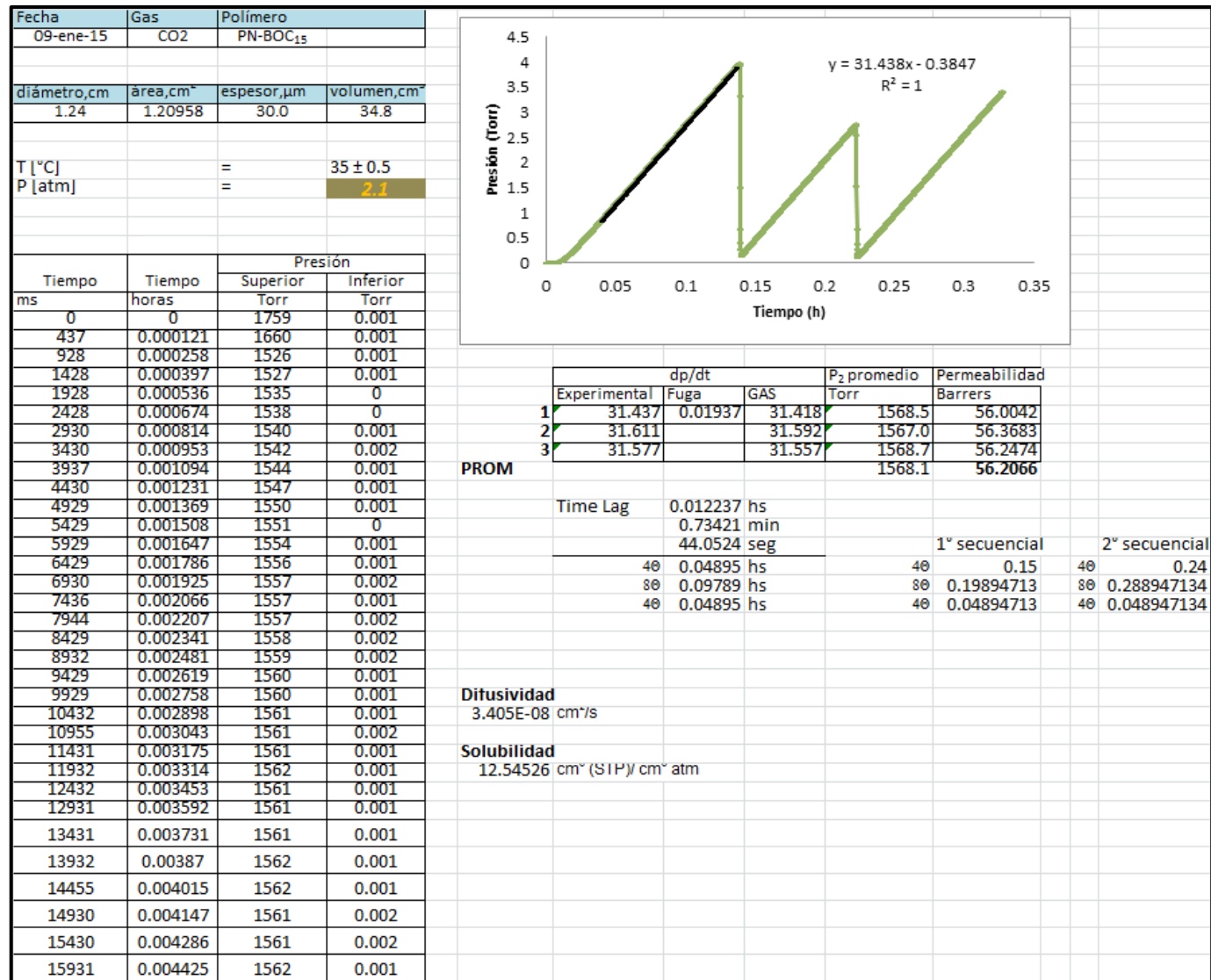


Figura E.20. Hoja de cálculo para CO₂ en membrana de PN-BOC₁₅.

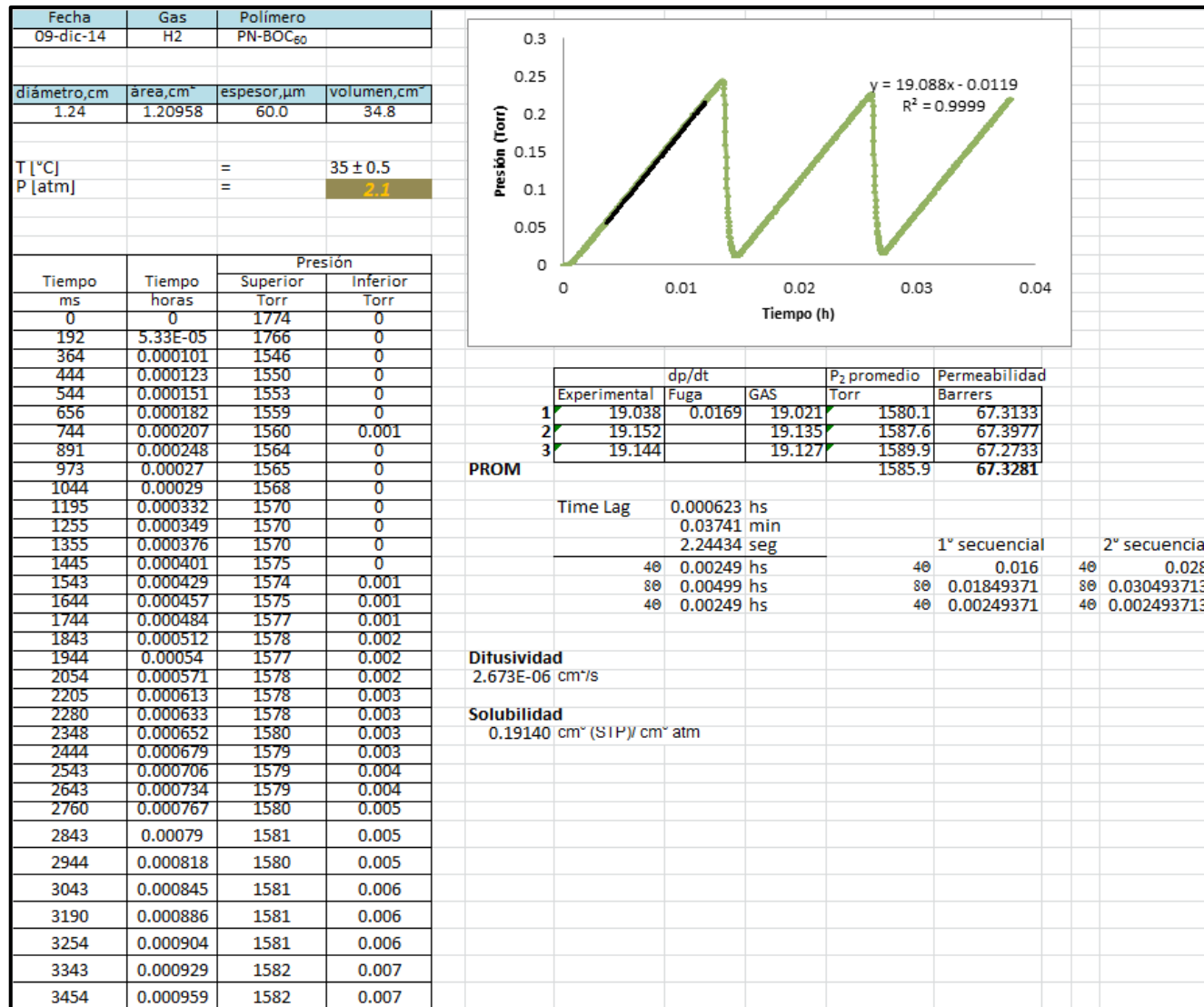


Figura E.21. Hoja de cálculo para H₂ en membrana de PN-BOC₆₀.

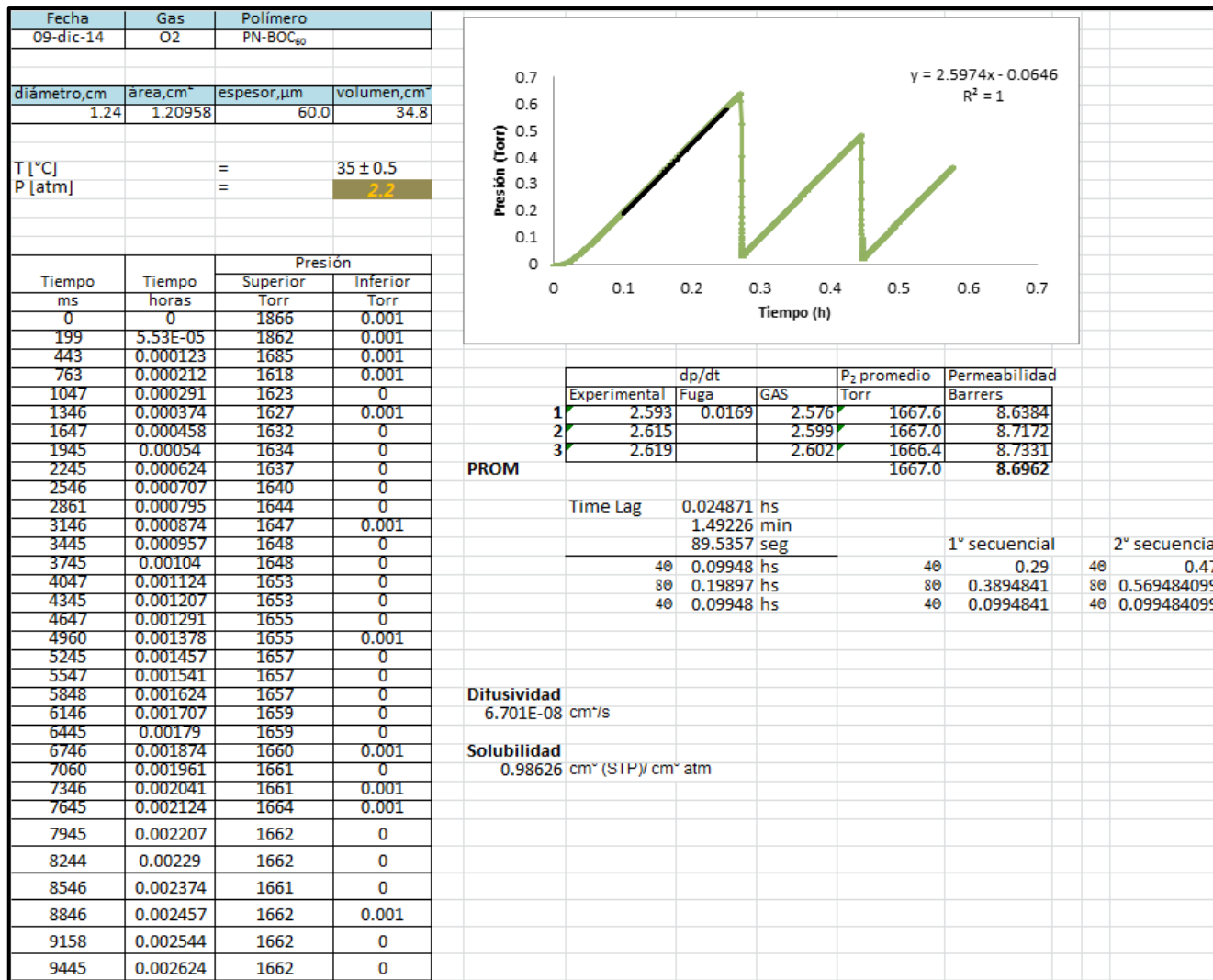


Figura E.22. Hoja de cálculo para O₂ en membrana de PN-BOC₆₀.

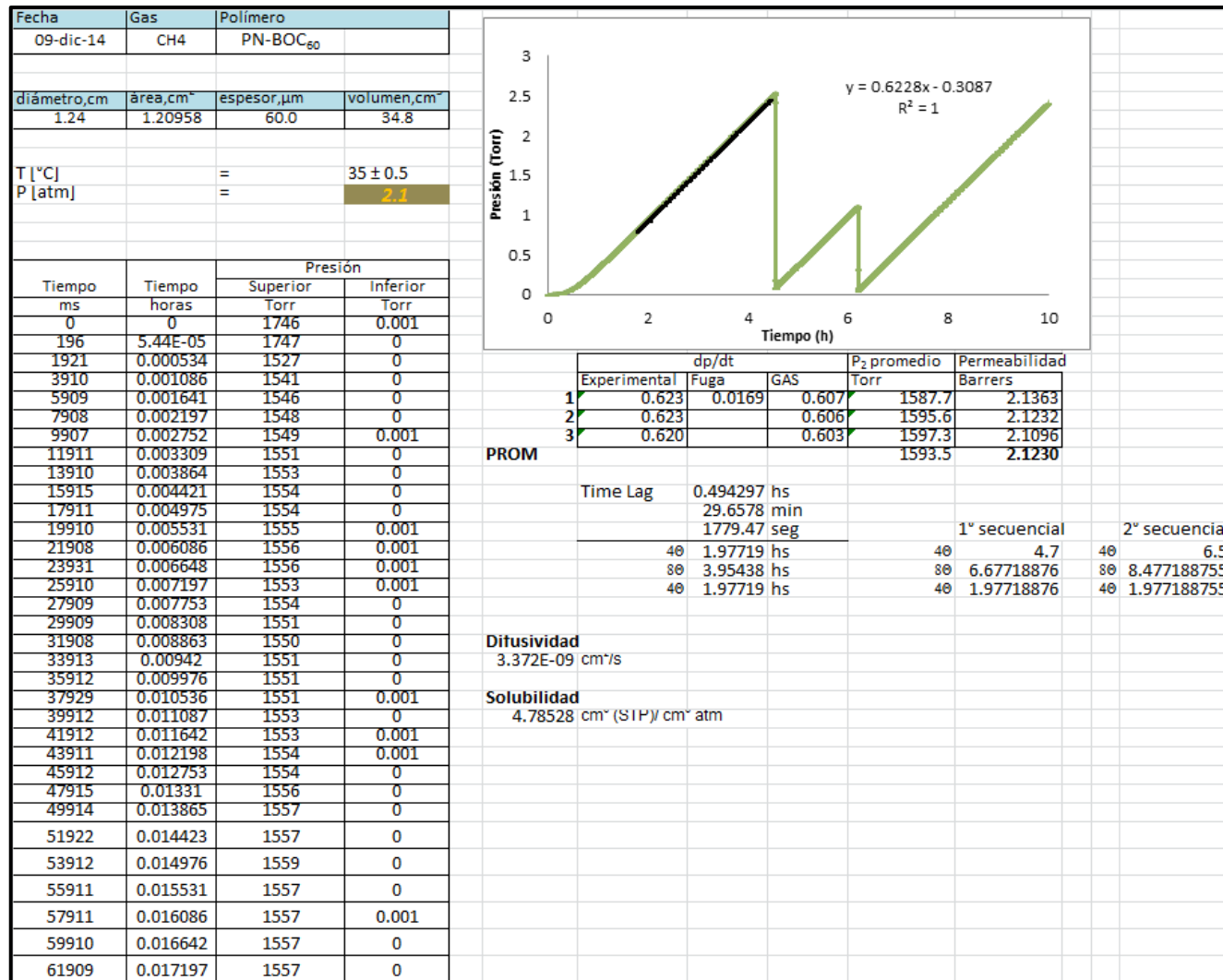


Figura E.24. Hoja de cálculo para CH₄ en membrana de PN-BOC₆₀.

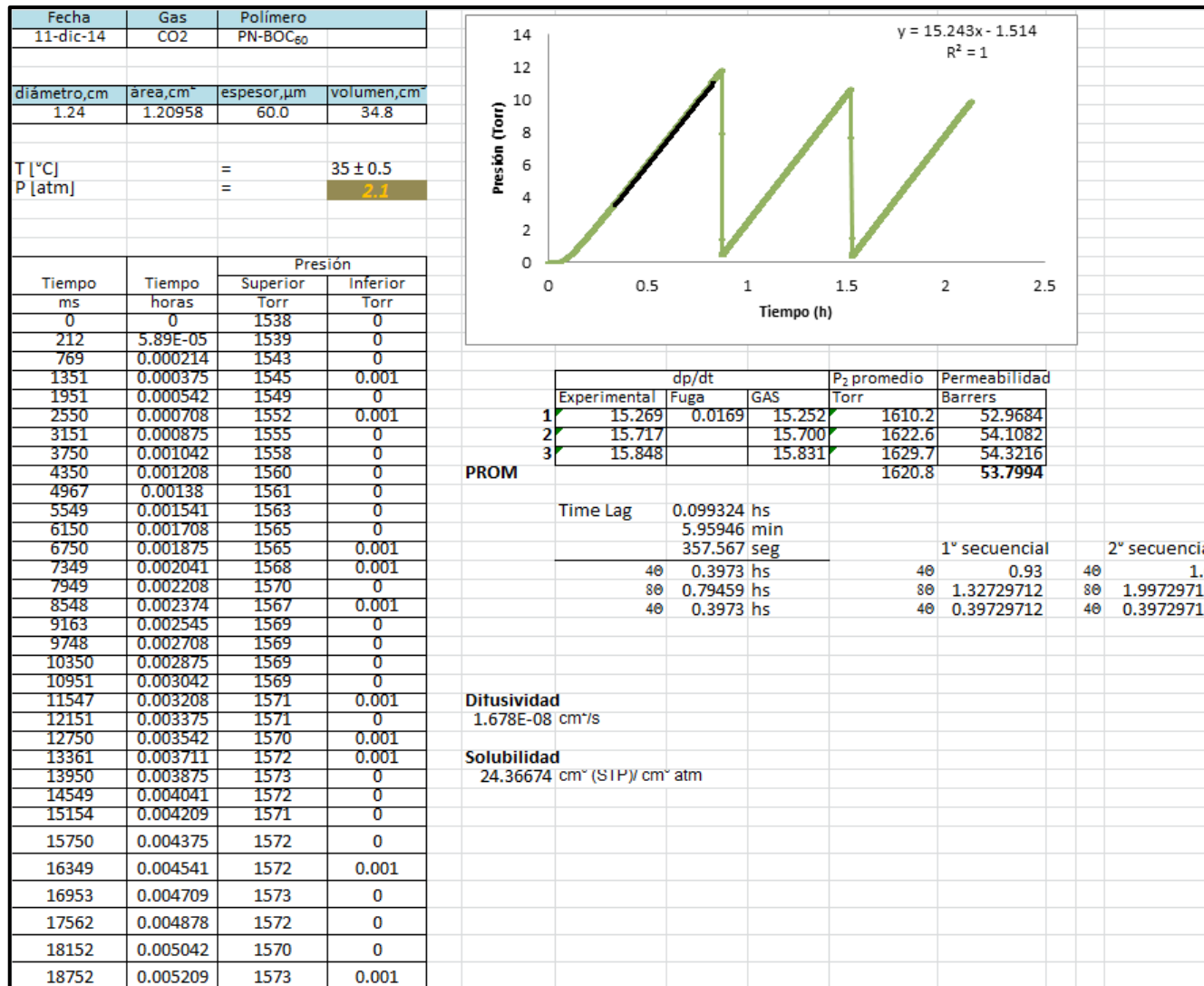


Figura E.25. Hoja de cálculo para CO₂ en membrana de PN-BOC₆₀.