

UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA

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



“ENTRECruzamiento y Descomposición Térmica
Simultánea de Grupos Laterales para Reducir el
Envejecimiento Físico en Membranas de
Poli(Oxiindole Bifenilileno) para Separación de
Gases”

TESIS

Que para obtener el grado de

DOCTOR EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

Presenta

HUGO HERNÁNDEZ MARTÍNEZ

Director

Dr. FRANCISCO ALBERTO RUIZ TREVIÑO

Dedicado con todo mi amor a mi familia, a mis padres, a mis hermanos, a mi esposa e hijos.

Agradecimientos

A mis padres y hermanos, por caminar a mi lado, por su apoyo incondicional. A mi esposa Yazmín e hijos Xóchitl J. y Hugo, por su apoyo y amor incondicional. A mis amigos por su apoyo, motivación, por su amistad.

Al Dr. Francisco Alberto Ruiz Treviño por todo su apoyo, por permitirme crecer académica y profesionalmente bajo su guía y sobre todo por su amistad.

Al Dr. Mikhail Zolotukhin por todo su apoyo brindado al proyecto, su experiencia y asesoría.

Al Dr. Manuel de Jesús Aguilar Vega por sus conocimientos que permitieron enriquecer el presente trabajo.

Al Dr. Jorge Froylán Paloqueme Santiago por sus comentarios y el apoyo brindado.

A la Dra. Claudia Camacho Zúñiga por sus comentarios y conocimientos compartidos.

A la Dra. Lilian Iraís Olvera Garza por todo el apoyo, experiencia, consejos y conocimientos compartidos.

Al Mtro. José Antonio Morfín Rojas y a FICSAC por el apoyo otorgado.

A la Universidad Iberoamericana por permitirme crecer profesionalmente y alcanzar mis metas.

A CONACYT por la beca otorgada para el desarrollo de mis estudios de doctorado.

Artículos publicados

Hernández-Martínez, H; Ruiz-Treviño, F. A.; Ortiz-Espinoza, J.; Aguilar-Vega, M. J.; Zolotukhin, M. G.; Marcial-Hernandez, R.; Olvera, L. I. **Simultaneous thermal cross-linking and decomposition of side groups to mitigate physical aging in poly(oxyindole biphenylene) gas separation membranes.** *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, 57 (13), 4640-4650.

DOI: 10.1021/acs.iecr.8b00529

Congresos asistidos

XV Simposio Latinoamericano de Polímeros y XIII Congreso Iberoamericano de Polímeros. **Entrecruzamiento de cadenas poliméricas para reducir la densificación en membranas para separación de gases.** Riviera Maya. Octubre 23-27, 2016.

11th International Congress on Membranes and Membranes Processes. **Simultaneous removal of labile side groups and cross-linking to reduce the physical aging rate in poly(arylene-oxyindole)s membranes.** San Francisco, CA USA. Julio 29- Agosto 4, 2017.

Resumen

El envejecimiento físico es un fenómeno que provoca una disminución en el volumen específico de polímeros amorfos y consecuentemente de propiedades de transporte de gases. En este trabajo, se ha estudiado el efecto simultáneo de remover un grupo termolábil, tert-butil carbonato (BOC), y el entrecruzamiento con un grupo insaturado, propargilo ($-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$), en la combinación de propiedades de selectividad-permeabilidad de las membranas resultantes para analizar las variaciones en los coeficientes de permeabilidad con el tiempo de envejecimiento. El copolímero de estudio es un poli(oxiindole bifenilileno) que posee grupos BOC y propargilo $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$. Estudios sistemáticos de la relación estructura/procesamiento/propiedad realizados a partir de análisis de TGA, DSC y permeación de gases, revelan que un tratamiento térmico a 240 °C por 1h en películas de 12-20 μm de espesor del copolímero base es suficiente para producir membranas químicamente robustas (insolubles en N-metil-2-pirrolidinona, NMP y dimetilsulfoxido, DMSO) y físicamente más resistentes ya que la velocidad de reducción de la permeabilidad se aproxima a cero. La membrana entrecruzada mostró coeficientes de permeabilidad más bajos; pero mayor selectividad con respecto a la membrana no entrecruzada. Por ejemplo, la $P(\text{H}_2)$ disminuyó de 60 a 42 Barrers; y la selectividad de H_2/CH_4 incrementó en un factor de 2. En general las propiedades de selectividad-permeabilidad para los pares de gases H_2/CH_4 , O_2/N_2 y CO_2/CH_4 en la membrana entrecruzada no presentaron variaciones drásticas con el tiempo de envejecimiento, al menos durante las 2000 h estudiadas.

Índice general

Resumen.....	v
Índice general	vi
Índice de tablas.....	ix
Índice de figuras.....	x
CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN.....	14
1.1 Panorama General.....	15
1.2 Alcance del proyecto.....	17
1.3 Hipótesis	19
1.4 Objetivos	19
1.4.1 Objetivo general.....	19
1.4.2 Objetivos específicos	19
1.5 Meta.....	20
1.6 Referencias.....	22
CAPÍTULO II: FUNDAMENTOS TEÓRICOS	25
2.1 Membranas para separación de gases	26
2.2 Transporte de gases a través de membranas.....	27
2.3 Mecanismo de transporte por solución-difusión.....	29
2.4 Teoría del volumen libre.....	32
2.5 Retos para las membranas de separación de gases	34
2.5.1 Plastificación.....	34
2.5.2 Envejecimiento físico	36

2.6 Mecanismos de entrecruzamiento	40
2.7 Referencias	42
CAPÍTULO III: DESARROLLO EXPERIMENTAL	48
3.1 Materiales y síntesis del polímero	49
3.1.1 Materiales	49
3.1.2 Síntesis del polímero	49
3.2 Formación de membranas y tratamientos térmicos	50
3.2.1 Formación de membranas	50
3.2.2 Tratamientos térmicos	50
3.3 Caracterización de las membranas poliméricas.....	51
3.3.1 Resonancia magnética nuclear de protón.....	51
3.3.2 Espectroscopia de infrarrojo	51
3.3.3 Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido	51
3.3.4 Densidad y fracción de volumen libre	52
3.3.5 Difracción de rayos X.....	52
3.3.6 Porcentaje de masa polimérica entrecruzada	53
3.3.7 Evaluación de las propiedades de transporte de gases.....	54
3.4 Referencias	57
CAPÍTULO IV: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	59
4.1 Caracterización de las membranas poliméricas.....	60
4.2 Cinéticas de reacción.....	64
4.3 Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido	65
4.4 Propiedades de transporte de gases.	71
4.4.1 Efecto de la temperatura de tratamiento.....	71
4.4.2 Efecto del tiempo de envejecimiento en la permeabilidad de gases.....	74

4.4.3 Efecto del tiempo de envejecimiento en la selectividad ideal	87
4.4.4 Efecto del tiempo de envejecimiento en la combinación de propiedades selectividad-permeabilidad	92
4.5 Referencias.....	97
CAPÍTULO V: CONCLUSIONES	99
APÉNDICES.....	104
Apéndice A: Columna de densidad variable	105
A.1 Preparación de la columna	105
A.2. Equipo	105
A.3. Referencias.....	108
Apéndice B: Fracción de Volumen Libre	109
B.1. Referencias.....	111
Apéndice C: Equipo de permeación de gases	112
Apéndice D: Espectros de difracción de rayos X	113
Apéndice E: Determinación del porcentaje de masa polimérica entrecruzada	114
Apéndice F: Hojas de cálculo para las propiedades de permeación de gases	115
Apéndice G: Resultados de propiedades de transporte de gases para los diferentes tratamientos térmicos.	119

Índice de tablas

Tabla 3.1 Tratamientos térmicos del copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$	50
Tabla 4.1. Coeficientes de permeabilidad de gases y selectividad ideal, (35 °C, 2 bar y 72 h), volumen específico, FFV y d -spacing para membranas descritas en la Tabla 3.1 basadas en el copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$	73
Tabla A.1. Estándares empleados para la calibración la columna de densidad variable.	106
Tabla B.1. Volumen de Van der Waals de los grupos funcionales que conforman la estructura del copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$	109
Tabla B.2. Peso molecular y volumen ocupado de los polímeros PN-H, PN-BOC y PN-Pr y el copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$	110
Tabla B.3. Densidad y FFV de las diferentes membranas tratadas térmicamente del copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$	110
Tabla E.1 Pruebas de solubilidad de los diferentes copolímeros.....	114
Tabla E.2 Determinación del porcentaje de masa entrecruzada del copolímero tratado térmicamente a 240 °C por 1h.	114
Tabla G.1 Resultados para H ₂ de las diferentes membranas del copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$	119
Tabla G.2 Resultados para O ₂ de las diferentes membranas del copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$	120
Tabla G.3 Resultados para N ₂ de las diferentes membranas del copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$	121
Tabla G.4 Resultados para CH ₄ de las diferentes membranas del copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$	122
Tabla G.5 Resultados para CO ₂ de las diferentes membranas del copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$	123

Índice de figuras

Figura 1.1 Esquema de reacción para la síntesis del copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$ a partir del polímero PN-H, di-tert-butil dicarbonato y bromuro de propargilo.	21
Figura 2.1 Representación esquemática de un sistema de separación de dos componentes a través de una membrana permeable.	26
Figura 2.2 Mecanismos de transporte de gases.	29
Figura 2.3 Representación del modelo solución-difusión.	30
Figura 2.4. Representación esquemática de permeabilidad de CO_2 como función de la presión de alimentación del gas.	35
Figura 2.5 Representación esquemática del proceso de envejecimiento físico para un polímero vítreo, donde el volumen específico, V , tiende a V_{eq} , conforme avanza el tiempo.	37
Figura 2.6. Mecanismos de entrecruzamiento a través de grupos acetileno.	41
Figura 3.1. Esquema de montaje de membrana polimérica entre dos hojas de aluminio adhesivo.	55
Figura 4.1. Espectro ^1H NMR para el copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$ (solución en CDCl_3).	61
Figura 4.2 Espectros FTIR-ATR para el copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$ y sus membranas térmicamente tratadas a diferentes temperaturas y tiempos.	63
Figura 4.3 Isotermas de descomposición del copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$ determinadas por análisis termogravimétricos en atmósfera de nitrógeno.	64
Figura 4.4. Análisis termogravimétricos, a una rampa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ en una atmósfera de N_2 , para membranas del copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$ y sus membranas térmicamente modificadas al vacío a diferentes temperaturas y tiempos.	68
Figura 4.5. Análisis de DSC, a una rampa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de N_2 , para una membrana del copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$ y sus membranas térmicamente modificadas al vacío a diferentes temperaturas y tiempos.	69

Figura 4.6. Posibles mecanismos de entrecruzamiento para producir una membrana entrecruzada a partir de un copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$ que ha sido térmicamente tratado al vacío a 240 °C por 1 h. Parte (a) implica un entrecruzamiento lineal, mientras que la parte (b) implica un entrecruzamiento para formar un anillo aromático.	70
Figura 4.7a Coeficientes de permeabilidad de H ₂ en función de tiempo de envejecimiento de las diferentes membranas del copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$	75
Figura 4.7b Coeficientes de permeabilidad de O ₂ en función de tiempo de envejecimiento de las diferentes membranas del copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$	76
Figura 4.7c Coeficientes de permeabilidad de N ₂ en función de tiempo de envejecimiento de las diferentes membranas del copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$	77
Figura 4.7d Coeficientes de permeabilidad de CH ₄ en función de tiempo de envejecimiento de las diferentes membranas del copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$	78
Figura 4.7e Coeficientes de permeabilidad de CO ₂ en función de tiempo de envejecimiento de las diferentes membranas del copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$	79
Figura 4.8a Tasa de cambio de los coeficientes de permeabilidad de H ₂ como función del tiempo de envejecimiento en membranas del copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$	82
Figura 4.8b Tasa de cambio de los coeficientes de permeabilidad de O ₂ como función del tiempo de envejecimiento en membranas del copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$	83
Figura 4.8c Tasa de cambio de los coeficientes de permeabilidad de N ₂ como función del tiempo de envejecimiento en membranas del copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$	84

Figura 4.8d Tasa de cambio de los coeficientes de permeabilidad de CH ₄ como función del tiempo de envejecimiento en membranas del copolímero [(PN-BOC) _x (PN-Pr) _y] _n	85
Figura 4.8e Tasa de cambio de los coeficientes de permeabilidad de CO ₂ como función del tiempo de envejecimiento en membranas del copolímero [(PN-BOC) _x (PN-Pr) _y] _n	86
Figura 4.9a Selectividad ideal para el par de gases H ₂ /CH ₄ como función del tiempo de envejecimiento en membranas del copolímero [(PN-BOC) _x (PN-Pr) _y] _n	88
Figura 4.9b Selectividad ideal para el par de gases O ₂ /N ₂ como función del tiempo de envejecimiento en membranas del copolímero [(PN-BOC) _x (PN-Pr) _y] _n	89
Figura 4.9c Selectividad ideal para el par de gases CO ₂ /CH ₄ como función del tiempo de envejecimiento en membranas del copolímero [(PN-BOC) _x (PN-Pr) _y] _n	90
Figura 4.9d Selectividad ideal para el par de gases CO ₂ /N ₂ como función del tiempo de envejecimiento en membranas del copolímero [(PN-BOC) _x (PN-Pr) _y] _n	91
Figura 4.10a Efecto del tiempo de envejecimiento en la combinación de propiedades selectividad-permeabilidad para el par de gases H ₂ /CH ₄	93
Figura 4.10b Efecto del tiempo de envejecimiento en la combinación de propiedades selectividad-permeabilidad para el par de gases O ₂ /N ₂	94
Figura 4.10c Efecto del tiempo de envejecimiento en la combinación de propiedades selectividad-permeabilidad para el par de gases CO ₂ /CH ₄	95
Figura 4.10d Efecto del tiempo de envejecimiento en la combinación de propiedades selectividad-permeabilidad para el par de gases CO ₂ /N ₂	96
Figura A.1. Esquema de la columna de densidad variable.....	107
Figura B.1. Unidad repetitiva del copolímero [(PN-BOC) _x (PN-Pr) _y] _n	109
Figura C.1. Diagrama del equipo de permeación de gases.....	112
Figura D.1. Espectro de difracción de rayos X con radiación CuK α y una longitud de onda de 1.54 Å para el copolímero [(PN-BOC) _x (PN-Pr) _y] _n y sus diferentes membranas tratadas térmicamente.....	113
Figura F.1 Hoja de cálculo para H ₂ en membrana del COP _{base} a 72 h de estudio.....	115

Figura F.2 Hoja de cálculo para H ₂ en membrana del COP _{base} a 1320 h de estudio.	116
Figura F.3 Hoja de cálculo para H ₂ en membrana del COP ₂₄₀ a 72 h de estudio.	117
Figura F.4 Hoja de cálculo para H ₂ en membrana del COP ₂₄₀ a 2088 h de estudio.	118

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

1.1 Panorama General

La separación de gases a través de membranas antes de la década de los ochenta tenía un gran potencial, es decir, existía un gran avance en los procesos de separación de mezclas de gases, sin embargo, la tecnología disponible para fabricar módulos y membranas de alto rendimiento no era económicamente factible tal y como lo es actualmente.¹ A partir de entonces tomó gran relevancia a escala industrial permitiendo su aplicación en una gran variedad de procesos, por ejemplo, en la separación de nitrógeno de aire, CO₂ de gas natural, e hidrógeno en varios procesos petroquímicos.² Esta tecnología se ha convertido en un campo muy competitivo para la separación de gases, principalmente por sus ventajas económico-ambientales.³

En efecto, comparada con otros procesos de separación presenta atractivos importantes como la facilidad de operación, alta confiabilidad, adaptabilidad, bajo costo, tamaño compacto, entre otros.⁴ La separación de gases por medio de membranas ha llamado la atención de investigadores en las últimas tres décadas. En 2010, el mercado total de separación de gases por medio de membranas esperaba ingresos por 350 mdd, sin embargo, se obtuvieron 500 mdd.⁵ En el escenario actual, el alto costo de hidrocarburos o energéticos en general y la muy baja eficiencia en reacciones de combustión, las membranas son fuertes candidatos para reemplazar a los procesos de separación de gases convencionales, tales como la absorción, adsorción y destilación criogénica.^{6,7} Si bien, cientos de polímeros han sido investigados hasta ahora como potenciales materiales para membranas, sólo algunos encuentran una aplicación real en las plantas de separación de gases. El proceso para que un polímero, con una combinación comercialmente económica de permeabilidad y selectividad, llegue a una aplicación industrial en el campo de separación de gases es largo y requiere de grandes inversiones.⁵

La ingeniería de membranas ha permitido implementar estrategias de intensificación en el diseño de procesos y el desarrollo de métodos destinados a reducir costos de producción, al tamaño de equipo, el uso de energía y la generación de residuos.⁸ Actualmente la ciencia y la tecnología de membranas es reconocida como una

poderosa herramienta para resolver algunos problemas ambientales a nivel global, desarrollando nuevos procesos que son necesarios para un crecimiento industrial sustentable.⁶

Las membranas utilizadas en la separación de gases deben ser altamente selectivas, permeables y fiables para llevar a cabo una separación deseada y con ello tener un rendimiento eficiente.⁹ Actualmente, las membranas poliméricas se usan ampliamente para la separación de gases debido a que exhiben buena resistencia mecánica, reproducibilidad, flexibilidad para transferencia en módulos deseados y capacidad de procesamiento económico.⁴ Aunque dichas membranas pueden utilizarse en la actualidad para la separación de casi todas las mezclas imaginables, en aplicaciones industriales solo se han realizado para los siguientes procesos:^{4, 10}

- Separación de aire (obtención de nitrógeno de grado técnico o aire enriquecido en oxígeno).
- Separaciones de hidrógeno (separación de las mezclas de H_2/N_2 , H_2/CH_4 e H_2/CO_2 en refinerías e industria petroquímica).
- Separación de mezclas de CO_2/CH_4 (separación de gas natural CH_4 de gases amargos CO_2) y CO_2/N_2 (tratamiento de gas de combustión, etc.).
- Separaciones vapor/gas (numerosos sistemas).

Entre los diferentes tipos de materiales poliméricos investigados con aplicaciones potenciales en el campo de separación de gases se encuentran los polímeros orgánicos, polímeros microporosos orgánicos (MPOs), membranas de matriz mixta (MMMs), membranas de mallas de carbón molecular (CMS), mallas moleculares (Ms) así como membranas inorgánicas (zeolitas, cerámicas).^{8, 11, 12}

La producción de membranas robustas para separación de gases implica ciertos requisitos que deben cumplir, por ejemplo, formar excelentes películas plásticas, poseer de buenas a excelentes propiedades mecánicas, excelente estabilidad térmica y química acorde a las condiciones moderadas o extremas del proceso de separación, además, debe tener ausencia de micro-defectos en capas delgadas en

membranas asimétricas y/o compuestas y ausencia o control de fenómenos como la plastificación y el envejecimiento físico.

La plastificación y el envejecimiento físico son dos fenómenos que se producen en polímeros vítreos que limitan su eficiencia en membranas de separación de gases. La plastificación generalmente reduce la selectividad causada por el hinchamiento del polímero, y es inducida por penetrantes altamente condensables como el CO₂ e hidrocarburos que pueden ser absorbidos fuertemente por el polímero.¹³ Debido al volumen libre expandido que es causado por la plastificación de CO₂, las permeabilidades de otros agentes de penetración de gases también aumentan, muchas veces más que el CO₂.^{14, 15} El resultado es una disminución de la selectividad para el CO₂ con respecto a los otros penetrantes. Por otro lado, el envejecimiento físico provoca una reducción de la permeabilidad en el tiempo, debido a la inevitable naturaleza dinámica de los polímeros amorfos. Las membranas generalmente son materiales vítreos y se encuentran en un estado de no equilibrio, por lo que tienden a relajarse hacia su estado de equilibrio, estos movimientos moleculares provocan cambios que afectan el rendimiento de una membrana, disminuyendo su volumen libre, lo que conduce a la reducción de la permeabilidad de gases.¹³

La productividad y la eficiencia de la separación son las estipulaciones más importantes y deben estar balanceados contra los costos en todos los casos.^{10, 16} En general, el alto costo de producción de materiales potenciales para membrana es considerado como el principal obstáculo para el uso de un polímero como material para membranas de separación de gases producidos industrialmente.

1.2 Alcance del proyecto

Algunos estudios han dirigido sus esfuerzos a la producción de polímeros llamados térmicamente modificados, TR, los cuales han demostrado poseer excelentes combinaciones de selectividad-permeabilidad atribuidos a la formación de cavidades y a la redistribución de volumen libre promovidos durante el proceso de

reacomodo térmico que lleva a nuevas estructuras químicas. Sus estabilidades química y térmica también se han visto mejoradas.¹⁷⁻²⁰ Otras alternativas para modificar térmicamente la unidad repetitiva constituyen la incorporación de grupos termolábiles como grupo lateral. Particularmente, hay estudios que incorporan de 2 a 4 grupos tert-butil carbonato (BOC) en un polímero para que su eliminación por tratamientos térmicos posteriores lleve a la formación de nanocavidades.²¹ La incorporación de ciclodextrina covalentemente unida en una poliimida, y posteriormente eliminada mediante tratamientos térmicos lleva a membranas altamente permeables y selectivas.²² En esta misma dirección, Martínez-Mercado y col., estudiaron un poli(oxiindole bifenilileno) con un grupo lateral que puede eliminarse parcial o totalmente a temperaturas moderadas y tiempos cortos, mostrando propiedades de permeabilidad y selectividad más altas que el polímero precursor.²³ Por otro lado, Sánchez-García y col., reportaron la síntesis de un poli(oxiindole bifenilileno) que contiene tert-butil carbonato (BOC) como unidad lateral, mismo que mediante tratamientos térmicos a diferentes temperaturas y tiempos produjo membranas que muestran mejoras en permeabilidad, y selectividad.²⁴

Para este tipo de polímeros, poli(oxiindole bifenilileno)s no se ha estudiado el efecto del envejecimiento físico en su resistencia química, resistencia física (densificación) y, consecuentemente, en sus propiedades de transporte de gases. Por lo anterior, el presente trabajo estudia el efecto simultáneo de remover un grupo termolábil y entrecruzar las cadenas poliméricas sobre las propiedades de permeabilidad y selectividad de membranas del copolímero descrito en la Figura 1.1. El copolímero **(5)** ha sido diseñado de tal manera que tiene las dos características siguientes: 1) posee un grupo termolábil como el BOC, cuya unidad repetitiva ha sido estudiada previamente;²⁴ y 2) posee un grupo insaturado, como el propargilo, que favorece el entrecruzamiento entre cadenas poliméricas. El análisis de este tipo de materiales permitirá establecer relaciones estructura/procesamiento/propiedad y podría guiar hacia la producción de membranas con combinaciones de selectividad-permeabilidad que no sean altamente dependientes del tiempo, para garantizar un rendimiento satisfactorio durante largos periodos de servicio.

1.3 Hipótesis

Es posible disminuir la velocidad de densificación en membranas poliméricas basadas en poli(oxiindole bifenilileno)s a partir de entrecruzar las unidades repetitivas de sus polímeros partiendo de grupos laterales con insaturaciones que pueden reaccionar fácilmente a temperaturas moderadas.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

Disminuir la velocidad de densificación a través del entrecruzamiento de cadenas en membranas poliméricas basadas en poli(oxiindole bifenilileno)s a partir de polímeros que contienen grupos laterales con insaturaciones que pueden reaccionar mediante un tratamiento térmico moderado.

1.4.2 Objetivos específicos

1. Diseñar y sintetizar polímeros basados en nuevos poli(oxiindole bifenilileno)s con grupos laterales termolábiles e insaturados que favorezcan, mediante tratamiento térmico moderado, el entrecruzamiento de cadenas poliméricas.
2. Establecer un protocolo térmico que permita estudiar de manera simultánea la descomposición del grupo termolábil y el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas en membranas densas con espesores entre 10 y 20 μm .
3. Evaluar las propiedades térmicas y volumétricas del copolímero, así como de sus membranas tratadas térmicamente.
4. Evaluar el desempeño de las membranas del copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$ en términos de la permeabilidad de gases puros (H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 y CO_2) y de su selectividad hacia pares de gases como función del tiempo.

1.5 Meta

Con el alcance y cumplimiento de los objetivos planteados se espera generar un conocimiento científico útil que permita establecer relaciones estructura/procesamiento/propiedad que guíen en la obtención de materiales con un mayor tiempo de vida útil en los procesos de separación de gases a través de membranas, al disminuir la velocidad a la que densifican este tipo de polímeros.

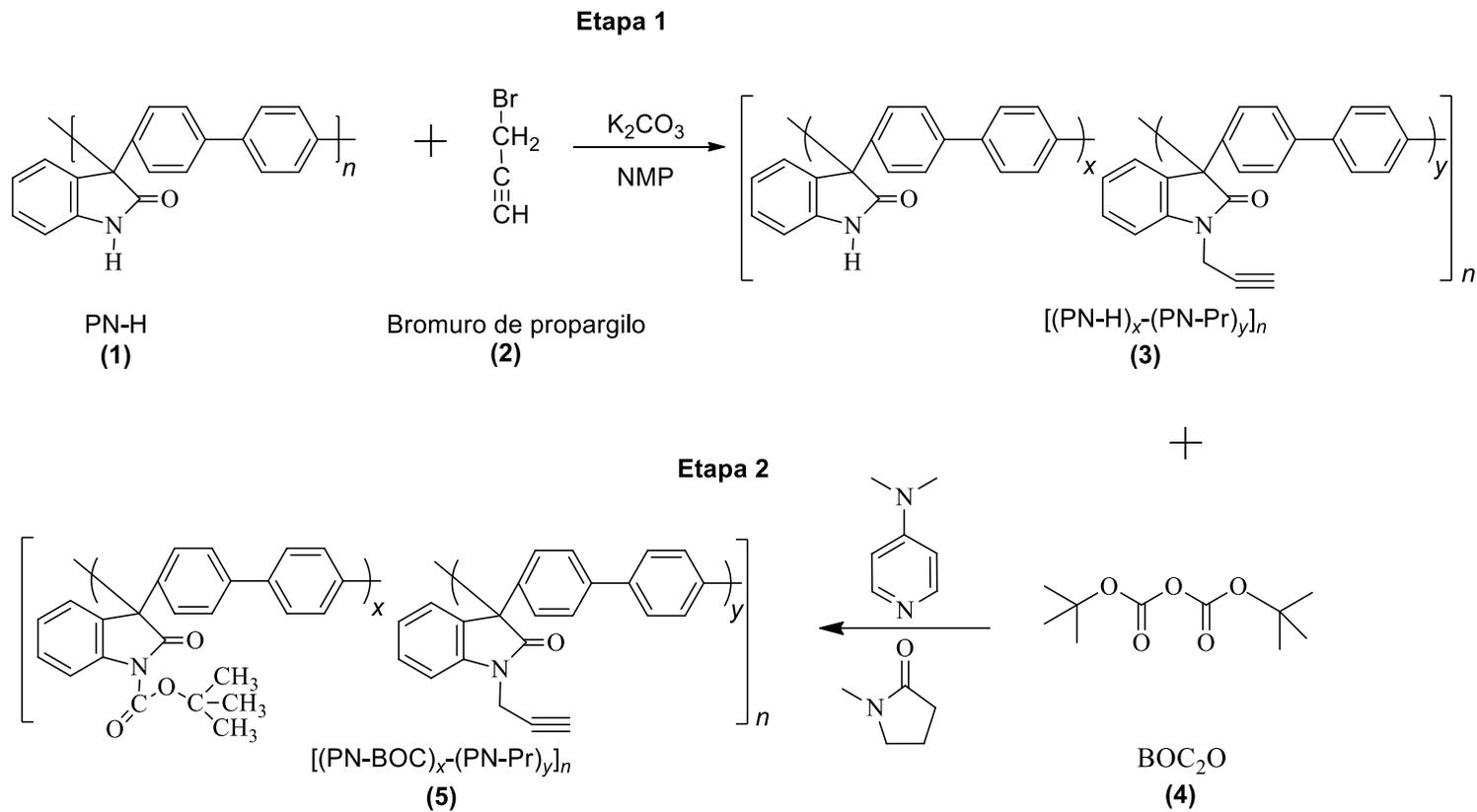


Figura 1.1 Esquema de reacción para la síntesis del copolímero $[(\text{PN-BOC})_x\text{-(PN-Pr)}_y]_n$ a partir del polímero PN-H, di-tert-butil dicarbonato y bromuro de propargilo.

1.6 Referencias

1. Baker, R. W. Future directions of membrane gas separation technology. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 41, 1393-1411.
2. Baker, R. W.; Low, B. T. Gas separation membrane materials: a perspective. *Macromol.* **2014**, 47, 6999-7013.
3. Powell, C.; Qiao, C. Polymeric CO₂/N₂ gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gas. *J. Membr. Sci.* **2006**, 279, 1-49.
4. Mannan, H. A.; Mukhtar, H.; Murugesan, T.; Nasir, R.; Mohshim, D. F; Mushtaq, A. Recent applications of polymer blends, in gas separation membranes. *Chem. Eng. Technol.* **2013**, 36, 1-10.
5. Yampolkii, Y. Polymeric gas separation membranes. *Macromol.* **2012**, 45, 3298-3311.
6. Bernardo, P.; Drioli, E.; Golemme, G. Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, 48, 4638-4663.
7. He, X.; Hägg, M. B. Membranes for environmentally friendly energy processes. *Membranes* **2012**, 2 (4), 706-726.
8. Dautzenberg, F. M.; Mukherjee, M. Process intensification using multifunctional reactors. *Chem. Eng. Sci.* **2001**, 56, 251.
9. Koros, W. J.; Mahajan, R. Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: Which strategies. *J. Membr. Sci.* **2000**, 175 (2), 181-196.
10. Aroon, M. A.; Ismail, A. F.; Matsuura, T.; Montazer-Rahmati, M. M. Performance studies of mixed matrix membranes for gas separation: A review. *Sep. Purif. Technol.* **2010**, 75 (3), 229-242.
11. Xu, L.; Rungta, M.; Hessler, J.; Qiu, W.; Brayden, M.; Martínez, M.; Barbay, G.; Koros, W, J. Physical aging in carbon molecular sieve membranes. *Carbon* **2014**, 80, 155-166.
12. Swaidan, R.; Ghanem, B.; Litwiller, E.; Pinnau, I. Physical aging, plasticization and their effects on gas permeation in "Rigid" polymers of intrinsic microporosity. *Macromol.* **2015**, 48(18), 6553-6561.

13. Zhou, J.; Haldeman, A. T.; Wagener, E. H.; Husson, S. M. CO₂ plasticization and physical aging of perfluorocyclobutyl polymer selective layers. *J. Membr. Sci.* **2014**, 454, 398-406.
14. Wang, R.; Liu, S. L.; Lin, T. T.; Chung, T. S. Characterization of hollow fiber membranes in a permeator using binary gas mixtures. *Chem. Eng. Sci.* **2002**, 57, 967-976.
15. Reijerkerk, S. R.; Nijmeijer, K.; Ribeiro, C. P. Jr.; Freeman, B. D.; Wessling, M. On the effects of plasticization in CO₂/light gas separation using polymeric solubility selective membranes. *J. Membr. Sci.* **2011**, 367, 33-44.
16. Koros, W.J.; Pinnau, I. Membrane formation for gas separation processes, in: D.R. Paul, Y.P. Yampolskii (Eds.), *Polymeric Gas Separation Membranes*, CRC Press, Boca Raton, FL, **1994**, pp. 209-272.
17. 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.
18. Thornton, A. W.; Nairn, K. M.; Hill, A. J.; Hill, J. M. New relation between diffusion and free volume: predicting gas diffusion. *J. Membr. Sci.* **2009**, 338, 29-37.
19. 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.
20. 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.
21. 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. *Macromol.* **2007**, 40 (6), 2070-2078.

22. 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.
23. 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.
24. 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.

CAPÍTULO II: FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Membranas para separación de gases

Aunque es difícil dar una definición exacta de una membrana, generalmente podría definirse como una barrera selectiva entre dos fases o componentes.¹ Las membranas se pueden clasificar de diversas maneras, ya sea por su naturaleza pues dependen del material con el que están hechas, por su morfología, geometría o método de preparación, es decir, pueden ser naturales o sintéticas, de estructura simétrica o asimétrica, con carga o sin carga, densa o porosa, y sólida o líquida.¹⁻⁴ La estructura de la membrana determina el mecanismo de separación y por lo tanto su aplicación.¹ En la Figura 2.1 se muestra una representación esquemática para un proceso de separación a través de una membrana.

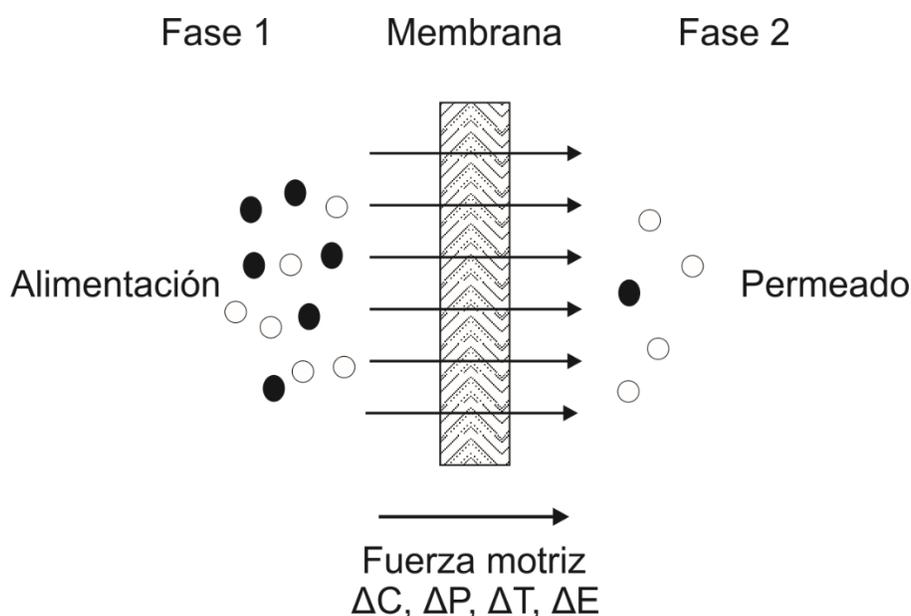


Figura 2.1 Representación esquemática de un sistema de separación de dos componentes a través de una membrana permeable.

El transporte de gases a través de membranas debido a su naturaleza física y/o química, puede ser activo o pasivo, y se controla al aplicar una fuerza motriz dado por un diferencial de presión, concentración, temperatura o potencial eléctrico.^{1, 5}

El proceso de separación a través de membranas depende del uso de materiales específicos para lograr una separación particular. Bajo este contexto, las membranas pueden elaborarse a partir de un gran número de materiales orgánicos e inorgánicos, siendo los polímeros o macromoléculas los de mayor importancia.³

Lo anterior lleva a diseñar membranas de alto rendimiento modificando el material o la estructura de la misma con el objetivo de controlar defectos, tamaños de poro, así como mejorar resistencia física y química, y más importante, mejorar propiedades de permeabilidad y selectividad. Diferentes métodos se han desarrollado para mejorar las propiedades de las membranas, entre los que se pueden mencionar son: tratamiento térmico, tratamiento con disolvente, intercambio de solvente, recubrimiento de superficie, y tratamiento químico (fluoración, entrecruzamiento, pirolisis).³ Recientemente, los polímeros térmicamente modificados en el estado sólido, TR, ha llamado mucho la atención debido a su atractivo desempeño para la separación de gases y por su excelente estabilidad química y térmica.⁶

2.2 Transporte de gases a través de membranas

La elección de un material para aplicaciones como membrana de separación de gases está basada en propiedades físicas y químicas específicas, ya que estos materiales deben ser adaptados para separar mezclas de gases. Además, deben ser robustas (es decir, estables a largo plazo) para ser aplicadas en un proceso de separación de gases.¹

Las propiedades de las membranas dependen de:⁷

- El material (permeabilidad, factor de separación)
- La estructura química de la unidad repetitiva y el espesor de la membrana (permeabilidad)
- La configuración de la membrana (por ejemplo, fibra plana o hueca); y,
- El módulo y sistema diseñado.

Los polímeros con las mejores combinaciones de permeabilidad, P_i , y selectividad, α_i^j , tendrán una mayor probabilidad para ser utilizados industrialmente por lo que en el diseño de polímeros para elaborar membranas para separación de gases es muy importante el estudio de las relaciones estructura-propiedad.^{7, 8}

La permeabilidad se define como la velocidad a la que un componente permea a través de una membrana y depende de un factor termodinámico (partición de especies entre la alimentación y la membrana) y un factor cinético (por ejemplo, difusión en una membrana densa). Por otro lado, la selectividad se define como la habilidad de una membrana para lograr una separación determinada (permeación relativa de la membrana de las especies que se alimentan). La selectividad es un parámetro clave para lograr un producto de alta pureza. Ambos factores influyen económicamente en el proceso de separación de gases.⁷

Existen diferentes métodos para la separación de gases a través de membranas, los cuales se basan en diferentes mecanismos de transporte que permiten una separación deseada debido a las características propias del material. En la Figura 2.2 se muestran los diferentes mecanismos de transporte de gases (difusión Knudsen, tamizado molecular, separación por solución-difusión, difusión por superficie y condensación capilar). Los principales mecanismos que dominan la separación de gases para casi todas las membranas son el tamizado molecular y la solución-difusión. Con respecto al mecanismo tipo Knudsen, éste se basa en las moléculas de gas que pasan a través de los poros de la membrana, que son lo suficientemente pequeños como para evitar la difusión masiva.

Basados en la permeabilidad y selectividad, una membrana puede ser clasificada en general en dos clases, porosas y no porosas. Las membranas poliméricas son generalmente no porosas (densas) y el mecanismo de solución-difusión es ampliamente aceptado como principal mecanismo de transporte de gases.^{5,9} Por otro lado, una membrana porosa es una estructura rígida con poros interconectados distribuidos al azar. La separación de materiales a través de estas membranas es principalmente función del carácter del permeante y las propiedades de la

membrana; así como del tamaño molecular, del tamaño de poros y su distribución. Una membrana porosa es muy similar en estructura y función a un filtro convencional. En general solo aquellas moléculas que difieren considerablemente en tamaño pueden ser efectivamente separadas por membranas microporosas.⁹

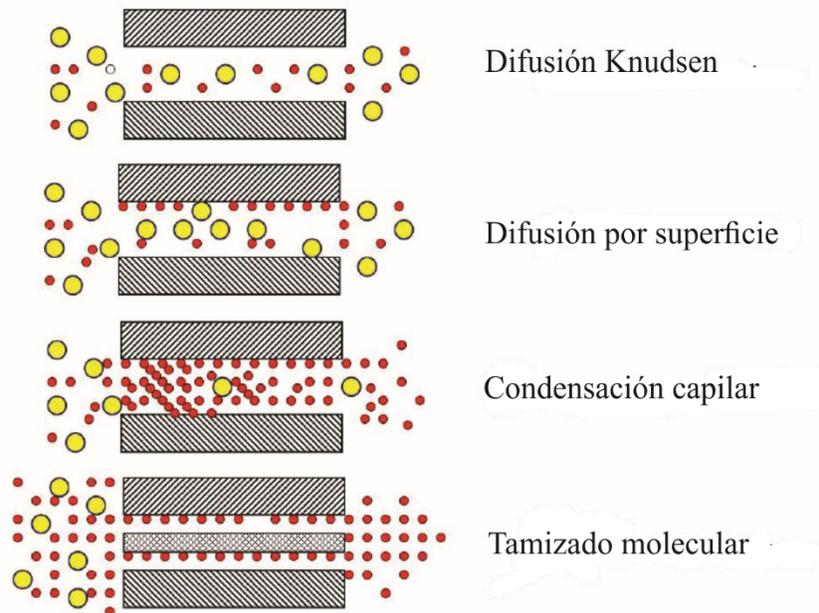


Figura 2.2 Mecanismos de transporte de gases. (Figura tomada de referencia 9)

2.3 Mecanismo de transporte por solución-difusión

Gracias a los trabajos de J. K. Mitchell, A. Fick, y T. Graham se observó que la transferencia de masa en películas de polímeros es posible en ausencia de poros. Por ejemplo, Graham, mientras determinaba la tasa de permeación de diferentes gases a través de películas poliméricas, observó que no había relación entre las velocidades de permeación y los coeficientes de difusión de gases conocidos. Estas observaciones llevaron a establecer los principios básicos del mecanismo solución-difusión en el transporte de gases en membranas poliméricas.¹⁰

El mecanismo solución-difusión mostrado en la Figura 2.3, es ampliamente aceptado como el fundamento del transporte de gases en membranas densas (no

porosas) y está generalmente considerado como un proceso de tres etapas. En la primera etapa el gas se “disuelve” en la superficie de la membrana expuesta a alta presión; en la segunda etapa, el gas difunde a través de la matriz polimérica; y finalmente se desorbe en la cara de la membrana expuesta a baja presión.^{9, 11} El modelo asume que cuando cierta presión es aplicada, esta es uniforme a través de toda la membrana densa, lo que significa que el gradiente de potencial químico a través de la membrana es expresado sólo como un gradiente de concentración.¹²

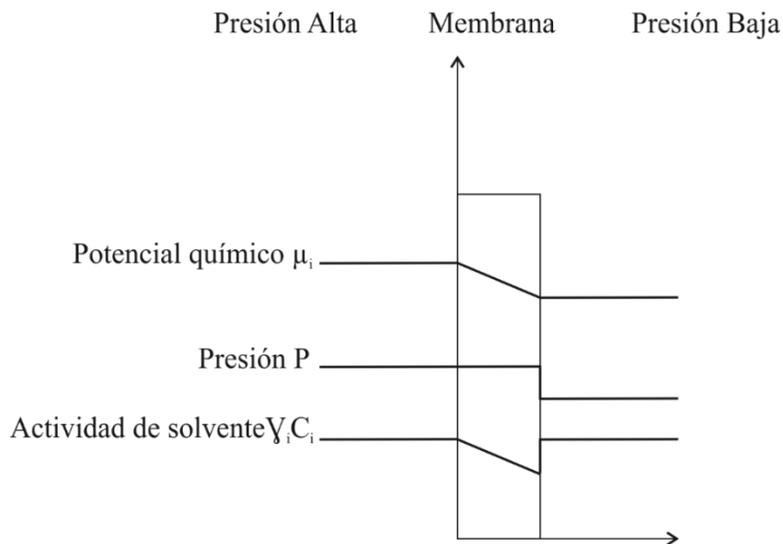


Figura 2.3 Representación del modelo solución-difusión.

De acuerdo a este modelo, la permeación es controlada por el producto de dos parámetros: coeficiente de difusividad (D) y el coeficiente de solubilidad (S).⁹ La difusión es el paso de control de la velocidad de permeación, reconocido como el paso limitante para la permeación de gases a través de membranas poliméricas. La principal restricción para la difusión es la dinámica de los segmentos de las cadenas poliméricas que permite la apertura y cierre de espacios transitorios conocidos como elementos de volumen libre por donde las moléculas se mueven.¹¹

La expresión general para el coeficiente de permeabilidad está definida a partir de la combinación de la primera ley de Fick y la ley de Henry. La primera establece una relación lineal entre el flux de una molécula penetrante y su gradiente de

concentración en ambos lados de la membrana, mientras la segunda expresa el equilibrio de la concentración en la interface fluido-membrana.^{13,14} De este modo se puede expresar como sigue:

$$P_A = \frac{J_A * l}{\Delta P_A} \quad (2.1)$$

donde, J_A es el flux difusivo de la molécula penetrante, ΔP_A es la diferencia de presiones en ambos lados de la membrana con espesor l .⁹ Por lo tanto, el coeficiente de permeabilidad, P_A , puede representarse como el producto entre del factor difusivo D_A , y el factor de solubilidad S_A ,

$$P_A = D_A S_A \quad (2.2)$$

Los coeficientes de permeabilidad en el Sistema Internacional se expresan en mol/s m Pa. Sin embargo, las unidades ampliamente usadas son Barrer, donde: ^{9,10,15}

$$1 \text{ Barrer} = \frac{10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}}{\text{cm}^2 \text{ s cmHg}} \quad (2.3)$$

El método del time lag o método integral sugerido por primera vez en 1920 por Daynes¹⁶ es el método más empleado para determinar el coeficiente difusivo de un gas a través de una membrana densa. Para determinar el time-lag, θ , se corren experimentos de manera transitoria en equipos diseñados para evaluar las propiedades de transporte de gases. A partir de este, el coeficiente difusivo D , puede ser calculado empleando la solución asintótica de la solución a la segunda Ley de Fick: ⁵

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

Por su parte el coeficiente de solubilidad S , se puede determinar a partir de la ecuación 2.2.

Otra característica clave de las membranas de separación de gases es su selectividad. La razón de permeabilidades puede ser usada para determinar la permselectividad de separación de un componente deseado dentro de una mezcla. La selectividad ideal de la membrana, en consecuencia, es la razón de permeabilidades de los gases individuales. Para una mezcla de un gas A y B la selectividad ideal se describe como: ⁹⁻¹⁰

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{D_A S_A}{D_B S_B} \quad (2.5)$$

donde P_A y P_B son los coeficientes de permeabilidad de los gases puros A y B, respectivamente.

Aunque la velocidad de transporte de gases a través del medio es generalmente baja, las membranas densas o no-porosas tienen altas propiedades de selectividad. De hecho, una propiedad importante de las membranas densas es que incluso los permeantes de tamaños similares pueden ser separados si su solubilidad en la membrana difiere significativamente.⁹

2.4 Teoría del volumen libre

Las propiedades mecánicas, térmicas y de relajación de los polímeros pueden verse afectadas por el volumen libre. Así mismo muchas de las propiedades viscoelásticas de los materiales poliméricos se pueden explicar con la teoría de volumen libre.¹⁷

La teoría del volumen libre fue desarrollada por Eyring en 1936, y es fundamental para explicar y entender el comportamiento físico de los polímeros.¹⁸ El modelo se basa en la idea de que el transporte molecular a través de una película polimérica depende de la cantidad y distribución del espacio vacío disponible, dado que la molécula penetrante requiere un hueco transitorio adyacente para que lleve a cabo

un salto difusivo.¹⁹ En los polímeros, las cavidades de volumen libre surgen debido al empaquetamiento irregular de las cadenas poliméricas en el estado amorfo y las relajaciones moleculares de los grupos que conforman la estructura del polímero.²⁰ El volumen libre, V_f , puede ser descrito como el volumen total o específico V_T , menos el volumen ocupado por las moléculas en ausencia de movimientos térmicos V_0 ;

$$V_f = V_T - V_0 \quad (2.6)$$

Por otro lado la fracción de volumen libre, FFV , (por sus siglas en inglés) de un polímero a una temperatura T , se puede definir de la siguiente manera:

$$FFV = \frac{V_T - V_0}{V_T} \quad (2.7)$$

donde V_T es el volumen específico del compuesto a una temperatura T y V_0 es un estimado del volumen ocupado por los grupos moleculares que componen una unidad repetitiva en ausencia de movimientos térmicos, es decir, a una temperatura de 0 K. Una aproximación para estimar V_0 es la propuesta por Bondi, la cual estima un V_0 a partir de método de contribución de grupos mediante la siguiente relación:^{5,21}

$$V_0 = 1.3 \sum_{i=1}^n V_w \quad (2.8)$$

donde V_w es el volumen de Van der Waals de los grupos que constituyen la unidad repetitiva 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.⁵

2.5 Retos para las membranas de separación de gases

Uno de los retos más importantes en las membranas para separación de gases radica en la naturaleza contraria entre permeabilidad y selectividad; pues su aplicación a gran escala se ve afectada seriamente cuando la combinación de estas propiedades no es buena. Esto puede observarse en los trabajos publicados por Robeson,^{22,23} que analizan la relación entre permeabilidad y selectividad, y proponen un límite superior (“upper bound”) que correlaciona de manera empírica los datos experimentales de los trabajos realizados en torno a las membranas de separación de gases, y que a su vez muestra la capacidad de los polímeros desarrollados para separar un determinado par de gases.

Aunado a esto, se presentan otros dos retos muy importantes para la tecnología de membranas de separación de gases: por un lado, se encuentra la plastificación provocada por gases condensables como el CO₂, H₂S y otros hidrocarburos pesados, y por el otro, el envejecimiento físico, un fenómeno propio de los materiales vítreos que limita su aplicación para largos periodos de servicio.

2.5.1 Plastificación

La plastificación es uno de los principales problemas de operación de las membranas para separación de mezclas de gases con gases condensables como los hidrocarburos y el CO₂. Este fenómeno se debe a la reorganización molecular del polímero inducida por la alta sorción del gas condensable.²⁴ Generalmente, para evaluar el desempeño de una membrana a nivel laboratorio se trabaja a presiones moderadamente bajas y se predicen los resultados de permeación de gases a altas presiones. Sin embargo, la extrapolación para aplicaciones a altas presiones es muy incierta y la desviación experimental de las predicciones teóricas se atribuye al efecto antes mencionado.²⁵ La plastificación tiene implicaciones prácticas significativas, particularmente durante el endulzamiento de gas natural, una de las tecnologías de membrana que más rápidamente ha crecido.²⁶

La plastificación generalmente reduce la selectividad, esta es causada por el hinchamiento del polímero inducido por penetrantes como el CO_2 e hidrocarburos que pueden ser absorbidos fuertemente por el polímero.²⁴ Debido al volumen libre expandido que es causado por la plastificación de CO_2 , las permeabilidades de otros agentes de penetración de gases también aumentan, muchas veces más que el CO_2 .^{27,28} La mayoría de los polímeros vítreos muestran un mínimo en las permeabilidades como función de la presión parcial de CO_2 , es decir, la permeabilidad primero decrece al incrementar la presión de CO_2 . Sin embargo, en un punto determinado la permeabilidad se incrementa en función del incremento de la presión (ver Figura 2.4). Este incremento observado en la permeabilidad no puede ser descrito por el modelo dual de solución-difusión, ya 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.^{5,29}

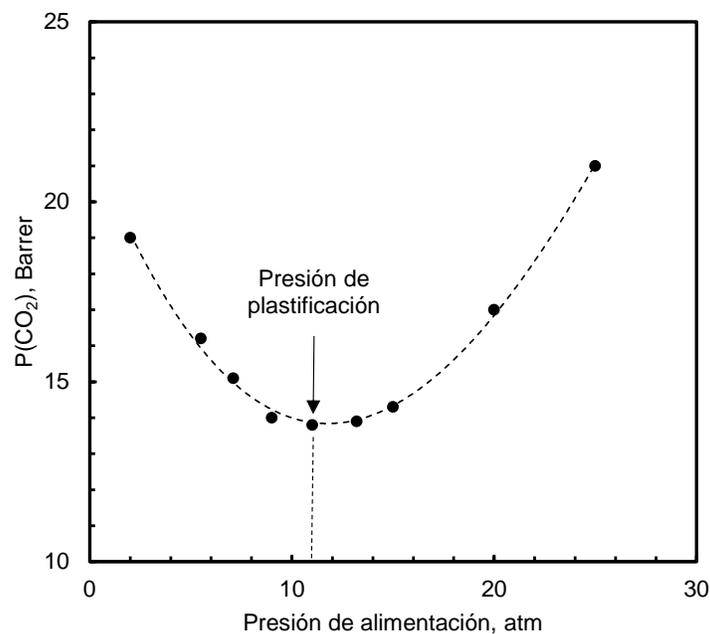


Figura 2.4. Representación esquemática de permeabilidad de CO_2 como función de la presión de alimentación del gas.

Otros factores que alteran el comportamiento de la plastificación de una membrana polimérica son la temperatura, el espesor, la historia térmica, la composición y el tipo de gas a separar. La plastificación ha sido satisfactoriamente mitigada a través de la interacción entre cadenas del polímero vía; (i) alta temperatura de entrecruzamiento químico, reacomodo térmico, y carbonización; (ii) tratamiento térmico sub- T_g ; y/o (iii) introducción de puentes de hidrógeno.³⁰

2.5.2 Envejecimiento físico

El envejecimiento físico es uno de los mayores obstáculos que los polímeros amorfos tienen como aplicación en membranas para separación de gases, debido a su naturaleza intrínseca (dinámica), con la consecuente inestabilidad en sus propiedades de permeación con el tiempo.^{30, 32, 33}

Por muchos años se ha sabido que los materiales amorfos no se encuentran en equilibrio termodinámico por debajo de su temperatura de transición vítrea, T_g , (Figura 2.5) debido a la rápida velocidad a la que se enfrían durante su procesamiento normal. Por debajo de su T_g los polímeros vítreos pueden ser considerados como líquidos congelados. A nivel molecular esto significa que el espaciado entre las cadenas poliméricas es mayor que el que sería si el material estuviera en estado de equilibrio, es decir, su volumen específico, entalpía y entropía son mayores que en su respectivo estado de equilibrio.³²

Otra característica importante de los polímeros amorfos es su movilidad molecular, ya que se sugiere que ocurre 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.³⁴ Este movimiento lleva a las cadenas poliméricas a colapsar en este exceso de volumen libre cambiando muchas de las propiedades del material, que dependen principalmente de la temperatura.³²

El envejecimiento físico en los polímeros vítreos ocurre en un rango amplio de temperaturas 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. Además, las atracciones intermoleculares entre las cadenas se vuelven más fuertes dando como resultado una reducida libertad de movimiento. Este fenómeno puede describirse apropiadamente en función del concepto de volumen libre y aunque los cambios en su densidad durante el envejecimiento físico son muy pequeños, pueden provocar reducciones significativas en la permeabilidad de la membrana afectando su productividad.^{32,35,36} De hecho, la relajación estructural que ocurre durante el envejecimiento provoca solo pequeños cambios en el volumen libre (típicamente $< 1\%$).³⁷⁻³⁸ Sin embargo, el grado de sensibilidad de la permeabilidad de gases a estos cambios en el volumen libre puede llevar a decrementos mayores al 50 % en permeabilidad de gases a través de la membrana.^{39,40}

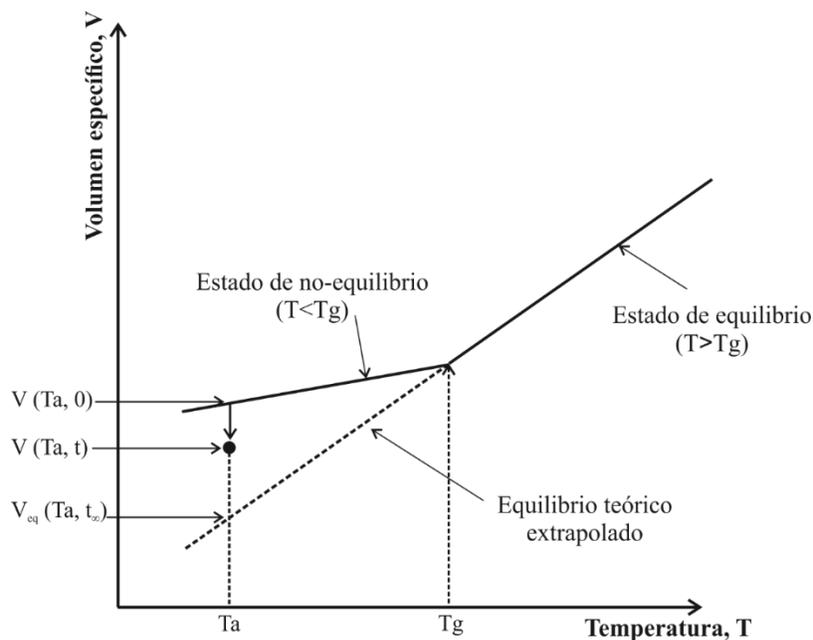


Figura 2.5 Representación esquemática del proceso de envejecimiento físico para un polímero vítreo, donde el volumen específico, V , tiende a V_{eq} , conforme avanza el tiempo.

El envejecimiento físico suele ser sinónimo de oxidación, sin embargo, existen diferencias importantes: la oxidación es un proceso químico que degrada todas las propiedades mecánicas, el peso molecular eventualmente se ve reducido ya que rompe la cadena del polímero, por último, la oxidación es una reacción irreversible; es un camino sin retorno hacia la desaparición del material. Por su parte el envejecimiento físico no provoca cambios en la estructura química. Es un proceso termorreversible que puede ser reproducido un número arbitrario de veces sobre el mismo material, realizándose cada vez reiniciando a la misma temperatura por arriba de su T_g , en otras palabras, si el material que ha sufrido este fenómeno se lleva a una temperatura por encima de su transición vítrea y luego rápidamente se nivela, los efectos del envejecimiento que han ocurrido previamente se borran sin importar el tiempo que haya transcurrido.³² Este fenómeno provoca una disminución gradual en el volumen de la muestra (densificación), lo que conduce a un aumento en la fragilidad, disminuye la permeabilidad de gases, incrementa el índice refractivo,^{32, 41} y cambios en otras propiedades, tales como, la entalpia, propiedades dieléctricas y mecánicas.⁴²

La amplia gama de propiedades que cambian durante el envejecimiento físico permite que una variedad de técnicas experimentales sean utilizadas en el seguimiento de este fenómeno.⁴¹ Históricamente, algunas de las técnicas más comunes para estudiar este fenómeno en membranas poliméricas delgadas incluyen dilatometría, pruebas de fluencia, calorimetría diferencial de barrido (DSC), reflectometría y espectroscopía de fluorescencia, elipsometría, espectroscopía de aniquilación de positrones (PALS), resonancia de spin electrónico (ESR), dispersión de rayos x a bajos ángulos (SAXS) y determinación de propiedades de transporte de gases (permeabilidad de gases).^{39, 41} Algunas de estas propiedades resultan ser medidas indirectas. Sin embargo, es posible seguir el proceso de envejecimiento físico a través de medidas directas, como la determinación de la densidad y el volumen específico. La reducción en el volumen específico y el volumen libre asociado con el envejecimiento tiene implicaciones directas y bien correlacionadas hacia sus propiedades de transporte.⁴³

Bajo el contexto de una membrana polimérica útil para separación de gases, algunos investigadores han dirigido sus esfuerzos hacia el estudio del envejecimiento físico observando que dicho fenómeno es más significativo en películas poliméricas delgadas, el cual presenta retos a largo plazo en la operación estable de membranas delgadas.⁴⁴ De hecho, desde mediados de 1990, el término envejecimiento físico acelerado fue utilizado ya que la comunidad de permeación de gases observó velocidades de envejecimiento mucho más rápidas en películas poliméricas menores a 1 μm de espesor.⁴⁵ Otros factores que están significativamente correlacionados con el envejecimiento físico son: la historia del procesamiento del material,^{46,47} el espesor de la membrana,^{37,41,45,47} el tratamiento térmico posterior,³⁶ el tipo de solvente empleado y el proceso de formación de la membrana.⁴⁸ Entre los materiales en los que se ha estudiado el envejecimiento físico se pueden mencionar el policarbonato,³⁴ la polisulfona,^{41,46,47} las poliimidas basadas en 6FDA,^{36,37,49,50} poli(etilen furanoato),⁴² y los perfluoropolímeros.^{48,51}

Kim y col. estudiaron membranas de poliimida basadas en 6FDA que contienen grupos carboxílicos los cuales fueron usados para entrecruzar las cadenas de las poliimidas. En primera instancia las membranas fueron expuestas a CO_2 y evaluaron su efecto en el envejecimiento físico sin entrecruzar, y en segunda, lo hicieron entrecruzando sus cadenas poliméricas. En el primer caso la exposición al CO_2 incrementó la permeabilidad en todos los gases y disminuyó la selectividad.⁵² Cuando el polímero fue entrecruzado se observó el efecto contrario. Sus resultados sugieren que el entrecruzamiento puede ser una forma viable para mitigar los efectos en la plastificación por CO_2 y en algún grado el envejecimiento físico.⁵³

Bajo el contexto anterior se han realizado diversos esfuerzos por mitigar el efecto que el envejecimiento físico provoca en los polímeros amorfos, por lo que una alternativa es a través del entrecruzamiento entre cadenas poliméricas, ya sea de manera química o térmicamente modificado. Estudios previos en la literatura muestran que el uso de insaturaciones como el propargilo en polímeros favorece el entrecruzamiento entre sus cadenas poliméricas permitiendo ser utilizados en diversas aplicaciones, por ejemplo, en membranas de intercambio de protones,^{54, 55}

en polímeros termoplásticos de cristal líquido (TLCPs),⁵⁶ materiales orgánicos microporosos para captura de CO₂ y almacenamiento de hidrógeno (CMPs),⁵⁷ resinas fenólicas,⁵⁸⁻⁶¹ polímeros termoestables para aplicaciones eléctricas,⁶² aplicaciones en polipeptoides (N-propargyl Glycine),⁶³ y en membranas conductoras de iones para separación de gases.⁶⁴

2.6 Mecanismos de entrecruzamiento

El uso de agentes que permiten el entrecruzamiento entre cadenas implica que debe tomarse en cuenta los mecanismos bajo los cuales se lleva a cabo dicho entrecruzamiento, por ello en la Figura 2.6, se muestran los posibles mecanismos de entrecruzamiento que involucra el uso de grupos acetileno, que es característico del grupo propargilo utilizado en este trabajo.⁶⁵

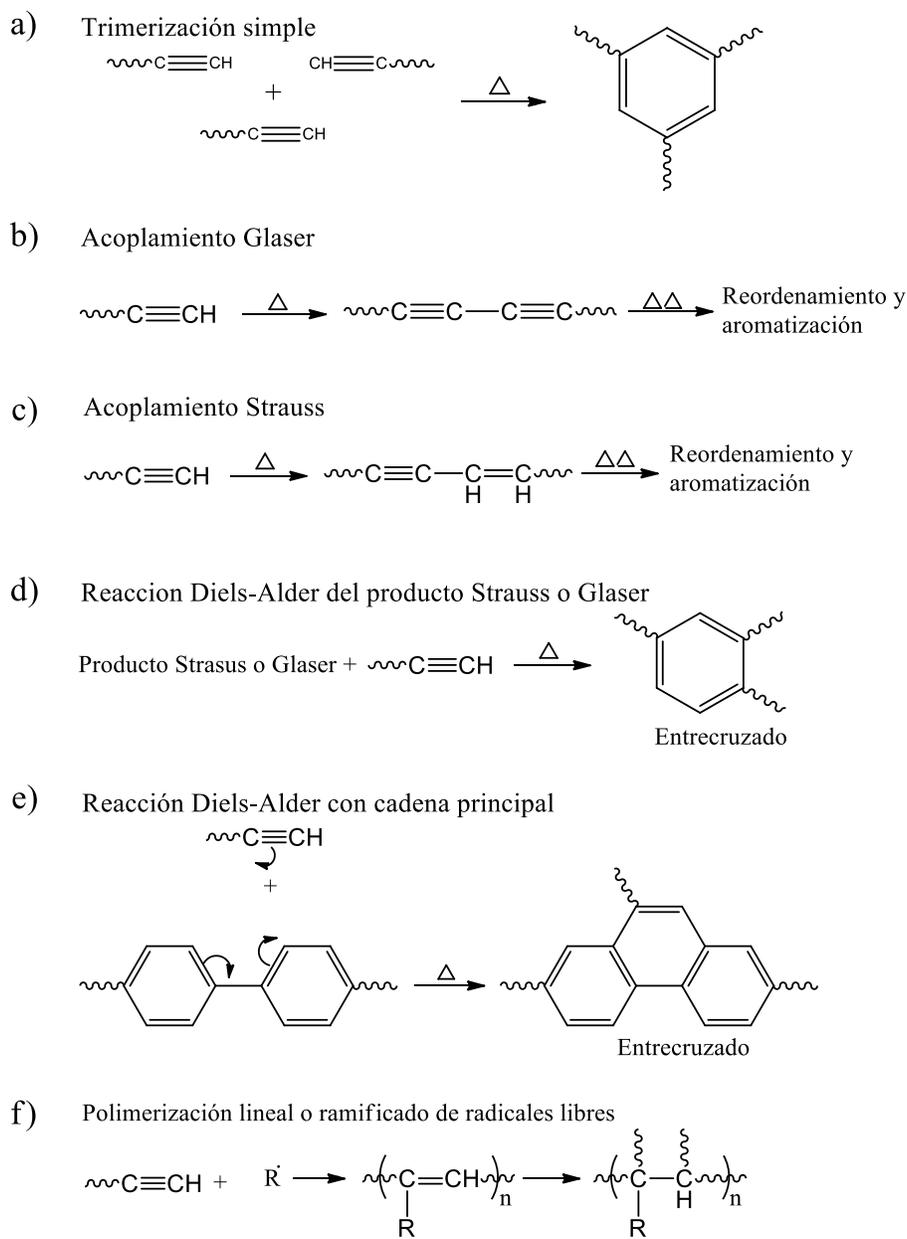


Figura 2.6. Mecanismos de entrecruzamiento a través de grupos acetileno. (Figura adaptada de referencia 65)

2.7 Referencias

1. Mulder, M. Introduction. In: Basic Principles of Membrane Technology. Kluwer Academic Publishers. **1996**
2. Aoki, T. Macromolecular design of permselective membranes. *Prog. Polym. Sci.* **1999**, 24, 951-993.
3. Pinnau, I.; Freeman, B. D. Formation and Modification of Polymeric Membranes: Overview. *American Chemical Society*. 1. **1999**.
4. Pandey, P.; Chauhan, R. S. Membranes for gas separation. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, 853-893.
5. Paul, D. R.; Yampolskii, Y. P. Polymeric gas separation membranes. *CRC Press*. **1994**.
6. 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.
7. Bernardo, P.; Drioli, E.; Golemme, G. Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, 48, 4638–4663.
8. Scholes, C. A.; Kentish, S. E.; Stevens, G. W. Carbon Dioxide Separation through Polymeric Membrane Systems for Flue Gas Applications. *Recent Patents on Chemical Engineering*, **2008**, 1, 52-66.
9. Ismail, A. F.; Khulbe, K. C.; Matsuura, T. Fundamentals of Gas Permeation through membranes. In: Gas Separation Membranes. *Springer, Cham*. **2015**.
10. Yampolskii, Y. Polymeric gas separation membranes. *Macromol.* **2012**, 45, 3298-3311.
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. Islam, M.; Buschatz, H. Gas permeation through a glassy polymer membrane: chemical potential gradient or dual mobility mode? *Chem. Eng. Sci.*, **2002**, 57, 2089-2099.
13. Geankoplis, C. J. Procesos de transporte y operaciones unitarias. 3ª ed. Compañía Editorial Continental, S. A. de C. V. México, **1998**.

14. Bird, R. B.; Stewart, W. E.; Lightfoot, E. N. Fenómenos de transporte. Editorial Reverté. México, **2001**.
15. 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.
16. 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.
17. Brinson, H. F.; Brinson, L. C. Polymer Engineering Science and Viscoelasticity - An Introduction. Houston: *Springer Science*. **2008**.
18. Eyring, H. Viscosity, Plasticity, and Diffusion as Examples of Absolute Reaction Rates. *J. Chem. Phys.*, **1936**, 4, 283.
19. Zielinski, J. M. An alternative interpretation of polymer/solvent jump size units for free-volume diffusion models. *Macromol.* **1996**, 29, 6044-6047.
20. Jean, Y. C.; Mallon, P. E.; Schrader, D. M. Principles and applications of positron and positronium chemistry. *World Scientific*. **2003**.
21. 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**, 191-210.
22. Robeson, L. M. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membrane. *J. Membr. Sci.* **1991**, 62, 165-185.
23. Robeson, L. M. The upper bound revisited. *J. Membr. Sci.* **2008**, 320, 390-400.
24. Zhou, J; Haldeman. A. T.; Wagener, E. H. and Husson. S. M. CO₂ plasticization and physical aging of perfluorocyclobutyl polymer selective layers. *J. Membr. Sci.* **2014**, 454, 398-406.
25. Wessling, M.; Schoeman, S.; van der Boomgaard T.; Smolders C. A. Plasticization of gas separation membranes. *Gas Sep. Purif.* **1991**, 5, 222-228.

26. Baker, R. W.; Low, B. T. Gas separation membrane materials: a perspective. *Macromol.* **2014**, 47, 6999-7013.
27. Wang, R.; Liu, S. L.; Lin, T. T.; Chung, T. S. Characterization of hollow fiber membranes in a permeator using binary gas mixtures. *Chem. Eng. Sci.* **2002**, 57 967-976.
28. Reijerkerk, S. R.; Nijmeijer, K.; Ribeiro Jr., C. P.; Freeman, B. D.; Wessling, M. On the effects of plasticization in CO₂/light gas separation using polymeric solubility selective membranes. *J. Membr. Sci.* **2011**, 367, 33-44.
29. 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.
30. Swaidan, R.; Ghanem, B.; Litwiller, E.; Pinnau, I. Physical aging, plasticization and their effects on gas permeation in "Rigid" polymers of intrinsic microporosity. *Macromol.* **2015**, 48(18), 6553-6561.
31. Sanchez-Garcia, S. Redistribución del volumen libre en una membrana polimérica por eliminación de grupos laterales vía reacción química en el estado sólido. Tesis. Universidad Iberoamericana, Ciudad de México, **2016**.
32. Struik, L. C. E. Physical aging in Plastics and other glassy materials. *Polym, Eng. Sci.* **1977**, 17, 165-173
33. Hutchinson, J. M. Physical aging of polymers. *Prog. Polym. Sci.* **1995**, 20, 703-760.
34. Ho, C. H.; Vu-Khanh, T. Effects of time and temperature on physical aging of polycarbonate. *Theor. Appl. Fract. Mech.* **2003**, 39,107-116.
35. 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. *Macromol.* **2005**, 38, 654-657.
36. 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.

37. Huang, Y.; Wang, X.; Paul, D. R. Physical aging of thin glassy polymer films: Free volume interpretation. *J. Membr. Sci.* **2006**, *277*, 219-229.
38. Baker, E. A.; Rittigstein, P.; Torkelson, J. M.; Roth, C. B. J. Streamlined Ellipsometry Procedure for Characterizing Physical Aging Rates of Thin Polymer Films. *Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2009**, *47*, 2509-2519.
39. Huang, Y.; Paul, D. R. Physical aging of thin glassy polymer films monitored by gas permeability. *Polymer* **2004**, *45*, 8377-8393.
40. Huang, Y.; Paul, D. R. Effect of Film Thickness on the Gas-Permeation Characteristics of Glassy Polymer Membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 2342-2347.
41. 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.
42. Burgess, S. K.; Mubarak, C. R.; Kriegel, R. M.; Koros, W. J. Physical aging in amorphous poly(ethylene furanoate: Enthalpic recovery, density, and oxygen transport considerations. *J. Polym. Sci: part B: Polym. Phys.* **2014**, *53*, 389-399.
43. Lee, W. M. Selection of Barrier Materials from Molecular Structure. *Polym. Eng. Sci.* **1980**, *20*, 65-69
44. Zhou, J.; Haldeman, A. T.; Wagener, E. H.; Husson, S. M. CO₂ plasticization and physical aging of perfluorocyclobutyl polymer selective layers. *J. Membr. Sci.* **2014**, *454*, 398–406.
45. 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. *Macromol.* **2012**, *45*, 1701-1709.
46. Huang, Y.; Paul, D. R. Effect on temperature on physical aging of thin glassy polymer films. *Macromol.* **2005**, *38*, 10148-10154.

47. Rowe, B. W.; Freeman, B. D.; Paul, D. R. Influence of previous history on physical aging in thin glassy polymer films as gas separation membranes. *Polymer*. **2010**, 51, 3784-3792.
48. Tiwari, R. R.; Smith, Z. P.; Lin, H.; Freeman, B. D.; Paul, D. R. Gas permeation in thin films of "high free-volume" glassy perfluoropolymers: Part I. Physical aging. *Polymer* **2014**, 55, 5788-5800.
49. Rezac, M. E.; Sorensen, E. T. Beckham H. W. Transport properties of crosslinkable polyimide blends. *J. Membr. Sci.* **1997**, 136, 249-259.
50. 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.
51. Yavari, M.; Maruf, S.; Ding, Y.; Lin, H. Physical aging of glassy perfluoropolymers in thin film composite membranes. Part II. Glass transition temperature and the free volume model. *J. Membr. Sci.* **2017**, 525, 399-408
52. Kim, J. H.; Koros, W. J.; Paul, D. R. Effects on CO₂ exposure and physical aging on the gas permeability on thin 6FDA polyimide membranes Part 1. Without crosslinking. *J. Membr. Sci.* **2006**, 282, 21-31.
53. Kim, J. H.; Koros, W. J.; Paul, D. R. Effects on CO₂ exposure and physical aging on the gas permeability on thin 6FDA polyimide membranes Part 2. With crosslinking. *J. Membr. Sci.* **2006**, 282, 32-43.
54. Lee, K. S.; Jeong, M. H.; Lee, J. P.; Lee, J. S. End-group cross-linked poly (arylene ether) for proton exchange membranes. *Macromol.* **2009**, 42(3), 584-590.
55. Gil, S. C.; Kim, J. C.; Ahn, D.; Jang, J. S.; Kim, H.; Jung, J. C.; Lim, S.; Jung, D. H.; Lee, W. Thermally crosslinked sulfonated polyethersulfone proton exchange membranes for direct methanol fuel cells. *J. Membr. Sci.* **2012**, 417, 2-9.
56. Iqbal, M.; Norder, B.; Mendes, E.; Dingemans, T. J. All-aromatic liquid crystalline thermosets with high glass transition temperatures. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2009**, 47(5), 1368-1380.

57. Choi, J. H.; Choi, K. M.; Jeon, H. J.; Choi, Y. J.; Lee, Y.; Kang, J. K. Acetylene gas mediated conjugated microporous polymers (ACMPs): first use of acetylene gas as a building unit. *Macromol.* **2010**, 43(13), 5508-5511.
58. Agag, T.; Takeichi, T. Novel benzoxazine monomers containing p-phenyl propargyl ether: polymerization of monomers and properties of polybenzoxazines. *Macromol.* **2001**, 34(21), 7257-7263.
59. Dogan Demir, K.; Kiskan, B.; Yagci, Y. Thermally curable acetylene-containing main-chain benzoxazine polymers via sonogashira coupling reaction. *Macromol.* **2011**, 44(7), 1801-1807.
60. Gao, Y.; Huang, F.; Zhou, Y.; Du, L. Synthesis and characterization of a novel acetylene-and maleimide-terminated benzoxazine and its high-performance thermosets. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 128(1), 340-346.
61. Luo, Y.; Sun, J.; Jin, K.; Wang, J.; Huang, G.; Fang, Q. Propargyl ether-functionalized poly (m-phenylene): a new precursor for the preparation of polymers with high modulus and high Tg. *RSC Advances*, **2015**, 5(29), 23009-23014.
62. Zhou, J.; Wang, J.; Jin, K.; Sun, J.; Fang, Q. s-Triazine-based functional monomers with thermocrosslinkable propargyl units: Synthesis and conversion to the heat-resistant polymers. *Polymer*, **2016**, 102, 301-307.
63. Secker, C.; Brosnan, S. M.; Limberg, F. R.; Braun, U.; Trunk, M.; Strauch, P.; Schlaad, H. Thermally Induced Crosslinking of Poly (N-Propargyl Glycine). *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, 216(21), 2080-2085.
64. Zhou, X.; Obadia, M. M.; Venna, S. R.; Roth, E. A.; Serghei, A.; Luebke, D. R.; Myers, C.; Chang, Z.; Enick, R.; Drockenmuller, E.; Nulwala, H. B. Highly cross-linked polyether-based 1, 2, 3-triazolium ion conducting membranes with enhanced gas separation properties. *European Polymer Journal*, **2016**, 84, 65-76.
65. Kovar, R. F.; Ehlers, G. F. L.; Arnold, F. E., Thermosetting acetylene-terminated polyphenylquinoxalines. *J. Polym. Sc. Part A: Polymer Chemistry.* **1977**, 15, 1081-1095.

CAPÍTULO III: DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Materiales y síntesis del polímero

3.1.1 Materiales

Todos los materiales fueron adquiridos en Aldrich Chemical. El Di-tert-butil dicarbonato, (BOC), 4-dimetilaminopiridina y el bromuro de propargilo se utilizaron sin purificación previa. La N-metil-2-pirrolidinona (NMP) fue destilada antes de ser utilizada.

3.1.2 Síntesis del polímero

La Figura 1.1 muestra en forma esquemática la ruta de síntesis para obtener un copolímero de poli(oxiindole bifenilileno) que contiene un grupo insaturado propargilo ($-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$) y un grupo BOC. La síntesis se basa en la modificación química de un poli(oxiindole bifenilileno) previamente sintetizado, el cual posee un átomo de hidrógeno en su estructura y es denominado PN-H (**1**).^{1,2} El polímero PN-H fue obtenido por policondensación catalizada por superácido entre bifenil e isatina con alto peso molecular ($M_w = 84\ 200$, $M_n = 45\ 670$), determinado por análisis de GPC-MALS (cromatografía de permeación en gel con dispersión de luz multiangular). En una primera etapa el PN-H (**1**) se hace reaccionar con bromuro de propargilo (**2**) para obtener un copolímero parcialmente sustituido del tipo $[(\text{PN-H})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$ (**3**). En una etapa posterior este copolímero se hace reaccionar con BOC_2O (**4**) para finalmente formar el copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$ (**5**). Una síntesis típica es la siguiente: en un matraz simple equipado con agitador magnético se agregan en una primera etapa fibras de PN-H (0.5g, 1.76 mmol) las cuales se disuelven en NMP (3 mL). A esta solución se le agrega K_2CO_3 (0.2195g, 1.58 mmol) y bromuro de propargilo (0.126 mL, 1.58 mmol) y la mezcla de reacción se agita por 24 h a temperatura ambiente. En una segunda etapa se incorpora una solución de BOC_2O (0.3852 g, 1.76 mmol) y 4-dimetilamino piridina (0.2156 g, 1.76 mmol) en NMP (2 mL) y la mezcla se hace reaccionar a temperatura ambiente por 24 h.

Finalmente la mezcla se precipita en metanol para obtener fibras blancas, y se lavan con metanol y acetona en un equipo Soxhlet para remover completamente el NMP.

3.2 Formación de membranas y tratamientos térmicos

3.2.1 Formación de membranas

Se elaboraron membranas densas del copolímero con espesores entre 10-20 μm mediante la técnica de solución- evaporación de solvente en una superficie de celofán utilizando soluciones de 3% peso de copolímero en cloroformo. Posterior a la evaporación del solvente, durante la noche, las películas formadas fueron secadas al vacío por 24 h a 80 °C para eliminar el solvente residual.

3.2.2 Tratamientos térmicos

Los cambios en la estructura química del copolímero basado en $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$, se realizaron a distintos tratamientos térmicos al vacío (~ 1 mmHg) usando una estufa Yamato ADP-21. Las temperaturas estudiadas se muestran en la Tabla 3.1. El protocolo de tratamiento térmico fue el siguiente: la temperatura de tratamiento se pre-establece en la estufa y una vez estabilizada se introduce la membrana hasta cumplir el tiempo determinado de tratamiento. Finalmente se retira y deja enfriar a temperatura y presión ambiente.

Tabla 3.1 Tratamientos térmicos del copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$.

Tratamiento térmico, °C	Tiempo, h	Notación
80	24	COP_{base}
150	1	COP₁₅₀
200	1	COP₂₀₀
240	1	COP₂₄₀
240	0.083	COP_{5m}
150 + 240	1 + 1	COP_{2h}

3.3 Caracterización de las membranas poliméricas

3.3.1 Resonancia magnética nuclear de protón

La estructura química del copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$, así como su composición, fue asignada por resonancia magnética nuclear de protón $^1\text{H NMR}$, utilizando 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 Espectroscopia de infrarrojo

La técnica de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada FTIR-ATR, fue utilizada para la identificación de los grupos funcionales y el seguimiento de las reacciones de los grupos termo-lábiles (BOC) y de entrecruzamiento de los grupos insaturados (propargilo). La información se obtuvo en un espectrómetro Nicolet FTIR-ATR iS10 Thermo Scientific en un rango de 600 a 3500 cm^{-1} y a temperatura ambiente.

3.3.3 Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido

Se utilizó el análisis termogravimétrico, TGA (TA Instruments Q50), y el barrido calorimétrico diferencial, DSC (TA Instruments Q20), para detectar el rango de temperaturas en donde se llevan a cabo las reacciones químicas de descomposición del grupo termolábil BOC, las temperaturas de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas del grupo insaturado, y también las temperaturas de descomposición de los copolímeros. Para estos análisis se utilizaron membranas de copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$ (COP_{base}) y membranas de copolímeros estructuralmente modificados por los distintos tratamientos térmicos. Para el TGA

se utilizó una rampa de calentamiento de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 800 °C en un flujo de nitrógeno de 50 mL/min. El mismo TGA se utilizó para obtener estudios de cinética de descomposición isotérmica del grupo termolábil BOC. Los análisis de DSC se llevaron a cabo con una rampa de calentamiento de 10 °C/min desde 25 °C a 500 °C en flujo de nitrógeno de 50 mL/min.

3.3.4 Densidad y fracción de volumen libre

La densidad de las membranas de copolímero [(PN-BOC)_x(PN-Pr)_y]_n y las membranas estructuralmente modificadas por los distintos tratamientos térmicos se determinaron en una columna de gradiente de densidad a 30 °C, empleando soluciones acuosas de ZnCl₂ completamente degasificadas. Dentro de la columna se introdujo una pequeña muestra de cada una de las membranas con un centro de masa fácilmente identificable y se dejó equilibrar antes de realizar la lectura de su posición con respecto a la escala de la columna (Ver Apéndice A).

La siguiente expresión permite determinar la fracción de volumen libre: ³

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

donde V_t , volumen total o específico es el inverso de la densidad del polímero (cm³/g) estimada a 30 °C, y V_0 , es el volumen ocupado por las cadenas poliméricas en ausencia de movimientos térmicos, determinado por el método de Bondi como $1.3 \sum_{i=1}^n V_{w_i}$, siendo V_w el volumen de Van der Waals de los distintos grupos funcionales que componen la unidad repetitiva del polímero (ver apéndice B).⁴

3.3.5 Difracción de rayos X

La 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 utilidad, aunque éstos sean menos definidos y precisos que para las estructuras cristalinas.⁵

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: ⁶

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (3.2)$$

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.⁷

Para el copolímero [(PN-BOC)_x-(PN-Pr)_y]_n y sus respectivas membranas tratadas térmicamente, los estudios de difracción de rayos X (WAXD), se realizaron en un equipo Xeuss Xenocs con radiación CuK α , con una longitud de onda de 1.54 Å entre 2 y 30 grados 2θ .

3.3.6 Porcentaje de masa polimérica entrecruzada

Para determinar el contenido de gel o masa entrecruzada de las membranas térmicamente modificadas se utilizó la siguiente expresión:

$$CG = \frac{M_0 - M_C}{M_0} \quad (3.3)$$

En donde una cantidad conocida, M_0 , de la membrana entrecruzada seca se sumergió en una cantidad de solvente (NMP, DMSO, CHCl₃, THF) sin agitación por 48 h para alcanzar el equilibrio termodinámico. Posteriormente, la membrana fue

retirada del solvente y secada al vacío, en el caso de DMSO y NMP a 190 °C, y para el CHCl₃ y THF a 80 °C por lo menos 48 h, tiempo en el que se alcanzó un peso constante, M_c . Para este trabajo, el grado de entrecruzamiento corresponde a la fracción o porcentaje de membrana que es insoluble en el solvente.

3.3.7 Evaluación de las propiedades de transporte de gases

Los coeficientes de permeabilidad de gases puros, $P(i)$, de ultra-alta pureza H₂, O₂, N₂, CH₄, y CO₂, fueron medidos a 35 °C y 2 bar, en una celda de permeación estándar que opera con el método de presión variable – volumen constante (también conocido como método de *time lag* a alto vacío).^{8,9} Para determinar las propiedades de transporte de gases en el copolímero [(PN-BOC)_x-(PN-Pr)_y]_n y sus respectivas membranas tratadas térmicamente, todas las muestras fueron montadas en la celda de permeación (ver apéndice C) inmediatamente después de su respectivo tratamiento térmico, cuyo procedimiento constó en colocar una muestra de la membrana polimérica entre dos hojas de aluminio adhesivo (Figura 3.1), posteriormente se fijó en la parte inferior de la celda con resina epóxica, permitiendo su secado por un tiempo determinado antes de proceder al cierre de la celda. El sistema se dejó desgasificar a temperatura ambiente por debajo de 10⁻³ Torr entre 24 y 72 h antes de iniciar las pruebas de permeación. El orden de medición de los gases se basó en su diámetro cinético, tal como sigue: H₂ (0.289 nm), O₂ (0.346 nm), N₂ (0.364 nm), CH₄ (0.380 nm), dejando el CO₂ (0.330 nm) al final por ser un gas altamente condensable. Las condiciones de operación fueron monitoreadas usando un controlador de temperatura Digi-Sense, mientras que los cambios en la presión se registraron usando dos transductores de presión absoluta MKS (baratrón tipo 722A y otro tipo 627B) y un lector PDR 2000. Los datos experimentales se procesaron utilizando el software LABView para calcular los coeficientes de permeabilidad y la selectividad para pares de gases en las membranas.

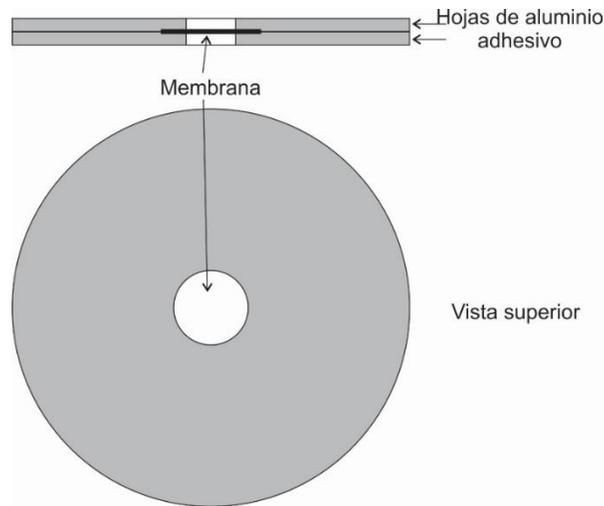


Figura 3.1. Esquema de montaje de membrana polimérica entre dos hojas de aluminio adhesivo.

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 estacionario¹⁰ y su valor se empleó para determinar el coeficiente de permeabilidad para cada gas P_i , mediante la siguiente expresión:

$$P_i = K_{35\text{ }^\circ\text{C}} \frac{Vl}{Ap_0} \left(\frac{dp}{dt} \right) \quad (3.4)$$

donde P_i está en Barrer, V corresponde al volumen de recepción para el gas permeado en cm^3 , l es el espesor de la membrana en μm , A es el área efectiva de la membrana en cm^2 , p_0 es la presión del gas de alimentación en Torr y $K_{35\text{ }^\circ\text{C}}$ es una constante a $35\text{ }^\circ\text{C}$ cuyo valor es de $3.24 \times 10^{-10} (\text{cm}^3 (\text{STP}) \text{ h}) / (\text{cm}^2 \mu\text{m s cmHg})$. Las mediciones de permeabilidad para cada gas puro se determinaron por lo menos dos veces con un error experimental menor al 4%.

Los cambios en los coeficientes de permeabilidad con el tiempo de envejecimiento fueron seguidos por más de 1000 h a $35\text{ }^\circ\text{C}$ y 2 bar, definido como $\Delta P(i)/\Delta t$, donde $\Delta P(i)$ se define como la diferencia entre $P_t(i)$ a tiempo t menos $P_0(i)$ al iniciar el tiempo de medición (72 h) después del tratamiento térmico.

La selectividad ideal de un gas i con respecto a un gas j , α_i^j , se define como la relación de permeabilidades entre dos gases puros, $P(i)/P(j)$. Los valores de difusividad, D_i (cm²/s) y solubilidad, S_i (cm³ (STP)/cm³ atm) para cada gas, se calcularon empleando las ecuaciones previamente descritas en el capítulo II.

3.4 Referencias

1. Hernandez, M. C. G.; Zolotukhin, M. G.; Formine, S.; Cedillo, G.; Morales, S. L.; Frohlich, N.; Preis, E.; Scherf, U.; Salomon, M.; Chavez, M. I.; Cardenas, J.; Ruiz-Trevino, A. Novel, metal-free, superacid-catalyzed “click” reactions of isatins with linear, nonactivated, multiring aromatic hydrocarbons. *Macromol.* **2010**, *43*, 6968–6979.
2. Cruz, A. R.; Hernández, M. C. G.; Guzman-Gutierrez, 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. *Macromol.* **2012**, *45*, 6774–6780.
3. 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.
4. Bower, D. I. An introduction to polymer physics. Cambridge University Press, New York **2002**.
5. 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.
6. Paul, D. R.; Yampolskii Y. P. Polymeric gas separation membranes. *CRC Press* **1994**.
7. Van Krevelen, D. W. Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure, Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, **1960**.
8. 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.
9. 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.

10. 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 IV: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Una de las grandes ventajas que presentan los poli(oxiindole bifeniileno)s que contienen grupos BOC y grupos propargilo es que se obtienen a partir de reacciones relativamente sencillas porque se llevan a cabo a temperatura ambiente y no requiere reactivos de alta pureza para producir polímeros de muy alto peso molecular. De hecho, el copolímero de la Figura 1.1, sintetizado para este trabajo forma películas transparentes y flexibles con propiedades adecuadas para soportar las presiones en las que típicamente se miden los coeficientes de permeabilidad de gases puros (2 bar).

4.1 Caracterización de las membranas poliméricas

En la Figura 4.1 se muestra el espectro de ^1H NMR del copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$ sintetizado en este trabajo. Se observa un singulete en 1.7 ppm asignado al protón del grupo tert-butil, y dobletes en 7.3 y 7.5 ppm que corresponden a los protones del grupo bifeniilo. En la zona alifática puede observarse la presencia de dos señales a 2.3 y 4.5 ppm, correspondientes a los protones del grupo propargilo. Las demás señales corresponden al resto de los protones que conforman la unidad repetitiva del copolímero. La composición del copolímero base, o grado de funcionalidad, fue estimado a partir de los resultados de la Figura 4.1. La composición fue calculada como sigue: la integración de los picos representativos a 4.5 ppm del grupo CH_2 en el propargilo y en 1.7 ppm para los grupos CH_3 en el BOC. La señal en 4.5 ppm integra para dos protones pertenecientes al CH_2 en el propargilo, mientras que la señal en 1.7 integra para 9 protones que pertenecen a los tres grupos metilo en el BOC. Por lo tanto, la normalización de la señal en 4.5 ppm fue realizada para dos protones. Los resultados de las integraciones llevan una composición del copolímero base a 1 mol de propargilo (2/2 protones) por 5 mol de BOC (45.18/9). Esto significa que el copolímero está hecho de 16.7 % de PN-Pr y 83.3 % de PN-BOC.

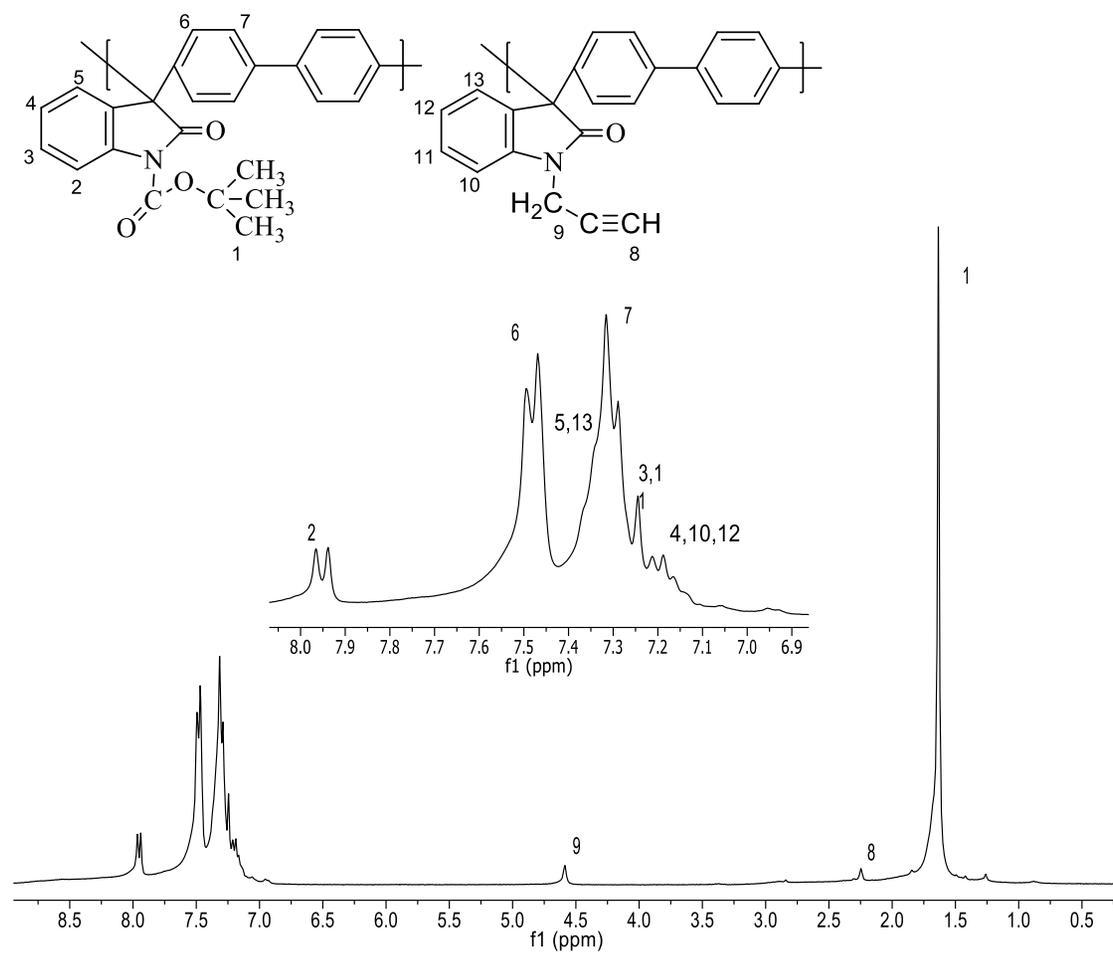


Figura 4.1. Espectro ^1H NMR para el copolímero $[(\text{PN-BOC})_x-(\text{PN-Pr})_y]_n$ (solución en CDCl_3).

El seguimiento del progreso de la reacción química que se llevan a cabo en el copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$, de acuerdo a los diferentes tratamientos térmicos, puede seguirse de manera indirecta a través de espectroscopia de infrarrojo. En la Figura 4.2 se muestra los espectros de FTIR-ATR de las diferentes membranas del copolímero, en donde, el COP_{base} presenta señales alrededor de 3300 cm^{-1} asignada a las vibraciones del enlace $\equiv\text{C-H}$, esta señal es débil debido principalmente a que el porcentaje de propargilo que está presente en el copolímero es bajo, por lo que resultó difícil seguir la reacción de entrecruzamiento a través de esta técnica. La señal en 3000 cm^{-1} se asigna a los enlaces C-H en los anillos aromáticos, el triplete entre 1700 y 1800 cm^{-1} corresponde a la señal de los dos grupos carbonilos de la parte proporcional del PN-BOC en el copolímero y que eventualmente desaparece conforme la temperatura de tratamiento térmico se incrementa, hasta que solo queda presente una señal correspondiente al grupo carbonilo del PN-H. Así mismo, en los diferentes tratamientos térmicos se observa la aparición de la señal a 3400 cm^{-1} y que corresponde al enlace N-H, indicando que se ha llevado a cabo la descomposición del grupo BOC en el copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$ para formar un copolímero de tipo $[(\text{PN-H})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$.

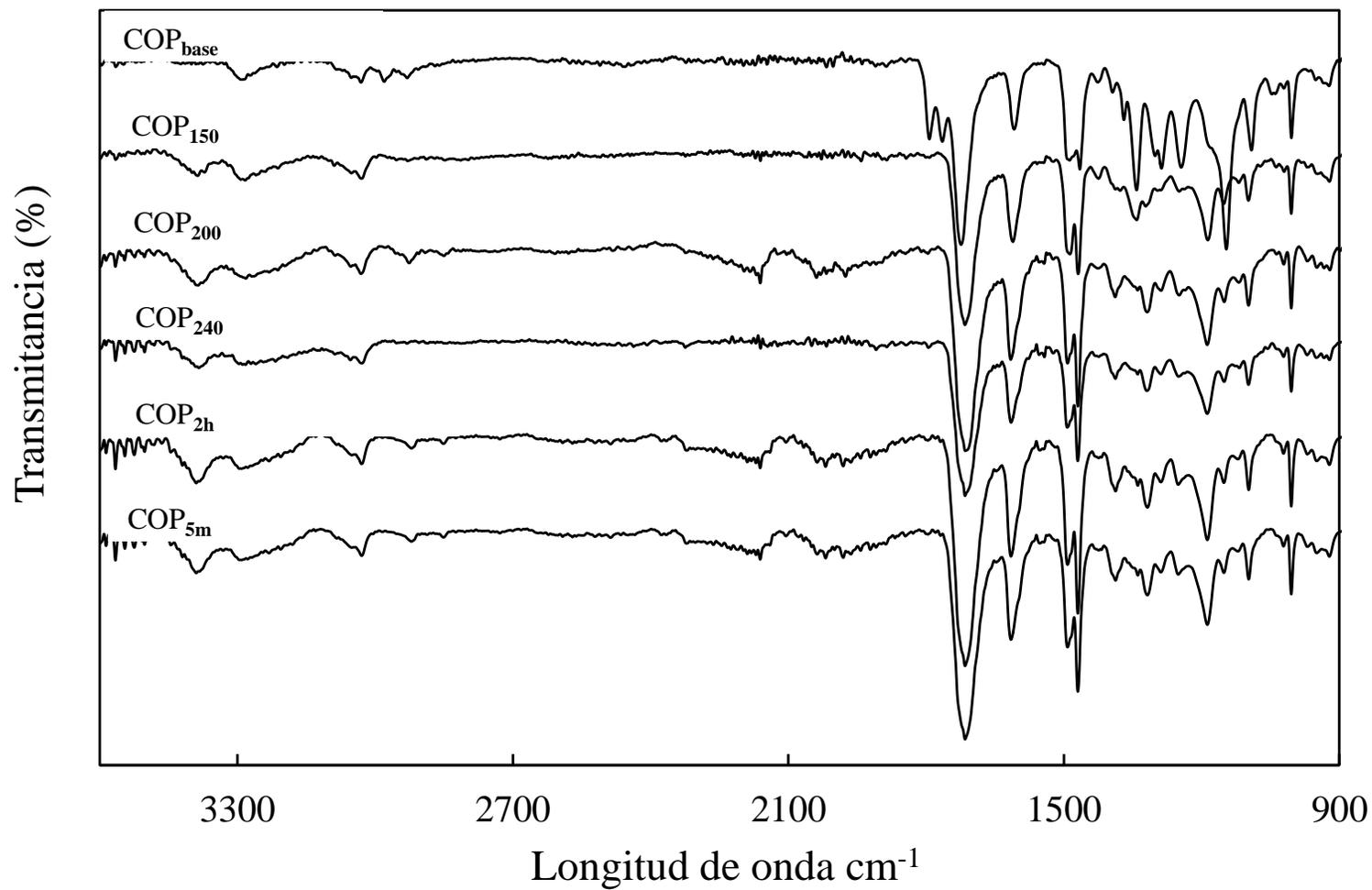


Figura 4.2 Espectros FTIR-ATR para el copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$ y sus membranas térmicamente tratadas a diferentes temperaturas y tiempos.

4.2 Cinéticas de reacción

Se llevaron a cabo isotermas a diferentes temperaturas para establecer un protocolo de tratamiento térmico para seguir la descomposición del BOC en el copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$. La Figura 4.3 muestra las isotermas de la pérdida de peso a 150, 175, 200, y 240 °C por 1 h, a 240 °C por 5 minutos (5m) y, a 150 °C por 1h + 240 °C por 1h (2h).

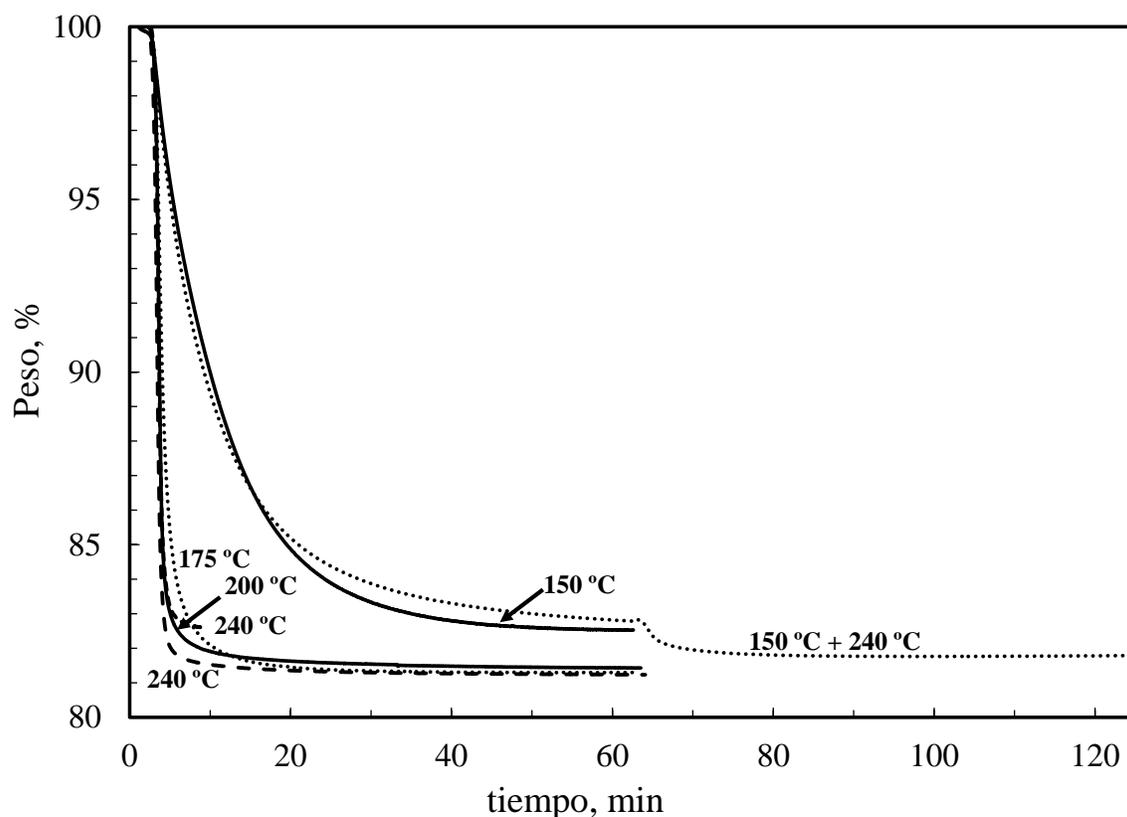


Figura 4.3 Isotermas de descomposición del copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$ determinadas por análisis termogravimétricos en atmósfera de nitrógeno.

La cinética de reacción de la Figura 4.3 muestra que a temperaturas mayores a 150 °C la descomposición térmica del BOC es rápida en tiempos cortos logrando una conversión máxima de $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$ a $[(\text{PN-H})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$. A 150 °C la cinética de reacción es lenta alcanzando una conversión aproximada de 98 %, ya

que aún hay entre un 1-2% en peso de BOC, que se atribuye a una probable estructura química que podría estar conformada de tres bloques $[(\text{PN-H})_x(\text{PN-BOC})_y(\text{PN-Pr})_z]_n$ porque de acuerdo a Sánchez-García y col., la descomposición térmica de BOC en un polímero de PN-BOC lleva a un polímero de PN-H,¹ el material inicial que está siendo usado como modelo en este estudio. Para los copolímeros tratados térmicamente a 200 y 240 °C la cinética de reacción confirma que el BOC ha sido descompuesto totalmente. Esto significa que el copolímero inicial $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$ ha sido totalmente convertido a $[(\text{PN-H})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$ y que probablemente a 240 °C la reacción de entrecruzamiento se está llevando a cabo. A estas temperaturas se confirma que la pérdida de peso es de 18.5-19 %, una cantidad que corresponde a la concentración de BOC inicialmente incorporado al copolímero sin tratamiento térmico. En lo que se refiere a las cinéticas realizadas a 240 °C por 5 minutos y a 150 °C por 1h + 240 °C por 1h, se observa que hay aún entre 1-2% en peso antes de llegar al comportamiento asintótico, lo cual supone que el BOC está todavía presente en la estructura. La cinética a 240 °C por 5 minutos presenta un comportamiento muy similar a la cinética realizada a 150 °C / 1h con similar pérdida de peso.

4.3 Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido

La Figura 4.4 muestra los resultados de los análisis termogravimétricos, TGA, para una membrana del copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$ secada al vacío a 80 °C por 24 h (COP_{base}), y también para las membranas descritas en la Tabla 3.1

Del análisis de ¹H RMN de la Figura 4.1 se sabe que el copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$ está compuesto por aproximadamente un 83 % de la unidad repetitiva de (PN-BOC) y un 17 % de (PN-Pr). El análisis de TGA de COP_{base} muestra que está libre de solvente residual ya que no hay pérdida de peso por debajo de los 150 °C. Además, el termograma claramente presenta tres zonas bien definidas que están caracterizadas por lo siguiente: 1) una pérdida de peso entre los 150 y los 200 °C,

2) un rango de temperaturas entre los 200 y los 500 °C donde no hay pérdida de peso, y 3) una pérdida de peso detectada a temperaturas mayores a 500 °C. La primera pérdida de peso, aproximadamente 18.6 %, corresponde a la descomposición térmica del BOC,¹ este valor correlaciona, con el 21 % de pérdida de peso teórico del BOC en el copolímero $[(\text{PN-BOC})_x-(\text{PN-Pr})_y]_n$. La segunda zona donde no hay pérdida de peso (de los 200 °C a los 500 °C) muestra un rango de temperaturas útil para entrecruzar las unidades repetitivas del grupo propargilo sin pérdida de peso asociada al entrecruzamiento. Finalmente, la pérdida de peso arriba de 500 °C corresponde a la descomposición térmica del copolímero. El análisis de TGA para los copolímeros térmicamente tratados por 1 h a diferentes temperaturas proporciona información respecto a los cambios químicos cualitativos que ocurren en las unidades repetitivas del copolímero. Para el COP₁₅₀, se observa entre 1-2% de pérdida de peso entre 150 y 200 °C, que correspondería a BOC que aún está presente en el copolímero, esta observación es confirmada por el estudio isotérmico de la Figura 4.3. El termograma del COP₂₀₀ no presenta pérdida de peso confirmando que el BOC originalmente incorporado ha sido convertido en su totalidad a PN-H. Finalmente, el termograma del COP₂₄₀ una vez más se confirma que no existe pérdida de peso por efecto de la descomposición del BOC, así mismo tampoco hay una pérdida de peso asociada al entrecruzamiento que a esta temperatura se espera se lleve a cabo. En lo que se refiere a los termogramas de COP_{5m} y COP_{2h} aparentemente no se observa una pérdida de peso indicando presencia de BOC como lo muestra la Figura 4.3, sin embargo, si se aprecia una pérdida de peso después de los 400 °C, pero no podría asociarse a una pérdida de peso debido a un posible entrecruzamiento.

La Figura 4.5 muestra un análisis por calorimetría diferencial de barrido, DSC, para el copolímero $[(\text{PN-BOC})_x-(\text{PN-Pr})_y]_n$ y sus membranas térmicamente tratadas. Una observación cuidadosa en cada DSC muestra que estos copolímeros no presentan una temperatura de transición vítrea, T_g , al menos detectable por DSC, sugiriendo que su T_g podría estar por arriba de su temperatura de descomposición térmica (> 500 °C). Además, el DSC para el COP_{base} revela transiciones asociadas a reacciones químicas, particularmente una relacionada a una endoterma entre 150 y

200 °C, y otra a una exoterma entre 240 y 450 °C. La endoterma corresponde al rango de temperaturas donde la descomposición térmica del BOC ocurre para producir PN-H¹ como se discutió en la Figura 4.4, mientras que la exoterma define un rango de temperaturas donde la reacción de entrecruzamiento por el grupo propargilo ($-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$) puede llevarse a cabo.²⁻⁴ El análisis de DSC llevado a cabo para membranas del copolímero térmicamente tratadas por 1 h a diferentes temperaturas no presenta una endoterma entre 150 y 200 °C confirmando una vez más que la descomposición térmica del BOC ha transformado el bloque de PN-BOC en un bloque de PN-H. Además, el análisis de DSC para la membrana COP₂₄₀ indica que la reacción de entrecruzamiento está avanzando ya que hay una reducción en el área exotérmica que corresponde a la reacción de entrecruzamiento. Aunque, la meta de este trabajo no es precisamente investigar el mecanismo de entrecruzamiento ya que podría proceder de acuerdo a reacciones complejas de acoplamiento,^{5,6} sería interesante probar bajo qué tipo de reacción de entrecruzamiento se ha promovido al vacío a 240 °C por 1 h. Al respecto, en la Figura 4.6 se resumen algunos mecanismos de entrecruzamiento que involucran grupos acetileno, que implican reacciones de acoplamiento a través de los triples enlaces carbono-carbono (acoplamiento Strauss o acoplamiento Glasser) para producir un entrecruzamiento lineal, otro implica una reacción de trimerización simple entre tres grupos acetileno para formar un anillo aromático.⁶

En resumen, los resultados de TGA y DSC indican que la descomposición térmica del BOC y la reacción de entrecruzamiento puede llevarse simultáneamente a cabo a 240 °C por 1 h para producir membranas poliméricas con diferentes estructuras químicas entrecruzadas de acuerdo a los mecanismos descritos en las Figuras 2.6 y 4.6. Finalmente, es importante mencionar que la endoterma que aparece entre 40 y 100 °C en los estudios de DSC podría corresponder, de acuerdo a la literatura, a un rango de temperaturas donde se forman radicales.⁴ Estas interesantes observaciones no forman parte de la meta de esta investigación por lo que su estudio no fue profundizado.

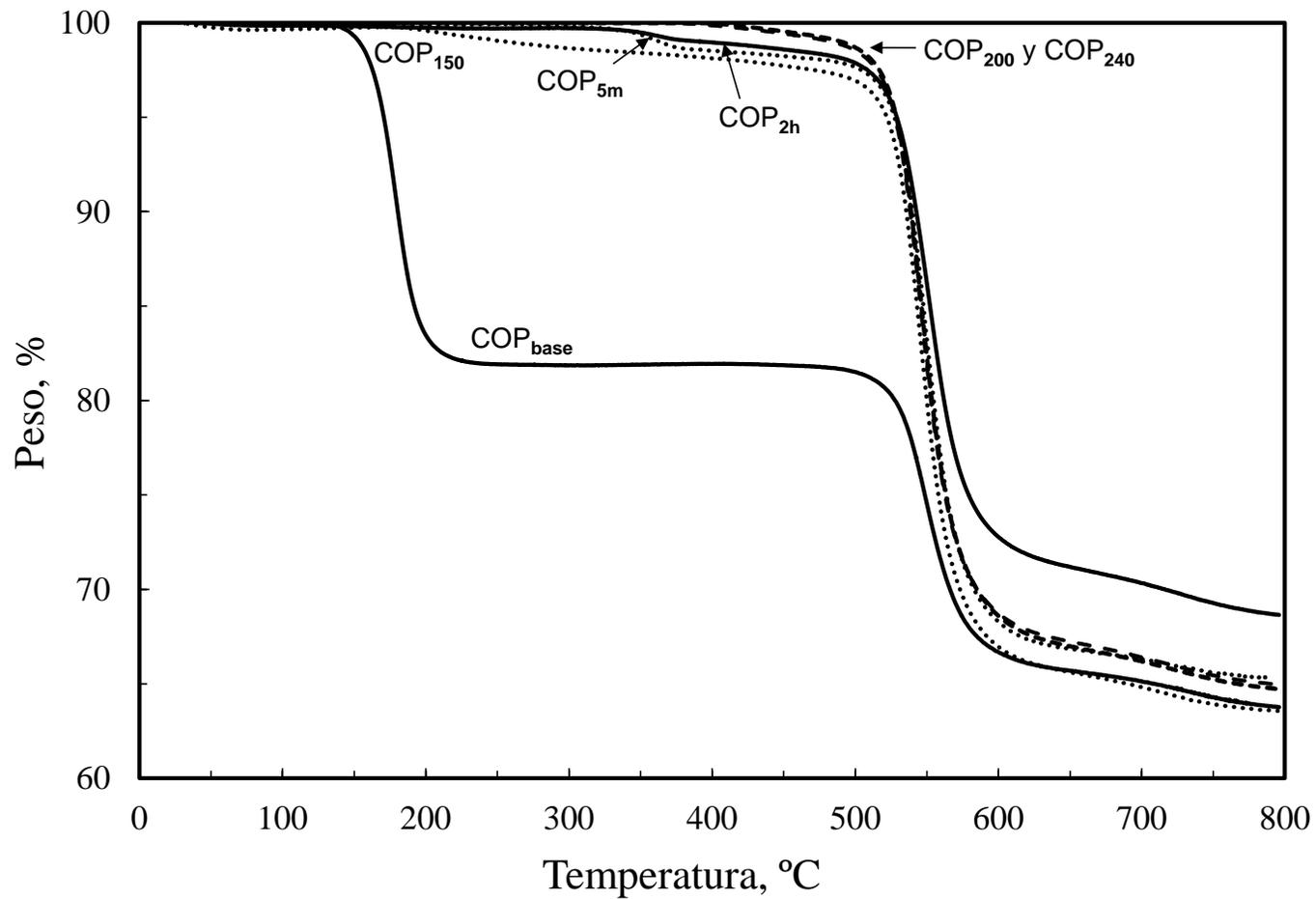


Figura 4.4. Análisis termogravimétricos, a una rampa de 10 °C/min en una atmosfera de N₂, para membranas del copolímero [(PN-BOC)_x-(PN-Pr)_y]_n y sus membranas térmicamente modificadas al vacío a diferentes temperaturas y tiempos.

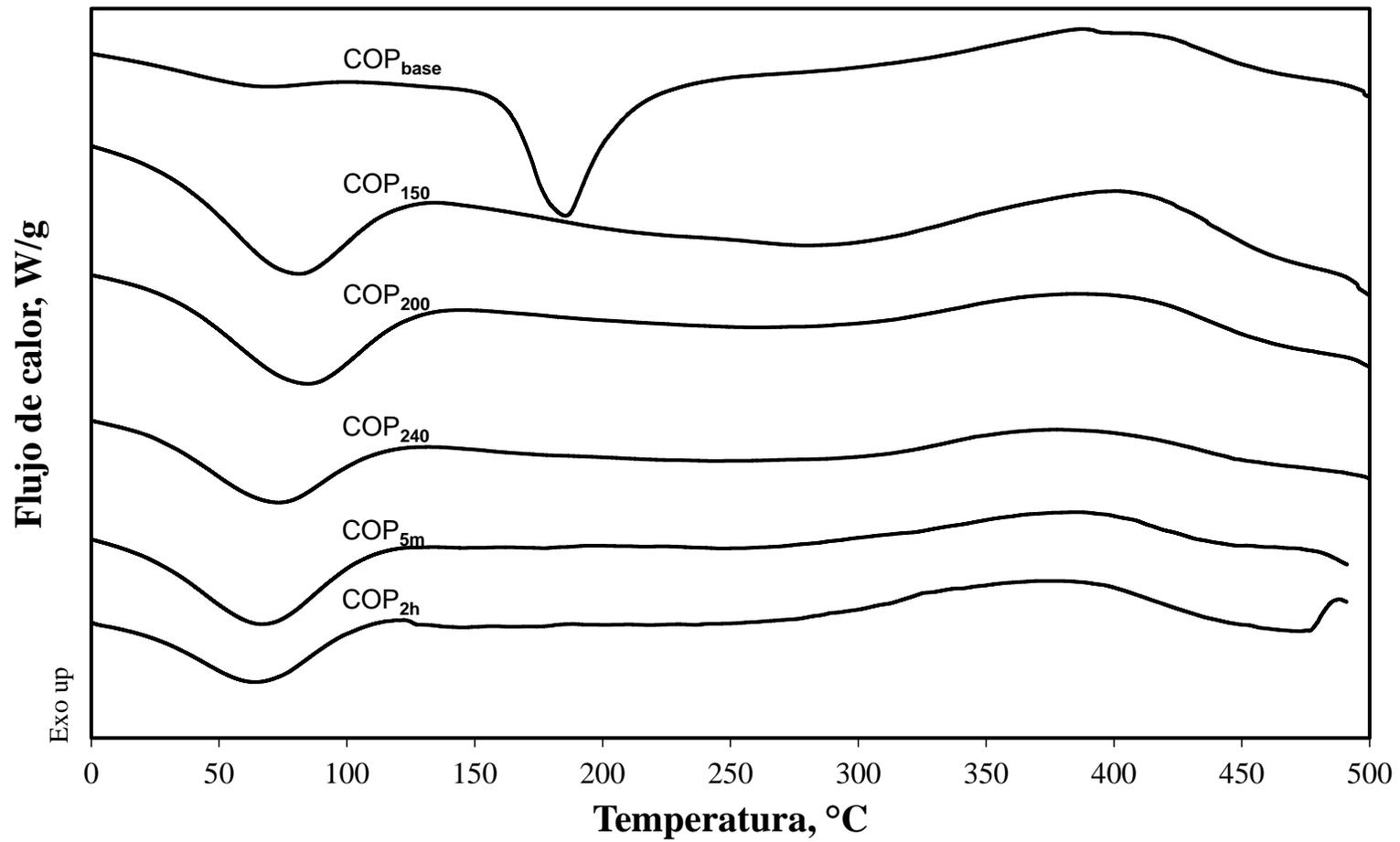


Figura 4.5. Análisis de DSC, a una rampa de 10 °C/min en atmosfera de N₂, para una membrana del copolímero [(PN-BOC)_x(PN-Pr)_y]_n y sus membranas térmicamente modificadas al vacío a diferentes temperaturas y tiempos.

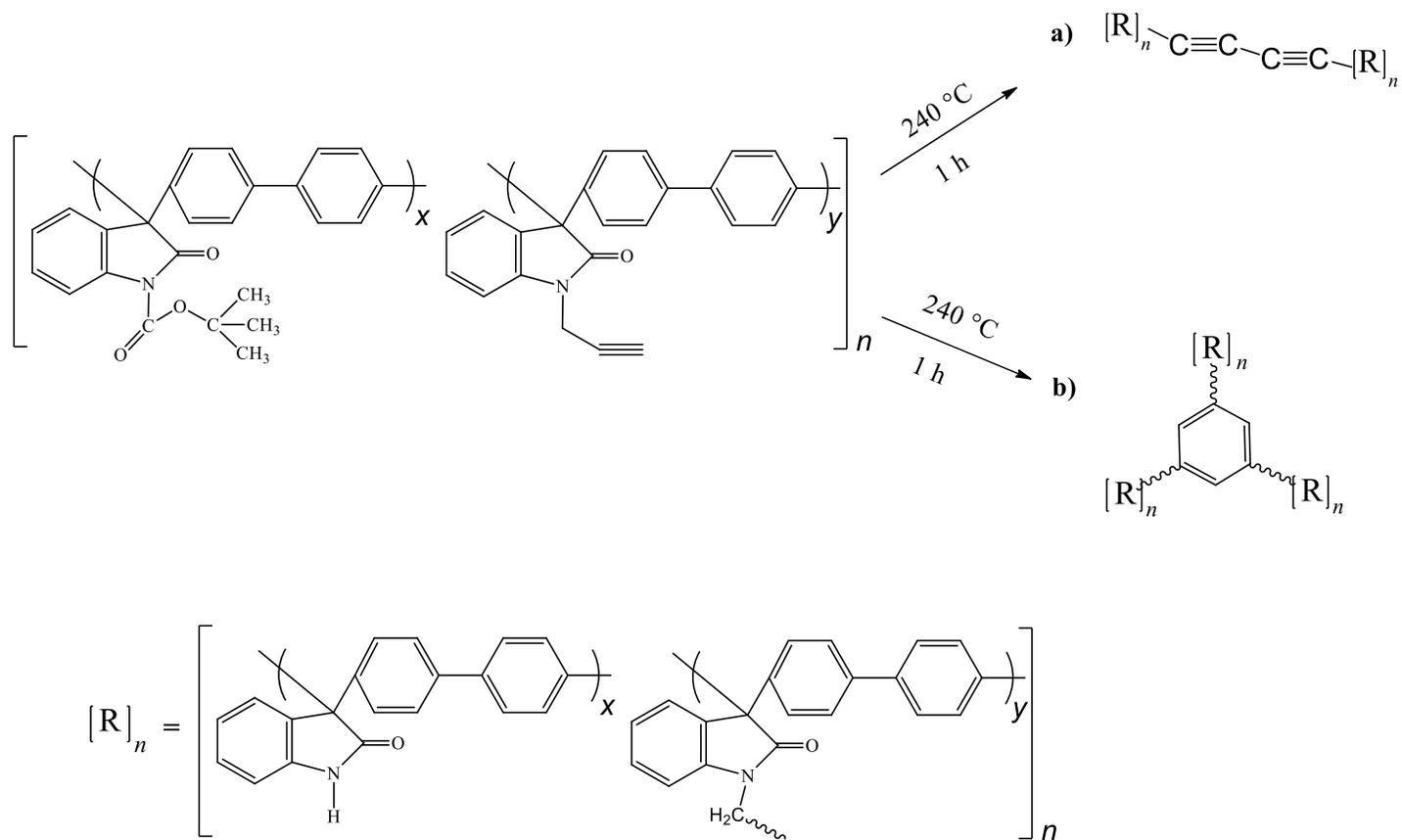


Figura 4.6. Posibles mecanismos de entrecruzamiento para producir una membrana entrecruzada a partir de un copolímero $[(\text{PN-BOC})_x\text{-(PN-Pr)}_y]_n$ que ha sido térmicamente tratado al vacío a 240 °C por 1 h. Parte (a) implica un entrecruzamiento lineal, mientras que la parte (b) implica un entrecruzamiento para formar un anillo aromático.

4.4 Propiedades de transporte de gases.

4.4.1 Efecto de la temperatura de tratamiento.

En la Tabla 1 se muestran los resultados de los coeficientes de permeabilidad de gases y los factores de selectividad ideal para diferentes gases, medidos a 35 °C y 2 bar, y 72 h después de su respectivo tratamiento térmico, así como el volumen específico, fracción de volumen libre, FFV, y d -spacing para las diferentes membranas del copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$ estudiadas en este trabajo.

Para todos los gases, el efecto de incrementar la temperatura de tratamiento térmico resultó en una disminución en los coeficientes de permeabilidad de gases con respecto al COP_{base} . Este efecto es asociado a la densificación promovida por la temperatura de tratamiento térmico y por los cambios químicos en la estructura del polímero debido a la descomposición térmica del BOC que se lleva a cabo de 150 a 200 °C y la reacción de entrecruzamiento a 240 °C.

Una observación interesante es que los valores de los coeficientes de permeabilidad del $\text{COP}_{5\text{m}}$ son muy similares a los correspondientes del COP_{150} reflejándose el mismo comportamiento en la selectividad ideal, ambos tratamientos presentaron una pérdida de peso entre 1 y 2% como se observó en la Figura 4.3.

En el caso del $\text{COP}_{2\text{h}}$ sus coeficientes permeabilidad y factores de selectividad ideal son muy similares al COP_{240} , pero a diferencia de este último el $\text{COP}_{2\text{h}}$ aún presenta un porcentaje ligeramente menor a 1% de presencia de BOC en su estructura (ver Figura 4.3). Estas observaciones también se ven reflejadas en los valores del volumen específico y la FFV, comprobando de alguna manera que los cambios en la estructura química debido al efecto del tratamiento térmico llevan a reacomodos muy similares en cada uno de los casos.

Otra observación es que las reducciones en la permeabilidad correlacionan con las correspondientes reducciones en el volumen específico, FFV y d -spacing (los patrones de difracción de rayos X se pueden ver en el Apéndice D). Es importante mencionar que para la evaluación del volumen ocupado, V_0 , en la membrana

entrecruzada a 240 °C, se asumió que está formada de una mezcla homogénea de un 93 % entrecruzada, y un 7% no entrecruzada de la membrana basada en $[(\text{PN-H})_x-(\text{PN-Pr})_y]_n$. Esto fue obtenido mediante pruebas de solubilidad realizadas en NMP y DMSO para determinar el contenido en gel de las membranas estudiadas (ver apéndice E). Los resultados arrojaron que los copolímeros COP₁₅₀, COP₂₀₀ y COP_{5m}, fueron completamente solubles indicando que en ninguno de estos tratamientos se ha llevado a cabo alguna reacción de entrecruzamiento. El COP₂₄₀ resultó insoluble en un 93% en ambos solventes, mostrando que la reacción de entrecruzamiento se ha llevado a cabo.

En la membrana entrecruzada (COP₂₄₀), el efecto neto en las reducciones en la permeabilidad, están asociadas a incrementos en la selectividad, y es altamente dependiente de los diámetros cinéticos de los gases, por ejemplo, las disminuciones observadas en $P(\text{O}_2)$ y $P(\text{CO}_2)$ son de 46 y 44 % respectivamente y están asociadas con moderadas mejoras en la selectividad ideal para los pares de gases O₂/N₂ y CO₂/N₂, mientras que la reducción del 30 % en $P(\text{H}_2)$ está acompañada por una mejora en la selectividad de H₂/CH₄ que prácticamente duplica los valores de selectividad determinados para el COP_{base} (incrementa de 21 a 40). Una posible explicación podría encontrarse en el hecho de que esta membrana está compuesta de un copolímero entrecruzado en un 93% con el restante 7% no entrecruzado. Incluso, de acuerdo a la Figura 4.6 hay dos posibles mecanismos de entrecruzamiento que podrían acoplarse al copolímero estudiado, por lo que la hipótesis se basa en que el 93% de copolímero entrecruzado bien podría estar formado por fracciones de ambos mecanismos. La Tabla 4.1 también reporta dos valores de FFV que podría poseer el copolímero entrecruzado de acuerdo a estos dos mecanismos mencionados previamente. El valor más pequeño de FFV (0.147) correspondería al caso en donde las unidades repetitivas se entrecruzan linealmente. El valor más grande de FFV (0.149) correspondería al caso en el que el entrecruzamiento se lleva cabo de manera que se forma un anillo aromático entre tres grupos propargilo.

Tabla 4.1. Coeficientes de permeabilidad de gases y selectividad ideal, (35 °C, 2 bar y 72 h), volumen específico, FFV y d -spacing para membranas descritas en la Tabla 3.1 basadas en el copolímero [(PN-BOC) $_x$ -(PN-Pr) $_y$] $_n$.

Membrana	Permeabilidad ^a , Barrers			Selectividad ideal,				V(30 °C), ^b	FFV ^c	d -spacing, ^f Å
	$P(i)$			$P(i)/P(j)$				cm ³ /g		
	H ₂	O ₂	CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	H ₂ /CH ₄	CO ₂ /CH ₄			
COP _{base}	60	9.6	58	4.6	28	21	20	0.856	0.170	8.1; 5.4
COP ₁₅₀	58	7.6	43	5.2	29	36	27	0.829	0.148	7.6; 5.3
COP ₂₀₀	54	7.2	40	5.0	28	33	24	0.828	0.147	7.9; 5.3
COP ₂₄₀	42	5.1	32	5.4	34	40	31	0.828	0.149 ^d ;0.147 ^e	7.5; 5.6
COP _{5m}	59	7.3	37	5.4	27	36	23	0.829	0.147	7.1; 5.3
COP _{2h}	43	5.6	33	5.3	31	36	27	0.828	0.146	7.1; 5.3

a. 1 Barrer = 1×10^{-10} cm³ STP cm/cm² s cmHg.

b. Volumen específico determinado a 30 °C en una columna de gradiente de densidad.

c. FFV calculado según ecuación 3.17

d. FFV para una membrana entrecruzada en un 93%, asumiendo un entrecruzamiento lineal (ver Figura 4.6).

e. FFV para una membrana entrecruzada en un 93%, asumiendo un entrecruzamiento para formar un anillo aromático (ver Figura 4.6).

f. d -spacing calculado a partir de la difracción pico máximo aplicando la ecuación de Bragg.

4.4.2 Efecto del tiempo de envejecimiento en la permeabilidad de gases

La Figura 4.7 muestra los coeficientes de permeabilidad en función de tiempo de envejecimiento para los gases (a) H₂, (b) O₂, (c) N₂, (d) CH₄ y (e) CO₂, de las diferentes membranas del copolímero [(PN-BOC)_x(PN-Pr)_y]_n tratadas térmicamente a diferentes temperaturas. El efecto del tiempo de envejecimiento para todos los gases y los diferentes tratamientos térmicos es notorio, observándose reducciones drásticas en la permeabilidad de los gases medidos. Siendo que el COP₁₅₀ presenta la mayor pérdida de permeabilidad en el tiempo en todos los gases (aproximadamente 50 %), esto podría explicarse por el hecho de que bajo estas condiciones de tratamiento térmico se lleva a cabo un cambio estructural muy importante, es decir, se desprende el grupo colgante BOC de la unidad repetitiva para dar paso a un solo átomo de H¹, es decir, pasa de [(PN-BOC)_x(PN-Pr)_y]_n a [(PN-H)_x(PN-Pr)_y]_n. El tratamiento base (COP_{base}) pierde en promedio 40 % de permeabilidad a todos los gases durante el tiempo aquí medido (aproximadamente 1320 h). El mismo comportamiento se presenta para el COP_{5m}. En el caso del COP₂₀₀ la caída de permeabilidad durante el tiempo de envejecimiento fue de aproximadamente 30 % en todos los gases. Una observación importante se dio para el caso de H₂, los coeficientes de permeabilidad del COP₂₄₀ mostraron un incremento del 7 % con respecto a su valor inicial. El resto de los gases para este tratamiento térmico presenta pequeñas reducciones en los P_i durante las 2000 h de estudio, siendo un 3% para el O₂ y entre 10 y 18 % para el resto de los gases. Esto confirma que ha sucedido un cambio importante a nivel estructural como se ha mencionado previamente, el polímero está entrecruzado en un porcentaje y ello permite que los cambios en la permeabilidad vs tiempo sean menores. Los gases con diámetro cinético más grande (N₂ y CH₄) presentaron reducciones en la permeabilidad más grandes independientemente del tratamiento térmico.

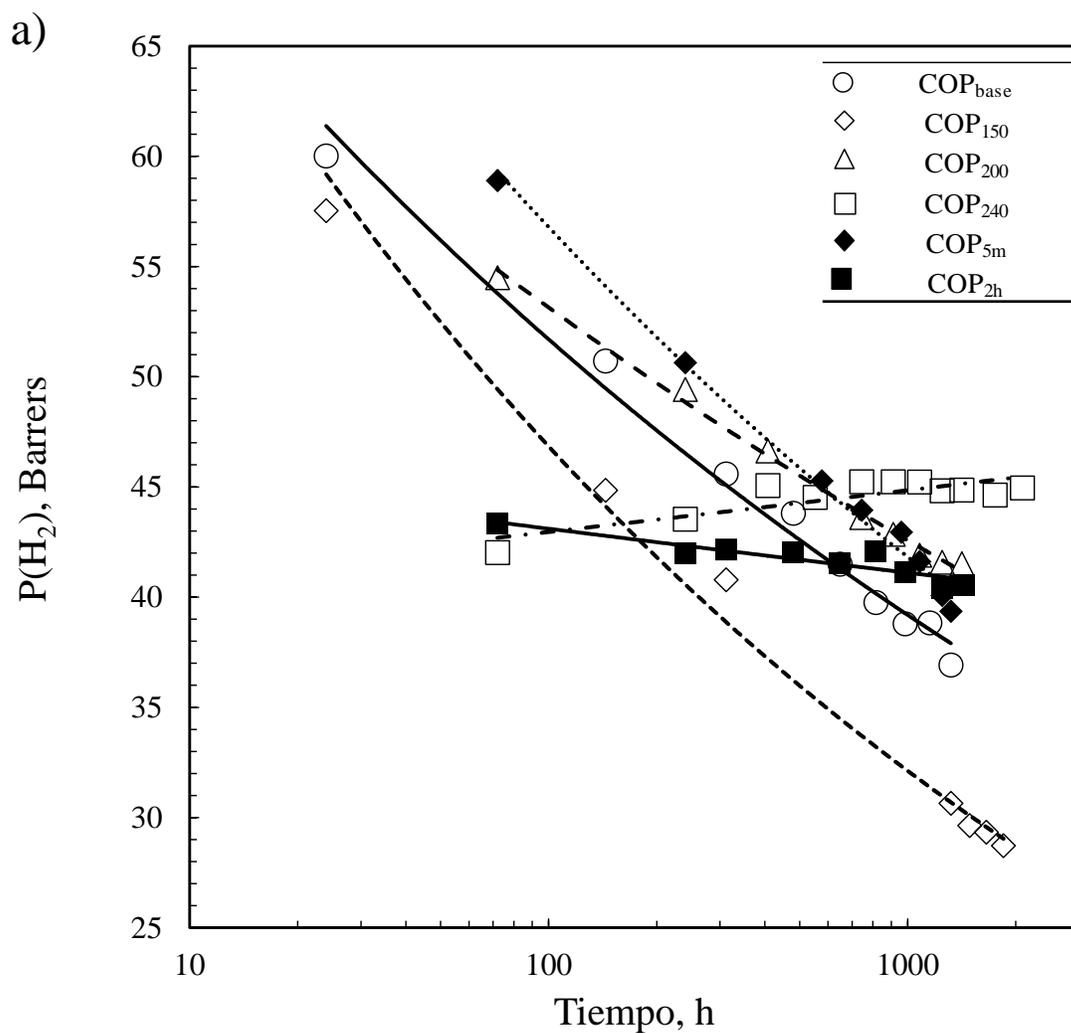


Figura 4.7a Coeficientes de permeabilidad de H₂ en función de tiempo de envejecimiento de las diferentes membranas del copolímero [(PN-BOC)_x(PN-Pr)_y]_n.

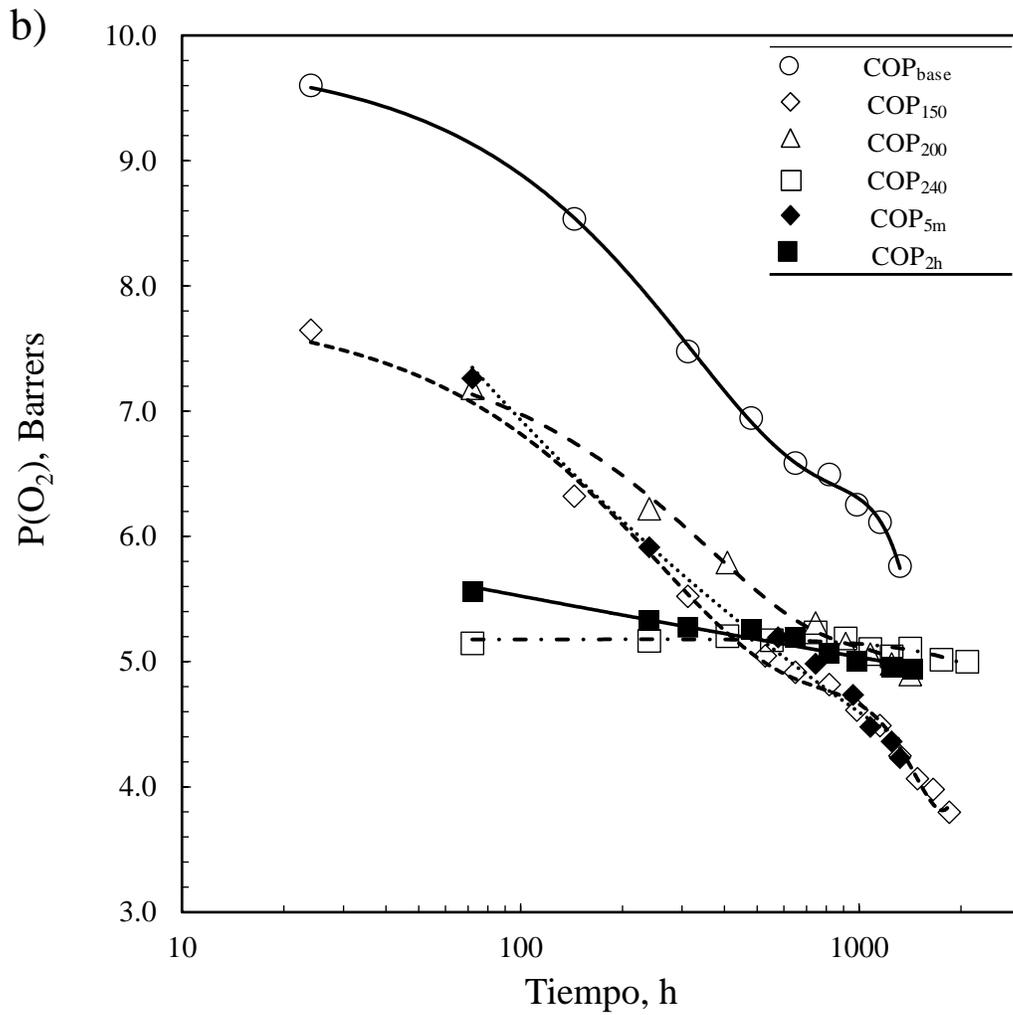


Figura 4.7b Coeficientes de permeabilidad de O₂ en función de tiempo de envejecimiento de las diferentes membranas del copolímero [(PN-BOC)_x(PN-Pr)_y]_n.

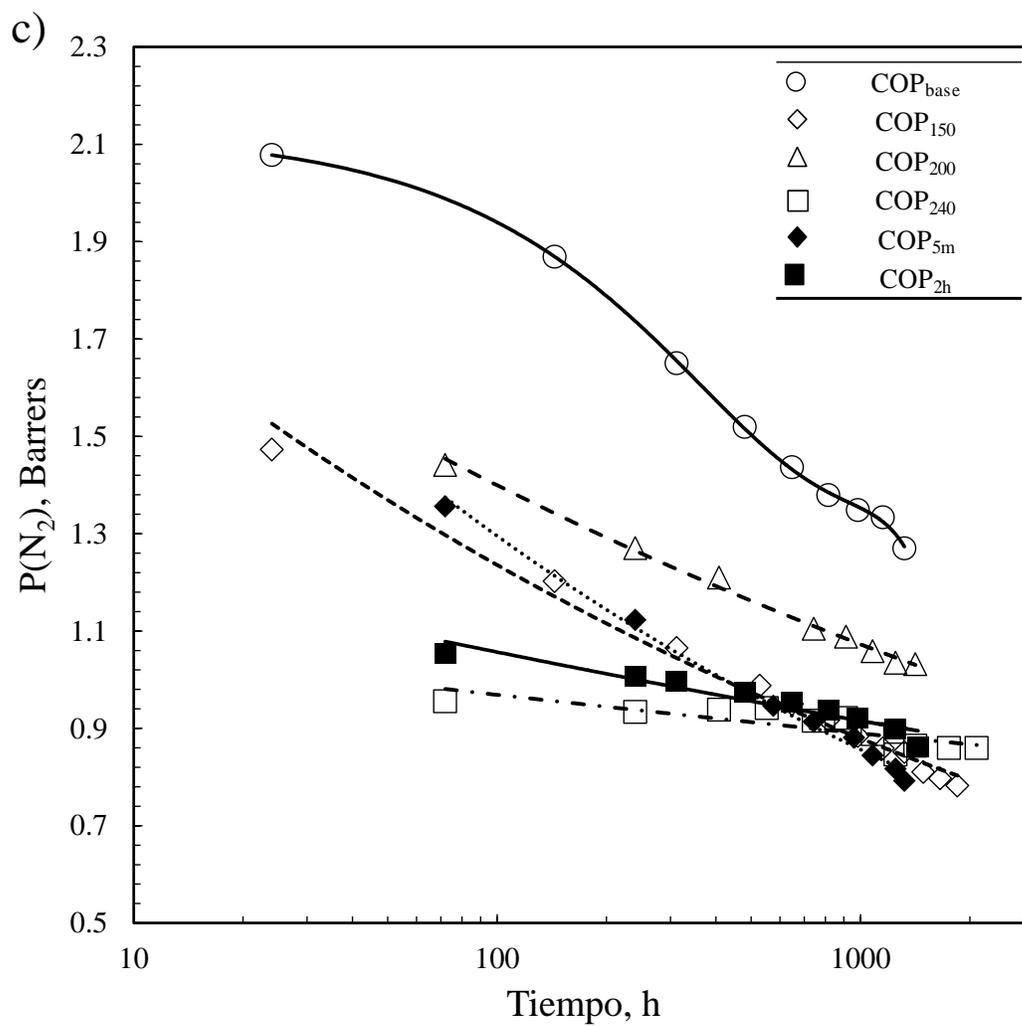


Figura 4.7c Coeficientes de permeabilidad de N_2 en función de tiempo de envejecimiento de las diferentes membranas del copolímero $[(PN-BOC)_x-(PN-Pr)_y]_n$.

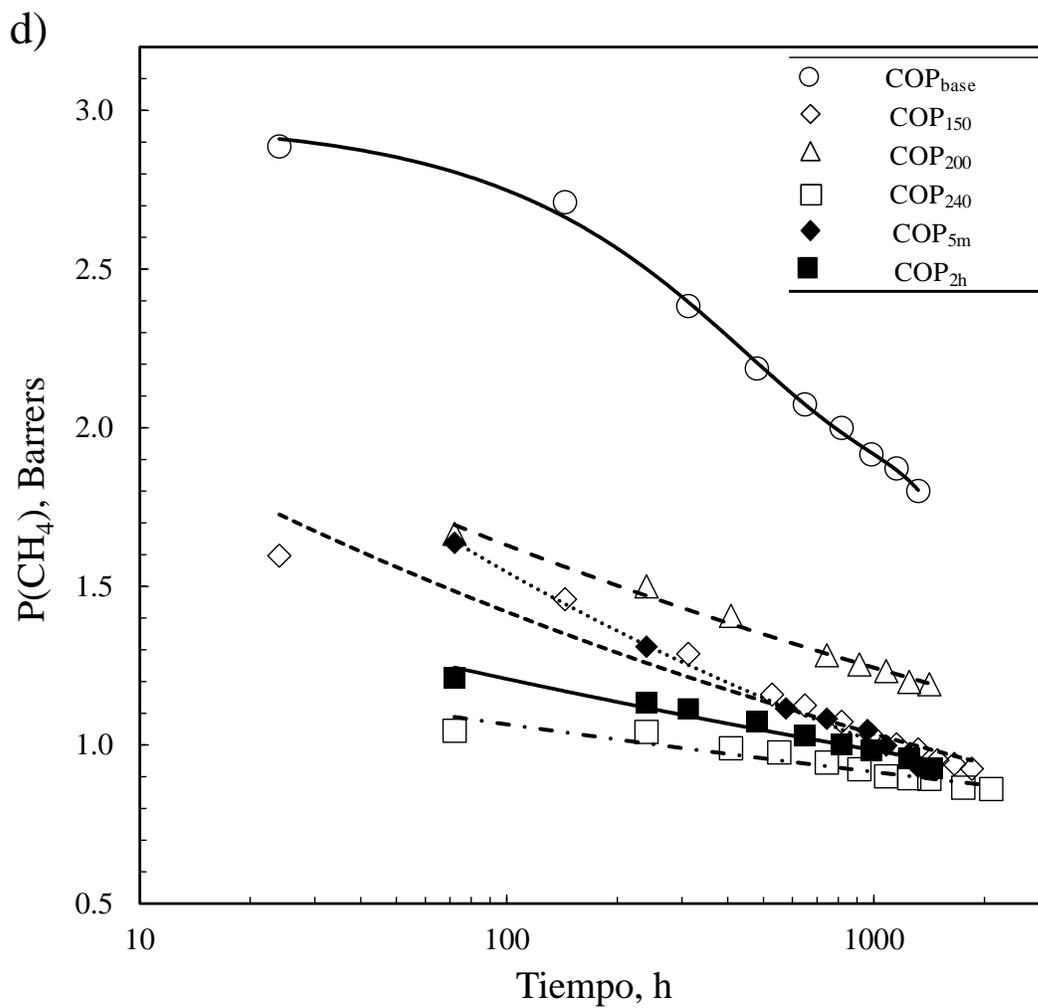


Figura 4.7d Coeficientes de permeabilidad de CH₄ en función de tiempo de envejecimiento de las diferentes membranas del copolímero [(PN-BOC)_x(PN-Pr)_y]_n.

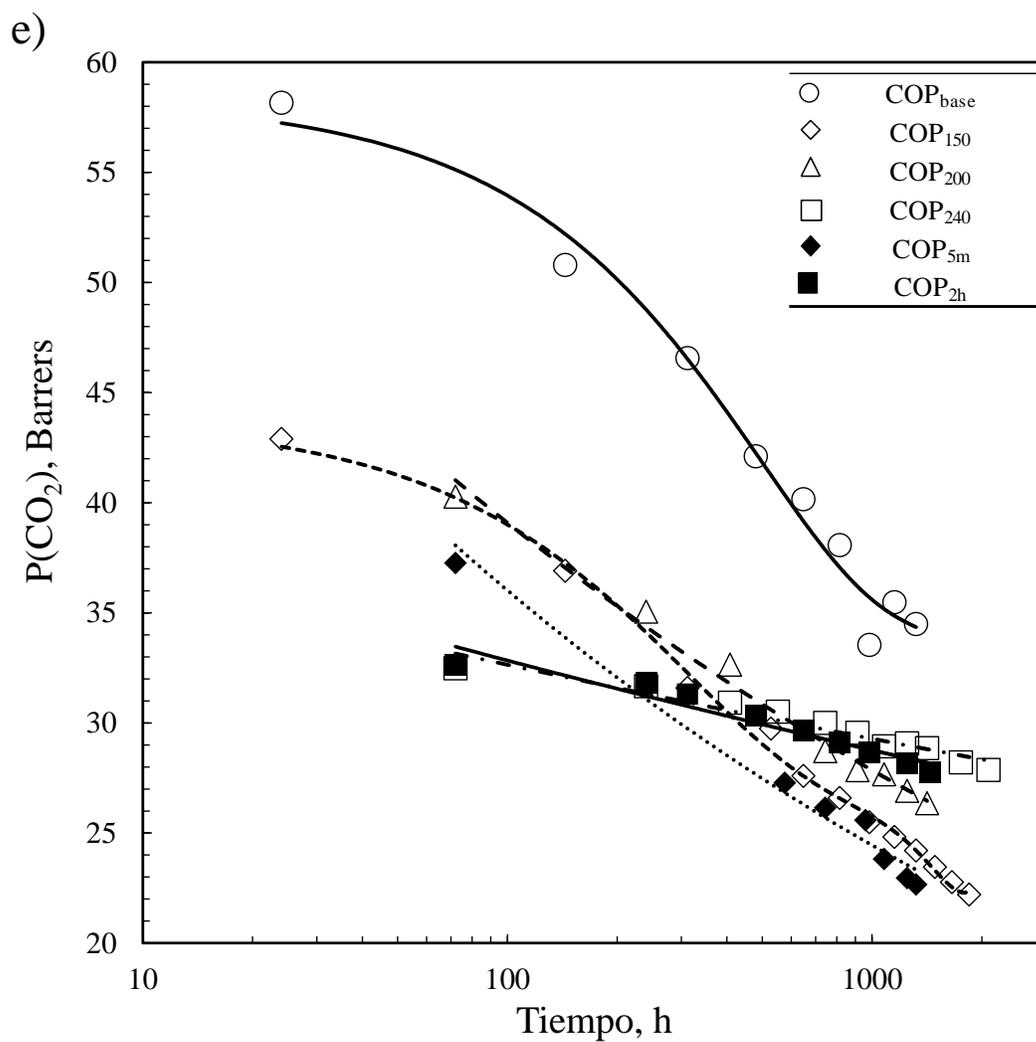


Figura 4.7e Coeficientes de permeabilidad de CO_2 en función de tiempo de envejecimiento de las diferentes membranas del copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$.

Para ilustrar el efecto del tiempo de envejecimiento en la permeabilidad de gases, se realizó un análisis de la velocidad de cambio de los coeficientes de permeabilidad de gases con el tiempo de envejecimiento, $\Delta P(i)/\Delta t$. La Figura 4.8 muestra la velocidad de cambio de la permeabilidad de los gases (a) H₂, (b) O₂, (c) N₂, (d) CH₄ y (e) CO₂ en función del tiempo, medidos a 35°C y 2 bar, en membranas del copolímero [(PN-BOC)_x-(PN-Pr)_y]_n tratadas térmicamente a diferentes temperaturas. El inserto en la Figura 4.8 para cada gas medido, reporta la velocidad de envejecimiento determinado como $[-\partial \log P / \partial \log t]$.^{8,9} Para cada gas, los cambios en los coeficientes de permeabilidad son notablemente más altos en las membranas COP₁₅₀, COP_{5m} y COP_{base} (prácticamente en el mismo orden de magnitud), seguidas por el COP₂₀₀ que los valores correspondientes para las membranas COP_{2h} y COP₂₄₀. En todos los casos, conforme pasa el tiempo en el que son evaluados los valores tienden a cero, en mayor magnitud para los copolímeros COP₁₅₀, COP_{5m} y COP_{base}, y COP₂₀₀, siendo que los copolímeros COP_{2h} y COP₂₄₀ inicialmente presentan una tendencia muy cercana a cero, por lo que los valores observados se mantienen practicante constantes, en mayor medida para el COP₂₄₀. De hecho, los valores presentados en las tablas insertas en las Figuras 4.8 (a-d), reportan la velocidad a la que la permeabilidad de cada copolímero estudiado está cambiando con el tiempo. Dichos valores muestran que la velocidad de envejecimiento disminuye con el tratamiento térmico, ya que a mayor temperatura se están llevando a cabo cambios en la estructura del copolímero, primero el desprendimiento del grupo colgante BOC a 150 °C, cuya estructura es voluminosa por lo que la velocidad de cambio en la permeabilidad es incluso más alta que el copolímero base. Otro cambio importante en la estructura del copolímero se da cuando la membrana se entrecruza, por lo que la velocidad de cambio se ve reflejado cuando esto sucede, siendo valores muy pequeños o cercanos a cero en todos los gases. El entrecruzamiento ha mitigado el efecto del tiempo de envejecimiento en los coeficientes de permeabilidad, esto puede ser una consecuencia de una disminución en el volumen libre relajado, RFV, previamente definido. En otras palabras, el RFV se aproxima a cero, esto representaría un menor

cambio en la densificación con el tiempo de envejecimiento. Esta explicación está basada en el típico comportamiento del volumen específico-temperatura en los polímeros vítreos, y es demostrada indirectamente por las disminuciones experimentales en las velocidades de envejecimiento con la temperatura de tratamiento térmico, ya que la velocidad de envejecimiento para cada gas en la membrana entrecruzada no es cero y depende del tipo de gas que está siendo permeado, por lo tanto sería interesante analizar el efecto del tiempo de envejecimiento, a alto vacío (10^{-3} Torr), en los cambios asociados en la permeabilidad a gases. El efecto de envejecimiento al vacío es más notorio en los valores de permeabilidad de CH_4 , N_2 y CO_2 , y en menor medida para el caso del O_2 , el cual reporta una velocidad de envejecimiento de 0.009.

Una observación importante se da en el caso particular del H_2 , la velocidad de envejecimiento es positiva, esto significa que $P(\text{H}_2)$ está ligeramente incrementando con el tiempo. Por otro lado, estos cambios se reflejan en la selectividad de gases de las membranas dependiendo del tipo de par de gases medido.

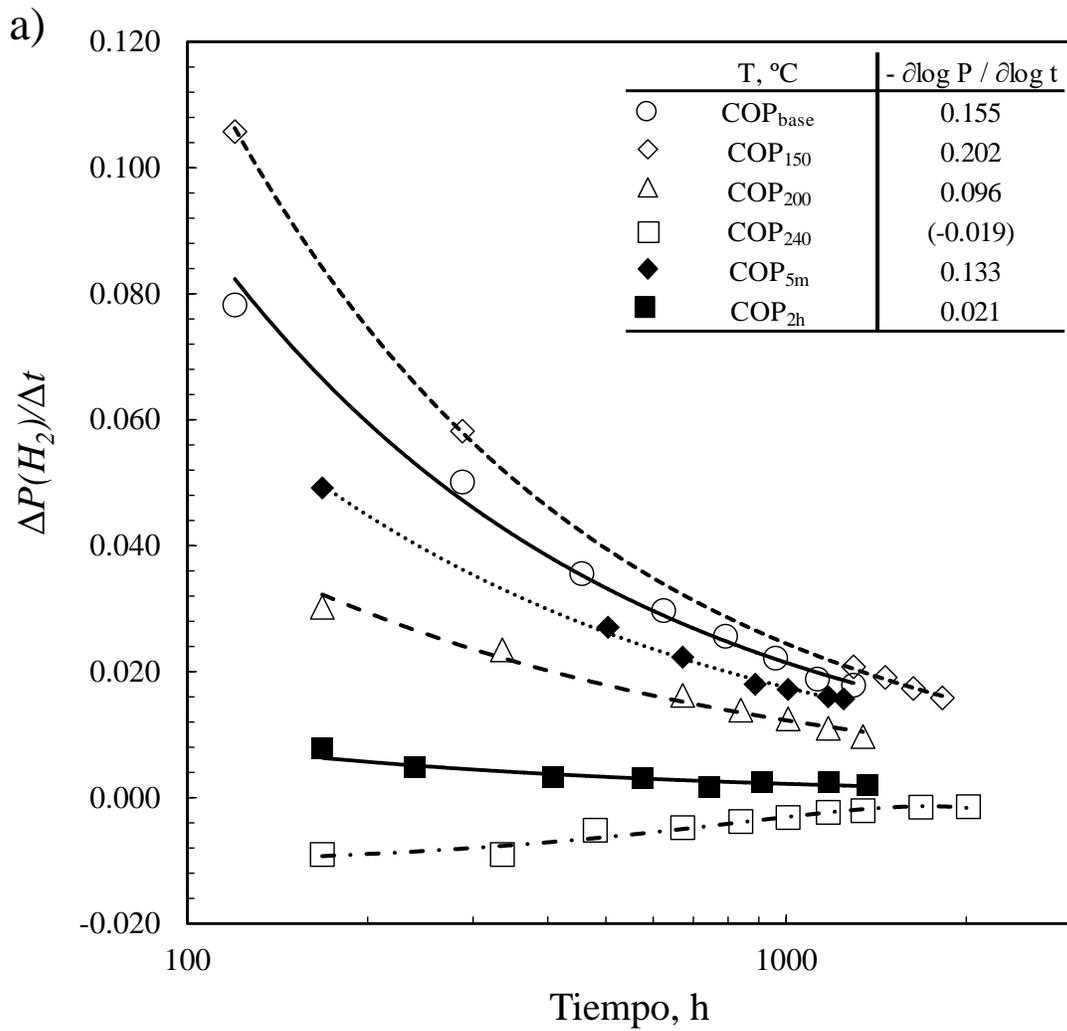


Figura 4.8a Tasa de cambio de los coeficientes de permeabilidad de H₂ como función del tiempo de envejecimiento en membranas del copolímero [(PN-BOC)_x(PN-Pr)_y]_n.

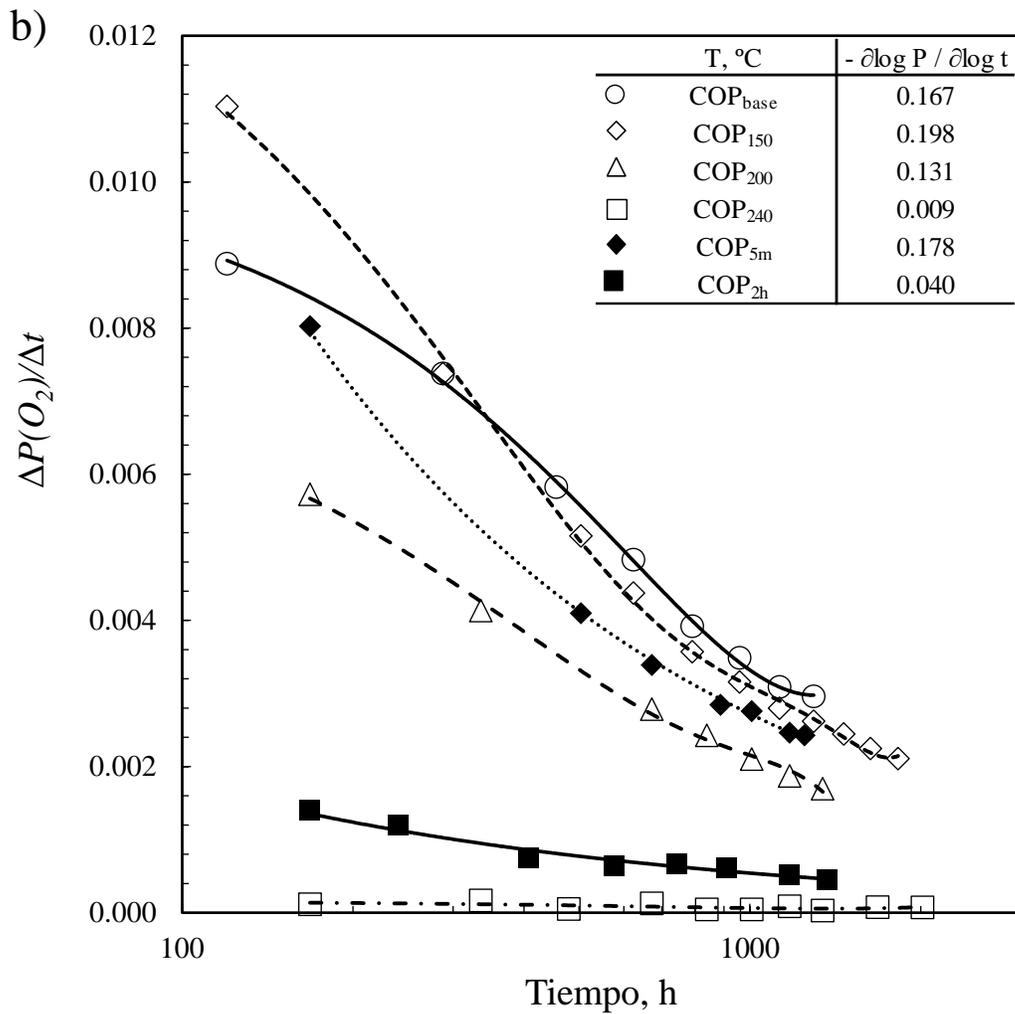


Figura 4.8b Tasa de cambio de los coeficientes de permeabilidad de O₂ como función del tiempo de envejecimiento en membranas del copolímero [(PN-BOC)_x(PN-Pr)_y]_n.

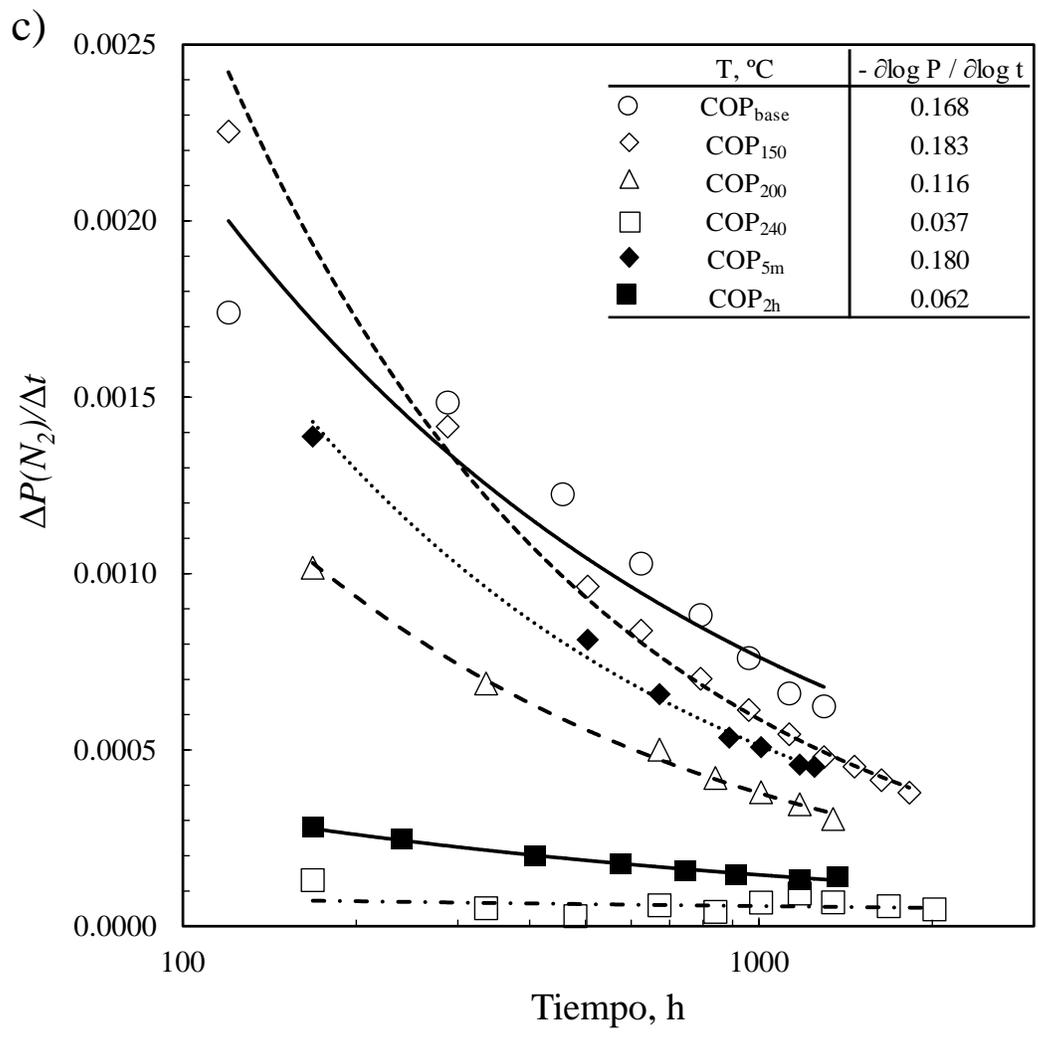


Figura 4.8c Tasa de cambio de los coeficientes de permeabilidad de N₂ como función del tiempo de envejecimiento en membranas del copolímero [(PN-BOC)_x(PN-Pr)_y]_n.

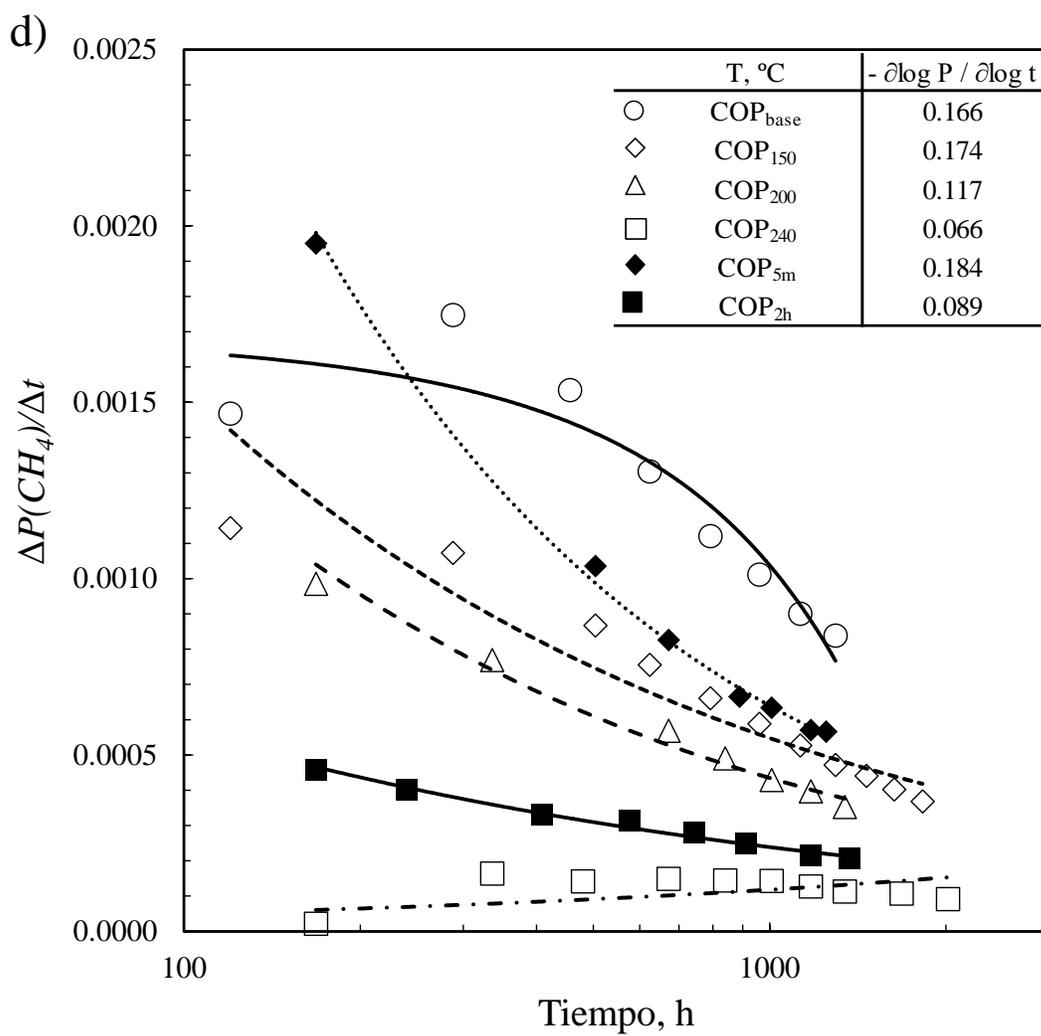


Figura 4.8d Tasa de cambio de los coeficientes de permeabilidad de CH₄ como función del tiempo de envejecimiento en membranas del copolímero [(PN-BOC)_x(PN-Pr)_y]_n.

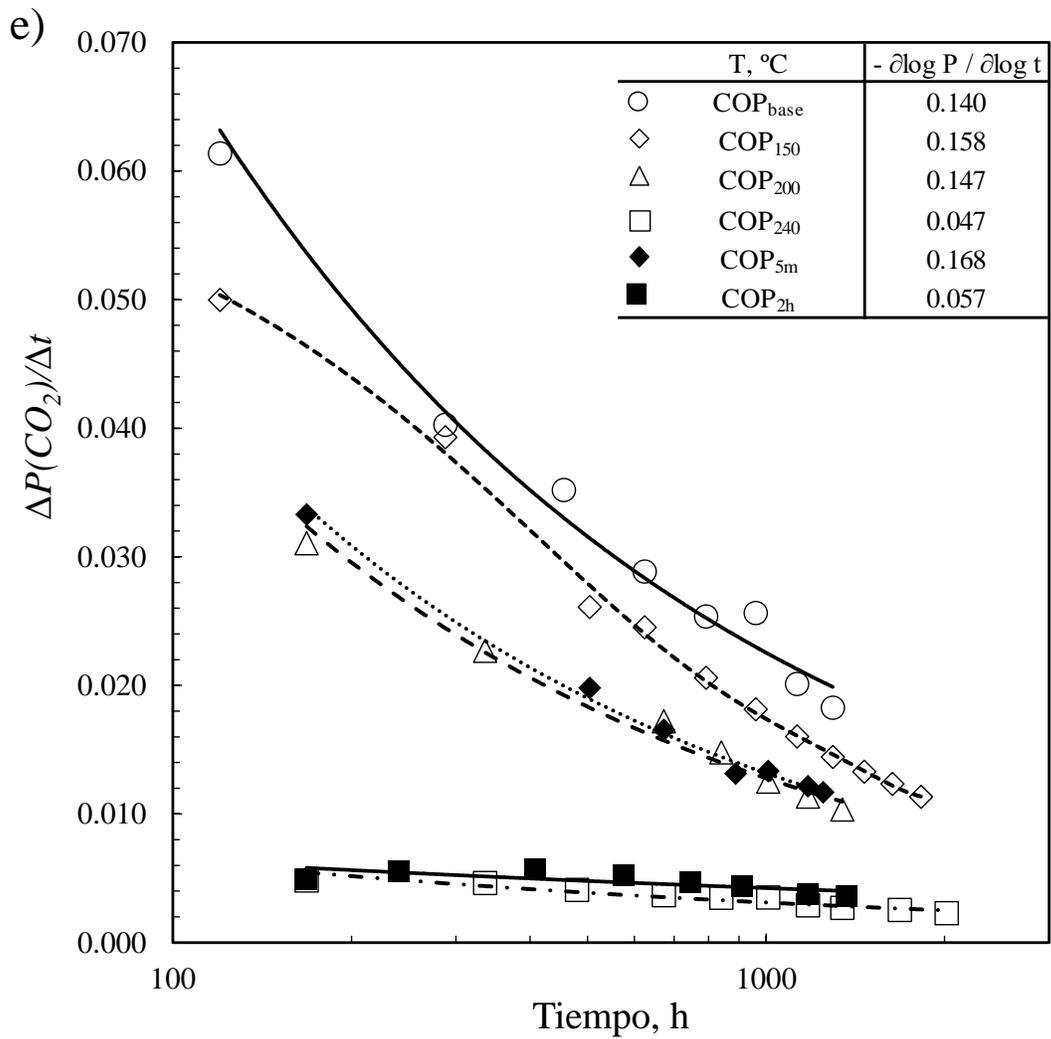


Figura 4.8e Tasa de cambio de los coeficientes de permeabilidad de CO₂ como función del tiempo de envejecimiento en membranas del copolímero [(PN-BOC)_x(PN-Pr)_y]_n.

4.4.3 Efecto del tiempo de envejecimiento en la selectividad ideal

La Figura 4.9 muestra los correspondientes factores de separación ideal como función del tiempo de envejecimiento para los pares de gases (a) H_2/CH_4 , (b) O_2/N_2 , (c) CO_2/CH_4 y (d) CO_2/N_2 . Para todos los gases mostrados, en cualquier membrana, independientemente de su tratamiento térmico el factor de separación ideal no cambia con el tiempo de envejecimiento, como debía esperarse. Los cambios mostrados se observan solo por efecto del tratamiento térmico y no por el tiempo de envejecimiento. Sin embargo, específicamente para el par de gases H_2/CH_4 , la selectividad incrementa de 40 a 50, lo cual confirma que el proceso de densificación está ocurriendo, incluso que ha sido mitigado por efecto del entrecruzamiento. Además, el hecho de que la selectividad incrementa con el tiempo de envejecimiento a alto vacío sugiere que los cambios en el volumen libre relajado en la membrana entrecruzada llevan a redistribuciones de volumen libre de “grandes huecos transitorios” a “pequeños huecos transitorios”. Estas redistribuciones deberían ser favorables a gases con diámetros cinéticos pequeños como el H_2 , el cual esta experimentalmente soportado por una velocidad de envejecimiento positiva y desfavorablemente para gases de diámetro cinético grande, como esta experimentalmente representado por una velocidad de envejecimiento negativo, mostrado en el orden $CH_4 > N_2 > CO_2 > O_2$. Quizá, un polímero sujeto a envejecimiento a alto vacío (10^{-3} Torr) como es el caso de las membranas estudiadas en este trabajo, esté llevando a diferentes redistribuciones de volumen libre incluso con poros de distinta forma geométrica comparadas con las correspondientes redistribuciones que se llevan a cabo cuando los materiales poliméricos son añejados a temperatura y presión atmosférica.

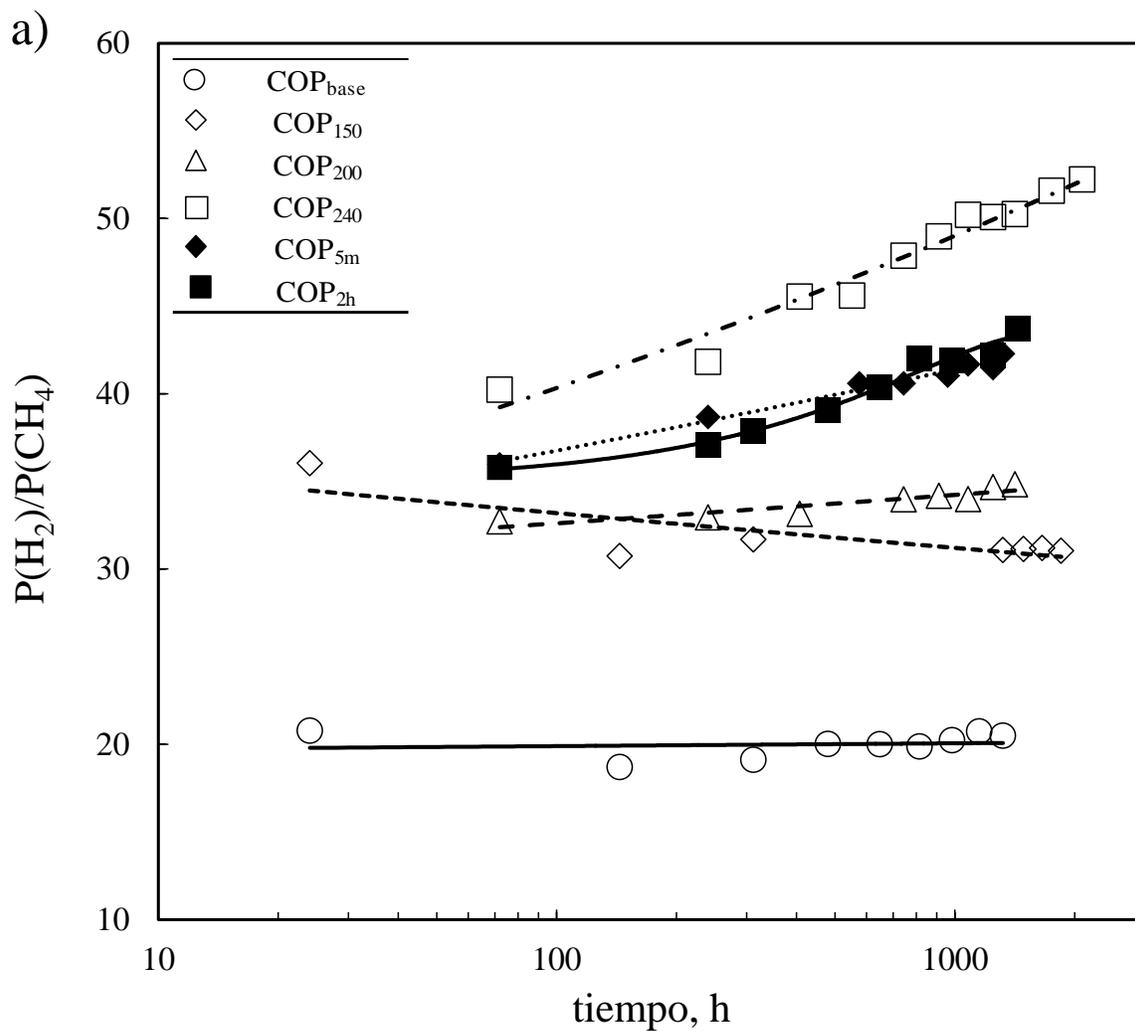


Figura 4.9a Selectividad ideal para el par de gases H_2/CH_4 como función del tiempo de envejecimiento en membranas del copolímero $[(PN-BOC)_x-(PN-Pr)_y]_n$.

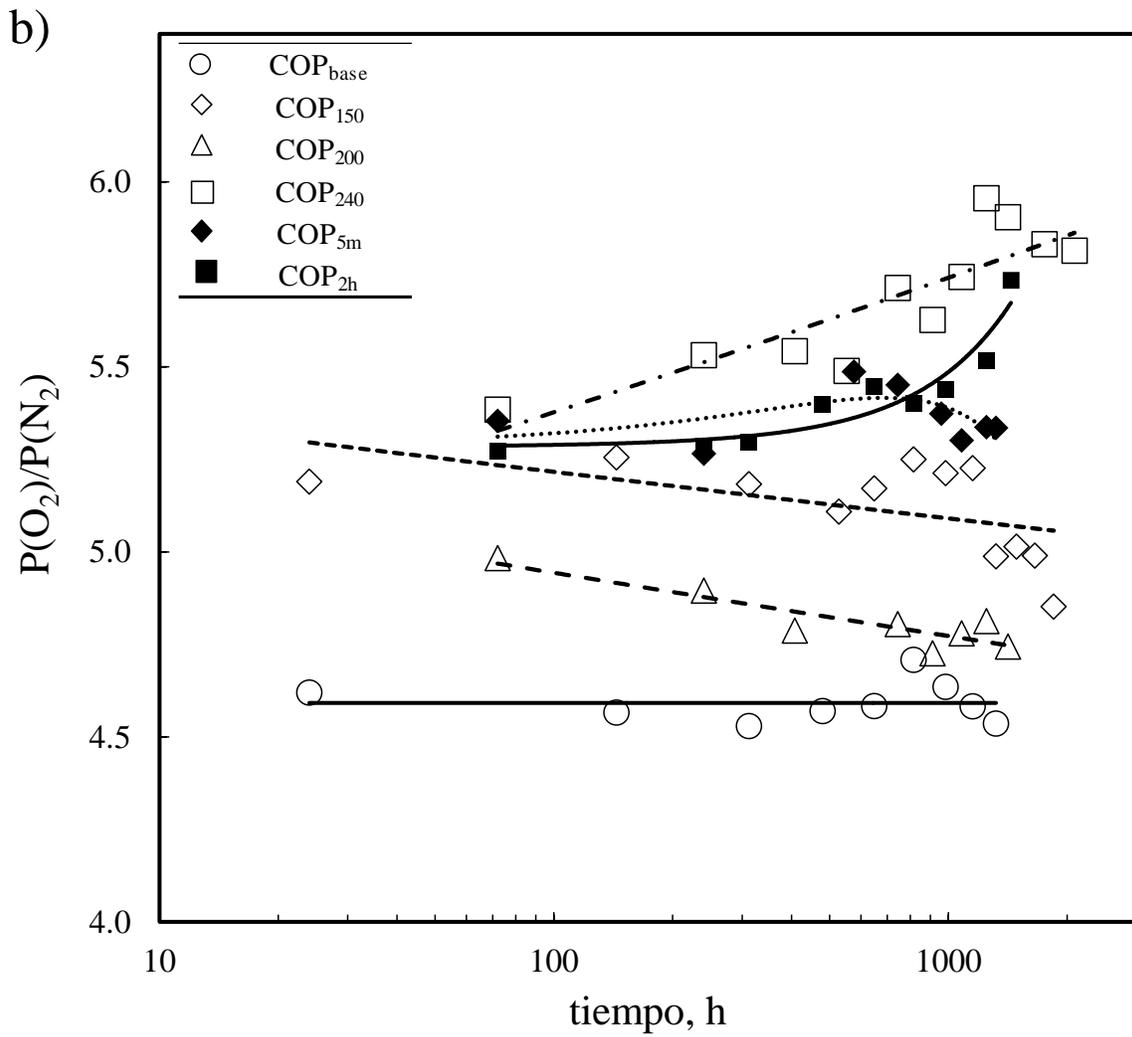


Figura 4.9b Selectividad ideal para el par de gases O_2/N_2 como función del tiempo de envejecimiento en membranas del copolímero $[(PN-BOC)_x(PN-Pr)_y]_n$.

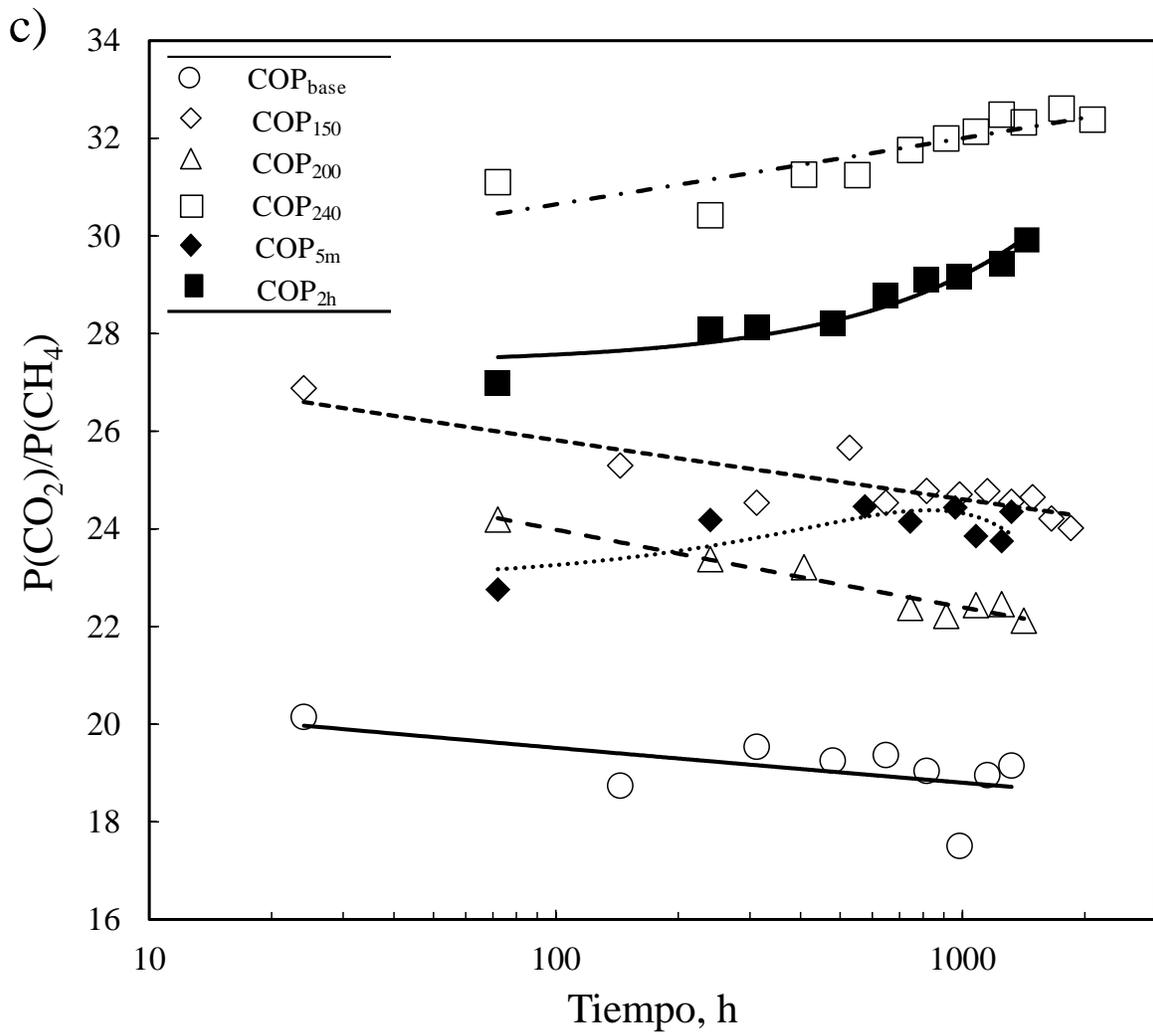


Figura 4.9c Selectividad ideal para el par de gases CO_2/CH_4 como función del tiempo de envejecimiento en membranas del copolímero $[(PN-BOC)_x(PN-Pr)_y]_n$.

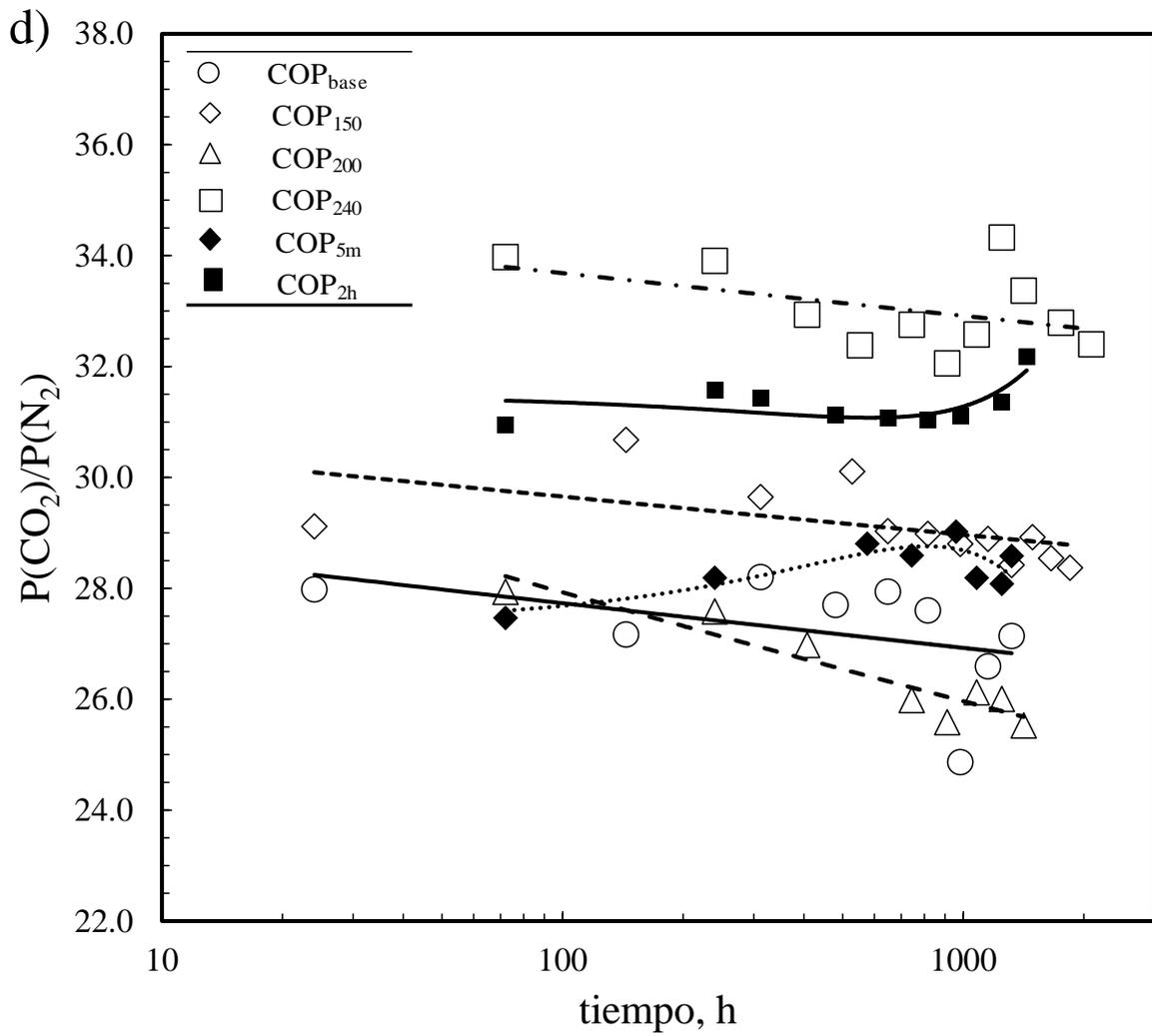


Figura 4.9d Selectividad ideal para el par de gases CO_2/N_2 como función del tiempo de envejecimiento en membranas del copolímero $[(PN-BOC)_x(PN-Pr)_y]_n$.

4.4.4 Efecto del tiempo de envejecimiento en la combinación de propiedades selectividad-permeabilidad

La Figura 4.10 muestra la combinación de propiedades de selectividad-permeabilidad para los pares de gases (a) H₂/CH₄, (b) O₂/N₂, (c) CO₂/CH₄ y (d) CO₂/N₂ a 35 °C y 2 bar, para la membrana base (COP_{base}) y la membrana entrecruzada (COP₂₄₀), así como su posición relativa con respecto a los “upper bound” propuestos por Robeson^{11,12} con la finalidad de evaluar el efecto del tiempo de envejecimiento en la combinación de propiedades de selectividad-permeabilidad, se tomaron solo los valores obtenidos a 72 horas después de colocar la membrana en el equipo de permeación y los valores a tiempo más largo medido para cada membrana (COP_{base}, 1320 h; COP₂₄₀, 2016 h). En la Figura 4.10 se muestra que llevar a cabo un tratamiento térmico de 240 °C por 1 h lleva a membranas que poseen un factor de selectividad ideal más alto, a expensas de una disminución en los coeficientes de permeabilidad de los gases más rápidos, en otras palabras, el típico “trade-off” es observado. Sin embargo, respecto al efecto en el tiempo de envejecimiento a alto vacío, para los pares de gases O₂/N₂ y CO₂/CH₄, la relación selectividad-permeabilidad en la membrana entrecruzada permanece con ligeras variaciones con el tiempo de envejecimiento, por supuesto comparada con la relación para una membrana no entrecruzada (membrana base), mientras que la relación selectividad-permeabilidad para H₂/CH₄ se mueve en la dirección en la que mejora tanto la permeabilidad como la selectividad. Como se mencionó previamente, el efecto del tiempo de envejecimiento en la velocidad de $P(H_2)$ es ligeramente positivo, $[- \partial \log P / \partial \log t] = - 0.019$, mientras que el efecto en $P(CH_4)$ es altamente negativo, $[- \partial \log P / \partial \log t] = 0.066$.

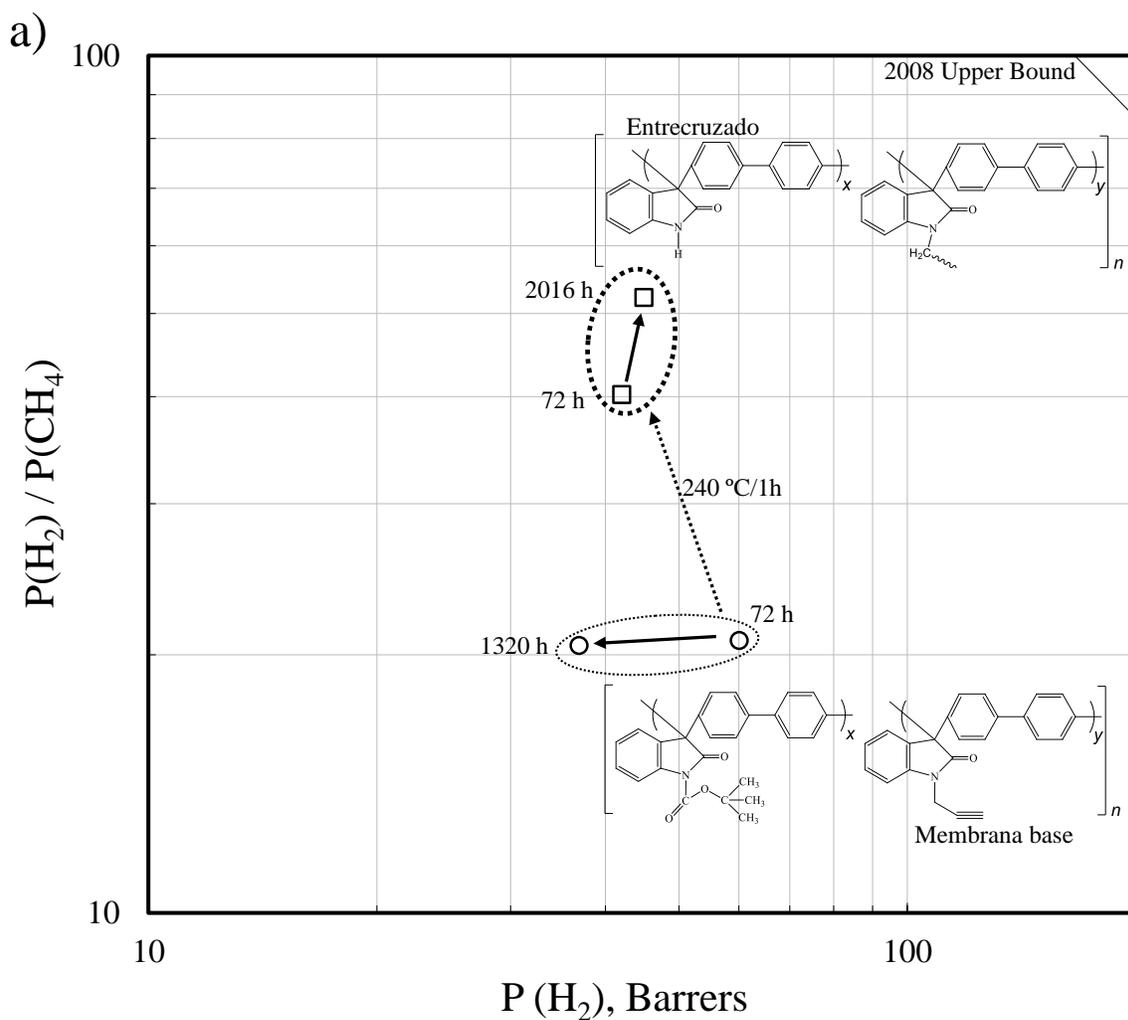


Figura 4.10a Efecto del tiempo de envejecimiento en la combinación de propiedades selectividad-permeabilidad para el par de gases H_2/CH_4 .

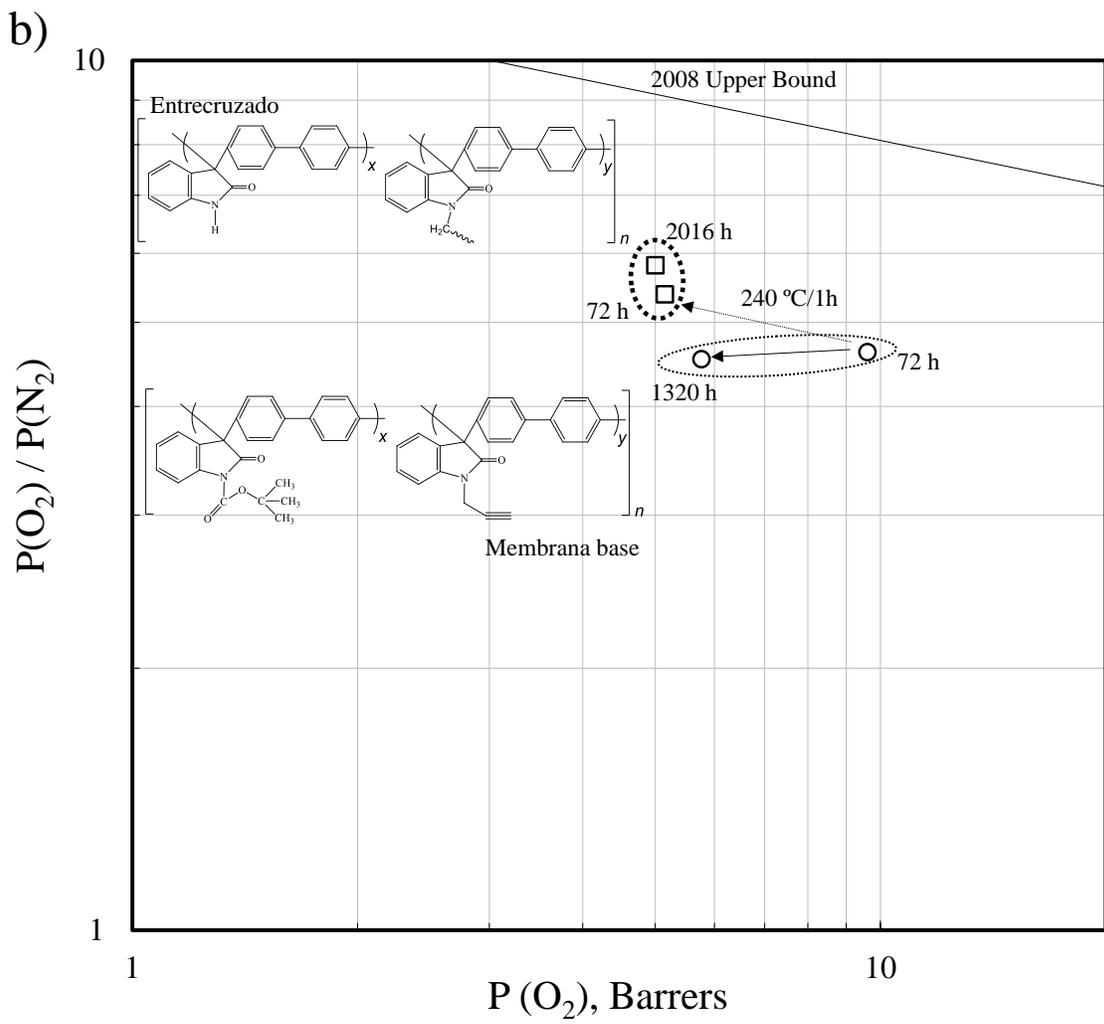


Figura 4.10b Efecto del tiempo de envejecimiento en la combinación de propiedades selectividad-permeabilidad para el par de gases O_2/N_2 .

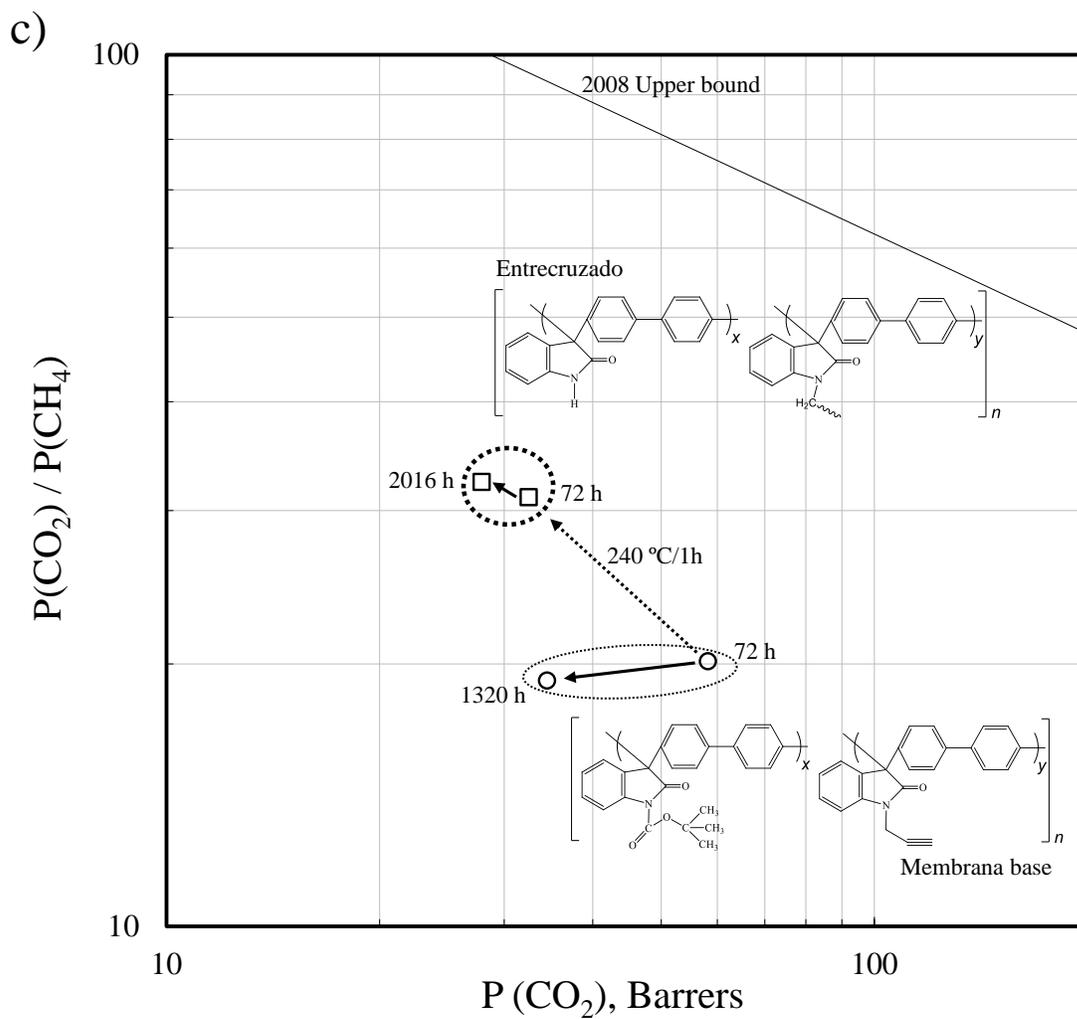


Figura 4.10c Efecto del tiempo de envejecimiento en la combinación de propiedades selectividad-permeabilidad para el par de gases CO_2/CH_4 .

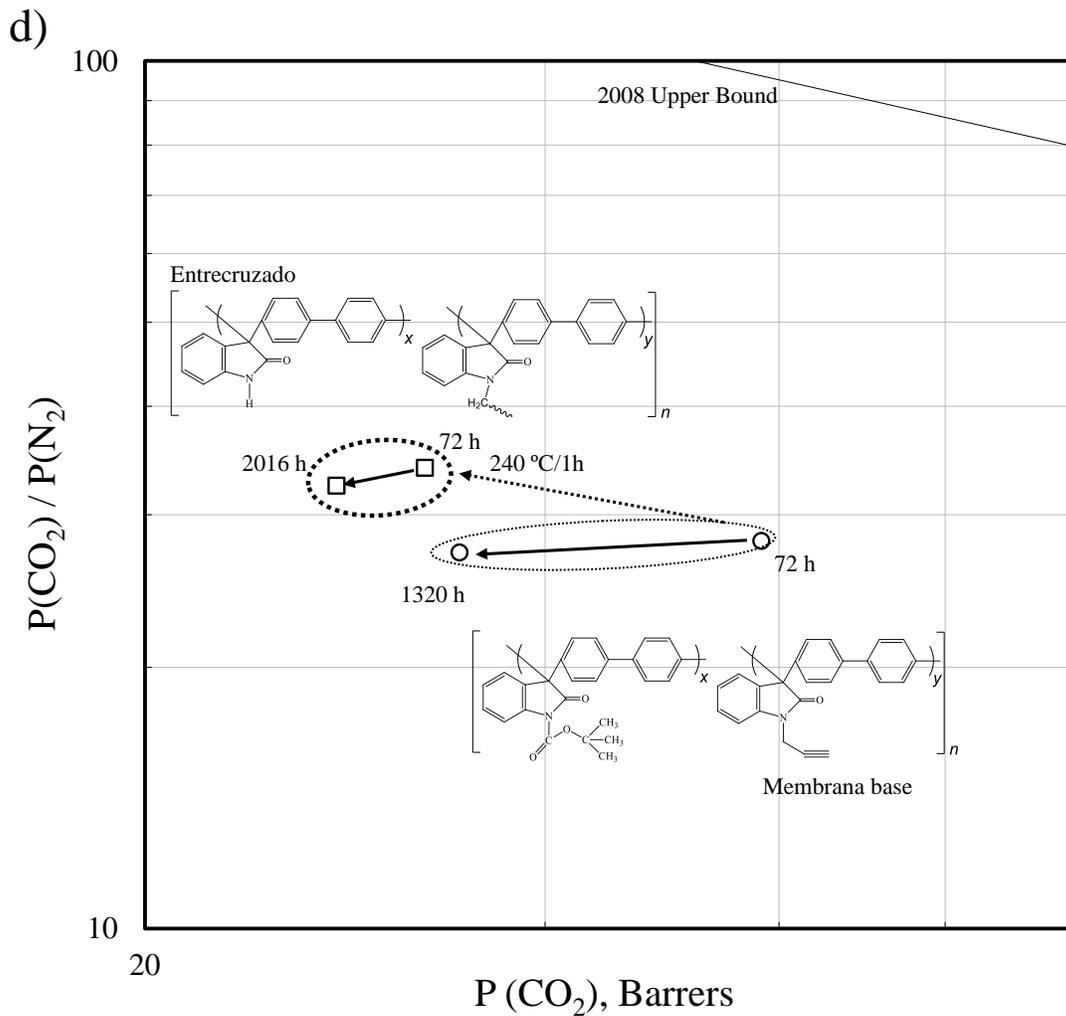


Figura 4.10d Efecto del tiempo de envejecimiento en la combinación de propiedades selectividad-permeabilidad para el par de gases CO_2/N_2 .

4.5 Referencias.

1. 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.
2. Lee, K. S.; Jeong, M. H.; Lee, J. P.; Lee, J. S., End-Group Cross-Linked Poly(arylene ether) for Proton Exchange Membranes. *Macromol.* **2009**, 42 (3), 584-590.
3. Demir, K. D.; Kiskan, B.; Yagci, Y., Thermally Curable Acetylene-Containing Main-Chain Benzoxazine Polymers via Sonogashira Coupling Reaction. *Macromol.* **2011**, 44 (7), 1801-1807.
4. Secker, C.; Brosnan, S. M.; Limberg, F. R. P.; Braun, U.; Trunk, M.; Strauch, P.; Schlaad, H., Thermally Induced Crosslinking of Poly(N-Propargyl Glycine). *Macromol. Chem. and Phys.* **2015**, 216 (21), 2080-2085.
5. Gil, S. C.; Kim, J. C.; Ahn, D.; Jang, J. S.; Kim, H.; Jung, J. C.; Lim, S.; Jung, D. H.; Lee, W., Thermally crosslinked sulfonated polyethersulfone proton exchange membranes for direct methanol fuel cells. *J. Membr. Sci.* **2012**, 417, 2-9.
6. Kovar, R. F.; Ehlers, G. F. L.; Arnold, F. E., Thermosetting acetylene-terminated polyphenylquinoxalines. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1977**, 15, 1081-1095.
7. Van Krevelen, D. W. *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure, Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 1960.
8. Tiwari, R. R.; Smith, Z. P.; Lin, H.; Freeman, B. D.; Paul, D. R. Gas permeation in thin films of “high free-volume” glassy perfluoropolymers: Part I. Physical aging. *Polymer* **2014**, 55, 5788-5800.
9. 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.

10. Robeson, L. M. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membrane. *J. Membr. Sci.* **1991**, 62, 165-185.
11. Robeson, L. M. The upper bound revisited. *J. Membr. Sci.* **2008**, 320, 390-400.

CAPÍTULO V: CONCLUSIONES

Se sintetizó exitosamente a temperatura ambiente un copolímero de $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$ a partir de un poli(oxiindole bifenilileno) en el cual se incorporaron grupos BOC y grupos propargilo en sus unidades repetitivas. La eliminación del BOC y el entrecruzamiento promovido por el propargilo se llevó a cabo mediante tratamientos térmicos que permiten una modificación sistemática de su estructura química para formar copolímeros con alta estabilidad química (insoluble en NMP y DMSO) y física (resistencia al envejecimiento), como la membrana procesada al vacío a 240 °C por 1 h.

De acuerdo a ^1H NMR se determinó que el copolímero sintetizado en este trabajo posee una composición del copolímero base $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$ de 1 mol de propargilo por 5 mol de BOC, por lo que el copolímero está hecho de aproximadamente 17 % de PN-Pr y 83 % de PN-BOC.

A partir de las cinéticas de reacción llevadas a cabo en el copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$ se determinó que a temperaturas moderadas se podría favorecer la eliminación del grupo BOC y estudiar el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas con el grupo insaturado, propargilo. Asimismo se observó que las temperaturas de tratamiento térmico estudiadas llevan a formar copolímeros de diferentes bloques, por ejemplo, a 150 °C, no se lleva a cabo la completa eliminación del grupo BOC, por lo que la posible estructura formada es un copolímero de tres bloques $[(\text{PN-H})_x(\text{PN-BOC})_y(\text{PN-Pr})_z]_n$.

Del análisis de ^1H RMN se sabe que el copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$ está compuesto por aproximadamente un 83 % de la unidad repetitiva de (PN-BOC) y un 17 % de (PN-Pr), por lo que mediante un análisis de TGA se determinó que el copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$ presenta tres zonas importantes de estudio, una donde se aprecia la descomposición del grupo BOC a temperaturas asociadas a una pérdida de peso entre 150 y 200 °C, un rango de temperaturas donde no se aprecia pérdida de peso que se asocia a efectos por el entrecruzamiento y finalmente en la que se concluye que el copolímero es altamente estable a

temperaturas elevadas, ya que su descomposición se lleva a cabo a temperaturas mayores a 500 °C.

Mediante estudios por DSC, todos los copolímeros estudiados no presentan una temperatura de transición vítrea, T_g , al menos detectable por DSC antes de que alcancen su temperatura de descomposición. Por otro lado, los resultados de DSC, confirman el rango de temperaturas en la que se elimina el grupo BOC (entre 150 y 200 °C) y el rango de temperaturas de entrecruzamiento de los grupos propargilo.

A partir de estudios de solubilidad en NMP y DMSO, se determinó el porcentaje en gel de los copolímeros, se encontró que a 240 °C por 1h (COP_{240}) el copolímero está un 93 % entrecruzado y 7 % sin entrecruzar.

Los resultados de TGA y DSC indican que la descomposición térmica del BOC y la reacción de entrecruzamiento puede llevarse simultáneamente a cabo a 240 °C por 1 h para producir membranas poliméricas con diferentes estructuras químicas entrecruzadas de acuerdo a los mecanismos de entrecruzamiento ya descritos.

El efecto de la temperatura de tratamiento fue notorio en los valores iniciales de permeabilidad, los cuales disminuyeron al incrementar la temperatura, en cambio los valores de selectividad se vieron mejorados con respecto al copolímero base (COP_{base}). Tomando como referencia el copolímero entrecruzado (COP_{240}) el efecto neto en la disminución de la permeabilidad, está asociado a incrementos en la selectividad, que fueron dependientes de diámetro cinético, registrándose caídas hasta del 46 y 44% para $P(O_2)$ y $P(CO_2)$ respectivamente, sin cambios drásticos en la selectividad para los pares de gases O_2/N_2 y CO_2/N_2 , en cambio para $P(H_2)$ la reducción del 30 % estuvo asociada por una mejora en la selectividad de H_2/CH_4 que prácticamente duplicó sus valores (incrementa de 21 a 40) con respecto al COP_{base} .

El efecto del tiempo de envejecimiento en la permeabilidad de gases fue importante debido a que los copolímeros sin entrecruzar presentaron caídas importantes de permeabilidad durante el tiempo monitoreado, por ejemplo, el COP_{150} , tuvo una reducción de la permeabilidad cerca del 50% en todos los gases, que bien podría

explicarse por el hecho de los cambios estructurales que sufrió al eliminarse el grupo BOC. Nuevamente el copolímero entrecruzado (COP₂₄₀) presentó un comportamiento muy importante, durante el tiempo de envejecimiento, para el caso de H₂, los coeficientes de permeabilidad del COP₂₄₀ mostraron un incremento del 7 % con respecto a su valor inicial durante las 2000 h estudiadas.

Se realizó un análisis de la velocidad de cambio de los coeficientes de permeabilidad de gases con el tiempo de envejecimiento, $\Delta P(i)/\Delta t$, en donde los valores para los copolímeros COP₂₄₀ y COP_{2h} fueron muy cercanos a cero. La velocidad de envejecimiento para cada gas en la membrana entrecruzada no es cero y depende del tipo de gas que está siendo permeado. De hecho para el COP₂₄₀ en el H₂ mostró una velocidad de cambio, $\Delta P(i)/\Delta t$, positiva. El resto de los copolímeros estudiados presentaron velocidades de cambio más altas y negativas que dependen mucho del tipo de gas estudiado.

La selectividad ideal para los gases estudiados en cada uno de los copolímeros durante el tiempo de envejecimiento estudiado no presentó grandes variaciones. Los cambios mostrados se observan solo por efecto del tratamiento térmico (envejecimiento acelerado por efecto de la temperatura) y no por el tiempo durante el cual fue monitoreado. Sin embargo, específicamente para el par de gases H₂/CH₄, la selectividad incrementó de 40 a 50, lo cual confirma que el proceso de densificación está ocurriendo, incluso que ha sido mitigado por efecto del entrecruzamiento.

La posición relativa de las membranas del copolímero [(PN-BOC)_x(PN-Pr)_y]_n con respecto al “upper bound” propuesto por Robeson, mostró el típico “trade-off”. Es decir, si una membrana del copolímero es tratada térmicamente 1 h a 240 °C para simultáneamente descomponer el grupo termolábil BOC, y entrecruzar las unidades repetitivas a través de los grupos insaturado propargilo, la membrana resultante posee un factor de selectividad ideal más alto, a expensas de una disminución en los coeficientes de selectividad en los gases más rápidos.

Con los copolímeros sintetizados y analizados a través de estudios sistemáticos en las relaciones estructura/procesamiento/propiedad realizados a través de TGA,

DSC y propiedades de transporte de gases, se demostró que la descomposición simultánea de BOC y el entrecruzamiento de sus cadenas a 240 °C por 1h, lleva a membranas que son químicamente robustas (insolubles en NMP y DMSO) y físicamente resistentes al envejecimiento, ya que la velocidad de reducción en los coeficientes de permeabilidad de gases con el tiempo, y sus velocidades de envejecimiento, se aproximan a cero, por lo menos durante las 2000 h de medición llevadas a cabo para el tipo de membranas y espesores (10 y 20 μm), y que fueron sujetos a alto vacío (10^{-3} Torr) durante el tiempo de envejecimiento estudiado. Como consecuencia, la velocidad de envejecimiento en este tipo de copolímeros ha sido reducida.

APÉNDICES

Apéndice A: Columna de densidad variable

Uno de los métodos más importantes y precisos para determinar la densidad de polímeros es mediante el uso de una columna de gradiente de densidad, o columna de densidad.¹ 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.²

Una columna de densidad se prepara cuidadosamente inyectando una mezcla variable de dos líquidos miscibles de diferente densidad en el fondo de un tubo vertical. Cuando se hace de manera correcta, la densidad resultante del líquido en la columna incrementa linealmente con la distancia desde la parte superior de la columna. Los líquidos son elegidos tanto para cubrir el intervalo de densidad requerido como la compatibilidad con las muestras. Esta técnica depende del equilibrio hidrostático entre la muestra sólida y un líquido de densidad idéntica. Una columna de densidad variable y temperatura constante tiene un gradiente de densidad aproximadamente lineal. La columna debe ser calibrada para dar una relación densidad versus distancia, esto se realiza insertando flotadores especialmente calibrados con una densidad efectivamente conocida.³

A.1 Preparación de la columna

La columna de densidad variable, consiste en una mezcla de dos soluciones miscibles ($\text{ZnCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$) con densidades diferentes, es decir, se preparan dos soluciones dentro del rango deseado de densidades, una concentrada y otra diluida en matraces Erlenmeyer que son desgasificadas y filtradas previamente al llenado de la columna con la finalidad de evitar interferencias en la determinación de la densidad.

A.2. Equipo

El equipo utilizado se muestra en la Figura A.1. Las válvulas V1 y V2 deben estar cerradas antes de verter las soluciones de ZnCl_2 en los matraces M1 y M2. El

controlador de temperatura se enciende y se ajusta a 30 °C. Una vez vertidas las soluciones, se pone en marcha el agitador magnético y se abre la válvula V1 para permitir que ambas soluciones alcancen el equilibrio hidrostático (aproximadamente 20 min). Transcurrido ese tiempo se abre la válvula V2 para permitir el paso de la solución hacia el capilar C para el llenado de la columna, la cual toma entre 3.5 y 4 horas aproximadamente. Al llenarse la columna, se cierran las válvulas, se desconecta el agitador magnético y se retira cuidadosamente el capilar de la columna. Posteriormente se introducen los estándares cuya densidad es perfectamente conocida (ver Tabla A.1), con mucho cuidado dentro la columna iniciando por el de mayor densidad. Es importante que los estándares estén perfectamente limpios antes de ser introducidos en la columna. Es necesario dejar estabilizar el sistema a la temperatura requerida de 30 °C y que los estándares hayan alcanzado 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 registra la ubicación de cada estándar respecto a la posición de la columna y se obtiene una ecuación lineal que correlaciona la densidad con la posición de los estándares. 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. 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. Posteriormente, el cálculo de la densidad de las muestras se realiza a partir de la ecuación obtenida a través de la posición de los estándares en la columna.

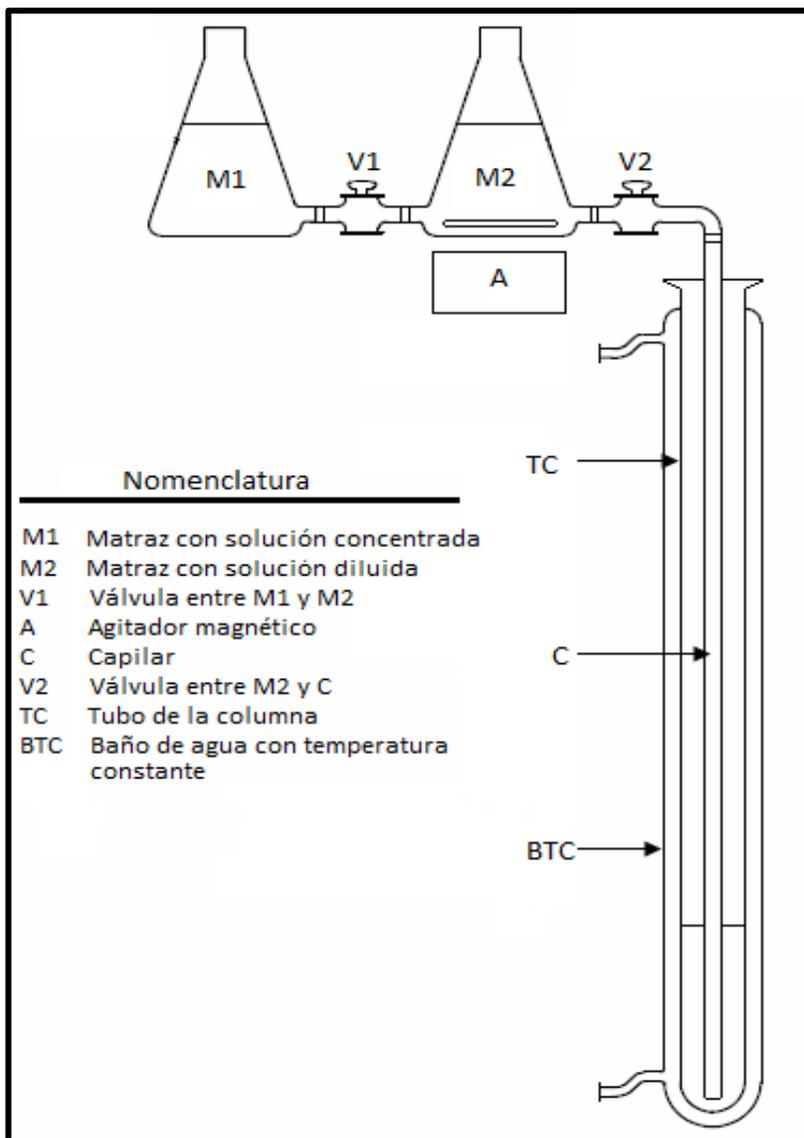


Figura A.1. Esquema de la columna de densidad variable.

A.3. Referencias

1. 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'-diamino-biphenyl (HAB) and 2,2'-bis-(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride (6FDA). *J. Membr. Sci.* **2012**, 409-410, 232-241.
2. Proyecto de norma mexicana PROY-NMX-E-166-CNCP-2013.
3. Brower, D. I. An introduction to polymer physics, Cambridge, **2002**

Apéndice B: Fracción de Volumen Libre

El volumen ocupado V_0 , del copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$ fue determinado a partir del método de contribución de grupos de Bondi. La estructura del copolímero se muestra en la Figura B.1 y en la Tabla B.1 se muestra el volumen de van der Waals de los grupos funcionales que conforman la estructura del copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$.¹

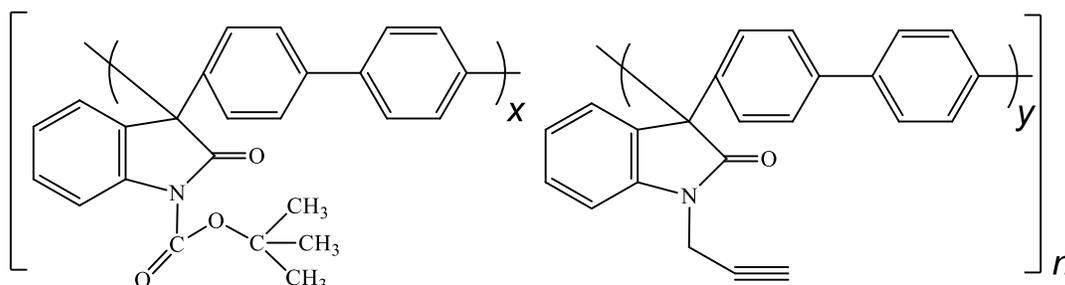


Figura B.1. Unidad repetitiva del copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$

Tabla B.1. Volumen de Van der Waals de los grupos funcionales que conforman la estructura del copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$.

Grupo Funcional (PN-BOC)	Grupos funcionales por unidad polimérica repetitiva	PM_r , g/mol	V_w , cm^3/mol	Grupo Funcional (PN-Pr)	Grupos funcionales por unidad polimérica repetitiva	PM_r , g/mol	V_w , cm^3/mol
	2	152.18	86.64		2	152.18	86.64
	1	76.09	43.32		1	76.09	43.32
	2	24.02	6.66		1	12.01	3.33
	1	28.01	11.7		1	28.01	11.7
	1	14.01	4.33		1	14.01	4.33
	1	44.01	15.2		1	14.03	10.23
	3	45.09	41.01		1	25.02	19.5

$$\sum PM_t = 383.41 \quad \sum V_{w_t} = 208.86$$

$$\sum PM_t = 321.35 \quad \sum V_{w_t} = 179.05$$

Los pesos moleculares, M_w , de la unidad repetitiva de los polímeros PN-H, PN-BOC y PN-Pr, así como su respectivo volumen ocupado, V_0 , se muestran en la Tabla B.2. Dado que el copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$ está compuesto por 83% de la unidad repetitiva PN-BOC y de un 17 % de la unidad repetitiva PN-Pr, entonces M_w , del copolímero está conformado por las proporciones de sus componentes. En la Tabla B.3 se muestran los resultados de densidad y FFV del copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$ y sus diferentes membranas tratadas térmicamente.

Tabla B.2. Peso molecular y volumen ocupado de los polímeros PN-H, PN-BOC y PN-Pr y el copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$.

Polímero	M_w , g/mol	V_w , cm ³ /mol	V_w , cm ³ /g	V_0 , cm ³ /g
PN-H ²	283.31	153.07	0.5403	0.7024
PN-BOC	383.41	208.86	0.5447	0.7082
PN-Pr	321.35	179.05	0.5572	0.7243
$[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$	373.06	203.89	0.5465	0.7105

Tabla B.3. Densidad y FFV de las diferentes membranas tratadas térmicamente del copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$.

Polímero	ρ , g/cm ³	$V_t=1/\rho$, cm ³ /g	V_0 , cm ³ /g	$FFV = \frac{V_t - V_0}{V_t}$
COP _{base} $[(\text{PN-BOC})_{0.83}(\text{PN-Pr})_{0.17}]$	1.1681	0.856	0.7105	0.170
COP ₁₅₀ $[(\text{PN-BOC})_{0.02}(\text{PN-H})_{0.81}(\text{PN-Pr})_{0.17}]$	1.2065	0.829	0.7066	0.148
COP ₂₀₀ $[(\text{PN-H})_{0.83}(\text{PN-Pr})_{0.17}]$	1.2073	0.828	0.7064	0.147
COP ₂₄₀ $[(\text{PN-H})_{0.83}(\text{PN-Pr})_{0.17} \text{ entrecruzado}]$	1.2073	0.828	0.7064	0.149 ^a , 0.147 ^b
COP _{5m} $[(\text{PN-BOC})_{0.02}(\text{PN-H})_{0.81}(\text{PN-Pr})_{0.17}]$	1.2067	0.829	0.7066	0.147
COP _{2h} $[(\text{PN-BOC})_{0.01}(\text{PN-H})_{0.82}(\text{PN-Pr})_{0.17}]$	1.2082	0.828	0.7065	0.146

a. FFV para una membrana entrecruzada en un 93%, asumiendo un entrecruzamiento lineal (ver Figura 4.6).

b. FFV para una membrana entrecruzada en un 93%, asumiendo un entrecruzamiento para formar un anillo aromático (ver Figura 4.6).

B.1. Referencias

1. Van Kramelen, 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

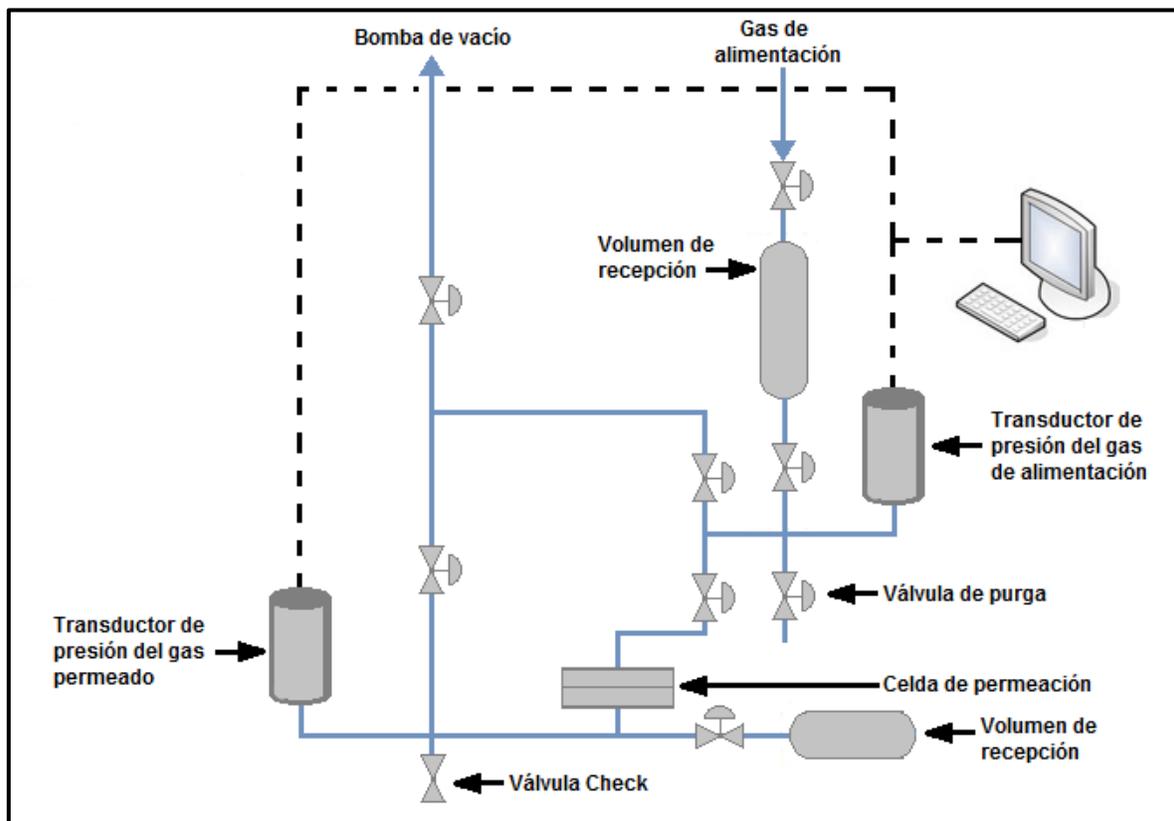


Figura C.1. Diagrama del equipo de permeación de gases.

Apéndice D: Espectros de difracción de rayos X

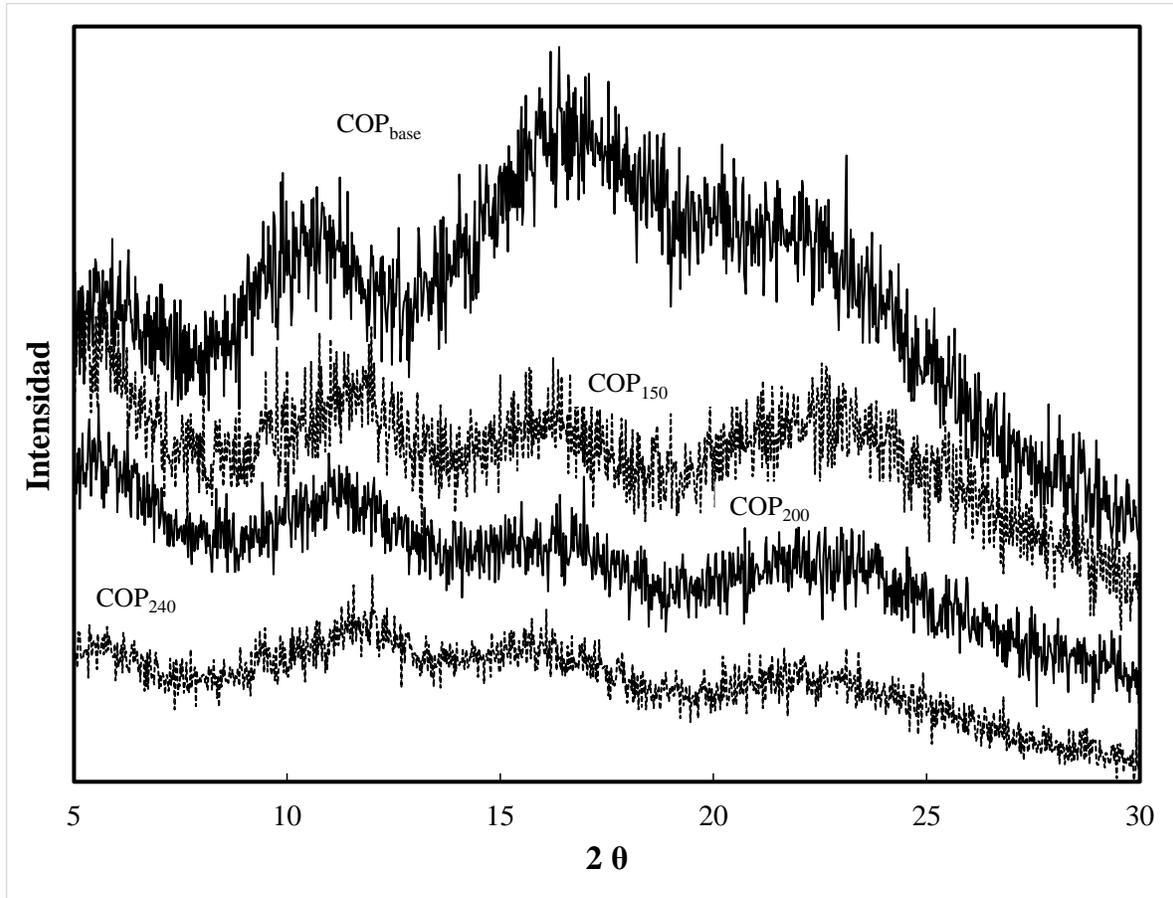


Figura D.1. Espectro de difracción de rayos X con radiación $\text{CuK}\alpha$ y una longitud de onda de 1.54 Å para el copolímero $[(\text{PN-BOC})_x(\text{PN-Pr})_y]_n$ y sus diferentes membranas tratadas térmicamente.

Apéndice E: Determinación del porcentaje de masa polimérica entrecruzada

Tabla E.1 Pruebas de solubilidad de los diferentes copolímeros.

Copolímero	Solvente			
	CHCl ₃	THF	NMP	DMSO
COP _{base}	Soluble	--	Soluble	--
COP ₁₅₀	Insoluble	--	Soluble	--
COP ₂₀₀	Insoluble	--	Soluble	--
COP ₂₄₀	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble
COP _{5m}	Insoluble	--	Soluble	--
COP _{2h}	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble

Tabla E.2 Determinación del porcentaje de masa entrecruzada del copolímero tratado térmicamente a 240 °C por 1h.

Solvente	Masa inicial, M ₀ , mg	Masa final con solvente, M _f , mg	% hinchamiento	Eliminación de solvente en estufa de vacío						% Porcentaje de masa polimérica entrecruzada
				t _{0 h}	t _{4 h}	t _{21 h}	t _{24 h}	t _{32 h}	t _{48 h}	
NMP	5.8	50	762%	48.1	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	93.1%
DMSO	5.5	14.5	164%	14.5	5	5.2	5.2	--	5.1	92.7%

Apéndice F: Hojas de cálculo para las propiedades de permeación de gases

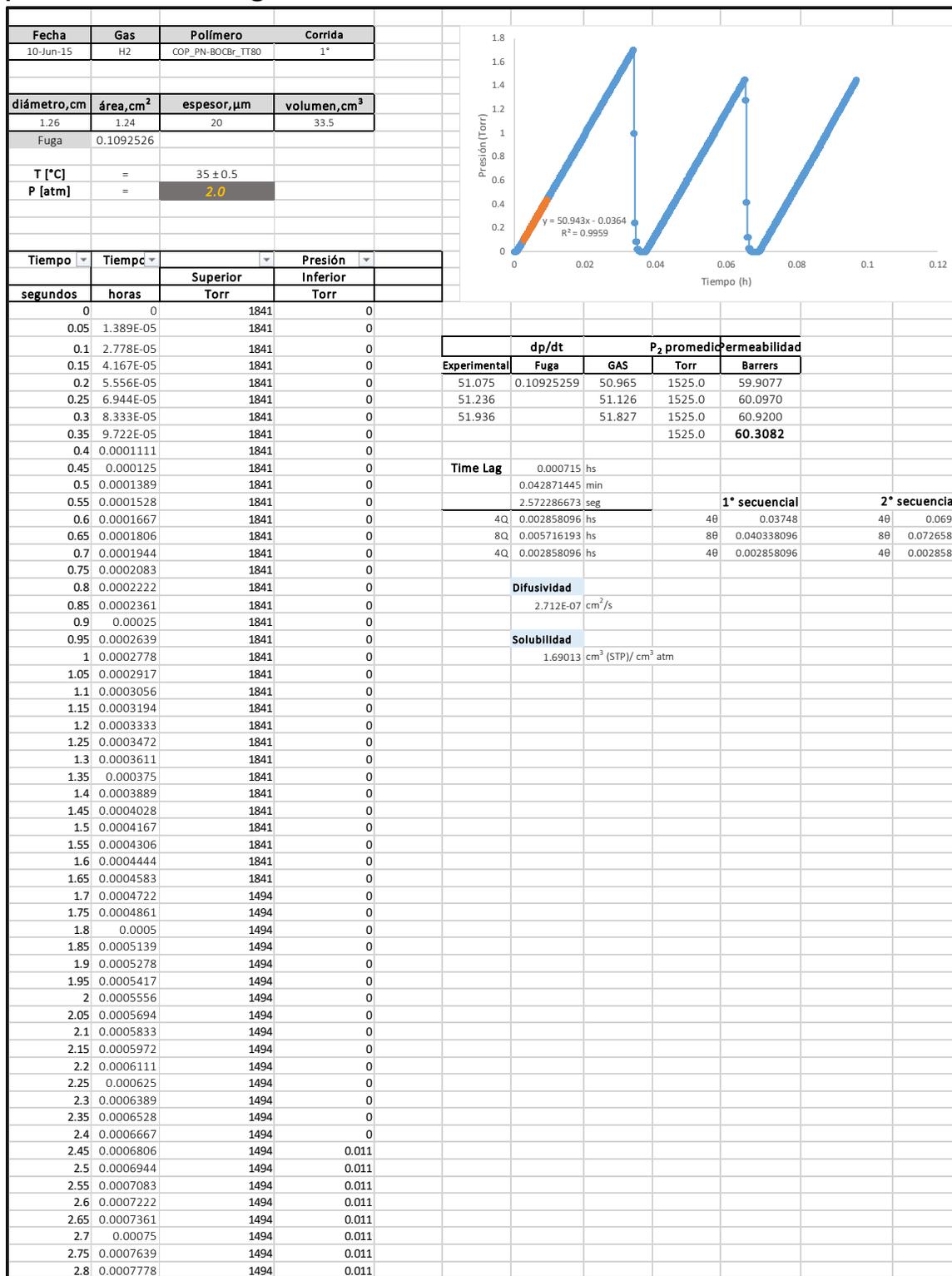


Figura F.1 Hoja de cálculo para H₂ en membrana del COP_{base} a 72 h de estudio.

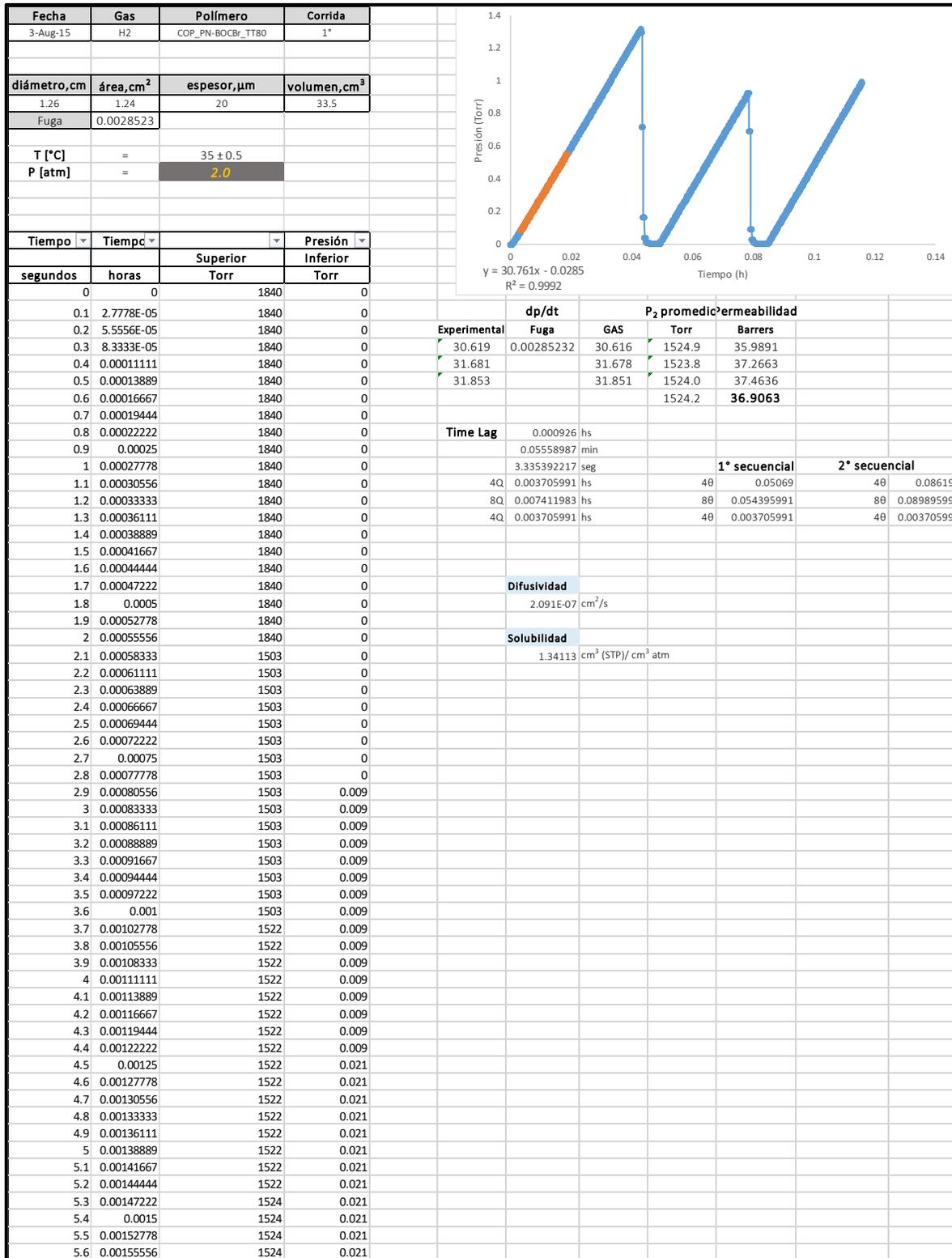


Figura F.2 Hoja de cálculo para H₂ en membrana del COP_{base} a 1320 h de estudio.

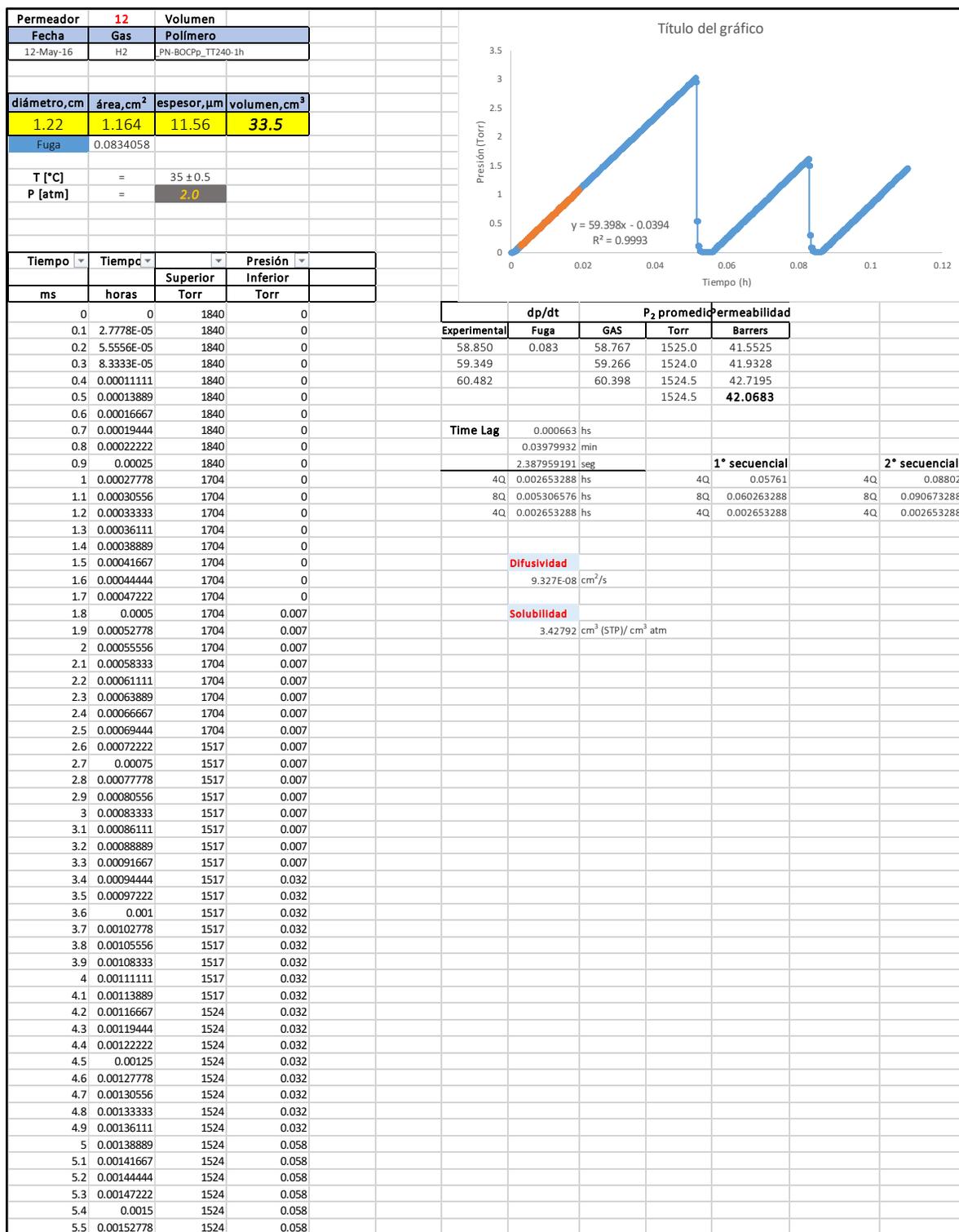


Figura F.3 Hoja de cálculo para H₂ en membrana del COP₂₄₀ a 72 h de estudio.

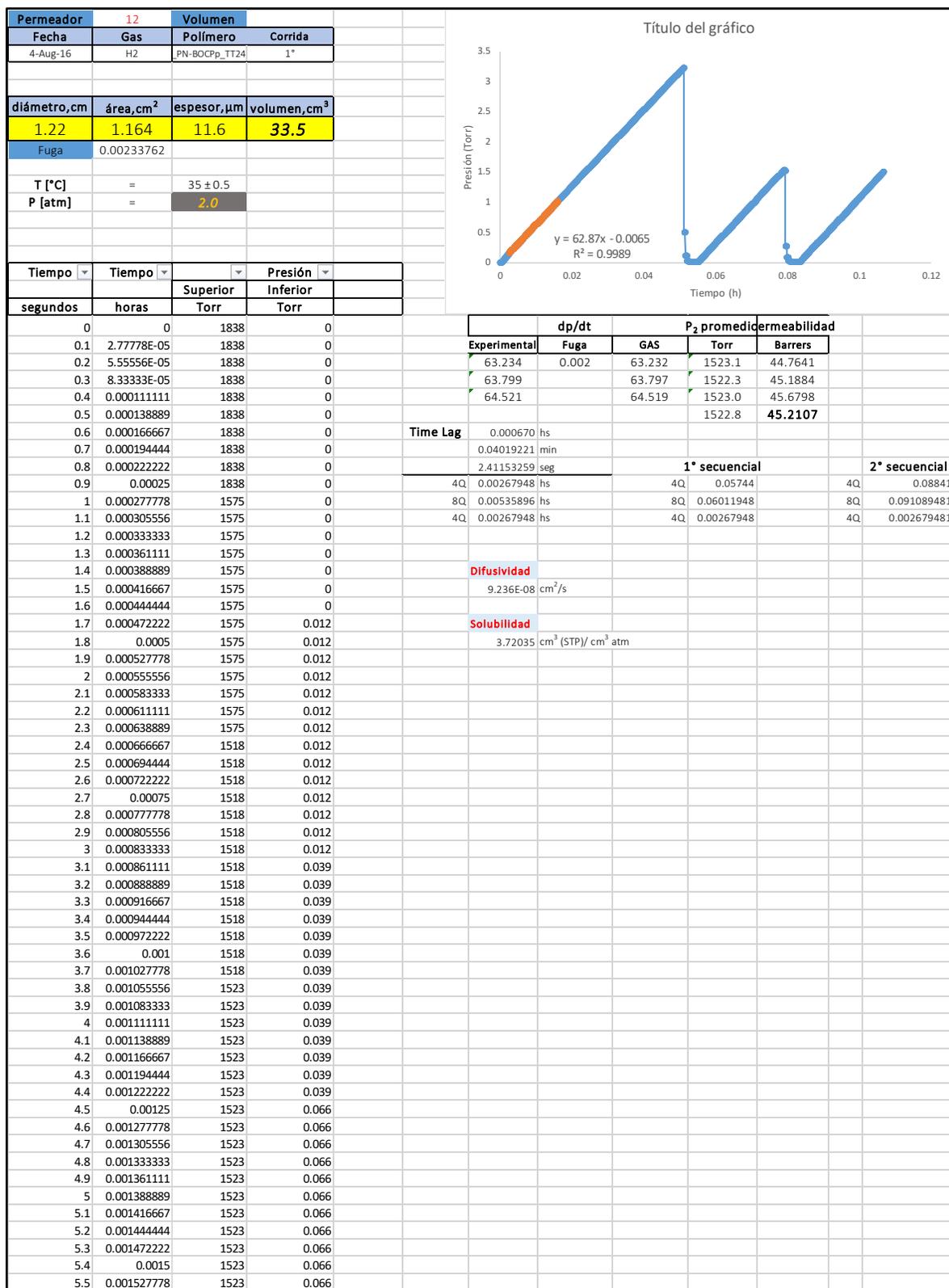


Figura F.4 Hoja de cálculo para H₂ en membrana del COP₂₄₀ a 2088 h de estudio.

Apéndice G: Resultados de propiedades de transporte de gases para los diferentes tratamientos térmicos.

Tabla G.1 Resultados para H₂ de las diferentes membranas del copolímero $[[PN-BOC]_x-[PN-Pr]_y]_n$.

Tratamiento térmico 80 °C / 24 h				Tratamiento térmico 150 °C / 1 h				Tratamiento térmico 200 °C / 1 h			
Espesor, 20.46				Espesor, 15.00				Espesor, 17.96			
Area, cm ² 1.24				Area, cm ² 0.65				Area, cm ² 1.19			
Gas H ₂				Gas H ₂				Gas H ₂			
tiempo, h	P(i), Barrers	D(i) x 10 ⁻⁷ , cm ² /s	S(i), cm ³ (STP)/cm ³ atm	tiempo, h	P(i), Barrers	D(i) x 10 ⁻⁷ , cm ² /s	S(i), cm ³ (STP)/cm ³ atm	tiempo, h	P(i), Barrers	D(i) x 10 ⁻⁷ , cm ² /s	S(i), cm ³ (STP)/cm ³ atm
72	60	2.7	1.7	72	58	1.7	2.6	72	54	2.1	2.0
144	51	2.7	1.4	144	45	1.5	2.3	240	49	2.0	1.8
312	46	2.6	1.3	312	41	1.5	2.0	408	47	2.0	1.8
480	44	2.6	1.3	528				744	44	2.0	1.7
648	41	2.5	1.3	648				912	43	2.1	1.6
816	40	2.5	1.2	816				1080	42	2.1	1.5
984	39	2.4	1.2	984				1248	42	2.2	1.5
1152	39	2.5	1.2	1152				1416	42	2.1	1.5
1320	37	2.0	1.3	1320	31	1.5	1.6				
				1488	30	1.3	1.7				
				1656	29	1.5	1.5				
				1848	29	1.5	1.5				

Tratamiento térmico 240 °C / 1 h				Tratamiento térmico 150 °C / 1 h +240 °C / 1 h				Tratamiento térmico 240 °C / 5 min			
Espesor, 11.56				Espesor, 11.08				Espesor, 12.76			
Area, cm ² 1.16				Area, cm ² 1.17				Area, cm ² 1.19			
Gas H ₂				Gas H ₂				Gas H ₂			
tiempo, h	P(i), Barrers	D(i) x 10 ⁻⁸ , cm ² /s	S(i), cm ³ (STP)/cm ³ atm	tiempo, h	P(i), Barrers	D(i) x 10 ⁻⁸ , cm ² /s	S(i), cm ³ (STP)/cm ³ atm	tiempo, h	P(i), Barrers	D(i) x 10 ⁻⁷ , cm ² /s	S(i), cm ³ (STP)/cm ³ atm
72	42	10.0	3.2	72	43	9.0	3.7	72	59	1.1	4.3
240	44	10.0	3.3	240	42	9.2	3.7	240	51	1.1	3.4
408	45	8.5	3.9	312	42	8.5	3.8	576	45	1.2	3.0
552	45	9.3	3.6	480	42	9.7	3.5	744	44	1.2	2.9
744	45	9.5	3.6	648	42	8.9	3.4	960	43	1.2	2.8
912	45	8.6	4.0	816	42	9.5	3.4	1080	42	1.2	2.7
1080	45	13.8	2.5	984	41	9.7	3.3	1248	40	1.2	2.5
1248	45	9.5	3.6	1248	40	9.4	3.3	1320	39	1.5	2.1
1416	45	11.2	3.1	1440	41	8.5	3.6				
1752	45	9.5	3.6								
2088	45	9.2	3.7								

Tabla G.2 Resultados para O₂ de las diferentes membranas del copolímero $[[PN-BOC]_x-[PN-Pr]_y]_n$.

Tratamiento térmico 80 °C / 24 h				Tratamiento térmico 150 °C / 1 h				Tratamiento térmico 200 °C / 1 h			
Espesor, 20.46		Area, cm ² 1.24		Espesor, 15.00		Area, cm ² 0.65		Espesor, 17.96		Area, cm ² 1.19	
Gas O ₂		Gas O ₂		Gas O ₂		Gas O ₂		Gas O ₂		Gas O ₂	
tiempo, h	P(i), Barrers	D(i) x 10 ⁻⁸ , cm ² /s	S(i), cm ³ (STP)/cm ³ atm	tiempo, h	P(i), Barrers	D(i) x 10 ⁻⁸ , cm ² /s	S(i), cm ³ (STP)/cm ³ atm	tiempo, h	P(i), Barrers	D(i) x 10 ⁻⁸ , cm ² /s	S(i), cm ³ (STP)/cm ³ atm
72	9.6	5.5	1.3	72	7.6	3.1	1.9	72	7.2	4.1	1.3
144	8.5	4.8	1.3	144	6.3	2.3	2.1	240	6.2	3.4	1.4
312	7.5	3.8	1.5	312	5.5	2.2	1.9	408	5.8	3.2	1.4
480	6.9	3.5	1.5	528	5.0	1.8	2.1	744	5.3	2.9	1.4
648	6.6	3.4	1.5	648	4.9	1.9	2.0	912	5.1	2.9	1.3
816	6.5	3.5	1.4	816	4.8	1.8	2.0	1080	5.1	2.9	1.3
984	6.3	3.4	1.4	984	4.6	1.7	2.1	1248	5.0	2.8	1.4
1152	6.1	3.3	1.4	1152	4.5	1.6	2.1	1416	4.9	2.8	1.3
1320	5.8	2.8	1.6	1320	4.2	1.6	2.0				
				1488	4.1	1.6	2.0				
				1656	4.0	1.5	2.0				
				1848	3.8	1.3	2.2				

Tratamiento térmico 240 °C / 1 h				Tratamiento térmico 150 °C / 1 h +240 °C / 1 h				Tratamiento térmico 240 °C / 5 min			
Espesor, 11.56		Area, cm ² 1.16		Espesor, 11.08		Area, cm ² 1.17		Espesor, 12.76		Area, cm ² 1.19	
Gas O ₂		Gas O ₂		Gas O ₂		Gas O ₂		Gas O ₂		Gas O ₂	
tiempo, h	P(i), Barrers	D(i) x 10 ⁻⁸ , cm ² /s	S(i), cm ³ (STP)/cm ³ atm	tiempo, h	P(i), Barrers	D(i) x 10 ⁻⁸ , cm ² /s	S(i), cm ³ (STP)/cm ³ atm	tiempo, h	P(i), Barrers	D(i) x 10 ⁻⁸ , cm ² /s	S(i), cm ³ (STP)/cm ³ atm
72	5.1	2.8	1.4	72	5.6	2.4	1.7	72	7.3	3.2	1.8
240	5.2	2.5	1.6	240	5.3	2.2	1.8	240	5.9	3.1	1.5
408	5.2	2.5	1.6	312	5.3	2.2	1.8	576	5.2	2.9	1.4
552	5.2	2.4	1.6	480	5.3	2.2	1.8	744	5.0	2.9	1.3
744	5.2	2.3	1.7	648	5.2	2.1	1.9	960	4.7	2.8	1.3
912	5.2	2.3	1.7	816	5.1	2.1	1.8	1080	4.5	2.7	1.2
1080	5.1	2.3	1.7	984	5.0	2.0	1.9	1248	4.4	2.8	1.2
1248	5.0	2.2	1.8	1248	5.0	2.0	1.9	1320	4.2	2.8	1.2
1416	5.1	2.2	1.7	1440	4.9	2.0	1.9				
1752	5.0	2.2	1.7								
2088	5.0	2.2	1.8								

Tabla G.3 Resultados para N₂ de las diferentes membranas del copolímero $[[\text{PN-BOC}]_x-\text{[PN-Pr]}_y]_n$.

Tratamiento térmico 80 °C / 24 h				Tratamiento térmico 150 °C / 1 h				Tratamiento térmico 200 °C / 1 h			
Espesor, 20.46		Area, cm ² 1.24		Espesor, 15.00		Area, cm ² 0.65		Espesor, 17.96		Area, cm ² 1.19	
Gas N ₂		Gas N ₂		Gas N ₂		Gas N ₂		Gas N ₂		Gas N ₂	
tiempo, h	P(i), Barrers	D(i) x 10 ⁻⁹ , cm ² /s	S(i), cm ³ (STP)/cm ³ atm	tiempo, h	P(i), Barrers	D(i) x 10 ⁻⁹ , cm ² /s	S(i), cm ³ (STP)/cm ³ atm	tiempo, h	P(i), Barrers	D(i) x 10 ⁻⁹ , cm ² /s	S(i), cm ³ (STP)/cm ³ atm
72	2.1	1.9	0.8	72	1.5	10.0	1.1	72	1.4	11.7	0.9
144	1.9	1.4	1.0	144	1.2	6.6	1.4	240	1.3	10.3	0.9
312	1.7	1.2	1.0	312	1.1	5.8	1.4	408	1.2	9.2	1.0
480	1.5	1.1	1.1	528	1.0	5.0	1.5	744	1.1	8.2	1.0
648	1.4	1.0	1.0	648	1.0	4.7	1.5	912	1.1	8.2	1.0
816	1.4	9.7	1.1	816	0.9	4.7	1.5	1080	1.1	8.2	1.0
984	1.3	9.8	1.0	984	0.9	4.3	1.6	1248	1.0	7.5	1.0
1152	1.3	1.0	1.0	1152	0.9	4.2	1.5	1416	1.0	7.6	1.0
1320	1.3	0.9	1.0	1320	0.9	3.8	1.7				
				1488	0.8	3.9	1.6				
				1656	0.8	4.0	1.5				
				1848	0.8	3.8	1.6				

Tratamiento térmico 240 °C / 1 h				Tratamiento térmico 150 °C / 1 h +240 °C / 1 h				Tratamiento térmico 240 °C / 5 min			
Espesor, 11.56		Area, cm ² 1.16		Espesor, 11.08		Area, cm ² 1.17		Espesor, 12.76		Area, cm ² 1.19	
Gas N ₂		Gas N ₂		Gas N ₂		Gas N ₂		Gas N ₂		Gas N ₂	
tiempo, h	P(i), Barrers	D(i) x 10 ⁻⁹ , cm ² /s	S(i), cm ³ (STP)/cm ³ atm	tiempo, h	P(i), Barrers	D(i) x 10 ⁻⁹ , cm ² /s	S(i), cm ³ (STP)/cm ³ atm	tiempo, h	P(i), Barrers	D(i) x 10 ⁻⁹ , cm ² /s	S(i), cm ³ (STP)/cm ³ atm
72	1.0	9.3	0.8	72	1.1	7.8	1.0	72	1.4	12.9	0.8
240	0.9	7.5	0.9	240	1.0	6.6	1.2	240	1.1	9.7	0.9
408	0.9	7.0	1.0	312	1.0	6.6	1.1	576	0.9	8.2	0.9
552	0.9	7.0	1.0	480	1.0	6.3	1.2	744	0.9	8.5	0.8
744	0.9	6.6	1.1	648	1.0	6.1	1.2	960	0.9	8.4	0.8
912	0.9	6.7	1.0	816	0.9	5.8	1.2	1080	0.8	7.7	0.8
1080	0.9	6.3	1.1	984	0.9	5.8	1.2	1248	0.8	7.5	0.8
1248	0.8	5.1	1.3	1248	0.9	5.5	1.2	1320	0.8	7.8	0.8
1416	0.9	5.4	1.2	1440	0.9	5.1	1.3				
1752	0.9	5.5	1.2								
2088	0.9	5.7	1.1								

Tabla G.4 Resultados para CH₄ de las diferentes membranas del copolímero $[[\text{PN-BOC}]_x[\text{PN-Pr}]_y]_n$.

Tratamiento térmico 80 °C / 24 h				Tratamiento térmico 150 °C / 1 h				Tratamiento térmico 200 °C / 1 h			
Espesor, 20.46		Area, cm ² 1.24		Espesor, 15.00		Area, cm ² 0.65		Espesor, 17.96		Area, cm ² 1.19	
Gas CH ₄		Gas CH ₄		Gas CH ₄		Gas CH ₄		Gas CH ₄		Gas CH ₄	
tiempo, h	P(i), Barrers	D(i) x 10 ⁻⁹ , cm ² /s	S(i), cm ³ (STP)/cm ³ atm	tiempo, h	P(i), Barrers	D(i) x 10 ⁻¹⁰ , cm ² /s	S(i), cm ³ (STP)/cm ³ atm	tiempo, h	P(i), Barrers	D(i) x 10 ⁻⁹ , cm ² /s	S(i), cm ³ (STP)/cm ³ atm
72	2.9	4.2	5.3	72	1.6	18.6	6.5	72	1.7	3.1	4.1
144	2.7	3.6	5.8	144	1.5	18.1	6.1	240	1.5	2.4	4.7
312	2.4	3.0	6.2	312	1.3	15.5	6.3	408	1.4	2.2	4.9
480	2.2	2.7	6.3	528	1.2	13.4	6.6	744	1.3	1.7	5.8
648	2.1	2.5	6.5	648	1.1	11.5	7.4	912	1.3	1.5	6.5
816	2.0	2.5	6.7	816	1.1	10.9	7.5	1080	1.2	1.4	6.9
984	1.9	2.4	6.9	984	1.0	7.9	9.9	1248	1.2	1.2	7.5
1152	1.9	2.2	6.7	1152	1.0	7.2	10.8	1416	1.2	1.3	7.0
1320	1.8	2.1	6.6	1320	1.0	7.1	10.7				
				1488	1.0	6.6	10.9				
				1656	0.9	6.2	11.4				
				1848	0.9	5.9	11.9				

Tratamiento térmico 240 °C / 1 h				Tratamiento térmico 150 °C / 1 h +240 °C / 1 h				Tratamiento térmico 240 °C / 5 min			
Espesor, 11.56		Area, cm ² 1.16		Espesor, 11.08		Area, cm ² 1.17		Espesor, 12.76		Area, cm ² 1.19	
Gas CH ₄		Gas CH ₄		Gas CH ₄		Gas CH ₄		Gas CH ₄		Gas CH ₄	
tiempo, h	P(i), Barrers	D(i) x 10 ⁻¹⁰ , cm ² /s	S(i), cm ³ (STP)/cm ³ atm	tiempo, h	P(i), Barrers	D(i) x 10 ⁻⁹ , cm ² /s	S(i), cm ³ (STP)/cm ³ atm	tiempo, h	P(i), Barrers	D(i) x 10 ⁻⁹ , cm ² /s	S(i), cm ³ (STP)/cm ³ atm
72	1.0	19.1	4.2	72	1.2	1.8	5.2	72	1.6	3.0	4.1
240	1.0	13.6	5.5	240	1.1	1.6	5.5	240	1.3	2.4	4.1
408	1.0	12.1	5.7	312	1.1	1.5	5.7	576	1.1	2.0	4.1
552	1.0	12.2	6.1	480	1.1	1.3	5.9	744	1.1	2.0	4.2
744	0.9	10.7	6.9	648	1.0	1.3	6.0	960	1.0	1.9	4.1
912	0.9	9.8	7.3	816	1.0	1.2	6.2	1080	1.0	1.8	4.2
1080	0.9	9.4	7.3	984	1.0	1.2	6.2	1248	1.0	1.7	4.3
1248	0.9	9.1	7.5	1248	1.0	1.2	6.1	1320	0.9	1.8	4.0
1416	0.9	8.8	7.7	1440	0.9	1.0	7.0				
1752	0.9	6.9	9.9								
2088	0.9	8.8	11.3								

Tabla G.5 Resultados para CO₂ de las diferentes membranas del copolímero $[[PN-BOC]_x-[PN-Pr]_y]_n$.

Tratamiento térmico 80 °C / 24 h				Tratamiento térmico 150 °C / 1 h				Tratamiento térmico 200 °C / 1 h			
Espesor, 20.46		Area, cm ² 1.24		Espesor, 15.00		Area, cm ² 0.65		Espesor, 17.96		Area, cm ² 1.19	
Gas CO ₂		Gas CO ₂		Gas CO ₂		Gas CO ₂		Gas CO ₂		Gas CO ₂	
tiempo, h	P(i), Barrers	D(i) x 10 ⁻⁸ , cm ² /s	S(i), cm ³ (STP)/cm ³ atm	tiempo, h	P(i), Barrers	D(i) x 10 ⁻⁹ , cm ² /s	S(i), cm ³ (STP)/cm ³ atm	tiempo, h	P(i), Barrers	D(i) x 10 ⁻⁸ , cm ² /s	S(i), cm ³ (STP)/cm ³ atm
72	58	2.7	16.7	72	43	12.7	25.7	72	40	1.7	18.1
144	51	2.2	17.4	144	37	10.6	26.5	240	35	1.4	18.8
312	47	2.0	17.5	312	32	8.9	27.1	408	33	1.3	19.7
480	42	1.7	18.6	528	30	7.9	28.7	744	29	1.0	20.8
648	40	1.6	18.9	648	28	7.2	28.9	912	28	1.1	20.1
816	38	1.6	18.4	816	27	6.9	29.2	1080	28	1.1	19.5
984	34	1.3	19.5	984	25	6.5	29.9	1248	27	1.0	19.6
1152	35	1.3	19.2	1152	25	6.4	29.6	1416	26	1.0	19.6
1320	34	1.3	19.4	1320	24	6.3	29.1				
				1488	23	6.1	29.1				
				1656	23	5.6	31.0				
				1848	22	5.6	31.3				

Tratamiento térmico 240 °C / 1 h				Tratamiento térmico 150 °C / 1 h +240 °C / 1 h				Tratamiento térmico 240 °C / 5 min			
Espesor, 11.56		Area, cm ² 1.16		Espesor, 11.08		Area, cm ² 1.17		Espesor, 12.76		Area, cm ² 1.19	
Gas CO ₂		Gas CO ₂		Gas CO ₂		Gas CO ₂		Gas CO ₂		Gas CO ₂	
tiempo, h	P(i), Barrers	D(i) x 10 ⁻⁸ , cm ² /s	S(i), cm ³ (STP)/cm ³ atm	tiempo, h	P(i), Barrers	D(i) x 10 ⁻⁹ , cm ² /s	S(i), cm ³ (STP)/cm ³ atm	tiempo, h	P(i), Barrers	D(i) x 10 ⁻⁸ , cm ² /s	S(i), cm ³ (STP)/cm ³ atm
72	32	1.26	19.7	72	33	10.2	24.5	72	37	1.6	18.2
240	32	1.14	21.2	240	32	10.4	23.2	240	32	1.4	17.7
408	31	1.08	21.6	312	31	10.2	23.4	576	27	1.2	18.0
552	31	1.06	21.8	480	30	9.5	23.7	744	26	1.1	17.7
744	30	1.04	21.8	648	30	9.6	23.4	960	26	1.1	18.4
912	30	1.02	22.0	816	29	9.4	23.5	1080	24	1.1	17.7
1080	29	1.00	22.1	984	29	9.2	23.6	1248	23	1.0	17.6
1248	29	0.98	22.3	1248	28	9.0	23.7	1320	23	1.0	17.2
1416	29	0.98	22.4	1440	28	8.9	23.7				
1752	28	0.95	22.7								
2088	28	0.95	22.3								