



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

INSTITUTO CINQUIMA

TESIS DOCTORAL:

Nuevos materiales de separación de gases formados mediante conversión térmica de polímeros aromáticos a polibenzoxazoles (TR-PBO)

Presentada por Blanca Díez Fernández para
optar al grado de

doctora por la Universidad de Valladolid

Dirigida por:

Ángel Marcos Fernández

Purificación Cuadrado Curto

INDICE

1. Introducción General

- 1.1 Introducción
- 1.2 Referencias Bibliográficas

2. Preparación y caracterización de poli-*o*-hidroxiamidas y poli-*o*-aciloxiamidas aromáticas como precursores de β -TR-PBO.

- 2.1 Introducción
- 2.2 Parte Experimental
 - 2.2.1 Reactivos y disolventes
 - 2.2.2 Síntesis de monómeros
 - 2.2.3 Síntesis de poli-*o*-hidroxiamidas
 - 2.2.4 Síntesis de poli-*o*-aciloxiamidas
 - 2.2.5 Conversión térmica a TR- β -PBO
 - 2.2.6 Caracterización
 - 2.2.6.1 Resonancia magnética nuclear RMN
 - 2.2.6.2 Análisis Elemental
 - 2.2.6.3 ATR-FTIR
 - 2.2.6.4 Solubilidad
 - 2.2.6.5 Viscosidades inherentes
 - 2.2.7 Medida de propiedades
 - 2.2.7.1 Propiedades térmicas: TGA, DSC, TGA-MS.
 - 2.2.7.2 Propiedades mecánicas
 - 2.2.7.3 Difracción de Rayos X
 - 2.2.7.4 Densidades (FVV)
- 2.3 Resultados y Discusión
 - 2.3.1 Síntesis y purificación de monómeros
 - 2.3.2 Síntesis de poli-*o*-hidroxiamidas y poli-*o*-aciloxiamidas
 - 2.3.3 RMN
 - 2.3.4 Análisis Elemental
 - 2.3.5 ATR-FTIR
 - 2.3.6 Propiedades físicas de polímeros
 - 2.3.6.1 Propiedades térmicas: TGA, DSC, TGA-MS.
 - 2.3.6.2 Propiedades mecánicas
 - 2.3.6.3 Difracción de Rayos X
 - 2.3.6.4 Densidades (FFV)
- 2.4 Referencias Bibliográficas

3. Preparación y caracterización de copoli-*o*-hidroxiamidas y copoli-*o*-aciloxiimidias aromáticas.

- 3.1 Introducción
- 3.2 Parte Experimental
 - 3.2.1 Reactivos y disolventes
 - 3.2.2 Síntesis de monómeros
 - 3.2.3 Síntesis de copoli-*o*-hidroxiamida-amidas y copoli-*o*-hidroximidias
 - 3.2.4 Síntesis de copoli-*o*-aciloxiimida-imidas
 - 3.2.5 Síntesis de copoli-*o*-aciloxiimidias
 - 3.2.6 Conversión térmica de poliimidias aromáticas a α -TR-PBO-PIS y de poliimidias aromáticas a β -TR-PBO-PAs/PBOs.
 - 3.2.7 Caracterización
 - 3.2.7.1 Resonancia magnética nuclear
 - 3.2.7.2 ATR-FTIR
 - 3.2.7.3 Medida de solubilidades
 - 3.2.7.4 Medida de viscosidades
 - 3.2.8 Medida de Propiedades

- 3.2.8.1 Propiedades térmicas: TGA, DSC
- 3.2.8.2 Propiedades mecánicas
- 3.2.8.3 Difracción de Rayos X
- 3.2.8.4 Densidades (FFV)

3.3 Resultados y Discusión

- 3.3.1 Síntesis y purificación de monómeros
- 3.3.2 Síntesis de copoli-*o*-hidroxiamida-amidas, copoli-*o*-hidroxiamidas y copoli-*o*-aciloxiimida-imidas
- 3.3.3 RMN
- 3.3.4 ATR-FTIR
- 3.3.5 Propiedades físicas de polímeros
 - 3.3.5.1 Propiedades térmicas: TGA, DSC
 - 3.3.5.2 Propiedades mecánicas
 - 3.3.5.3 Difracción de Rayos X
 - 3.3.5.4 Densidades (FFV)

3.4 Referencias Bibliográficas

4. Propiedades de Separación de Gases

- 4.1 Introducción
- 4.2 Parte Experimental
- 4.3 Resultados y Discusión
 - 4.3.1 PORAs: evaluación como membranas de separación de gases.
 - 4.3.2 POHAs y β -TR-PBOs: evaluación como membranas de separación de gases.
 - 4.3.3 Co-POHAs y β -TR-PBOs: evaluación como membranas de separación de gases.
 - 4.3.4 Co-PIOAcS y α -TR-PBOs: evaluación como membranas de separación de gases.

4.4 Referencias Bibliográficas

5. Conclusiones

CAPÍTULO 1: Introducción General

En las últimas décadas la Tecnología de Membranas ha despertado el máximo interés tanto a nivel académico como industrial, ya que posee una importancia crucial en el empleo de nuevas tecnologías que permitan un desarrollo sostenible y con poco impacto ambiental en los años y décadas venideras. La utilización de membranas en diversos procesos de separación es una disciplina relativamente joven y dinámica que necesita una investigación y un desarrollo importante para poder resolver necesidades sociales actuales y por ello, es completamente necesario efectuar un serio e intenso esfuerzo investigador que permita desarrollar nuevos materiales con propiedades mucho más avanzadas que los empleados hasta ahora.

La separación, concentración y purificación de las especies químicas presentes en una mezcla constituyen un problema tecnológico e industrial en los campos más diversos: químico, petroquímico, biológico, farmacéutico, industria alimentaria, aplicaciones medioambientales, separación y purificación de gases¹⁻³, etc. Así, diversas técnicas convencionales como son la destilación criogénica y la absorción⁴ que implican un cambio de fase con el consiguiente consumo energético, se han visto desplazadas por diferentes procesos, basados en el empleo de membranas como elemento separador, mucho más rápidos, eficaces y económicos.

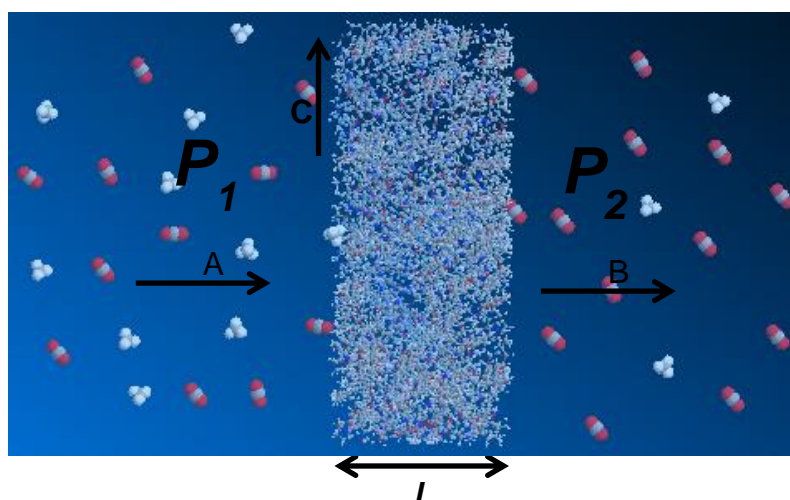
Desde la comercialización de la membrana PRISM, a finales de los años setenta⁵, la separación mediante procesos de membrana, en particular de naturaleza polimérica, ha pasado de ser un proceso a nivel de laboratorio a comercializarse de forma industrial, aplicándose tanto en la separación de partículas sólidas que se hallan en fases líquidas o gaseosas, como en la separación de solutos disueltos en fase líquida, pasando por la separación de mezclas de gases. Es importante destacar que en cualquiera de ellos, el papel de la membrana es actuar como una barrera selectiva, permitiendo el paso de ciertos componentes con una determinada especificidad mientras otros componentes se quedan retenidos.

La investigación en este ámbito ha permitido su aplicación en nuevos procesos de enorme importancia, puesto que utilizan una tecnología limpia y los módulos de membrana no tienen partes móviles, lo que los hace mecánicamente robustos^{4,6} ofreciendo soluciones de enorme trascendencia a las industrias emergentes. Actualmente, los trabajos se enfocan hacia la mejora de las membranas existentes, y al diseño de nuevos materiales para las futuras generaciones de membranas. El objetivo principal de innovación consiste en llevar a cabo modificaciones en la estructura química o física del material, que nos permita cumplir los requerimientos específicos para una determinada separación.

Existe una enorme variedad de aplicaciones donde se utilizan membranas como tecnología en separación de gases, y a modo de ejemplo, podemos citar en relación con la industria química y petroquímica: la recuperación de hidrógeno en la síntesis del amoníaco y la separación del hidrógeno en mezclas con hidrocarburos volátiles, la eliminación del CO₂ y del H₂S del gas natural en las refinerías^{7,8} y también en el tratamiento de gases efluentes de diversas plantas como cementeras y centrales térmicas^{1,9}, la obtención de helio del gas natural, así como en el enriquecimiento del oxígeno a partir del aire. Dentro de las aplicaciones de las membranas, debemos hacer especial mención a la recuperación de sustancias valiosas en gases de desechos industriales. La proliferación continua de trabajos

publicados en este ámbito indica que, presumiblemente, la utilización de membranas en procesos de este tipo pasará a ser una práctica habitual y ampliamente extendida en todos los países. En particular, la captura mediante separación del dióxido de carbono y su almacenaje será un requisito industrial de alta importancia tecnológica en muy pocos años.

Hoy en día, debido a la gran variedad morfológica, estructural y de composición que presentan los distintos materiales agrupados bajo el nombre genérico de membrana, resulta difícil dar una definición concluyente de aquello a lo que nos referimos cuando hablamos de membranas. Una definición comúnmente aceptada es la siguiente: “una membrana es una región física que actúa de barrera entre dos fluidos y que restringe o favorece el movimiento de uno o más componentes de los fluidos a través de ella, dando lugar a un proceso de separación”¹⁰⁻¹³. La membrana separa una corriente de fluido entrante en dos partes: el flujo que pasa a través de la membrana, enriquecido en determinados componentes y un concentrado que es rico en los componentes que no difunden a través de la membrana (Figura 1.1)¹⁴.



A: Alimentación; B: Permeado; C: Concentrado; l: espesor, $P_1 > P_2$

Figura 1.1.- Proceso de separación de gases en una membrana densa.

Dentro de los posibles materiales que se pueden emplear en la fabricación de membranas para procesos de separación de gases, los materiales polímeros son claramente los representantes más utilizados, aunque no debe desdeñarse la utilización en determinadas aplicaciones de materiales inorgánicos como las zeolitas o las perovskitas.

El interés principal de este Trabajo de Investigación se centra en el empleo de membranas poliméricas con aplicación en procesos de separación de gases, ya que actualmente es un tema de máxima actualidad dentro de la ciencia de materiales¹⁵⁻¹⁷. Por ello, toda la introducción se referirá a partir de este punto a membranas de naturaleza polimérica.

1.1 Clasificación de membranas

Existe una simbiosis profunda entre la ciencia de las membranas y la de los polímeros, que desde hace treinta años, ha permitido la expansión del ámbito de aplicación de las primeras, gracias al desarrollo de una amplia variedad de materiales poliméricos. El flujo de conocimiento entre ambos campos está llevando a la obtención de membranas cada vez más complejas y que presentan propiedades de permeación mejores¹⁸. Estas se clasifican generalmente en base a dos criterios:

- La naturaleza del material con el que son elaboradas: natural o sintética (orgánica, inorgánica, híbrida).
- Su morfología: simétrica (porosas o no porosas, densas) o asimétrica.

Tabla 1.1.- Diversos tipos de membrana según su origen y morfología.

ORIGEN		MORFOLOGÍA	
<i>Biológicas</i>	<i>Sintéticas</i>	<i>Simétricas</i>	<i>Asimétricas</i>
	Poliméricas		
Vivas	Inorgánicas:	Homogéneas (no porosas)	Porosas con capa superior
No vivas	metálicas	De poro cilíndrico	Porosas
	cerámicas	Porosas	Compuestas
	vidrios		

La separación de gases se lleva a cabo generalmente mediante el empleo de membranas no porosas o densas, aunque en algunas operaciones muy específicas de separación se emplean membranas porosas. En este sentido se pueden considerar membranas porosas a aquellas que poseen poros en su estructura con un diámetro superior a 20\AA , y por el contrario si no existen poros de este tamaño, la membrana se considera densa, aunque se admite que pueda tener *huecos* con diámetros comprendidos entre 10 y 20\AA ¹³.

Otra diferencia es que los parámetros que las caracterizan (grado de selectividad y tipo de transporte) vienen condicionados por diferentes factores según se trate de una membrana porosa o densa. En el primer caso, es el diámetro de poro, mientras que en las membranas densas, el factor determinante es la estructura del material la que rige el tipo de transporte que tiene lugar cuando se produce el proceso de separación, ya que las propiedades primarias de solubilidad del gas en la membrana y la capacidad para difundir el gas dependen principalmente del material de la membrana, de la naturaleza de los fluidos que están en contacto y de las interacciones que puedan tener lugar^{1,11}.

En resumen, las propiedades de una membrana van a depender fundamentalmente de dos factores:

- ✓ Naturaleza física y química del polímero.
- ✓ Método de preparación de la membrana.

1.2 Mecanismos de separación

En cada tipo de membrana el mecanismo de separación será diferente, jugando en general un papel importante las interacciones moleculares entre la membrana y los fluidos. Se puede hablar de diferentes mecanismos de separación de gases según el tipo de membrana en el cual se vaya a dar el proceso de separación:

- a) Para *membranas porosas*, los mecanismos de separación de gases pueden explicarse mediante tres modos diferentes de actuación: flujo de *Knudsen*, flujo *Poiseuille* y *transporte tipo tamiz molecular*.
- b) En el caso de *membranas densas* el mecanismo de separación es el de *disolución-difusión*^{19,20}.

En la figura 1.3²¹, se puede observar un esquema de los mecanismos de separación mencionados:

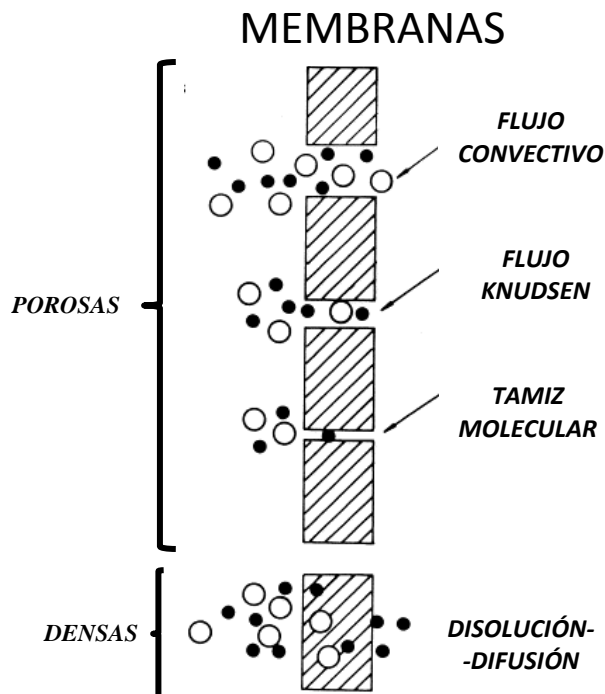


Figura 1.2.- Mecanismos de permeación de gases a través de membranas porosas y densas²¹.

A continuación se describen brevemente los mecanismos de separación a través de membranas porosas y densas:

a) *Transporte a través de membranas porosas*

Proceso difusivo tipo *Knudsen* y proceso de flujo viscoso tipo *Poiseuille*:

La permeación de gases a través de membranas porosas tiene lugar mediante un proceso difusivo de tipo *Knudsen* y un proceso de flujo viscoso tipo *Poiseuille*. El que tenga lugar un proceso u otro de estos dos mecanismos depende de la relación entre el radio del poro (r) y el recorrido libre medio (λ) de las moléculas del gas, asumiendo en todo momento un comportamiento ideal de los gases. El recorrido libre medio viene dado por la siguiente ecuación²²⁻²⁴:

$$\lambda = \frac{3\eta(\pi RT)^{1/2}}{4pM} \quad ec.1.1$$

siendo η la viscosidad del gas, R la constante universal de los gases, T la temperatura, M la masa molecular y p la presión.

Cuando la relación $\lambda/r \ll 1$ predomina el flujo convectivo o *Poiseuille*, y en este caso el flujo a través de los poros puede ser descrito por la siguiente ecuación:

$$J_{vis} = \frac{r(p_1 - p_2)}{16L\eta RT} \quad ec.1.2$$

Siendo p_1 y p_2 las presiones parciales del gas en el lado de la alimentación y del permeado respectivamente y L la longitud del poro.

En el caso de que la relación $\lambda/r \gg 1$, el flujo predominante sería tipo *Knudsen* (difusión molecular libre), y la separación de las mezclas de gases se debe a que las distintas especies se mueven a diferentes velocidades y el flujo de gas es proporcionado por la expresión:

$$J_{mol} = \frac{8r(p_1 - p_2)}{3L(2\pi MRT)^{1/2}} \quad ec.1.3$$

Las moléculas de gas experimentan un número mayor de colisiones con las paredes del poro que con otras moléculas de gas, y, en cada colisión las moléculas pueden sufrir procesos de adsorción momentáneos en las paredes del poro pudiendo desligarse en cualquier dirección. Cuando el recorrido libre medio es del orden del tamaño del poro, tienen importancia ambos mecanismos²³.

En este tipo de separación la selectividad se puede estimar a partir de la raíz cuadrada del cociente inverso de los pesos moleculares de los gases a separar, lo que indica que para la pareja de gases O_2/N_2 la máxima selectividad que se puede alcanzar con este mecanismo

de separación es 1,07. Por ello, las membranas basadas en este tipo de separaciones sólo se aplican en procesos donde los pesos moleculares a separar sean bastante diferentes, como pueden ser la separación de He e H₂ de hidrocarburos.

Proceso de separación mediante mecanismo con efecto de tamiz molecular

En este mecanismo la membrana presenta diámetros de poro menores a 5Å, es decir los poros sólo permiten el paso de moléculas inferiores a ese tamaño, impidiendo el paso de las más grandes. Cuando el tamaño del poro está comprendido entre el diámetro de la molécula más pequeña y la más grande, se produce una elevada separación, porque sólo las moléculas pequeñas pueden permear. En la práctica existe una distribución de tamaño de poros en la membrana y las eficacias de separación dependen de ésta¹⁹.

A modo de ejemplo se puede indicar que con membranas porosas se pueden alcanzar selectividades de separación para la pareja de gases He/CH₄ situadas entre 2 y 3, mientras que con membranas de tamices moleculares o densas se pueden alcanzar factores de separación dos órdenes de magnitud superiores²⁴.

b) Transporte a través de membranas densas

Proceso de separación mediante mecanismo de disolución-difusión

La permeación de gases a través de membranas densas tiene lugar mediante un proceso de disolución y difusión²⁵, que permite el paso de los gases a través de las unidades de volumen libre del sistema (entendiendo como volumen libre (FFV) el espacio que queda entre las cadenas macromoleculares de la matriz polimérica una vez empaquetada ésta). Según este mecanismo, la movilidad de las moléculas de gas se produce gracias a pequeñas reorganizaciones de la cadena polimérica (y por tanto del volumen libre), que permiten el salto de la molécula de gas desde una unidad de volumen libre¹⁹ a otra. Por ello, el principal factor que controla la separación es la diferencia de tamaño entre los diversos gases (cuantificado mediante la relación entre los diámetros cinéticos de los gases a separar), aunque existen también otros factores importantes, principalmente la solubilidad, parámetro termodinámico controlado por las interacciones entre las moléculas de los gases y entre éstas y las moléculas de polímero.

Este mecanismo complejo involucra las siguientes etapas^{26,27}:

- 1.- Adsorción del gas en la interfase de la membrana del lado de alta presión, alimentación.
- 2.- Disolución del gas en el interior de la membrana desde la interfase.
- 3.- Difusión activa del gas a través de la misma.
- 4.- Abandono del gas desde la solución hacia la interfase del lado de baja presión, permeado.
- 5.- Desorción desde la interfase.

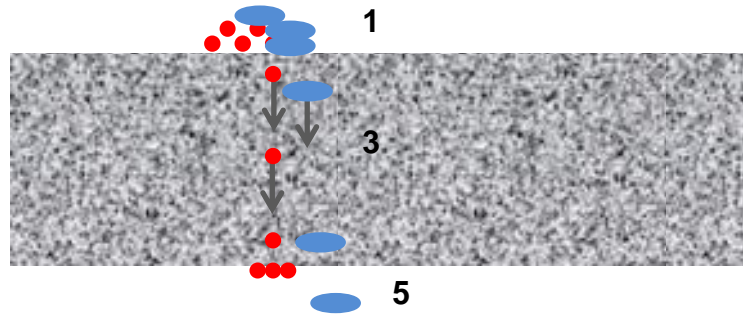


Figura 1.3.-Representación gráfica del mecanismo de disolución-difusión (etapas 1,3,5).

El gas difunde a través de una membrana densa, debido al gradiente de concentración a través de ésta. Este gradiente de concentración es la fuerza impulsora necesaria para el transporte. La primera ley de Fick describe bien este fenómeno²⁵:

$$J_i = -D_i(x) \times \frac{dC_i}{dx} \quad \text{ec.1.4}$$

La ecuación 1.4 pone de manifiesto que el flujo a través de la membrana de una partícula i (J_i) está relacionado con el gradiente de concentraciones (dC_i) y el espesor (dx) que recorrería dicha partícula al pasar de la situación de mayor potencial químico a la de menor, a través del coeficiente de difusión (D_i).

Suponiendo que el coeficiente de difusión se mantiene constante a lo largo del espesor de la membrana, l , la integración de la ecuación anterior y tomando como límites las concentraciones existentes en las superficies de las fases 1 y 2, se llega a la ecuación 1.5:

$$J_i = -D_i \times \left(\frac{C_{i,2} - C_{i,1}}{l} \right) \quad \text{ec.1.5}$$

La adsorción de gases en polímeros amorfos viene descrita por la ley de Henry bajo condiciones isotermas²⁸ como sigue:

$$C_{i,1} = S_i \times p_{i,1} \quad \text{ec.1.6}$$

Esta expresión correlaciona la presión de alimentación con la concentración del gas penetrante, suponiendo un comportamiento ideal de los gases, en función del coeficiente de solubilidad S_i .

Llevando a cabo este mismo razonamiento para la otra cara de la membrana, se obtiene la ecuación 1.7:

$$C_{i,2} = S_i \times p_{i,2} \quad \text{ec.1.7}$$

Sustituyendo las ecuaciones 1.6 y 1.7 en la expresión 1.5, se llega a la ecuación 1.8:

$$J_i = -D_i \times S_i \times \left(\frac{P_{i,2} - P_{i,1}}{l} \right) = D_i \times S_i \times \frac{\Delta p_i}{l} \quad \text{ec.1.8}$$

Definiendo ahora el parámetro de permeabilidad P , como el flujo que atraviesa la membrana cuyo espesor es l , cuando existe un gradiente de presión Δp_i , se obtiene la siguiente ecuación:

$$P_i = J_i \times \frac{l}{\Delta p_i} \quad \text{ec.1.9}$$

Una medida específica de la permeación del gas a través de la membrana se puede expresar cuantitativamente mediante el coeficiente de permeabilidad (P) que se define como el flujo de gas que atraviesa una membrana de un espesor determinado.

Por último, combinando las dos últimas expresiones se llega a la ecuación 1.10, que correlaciona el coeficiente de solubilidad con el coeficiente de difusión:

$$P_i = D_i \times S_i \quad \text{ec.1.10}$$

De esta ecuación 1.10 se infiere que la capacidad de una membrana para separar mezclas multicomponentes por el proceso de disolución-difusión se basa no sólo en las interacciones termodinámicas de la membrana polimérica con los diferentes componentes en la mezcla gaseosa, sino también en el transporte de masa difuso-selectivo de sus componentes a través de ella. La difusión selectiva de las moléculas de gas penetrante a través de la membrana polimérica densa se ve principalmente influenciada por la estructura molecular del polímero. Movimientos de corto alcance en las cadenas poliméricas que dependen de la estructura molecular, facilitan o impiden el paso de las moléculas de gas penetrante en la dirección de la fuerza impulsora^{29,30}.

El *Coefficiente de Difusión* (D_i) da idea de la movilidad de las moléculas de gas que penetran en la membrana, expresado en cm^2/s , y el *Coefficiente de Solubilidad* (S_i) representa la cantidad de gas que puede quedar retenido en la membrana (expresado como concentración de gas absorbido por unidad de volumen de membrana) una vez alcanzado el equilibrio con la presión de gas suministrada a la membrana. El primero es un parámetro cinético que depende principalmente de la movilidad del permeante, los movimientos de cadena y el volumen libre del polímero (FFV). El segundo es un parámetro termodinámico que está condicionado por las interacciones gas/polímero. No obstante, se debe comentar que en materiales vítreos la fracción de volumen libre se modifica (disminuye dando lugar a un fenómeno de compactación) a lo largo del tiempo, característica que se denomina envejecimiento físico.

Para una mezcla de dos gases i, j , la Selectividad o factor de separación real del componente i (gas que permea o fluye más rápido) frente al componente j se define como el

cociente entre sus fracciones molares en el permeado, y , y en la alimentación, x , como se describe en la ecuación 1.11:

$$\alpha_{i,j} = \frac{\frac{y_i}{x_i}}{\frac{y_j}{x_j}} \quad ec.1.11$$

Cuando la presión de permeado es muy baja comparada con la presión de alimentación ($p_2 \ll p_1$) y/o los gases no interaccionan entre sí o con el material que constituye la membrana, se puede hablar, en una primera aproximación, de *selectividad ideal* como aquella que viene dada por la relación entre la permeabilidad del gas que permea más rápido y la del gas que lo hace más lentamente, como se observa en la ecuación 1.12:

$$\alpha_{i,j} = \frac{P_i}{P_j} \quad ec.1.12$$

De acuerdo con la ecuación 1.10, donde la permeabilidad para un determinado gas se puede expresar como el producto entre sus coeficientes de difusión y solubilidad, la selectividad puede descomponerse en dos términos denominados selectividad por difusión, α_d , y selectividad por solubilidad, α_s , llegando a la ecuación 1.13:

$$\alpha_{i,j} = \frac{P_i}{P_j} = \frac{D_i}{D_j} \times \frac{S_i}{S_j} = \alpha_{d,i/j} \times \alpha_{s,i/j} \quad ec.1.13$$

Estas suposiciones son válidas asumiendo en todo momento un comportamiento ideal para los gases, y en ausencia de interacciones con la membrana. Por tanto, es necesario comentar que determinados gases de naturaleza no ideal, como el CO₂, no cumplen estas relaciones de forma precisa. Además, en muchos gases, tanto el coeficiente de difusión como el de solubilidad dependen de la temperatura, del gradiente de concentración y de la presión.

El proceso de absorción en el caso de polímeros vítreos resulta ser algo diferente a la absorción en polímeros de tipo elastomérico, los cuales obedecen a la Ley de Henry en un amplio rango de presiones. En 1961 Vieth *et al.*³¹ realizaron un estudio cuantitativo de la solubilidad de un gas en polímeros vítreos. Desde entonces, se han estudiado diferentes modelos que describen la absorción y el transporte de las moléculas de un gas penetrante a través de polímeros de naturaleza vítrea, así podemos mencionar los siguientes:

- a) Modelo dual de absorción³¹
- b) Modelo Matriz Gas-polímero de Raucher y Sefcik³²
- c) Modelo termodinámico de Ventras (estimación de la disminución de la Tg)³³
- d) Modelo de deformación elástica del modelo corregido de Bitter³⁴
- e) Modelo termodinámico de Lipscomb (estimación de la deformación elástica)³⁵
- f) Modelo de absorción en polímeros vítreos de Barbari y Conforti³⁶

- g) Modelo de distribución de afinidad de Weiss *et. al*³⁶
- h) Modelo de distribución de energía de Kirchheim³⁷

El método más utilizado para describir la absorción en polímeros vítreos es el Modelo dual de absorción (MDS), en el cual se puede definir un estado de no equilibrio comprendido entre un hipotético estado líquido y uno sólido. Este modelo³¹, asume que la estructura de la matriz polimérica permanece constante durante todo el experimento de absorción, independientemente del tiempo o de la presión utilizados, y la ecuación que pone de manifiesto este comportamiento es la siguiente:

$$C = C_D + C_H \quad \text{ec.1.14}$$

donde C , es la concentración total del gas en la matriz polimérica, C_D la concentración del gas descrita en la ley de Henry y C_H la concentración del gas descrita por absorción de tipo Langmuir.

Este modelo consiste en una combinación de la Ley de Henry con la isoterma de absorción tipo Langmuir, y considera que los polímeros presentan matrices poliméricas dentro de las cuales existe una pequeña cantidad de microcavidades. Los volúmenes de estas microcavidades se suman al volumen libre no relajado. El comportamiento del proceso de absorción depende entonces del lugar donde la molécula de gas penetrante sea absorbida³⁹. En la parte densa homogénea de la matriz polimérica, se asume un proceso de disolución ordinario descrito por la ley de Henry, ecuación 1.15. Sin embargo en las microcavidades, el proceso de absorción obedece a una isoterma tipo Langmuir, ecuación 1.16.

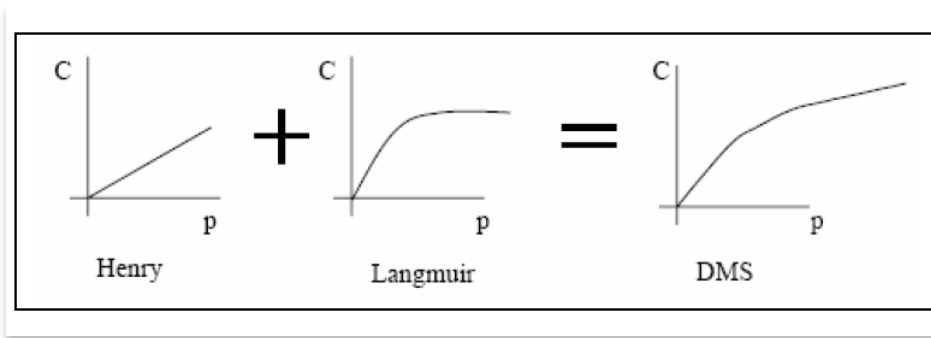


Figura 1.4.- Modelo dual de absorción (DMS) como una combinación de la Ley de Henry y la isoterma de Langmuir.

Como se ha comentado anteriormente, la ley de Henry (ec.1.6) se utiliza para describir la absorción de gases en líquidos de bajo peso molecular y polímeros tipo caucho.

Por otro lado, la absorción en polímeros porosos se describe a través de la isoterma de absorción de Langmuir, y corresponde a la expresión:

$$C_H = \frac{C'_H bp}{(1+bp)} \quad \text{ec.1.15}$$

donde C'_H es el parámetro de capacidad que se suele usar para medir la cantidad de exceso de volumen libre en estado vítreo³⁹, y b el parámetro de afinidad por los microhuecos y que da cuenta de la absorción para un sistema polímero-gas dado.

En ausencia de fuertes interacciones entre el gas y la matriz polimérica que puedan inducir hinchamiento, la concentración total del gas en el polímero está dada por la suma de la concentración del gas en la matriz polimérica resultado de una disolución normal y la concentración del gas dentro de las microcavidades (asumiendo que la fugacidad y la presión son equivalentes):

$$C = C_D + C_H = K_D p + \frac{C'_H b p}{(1 + b p)} \quad \text{ec.1.16}$$

Estos tres parámetros K_D , b y C'_H , cuyos valores dependen de manera importante del algoritmo utilizado para llevar a cabo el ajuste de la curva y del rango de presión, representan bien los datos de absorción experimentales para diferentes gases y a diferentes temperaturas, y pueden obtenerse mediante un análisis de regresión no-lineal de la isoterma experimental de absorción⁴⁰.

Como ejemplo, en la figura 1.5 podemos observar el comportamiento típico de absorción isoterma de las membranas compuestas de polímeros vítreos, líquidos de bajo peso molecular o polímeros tipo caucho y sólidos porosos cuando se las somete a un aumento gradual de la presión del gas. Debido a este comportamiento dual, los polímeros vítreos presentan mayores solubilidades de gases que los elastómeros. En último término, se puede definir la solubilidad como el cociente entre la concentración y la presión a la que está sometido el gas, como se observa en la siguiente ecuación:

$$S = \frac{C}{p} = K_D + \frac{C'_H b}{(1 + b p)} \quad \text{ec.1.17}$$

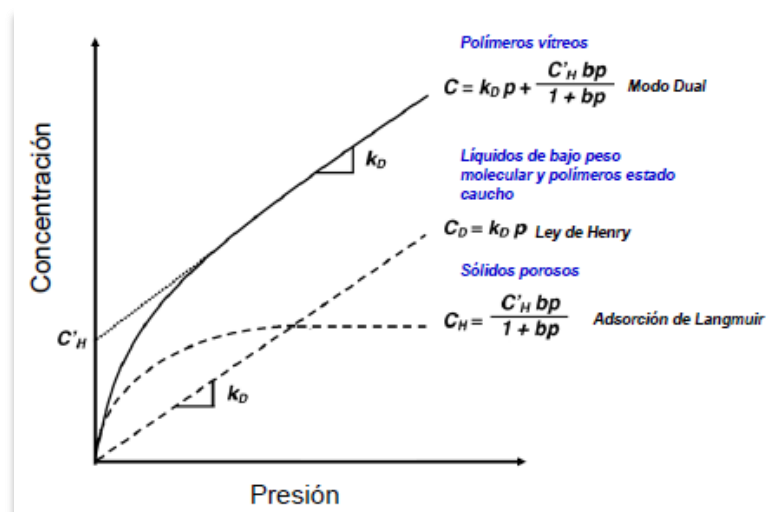


Figura 1.5.- Representación esquemática del modelo dual de absorción.

La extensión del modelo dual de absorción realizada por Stern *et al.*^{41,42} se ha utilizado para describir el transporte de gases a través de membranas compuestas por polímeros de naturaleza vítrea que pueden sufrir fenómenos de plastificación, lo cual se ve reflejado en la dependencia de los coeficientes de difusión y permeabilidad con la presión del gas penetrante o de su concentración en el polímero.

En los últimos años, ha resultado ser de gran interés y ha progresado de forma rápida, el estudio de las interacciones que se pueden dar entre el gas y el polímero. Desde entonces, la absorción y los fenómenos de transporte de CO₂ en polímeros vítreos han sido ampliamente estudiados debido a que su conocimiento presenta potenciales aplicaciones en diversas áreas. Sin embargo, es sabido que el CO₂ actúa como un plastificante cuando el nivel de concentración es suficientemente elevado⁴³. La plastificación en polímeros, producida por la presencia de una determinada sustancia, se debe entender como el aumento de movilidad segmental de las cadenas poliméricas. En el caso de las membranas poliméricas, este aumento de movilidad incrementa el tamaño medido de las unidades de volumen libre y la frecuencia de los saltos entre esas unidades lo que se traduce en un aumento de la permeabilidad y una disminución de la selectividad. Existen numerosos trabajos que muestran que el CO₂ a elevadas presiones presenta un comportamiento que se asemeja al de los disolventes orgánicos más comunes, en lo que se refiere a su capacidad para hinchar y plastificar polímeros⁴⁴⁻⁴⁶. La permeabilidad del CO₂ en polímeros vítreos depende generalmente de la presión y su comportamiento se puede clasificar en tres categorías:

1. Tipo I. Polímeros como la polisulfona (PSF)⁴⁶ o el policarbonato (PC)^{39,47,48} son dos ejemplos que muestran un comportamiento tipo I, para presiones superiores a 30 bar.

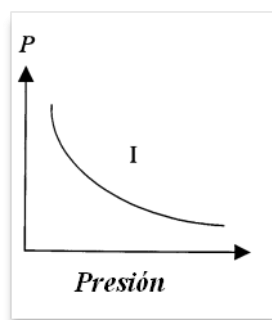


Figura 1.6.- P vs presión.

2. Tipo II. Las poliimidas² serían un ejemplo para este tipo de comportamiento donde inicialmente la permeabilidad decrece con el aumento de la presión hasta que alcanza un valor crítico a partir del cual empieza a crecer.

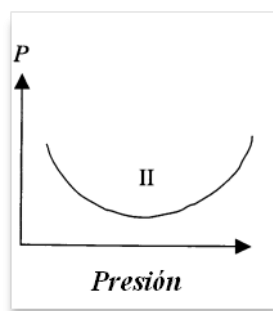


Figura 1.7.- P vs presión.

3. Tipo III. Poliacrilatos como el poli(etilmetacrilato) (PEMA)⁴⁹, el acetato de celulosa (CA)^{3,50}, poli(metilmetacrilato) (PMMA)⁴⁸ y el poliestireno (PS)⁵¹, muestran este comportamiento similar al que presentan polímeros de tipo elastomérico, donde la permeabilidad aumenta al aumentar la presión.

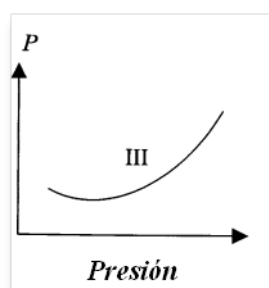


Figura 1.8.- P vs presión.

Los estudios realizados sobre los fenómenos de plastificación inducidos por el CO_2 en membranas densas, han demostrado que los polímeros que presentan un mejor balance de permselectividad CO_2/CH_4 son los polímeros heterocíclicos y en particular las poliimididas, PI⁵²⁻⁵⁴, ya que son polímeros que presentan una alta rigidez en la cadena polimérica.

1.3 Eficacia y productividad de las membranas

Una membrana óptima para procesos de separación es aquella que posee a la vez elevados valores de permeabilidad (flujo) y selectividad (capacidad de separación). Se ha demostrado empíricamente y de forma teórica, que existe una relación inversa entre permeabilidad y selectividad^{55,56}, es decir que polímeros que poseen coeficientes de permeabilidad elevados presentan selectividades bajas y viceversa. Esta relación inversa, prácticamente universal, es el principal inconveniente que presentan las membranas frente a otros procesos de purificación de gases, puesto que cuando se consigue un aumento de permeabilidad, se produce simultáneamente una disminución de selectividad⁴².

Evaluando una gran cantidad de parejas de datos permeabilidad/selectividad experimentales, Robeson propuso en 1991 una relación empírica conocida como *condición límite de Robeson*⁵⁵, que representa el valor límite de selectividad que puede dar una

membrana polimérica con una permeabilidad dada. En la gráfica siguiente se comprueba como sistemas con altas permeabilidades (hacia la derecha) presentan bajas selectividades y viceversa.

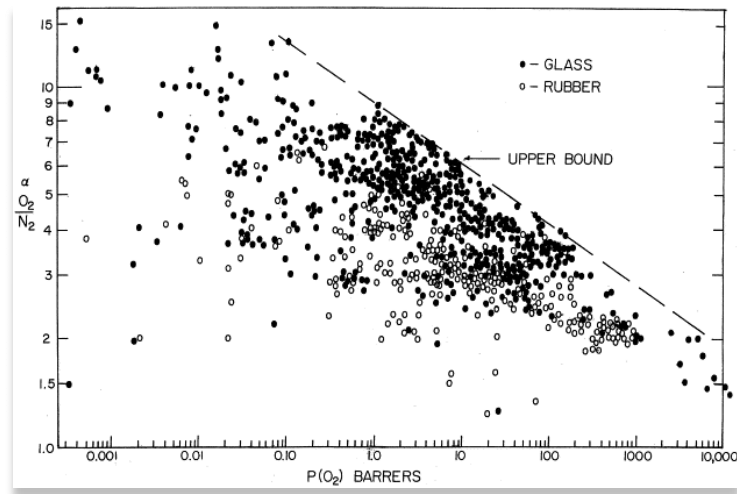


Figura 1.9.- Gráfica de permeabilidad (eje X) frente a selectividad (eje Y) de una amplia variedad de materiales polímeros para la pareja de gases O_2/N_2 . En la gráfica se ha representado el límite superior de Robeson.

Teniendo en cuenta los estudios de Robeson, que marcaron un antes y un después en el desarrollo de nuevos materiales para procesos de separación de gases, se sabe que sistemas poliméricos con altas permeabilidades, presentan valores bajos de selectividad. Este mismo autor realizó una serie de consideraciones que permitieron describir los requisitos necesarios para que un polímero sea un buen candidato en la separación de gases, y describió la siguiente correlación empírica que se ajusta a dicha gráfica:

$$P_i = K\alpha_{ij}^n \quad \text{ec.1.18}$$

siendo K y n parámetros de ajuste (parámetros empíricos que dependen de la condensabilidad del gas y de la diferencia entre diámetros cinéticos de las moléculas de los gases a separar), P_i la permeabilidad del gas i , que permea más rápido, y α_{ij} la selectividad del gas i frente al gas j . De esta forma, y en escala logarítmica, Robeson fue obteniendo rectas para diferentes parejas de gases que se suelen definir como límites superiores de Robeson (figura 1.10) y que en la actualidad son utilizadas como herramienta principal para evaluar de forma rápida y sencilla si una membrana presenta buenas propiedades de separación. La manera más sencilla de realizar este análisis consiste en observar que cuánto más se acerque un par de valores (P , α) a la línea que marca el límite, o mejor aún si la sobrepasa, mejores serán las propiedades de separación de la membrana. En estos años, se ha comprobado que los materiales que mejor se aproximaban a este límite, o que incluso lo superaban, eran aquellos que presentaban elevada rigidez en las cadenas macromoleculares y empaquetamientos deficientes entre ellas. En particular, los primeros polímeros que superaban este límite fueron una serie de polímeros heterocíclicos como son algunas politriazinas y polipirrolonas⁵⁷.

Se debe señalar que el fundamento y justificación teórica de la expresión dada por Robeson, la proporcionó B.D. Freeman⁵⁸ en 1999 que después de un desarrollo teórico llegó a la siguiente conclusión: si se quieren conseguir altas productividades de separación (alta permeabilidad y alta selectividad), se debe aumentar la rigidez de cadena y la separación de cadenas de forma simultánea, hasta un límite a partir del cual el movimiento segmental del polímero no gobierna la difusión. En este punto límite solo es factible conseguir mejoras del material si se aumenta la selectividad por solubilidad mediante la incorporación de grupos que interactúen de manera específica con un determinado gas. Esta aproximación es universal y es uno de los fundamentos que existen en la actualidad para diseñar de manera racional membranas poliméricas para separación de gases.

Posteriormente en 2008, Robeson⁵⁹ revisó su límite superior, para incluir a los nuevos materiales que habían aparecido desde 1991, excluyendo a aquellos que se engloban dentro de las categorías de membranas heterogéneas (modificadas superficialmente o también denominadas membranas híbridas).

Respecto a las poliimididas (PIs), la permeabilidad de las poliimididas aromáticas no es muy elevada ya que debido a fenómenos de transferencia de carga, CTC, su densidad de empaquetamiento es elevada. Por tanto, la búsqueda de nuevas membranas de PIs para procesos de separación de gases se ha dirigido a efectuar modificaciones en la estructura química de la cadena principal del polímero, utilizando grupos voluminosos laterales, que simultáneamente produzcan una disminución del empaquetamiento y que mantengan la rigidez de las cadenas macromoleculares.

Por ello, y dado que en el desarrollo de nuevos materiales para su empleo como membranas para separación de gases, se pretenden alcanzar altas permeabilidades y selectividades, es necesario llegar a una solución de compromiso. En los últimos años han aparecido aproximaciones que permiten mejorar uno de estos dos parámetros sin perjudicar de forma importante el otro⁴¹. Estas aproximaciones son:

- a) Búsqueda de nuevos sistemas que posean, al mismo tiempo, una elevada fracción de volumen libre (FFV) y una elevada rigidez en su estructura.
- b) Aumento de la capacidad de interacción de un gas con el material de la membrana, lo que aumenta su solubilidad y mejora la separación.
- c) Combinación de los puntos a) y b).

La facilidad de diseño macromolecular, confiere a los polímeros una gran versatilidad, que les hace imprescindibles en numerosas aplicaciones tecnológicas e industriales, especialmente en la preparación de membranas para la separación de gases. Las ventajas que ofrecen los polímeros se pueden resumir en tres aportaciones básicas:

- ✓ Posibilidad de variar sus configuraciones moleculares, aspecto que va a incidir en la permeabilidad y selectividad de las membranas formadas a partir de ellos.
- ✓ Facilidad de procesado en diversas formas físicas, lo cual es una ventaja desde el punto de vista tecnológico.

- ✓ Existencia de una gran variedad de polímeros que se pueden diseñar, mediante síntesis de nuevos monómeros o modificación de las estructuras poliméricas, lo que permite escoger el más interesante para diseñar una membrana determinada y con unas aplicaciones concretas.

Con el fin de desarrollar una nueva tecnología para estas aplicaciones, los estudios que se presentan en esta memoria se han enfocado hacia la preparación de materiales que presenten elevada *rigidez* en su estructura y elevada *fracción de volumen libre*. Además, se desean obtener materiales con distribuciones de volumen libre precisas y estrechas ya que en los últimos tiempos se han encontrado evidencias experimentales que permiten asegurar que la *distribución de volumen libre* es un factor crítico y fundamental. Un alto volumen libre junto con una distribución conveniente del mismo hace que una membrana presente excelentes balances de permeabilidad y permselectividad. No obstante, y en contraste con la relativa facilidad de medición de la fracción de volumen libre, la determinación de su distribución es complicada, y sólo puede lograrse mediante técnicas muy sofisticadas, entre las que cabe destacar la aniquilación positrónica, PALS.

1.4 Polímeros para separación de gases

El diseño de nuevas membranas poliméricas para separación de gases, se basa en mejorar de manera simultánea la permeabilidad (P) y la selectividad (α) para una pareja dada de gases.

En la preparación de una membrana que tenga aplicación industrial, es determinante la naturaleza del material que la constituye, y por ello su elección tiene una gran importancia.

En la siguiente tabla se resumen diferentes polímeros que se pueden utilizar para la preparación de membranas (Tabla 1.2). Se recogen también algunas de las aplicaciones más habituales de este tipo de materiales⁶⁰.

Tabla 1.2.- Polímeros y sus aplicaciones en procesos de membranas ^{1,11,60}.

Polímero	Siglas	T _g (°C)	Aplicaciones						
			D	MF	UF	OI	SG	PV	ED
Acetato de celulosa	CA	80	•	•	•	•	•		
Cloruro de polivinilo	PVC	87		•					
Fluoruro de polivinilideno	PVDF	-40		•	•				•
Nitrato de celulosa	CN	53			•				
Óxido de polifenileno	PPO	167			•		•		
Perfluorocarbono (Nafion) [®]	PFC	-							•
Poliacrilonitrilo	PAN	80-104	•		•				
Polialcohol vinílico	PVA	65-85	•		•			•	
Poliamida	PA	50			•	•			
Poliamidaimida	PAI	-			•		•		
Polibutilenotereftalato	PBTP	-					•		
Policarbonato	PC	150-155	•	•			•		
Polidimetilsiloxano	PDMSi	123					•	•	
Polieteramida	PEA	-							
Poliétertercetona	PEEK	143					•		
Poliétercetona sulfona	SPEEN	-					•		•
Poliéterimida	PEI	210					•		
Poliétersulfona	PES	225-230			•				
Polietileno	PE	-60,-90,-120	•				•	•	
Polietilenotereftalato	PET	69	•						
Polifurfural	PFU	-			•				
Poliimida (Kapton) [®]	PI	300			•		•		
Polimetilmetacrilato	PMMA	10	•						
Polipropileno	PP	-10		•					
Polisulfona	PSf, PSu	190		•	•				
Politetrafluoroetileno (Teflón) [®]	PTFE	-113		•					•
Sulfuro de polifenilo	PPS	85			•				
Triacetato de celulosa	CTA	187			•		•		

En algunos casos las siglas corresponden al nombre del polímero en inglés. Todas las abreviaturas y su traducción se recogen en la Lista de Abreviaturas.

T_g = temperatura de transición vítrea.

D = diálisis, MF = microfiltración, UF = ultrafiltración, OI = ósmosis inversa, SG = separación de gases, PV = pervaporación y ED = electrodialisis.

En la actualidad están descritas las propiedades de transporte de multitud de polímeros⁹; sin embargo el número de ellos empleados industrialmente para la separación de gases, es relativamente reducido. Podríamos diferenciar:

- Materiales de tipo *elastomérico*: estos materiales poseen temperaturas de transición vítrea, T_g, mucho más bajas que la temperatura a la que operan y se caracterizan por su gran flexibilidad estructural. Entre ellos, destacamos: el polidimetilsiloxano PDMS^{16,17,50,58}, los polióxidos de etileno y propileno (PEO y PPO), los copolímeros compuestos por amidas alifáticas.
- Materiales de *naturaleza vítrea*, son polímeros generalmente amorfos y que poseen una T_g superior a la temperatura de operación. Estos polímeros poseen interés en ingeniería, y algunos ejemplos son los polióxidos de fenileno (POF), las poliéterimidas (PEI), las poliétersulfonas (PES), los policarbonatos (PC), las poliimidas (PI), el poliacetato de celulosa (CA) y las polisulfonas (PS). Estos polímeros operan a temperaturas muy inferiores a su temperatura de transición vítrea y por tanto poseen muy poca movilidad segmental, actuando como eficaces tamices a nivel molecular. En general estos materiales poseen permeabilidades muy inferiores a los materiales elastoméricos. No obstante, existe un grupo de materiales vítreos como el

polimetilpentano (PMP) ó el politrimetilsililpropino (PTMSP)^{3,61} que dan lugar a membranas con extraordinarias permeabilidades, por lo que comúnmente se les denomina polímeros ultrapermeables⁶².

En lo que se refiere a procesos de separación de gases existe una gran cantidad de trabajos de investigación dirigidos a la búsqueda de materiales vítreos con propiedades de separación de gases mejoradas, excepto en algunas aplicaciones donde intervengan gases condensables donde un material elastomérico puede ser muy útil. En general cuando nos planteamos la elección de un polímero vítreo con aplicación para la separación de gases, no solamente nos basamos en su capacidad para separar de forma eficaz los gases que intervengan en el proceso, sino que además tiene que ser fácilmente procesable y sus propiedades se deben ajustar a unos criterios generales, que son los siguientes:

- ✓ Capacidad de procesado como películas y membranas a partir de disoluciones.
- ✓ Baja o nula cristalinidad.
- ✓ Temperatura de transición vítrea al menos 100°C superior a la ambiente.
- ✓ Estabilidad térmica por encima de 300°C.
- ✓ Buenas propiedades mecánicas.
- ✓ Buena resistencia química.
- ✓ Resistentes a la plastificación y al envejecimiento físico, entendido este último punto como la compactación, disminución de volumen libre, que sufre un material a lo largo del tiempo.

Una de las familias de polímeros que mejor se ajustan a estas características⁶³ son las poliimididas aromáticas, cuya estructura se esquematiza en la figura 1.10, debido a su altísima rigidez, sus excelentes propiedades térmicas y mecánicas y la posibilidad de obtener estructuras a medida, mediante la introducción de diferentes grupos modificadores.

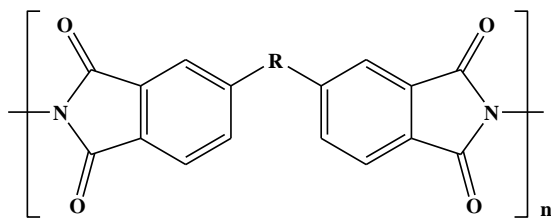


Figura 1.10.- Esquema general de una poliimida aromática.

Sus propiedades se pueden mejorar⁶³ actuando sobre la estructura de los polímeros de diferentes modos:

- Aumentando la rigidez de la cadena por introducción de grupos laterales voluminosos, o mediante la introducción de puntos de torsión empleando monómeros muy rígidos; esto permite mejorar la selectividad.
- Disminuyendo el empaquetamiento de las cadenas por introducción de grupos voluminosos como el grupo hexafluoropropilideno, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, entre los anillos aromáticos. Además, la incorporación de estos grupos $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ tiende a dar valores elevados para la selectividad de la pareja CO_2/CH_4 . El empleo de estos grupos tiene, sin embargo, el inconveniente del mayor coste de los monómeros que los incorporan y que propicia la plastificación del material y su envejecimiento físico⁶⁰.
- Eliminación de las interacciones por formación de complejos de transferencia de carga mediante la introducción de grupos laterales voluminosos en su cadena principal, los cuales, además aumentan la rigidez como se ha comentado. Por ello, se consigue mediante esta aproximación materiales poliméricos con excelentes propiedades en separación de gases^{64,65}.
- Optimización de las condiciones de síntesis del polímero y del tratamiento térmico necesario o adicional.

Es necesario disponer de un criterio elaborado que permita elegir un polímero en función de cómo afecte su estructura a las propiedades de la membrana resultante. Esta relación dependerá en gran medida de la naturaleza y proporción de los monómeros integrantes. La conjunción de todo ello va a permitir el diseño de materiales donde parámetros como la fracción de volumen libre o la rigidez de la cadena, que condicionan sus propiedades de permeación, se podrán determinar en función de la estructura de los polímeros.

Los primeros resultados que aparecen en la literatura sobre la influencia del empaquetamiento de las cadenas poliméricas en la permeabilidad (P) y de cómo su rigidez condiciona la selectividad (α), son principalmente debidos al grupo de Koros. Sus estudios combinados con los trabajos de Robeson y Freeman permitieron obtener polímeros cada vez mejores en procesos de separación de gases, que no obstante eran mucho menos interesantes que los presentados por determinados tamices moleculares de carbón o por membranas híbridas, ya que difícilmente sobrepasaban el límite de Robeson de 1991.

Los primeros resultados realmente espectaculares en el campo de las membranas de separación a gases de naturaleza poliméricas se obtuvieron en 2005 por el grupo de McKeown⁶⁶⁻⁷¹. Estos investigadores sintetizaron de modo eficiente polímeros *ladder* (escalera) muy rígidos debido a la presencia de altas restricciones conformacionales, que denominaron polímeros de microporosidad intrínseca (PIMs)⁶⁶⁻⁷¹. En la siguiente figura 1.11 se puede observar el modelado molecular de la estructura de un PIM, en el cual el sistema de naturaleza espiránica introduce puntos de torsión en la cadena polimérica, haciendo que disminuya su capacidad para empaquetar de manera eficiente, y como consecuencia aumente la fracción de volumen libre en la matriz polimérica.

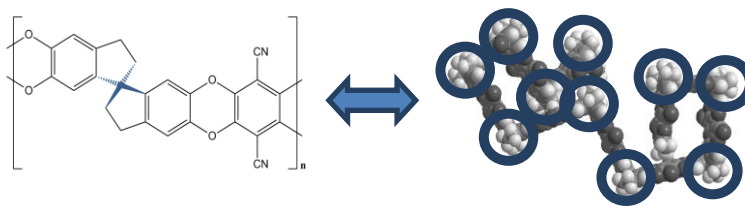


Figura 1.11.- Modelado molecular del PIM-1.

Estos PIMs, presentan excelentes permeabilidades, comparables a los mejores datos para membranas de carbón de tipo CMS aunque no poseen selectividades muy elevadas.

Las membranas *de tamices moleculares de carbono*, CMS, tienen una historia muy larga, puesto que son anteriores al desarrollo de los PIMs. Ya en 1955 Barrer y Strachan⁷² realizaron un análisis amplio, detallado y sofisticado de absorción de vapor y gas y de la difusión a través de las primeras membranas de carbono. Los rendimientos fueron excelentes en la separación de gases. Estos materiales, que presentan un elevado volumen libre, se obtienen por pirolisis controlada (a alta temperatura y en atmósfera inerte) de precursores poliméricos ya procesados en forma de membranas. Se han llevado a cabo numerosos estudios sobre la preparación de membranas CMS a partir de polímeros vítreos y elastoméricos⁷³⁻⁷⁹. Las poliimidas son los precursores más utilizados⁸⁰⁻⁸⁴, aunque su empleo conlleva altos costes de producción. Actualmente, las investigaciones se dirigen a la búsqueda de materias primas económicamente más viables, como por ejemplo el poli(acrilonitrilo)⁸⁵. Otros precursores considerados en la preparación de este tipo de membranas han sido el polifurfuralcohol⁸⁶ y resinas fenólicas⁸⁷.

Más recientemente, en el año 2007 Park *et al.*⁸⁸ demostraron que algunos polibenzoxazoles y polibenzotiazoles obtenidos por procesos térmicos en estado sólido a partir de poliimidas que poseían grupos hidroxilo, ofrecían propiedades de separación que superaban los límites alcanzados por los polímeros convencionales y que son comparables, y aún mejores, a los polímeros PIMs. El peculiar volumen libre que presenta la microestructura de estos polímeros se genera a partir de la descarboxilación inducida térmicamente de sus precursores poliméricos. Así, las poliimidas aromáticas derivadas de diaminas que poseen grupos hidroxilo o tiol en posición *orto* respecto al grupo amina, a temperaturas comprendidas entre 350 y 450°C, sufren una restructuración (con pérdida de una molécula de CO₂) y, consecuentemente, una serie de cambios conformacionales importantes en la matriz polimérica. Se obtienen así estructuras muy rígidas, que poseen excelentes propiedades en la separación de determinadas parejas de gases a la vez que buenas propiedades mecánicas, mucho mejores que las observadas en los materiales CMS. Estas especies sufren estos procesos de conversión en estado sólido sin que exista una degradación importante del material.

Un esquema simple de la síntesis se muestra en la figura 1.12. Se trata de un proceso sencillo, en el cual tiene lugar la reacción entre dianhidridos comerciales con diaminas aromáticas con grupos OH o SH en posición *orto* respecto al grupo amino, formándose un intermedio de ácido poliámico que en el medio de reacción se ciclodeshidrata para dar lugar a la formación de una poli(*o*-hidroxiimida) que se procesa en forma de película mediante la

evaporación del disolvente. Esta película es la que posteriormente se procesa a temperaturas superiores a 400°C para formar un poliheterociclo de polibenzoxazol o polibenzotiazol, mediante descarboxilación.

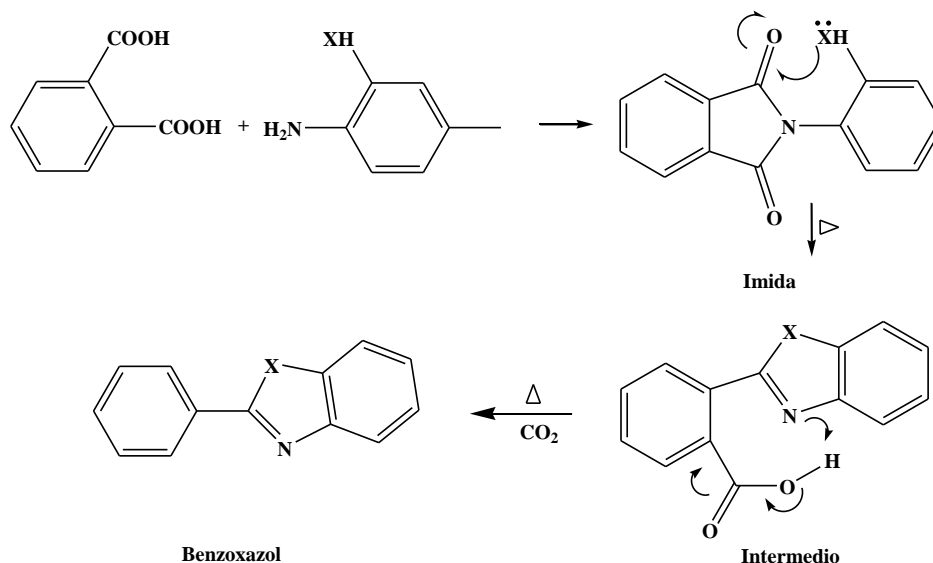


Figura 1.12.- Esquema detallado de la síntesis de un polibenzoxazol.

Este tipo de materiales funciona mucho mejor en la separación de CO₂/CH₄ que las membranas habituales, ya que son muy permeables (1600 barrer para el CO₂) manteniendo a su vez elevadas selectividades (superiores a 40)⁸⁹. Como ilustración de su interés práctico, mencionar que el empleo de este tipo de materiales en lugar de las membranas convencionales de acetato de celulosa en plantas de procesamiento de gas natural, requeriría un espacio 500 veces menor, perdiéndose menos gas natural en los productos de desecho⁹⁰.

Esta idea de formación de membranas mediante procesos de transposición térmica en estado sólido, se podía intuir en la síntesis de polipirrolonas desarrollada por Koros⁴² a principio de la década de los años noventa (un esquema de este proceso se puede observar en la figura 1.13). En la síntesis de estos polímeros también se parte de una *orto*-diamina y de un dianhidrido. Los valores de permeabilidad y selectividad para las parejas de gases O₂/N₂ y CO₂/N₂ que se obtuvieron fueron muy superiores a todos los descritos hasta la fecha. En la etapa de conversión a polipirrolona, el sistema sufre un cambio conformacional importante, dando lugar a un aumento de la fracción de volumen libre junto a una mejora adicional de la rigidez debida a los grupo pirrolona y a la existencia de fenómenos de entrecruzamiento. Debe comentarse que actualmente ha sido posible mejorar las propiedades de separación de las polipirrolonas mediante un tratamiento térmico adicional que produce la conversión del grupo pirrolona a bencimidazol⁹¹.

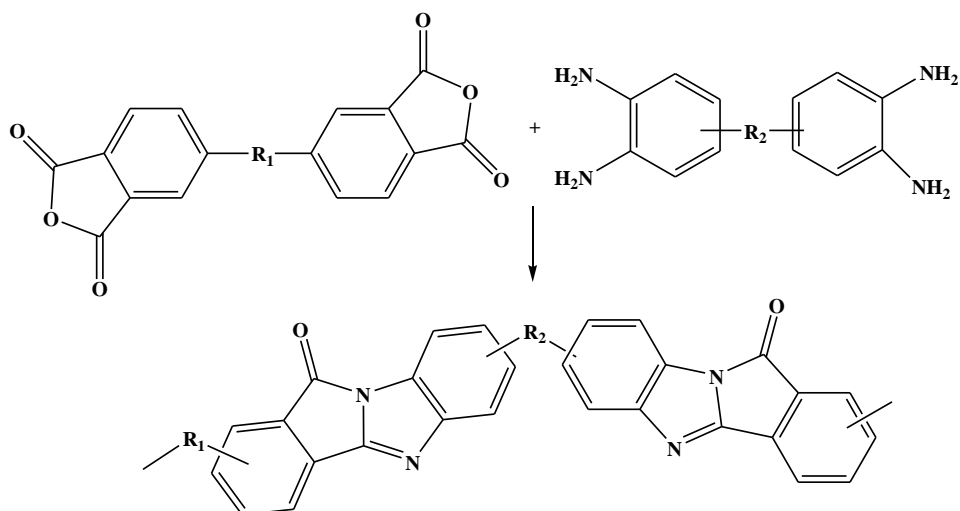


Figura 1.13.- Esquema de la síntesis de polipirrolonas.

El aumento simultáneo de la fracción de volumen libre (a través de cambios en la estructura del polímero), y de la rigidez del material⁹² es lo que produce esa enorme mejora del proceso de separación. Por tanto, es necesario encontrar un procedimiento que permita correlacionar la estructura de los polímeros con estos parámetros. Desde el trabajo de Park, se han ido introduciendo modificaciones en las metodologías que permiten obtener este tipo de materiales poliméricos con mejores balances de permeabilidad y selectividad. Actualmente, la investigación de referencia en este campo sigue siendo la del grupo de Seúl⁹¹⁻⁹⁷, pionero en la preparación de este tipo de materiales denominados polímeros TR (*thermally rearranged polymer*).

En general, el concepto de *reordenamiento térmico* se refiere a la obtención de películas poliméricas a partir de los procesos de ciclación que puede sufrir las poliimidas aromáticas precursoras (con grupos en posiciones *orto* respecto del grupo amino), cuando se las somete a temperaturas generalmente por encima de los 400°C en condiciones de vacío o bajo corriente de nitrógeno. Durante este proceso de ciclación, los grupos en posición *orto* son capaces de reaccionar con el anillo de poliimida, el cual se transforma en un poliheterociclo final mucho más rígido. En la figura siguiente se puede observar el mecanismo propuesto para la conversión de una *orto*-hidroxipoliimida en polibenzoxazol:

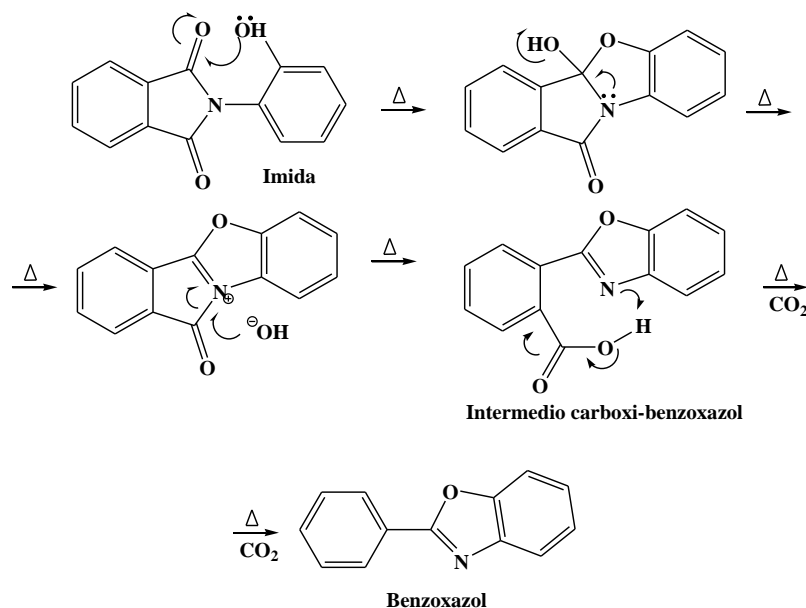


Figura 1.14.- Mecanismo de transposición térmica TR (a) anillo de imida con el grupo hidroxilo en posición *orto*, (b) intermedio carboxi-benzoxazol, (c) anillo de benzoxazol⁹².

Dependiendo de qué grupo funcional sea el que se encuentre en posición *orto* (-OH, -SH, o -NH₂) del precursor, las estructuras resultantes del proceso de ciclación podrán ser polibenzoxazoles (PBO), polibenzotiazoles (PBT), polipirrolonas (PPL) o bencimidazoles (PBI), etc.^{88,92,91}.

Muchos autores han realizado estudios con el fin de alcanzar mejoras adicionales en la separación de gases y también para explorar el mecanismo que tiene lugar durante el proceso de reorganización térmica comentado anteriormente. Podemos hacer un breve recorrido sobre los últimos trabajos publicados en relación con la obtención de polímeros TR:

- *Park et al.*^{88,92}, proponen que las elevadas permeabilidades encontradas en polímeros TR son atribuidas a los microporos que se forman durante el reordenamiento térmico.
- *Jung et al.*⁹⁴, introducen la copolimerización de TR copoli(benzoxazol-imida) en la que demuestran que la fracción de volumen libre de membranas que han sufrido reorganización térmica puede ser ajustada de forma precisa variando la composición de los copolímeros.
- *Choi et al.*⁹³, muestran que las selectividades ideales pueden mejorarse de manera efectiva con copolímeros de copoli(benzoxazol-pirrolona).
- *Han et al.*⁹⁵, investigan el efecto de las rutas de síntesis de los precursores y determinan que la ruta de imidación del precursor también influye en las propiedades de las membranas, aunque los monómeros de partida sean los mismos.
- *Calle et al.*⁹⁶, estudian la relación estructura-propiedades mediante la incorporación de un grupo éter en la hidroxipoliimida precursora del TR. Los resultados muestran que el grupo éter confiere flexibilidad a la cadena polimérica. Por ello, la temperatura de conversión es más baja y además demuestran que tiempos más largos en el tratamiento térmico pueden dar lugar a grados de conversión mayores.

- *Comesaña et al.*⁹⁸, recientemente han presentado un estudio detallado sobre cómo influye el tratamiento térmico empleado en una serie de hidroxipoliimidas y el grado de conversión de éstas a polibenzoxazol. En concreto los polímeros sobre los que se ha llevado a cabo este trabajo son *mHAB-6FDA* y *pHAB-6FDA*, encontrándose que la conversión final a TR fue mayor para el polímero *para* sustituido, mientras que el polímero *pHAB-6FDA* presentó mayores fracciones de volumen libre con independencia del tratamiento térmico empleado en la conversión, y por tanto con mejores propiedades de transporte de gases, en particular la permeabilidad al CO₂ ya que alcanza los 720 barrers.
- *Wang et al.*⁹⁹ estudian los cambios en las propiedades que sufre un ácido hidroxipoliámico cuando es sometido a un proceso de ciclación térmica por pasos. En este trabajo se revela que la mejora en las propiedades de transporte de gases es mayor en las membranas obtenidas por ciclodescarboxilación a una temperatura superior, que en las obtenidas por ciclodeshidratación inducida a una temperatura inferior. Esto indica que el grado de conversión influye de manera importante en las propiedades finales de la membrana. Este mismo autor, en uno de sus últimos trabajos¹⁰⁰, investiga los efectos de la temperatura de ciclación térmica en estos procesos de reordenamiento térmico, empleando como precursor de TR una poli-*orto*-hidroxiamida, la cual puede alcanzar un elevado grado de conversión a temperaturas inferiores a 300°C y descomponer a temperaturas por debajo de los 500°C.

Este último trabajo genera una nueva familia de polímeros que se obtienen mediante conversión de poli(*o*-hidroxiamida)s a PBOs. Estos materiales no tienen la capacidad de separar gases condensables de forma tan eficiente como los TR derivados de poli(*o*-hidroxiiimida)s pero presentan una extraordinaria habilidad para separar gases ligeros, como el hidrógeno, de mezclas complejas de gases a altas temperaturas.

Por tanto, los trabajos que se encuentran en la literatura ponen de manifiesto que el grado de conversión térmica es un factor clave en el desarrollo de este tipo de materiales (TR) y en su capacidad para separar gases, la cual parece que aumenta generalmente junto con la temperatura de tratamiento térmico^{92,99,101}.

En general, podemos decir que para la fabricación de membranas procedentes de procesos de reorganización térmica, se pueden emplear precursores *orto*-sustituidos tipo poliimidas o poliamidas. En este sentido, los polibenzoxazoles obtenidos a partir de poliimidas o poliamidas se denominarán α -TR o β -TR, respectivamente. Un ejemplo de ello se puede ver en las figuras 1.15 y 1.16 que aparecen a continuación:

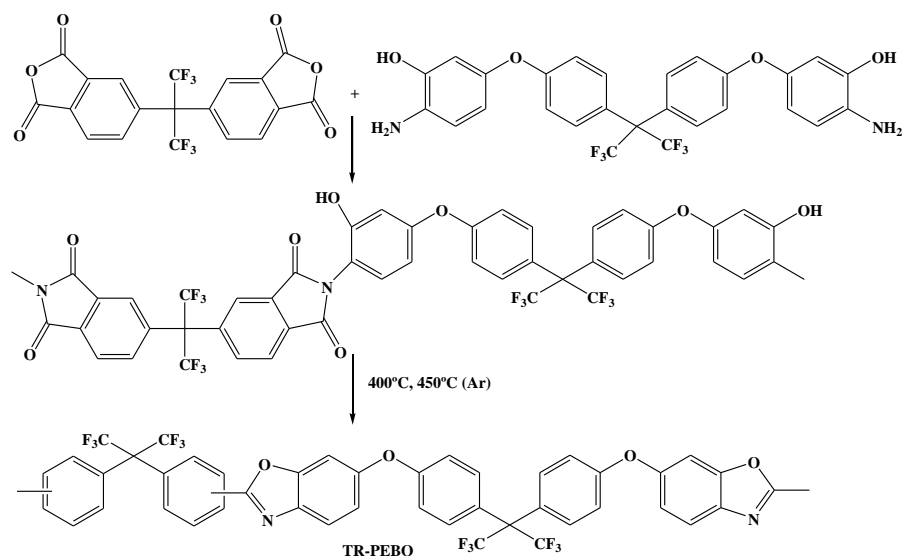


Figura 1.15.- Síntesis de un α -TR-PBO⁹⁶.

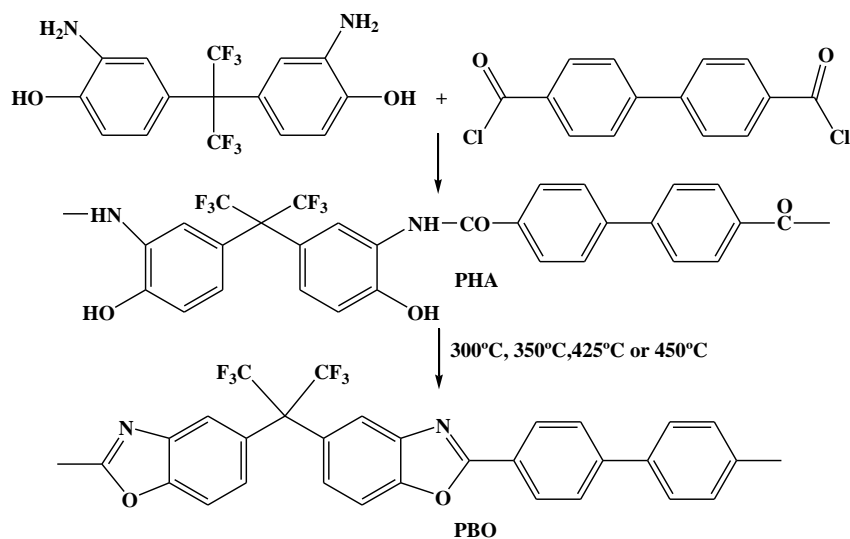


Figura 1.16.- Síntesis de un β -TR-PBO a partir de una poliamida con grupos OH (PHA)¹⁰⁰.

En ambos casos se llega a un poliheterociclo final de tipo polibenzoxazol mediante un proceso de ciclación, pero partiendo de precursores distintos. El tratamiento térmico se realiza a temperaturas distintas y en el caso de que el precursor sea una poliimida, el proceso de conversión en estado sólido acarrea una descarboxilación, mientras que si el precursor resulta ser una poliamida el fenómeno de reorganización térmica tiene lugar a través de la pérdida de moléculas de agua, o ciclodeshidratación.

En general en la síntesis de poliimidas aromáticas, la etapa de imidación⁹⁵ suele llevarse a cabo mediante métodos de imidación térmica o química, que tienen lugar mediante una reacción en dos etapas que incluye la formación de un intermedio de ácido poliámico procedente de la policondensación de los monómeros de partida (diamina y dianhidrido). En el

método de imidación térmica, se induce térmicamente la ciclación por deshidratación durante el tratamiento térmico hasta temperaturas de 300°C, mientras que si la imidación es química, tiene lugar la reacción utilizando sistemas de ciclodeshidratación del ácido poliámico, como una mezcla de anhídrido acético y una base terciaria como puede ser la piridina o trietilamina. En comparación con la imidación química, es también conocido y utilizado el método de imidación azeotrópica, donde el empleo de un disolvente que sea capaz de formar un azeótropo con el agua, normalmente un compuesto aromático, permite eliminar el agua de la mezcla en forma azeotrópica formada en la ciclodeshidratación del ácido poliámico. En este caso la imidación suele ocurrir a elevadas temperaturas, generalmente superiores a 160°C. Debe señalarse que en el caso de la imidación química el polímero obtenido no es poli(*o*-hidroxiimida) sino más bien poli(*o*-aciloxiimida). No obstante, en ambos casos la conversión a PBO es posible aunque debe señalarse que las temperaturas de conversión son diferentes¹⁰².

Todas estas rutas que existen para la imidación afectan a la estructura química, solubilidad, propiedades físicas y de transporte de las poliimidas. Además, la formación de diaminas sililadas *in situ* mediante clorotrimetilsilano y una base también mejora las propiedades de las poliimidas, ya que esta sililación de la diamina favorece su nucleofilia, y contribuye a un aumento de peso molecular muy por encima al de las poliimidas preparadas sin sililación^{103,60}.

En este contexto, el desarrollo del trabajo de investigación recogido en la presente Memoria se ha enfocado a partir de la metodología en la que una membrana de separación se obtiene a partir de un polímero fácilmente procesable en forma de película y que mediante un tratamiento térmico a temperaturas elevadas, conduce a un material de naturaleza entrecruzada, con excelentes propiedades de separación. Para ello se ha llevado a cabo un estudio y análisis exhaustivo de polímeros poliheterocíclicos que sufren procesos de conversión a estructuras muy estables y rígidas mediante tratamientos térmicos en estado sólido a elevadas temperaturas⁹²⁻⁹⁶.

Por tanto, el estudio que se presenta es claramente multidisciplinar, se engloba dentro del ámbito de la investigación básica y aplicada, obedeciendo a una planificación previa y tiene en cuenta los antecedentes del Grupo de Investigación. Además, el trabajo se ha apoyado en un amplio estudio de la bibliografía existente al respecto.

Los objetivos del trabajo descrito en esta Memoria se pueden resumir en los siguientes apartados:

- I. Síntesis de nuevas familias de polímeros de altas prestaciones con propiedades mejoradas. Se han diseñado tres nuevas familias de polímeros potencialmente utilizables en tecnologías avanzadas, concretamente como membranas de separación de gases, donde se exigirán elevados niveles de resistencia térmica, química y mecánica difícilmente accesibles a los materiales convencionales.
- II. Estudio exhaustivo de las propiedades de los polímeros preparados y de los α - y β -TRs que se derivan de ellos al ser sometidos a tratamientos térmicos elevados, así como el análisis de la influencia de las modificaciones en su estructura química, en su comportamiento térmico y mecánico.

III. Análisis de la influencia de la estructura química para encontrar relaciones estructura-propiedades, y en especial las relaciones composición química-propiedades de permeación de gases. Este estudio nos va a permitir desarrollar métodos para la obtención de polímeros que posean una combinación de permeabilidad y selectividad muy superior a la presentada por polímeros comerciales utilizados en procesos de separación.

En definitiva se pretende contribuir al conocimiento de la relación estructura/propiedades, que gobierna el comportamiento de los polímeros mediante la conversión de los precursores (poli(*o*-hidroxiamida)s, poli(*o*-aciloxiamida)s, copoli(*o*-hidroxiamida-amida)s y copoli(*o*-hidroxiimida-imida)s) en sus correspondientes TRs.

La Memoria se ha ordenado en tres capítulos: el primero describe los métodos de síntesis y caracterización de poli-*o*-hidroxiamidas aromáticas y sus *acilol*-derivados así como la de los polímeros β -TR formados a partir de ellos; el segundo aborda la síntesis y caracterización de copoli(*o*-hidroxiamida-amida)s y copoli(*o*-hidroxiimida-imida)s); y el tercero se ha dirigido a la aplicación de estos materiales en la preparación de membranas para separación de gases. El trabajo se completa con las conclusiones que se derivan del mismo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. M. Mulder, Basic Principles of Membrane Technology. Ed. Kluwer Academic Publishers. London (1991).
2. K. Scott, Handbook of industrial membranes. Ed. Elsevier, Oxford (1995).
3. K. Ghosal and B.D. Freeman, Gas separation using polymer membranes: An overview. *Polym. Adv. Technol.* 5, (1994) 673-697.
4. L.M. Robeson, Polymer for gas separations. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 4, (1999) 549-552.
5. H.B. Park, Y.M. Lee, Polymeric Membrane Materials and Potential use in Gas Separation in *Advanced Membrane Technology and Applications*, N.N. Li, A.G. Fane, W.S. Winston Ho, T. Matsuura. Ed. Wiley-AIChE, New Jersey (2008).
6. T. Coker, R. Prabhakar, B.D. Freeman, Tools for Teaching Gas Separation Using Polymers. *Membranes in ChE Education*, University of Texas at Austin (2003).
7. W.J. Koros, Gas Separation Membranes: Needs for combined Materials Science and Processing Approaches. *Macromol Symp.*, 188, (2002) 13-22.
8. L. Zhou, C-Z Lu, S-J Bian, Pure Hydrogen from Gas of Feineries via Novel Pressure Swing Adsorption Process. *Ind. and Eng. Chem. Res.*, 41, (2002) 5290-5297.
9. R.W. Baker, Future directions of membranes gas separation Technology. *Industrial Engineer Chemical Research*, 41, (2002) 1393-1411.
10. H.K. Lonsdale, Editorial. *J. Membr. Sci.*, 34, (1987) 125-126.
11. R.W. Baker, *Membrane Technology and Applications*. Ed. Wiley, (2004).
12. Y. Osada, T. Nakagawa, *Membrane Science and Technology*, Marcel Dekker Inc., (1992).
13. A. Hernández, F. Tejerina, J.I. Arribas, L. Martínez, F. Martínez, *Microfiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa*, Universidad de Murcia, (1990).
14. T. Aoki, *Macromolecular Design of Permselective Membranes*. *Polymer Sci.*, 24, (1999) 951-993.
15. R.D. Noble, S.A. Stern, *Membrane Separations Technology: Principles and Application*. Ed. Elsevier, New York (1995).
16. D.R. Paul, Y.P. Yampolskii, *Polymer Gas Separation Membranes*. Boca Raton; F.L.: CRC Press, USA (1994).
17. R.E. Kesting, A.K. Fritzsche, *Polymeric Gas Separation Membranes*. Ed. John Wiley, New York (1993).
18. M. Ulbricht, Advanced functional polymer membranes. *Polymer*, 47, (2006) 2217-2262.
19. P. Pandey, R.S. Chauhan, Membranes for gas separation. *Progress Polymer Sci.*, 26, (2001) 853-893.
20. S.C. Geroge, S.Thomas, Transport phenomena through polymeric systems. *Progress Polymer Sci.*, 26, (2001) 985-1017.
21. R.W. Baker, *Membrane Technology*, Kirk Othmer's Encyclopedia of chemical Technology. Ed. Wiley, Singapur (1995).

22. M.B. Rao, S. Sircar, Nanoporous carbon membranes for separation of gas mixtures by selective surface flow. *J. Membr. Sci.*, 85, (1993) 253-264.
23. M. Knudsen, *Annual Physics*, 28, 75, (1908).
24. D.J. Stookey, *Gas Separation Membrane Applications. Membrane Technology in the Chemical Industry*. Ed. Wiley-VCH, Wienheim, (2001) 94-126.
25. J. Crack, *The Mathematics of Diffusion*. Ed. Oxford Press. Clarendon (1975).
26. G. Wijmans, R.W. Baker, The solution diffusion model: a review. *J. Membr. Sci.*, 107, (1995) 1-21.
27. J. Crank, G.S. Park, *Diffusion in Polymers*. Ed. Academic Press. New York (1968).
28. V. Stannett, *Diffusion Polymers*. Eds. J. Crank y G. S. Park, Ch. 2, Ed. Academic Press, New York (1968).
29. W.J. Koros, M.W. Hellums, *Transport Properties, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Supplement*. Ed. J. Wiley & Sons (1989).
30. H.L. Frisch, S.A. Stern, *Diffusion of Small Molecules in Polymers. CRC Critical Reviews in Solid State and Materials Science*, 11 (2), 123, (1983).
31. W.R. Vieth, J.M. Howell, J.H. Hsieh, Dual sorption theory. *J. Membrane Sci.*, 1, (1976) 177-220.
32. D. Raucher, M. Sefcik, *Industrial gas separation. ACS Symp. Ser.* 111, 223, (1983).
33. J.S. Vrentas, C.M. Vrentas. *Macromolecules*, 24, (1991) 2404-2412.
34. J.G.A. Bitter, *Transport Mechanism in Membrane Separation Processes*. Ed. Plenum Press, New York (1991).
35. G.G. Lipscomb, Unified thermodynamics analysis of sorption in rubbery and glassy materials. *AIChE J.*, 36, (1990) 1505-1516.
36. T.A. Barbari, R.M. Conforti, The effect of lattice compressibility on the thermodynamics of gas sorption in polymers. *J. Polymer Sci., Polym. Phys. Ed.*, 30, (1992) 1262-1271.
37. R. Kirchheim, Sorption and partial molar volume of small molecules in glassy polymers. *Macromolecules*, 25, (1992) 6952-6960.
38. W.J. Koros, D.R. Paul, A. Rocha, Carbon dioxide sorption and transport in polycarbonate. *J. Polymer Sci., Polym. Phys.*, 14, (1976) 687-702.
39. D.R. Paul, Gas sorption and transport in glassy polymers. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 83, (1979) 294-302.
40. J.S. MacHattie, *Effect of Structural Modifications on the Gas Transport Properties of Polysulfones and Polycarbonates. PhD Dissertation Thesis, University of Texas. Austin* (1990).
41. J.Y. Park, D.R. Paul, Correlation and prediction of gas permeability in glassy polymer membrane materials via a modified free volume based group contribution method. *J. Membr. Sci.*, 125, (1997) 23-39.
42. W.J. Koros, R.T. Chern, *Separation of Gaseous Mixtures using Polymer membranes. Handbook of Separation Process Technology*, R.W. Rousseau, Ed. Wiley, New York (1987).
43. J.H. Petropoulos, Plasticization effects on the gas permeability and permselectivity of polymer membranes. *J. Membr. Sci.*, 75, (1992) 47-59.

44. J.S. Chiou, J.W. Barlow, D.R. Paul, Plasticization of glassy polymers by CO₂. *J. Appl. Polym. Sci.*, 58, (1985) 1959-1966.
45. M.D. Sefcik, Dilation of polycarbonate by carbon dioxide. *J. Polymer Science Part B: Polym. Phys.*, 24, (1986) 935-956.
46. W.C. Wang, E.J. Kramer, W.G. Sachse, Effects of high-pressure CO₂ on the glass transition temperature and mechanical properties of polystyrene. *J. Polymer Science, Polym. Phys. Ed.*, 20, (1982) 1371-1384.
47. W.J. Koros, a. H. Chan, D.R. Paul, A. Rocha, Sorption and transport of various gases in polycarbonate. *J. Membr. Sci.*, 2, (1977) 165-190.
48. J.S. Chiou, D.R. Paul, Effects of carbon dioxide exposure on gas transport properties of glassy polymers. *J. Membr. Sci.*, 32, (1987) 195-205.
49. J.S. Chiou, D.R. Paul, Gas Sorption and permeation in poly(ethyl methacrylate). *J. Membr. Sci.*, 45, (1989) 167-189.
50. W.S.W. Ho, K.K. Sirker, Ch. 2, *Membr. Handbook*. Ed. Van Nostrand Reinhol. New York (1992).
51. A.C. Puleo, N. Muruganandam, D.R. Paul, Gas Sorption and transport in substituted polystyrenes. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 27, (1989) 2385-2406.
52. T.H. Kim, W.J. Koros, G.R. Husk, K.C. O'Brien, Relationship between gas separation properties and chemical structure in a series of aromatic polyimides. *J. Membr. Sci.*, 37, (1988) 45-62.
53. S.A. Stern, Y.Mi.H. Yamamoto, Structure/Permeability relationships of polyimides membranes. *J. Polym. Sci.*, 27, (1989) 1887-1909.
54. L.M. Costello, W.J. Koros, Comparaison of purea and mixed gas CO₂ and CH₄ permeabilities in polycarbonate: effect of temperature. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, (1993) 2277-2280.
55. L.M. Robeson, Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes. *J. Membr. Sci.*, 62, (1991) 165-185.
56. L.M. Robeson, W.F. Burgoyne, M. Langsam, A.C. Savoca, C.F. Tien, High Performance polymers for membrane separation. *Polymer*, 35, (1994) 4970-4978.
57. L.M. Costello, D.R.B. Walker, W.J. Koros, Analysis of a thermally stable polypyrrolone for high temperature membrane-based gas separations. *J. Membr. Sci.*, 90, (1994) 117-130.
58. B.D. Freeman, Basis of Permeability/Selectivity Tradeoff Relations in Polymeric Gas Separation Membranes. *Macromolecules*, 32, (1999) 375-380.
59. L. M. Robeson, The upper bound revisited. *J. Membr. Sci.*, 320, (2008) 390-400.
60. D.M. Muñoz, M. Calle, J.G. de La Campa, J. de Abajo, A.E. Lozano, An Improved Method for Preparing Very High Molecular Weight Polyimides. *Macromolecules*, 42, (2009) 5892-5894.
61. T. Masuda, E. Isobe, T. Higashimura, K. Takada, Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne]: A new high polymer synthesized with transition-metalcatalysts and characterized by extremely high gas permeability. *J. Am. Chem. Soc.*, 105, (1983) 7473-7474.
62. B.D. Freeman, I. Pinnau, Separation of gases using soluctivity-selective polymers. *Trends in Polym. Sci.*, 5, (1997) 167-173.

63. F.W. Harris, Polyimides, D. Wilson, H.D. Stenzenberger, P.M. Hergenrother, Ed. Chapman and Hall, New York, Ch. 1, (1990).
64. D. Ayala, A.E. Lozano, J. de Abajo, J.G. de la Campa, K.V. Peinneman, B.D. Freeman and R. Prabhakar. *J. Membr. Sci.* 215, (2003) 61-73.
65. K. Tanaka and K.I. Okamoto, Yu. Yampolskii, I. Pinnau, B. D. Freeman, Ed. Wiley, Chichester, Ch. 10, (2006) 271-291.
66. M. Budd, K.J. Msayib, C.E. Tattershall, B.S. Ghanem, K.J. Reynolds, N.B. McKeown, D. Fritsch, Gas Separation Membranes from Polymers of Intrinsic Microporosity. *J. Membr. Sci.*, 251, (2005) 263-269.
67. P.M. Budd, S.M. Makhseed, B.S. Ghanem, K.J. Msayib, C.E. Tattershall and N.B. McKeown, Microporous Polymeric Materials. *Materials Today*, (2004) 40-46.
68. S. Thomas, I. Pinnau, N. Du, M.D. Guiver, Hydrocarbon/hydrogen mixed-gas permeation properties of PIM-1, and amorphous microporous spirobisindane polymer. *J. Membr. Sci.*, 338, (2009) 1-4.
69. P.M. Budd, N.B. McKeown, B.S. Ghanem, K.J. Msayib, D. Fritsch, L. Starannikova, N. Belov, O. Sanfirova, Y. Yampolskii, V. Shantarovich, Gas permeation parameters and other physicochemical properties of a polymer of intrinsic microporosity: Polybenzodioxane PIM-1. *J. Membr. Sci.*, 325, (2008) 851-860.
70. M. Heuchel, D. Fritsch, P.M. Budd, N.B. McKeown and D. Hofmann, Atomistic packing model and free volume distribution of a polymer with intrinsic microporosity (PIM-1). *J. Membr. Sci.*, 318, (2008) 84-99.
71. S. Thomas, I. Pinnau, N. Du, M.D. Guiver, Pure and mixed-gas permeation properties of a microporous spirobisindane-based ladder polymer (PIM-1). *J. Membr. Sci.*, 333, (2009) 125-131.
72. R.M. Barrer; E. Strachan, Sorption and surface diffusion in microporous carbon cylinders. *Proc. R. Soc. A.*, 231, 52, (1955).
73. H. Suda, K. Haraya, Gas permeation through micropores of carbon molecular sieve membranes derived from Kapton polyimide. *J. Phys. Chem. B*, 101, (1997) 3988-3994.
74. J. Petersen, M. Matsuda, K. Haraya, Capillary carbon molecular sieve membranes derived from Kapton for high temperature gas separation. *J. Membr. Sci.*, 131, (1997) 85-94.
75. P.S. Tin, Y.C. Xiao, T.S. Chung, Polyimide-carbonized membranes for gas separation: structural, composition and morphological control of precursors. *Sep. Purif. Rev.* 35, (2006) 285-318.
76. P.S. Tin, T.S. Chung, A.J. Hill, Advanced fabrication of carbon molecular sieve membranes by nonsolvent pretreatment of precursor polymers. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, (2004) 6476-6483.
77. Y.K. Kim, H.B. Park, Y.M. Lee, Gas separation properties of carbon molecular sieve membranes derived from polyimide/polyvinylpyrrolidone blends: effect of the molecular weight of polyvinylpyrrolidone. *J. Membr. Sci.*, 251, (2005) 159-167.
78. Y.K. Kim, H.B. Park, Y.M. Lee, Preparation and characterization of carbon molecular sieve membranes derived from BTDA-ODA polyimide and their gas separation properties. *J. Membr. Sci.*, 255, (2005) 265-273.

79. D.Q. Vu, W.J. Koros, S.J. Miller, Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves. I. Preparation and experimental results. *J. Membr. Sci.*, 211, (2003) 311-334.
80. W. Jones, W.J. Koros, Carbon molecular sieve gas separation membranes. I. Preparation and characterization based on polyimide precursors. *Carbon*, 32, (1994) 1419-1425.
81. J. Hayashi, H. Mizuta, M. Yamamoto, K. Kusakabe, S. Morooka, Pore size control of carbonized BPDA-pp'ODA polyimide membrane by chemical vapor deposition of carbon. *J. Membr. Sci.*, 124, (1997) 243-251.
82. H. Hatori, Y. Yamada, M. Shiraishi, H. Nakata, S. Yoshitomi, Carbon molecular sieve films from polyimide. *Carbon*, 30, 305, (1992).
83. A.S. Ghosal, W.J. Koros, Air separation properties of flat sheet homogeneous pyrolytic carbon membranes. *J. Membr. Sci.*, 174, (2000) 177-188.
84. T. Takeichi, Y. Eguchi, Y. Kaburagi, Y. Hishiyama, M. Inagaki, Carbonization and graphitization of BPDA/PDA polyimide films: effect of structure of polyimide precursor. *Carbon*, 37, (1999) 569-575.
85. L.I.B. David, A.F. Ismail, Influence of the thermostabilization process and soak time during pyrolysis process on the polyacrylonitrile carbon membranes for O₂/N₂ separation. *J. Membr. Sci.*, 213, (2003) 285-291.
86. Y.D. Cheng, R.T. Yang, Preparation of carbon molecular sieve membrane and diffusion of binary mixtures in the membrane. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, (1994) 3146-3153.
87. F. K. Katsaros, T.A. Steriotis, A.K. Stubos, A. Mitropoulos, N.K. Kanellopoulos, S. Tennison, High pressure gas permeability of microporous carbon membranes. *Microporous Mesoporous Mater.*, 8, (1997) 171-176.
88. H.B. Park, C.H. Jung, Y.M. Lee, A.J. Hill, S.J. Pas, S.T. Mudie, E. Van Wagner, B.D. Freeman, D.J. Cookson. Polymers with Cavities Tuned for Fast Selective Transport of Small Molecules and Ions. *Science*, 318, (2007) 254-258.
89. P. Bernardo, E. Drioli, G. Golemme. Membrane Gas Separation: A review/State of the Art. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, (2009) 4638-4663.
90. www.sciencedaily.com/releases/2007/10/071011142625.htm
91. H. Han, J.E. Lee, K-J. Lee, H.B. Park, Y.M. Lee, Highly gas permeable and microporous polybenzimidazole membrane by thermal rearrangement. *J. Membr. Sci.*, 357, (2010) 143-151.
92. H.B. Park, S.H. Han, C.H. Jung, Y.M. Lee, A.J. Hill, Thermally rearranged (TR) polymer membranes for CO₂ separation. *J. Membr. Sci.*, 359, (2010) 11-24.
93. J.I. Choi, C.H. Jung, S.H. Han, H.B. Park, Y.M. Lee, Thermally rearranged (TR)poly(benzoxazole-co-pyrrolone) membranes tuned for high gas permeability and selectivity. *J. Membr. Sci.*, 349, (2010) 358-368.
94. C.H. Jung, J.E. Lee, S.H. Han, H.B. Park, Y.M. Lee, Highly permeable and selective poly(benzoxazole-co-imide)membranes for gas separation. *J. Membr. Sci.*, 350, (2010) 301-309.
95. S.H. Han, N. Misdan, S. Kim, C M. Doherty, A.J. Hill, Y.M. Lee, Thermally Rearranged (TR) Polybenzoxazole: Effects of Diverse Imidization Routes on Physical Properties and Gas Transport Behaviors. *Macromolecules*, 43, (2010) 7657-7667.

96. M. Calle, Y.M. Lee, Thermally Rearranged (TR) Poly(ether-benzoxazole) Membranes for Gas Separation. *Macromolecules*, 44, (2011) 1156-1165.
97. S. Kim, S. H. Han, Y.M. Lee, Thermally rearranged (TR) polybenzoxazole hollow fiber membranes for CO₂ capture. *J. Membr. Sci.*, 403-404 (2012) 169-178.
98. B. Comesaña, M. Calle, H.J. Jo, A. Hernández, J. G. de la Campa, J. de Abajo, A.E. Lozano, Y.M. Lee, Thermally Rearranged Polybenzoxazoles Membranes with Biphenyl Moieties: Monomer Isomeric Effect. *J. Membr. Sci.*, 450 (2014) 369-379.
99. H. Wang, S. Liu, T.S. Chung, H. Chen, Y.C. Jean, K.P. Pramoda, The evolution of poly(hydroxiamide amic acid) to poly(benzoxazole) via stepwise thermal cyclization: structural changes and gas transport properties. *Polymer*, 52, (2011) 5127-5138.
100. H. Wang, T.S. Chung, The evolution of physicochemical and gas transport properties of thermally rearranged polyhydroxyamide (PHA). *J. Membr. Sci.*, 385-386 (2011) 86-95.
101. K.I. Okamoto, K. Tanaka, M. Muraoka, H. Kita, Y. Maruyama, Gas permeability and permselectivity of fluorinated polybenzoxazoles. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, 30, (1992) 1215-1221.
102. S. H. Han, N. Misdan, S. Kim, C.M. Doherty, A.J. Hill, Y.M. Lee, Thermally Rearranged (TR) Polybenzoxazole: Effects of Diverse Imidization Routes on Physical Properties and Gas Transport Behaviors. *Macromolecules*, 43, (2010) 7657-7667.
103. D.M. Muñoz, J.G. de La Campa, J. de Abajo, A.E. Lozano, Experimental and Theoretical Study of an Improved Activated Polycondensation Method for Aromatic Polyimides. *Macromolecules*, 40, (2007) 8225-8232.

CAPÍTULO 2: Preparación y caracterización de poli-*o*-hidroxiamidas y poli-*o*-aciloxiamidas aromáticas como precursores de β -TR-PBO.

2.1 INTRODUCCIÓN

El desarrollo de los procesos de polimerización en la industria ha permitido la fabricación de plásticos, resinas, fibras sintéticas, cauchos artificiales, etc. que constituyen hoy en día una fracción muy importante de la industria química. El amplio espectro de usos prácticos de los materiales poliméricos ha impulsado de forma importante la investigación en este campo, siendo uno de los más activos en la actualidad. El estudio de sustancias macromoleculares estaba en un principio ceñido al ámbito de determinados materiales biológicos (proteínas, ácidos nucleicos), cuya función biológica viene determinada en gran medida por sus propiedades como macromoléculas¹.

En 1920 tuvo lugar un acontecimiento que marcaría la pauta en el desarrollo de los materiales poliméricos. El químico alemán Hermann Staudinger (Premio Nobel en 1953) introdujo por primera vez la idea de que los polímeros son cadenas largas de pequeñas unidades unidas covalentemente. Idea que fue confirmada por los trabajos de síntesis de Carothers en la preparación del nylon y del caucho artificial, y sobre todo, por la extraordinaria aportación de Paul Flory (Premio Nobel en 1974), quien puso los cimientos de esta rama de la ciencia².

Un polímero puede definirse como una molécula de gran tamaño con unidades que se repiten, unidas unas a otras por enlaces covalentes. Si bien, la base principal de la estructura de los polímeros orgánicos es covalente, también pueden existir simultáneamente otros tipos de enlaces o interacciones, como puentes de hidrógeno, interacciones dipolares o de Van der Waals.

Las moléculas que se combinan para formar las cadenas de polímeros se denominan monómeros y el proceso por el cual tiene lugar dicha formación se denomina reacción de polimerización. Las macromoléculas difieren de las moléculas sencillas en su elevado peso molecular, lo cual las confiere propiedades específicas. Como orientación aproximada, puede decirse que el carácter de macromolécula se manifiesta a partir de pesos moleculares del orden de 10^4 g mol^{-3} , y que por encima pueden llegar a valores extraordinariamente elevados. El término macromolécula suele utilizarse como sinónimo del término polímero, pero se debe destacar que mientras todo polímero es una macromolécula no todas las macromoléculas son polímeros³.

En 1931 Carothers diferenció por primera vez dos tipos de polímeros atendiendo al proceso por el que se preparan, dividiéndolos en dos grandes grupos:

1. *Polímeros de condensación o por etapas*: se forman a partir de monómeros polifuncionales a través de diversas reacciones orgánicas, en las que dos grupos funcionales dan lugar a otro diferente con la posible eliminación de alguna molécula pequeña, que puede ser agua, etanol, cloruro de hidrógeno, etc. Algunos ejemplos son: poliamidas, poliimidas, poliésteres, poliuretanos, policarbonatos, etc.

2. *Polímeros de adición o en cadena:* en general se forman a partir de reacciones de adición de dobles enlaces, sin la pérdida de moléculas pequeñas, por lo que la unidad estructural de repetición tiene la misma composición que la del monómero de partida. El grupo más importante de éste tipo de polímeros corresponde a los formados a partir de monómeros vinílicos, los más conocidos son: polietileno, polipropileno, policloruro de vinilo, poliestireno, etc.

Los primeros materiales termoplásticos considerados para ingeniería fueron las poliamidas, que presentan extraordinarias propiedades mecánicas, altas temperaturas de fusión y elevada cristalinidad, debidas a la presencia de grupos amida, cuya distribución a lo largo de la cadena permite la formación de enlaces de hidrógeno con otros grupos próximos, dando lugar a una fuerte interacción entre las cadenas poliméricas⁴.

Dependiendo de la estructura alifática o aromática de las unidades de monómero que conforman el polímero, las poliamidas pueden clasificarse en dos grandes grupos:

- *Poliamidas alifáticas o nylons:*

Se obtienen normalmente de diaminas y diácidos, ω -aminoácidos y lactamas. Los dos de mayor interés comercial son el *nylon 6,6* y el *nylon 6*, que se obtienen tal y como se muestra en el siguiente esquema:

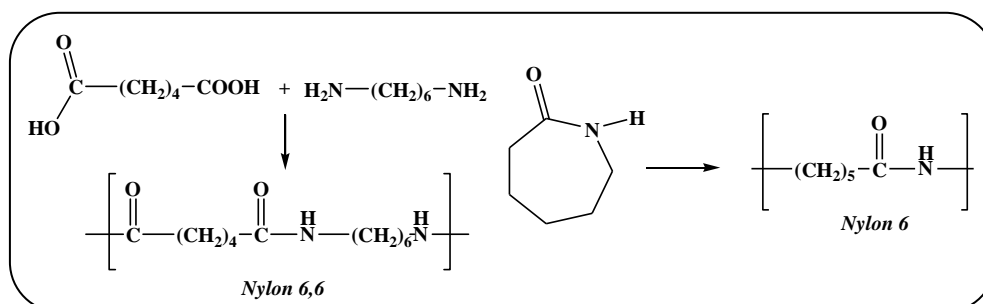


Figura 2.1.- Síntesis de obtención del nylon 6,6 y nylon 6.

- *Poliamidas aromáticas o aramid:*

Las poliamidas aromáticas son polímeros de condensación que se sintetizan a partir de monómeros difuncionales mediante una reacción de polimerización por pasos^{5,6}. En este tipo de polimerizaciones, el polímero se forma por sucesivas reacciones de condensación, cada una de las cuales da lugar a una molécula pequeña como subproducto. Para que el grado de polimerización sea alto y como consecuencia, su peso molecular elevado, es necesaria una estequiometría exacta de los grupos funcionales, una pureza alta de los monómeros y condiciones de reacción adecuadas para garantizar un rendimiento muy elevado.

El esquema general de una reacción de policondensación para la obtención de una aramida (poliamida aromática donde más del 85% de los C de su molécula son de naturaleza sp^2 aromática), es el que se muestra a continuación:

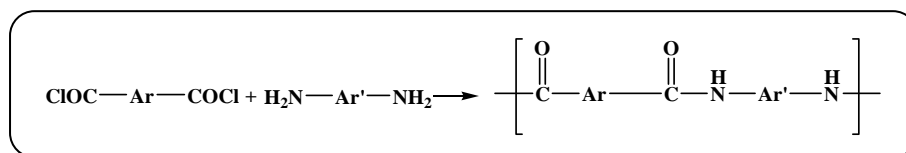


Figura 2.2.- Síntesis de poliamidas aromáticas.

Las poliamidas aromáticas que mayor interés industrial han adquirido son: la poli(*m*-fenilen-isoftalamida), MPIA, y la poli(*p*-fenilen-tereftalamida), PPTA, desarrolladas por DuPont con los nombres de Nomex[®] y Kevlar[®], respectivamente.

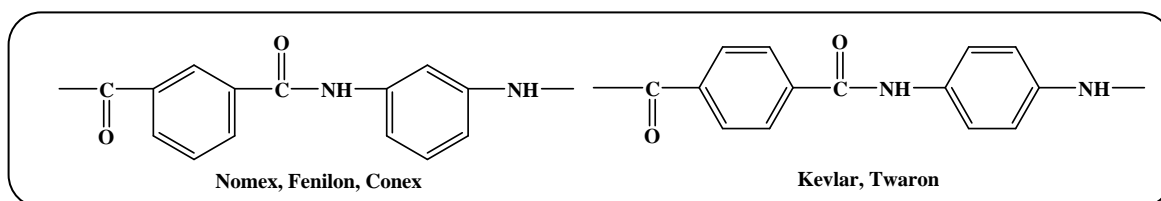


Figura 2.3.-Estructura de poliamidas aromáticas.

La reactividad del proceso está afectada por una serie de factores, que ya Carothers⁷⁻¹⁰ dedujo al comienzo de las investigaciones en ciencia de polímeros (*ec.2*). En primer lugar se debe asegurar la ausencia de reacciones de descomposición u otro tipo de procesos competitivos tales como reacciones intramoleculares o con el disolvente, que pueden consumir monómero y romper el equilibrio estequiométrico^{11,12}. Por otra parte, el curso de la reacción se ve afectado por los siguientes factores^{13,14}:

a) *Viscosidad*

Las reacciones de policondensación siguen por lo general teorías basadas en el principio de igual reactividad química, que postula que la reactividad de los grupos funcionales es independiente del tamaño molecular, excepto cuando la viscosidad es muy elevada. Cuando esto ocurre, la reacción pasa a estar controlada por difusión y su naturaleza cambia. De manera que un aumento considerable en la viscosidad del medio (aumento del peso molecular), provocaría una disminución de la velocidad del proceso, así como una disminución de la movilidad de los grupos finales de las cadenas del polímero en crecimiento.

b) *Conversión de la reacción*

Para conseguir especies de elevado peso molecular es necesaria una muy alta conversión de grupos funcionales. En policondensación el peso molecular promedio se

incrementa lentamente aún a altos grados de conversión. Si suponemos una reacción de polimerización donde inicialmente existen N_0 moléculas en el sistema, a tiempo t quedarán sin reaccionar una cierta cantidad de moléculas N , y por tanto el número de moléculas que han reaccionado en cada momento será $N_r = N_0 - N$.

Si denominamos, p , al grado de conversión de un monómero, podemos expresar p como la relación entre el número de moléculas que han reaccionado y las moléculas iniciales, es decir:

$$p = \frac{N_r}{N_0} = \frac{N_0 - N}{N_0} \quad \text{o} \quad N = N_0 \times (1 - p) \quad \text{ec.1}$$

De manera que cuando $N_0 = N$, ningún grupo funcional ha reaccionado, y la extensión de la reacción es nula ($p = 0$). Mientras que en el otro extremo, cuando $N = 0$ no queda ningún grupo funcional sin reaccionar, y la extensión de la reacción es la unidad, $p = 1$. La segunda expresión nos permite conocer el número de moléculas que existen a un cierto grado de conversión. De la misma manera, el grado de polimerización de un polímero, DP , es la relación existente entre el número de moléculas iniciales, N_0 , y el número de moléculas sin reaccionar presentes en el medio N .

$$DP = \frac{N_0}{N} \quad \text{o} \quad DP = \frac{1}{1 - p} \quad \text{ec.2}$$

Esta expresión [2], es una de las ecuaciones más importantes en química macromolecular, y relaciona la extensión de la reacción con el grado de polimerización promedio y fue desarrollada por Carothers en los años 30, por ello se denomina **Ecuación de Carothers**.

Mediante esta ecuación se observa que valores de p relativamente altos se corresponden con grados de polimerización bajos, por ejemplo, $p = 0.98$ se corresponde con un $DP=50$. Por ello, para conseguir polímeros de elevado peso molecular, además de utilizar reacciones químicas de elevado rendimiento, y estequiometría exacta de los grupos funcionales, son necesarias conversiones muy altas ($p \geq 0.99$), es decir superiores al 99%.

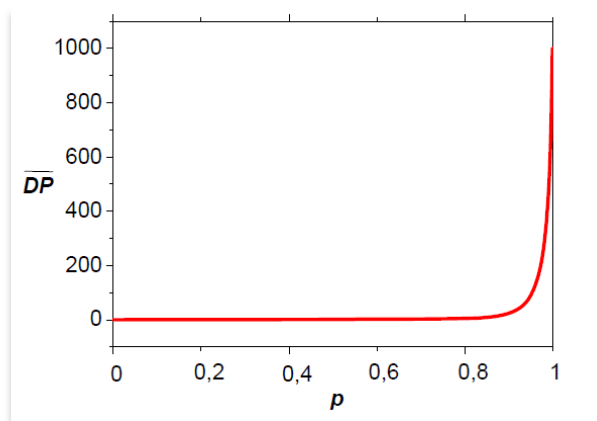


Figura 2.4.- Grado de polimerización, DP , vs conversión (extensión de la reacción), p .

c) *Equilibrio estequiométrico entre grupos funcionales*

Desde el punto de vista estadístico, la probabilidad de que dos grupos funcionales reactivos A y B pertenecientes a moléculas de monómero diferentes se encuentren y reaccionen entre ellos es mayor si existe la misma cantidad de grupos reactivos A que de grupos reactivos B. Si uno de los grupos funcionales (A o B) fuese más abundante que el otro, habría un desequilibrio estequiométrico y la probabilidad de encuentro sería menor. Este desequilibrio conduce a la obtención de polímeros de menor peso molecular. Se puede demostrar esta hipótesis introduciendo el término r de defecto estequiométrico en la ecuación de Carothers.

Definimos r como la relación entre el número inicial de grupos reactivos **A**, N_0^A , y grupos reactivos **B**, N_0^B , suponiendo que hay una mayor proporción de grupos reactivos B presentes en el medio:

$$r = \frac{N_0^A}{N_0^B}; \quad 0 \leq r \leq 1 \quad \text{ec.3}$$

Anteriormente habíamos definido como N_0 el número de moléculas iniciales en el medio de reacción o el número inicial de grupos funcionales, de ahí que $N_0 = N_0^A + N_0^B$. Si introducimos el defecto estequiométrico en esta ecuación obtenemos la expresión:

$$N_0 = N_0^B \times (1+r) \quad \text{ec.4}$$

Así mismo hemos definido N como el número de grupos funcionales sin reaccionar presentes tras un tiempo t , y por lo tanto $N = N^A + N^B$. El número de grupos funcionales de cada uno de los monómeros que permanecen presentes sin reaccionar, N^i , coincidirá con:

$$N^i = N_0^i - p \times N_0^A \quad \text{ec.5}$$

Teniendo en cuenta que el reactivo limitante es **A**, y siendo p la probabilidad de que un grupo funcional **A** haya reaccionado.

Aplicando esta expresión para cada uno de los grupos funcionales, **A** y **B**, e introduciendo el factor r de desequilibrio estequiométrico, tenemos que:

$$N = N_0^B \times (1+r-2rp) \quad \text{ec.6}$$

Introduciendo en la ecuación [2] las expresiones de N_0 y N deducidas para reacciones con desequilibrio estequiométrico, llegamos a una expresión final del grado de polimerización promedio:

$$DP = \frac{1+r}{1+r-2rp} \quad \text{ec.7}$$

Esta es la ***Ecuación de Carothers General***, a través de la cual podemos justificar el hecho de que cuanto mayor es el desequilibrio estequiométrico de grupos funcionales, menor será el grado de polimerización promedio, y por consiguiente menor el peso molecular promedio del polímero obtenido.

d) *Grupo saliente*

La dificultad de eliminar el grupo saliente o molécula resultante de la reacción de policondensación, es otro punto que plantea la disminución de la reactividad del proceso, ya que pueden tener lugar reacciones de despolimerización.

El grado de polimerización está relacionado con la constante de equilibrio K a través de la expresión:

$$DP = 1 + \sqrt{K} \quad ec.8$$

Teniendo en cuenta esta relación, se podría pensar que es imposible obtener polímeros de peso molecular elevado si la reacción de polimerización es una reacción de equilibrio. Sin embargo, muchas reacciones de polimerización son reacciones de equilibrio donde el procedimiento es eliminar uno de los productos de la reacción (*eliminación del grupo saliente*) de polimerización de tal manera que esa eliminación desplace el equilibrio. Así por ejemplo en la reacción entre el cloruro de isoftaloilo y la m-fenilendiamina, el grupo saliente es el cloruro de hidrógeno y su eliminación se lleva a cabo añadiendo una base fuerte que se protona, capturando de forma prácticamente irreversible el grupo saliente. El control de todos esos factores y condiciones depende tanto de la pureza y proporción de los monómeros de partida como del tipo de reacción que se produce en la formación del polímero.

Las poliamidas de condensación se sintetizan principalmente a través de tres procedimientos que están muy relacionados con los métodos tradicionales de síntesis orgánica y son los siguientes:

- a) Policondensación en fundido
- b) Policondensación interfacial
- c) Policondensación en disolución

a) ***POLICONDENSACIÓN EN FUNDIDO***

La policondensación en fundido¹⁵ es la técnica más estudiada y empleada en la preparación a escala industrial de poliamidas alifáticas y alifático-aromáticas. En este método se mezclan los monómeros en cantidades estequiométricas en un reactor donde se calientan por encima de la temperatura de fusión del polímero que se va a sintetizar. Sin embargo, este procedimiento no puede llevarse a cabo en la síntesis de poliamidas

aromáticas ya que la elevada rigidez molecular que presentan en su estructura hace que presenten elevados puntos de fusión (250-350°C), y elevadas temperaturas de transición vítrea. Por ello, la necesidad de emplear temperaturas muy elevadas para acelerar la reacción de policondensación y favorecer la eliminación de productos secundarios, provoca que se produzcan reacciones de descarboxilación de los diácidos y oxidación de las diaminas, y con ello, desequilibrio estequiométrico.

b) ***POLICONDENSACIÓN INTERFACIAL***

En la policondensación interfacial¹⁶⁻¹⁸ la característica fundamental es que la reacción de polimerización tiene lugar en la interfase¹⁸⁻²⁰ de dos medios inmiscibles^{16,18,21-25} entre sí, que normalmente suelen ser líquidos aunque también cabe la posibilidad de tener una interfase gas-líquido. En este procedimiento cada monómero está disuelto en un medio, que suele ser agua y un disolvente orgánico. La reacción se lleva a cabo a baja temperatura, con agitación vigorosa para favorecer el contacto entre las dos fases y generalmente a partir de especies muy reactivas como son diaminas o difenoles en la fase acuosa, y dicloruros de ácido, dianhídridos o diisocianatos en la fase orgánica. Las diaminas insolubles o parcialmente solubles en agua se pueden emplear en polimerización interfacial en forma de sales, previa formación de los clorhidratos correspondientes²⁶. El control de la estequiometría en este caso no es tan importante ya que se encuentra condicionada por el gradiente de materia en la interfase. La concentración de monómeros en esta zona, depende en cada momento de la velocidad con la que se mueve cada monómero en su medio, definida por un coeficiente de difusión. La dificultad para controlar el proceso cinéticamente, así como la gran cantidad de parámetros implicados contribuyen a que esta técnica se venga utilizando a nivel de laboratorio exclusivamente ya que no resulta ser útil para grandes producciones, ya que al final de la reacción el proceso de aislamiento del polímero suele ser largo y costoso¹⁶. En este mecanismo de polimerización, al estar controlado por difusión, los pesos moleculares alcanzados y su distribución difieren de los obtenidos por otros métodos de policondensación.

c) ***POLICONDENSACIÓN EN DISOLUCIÓN***

La policondensación en disolución¹⁶ se caracteriza porque la reacción tiene lugar en fase homogénea. En esta técnica, es necesario que el disolvente sea capaz de disolver tanto a las especies monoméricas presentes como el polímero formado hasta que la reacción finalice, es decir cuando el polímero haya alcanzado un peso molecular suficientemente alto²⁷⁻³⁰. Si no fuera así, el polímero precipitaría en algún momento en el medio de reacción y se detendría la etapa de propagación, impidiendo el crecimiento de las cadenas moleculares. Al igual que en la policondensación en fundido, se deben cumplir los requisitos mencionados anteriormente para obtener un polímero de elevado peso molecular y es preciso llegar a grados de conversión del 99% o superiores para obtener polímeros con alto grado de polimerización.

Así mismo, el hecho de que la reacción transcurra en fase homogénea facilita una rápida mezcla de los reactivos, favoreciendo así el encuentro entre los grupos funcionales. Por otro lado hay que tener en cuenta que un aumento en la dilución de la reacción, disminuiría la




velocidad de la misma, ya que el número de choques efectivos por unidad de tiempo, que hacen que el proceso reactivo sea favorable, sería menor, llegando a valores finales de peso molecular más pequeños.

Otro aspecto importante donde el disolvente desempeña un papel decisivo, reside en su capacidad para transferir y disipar con rapidez el calor de reacción, lo cual facilita el control de la temperatura a lo largo del proceso de polimerización, evitando reacciones secundarias y degradaciones que actúan en detrimento de la reactividad del proceso.

Por todo ello, es de la máxima importancia realizar una buena elección del disolvente en el que se va a llevar a cabo la polimerización. En la preparación de poliamidas aromáticas en disolución se emplean generalmente disolventes orgánicos apróticos polares, de elevada constante dieléctrica (ϵ), y que poseen además cierto carácter básico, tales como la N-metil-2-pirrolidona (NMP), N,N-dimetilacetamida (DMA), N,N-dimetilformamida (DMF), o hexametilfosforamida (HMPA). En ocasiones, cuando existen problemas de solubilidad del polímero en crecimiento, se utilizan sales como LiCl, CaCl₂ o mezclas de ellas, para favorecer la solubilización del mismo en la disolución. Los iones de las sales interactúan con los grupos amida impidiendo la formación, o disminuyendo la fuerza, de los enlaces de hidrógeno intramoleculares que dificultan la solvatación de las cadenas de polímero con las moléculas de disolvente. Existen muchos trabajos sobre la influencia de las características del disolvente en las reacciones de policondensación en disolución³¹.

En conclusión, los mejores disolventes para la síntesis de poliamidas aromáticas son los disolventes apróticos polares de elevada constante dieléctrica y cierto carácter básico. En la siguiente tabla se citan las propiedades de los más frecuentes:

Tabla 2.1.- Disolventes apróticos polares empleados en la síntesis de poliamidas aromáticas.

Disolvente	DMA 	DMF 	NMP 
ϵ	37.8	36.7	32.0
Momento dipolar (20°C)	3.72	3.86	4.09

El agua posee una constante eléctrica de 78.5, un momento dipolar de 1.85 Debyes.

Estrictamente, la síntesis de poliamidas aromáticas se basa en una reacción de amidación, que consiste en la adición nucleófila del nitrógeno de la diamina al centro de baja densidad electrónica del carbono carbonílico de un derivado de ácido, con posterior eliminación de una molécula de bajo peso molecular como se muestra en la figura.

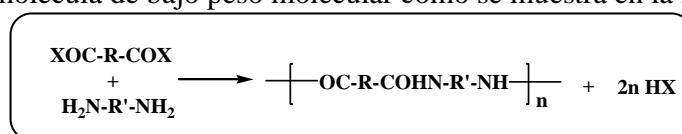


Figura 2.5.- Esquema general de la reacción de poliamidación.

Dentro de esta técnica de policondensación en disolución, podríamos diferenciar dos metodologías:

- 1) *Polimerización en disolución a baja temperatura* empleando diaminas y dicloruros de ácido.
- 2) *Polimerización en disolución a alta temperatura* directa entre diaminas y diácidos, utilizando agentes activantes (derivados de fósforo) de la reacción. *Método Yamazaki-Higashi*.

1) Polimerización en disolución a baja temperatura

El procedimiento a baja temperatura consiste en una reacción de condensación entre un dicloruro de ácido y una diamina (reacción tipo Schotten-Baumann)³² a temperaturas inferiores a la ambiente. Es el proceso más utilizado en la síntesis de poliamidas aromáticas, siempre que el dicloruro de ácido se pueda obtener fácilmente a partir del diácido aromático correspondiente.

En esta reacción, la elevada electronegatividad del cloro facilita la extracción de carga del carbono carboxílico activándolo para el ataque nucleófilo del nitrógeno de la diamina. Además este efecto se ve favorecido, por la buena capacidad como grupo saliente que poseen los aniones cloruro. Sin embargo, el uso de dicloruros también conlleva una serie de limitaciones, dentro de las cuales cabe destacar como principal inconveniente la fácil hidrólisis de estas moléculas, lo que puede afectar a su grado de pureza. Además, la elevada reactividad de estos monómeros da lugar a un considerable número de reacciones secundarias, que conducen a desequilibrios estequiométricos, y por tanto a una disminución del peso molecular del polímero final.

En el caso particular que nos ocupa, hay ocasiones en las que la velocidad de reacción en disolución entre un dicloruro de ácido y una diamina aromática poco nucleófila puede ser muy baja incluso a temperatura ambiente. Por ello surge la necesidad de la activación de alguno de los grupos reactivos (grupo carboxílico o grupo amino), o de ambos. La búsqueda de nuevos métodos de poliamidación que solucionen estas dificultades, permitió el desarrollo de la policondensación activada en la década de los 70.

En 1983, Bowser *y col.*³³ demostraron que se pueden preparar poliamidas alifáticas con excelentes rendimientos a partir de diaminas sililadas y dicloruros de ácido alifáticos. Poco después, Imai y colaboradores comprobaron que las diaminas trimetilsililadas eran mucho más reactivas en combinación con dicloruros de ácido, que las correspondientes diaminas sin sililar³⁴⁻³⁶. El empleo de diaminas sililadas³⁷⁻⁴¹ es cada vez más frecuente, tanto con cloruros de ácido como con otros derivados carboxílicos^{42,43}. De hecho, la aplicación más ventajosa de este método surge con las diaminas aromáticas de bajo pKa, cuya sililación permite alcanzar grados de polimerización comparables a los logrados con diaminas altamente reactivas y, además, presenta una serie de ventajas adicionales:

- son fáciles de sintetizar
- son más solubles que las no sililadas
- se purifican fácilmente

El único aspecto negativo de estos monómeros activados es su facilidad de hidrólisis, lo que obliga a su uso inmediato una vez aislados y purificados. Ello ha conducido a considerar la posibilidad de sililación *in situ* de estos monómeros⁴⁴ por adición de cloruro de trimetilsililo (TMSC) a la disolución de la diamina antes de la adición del dicloruro de ácido. Este método se utilizó por Becker y Schmidt⁴⁵ en la obtención de poliimidas.

El estudio de la reacción de activación de la diamina *in situ* ha permitido establecer que el uso de cantidades de agente sililante por debajo de las estequiométricas, es suficiente para producir aumentos importantes en el peso molecular del polímero obtenido. En resumen, las ventajas del método de activación *in situ* son:

- Simplificación del método de poliamidación al no tener que aislar las diaminas sililadas.
- La enorme reactividad de los clorosilanos⁴⁶ con el agua, hace que su presencia en el medio de reacción elimine totalmente cualquier traza de agua presente en el disolvente, lo que evita la hidrólisis de los monómeros y el consiguiente desequilibrio estequiométrico.

2) Polimerización en disolución a alta temperatura

Los métodos a alta temperatura se emplean cuando el cloruro de ácido no se puede obtener con buena pureza a partir del correspondiente diácido aromático, y se hace necesario llevar a cabo la policondensación directa entre los diácidos aromáticos y las diaminas. El método se desarrolló entre los años 1975 y 1982 por Yamazaki y *col.*^{47,48}.

Esta técnica reúne algunas de las ventajas de la polimerización a baja temperatura y permite además la condensación directa de diaminas y diácidos (tanto alifáticos como aromáticos), mediante activación de éstos últimos, siendo clave la presencia de un agente condensante que active la reacción de policondensación entre ambos acelerando la velocidad de la misma.

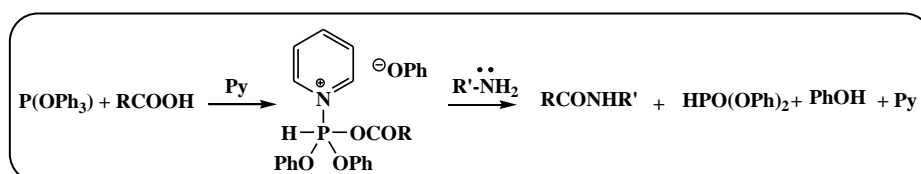


Figura 2.6.- Mecanismo de reacción propuesto por Yamazaki e Higashi para la reacción de poliamidación empleando piridina y TPP como agente condensante.

Esta reacción se ha estudiado empleando diferentes agentes condensantes, especialmente con derivados de fósforo, comprobándose que en la mayoría de los casos, los mejores resultados se obtienen cuando el agente condensante es el *trifenilfosfito* TPP⁴⁸. En el mecanismo de reacción postulado por Yamazaki e Higashi, el uso de piridina como disolvente juega un papel fundamental aumentando la basicidad del medio de reacción. Estos autores estudiaron el efecto de la basicidad de la amina terciaria empleada, comprobando que la viscosidad inherente (η_{inh}) del polímero final se ve incrementada con el aumento de la basicidad^{44,49}.

Este procedimiento de polimerización en disolución a alta temperatura fue modificado por Mallakpour y Rafiee, introduciendo la policondensación activante asistida por microondas. La radiación microondas es una fuente de energía convencional, muy utilizada en la producción ecológica química utilizada para promover de forma rápida reacciones químicas. En este caso lo que se hace es sustituir el sistema de calefacción, que normalmente es un baño de aceite, por el sistema de microondas, lo que reduce el tiempo de reacción considerablemente y además proporciona un método de trabajo fácil, limpio y rápido⁵⁰.

Recientemente, las investigaciones se han dirigido a promover modificaciones en las técnicas de policondensación tanto en condiciones de baja como de alta temperatura, persiguiendo como objetivo una producción más ecológica y respetuosa con el medio ambiente. Por lo tanto, la sustitución de disolventes orgánicos, un tema de interés en la química actual, es también un objetivo en este campo, ya que pueden ser reemplazados por líquidos iónicos, que debido a su elevada constante dieléctrica resultan muy adecuados para disolver este tipo de polímeros⁵¹.

Las poliamidas aromáticas, son una de las familias de polímeros que mayor interés presenta, debido a la variedad de estructuras que se han podido preparar y a la diversidad de sus aplicaciones⁵². En los últimos años, una de sus aplicaciones ha sido su uso como material para procesos de separación de gases. Las investigaciones llevadas a cabo en este contexto, se han desarrollado persiguiendo una separación de gases efectiva, lo cual depende de las propiedades intrínsecas del polímero con el que se prepara la membrana. Con el objetivo de diseñar membranas poliméricas que posean elevados valores de permeabilidad y selectividad, se han sintetizado poliamidas aromáticas que presenten una interesante combinación de sus propiedades químicas, físicas y mecánicas^{53,54}.

Uno de los objetivos perseguidos en Química Macromolecular ha sido siempre la búsqueda de nuevas familias de polímeros, así como la modificación de la composición química de los polímeros ya existentes, o la formulación de nuevos copolímeros o mezclas^{55,56}. En el campo de las poliamidas aromáticas, este hecho se ha traducido en la aparición de infinidad de polímeros de muy distinta composición¹⁶, estructuralmente referibles a las poliamidas aromáticas que se han venido investigando desde hace más de treinta años y que se comercializaron durante los años sesenta y setenta^{57,58}.

La modificación de polímeros se puede abordar desde dos puntos de vista:

- Utilizando monómeros nuevos que aporten la modificación estructural diseñada para variar las propiedades que interesen.
- Modificando el polímero mediante el uso de los reactivos adecuados y de unas condiciones de reacción óptimas.

La primera alternativa es útil para obtener nuevas poliamidas aromáticas a partir de monómeros con restos isoftaloílo y tereftaloílo⁵⁹⁻⁶² o de diaminas convencionales modificadas^{63,64}. La otra alternativa no se ha desarrollado mucho por las dificultades que presentaba la escasa solubilidad de la mayoría de las poliamidas aromáticas en los disolventes orgánicos habituales. No obstante, en el presente trabajo, empleando THF como disolvente, se han sintetizado polímeros modificados a partir de las poli-*o*-hidroxiamidas precursoras, aprovechando la doble funcionalidad de estas estructuras (OH fenólico y grupo carboxiamido) para introducir por vía química un grupo voluminoso sobre el hidroxilo fenólico. A tal fin, se ha estudiado el efecto que ejerce la esterificación del fenol con un grupo acetilo y con un grupo pivaloílo. La presencia de estos grupos, con marcado carácter polar, en la estructura, originará una mayor separación entre las cadenas poliméricas, modificando con ello sustancialmente el empaquetamiento y la fracción de volumen libre.

Nuestro grupo de investigación ha trabajado en esta línea desde hace años, tratando de mejorar, mediante modificaciones químicas, las características de las poliamidas aromáticas como materiales para separación de gases^{53,65-67}.

Como ya se ha comentado, el principal problema de las poliamidas es su baja solubilidad en la mayoría de los disolventes comunes. Este inconveniente se ha solventado desarrollando múltiples soluciones para mejorar la solubilidad de estos polímeros^{68,69}. Las que más importancia han alcanzado han sido las siguientes:

1. Introducción de segmentos flexibilizantes, tales como enlaces éter, isopropilideno o hexafluoroisopropilideno, en la cadena polimérica para disminuir la rigidez de la misma.
2. Introducción de cadenas tanto simétricas como asimétricas de sustituyentes voluminosos o de grupos flexibles fluorados, a lo largo de la cadena polimérica, lo que reduce la interacción entre las cadenas.

Los polibenzoxazoles aromáticos (PBO) son una clase de polímeros aromáticos con excelentes propiedades mecánicas y sobresaliente estabilidad térmica que se conocen desde la década de los sesenta⁷⁰⁻⁷². En particular, tecnológicamente, las cadenas macromoleculares poliheterocíclicas de benzoxazol que poseen un estructura en forma de varilla rígida son materiales de elevado interés industrial, como por ejemplo el Zylon[®], pues presentan un elevado equilibrio de propiedades para la fabricación de fibras de alto módulo y resistencia mecánica elevada^{73,74}. Estas propiedades son claramente superiores a las de otros materiales como son el Kevlar[®] (politereftalamida), Technora[®] (copoliámida), o las poliolefinas de cadena extendida lineal como Spectra[®]. No obstante, su coste es claramente más elevado.

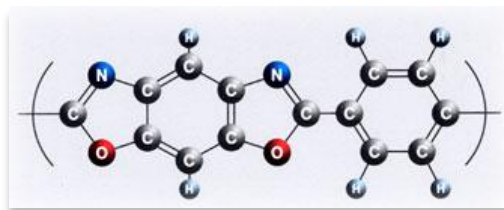


Figura 2.7.- Estructura química del ZYLON® PBO (parafenilenbenzobisoxazol).

La resistencia mecánica específica de Zylon® es cerca de diez veces mayor que la del acero. Este material cuenta con una excelente resistencia al fuego, soportando temperaturas de hasta 650°C y es más resistente al impacto que los propios acero y carbón. Las extraordinarias propiedades del Zylon® lo han hecho ideal para ropas de protección, como los uniformes de los bomberos, ropas resistentes al calor y chalecos antibala. El Zylon® también se utiliza como material industrial resistente al calor, así como en la fabricación de cables de fibra óptica. En el año 2001, la Administración Nacional para la Aeronáutica y el Espacio (NASA), de Estados Unidos, lo utilizó como material de refuerzo en globos de observación espacial.

La preparación de estos polímeros aromáticos se puede llevar a cabo de forma general por tres métodos generales. El primero de ellos fue descrito por Kubota y Nakanishi⁷⁵ quienes obtuvieron polibenzoxazoles insolubles, entrecruzados, en dos etapas: en primer lugar tenía lugar la formación de poli(*o*-hidroxiamidas) solubles con alto peso molecular a través de la policondensación a baja temperatura de bis(*o*-aminofenoles) con dicloruros de ácido aromáticos, seguida de una ciclodeshidratación térmica de las poli (*o*-hidroxiamidas) precursoras.

Moyer y col.⁷⁶ plantearon la preparación de polibenzoxazoles en una sola etapa que implicaba la policondensación a alta temperatura de bis(*o*-aminofenoles) con ésteres aromáticos. Posteriormente, Iwakura y col.⁷⁷ demostraron que la síntesis de estos polímeros se podía realizar más fácilmente mediante policondensación directa de bis(*o*-aminofenoles) con diácidos aromáticos, utilizando ácido polifosfórico, el cual actúa tanto como medio de reacción y como agente de condensación. En este medio, los polibenzoxazoles suelen ser bastante solubles.

Más tarde, Ueda y col.^{73,78-80} modificaron el método de Iwakura para la síntesis de polibenzoxazoles utilizando una mezcla de pentóxido de fósforo y ácido metanosulfónico (reactivo de Eaton) en lugar del ácido polifosfórico.

En la literatura se pueden encontrar trabajos posteriores^{40,81} que muestran cómo se pueden conseguir poli(*o*-hidroxiamidas) de elevado peso molecular mediante policondensación a baja temperatura de diaminas aromáticas N,N'-bis(trimetilsilil)-sustituídas, las cuales son más reactivas frente a los cloruros de ácido que las diaminas sin

sililar^{39,41,81,82}. No obstante, este método solo se puede utilizar en polímeros que posean una solubilidad suficiente en diversos disolventes como son los disolventes apróticos polares.

En 1994, McGrath y *col.*⁸³ trabajaron en la síntesis de polibenzoxazoles fluorados de alto peso molecular capaces de formar películas flexibles, las cuales son necesarias para su aplicación como membranas de separación de gases, adhesivos y resinas matriz. Estos polibenzoxazoles se sintetizaron en disolventes apróticos polares tales como N-metilpirrolidona a través de un intermedio (*o*-hidroxiamida), cuya posterior ciclodeshidratación tuvo lugar a temperaturas moderadas (150-195°C) en disolución a través de un proceso de ciclación catalizado por ácido-*p*-toluensulfónico o clorhidrato de piridina. El agua de deshidratación se eliminó de forma azeotrópica de forma análoga a como ocurre en la síntesis de poliimidas vía ácido poliámico. Esta estrategia ya se había descrito anteriormente para la síntesis de polibenzoxazoles basados en la reacción de 2,2-bis (3-amino-4-hidroxifenil) isopropilideno y cloruros de ácidos aromáticos. Desafortunadamente, sólo se obtuvieron polímeros con pesos moleculares medios. Por ello, en esta investigación se realizó un estudio sistemático de las condiciones de ciclación, teniendo en cuenta la concentración de catalizador, el disolvente y la temperatura, para encontrar las condiciones óptimas capaces de proporcionar polibenzoxazoles de elevado peso molecular. Finalmente, utilizando una mezcla de 10% mol de p-TSA en 1-ciclohexilpirrolidona CHP a 195°C durante 4h, se consiguió preparar una serie de polibenzoxazoles fluorados que presentaron buenas propiedades térmicas y mecánicas^{84,85}.

En la búsqueda continua de nuevos y mejores métodos para la síntesis de polibenzoxazoles, una alternativa fue la aplicación de altas presiones⁸⁶ al campo de la síntesis orgánica, lo cual permitió llevar a cabo de forma satisfactoria la síntesis de polibenzoxazoles alifáticos, procedentes de la condensación de bis(*o*-aminofenoles) con dinitrilos alifáticos, como se puede observar en el siguiente esquema. No obstante, se debe comentar que este método es menos selectivo y más difícil de optimizar que los procesos comentados anteriormente.

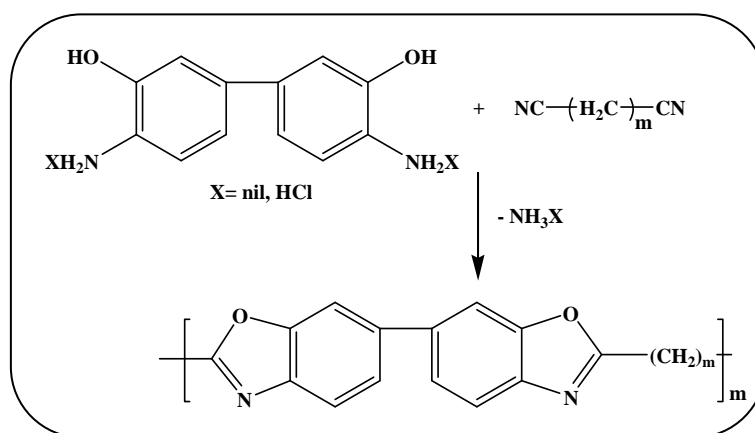


Figura 2.8.- Síntesis de polibenzoxazoles alifáticos.

Se puede afirmar que en la literatura se utilizan de forma preferente poli(*o*-hidroxiamidas) como precursores iniciales de polibenzoxazoles, precursores que derivan de la condensación entre un bis(*o*-aminofenol) con diácidos o dicloruros de ácidos aromáticos y que por posterior ciclodeshidratación forman la estructura de polibenzoxazol esperada. Este proceso de deshidratación se puede realizar por vías térmicas, calentamiento a alta temperatura o bien en disolución mediante el uso de sistemas condensantes, ácido polifosfórico o reactivo de Eaton.

En 1999, Tullos y *col.*^{87,88} consiguieron preparar polibenzoxazoles mediante la conversión térmica de una hidroxipoliimida. En concreto la hidroxipoliimida estudiada fue la preparada a partir del dianhidrido 3,3'-4,4'-bifeniltetracarboxílico (BPDA) y del aminofenol 3,3'-dihidroxi-4,4'-diaminobifenilo (HAB). Este polímero tras ser sometido a un calentamiento a 500°C durante 1h en atmósfera de nitrógeno, se convirtió en un polibenzoxazol totalmente aromático. Sin embargo, el estudio realizado en modelos de bajo peso molecular ponía de manifiesto que la transformación a polibenzoxazol era más compleja de lo esperado.

La extrema rigidez que presentan las estructuras de polibenzoxazol les confiere excelentes propiedades mecánicas y una alta estabilidad térmica. Sin embargo, esta rigidez restringe sus aplicaciones en algunos campos, ya que es imposible fabricarlos en forma de películas flexibles y resistentes. Además, otra dificultad añadida en su síntesis es su escasa solubilidad en disolventes comunes en síntesis orgánica, exceptuando ácidos como sulfúrico, metanosulfónico, triflico y polifosfórico. En consecuencia se intentó buscar un método alternativo para la preparación de estas estructuras utilizando monómeros que incorporaban grupos flexibilizantes y/o grupos laterales voluminosos a lo largo de la cadena principal del polímero^{89,90}, con el objeto de mejorar la capacidad de procesamiento del material y de este modo aumentar su número de aplicaciones.

Sin embargo, no fue hasta el año 2009, cuando la síntesis de polibenzoxazoles a partir de α -polihidroxiimidas utilizando conversiones térmicas cobró una mayor importancia entre diversos grupos de investigación. A partir de un trabajo de separación de gases en la revista Science, empezaron a surgir en la literatura científica numerosos trabajos en este campo, que dieron lugar al establecimiento como metodología principal para la obtención de un polibenzoxazol, la conversión de α -hidroxipoliimidas sometidas a tratamientos térmicos por encima de los 400°C y posterior reacción de transposición, acompañada por la pérdida cuantitativa de dióxido de carbono en estado sólido. El proceso propuesto puede observarse en el siguiente esquema:

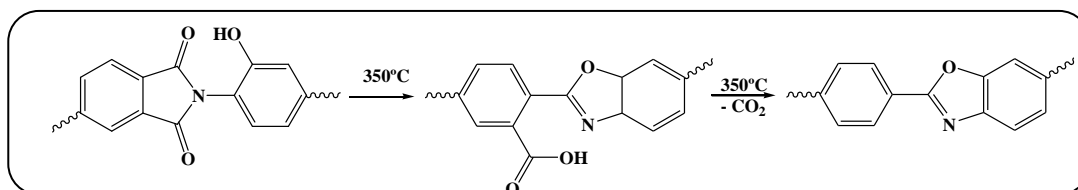


Figura 2.9.- Mecanismo propuesto para la conversión térmica de hidroxiiimidas en polibenzoxazoles. Debido a las extraordinarias propiedades de separación que se encontraron en este trabajo, surgió la necesidad de conocer el mecanismo real de transformación

estructural a temperaturas elevadas, ya que podría ser beneficioso para mejorar el diseño a medida de estos materiales en la tecnología de membranas para uso en aplicaciones de elevada importancia industrial^{91,92}. El proceso que tiene lugar en la reorganización térmica de estas *o*-hidroxipoliimidas conlleva una descarboxilación a temperatura elevada, junto con unos cambios conformacionales muy importantes, dando como resultado los denominados α -TR-PBOs. Las membranas preparadas a partir de α -TR-PBO presentan un buen balance en las propiedades de separación de gases, superando los valores de permeabilidad de sus correspondientes precursores.

En esta memoria, uno de los objetivos es la obtención de polibenzoxazoles por reorganización térmica a partir de poliamidas aromáticas en estado sólido. En nuestro trabajo hemos planteado el empleo de *o*-hidroxipoliimidas aromáticas^{93,94} como precursores para la obtención de polibenzoxazoles; en este caso, el proceso de reorganización térmica transcurre por pérdida de agua de la unidad estructural del polímero, en lugar de vía descarboxilación como ocurre en *o*-hidroxipoliimidas. De este modo, se llega a unas estructuras que denominaremos β -TR-PBO. El empleo de estos precursores (*o*-hidroxipoliimidas), ha revelado ser muy interesante ya que su preparación es más accesible y económica.

En otro capítulo de la Tesis se obtendrán otros materiales TR (poliimida-polibenzoxazol) mediante el reordenamiento de copolímeros de poliimida-polihidroxiimida por tratamiento térmico a alta temperatura de películas poliméricas.

En este momento se debe incidir en la dificultad de determinar los procesos involucrados en la síntesis de estructuras químicas mediante procesos térmicos a altas temperaturas y en estado sólido, y esto se hace extensible a determinar de forma precisa los procesos involucrados en la conversión térmica de la hidroxipoliimida precursora. Así, en el caso de las poliimidas orto-hidroxiladas, estas poliimidas se preparan generalmente por policondensación a baja temperatura de un dianhidrido tetracarboxílico con una dihidroxdiamina, en disolventes apróticos polares como DMF o NMP^{90,95}. Los dianhidridos son bastante reactivos y rápidamente forman un ácido poliámico intermedio que bien puede sufrir una ciclodeshidratación química o un proceso de ciclación térmica a elevada temperatura, para dar como producto final una poliimida. Tanto la diamina como el dianhidrido durante el transcurso de la reacción pueden sufrir procesos secundarios, que darán lugar a diferencias significativas en la cinética de la reacción de polimerización⁹⁶⁻⁹⁸.

Un método de síntesis que debe ser comentado y que posee una buena potencialidad para la obtención de estas *o*-hidroxipoliimidas precursoras (y que pudiera ser utilizado en la síntesis de poliimidas aromáticas) es el propuesto por Hodgking⁹⁹. Este autor desarrolló un método alternativo para la preparación de poliimidas precursoras, basado en la utilización de agua a alta temperatura y presión como medio de reacción. Este método presenta algunas ventajas frente al método estándar de polimerización, en lo que respecta a la no utilización de disolventes perjudiciales para el medio ambiente, reducción de costes y producción de

estructuras completamente cicladas. El mecanismo propuesto por el que transcurre esta polimerización puede observarse en el siguiente esquema:

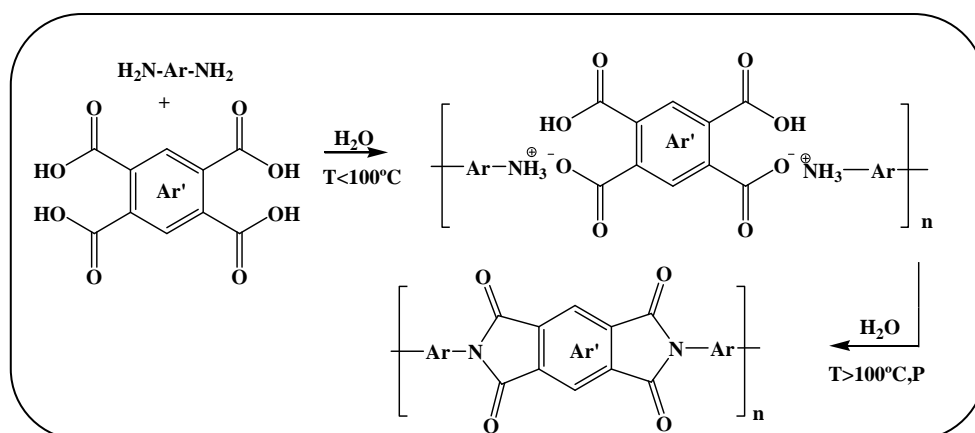


Figura 2.10.- Reacción general para el proceso de imidación acuosa propuesto por Hodgkin⁹⁹.

Mediante un análisis de la bibliografía puede observarse que el método de preparación de la poliimida influye de forma importante en las propiedades finales, puesto que la misma poliimida preparada utilizando disolventes apróticos polares o en disolución acuosa, o en disolventes próticos polares presentaba diferentes porcentajes de impurezas en la matriz polimérica, así como distinto grado de defectos estructurales. Como consecuencia de esto, su capacidad para formar polibenzoxazoles por reorganización térmica en estado sólido también se ve modificada. Y por extensión, estas diferencias producen materiales con propiedades diferentes, en particular en cuanto a materiales para separación de gases.

A pesar de los numerosos artículos que se han publicado confirmando la estructura de polibenzoxazol tras el tratamiento térmico de una α -hidroxipoliimida, recientemente Hodgkin y col.¹⁰⁰ sacaron a la luz un par de trabajos en los que afirman que es poco probable que se obtengan polibenzoxazoles de esta manera y proponen que después del tratamiento térmico lo que se obtiene son estructuras de bifenileno-derivados por un proceso de pirólisis y degradación. Un ejemplo de las estructuras propuestas por Hodgkin puede observarse en el siguiente esquema:

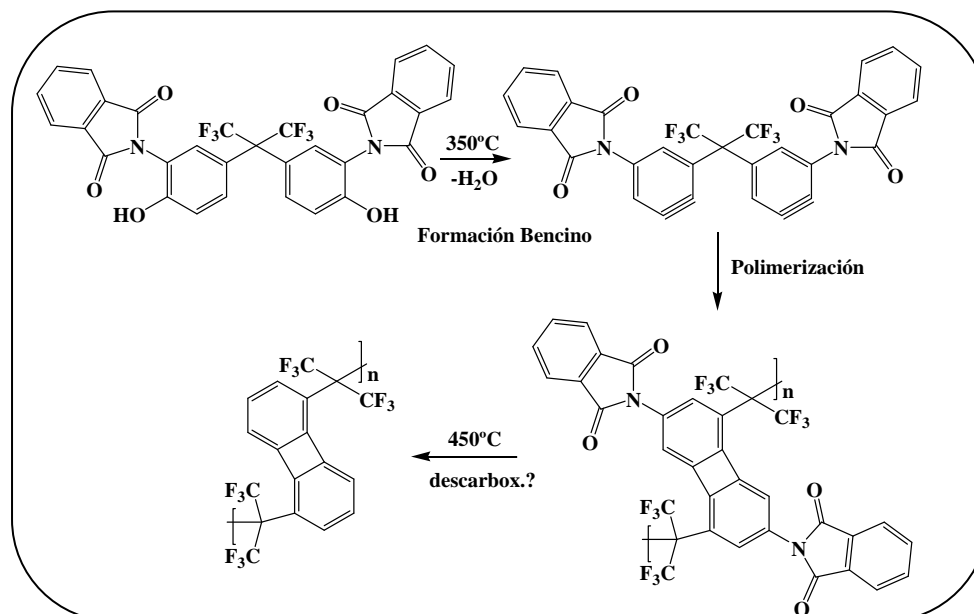


Figura 2.11.- Estructuras de bifenileno-derivados que podrían formarse en el proceso de conversión térmica¹⁰⁰.

Sin embargo, estas afirmaciones parecen haber quedado descartadas con el trabajo realizado por el grupo del Profesor Lee¹⁰¹, donde las evidencias experimentales dejan claro que la reorganización térmica que sufre un α -hidroxipoliimida al ser sometida a tratamientos térmicos en condiciones adecuadas (en términos de temperatura y tiempo de permanencia) origina, sin duda alguna, un polibenzoxazol.

Todos los trabajos publicados en este campo indican la importancia que tiene la formación de estructuras de polibenzoxazol obtenidas por procesos de transposición térmica a alta temperatura y en estado sólido, ya que las membranas producidas por tratamientos a elevadas temperaturas de α -hidroxipoliimidas tienen propiedades de permeación y de selectividad, superiores a la gran mayoría de los polímeros convencionales que se utilizan en separación de gases^{92,102,104}.

Las investigaciones previas sobre la estructura de estos materiales concluyeron que todos los polibenzoxazoles obtenidos a partir de reordenamiento térmico (TR)^{90,103} incluyendo materiales simples utilizados como modelos, eran insolubles y presentaban un importante grado de entrecruzamiento (esto es una ventaja añadida ya que este tipo de entrecruzamientos disminuyen el envejecimiento físico del material y su tendencia a la plastificación). Por ello, de nuevo, el estudio del mecanismo que tenía lugar en la transformación de α -hidroxipoliimidas en unidades de benzoxazol¹⁰⁴ en estado sólido, se hacía cada vez más necesario para conseguir más información estructural. En la siguiente figura se muestra el mecanismo propuesto por Park y col.^{92,104,105} para la ciclación térmica desde una α -hidroxipoliimida a polibenzoxazol.

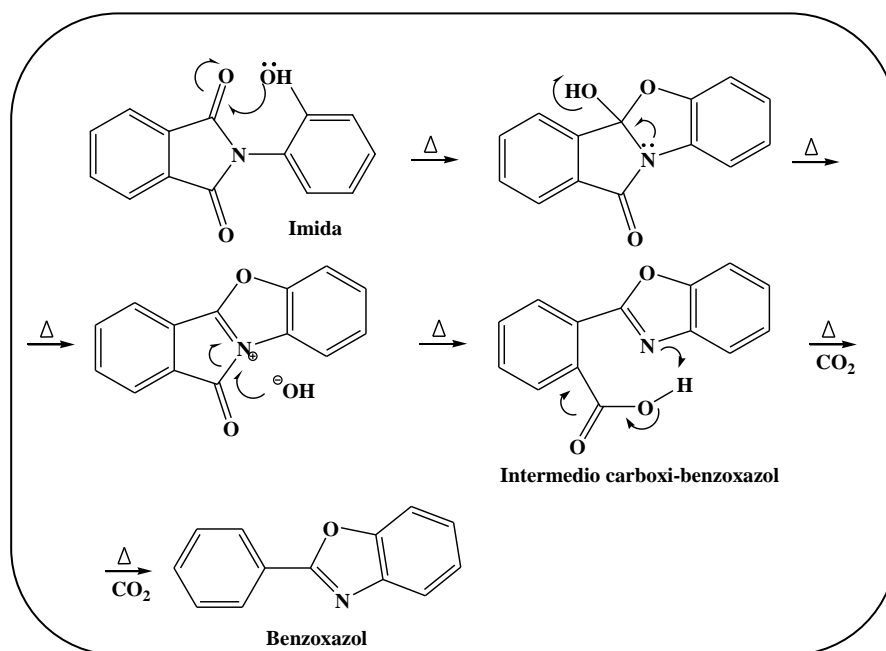


Figura 2.12.- Mecanismo de conversión térmica de una hidroxipoliimida a polibenzoxazol ¹⁰⁵.

En este mecanismo, en primer lugar, y como ya había predicho Tullos, se produce un reordenamiento molecular donde se forma un carboxi-benzoxazol intermedio, cuya reordenación seguida de descarboxilación, en el intervalo de temperaturas comprendido entre 350-450°C, conduce a un benzoxazol completamente aromático como producto de reacción. Cabe señalar que la temperatura a la cual tiene lugar el proceso de reordenamiento térmico depende del tipo de moléculas que constituyan la α -hidroxipoliimida precursora. Por ello, el grado de conversión final a PBO está estrechamente relacionado con la estabilidad térmica, la flexibilidad inherente y con las interacciones que existen entre las cadenas de las α -hidroxipoliimidias precursoras. Estos compuestos intermedios con grupos carboxilos voluminosos en su estructura conducen, tras la ciclodescarboxilación posterior, a la aparición de microhuecos (microcavidades) en la estructura, que provocan que el polibenzoxazol formado posea una alta fracción de volumen libre ¹⁰⁵.

Actualmente, se conoce que los cambios que se dan en polímeros térmicamente reordenados (TR) contribuyen a la mejora del rendimiento en el transporte molecular selectivo a través de las membranas preparadas a partir de TR-PBO. La creación de elementos de volumen libre de forma controlada, es una de las mayores ventajas que existen cuando se preparan polímeros TR, ya que utilizando diferentes estructuras monoméricas y adecuados protocolos térmicos se puede controlar fácilmente la distancia media entre las cadenas poliméricas y elementos de volumen libre. Esto permite preparar membranas para aplicaciones específicas en separación de gases. Se ha comprobado que las membranas procedentes de polímeros TR presentan permeabilidades hasta dos órdenes de magnitud superiores a las permeabilidades de sus precursoras α -hidroxipoliimidias. Estos resultados apoyan la afirmación de que estos polímeros poseen a la vez características de polímeros microporosos y comportamientos similares a los materiales inorgánicos tipo tamiz molecular. Como consecuencia el transporte de gas en estos polímeros se produce a través

de las microcavidades formadas, cuya estructura final explicaría la difusión rápida de los gases y el elevado balance de permselectividad para separaciones de moléculas de gas.

Todos estos hallazgos han abierto una puerta fascinante para lograr avances significativos en los procesos de separación de gases, aunque se debe señalar que existe una necesidad de investigar la importancia que tiene el tamaño, la forma y la interconectividad de los microhuecos en la estructura de este tipo de materiales, así como la importancia del método de preparación del precursor de PBO.

Actualmente es el grupo de Seúl¹⁰⁶⁻¹⁰⁸, es el que más trabajos ha aportado sobre polímeros TRs y sus diversas aplicaciones. Entre ellos cabe destacar el estudio realizado sobre los efectos en la separación de gases que presenta un TR-PBO dependiendo del proceso de imidación que sufra el ácido poliámico precursor. En este trabajo se proponen las vías comunes de imidación térmica, química y química con sililación de la diamina, que se utilizan en la preparación de poliimidas normalmente, y además han aportado nuevos métodos de síntesis como es por ejemplo la imidación térmica en disolución, sobre todo para obtener poliimidas solubles que contengan grupos funcionales. El tipo de imidación llevada a cabo sobre el ácido poliámico parece influir notablemente en la estructura química, solubilidad, propiedades físicas y de transporte de gases de los polibenzoxazoles resultantes. Las diferencias más significativas observadas en el proceso de imidación fueron las siguientes: mientras que la imidación térmica y azeotrópica transcurren a través de ácidos poliámicos intermedios que contienen un grupo hidroxilo libre en su estructura, en la imidación química el intermedio formado es un derivado de acilo.

A continuación se muestra una tabla con los resultados obtenidos por Lee y col.¹⁰⁸ para los TR-PBO anteriormente mencionados:

	Gas Permeability						Ideal Selectivity ^a					
	He	H ₂	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /H ₂	H ₂ /CH ₄	N ₂ /CH ₄
tPBO	2647	4194	4201	1092	284	151	3.8	15	28	1.0	28	1.9
aPBO	356	408	398	81	19	12	4.3	21	34	1.0	35	1.6
cPBO	1656	3612	5568	1306	431	252	3.0	13	22	0.65	14	1.7
sPBO	1775	3585	5903	1354	350	260	3.9	17	23	0.61	14	1.4
PTMSP⁴⁷	6500	17000	34000	9700	6300	15000	1.5	5.4	2.3	0.51	1.1	0.42
PMP⁴⁷	2600	5800	11000	2700	1300	2900	2.1	8.5	3.8	0.53	2.0	0.45
AF 2400⁴⁸	3600	3400	3900	1600	780	600	2.1	5.0	6.5	0.87	5.7	1.3
PIM-1³⁰	1061	2332	3496	786	238	360	3.3	14.7	9.7	0.67	6.5	0.66

^aIdeal selectivities were obtained by the ratio of two gas permeabilities.

Tabla 2.2.- Propiedades de separación de gases de PBOs y otros polímeros¹⁰⁸.

Se observa como las membranas TR-PBO presentan permeabilidades superiores para los gases más pequeños como He (diámetro cinético: 2.6 Å), H₂ (2.89 Å), CO₂ (3.3 Å), O₂ (3.46 Å), N₂ (3.64 Å) y CH₄ (3.8 Å). Además las selectividades para las parejas de gases O₂/N₂, CO₂/N₂ y CO₂/CH₄ se encuentran muy cercanas a los límites de Robeson, incluso en algunos casos lo superan. Los diagramas de Robeson que se obtienen con estos resultados muestran cómo para las parejas O₂/N₂ y CO₂/CH₄, todas las membranas de TR-PBO

superan el límite de 1991, incluso para el diagrama de CO₂/CH₄, algunos TR-PBO superan el límite superior de 2008.

En resumen, se puede afirmar que la preparación de polibenzoxazoles mediante reorganizaciones térmicas en estado sólido es uno de los objetivos más interesantes que se pueden acometer actualmente en el campo de la tecnología de membranas¹⁰⁹, así como su aplicación en separación de gases de alta importancia industrial. Existen muchos criterios para la selección adecuada de membranas como materiales eficientes en separación de gases, dentro de los más importantes está conseguir un elevado flujo de permeación y una selectividad elevada entre parejas de gases¹¹⁰⁻¹¹². También otros factores a tener en cuenta son la estabilidad térmica y mecánica, la existencia de una baja tendencia a la plastificación y al envejecimiento físico, la reproducibilidad y otros aspectos tanto medioambientales como económicos.

Ya se ha mencionado anteriormente que los polímeros TR poseen una serie de microcavidades muy regulares que les confiere ciertas características similares a las de un polímero microporoso. Hoy en día la fabricación de materiales microporosos es un tema en auge en investigación aplicada al almacenamiento de gas, separación, catálisis, conversión y generación de energía, aplicación en microfluidos⁹² etc. La mayoría de los materiales microporosos son de naturaleza inorgánica, por ejemplo: silica, alúmina y zeolitas; sin embargo las recientes investigaciones en este campo han logrado avances y han surgido otro grupo de materiales denominados *metal-organic frameworks* (MOFs), *covalent-organic frameworks* (COFs), *porous aromatic frameworks* (PAFs) y *conjugated-microporous polymers* (CMPs)¹¹³.

Recientemente han aparecido bastantes estudios sobre el volumen libre que presentan los polímeros de microporosidad intrínseca (PIMs)¹¹⁴ y los polímeros térmicamente reordenados (TR)^{96,105}.

En estos polímeros TRs, la principal ventaja que presentan frente a otros materiales microporosos, es que pueden ser diseñados controlando el tamaño y distribución de las microcavidades en el proceso de fabricación del material, en términos de tiempo de tratamiento y temperatura. Como consecuencia, presentan unas selectividades para las parejas de gases O₂/N₂ y CO₂/CH₄ muy competitivas frente a otro tipo de polímeros. Sin embargo, para parejas de gases pequeños como He, H₂ y CO₂, la selectividad presenta valores pobres, porque incluso las cavidades más pequeñas son comparablemente más grandes que el tamaño de poro crítico para el transporte de moléculas de O₂ y CO₂.

A pesar de que los polímeros TRs son buenos candidatos para la separación efectiva de H₂/CO₂, estos polímeros necesitan que la conversión térmica se realice, por cuestiones económicas, a temperaturas inferiores a las obtenidas hasta el momento. Con este objetivo, aparece una nueva estrategia para obtener TR a partir de poli-*o*-hidroxiamidas (POHAs)

rígidas. En esta nueva ruta sintética la obtención de polibenzoxazoles transcurre por pérdida de dos moléculas de agua a una temperatura alrededor de 350°C. El transporte a través de membranas sintetizadas por este método ya había sido descrito por Okamoto y *col.*¹¹⁵ indicando valores prometedores para la permeabilidad de H₂ y la selectividad de la pareja H₂/CO₂.

En este trabajo¹¹⁵ se prepararon membranas β-TR-PBO a partir de poli-*o*-hidroxiamidas por ciclodeshidratación térmica a 350°C durante una hora, y se llevó a cabo el estudio de la dependencia de la temperatura con las propiedades de transporte desde el punto de vista del tamaño de las microcavidades y la distribución de éstas en la matriz polimérica para alcanzar una separación óptima de H₂/CO₂. Basándonos en las dos aproximaciones descritas para formar α-TR-PBO y β-TR-PBO, el objetivo del presente Capítulo ha sido preparar una nueva serie de β-TR-PBO a partir de poli-*o*-hidroxiamidas aromáticas (POHAs) vía ciclodeshidratación térmica del precursor.

Por otra parte, se consideró la posibilidad de que las excelentes propiedades, tanto térmicas como mecánicas que presentan las poliamidas aromáticas como consecuencia de las peculiaridades de su estructura, se mantuviesen tras la introducción de grupos aciloxi, formados esterificando los grupos hidroxilo fenólicos presentes en las poli-*o*-hidroxiamidas. Es decir, estaríamos ante una nueva familia de polímeros que denominamos poli-*o*-aciloxiamidas (PORAs), susceptibles de convertirse también en polibenzoxazoles por tratamiento térmico a elevadas temperaturas, pero evolucionando a través de un carboxi-intermedio en vez de un intermedio hidroxilado. La incorporación de grupos con distintos requerimientos estéricos, implica siempre una modificación sustancial en la fracción de volumen libre entre las cadenas poliméricas, y por consiguiente es de esperar una mejora en las propiedades de separación de gases. Por tanto, la preparación de estos derivados nos va a permitir evaluar las propiedades de los nuevos materiales, poli-*o*-aciloxiamidas (PORAs), y compararlas con las de sus precursores poli-*o*-hidroxiamidas (POHAs).

La idea principal en el desarrollo de este trabajo es obtener a través de variaciones en la estructura de los polímeros precursores, y en el uso de copolímeros, relaciones entre estructura y propiedades, que nos permitan obtener materiales a medida y que a su vez nos permitan diseñar membranas para separación de gases con mejores balances de permselectividad.

2.2 PARTE EXPERIMENTAL

En la Parte Experimental del presente Capítulo se aborda la purificación y síntesis de algunos de los monómeros empleados (diaminas y dicloruros de ácido), así como las reacciones de polimerización utilizadas para sintetizar poli-*o*-hidroxiamidas aromáticas (POHAs).

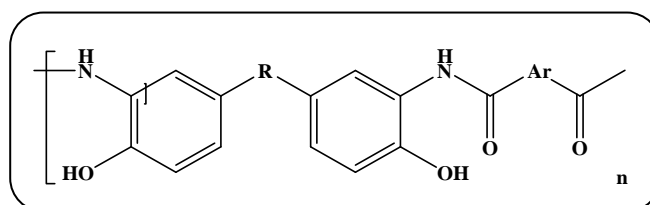


Figura 2.2.1.- Estructura general de una poli-*o*-hidroxiamida (POHA).

En este mismo capítulo se comentan las reacciones de modificación de estas POHAs para formar las poli-*o*-aciloxiamidas correspondientes (PORAs).

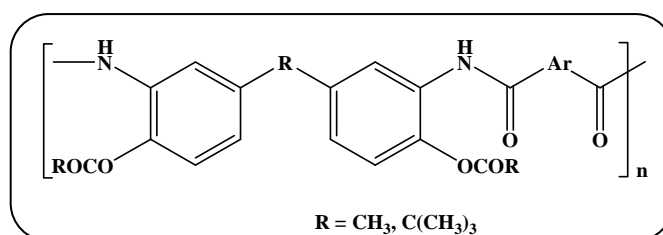


Figura 2.2.2.- Estructura general de una poli-*o*-aciloxiamida (PORA).

Los materiales de partida y disolventes que se recogen a continuación fueron utilizados sin purificación previa o fueron purificados por los métodos que se describen en cada caso.

2.2.1 Reactivos y disolventes

Algunos de los reactivos utilizados en la preparación de poliamidas aromáticas fueron suministrados por Sigma-Aldrich y empleados sin ninguna purificación adicional: la N-metil-2-pirrolidona anhidra, NMP (99.5%), el cloruro de trimetilsililo, TMSC (98.0%) y la piridina anhidra (99.8%). El cloruro de pivaloilo (99.0%) y el anhídrido acético ($\geq 98.0\%$) empleados en la modificación de las poli-*o*-hidroxiamidas también fueron adquiridos, en su máximo grado de pureza, de Sigma-Aldrich.

En la síntesis de monómeros el cloruro de tionilo, SOCl_2 , fue suministrado por Scharlau y destilado a presión reducida previamente a su utilización. La N,N-dimetilformamida, DMF (99.8%), el bisfenol A ($\geq 99.0\%$), la hidracina monohidratada $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (98%) y el catalizador Pd/C 10%wt fueron adquiridos de Sigma-Aldrich y empleados también sin purificación previa.

2.2.2 Síntesis de monómeros

2,2-bis (3-amino-4-hidroxifenil) hexafluoroisopropilideno (APAF)

La diamina 2,2-bis(3-amino-4-hidroxifenil)hexafluoroisopropilideno, **APAF**, ($\geq 99.0\%$) fue suministrada por *Apollo Scientific* y purificada mediante sublimación a presión reducida a una temperatura comprendida entre 225°C-230°C.

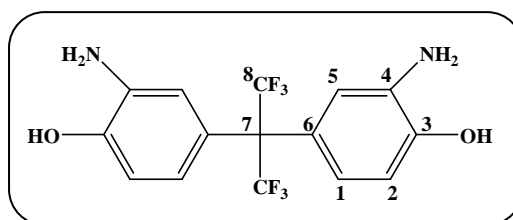


Figura 2.2.3.- 2,2-bis(3-amino-4-hidroxifenil)hexafluoroisopropilideno, **APAF**.

Pf: 246°C

Análisis elemental para $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2$:

Calculado: C: 49.19%; H: 3.30%; F: 31.12%; N: 7.67%

Encontrado: C: 49.79%; H: 3.24%; F: 31.12%; N: 7.76%

Análisis espectroscópico:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm); 9.3 (s, 2H, OH), 6.6 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, H_2), 6.5 (s, 1H, H_1), 6.4 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, H_5), 4.6 (s, 2H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm); 144.7 (C_3), 136.4 (C_6), 124.1 (C_4), 118.3 (C_1), 116.3 (C_2), 113.4 (C_5), 109.8 (C_7), 63.6 (C_8).

2,2-bis (3-amino-4-hidroxifenil) propano (APA)

La diamina 2,2-bis-(3-amino-4-hidroxifenil) propano, **APA**, se preparó a partir de bisfenol A, siguiendo el siguiente procedimiento:

Se disolvieron 20 gramos (87.6 mmol) de bisfenol A (recristalizado previamente en tolueno) en 100 ml de acetona. La mezcla de reacción se enfrió hasta 0°C con un baño de hielo y agua. A continuación se fueron añadiendo lentamente durante 30 minutos 17 ml de ácido nítrico concentrado. Una vez finalizada la adición, la mezcla se dejó evolucionar hasta temperatura ambiente, y la disolución de color anaranjado resultante se agitó durante 12 h. Transcurrido este tiempo se añadieron 50 ml de agua destilada y se mantuvo la agitación durante 10 minutos más. El sólido amarillo formado (2,2-bis-(3-nitro-4-hidroxifenil)

propano) se filtró y se secó durante 12h a vacío a 90°C. El rendimiento obtenido corresponde a un 94%. No se llevó a cabo ningún proceso de purificación adicional para el compuesto nitrado.

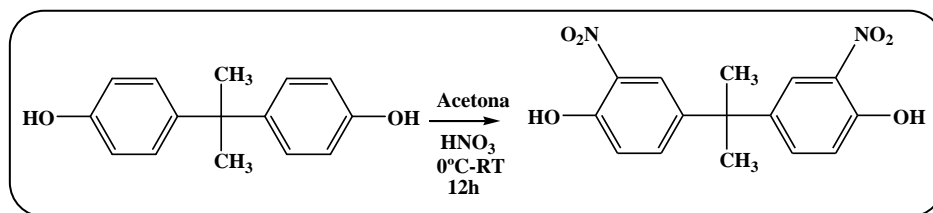


Figura 2.2.4.- Síntesis de 2,2-bis-(3-nitro-4-hidroxifenil) propano⁸⁸.

La reducción del compuesto 2,2-bis-(3-nitro-4-hidroxifenil) propano se llevó a cabo de la siguiente manera:

En un matraz de tres bocas se introdujeron 10 gramos (31.4mmol) del compuesto dinitrado y se disolvieron en 50 ml de etanol absoluto. A la masa de reacción se le añadió un 10% de catalizador Pd/C (0.5 wt%). Seguidamente se añadieron lentamente durante una hora 10 ml de hidracina monohidrato manteniendo la temperatura a 0°C. Una vez superada la etapa exotérmica y completada la adición de la hidracina, se calentó a reflujo durante 2h. Transcurrido el tiempo se filtró la disolución sobre Celite[®] para eliminar el catalizador y se obtuvo un filtrado de color naranja que se recrystalizó en metanol. El sólido formado se separó por filtración y se lavó con agua y éter frío. Finalmente se obtuvieron unos cristales blancos que se secaron a vacío durante 12h a 80°C. El rendimiento fue de un 88%.

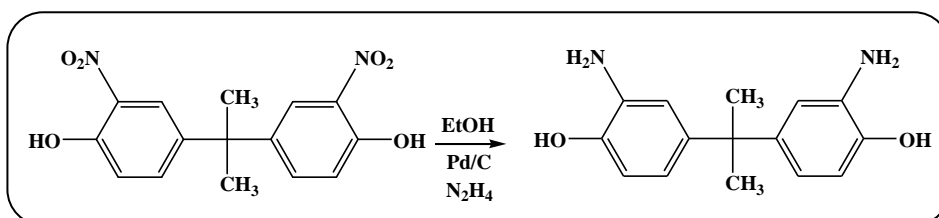


Figura 2.2.5.- Síntesis de 2,2-bis-(3-amino-4-hidroxifenil) propano.

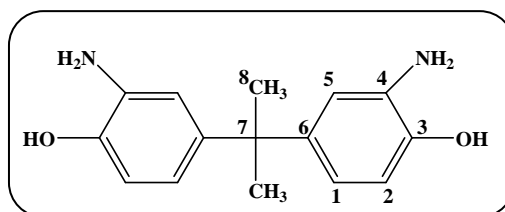


Figura 2.2.6.- 2,2-bis (3-amino-4-hidroxifenil) propano, **APA**.

Pf: 263°C

Análisis elemental para C₁₅H₁₈N₂O₂:

Calculado: C: 69.74%; H: 7.02%; N: 10.84%

Encontrado: C: 69.35%; H: 7.15%; N: 11.02%

Análisis espectroscópico:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm); 8.6 (s, 1H, OH), 6.5 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, H_2), 6.4 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H, H_5), 6.2 (dd, $J = 8.1$ Hz, 1.8 Hz, 1H, H_1), 4.3 (s, 2H, NH), 1.4 (s, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm); 142.4 (C_3), 141.4 (C_6), 135.4 (C_4), 114.4 (C_1), 113.5 (C_2), 113.4 (C_5), 40.8 (C_7), 30.9 (C_8).

Cloruro de isoftaloilo (**IPC**)

El cloruro de isoftaloilo **IPC** (≥ 99.0 % Aldrich) se purificó mediante recristalización en hexano y a continuación sublimación a presión reducida a 50-60°C.

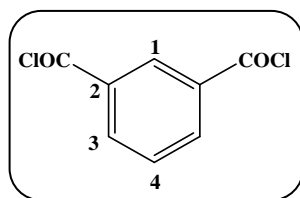


Figura 2.2.7.- Cloruro de isoftaloilo, **IPC**.

Pf: 43-44°C

Análisis elemental para $\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_2$:

Calculado: C: 47.33%; H: 1.99%; Cl: 34.92%

Encontrado: C: 46.89%; H: 1.98%; Cl: 34.89%

Análisis espectroscópico:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm); 8.8 (t, $J = 1.5$ Hz, 1H, H_1), 8.4 (dd, $J = 7.5$ Hz, 1.5 Hz, 2H, H_3), 7.7 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H, H_4).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm); 167.0 (CO), 137.38 (C_3), 134.7 (C_2), 133.7 (C_1), 129.7 (C_4).

Cloruro de tereftaloilo (**TC**)

El cloruro de tereftaloilo, **TC** (≥ 99.0 % Aldrich) se purificó mediante recristalización en hexano y a continuación sublimación a presión reducida a 70°C.

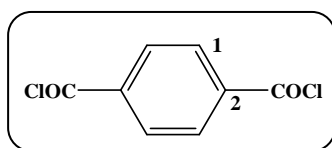


Figura 2.2.8.- Cloruro de tereftaloilo, **TC**.

Pf: 79-81°C

Análisis elemental para $C_8H_4Cl_2O_2$

Calculado: C: 47.33%; H: 1.99%; Cl: 34.93%

Encontrado: C: 46.92%; H: 1.97%; Cl: 35.06%

Análisis espectroscópico:

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm); 8.2 (m, 4H, H_I).

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm); 167.7 (CO), 138.3 (C_2), 131.5 (C_I).

Cloruro *para*-sulfonildibenzoílo (DSC)

El cloruro *para*-sulfonildibenzoílo (**DSC**), se sintetizó a partir del correspondiente diácido (DSA, *Aldrich* pureza del 98 %), por tratamiento con cloruro de tionilo ($SOCl_2$) (10-15 veces la cantidad estequiométrica añadida de diácido). Se añadieron unas gotas de DMF como catalizador, y la reacción se mantuvo a reflujo durante 3-4 horas. La disolución final se dejó enfriar durante unos minutos, pasados los cuales se procedió a eliminar el exceso de $SOCl_2$ mediante destilación a presión reducida a una temperatura de 40-50°C. Antes de llegar a sequedad se añadió tolueno anhidro, que posteriormente se eliminó por destilación a 60-70°C, con el objeto de arrastrar todo el $SOCl_2$ residual y lavar el producto. El crudo de color verde claro se disolvió primeramente en tolueno a reflujo (proporción en peso 1:30 DSC: tolueno) en presencia de carbón activo para eliminar su coloración verdosa, y forzando su precipitación sumergiendo el filtrado en un baño de aire líquido o nieve carbónica y acetona (-78°C). Finalmente, el producto en forma de cristales blancos se purificó más exhaustivamente mediante sublimación a presión reducida a 160-170 °C, obteniéndose un rendimiento del 90%.

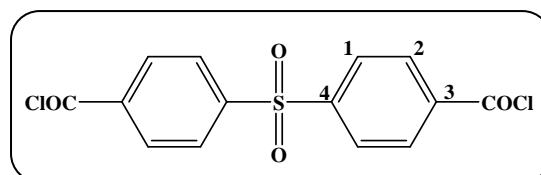


Figura 2.2.9.- Cloruro *para*-sulfonildibenzoílo, **DSC**.

Pf: 162°C

Análisis elemental para $C_{14}H_8O_4S_2Cl_2$:

Calculado: C: 49.00%; H: 2.35%; S: 9.34%; Cl: 20.66%

Encontrado: C: 48.90%; H: 2.30%; S: 9.29%; Cl: 20.63%

Análisis espectroscópico:

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm); 8.2 (d, $J = 8.1$ Hz, 4H, H_2); 8.1 (d, $J = 8.1$ Hz, 4H, H_I).

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm); 167.2 (CO), 146.3 (C_4), 137.6 (C_3), 132.26 (C_2), 128.6 (C_I).

Cloruro *para*-hexafluoropropilidendibenzoílo (**6FC**)

El cloruro de *para*-hexafluoropropilidendibenzoílo (**6FC**), se sintetizó a partir del diácido 4,4'-(hexafluoropropilideno) bis (benzoico) (**6FA** pureza del 98 % *Aldrich*) con cloruro de tionilo (SOCl_2) como disolvente y reactivo (10-15 veces la cantidad molar añadida de diácido). Se añadieron unas gotas de DMF como catalizador, y la reacción se mantuvo a reflujo ($T = 90^\circ\text{C}$) durante 3-4 horas. La disolución final se dejó enfriar durante unos minutos, pasados los cuales se procedió a eliminar el exceso de SOCl_2 mediante destilación a presión reducida a una temperatura de $40\text{-}50^\circ\text{C}$. Antes de llegar a sequedad se añadió tolueno anhidro, que posteriormente se eliminó por destilación a $60\text{-}70^\circ\text{C}$, con el objeto de arrastrar todo el SOCl_2 residual y lavar el producto. El aceite de color marrón claro primeramente se disolvió en hexano a reflujo (proporción en peso 1:30 **6FC**:Hexano) en presencia de carbón activo. El filtrado se mantuvo a baja temperatura durante 8 horas para forzar la precipitación del sólido. Finalmente el producto se purificó mediante sublimación a presión reducida a $80\text{-}90^\circ\text{C}$. Rendimiento del 80%.

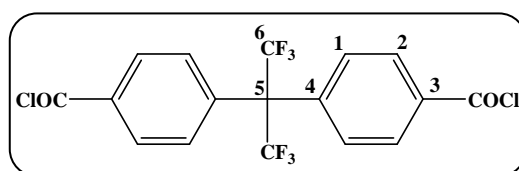


Figura 2.2.10.- Cloruro *para*-hexafluoropropilidendibenzoílo, **6FC**.

Pf: 91°C

Análisis elemental para $\text{C}_{17}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{F}_6\text{O}_2$

Calculado: C: 47.58 %; H: 1.88%; Cl: 16.52%; F: 26.56%

Encontrado: C: 47.80%; H: 1.93%; Cl: 16.31%; F: 26.82%

Análisis espectroscópico:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm); 8.2 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, H_2), 7.5 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, H_1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm); 168.10 (CO), 139.8 (C_4), 134.4 (C_2), 131.4 (C_3), 125.09 (C_1), 109.2 (C_6), 64.9 (C_5).

2.2.3 Síntesis de poli-*o*-hidroxiamidas

La síntesis de poli-*o*-hidroxiamidas se llevó a cabo por el método de policondensación a baja temperatura. Las diaminas empleadas fueron la APAF y APA en combinación con distintos dicloruros de ácido. La combinación de cuatro dicloruros de ácido con las dos *o*-dihidroxiaminas dio lugar a la formación de ocho poliamidas aromáticas. Todas estas poliamidas se obtuvieron siguiendo el procedimiento general que se describe a continuación:

En un matraz de tres bocas bajo atmósfera inerte se añadieron 10 mmoles de la diamina correspondiente y 10 ml de N-metil-2-pirrolidona (NMP). La mezcla se agitó

mecánicamente a temperatura ambiente hasta la completa disolución de la diamina. A continuación se bajó la temperatura a 0°C mediante un baño de hielo, y se añadieron lentamente 40 mmol de cloruro de trimetilsililo (TMSCl) y 40 mmol de piridina. Se retiró el baño de hielo y se agitó a temperatura ambiente unos 15 minutos para asegurar la formación de la diamina sililada. Transcurrido ese tiempo, se enfrió de nuevo a 0°C, y se añadieron lentamente 10 mmoles del dicloruro de ácido correspondiente junto con otros 10 ml de NMP. La mezcla de reacción se agitó a 0°C durante todo el transcurso de la reacción (4-6h), y seguidamente se dejó evolucionar durante una noche a temperatura ambiente. Al día siguiente la masa de reacción se precipitó en 1000 ml de agua, y se lavó con distintas fracciones de agua/etanol 50:50. La POHA precipitada se lavó posteriormente en agua/etanol durante un día, y se secó a vacío durante una noche a 180°C. Los rendimientos obtenidos en las polimerizaciones fueron cuantitativos en todos los casos.

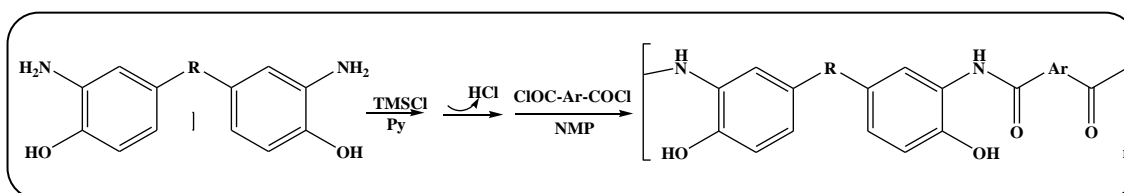


Figura 2.2.11.- Reacción general de polimerización para poli-*o*-hidroxiamidas.

Con el fin de mantener el polímero en disolución a lo largo del proceso de polimerización, en algunos casos se han utilizado disoluciones más diluidas, optimizando la concentración de monómero para cada polímero.

2.2.4 Síntesis de poli-*o*-aciloxiamidas

La preparación de poli-*o*-aciloxiamidas (PORAs) se llevó a cabo a partir de poli-*o*-hidroxiamidas por reacción con agentes acilantes: cloruro de pivaloilo y anhídrido acético, en medio básico y a baja temperatura, tal como se indica en el esquema de reacción:

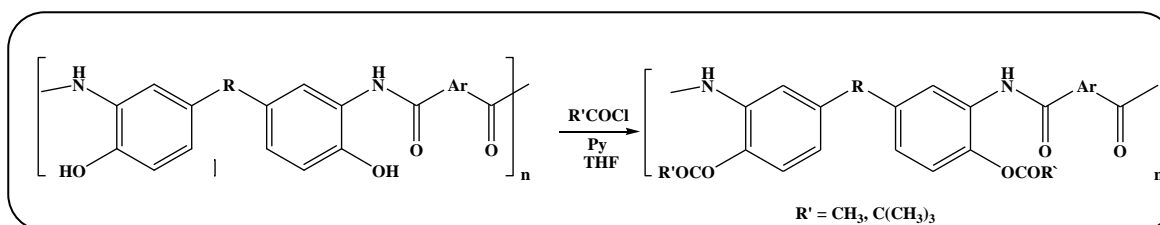


Figura 2.2.12.- Síntesis general de poli-*o*-aciloxiamidas.

En un matraz de tres bocas bajo atmósfera inerte se añadieron 10 mmoles del polímero precursor (POHA correspondiente en cada caso) y 10 ml de THF. La mezcla se agitó mecánicamente a temperatura ambiente hasta la completa disolución de la poli-*o*-

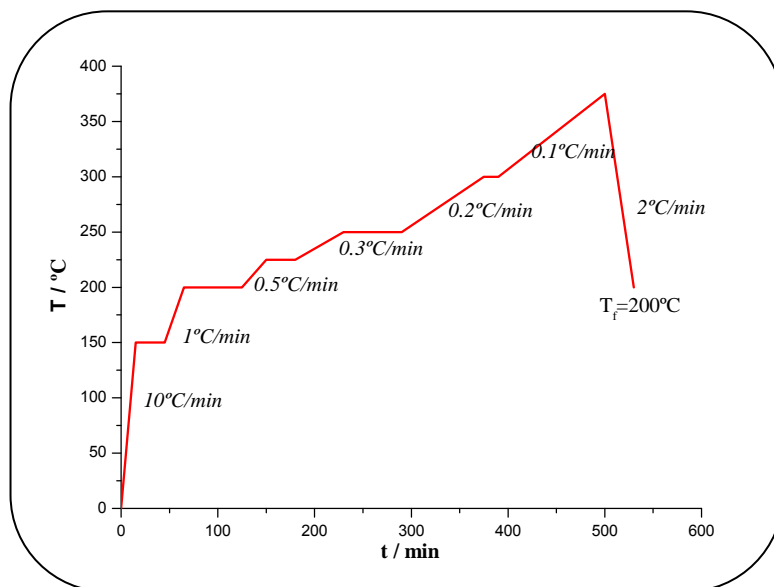
hidroxiamida. A continuación se disminuyó la temperatura a 0°C mediante un baño de hielo, y se añadieron 50 mmol de piridina como base que posibilite la esterificación de los grupos hidroxilos de los polímeros precursores. Pasados 15 minutos se adicionó lentamente 50 mmol del reactivo acilante empleado en cada caso y se dejó evolucionar la reacción hasta temperatura ambiente. Transcurrido ese tiempo la mezcla de reacción se precipitó en una cantidad de agua adecuada, de la misma forma que se hizo con las poli-*o*-hidroxiamidas precursoras. Se consigue aislar de esta manera el polímero modificado, que se lava de forma cuidadosa con agua para finalmente secarse a vacío durante una noche a 100°C.

2.2.5 Conversión térmica a polibenzoxazol: membranas β -TR- PBO

El procedimiento para la formación de películas poliméricas de poli-*o*-hidroxiamidas fue el siguiente: se prepararon disoluciones de los polímeros de partida en NMP (N-metil-2-pirrolidona) en una concentración al 10% en peso. Una vez homogeneizada y filtrada (con microfiltros de polifluoruro de vinilideno (PVDF) de 5 micras) la disolución de polímero, se extendió sobre un vidrio. Posteriormente esta película polimérica se sometió a un tratamiento térmico para eliminar, en el mayor grado posible, el disolvente ocluido entre las cadenas del polímero. Para ello se calentó la película polimérica de forma gradual y en condiciones de vacío, de la siguiente manera: 80°C (12h), 100°C (2h), 120°C (2h), 150°C (1h), 170°C (1h), 180°C (1h) y 200°C (1h). Las películas poliméricas tuvieron un espesor comprendido entre 40-50 μm .

La conversión térmica a polibenzoxazol tuvo lugar sometiendo a las películas de POHA a un protocolo de calentamiento (alcanzando como límite superior los 375°C para asegurar su reestructuración total a polibenzoxazol), en un horno pirolizador Carbolite CTF 1200 bajo atmósfera de nitrógeno. Los tratamientos y las velocidades de calentamiento fueron optimizados en cada caso, mediante los estudios y análisis termogravimétricos realizados previamente a diferentes temperaturas y barridos. La caracterización de la presencia del polibenzoxazol se comprobó mediante espectroscopía de infrarrojo (FTIR-ATR) tras el tratamiento a diferentes temperaturas. El tratamiento térmico realizado para conseguir la conversión completa a polibenzoxazol constó de los pasos que se indican a continuación:

Figura 2.2.13.- Tratamientos térmicos para la conversión a PBO a partir de POHA.



<i>T° (°C)</i>	<i>Velocidad (°C/min)</i>	<i>Tiempo permanencia (s)</i>
150	10	45
200	1	60
225	0.5	30
250	0.3	60
300	0.2	15
375	0.1	1
200	1	-

En el caso de las PORAs, el procedimiento para hacer las películas poliméricas fue el mismo que el utilizado en el caso de POHAs, con la diferencia de que en este caso el disolvente utilizado para la disolución del polímero fue tetrahidrofurano (THF). El tratamiento térmico se realizó a 120°C en vacío para eliminar el disolvente residual en la película (dada la menor estabilidad térmica como se deduce de sus termogramas), y se mantuvo a esa temperatura durante 24h. Posteriormente, en los estudios de estabilidad térmica se comprobó que estas PORAs sufren un mecanismo de degradación cuando se las somete a temperaturas por encima de los 200°C, lo cual imposibilitó la obtención de los esperados polibenzoxazoles. Este punto se discutirá ampliamente en el apartado de propiedades térmicas.

2.2.6 Técnicas de Caracterización

Los polímeros sintetizados se caracterizaron mediante análisis elemental; la asignación estructural se hizo en base a técnicas de espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN ^1H , ^{13}C y HSQC), y de infrarrojo y la valoración cualitativa del peso molecular, por viscosimetría. Además se determinó la solubilidad de los mismos, como un parámetro importante asociado a la procesabilidad de los materiales. A continuación se recogen las tablas con los acrónimos y estructuras químicas de cada polímero sintetizado en este capítulo.

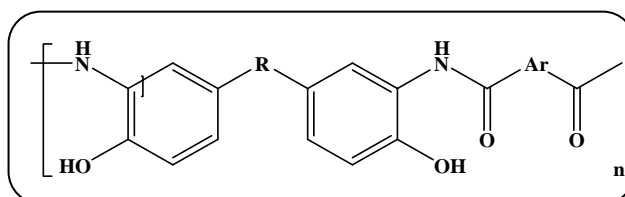


Figura 2.2.1.- Estructura general de una poli-*o*-hidroxiamida (POHA).

Tabla 2.2.1.- Poli-*o*-hidroxiamidas derivadas de las diaminas APAF y APA.

Polímero Acrónimo	R	Ar
APAF-IP		
APAF-T		
APAF-6F	$\text{C}(\text{CF}_3)_3$	
APAF-DFS		
APA-IP		
APA-T		
APA-6F	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	
APA-DFS		

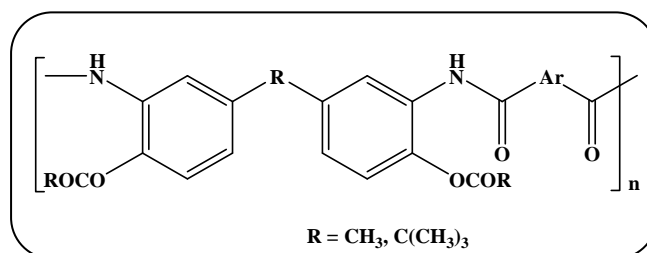


Figura 2.2.2.- Estructura general de una poli-*o*-aciloxiamida (PORA).

Tabla 2.2.2.- Poli-*o*-aciloxiamidas sintetizadas.

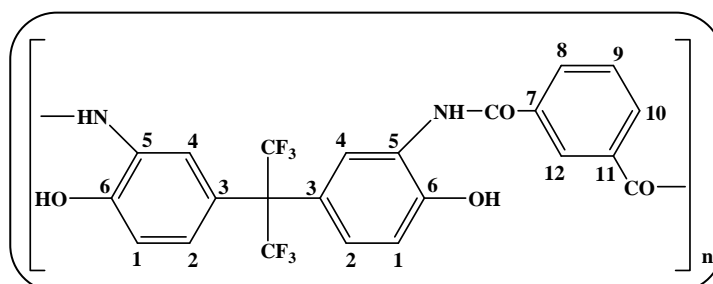
Polímero Acrónimo	R	Ar
APAF-IP-Ac APAF-IP-Pv	CH ₃ (CH ₃) ₃	
APAF-T-Ac APAF-T-Ac		
APAF-6F-Ac APAF-6F-Pv		
APAF-DFS-Ac APAF-DFS-Pv		

2.2.6.1 Resonancia magnética nuclear (RMN)

La caracterización por RMN de ¹H y ¹³C, tanto para monómeros como para polímeros, se llevó a cabo en un equipo Varian AV Agilan trabajando a 400 MHz, con DMSO-*d*₆ o CDCl₃ como disolventes y la señal residual del disolvente como referencia interna. Las muestras se prepararon disolviendo 10-20 mg de compuesto en cloroformo o dimetilsulfóxido deuterados. A continuación se recogen los desplazamientos químicos de las señales que aparecen en los espectros de protón y de carbono de todos los polímeros sintetizados.

➤ Poli-*o*-hidroxiamidas

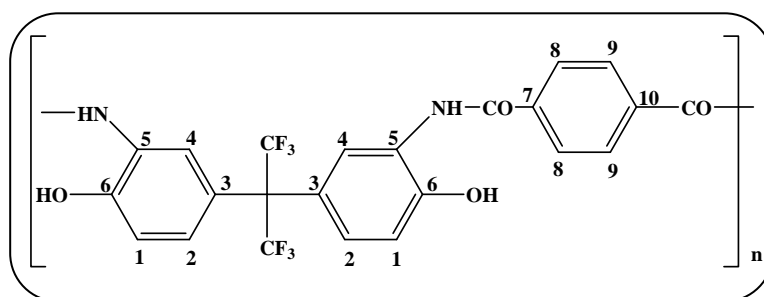
POHA: APAF-IP



$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm); 10.3 (s, 2H, *NH*), 9.7 (s, 2H, *OH*), 8.5 (s, 1H, H_{12}), 8.1 (d, $J = 7.9\text{Hz}$, 2H, H_8, H_{10}), 7.9 (s, 2H, H_4), 7.6 (t, $J = 7.9\text{Hz}$, 1H, H_9), 7.0 (s, 4H, H_1, H_2).

$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm); 165.0 ($-\text{CONH}-$), 150 (C_6), 134.6 (C_5), 130.6 (C_8, C_{10}), 128.6 (C_9), 127.3 (C_2), 126.7 (C_7), 126.5 (C_4), 123.5 (C_7), 123.0 (C_{11}), 122.5 (C_3), 115.6 (C_1), 109.0 (CF_3), 62.0 ($\text{C}(\text{CF}_3)_2$).

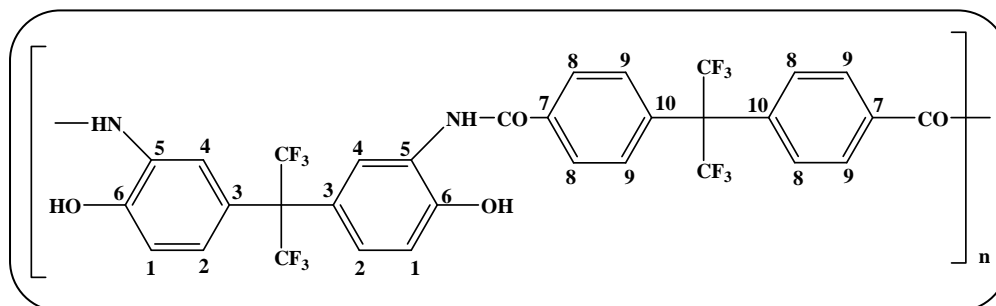
POHA: APAF-T



$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm); 10.3 (s, 2H, *NH*), 9.7 (s, 2H, *OH*), 8.1 (s, 4H, H_8, H_9), 7.9 (s, 2H, H_4), 7.04 (s, 4H, H_1, H_2).

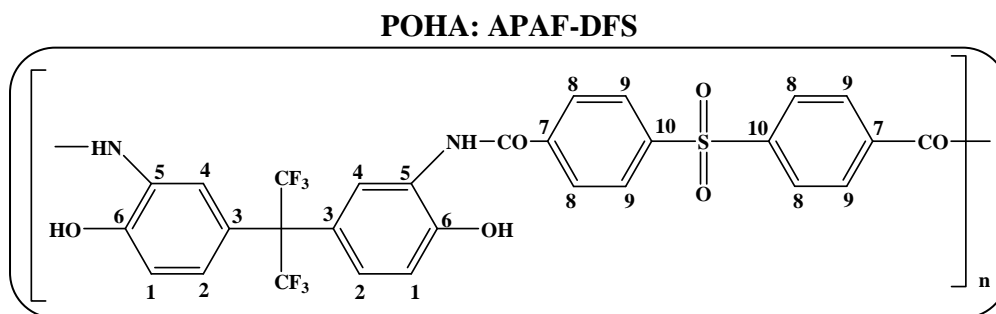
$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm); 169.0 ($-\text{CONH}-$), 150.2 (C_6), 136.9 (C_5), 127.3 (C_8, C_9), 125.1 (C_4), 127.0 (C_2), 126.9 (C_1), 123.0 (C_7), 122.0 (C_3), 109.6 (CF_3), 63.1 ($\text{C}(\text{CF}_3)_2$).

POHA: APAF-6F



$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm); 10.3 (s, 2H, *NH*), 9.7 (s, 2H, *OH*), 8.0 (dd, $J = 18.0\text{ Hz}, 7.8\text{ Hz}$, 4H, H_8), 7.8 (s, 2H, H_4), 7.4 (dd, $J = 18.0\text{ Hz}, 7.8\text{Hz}$, 4H, H_9), 7.02 (s, 4H, H_1, H_2).

$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm); 164.0 ($-\text{CONH}-$), 150.2 (C_6), 136.0 (C_5), 135.0 (C_{10}), 129.6 (C_9), 127.9 (C_8), 127.5 (C_3), 127.3 (C_7), 125.4 (C_4), 122.0 (C_2), 115.5 (C_1), 109.8 (CF_3), 63.2 ($\text{C}(\text{CF}_3)_2$).



^1H -RMN (400 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm); 10.3 (s, 2H, NH), 9.8 (s, 2H, OH), 8.1 (s, 8H, H_8, H_9), 7.8 (s, 2H, H_4), 7.0 (s, 4H, H_1, H_2).

^{13}C -RMN (100 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm); 163.9 (-CONH-), 150.5 (C_6), 143.2 (C_5), 139.1 (C_{10}), 129.4 (C_9), 127.8 (C_8), 127.7 (C_3), 127.5 (C_7), 125.4 (C_4), 122.8 (C_2), 116.1 (C_1), 109.7 (CF_3), 63.5 ($C(CF_3)_2$).

A continuación a modo de ejemplo se muestran los espectros de ^1H y ^{13}C de las POHAs APAF-IP y APAF-T respectivamente.

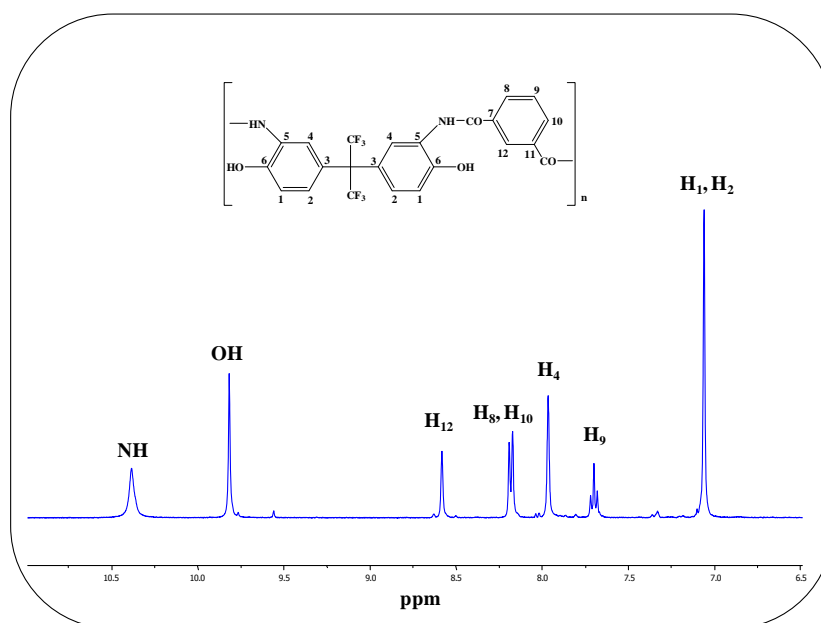


Figura 2.2.14.- Espectro ^1H -RMN de la poli-*o*-hidroxiamida APAF-IP.

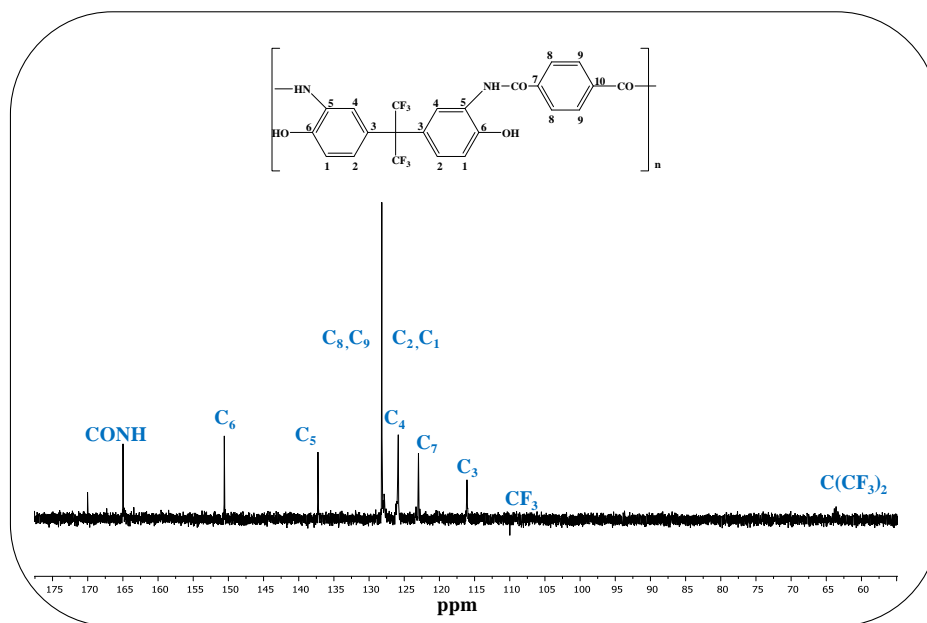
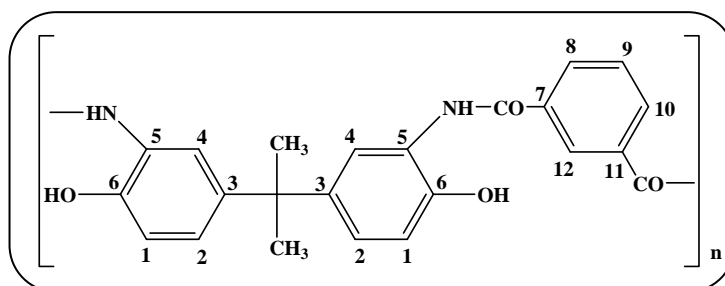


Figura 2.2.15.- Espectro ^{13}C -RMN de la poli-*o*-hidroxiamida APAF-T.

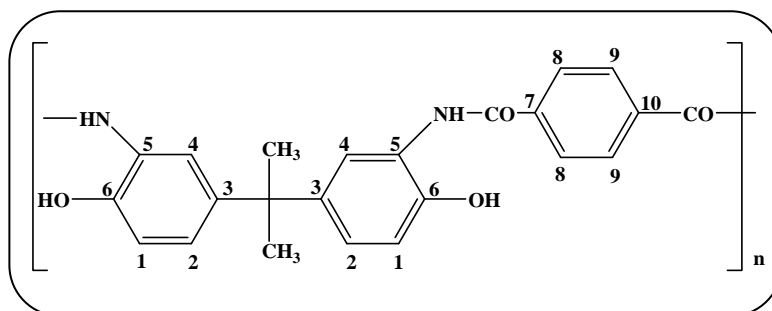
POHA: APA-IP



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm); 9.7 (s, 2H, OH), 9.5 (s, 2H, NH), 8.5 (s, 1H, H_{12}), 8.1 (d, $J = 7.7\text{Hz}$, 2H, H_8, H_{10}), 7.6 (t, $J = 7.7\text{Hz}$, 1H, H_9), 7.5 (d, $J = 1.8\text{Hz}$, 2H, H_4), 6.9 (dd, $J = 8.5\text{ Hz}, 1.8\text{ Hz}$, 2H, H_2), 6.8 (d, $J = 8.5\text{Hz}$, 2H, H_1), 1.6 (s, 6H, CH_3).

$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm); 164.8 (-CONH-), 147.5 (C_6), 141.3 (C_5), 134.6 (C_3), 130.7 ($\text{C}_8, \text{C}_{10}$), 128.6 (C_7), 128.5 (C_9), 124.9 (C_{12}), 124.3 (C_{11}), 124.0 (C_2), 122.5 (C_4), 115.5 (C_1), 39.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 31.0 (CH_3).

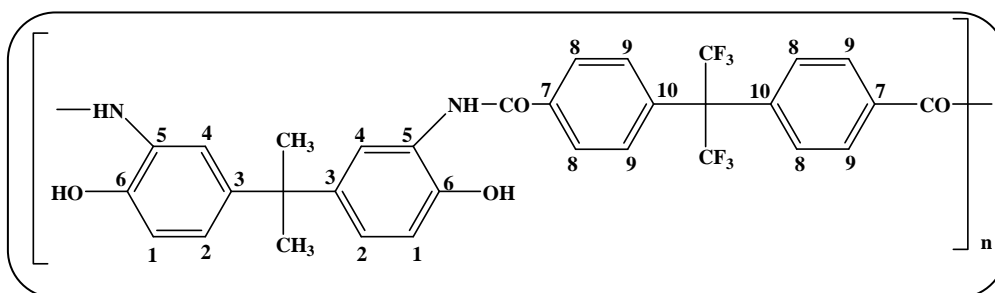
POHA: APA-T



$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm); 9.7 (s, 2H, NH), 9.5 (s, 2H, OH), 8.1 (s, 4H, H_8 , H_9), 7.6 (s, 2H, H_4), 6.9 (d, $J = 8.4\text{Hz}$, 4H, H_1 , H_2), 1.6 (s, 6H, CH_3).

$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm); 164.6 ($-\text{CONH}-$), 147.3 (C_6), 141.3 (C_5), 136.9 (C_3), 127.2 (C_8 , C_9), 124.3 (C_7), 123.7 (C_2), 122.09 (C_4), 115.25 (C_1), 38.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 31.0 (CH_3).

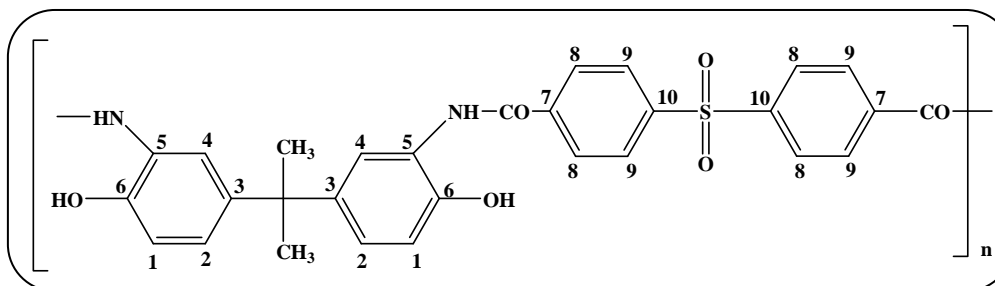
POHA: APA-6F



$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm); 9.7 (s, 2H, NH), 9.5 (s, 2H, OH), 8.1 (s, 4H, H_8), 7.6 (s, 2H, H_4), 7.5 (s, 4H, H_9), 6.9 (d, $J = 13.1\text{Hz}$, 2H, H_2), 6.8 (d, $J = 10.8\text{Hz}$, 2H, H_1), 1.6 (s, 6H, CH_3).

$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm); 164.4 ($-\text{CONH}-$), 147.5 (C_6), 141.4 (C_5), 136.2 (C_3), 135.6 (C_{10}), 135.1 (C_9), 130.2 (C_8), 128.2 (C_4), 125.1 (C_7), 122.7 (C_2), 115.9 (C_1), 31.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 31.0 (CH_3).

POHA: APA-DFS



$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm); 9.7 (s, 2H, NH), 9.4 (s, 2H, OH), 8.1 (d, $J = 20.6\text{Hz}$, 8H, H_8, H_9), 7.5 (s, 4H, H_4), 6.8 (d, $J = 21.6\text{Hz}$, 2H, H_2), 6.8 (d, $J = 21.6\text{Hz}$, 2H, H_1), 1.6 (s, 6H, CH_3).

$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm); 164.2 ($-\text{CONH}-$), 147.6 (C_6), 142.4 (C_5), 136.6 (C_3), 136.5 (C_{10}), 134.1 (C_9), 129.1 (C_8), 128.6 (C_4), 124.2 (C_7), 123.1 (C_2, C_4), 116.0 (C_1), 31.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 31.0 (CH_3).

Como ejemplos de esta serie se muestran los espectros de ^1H de las POHAs APA-6F y APA-DFS respectivamente.

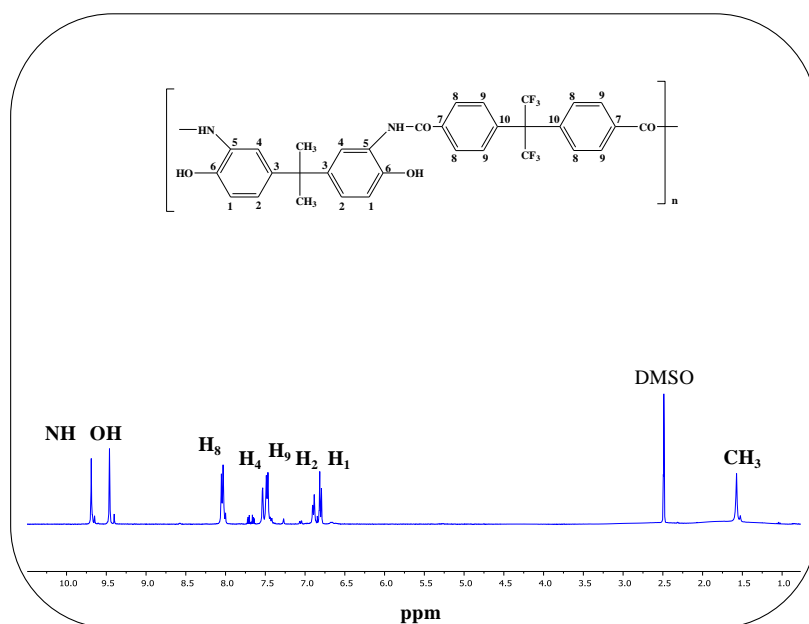


Figura 2.2.16.- Espectro $^1\text{H-RMN}$ de la poli-*o*-hidroxiamida APA-6F.

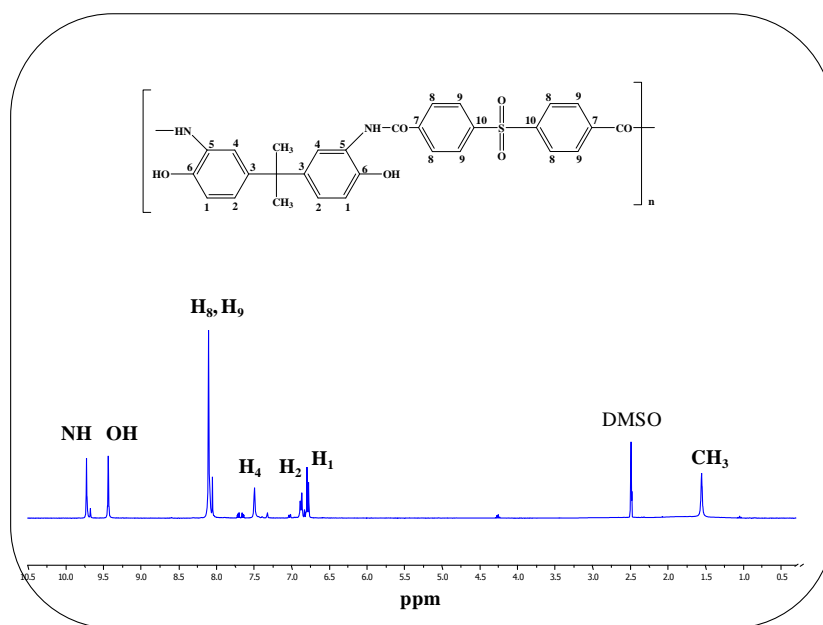
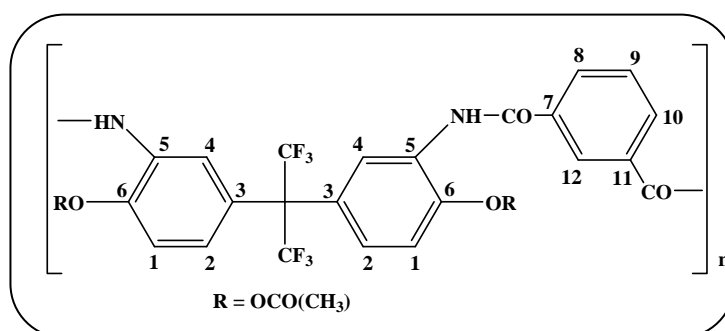


Figura 2.2.17.- Espectro ^1H -RMN de la poli-*o*-hidroxiamida APA-DFS.

➤ **Poli-*o*-aciloxiamidas:**

En la caracterización de las poli-*o*-aciloxiamidas se han analizado las señales que experimentalmente presentan una modificación importante y sistemática respecto de la poli-*o*-hidroxiamida de partida.

PORA: APAF-IP-Ac

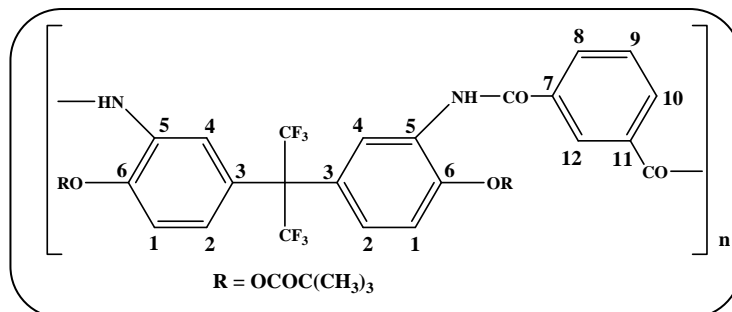


^1H -NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm); 10.3 (s, 2H, NH), 8.7 (s, 1H, H_{12}), 8.3 (d, $J = 7.8\text{Hz}$ 2H, H_8, H_{10}), 7.9 (s, 2H, H_4), 7.4 (t, $J = 7.8\text{Hz}$, 1H, H_9), 7.3 (d, $J = 7.1\text{Hz}$, 2H, H_1), 7.2 (d, $J = 7.1\text{Hz}$, 2H, H_2), 2.2 (s, 6H, CH_3).

^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm); 174.3 (-COO-), 163.8 (-CONH-), 143.0 (C_6), 135.0 (C_5), 130.8 (C_8, C_{10}), 128.6 (C_9), 127.3 (C_2), 126.7 (C_{12}), 126.5 (C_4), 125.5 (C_7), 123.0 (C_{11}), 122.5 (C_3), 115.6 (C_1), 109.0 (CF_3), 62.0 ($\text{C}(\text{CF}_3)_2$), 20.3 (CH_3). La acetilación del hidroxilo fenólico se comprueba en la señal del grupo carboxilo [174.3 (-COO-)], y en

el desplazamiento a campo alto del carbono aromático unido al oxígeno del éster [143.0 (C_6)].

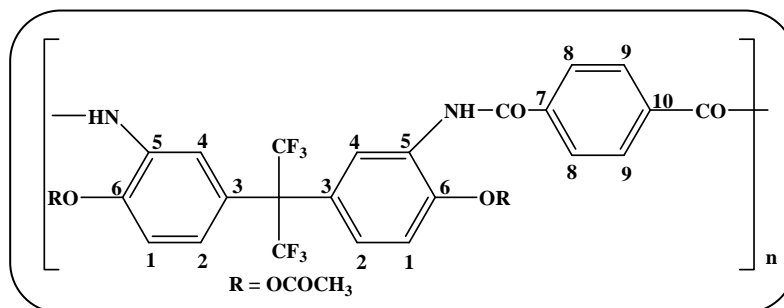
PORA: APAF-IP-Pv



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm); 10.3 (s, 2H, NH), 8.5 (s, 1H, H_{12}), 8.2 (d, $J = 7.4\text{Hz}$, 2H, H_8, H_{10}), 7.6 (s, 2H, H_4), 7.4 (d, $J = 7.7\text{Hz}$, 2H, H_1), 7.4 (s, 1H, H_9), 7.2 (d, $J = 7.7\text{Hz}$, 2H, H_2), 1.2 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm); 176.3 ($-\text{COO}-$), 163.0 ($-\text{CONH}-$), 146.0 (C_6), 134.0 (C_5), 127.4 (C_8, C_{10}), 127.3 (C_4), 131.8 (C_2), 128.3 (C_1), 127.7 (C_{12}), 127.8 (C_9), 124.0 (C_3, C_7, C_{11}), 109.0 (CF_3), 63.0 ($\text{C}(\text{CF}_3)_2$), 38.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 27.0 (CH_3) $_3\text{C}$. La esterificación del hidroxilo fenólico se comprueba en la señal del grupo carboxilo [176.3 ($-\text{COO}-$)], y en el desplazamiento a campo alto del carbono aromático unido al oxígeno del éster [146.0 (C_6)].

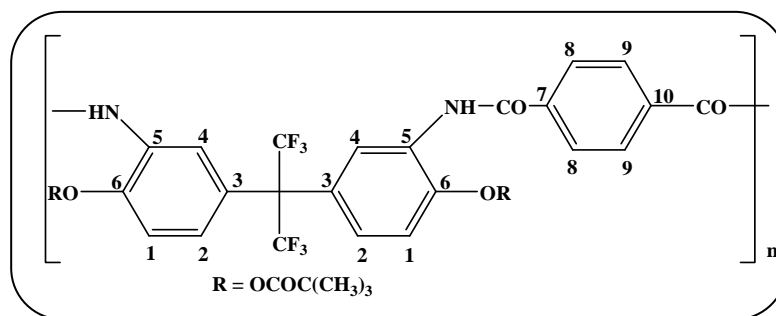
PORA: APAF-T-Ac



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm); 10.3 (s, 2H, NH), 8.1 (s, 4H, H_8, H_9), 7.9 (s, 2H, H_4), 7.4 (d, $J = 12\text{Hz}$, 2H, H_1), 7.2 (d, $J = 12\text{Hz}$, 2H, H_2), 2.23 (s, 6H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm); 171.2 ($-\text{COO}-$), 167.3 ($-\text{CONH}-$), 143.2 (C_6), 134.9 (C_5), 127.8 (C_8, C_9), 126.80 (C_2), 126.3 (C_1), 125.8 (C_4), 123.0 (C_7, C_{10}), 122.0 (C_3), 109.6 (CF_3), 63.1 ($\text{C}(\text{CF}_3)_2$), 20.3 (CH_3). La acetilación del hidroxilo fenólico se comprueba en la señal del grupo carboxilo [171.2 ($-\text{COO}-$)], y en el desplazamiento a campo alto del carbono aromático unido al oxígeno del éster [143.2 (C_6)].

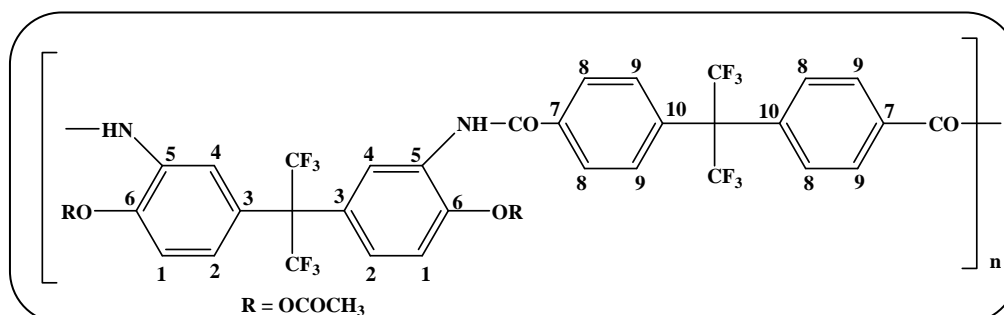
PORA: APAF-T-Pv



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm); 10.3 (s, 2H, NH), 8.1 (s, 4H, H_8, H_9), 7.6 (s, 2H, H_4), 7.4 (d, $J = 12\text{Hz}$, 2H, H_1), 7.2 (d, $J = 12\text{Hz}$, 2H, H_2), 1.2 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm); 179.3 ($-\text{COO}-$), 164.0 ($-\text{CONH}-$), 146.0 (C_6), 137.0 (C_5), 132.0 (C_3), 127.4 (C_8, C_9), 127.3 (C_4), 124.0 (C_7), 123.8 (C_2), 123.3 (C_1), 109.6 (CF_3), 62.1 ($\text{C}(\text{CF}_3)_2$), 38.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 27.0 (CH_3) $_3\text{C}$. La esterificación del hidroxilo fenólico se comprueba en la señal del grupo carboxilo [179.3 ($-\text{COO}-$)], y en el desplazamiento a campo alto del carbono aromático unido al oxígeno del éster [146.0 (C_6)].

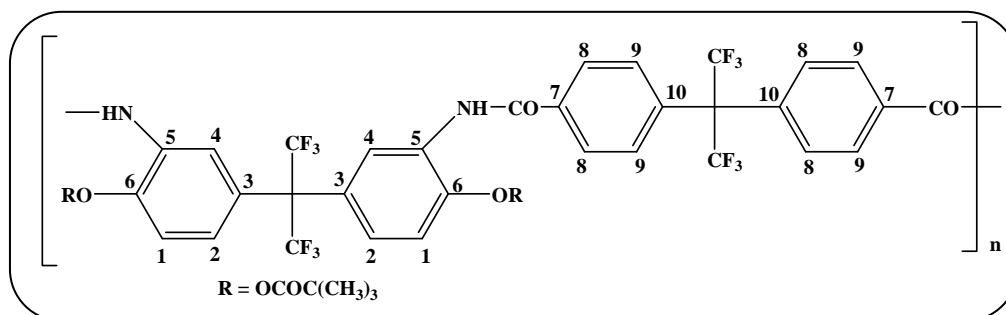
PORA: APAF-6F-Ac



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm); 10.3 (s, 2H, NH), 8.1 (dd, $J = 17.0\text{ Hz}$, 8.0 Hz, 4H, H_8), 7.9 (s, 2H, H_4), 7.5 (dd, $J = 17.0\text{ Hz}$, 8.0 Hz, 4H, H_9), 7.4 (d, $J = 15\text{ Hz}$, 2H, H_2), 7.2 (d, $J = 15\text{ Hz}$, 2H, H_1), 2.2 (s, 6H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm); 173.2 ($-\text{COO}-$), 162.0 ($-\text{CONH}-$), 145.2 (C_6), 134.0 (C_5), 135.6 (C_3, C_7), 128.0 (C_9), 127.9 (C_8), 127.5 (C_{10}), 125.4 (C_4), 122.0 (C_2), 115.5 (C_1), 109.8 (CF_3), 63.2 ($\text{C}(\text{CF}_3)_2$), 20.3 (CH_3). La acetilación del hidroxilo fenólico se comprueba en la señal del grupo carboxilo [173.2 ($-\text{COO}-$)], y en el desplazamiento a campo alto del carbono aromático unido al oxígeno del éster [145.2 (C_6)].

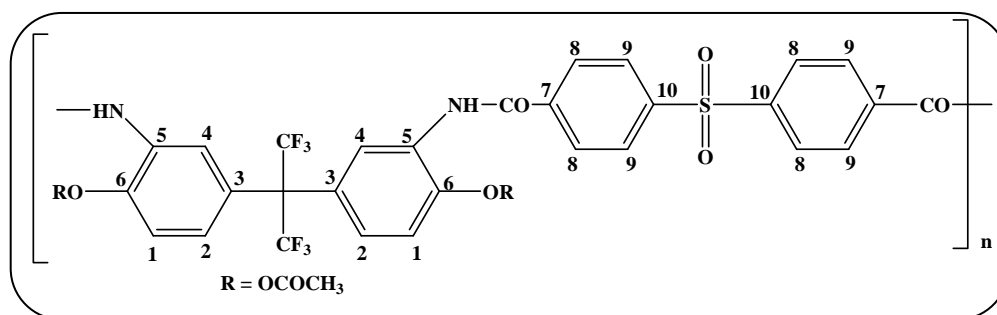
PORA: APAF-6F-Pv



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm); 10.3 (s, 2H, NH), 8.1 (d, $J = 7.1$ Hz, 4H, H_8), 7.6 (s, 2H, H_4), 7.4 (d, $J = 7.1$ Hz, 4H, H_9), 7.3 (d, $J = 12$ Hz, 2H, H_2), 7.2 (d, $J = 12$ Hz, 2H, H_1), 1.2 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

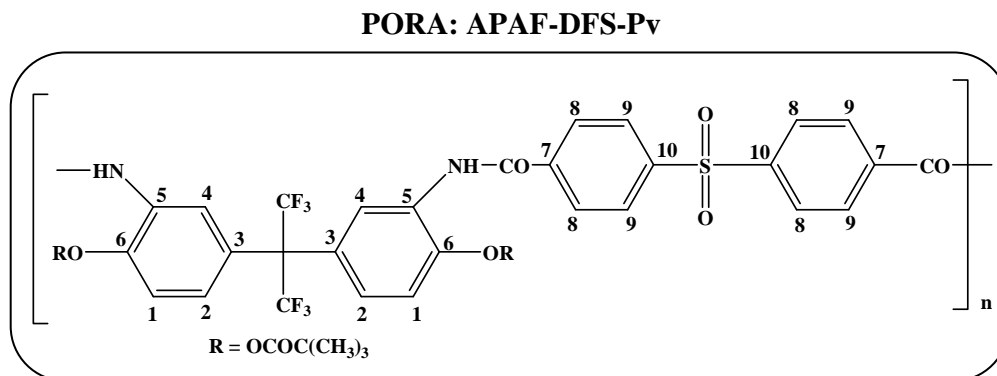
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm); 176.1 ($-\text{COO}-$), 168.0 ($-\text{CONH}-$), 144.0 (C_6), 135.0 (C_5), 131.0 (C_3 , C_7), 129.3 (C_1), 127.8 (C_2), 127.3 (C_4), 126.8 (C_8 , C_9), 121.7 (C_{10}), 109.6 (CF_3), 63.1 ($\text{C}(\text{CF}_3)_2$), 38.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 27.0 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$). La esterificación del hidroxilo fenólico se comprueba en la señal del grupo carboxilo [176.1 ($-\text{COO}-$)], y en el desplazamiento a campo alto del carbono aromático unido al oxígeno del éster [144.0 (C_6)].

PORA: APAF-DFS-Ac



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm); 10.4 (s, 2H, NH), 8.4 (dd, 4H, $J = 17.0$ Hz, 8.0 Hz, H_9), 8.3 (dd, $J = 17.0$ Hz, 8.0 Hz, 4H, H_8), 7.9 (s, 2H, H_4), 7.4 (d, $J = 15$ Hz, 2H, H_2), 7.3 (d, $J = 15$ Hz, 2H, H_1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm); 174.2 ($-\text{COO}-$), 162.8 ($-\text{CONH}-$), 144.2 (C_6), 137.2 (C_5), 139.7 (C_{10}), 128.0 (C_9), 127.8 (C_8), 127.5 (C_3), 127.3 (C_7), 125.4 (C_4), 122.8 (C_2), 116.1 (C_1), 109.7 (CF_3), 63.5 ($\text{C}(\text{CF}_3)_2$), 20.3 (CH_3). La acetilación del hidroxilo fenólico se comprueba en la señal del grupo carboxilo [174.2 ($-\text{COO}-$)], y en el desplazamiento a campo alto del carbono aromático unido al oxígeno del éster [144.2 (C_6)].



1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm); 10.4 (s, 2H, NH), 8.1 (s, 8H, H_8 , H_9), 7.6 (s, 2H, H_4), 7.4 (d, $J = 12$ Hz, 2H, H_2), 7.2 (d, $J = 12$ Hz, 2H, H_1), 1.2 (s, 18H, $C(CH_3)_3$).

^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm); 175.8 (-COO-), 164.0 (-CONH-), 145.0 (C_6), 142.0 (C_5), 139.0 (C_{10}), 129.8 (C_4), 128.5 (C_9), 127.3 (C_8), 127.6 (C_3), 125.8 (C_2), 123.7 (C_7), 122.8 (C_1), 109.6 (CF_3), 63.1 ($C(CF_3)_2$), 38.0 ($C(CH_3)_3$), 27.0 ($(CH_3)_3C$). La esterificación del hidroxilo fenólico se comprueba en la señal del grupo carboxilo [175.8 (-COO-)], y en el desplazamiento a campo alto del carbono aromático unido al oxígeno del éster [145.0 (C_6)]. A continuación se muestra la serie comparativa de las PORAs derivadas de la poli-*o*-hidroxiamida APAF-6F junto con el polímero sin modificar:

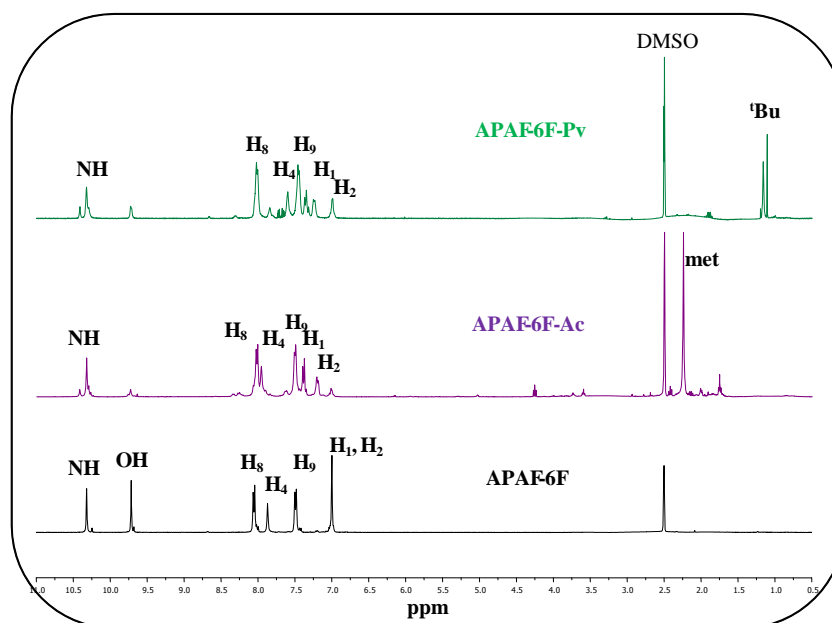


Figura 2.2.18.- Espectros 1H -RMN de las series APA-6F/ APAF-6F-Ac-Pv.

2.2.6.2 Análisis elemental

El análisis elemental de monómeros, intermedios y polímeros finales se realizó en un analizador Carlo-Erba EA1108 calibrado con acetanilida para la determinación de C, H y N, calentando las muestras a 900°C durante 3 minutos en corriente de oxígeno. Las muestras se secaron previamente en estufa a vacío (80°C, 24h) y se pulverizaron. Las tablas 2.3.4, 2.3.5, 2.3.6 y 2.3.7 del apartado 2.3.4, recogen los valores teóricos calculados y los encontrados en algunos de los polímeros preparados.

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

Todos los espectros de infrarrojo por transformada de Fourier se realizaron sobre muestras de películas poliméricas, registrándose mediante un dispositivo de reflexión total atenuada (ATR) con punta de diamante. Las medidas se llevaron a cabo en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR. En cada medida se aplica una presión adecuada sobre la película de polímero depositada sobre la superficie del cristal, y se registran cuatro barridos, en el intervalo de 4000 a 650 cm^{-1} , con resolución de 4 cm^{-1} .

En el apartado 2.3.5 de la discusión de resultados se describen las bandas de IR más características de los grupos funcionales presentes en las muestras de POHAs, PORAs y PBOs, en las tablas 2.3.8 y 2.3.9.

2.2.6.4 Solubilidad

Debido a que la mayor parte de las poliamidas aromáticas presentan problemas de solubilidad, se hizo necesaria la realización de estudios de solubilidad para facilitar la procesabilidad de los mismos.

La disolución de un polímero es un proceso lento que ocurre en dos etapas. En la primera, las moléculas de disolvente se difunden lentamente dentro del polímero produciendo un hinchamiento del mismo. El proceso de disolución puede detenerse en esta fase, si las fuerzas intramoleculares polímero-polímero (que están relacionadas con aspectos de reticulación o la cristalinidad) son lo suficientemente grandes para impedir la completa disolución.

En caso de que estas fuerzas puedan superarse por la formación de interacciones intensas polímero-disolvente, tendrá lugar la segunda etapa de la disolución. En ésta, el polímero hinchado se desintegra gradualmente originando una verdadera disolución. Al añadir más polímero no se observa saturación (aspecto que puede cuantificarse), sino que el material se disuelve. Por este motivo la solubilidad suele expresarse de forma cualitativa con términos como insoluble, soluble a temperatura ambiente y soluble a alta temperatura.

El procedimiento seguido en el trabajo consistió en preparar disoluciones en un tubo de ensayo con una concentración de polímero al 10% (p/v). Se agitó durante unos minutos y se examinó para ver si se lograba la disolución o cambiaba el aspecto del polímero. Cuando no se apreciaron cambios a temperatura ambiente, se repitió el ensayo calentando el tubo de

ensayo a una temperatura que no excedió la temperatura de ebullición del disolvente y se realizaron las mismas observaciones.

Los disolventes probados en los ensayos de solubilidad fueron: N,N-dimetilacetamida (DMA), N,N-dimetilformamida (DMF), N-metil-2-pirrolidona (NMP), tetrahidrofurano (THF), m-cresol y cloroformo, procedentes todos ellos de Sigma-Aldrich.

Tabla 2.2.3 8.- Solubilidades de POHAs

Polímero	DMA	DMF	NMP	THF	DMSO	CHCl ₃	H ₂ O
APAF-IP	++	+	++	++	++	-	-
APAF-T	++	+	++	++	++	-	-
APAF-6F	++	+	++	++	++	-	-
APAF-DFS	++	+	++	++	++	-	-
APA-IP	++	+	++	++	++	-	-
APA-T	++	+	++	++	++	-	-
APA-6F	++	+	++	++	++	-	-
APA-DFS	++	+	++	++	++	-	-

*Soluble en frío (++); soluble en caliente (+); insoluble (-)

Tabla 2.2.4.- Solubilidades de PORAs

Polímero	DMA	DMF	NMP	THF	DMSO	CHCl ₃	H ₂ O
APAF-IP-Ac	++	++	++	++	++	-	-
APAF-T-Ac	++	++	++	++	++	-	-
APAF-6F-Ac	++	++	++	++	++	-	-
APAF-DFS-Ac	++	++	++	++	++	-	-
APA-IP-Pv	++	++	++	++	++	-	-
APA-T-Pv	++	++	++	++	++	-	-
APA-6F-Pv	++	++	++	++	++	-	-
APA-DFS-Pv	++	++	++	++	++	-	-

*Soluble en frío (++); soluble en caliente (+); insoluble (-)

2.2.6.5 Viscosidad inherente (η_{inh})

Son muchas las técnicas existentes para la determinación del peso molecular medio de un polímero. Existen distintos promedios para expresar el peso molecular de una muestra, entre los que destacan el peso molecular promedio en número (M_n), el peso molecular promedio en peso (M_w) y otros más complejos como el peso molecular viscosimétrico (M_v).

Las reacciones de polimerización pueden producir cadenas poliméricas con distinto número de unidades repetitivas. La mayor parte de los polímeros sintéticos son mezclas de macromoléculas de distintos tamaños, por lo que el peso molecular proporciona siempre un valor promedio, y no un valor absoluto.

Si todos los polímeros estuvieran formados por cadenas de idéntica longitud (polímeros homodispersos), los distintos pesos moleculares promedios coincidirían ($M_n = M_w = M_v$). Sin embargo, lo habitual es que los polímeros sean polidispersos, es decir, que

estén formados por cadenas de distinta longitud. En ellos, los distintos promedios tienen valores diferentes. Esta situación se refleja en la curva de distribución de pesos moleculares, un ejemplo de la cual puede verse en la figura siguiente:

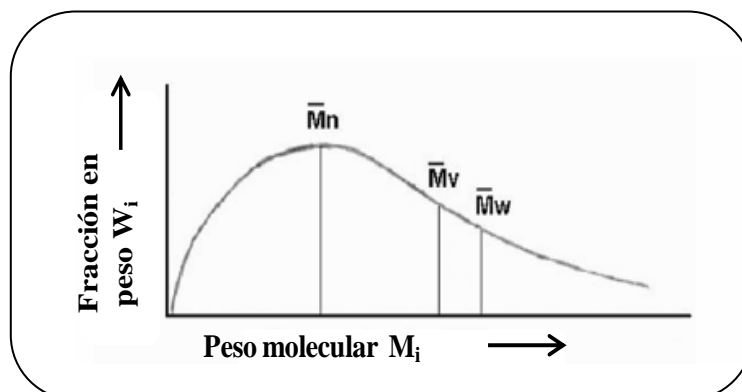


Figura 2.2.19.- Curva típica de distribución de pesos moleculares.

La relación entre los valores de los pesos moleculares promedio en peso y en número (M_w/M_n) se conoce como polidispersidad (D), y se utiliza para dar una idea de la heterogeneidad del peso molecular en las muestras de polímeros, o lo que es lo mismo, para evaluar la anchura de la curva de distribución de los pesos moleculares.

La determinación del peso molecular de un polímero es casi siempre una tarea complicada. No obstante, se dispone de diversos métodos que permiten una aproximación efectiva en la mayor parte de los casos. Los diferentes métodos existentes y la información que proporcionan se esquematizan en la tabla siguiente:

Tabla 2.2.5.- Métodos determinación peso molecular.

Método	Propiedad útil	Límites	Información
Grupos terminales	Análisis grupos	< 10000	M_n
Osmometría	Presión osmótica	$25000 < M < 10^6$	M_n
	Presión de vapor	< 50000	M_n
Dispersión de luz	Difusión de la luz	-	M_w
Ultracentrifugación	Sedimentación	-	M_n, M_w
Viscosimetría	Viscosidad en disolución	-	M_v
	GPC	Tiempo de estancia en un material poroso	-

Sin duda, una de las técnicas más utilizadas es la viscosimetría. Esta técnica para evaluar el peso molecular de un polímero fue desarrollada por Staudinger en 1930. Se trata de una técnica sencilla, rápida y económica (la instrumentación necesaria es mínima) que permite conocer el peso molecular promedio viscosimétrico (M_v). Cuando el polímero es poco polidisperso, M_v se corresponde aproximadamente con M_w .

La viscosidad es la propiedad de todo fluido (líquido o gas) que caracteriza su comportamiento de flujo. A escala microscópica, la mayor o menor viscosidad de un fluido

es consecuencia de la facilidad con que las partículas que lo constituyen se deslizan unas respecto de otras, ya que la viscosidad está relacionada con el rozamiento interno del fluido.

En el caso concreto de disoluciones poliméricas, la viscosidad es bastante elevada ya que debido al elevado tamaño de las partículas disueltas, éstas experimentan gran resistencia al movimiento. La viscosidad de un polímero en disolución depende de la naturaleza del polímero y del disolvente, de la distribución de pesos moleculares, de la concentración y de la temperatura.

La viscosidad de un fluido se puede relacionar con el tiempo de flujo t , requerido para que un volumen determinado de disolución pase a través de un capilar por efecto de la gravedad. Esta relación puede obtenerse a partir de la ecuación de Hagen-Poiseuille [Painter y Coleman, 1994]:

$$v = \frac{\pi \cdot \Delta P \cdot r^4}{8\eta \cdot l} \quad ec.1$$

Donde v es el flujo volumétrico del fluido, P es la diferencia de presión que mantiene el flujo, r es el radio del capilar, η es la viscosidad y l la longitud del capilar.

Teniendo en cuenta que v también puede expresarse como $v = V/t$, donde V representa el volumen de fluido desplazado, es posible hallar una expresión que relaciona la viscosidad con el tiempo:

$$\eta = \frac{\pi \cdot \Delta P \cdot r^4 \cdot t}{8 \cdot V \cdot l} \quad ec.2$$

En el caso de disoluciones, es frecuente medir la viscosidad por comparación de la viscosidad de la disolución con la del disolvente puro. Los parámetros resultante son la viscosidad relativa (η_r) y la viscosidad específica (η_{sp}), definidas mediante las expresiones:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \approx \frac{t}{t_0} \quad ec.3$$

$$\eta_{sp} = \frac{(\eta - \eta_0)}{\eta_0} = \frac{(t - t_0)}{t_0} \quad ec.4$$

Donde η y η_0 son, respectivamente, las viscosidades de la disolución y la del disolvente puro, t es el tiempo de paso de la disolución por un capilar y t_0 el tiempo de paso del disolvente puro por el mismo capilar.

Cuando se quiere tener en cuenta el efecto de la concentración (c) en la viscosidad, se pueden utilizar otros dos parámetros, conocidos como viscosidad reducida (η_{red}) y viscosidad inherente (η_{inh}):

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{(t-t_0)}{t_0} \cdot \frac{1}{c} \quad ec.5$$

$$\eta_{inh} = \frac{(\ln \eta_{red})}{c} = \frac{\ln \left[\frac{(t-t_0)}{t_0} \right]}{c} \cdot \frac{1}{c} \quad ec.6$$

La relación entre la viscosidad y la concentración fue demostrada empíricamente por Huggins y Kramer y puede ser descrita mediante las expresiones:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H [\eta]^2 c \quad ec.7$$

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{red}}{c} = [\eta] + k_k [\eta]^2 c \quad ec.8$$

Para disoluciones diluidas, las formas de estas curvas se aproximan a dos líneas rectas que, extrapoladas a concentración nula, coinciden con el parámetro $[\eta]$. Este parámetro se conoce como viscosidad intrínseca y está directamente relacionado con el peso molecular del polímero en disolución.

Por lo tanto para calcular la viscosidad intrínseca de un polímero se siguen los siguientes pasos: primero se mide el tiempo de caída, a través de un capilar, de un conjunto de disoluciones diluidas de distinta concentración y el tiempo de caída del disolvente puro. Luego, a partir de estos valores se calcula la viscosidad relativa η_{rel} y la viscosidad específica η_{sp} , lo que permite conocer las viscosidades inherente η_{inh} y reducida η_{red} . Finalmente, se representa conjuntamente la viscosidad inherente y la reducida frente a la concentración del polímero disuelto y se hacen las regresiones lineales correspondientes a los puntos obtenidos. La viscosidad intrínseca será el valor medio de las ordenadas en el origen de ambos ajustes.

Una vez calculada la viscosidad intrínseca, se determina el peso molecular viscosimétrico (M_v) del polímero a partir de la ecuación de Mark-Houwink¹¹⁶:

$$[\eta] = K(M_v)^a \quad ec.9$$

Los parámetros K y a son las llamadas constantes de Mark-Houwink y dependen del polímero, del disolvente y de la temperatura. Estos parámetros se pueden encontrar para algunos polímeros a partir de la bibliografía disponible.

Para cuantificar la relación viscosidad/peso molecular a partir de la expresión anterior, y poder calcular los parámetros K y a , se requiere un calibrado con muestras de peso molecular conocido. En ausencia de patrones, se utiliza la correlación existente para un polímero de naturaleza similar en el mismo disolvente y temperatura. Pero de este modo, se ignoran interacciones específicas del polímero en estudio y el valor que se obtiene es sólo orientativo.

Por este motivo, a efectos de comparación se utiliza simplemente la viscosidad intrínseca como parámetro indicador del peso molecular.

En el presente trabajo, se ha utilizado como estimación del peso molecular la determinación de las viscosidades inherentes de las poli-*o*-hidroxiamidas y de las poli-*o*-aciloxiamidas, que se realizó de forma tradicional en un viscosímetro automático *Ubbelohde* a 25°C y utilizando concentraciones de polímero al 0.5% (0.5g/dL) en NMP. Para cada poliamida se midió seis veces consecutivas tanto la disolución de polímero como la del disolvente puro. El dato de η_{inh} es el resultado de aplicar la Ecuación 18, donde t y t_0 son el tiempo de paso por el capilar del viscosímetro de un determinado volumen de disolución de polímero y disolvente puro, respectivamente, y c es la concentración del polímero en g/dL. Se consideró la media aritmética de las seis medidas individuales para cada uno.

$$\eta_{inh} = \frac{\ln\left(\frac{t}{t_0}\right)}{c} \quad ec.10$$

Tabla 2.2.6.- Viscosidades inherentes de poli-*o*-hidroxiamidas.

Polímero	η_{inh} (dL/g)	Polímero	η_{inh} (dL/g)
APAF-IP	0.79	APA-IP	0.64
APAF-T	0.46	APA-T	0.52
APAF-6F	0.82	APA-6F	0.92
APAF-DFS	0.56	APA-DFS	0.90

Tabla 2.2.7.- Viscosidades inherentes de poli-*o*-aciloxiamidas.

Polímero	η_{inh} (dL/g)	Polímero	η_{inh} (dL/g)
APAF-IP-Ac	0.38	APAF-IP-Pv	0.80
APAF-T-Ac	0.30	APAF-T-Pv	0.33
APAF-6F-Ac	0.46	APAF-6F-Pv	0.77
APAF-DFS-Ac	0.35	APAF-DFS-Pv	0.67

2.2.7 Medida de propiedades

2.2.7.1 ANÁLISIS TÉRMICO: TGA, DSC y TGA-EM

La determinación de las propiedades térmicas es imprescindible para definir a los polímeros orgánicos como materiales. Resulta importante verificar si el polímero puede desarrollar o no cristalinidad y determinar las temperaturas de transición vítrea y las temperaturas de fusión (en el caso de que presentara cristalinidad), que permitan, junto con

la determinación del valor de las temperaturas iniciales de descomposición conocer el comportamiento térmico y las condiciones en las que el material podría ser procesado.

El análisis térmico y calorimétrico se fundamenta en la medida y control tanto de calor como de la temperatura, así como los cambios que estos factores provocan en los materiales. Es útil para estudiar propiedades físicas de sustancias que son sensibles a los cambios térmicos y absorben o ceden calor. Las distintas técnicas calorimétricas se diferencian en el modo de operar, el parámetro de medida y el diseño del instrumento calorimétrico.

El análisis térmico de los polímeros del presente Trabajo se ha realizado mediante el uso de dos técnicas: la termogravimetría (TGA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC).

a) **Análisis termogravimétrico: TGA**

En un análisis termogravimétrico se registra, de manera continua, la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada, o bien en función de la temperatura, o bien en función del tiempo. En el primer caso (experimento dinámico) la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada (normalmente de forma lineal con el tiempo), y en el segundo (experimento isoterma), la temperatura se mantiene constante durante todo el experimento^{117,118}. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica. Existen otros tipos de análisis denominados de termogravimetría diferencial donde se registra o representa la variación de masa o derivada con respecto a la temperatura o respecto al tiempo dependiendo de que el experimento sea dinámico o isoterma respectivamente.

Los cambios de peso (fundamentalmente pérdidas) que se producen en la muestra durante el experimento, pueden ser debidos a varias causas, implicando cada una de ellas un tipo de estudio diferente y una información específica de la muestra. Dentro de los estudios más importantes que pueden llevarse a cabo mediante el análisis termogravimétrico se puede citar: control de calidad, efectos de aditivos, estabilidad térmica en atmósfera inerte, oxidación en aire o en atmósfera rica en oxígeno, degradación térmica, estudio de la cinética de degradación, análisis de los productos producidos, etc.

En el caso de los polímeros, el análisis de TGA representa una forma fácil y rápida de estudiar la estabilidad térmica de los polímeros y puede ser utilizada para conocer las posibilidades de transformación por encima de la temperatura de fusión del polímero¹¹⁸.

En la realización de un análisis termogravimétrico se definen normalmente tres términos característicos, que podemos considerar básicos a la hora de realizar un estudio degradativo de una muestra.

T_{onset} ; es la temperatura a la cual se considera que empieza la degradación del material polimérico (valor que se toma trazando la tangente antes y después de la pérdida inicial de peso).

$T_{\text{dx}\%}$; es la temperatura a la cual la muestra ha perdido un x% de su peso inicial. Son temperaturas a tener en cuenta cuando los procesos iniciales no están bien definidos.

R_c ; residuo carbonado, que se da como el tanto por ciento de muestra que queda después del proceso de degradación, a una temperatura determinada.

Para facilitar el análisis de los resultados se suele incluir la derivada de la pérdida de peso con la temperatura, lo que permite encontrar diversos parámetros como el máximo de la temperatura de pérdida de peso, es decir el valor máximo de velocidad de degradación. También hay que tener en cuenta en el análisis térmico que la velocidad de calentamiento a la que se realiza el experimento afecta a la temperatura de degradación y la curva de degradación la cual, generalmente, se desplaza a temperaturas más altas al aumentar la velocidad de calentamiento.

Mediante la termogravimetría dinámica se obtienen datos de la temperatura inicial de descomposición (T_d o T_{onset}), de la temperatura de pérdida de un porcentaje de peso concreto, normalmente al 5% o 10%, y del residuo carbonado total.

La T_{onset} está relacionada con la estructura química del polímero, ya que la descomposición térmica se debe a la pérdida de productos volátiles, que se inicia con la ruptura de los enlaces químicos más débiles. Sin embargo, el proceso de descomposición es complejo y, además mediante TGA sólo se detecta la formación de volátiles que pueden migrar y escapar de la masa del polímero en descomposición sin dar lugar a posteriores reacciones o recombinaciones que produzcan otros compuestos de mayores pesos moleculares.

Cuando los experimentos se llevan a cabo en condiciones de atmósfera inerte, el proceso de degradación es térmico, y en este caso el mecanismo por el que transcurre la degradación se debe únicamente a la energía térmica y depende de la presencia de impurezas y de la estructura química del polímero.

En polímeros de condensación el mecanismo por el que transcurre la degradación térmica en atmósfera inerte suele ser una descomposición al azar de las cadenas macromoleculares. Así, generalmente no es un proceso de despolimerización con rotura consecutiva de enlaces a partir de los extremos de cadena, sino que los enlaces presentes en las cadenas macromoleculares de las poliamidas se van rompiendo en distintos puntos y de forma aleatoria. Durante esta degradación generalizada del polímero también pueden darse procesos de recombinación entre macrorradicales y pequeños fragmentos, dando lugar a fragmentos más grandes que no degradarán hasta su completa carbonización a temperaturas lo suficientemente elevadas. Un ejemplo real de un análisis de TGA se muestra en la siguiente figura:

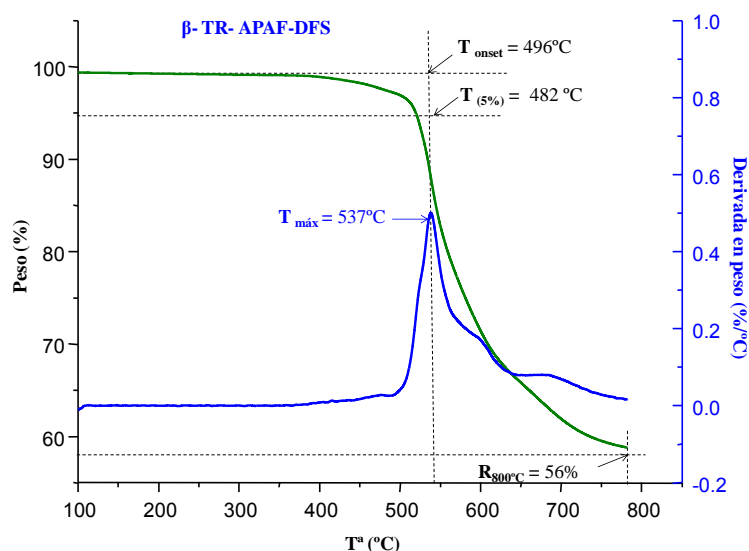


Figura 2.2.20.-Termograma de β -TR-APAF-DFS y su correspondiente derivada.

Los análisis termogravimétricos, se realizaron en una termobalanza *Thermal Analysis TGA-Q500*. Un programador de temperaturas permite controlar la temperatura del horno, con la finalidad de registrar tanto la temperatura a la que está sometida la muestra como las variaciones que sufre la misma. Las condiciones de análisis fueron las siguientes:

- *Intervalo de temperatura elegido:* 30-800 $^{\circ}\text{C}$.
- *Velocidad de calentamiento:* el método empleado en esta Tesis fue Hi-Res dynamic, con los siguientes parámetros; sensibilidad de análisis = 1 y resolución de análisis = 4.

La técnica de TGA Hi-Res empleada en la realización del estudio termogravimétrico de los polímeros de esta Tesis, difiere de las técnicas comentadas anteriormente en que la velocidad de calentamiento del material se modifica dinámica y continuamente en respuesta a los cambios en el rango de descomposición de la muestra, con el fin de optimizar la resolución. Esta técnica permite utilizar velocidades de calentamiento muy elevadas en los intervalos donde no se están produciendo cambios de peso, y automáticamente la velocidad de calentamiento disminuye cuando se produce el cambio de peso. Una vez completados estos cambios de peso, el sistema vuelve a la velocidad de calentamiento seleccionada en la rampa de temperatura inicial. Se obtienen así termogramas con mayor resolución que aquellos que proporcionan los experimentos realizados con velocidades de calentamiento constantes.

- *Peso de la muestra:* para el análisis se emplearon muestras en polvo entre 2 y 6 mg, no excediendo nunca los 9 mg.

- *Atmósfera y flujo de gas de purga:* se empleó atmósfera inerte con un flujo de nitrógeno de 50 ml/min.

Todas las muestras analizadas se secaron antes de realizar su termograma mediante el siguiente protocolo; *POHAs:* 12 horas a vacío en presencia de P_2O_5 , y si fuera necesario calentamiento a 100 °C a vacío. *PORAs:* 6 horas a vacío a 60 °C en presencia de P_2O_5 .

b) Calorimetría diferencial de barrido: DSC

Las medidas calorimétricas¹¹⁹ se llevaron a cabo en un calorímetro diferencial de barrido *Mettler Toledo* (modelo DSC 822e) equipado con un accesorio de nitrógeno líquido. Se emplearon muestras pulverizadas de 5-15 mg, encapsuladas en un portamuestras de aluminio.

El tratamiento térmico aplicado a las muestras fue el que se describe a continuación: en primer lugar se lleva a la muestra desde una temperatura inicial de 50°C a una velocidad de 10°C/min hasta la primera temperatura establecida en el protocolo (t_1). Una vez que la muestra alcanzó la temperatura t_1 , se enfrió de nuevo hasta los 50°C con la velocidad máxima de enfriamiento accesible en el aparato. Se mantuvo durante unos 5 a esta temperatura, y a continuación se volvió a recalentar a 10°C/min hasta la siguiente temperatura marcada (t_2). Este ciclo se repitió hasta alcanzar la temperatura de tratamiento final (t_f). Una vez alcanzada t_f , se volvió a realizar un enfriamiento hasta los 50°C.

De esta manera, en cada ciclo de calentamiento, se pueden monitorizar cómo cambian las propiedades térmicas de los polímeros y ello permite construir una gráfica de propiedades térmicas frente al tratamiento térmico al que es sometido la muestra en cada instante.

En la figura 2.2.21 se puede observar el cálculo de T_g en un termograma típico de DSC.

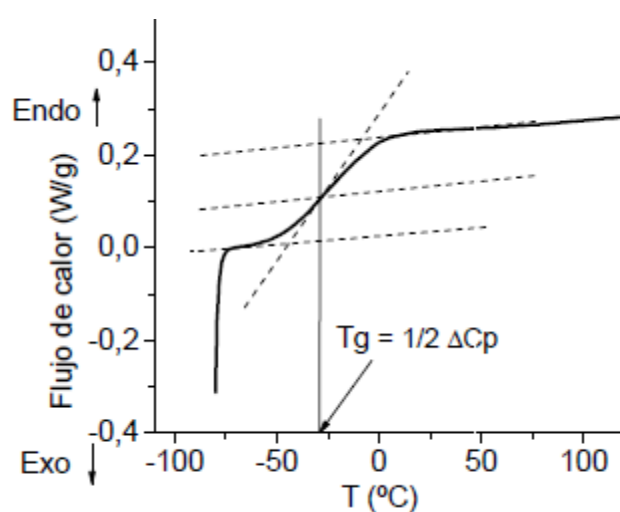


Figura 2.2.21.- Termograma de DSC

c) Análisis termogravimétrico acoplado a espectrómetro de masas: TGA-EM

La Termogravimetría acoplada a Espectrometría de Masas (TGA-EM) es una de las técnicas incluidas en el conjunto de técnicas denominado EGA (Evolved Gas Analysis). Mediante esta técnica, y de forma simultánea, es posible analizar por EM los gases consumidos o emitidos por una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura en una atmósfera controlada y la evolución de la masa de dicha muestra (TGA). Además, estas técnicas juntas presentan ciertas ventajas: tiempo de análisis y transferencia TGA-EM muy rápido (<1seg), detección sencilla de gases inertes e inorgánicos, límites de detección muy bajos (<1ppm), ideal para aplicaciones de TGA a vacío, amplio rango de medida (concentraciones 100% a 1ppm), medida de gases residuales (impurezas, gas de purga) en el horno de la termobalanza, etc.

La espectrometría de masas se fundamenta en la separación de partículas moleculares o atómicas por su diferente masa. Es una técnica basada en la determinación de iones (relación masa/carga), previamente generados a partir de moléculas neutras.

Un equipo de espectrometría de masas está constituido por los siguientes componentes: sistema de introducción de la muestra, fuente de ionización, analizador de masas, detector y sistema de almacenamiento de resultados. En la siguiente figura se muestra un esquema del sistema^{120,121}.

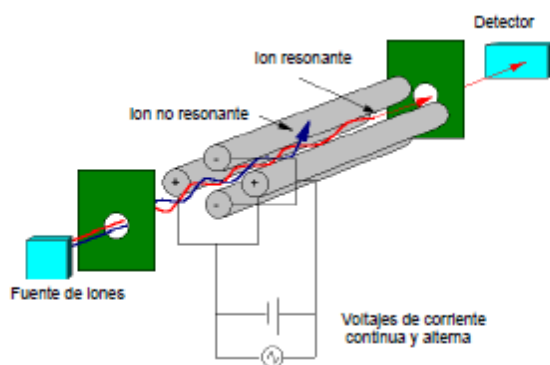


Figura 2.2.22.- Esquema de un espectrómetro de masas con analizador cuadrupolar.

Principalmente, existen dos métodos para producir la ionización de la muestra en estado gaseoso: la ionización por impacto o bombardeo electrónico, que es con mucho el más utilizado; y la ionización química.

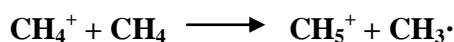
La formación de iones por impacto electrónico, consiste en la irradiación de la muestra en fase gaseosa entre dos electrodos. Este es un modo de ionización de alta energía que provoca, en la mayoría de los casos, una elevada fragmentación de la molécula neutra por rotura de enlaces sencillos y lábiles (por ejemplo: C-H, C-Cl, O-H, N-H, entre otros),

originando un elevado número de nuevas especies moleculares, de tal manera que si lo que se desea es el análisis de una mezcla de moléculas, los iones generados de ambas pueden interactuar y/o reaccionar entre sí, generando nuevas especies neutras o iónicas y complicando la determinación analítica de ambas.

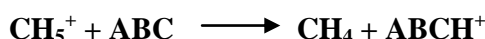
El uso masivo de esta técnica para determinaciones analíticas está fundamentado en su alta reproducibilidad, ya que cuando se aplica la misma cantidad de energía para la obtención de iones, siempre se obtiene el mismo espectro de emisión para la molécula considerada (huella molecular). De esta manera se han creado diferentes bases de datos para una amplia multitud de especies moleculares^{122,123}.

En el método de ionización química, se utiliza como agente ionizante un ión que va a transferir su carga a la molécula de muestra por medio de una reacción bimolecular. La fuente de iones es en esencia igual que en el caso anterior.

Para producir una ionización química se introduce metano en la fuente, a una presión de 1mmHg. En estas condiciones, los electrones ionizan fundamentalmente a las moléculas de metano originándose a continuación la reacción bimolecular:



La especie CH_5^+ será la que reaccione ahora con las moléculas de la muestra, ionizándolas:



Al ión así originado, con una unidad más de masa que el ión molecular, se le denomina ión cuasimolecular. El ión *cuasimolecular*, se origina casi sin exceso de energía interna, por lo que no presentará tendencia a descomponerse, y al obtener el espectro de masas, la señal más intensa corresponderá al pico *cuasimolecular*.

Aunque los dos métodos de ionización son los más utilizados, debe mencionarse que existen otros, que se utilizan en ocasiones especiales tales como muestras de baja volatilidad, pudiendo mencionar entre ellos: la ionización en superficie, el método F.A.B. (Fast Atom Bombardment), el método L.A.M.M.A., M.A.L.D.I. etc.

2.2.7.2 Propiedades mecánicas

Un aspecto importante de un material que determina su aplicabilidad, es el de las propiedades mecánicas. En estado sólido a bajas deformaciones las propiedades mecánicas de los polímeros son de una naturaleza distinta a las que exhiben cuando se someten a deformaciones elevadas. Mientras que las primeras son de naturaleza elástica, las segundas son de carácter viscoelástico, fuertemente dependientes del tiempo y de la temperatura.

El estudio de las propiedades mecánicas de un material se realiza a través de la curva tensión-deformación que se obtiene a partir de un ensayo a tracción y nos permite conocer su comportamiento mecánico.

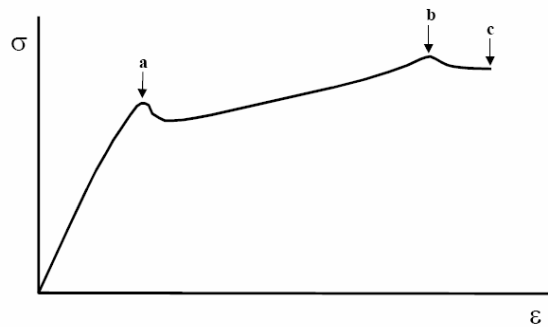


Figura 2.2.23.- Curva generalizada de tensión-deformación de plásticos. (a: fluencia; b: máxima tensión; c: deformación a rotura.)

La tensión que soporta el material, σ , se define como:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad ec.11$$

donde F es la fuerza aplicada al material y A_0 es la sección perpendicular a la dirección del esfuerzo. Por otro lado, la deformación, ε , se define como:

$$\varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0} \quad ec.12$$

donde l_0 es la longitud inicial del material y l es la longitud actual.

En la curva aparece en primer lugar una zona de pendiente prácticamente constante. Se trata de la zona elástica, que es debida a las deformaciones en las longitudes y ángulos de enlace. Estas deformaciones, que son reversibles y de pequeña magnitud, se cuantifican mediante parámetros elásticos. El más representativo es el módulo de Young o módulo de elasticidad, E , que se define como:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad ec.13$$

donde σ , es la tensión soportada por el material y ε es la deformación que experimenta. Por tanto, E es la pendiente de la curva en la zona elástica. Los valores experimentales de los módulos varían entre valores de 0.1 N/mm^2 para los cauchos hasta 10000 N/mm^2 para polímeros muy rígidos. El punto donde termina la zona elástica es el denominado límite elástico. En teoría, es el punto donde la gráfica deja de ser lineal y pasa a ser curva. En la práctica resulta difícil determinar este valor y por ello se define límite elástico al 0.2%, que es la tensión cuando la deformación plástica es del 0.2%. Para calcularlo se traza desde el eje de abscisas una recta con pendiente igual al módulo elástico. El punto donde corta a la curva es el límite elástico al 0.2%. Para los materiales con comportamiento plástico, una vez superado el límite elástico, el material pasa a comportarse de forma viscoelástica, experimentando deformaciones plásticas, irreversibles. En esta zona destacan tres puntos:

- Punto de **fluencia** del material: es el primer máximo de la curva que aparece a continuación de la zona elástica. Corresponde al momento en que el material padece una estricción, reduciéndose la sección en un punto originando el denominado cuello de botella.
- Punto de **máxima tensión**: punto en el que se produce la mayor tensión de todo el ensayo.
- Punto de **rotura**: punto en el que el material no soporta más la carga y rompe.

Después de la formación del cuello de botella, las cadenas del material se alinean y se orientan según la dirección de la carga. En algún momento pueden originarse grietas que se propagan en el material hasta que éste rompe.

Según el comportamiento del material, la curva que se obtiene puede tener distinta forma, tal como se muestra en la Figura 2.2.24.

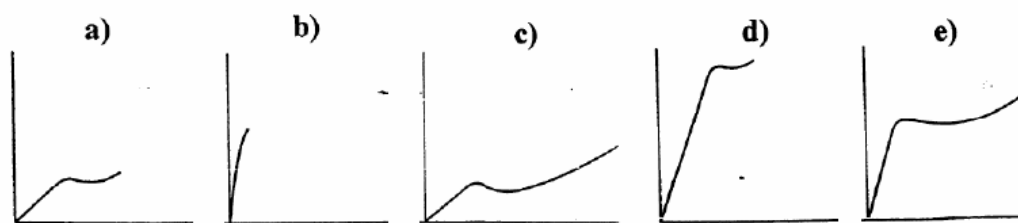


Figura 2.2.24.- Curvas de tensión – deformación de varios tipos de materiales poliméricos: a) flexible y débil, b) rígido y frágil, c) flexible y tenaz, d) rígido y resistente, e) rígido y tenaz.

Los ensayos de tracción se realizaron mediante la técnica de deformación a velocidad constante, por lo que el polímero responde con una resistencia, que se registra en unidades de fuerza, a la deformación a que se ve sometido. A partir de la relación entre esfuerzo y deformación, se obtiene el valor del módulo de Young (E , GPa), la resistencia a la tracción (σ , MPa) en el punto de rotura y la deformación a rotura (ϵ , %). Los ensayos se realizaron a partir de películas de 5 mm de anchura y 3 cm de longitud en un dinamómetro de extensión vertical MTS Synergie 200 Universal Testing Machine, empleando mordazas mecánicas con una distancia entre las mismas de 10 mm y aplicando una velocidad de extensión de 5 mm/min. Se realizaron 6 ensayos por cada película tratada térmicamente.

2.2.7.3 Difracción de Rayos X

Una de las principales características de la difracción de rayos X consiste en poder distinguir entre estados ordenados y desordenados, por ello sus aplicaciones en la caracterización de polímeros son muy importantes. En este sentido, la principal aplicación clásica de la difracción de rayos X, es la elucidación de la celdilla cristalina. Por otra parte, la difracción de rayos X, constituye una valiosa técnica para el estudio del propio carácter

semicristalino, traducido fundamentalmente en una estructura más o menos periódica de laminillas cristalinas y regiones desordenadas.

El fundamento del fenómeno de difracción de rayos X se resume en que cuando los rayos X interactúan con la materia en general, se producen dos tipos de fenómenos: absorción y dispersión de rayos X. En el primer caso, se produce un cambio en la energía en relación a los rayos incidentes, mientras que en el segundo, la energía permanece constante (o casi constante) y los rayos X son sencillamente dispersados por la muestra. Este último fenómeno se produce cuando éstos inciden sobre una muestra donde sus átomos están dispuestos regularmente. En tal caso, y considerando que la longitud de onda de los rayos X sea del orden de las distancias interatómicas, se producen señales más o menos intensas de difracción en ciertas direcciones, determinadas por el tipo de ordenamiento de dichos átomos. La interacción se produce fundamentalmente entre los rayos X y los electrones del átomo en cuestión, siendo inversamente proporcional al ángulo de incidencia y directamente proporcional al número de electrones.

El reducido grado de ordenamiento en los polímeros y el hecho de estar constituidos por átomos más bien ligeros, hace que las difracciones correspondientes sean de poca intensidad. Las caras de los cristales presentes en muestras de polímeros no orientados difractan los rayos X dando lugar a interacciones constructivas y destructivas de los mismos, las cuales se pueden estudiar mediante la ecuación de difracción de Bragg:

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta \quad \text{ec.14}$$

donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de la radiación, d es la distancia interplanar y θ es el ángulo de incidencia de la radiación.

De forma general, cuando la cristalinidad (grado de ordenamiento) es elevada, las ondas reflejadas por los pequeños cristales de muestras semicristalinas conducen a la obtención de halos estrechos muy definidos y a halos difusos (ensanchamiento) cuando el porcentaje de la región amorfa es elevado.

En polímeros amorfos, cuando se representa la intensidad de la difracción frente al doble del ángulo de incidencia de la radiación, la técnica de difracción a ángulos altos (WAXS) da lugar a un halo amorfo característico. La distancia media intercadena, $\langle R \rangle$, en las muestras compactas de este tipo de polímeros se puede calcular, según Halasa y col.^{124,125}, a partir del ángulo de difracción del máximo del halo amorfo del interferograma ($\theta_{\text{máx}}$) obtenido, mediante la siguiente ecuación:

$$\langle R \rangle = \frac{5}{8} (\lambda / \text{sen}\theta_{\text{máx}}) \quad \text{ec.15}$$

Las medidas de difracción de rayos X se realizaron en muestras en forma de película, colocadas en un disco de aluminio, con un difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance, operando a la velocidad de 1°/20s, desde 2θ igual a 3° hasta 35° y utilizando radiación $K\alpha$ -Cu filtrada con Níquel ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$).

1.2.7.2 Densidades y fracción de volumen libre (FFV)

La densidad es otra de las propiedades importantes a considerar en muchas aplicaciones posteriores de los polímeros. Se utiliza a la hora de determinar el grado de empaquetamiento de las cadenas mediante la estimación de la fracción de volumen libre (FFV) que nos ayudará a predecir el comportamiento de las membranas frente al paso de un gas. Cuanto mayor sea la fracción de volumen libre de un polímero mayor será su permeabilidad, pero debido a que también aumentará el tamaño de los espacios a través de los que pueden difundirse las moléculas de gas, la capacidad de discriminar en función del tamaño, y por tanto la selectividad, disminuirá.

Las medidas de densidad se utilizaron para caracterizar el empaquetamiento de las cadenas, mediante la estimación de la Fracción de Volumen Libre (FFV) a partir de la siguiente ecuación¹²⁶

$$FFV = \frac{V - 1.3V_w}{V} \quad ec.16$$

donde V es el volumen específico del polímero y V_w es el volumen de van der Waals.

Los volúmenes de Van der Waals se determinaron a partir de la geometría optimizada de la unidad estructural, obtenida mediante el método semiempírico AM1¹²⁷ hallando el valor del volumen mediante un método de integración numérica por ordenador incorporado en el programa *Hyperchem 7.0*¹²⁸ que está basado en los trabajos de Bodor¹²⁹ y que genera un sistema de cubos centrados en los diferentes átomos. A continuación, el método comprueba que los puntos de cada cubo están dentro del átomo correspondiente y que no pertenecen a ningún átomo considerado previamente.

Aunque habitualmente se ha venido utilizando el método de contribución de grupos de Bondi¹³⁰ para el cálculo de los volúmenes de Van der Waals, el desarrollo de los programas de modelado molecular permite en la actualidad un cálculo más preciso de estos datos, ya que es posible determinar con exactitud el solapamiento entre esferas correspondientes a átomos próximos, que no puede determinarse en los métodos aditivos de contribución de grupos.

La densidad de los polímeros, medida en las películas térmicamente tratadas, se determinó por inmersión en una balanza analítica Sartorius CP225D a la cual se le acopla el kit de medición de densidades YDK01. El líquido usado para la inmersión fue isooctano (ACS spectrophotometric grade, $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich). Se midieron 4 muestras de cada película, con masas mayores de 100 mg. El error asociado a cada medida se sitúa en torno a $\pm 0,001\text{g/cm}^3$ según las especificaciones del fabricante.

2.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.3.1 Síntesis y purificación de monómeros

En la preparación de polímeros se han utilizado seis monómeros, tres de los cuales se han sintetizado en el laboratorio con buenos rendimientos y altos grados de pureza. En concreto se han preparado la diamina 2,2-(3-amino-4-hidroxifenil)propano (APA) y dos dicloruros de ácido: 4,4'-dicarboxidifenilsulfona (DFS) y 2,2'-bis(4-carboxifenil)hexafluoropropano (6FC). La presencia de los grupos electroceptores sulfona y hexafluoroisopropilideno, así como la diferente sustitución en un anillo de benceno, cloruro de isoftaloilo (IPC) y cloruro de tereftaloilo (TC), en la estructura de los dicloruros, va a permitir comparar su efecto electrónico sobre las propiedades del material. A su vez, los dos grupos de poli-*o*-hidroxiamidas derivadas de las diaminas APA o APAF, permiten realizar estudios comparativos (una de ellas posee un grupo electrodonador, C(CH₃)₂ y la otra un grupo electroceptor, C(CF₃)₂) lo que permitirá obtener información fundamental para establecer una relación entre las propiedades electrónicas y la estructura de los materiales que de ellas se deriven.

Para conseguir monómeros de alta pureza, imprescindible para la obtención de polímeros de elevado peso molecular, se han diseñado diferentes rutas sintéticas que permitan un escalado sencillo, lo cual implica optimizar cada reacción.

Respecto a la síntesis de DFSC y 6FC a partir de sus diácidos correspondientes por reacción con cloruro de tionilo¹³¹⁻¹³³ cabe comentar que la transformación se comprobó mediante ¹H-RMN por pérdida de la banda ancha correspondiente al -OH sobre 13.6 ppm, así como la desaparición de la banda de IR ancha e intensa en la región de 3300-3500 cm⁻¹, correspondiente al ácido. También se comprobó mediante calorimetría diferencial de barrido, ya que el dicloruro (DFSC) muestra un pico agudo y estrecho correspondiente a su punto de fusión, a 162 ± 2°C, casi 20°C por debajo del diácido del que procede.

Mediante espectroscopía de infrarrojo se observó que la banda correspondiente al C=O a 1704cm⁻¹ del diácido pasó a estar situada a 1780 cm⁻¹ en la estructura del dicloruro 6FC.

Respecto a la diamina APA, se confirmó su estructura mediante ¹H-RMN, donde aparecen el singlete ancho correspondiente al -OH a un desplazamiento químico de 8.6 ppm, un singlete del -NH₂ a 4.3 ppm, y los -CH₃ a 1.4 ppm. Se determinó además su punto de fusión mediante calorimetría diferencial de barrido, siendo éste de 263°C, lo que concuerda con los datos que aparecen en la bibliografía⁹⁰. En la siguiente figura se muestra el espectro de ¹H-RMN correspondiente a la diamina APA sintetizada.

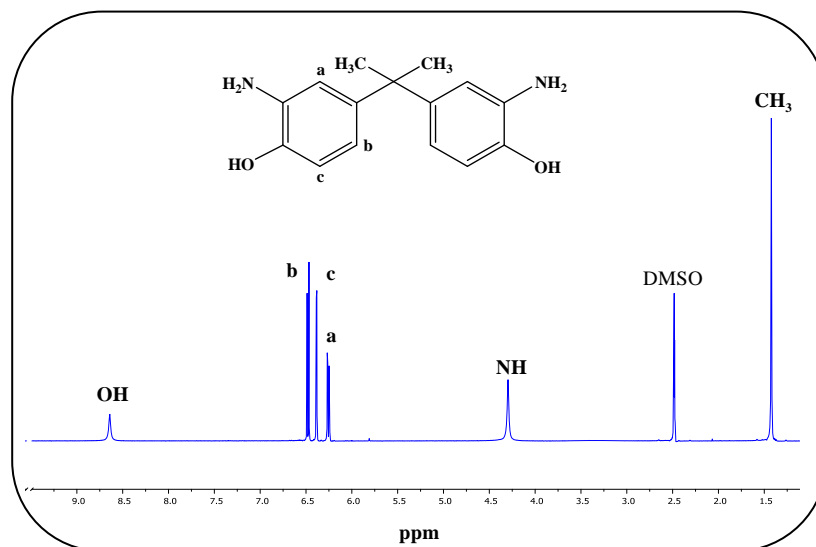


Figura 2.3.1.- Espectro ^1H -RMN de la diamina APA.

2.3.2 Síntesis de poli-*o*-hidroxiamidas y poli-*o*-aciloxiamidas

Como ya se ha comentado al comienzo de este Capítulo, para las policondensaciones entre las *o*-dihidroxiaminas empleadas en este trabajo en combinación con los diferentes dicloruros de ácido, se ha utilizado el procedimiento de polimerización en disolución a baja temperatura, con activación de las diaminas mediante sililación *in situ*¹³⁴. Las estructuras de las diaminas utilizadas en la preparación de poliamidas aparecen en la siguiente figura:

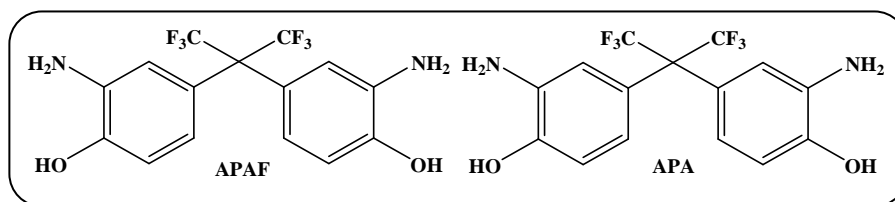


Figura 2.3.2.- Estructuras y acrónimos de las *o*-hidroxidiaminas.

A continuación en la figura 2.3.3 se muestra la estructura general de las poli-*o*-hidroxiamidas sintetizadas y en la tabla 2.3.1 se detallan los acrónimos empleados para cada una de ellas.

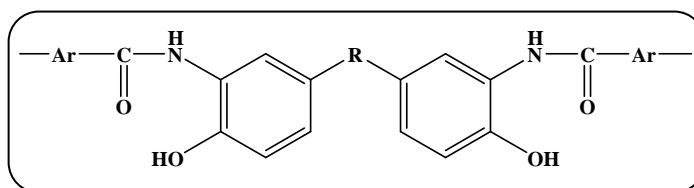


Figura 2.3.3.- Estructura general de una poli-*o*-hidroxiamida.

Tabla 2.3.1.- Poli-*o*-hidroxiamidas derivadas de las diaminas APAF y APA.

Polímero Acrónimo	R	Ar
APAF-IP		
APAF-T		
APAF-6F	C(CF ₃) ₃	
APAF-DFS		
APA-IP		
APA-T		
APA-6F	C(CH ₃) ₃	
APA-DFS		

En la síntesis, se ha considerado el uso de diaminas sililadas *in situ* por adición de cloruro de trimetilsililo (TMSC), usando una base como catalizador, a la disolución de diamina, realizando este proceso previamente a la adición del dicloruro de ácido. Se ha comprobado que este proceso de sililación *in situ* causa un aumento en el peso molecular en la poliamida obtenida, respecto a la poliamida sintetizada en ausencia de TMSC. Por ejemplo, se comprobó cómo la poliamida APAF-TC obtenida mediante sililación presentaba una viscosidad inherente de 0.82 dL/g, mientras que la correspondiente poliamida obtenida sin sililar poseía una viscosidad inherente de tan solo 0.46 dL/g. En un estudio realizado sobre la influencia de la cantidad añadida de TMSC en la viscosidad final del polímero obtenido, se demostró que no es necesaria una cantidad estequiométrica de TMSC⁴⁶. De hecho en este estudio se comprobó que la máxima viscosidad inherente obtenida para poliamidas derivadas de diferentes diaminas aromáticas (*m* y *p*-fenilén diamina, *p*-oxidianilina, 4,4-diaminodifenilsulfona, etc) en combinación con el cloruro de isoftaloilo, correspondía a un 40% (mol/mol grupo amino) de TMSC. Trabajos más recientes han venido a demostrar que la presencia de bases acelera aún más la reacción entre dicloruros de ácido y diaminas en presencia de TMSC^{44,135,136}.

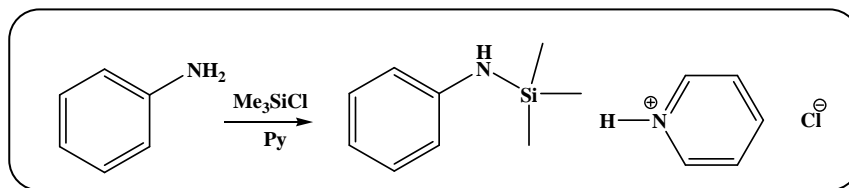


Figura 2.3.4.- Formación del intermedio sililado.

Cuando la formación del intermedio sililado tiene lugar sobre *orto*-hidroxiaminas, el TMSC actúa como ácido de Lewis sobre ambos heteroátomos y se forma un intermedio disililado según el siguiente esquema:

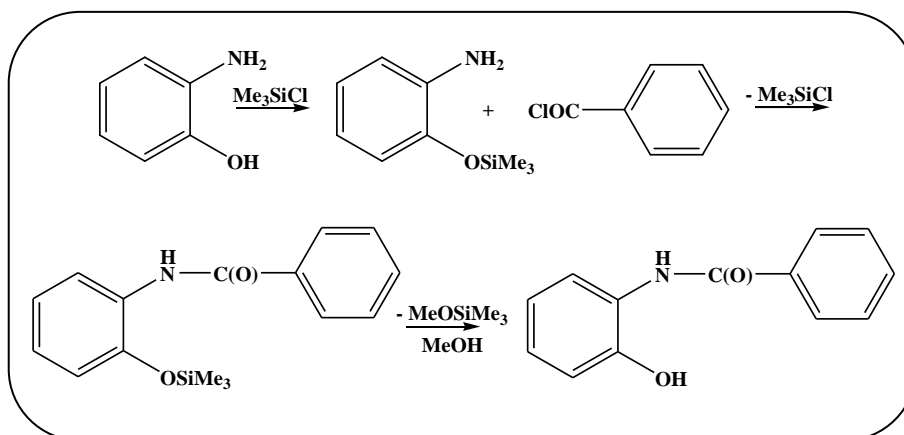


Figura 2.3.5.- Formación del intermedio sililado para *orto*-hidroxiamidas.

En la Figura 2.3.6 se esquematiza la síntesis de las poliamidas preparadas en este trabajo a partir de las correspondientes *o*-dihidroxi-diaminas sililadas *in situ*.

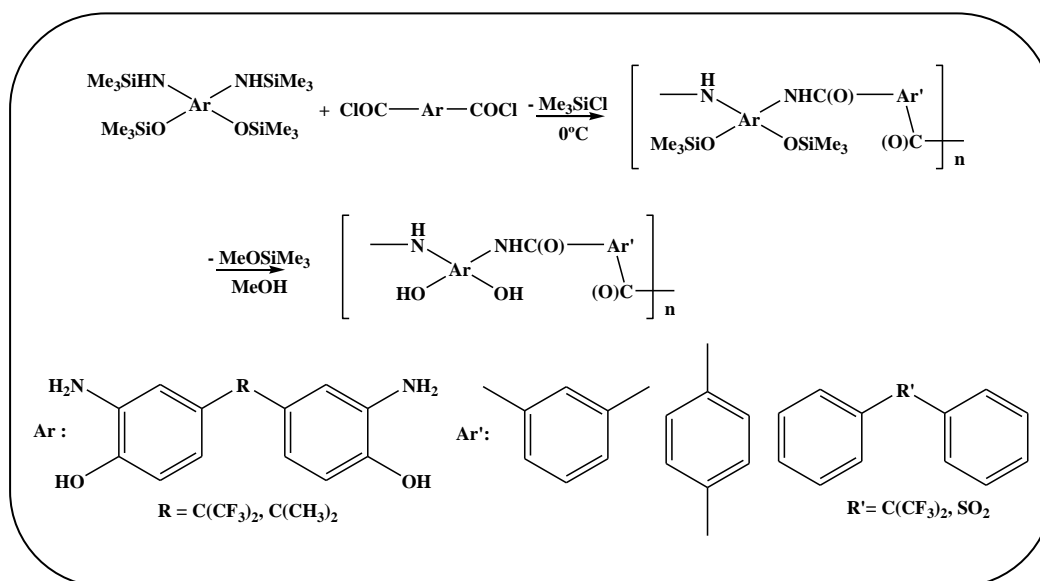


Figura 2.3.6.- Reacción de policondensación entre poli-*o*-hidroxiaminas y dicloruros de ácido⁸².

Este método es muy utilizado por nuestro grupo para la síntesis de poliamidas aromáticas de elevado peso molecular^{26,137,138}. En nuestro caso, inferimos que esa reacción se podía extender a la reacción de cloruros de ácido y de diaminas con grupo *o*-OH.

Las razones de la mayor reactividad de las diaminas sililadas (respecto a las mismas sin sililar) es causa de controversia en la comunidad científica. En un trabajo se llevó a cabo un estudio teórico de la reactividad de una serie de diaminas sililadas con diferentes sustituyentes mediante cálculos cuánticos semiempíricos¹³⁵ llegando a la conclusión de que la sililación de las diaminas en la reacción de poliamidación incrementa la densidad electrónica sobre el átomo de nitrógeno, así como la energía del orbital molecular HOMO de la diamina. Además se comprobó que la sililación produce un decrecimiento de la energía de activación en la reacción entre las diaminas y los dicloruros de ácido estudiados, incrementando la velocidad global de la misma.

A parte de cumplir rigurosamente con los requerimientos de pureza de disolventes, aditivos, y monómeros, utilizando, además, una perfecta estequiometría, hay algunas particularidades experimentales de interés al sintetizar las poliamidas de este trabajo mediante policondensación a baja temperatura.

En los casos de las poliamidas derivadas de la diamina APAF, concretamente para la poliamida APAF-T, se comprobó que durante la primera hora de reacción la viscosidad de la masa de reacción aumentaba muy rápidamente, lo que dificultaba su agitación, llegándose a la formación de un gel, y aun precipitación en la mezcla de reacción. Se intentó solventar este problema de dos maneras: en un primer momento se llevó a cabo un riguroso control de la reacción, y se añadió hasta un 20% más de disolvente en el momento en que se observó un aumento considerable de viscosidad, y por otra parte se añadió entre 1-5% (m/v) de sales tipo LiCl o CaCl₂ que interaccionan con los grupos amida rompiendo los puentes de hidrógeno, para favorecer la solubilidad del polímero¹³⁹. En ninguno de los dos casos se consiguió mantener el polímero en disolución, por ello se decidió preparar dicha poliamida con el método convencional sin utilizar TMSC, y así poder obtener una membrana polimérica a costa de disminuir el peso molecular del polímero. Aun así, se obtuvieron valores de viscosidad aceptables que indican un peso molecular promedio suficientemente elevado^{140,133}.

Las reacciones de policondensación a baja temperatura en las que intervino la diamina APA se llevaron todas a cabo sililando la diamina *in situ*, y en ningún caso se observó el problema anteriormente comentado. En la literatura existen trabajos donde se refiere la purificación de esta diamina mediante recristalización en etanol^{88,142} pero en nuestro caso, se comprobó que la recristalización nos conducía a una pérdida en el rendimiento de producto mientras que los pesos moleculares obtenidos eran similares a los observados sin ese paso de purificación. Adicionalmente, mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), se determinó el punto de fusión de la diamina obtenida y el porcentaje de impurezas, llegando a la conclusión que el producto era de suficiente pureza, lo que garantizaba la obtención de polímeros con suficiente peso molecular promedio para formar membranas poliméricas.

La preparación de poli-*o*-aciloxiamidas se llevó a cabo a partir de poli-*o*-hidroxiamidas por reacción con agentes acilantes, cloruro de pivaloilo y anhídrido acético, en medio básico y a baja temperatura. La razón por la cual se decidió utilizar anhídrido acético en lugar de cloruro de acetilo fue que éste provocaba la gelificación del polímero en el medio de reacción incluso a muy bajas temperaturas y aun realizando una adición lenta del reactivo. Este hecho puede que esté relacionado con la mayor reactividad del cloruro de acetilo frente al anhídrido, lo que dificulta en gran medida el control de la reacción, ya que en pocos segundos la masa de reacción se convierte en un producto gelificado no procesable en disolución, que impide la evolución de la reacción de esterificación del -OH fenólico. Las reacciones de derivatización transcurren según el esquema que se aparece a continuación:

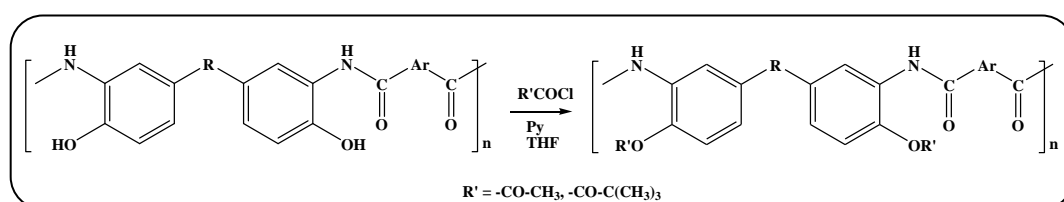


Figura 2.3.7.- Derivatización de poli-*o*-hidroxiamidas.

Las pruebas de modificación de las poli-*o*-hidroxiamidas para obtener sus acilol derivados se llevaron a cabo inicialmente en NMP como disolvente de reacción. En estos casos aparecían problemas de solubilidad de los polímeros a medida que transcurría la reacción. Por ello, se hicieron diferentes pruebas de solubilidad, que concluyeron que el disolvente más adecuado para llevar a cabo las derivatizaciones de las POHAs era THF. La mayor polaridad de la NMP ($\epsilon=32.2$) hace que sea el disolvente más adecuado para la POHA, con un grupo hidroxilo fenólico libre. Sin embargo, cuando éste se esterifica formando la PORA, aumenta la solubilidad en THF ($\epsilon=7.6$).

Tabla 2.3.2.- Poli-*o*-aciloxiamidas sintetizadas.

Polímero Acrónimo	R'	Ar
APAF-IP-Ac APAF-IP-Pv	COCH ₃ COC(CH ₃) ₃	
APAF-T-Ac APAF-T-Ac		
APAF-6F-Ac APAF-6F-Pv		
APAF-DFS-Ac APAF-DFS-Pv		

2.3.3 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La Resonancia magnética nuclear constituye un método importante en la determinación de polímeros en disolución, debido principalmente a la posibilidad de obtener bandas estrechas como consecuencia de que los movimientos moleculares en disolución promedian a cero los acoplamiento dipolares, que son una de las causas más importantes del ensanchamiento de las bandas en RMN. La anchura de las líneas depende de los tiempos de relajación, dominando para sólidos y líquidos viscosos el *tiempo de relajación spin-spin* de los núcleos, T_2 . Las interacciones spin-spin son muy efectivas cuando las orientaciones relativas de las moléculas cambian muy lentamente. De esta manera los spins están cerca y “estáticos”, pudiendo interactuar el tiempo suficiente para intercambiar sus estados. La alta viscosidad de las disoluciones poliméricas hace que los movimientos sean lentos, por tanto T_2 es corto, y las líneas espectrales serán anchas.

Por otro lado, a mayor intensidad del campo magnético H_1 , mayor será el número de transiciones por unidad de tiempo entre los estados energéticos generados por H_0 , y por tanto mayor la intensidad en la señal obtenida en el espectro de RMN. Sin embargo este proceder tiene como límite la efectividad del proceso de relajación *spin-red*. Dicho proceso viene asociado a un tiempo de relajación, T_1 , que representa la vida media de un núcleo en un estado de spin sin sufrir relajación a un estado inferior de menor energía. En los sólidos y líquidos viscosos T_1 es muy largo, y por tanto, si aumentamos mucho la intensidad del campo magnético H_1 , aumenta rápidamente el número de transiciones por unidad de tiempo desde un nivel inferior a uno superior, y se puede llegar a una situación de saturación con la consiguiente disminución en la intensidad de la señal. Por tanto en los espectros de RMN de polímeros para evitar dicho fenómeno de saturación es necesario operar con tiempos de relajación altos (en torno a los 5-10 segundos).

El espectro de ^1H de las POHAs muestra como señales inequívocas el $\delta_{NH} \sim 10$ ppm y el $\delta_{OH} \sim 9.50$ ppm. Así mismo, los hidrógenos en *orto* del grupo OH fenólico libre resuenan a campo alto ($\delta \sim 7.0$ ppm) como corresponde a la activación del anillo aromático por el grupo hidroxilo.

Cuando cada POHA se transforma en su aciloílderivado, también el espectro de protón indica con toda claridad la desaparición, o disminución, de la señal a 9.5 ppm (OH) de la parte correspondiente al monómero nucleófilo, así como el desplazamiento del H *orto*-fenólico a campo bajo ($\delta \sim 7.4$ ppm). Ello conlleva así mismo, la diferenciación de los H *orto* y *meta* de dicho anillo en las POHAs, donde aparecen como sistema AB de acoplamiento, con una constante de acoplamiento de 7.5 Hz.

Del análisis de los espectros de ^{13}C , los resultados más destacables en el estudio de la transformación de POHAs en PORAs, son, por una parte, la aparición inequívoca de la señal correspondiente al carbono carboxílico del grupo aciloílo formado (acetato o pivaloilato) a δ comprendidos entre 170 y 180 ppm, el cual es claramente diferenciable de la señal correspondiente a la amida ($\delta < 165$ ppm, en todos los casos). Por otra parte, el carbono aromático cuaternario, unido al OH libre en la POHA, resuena a $\delta \geq 150$ ppm, mientras que

cuando dicho OH se esterifica, la disminución del efecto electrodonador del oxígeno, traslada esa señal a $\delta < 145$ ppm.

La Resonancia Magnética Nuclear permite establecer con una buena aproximación el porcentaje de derivatización en la transformación de cada POHA en su acetil o pivaloíl derivado. La comparación de la integral de la región aromática con la correspondiente a la región alifática, exclusivamente debida al resto aciloílo, es una medida indirecta del tanto por ciento de transformación. En la siguiente figura se muestra la estructura general de una poli-o-aciloxiamida parcialmente modificada y la tabla 2.3.3 recoge los porcentajes de derivatización de cada una de las cuatro series:

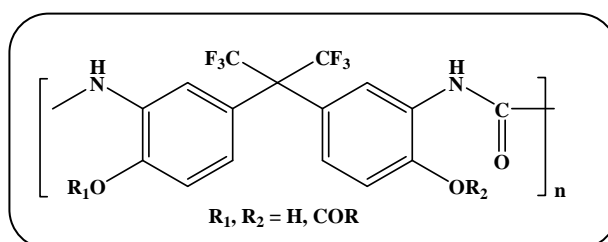


Figura 2.3.8.-Estructura de PORAs parcialmente derivatizadas.

Tabla 2.3.3.- Porcentajes de modificación para las poli-o-aciloxiamidas.

Polímero precursor	% derivatización PORAs-Ac	% derivatización PORAs-Pv
APAF-IP	82	81
APAF-T	79	91
APAF-6F	76	87
APAF-DFS	74	80

Se observa que en todos los casos las reacciones de formación de los (pivaloílderivados (PORAs-Pv) presentan mejores rendimientos respecto a la de los acetatos (PORAs-Ac), lo cual puede atribuirse al empleo del derivado halogenado, más reactivo que un anhídrido, y que como consecuencia favorece la reacción de esterificación del -OH fenólico.

Por otra parte, es importante señalar que las diferencias de reactividad entre las POHAs son fácilmente relacionables con las peculiaridades estructurales de cada una. Así, por ejemplo, se observó una mayor reactividad de la APAF-T respecto de la APAF-IP tanto frente al anhídrido acético como frente al cloruro de pivaloílo. Esto es debido a que el grupo hidroxilo está más accesible en una cadena polimérica con una unidad estructural que presenta sustitución 1,4 frente (APAF-T) a otra con sustitución 1,3 (APAF-IP).

2.3.4 Análisis elemental

El estudio del análisis elemental ha permitido determinar el porcentaje de los elementos C, H, N, S y F presentes en las muestras de polímeros sintetizados en esta Memoria. Los resultados obtenidos se muestran resumidos en las tablas que figuran a continuación.

En la tabla 2.3.4 se puede observar que existe una excelente concordancia entre los porcentajes calculados y los encontrados para las poli-*o*-hidroxiamidas (POHAs) sin modificar. Las pequeñas diferencias entre los valores encontrados y los teóricos pueden deberse a la elevada estabilidad térmica de estas poliamidas aromáticas¹¹⁷.

Tabla 2.3.4.- Análisis elemental para las poli-*o*-hidroxiamidas sintetizadas.

Polímero POHAs	Análisis Elemental	C %	H%	N%	S%	F%
APAF-IP	C ₂₃ H ₁₄ N ₂ O ₄ F ₆	55.73 (55.65)*	2.96 (2.85)*	5.33 (5.65)*		22.84 (22.97)*
APAF-T	C ₂₃ H ₁₄ N ₂ O ₄ F ₆	55.78 (55.65)*	2.79 (2.85)*	5.81 (5.65)*		22.87 (22.97)*
APAF-6F	C ₃₂ H ₁₈ N ₂ O ₄ F ₁₂	55.35 (53.19)*	2.48 (2.51)*	3.92 (3.88)*		31.67 (31.56)*
APAF-DFS	C ₂₉ H ₁₈ F ₆ N ₂ O ₆ S	54.72 (54.87)*	2.85 (2.82)*	4.40 (4.36)*	5.04 (4.97)*	17.91 (17.78)*
APA-IP	C ₂₃ H ₂₀ N ₂ O ₄	71.24 (71.12)*	5.12 (5.19)*	6.98 (7.21)*		
APA-T	C ₂₃ H ₂₀ N ₂ O ₄	71.26 (71.12)*	5.23 (5.19)*	7.25 (7.21)*		
APA-6F	C ₃₂ H ₂₄ F ₆ N ₂ O ₄	62.33 (62.54)*	3.89 (3.94)*	4.63 (4.56)*		18.32 (18.55)*
APA-DFS	C ₂₉ H ₂₄ N ₂ O ₆ S	65.82 (65.90)*	4.63 (4.58)*	5.39 (5.30)*	5.97 (6.07)*	

*Valores calculados

En el caso de las poli-*o*-aciloxiamidas (PORAs), los valores encontrados de C e H son ligeramente inferiores a los calculados. Dado que en la formación de la PORA aumenta el porcentaje de C e H en la estructura, este resultado puede indicar que las estructuras analizadas están menos modificadas de lo esperado. En concordancia con lo anterior, los valores encontrados para N son superiores. Se podría calcular el porcentaje de modificación a partir de los datos de análisis elemental, pero resulta bastante inexacto, siendo la técnica de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ¹H en la que nos apoyaremos para determinar dichos porcentajes de manera más rigurosa.

Tabla 2.3.5.- Análisis elemental para las poli-*o*-aciloxiamidas sintetizadas.

Polímero PORA _s	Análisis Elemental	C %	H%	N%	S%	F%
APAF-IP-Ac	C ₂₇ H ₁₈ F ₆ N ₂ O ₆	18.77 (55.87)*	1.05 (3.13)*	1.62 (4.83)*		6.59 (19.64)*
APAF-T-Ac	C ₂₇ H ₁₈ F ₆ N ₂ O ₆	44.60 (55.87)*	2.49 (3.13)*	3.83 (4.83)*		15.60 (19.64)*
APAF-6F-Ac	C ₃₆ H ₂₂ F ₁₂ N ₂ O ₆	27.30 (52.98)*	1.38 (2.67)*	1.82 (3.53)*		13.20 (25.60)*
APAF-DFS-Ac	C ₃₃ H ₂₂ F ₆ N ₂ O ₈ S	18.42 (55.00)*	1.03 (3.08)*	1.30 (3.89)*	1.49 (4.45)*	5.30 (15.82)*
APAF-IP-Pv	C ₃₃ H ₃₀ F ₆ N ₂ O ₆	48.19 (59.64)*	3.67 (4.55)*	3.41 (4.22)*		13.86 (17.15)*
APAF-T-Pv	C ₃₃ H ₃₀ F ₆ N ₂ O ₆	54.51 (59.64)*	4.15 (4.55)*	3.85 (4.22)*		15.67 (17.15)*
APAF-6F-Pv	C ₄₂ H ₃₄ F ₁₂ N ₂ O ₆	36.13 (56.63)*	2.45 (3.85)*	2.01 (3.15)*		16.33 (25.60)*
APAF-DFS-Pv	C ₃₉ H ₃₄ F ₆ N ₂ O ₈ S	36.74 (58.60)*	2.85 (4.55)*	2.14 (3.42)*	2.45 (3.91)*	8.71 (13.90)*

*Valores calculados

El estudio comparativo de una serie completa de POHA/PORA-Ac/PORA-Pv, permite observar cómo la desviación entre los valores teóricos y experimentales de los análisis elementales obtenidos se corresponde con el grado (%) de derivatización calculado mediante RMN. Si se comparan los resultados obtenidos en una serie, por ejemplo los correspondientes a la modificación de la poli-*o*-hidroxiamida APAF-IP, se observa que los polímeros modificados presentan valores de C y H experimentales que varían sustancialmente en el caso de APAF-IP-Ac, mientras que para el polímero APAF-IP-Pv se ve una buena concordancia como corresponde con un elevado porcentaje de modificación, por tanto, puede inferirse que a menor derivatización se observará una mayor desviación en los resultados de análisis elemental. En la siguiente tabla se recogen los valores correspondientes a la serie modificada de APAF-IP.

Tabla 2.3.6.- Análisis elemental y % modificación para la serie de la POHA APAF-IP.

Polímero POHA/PORA	Análisis Elemental	C %	H%	N%	% modificación
APAF-IP	C ₂₃ H ₁₄ N ₂ O ₄ F ₆	55.73 (55.65)*	2.96 (2.85)*	5.33 (5.65)*	-
APAF-IP-Ac	C ₂₇ H ₁₈ F ₆ N ₂ O ₆	18.77 (55.87)*	1.05 (3.13)*	1.62 (4.83)*	33.6
APAF-IP-Pv	C ₃₃ H ₃₀ F ₆ N ₂ O ₆	48.19 (59.64)*	3.67 (4.55)*	3.41 (4.22)*	80.8

*Valores calculados

En el caso de los polibenzoxazoles (PBOs) formados a partir de las poli-*o*-hidroxiamidas, los resultados de los análisis elementales, presentaron una excelente concordancia entre los valores calculados y los experimentales, indicando que la reestructuración térmica ha transcurrido satisfactoriamente.

Tabla 2.3.7.- Análisis elemental para las β -TR-PBOs sintetizados a partir de las POHAs.

Polímero TR- β -PBO	Análisis Elemental	C %	H%	N%	S%	F%
TR-APAF-IP	C ₂₃ H ₁₀ F ₆ N ₂ O ₂	60.54 (60.01)*	2.05 (2.19)*	6.20 (6.09)*		24.62 (24.79)*
TR-APAF-TC	C ₂₃ H ₁₀ F ₆ N ₂ O ₂	60.58 (60.01)*	2.02 (2.19)*	6.22 (6.09)*		24.82 (24.79)*
TR-APAF-6F	C ₃₂ H ₁₄ F ₁₂ N ₂ O ₂	56.31 (55.99)*	1.92 (2.06)*	4.18 (4.08)*		33.08 (33.21)*
TR-APAF-DFS	C ₂₉ H ₁₄ F ₆ N ₂ O ₄ S	59.62 (58.00)*	2.16 (2.35)*	4.79 (4.67)*	5.03 (5.34)*	18.84 (18.98)*
TR-APA-IP	C ₂₃ H ₁₆ N ₂ O ₂	78.24 (78.39)*	4.24 (4.58)*	7.87 (7.95)*		
TR-APA-T	C ₂₃ H ₁₆ N ₂ O ₂	78.12 (78.39)*	4.36 (4.58)*	7.90 (7.95)*		
TR-APA-6F	C ₃₂ H ₂₀ F ₆ N ₂ O ₂	66.78 (66.44)*	3.52 (3.48)*	4.62 (4.84)*		
TR-APA-DFS	C ₂₉ H ₂₀ N ₂ O ₄ S	70.82 (70.72)*	3.96 (4.09)*	5.31 (5.69)*	6.48 (6.51)*	

*Valores calculados

2.3.5 Espectroscopía de Infrarrojo (ATR-FTIR)

En los espectros de IR de todas las poliamidas preparadas en este trabajo se pueden evidenciar las bandas correspondientes a las *frecuencias de vibración fundamentales* de los principales grupos presentes en el polímero. De este modo, para las ocho POHAs, tal como se aprecia en la Figura 2.3.9, podemos distinguir la aparición de las siguientes bandas:

- **N-H_{st}** entre 3500-3300 cm⁻¹.
- **O-H_{st}** entre 3500-3200 cm⁻¹, en polímeros esta banda suele ser ancha y a menudo se observa que aparecen numerosas bandas.
- **C_{ar}-H_{st}** entre 3080-3030 cm⁻¹, esta banda se presenta como una señal ensanchada (envolvente de una cantidad importante de absorciones).
- **C=O_{st}** simétrica entre 1680-1670 cm⁻¹.
- **C_{ar}.C_{ar}** entre 1625-1575 cm⁻¹ y entre 1525-1475 cm⁻¹ (en esta misma zona aparece una banda débil de N-H δ entre 1650-1590 cm⁻¹).
- **O-H δ** en el plano de vibración, entre 1450-1200 cm⁻¹.

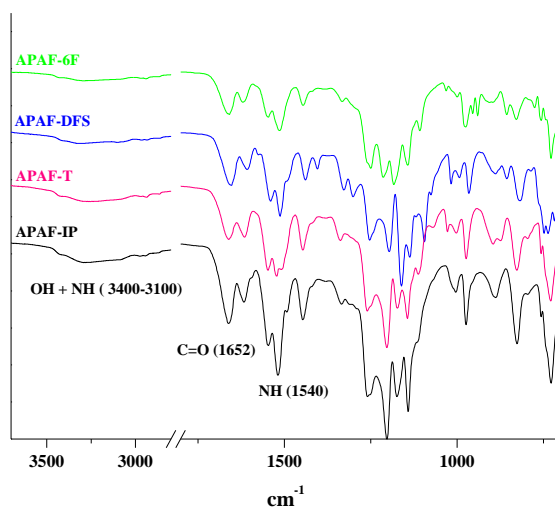


Figura 2.3.9a.- Espectros de IR de poli-*o*-hidroxiamidas derivadas de APAF.

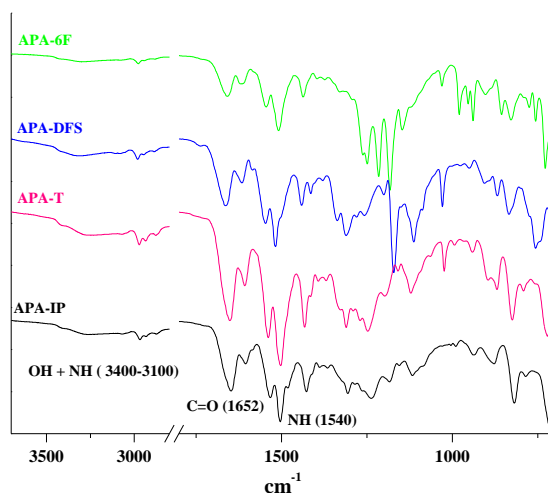


Figura 2.3.9b.- Espectros de IR de poli-*o*-hidroxiamidas derivadas de APA.

Esta técnica aplicada a polímeros de este tipo, muestra una gran utilidad, pues permite caracterizar inequívocamente los grupos funcionales, así como los cambios estructurales que se presentan al modificar las POHAs a sus derivados (PORAs, TR-PBOs).

De la comparación de cada POHA con sus aciloílderivados, se observa:

- Desaparición de la señal correspondiente al OH asociado entre 2500 y 3600 cm^{-1} .
- Aparición del $\nu_{\text{C=O}}$ característico del grupo éster (tanto acetilo como pivaloilo) sobre 1780 cm^{-1} (a campo alto por pertenecer a ésteres fenólicos).
- Vibración de tensión del enlace sencillo C-O del éster, en torno a 1150 cm^{-1} , para los pivaloil derivados y 1200 cm^{-1} para los acetatos.

Como ejemplo ilustrativo se muestra el siguiente espectro de infrarrojo comparativo para la serie derivada de la poli-*o*-hidroxiamida APAF-IP.

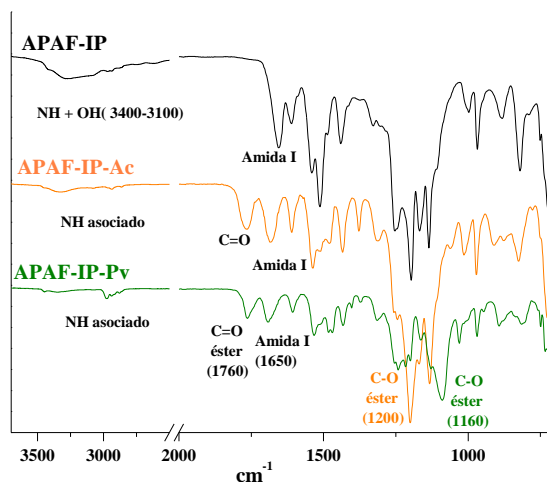


Figura 2.3.10.- Espectro de IR de la serie de POHAs-PORAs APAF-IP/Pv/Ac.

Por su parte, en el proceso de reestructuración térmica de las POHAs a PBOs, la transformación produce los siguientes cambios:

- Desaparición de las señales correspondientes a NH o a OH, en la región de IR situada por encima de 3000 cm^{-1} .
- Desaparición de las bandas características del grupo carboxiamido, en especial la banda de Amida I en torno a 1650 cm^{-1} .
- Aparición de las absorciones características de los benzoxazoles: $\nu_{\text{C=N}} \sim 1480 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_{\text{C-OC}} \sim 1050 \text{ cm}^{-1}$.

La reestructuración que sufren las poli-*o*-hidroxiamidas cuando se las somete a esos tratamientos térmicos elevados y necesarios para la conversión a PBO, puede producir pequeñas descomposiciones y fenómenos de entrecruzamiento en el polímero, y como consecuencia de ello, cambios en las propiedades físicas del polímero.

A continuación se muestran los espectros de infrarrojo de la serie β -TR-PBO derivados de la diamina APAF, donde se ilustran claramente las observaciones anteriores.

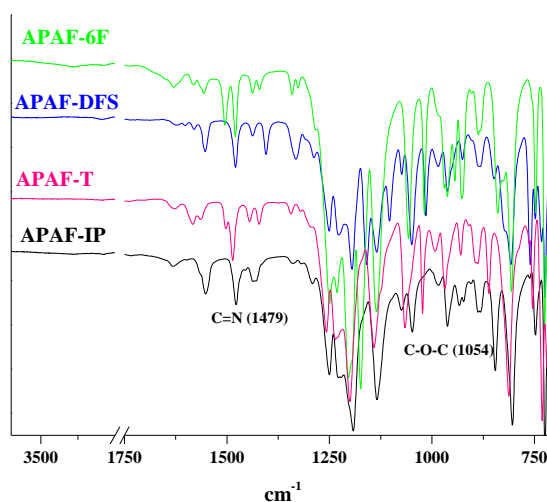


Figura 2.3.11a.- Espectro de IR de la serie β -TR-PBO derivados de APAF.

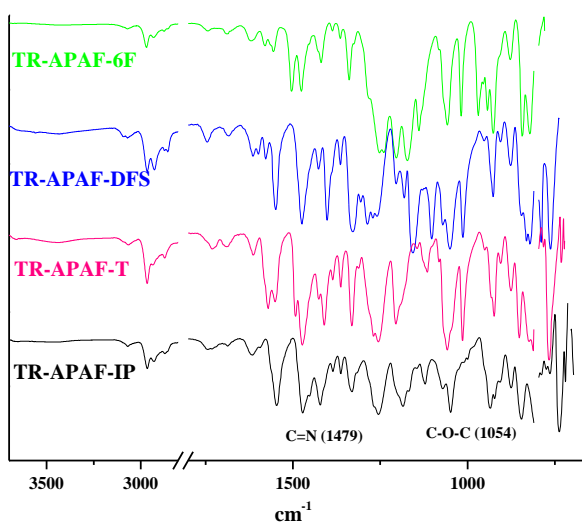


Figura 2.3.11b.- Espectro de IR de la serie β -TR-PBO derivados de APA.

A continuación las tablas 2.3.8, que recogen las bandas más significativas observadas en cada familia de polímeros:

Tabla 2.3.8a.- Bandas IR POHAs-PBOs.

Polímero	ν (OH+NH) cm^{-1}	ν (AMIDA I) cm^{-1}	Polímero	ν (C=N) cm^{-1}	ν (C-O-C) cm^{-1}
POHAs (APAF)	2450 - 3500	~1650	TRs-APAF	~1479	~1054
POHAs (APA)	2450 - 3500	~1650	TRs-APA	~1480	~1051

Tabla 2.3.8b.- Bandas IR PORAs.

Polímero	ν (OH+NH) cm^{-1}	ν (C=O) cm^{-1} éster	ν (AMIDA I) cm^{-1}	ν (C-O) cm^{-1} éster
PORAs-Ac	3400 - 3100	~1770	~1670	~1200
PORAs-Pv	3400 - 3100	~1760	~1680	~1200

2.3.6. Propiedades físicas de polímeros

Una vez sintetizados y caracterizados los polímeros que se describen en esta Memoria, se evaluaron algunas de sus principales propiedades físicas, en particular las propiedades térmicas y las propiedades mecánicas. También se efectuó un estudio de difracción de rayos X y de densidades para calcular las fracciones de volumen libre (FFV).

En los siguientes apartados se discutirán las propiedades físicas que se acaban de mencionar por familias de polímeros. En primer lugar se describirán las poli-*o*-hidroxiamidas (POHAs) y los β -TR-PBO que de ellas derivan y en segundo lugar, se describirán las propiedades correspondientes a las poli-*o*-aciloxiamidas (PORAs) preparadas.

2.3.6.1 Propiedades Térmicas:

a) Análisis Termogravimétrico: TGA (POHAs y β -TR-PBO)

La estructura química del polímero influye en cómo transcurre el mecanismo de degradación, por ello el parámetro *a priori* que condiciona la resistencia térmica del polímero es la energía de los enlaces presentes en la estructura del polímero¹⁴³. La alta estabilidad de una poliamida aromática se encuentra asociada a la elevada energía de los enlaces presentes en su molécula. Esta elevada energía de estos enlaces confiere una elevada resistencia térmica al polímero, debido a la existencia de un alto número de enlaces sp^2 C=C conjugados en los anillos aromáticos. Por el contrario, la presencia de enlaces lábiles puede ser el desencadenante de la descomposición rápida del polímero y disminuir su resistencia térmica. En la tabla 2.3.9 se recogen las energías de los enlaces más habituales que existen en los polímeros de esta Memoria.

Tabla 2.3.9.- Energía de los enlaces en los polímeros.

Enlace	E_{enlc} (KJ/mol)	Enlace	E_{enlc} (KJ/mol)
C-H	305	C-O	358
C-C	347	C-S	259
C-N	305	S=O	465
C=C	614	N-H	391
C-F	428	O-H	467
C=O	799	C=N	615

Existen diversos *parámetros estructurales* que influyen en la *estabilidad térmica* de los polímeros. Además, para que un polímero presente elevada estabilidad, es necesario que se den ciertas condiciones, siendo algunas de las más importantes:

- Estructuras que no den transposiciones con facilidad.
- Estructuras estabilizadas por resonancia.
- Ángulos de enlace no tensionados en estructuras cíclicas.
- Fuerzas de interacción moleculares¹¹⁹.
- Regularidad estructural (simetría molecular).

Inicialmente, se llevó a cabo un análisis del comportamiento térmico de los precursores (POHAs) para elucidar las características del proceso de conversión térmica y poder así proponer unas condiciones óptimas para el tratamiento térmico en la formación del polibenzoxazol (PBO).

Trabajos previos han demostrado que las *o*-hidroxipoliimidias aromáticas^{93,94} son precursores excelentes para la obtención de polibenzoxazoles (β -TR-PBO), formados mediante un proceso de reorganización térmica que transcurre por pérdida de agua de la unidad estructural del polímero. En la síntesis de materiales, este proceso es análogo al de formación de TR-PBOs mediante un proceso que parte de *o*-hidroxipoliimidias mediante descarboxilación⁸⁷. El mecanismo propuesto para el proceso de transformación en estado sólido de POHA a β -TR-PBO se esquematiza en la siguiente figura:

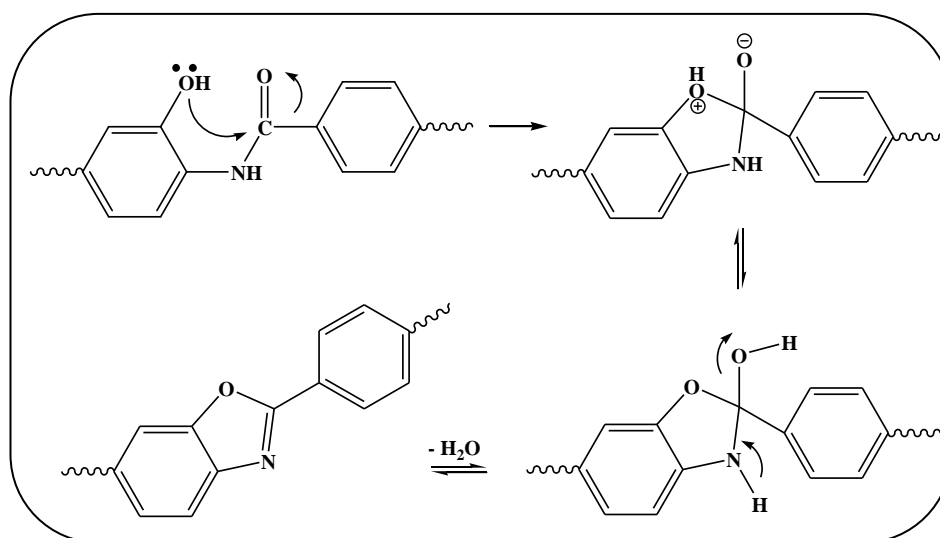


Figura 2.3.12.- Mecanismo de ciclodeshidratación térmica de una poli-*o*-hidroxiamida.

Sin embargo, los últimos trabajos de H. Wang y col.⁹⁴ relacionados con la transformación de poli(*o*-hidroxiamidas) en polibenzoxazoles a través de procesos de reorganización térmica, proponen que debido a la reactividad que presenta el enlace amídico por el agua, es posible que compita el proceso de ciclodeshidratación de forma simultánea con una ruptura hidrolítica de este enlace, formándose un derivado de ácido carboxílico y el grupo amino correspondiente. Posteriormente, el tratamiento térmico a esas temperaturas tan altas induce a la descarboxilación proporcionando una estructura final totalmente entrecruzada. En el siguiente esquema se muestra el mecanismo propuesto por estos autores:

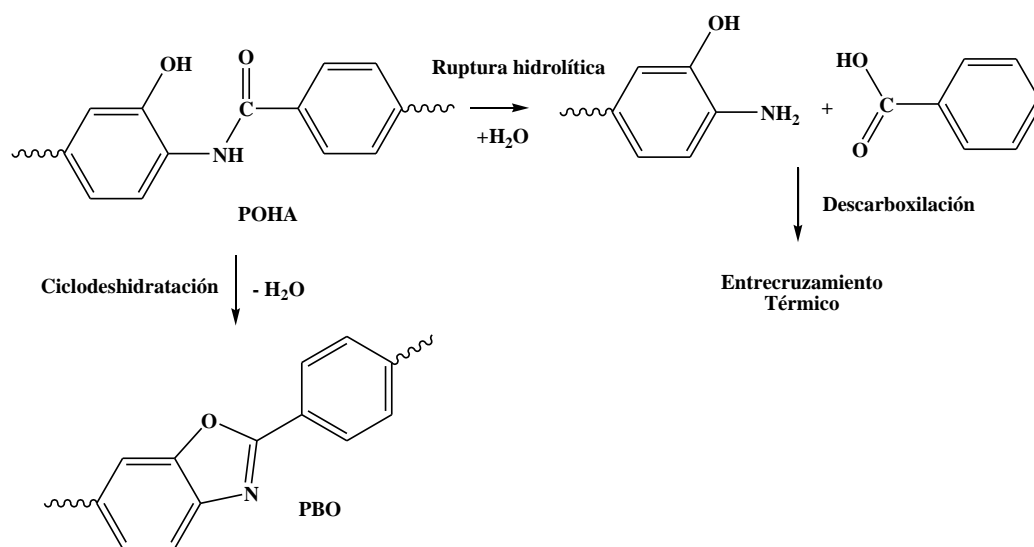


Figura 2.3.13.- Posibles reacciones durante la reorganización térmica⁹⁴.

Es claro que con objeto de diseñar un material TR de forma controlada y dirigida es de suma importancia conocer el mecanismo y los procesos involucrados en la síntesis de estos polibenzoxazoles mediante procesos térmicos a altas temperaturas y en estado sólido. Existen dos factores determinantes en el proceso de reorganización térmica, como son la temperatura a la cual se produce la ciclación y la historia térmica a la que se sometió previamente la poli(*o*-hidroxiamida) precursora, ya que éstos no sólo afectan al grado de conversión térmica, sino que además influyen de forma importante en el grado de entrecruzamiento y formación de la fracción de volumen libre en el polímero final.

Todas las poli-*o*-hidroxiamidas preparadas en este trabajo fueron sometidas a un tratamiento previo de secado, cuyo objetivo era eliminar tanto la humedad que pueden adsorber estos polímeros (debido a la presencia de los enlaces amida y otros grupos polares), como el disolvente residual ocluido en las cadenas poliméricas. Mediante un estudio por TGA se ajustó este tratamiento previo de manera que se pudiese eliminar la mayor parte del disolvente residual sin que se iniciase el proceso de conversión a polibenzoxazol. En las gráficas de TGA obtenidas se observaron dos escalones. En el primero, hasta temperaturas por debajo de 450 °C se observó que correspondía a pérdida de agua y de disolvente, si los hubiera, y al proceso de ciclodeshidratación que conduce a la formación del PBO correspondiente.

Los experimentos se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno, sobre muestras de 3-6 mg y alcanzando una temperatura final de 800°C. En las tablas 2.3.10 se muestran los valores de inicio de la pérdida (T_{onset}), temperatura de máxima velocidad de pérdida obtenida de la curva diferencial (T_{max}), y % de pérdida en peso (teórico y experimental) para la conversión de POHA en PBO de las ocho poli-*o*-hidroxiamidas precursoras (POHAs) para el primer proceso de pérdida de peso.

Tabla 2.3.10a.- T_{onset} y T_{max} de POHAs derivadas de la diamina APAF.

Polímero	Temperatura (°C)		% pérdida peso
	T_{onset}	T_{max}	
APAF-IP	240	295	10.7 (7.3) *
APAF-T	245	310	9.7 (7.3) *
APAF-6F	255	280	9.3 (4.9) *
APAF-DFS	220	300	9.6 (5.6) *

(*) Porcentajes de pérdida teóricos

Tabla 2.3.10b.- T_{onset} y T_{max} de POHAs derivadas de la diamina APA.

Polímero	Temperatura (°C)		% pérdida peso
	T_{onset}	T_{max}	
APA-IP	205	300	11.7 (9.3) *
APA-T	190	280	9.3 (9.3) *
APA-6F	225	280	11.3 (4.9) *
APA-DFS	215	290	9.1 (6.8) *

(*) Porcentajes de pérdida teóricos

Observando las tablas se comprueba que todas las poli-*o*-hidroxiamidas sufren el proceso de conversión a heterociclo a temperaturas similares en torno a los 300°C.

En los termogramas obtenidos se observan claramente dos escalones de pérdida de peso, que se han de corresponder con mecanismos diferenciados. El primer escalón se corresponde con una pérdida de peso continuada a partir de 275°C que se prolonga hasta aproximadamente los 350°C. En este primer tramo tiene lugar la conversión del precursor en TR- β -PBO. Dicha conversión va acompañada de pérdida del disolvente residual que no pudo ser eliminado con el tratamiento térmico previo aplicado a la muestra, es decir, ambos procesos (la eliminación de trazas de disolvente ocluido en las cadenas poliméricas y la conversión térmica a heterociclo) tienen lugar de forma simultánea siendo muy difícil separar ambos. La segunda zona o segundo escalón corresponde al proceso de descomposición del polibenzoxazol formado en la etapa anterior, hecho éste que se da a temperaturas elevadas, próximas a los 500°C en todos los casos, ya que las energías de los enlaces que se rompen en este tipo de polímeros (enlaces C=N) son muy elevadas, del orden de 615 KJ/mol, lo que da lugar a la elevada y conocida resistencia térmica que poseen los polibenzoxazoles.

En la siguiente figura se muestran las curvas termogravimétricas y sus derivadas de las poli-*o*-hidroxiamidas precursoras, donde se observan la conversión de éstas a heterociclo y posterior descomposición del mismo:

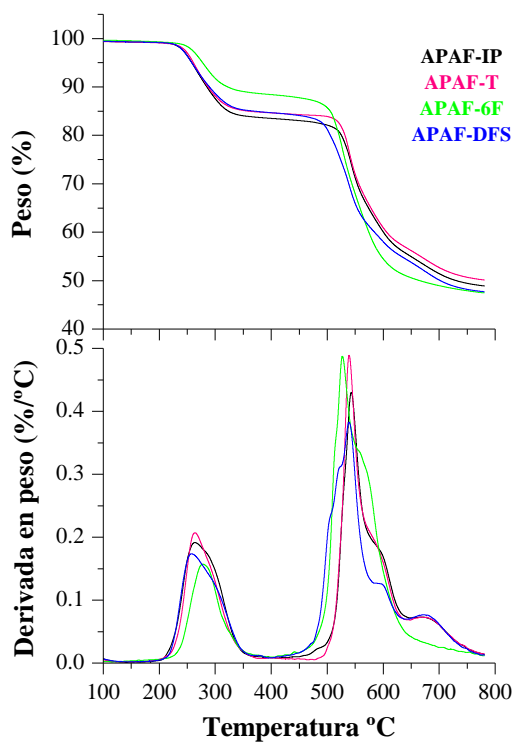


Figura 2.3.14a.- Termogramas de POHAs derivadas de la diamina APAF.

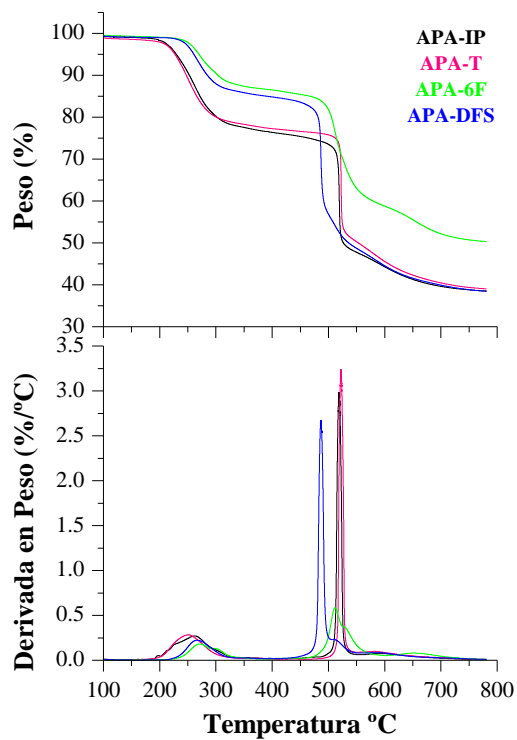


Figura 2.3.14b.- Termogramas de POHAs derivadas de la diamina APA.

Mediante los análisis termogravimétricos junto con el seguimiento del proceso por ATR-FTIR, se ha podido comprobar cómo la eliminación del disolvente se produce al mismo tiempo que se inician las primeras etapas del proceso de transformación a PBO. En los termogramas obtenidos se observa que la diferencia entre las muestras tratadas a 200°C y 275°C, se debe principalmente a la pérdida de disolvente residual, ya que si se comparan los porcentajes teóricos de pérdida de agua relacionada con la transformación a polibenzoxazol, se puede observar cómo en las muestras sometidas a temperaturas de 275°C estos porcentajes son próximos a los teóricos, mientras que en las muestras tratadas solamente hasta 200°C, el porcentaje de pérdida en peso es superior a los teóricos. En este sentido, se puede afirmar que a la temperatura de 275°C se ha eliminado todo el disolvente residual, aunque es probable que también se haya iniciado el proceso de conversión a polibenzoxazol.

Como ejemplo, se muestran los termogramas de dos muestras correspondientes a la poli-*o*-hidroxiamida APAF-DFS. En ellos se observa como la muestra a 200°C presenta una pérdida de 11.8% mientras que el porcentaje de pérdida de agua teórico para este polímero es 5.6%, sin embargo la muestra tratada a 275°C presenta un porcentaje de pérdida menor, en concreto de un 6.8% muy próximo al 5.6% teórico. Como consecuencia la curva de la derivada se ve desplazada hacia la derecha en el termograma y la temperatura máxima (T_{max}) de pérdida de peso aumenta con respecto a la de la muestra tratada a 200°C. La siguiente tabla resume los parámetros característicos de los termogramas.

Tabla 2.3.11.- T_{onset} , T_{max} y % pérdida de APAF-DFS tratada a 200°C y 275°C.

Polímero	T_{d1}	T_{d2}	T_{max}	% pérdida
APAF-DFS 200	245	492	273	11.8 (5.6*)
APAF-DFS 275	268	495	294	6.8 (5.6*)

* Porcentajes de pérdida teóricos

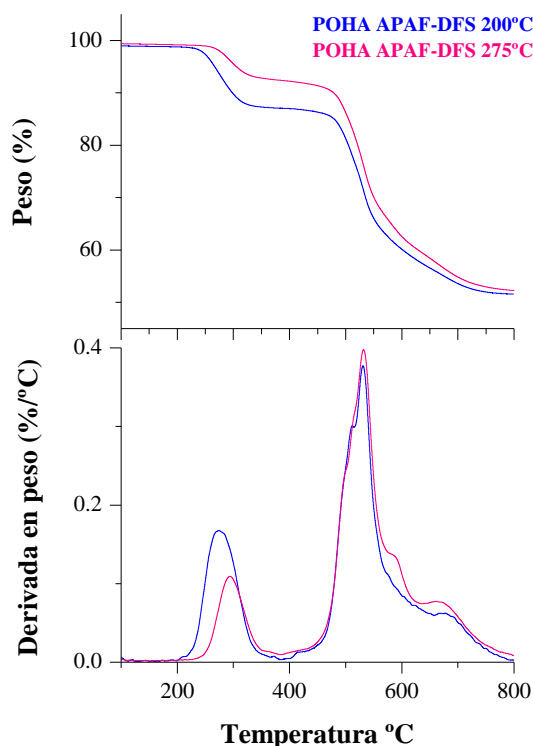


Figura 2.3.15.- Termogramas de APAF-DFS tratada a 200°C y 275°C.

Además, como se ha mencionado antes, estos hechos se comprobaron mediante el estudio del proceso mediante espectroscopía de infrarrojo, del cual se obtuvo que los espectros de IR de la muestra tratada a 200°C y a 275°C muestran diferencias significativas con respecto a la muestra tratada hasta 375°C.

Siguiendo con el mismo ejemplo expuesto en la figura anterior, en la gráfica siguiente se comparan los espectros de infrarrojo de una muestra de APAF-DFS tratada a 200°C (poli-*o*-hidroxiamida precursora) con una muestra pirolizada hasta 375°C (β -TR-PBO). Se observa que hay bandas que crecen y otras que disminuyen, y hay otras nuevas que aparecen.

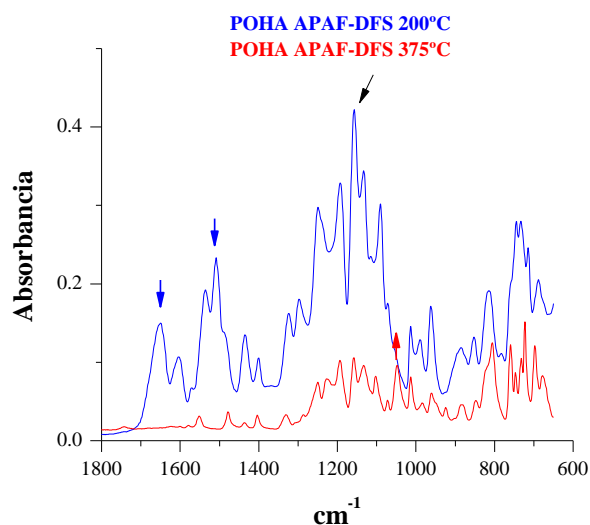


Figura 2.3.16.-Comparación de espectros de IR de APAF-DFS tratada a 200°C y 375°C.

Al mismo tiempo que disminuyen las bandas de 1650 cm^{-1} y 1508 cm^{-1} (pertenecientes al grupo carboxiamido presente en la poli-*o*-hidroxiamida), aumenta la banda de 1049 cm^{-1} (C-O-C del heterociclo). Por lo tanto, se puede concluir que estas tres bandas están relacionadas con la misma reacción, que corresponde al proceso de reestructuración que sufre la poli-*o*-hidroxiamida cuando se empieza a transformar en polibenzoxazol.

Si se representan en un mismo gráfico, los tratamientos térmicos a las diferentes temperaturas a las que han sido sometidas las muestras en el análisis termogravimétrico y la intensidad de las bandas de los espectros de infrarrojo, se observa que a temperaturas de 250°C no se producen cambios en las intensidades, mientras que cuando se alcanzan los 275°C y comienza la reacción de transformación, va aumentando la intensidad de la banda a 1049 cm^{-1} y disminuyendo las de las bandas a 1650 cm^{-1} y 1508 cm^{-1} , así hasta la completa transformación que tiene lugar a una temperatura de 350°C-375°C.

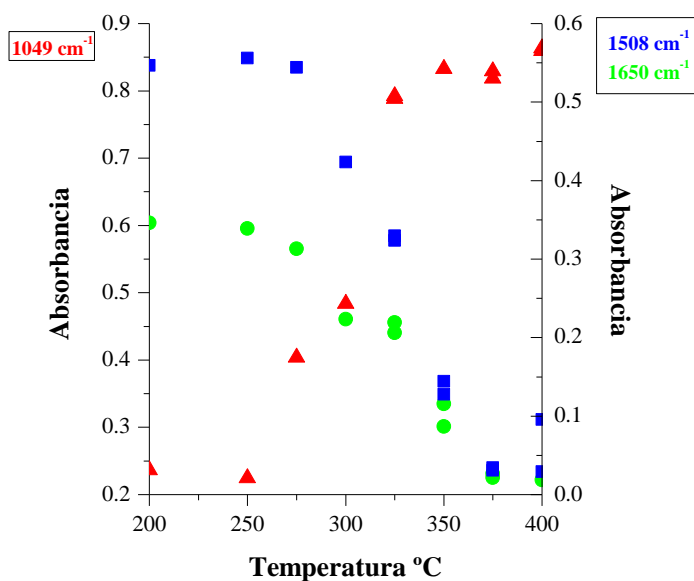


Figura 2.3.17.- Comparativa de espectros de IR con los tratamientos térmicos realizados en TGA para APAF-DFS.

Además, este hecho se puede constatar superponiendo las bandas de absorción en IR y la curva derivada de TGA, de esta forma se puede observar claramente que cuando se inicia la pérdida de peso en TGA todavía no ha habido cambios en IR, hecho que confirma una vez más que lo que se está perdiendo al principio es disolvente. En la siguiente gráfica se muestra un ejemplo de ello:

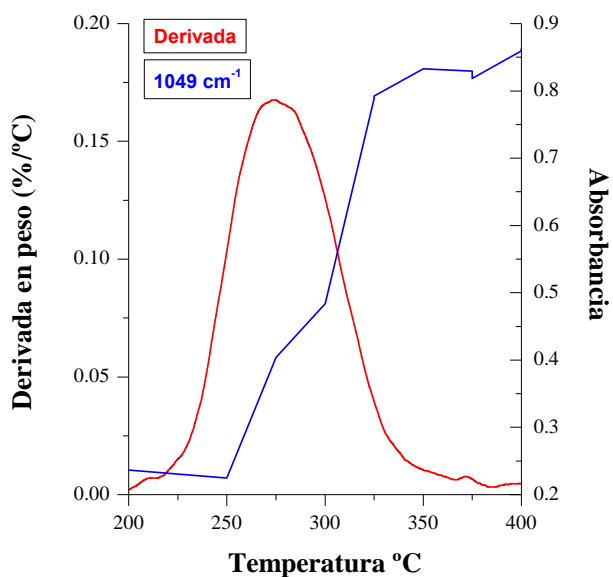


Figura 2.3.18.- Comparativa de bandas de absorción en IR con la curva derivada de TGA para APAF-DFS.

De forma general se puede concluir que todas las POHAs son susceptibles de sufrir procesos de reorganización térmica en estado sólido para dar lugar a la formación de una nueva estructura heterocíclica, que denominaremos β -TR-PBO. El tratamiento térmico al cual deben ser sometidas para alcanzar la formación del polibenzoxazol resulta ser también similar, tanto en las poliamidas derivadas de la diamina APAF como de la diamina APA.

Los resultados obtenidos del análisis termogravimétrico de los β -TR-PBO preparados a partir de los precursores poli-*o*-hidroximidias, se muestran en las tablas que aparecen a continuación. En ellas se recogen los valores de temperaturas T_{onset} , T_{max} , $T_{\text{d5\%}}$ y % R_c (800°C), para cada uno de los TR- β -PBO formados.

Tabla 2.3.12a.- T_{onset} , T_{max} , $T_{\text{d5\%}}$ y R_c de PBOs derivados de la diamina APAF.

Polímero TR- β -PBO	Temperatura (°C)			% R_c (800°)
	T_{onset}	T_{max}	$T_{\text{d5\%}}$	
APAF-IP	518	539	506	58
APAF-T	520	536	513	59
APAF-6F	503	525	490	56
APAF-DFS	496	537	482	56

Tabla 2.3.12b.- T_{onset} , T_{max} , $T_{\text{d5\%}}$ y R_c de PBOs derivados de la diamina APA.

Polímero TR- β -PBO	Temperatura (°C)			% R_c (800°)
	T_{onset}	T_{max}	$T_{\text{d5\%}}$	
APA-IP	490	513	484	55
APA-T	495	519	509	64
APA-6F	473	518	487	56
APA-DFS	470	484	469	57

Estos resultados ponen de manifiesto las elevadas estabilidades térmicas^{93,138} que poseen este tipo de estructuras. Como era de esperar, en la comparación de los TR- β -PBO derivados de las diamina APAF con los derivados de la diamina APA, se comprueba que éstos son menos estables que los primeros. Un ejemplo de ello puede observarse en la siguiente figura donde se representan las curvas termogravimétricas para los TR- β -PBO de APAF-T y APA-T.

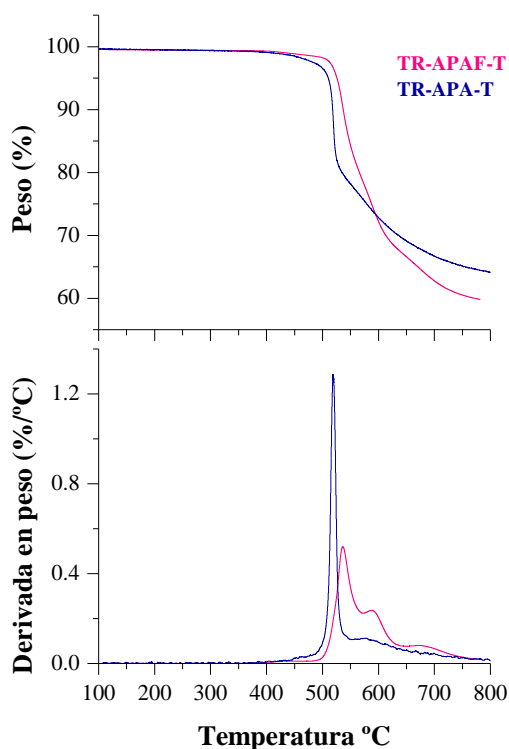


Figura 2.3.19.- Comparación estabilidad POHA/TR- β -PBO: APAF-T y APA-T.

En cuanto al proceso de conversión térmica y la descomposición de los polibenzoxazoles derivados de los monómeros TC e IPC ocurren prácticamente a la misma temperatura (tanto la serie APAF como en la serie APA), ya que la única diferencia que existe entre estos polímeros es la meta o para-sustitución de los anillos aromáticos. Sin embargo, los polibenzoxazoles que portan en su estructura grupos voluminosos como $C(CF_3)_2$ y (SO_2) , presentan temperaturas T_{onset} inferiores, lo que indica que la estabilidad de estos polímeros es algo menor que la de los polibenzoxazoles derivados de los monómeros TC e IPC. Es decir, que las diferencias que se observan dependen del resto aromático que constituya el dicloruro de partida y del peso molecular del polímero precursor. A continuación se pueden observar las curvas termogravimétricas y las derivadas correspondientes a los β -TR-PBO preparados.

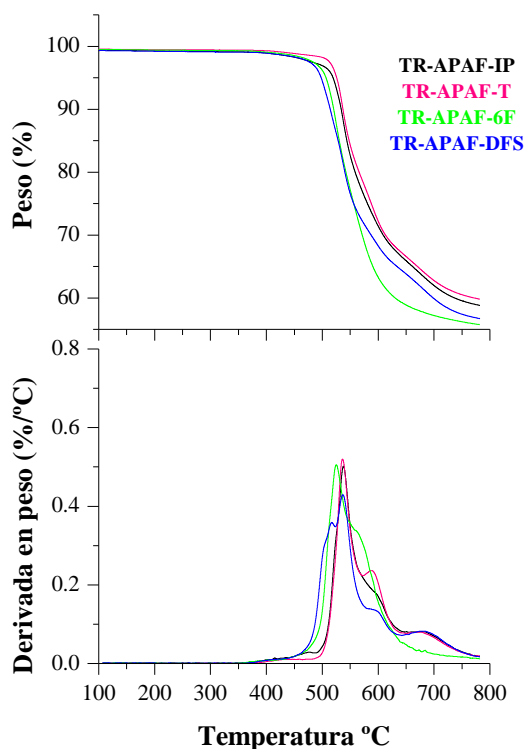


Figura 2.3.20a.- Curvas de descomposición para los TR- β -PBOs derivados de APAF.

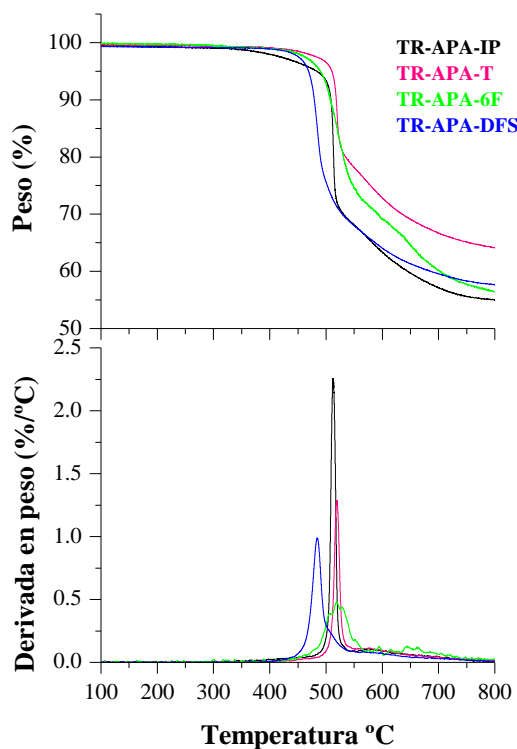


Figura 2.3.20b.- Curvas de descomposición para los TR- β -PBOs derivados de APA.

Con respecto a los valores de porcentaje de residuo carbonado a 800°C se puede decir que fueron elevados en todos los casos, lo cual era de esperar ya que se trata de estructuras que presentan una elevada densidad de anillos aromáticos y heterocíclicos.

b) Calorimetría diferencial de barrido: DSC

Las tendencias que se observan en los comportamientos térmicos de las poli-*o*-hidroxiamidas pueden ser correlacionados con los valores de las temperaturas de transición vítrea (T_g) observados mediante calorimetría diferencial de barrido.

En nuestro caso la determinación de los valores exactos de T_g para las poli-*o*-hidroxiamidas precursoras resultó ser bastante complejo, debido a que las muestras poliméricas llevaban un porcentaje de disolvente ocluido. Este hecho complicó la determinación de T_g , ya que la eliminación completa del disolvente obliga a usar temperaturas superiores a la T_g donde se empieza a producir en mayor cuantía la conversión de la POHA a PBO, lo cual modifica la T_g de la POHA. Por ello, en el primer barrido de calentamiento realizado los valores de T_g observados fueron elevados como cabía esperar, pero algo menores a los valores reales debido a que la presencia de disolvente induce fenómenos de plastificación en el polímero que disminuyen las T_g .

Por ello, se efectuó un estudio donde se combinaron diversas técnicas de caracterización: estructurales (FTIR) y térmicas (TGA y DSC). Así, las gráficas que se muestran a continuación corresponden a un estudio comparativo TGA-DSC-FTIR llevado a cabo en todas las muestras, que permiten constatar el continuo cambio al que está sometido el valor de T_g de cada poli-*o*-hidroxiamida por la presencia del disolvente. A modo de ejemplo se muestra la poliamida APAF-DFS, en la que se puede observar que los cambios en T_g no coinciden con la curva derivada de TGA, porque al principio cuando se elimina el disolvente, la T_g varía poco.

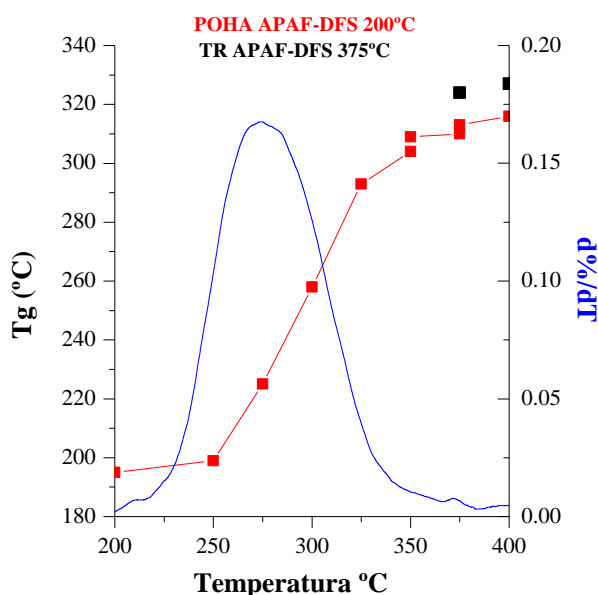


Figura 2.3.21.- Variación de la T_g en función de la temperatura.

Sin embargo, se observa que el valor de T_g aumenta cuando se produce la transformación a polibenzoxazol, hecho que coincide perfectamente con los cambios observados en las bandas de formación del PBO medidas por FTIR.

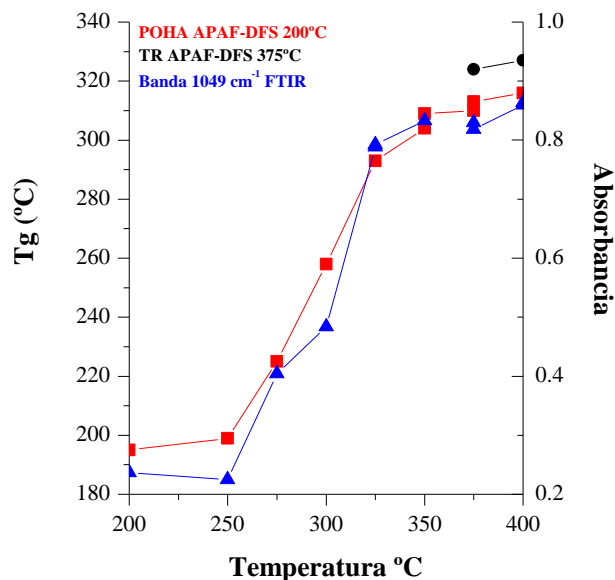


Figura 2.3.22.- Variación de la T_g en función de la temperatura comparada con la banda de FTIR.

En cualquier caso, los valores de T_g más próximos al valor real para las poli-*o*-hidroxiamidas serían los obtenidos en las muestras tratadas hasta 275°C; sin embargo a esta temperatura, no debe descartarse que se pueda originar simultáneamente el inicio de la reestructuración térmica al PBO con la eliminación del disolvente

A continuación, en las tablas 2.3.13 se recogen los valores aproximados de T_g para cada una de las poli-*o*-hidroxiamidas sintetizadas, así como la de los β -TR-PBO derivados de ellas.

Tabla 2.3.13a.- Valores de T_g de POHAs.

Polímero	T_g	Polímero	T_g
APAF-IP	234	APA-IP	226
APAF-T	280	APA-T	228
APAF-6F	264	APA-6F	248
APAF-DFS	248	APA-DFS	244

Tabla 2.3.13b.- Valores de T_g de β -TR-PBO.

TR- β -PBO	T_g	TR- β -PBO	T_g
APAF-IP	308	APA-IP	254
APAF-T	358	APA-T	314
APAF-6F	318	APA-6F	299
APAF-DFS	327	APA-DFS	309

Las tendencias que se observan en los valores de T_g de las poli-*o*-hidroxiamidas precursoras se mantienen en los β -TR-PBO formados, es decir que las T_g más elevadas se corresponden con los polímeros que presentan mayor rigidez en la cadena principal como ocurre, por ejemplo, en el caso del polímero *para*-sustituido frente al *meta*-sustituido.

Los polímeros todo-*para*-sustituidos presentan una estructura de varilla rígida (*rod-like*) con respecto a la *meta*-sustitución. Esto permite un empaquetamiento máximo. Por otro lado, la orientación *meta* de los anillos del polímero (APAF o APA)-IP disminuye sensiblemente la simetría de la cadena, lo que implica una mayor flexibilidad conformacional y por tanto una menor eficacia en la interacción entre cadenas, de manera que se produce una disminución significativa de la energía cohesiva, y como consecuencia de la T_g .

En el caso de los polímeros APAF-6F y APAF-DFS los valores de T_g encontrados son mayores que los de APAF-IP (*meta*-sustitución), pero menores que los de APAF-TC.

A continuación se muestran las gráficas de DSC correspondientes a las POHAs y los β -TR-PBO derivados de la diamina APAF.

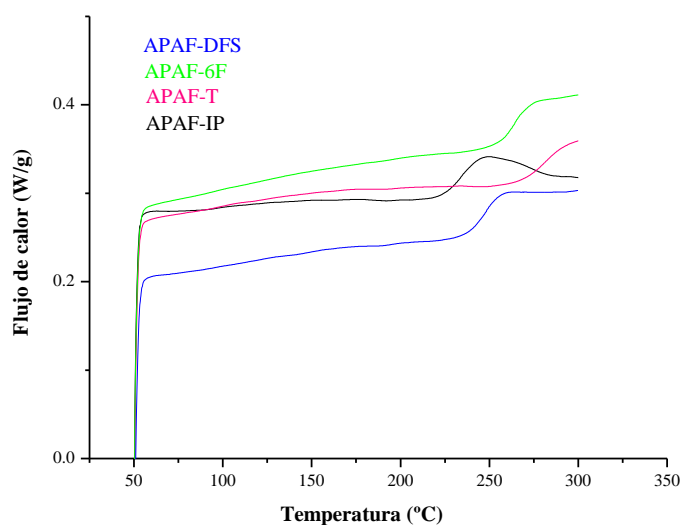


Figura 2.3.23a.- DSC para los β -TR-PBO de la serie APAF.

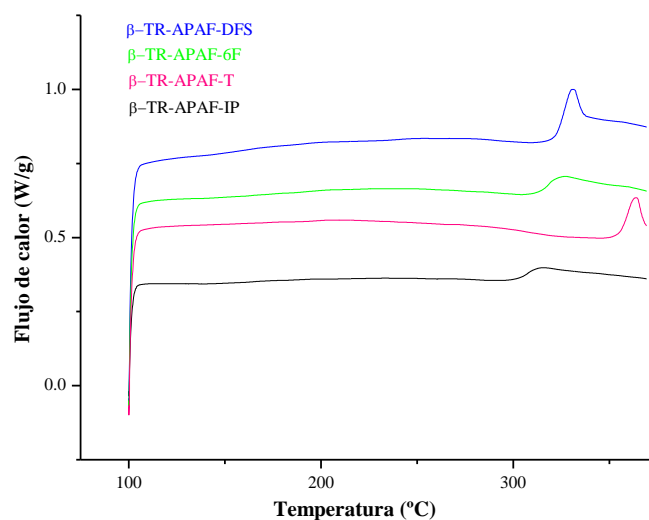


Figura 2.3.23b.- DSC para los β -TR-PBO de la serie APAF.

Comparando los valores de T_g de las dos familias de polímeros aquí expuestos, es evidente que los polibenzoxazoles formados poseen estructuras más rígidas que sus precursores y como consecuencia con valores de T_g mayores.

c) Estudio de propiedades de PORAs: Análisis térmico: TGA, DSC y TG-EM

La siguiente familia de polímeros a estudiar fueron las poli-*o*-aciloxiamidas, derivadas de la modificación de las poli-*o*-hidroxiamidas anteriormente preparadas. Este nuevo grupo de polímeros se preparó con el mismo objetivo que el anterior, es decir con la idea de obtener estructuras de polibenzoxazol a través de su transformación en estado sólido por tratamiento térmico. En un primer momento esta idea resultó ser bastante interesante desde el punto de vista químico y estructural, ya que eran polímeros fácilmente accesibles por vía química y sin elevados costes económicos, y por otro lado, la introducción en la cadena polimérica de grupos voluminosos (restos acetilo y pivaloilo) deberían producir aumentos de FFV lo cual permitiría variar las propiedades finales en su aplicación como membranas para separación de gases. El análisis termogravimétrico llevado a cabo en cada uno de los polímeros preparados se realizó de forma similar que en el caso de los polímeros precursores, obteniéndose los siguientes resultados:

Todas las poli-*o*-aciloxiamidas sintetizadas presentaron pérdidas de peso, por debajo de los 350°C, mucho mayores que sus precursores, tanto para la serie modificada con grupos acetilo (Ac) como para la modificada con pivaloilo (Pv). Los termogramas obtenidos son análogos entre ellos y presentan tres pérdidas de masa importantes. En una primera etapa, en torno a los 200°C, se observan pérdidas asociadas al disolvente residual o a agua adsorbida por la muestra. La segunda etapa se corresponde con una pérdida muy acusada de

peso (en varios casos superior al 50-60%), que en todos los casos tiene lugar a partir de los 225°C hasta los 300°C. En esta etapa se observan pérdidas de masa consecutivas que no alcanzan en ningún momento un estado *plateau* totalmente definido, que permita diferenciar la existencia entre una PORA y un PBO, por ello la hipótesis de que el material se esté degradando con esas pérdidas sucesivas de masa tiene más peso que la posible conversión a polibenzoxazol. No obstante, puede que exista una pequeña conversión a PBO que no se pueda cuantificar por medio de esta técnica, concretamente en la serie modificada con acetilo (APAF-T-Ac, APAF-IP-Ac y APAF-6F-Ac) ya que presentan un pequeño intervalo entre los 400°C y 500°C donde existe un pequeño estado *plateau* que enseguida desaparece a partir de los 550°C. A partir de aquí aparece la tercera etapa, donde se aprecia la descomposición final del material. En base a estos resultados experimentales, se puede afirmar que la menor estabilidad térmica observada en las PORAs con respecto a sus precursores POHAs, imposibilita la obtención de PBOs.

En la siguiente figura se muestran como las curvas de TGA y sus derivadas correspondientes a las poli-*o*-aciloxiamidas preparadas en este trabajo:

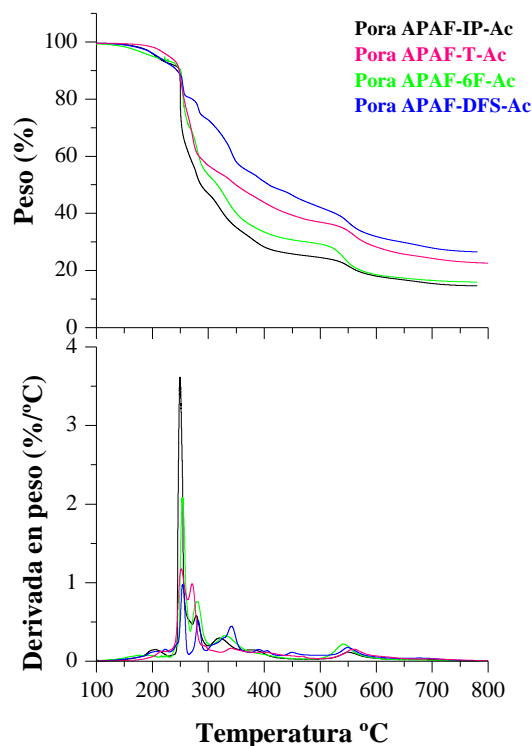


Figura 2.3.24a.- Termogramas de poli-*o*-aciloxiamidas PORAs/Ac.

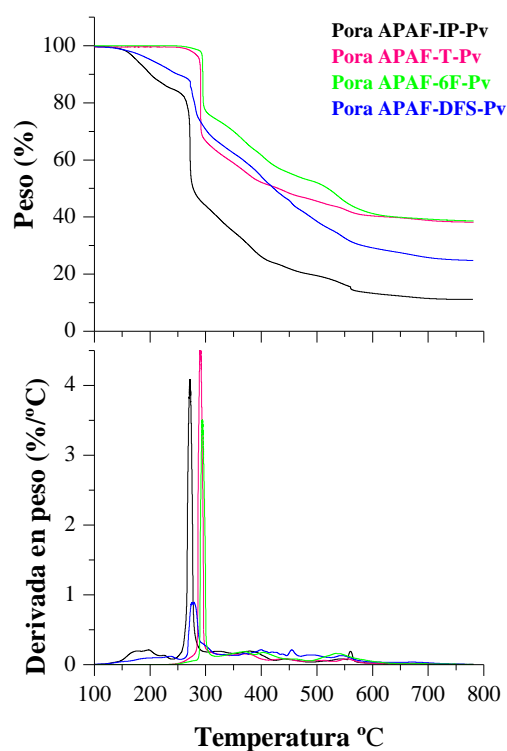


Figura 2.3.24b.- Termograma de poli-*o*-aciloxiamidas PORAs/Pv.

A continuación se muestran las tablas que recogen las T_{onset} , T_g , R_c , porcentajes de pérdida en peso entre 50 y 400 °C de las PORAs.

Tabla 2.3.14a.- Serie de PORAs derivatizadas con grupos acetilo.

Polímero	Temperatura (°C)		% R_c (800°)	% pérdida peso
	T_{onset}	T_g		
APAF-IP-Ac	243	167	21	27 (20.7*)
APAF-T-Ac	259	159	22	26 (20.7*)
APAF-6F-Ac	245	196	18	23 (14.9*)
APAF-DFS-Ac	271	183	34	24 (16.7*)

* Porcentajes de pérdida teóricos

Tabla 2.3.14b.- Serie de PORAs derivatizadas con grupos pivaloilo.

Polímero	Temperatura (°C)		% R_c (800°)	% pérdida peso
	T_{onset}	T_g		
APAF-IP-Pv	258	130	15	38 (30.7*)
APAF-T-Pv	257	145	20	35 (30.7*)
APAF-6F-Pv	263	153	22	23 (22.9*)
APAF-DFS-Pv	269	168	35	24(25.4*)

* Porcentajes de pérdida teóricos

En la siguientes figuras se pueden observar las curvas de descomposición comparadas en las serie APAF-T/Ac/Pv y APAF-6F/Ac/Pv.

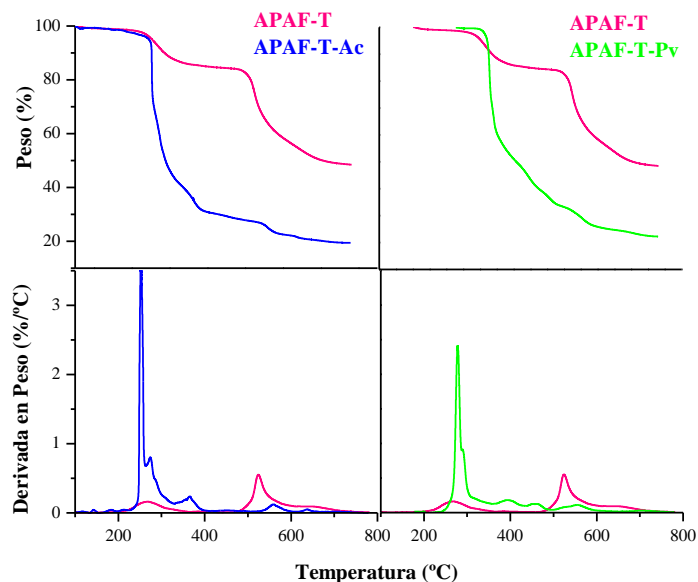


Figura 2.3.25a.- Termogramas de PORAs APAF-T-AC/Pv comparados con su precursor APAF-T.

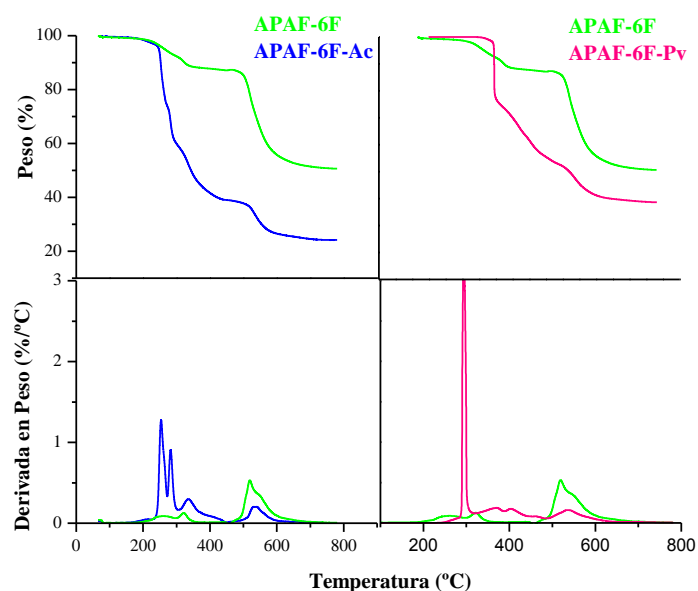


Figura 2.3.25b.- Termogramas de PORAs APAF-6F-AC/Pv comparados con su precursor APAF-6F.

El análisis por calorimetría diferencial de barrido en de estas poli-*o*-aciloxiamidas nos condujo a la obtención de valores inferiores de T_g en comparación con las POHAs. Este

hecho pudiera ser explicado por la disminución de grupos OH que acompaña la esterificación del OH fenólico, lo cual minimiza las interacciones entre cadenas (enlaces de hidrógeno, interacciones dipolares, etc.), y aumenta la movilidad del polímero, provocando un valor de T_g inferior.

La degradación tan rápida que experimentan estas PORAs y el hecho de que presenten estabilidades térmicas muy inferiores a sus precursores, nos condujo a efectuar un estudio que permitiera aventurar los procesos degradativos asociados a estas pérdidas de peso, por lo que se realizó un estudio de TGA asociado a espectroscopia de masas, TGA-EM.

En este análisis se observa que en la pérdida acusada de masa que presenta la curva termogravimétrica, están involucrados procesos de descomposición del polímero con una alta producción de radicales, y todo ello junto con la posible formación del polibenzoxazol en pequeñas cantidades.

Como ya se ha comentado al principio de este apartado, la idea en la preparación de las poli-*o*-aciloxiamidas era obtener estructuras de polibenzoxazol como proceso predominante. Sin embargo, este proceso, que pasaría por el ataque nucleófilo del oxígeno del grupo éster al carbono amídico de acuerdo con el siguiente esquema (ver esquema a continuación), no se produce en la extensión deseada, dada la rápida destrucción del material vía radicalaria.

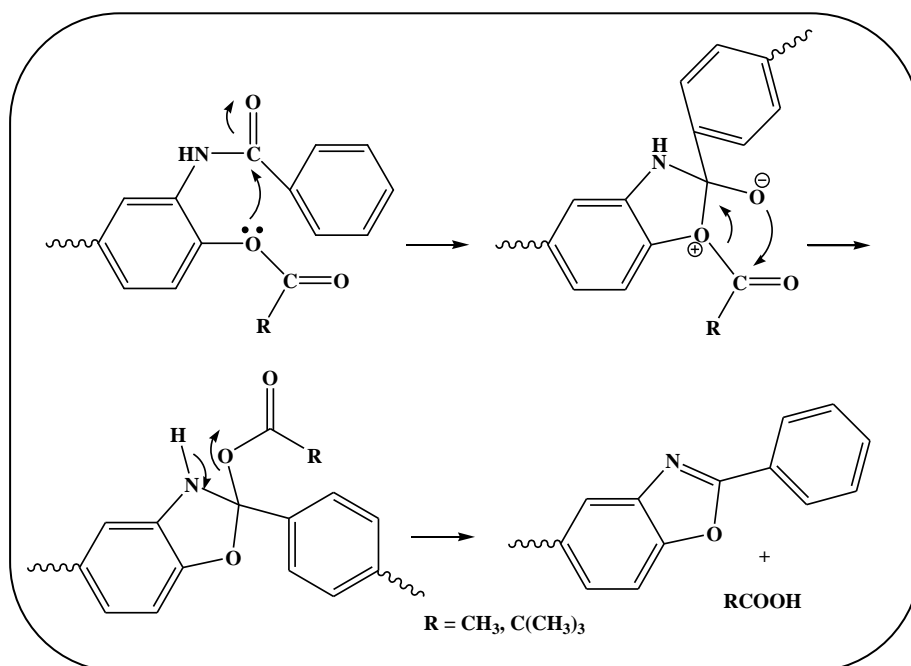


Figura 2.3.26.- Formación PBO a partir de poli-*o*-aciloxiamida.

Así, en el caso de un polímero modificado con grupos acetilo el resto que se desprendería en la reestructuración correspondería con pérdida de 60 unidades de masa procedentes de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, mientras que en un polímero que porte restos pivaloílo, la pérdida de masa sería de 102 unidades correspondientes a $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$.

Simultáneamente, el estudio conjunto de TGA con espectroscopía de masas revela que tienen lugar procesos de fragmentación del tipo:

a) polímeros derivatizados con Ac:

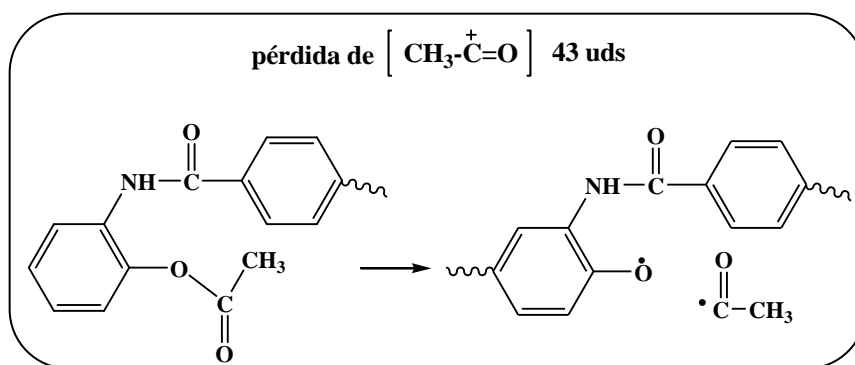


Figura 2.3.27a.- Proceso de fragmentación radicalaria para PORAs con restos acetilo.

b) polímeros derivatizados con Piv:

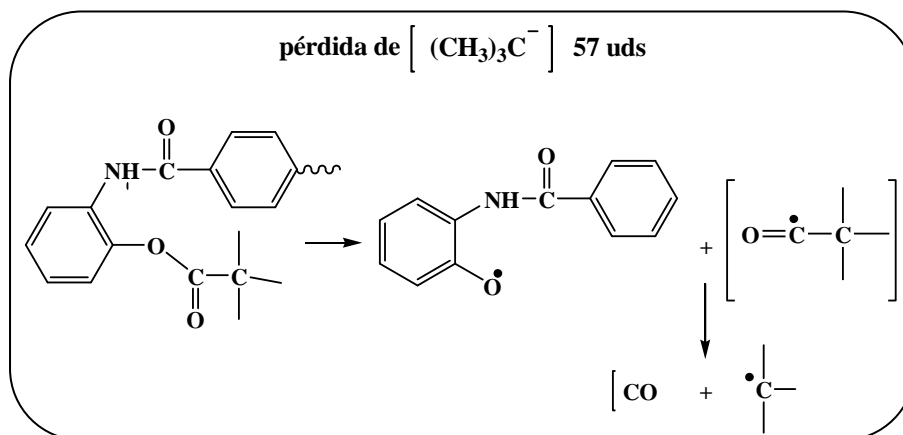


Figura 2.3.27b. Proceso de fragmentación radicalaria para PORAs con restos pivaloílo.

En cada caso, la formación competitiva de estos radicales (43 y 57, respectivamente) se debe a las características estructurales de estos polímeros, con una marcada tendencia a la formación de radicales que evolucionan hacia la formación de moléculas neutras de bajo peso molecular:

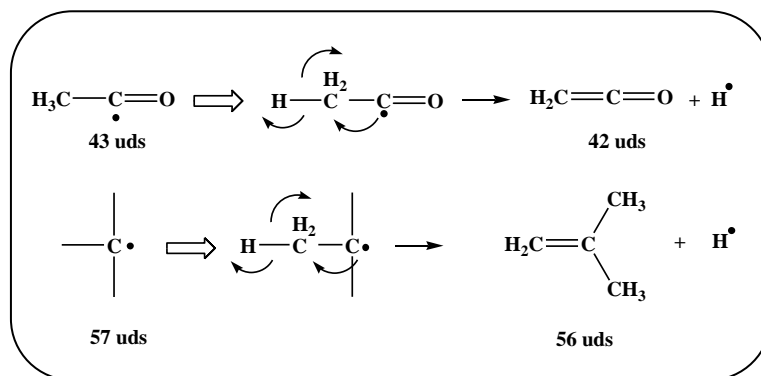


Figura 2.3.28.- Formación de moléculas neutras de bajo peso molecular.

Estos procesos de fragmentación radicalaria parecen ocurrir a temperaturas inferiores a la temperatura a la cual se espera la formación del PBO (por comparación con los termogramas obtenidos para las POHAs correspondientes). Una vez se inicia la rotura, el proceso en cadena origina la descomposición prematura del material, y, en consecuencia impide la reestructuración esperada al polibenzoxazol.

A continuación se muestra un ejemplo de la curva termogravimétrica junto con el espectro de masas asociado al polímero APAF-T-Pv. Se observan como señales mayoritarias las correspondientes a los picos de masa relacionados con el radical $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]^\bullet$ de 57 uds. En la tercera etapa de la curva termogravimétrica se observa el pico de 69 uds de masa (CF_3^+) que se corresponde con la etapa de descomposición final del polímero.

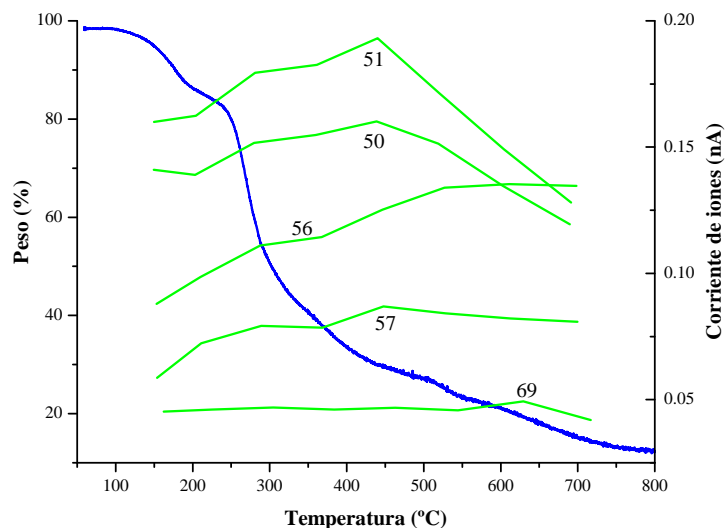


Figura 2.3.29.- TGA-EM APAF-Tc-Pv

En conclusión, el objetivo que perseguíamos al formar las poli-*o*-aciloxiamidas para su transformación a polibenzoxazol se ve truncado por los procesos competitivos y bastante cuantiosos de degradación. Sin embargo, esta familia de polímeros constituye un grupo de

buenos candidatos y con buenas propiedades en separación de gases y por ello serán estudiadas y evaluadas en este sentido en el último capítulo de la presente Memoria.

2.3.6.2 Propiedades Mecánicas:

La mayoría de los polímeros están sometidos en sus aplicaciones finales a esfuerzos de tracción, cizalla o presiones, por lo que el estudio de sus propiedades mecánicas resulta ser clave a la hora de elegir un polímero.

Los ensayos para determinar las propiedades mecánicas son variados¹⁴⁴ aunque en el caso de polímeros es común la evaluación de sus propiedades mecánicas mediante ensayos de tracción sobre probetas obtenidas de filmes preparados previamente por *casting* (a partir de una disolución de polímero y posterior evaporación del disolvente). Esta técnica consiste en someter a una probeta de determinadas dimensiones a un esfuerzo de tracción, manteniendo la velocidad de deformación constante hasta su fractura, cuantificando la resistencia del material en condiciones límite.

Los polímeros presentan un comportamiento viscoelástico intermedio entre el comportamiento de un sólido y el de un líquido¹⁴⁴, de manera que en la curva de esfuerzo-deformación de un polímero se suelen observar dos zonas diferenciadas. En primer lugar una zona lineal (zona elástica), que es debida a las deformaciones en las longitudes y ángulos de enlace. Estas deformaciones se cuantifican con el módulo de Young o módulo de elasticidad, E , que se define como: $E = \sigma / \epsilon$, donde σ es la *tensión* soportada por el material y ϵ la deformación que experimenta, siendo E es la pendiente de la curva en la zona elástica.

La segunda zona es donde el material empieza a comportarse de forma viscoelástica, y la deformación deja de ser proporcional al esfuerzo aplicado. Esto ocurre como consecuencia del deslizamiento de las cadenas macromoleculares entre sí, hasta llegar a un punto (un máximo en la gráfica o punto de curvatura), característico de cada polímero, conocido como punto de *fluencia* o *deformación plástica*. A partir de este momento si el material sigue deformándose aunque el esfuerzo se mantenga constante o incluso disminuya, se alcanza el valor de esfuerzo a rotura en el cual se produce la fractura del material¹⁴⁵.

Los diferentes tipos de comportamiento de materiales poliméricos están representados de manera general en la figura 2.3.30¹⁴⁵.

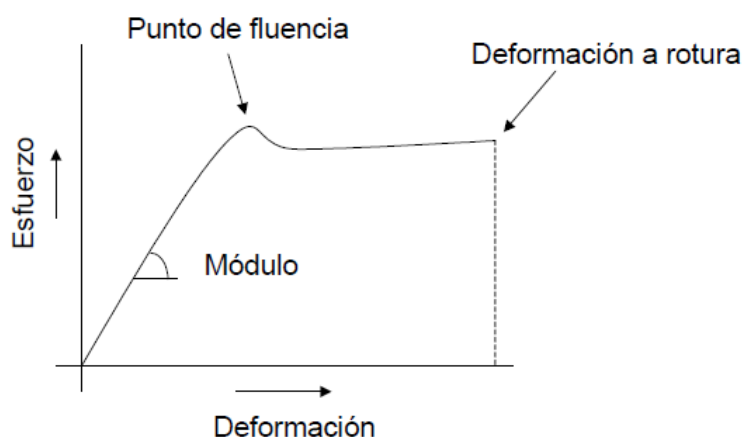


Figura 2.3.30.- Curva típica esfuerzo-deformación para un polímero.

Para estudiar las propiedades mecánicas, se prepararon las probetas a partir de las membranas preparadas y tratadas térmicamente a diferentes temperaturas. Se realizaron ensayos de tracción, a partir de los cuales se obtuvieron las curvas tensión-deformación de todas las poli-*o*-hidroxiamidas, poli-*o*-aciloxiamidas y polibenzoxazoles preparados en la tesis.

En las tablas 2.3.15 se muestran los valores del módulo de Young, resistencia a la tracción y alargamiento a rotura para cada poli-*o*-hidroxiamida preparada y su PBO derivado.

Tabla 2.3.15a.- Propiedades mecánicas de poli-*o*-hidroxiamidas serie APAF.

POLÍMERO	T ^a (°C)	Módulo (GPa)	Resistencia a tracción (MPa)	Deformación a rotura (%)
APAF-T	275		*	
	375	1.70 ± 0.13	111.0 ± 11.0	18.0 ± 3.0
APAF-IP	275	2.14 ± 0.26	35.0 ± 9.0	2.2 ± 0.6
	375	1.74 ± 0.31	84.0 ± 18.0	7.0 ± 0.3
APAF-6F	275	1.47 ± 0.15	73.0 ± 4.0	7.6 ± 1.6
	375	1.35 ± 0.15	94.0 ± 8.0	5.7 ± 0.3
APAF-DFS	275	1.38 ± 0.13	14.0 ± 4.0	1.3 ± 0.4
	375	1.73 ± 0.23	32.0 ± 5.0	2.2 ± 0.6

* La muestra resultó ser demasiado frágil y no se pudieron medir sus propiedades mecánicas

Tabla 2.3.15b.- Propiedades mecánicas de poli-*o*-hidroxiamidas serie APA.

POLÍMERO	T ^a (°C)	Módulo (GPa)	Resistencia a tracción (MPa)	Deformación a rotura (%)
APA-T	275	1.48 ± 0.03	91.0 ± 14.0	11.0 ± 4.0
	375	1.64 ± 0.13	105.0 ± 18.0	12.0 ± 3.0
APA-IP	275	1.80 ± 0.40	37.0 ± 6.0	3.73 ± 0.8
	375		*	
APA-6F	275	1.52 ± 0.15	57.0 ± 1.5	4.8 ± 0.4
	375	1.64 ± 0.13	71.2 ± 1.8	5.8 ± 1.5
APA-DFS	275	1.90 ± 0.30	98.0 ± 17.0	7.3 ± 0.4
	375	1.34 ± 0.44	69.0 ± 30.0	7.1 ± 2.5

* La muestra resultó ser demasiado frágil y no se pudieron medir sus propiedades mecánicas

Se observa que los valores de módulo de Young son altos, hecho que cabía esperar ya que se trata de polímeros con elevada rigidez estructural. La tendencia general observada al aumentar la temperatura de tratamiento indica que los módulos de Young son mayores en los polímeros tratados a 375°C que los tratados a 275°C. Este comportamiento es propio de polibenzoxazoles, en los que la rigidez estructural aumenta como consecuencia del reordenamiento térmico que sufre el polímero precursor POHA al convertirse en PBO. En los casos particulares de APAF-T (275°C) y APA-IP (375°C), no pudieron medirse las relaciones tensión-deformación por ser estas muestras demasiado frágiles. Los valores obtenidos de resistencia a tracción son bastante altos, excepto para el polímero APAF-DFS, tendiendo a aumentar cuando se pasa del tratamiento térmico de 275°C a 375°C. Por otro lado, los resultados en la deformación a rotura resultan ser bastante bajos en todos los casos, excepto en el polímero APAF-T (375°C), el cual presenta un alargamiento con una magnitud doble que el mejor de los otros polímeros.

Las tendencias encontradas para la familia de las poli-*o*-hidroxiamidas de la serie APA, son análogas: los valores de módulo son elevados, los resultados de resistencia a tracción también son bastante altos y los de deformación a rotura bajos, siendo de nuevo el polímero APA-T el que presenta mayor magnitud de alargamiento con respecto al resto de la serie.

A continuación se resumen las propiedades mecánicas de la familia de polímeros poli-*o*-aciloxiamidas:

Tabla 2.3.16.- Propiedades mecánicas de poli-*o*-aciloxiamidas.

POLÍMERO	Módulo (GPa)	Resistencia a tracción (MPa)	Deformación a rotura (%)
APAF-T-Ac		*	
APAF-T-Pv	1.6 ± 0.08	22.0 ± 3.0	1.4 ± 0.2
APAF-IP-Ac	2.0 ± 0.12	58.0 ± 4.0	3.7 ± 0.6
APAF-IP-Pv	1.8 ± 0.09	32.0 ± 5.0	7.0 ± 4.0
APAF-6F-Ac	2.2 ± 0.04	71.0 ± 5.0	9.0 ± 5.0
APAF-6F-Pv	1.7 ± 0.11	44.8 ± 1.4	18.0 ± 4.0
APAF-DFS-Ac		*	
APAF-DFS-Pv	1.5 ± 0.40	16.0 ± 2.0	1.2 ± 0.4

* La muestra resultó ser demasiado frágil y no se pudieron medir sus propiedades mecánicas

A excepción de los polímeros APAF-DFS-Pv y APAF-T-Pv, que son los que peores propiedades mecánicas presentan, todos los valores encontrados para los módulos de Young son elevados y similares entre sí, lo cual dificulta establecer una correlación con la estructura química del polímero. El mayor valor lo presenta el polímero APAF-6F-Ac con sustituyentes hexafluoropropilideno. Los polímeros APAF-T-Ac y APAF-DFS-Ac no pudieron someterse a los ensayos de tracción porque las muestras eran muy frágiles, por ello la comparación con sus homólogos en la serie no se ha podido realizar.

De forma general, observando las parejas de polímeros que han sido caracterizadas completamente, APAF(IP/6F), se comprueba que los polímeros que incorporan en su estructura unidades acetilo (-OCCH₃) presentan mayor módulo, mayor tensión y menor deformación que los que poseen unidades (-OC(CH₃)₃). Además el mayor grado de modificación para los polímeros modificados con (-OC(CH₃)₃) provoca un aumento en la

deformación a rotura y aparición del punto de fluencia propio de materiales poliméricos con elevada movilidad molecular y por tanto valores bajos de T_g . En la figura 2.3.31, se muestran a modo de ejemplo las curvas experimentales de los polímeros **APAF-IP(Ac/Pv)** y **APAF-6F(Ac/Pv)**.

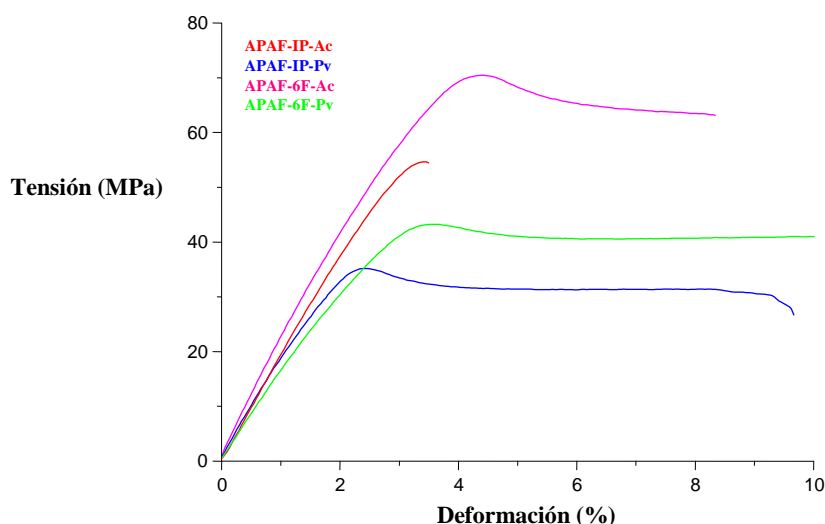


Figura 2.3.31.- Curvas de tensión-deformación de las PORA: APAF-IP (Ac/Pv) y APAF-6F(Ac/Pv).

Es conocido que las propiedades mecánicas de películas poliméricas están influenciadas por factores como: el método de preparación de las películas, la historia térmica a la que ha sido sometido el material, así como el método de determinación aplicado, lo cual dificulta una comparación satisfactoria con los resultados encontrados en la bibliografía.

En nuestro caso, a pesar de haber aplicado el mismo procedimiento para la preparación de películas y un tratamiento térmico similar por encima de T_g , no es posible encontrar tendencias con estos valores de propiedades tan aleatorios. No obstante, sí podemos indicar que para las poli-*o*-hidroxiamidas en las que está presente el dicloruro de ácido TC, se obtienen los mayores valores de resistencia a la tracción y deformación a la rotura, y que estos disminuyen cuando se produce un intercambio de dicho dicloruro por otro con menores restricciones conformacionales (IP, 6F, DFS), indicándonos que un aumento en la linealidad de la cadenas macromoleculares provoca una mejora de las interacciones entre ellas, mejorando las propiedades mecánicas de las películas resultantes.

Por otro lado, en el caso de las PORA, en cuanto al efecto del dicloruro de ácido en las propiedades mecánicas de estos polímeros, sólo pudo ser comparado en la serie modificada con $(-OC(CH_3)_3)$. El orden que siguen en cuanto a resistencia y deformación es: $6F > IP > T > DFS$, mientras que para el módulo el orden es $IP > 6F > T > DFS$, son muy similares entre ellos, apenas hay una variación del 20% aproximadamente entre el mayor y el menor módulo.

2.3.6.3 Orden molecular en estado sólido mediante difracción de rayos-x:

La técnica de rayos X es una herramienta muy utilizada para conocer el ordenamiento de los polímeros en estado sólido. El orden o desorden que presenta un polímero en estado sólido a temperatura ambiente, determina en gran medida su comportamiento y sus aplicaciones como material. La difracción de rayos X se produce por la interacción de los RX con los electrones de los átomos de una muestra. Cuando los rayos X inciden sobre una muestra en donde sus átomos están dispuestos regularmente, y considerando que la longitud de onda de los rayos X es típicamente del orden de las distancias interatómicas, se producen señales de difracción más o menos intensas en ciertas direcciones, determinadas por el tipo de ordenamiento de estos átomos. Para conocer la disposición de las cadenas poliméricas en estado sólido de los polímeros de esta tesis, se ha utilizado la técnica de difracción de rayos X, donde el patrón de difracción se rige por la configuración o disposición espacial de los enlaces de longitud fija y los ángulos de la unidad repetitiva de un polímero.

Los difractogramas se obtuvieron a partir de polímeros en forma de película densa, secados previamente. En las figuras 2.3.32 se muestran los difractogramas de las poli-*o*-hidroxiamidas sintetizadas de la familia APAF y APA. En todos los casos se aprecian halos amorfos característicos de los polímeros no cristalinos¹³⁸. Este hecho concuerda con los resultados obtenidos en DSC, donde no se observó ninguna señal de cristalización o fusión en el intervalo de temperaturas estudiado para estos polímeros.

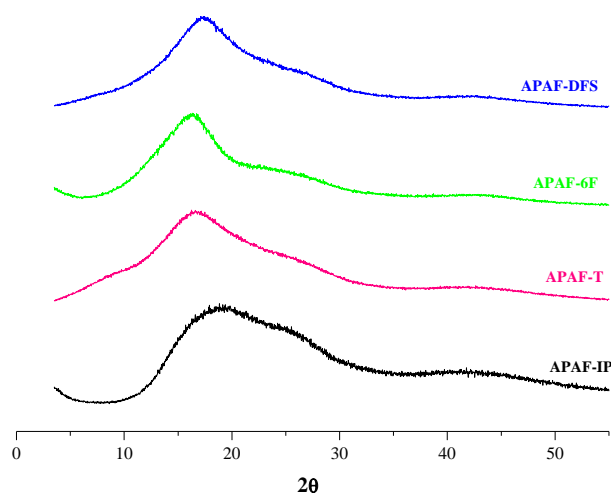


Figura 2.3.32a.- Difractogramas de las POHAs serie APAF.

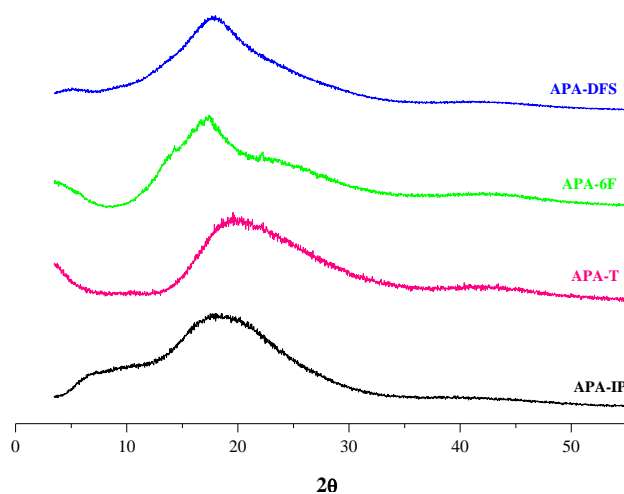


Figura 2.3.32b.- Diffractogramas de las POHAs serie APA.

A pesar de tratarse de polímeros amorfos, el patrón de difracción nos va a permitir calcular las distancias intermoleculares promedio más probables en la estructura, d , basándonos en la *ley de Bragg*,: $n\lambda = 2d\sin\theta$,

donde n es el número de orden, θ el ángulo de incidencia o reflexión y λ la longitud de onda de la radiación empleada $\text{Cu K}\alpha$ y cuyo valor es 1.5418 \AA .

En la tabla 2.3.17 se muestran los valores de los máximos de los halos amorfos (2θ) y las distancias intermoleculares promedio (d) calculadas para cada caso.

Tabla.2.3.17.- Máximos de los diffractogramas y distancias intermoleculares promedio de las POHAs analizadas.

POLÍMERO	$2\theta_1$ (°)	d_1 (Å)
APAF-IP	18.9	4.7
APAF-T	16.6	5.3
APAF-6F	16.4	5.4
APAF-DFS	17.4	5.1
APA-IP	17.9	4.9
APA-T	19.7	4.5
APA-6F	17.5	5.1
APA-DFS	17.8	4.9

De la misma manera se han estudiado los diffractogramas correspondientes a la familia de las PORAs. En las figuras 2.3.33 se han representado los diffractogramas obtenidos. En todos los casos se observan curvas de difracción en las que no aparecen picos

de cristalinidad, y todas muestran halos típicos de polímeros amorfos, tanto para la serie modificada con grupos acetilo como con grupos pivaloilo.

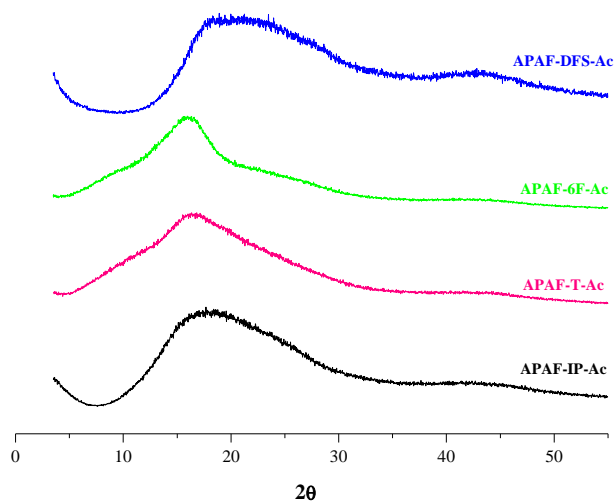


Figura 2.3.33a.-Diffractogramas de las PORAs serie Ac.

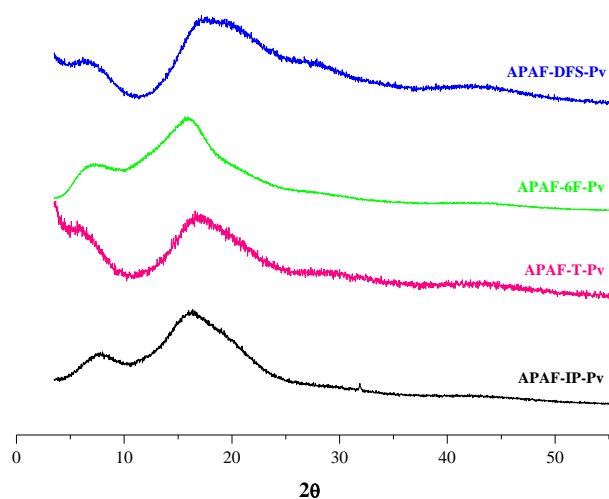


Figura2.3.33b.-Diffractogramas de las PORAs serie Pv.

En la tabla 2.3.18 se muestran los valores de los máximos de los halos amorfos (2θ) y las distancias intermoleculares promedio (d) calculadas para cada caso.

Tabla.2.3.18.- Máximos de los diffractogramas de los PORAs analizadas.

POLÍMERO	$2\theta_1$ (°)	d_1 (Å)
APAF-IP-Ac	18.0	4.9
APAF-T-Ac	16.6	5.3
APAF-6F-Ac	16.0	5.5
APAF-DFS-Ac	18.8	4.7
APA-IP-Pv	16.1	5.5
APA-T-Pv	16.9	5.3
APA-6F-Pv	15.8	5.6
APA-DFS-Pv	17.6	5.0

En todos los polímeros preparados se aprecia la aparición de un único halo amorfo con un máximo más o menos definido, lo que indica que hay una única distancia intersegmental preferente para cada uno de ellos.

En cuanto al efecto en la estructura de la diamina en el empaquetamiento de las cadenas poliméricas, se puede afirmar que las poli-*o*-hidroxiamidas derivadas de la diamina APAF presentan valores mayores de distancias intersegmentales y como consecuencia menor empaquetamiento entre cadenas. En polímeros amorfos los valores de d se pueden relacionar directamente con el tamaño de los huecos (elementos de volumen libre) por los que puede difundir el gas a través de la membrana, por ello cabe esperar que los polímeros con mayores distancias intersegmentales presenten mayores valores de permeabilidad y difusividad¹⁴⁶⁻¹⁴⁹.

Si se observan las variaciones que sufren las distancias intersegmentales en función del dicloruro, se puede afirmar que la tendencia general es que los empaquetamientos sean menores para aquellas poli-*o*-hidroxiamidas que portan el dicloruro 6FC y mayores para las que llevan TC, siendo los dicloruros IPC y DFSC intermedios entre ambas.

El análisis comparativo entre la familia de las PORAs y sus POHAs precursoras, indica que la introducción de grupos voluminosos en la cadena polimérica, aumenta de forma general el valor de las distancias intersegmentales, consiguiendo así polímeros con mayor cantidad de elementos de volumen libre en su estructura y por tanto con permeabilidades probablemente más elevadas.

2.3.6.4 Medidas de densidad. Análisis del volumen libre (FFV):

La FFV es un parámetro que da cuenta del espacio vacío que se genera debido al deficiente empaquetamiento de las cadenas poliméricas amorfas. Este empaquetamiento está directamente relacionado con la linealidad y rigidez de las cadenas poliméricas y con la temperatura (Figura 2.3.34). Para un polímero sin ninguna restricción conformacional, una disminución de la temperatura, con una cinética adecuada, provoca la disminución conjunta de volumen libre hasta un valor mínimo (V_f), asociado a la presencia de vibraciones residuales. En el caso de la existencia de restricciones conformacionales (debidas a unidades no lineales y/o grupos voluminosos) en la cadena macromolecular, el enfriamiento del material por debajo de su T_g conlleva un deficiente empaquetamiento de las cadenas poliméricas dando lugar a la aparición de un exceso de volumen libre (V_g), que disminuirá muy lentamente hacia V_f , debido a que las cadenas macromoleculares tienen la movilidad más restringida.

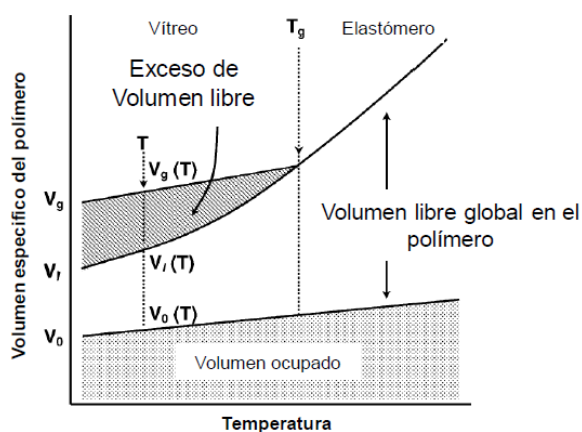


Figura 2.3.34.- Relación entre el volumen específico de un polímero y la temperatura¹⁵⁰.

En las tablas 2.3.19, 2.3.20, 2.3.21 se muestran los resultados obtenidos para la densidad, volumen de Van der Waals y FFV de los polímeros de este capítulo.

Tabla 2.3.19.- Densidad, volumen de Van der Waals y FFV de POHAs.

Polímero	ρ (g/ml)	$V_w(\text{Å}^3)$	FFV
APAF-IP	1.447	370.43	0.154
APAF-T	1.452	370.55	0.151
APAF-6F	1.489	509.73	0.177
APAF-DFS	1.452	473.10	0.155
APA-IP	1.274	354.39	0.089
APA-T	1.281	354.58	0.084
APA-6F	1.348	494.36	0.151
APA-DFS	1.315	459.04	0.109

Tabla 2.3.20.- Densidad, volumen de Van der Waals y FFV de PORAs.

Polímero	ρ (g/ml)	$V_w(\text{Å}^3)$	FFV
APAF-IP-Ac	1.398	442.20	0.166
APAF-T-Ac	1.396	440.74	0.174
APAF-6F-Ac	1.422	581.89	0.199
APAF-DFS-Ac	1.395	544.58	0.178
APAF-IP-Pv	1.252	542.53	0.200
APAF-T-Pv	1.277	542.67	0.183
APAF-6F-Pv	1.115	680.63	0.335
APAF-DFS-Pv	1.340	644.28	0.162

Tabla 2.3.21.- Densidad, volumen de Van der Waals y FFV de PBOs.

Polímero	ρ (g/ml)	$V_w(\text{Å}^3)$	FFV
TR-APAF-IP	1.495	355.55	0.130
TR-APAF-T	1.405	355.58	0.182
TR-APAF-6F	1.448	499.03	0.196
TR-APAF-DFS	1.422	458.01	0.141
TR-APA-IP	1.272	340.11	0.091
TR-APA-T	1.239	340.17	0.115
TR-APA-6F	1.355	483.34	0.144
TR-APA-DFS	1.287	447.11	0.121

Teniendo en cuenta que la densidad y la FFV están inversamente relacionadas, se pudo comprobar que nuestras poli-*o*-hidroxiamidas no siguen el comportamiento esperado, ya que se obtuvieron en todos los casos los siguientes órdenes crecientes tanto para la densidad como para la FFV:

$$\text{Densidad: } T < IP < DFS < 6F$$

$$\text{FFV: } T < IP < DFS < 6F$$

Este fenómeno está relacionado con la presencia de un porcentaje importante de disolvente en los polímeros precursores, que como ya se ha explicado en el apartado 2.3.6 es difícil eliminar sin que se inicie la conversión de la POHA a PBO, lo cual hace bastante complicado determinar la FFV sin cometer un error elevado, ya que ambas estructuras (POHAs y PBOs) poseen volúmenes moleculares muy diferentes.

A la vista de estos resultados y comparando las dos familias de poli-*o*-hidroxiamidas, se puede decir que los polímeros que presentan mayores fracciones de volumen libre, son las POHAs derivadas de la diamina APAF, en concreto la POHA APAF-6F.

Analizando el comportamiento en función del otro monómero que constituye el polímero, en cada familia se confirma que el valor de FFV sigue el siguiente orden creciente:

$$\text{FFV: } T < IP < DFS < 6F$$

El menor valor de FFV puede atribuirse a la mayor linealidad y menor barrera de rotación del dicloruro TC, por lo que las cadenas pueden empaquetarse de manera más compacta. Este hecho concuerda con los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X, donde los polímeros que presentan mayores distancias intersegmentales (*d*), son los que menor empaquetamiento poseen entre sus cadenas y por tanto, los que mayor número de elementos de volumen libre tienen.

En la familia de las PORAs se puede observar que el orden de densidad y FFV sigue el mismo sentido que en las poli-*o*-hidroxiamidas precursoras, tanto para las poliamidas modificadas con acetilo como con pivaloilo. Y como cabía esperar, en todos los casos es mayor la FFV para los polímeros de la serie Pv que Ac, como consecuencia del mayor volumen estérico que proporcionan los restos *tert*-butilo a la estructura del polímero.

$$\text{Densidad: } T < IP < DFS < 6F$$

$$\text{FFV: } T < IP < DFS < 6F$$

El estudio de los valores de densidad en el grupo de los polibenzoxazoles nos conduce a los siguientes resultados:

β -TR-PBOs derivados de la diamina APAF:

Densidad: $T < DFS < 6F < IP$

FFV: $IP < DFS < T < 6F$

β -TR-PBOs derivados de la diamina APA:

Densidad: $T < IP < DFS < 6F$

FFV: $IP < T < DFS < 6F$

Se observa que en ambas series de β -TR-PBOs, el polímero que presenta mayor FFV es el que posee grupos 6F en la segunda unidad monomérica, y como es lógico, los valores de FFV para la serie de PBOs derivados de la diamina APAF supera a sus homólogos con la diamina APA, así que *a priori* estos β -TR-PBOs de la serie APAF presentarán mayores coeficientes de difusión en sus propiedades de separación de gases.

2.4 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. G. Odian, Principles of Polymerization, 4th Ed. J. Wiley & Sons. New York, EEUU (2004).
2. A. Horta, Macromoléculas, UNED. Vol. 1. Madrid, España (1991).
3. J.W. Nicholson, The Chemistry of Polymers, 4th Ed. Published by the Royal Society of Chemistry. United Kingdom (2012).
4. Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos, ICTP. Vol. 1. Madrid, España (2004).
5. D.H. Solomon, Step-Growth Polymerizations, Kinetics and Mechanisms of Polymerization, M. Dekker, Vol. 3. New York, EEUU (1972).
6. P.J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press. Ithaca, EEUU (1953).
7. W.H. Carothers, G.J. Berchet, Studies on polymerization and ring formation. VIII. Amides from ϵ -aminocaproic acid. J. Am. Chem. Soc., 52 (1930) 5289-5291.
8. W.H. Carothers, J.W. Hill, Studies of polymerization and ring formation. XIII. Polyamides and mixed polyester-polyamides. J. Am. Chem. Soc., 54 (1932) 1566-1569.
9. W.H. Carothers, J.W. Hill, Studies of polymerization and ring formation. XV. Artificial fibers from synthetic linear condensation superpolymers. J. Am. Chem. Soc., 54 (1932) 1579-1587.
10. W.H. Carothers, Polymers and polyfuncionality. Trans. Faraday Soc., 32 (1936) 39-49.
11. H.R. Kricheldorf, G.Schwarz, New polymer syntheses, 7. Synthesis and characterization of oligomeric and high molecular weight poly(4-hydrobenzoate). Makromol. Chem., 184 (1983) 475-496.
12. P.C. Hiemenz, Polymer Chemistry. The Basic Principles, M. Dekker, New York, EEUU (1984).
13. L.H. Sperling. Introduction to Physical Polymer Science. Wiley-Interscience. J. Wiley & Sons, Inc. EEUU (2006).
14. H.G. Elias, An Introduction to Polymer Science. VCH Publishers, New York, EEUU (1997).
15. D.C. Jones, T.R. White. Step-Growth Polymerizations, Kinetics and Mechanisms of Polymerization, M. Dekker, Vol.3. New York, EEUU (1972).
16. J. Preston, Aromatic Polyamides. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, Ed. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 11. J. Wiley & Sons, Inc. New York, EEUU (1988).
17. L. Vollbracht, Aromatic Polyamides by comprehensive Polymer Science. C. Booth, C. Price, Vol. 5. Pergamon Press, Oxford (1989).
18. P.W. Morgan, Condensation Polymers: by Interfacial and Solution Methods, J. Wiley & Sons, New York, EEUU (1965).
19. V.V. Korshak, S.V. Vinogradov, U. Ban-Yuan, Heterochain polyesters-XLIII. Synthesis of phosphorous-containing polyamide esters by interfacial polycondensation. Vysokomol. Soedin., 5 (1963) 969-975.

20. T. Skwarski, J. Ratajczyk, Effect of basicity of diamines on the synthesis of aromatic polyamides in the dispersion polycondensation process. *Inst. Kunstfasern, Tech. Univ. Lodz, Acta Polym.*, 38 (1987) 425-429.
21. M. Katz, Interfacial polycondensation. IV. Polyphthalamides. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 40 (1959) 337-342.
22. V.E. Shashoua, W.M. Eareckson. Interfacial polycondensation. V. Polyterephthalamides from short-chain aliphatic, primary, and secondary diamines. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 40 (1959) 343-358.
23. C.W. Stephens, Interfacial polycondensation. VI. Polyamides based on 4,4'-sulfonyldibenzoic acid. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 40 (1959) 359-366.
24. E.L. Wittbecker, Interfacial polycondensation. VII. Polyurethanes. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 40 (1959) 367-375.
25. J.R. Schaejgen, F.H. Koontz, R.F. Tietz, Interfacial polycondensation. VII. Application to A-B type monomers. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 40 (1959) 377-387.
26. J.M. García, J.C. Álvarez, J.G. de la Campa, J. de Abajo. Synthesis and characterization of aliphatic-aromatic poly(ether amide)s. *Macromol. Chem. Phys.* 198 (1997) 727-737.
27. S.L. Kwolek, P.W. Morgan, J.R. Shaejgen, L.W. Gulrich, Synthesis, anisotropic solutions and fibers of poly(1,4-benzamide). *Macromolecules*, 10 (1977) 1390-1396.
28. N.V. Mikhailov, V.I. Maiboroba, S.S. Nikolaeva, Fibre formation by interfacial polycondensation of polyamides. *J. Polym. Sci.*, 3 (1962) 211-217.
29. M. Frankel, Y. Liwschitzy, A. Zilkha, Acylchlorides of amino acids and peptides as monomers for the preparation of polymeric polypeptides. I. Syntheses of poly- β -alanine, poly-DL-alanine, poly-L-leucine and poly-glycyl-DL-leucine. *Experientia*, 9 (1953) 179-180.
30. M. Frankel, Y. Liwschitzy, A. Zilkha, Acylchlorides of amino acids and peptides as monomers for the preparation of polymeric polypeptides. *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 2814-2816.
31. S. Mallakpour, A. Zadehnazari, Advances in synthetic optically active condensation polymers-A review. *Express Polym. Lett.*, 5, N°2 (2011) 142-181.
32. N.O.V. Sonntag, The reactions of aliphatic acid chlorides. *Chem. Rev.*, 52 (1953) 237-416.
33. J.R. Bowser, P.J. Williams, K. Kurz. Cleavage of silicon nitrogen bonds by acid chlorides. An usual synthetic route to amides. *J. Org. Chem.*, 48 (1983) 4111-4113.
34. V.V. Korshak, S.V. Vinogradova, Y.S. Vygodskii, Z.M. Nagiev, Ya.G. Urman, S. G. Aleksseva, I. Ya. Slonim, Synthesis and investigation of the properties of cardo-copolyimides with different microstructure. *Makromol. Chem.*, 184 (1983) 235-252.
35. Y. Oishi, M. Kakimoto, Y. Imai, Synthesis of aromatic polyamides-imides from N,N'-bis(trimethylsilyl)-substituted aromatic diamines and 4-chloroformylphthalic anhydride. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 29 (1991) 1925-1931.

36. Y. Oishi, M. Tanaka, M. Kakimoto, Y. Imai, Caesium fluoride catalyzed synthesis of aromatic polyamide from 4,4'-oxybis(*N*-trimethylsilylaniline) and diphenyl isophthalate. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 12 (1991) 465-470.
37. F.J. Klebe, *Advances in Organic Chemistry: Methods and Results*, E. C.Taylor. Ed. Wiley-Interscience, New York, EEUU (1972).
38. F.J. Klebe, Poly(xylylenylpiperazina), a novel poliamine. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2 (1964) 2673-2684.
39. M. Kakimoto, Y. Oishi, Y. Imai, Synthesis of *N*-phenylated aromatic polyamides from silylated *N,N'*-diphenyl-*p*-phenylenediamine and aromatic diacid chlorides. *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 6 (1985) 557-562.
40. Y. Oishi, M. Kakimoto, Y. Imai, Novel synthesis of high molecular weight aramids from *N*-silylated aromatic diamines and aromatic diacid chlorides. *Macromolecules*, 20 (1987) 703-704.
41. Y. Oishi, M. Kakimoto, Y. Imai, Synthesis and characterization of *N*-phenylated aromatic polyamides from *N*-silylated dianilino compounds and aromatic diacid chlorides. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 25 (1987) 2493-2502.
42. Y. Oishi, M. Kakimoto, Y. Imai, Synthesis of aromatic polyamides from *N,N'*-bis(trimethylsilyl)-substituted aromatic diamines and aromatic diacid chlorides. *Macromolecules*, 21 (1988) 547-550.
43. H.R. Kricheldorf, G. Schwarz, Synthesis and characterization of oligomeric and high molecular weight poly(8-hydroxybenzoates). *Makromol. Chem.*, 184 (1983) 475-496.
44. A.E. Lozano, J.G. de la Campa, J. de Abajo, Synthesis of aromatic polyisophthalamides by *in situ* silylation of aromatic diamines. *Macromolecules*, 30 (1997) 2507-2508.
45. K.H. Becker, H.W. Schmidt, Para-linked aromatic poly(amic ethyl esters): precursors to rod-like aromatic polyimides. 1. Synthesis and imidization study. *Macromolecules*, 25 (1992) 6784-6790.
46. W. Hatke, H-W. Schmidt, W. Heitz, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 29 (1991) 1387-1398.
47. N. Yamazaki, F. Higashi, J. Kawabata, Studies on reactions of the *N*-phosphonium salts of pyridines. XI. Preparation of polypeptides and polyamides by means of triaryl phosphites in pyridine. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 12 (1974) 2149-2154.
48. N. Yamazaki, M. Niwano, J. Kawabata, F. Higashi, Preparation of peptides and active esters by a hydrolysis-dehydration reaction with phosphonites, and the application of the reaction to polymer synthesis. *Tetrahedron*, 31 (1975) 665-670.
49. F. Higashi, Y. Taguchi, N. Kokubo, H. Ohta, Effect of initiation conditions on the direct polycondensation reaction using triphenyl phosphite and pyridine. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 19 (1981) 2745-2750.
50. S. Mallakpour, Z. Rafiee, Use of ionic liquid and microwave irradiation as a convenient, rapid and eco-friendly method for synthesis of novel optically active and thermally stable aromatic polyamides containing *N*-phthaloyl-L-alanine pendent group. *Polym. Degrad. and Stabil.*, 93 (2008) 753-759.

51. S. Mallakpour, Z. Rafiee, New developments in polymer science and technology using combination of ionic liquids and microwave irradiation. *Prog. Polym. Sci.*, 36 (2011) 1754-1765.
52. E. Cassidy, *Thermally Stable Polymers: Syntheses and Properties*. M. Dekker, New York (1980).
53. K. Ghosal, B.D. Freeman, R.T. Chern, J.C. Alvarez, J.G. de la Campa, A.E. Lozano, J. de Abajo, Gas separation of aromatic polyamides with sulfone groups, *Polymer* 36 (1995) 793-800.
54. J.M. García, F.C. García, F. Serna, J.L. de la Peña, High-performance aromatic polyamides. *Progr. Polym. Sci.*, 35 (2010) 623-686.
55. Copolymers, Polyblends and Composites in *Advances in Chemistry*. Vol.142, N. A. J. Platzer, Ed. ACS. Washington (1975).
56. R. Satgurunathan, *Interpenetrating Polymer Networks*, Pergamon. Oxford (1987).
57. K.H. Hill, S.L. Kwolek, P.W. Morgan, U.S. Pat. 3006899 (1969).
58. H.F. Mark, S.M. Atlas, E. Cernia, *Man Made Fibers, Science and Technology*. Vol.2. Interscience. New York, EEUU (1968).
59. H. Escobar, F.R. Diaz, R.S. Ramírez, Polyamides from perchloro-4,4'-dichloroformylbipheny. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 14 (1976) 1167-1174.
60. J.R. Pratt, N.J. Johnston, New aromatic silicon-containing polyamide. *Polym. Eng. Sci.*, 16 (1976) 309-313.
61. F.A. Kutsu, H. Hayashi, M. Miura, K. Nagakubo, Synthesis of polyamides containing 6-methyl-2,3-quinoxalinediyl units in the main chain. *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, 6 (1985) 407-411.
62. W.T. Whang, E.M. Pearce, Study on wholly aromatic polyamides containing methyl-substituted phenylene linkage. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 15 (1977) 1905-1915.
63. Y.P. Khana, E.M. Pearce, B.D. Forman, D.A. Binni, Aromatic polyamides. I. Synthesis and characterization of some aromatic polyamides and their model diamides. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 19 (1981) 2799-2816.
64. R.A. Gaudiana, R.A. Minns, H.G. Rogers, R. Sinta, Molecular factors affecting solubility in rigid-rod polyamides. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 25 (1987) 1249-1271.
65. P. Prádanos, J. de Abajo, J.G. de la Campa, A. Hernández, A comparative analysis of flux limit models for ultrafiltration membranes. *J. Membr. Sci.*, 108 (1995) 129-142.
66. J. Benavente, J. M. García, J. G. de la Campa, J. de Abajo, Determination of some electrical parameters for two novel aliphatic-aromatic polyamide membranes. *J. Membr. Sci.*, 114 (1996) 51-57.
67. J. Espeso, A.E. Lozano, J. de la Campa, J. de Abajo, Effect of substituents on the permeation properties of polyamide membranes. *J. Membr. Sci.*, 280 (2006) 659-665.
68. J.A. Mikroyannides, Wholly aromatic polyamides and polyimides prepared from 3,3''-di(4-aminophenyl)-5,5''-di(4-biphenyl)-*p*-terphenyl and 3,3''-di(4-aminophenyl)-5,5'',6,6''-tetraphenyl-*p*-terphenyl, *Polymer*, 40 (1999) 3107-3134.

69. Y.L. Liu, S. H. Tsai, Synthesis and properties of new organosoluble aromatic polyamides with cyclic bulky groups containing phosphorus. *Polymer*, 43 (2002) 5757-5762.
70. G.I. Braz, I.Ye. Kardash, V.S. Yakubovich, G.V. Myasnikova, A.Ya. Ardashnikov, A.F. Oleinik, A.N. Pravednikov, Ya. Yakubovich. Polybenzoxazoles, their synthesis and thermal degradation. *Vysokomol. Soyed.* 8, N° 2 (1966) 272-277.
71. V.S. Yakubovich, N.N. Voznesenskaya, G.I. Braz, I.Ye. Kardash, A.Ya. Ardashnikov, A.N. Pravednikov, Ya. Yakubovich. Polybenzoxazoles. Synthesis and properties of polymers containing oxygen and sulphur atoms in the chain. *Vysokomol. Soyed.* A9: N° 9 (1967) 1973-1984.
72. V.S. Yakubovich, A.A. Askadskii, G.F. Shalygin, Yu. M. Malisnskii, A.I. Mzhel'skii, G.I. Braz, N.N. Voznesenskaya, Ya. Yakubovich. Dependence of the behavior of rigid-chain polymers on structure. Aromatic polybenzoxazoles containing several atoms of oxygen or sulphur per monomer unit. *Vysokomol. Soyed.* A12: N°39 (1969) 656-662.
73. J.F. Wolfe, F.E. Arnold, Rigid-rod polymers. 1. Synthesis and thermal properties of *p*-aromatic polymers with 2,6-benzobisoxazole units in the main chain. *Macromolecules*, 14 (1981) 909-915.
74. E.W. Choe, S.N. Kim, Synthesis, spinning, and fiber mechanical properties of poly(*p*-phenylenebenzobisoxazole). *Macromolecules*, 14 (1981) 920-924.
75. T. Kubota, R. Nakanishi, Preparation of fully aromatic polybenzoxazoles. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Letters.*, 2 (1964) 655-659.
76. W.W. Moyer, C. Cole, T. Anyos, Aromatic polybenzoxazoles. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 3 (1965) 2107-2121.
77. Y. Imai, I. Taoka, K. Uno, Y. Iwakura, Polybenzoxazoles and polybenzothiazoles. *Makromol. Chem.*, 83 (1965) 167-178.
78. M. Ueda, H. Sugita, M. Sato, Synthesis of poly(benzoxazole)s by direct polycondensation of dicarboxylic acids with 3,3'-dihydroxybenzidine dihydrochloride using phosphorus pentoxide/methanesulfonic acid as condensing agent and solvent. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 24 (1986) 1019-1026.
79. G. Maglio, R. Palumbo, M. Tortora, Aromatic poly(benzoxazole)s from multiring diacids containing (phenylenedioxy)diphenylene or (naphthalenedioxy)diphenylene groups: Synthesis and thermal properties. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 38 (2000) 1172-1178.
80. R.A. Johnson, L.J. Mathias, Synthesis and characterization of thianthrene-containing poly(benzoxazole)s. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 33 (1995) 1901-1906.
81. Y. Oishi, M. Padmanaban, M. Kakimoto, Y. Imai, Synthesis and characterization of *N*-phenylated aromatic polyureas from *N,N'*-dichloroformyl-*p*-dianilinobenzene and *N,N'*-bistrimethylsilyl-diamines. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 25 (1987) 3387-3393.
82. Y. Maruyama, Y. Oishi, M. Kakimoto, Y. Imai, Synthesis and properties of fluorine-containing aromatic polybenzoxazoles from bis(*o*-aminophenols) and aromatic diacid chlorides by the silylation method, *Macromolecules*, 21 (1988) 2305-2309.

83. W.D. Joseph, J.C. Abed, R. Mercier, J.E. McGrath, Synthesis and characterization of fluorinated polybenzoxazoles via solution cyclization techniques, *Polymer*, 35 (1994) 5046-5050.
84. W.D. Joseph, PhD Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, (1993).
85. W.D. Joseph, J.C. Abed, T.H. Yoon, J.E. McGrath, Synthesis and characterization of phenylethynyl terminated fluorinated polybenzoxazoles. *Polym. Prepr.*, 35 (1) (1994) 551.
86. K. Matsumoto, R.M. Acheson, Eds. *Organic Synthesis at High Pressures*: Wiley. New York, EEUU (1991).
87. G.L. Tullos, L.J. Mathias, Unexpected thermal conversion of hydroxyl-containing polyimides to polybenzoxazoles, *Polymer*, 40 (1999) 3463-3468.
88. G.L. Tullos, J.M. Powers, S.J. Jeskey, L.J. Mathias, Thermal conversion of hydroxy containing imides to benzoxazoles: polymer and model compound study, *Macromolecules*, 32 (1999) 3598-3612.
89. Y. Imai, Y. Maeda, H. Takeuchi, K. H. Park, M. Kakimoto, T. Kurosaki, Synthesis and properties of new aromatic poly-(ether benzoxazole)s from 2,2'-bis(4-amino-3-hydroxyphenoxy)biphenyl and aromatic dicarboxylic acid chlorides. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 40 (2002) 2656-2662.
90. S-H. Hsiao, Y-H. Huang, A new class of aromatic polybenzoxazoles containing ortho-phenylenedioxy groups. *Eur. Polym. J.*, 40 (2004) 1127-1135.
91. J.H. Hodgkin, B.N. Dao, Thermal conversion of hydroxy-containing polyimides to polybenzoxazoles. Does this reaction really occur?, *Eur. Polym. J.*, 45 (2009) 3081-3092.
92. H.B. Park, C.H. Jung, Y.M. Lee, A.J. Hill, S.J. Pas, S.T. Mudie, Polymers with cavities tuned for fast selective transport of small molecules and ions. *Science*, 318 (2007) 254-258.
93. H. Wang, S. Liu, T.S. Chung, H. Chen, Y.C. Jean, K. P. Pramoda, The evolution of poly(hydroxiamide amic acid) to poly(benzoxazole) via stepwise thermal cyclization: structural changes and gas transport properties, *Polymer*, 52 (2011) 5127-5138.
94. H. Wang, T.S. Chung, The evolution of physicochemical and gas transport properties of thermally rearranged polyhydroxyamide (PHA), *J. Membr. Sci.*, 385-386 (2011) 86-95.
95. T. Okabe, A. Morikawa, Synthesis of polyimides from 3,3'-dihydroxybenzidine and conversion to polybenzoxazoles. *High Perform. Polym.*, 20 (1) (2008) 53-66.
96. D. Wilson, H.D. Stenzenberger, P.M. Hergenrother, *Polyimides*. Blackie & Son Ltd. London (1990).
97. Y.J. Kim, T.E. Glass, G.D. Lyle, J.E. McGrath, Kinetic and mechanistic investigations of the formation of polyimides under homogeneous conditions. *Macromolecules*, 26 (6) (1993) 1344-1358.
98. J. H. Hodgkin, Reactivity changes during polyimide formation. *J. Polym. Sci. Pt.A-Polym. Chem.*, 14 (2) (1976) 409-431.

99. B. Dao, A.M. Groth, J.H. Hodgkin. Differential reactivity of aromatic diamines during polyimide formation in water. *Eur. Polym. J.*, 45 (2009) 1607-1616.
100. J.H. Hodgkin, M.S. Liu, B.N. Dao, J. Mardel, A.J. Hill. Reaction mechanism and products of the thermal conversion of hydroxy-containing polyimides. *Eur. Polym. J.*, 47 (2011) 394-400.
101. M. Calle, A.E. Lozano, Y.M. Lee. Formation of thermally rearranged (TR) polybenzoxazoles: effect of synthesis routes and polymer form. *Eur. Polym. J.*, 48 (2012) 1313-1322.
102. D. Guzman-Lucero, D. Likhatchev, Imide-to-benzoxazole rearrangement in ortho substituted poly (4,4'-diphenylene pyromellitimide)s. *Polym. Bull*, 48 (3) (2002) 261-269.
103. E. Schab-Balcerzak, M. Jikei, M. Kakimoto, Thermal rearrangement of poly(o-hydroxyimide)s synthesized from 4,6-diaminoresorcinol dihydrochloride. *Polym. J.*, 35 (2) (2003) 208-212.
104. J.I. Choi, C. H. Jung, S.H. Han, H.B. Park, Y.M. Lee, Thermally rearranged (TR) poly(benzoxazole-co-pyrrolone) membranes tuned for high gas permeability and selectivity, *J. Membr. Sci.*, 349 (2010) 358-368.
105. H. B. Park, S. H. Han, C. H. Jung, Y. M. Lee, A. J. Hill, Thermally rearranged (TR) polymer membranes for CO₂ separation, *J. Membr. Sci.*, 359 (2010) 11-24.
106. C.H. Jung, J.E. Lee, S.H. Han, H.B. Park, Y.M. Lee, Highly permeable and selective poly(benzoxazole-co-imide) membranes for gas separation, *J. Membr. Sci.*, 350 (2010) 301-309.
107. S.H. Han, J.E. Lee, K.J. Lee, H.B. Park, Y.M. Lee, Highly gas permeable and microporous polybenzimidazole membrane by thermal rearrangement, *J. Membr. Sci.*, 357 (2010) 143-151.
108. S.H. Han, N. Misdan, S. Kim, C.M. Doherty, A.J. Hill, Y. M. Lee. Thermally rearranged (TR) polybenzoxazole: effects of diverse imidization routes on physical properties and gas transport behaviors. *Macromolecules*, 43 (2010) 7657-7667.
109. Y. Xiao, T.S. Chung, Grafting thermally labile molecules on cross-linkable polyimide to design membrane materials for natural gas purification and CO₂ capture. *Energy Environ. Sci.*, 4 (2011) 201-208.
110. D.R. Paul, Y.P. Yampolskii, *Polymeric Gas Separation Membranes*, CRC Press, Boca Raton, (1994).
111. P. Bernardo, E. Drioli, G. Golemme, Membrane gas separation: a review/state of the art, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48 (2009) 4638-4663.
112. V. Abets, T. Brinkmann, M. Dijkstra, K. Ebert, D. Fritsch, K. Ohlrogge, D. Paul, K.V. Peinemann, S.P. Nunes, N. Scharnagl, M. Schossig, Developments in membrane research: from material via process design to industrial application, *Adv. Eng. Mater.*, 8 (2006) 328-358.
113. S.H. Han, H.J. Kwon, K.Y. Kim, J.G. Seong, C.H. Park, S. Kim, C.M. Doherty, A.W. Thornton, A.J. Hill, A.E. Lozano, K.A. Berchtold, Y.M. Lee, Tuning microcavities in thermally rearranged polymer membranes for CO₂ capture. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14 (2012) 4365-4373.

114. P.M. Budd, A. Butler, J. Selbie, K. Mahmood, N.B. McKeown, B. Ghanem, K. Msayib, D. Book, A. Walton, The potential of organic polymer-based hydrogen storage materials. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9 (2007) 1802-1808.
115. K.I. Okamoto, K. Tanaka, M. Muraoka, H. Kita, Y. Maruyama, Gas permeability and permselectivity of fluorinated polybenzoxazoles. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 30 (1992) 1215-1221.
116. Q. Shen, D. Mu, L-W Yu, L. Chen, A simplified approach for evaluation of the polarity parameters for polymer using the K coefficient of the Mark-Houwink-Sakurada equation. *J. Colloid Interface Sci.*, 275 (2004) 30-34.
117. J. de Abajo, H.J. Duessel, D O. Hummel. *Rev. Plast. Mod.*, (1991) 61, 419, 682.
118. J.R. McCallum, Thermogravimetric Analysis, in *Comprehensive Polymer Science*, C. Booth, C. Price, Ed. Pergamon Press Ltd., Oxford, Vol. 1 (1989).
119. M. Fryd, Structure-Tg relationship in polyimides. *Polyimides: Synthesis. Characteristics and Application*, K. L. Mittal, Ed. Plenum, New York, Vol.1. (1984).
120. J.T. Watson, D. Sparkman, O. David, *Introduction to Mass Spectrometry: Instrumentation, Applications, and Strategies for data interpretation*, Ed. J. Wiley & Sons, Chichester (2007).
121. F.W. McLafferty, F. Turecek, *Interpretation of Mass Spectra*, Ed. University Science Books, Mill Valley (1993).
122. National Institute of Standards and Technology, NIST Chemistry Webbook, <http://webbook.nist.gov/chemistry>
123. Spectral Database for Organic Compounds, SDBS. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi
124. A.F. Halasa, G.D. Wathen, W.L. Hsu, B.A. Matrana, J.M. Massie, Relationship between interchain spacing of amorphous polymers and blend miscibility as determined by wide-angle X-ray scattering, *J. Appl. Polym. Sci.*, 43 (1991) 183-190.
125. H.P. Klug, L.E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures*, J. Wiley & Sons. New York, EEUU (1974).
126. W.M. Lee, Selection of barrier materials from molecular structure, *Polym. Eng. Sci.*, 20 (1980) 65-69.
127. M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, AM1: A new general purpose quantum mechanical molecular model, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 3902-3909.
128. Hyperchem 7.0, Hypercube Inc., Gainesville, USA.
129. N. Bodor, Z. Gabanyi, C.K. Wong, A new method for the estimation of partition coefficient, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 3783-3786.
130. A.J. Bondi, Van der Waals volumes and radii, *J. Phys. Chem.*, 68 (1964) 441-451.
131. N.A. Mohamed, M.M. Fahmy, Synthesis and characterization of novel wholly para-oriented aromatic polyamide-hydrazides containing sulfone-ether linkages. *J. Appl. Polym. Sci.*, 113, 2 (2009) 767-776.

- 132.S.H. Hsiao, J.H. Chiou. Aromatic polybenzoxazoles containing ether-sulfone linkages. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 39 (2001) 2262-2270.
- 133.H. Manami, M. Nakazawa, Y. Oishi, M-A. Kakimoto, Y. Imai, Preparation and properties of aromatic polyamides and aromatic polyesters derived from 4,4'-sulfonyldibenzoic acid. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 28 (1990) 465-477.
- 134.A.E. Lozano, J. de Abajo, J.G. de la Campa. Quantum semiempirical studies on the formation of aromatic polyamides. 1. Effect of structural parameters of diamines on the polyamidation reaction. *Macromol. Theory Simul.* 2 (1993) 815-827.
- 135.D.M. Muñoz, A E. Lozano, J.G. de la Campa, J. de Abajo. Monomer reactivity and steric factors affecting the synthesis of aromatic polyamides. *J. High Perform. Polym.* 19 (2007) 592-602.
- 136.A.E. Lozano, J. de Abajo, J G. de la Campa. Quantum semiempirical study on the reactivity of silylated diamines in the synthesis of aromatic polyamides. *Macromol. Theory Simul.* 7 (1998) 41-48.
- 137.J.C. Álvarez, J.M. García, J.G. de la Campa, J. de Abajo, Synthesis and characterization of polyisophthalamides containing halogen. *Macromol. Chem. Phys.*, 198 (1997) 3293-3303.
- 138.J.C. Álvarez, J.G. de la Campa, et al. Thermal and mechanical properties of polyamides containing halogen. *Macromol. Chem. Phys.*, 202 (2001) 3142-3148.
- 139.P.W. Morgan, Synthesis and properties of aromatic and extended chain polyamides. *Macromolecules*, 10 (1977) 1381-1390.
- 140.S-H. Hsiao, C-P. Yang. Synthesis of sulfone-containing polyamides by direct polycondensation with triphenyl phosphite. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 28 (1990) 2501-2598.
- 141.H. Manami, M. Nakazawa. Preparation and properties of aromatic polyamides and aromatic polyesters derived from 4,4'-sulfonyldibenzoic acid. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 28 (1990) 465-477.
- 142.W.D. Joseph, R. Mercier, A. Prasad, H. Marand, J. E. McGrath. Synthesis of 4,4'-isopropylidene diphenol (bisphenol A) based polybenzoxazoles via an acid-catalysed solution cyclization proces. *Polymer*, 34 (1993) 866-869.
- 143.D.W.V. Krevelen, Properties of polymers: their correlation with chemical structure; properties determining the chemical stability and breakdown of polymers, Ed. Elsevier, Amsterdam, (1990).
- 144.L.E. Nielsen, R.F. Landel, Mechanical Properties of Polymers and Composites, Marcel Dekker, Nueva York (1994).
- 145.I.M. Ward, D.W. Hadley, An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers. J. Wiley & Sons. United Kingdom (1993).
- 146.S.G. Charati, A.Y. Houde, S.S. Kulkarni, M.G. Kulkarni. Transport of gases in aromatic polyesters. Correlation with WAXD studies. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 29 (1991) 921-931.
- 147.M.R. Coleman, W.J. Koros. Isometric polyimides based on fluorinated dianhydrides and diamines for gas separations applications. *J. Membr. Sci.*, 50 (1990) 285-297.

148. M.R. Coleman, W.J. Koros, Transport properties of polyimide isomers containing hexafluoroisopropylidene in the diamine residue. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 32 (1994) 1915-1926.
149. M. Langsam, W F. Burgoyne. Effects of diamine monomer structure on the gas permeability of polyimides. I. Bridged diamines. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 31 (1993) 909-921.
150. S. Kanehashi, K. Nagai, Analysis of dual-mode model parameters for gas sorption in glassy polymers. *J. Membr. Sci.*, 253 (2005) 117-138.

CAPÍTULO 3: Preparación y caracterización de copoli-*o*-hidroxiamidas y copoli-*o*-aciloxiimidas aromáticas.

3.1 INTRODUCCIÓN

La producción de materiales plásticos ha sufrido un aumento continuo y espectacular en los últimos treinta años. Además del incremento en la demanda de lo que denominamos termoplásticos tradicionales (polietileno, poliestireno, poli(cloruro de vinilo), polipropileno, etc.), las nuevas tecnologías en electrónica, telecomunicaciones, medicina, etc., y la creciente preocupación por el reciclado de los materiales ha disparado la demanda de polímeros con propiedades cada vez más específicas en condiciones de trabajo más extremas.

Debido a esto la investigación y desarrollo de nuevos materiales poliméricos se decanta por la línea de las mezclas y por la obtención de copolímeros de monómeros ya conocidos, más que por la síntesis de nuevas estructuras dado la mayor dificultad, coste e incertidumbre que va asociada a esta segunda vía. Las mezclas poliméricas pueden ser de homopolímeros diferentes estructuralmente, copolímeros (dos o más monómeros distintos unidos de diferentes formas), terpolímeros (copolímeros que constan de tres monómeros diferentes) etc., pudiendo ser alternantes, de bloque, al azar o de injerto.

Cuando un polímero se forma por medio de uniones entre sí de un sólo tipo de molécula pequeña o monómero, se le denomina homopolímero. Cuando en cambio dos o más tipos diferentes de monómeros están unidos a la misma cadena polimérica, el polímero es denominado copolímero. Si denominamos A y B a dos monómeros en general, estos dos monómeros pueden constituir un copolímero de distintas maneras:

- Copolímero alternante: los dos monómeros están ordenados de un modo alternante.



copolímero alternante

- Copolímero al azar: la secuencia de los dos monómeros pueden seguir cualquier orden.



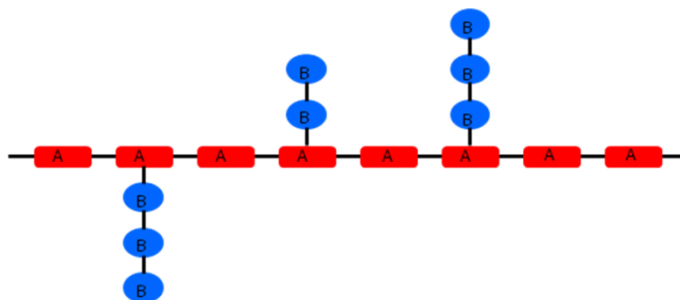
copolímero al azar

- Copolímero en bloque: todos los monómeros de un mismo tipo se encuentran agrupados entre sí, al igual que el otro tipo de monómeros. Un copolímero en bloque puede ser imaginado como dos homopolímeros unidos por sus extremos.



copolímero en bloque

- Copolímero de injerto: Cuando las cadenas de un polímero formado a partir del monómero *B* se encuentran injertadas en una cadena polimérica del monómero *A*:



copolímero de injerto

Una elección acertada de los polímeros a mezclar, suministrará un material con las propiedades combinadas de los componentes con unas prestaciones que superan a cada componente por separado.

La copolimerización ha sido ampliamente utilizada para adaptar las propiedades de los polímeros, pero no todos los polímeros al ser mezclados dan mezclas aptas para ser utilizadas como materiales debido a la inmiscibilidad termodinámica que puedan presentar entre sí. De forma ideal, la miscibilidad o inmiscibilidad termodinámica de una mezcla puede determinarse por DSC, de forma que si la mezcla es miscible presentará una única Tg a un valor intermedio del de los componentes por separado, en cambio si la mezcla no es miscible se observarán las dos Tg de los componentes. De hecho cuando las mezclas son heterogéneas, la morfología de la estructura bifásica y la naturaleza de la interfase, son dos factores que afectan a las propiedades de transporte de gases. Sin embargo, cuando las mezclas son homogéneas (polímeros miscibles) las propiedades de transporte de gases dependerán en gran medida de la fuerza de las interacciones entre los dos componentes.

En los últimos años, se ha prestado una especial atención al desarrollo de polímeros amorfos con temperaturas de transición vítrea elevadas, tales como poliarilatos¹, poli (aril-éteres)², poliamidas aromáticas (aramidas)³⁻⁵, polisulfonas⁶, policarbonatos^{7,8} y poliimididas⁹⁻¹³, que han dado lugar a una nueva generación de materiales para la fabricación de membranas para separación de gases.

Sin embargo, ha sido recientemente cuando la relación entre la estructura y la permeabilidad a los gases y selectividad de los polímeros, se ha convertido en el objetivo principal de muchos estudios sistemáticos. En base a estas investigaciones, se han propuesto varios criterios de cómo conseguir polímeros que exhiban altas permeabilidades y selectividades, así como excelentes estabilidades térmicas y mecánicas⁹.

El material polimérico ideal para aplicaciones en separación de gases debe ser altamente permeable y altamente selectivo. Además, es bien conocido que tanto la permeabilidad como la selectividad pueden ser mejoradas mediante la incorporación de

grupos voluminosos, cuyo efecto es disminuir la eficiencia del empaquetamiento entre las cadenas y que además pueden obstaculizar la movilidad de las mismas⁴.

Las investigaciones realizadas en este campo indican que la densidad de empaquetamiento y la movilidad de las cadenas del polímero son dos factores que afectan de forma importante a las propiedades de transporte. Una alta permeabilidad se relaciona principalmente con un elevado volumen libre, mientras que un aumento significativo en la permeoselectividad puede deberse a la restricción del movimiento entre cadenas. En base a estos hechos, se pueden diseñar nuevos polímeros combinando los dos factores de forma favorable para obtener polímeros con alta permeabilidad y elevada permeoselectividad¹⁴.

En este sentido, las poliamidas aromáticas son una clase interesante de materiales poliméricos para la preparación de membranas para separación de gases. Estos polímeros ofrecen excelentes estabilidades térmicas y propiedades mecánicas, y también muestran una buena resistencia química.

Las poliamidas generalmente poseen una alta energía cohesiva y por tanto presentan un fuerte y eficiente empaquetamiento entre las cadenas, que normalmente se traduce en bajas permeabilidades⁴ y además, este aumento de la energía cohesiva dificulta el procesado de estos polímeros. El grupo de investigación de de Abajo y col.¹⁷ ha estudiado familias de poliamidas diseñadas especialmente para estos fines, enfocando su investigación hacia la reducción de la energía cohesiva, por medio de la reducción de la eficacia de los enlaces de hidrógeno intercadena, lo cual aumenta el volumen libre y permite producir materiales con mayor solubilidad (procesabilidad) y valores de permeabilidad mejores.

Ghosal y col.³ demostraron que la incorporación de grupos voluminosos convierte a las poliamidas en polímeros totalmente amorfos y moderadamente permeables. A esta misma conclusión llegaron Singh y col.⁴ cuando estudiaron el efecto que producía la presencia de grupos voluminosos que se incorporaban a la cadena polimérica, en la solubilidad del gas, difusividad y coeficientes de permeabilidad, así como la selectividad en una serie de poliisofalamidas aromáticas (PIPAS) basadas en derivados de cloruro de isoftaloilo que poseían un grupo fenilo anclado lateralmente y un grupo hexafluoroisopropilideno ($C(CF_3)_2 = 6F$) en la cadena principal. La adición de estos grupos dificultaba el empaquetamiento de la cadena polimérica y por tanto las permeabilidades mostradas por estos polímeros fueron mayores que las de aquellas estructuras que no incorporaban estos grupos en su estructura.

Morisato y col.⁵ determinaron el efecto de la variación de la estructura química en los valores de permeabilidad sobre una familia de poliamidas (PIPs) amorfas derivadas de estructuras de isoftálico, que contenían grupos laterales convenientemente elegidos, y 4,4'-(hexafluoroisopropilideno) dianilina (6FpDA). En este trabajo, el efecto sinérgico de los grupos voluminosos *tert*-butilo, incorporados en la posición C5 del anillo de isoftaloilo y los grupos 6F de la diamina, introducidos en la cadena polimérica, mejoraron de forma importante las propiedades de separación de gases con respecto a los polímeros análogos sin modificar.

Entre los trabajos posteriores en relación a copoliamidas que corroboran estos resultados destacan los realizados por C. Carrera-Figueiras y *col.*¹⁸. Este grupo de la Universidad de México, llevó a cabo un amplio estudio en la síntesis, caracterización térmica y estudio de las propiedades de separación de gases de las homopoliamidas poli(isoftalamida de la hexafluoroisopropilideno dianilina) (6FpDA/IP) y poli(5-*tert*-butil-isoftalamida de la hexafluoroisopropilideno dianilina) (6FpDA/tBIP) así como de las copoliamidas derivadas de la combinación de ambas: 6FpDA/tBIP-co-6FpDA/IP variando la composición de IP/tBIP. Los resultados indican que la presencia de grupos *tert*-butilo en las poliamidas incrementa las temperaturas de transición vítrea, T_g. Además el aumento en la concentración de estos grupos *tert*-butilo, tanto en los homopolímeros como en las copoliamidas, produjo una disminución en el empaquetamiento entre cadenas y como consecuencia la fracción de volumen libre en el polímero aumentó. Por ello, las poliamidas y copoliamidas que mayores valores de permeabilidad presentaron fueron aquellas donde la concentración de grupos *tert*-butilo era mayor. También en este trabajo se encontró que los coeficientes de permeabilidad y los factores de selectividad se pueden predecir con una precisión razonable con una simple regla logarítmica de mezcla que tiene en cuenta la fracción de volumen libre y los coeficientes de permeabilidad de cada homopoliamida en el copolímero. Por último, estos autores también afirmaron que los coeficientes de permeabilidad de estas poliamidas aumentan con la temperatura, y que esta dependencia con la temperatura para las copoliamidas 6FpDA/IP-co-6FpDA/tBIP se ajusta bien a una ecuación tipo Arrhenius.

En la literatura aparecen trabajos análogos realizados sobre poliimidas y copoliimidas, donde se vuelve a resaltar que las propiedades de transporte de gases obedecen en gran medida a la fracción de volumen libre¹⁹ presente en la estructura del polímero.

Lin y *col.*²⁰ llevaron a cabo estudios sobre propiedades de transporte de gases en una poliimida constituida por el dianhidrido 2,2'-bis(3,4'-dicarboxifenil)hexafluoropropano (6FDA) y la diamina 2,3,5,6-tetrametil-1,4-fenilendiamina (*dureno*), así como en las copoliimidas sintetizadas a partir de 6FDA como dianhidrido y composiciones variables de *dureno* y de la diamina 1,4-fenilendiamina (*p*FD). Los resultados obtenidos fueron que el homopolímero 6FDA-*dureno* presentó los valores de permeabilidad más altos y selectividad más bajos. Por otro lado, en la serie de copoliimidas se observó que los valores de permeabilidad disminuían al aumentar el contenido de *p*FD en el copolímero, con el consabido y esperado aumento en permeoselectividad. Un comportamiento similar a este fue planteado por Liu y *col.*²¹ cuando estudiaron las propiedades de las homopoliimidas 6FDA-*dureno*, 6FDA-2,6-DAT (2,6-DAT=2,6-diaminotolueno) y sus copoliimidas 6FDA-*dureno*/6FDA-2,6-DAT con diferentes relaciones entre las diaminas. Los resultados mostraron que la permeabilidad de las copoliimidas 6FDA-*dureno*-co-6FDA-2,6-DAT disminuía al aumentar el contenido de 2,6-DAT. Como era de esperar, la selectividad para los pares de gases CO₂/N₂, O₂/N₂, y H₂/N₂, aumentó con la adición de 2,6-DAT.

La influencia de grupos voluminosos en la cadena principal del polímero también se ha evaluado en sistemas de copoliimidas²². E. Maya y *col.* desarrollaron un nuevo método para la incorporación de grupos voluminosos basado en la modificación química. Este

trabajo consiguió la incorporación de grupos voluminosos a través de esterificación, con alcohol 4-*terc*-butilbencílico, de los grupos ácido que portan las copoliimidas precursoras formadas por el dianhidrido 2,2'-bis(3,4'-dicarboxifenil)hexafluoropropano (6FDA), ácido diaminobenzoico (DABA) y oxidianilina (ODA). Controlando la relación ácido/alcohol obtuvieron dos grados diferentes de modificación y se observó que cuando aumentaba el grado de modificación, se mejoraba la solubilidad. Esto afectó a las fuerzas de atracción intermoleculares en el polímero, causando una disminución en la temperatura de transición vítrea. El aumento en el grado de modificación también afectó a la estabilidad térmica provocando una ligera disminución en la temperatura de descomposición.

En general, las copoliimidas ofrecen la posibilidad de preparar membranas con permeabilidades y selectividades equivalentes o aún mejores que sus correspondientes homopoliimidas, variando simplemente la concentración del comonomero^{20,21,23-27}. Un claro ejemplo de esto es el trabajo publicado en el año 2008 por L. Wang y *col.*²⁸ donde la investigación se centró en la relación entre las permeabilidades y el contenido de 6FDA-TMPDA (TMPDA=2,4,6-trimetil-1,3-fenilendiamina) y 6FDA-MOCA (MOCA=4,4'-metilen-bis-(2-cloroanilina)) en la copoliimida. En este trabajo se eligieron estas dos diaminas porque 6FDA-TMPDA presenta una elevada permeabilidad pero baja selectividad para una pareja de gas específico, mientras que la otra poliimida, 6FDA-MOCA, presenta una selectividad superior con una permeabilidad relativamente baja. Estos dos monómeros se pueden combinar para desarrollar copoliimidas que presenten un mejor balance entre los valores de permeabilidad y selectividad frente a la de los homopolímeros por separado, y como consecuencia presenten mejores propiedades de separación de gases. Los resultados obtenidos fueron que al aumentar el contenido en MOCA disminuían los coeficientes de difusión y las permeabilidades. Sin embargo, la selectividad para los pares de gases H₂/N₂, O₂/N₂, CO₂/CH₄ aumentó con la incorporación del resto MOCA. Los coeficientes de permeabilidad de H₂, O₂, N₂, CO₂ y CH₄ disminuyeron en orden creciente de diámetro cinético de los gases penetrantes. Además, se demostró que las copoliimidas presentadas en este trabajo, se situaron por encima de la línea de compromiso entre permeabilidad y permeoselectividad (*límite de Robeson*).

La enorme cantidad de trabajos publicados sobre poliimidas fluoradas, en particular que presenten grupos hexafluoroisopropilideno, ha dado lugar a que la tecnología de membranas esté influenciada en la utilización de este tipo de polímeros para conseguir mejorar la productividad en los procesos de separación de gases²⁹⁻³⁴.

En la actualidad, los materiales que han presentando mejores propiedades en la separación de gases son diversos polímeros heteroaromáticos con grupos imida y pirrolona. En la Introducción de la presente Memoria, se ha explicado ampliamente la importancia de otros materiales derivados de procesos de reorganización térmica en estado sólido a partir de diversas estructuras (poliamidas y poliimidas convenientemente sustituidas) que producen poliheterociclos con excelentes valores de productividad de separación en gases con elementos de volumen libre en la estructura del polímero muy bien ajustados.

Es importante recordar que el concepto de “*reordenamiento térmico*” se refiere a la obtención de películas poliméricas a partir de los procesos de ciclación que pueden sufrir

las poliimidas o poliamidas aromáticas precursoras (con grupos OH en posiciones *orto* respecto del grupo amino), cuando se las somete a temperaturas por encima de los 300°C en condiciones de vacío o bajo corriente de gases inertes (nitrógeno o argón) en estado sólido. Durante el proceso de ciclación, los grupos en posición *orto* son capaces de reaccionar con el anillo de poliimida o poliamida, el cual se transforma en un poliheterociclo final mucho más rígido. Los polibenzoxazoles obtenidos se denominarán α -TR o β -TR, respectivamente, según provengan de poliimidas o de poliamidas.

En las figuras siguientes se pueden observar los mecanismos propuestos para la conversión de una *orto*-hidroxipoliimida y de una *orto*-hidroxipoliamida en polibenzoxazol:

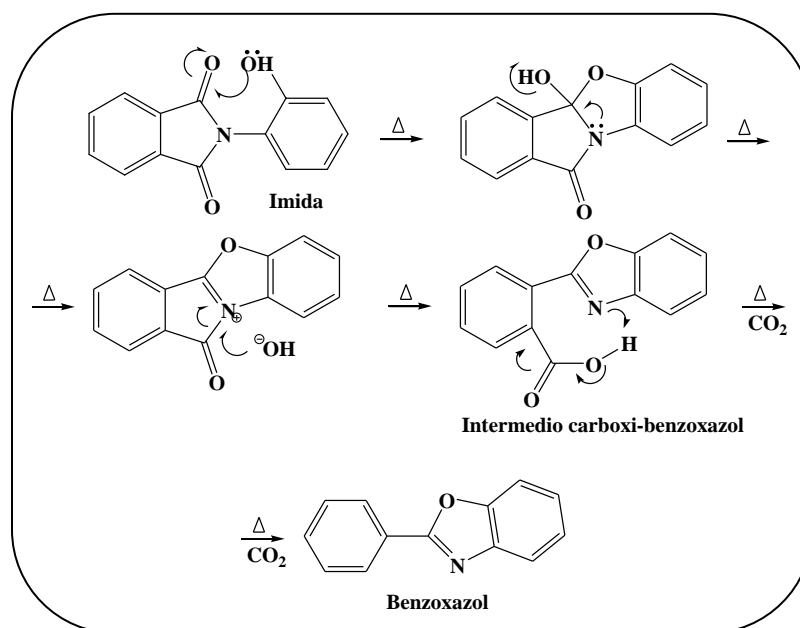


Figura 3.1.1.- Mecanismo de conversión térmica de una hidroxipoliimida a polibenzoxazol³⁵.

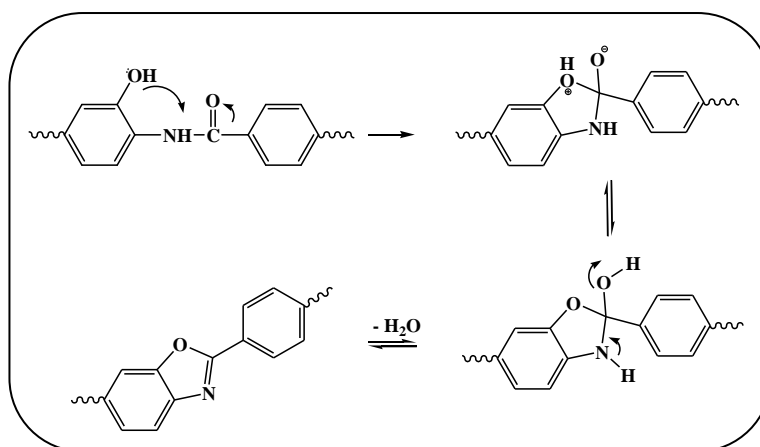


Figura 3.1.2.-Mecanismo de ciclodeshidratación térmica de una poli-*o*-hidroxiamida.

Este tipo de polímeros: polibencimidazoles, polibenzoxazoles y polibenzotiazoles, han adquirido gran importancia en diversas aplicaciones avanzadas ya que presentan buenas propiedades en condiciones muy duras. Sin embargo, estos polímeros son difíciles de fabricar ya que requieren ser disueltos en disoluciones ácidas (generalmente ácidos polifosfóricos^{36,37}) para poder procesar los materiales. Por ello en los últimos años se han publicado la síntesis de estos polímeros utilizando disolventes polares apróticos y después de efectuar diversas modificaciones.

Por ejemplo la síntesis de polibenzoxazoles fluorados se llevó a cabo por el grupo de McGrath en el año 1994 utilizando disolventes apróticos³⁸ polares tales como N-metilpirrolidona a través de un intermedio (*o*-hidroxiamida), cuya posterior ciclodeshidratación tuvo lugar a temperaturas moderadas (150-195°C) en disolución a través de un proceso de ciclación catalizado por ácido-*p*-toluensulfónico o clorhidrato de piridina. Después de la ciclación se observó que los valores de permeabilidad que mostraron estos polímeros aumentaron de acuerdo con el grado de ciclación del anillo de polibenzoxazol debido a un aumento en la solubilidad. Posteriormente Burns y Koros³⁹ propusieron el uso de estructuras de poli(pirrolona-imida), donde se observa que en estos materiales hay zonas formadas por regiones abiertas unidas mediante una región selectiva en forma de cuello de botella que podría imitar el comportamiento de los sistema de tamices moleculares.

Desde el año 2007, cuando Park *y col.*⁴⁰ presentaron sus resultados en relación a la formación de polibenzoxazoles y polibenzotiazoles obtenidos por procesos térmicos en estado sólido, han sido numerosas las modificaciones que han ido apareciendo en la obtención de este tipo de polímeros con aplicación en separación de gases. Los polibenzoxazoles, así obtenidos, se caracterizan por tener una microestructura única con una elevada fracción de volumen, la cual es inducida en ellos a través de los procesos de reorganización térmica a partir de los cuáles se forman. El tamaño y la distribución de estos elementos de volumen libre se pueden controlar, entre otras formas, modificando los métodos de imidación, introduciendo grupos funcionales en posiciones *orto*, variando diferentes parámetros del proceso, etc. En los últimos años⁴¹⁻⁴³ se ha observado que ciertas sustituciones del grupo XH (X=O, S) en posición *orto* en determinados polímeros por otros grupos como el acetilo, pivaloilo, carbonatos, etc.^{45-49,51,79}, conducen a materiales de separación de gases con propiedades equivalentes, o aún superiores a los materiales TR derivados de los grupos XH. Por ejemplo, de acuerdo con los trabajos realizados por Han *y col.*⁴⁴ el método de imidación utilizado para convertir el ácido poliámico en poliimida afecta, tanto al mecanismo de conversión térmica como a las propiedades finales de separación de gases de los polímeros TR finales. En estos trabajos se evaluaron las propiedades de varias poliimidadas preparadas a partir de 6FDA/APAF, mediante tres métodos de imidación diferentes: térmica, química y en disolución utilizando un sistema azeotrópico. Cuando la imidación química^{45,46} es el método elegido para la ciclación, el precursor del PBO en el proceso de reorganización térmica es una poliimida acetilada, la cual genera mediante un tratamiento térmico un polibenzoxazol. El esquema de reacción puede verse en la siguiente figura:

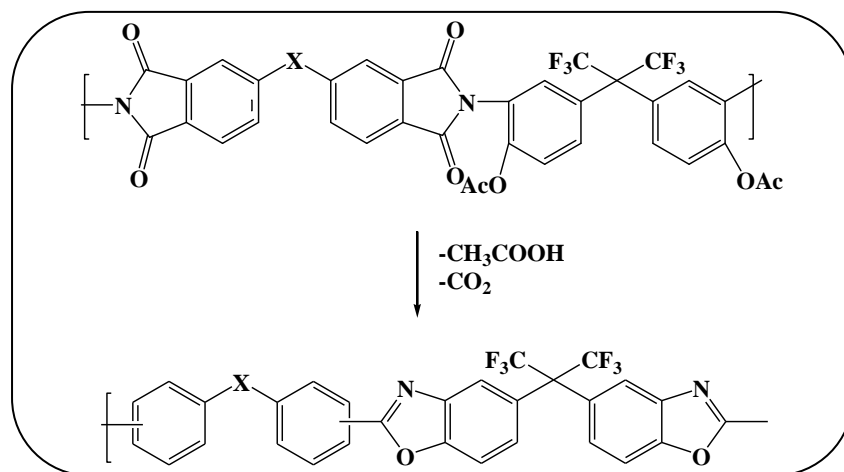


Figura 3.1.3.- Reorganización térmica de poliimidas acetiladas a poli(benzoxazoles)⁴⁷.
(X = -C(CF₃)-, -CO-, -O-).

Como se observa en la figura 3.1.3 al mismo tiempo que la poliimida se descarboxila como consecuencia del proceso de reorganización térmica, también pierde los grupos acetato. Los materiales TR obtenidos a partir de poliimidas acetiladas^{48,49} suelen presentar mejores propiedades que sus precursores hidroxilados, tanto en términos de permeabilidad como de FFV.

Los primeros estudios que introdujeron la copolimerización como método para la obtención de poli(benzoxazol-co-pirrolona) fueron realizados por el grupo de Choi y *col.*⁵⁰. Sus estudios demostraron cómo se pueden mejorar de forma efectiva los coeficientes de selectividad con este tipo de copolímeros poli(PBO-co-PPL). La idea en este trabajo era conseguir mejorar la permeabilidad a través de las unidades de PBO con grupos CF₃, y mejorar la selectividad a través de las unidades de PPL cuya estructura presentaba un buen empaquetamiento entre las cadenas poliméricas. A través de dos etapas consecutivas de transformación térmica, la unidad pirrolona se incorporó de forma satisfactoria a la de benzoxazol. Se observó que con el aumento en el contenido de PPL, la permeoselectividad (selectividad por difusión) de los copolímeros de PBO-co-PPL aumentaba gradualmente. Sin embargo, la selectividad por solubilidad no experimentó cambios significativos, lo cual fue atribuido a la rigidez de la cadena principal. La conclusión fue que las propiedades de gases de este tipo de copolímeros presentaban fenómenos de sinergia, debido a la combinación favorable de un comportamiento tipo tamizado molecular y a la mejora en los mecanismos de difusión. A pesar de que todos los copolímeros de PBO-co-PPL mostraron permeabilidades más altas que sus precursores IPH-co-PPL, las permeoselectividades se mantuvieron similares. Con ello se llegó a la conclusión de que los homopolímeros de PBO que suelen presentar altas permeabilidades pero bajas selectividades, pueden mejorarse en cuanto a sus selectividades a través de la copolimerización de PBO-co-PPL.

Al mismo tiempo Jung y *col.*⁵¹ en el año 2010 estudiaron cómo se puede ajustar de forma precisa, variando la composición de los copolímeros, la fracción de volumen libre en membranas que han sido sometidas a procesos de reorganización térmica. Para ello prepararon una serie de copoliimidas a partir del dianhídrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico (BPDA) y las diaminas 2,2'-bis(3-amino-4-hidroxifenil) hexafluoropropano (APAF) y 4,4'-

diaminodifeniléter (ODA), variando la composición de las diaminas. La conversión térmica del grupo imida que porta un grupo OH en posición orto se llevó a cabo en estado sólido sometiendo al polímero a temperaturas en torno a los 450°C, y los resultados mostraron que los valores de permeabilidad para el O₂ variaron de 0.17 Barrer (1 Barrer = 1 × 10⁻¹⁰ cm³(STP) cm/cm² s cmHg) a 220 Barrer dependiendo de la composición de la membrana, sin presentar pérdidas significativas en los coeficientes de selectividad. Además, las membranas que alcanzaron un grado de conversión completo a polibenzoxazol presentaron una alta permeabilidad al CO₂ (1014 Barrer) con una selectividad de 24 para la pareja de CO₂/CH₄.

Todo esto apunta a que la copolimerización puede ser una herramienta importante para el desarrollo de nuevos materiales con características específicas. La principal razón es que la síntesis de copolímeros ofrece la posibilidad de adaptar las propiedades de un material polimérico en la dirección deseada, mediante la introducción de una segunda o en algunos casos una tercera unidad monomérica, elegida de forma adecuada que nos permite variar propiedades del polímero como la flexibilidad, la cristalinidad, la estabilidad térmica, las temperaturas de transición vítrea y las propiedades de separación de gases^{5,18,53-55}.

La síntesis de copolímeros del presente Capítulo se ha llevado a cabo con el fin de encontrar nuevos materiales TR combinando unidades (imidaz-co-benzoxazol) y (amidas-co-benzoxazol) que permitan preparar membranas con aplicación en la separación de gases que alcancen altas permeabilidades y selectividades. Entre los principales retos que debe afrontar la investigación en este ámbito, está el conseguir sistemas que posean al mismo tiempo elevadas fracciones de volumen libre (FFV) y rigidez en su estructura⁴⁰, así como una elevada capacidad de interacción del gas con el sistema de purificación. Estos factores combinados permitirán obtener este tipo de materiales poliméricos con mejores balances de permeabilidad y selectividad⁵⁶.

El hecho de que las poliamidas y poliimidaz aromáticas posean excelentes estabilidades térmicas, buenas propiedades mecánicas y alta resistencia química, las convierte en materiales especialmente atractivos para ser utilizados en el ámbito de la separación de gases, ya que pueden ser sometidas a condiciones extremas como son: elevadas temperaturas, altas presiones y se pueden emplear en presencia de contaminantes químicos. Esto unido a la posibilidad de diseñar un material a medida, eligiendo adecuadamente los monómeros y combinándolos en las proporciones más adecuadas, permite abrir un amplio abanico de posibilidades a la hora de obtener nuevas estructuras capaces de separar gases de una forma más eficiente y que ofrezcan balances de permeoselectividad mejorados. Por ello, y como conclusión, el principal objetivo con el que se han preparado estos copolímeros, es mejorar tanto las propiedades físicas como de separación de gases en los materiales que resultan tras el tratamiento térmico.

Por esto y por todo lo expuesto anteriormente, en este trabajo se ha considerado que la preparación de diversas copoliimidaz tipo POHA-co-PA (derivadas de copoliimidaz donde uno de los comonómeros posean grupos OH en posición orto) y copoliimidaz tipo PIOR-co-PI (derivadas de copoliimidaz donde uno de los comonómeros posean grupos OR (R=Ac) en posición *orto*) constituye un conjunto de buenos candidatos para la preparación de copolímeros TR (β -PBO-co-PA) y (α -PBO-co-PI) con propiedades de separación de

gases diseñadas a medida. Los copolímeros precursores propuestos se exponen en los siguientes esquemas:

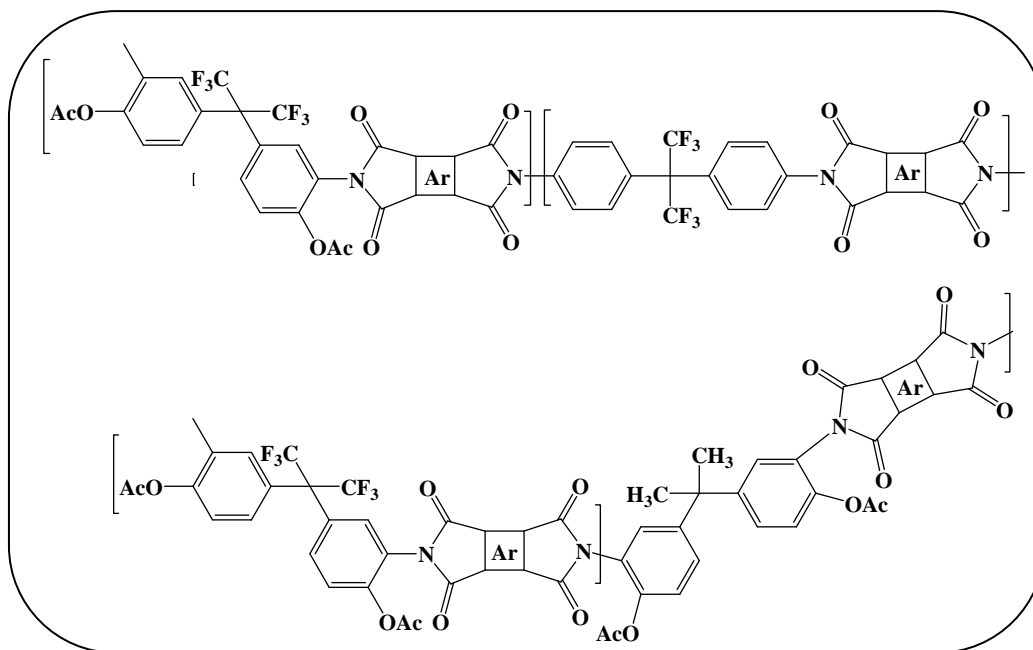


Figura 3.1.4.- Estructuras generales de copoli-o-aciloximidas.

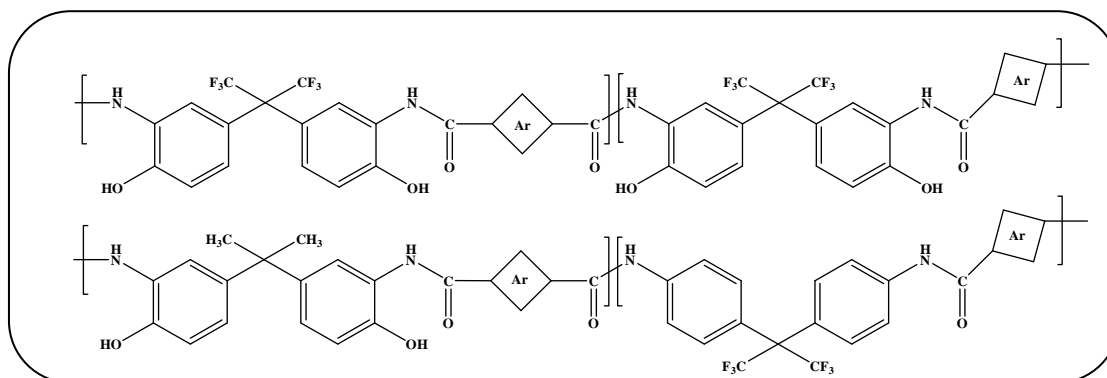


Figura 3.1.5.- Estructuras generales de copoli-o-hidroxiamidas.

3.2 PARTE EXPERIMENTAL

En la Parte Experimental del presente Capítulo se comenta la purificación y síntesis de algunos de los monómeros empleados (diaminas y dicloruros de ácido), así como las reacciones de copolimerización utilizadas para sintetizar diversas copoli-*o*-hidroxiamida-amidas, copoli-*o*-hidroxiamidas, copoli-*o*-aciloxiimida-imidas, copoli-*o*-aciloxiimidas y poli-*o*-aciloxiimidas aromáticas.

Los materiales de partida y disolventes que se recogen a continuación fueron utilizados bien sin purificación previa o bien fueron purificados por los métodos que se describen en cada caso.

3.2.1 Reactivos y disolventes

Los reactivos utilizados en la preparación de copoliamidas aromáticas se suministraron por Sigma-Aldrich y se emplearon sin ninguna purificación adicional: la *N*-metil-2-pirrolidona anhidra, NMP (99.5%), el cloruro de trimetilsililo, TMSCl (98.0%) y la piridina anhidra (99.8%) se obtuvieron de Sigma-Aldrich. El anhídrido acético ($\geq 98.0\%$) y la dimetilaminopiridina, DMAP ($\geq 99.0\%$) empleados en la síntesis de copoliimidas también fueron adquiridos, en su máximo grado de pureza, de Sigma-Aldrich. La *N,N*-dimetilformamida, DMF (99.8%), el bisfenol A (4,4'-(propano-2,2-diil)difenol) ($\geq 99.0\%$), la hidracina monohidratada $N_2H_4 \cdot H_2O$ (98%) y el catalizador Pd/C 10% wt fueron adquiridos de Sigma-Aldrich y también se emplearon sin purificación previa.

En la síntesis de monómeros el cloruro de tionilo, $SOCl_2$, fue suministrado por Scharlau y destilado a presión reducida previamente a su utilización.

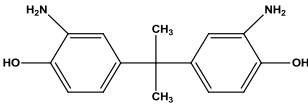
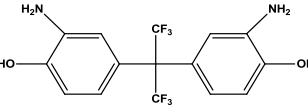
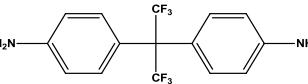
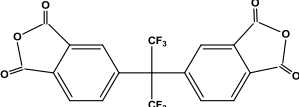
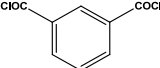
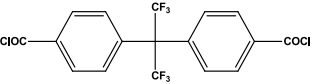
3.2.2 Síntesis de monómeros

Los monómeros empleados en este Capítulo han sido los siguientes:

- APA: *2,2-bis(3-amino-4-hidroxifenil) propano*
- APAF: *2,2-bis(3-amino-4-hidroxifenil) hexafluoroisopropilideno*
- 6FpDA: *4,4(hexafluoroisopropilideno) dianilina*
- 6FDA: *4,4(hexafluoroisopropilideno) anhídrido diftálico*
- IPC: *Cloruro de isoftaloílo*
- 6FC: *Cloruro de hexafluoropropilidendibenzoílo*

cuyas estructuras se recogen en la siguiente tabla:

Tabla 3.2.1.- Monómeros empleados en la síntesis de copolímeros.

DIAMINAS	DIANHIDRIDOS	DICLORUROS
<p style="text-align: center;">APA</p>  <p style="text-align: center;">APAF</p>  <p style="text-align: center;">6FpDA</p> 	<p style="text-align: center;">6FDA</p> 	<p style="text-align: center;">IPC</p>  <p style="text-align: center;">6FC</p> 

Todos ellos se han preparado y purificado siguiendo los métodos descritos en el Capítulo anterior, por tanto lo único que cabe destacar en este apartado es la utilización de dos monómeros nuevos, la 4,4 (hexafluoroisopropilideno) dianilina, **6FpDA**, ($\geq 99.0\%$) y el 4,4-(hexafluoroisopropilideno) anhídrido diftálico, **6FDA**, ($\geq 99.0\%$). Ambos son comerciales, fueron suministrados por *Apollo Scientific*, y se purificaron mediante sublimación a alto vacío a temperaturas comprendidas entre 180°C-200°C para la 6FpDA, y 220-240°C para el 6FDA.

3.2.3 Síntesis de copoli-*o*-hidroxiamida-amidas y copoli-*o*-hidroxiamidas

La síntesis de copoli-*o*-hidroxiamida-amidas y copoli-*o*-hidroxiamidas se llevó a cabo por el método de policondensación a baja temperatura. Las diaminas empleadas fueron la APA, la APAF y la 6FpDA en combinación con los dicloruros de ácido IPC y 6FC. La combinación de éstos dos dicloruros de ácido con las tres diaminas dio lugar a la formación de siete nuevas copoliamidas aromáticas. Todas estas copoliamidas se obtuvieron siguiendo el procedimiento general que se describe a continuación:

En un matraz de tres bocas bajo atmósfera inerte se añadieron x e y mmoles ($x+y=10\text{mmol}$) de las dos diaminas correspondientes y 10 ml de N-metil-2-pirrolidona (NMP). La mezcla se agitó mecánicamente a temperatura ambiente hasta la completa disolución de ambas diaminas. A continuación se bajó la temperatura a 0°C mediante un baño de hielo, y se añadieron lentamente los correspondientes mmoles de cloruro de trimetilsililo (TMSCl) (22 mmol) y los mmoles de piridina (20 mmol). Se retiró el baño de hielo y se agitó a temperatura ambiente unos 15 minutos para asegurar la sililación de las diaminas. Transcurrido ese tiempo se enfrió de nuevo a 0°C , y se añadieron lentamente 10 mmoles del dicloruro de ácido junto con otros 10 ml de NMP. La mezcla de reacción se agitó a 0°C durante todo el transcurso de la reacción, y seguidamente se dejó evolucionar durante una noche a temperatura ambiente. Al día siguiente la masa de reacción se precipita en 1000 ml de agua, y se lava con agua/etanol 50/50. Posteriormente se secó a vacío durante una noche a 180°C . Los rendimientos obtenidos en las polimerizaciones fueron cuantitativos en todos los casos.

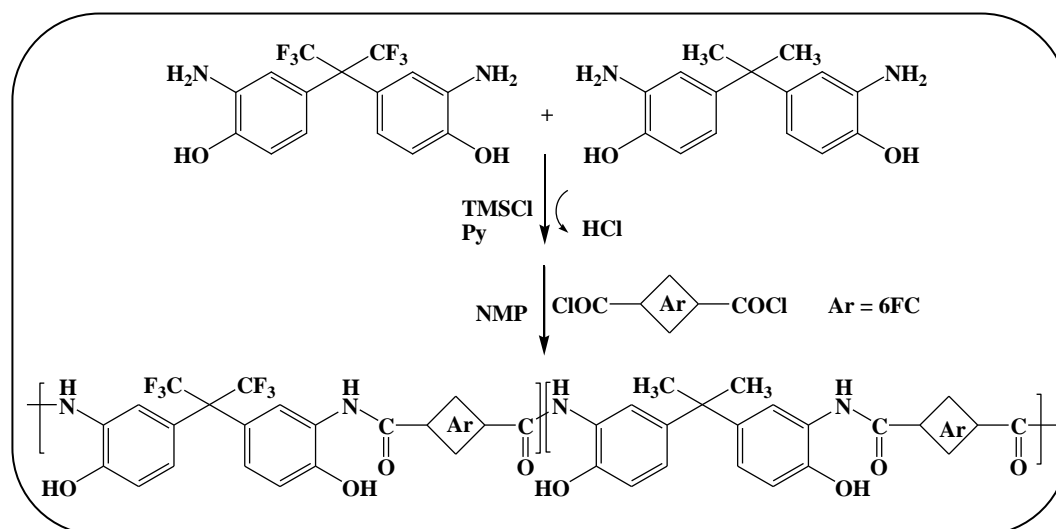


Figura 3.2.1a.- Reacción general de polimerización para copoli-*o*-hidroxiamidas.

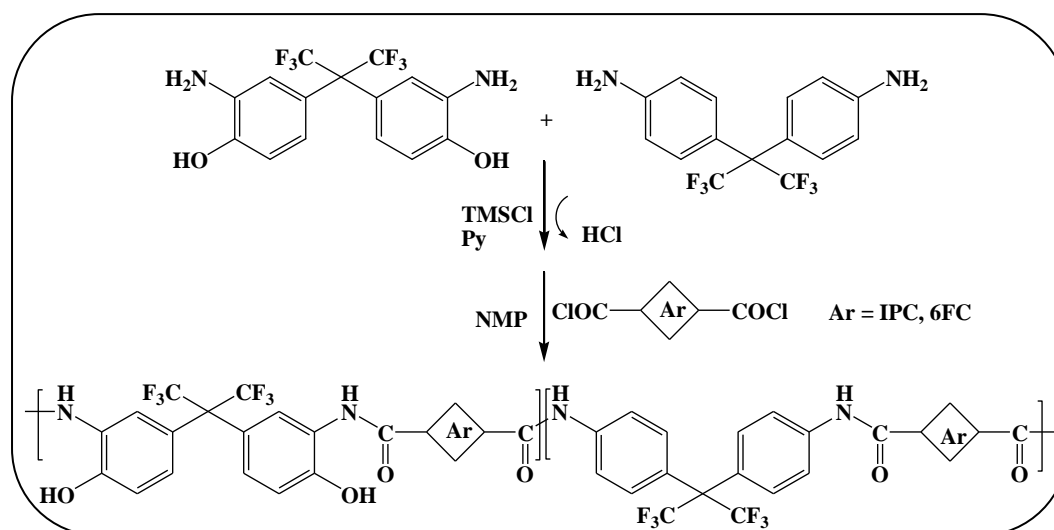


Figura 3.2.1b.- Reacción general de polimerización para copoli-*o*-hidroxiamida-amidas.

En la siguientes tablas se detallan los nombres de las siete copoliamidas preparadas y sus respectivas composiciones.

Tabla 3.2.2a.- Reacciones de copolimerización.

Diaminas	Dicloruro	Copoli- <i>o</i> -hidroxiamida-amida
APAF / 6FpDA	IPC	APAF-6FpDA-IP 75:25
		APAF-6FpDA-IP 50:50
		APAF-6FpDA-IP 25:75
	6FCI	APAF-6FpDA-6FCI 50:50

Tabla 3.2.2b.- Reacciones de copolimerización.

Diaminas	Dicloruro	Copoli- <i>o</i> -hidroxiamida
APAF / APA	6FCI	APAF-APA-6FCI 66:33
		APAF-APA-6FCI 50:50
		APAF-APA-6FCI 33:66

La elección de las composiciones en la preparación de estas estructuras se ha hecho variando la concentración de TR-diaminas (APAF, APA) y no-TR-diaminas (6FpDA), con el objetivo de observar cómo varía la capacidad para formar unidades de benzoxazol a partir de estos copolímeros.

3.2.4 Síntesis de copoli-*o*-aciloxiimida-imidas

La síntesis de copoli-*o*-aciloxiimida-imidas se llevó a cabo por el método de policondensación a baja temperatura. Las diaminas empleadas fueron la APAF y la 6FpDA en combinación con el dianhidrido 6FDA, dando lugar a la formación de tres nuevas copoliimidas aromáticas. El procedimiento general para la síntesis de todas estas copoliimidas se describe a continuación:

En un matraz de tres bocas bajo atmósfera inerte se añadieron los mmoles de diaminas requeridas (x+y) para cada experimento. Posteriormente se añadió como

disolvente N-metil-2-pirrolidona (NMP) (1 ml por mmol de diaminas añadidas). La mezcla se agitó mecánicamente a temperatura ambiente hasta la completa disolución de ambas diaminas. A continuación se bajó la temperatura a 0°C mediante un baño de hielo, y se procedió a la sililación *in situ* de las diaminas añadiendo lentamente los mmoles de cloruro de trimetilsililo (TMSC) (2,2 mmoles por mmol de diaminas), y de piridina (4,3 mmoles por mmol de diaminas), así como los mmoles de dimetilaminopiridina (DMAP) necesarios (0.1mmol por mmol de piridina), todo ello según la composición requerida para cada copoliimida. Se retiró el baño de hielo y se agitó a temperatura ambiente unos 15 minutos para asegurar la formación de las diaminas sililadas. Transcurrido ese tiempo se enfrió de nuevo a 0°C, y se añadieron lentamente y en cantidades estequiométricas respecto de las diaminas los (x+y) mmoles del dianhidrido 6FDA. La mezcla de reacción se mantuvo a 0°C durante dos horas de reacción, y seguidamente se dejó evolucionar durante seis horas a temperatura ambiente. Una vez formado el ácido poliámico, se llevó a cabo la etapa de imidación añadiendo al sistema a 0°C una mezcla de anhídrido acético y piridina (6mmol por mmol de diamina) durante 4 horas. A continuación la masa de reacción se precipita en 1000 ml de agua, y se lava con distintas fracciones de agua/etanol 50/50. A continuación se secó a vacío durante una noche a 180°C. Los rendimientos obtenidos fueron superiores al 97% en todos los casos.

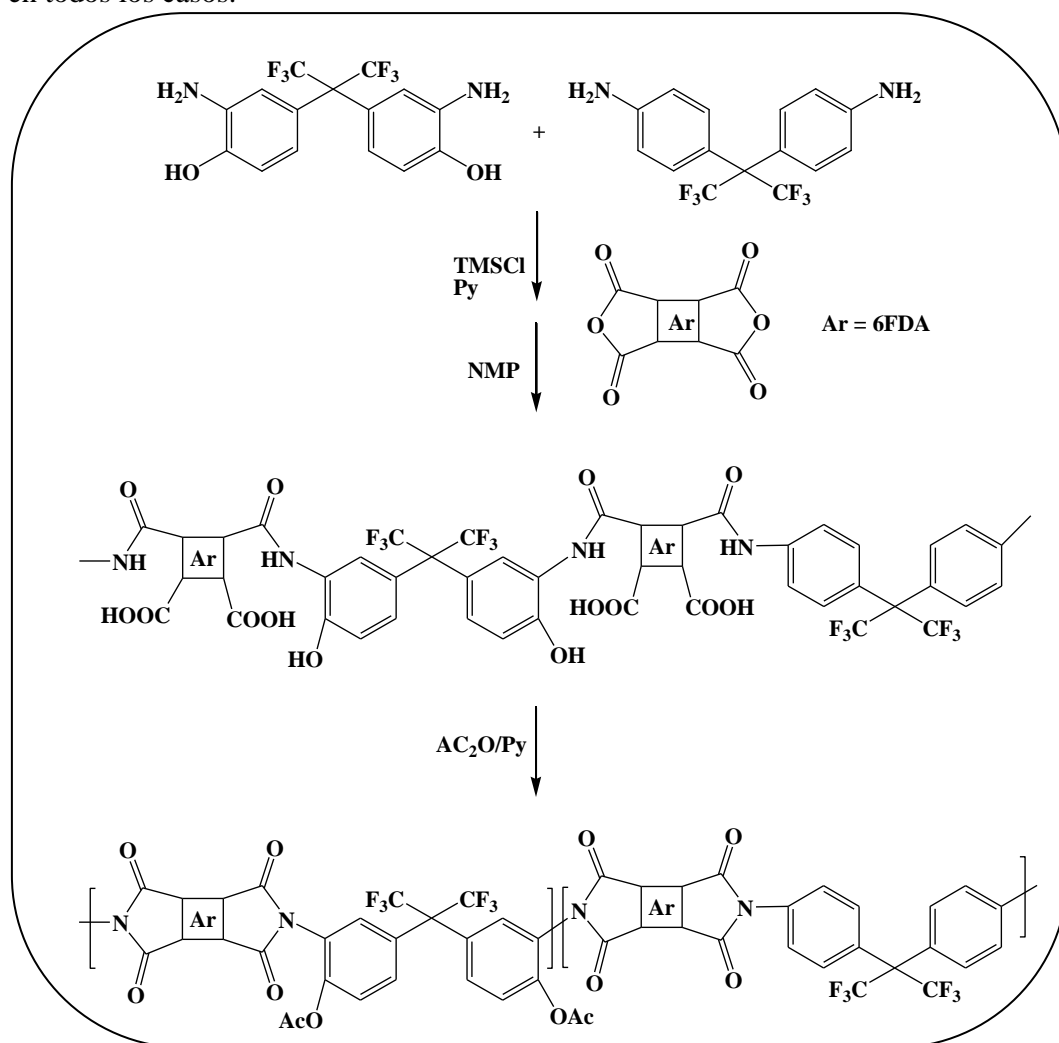


Figura 3.2.2.- Reacción general de polimerización para copoli-o-aciloxiimida-imidas.

En la siguiente tabla se detallan los nombres de las tres copoli-*o*-aciloxiimidias preparadas y sus respectivas composiciones.

Tabla 3.2.3.- Reacciones de copolimerización.

Diaminas	Dianhidrido	Copoli- <i>o</i> -aciloxiimida-imida
APAF / 6FpDA	6FDA	APAF-6FpDA-6FDA 75:25
		APAF-6FpDA-6FDA 50:50
		APAF-6FpDA-6FDA 25:75

3.2.5 Síntesis de poli-*o*-aciloxiimidias y copoli-*o*-aciloxiimidias

La síntesis de copoli-*o*-aciloxiimidias y poli-*o*-aciloxiimidias (derivadas de diaminas aromáticas que poseen, ambas, grupo orto-hidroxi; APAF y APA), al igual que las poliamidas descritas en el Capítulo anterior, se ha realizado a través de técnicas de policondensación a baja temperatura y mediante la sililación *in situ* de diaminas⁵⁷⁻⁵⁹. Con objeto de estudiar de forma adecuada estos materiales, se compararon con los homopolímeros derivados de las diaminas APAF y APA.

Anteriormente ya se comentó que la sililación *in situ* de las diaminas presenta varias ventajas, por un lado, el TMSC asegura que las pequeñas cantidades de agua no destruyen los dianhidridos ya que son monómeros muy sensibles a la humedad, y por otro, el procedimiento experimental resulta ser más simplificado y sencillo, produciendo además polímeros de más alto peso molecular que usando las vías clásicas.

Se ha descrito la síntesis tanto de poliamidas como de poliimidias aromáticas^{60,61} mediante sililación *in situ* y también se ha estudiado el papel de una base terciaria como la piridina como agente activante^{62,63} en la preparación de poliimidias aromáticas. Este procedimiento de activación ha demostrado ser muy eficaz en la preparación de polímeros de elevado peso molecular incluso a partir de diaminas con baja reactividad y/o con impedimento estérico. El procedimiento que se llevó a cabo en la preparación de las copli-*o*-aciloxiimidias y poli-*o*-aciloxiimidias aromáticas se describe a continuación:

En un matraz de tres bocas bajo atmósfera inerte se añadieron 5 mmoles de diamina (o mezclas de diaminas) y a continuación se añadió N-metil-2-pirrolidona (NMP) como disolvente (1ml NMP/ mmol de diamina añadida). La mezcla se agitó mecánicamente a temperatura ambiente hasta la completa disolución de la diamina. Posteriormente se bajó la temperatura a 0°C mediante un baño de hielo, y se procedió a la sililación *in situ* de dicha diamina añadiendo lentamente el cloruro de trimetilsililo (TMSC) (1,1mmol TMSC/mmol de diamina) como agente activante y eventualmente la base (1,0-1,2mmol/mmol de diamina) y la co-base (0,05-0,15mmol/mmol de piridina). Finalmente, se añadió a la mezcla de reacción la cantidad estequiométrica necesaria de 6FDA (5 mmol). Una vez formado el ácido poliámico, se llevó a cabo la etapa de imidación química añadiendo al sistema a 0°C una mezcla de anhídrido acético (6mmol/mmol de diamina) y piridina (6mmol/mmol de diamina) durante 4 horas. A continuación la masa de reacción se precipita en 1000 ml de agua, y se lava con distintas fracciones de agua/etanol 50:50. Cada poli-*o*-aciloxiimida y copoli-*o*-aciloxiimida precipitada se lavó posteriormente en agua/etanol durante un día, y se

secó a vacío durante una noche a 180°C. Los rendimientos obtenidos fueron cuantitativos en todos los casos. A continuación se detalla el esquema de reacción en cada caso:

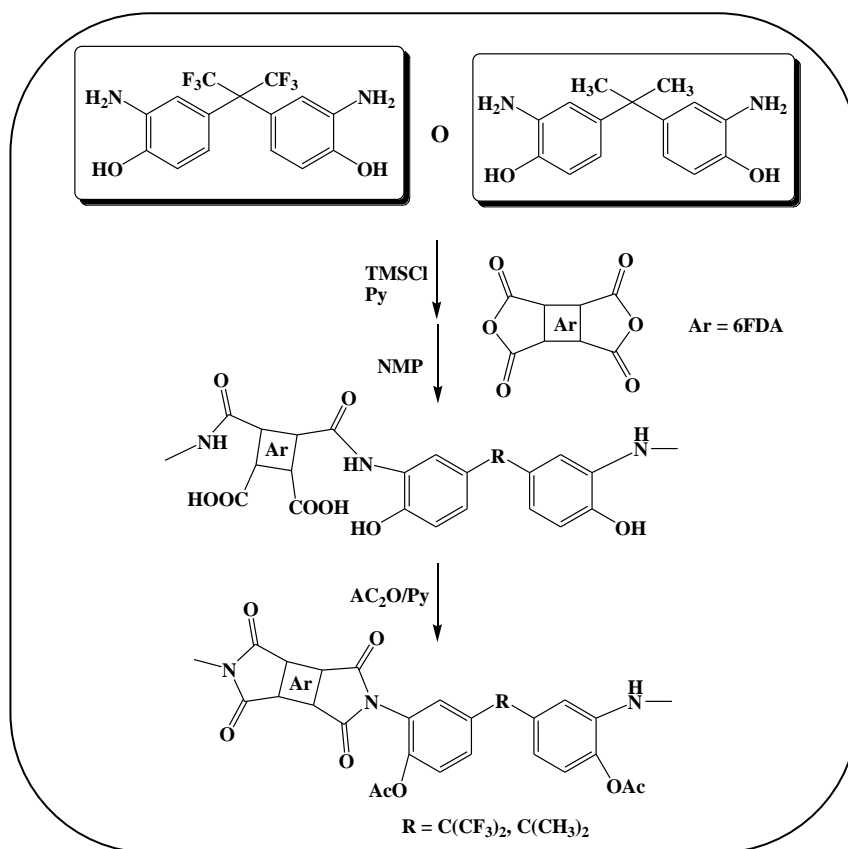


Figura 3.2.3.- Reacción general de polimerización de poli-o-aciloximidias.

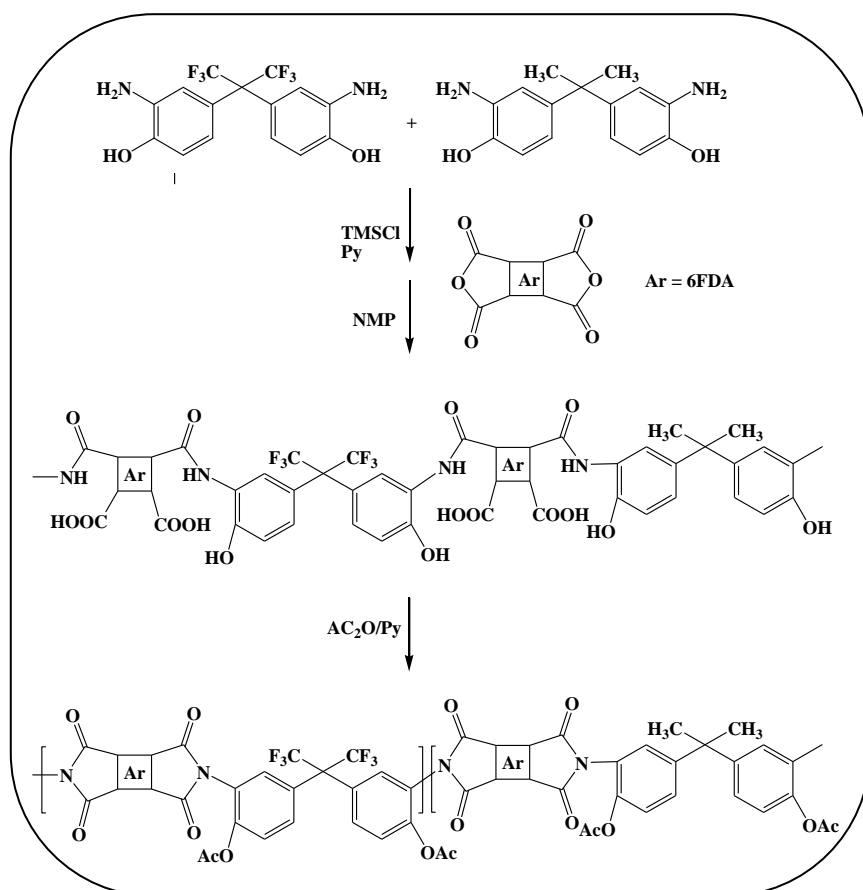


Figura 3.2.4.- Reacción de copolimerización APAF-APA-6FDA.

Los polímeros preparados en este apartado fueron los siguientes:

Tabla 3.2.4.- Poli-*o*-aciloxiimidas y copoli-*o*-aciloxiimida sintetizadas.

Diamina	Dianhídrido	Poliimida
APAF	6FDA	APAF-6FDA
APA		APA-6FDA
APAF / APA		APAF-APA-6FDA 50:50
6FpDA		6FpDA-6FDA*

*La holopoliimida derivada de 6FDA y 6FpDA, poliimida aromática con excelentes propiedades de separación, se obtuvo con objeto de observar las diferencias que existían entre esa poliimida y los materiales obtenidos en esta memoria

3.2.6 Conversión térmica de copoliimidas aromáticas a α -TR-PBO-PI/PBO y de copoliimidias aromáticas a β -TR-PBO-PA/PBO.

El procedimiento utilizado para la formación de películas poliméricas de copoli-*o*-hidroxiamidas y copoli-*o*-aciloxiimidas fue el mismo que en los polímeros del capítulo anterior, de manera que se prepararon disoluciones de los polímeros de partida en NMP (N-metil-2-pirrolidona) en una concentración al 10% en peso. Un vez homogeneizada y filtrada la disolución de polímero, se extendió sobre un vidrio para formar una película polimérica.

Posteriormente esta película polimérica se sometió a un tratamiento térmico para eliminar, en el mayor grado posible, el disolvente ocluido entre las cadenas del polímero. Para ello se calentó la película polimérica de forma gradual y en condiciones de vacío, de la siguiente manera: 80°C (12h), 100°C (2h), 120°C (2h), 150°C (1h), 170°C (1h), 180°C (1h) y 200°C (1h). Los espesores obtenidos estuvieron comprendidos entre 40-50 μm .

La conversión térmica a β -TR-PBO-PA/PBO y α -TR-PBO-PI/PBO de las membranas precursoras tuvo lugar sometiendo a las membranas de copoli-*o*-hidroxiamidas y copoli-*o*-aciloxiimidias a una rampa de temperatura alcanzando los 375°C y 400°C, respectivamente. El tratamiento tuvo lugar en un horno pirolizador Carbolite CTF 1200 en atmósfera inerte. Los tratamientos y las velocidades de calentamiento fueron optimizados en cada caso, mediante los estudios y análisis termogravimétricos realizados previamente a diferentes temperaturas y barridos. La caracterización de la presencia y cantidad de unidades de polibenzoxazol, TR-PBO, a diferentes temperaturas se comprobó mediante espectroscopía de infrarrojo ATR-FTIR. Los tratamientos térmicos realizados para conseguir la conversión completa a polibenzoxazol fueron los que se indican a continuación en la gráfica:

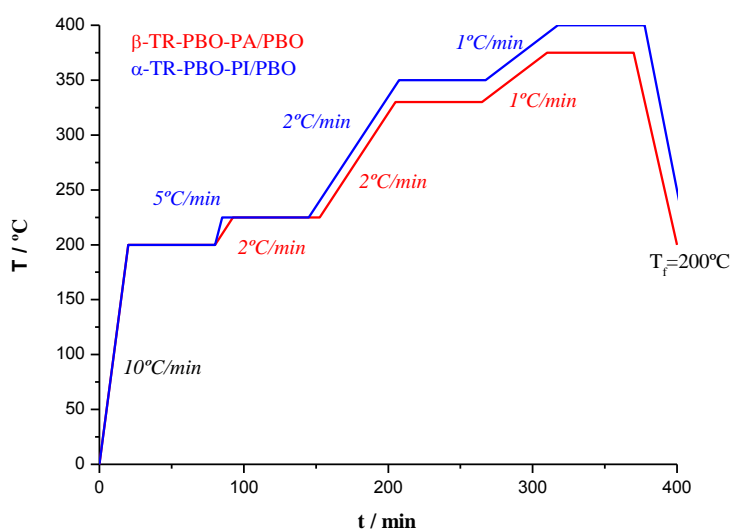


Figura 3.2.5.- Tratamientos térmicos para conversión a β -TR-PBO-PA/PBO y α -PBO-PI.

3.2.7 Técnicas de caracterización

Los copolímeros y homopolímeros sintetizados se caracterizaron mediante técnicas de espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN ^1H , ^{13}C), y de infrarrojo (ATR-FTIR) y la valoración cualitativa del peso molecular, por viscosimetría. A continuación se recogen las tablas con los acrónimos y estructuras químicas de cada copolímero sintetizado en este capítulo.

En las figuras que se muestran a continuación aparecen las estructuras generales tanto de las copoliamidas como de las copoliimidas sintetizadas, así mismo los acrónimos de cada uno de los copolímeros se resumen en las tablas 3.2.5 y 3.2.6.

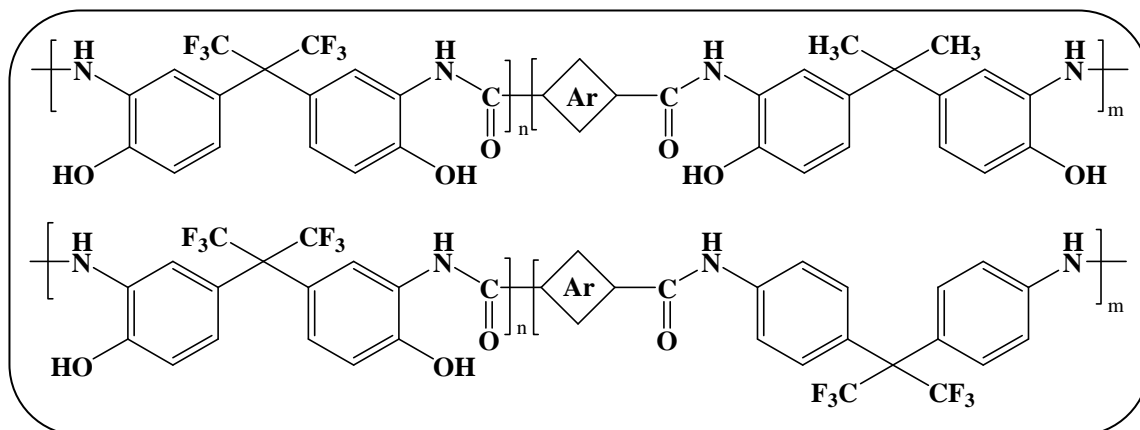


Figura 3.2.6.- Estructuras generales de copoli(o-hidroxiamida-amida)s.

Tabla 3.2.5.- Copoli(o-hidroxiamida-amida)s sintetizadas.

Copoliamida Acrónimo	Ar
APAF-6FpDA-IP	
APAF-APA-6F	
APAF-6FpDA-6F	

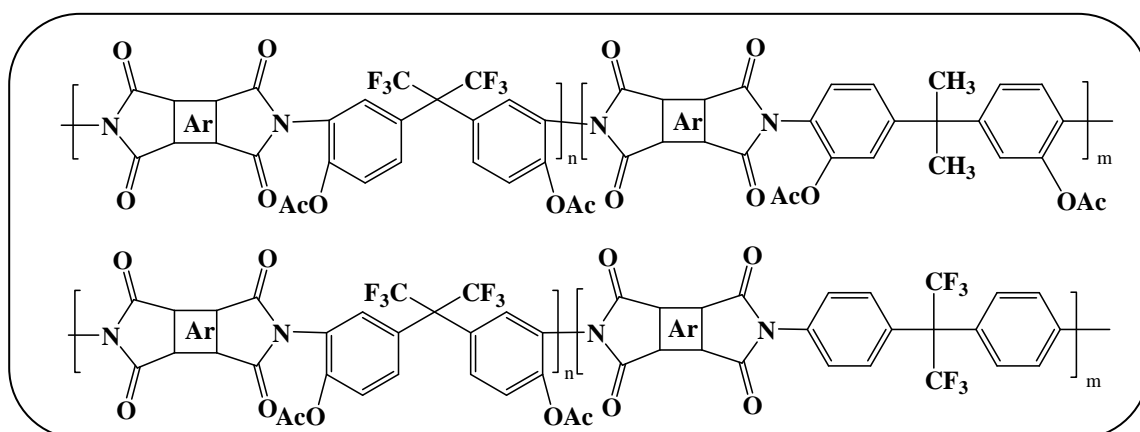
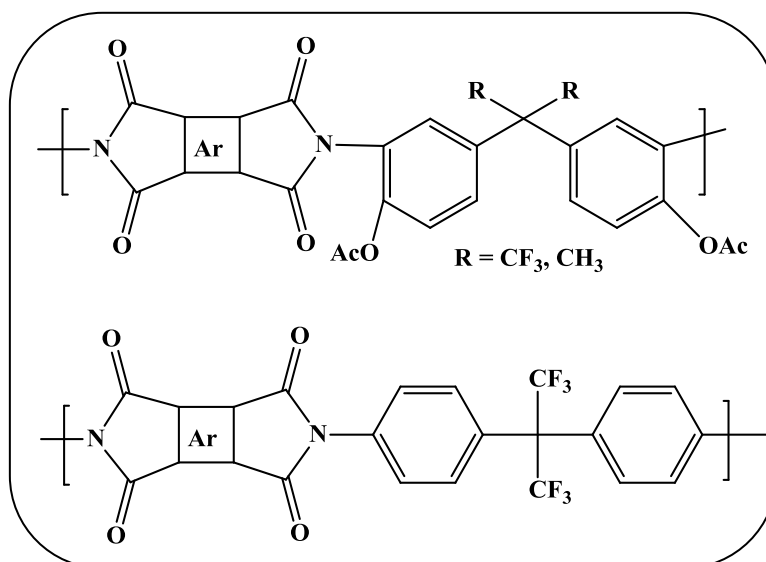


Figura 3.2.7.- Estructuras generales de copoli(o-aciloxiimida-imida)s.

Tabla 3.2.6.- Copoli(*o*-aciloxiimida-imida)s sintetizadas.

Copoli(<i>o</i> -aciloxiimida-imida)	Ar
APAF-6FpDA-6FDA	

Las estructuras de los homopolímeros (poliimidas y poli-*o*-aciloxiimidas) preparados fueron las siguientes:

Figura 3.2.8.- Estructuras generales de poliimidas y poli-*o*-aciloxiimidas.Tabla 3.2.7.- Poliimidas, poli-*o*-aciloxiimidas y copoli-*o*-aciloxiimidas sintetizadas.

Poliimida Acrónimo	R
APAF-6FDA	R = CF ₃
APA-6FDA	R = CH ₃
APAF-APA-6FDA	-
6FpDA-6FDA	R = H

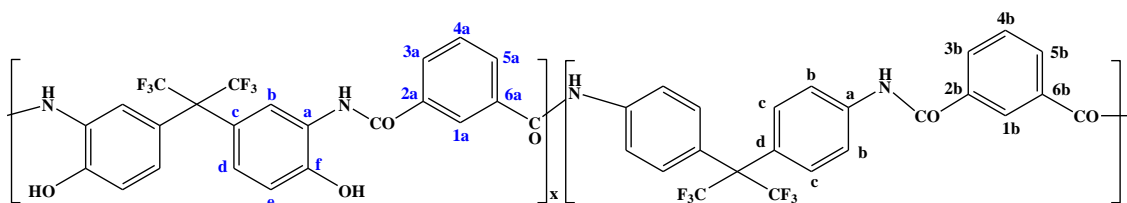
3.2.7.1 Resonancia Magnética Nuclear

La caracterización en todos los copolímeros y homopolímeros se realizó por RMN de ^1H y ^{13}C el cual se llevó a cabo en un equipo Varian AV Agilent trabajando a 400 MHz para ^1H y a 75 MHz para ^{13}C , con dimetilsulfóxido deuterado ($\text{DMSO-}d_6$) o cloroformo deuterado (CDCl_3) como disolventes y TMS como referencia interna. Las muestras se prepararon disolviendo 10-20 mg de compuesto en el correspondiente disolvente deuterado.

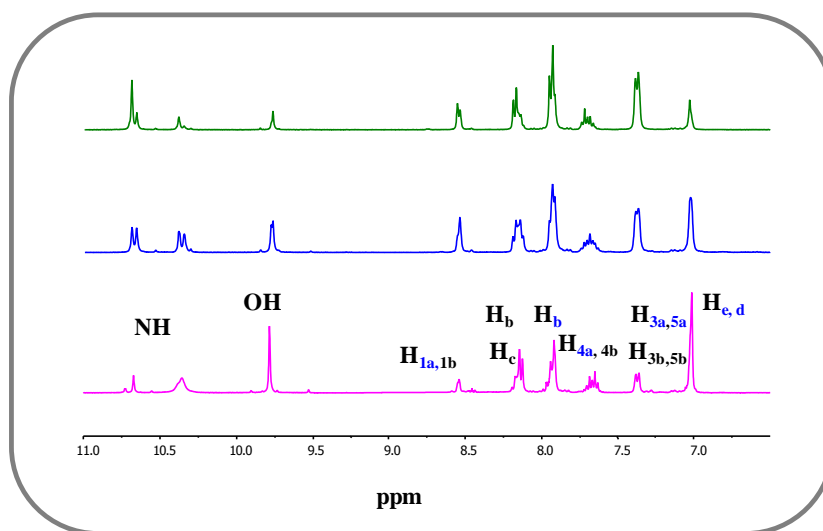
A continuación se recogen los desplazamientos químicos de las señales que aparecen en los espectros de protón y de carbono de todos los copolímeros sintetizados.

➤ Copoli-*o*-hidroxiamida-amidas y copoli-*o*-hidroxiamidas

Serie APAF-6FpDA-IP



$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm); 10.7, 10.6, 10.4 y 10.3 (4H, NH), 9.7 (s, 2H, OH), 8.55 y 8.50 (s, 2H, $\text{H}_{1a}, \text{H}_{1b}$), 8.30 y 8.20 (d, $J = 9\text{Hz}$, 8H, H_c, H_b), 7.9 (s, 2H, H_b), 7.65 y 7.6 (t, $J = 7\text{Hz}$, 2H, $\text{H}_{4a}, \text{H}_{4b}$), 7.45 y 7.40 (d, $J = 7\text{Hz}$, 4H, $\text{H}_{3a}, \text{H}_{3b}, \text{H}_{5a}, \text{H}_{5b}$), 7.0 (s, 4H, H_e, H_d).



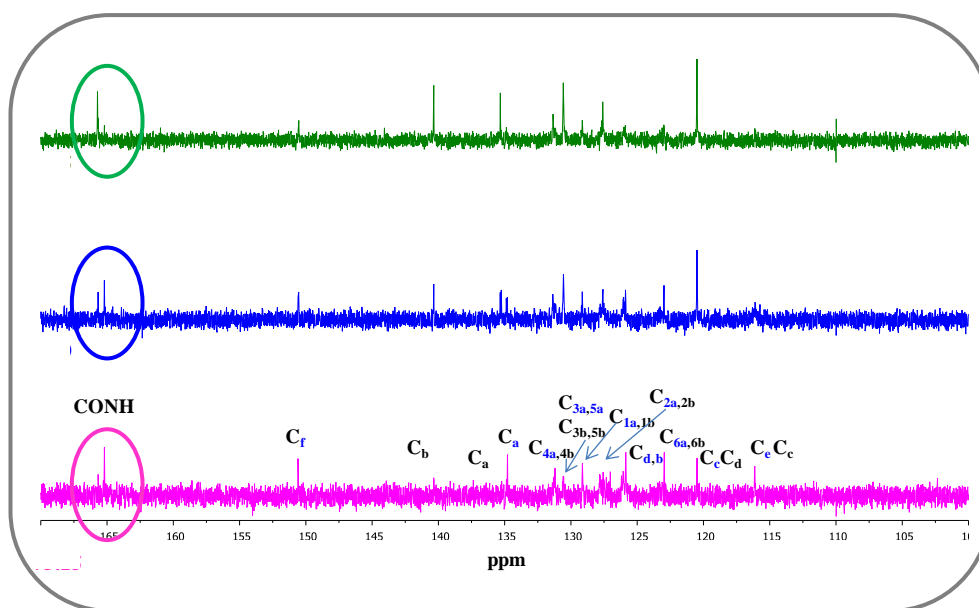
Relación molar X:Y: 25:75,50:50,75:25

Figura 3.2.9.- $^1\text{H-RMN}$ zona aromática de la serie APAF-6FpDA-IP.

Tabla 3.2.8.- Relación de integrales para cada composición en ^1H -RMN

Copoliamida	X :Y	I (H_e , H_d)	I (H_b)
APAF-6FpDA-IP 75:25	3:1	4.0	1.3
APAF-6FpDA-IP 50:50	1:1	4.0	4.3
APAF-6FpDA-IP 25:75	1:3	4.0	12.7

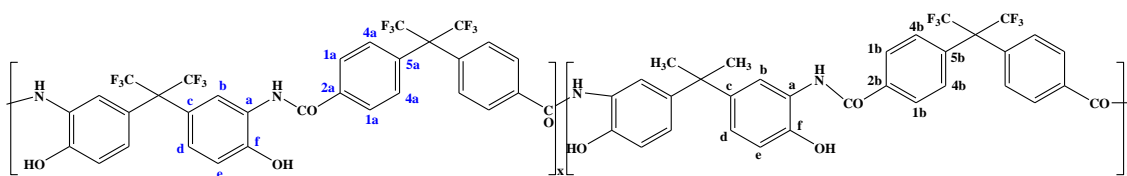
^{13}C -RMN (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ (ppm); 166.5 (-CONH-), 165.0 (-CONH-), 150.0 (C_f), 140.5 (C_b), 136.0 (C_a), 134.6 (C_a), 132.0 ($C_{4a,4b}$), 130.6 ($C_{3a,3b}$, $C_{5a,5b}$), 128.0 ($C_{1a,1b}$), 127.5 ($C_{2a,2b}$), 127.3 (C_d), 126.5 (C_b), 123.0 ($C_{6a,6b}$), 122.5 (C_c), 122.0 (C_d), 120.5 (C_c), 116.6 (C_e), 109.0 (CF_3), 62.0 ($\text{C}(\text{CF}_3)_2$).



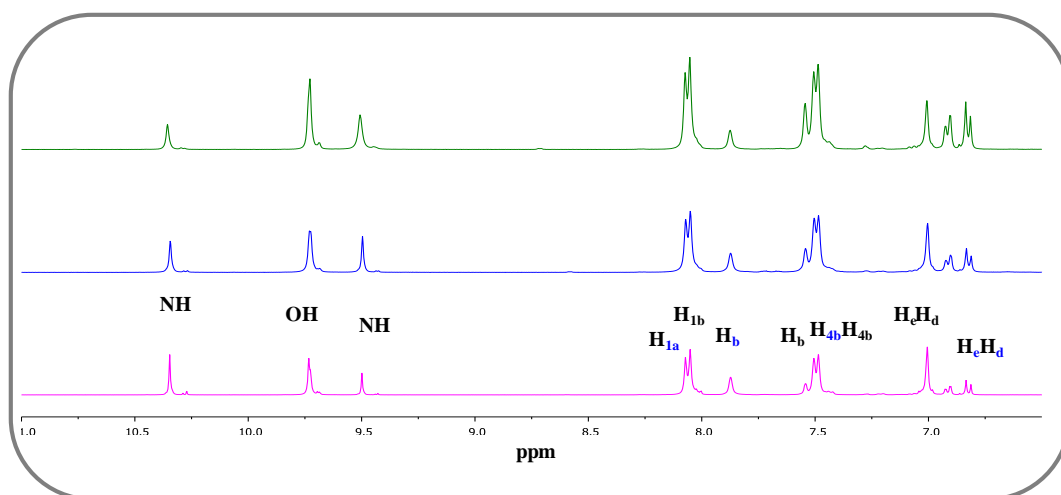
Relación molar X:Y: 25:75,50:50,75:25

Figura 3.2.10.- ^{13}C -RMN de la serie APAF-6FpDA-IP.

Serie APAF-APA-6F



$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm); 10.3 (s, 2H, NH), 9.7 (s, 4H, OH), 9.5 (s, 2H, NH), 8.1 (d, $J = 7\text{Hz}$, 8H, H_{1a} , H_{1b}), 7.8 (s, 2H, H_b), 7.6 (s, 2H, H_b), 7.5 (d, $J = 7\text{Hz}$, 8H, H_{4a} , H_{4b}) 7.0 (d, 4H, H_e , H_d), 6.8 (d, $J = 8\text{Hz}$, 2H, H_d), 6.7 (d, $J = 8\text{Hz}$, 2H, H_e), 1.6 (s, 6H, CH_3).



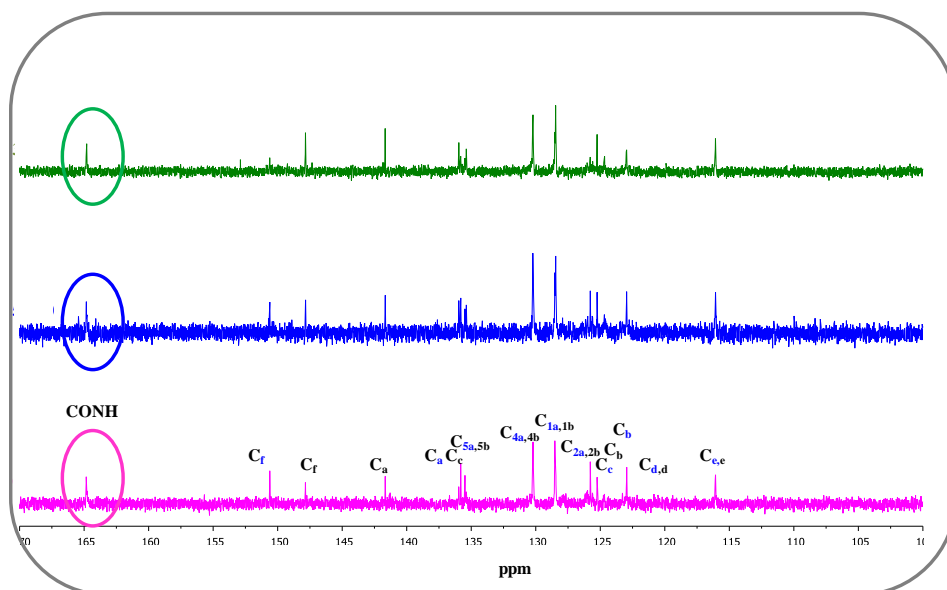
Relación molar X:Y: 33:66 ,50:50,66:33

Figura 3.2.11.- $^1\text{H-RMN}$ zona aromática de la serie APAF-APA-6F.

Tabla 3.2.9.- Relación de integrales para cada composición en $^1\text{H-RMN}$

Copoliamida	X : Y	I (H_e , H_d)	I (H_b)	CH_3
APAF-APA-6F 66:33	2:1	2.1	1.1	5.9
APAF-APA-6F 50:50	1:1	1.8	1.9	6.1
APAF-APA-6F 33:66	1:2	2.1	4.0	5.7
APAF-6FpDA-6F 50:50	1:1	1.9	4.1	-

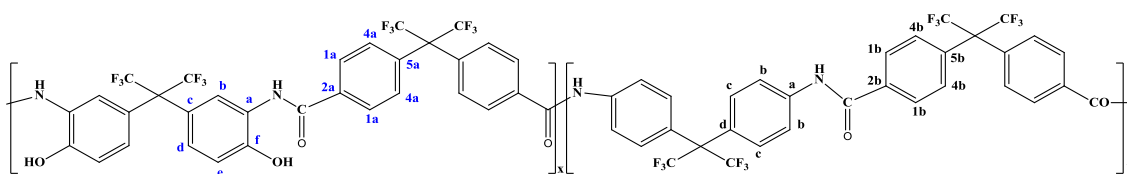
$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm); 165.0 ($-\text{CONH}-$), 165.0 ($-\text{CONH}-$), 150.6 (C_f), 145.8 (C_f), 141.7 (C_a), 136.1 (C_a), 136.0 (C_c), 135.6 ($C_{5a,5b}$), 132.7 ($C_{4a,4b}$), 129.3 ($C_{1a,1b}$), 127.6 ($C_{2a,2b}$), 127.5 (C_c), 125.8 (C_b), 125.3 (C_b), 123.0 (C_d , C_d), 116.0 (C_e), 115.0 (C_e), 109.0 (CF_3), 62.0 ($\text{C}(\text{CF}_3)_2$).



Relación molar X:Y: 33:66 ,50:50,66:33

Figura 3.2.12.- Espectros de ^{13}C -RMN de la serie APAF-APA-6F.

APAF-6FpDA-6F



^1H -RMN (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ (ppm); 10.6 (s, 2H, NH), 10.4 (s, 2H, OH), 9.7 (s, 2H, NH), 8.1 (d, $J = 7\text{Hz}$, 8H, H_{1a}, H_{1b}), 7.9 (s, 6H, $2H_b$), 7.8 (d, $J = 9\text{Hz}$, 4H, H_c), 7.5 (d, $J = 7\text{Hz}$, 8H, H_{4a}, H_{4b}), 7.3 (d, $J = 9\text{Hz}$, 4H, H_b), 7.0 (d, 4H, H_e, H_d).

^{13}C -RMN (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ (ppm); 165.0 (-CONH-), 165.0 (-CONH-), 150.6 (C_f), 145.8 (C_f), 140.5 (C_b), 136.2 (C_a), 135.7 (C_a), 136.0 ($C_{5a,5b}$), 132.5 ($C_{4a,4b}$), 130.1 ($C_{1a,1b}$), 127.5 ($C_{2a,2b}$), 127.4 (C_c), 125.8 (C_b), 123.0 (C_d), 122.0 (C_d), 120.5 (C_c), 116.0 (C_e), 115.0 (C_e), 109.0 (CF_3), 62.0 ($\text{C}(\text{CF}_3)_2$).

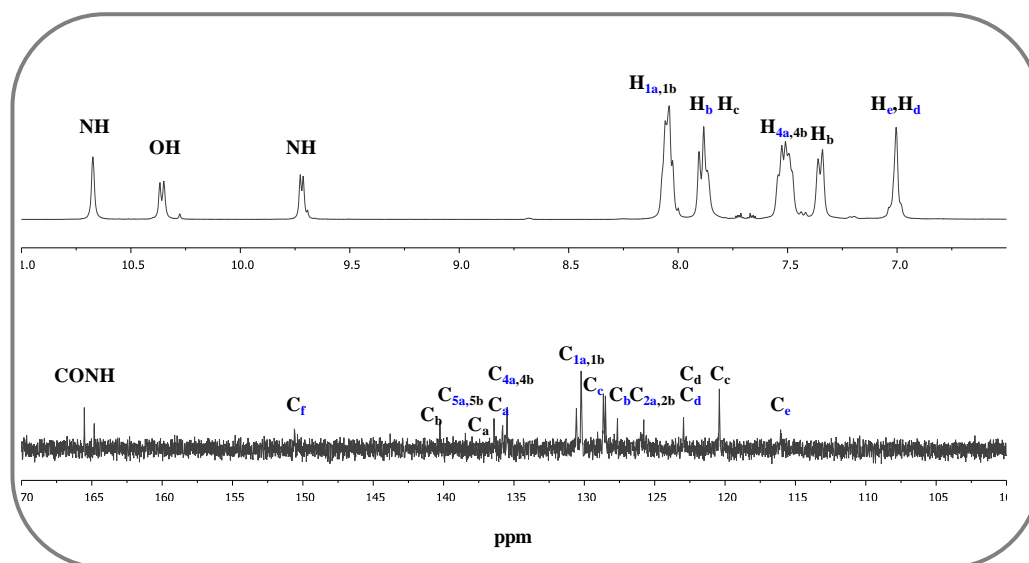
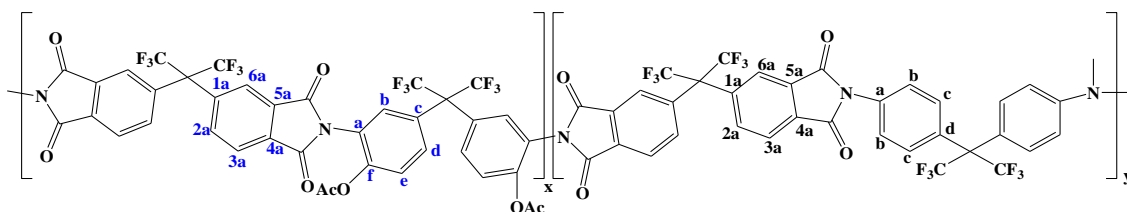


Figura 3.2.13.- ^1H -RMN y ^{13}C -RMN de la serie APAF-6FpDA-6F 50:50.

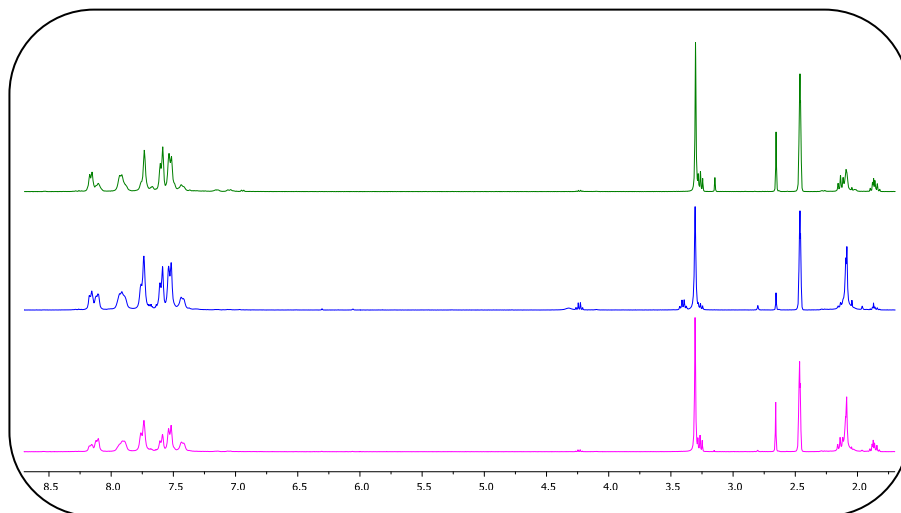
➤ **Copoli-o-aciloxiimida-imidas**

Serie APAF-6FpDA-6FDA



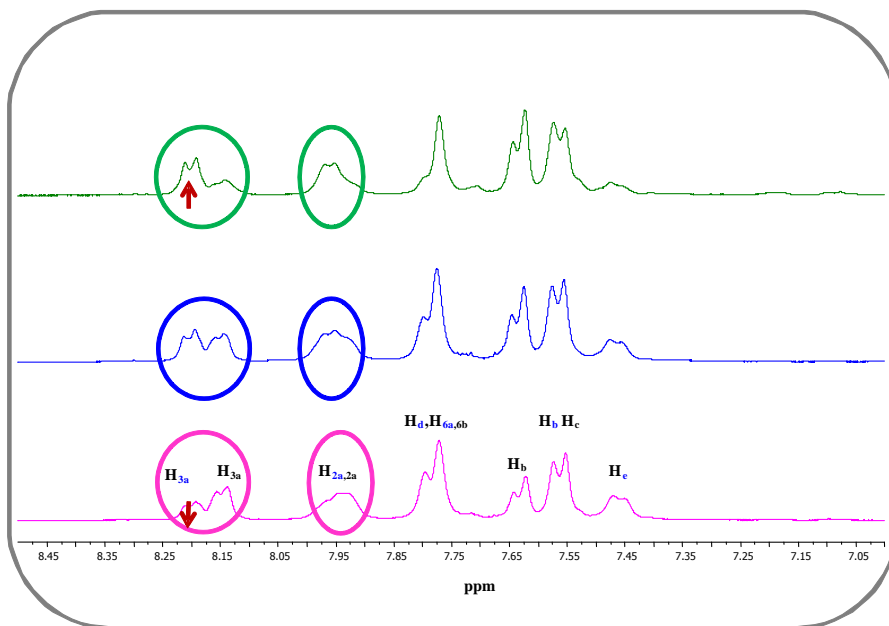
^1H -RMN (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm); 8.3 (m, 2H, H_{3a}), 8.2 (m, 2H, H_{3a}), 7.9 (m, 4H, $H_{2a,2a}$), 7.8 (m, 6H, H_d , $H_{6a,6a}$), 7.7 (m, 4H, H_b), 7.6 (m, 6H, H_b , H_c), 7.4 (m, 2H, H_e), 2.2 (s, 6H, $-\text{OCH}_3$).

^{13}C -RMN (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm); 165.0 ($-\text{CONH-}$), 165.0 ($-\text{CONH-}$), 148.7 (C_f), 144.5 (C_b), 137.8 (C_a), 134.3 ($C_{1a,1a}$), 133.5 (C_a), 133.0 ($C_{2a,2a}$), 132.1 ($C_{3a,3a}$), 131.2 ($C_{6a,6a}$), 127.4 (C_c), 124.9 (C_b), 124.4 (C_d), 124.3 ($C_{4a,4a}$), 123.9 ($C_{5a,5b}$), 122.3 (C_d), 119.5 (C_c), 110.0 (C_e), 109.0 (CF_3), 62.0 ($\text{C}(\text{CF}_3)_2$).



Relación molar X:Y: 33:66 ,50:50,66:33

Figura 3.2.14.- Espectros de ¹H-RMN de la serie APAF-6FpDA-6FDA.



Relación molar X:Y: 33:66 ,50:50,66:33

Figura 3.2.14.a- Ampliación zona aromática.

Tabla 3.2.10.- Relación de integrales para cada composición en ¹H-RMN.

Copoliimida	X : Y	I (H _{3a})	I (H _{3a})
APAF-6FpDA-6FDA 66:33	2:1	0.93	0.49
APAF-6FpDA-6FDA 50:50	1:1	0.49	0.48
APAF-6FpDA-6FDA 33:66	1:2	0.53	0.94
APAF-APA-6FDA 50:50	1:1	0.98	1.03

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

Los espectros de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) de cada una de las películas de polímero, se registraron mediante un dispositivo de reflexión atenuada (ATR) con punta de diamante. Las medidas se realizaron en un espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum One FT-IR, en el cual se monta el módulo Universal ATR Sampling Accesory. Como procedimiento general se realizaron de cuatro a 16 barridos de 4000 a 650 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} . Mediante esta técnica donde se considera (tal como afirma el fabricante) que el haz de luz penetra aproximadamente 0.5 μm en condiciones óptimas, se obtiene un espectro de la superficie de la muestra que nos permite identificar los principales grupos funcionales y estructuras características de cada polímero.

3.2.7.3 Medidas de solubilidad

Con el mismo objetivo que con los polímeros del capítulo anterior, el estudio de la solubilidad en los copolímeros de este trabajo se hace necesario para conocer la procesabilidad de los mismos desde disoluciones. El procedimiento seguido consistió en preparar disoluciones en un tubo de ensayo pesando 10 mg de polímero en 1 ml de disolvente. Las muestras se sometieron a agitación magnética a temperatura ambiente durante 24 horas y en los casos en que la muestra no fue soluble se calentó hasta la temperatura de ebullición del disolvente.

Los disolventes probados en los ensayos de solubilidad fueron: N,N-dimetilacetamida (DMA), N,N-dimetilformamida (DMF), N-metil-2-pirrolidona (NMP), tetrahidrofurano (THF) y cloroformo.

Tabla 3.2.11.- Solubilidades de copolímeros.

Polímero	DMA	DMF	NMP	THF	CHCl ₃	H ₂ O
APAF-6FpDA-IP						
75:25	++	+	++	+	-	-
50:50	++	+	++	+	-	-
25:75	++	+	++	+	-	-
APAF-APA-6F						
66:33	++	+	++	+	-	-
50:50	++	+	++	+	-	-
33:66	++	+	++	+	-	-
APAF-6FpDA-6F						
50:50	++	+	++	+	-	-
APAF-6FpDA-6FDA						
66:33	++	+	++	+	-	-
50:50	++	+	++	+	-	-
33:66	++	+	++	+	-	-
APAF-APA-6FDA						
50:50	++	+	++	+	-	-

*Soluble en frío (++); soluble en caliente (+); insoluble (-)

3.2.7.4 Medida de viscosidades

La estimación del peso molecular de todos los copolímeros preparados en este Capítulo se ha llevado a cabo mediante la determinación de las viscosidades inherentes en un viscosímetro automático *Ubbelohde* a 25°C y utilizando concentraciones de polímero al 0.5% (0.5g/dL) en NMP. Para cada copolímero se midió seis veces consecutivas tanto la disolución del copolímero como la del disolvente puro. Se consideró la media aritmética de las seis medidas individuales para cada uno. Siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo anterior se obtuvieron los valores de viscosidades inherentes que se resumen a continuación.

Tabla 3.2.12.- Viscosidades inherentes de copoli-*o*-hidroxiamidas.

Polímero	η_{inh} (dL/g)	Polímero	η_{inh} (dL/g)
APAF-6FpDA-IP 75:25	0.70	APAF-APA-6FCI 66:33	1.76
APAF-6FpDA-IP 50:50	0.72	APAF-APA-6FCI 50:50	1.00
APAF-6FpDA-IP 25:75	1.45	APAF-APA-6FCI 33:66	1.84
APAF-6FpDA-6FCI 50:50	1.65		

Tabla 3.2.13.- Viscosidades inherentes de copoli-*o*-aciloxiimida-imidas.

Polímero	η_{inh} (dL/g)
APAF-6FpDA-6FDA 66:33	0.30
APAF-6FpDA-6FDA 50:50	0.38
APAF-6FpDA-6FDA 33:66	0.40
APAF-APA-6FDA 50:50	0.39

3.2.8 Medida de propiedades

3.2.8.1 Propiedades térmicas: TGA, DSC

Cómo ya se ha visto en el Capítulo anterior la determinación de las propiedades térmicas de los polímeros orgánicos resulta ser un aspecto muy importante que permite conocer el comportamiento térmico y las condiciones en las que el material podría ser procesado.

El análisis térmico y calorimétrico que se ha llevado a cabo en los copolímeros del presente Capítulo se realizó con las técnicas de termogravimetría (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

El modo de operar para estos copolímeros ha sido similar al realizado con las poli-*o*-hidroxiamidas anteriores.

a) TGA

Los análisis termogravimétricos realizados para cada familia de copolímeros nos ha permitido estudiar la estabilidad térmica así como las posibles transformaciones que sufren estos copolímeros por encima de sus temperaturas de fusión.

Todos ellos se realizaron la misma termobalanza *TA TGA-Q500* conectada directamente a un ordenador, en muestras de aproximadamente 5-10 mg, bajo un flujo de 50 ml/min de nitrógeno, en un intervalo de temperatura de 50-800°C.

Se utilizó el método de alta resolución (HiRes). En determinados casos, y con el fin de eliminar resultados ficticios derivados de la aplicación de dicho método, se llevaron a cabo análisis termogravimétricos dinámicos a 10°C/min bajo flujo de nitrógeno.

Todas las muestras analizadas se secaron convenientemente antes de realizar su termograma durante 12 horas a 100 °C, en presencia de P₂O₅ y a vacío.

b) DSC

Las medidas calorimétricas se llevaron a cabo en un calorímetro diferencial de barrido *TA DSC-Q2000* conectado directamente a un ordenador. Se emplearon muestras de películas poliméricas, encapsuladas en un portamuestras de aluminio. El registro de los experimentos se realizó bajo flujo de nitrógeno de 50ml/min a una velocidad de calentamiento de 20°C/min. En todas las muestras se efectuó doble barrido, el primero desde la temperatura de inicio seleccionada (50°C) a 40°C/min hasta una temperatura lo suficientemente elevada como para eliminar las trazas de disolvente y agua absorbida. Posteriormente se realizó un segundo barrido calentando la muestra a una velocidad de 20°C/min, hasta una temperatura previa a la degradación del material.

3.2.8.2 Propiedades mecánicas

El estudio de las propiedades mecánicas de los copolímeros preparados en este Capítulo se realizó a través de las curvas tensión-deformación que se obtienen a partir de los ensayos a tracción, a partir de probetas rectangulares troqueladas de las películas obtenidas por deposición-evaporación (*casting*). Dichas probetas tienen 5mm de anchura y 3 cm de longitud y espesores comprendidos entre 50-90 micras.

Los ensayos de tracción se realizaron mediante la técnica de deformación a velocidad constante. Los ensayos se realizaron en un dinamómetro de extensión vertical *MTS Synergie 200 Universal Testing Machine*, empleando mordazas mecánicas con una distancia entre las mismas de 10 mm y aplicando una velocidad de extensión de 5 mm/min, como se ha comentado en el capítulo anterior. Se realizaron 6 ensayos para cada polímero tratado térmicamente, obteniendo un valor promedio de los resultados.

3.2.8.3 Difracción de Rayos X

Con el objetivo de comprobar que los copolímeros preparados eran amorfos, se llevó a cabo el estudio de difracción de rayos X. Se pudo confirmar una vez más que cuando se representa la intensidad de la difracción frente al doble del ángulo de incidencia de la radiación, la técnica de difracción a ángulos altos (WAXS) da lugar a un halo amorfo característico.

Las medidas de difracción de rayos X se realizaron en muestras en forma de película, colocadas en un disco de aluminio, con un difractómetro de rayos X *Bruker D8 Advance* equipado con espejo *Gobel* y detector *Vantecl*, operando 0.5s/paso en un intervalo de ángulos (2θ) entre 2 y 55 °, y utilizando radiación $K\alpha$ -Cu filtrada con Níquel ($\lambda=1,5418$ Å) (metodología del capítulo anterior).

3.2.8.4 Medida de densidades y determinación de la fracción de volumen libre (FFV)

Las medidas de densidad se utilizaron para caracterizar el empaquetamiento de las cadenas, mediante la estimación de la Fracción de Volumen Libre (FFV) se realizaron como se ha comentado en el capítulo anterior.

Estas medidas permitirán predecir el comportamiento de las membranas de estos copolímeros y de sus TR-derivados frente al paso de un gas.

3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.3.1 Síntesis de copolímeros

El método más adecuado para la preparación de poliamidas aromáticas es la policondensación a baja temperatura de diaminas y dicloruros de ácido⁶⁴. Por ello, esta ha sido la técnica empleada en la preparación de la familia de copoli-*o*-hidroxiamida-amidas **APAF-6FpDA-IP**, **APAF-6FpDA-6F** y la copoli-*o*-hidroxiamida **APAF-APA-6F**, a partir de los dicloruros de *isoftalato* (**IPC**) y *para-hexafluoropropilidendibenzoílo* (**6FC**).

Los excelentes rendimientos obtenidos por Bowser y *col.* en la preparación de poliamidas alifáticas a partir de diaminas sililadas⁶⁵, y los estudios de Imai^{57,66,67} sobre la mayor reactividad que poseen las diaminas sililadas frente a dicloruros de ácido en comparación a las correspondientes diaminas sin sililar, nos ha llevado a preparar las copoli-*o*-hidroxiamida-(amidas) por el método de policondensación a baja temperatura, utilizando la sililación *in situ* de las *o*-hidroxidiaminas correspondientes^{59,60}. Mediante esta técnica se han alcanzado pesos moleculares lo suficientemente altos como para que las copoli-*o*-hidroxiamida-amidas de esta memoria presenten excelentes propiedades térmicas y mecánicas y puedan ser buenos candidatos como membranas de separación de gases.

En el caso de las poliimidas aromáticas empleadas en este capítulo, estudios previos realizados demostraron que la aplicación del método de poliimidación en dos pasos, utilizando como disolvente NMP y como agente de ciclodeshidratación una mezcla piridina/anhídrido acético (50° a 60°C), daba lugar a polímeros de menor viscosidad inherente, que cuando se utilizaba como agente de activación de la polimerización una mezcla de trimetilclorosilano/piridina⁶².

Además, se observó que la utilización de piridina junto con una pequeña cantidad de co-base^{62,68} (una base con pK_a elevado) como es el caso de la dimetilaminopiridina (**DMAP**), favorecía la sililación de la diamina y además aumentaba la transferencia de densidad electrónica de la diamina sililada (aumento de reactividad) hacia el dianhídrido. Este aumento de reactividad es crítico en la reacción de polimerización, sobre todo cuando se trabaja con diaminas que llevan grupos extractores de carga. En trabajos anteriores se llegó a la conclusión de que el uso combinado de piridina y pequeñas cantidades de DMAP (10 mol% de DMAP/mol piridina), producía un aumento en los valores de viscosidad (de 0.77 a 0.94 dL/g) en la síntesis de la poliimida 6FDA-6FpDA⁶⁸. Así, la técnica empleada en la preparación de la familia de copoli-*o*-aciloxiimida-(imidas) **APAF-6FpDA-6FDA** y **APAF-APA-6FDA** de este trabajo ha sido la policondensación a baja temperatura mediante sililación *in situ* de las diaminas y empleo de una co-base (DMAP). Este tipo de agentes de activación, basados en la sililación *in situ* de las diaminas aromáticas, se ha utilizado con éxito obteniéndose muy buenos resultados^{62,68} en la preparación de poliimidas de alto peso molecular por combinación de dianhidridos y diaminas aromáticas.

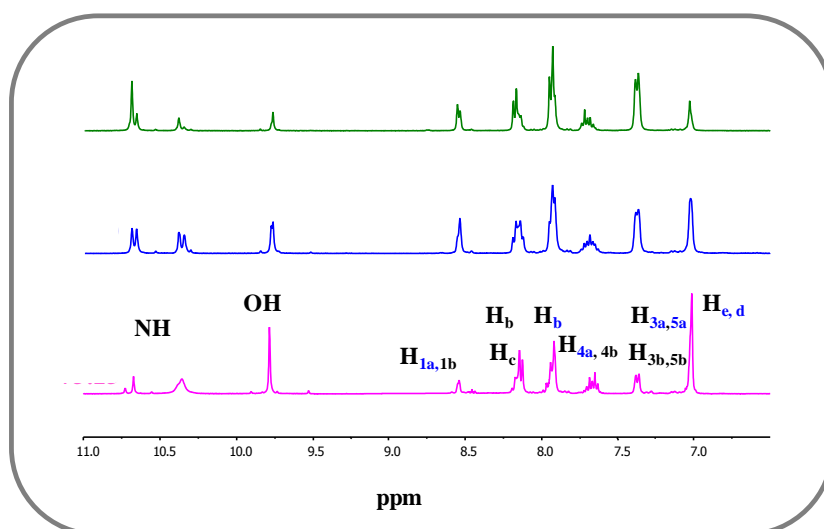
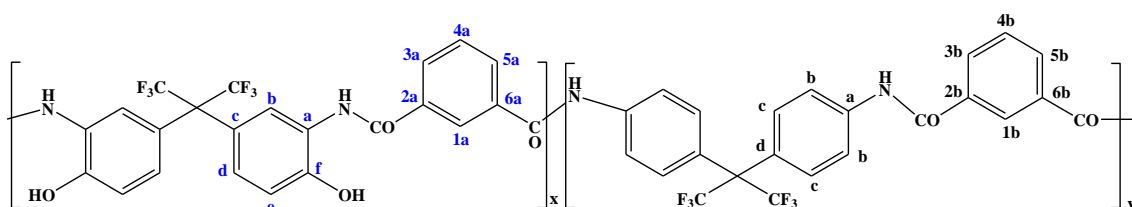
En la formación de las copoli-*o*-aciloxiimida-imidas se utilizó como método de imidación, la imidación química, empleando una mezcla de anhídrido acético y piridina.

Esta ruta de imidación ha sido empleada recientemente en numerosos trabajos de investigación^{45,47,79} y utilizada en esta memoria por dos razones: en primer lugar porque se obtienen elevados rendimientos de conversión en la reacción de imidación, y en segundo lugar, porque conduce a polímeros donde la posición *orto* está funcionalizada con grupos tipo éster, cuya presencia influye en el posterior proceso de reorganización térmica, ya que estos grupos acetato se pierden durante el proceso de conversión térmica. Esto tendrá consecuencias directas tanto en las propiedades finales de las membranas, ya que la distribución de elementos de volumen libre así como en las propiedades de separación de gases del TR-PBO finalmente formado suelen ser mejores que cuando se forma el material TR a partir de poli(*o*-hidroxiimidas).

3.3.2 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La Resonancia Magnética Nuclear nos ha permitido caracterizar los copolímeros y a su vez, observando la relación entre las integrales de las señales, comprobar que las proporciones presentes de cada monómero en cada uno de los materiales polímeros se corresponden con las que se indican en la composición.

Todos los espectros de ¹H de las copoli-*o*-hidroxiamida-amidas muestran como señal inequívoca la presencia de grupos OH fenólicos, el $\delta_{OH} \sim 9.6$ ppm. A su vez, dependiendo del fragmento estructural, la señal de las amidas, NH, varía de posición; de este modo, siguiendo la intensidad de dichas señales para las diferentes proporciones de cada diamina en el copolímero, se pudieron asignar los δ_{NH} de cada componente. Por ejemplo, se observa como en el caso de la copoli-*o*-hidroxiamida-amida APAF-6FpDA-IP 50:50, aparecen 4 señales de la misma intensidad ($\delta = 10.3, 10.4, 10.6, 10.7$ ppm), para los cuatro tipos de NH, que están estadísticamente en la misma proporción.



Relación molar X:Y: 25:75,50:50,75:25

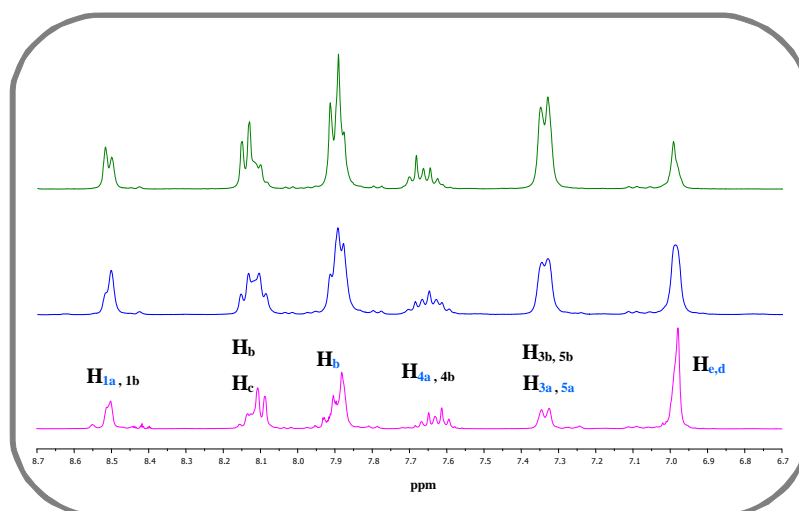
Figura 3.3.1.- ^1H -RMN serie APAF-6FpDA-IP.

En la diamina APAF, el grupo OH en *orto* al grupo NH de la amina, ejerce un efecto mesómero dador que desplaza el NH a campo alto (δ menor), lo que provoca una separación de dicho NH respecto del de la diamina 6FpDA, que aparece a campos más bajos (δ mayor).

En lo que a los protones aromáticos se refiere, su distribución en el espectro de ^1H -RMN, refleja la densidad de carga en el anillo al que van unidos. La diamina APAF, cuenta con dos anillos aromáticos cuya activación se ve disminuida por el efecto inductivo extractor del grupo $\text{C}(\text{CF}_3)_2$, que afecta principalmente a los H en *orto* respecto a dicho grupo, provocando su desplazamiento a campo bajo. Este efecto se observa asimismo, en el caso de la 6FpDA (8.3 y 8.2 ppm). La diamina APA, con tres efectos activantes (NH, OH e $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), presenta señales aromáticas a mayor campo (δ más pequeño). Así, en la diamina APAF, los tres tipos de H aromáticos resuenan a: 7.0 ppm (H_e en *orto* al grupo OH y H_d en para al grupo NH_2), y a 7.9 ppm (H_b en *meta* al grupo OH). Finalmente las señales aromáticas correspondientes al fragmento del dicloruro de ácido (IPC), se distribuyen desde 8.6 ppm a 7.5 ppm, pues en este caso el anillo aromático se encuentra fuertemente desactivado por los grupos carboxilo.

En la serie de APAF-6FpDA-IP, se observa como las señales correspondientes a los hidrógenos del anillo del dicloruro de ácido (IPC) H_{1a} , $H_{3a,5a}$, H_{4a} y H_{1b} , $H_{3b,5b}$, H_{4b} se ven modificadas en función de la composición de diaminas que presente la copoli-*o*-hidroxiamida, pudiéndose, en función de la composición del copolímero, hacer la asignación correspondiente. El proceso es similar en la serie de APAF-APA-6F para las señales correspondientes a los hidrógenos H_{1a} y H_{4a} del dicloruro 6FC.

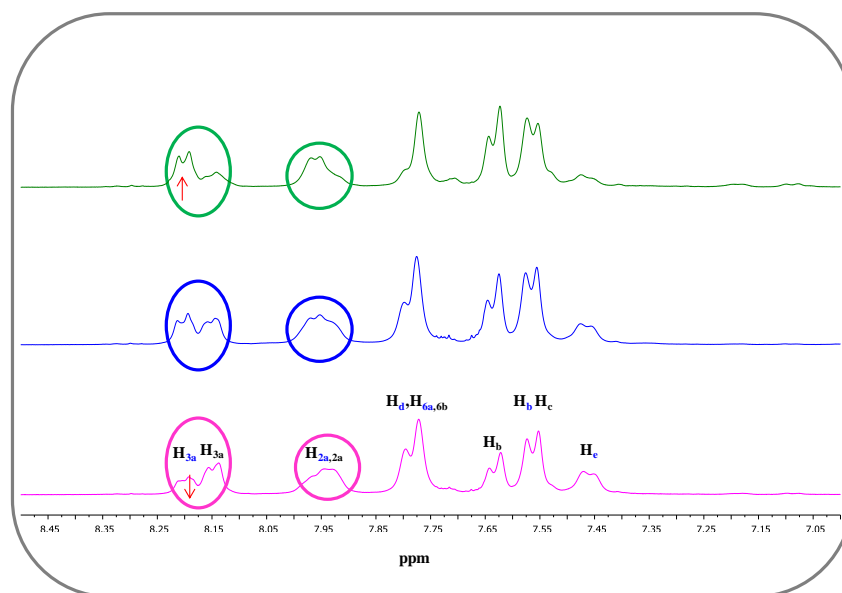
En la siguiente figura como ejemplo ilustrativo se muestra la zona ampliada donde se ve cómo varían las señales para cada copoli-*o*-hidroxiamida-amida en la serie APAF-6FpDA-IP.



Relación molar X:Y: 25:75,50:50,75:25

Figura 3.3.2.- Zona aromática comparativa de los espectros ^1H -RMN de las diferentes copoliamidas APAF-6FpDA-IP.

En el análisis de los espectros de la familia de copoli-*o*-aciloxiimida-imidas, se observa una distribución similar de las señales de los hidrógenos aromáticos (H_{3a} , H_{3a} , H_{2a} y H_{2a}) del dianhídrido 6FDA.



Relación molar X:Y: 33:66,50:50,66:33

Figura 3.3.3.- Zona aromática comparativa de los espectros ^1H -RMN de las diferentes copoliimidas APAF-6FpDA-6FDA.

Del análisis de los espectros de ^{13}C en el estudio de copolímeros, por comparación de los registros para las diferentes proporciones, es posible asignar los δ de los diferentes tipos de carbono. No obstante, se debe comentar que la correlación de los desplazamientos químicos con la estructura es más ambigua que en ^1H -RMN.

3.3.3 Espectroscopía de Infrarrojo (ATR-FTIR)

Los espectros de ATR-FTIR de los copolímeros procesados como películas poliméricas se obtuvieron principalmente con dos propósitos: en primer lugar, asignar las bandas características de los grupos funcionales en cada estructura, y en segundo lugar confirmar la presencia de unidades benzoxazol en cada uno de los copolímeros tratados térmicamente. Este apartado se ha dividido en dos subapartados:

3.3.3a) Estudio ATR-FTIR en copoli-*o*-hidroxiamida-amidas y sus derivados β -TR-PBO-PAs, junto con las copoli-*o*-hidroxiamidas y sus correspondientes β -TR-PBO-PBOs.

3.3.3b) Estudio ATR-FTIR en copoli-*o*-aciloxiimida- imidas y sus derivados α -TR-PBO-PIs, junto con las poli-*o*-aciloxiimidas y copoli-*o*-aciloxiimidas y sus correspondientes α -TR-PBOs y α -TR-PBO-PBOs.

3.3.3a) Copoli-*o*-hidroxiamida-amidas y sus derivados β -TR-PBO-PAs, junto con las copoli-*o*-hidroxiamidas y sus correspondiente β -TR-PBO-PBOs.

En los espectros registrados para la familia de copoli-*o*-hidroxiamida-(amidas) precursoras se pueden diferenciar las siguientes bandas:

- **N-H_{st} + O-H_{st}** entre 3500-3300 cm⁻¹.
- **C_{ar}-H_{st}** entre 3080-3030 cm⁻¹, esta banda se presenta como una señal ensanchada (envolvente de una cantidad importante de absorciones).
- **Amida I** entre 1670-1650 cm⁻¹.
- **Amida II** entre 1520-1500 cm⁻¹.

A continuación se muestran los espectros correspondientes a las dos familias de copoli-*o*-hidroxiamida-(amidas) preparadas.

En la familia APAF-6FpDA-IP se ha añadido el espectro correspondiente a la copoli-*o*-hidroxiamida-amida APAF-6FpDA-6F 50:50, como referencia del efecto que produce el cambio del dicloruro de ácido en la estructura.

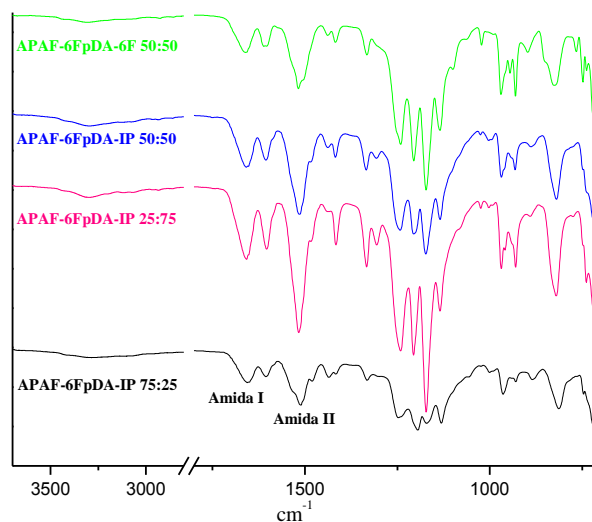


Figura 3.3.4.- Espectros de IR de copoli-*o*-hidroxiamida-amidas.

A continuación se muestra la serie de espectros de la familia APAF-APA-6F:

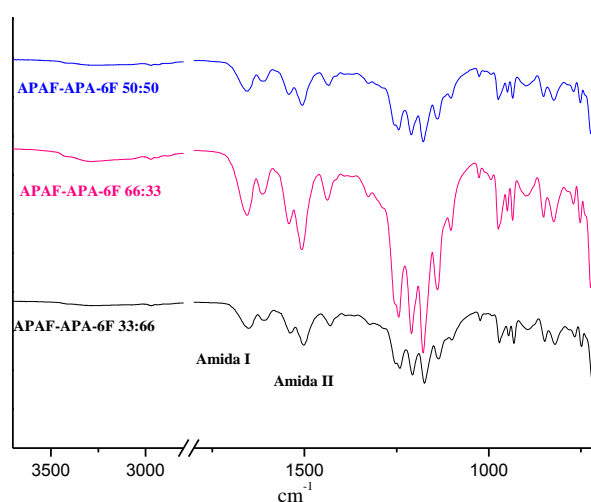


Figura 3.3.5.- Espectros de IR de copoli-*o*-hidroxiamidas.

El resumen de las bandas más importantes de estos dos grupos se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 3.3.1.- Bandas IR copoli-*o*-hidroxiamida-(amidas).

Copoli- <i>o</i> -hidroxiamida-(amida)	ν (OH+NH) cm^{-1}	ν (AMIDA I) cm^{-1}	ν (AMIDA II) cm^{-1}
APAF-6FpDA-IP	3500-3000	~1650	~1508
APAF-APA-6F	3500-3000	~1650	~1500
APAF-6FpDA-6F	3500-3000	~1650	~1504

De la comparación de cada copoli-*o*-hidroxiamida-(amida) con su derivado β -TR-PBO-PA o derivado β -TR-PBO-PBO, se observa que en el proceso de reestructuración térmica, la transformación produce los siguientes cambios:

- Desaparición de la señal correspondiente al OH asociado entre 3500 y 3300 cm^{-1} .
- Desaparición de las bandas características del grupo carboxamido, en especial la banda de Amida I en torno a 1650 cm^{-1} .
- Aparición de las absorciones características de los benzoxazoles: $\nu_{\text{C=N}} \sim 1480\text{-}1503 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_{\text{C-O-C}} \sim 1050 \text{ cm}^{-1}$.

En estas estructuras β -TR-PBO-PAs la banda de Amida II se mantiene en torno a los 1500 cm^{-1} . La tendencia general en la intensidad de estas bandas va a depender de la composición del copolímero precursor, es decir, a mayor concentración de diamina APAF (TR-diamina), mayor formación de PBO, y por tanto la disminución en la intensidad de las bandas Amida I y II en el proceso de reestructuración será más acusada que en aquellos copolímeros precursores donde la presencia de TR-diamina sea minoritaria.

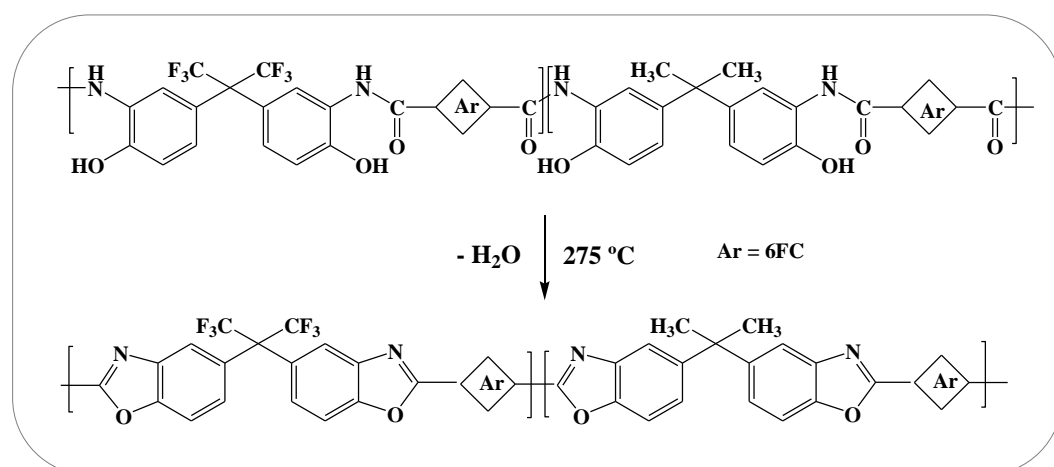


Figura 3.3.6a.- Esquemas de conversión de CoPOHAs \rightarrow β -TR-PBO-PBOs.

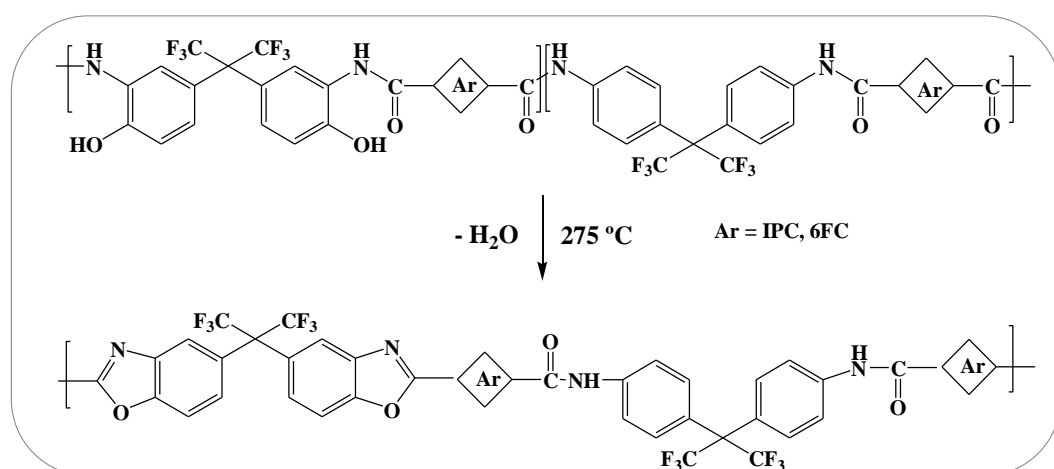


Figura 3.3.6b.- Esquemas de conversión de CoPOHAs \rightarrow β -TR-PBO-PAs.

En las figuras 3.3.7 y 3.3.8 se pueden observar los espectros correspondientes a las muestras de copoli-*o*-hidroxiamida-amidas después de haber sido sometidas al tratamiento térmico adecuado. Al mismo tiempo, no es extraño observar en estos espectros la presencia de señales correspondientes a la parte del copolímero formada por 6FpDA-IP inicial, ya que esta parte, al no poseer grupos funcionalizados en posición *orto* al NH, no es susceptible de sufrir ninguna transformación como consecuencia del tratamiento térmico al que se ve sometido. Además, este tratamiento térmico parece que no es lo suficientemente elevado como para degradar las cadenas de poliamida en el proceso de reestructuración a β -TR-PBO-PAs.

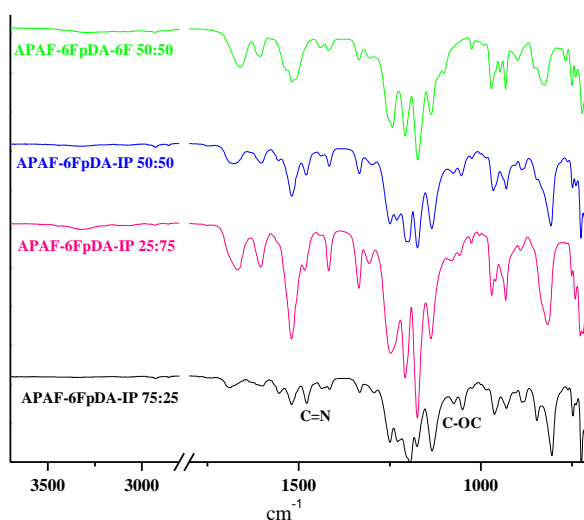


Figura 3.3.7.- Espectros de IR de β -TR-PBO-PAs.

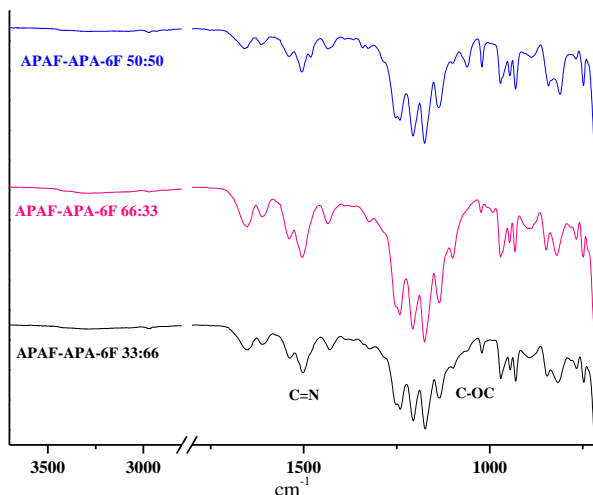


Figura 3.3.8.- Espectros de IR de β -TR-PBO-PBOs.

En la siguiente tabla se resumen las bandas más características que confirman la presencia de unidades de benzoxazol en los copolímeros después de haber sido tratados térmicamente.

Tabla 3.3.2.- Bandas IR de β -TR-PBO-PAs y β -TR-PBO-PBO.

β -TR-PBO	ν (C-O-C) cm^{-1}	ν (C=N) cm^{-1}
APAF-6FpDA-IP	~1050	1479
APAF-6FpDA-6F	~1049	1448
APAF-APA-6F	~1051	1503

Con el fin de poder observar de forma más clara cómo se modifican estas bandas, se ha llevado a cabo un estudio comparativo de los copolímeros antes y después del tratamiento térmico. Como ejemplo ilustrativo se muestran las zonas ampliadas de los espectros de absorbancia correspondientes a las series APAF-6FpDA-IP y sus derivados β -TR-PBO-

PAs, donde se pueden observar las bandas que aparecen y desaparecen como consecuencia de la conversión a polibenzoxazol.

En estos espectros se observa claramente como aparecen las bandas de 1050 cm^{-1} y 1479 cm^{-1} , pertenecientes al C-O-C y C=N del heterociclo formado, y cómo disminuyen en intensidad las de Amida I y Amida II (1650 cm^{-1} y 1508 cm^{-1}). Es evidente que la disminución de estas dos últimas bandas se verá afectada por la composición de cada copoli-*o*-hidroxiamida-amida, observándose una mayor disminución de estas dos bandas en la copoli-*o*-hidroxiamida-amida 75:25 que en las copoli-*o*-hidroxiamida-amidas 50:50 o 25:75, debido a que la capacidad del copolímero para formar unidades de benzoxazol viene determinada por la cantidad de diamina APAF inicial presente en el mismo.

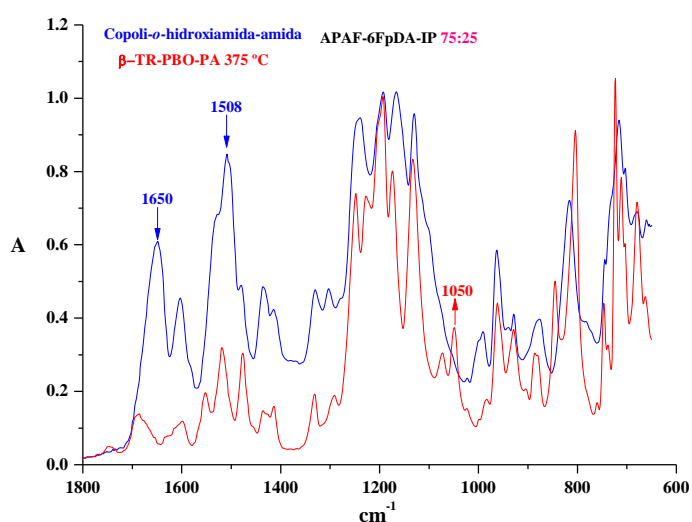


Figura 3.3.9.- Espectros de IR de APAF-6FpDA-IP 75:25 y su β -TR-PBO-PA.

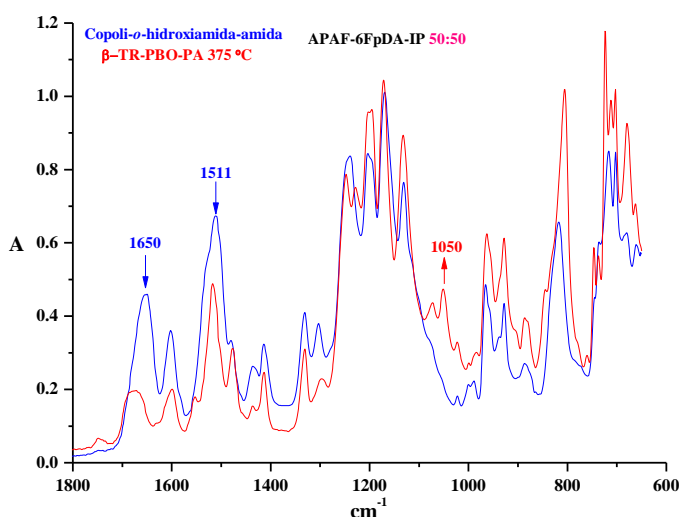


Figura 3.3.10.- Espectros de IR de APAF-6FpDA-IP 50:50 y su β -TR-PBO-PA.

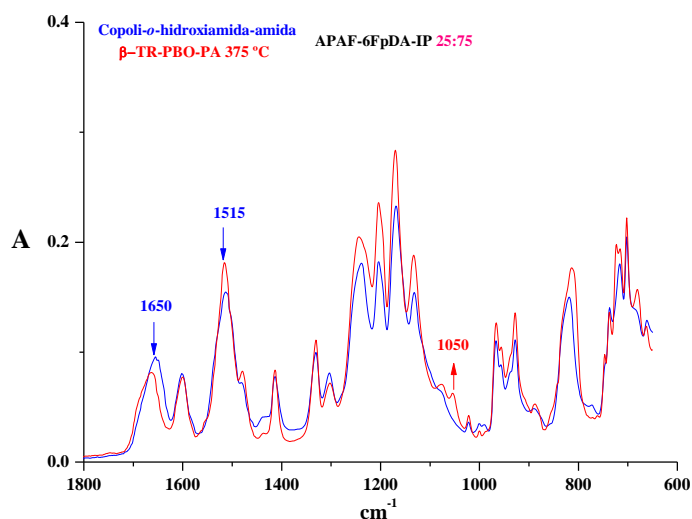


Figura 3.3.11.- Espectros de IR de APAF-6FpDA-IP 25:75 y su β -TR-PBO-PA.

3.3.3b) Copoli-*o*-aciloxiimida-imidas y derivados α -TR-PBO-PIs, junto con las poli-*o*-aciloxiimidas y copoli-*o*-aciloxiimidas y sus correspondientes α -TR-PBOs y α -TR-PBO-PBOs.

En la familia de las copoli-*o*-aciloxiimida-(imidas) y poli-*o*-aciloxiimidas, las bandas que han sido fácilmente identificables son las siguientes:

- C=O 1793 cm^{-1} y 1725 cm^{-1} (imida).
- C=O 1623 cm^{-1} (acetato).
- C_{ar}-C_{ar} entre 1530-1500 cm^{-1} .
- C-N 1378 cm^{-1} (imida).
- C-O 1095 cm^{-1} (acetato).
- CF₃ 1250-1120 cm^{-1} .

A continuación en la figura 3.3.11 se pueden observar algunas de las bandas mencionadas para cada uno de las copoli-*o*-aciloxiimida-imidas preparadas:

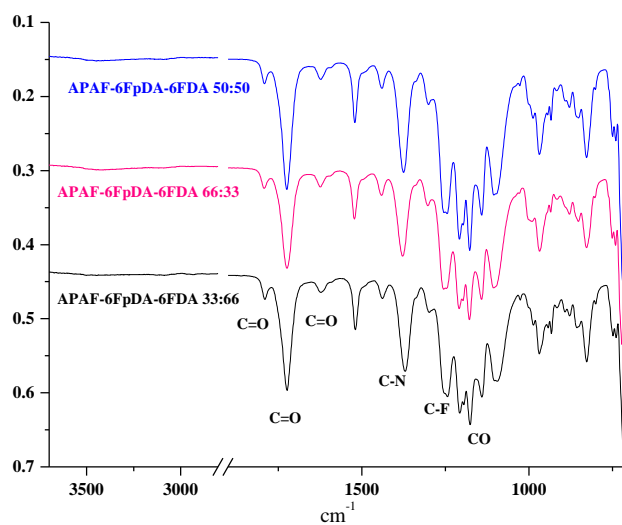


Figura 3.3.12a.- Espectros de IR de copoli-*o*-aciloxiimida-imidas.

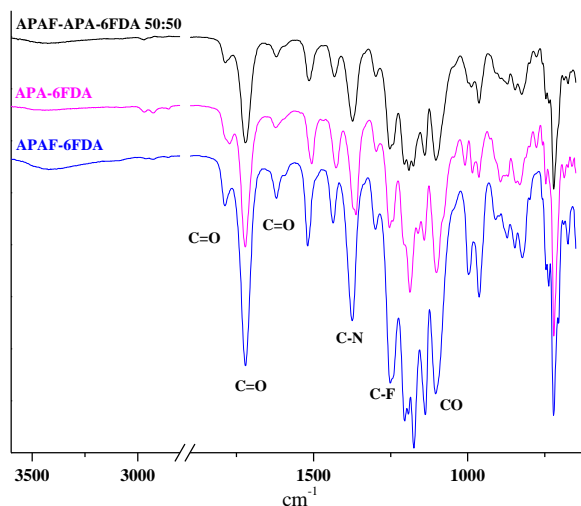


Figura 3.3.12b.- Espectros de IR de copoli-*o*-aciloxiimida y homopoli-*o*-aciloxiimidas.

En ninguno de los espectros de las copoli-*o*-aciloxiimida-(imidas) sintetizadas ni de las homopoli-*o*-aciloxiimidas se observó presencia de grupos OH en la región de 3000-3400 cm^{-1} , lo cual pone de manifiesto el elevado grado de conversión alcanzado a través de las condiciones de imidación química⁴⁷.

A modo de resumen se recogen en la siguiente tabla las bandas de IR más características de los grupos funcionales presentes:

Tabla 3.3.3.- Bandas IR copoli-*o*-aciloxiimida-(imidas).

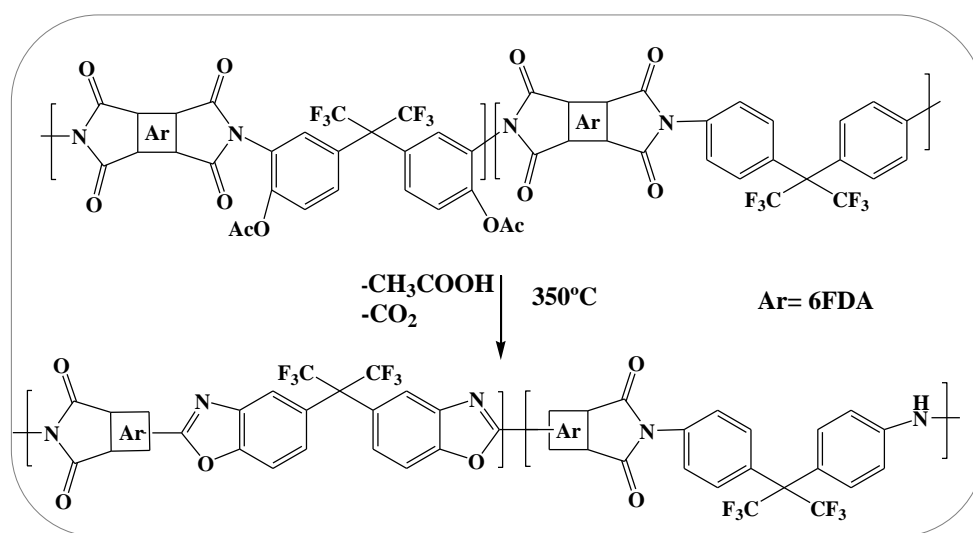
Copoli- <i>o</i> -aciloxiimida-imida	$\nu_{(CO)} \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{(C=O)} \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{(C=O)} \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{(CAr=CAr)} \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{(C-N)} \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{(CF_3)} \text{ cm}^{-1}$
APAF-6FpDA-6FDA	~1095	~1793	~1725	~1520	~1378	1240-1134
APAF-APA-6FDA	~1095	~1794	~1720	~1503	~1371	1250-1093

Esta técnica aplicada a polímeros de este tipo ha resultado ser de gran utilidad, pues permite caracterizar inequívocamente los grupos funcionales, así como los cambios estructurales que se presentan al transformar los copolímeros precursores en sus derivados TRs.

En esta familia de copolímeros se ha llevado a cabo el mismo análisis para las bandas que aparecen y desaparecen al someter a los copolímeros al tratamiento térmico. De la comparación de cada copoli-*o*-aciloxiimida-imida con su derivado α -TR-PBO-PI o de las homopoli-*o*-aciloxiimidas y copoli-*o*-aciloxiimidas y sus correspondientes α -TR-PBO-PBOs, se observa:

- Desaparición parcial de las bandas C=O características del grupo imida, en torno a 1793 cm^{-1} y 1725 cm^{-1} .
- Aparición de las absorciones características del grupo benzoxazol: $\nu_{O-C=N} \sim 1480 \text{ cm}^{-1}$ y 1060 cm^{-1} .

En el proceso de reestructuración a α -TR-PBO-PI, el tratamiento térmico al que se someten las muestras no produce degradación de las cadenas de poliimida.

Figura 3.3.13a.- Esquema de conversión de CoPIOAc \rightarrow α -TR-PBO-PI.

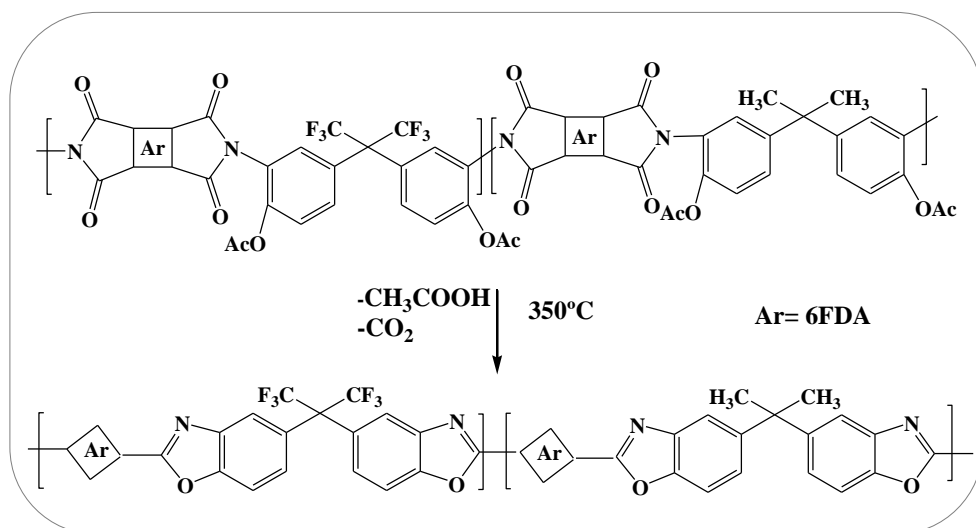


Figura 3.3.13b.- Esquema de conversión de CoPIOAc \rightarrow α -TR-PBO-PBO.

En la figura 3.3.14 se pueden observar los espectros de IR una vez tratadas térmicamente cada una de las copoli-*o*-aciloxiimida-imidas:

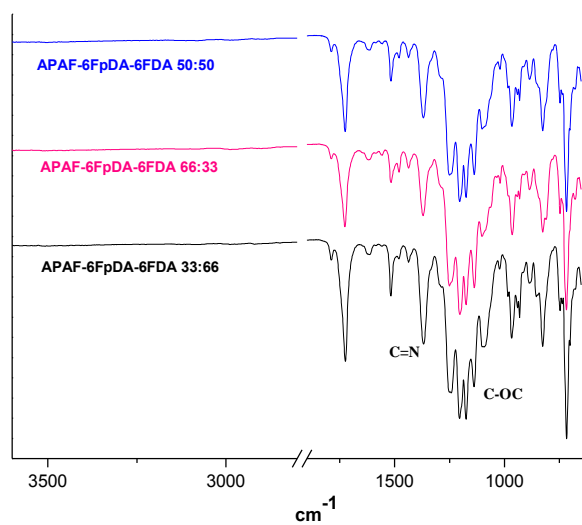


Figura 3.3.14a.- Espectros de IR de la serie de α -TR-PBO-PIs.

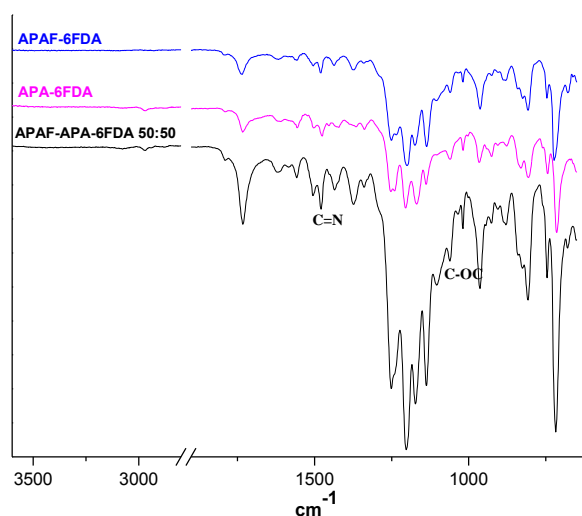


Figura 3.3.14b.- Espectros de IR de la serie de α -TR-PBO-PBO y α -TR-PBOs.

En esta familia de copolímeros, la complejidad y diversidad estructural hace que el porcentaje de conversión a polibenzoxazol sea un dato que no se pueda conocer con mucha exactitud. Probablemente en la estructura final del material TR formado exista una mezcla de unidades de PBO junto con unidades de *o*OH-imida y *o*OAc-imida iniciales que no se han reestructurado. Por eso aparecen, junto con las señales que confirman la formación de estructuras de polibenzoxazol, señales del copolímero precursor que no se ha convertido. Esto hace presuponer que el material TR formado sea un material parcialmente transformado, de manera que habrá una fracción de unidades acetiladas (*o*OAc-PI) que pueden transformarse directamente a TR a una temperatura determinada, y otra fracción de *o*OAc-PI que se descarboxilen y se transformen en unidades *o*OH-PI, que a su vez también pueden convertirse en unidades de PBO pero a otra temperatura diferente^{49,79}. Esto añade complejidad a la hora de estimar el porcentaje de conversión. Más adelante en el apartado 3.3.4.4 se verá que esta inexactitud en el cálculo del porcentaje de conversión a TR, repercute directamente en el cálculo de la fracción de volumen libre.

Del mismo modo que hemos comentado en la familia de copoli-*o*-hidroxiamida-amidas, en estos espectros se observa cómo a medida que aumenta el porcentaje de APAF en la copoli-*o*-aciloxiimida-imida, la disminución de las bandas del grupo imida es más notable.

A continuación se muestran como ejemplo dos espectros de FTIR en absorbancia, dónde se puede apreciar la aparición de las nuevas bandas del grupo benzoxazol después del tratamiento térmico de cada copoli-*o*-aciloxiimida-imida.

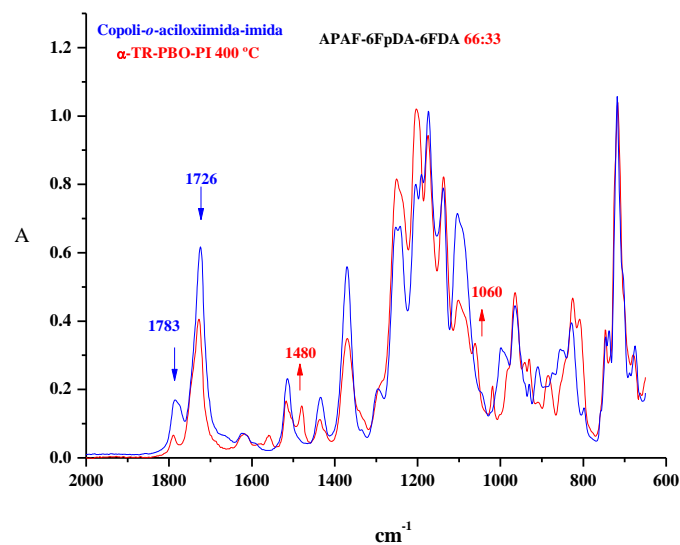


Figura 3.3.15.- IR de copoli-*o*-aciloxiimida-imida de APAF-6FpDA-6FDA 66:33 y su α -TR-PBO-PI.

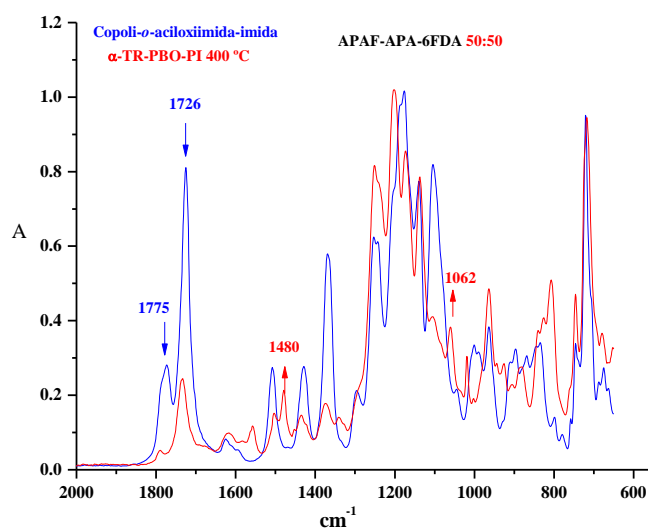


Figura 3.3.16.- IR de copoli-*o*-aciloxiimida-imida de APAF-APA-6FDA 50:50 y su α -TR-PBO-PI.

Finalmente, el resumen de las bandas que confirman la presencia de unidades benzoxazol en las copoli-*o*-aciloxiimida-imidas, se recoge en la tabla 3.3.4:

Tabla 3.3.4.- Bandas IR α -TR-PBO-PIs y α -TR-PBO-(PBO)s.

α -TR-PBO	$\nu_{(C-O-C)} \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{(C=N)} \text{ cm}^{-1}$
APAF-6FpDA-6FDA	1060	1480
APAF-APA-6FDA	1058	1480
APA-6FDA	1058	1473
APAF-6FDA	1062	1473

3.3.4. Propiedades físicas de polímeros

Una vez sintetizados y caracterizados los polímeros que se describen en esta Memoria, se evaluaron algunas de sus principales propiedades físicas, en particular las propiedades térmicas y las propiedades mecánicas. También se efectuó un estudio de difracción de rayos X y de densidades para calcular las fracciones de volumen libre (FFV). El cálculo de las FFV lleva asociado un error debido a la dificultad que existe en conocer exactamente el grado de conversión del polímero precursor a PBO, especialmente en el caso de las copoli-*o*-aciloxiimida-imidas⁷⁹. Trabajos publicados recientemente por el grupo de Freeman en Texas^{45,49,79}, ponen de manifiesto que el cálculo de este porcentaje basado sólo en la pérdida de masa es incompleto, ya que el polímero (TR) final presenta una transformación parcial a TR-PBO, la cual no se ha logrado caracterizar de forma exacta. Estos autores proponen que la estructura del TR parcialmente convertido es una combinación de las poliimidas iniciales *orto*-funcionalizadas, unidades de *o*-hidroxiimida que se forman durante el proceso térmico, y enlaces correspondientes a los PBO que se forman tras la reestructuración térmica⁴⁵. Teniendo esto presente, es evidente que la caracterización de la estructura química de este tipo de polímeros TR resulta complicada. Se han utilizado muchos métodos como por ejemplo: RMN en estado sólido, valoración con anhídrido acético, FT-IR o análisis elemental, y combinaciones de ellos, para intentar conocer con exactitud el número de unidades de PBO presentes en estos materiales, pero ninguno ha permitido determinar con adecuada exactitud la cantidad relativa de estas estructuras.

En los siguientes apartados se discutirán las propiedades físicas que se acaban de mencionar por familias de polímeros. En primer lugar se abordará el estudio de las copoli-*o*-hidroxiamida-amidas y los β -TR-PBO-PAs que de ellas derivan y en segundo lugar, se describirán las propiedades correspondientes a las copoli-*o*-aciloxiimida-imidas y los α -TR-PBO-PIs preparados.

3.3.4.1 Propiedades Térmicas:

Análisis Termogravimétrico: TGA

El análisis termogravimétrico se ha realizado en este Capítulo con dos objetivos principalmente: por una lado, evaluar la resistencia térmica del material, la cual posteriormente determinará sus aplicaciones, y por otro, conocer las condiciones más idóneas a las que deben ser sometidos estos copolímeros para inducir en ellos el proceso de conversión térmica y conseguir la formación de estructuras poliméricas que contengan un elevado porcentaje de unidades de benzoxazol en el material TR final.

Basándonos en los resultados obtenidos en los polímeros del Capítulo anterior de esta Memoria y en los trabajos previos que existen sobre *o*-hidroxipoliimidias^{69,70} y *o*-hidroxipoliimidias aromáticas^{71,72}, nos hemos planteado la posibilidad de estudiar cómo

tienen lugar los procesos de reorganización térmica cuando participan dos diaminas de distinta naturaleza y en diferentes proporciones en cada copolímero. Del mismo modo que ocurre en los homopolímeros, los procesos de conversión térmica transcurrirán para la familia de copoli-*o*-hidroxiamida-amidas por pérdida de agua y en el caso de copoli-*o*-aciloxiimida-imidas por descarboxilación de la unidad estructural del polímero junto con la pérdida de grupos derivados de la parte acetilada, dando lugar a la formación en cada caso de estructuras que denominaremos β -TR-PBO-PA/PBOs y α -TR-PBO-PI/PBOs respectivamente.

El mecanismo propuesto para el proceso de transformación en estado sólido de una *o*-hidroxipoliimida a β -TR-PBO ya ha sido discutido en el Capítulo anterior, no obstante en la siguiente figura se esquematiza el mecanismo de ciclodeshidratación:

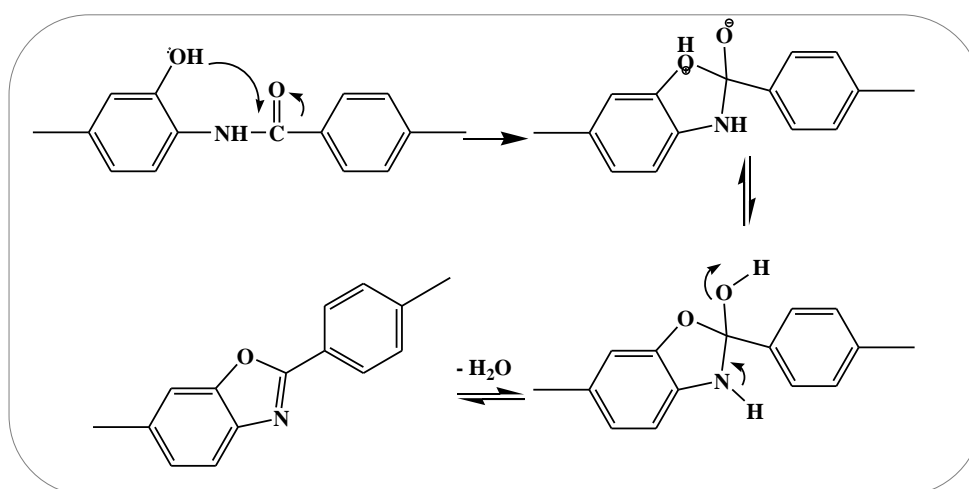


Figura 3.3.17.- Mecanismo de ciclodeshidratación térmica de poli-*o*-hidroxiamidas.

Así mismo, el mecanismo propuesto para la conversión a α -TR-PBO desde una *o*-aciloxiimida aromática puede producirse según se indica en el esquema A) o directamente a través del esquema B) sin pasar por la formación del OH:

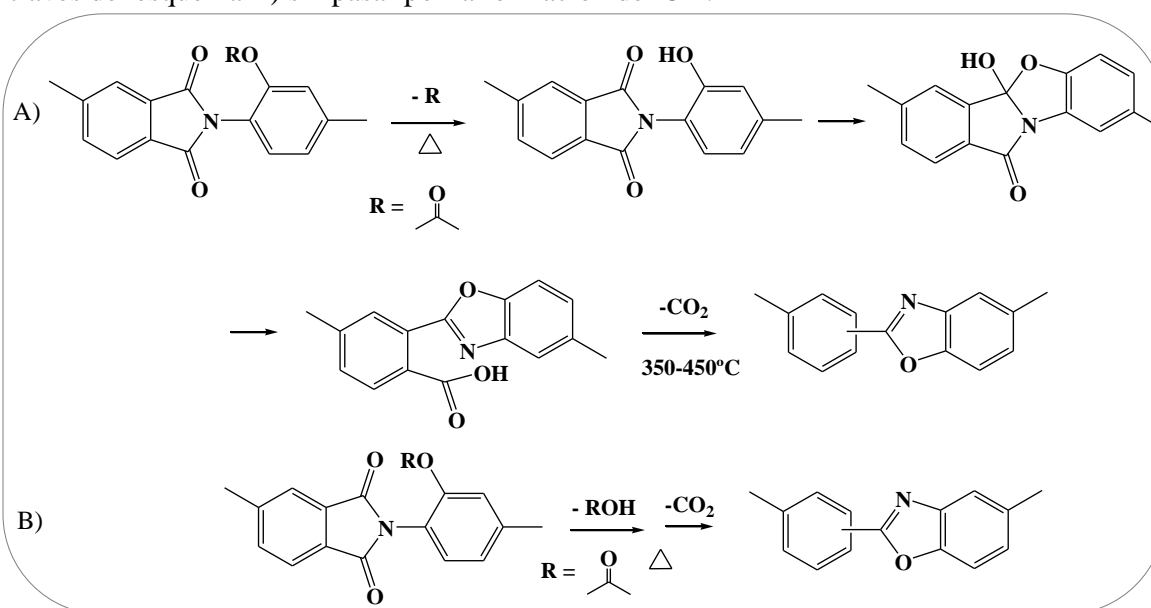


Figura 3.3.18.- Mecanismos de descarboxilación de poli-*o*-aciloxiimidias⁴⁹.

Park y col. en el año 2007 propusieron que el mecanismo de reestructuración en poliimidias que contengan grupos hidroxilo o tiol situados en posición *orto*, está influido principalmente por los factores que contribuyen al cambio estructural durante el proceso de reordenamiento térmico. Por un lado, el cambio conformacional en las cadenas del polímero puede producirse a partir de la reordenación de las mismas con pérdidas de CO₂ procedente de cada parte del grupo imida, lo que da lugar a dos isómeros en las posiciones meta o para, y por otro lado, la reubicación espacial que se produce en las cadenas poliméricas como consecuencia de este reordenamiento, conduce a la generación de elementos de volumen libre en la estructura. En el caso de poliimidias *orto*-funcionalizadas con grupos acetato, pivaloato o propanoato, el mecanismo de reestructuración transcurre en una primera etapa en la que se pierden los grupos R dando lugar al grupo hidroxilo libre, seguida de la correspondiente descarboxilación para formar el PBO final (Figura 3.3.18). En este tipo de TRs obtenidos a partir de poliimidias *orto*-funcionalizadas con grupos éster, aunque a priori la estructura química del PBO final es la misma que si el precursor fuese un poli-*o*-hidroxiimida, las propiedades de separación de gases en términos de permeabilidad son diferentes que las obtenidas para las poli-*o*-hidroxiimidias⁴⁹. Esto indica que aunque el método de imidación para obtener el precursor no influye de forma muy importante en las propiedades de separación de gases de estos polímeros intermedios, si lo hace el modo en el que transcurre el proceso de reorganización térmica desde una poli-*o*-hidroxiimida o desde una poli-*o*-aciloxiimida.

Por otro lado, también es fundamental a la hora de diseñar un material TR, tener en cuenta la temperatura a la cual se produce la ciclación y la historia térmica a la que se sometió el copolímero precursor. Estos dos factores influyen de forma importante en la formación de volumen libre en el polímero final, y por consiguiente en las propiedades de separación de gases finales de dicho material.

En nuestro caso, todas las muestras fueron sometidas a un tratamiento previo de secado para eliminar, en la mayor medida posible, tanto la humedad como el posible disolvente residual ocluido en las cadenas poliméricas. Este tratamiento previo fue similar al que se llevó a cabo con los homopolímeros, es decir que se sometieron las muestras a unas rampas de temperatura determinadas, sin sobrepasar en ningún caso las temperaturas críticas de los procesos de conversión a PBO.

Todos los experimentos de TGA se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno, sobre muestras de 3-6 mg y alcanzando una temperatura final de 800°C.

La discusión de este apartado se ha dividido en dos bloques que engloban a los distintos grupos de copolímeros:

A) Copoli-*o*-hidroxiamida-amidas y copoli-*o*-hidroxiamidas:

- a.1) Copoli-*o*-hidroxiamida-amidas y β -TR-PBO-PAs
- a.2) Copoli-*o*-hidroxiamidas y β -TR-PBO-PBOs

B) Copoli-*o*-aciloxiimida-(imidias) y homopoli-*o*-aciloxiimidias:

- b.1) Copoli-*o*-aciloxiimidias-imidas y α -TR-PBO-PIs
 b.2) Homopoli-*o*-aciloxiimidias, copoli-*o*-aciloxiimidias y α -TR-PBO-(PBOs)

A) COPOLI-*o*-HIDROXIAMIDA-AMIDAS y COPOLI-*o*-HIDROXIAMIDAS

a.1) Copoli-*o*-hidroxiamida-amidas y β -TR-PBO-PAs derivados.

Las gráficas obtenidas del análisis termogravimétrico de este grupo de copolímeros, mostraron en todos los casos dos etapas claramente diferenciadas correspondientes a la primera a la formación del β -TR-PBO-PA, y la segunda a la degradación del mismo.

A continuación se muestran en la tabla 3.3.5a los valores de inicio de la pérdida (T_{onset}), temperatura de máxima velocidad de pérdida obtenida de la curva diferencial (T_{max}), y % de pérdida en peso (teórico y experimental) para la conversión de copolímero a PBO de las cuatro copoli-*o*-hidroxiamida-amidas precursoras en la primera etapa de pérdida de peso (conversión a heterociclo).

Tabla 3.3.5a.- T_{onset} y T_{max} de copoli-*o*-hidroxiamida-amidas.

Polímero	Temperatura (°C)		% pérdida peso
	T_{onset}	T_{max}	
APAF-6FpDA-IP 75:25	265	290	7.3 (5.5)*
APAF-6FpDA-IP 50:50	250	275	3.7 (3.7)*
APAF-6FpDA-IP 25:75	250	285	4.3 (1.9)*
APAF-6FpDA-6F 50:50	305	325	1.7 (1.5)*

(*) Porcentajes de pérdida teóricos

Observando la tabla 3.3.5a se comprueba que en todos las copoli-*o*-hidroxiamida-amidas el proceso de conversión a heterociclo empieza por debajo de los 300°C, y sólo se da a esa temperatura o ligeramente por encima en el copolímero de composición APAF-6FpDA-6F 50:50. Hecho que era de esperar debido a la superior estabilidad de la cadena de poliamida formada por 6FpDA-6F frente a la 6FpDA-IP de la otra serie.

La incorporación de la diamina 6FpDA al homopolímero APAF-IP, modifica ligeramente el proceso de conversión a heterociclo. Las T_{onset} son muy similares pero disminuyen conforme la proporción de 6FpDA aumenta en la serie. Por otro lado, si se comparan los resultados obtenidos para el copolímero APAF-6FpDA-IP 50:50 con APAF-6FpDA-6F 50:50, se observa que la sustitución en esta serie del dicloruro IPC por el 6FC produce un aumento en la T_{onset} .

Con el fin de comparar estas estructuras de copolímeros con sus correspondientes homopolímeros, en la tabla 3.3.5b se han recogido las temperaturas a las que se produce la conversión a heterociclo en los homopolímeros (POHAs). Se observa que estas temperaturas son muy similares, comprendidas todas en el mismo rango.

Tabla 3.3.5b.- T_{onset} y T_{max} de poli-*o*-hidroxiamidas.

Polímero	Temperatura (°C)		% pérdida peso
	T_{onset}	T_{max}	
APAF-IP	240	295	10.7 (7.3)*
APAF-6F	255	280	9.3 (4.9)*

(*) Porcentajes de pérdida teóricos

Sin embargo, el intervalo de temperaturas que abarca el proceso de conversión térmica en las poli-*o*-hidroxiamidas va desde 275°C hasta 350°C, mientras que en las copoli-*o*-hidroxiamida-amidas este intervalo se inicia a temperaturas más bajas entre 265-305°C (dependiendo del copolímero), hasta alcanzar temperaturas aproximadas de 290-325°C donde se da por finalizada la etapa de conversión. En cualquier caso, la tendencia general es que la introducción de un tercer comonómero en la estructura del homopolímero reduce la temperatura de tratamiento térmico, temperatura que además viene determinada también por la estabilidad térmica de la cadena de poliamida formada en la estructura final.

Debido a que la transformación a heterociclo en las copoli-*o*-hidroxiamida-amidas también va acompañada de la pérdida de disolvente, se ha llevado a cabo un estudio comparativo de TGA-FTIR similar al realizado sobre los homopolímeros. En todas las muestras se ha realizado el estudio comparativo de TGA-FTIR a las temperaturas de 200°C, 275°C, 300°C, 325°C, 350°C, 375°C, 400°C, 425°C y 450°C. Como ejemplo ilustrativo el estudio se ha realizado sobre la copoli-*o*-hidroxiamida-amida **APAF-6FpDA-IP 75:25**. En la siguiente figura se muestran los termogramas de las muestras tratadas a 200 °C y 275°C.

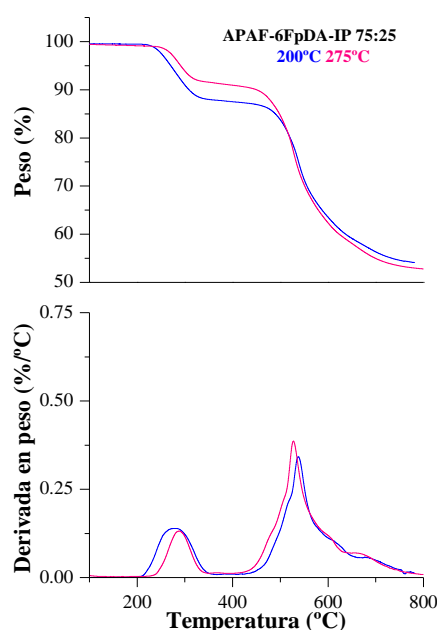


Figura 3.3.19.- Termogramas de APAF-6FpDA-IP 75:25 a 200°C y 275°C.

La muestra tratada a 200°C presenta una pérdida de 10.5% mientras que el porcentaje de pérdida de agua teórico para este polímero es 5.5%, sin embargo la muestra

tratada a 275°C el porcentaje de pérdida se ha reducido, en concreto es de un 7.1%. Como consecuencia la curva de la derivada se ve desplazada hacia la derecha en el termograma y la temperatura máxima (T_{\max}) de pérdida de peso aumenta con respecto a la de la muestra tratada a 200°C. La siguiente tabla resume los parámetros característicos de los termogramas.

Tabla 3.3.6.- T_{onset} , $T_{\text{máx}}$ y % pérdida de APAF-6FpDA-IP 75:25.

Polímero	T_{onset}	$T_{\text{máx}}$	% pérdida
APAF-6FpDA-IP 200°C	240	275	10.5 (5.5)*
APAF-6FpDA-IP 275°C	265	290	7.1 (5.5)*

()* Porcentajes de pérdida teóricos

La dificultad encontrada en separar los procesos de eliminación de disolvente y conversión a heterociclo, los cuales ocurren en un intervalo de temperaturas muy similares, obliga a buscar un tratamiento que permita, al mismo tiempo, eliminar la mayor parte de disolvente del polímero con la mínima conversión a heterociclo. Esta solución de compromiso implica encontrar un tratamiento térmico previo que alcance una temperatura ligeramente superior a la T_g de estos polímeros, consiguiendo así aumentar los movimientos moleculares entre las cadenas poliméricas y facilitar de este modo la pérdida del disolvente ocluido entre ellas, pero a su vez, esta temperatura debe ser inferior a la $T_{\text{máx}}$ de conversión del proceso, para garantizar que el porcentaje de conversión a polibenzoxazol en esta etapa sea mínimo.

Mediante el análisis de los espectros de IR realizados en el estudio de este proceso, se comprobó que existen diferencias significativas entre los espectros de las muestras tratadas a 200°C y 275°C con respecto a la muestra tratada hasta 375°C. Para el mismo copolímero de antes, **APAF-6FpDA-IP 75:25**, se compararon los espectros de una muestra a 275° con una muestra pirolizada a 375°C.

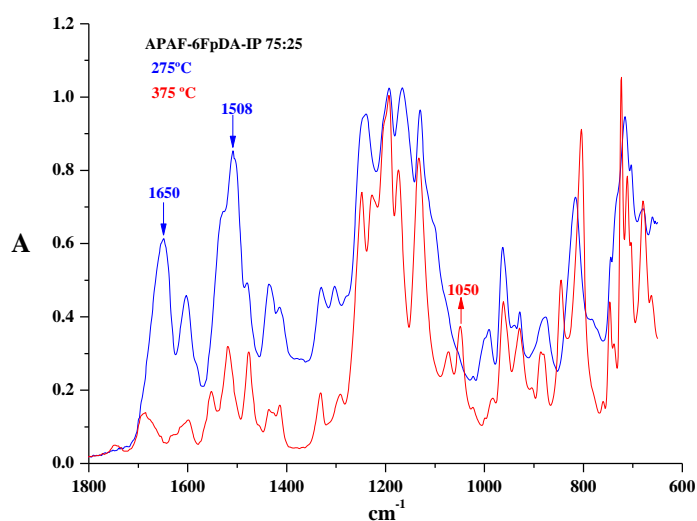


Figura 3.3.20.- Comparación de IR de APAF-6FpDA-IP 75:25 a 275°C y 375°C.

Las tres bandas señaladas en el espectro están relacionadas con el proceso de reestructuración, de manera que a la vez que disminuyen en intensidad las bandas pertenecientes al grupo carboxiamido (1650 y 1508 cm^{-1}), aumenta la banda de 1050 cm^{-1} del grupo C-O-C del ciclo de polibenzoxazol.

Del mismo modo que se realizó en los homopolímeros, se han representado los tratamientos térmicos a las diferentes temperaturas a las que ha sido tratadas las muestras en el análisis termogravimétrico y la intensidad de las bandas de los espectros de IR, observándose que a temperaturas de 250°C no hay variación en estas intensidades, pero que cuando se alcanzan los 275°C comienza la reacción de transformación y la intensidad de la banda de 1050 cm^{-1} va aumentando con la temperatura a la vez que disminuyen las de 1508 cm^{-1} y 1650 cm^{-1} . La transformación completa a polibenzoxazol tiene lugar a 375°C . En la siguiente gráfica se observa la variación de la intensidad de las bandas en IR con respecto a los tratamientos térmicos realizados.

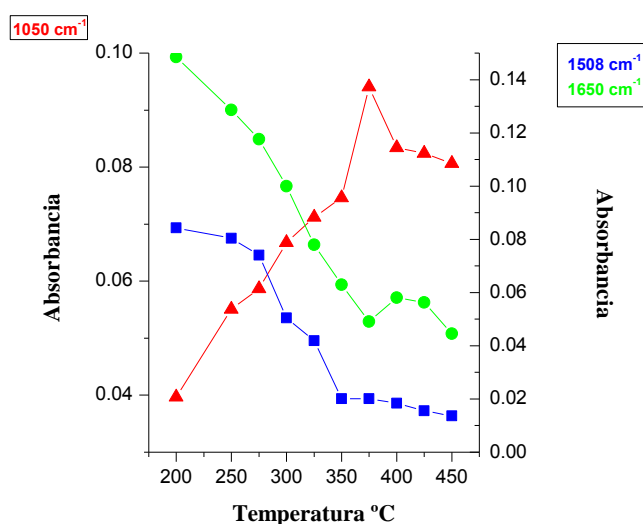


Figura 3.3.21.- IR vs tratamientos térmicos APAF-6FpDA-IP 75:25.

Representando las bandas de absorción en IR y la curva derivada de TGA también se puede comprobar que cuando se inicia la pérdida de peso en TGA todavía no ha habido cambios en IR, hecho que confirma una vez más que lo que se pierde al principio del proceso de conversión es disolvente residual. A continuación se muestra la gráfica correspondiente al mismo ejemplo que estamos tratando en la discusión:

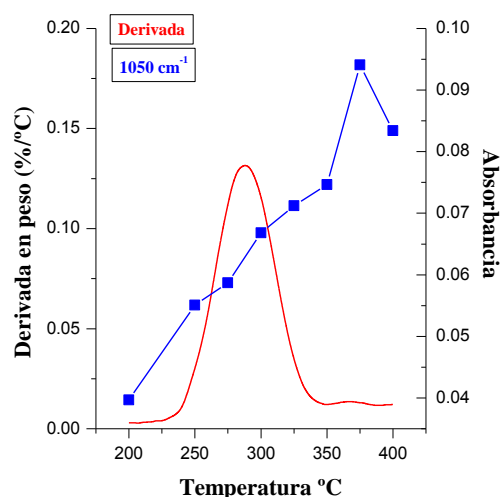


Figura 3.3.22.- Bandas absorción IR vs derivada de TGA APAF-6FpDA-IP 75:25.

De este estudio como conclusión general se puede decir que todas las copoli-*o*-hidroxiamida-amidas son capaces de sufrir procesos de reorganización térmica en estado sólido que conducen a la formación de β -TR-PBO-PAs, siendo el tratamiento térmico al cual deben ser sometidas similar en todas ellas, iniciándose el proceso a una temperatura entorno a 260°C y alcanzando la conversión total a 375°C.

Debido a la complejidad que existe en la eliminación completa del disolvente en estos sistemas, se ha admitido como solución de compromiso, que las muestras consideradas como copoli-*o*-hidroxiamida-amidas precursoras en el estudio, han sufrido un pequeño porcentaje de conversión a TR.

El estudio termogravimétrico realizado a los β -TR-PBO-PAs preparados a partir de los copoli-*o*-hidroxiamida-amidas, se muestra en la tabla que aparece a continuación. En ella se recogen los valores de temperaturas T_{onset} , T_{max} , $T_{d5\%}$ y % R_c (800°C), para cada uno de los β -TR-PBO-PAs formados.

Tabla 3.3.7a.- T_{onset} , T_{max} , $T_{d5\%}$ y R_c de β -TR-PBO-PAs.

Polímero β -TR-PBO-PA	Temperatura (°C)			% R_c (800°)
	T_{onset}	T_{max}	$T_{d5\%}$	
APAF-6FpDA-IP 75:25	495	530	485	58
APAF-6FpDA-IP 50:50	440	460	445	54
APAF-6FpDA-IP 25:75	430	445	420	45
APAF-6FpDA-6F 50:50	480	515	455	52

A continuación se muestran las curvas termogravimétricas para cada serie de copolímeros β -TR-PBO-PAs:

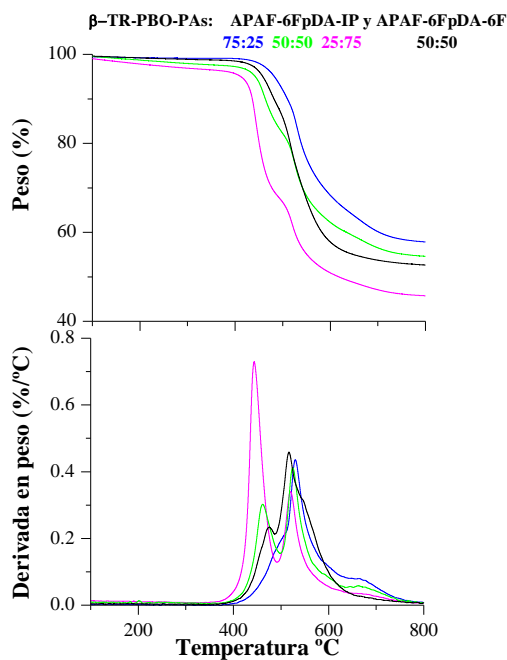


Figura 3.3.23.- TGA de β -TR-PBO-PAs.

En la tabla 3.3.7b se recogen las temperaturas obtenidas del análisis termogravimétrico de los β -TR-PBOs derivados de los correspondientes homopolímeros POHAs, para ser comparados con los copolímeros β -TR-PBO-PAs.

Tabla 3.3.7b.- T_{onset} , T_{max} , $T_{d5\%}$ y R_c de β -TR-PBOs derivados de homo y copolímeros.

Polímero TR- β -PBO	Temperatura (°C)			% R_c (800°)
	T_{onset}	T_{max}	$T_{d5\%}$	
APAF-IP	518	539	506	58
APAF-6F	503	525	490	56

En la figura 3.3.24 se pueden observar las curvas termogravimétricas de la serie de β -TR-PBO-PAs junto con la del β -TR-PBO APAF-IP.

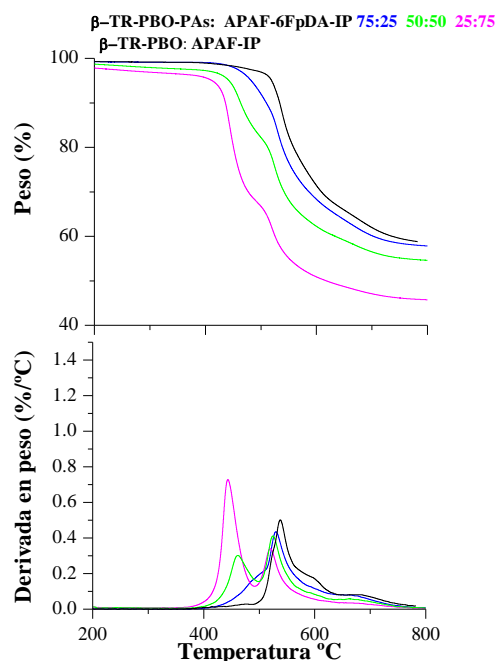


Figura 3.3.24.- TGA de β -TR-PBO-PAs (APAF-6FpDA-IP) y β -TR-PBO (APAF-IP).

En base a estos resultados todos los β -TR-PBO-PAs derivados de las copoli-*o*-hidroxiamida-amidas son también estructuras con elevadas estabilidades térmicas^{60,61}. Sin embargo, la estabilidad térmica en este tipo de polímeros viene limitada por la estabilidad de la cadena polimérica de poliamida. No obstante, este método abre una nueva vía para conseguir materiales TRs, que permite llevar a cabo su preparación a temperaturas más bajas que las que se necesitan para preparar los β -TR-PBOs.

a.2) Copoli-*o*-hidroxiamidas y β -TR-PBO-PBOs derivados

La segunda familia de copolímeros preparada consiste en la combinación de dos TR-diaminas diferentes, APAF y APA, con un tercer comonómero que es el dicloruro de ácido 6FC, dando lugar a la serie de copoli-*o*-hidroxiamidas APAF-APA-6F y β -TR-PBO-PBOs derivados.

Igual que en el análisis del grupo anterior, los termogramas de este grupo de copolímeros, mostraron dos etapas diferenciadas correspondientes la primera a la formación del β -TR-PBO-PBOs, y la segunda a la degradación del mismo.

En las tabla 3.3.8a se muestran los valores de inicio de la pérdida (T_{onset}), temperatura de máxima velocidad de pérdida obtenida de la curva diferencial (T_{max}), y % de pérdida en peso (teórico y experimental) para la conversión de copolímero a PBO de las tres copoli-*o*-hidroxiamidas precursoras en la primera etapa de pérdida de peso, correspondiente a la formación de las unidades de benzoxazol.

Tabla 3.3.8a.- T_{onset} y T_{max} de copoli-*o*-hidroxiamidas.

Polímero	Temperatura (°C)		% pérdida peso
	T_{onset}	T_{max}	
APAF-APA-6F 66:33	245	270	5.3 (10.1) *
APAF-APA-6F 50:50	295	320	5.8 (5.3) *
APAF-APA-6F 33:66	230	260	7.1 (5.5) *

(*) Porcentajes de pérdida teóricos

En este grupo de copoli-*o*-hidroxiamidas el inicio del proceso de reestructuración también ocurre por debajo de los 300°C.

En la siguiente tabla se recogen los valores de las temperaturas a las que se produce la conversión a heterociclo en los homopolímeros (POHAs) correspondientes a esta serie.

Tabla 3.3.8b.- T_{onset} y T_{max} de poli-*o*-hidroxiamidas.

Polímero	Temperatura (°C)		% pérdida peso
	T_{onset}	T_{max}	
APAF-6F	255	280	9.3 (4.9) *
APA-6F	225	280	11.3 (4.9) *

(*) Porcentajes de pérdida teóricos

El intervalo de temperaturas en ambos grupos es similar, sin embargo, en este caso la introducción de una segunda TR-diamina (APA) en el homopolímero no produce una disminución clara de las T_{onset} conforme aumenta la proporción de esta en el copolímero, si no que dependiendo de su composición y tomando como referencia el homopolímero APAF-6F, cuando la proporción de diamina APA presente en el copolímero es mayor que la de APAF (APAF-APA 33:66), la T_{onset} disminuye más que cuando la concentración de la diamina APAF es superior a la de APA (APAF-APA 66:33). Por tanto, el proceso de conversión a heterociclo en el primer caso parece que se da primero en la parte de la cadena que corresponde a la diamina APA y en que la parte correspondiente a la diamina APAF se da posteriormente. Teniendo en cuenta que las temperaturas de conversión para los homopolímeros derivados de la diamina APA son menores que las de los derivados de la diamina APAF, es obvio que los copolímeros en los cuales la diamina APA se encuentra en mayor proporción tengan una temperatura de conversión inferior.

Todos estos procesos están influenciados por la presencia de disolvente, que en el mejor de los casos, cuando se consigue eliminar la mayor parte de él, parte del polímero ya se ha transformado a heterociclo. Por ello, es necesario también encontrar un tratamiento térmico previo que permita eliminar ese disolvente procurando que la muestra se transforme lo menos posible.

A continuación se muestran las curvas termogravimétricas de dos muestras tratadas a 200°C y a 275°C del copolímero APAF-APA-6F 33:66. La muestra tratada a 200°C se

mantuvo a esa temperatura durante 60 minutos, eliminándose aproximadamente un 5% del disolvente residual, y a continuación se dejó enfriar para someterla al mismo tratamiento que la muestra tratada a 275°C.

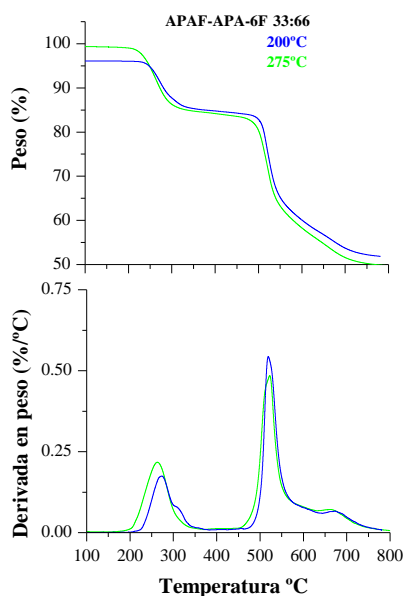


Figura 3.3.25.- Termogramas de APAF-APA-6F 33:66 a 200°C y 275°C.

La muestra tratada a 200°C presenta una pérdida de 10.6% mientras que el porcentaje de pérdida de agua teórico para este polímero es 5.5%. En la otra muestra tratada a 275°C el porcentaje de pérdida se ha reducido hasta un 7.1%. La siguiente tabla resume los parámetros característicos de los termogramas.

Tabla 3.3.9.- T_{onset} , T_{max} y % pérdida de APAF-APA-6F 33:66 a 200°C y 275°C.

Polímero	T_{onset}	T_{max}	% pérdida
APAF-APA-6F 200°C	245	275	10.6 (5.5)*
APAF-APA-6F 275°C	295	320	7.1 (5.5)*

(*) Porcentajes de pérdida teóricos

Mediante el análisis de los espectros de IR realizados en el estudio de este proceso, se comprobó que existen diferencias significativas entre los espectros de las muestras tratadas a 200°C y 275°C con respecto a la muestra tratada hasta 375°C. Para el mismo copolímero de antes, APAF-APA-6F 33:66, se compararon los espectros de una muestra a 275°C con una pirolizada a 375°C.

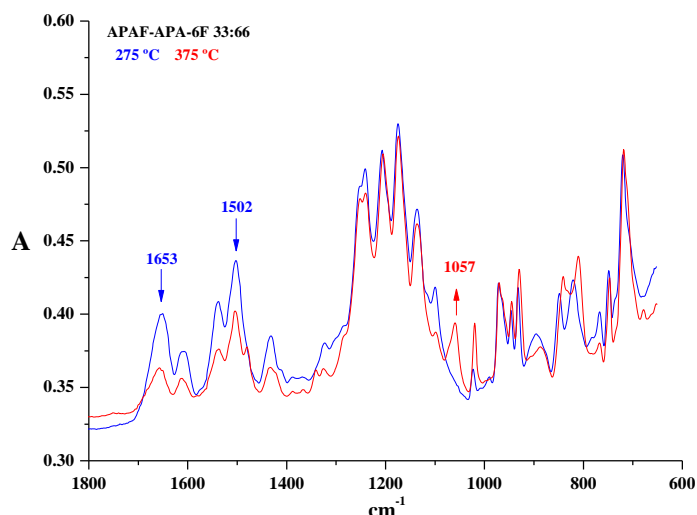


Figura 3.3.25.- Comparación de IR de APAF-APA-6F 33:66 a 275°C y 375°C.

Se observa cómo las tres bandas relacionadas con el proceso de reestructuración cambian de la misma manera que en las copoli-*o*-hidroximida-amidas, es decir, a la vez que disminuye la intensidad de las bandas del grupo carboxamido (1653 y 1502 cm^{-1}), aumenta la banda de 1057 cm^{-1} del grupo C-O-C del ciclo de polibenzoxazol.

Los resultados obtenidos en estudio comparativo de TGA-FTIR en este grupo de copoli-*o*-hidroxiamidas, ha sido similar al de las copoli-*o*-hidroximida-amidas, con la única diferencia de que el proceso de conversión a heterociclo en las copoli-*o*-hidroxiamidas se inicia antes, es decir a temperaturas ligeramente inferiores que lo que ocurría con las copoli-*o*-hidroximida-amidas.

En este caso la formación cuantitativa de los derivados β -TR-PBO-PBOs se alcanza en torno a los 350°C, siendo el tratamiento térmico al cual deben ser sometidas similar en todas ellas.

El estudio termogravimétrico realizado a los β -TR-PBO-PBOs preparados a partir de los copoli-*o*-hidroxiamidas, se muestra en las tablas que aparecen a continuación. En ellas se recogen los valores de temperaturas T_{onset} , T_{max} , $T_{d5\%}$ y % R_c (800°C), para cada uno de los β -TR-PBO-PBOs formados.

Tabla 3.3.10a.- T_{onset} , T_{max} , $T_{d5\%}$ y R_c de β -TR-PBO-PBOs.

Polímero β -TR-PBO-PBO	Temperatura (°C)			% R_c (800°)
	T_{onset}	T_{max}	$T_{d5\%}$	
APAF-APA-6F 66:33	500	520	500	56
APAF-APA-6F 50:50	495	515	500	60
APAF-APA-6F 33:66	500	525	505	59

Para poder comparar estos copolímeros con sus homopolímeros, a continuación se recogen en la tabla 3.3.10b las T_{onset} , T_{max} , $T_{\text{d5\%}}$ y R_c de β -TR-PBOs.

Tabla 3.3.10b.- T_{onset} , T_{max} , $T_{\text{d5\%}}$ y R_c de β -TR-PBOs derivados de homopolímeros.

Polímero TR- β -PBO	Temperatura (°C)			% R_c (800°)
	T_{onset}	T_{max}	$T_{\text{d5\%}}$	
APAF-6F	500	525	490	56
APA-6F	475	520	490	56

En la figura 3.3.26 se puede observar las gráficas de TGA para la serie de β -TR-PBO-PBOs comparada con el β -TR-PBOs APAF-6F.

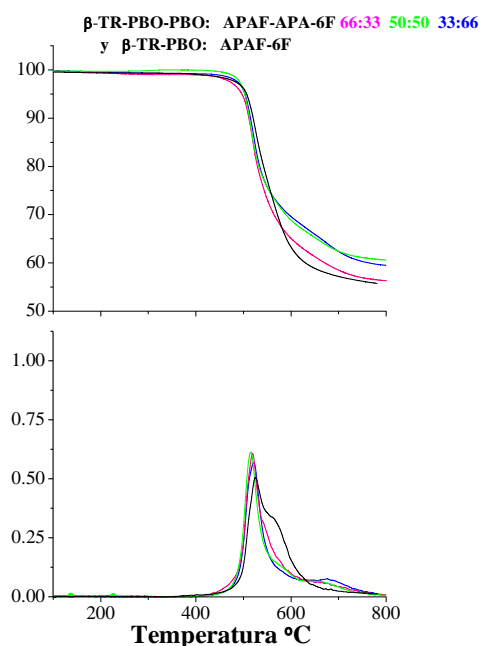


Figura 3.3.26.- TGA de β -TR-PBO-PBOs (APAF-APA-6F) y β -TR-PBO (APAF-6F) .

Al contrario que en la familia de β -TR-PBO-PAs, este tipo de sistemas no presentan limitación en su estabilidad térmica a causa de la cadena de poliamida, de manera que las extraordinarias propiedades térmicas que se observan se deben principalmente a la mayor proporción de unidades de polibenzoxazol.

A continuación se muestran las curvas termogravimétricas para cada serie de copolímeros β -TR-PBO-PBOs:

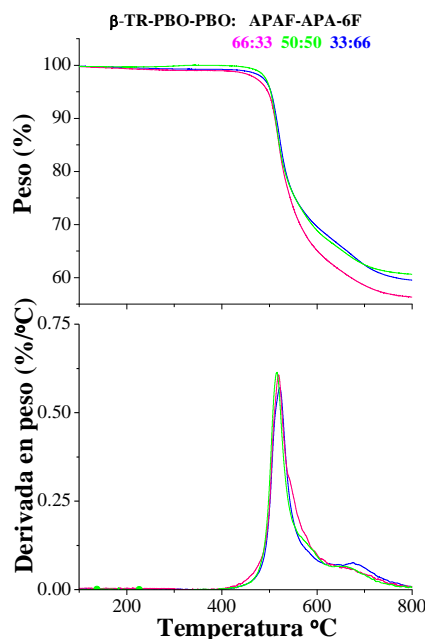


Figura 3.3.27.- TGA de β -TR-PBO-PBOs.

B) COPOLI-*o*-ACILOXIIMIDAS-IMIDAS.

*b.1) Copoli-*o*-aciloxiimidas-imidas y β -TR-PBO-PIs derivados*

El estudio termogravimétrico realizado para la familia de copoli-*o*-aciloxiimida-imidas nos ha permitido evaluar las condiciones óptimas a las que hay que someter a estos copolímeros para lograr su conversión a α -TR-PBO-PI.

En los termogramas obtenidos para las tres copoli-*o*-aciloxiimida-imidas preparadas se observan tres regiones de pérdida de peso diferenciadas. La primera zona (T_{TR1}) alcanza hasta los 300°C. En esta primera etapa probablemente se esté eliminando parte del disolvente residual de la muestra, junto con la posible conversión de algunos de los grupos acetato a grupos hidroxilo que se produce como consecuencia de la presencia de agua a nivel de trazas en el copolímero^{45,42}. Estos grupos OH serán los precursores para la conversión final a polibenzoxazol. La segunda región (T_{TR2}), presenta una pérdida de masa considerable que se relaciona con el proceso de reorganización térmica. En esta etapa se produce la pérdida de dos moléculas de CO₂ por cada unidad repetitiva para dar lugar a la formación del PBO. El mecanismo de ciclación propuesto por varios investigadores^{40,72,73} consiste en el ataque por parte del grupo hidroxilo situado en posición orto al grupo carbonilo de la imida, formándose un anillo intermedio condensado, que finalmente por descarboxilación conduce a la formación del correspondiente ciclo de benzoxazol. En la tercera zona (T_{TR3}), se observa una pérdida de masa continuada que aumenta de forma lineal con el tiempo. Esta etapa se identifica con la degradación y descomposición de las unidades de α -TR-PBO-PI.

A continuación en la tabla 3.3.11 se recogen los datos de las T_{TR} identificadas en el proceso de reestructuración térmica y los porcentajes de pérdida de peso correspondientes a las copoli-*o*-aciloxiimida-imidas sintetizadas.

Tabla 3.3.11.- T_{TR} y % pérdida de peso en copoli-*o*-aciloxiimida-imidas.

Polímero	Temperatura (°C)			% pérdida peso total
	T_{TR1}	T_{TR2}	T_{TR3}	
APAF-6FpDA-6FDA 66:33	320	410	462	12.8 (8.2)*
APAF-6FpDA-6FDA 50:50	313	403	456	10.8 (6.4)*
APAF-6FpDA-6FDA 33:66	325	399	447	8.7 (4.4)*

(*) Porcentajes de pérdida teóricos, T_{TR1} (inicio), T_{TR2} (máximo), T_{TR3} (fin)

El problema encontrado en la evaluación de estas muestras fue, como parece ser habitual en estos materiales, que el tratamiento térmico previo al que fueron sometidas, no fue suficiente como para eliminar la mayor parte del disolvente residual presente en ellas y cómo consecuencia los porcentajes de pérdida de peso total experimentales son más elevados de lo esperado. En este tratamiento térmico se tendrían que haber alcanzado temperaturas de 280°C para asegurar la mayor eliminación de disolvente posible, y en la práctica sólo se alcanzó la temperatura de 250°C, que evidentemente parece ser insuficiente para lograr el objetivo deseado en esta etapa.

En la siguiente figura se muestran como ejemplo los termogramas obtenidos de la muestra APAF-6FpDA-6FDA 66:33 tratada a 200°C y 350°C. La evaluación de estas membranas con un porcentaje importante de disolvente inicial, dificulta la separación de las etapas involucradas en el proceso de reorganización térmica, por este motivo, es necesario aclarar que si bien el objetivo final es conseguir una estructura de polibenzoxazol, también es necesario conocer cómo transcurren las etapas intermedias del proceso de reestructuración en fase sólida para poder encontrar relaciones entre estructura y propiedades que permitan diseñar materiales a medida de manera racional. Se han elegido estas temperaturas para poder comparar las pérdidas de masa que sufre la muestra cuando está inicialmente como PIOAc (200°C), y cuando parte del polímero ya ha empezado a evolucionar hacia PBO (350°C). En la muestra tratada a 200°C se pueden diferenciar hasta cuatro velocidades máximas de pérdidas consecutivas de masa sobre 270°C, 375°C, 435°C y 515°C, mientras que en la muestra sometida a 350°C, sólo se observan dos zonas de pérdida de peso a 435°C y 515°C. Es evidente que los procesos de eliminación de disolvente como de conversión a PBO se solapan, no obstante si se puede afirmar que el proceso de conversión térmica a PBO se está dando mayoritariamente en un intervalo de temperaturas comprendido entre 350-425°C.

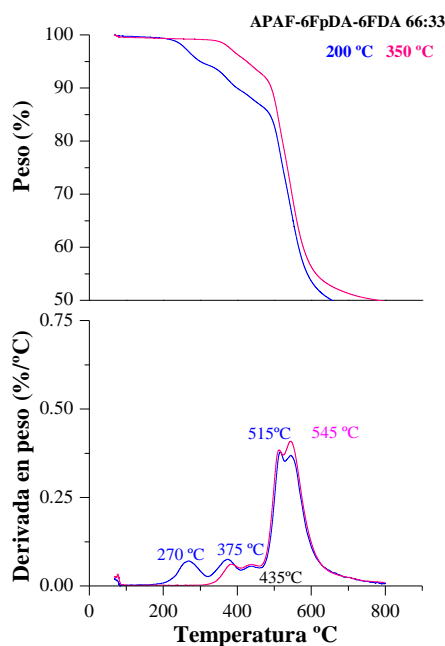


Figura 3.3.28.- Termogramas de APAF-6FpDA-6FDA 66:33 a 200°C y 275°C.

Todas las muestras de copoli-*o*-aciloxiimida-imidas tratadas a 200°C y 275°C mostraron el mismo tipo de termogramas, es decir todas arrastran el problema del disolvente no eliminado. A continuación en la figura 3.3.28 se pueden observar las curvas termogravimétricas obtenidas de las tres copoli-*o*-aciloxiimida-imidas tratadas a 350°C.

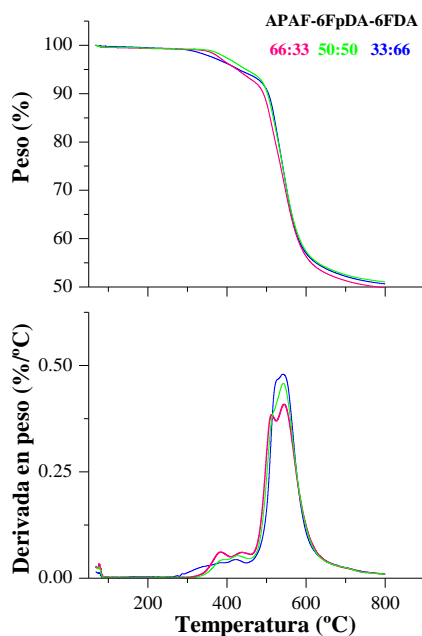


Figura 3.3.29.- Termogramas de la serie APAF-6FpDA-6FDA a 350°C.

Con el fin de poder comprobar en qué intervalo de temperaturas se produce el proceso de conversión a α -TR-PBO en este tipo de sistemas, se han comparado tres muestras tratadas a diferentes temperaturas (200°C, 350°C y 400°C) por FTIR, y así

observar cómo varían las bandas características de las copoli-*o*-aciloxiimida-imidas frente a las de polibenzoxazol.

En la figura 3.3.30 se puede observar por comparación de los espectros de FTIR, la desaparición de las bandas de 1726 y 1783 cm^{-1} (imida) y la aparición de las bandas correspondientes al ciclo de benzoxazol (1480 y 1060 cm^{-1}) a medida que aumenta la temperatura de 200 a 400°C.

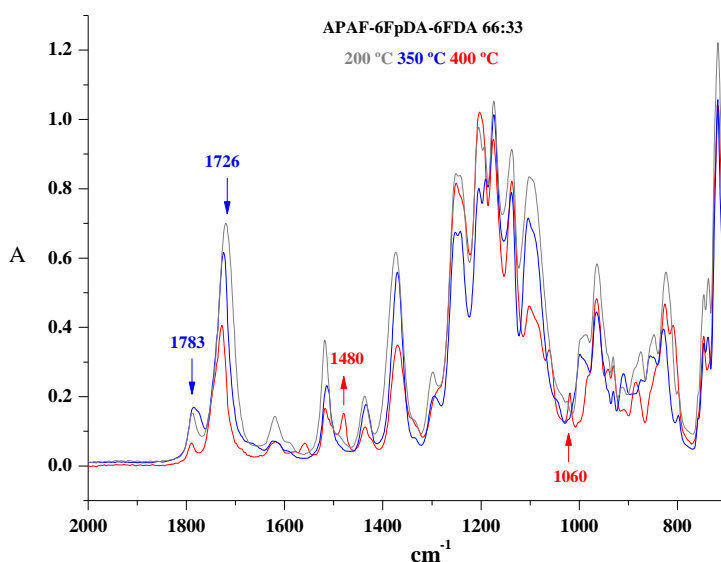


Figura 3.3.30.- FTIR APAF-6FpDA-6FDA 66:33 a 200°C, 350°C y 400°C.

En la muestra tratada a 400°C, se observa además de la presencia de las bandas características del heterociclo, la banda de 1783 cm^{-1} (con menor intensidad) correspondiente a la presencia de la cadena de poliimida (6FpDA-6FDA).

Con estos datos y junto con el análisis termogravimétrico, se puede concluir que en todas las copoli-*o*-aciloxiimida-imidas el proceso de conversión térmica a PBO se produce en el mismo rango de temperaturas (350-425)°C, siendo la pérdida de peso más acusada cuanto mayor es el porcentaje de diamina APAF en el copolímero⁵¹, indicando que la reacción de conversión de *o*PIOAc-PI a α -TR-PBO-PI está dominada por la parte de cadena *o*PIOAc (pérdida de dos unidades de CO_2), aunque al mismo tiempo también está influenciada por la estabilidad de la otra parte de la cadena polimérica, que en este caso, por tratarse de una poliimida con elevado peso molecular, también es elevada.

Para finalizar el estudio termogravimétrico del grupo de copoli-*o*-aciloxiimida-imidas, a continuación en la tabla 3.3.12 se recogen los resultados obtenidos de las curvas de descomposición térmica de los α -TR-PBO-PI derivados.

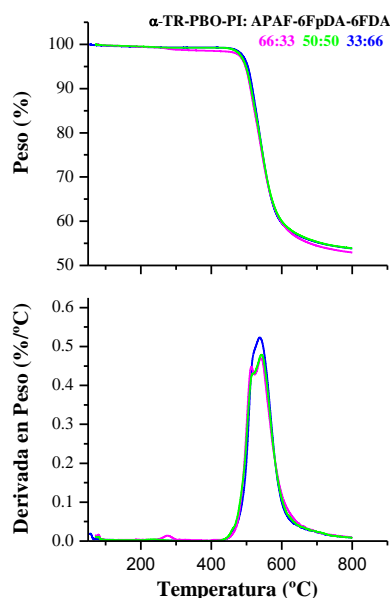
Tabla 3.3.12.- T_{onset} , T_{max} , $T_{d5\%}$ y R_c de α -TR-PBO-PIs.

Polímero α -TR-PBO-PI	Temperatura (°C)			% R_c (800°)
	T_{onset}	T_{max}	$T_{d5\%}$	
APAF-6FpDA-6FDA 66:33	495	540	505	53
APAF-6FpDA-6FDA 50:50	490	535	490	54
APAF-6FpDA-6FDA 33:66	500	540	535	54

No hay diferencias significativas en las temperaturas T_{onset} y $T_{m\acute{a}x}$ entre los tres α -TR-PBO-PIs. Todos presentan un comportamiento térmico muy similar..

En definitiva, todos ellos son sistemas con excelentes propiedades térmicas y a la vista de estos resultados, parece ser que los procesos de conversión se han dado de forma completa en cada uno de ellos, logrando así una nueva vía de obtención de materiales TR a temperaturas inferiores a las citadas en la bibliografía^{35,44,50,51,80,81}.

La figura 3.3.31 muestra los termogramas de todas las muestras tratadas hasta 400°C. En ellas se observa un comportamiento térmico similar para los tres α -TR-PBO-PIs

Figura 3.3.31.- Curvas de descomposición para los α -TR-PBO-PIs.

b.2) Homopoli-*o*-aciloxiimidas, copoli-*o*-aciloxiimida y α -TR-PBO-(PBOs)

En este grupo de polímeros el estudio termogravimétrico realizado ha permitido evaluar las condiciones óptimas a las que hay que someter a estos copolímeros para lograr su conversión a α -TR-PBO-PBO y α -TR-PBO.

A continuación en la tabla 3.3.13. se recogen los datos de las T_{TR} identificadas en el proceso de reestructuración térmica y los porcentajes de pérdida de peso correspondientes a las homopoli-*o*-aciloxiimidas y copoli-*o*-aciloxiimida sintetizadas.

Tabla 3.3.13.- T_{TR} y % pérdida de peso en homopoli-*o*-aciloxiimidas y copoli-*o*-aciloxiimida sintetizadas.

Polímero	Temperatura (°C)			% pérdida peso total
	T_{TR1}	T_{TR2}	T_{TR3}	
APAF--6FDA	353	502	514	15.3 (15.8)*
APA-6FDA	401	540	-	17.9 (18.6)*
APAF-APA-6FDA 50:50	368	395	515	13.6 (12.4)*

(*) Porcentajes de pérdida teóricos, T_{TR1} (inicio), T_{TR2} (máximo), T_{TR3} (fin)

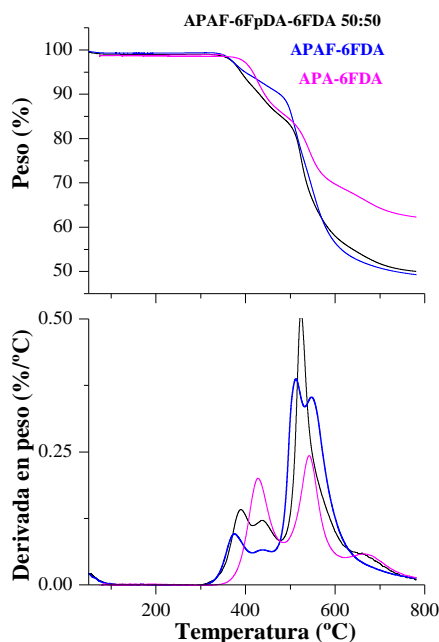
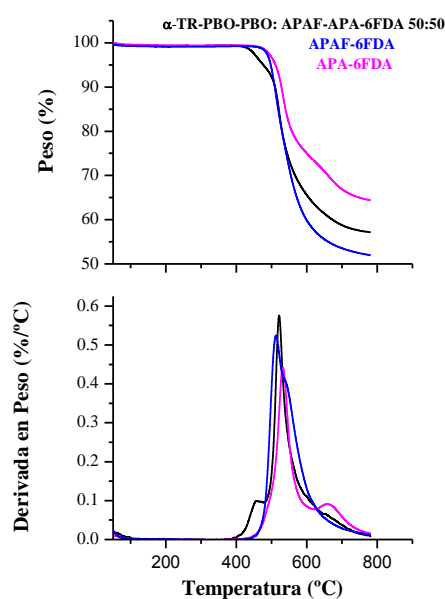


Figura 3.3.32.- Termogramas de homopolímeros y copolímero precursores.

Tabla 3.3.14.- T_{onset} , T_{max} , $T_{d5\%}$ y R_c de α -TR-PBO-(PBO)s.

α -TR-PBO(PBO)	Temperatura (°C)			% R_c (800°)
	T_{onset}	T_{max}	$T_{d5\%}$	
APAF-6FDA	492	514	498	52
APA-6FDA	509	533	511	65
APAF-APA-6FDA 50:50	499	522	478	57

Figura 3.3.33.- Curvas de descomposición para los α -TR-PBO-(PBO)s.

Calorimetría diferencial de barrido: DSC

La caracterización por DSC realizada sobre las membranas de los copolímeros preparados se realizó siguiendo las condiciones descritas en el apartado 3.2.8.1b efectuando dos barridos.

Debido a la presencia de un porcentaje de disolvente residual ocluido en las cadenas de los copolímeros la determinación exacta de los valores de T_g preparados resultó ser compleja. Para conseguir la mayor parte de eliminación de este disolvente en la muestra es necesario utilizar temperaturas superiores al valor de T_g , y a esas temperaturas debe entenderse que se producirá en una determinada cuantía (no muy elevada) la conversión a heterociclo. Por esta misma razón se efectuó un estudio comparativo TGA-DSC-FTIR que permite comprobar una vez más el continuo cambio al que está sometido el valor de T_g de cada copolímero por la presencia del disolvente.

La discusión de este apartado se ha dividido en cuatro subapartados correspondientes uno a copoli-*o*-hidroxiamidas-amidas, el segundo a copoli-*o*-

hidroxiamidas, el tercero a a copoli-*o*-aciloxiimididas-imidas y el último a copoli-*o*-aciloxiimida 50:50. En cada subapartado, se han evaluado y comparado los valores de Tg para los copolímeros precursores, β -TR-PBO-PAs, β -TR-PBO-PAs, α -TR-PBO-PIs y α -TR-PBO-PBO derivados y homopolímeros correspondientes..

A) Copoli-*o*-hidroxiamidas-amidas y β -TR-PBO-PAs

El estudio comparativo TGA-DSC-FTIR llevado a cabo en todas las muestras, ha permitido constatar el continuo cambio al que está sometido el valor de Tg de cada copoli-*o*-hidroxiamida-amida debida a la presencia del disolvente.

Para ello se ha construido la siguientes gráficas. En la primera figura se compara la banda de absorción de 1050 cm^{-1} frente a la variación de la Tg en función de la temperatura. La banda de 1050 cm^{-1} se ha tomado como referencia del análisis espectroscópico, ya que su presencia confirma de forma unívoca la existencia de unidades de benzoxazol en la estructura. Como ejemplo se ha elegido el copolímero **APAF-6FpDA-IP 75:25**.

En esta gráfica se puede observar que los cambios en Tg no coinciden con la curva derivada de TGA de la muestra tratada a 275°C , ya que al principio cuando se elimina el disolvente, la Tg varía poco. Sin embargo, cuando se produce la transformación a polibenzoxazol el valor de Tg aumenta. Los valores de Tg de la muestra tratada a 200°C son mucho menores que las de la muestra tratada a 275°C , como consecuencia de la mayor eliminación previa del disolvente en ésta última.

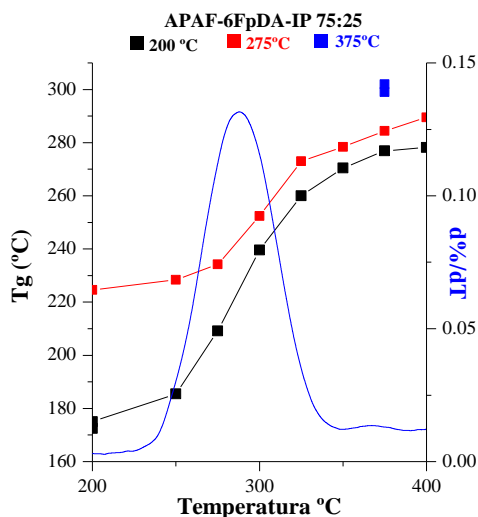


Figura 3.3.34.- Variación de la Tg en función de la temperatura.

En el siguiente gráfico se han comparado la evolución de los valores de Tg de dos muestras tratadas a 275°C y 375°C frente a los cambios que sufren las bandas características del grupo amida en el proceso de transformación a PBO en FTIR. Se observa cómo estas dos bandas (1650 y 1508 cm^{-1}) disminuyen a medida que va aumentando el valor de Tg con la temperatura, es decir conforme se van formando las unidades de benzoxazol.

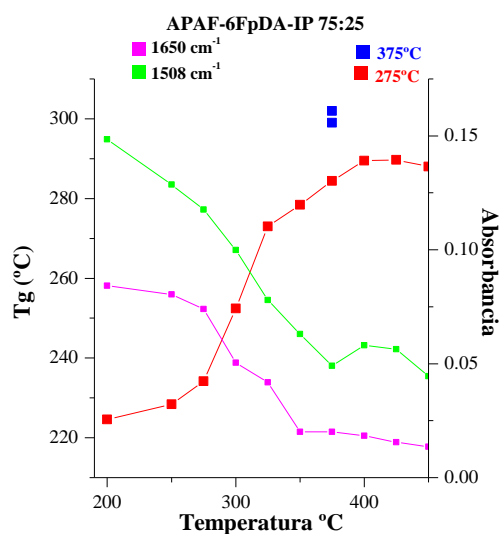


Figura 3.3.35.- Variación de la Tg en función de la temperatura vs banda de FTIR.

En cualquier caso, los valores de Tg más próximos al valor real para las copoli-*o*-hidroxiamida-amidas serían los obtenidos en las muestras tratadas hasta 275°C; y no puede descartarse que a esa temperatura se haya iniciado ya la reestructuración térmica al PBO.

En la tabla 3.3.15 se recogen los valores de Tg (aproximados debido a lo comentado anteriormente) para cada una de las copoli-*o*-hidroxiamida-amidas sintetizadas, así como la de los β -TR-PBO-PAs derivados de ellas, y en la tabla 3.3.15 los valores de Tg correspondientes a los homopolímeros.

Tabla 3.3.15.- Tg aproximadas de co-POHAs y β -TR-PBO-PAs.

Polímero	Tg	β -TR-PBO-PA	Tg
APAF-6FpDA-IP 75:25	234	APAF-6FpDA-IP 75:25	302
APAF-6FpDA-IP 50:50	242	APAF-6FpDA-IP 50:50	293
APAF-6FpDA-IP 25:75	233	APAF-6FpDA-IP 25:75	278
APAF-6FpDA-6F 50:50	279	APAF-6FpDA-6F 50:50	296

Tabla 3.3.16.- Tg aproximadas de POHAs y sus β -TR-PBOs.

POHA	Tg	β -TR-PBO	Tg
APAF-IP	234	APAF-IP	308
APAF-6F	264	APAF-6F	318
6FpDA-6F	228	-	-

A la vista de los resultados, parece ser que la introducción de la diamina 6FpDA en el sistema, no modifica sustancialmente el valor de Tg de las copoli-*o*-hidroxiamida-amidas precursoras, sin embargo, este hecho sí influye en la reacción de conversión a heterociclo,

puesto que todos los β -TR-PBO-PAs obtenidos a partir de estas copoliamidas, presentan valores de Tg más bajos que los correspondientes β -TR-PBOs derivados de los homopolímeros. Esto es debido a la menor rigidez de la cadena de poliamida cuando se compara con la cadena de polibenzoxazol y de este modo disminuye la Tg. Además, en la serie de los β -TR-PBO-PAs formados también se observa que, el valor de la Tg se reduce a medida que disminuye la proporción de diamina APAF en el copolímero.

El mismo efecto se observa en la sustitución del dicloruro IPC por 6FC. Aunque el valor de Tg del precursor aumenta con respecto al del homopolímero, el β -TR-PBO-PA formado posee una Tg inferior a su homólogo β -TR-PBO.

B) Copoli-*o*-hidroxiamidas y β -TR-PBO-PBOs

Las tendencias que se observan en los comportamientos térmicos de las copoli-*o*-hidroxiamidas también pueden ser correlacionados con los valores de las temperaturas de transición vítrea (Tg) observados mediante calorimetría diferencial de barrido.

Del mismo modo que en el grupo anterior de copolímeros, se ha realizado un estudio comparativo TGA-DSC-FTIR para constatar el continuo cambio al que está sometido el valor de Tg de cada copoli-*o*-hidroxiamida debida a la presencia del disolvente. En este caso el ejemplo tomado es el del copolímero APAF-APA-6F 33:66.

En este tipo de sistemas es más complicado aun conseguir una eliminación total del disolvente residual, ya que al existir más cantidad de grupos OH en la estructura, se favorece la formación de enlaces de hidrógeno que dificultan la salida de moléculas de disolvente ocluido entre las cadenas del polímero. No obstante, no se observan diferencias significativas entre la muestra tratada a 200°C y la tratada a 275°C. Al inicio del proceso la Tg varía poco, y conforme se va formando el polibenzoxazol su valor aumenta.

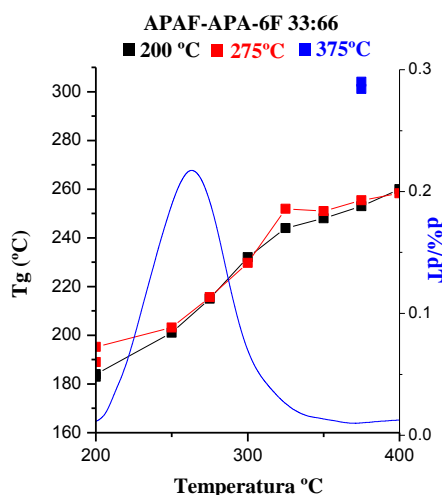


Figura 3.3.36.- Variación de la Tg en función de la temperatura.

A continuación, como era de esperar, la comparación de la evolución de los valores de Tg de dos muestras tratadas a 275°C y 375°C frente a los cambios que sufren las bandas características del proceso de transformación a PBO en FTIR (1650 y 1508 cm^{-1}) muestra el

mismo comportamiento que en las copoli-*o*-hidroxiamida-amidas. Sin embargo, aquí se aprecia cómo la disminución de estas bandas es más acusada a partir de los 375°C, como consecuencia de que ambas diaminas dan lugar a la formación masiva de PBO en el β -TR-PBO-PBO final.

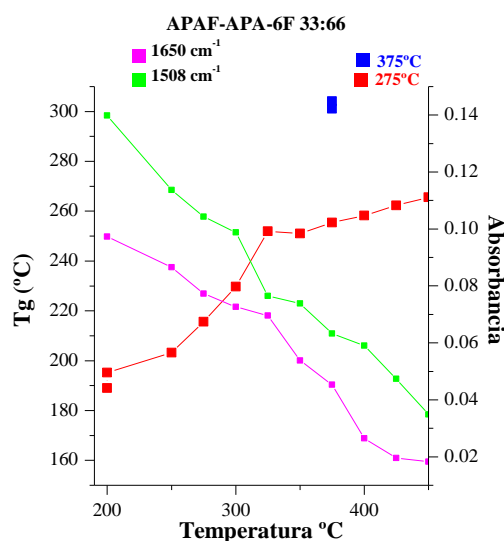


Figura 3.3.37.- Variación de la Tg en función de la temperatura vs banda de FTIR.

En la tabla 3.3.17 se recogen los valores de Tg aproximados para cada una de las copoli-*o*-hidroxiamidas sintetizadas, así como la de los β -TR-PBO-PBOs derivados de ellas, y en la tabla 3.3.18 los valores de Tg correspondientes a los homopolímeros.

Tabla 3.3.17.- Tg aproximadas de Co-POHAs y β -TR-PBO-PBOs.

Polímero	Tg	β -TR-PBO-PBO	Tg
APAF-APA-6F 66:33	213	APAF-APA-6F 66:33	318
APAF-APA-6F 50:50	275	APAF-APA-6F 50:50	315
APAF-APA-6F 33:66	215	APAF-APA-6F 33:66	304

Tabla 3.3.18.- Tg aproximadas de POHAs y sus β -TR-PBOs.

POHA	Tg	β -TR-PBO	Tg
APAF-6F	264	APAF-6F	318
APA-6F	248	APA-6F	299

La introducción de una segunda TR-diamina (APA) en el sistema reduce los valores de Tg de la copoli-*o*-hidroxiamida precursora, excepto en el caso del copolímero de composición 50:50. Los tres β -TR-PBO-PBOs formados presentan valores de Tg elevados, como corresponde a estructuras de este tipo, y además superiores a las de los β -TR-PBO-PAs, ya que en esta serie el 100% de diamina presente es capaz de formar benzoxazol.

Del análisis de estos dos grupos se puede concluir que en el proceso de reorganización térmica influye de forma más importante la presencia en el copolímero precursor de la TR-diamina (APAF y APA).

C) Copoli-*o*-aciloxiimididas-imidas y α -TR-PBO-PIs

El estudio de DSC en las copoli-*o*-aciloxiimididas-imidas se llevó a cabo evaluando las muestras tratadas térmicamente a 200°C y a 350°C. Los tratamientos térmicos se hicieron hasta alcanzar los 450°C. A continuación se muestran las gráficas donde se observa la variación de Tg en función de la temperatura. En aquellas donde no aparecen puntos hasta 450°C es que la Tg era indetectable a partir de cierta temperatura de tratamiento.

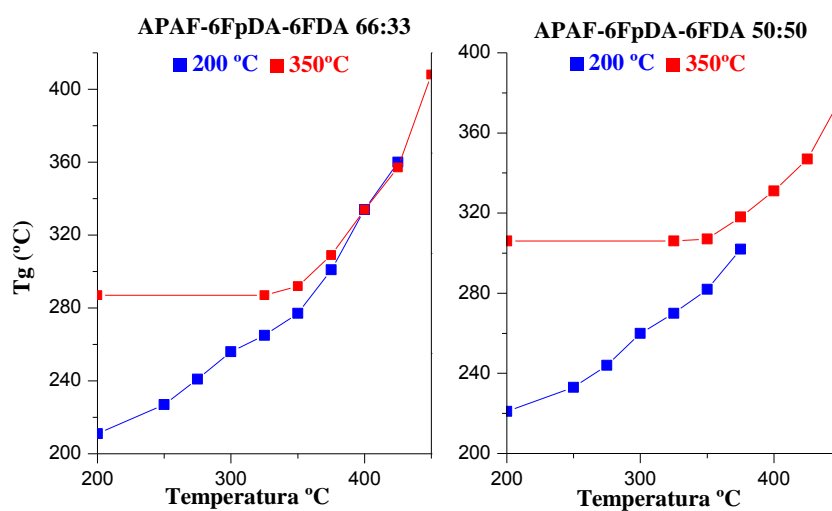


Figura 3.3.38.- Variación de Tg vs temperatura para APAF-6FpDA-6FDA (66:33 y 50:50).

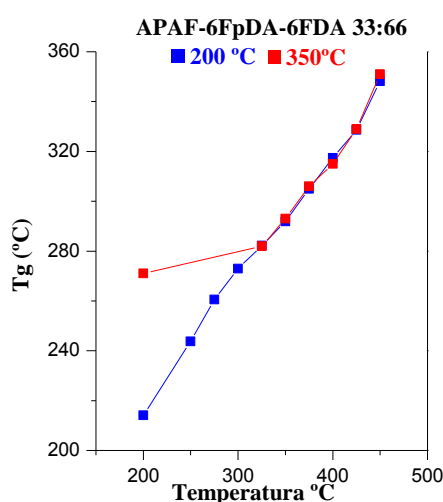


Figura 3.3.39.- Variación de Tg vs temperatura para APAF-6FpDA-6FDA 33:66.

En la tabla 3.3.19 se recogen los valores de Tg aproximados para las copoli-*o*-aciloxiimida-imidas y sus correspondientes α -TR-PBO-PIs, y en la 3.3.20 los valores de Tg

para los homopolímeros y sus correspondientes α -TR-PBOs, así como el copolímero APAF-APA-6FDA 50:50 y su α -TR-PBO-PBO.

Tabla 3.3.19.- Tg aproximadas de Co-PIOAcS y α -TR-PBO-PIs.

Polímero	Tg	α -TR-PBO-PI	Tg
APAF-6FpDA-6FDA 66:33	292	APAF-6FpDA-6FDA 66:33	408
APAF-6FpDA-6FDA 50:50	307	APAF-6FpDA-6FDA 50:50	377
APAF-6FpDA-6FDA 33:66	293	APAF-6FpDA-6FDA 33:66	351

Tabla 3.3.20.- Tg aproximadas de Co-PIOAc, PIOAcS y α -TR-PBOs.

Polímero	Tg	α -TR-PBO	Tg
APAF-6FDA	265	APAF-6FDA	308
APA-6FDA	196	APA-6FDA	259
6FpDA-6FDA	320	-	-

No hay una tendencia clara que permita establecer que la introducción de la diamina 6FpDA en las copoli-*o*-aciloxiimida-imidas provoque una disminución en la Tg, ya que los copolímeros de composición 66:33 y 33:66 tienen valores muy similares y el de 50:50 presenta una Tg=307°C superior a las otras dos.

Respecto a los valores de Tg en la serie de α -TR-PBO-PIs, todos ellos lógicamente son superiores que los de las copoli-*o*-aciloxiimida-imidas precursoras. Y de la misma forma que ocurría en los β -TR-PBO-PAs, también se observa como un aumento en la proporción de no-TR-diamina (6FpDA) reduce los valores de Tg en la serie de los α -TR-PBO-PIs.

D) Copoli-*o*-aciloxiimida y α -TR-PBO-PBO

El mismo análisis realizado en los copolímeros anteriores se ha llevado a cabo sobre la copoli-*o*-aciloxiimida APAF-APA-6FDA 50:50. Los resultados conducen también a valores de Tg aproximados, ya que por las mismas razones que se han comentado anteriormente, los valores de Tg en este copolímero están continuamente cambiando según se produce el proceso de reorganización térmica. A pesar de que en la familia de copoli-*o*-aciloxiimidas-imidas los valores de Tg se hacían indetectables a partir de temperaturas de 400°C, en este caso se logró detectar un valor de Tg a 425°C, que es el que se muestra en la tabla 3.3.21.

Tabla 3.3.21.- Tg aproximadas de Co-PIOAc, PIOAcS y α -TR-PBO-(PBO)s.

Polímero	Tg	α -TR-PBO-(PBO)	Tg
APAF-6FDA	265	APAF-6FDA	308
APA-6FDA	196	APA-6FDA	259
APAF-APA-6FDA 50:50	228	APAF-APA-6FDA 50:50	327

De la comparación de los valores de Tg para el copolímero APAF-APA-6FDA 50:50 con sus correspondientes homopolímeros, cabe mencionar que cuando se encuentran

en forma de poli-*o*-aciloxiimididas, la Tg del copolímero es intermedia entre las de los homopolímeros, sin embargo, después del tratamiento térmico y una vez formado el PBO correspondiente, se observa como la Tg del α -TR-PBO-PBO es mayor a las de los homólogos α -TR-PBO.

3.3.4.2 Propiedades Mecánicas:

El análisis de las propiedades mecánicas se consideró únicamente para los copolímeros transformados en TRs, es decir para los β -TR-PBO-PAs, β -TR-PBO-PBOs y α -TR-PBO-PIs formados. En el apartado 3.3.8.2 de este Capítulo se describe el procedimiento llevado a cabo para su estudio.

A) β -TR-PBO-PAs

En la tabla 3.3.21 se recogen los resultados obtenidos de dicho análisis para los β -TR-PBO-PAs tratados hasta 375°C.

Tabla 3.3.22- Propiedades mecánicas de β -TR-PBO-PAs.

POLÍMERO	T (°C)*	Módulo (GPa)	Resistencia a tracción (MPa)	Deformación a rotura (%)
APAF-6FpDA-IP 75:25	375	1.60± 0.03	82± 39	7± 2
APAF-6FpDA-IP 50:50	375	1.75±0.14	89±36	7± 3
APAF-6FpDA-IP 25:75	375	1.79± 0.06	93±27	8± 3
APAF-6FpDA-6F 50:50	375	1.59± 0.06	91± 8	9± 2

*Temperatura final de tratamiento (°C)

Los valores son muy similares en todas las muestras, excepto para el β -TR-PBO-PA de composición 50:50, donde los valores son algo más dispersos que en el resto de β -TR-PBO-PAs. En general los valores de módulo de Young son altos, como corresponde a polímeros con elevada rigidez estructural. En cuanto a los valores de resistencia a tracción también se han obtenido valores bastante altos en todos los casos, y los porcentajes de deformación a rotura son moderadamente bajos.

Como ejemplo se muestran las curvas de tensión-deformación obtenidas para el β -TR-PBO-PA: **APAF-6FpDA-6F 50:50**.

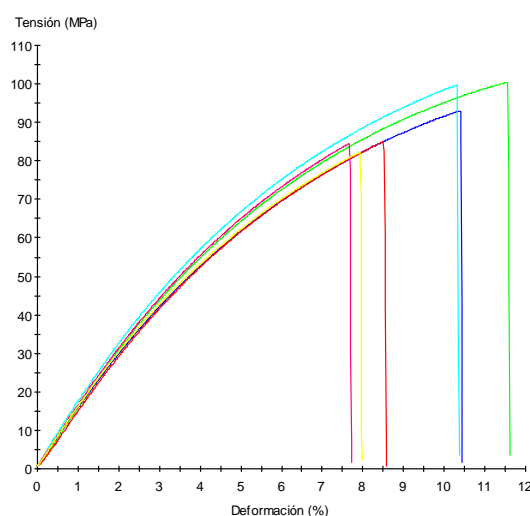


Figura 3.3.40.- Curvas tensión-deformación APAF-6FpDA-6F 50:50

Comparando los TRs de composición 50:50: APAF-6FpDA-IP y APAF-6FpDA-6F, se observa que el efecto que produce la sustitución del dicloruro de ácido IPC por el 6FC en estos sistemas, a pesar de pasar de un polímero precursor con menor peso molecular APAF-6FpDA-IP ($\eta=0.72 \text{ dL.g}^{-1}$) a otro con mayor peso molecular APAF-6FpDA-6F($\eta=1.65 \text{ dL.g}^{-1}$) da lugar a una disminución en los módulos de Young al mismo tiempo que aumentan los valores, tanto de la resistencia a tracción como los valores de la deformación a rotura.

B) β -TR-PBO-PBOs

A continuación en la tabla 3.3.23 se recogen los resultados obtenidos para la serie de β -TR-PBO-PBOs.

Tabla 3.3.23.- Propiedades mecánicas de β -TR-PBO-PBOs.

POLÍMERO	T (°C)*	Módulo (GPa)	Resistencia a tracción (MPa)	Deformación a rotura (%)
APAF-APA-6F 66:33	375	1.33± 0.04	81 ± 11	10 ± 2
APAF-APA-6F 50:50	375	1.38± 0.14	90 ± 5	11 ± 3
APAF-APA-6F 33:66	375	1.46± 0.07	94 ± 9	11 ± 2

*Temperatura final de tratamiento (°C)

En este caso también se han obtenido valores muy similares entre los diferentes copolímeros que componen la serie. En general los valores de módulo de Young son elevados, al igual que los valores de resistencia a tracción, mientras que los porcentajes de deformación a rotura son moderadamente bajos.

Como ejemplo se muestran las curvas de tensión-deformación obtenidas para el β -TR-PBO-PBO: **APAF-APA-6F 50:50**.

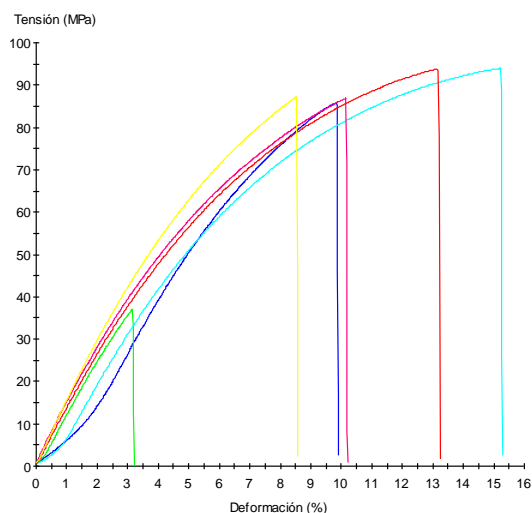


Figura 3.3.41.- Curvas tensión-deformación APAF-APA-6F 50:50.

De la comparación de estos dos grupos de β -TR-PBOs, se observa que la serie de β -TR-PBO-PBOs presenta menores módulos de Young, similar resistencia a tracción y mayor deformación a rotura que la serie de β -TR-PBO-PAs. Es evidente que las cadenas de TR-PBO-PBO son estructuralmente mucho más rígidas que las cadenas de TR-PBO-PA. Además todas las copoli-*o*-hidroxiamidas precursoras poseen pesos moleculares más elevados que las copoli-*o*-hidroxiamida-amidas (véase tabla 3.2.12).

C) α -TR-PBO-PIs

En cuanto a las propiedades mecánicas evaluadas en la familia de α -TR-PBO-PIs, los resultados obtenidos se recogen en la tabla 3.3.24.

Tabla 3.3.24.- Propiedades mecánicas de α -TR-PBO-PIs.

POLÍMERO	T (°C)*	Módulo (GPa)	Resistencia a tracción (MPa)	Deformación a rotura (%)
APAF-6FpDA-6FDA 66:33	400	2.32± 0.2	11.8± 7	0.7± 0.1
APAF-6FpDA-6FDA 50:50	400	1.90±0.7	22.0± 9	1.3±0.3
APAF-6FpDA-6FDA 33:66	400	1.70± 0.4	34.4± 8	2.4± 0.4

*Temperatura final de tratamiento (°C)

En general los módulos de Young son elevados, sin embargo la resistencia a la tracción y la deformación a rotura, presentan valores muy bajos, esto hace que este grupo de TRs sean todos polímeros muy frágiles y con unas propiedades mecánicas muy inferiores a las de los β -TR-PBOs.

Tanto el valor del módulo de Young cómo la fluencia del material están relacionados directamente con el peso molecular del polímero, de manera que si éste no es elevada, las cadenas no son lo suficientemente largas como para resistir el esfuerzo al que se somete el material en el ensayo de las propiedades mecánicas. Teniendo en cuenta que las viscosidades obtenidas para las copoli-*o*-aciloxiimida-imidas precursoras de los α -TR-PBO-PIs no fueron muy elevadas (véase tabla 3.2.13), se podría afirmar que el resultado de estas inferiores, y relativamente pobres, propiedades mecánicas para los α -TR-PBO-PIs, son derivadas del relativamente bajo peso molecular de los precursores.

A modo de ejemplo, se han incluido las curvas de tensión de formación del α -TR-PBO-PI: **APAF-6FpDA-6FDA 50:50**.

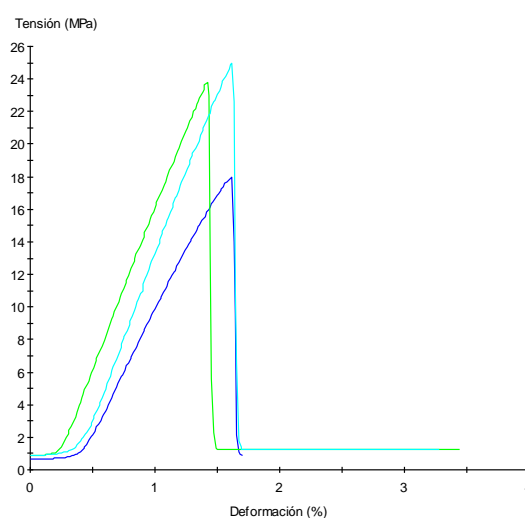


Figura 3.3.42.- Curvas de tensión-deformación de APAF-6FpDA-6FDA 50:50.

En general, debido a la elevada rigidez estructural que presentan de este tipo de polímeros TRs como consecuencia del reordenamiento térmico, las gráficas mostradas en este apartado, no presentan la segunda fase de la curva de tensión-deformación porque se rompen antes de alcanzar el punto de fluencia, como ocurre en la mayoría de los polímeros rígidos aromáticos.

Por otro lado, es conocido que las propiedades mecánicas de películas poliméricas están muy influenciadas por factores como: el método de preparación de las películas, la historia térmica a la que ha sido sometidas y sobre todo, por el método de determinación aplicado, lo cual dificulta aún más realizar una comparación satisfactoria con los resultados encontrados en la bibliografía.

3.3.4.3 Orden molecular en estado sólido mediante difracción de rayos-x:

El patrón de difracción nos va a permitir calcular las distancias intermoleculares promedio más probables en la estructura, d , basándonos en la *ley de Bragg*: $n\lambda = 2dsen\theta$, donde n es el número de orden, θ el ángulo de incidencia o reflexión y λ la longitud de onda de la radiación empleada Cu K_{α} y cuyo valor es 1.5418 Å.

A partir de los difractogramas obtenidos por Rayos X se han calculado los máximos y las distancias intermoleculares promedio para cada uno de los copolímeros preparados en este Capítulo. Los difractogramas se obtuvieron a partir de polímeros en forma de película densa.

Este apartado se ha dividido en tres subapartados, en cada uno de los cuales se recogen los difractogramas y las tablas con las distancias intermoleculares y máximos calculados para cada familia:

- A) Copoli-*o*-hidroxiamida-amidas y β -TR-PBO-PAs
- B) Copoli-*o*-hidroxiamidas y β -TR-PBO-PBOs
- C) Copoli-*o*-aciloxiimida-imidas y β -TR-PBO-PIs

A) Copoli-*o*-hidroxiamida-amidas y β -TR-PBO-PAs

En las siguientes figuras se muestran los difractogramas de las copoli-*o*-hidroxiamida-amidas y sus derivados β -TR-PBO-PAs.

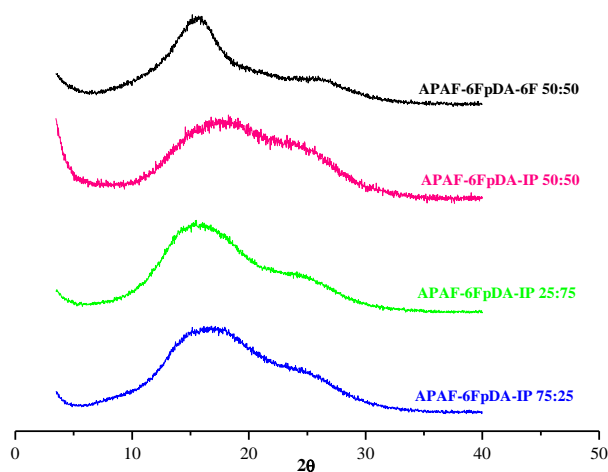


Figura 3.3.43.- Difractograma de Co-POHAs a 275°C.

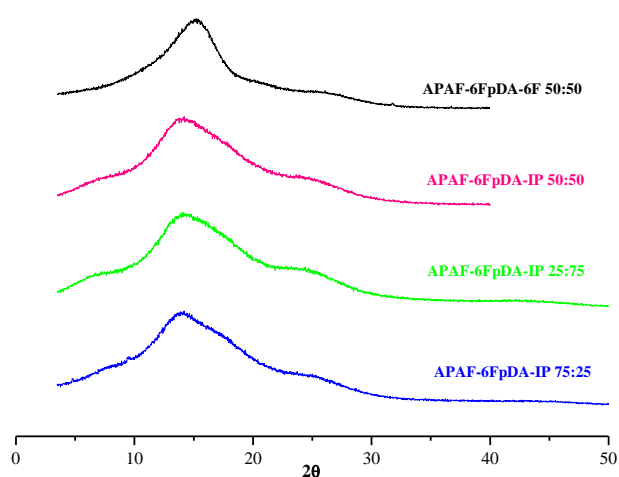


Figura 3.3.44.- Diffractograma de β -TR-PBO-PAs.

En las tablas 3.3.25 y 3.3.26 se recogen los resultados de las distancias intermoleculares y máximos calculados para cada copoli-*o*-hidroxiamida-amida y su β -TR-PBO-PA derivado.

Tabla 3.3.25.- Máximos de los difractogramas y distancias intermoleculares promedio de Co-POHAs.

POLÍMERO	$2\theta_1$ (°)	d_1 (Å)
APAF-6FpDA-IP 75:25	16.4	5.7
APAF-6FpDA-IP 50:50	17.5	5.1
APAF-6FpDA-IP 25:75	15.5	5.4
APAF-6FpDA-6F 50:50	15.6	5.6

Tabla 3.3.26.- Máximos de los difractogramas y distancias intermoleculares promedio de β -TR-PBO-PAs.

POLÍMERO	$2\theta_1$ (°)	d_1 (Å)
APAF-6FpDA-IP 75:25	13.9	6.3
APAF-6FpDA-IP 50:50	14.2	6.2
APAF-6FpDA-IP 25:75	14.1	6.2
APAF-6FpDA-6F 50:50	15.2	5.8

B) Copoli-*o*-hidroxiamidas y β -TR-PBO-PBOs

En las siguiente figura se muestran los difractogramas de las copoli-*o*-hidroxiamidas y sus β -TR-PBO-PBOs derivados.

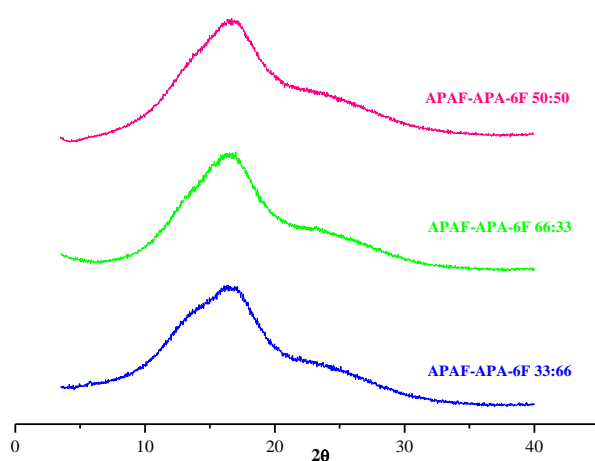


Figura 3.3.45.- Diffractograma de Co-POHAs a 275°C.

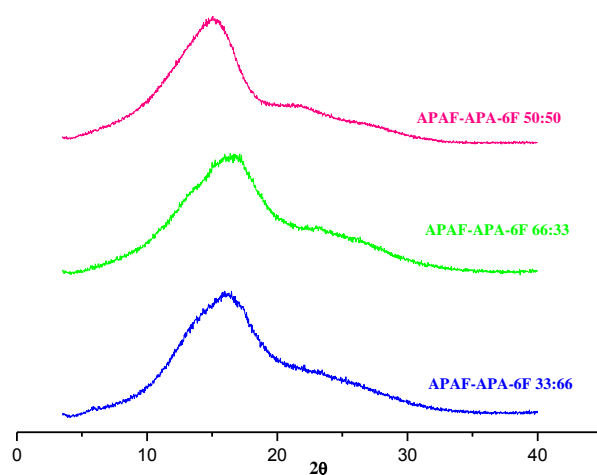


Figura 3.3.46.- Diffractograma de β -TR-PBO-PBOs.

Las tablas 3.3.27 y 3.3.28 muestran los resultados de las distancias intermoleculares y máximos calculados para cada copoli-*o*-hidroxiamida y su β -TR-PBO-PBO.

Tabla 3.3.27.- Máximos de los difractogramas y distancias intermoleculares promedio de Co-POHAs.

POLÍMERO	$2\theta_1$ (°)	d_1 (Å)
APAF-APA-6F 66:33	16.8	5.3
APAF-APA-6F 50:50	16.6	5.4
APAF-APA-6F 33:66	16.7	5.2

Tabla 3.3.28.-Máximos de los difractogramas y distancias intermoleculares promedio de β -TR-PBO-PBOs.

POLÍMERO	$2\theta_1$ (°)	d_1 (Å)
APAF-APA-6F 66:33	15.4	5.7
APAF-APA-6F 50:50	16.3	5.4
APAF-APA-6F 33:66	16.2	5.5

C) Copoli-*o*-aciloxiimida-imidas y β -TR-PBO-PIs

De la misma manera se han analizado los difractogramas correspondientes al grupo de copoli-*o*-aciloxiimida-imidas y α -TR-PBO-PIs derivados.

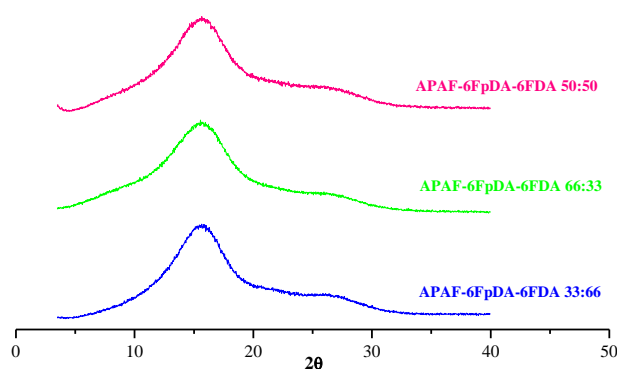


Figura 3.3.47.- Difractograma de Co-PIOAcs a 275°C

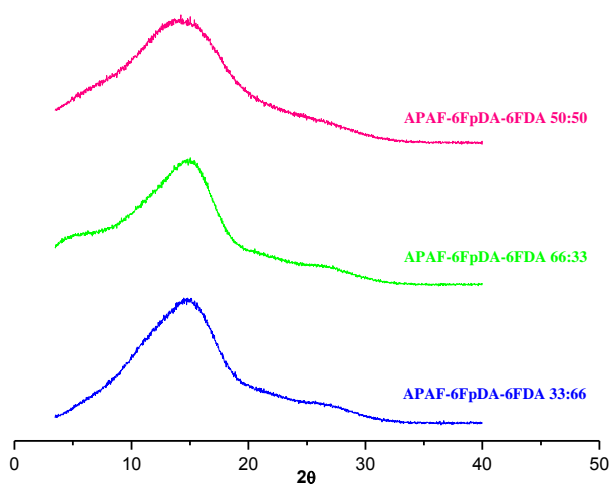


Figura 3.3.48.- Difractograma de α -TR-PBO-PIs a 400°C.

En las tablas 3.3.28 y 3.3.29 se recogen los resultados de las distancias intermoleculares y máximos calculados para cada copoli-*o*-aciloxiimida-imidas y su correspondiente α -TR-PBO-PIs.

Tabla 3.3.28.- Máximos de los difractogramas y distancias intermoleculares promedio de CoPIOACs.

POLÍMERO	$2\theta_1$ (°)	d_1 (Å)
APAF-6FpDA-6FDA 66:33	15.6	5.7
APAF-6FpDA-6FDA 50:50	15.8	5.6
APAF-6FpDA-6FDA 33:66	15.7	5.6

Tabla 3.3.29.- Máximos de los difractogramas y distancias intermoleculares promedio de α -TR-PBO-PIs.

POLÍMERO	$2\theta_1$ (°)	d_1 (Å)
APAF-6FpDA-6FDA 66:33	14.8	5.9
APAF-6FpDA-6FDA 50:50	14.7	6.01
APAF-6FpDA-6FDA 33:66	14.4	5.8

En general, los difractogramas de polímeros amorfos⁷⁴ muestran una curva difusa, conocida como halo amorfo, que indica la ausencia de ordenamiento periódico. En todos los copolímeros preparados se aprecia la aparición de este halo amorfo con un máximo más o menos definido, lo que indica que hay una única distancia intersegmental preferente para cada uno de ellos. Sin embargo, en algunos casos se observa la aparición de un pequeño hombro que puede indicar la presencia de otro tipo de ordenamiento.

Los copolímeros presentados en esta memoria se han diseñado combinando factores estructurales como son el impedimento estérico y la rigidez, con el objetivo de que fueran polímeros amorfos, es decir, con baja densidad de empaquetamiento en las cadenas y mayor fracción de volumen libre, y consecuentemente con valores de permeabilidad mayores que los que puede presentar un polímero semicristalino.

El resultado de este análisis es que en las tres familias de copolímeros existe una tendencia generalizada al pasar a estructuras TR, en la que el interespaciado aumenta ligeramente. Además, se observa que los copolímeros con mayor porcentaje en diamina APAF son los que mayor valor de d_1 presentan. En polímeros amorfos los valores de d se pueden relacionar directamente con el tamaño de los huecos (elementos de volumen libre) por los que puede difundir el gas a través de la membrana, por ello cabe esperar que los copolímeros con mayores distancias intersegmentales presenten mayores valores de permeabilidad y difusividad⁷⁵⁻⁷⁸.

3.3.4.4 Medidas de densidad. Análisis del volumen libre (FFV):

La densidad de los copolímeros y el análisis de sus fracciones de volumen libre nos va a permitir, como en el capítulo anterior, predecir de alguna manera el comportamiento de cada membrana de copolímero frente al paso de un gas. Al aumentar la FFV de una membrana aumentará también su permeabilidad, pero a su vez su selectividad disminuirá.

En el transcurso de esta discusión ya se ha hecho mención, a la dificultad que existe en conocer con exactitud el grado de conversión real a PBO en este tipo de estructuras. En el caso de las copoli-*o*-hidroxiamida-amidas y copoli-*o*-hidroxiamidas la dificultad de este cálculo se debe principalmente a la presencia de disolvente en la muestra, cuya eliminación se solapa con el inicio de la transformación a PBO. Por otro lado, en la familia de las copoli-*o*-aciloxiimida-imidas se debe a que los α -TR-PBO-PIs son estructuras parcialmente transformadas, en donde coexisten unidades de imida, *o*-hidroxiiimida y benzoxazol. Esta solución de compromiso se ha adoptado teniendo en cuenta las dos situaciones límite que plantean en su trabajos Sanders y col.⁷⁹, las cuales se detallan a continuación.

Recientemente en varios trabajos de investigación^{46,48} sobre poliimidas *orto*-funcionalizadas similares a las preparadas en este Capítulo, estos porcentajes se estimaron basándose en las pérdidas de masa que se producen en el polímero cuando el proceso de reestructuración tiene lugar como se muestra en la figura 3.3.18. Debido a los inconvenientes experimentales y a que los métodos utilizados hasta la fecha para este cálculo no han conseguido determinar el grado de conversión con exactitud, Sanders y col.⁷⁹ han hecho una estimación del cálculo, considerando las dos situaciones límite que se podrían dar en el proceso de reestructuración térmica. El primer límite sería considerar que todas las posiciones *orto*-funcionalizadas se transforman por completo a polibenzoxazol. Por lo tanto, en este supuesto sólo estarían presentes en la muestra parcialmente convertida las posiciones *orto* originales de la poliimida y estructuras de PBO. El segundo límite se basaría en asumir que todas las posiciones *orto*-funcionalizadas se transforman en grupos hidroxilos, con la consecuente pérdida de los correspondientes grupos ésteres. En este caso, sólo unidades de *o*-hidroxiiimida y PBO permanecerían en la muestra parcialmente transformada. Además de estas dos suposiciones límite, hay que considerar que no se producen reacciones de degradación durante el proceso. A continuación se aclaran estos supuestos a través de las ecuaciones siguientes:

Desde un punto de vista cuantitativo, si todas los grupos en posiciones *orto* de la poliimida se transforman en unidades de polibenzoxazol, en términos de unidades de masa, la fracción de grupos en posición *orto* convertidos sería:

$$C_{PBO} = \frac{\Delta m_{\text{exp}}}{\Delta m_{\text{max,o-pos} \rightarrow \text{PBO}}} \quad \text{ec. 1}$$

donde Δm_{exp} es la pérdida de masa experimental de la membrana y $\Delta m_{\text{max,o-pos} \rightarrow \text{PBO}}$ es la máxima pérdida de masa hipotética de la muestra original si todas las posiciones *orto* se convierten en unidades de PBO. Esta $\Delta m_{\text{max,o-pos} \rightarrow \text{PBO}}$ se calcula con la siguiente expresión:

$$\Delta m_{\max, o\text{-pos} \rightarrow \text{PBO}} = m_0 \left(\frac{M_{o\text{-pos}} - M_{\text{PBO}}}{M_{o\text{-pos}}} \right) \text{ ec. 2}$$

donde m_0 es la masa de la muestra original, $M_{o\text{-pos}}$ es el peso molecular de la unidad repetitiva de la poliimida con las posiciones *orto* funcionalizadas y M_{PBO} es el peso molecular de la unidad repetitiva del polibenzoxazol. Cuando el resultado obtenido en la ecuación 1 es multiplicado por un factor de 100, se convierte en un porcentaje equivalente al porcentaje de conversión citados en estudios anteriores^{46,48}. Este método para estimar el alcance del proceso de reorganización térmica a PBO presentó una buena correlación con las propiedades de transporte de gases^{45,48}.

El otro límite considerado relacionado con los grupos hidroxilo, se estudia en dos diferentes situaciones:

Cuando se observa que la pérdida de masa no es suficiente como para que todos los grupos en *orto* se transformen en grupos hidroxilo, no se formarán estructuras PBO. Así, la muestra sería una mezcla de los grupos en *orto* y grupos hidroxilo. En esta caso, la fracción de posiciones *orto* convertidas a hidroxiimida (C_{OH}) puede ser calculada utilizando la ecuación 3:

$$C_{OH} = \frac{\Delta m_{\text{exp}}}{\Delta m_{\max, o\text{-pos} \rightarrow \text{OH}}} \text{ ec. 3}$$

y la máxima pérdida de masa hipotética en este caso se calcularía:

$$\Delta m_{\max, o\text{-pos} \rightarrow \text{OH}} = m_0 \left(\frac{M_{o\text{-pos}} - M_{OH}}{M_{o\text{-pos}}} \right) \text{ ec. 4}$$

donde m_0 es la masa de la muestra original, $M_{o\text{-pos}}$ es el peso molecular de la unidad repetitiva de la poliimida con las posiciones *orto* funcionalizadas y M_{OH} es el peso molecular de la unidad repetitiva de la poliimida con grupos hidroxilo.

La otra situación que puede darse dentro de esta segundo supuesto, es que la pérdida de masas sea suficiente como para que todos los grupos en *orto* se transformen a grupos OH y que algunos de estos hidroxilos (o todos) den lugar a la formación de los enlaces O-C-N característicos de los polibenzoxazoles. En esta caso a través de la ecuación 5 se estimaría la fracción de unidades de PBO formadas:

$$C_{\text{PBO}} = \frac{(\Delta m_{\text{exp}} - \Delta m_{\max, o\text{-pos} \rightarrow \text{OH}})}{\Delta m_{\max, OH \rightarrow \text{PBO}}} \text{ ec. 5}$$

El numerador de esta ecuación representa la cantidad de pérdida de masa por encima de la requerida para convertir completamente todas las posiciones *orto* en grupos OH , y el

denominador representa la máxima pérdida hipotética para convertir las unidades de hidroxiamidas a enlaces de polibenzoxazol.

En este caso, la máxima pérdida de masa hipotética en el numerador se calcularía a través de la ecuación 4 y la del denominador con la siguiente ecuación:

$$\Delta m_{\max, \text{OH} \rightarrow \text{PBO}} = m_0 \left(\frac{M_{\text{OH}} - M_{\text{PBO}}}{M_{\text{OH}}} \right) \text{ ec. 6}$$

donde m_0 es la masa de la muestra original, $M_{\text{o-pos}}$ es el peso molecular de la unidad repetitiva de la poliimida con las posiciones *orto* funcionalizadas y M_{OH} es el peso molecular de la unidad repetitiva de la poliimida con grupos hidroxilo y M_{PBO} es el peso molecular de la unidad repetitiva del polibenzoxazol.

Los resultados obtenidos en los cálculos del grado de conversión bajo estas hipótesis ponen de manifiesto que, dependiendo del tamaño y de la naturaleza química del grupo que se encuentra en posición *orto* en la poliimida precursora, el grado de conversión puede variar considerablemente. Por ejemplo, para un mismo precursor con grupos pivaloatos en posición *orto*, se encontraron conversiones a PBO del 58%, 0% y 88% dependiendo de la suposición considerada. Estas diferencias hacen resaltar la incertidumbre en este cálculo para polímeros TR preparados a partir de poliimidias *orto*-funcionalizadas. Por ello es conveniente utilizar información adicional, tal como el análisis de FTIR, para poder identificar las especies presentes después de un tratamiento térmico determinado.

A pesar de las dificultades, se llevaron a cabo las medidas de densidad en todos los copolímeros preparados, con el objetivo de poder hacer una estimación de las fracciones de volumen libre (FFV) y caracterizar de alguna manera el empaquetamiento de las cadenas. Los cálculos de FFV se hicieron a partir de la siguiente ecuación:

$$FFV = \frac{V - 1.3V_w}{V} \text{ ec. 7}$$

donde V es el volumen específico del polímero y V_w es el volumen de Van der Waals.

La discusión de este apartado también se ha dividido en los tres subapartados que se ha hecho durante toda la discusión del Capítulo.

- A) Copoli-*o*-hidroxiamida-amidas y β -TR-PBO-PAs
- B) Copoli-*o*-hidroxiamidas y β -TR-PBO-PBOs
- C) Copoli-*o*-aciloxiimida-imidas y α -TR-PBO-PIs
- D) Poli y copoli (*o*-aciloxiimida)s y α -TR-PBO-(PBOs)

A) Copoli-*o*-hidroxiamida-amidas y β -TR-PBO-PAs

En las tablas 3.3.31 y 3.3.32 se muestran los resultados obtenidos para la densidad, volumen de Van der Waals y FFV para la familia de copoli-*o*-hidroxiamidas y β -TR-PBO-PAs derivados.

Tabla 3.3.31.- Densidad, volumen de Van der Waals y FFV de Co-POHAs.

Polímero	ρ (g/ml)	$V_w(\text{\AA}^3)$	FFV
APAF-6FpDA-IP 75:25	1.433	1467.2	0.152
APAF-6FpDA-IP 50:50	1.449	1454.1	0.136
APAF-6FpDA-IP 25:75	1.411	1440.9	0.153
APAF-6FpDA-6F 50:50	1.419	2009.1	0.189

Tabla 3.3.32.- Densidad, volumen de Van der Waals y FFV de β -TR-PBO-PAs.

β -TR-PBO-PA	ρ (g/ml)	$V_w(\text{\AA}^3)$	FFV
APAF-6FpDA-IP 75:25	1.391	1446.4	0.189
APAF-6FpDA-IP 50:50	1.407	1433.3	0.158
APAF-6FpDA-IP 25:75	1.385	1420.4	0.164
APAF-6FpDA-6F 50:50	1.453	1988.3	0.186

A medida que aumentan las densidades disminuyen las FFV, y la sustitución del dicloruro de ácido IPC, en el copolímero de composición 50:50, por el 6FC provoca como era de esperar, un aumento en la FFV (disminución de la densidad), como consecuencia de la incorporación de grupos $C(\text{CF}_3)_2$ que actúan como espaciadores moleculares entre las cadenas del polímero.

Estos mismos efectos se observan si se analizan los resultados de densidad, FFV y volúmenes de Van der Waals para los β -TR-PBO-PAs preparados a partir de las copoli-*o*-hidroxiamida-amidas. Es evidente que la transformación a heterociclo conlleva un aumento considerable en la FFV de los β -TR-PBO-PAs. Además los valores de FFV disminuyen conforme la proporción de TR-diamina (APAF) disminuye en la serie.

B) Copoli-*o*-hidroxiamidas y β -TR-PBO-PBOs

En las tablas 3.3.33 y 3.3.34 se muestran los resultados obtenidos para la densidad, volumen de Van der Waals y FFV para la familia de copoli-*o*-hidroxiamidas y β -TR-PBO-PAs derivados.

Tabla 3.3.33.- Densidad, volumen de Van der Waals y FFV de Co-POHAs.

Polímero	ρ (g/ml)	$V_w(\text{\AA}^3)$	FFV
APAF-APA-6F 66:33	1.441	1510.3	0.168
APAF-APA-6F 50:50	1.419	2003.9	0.164
APAF-APA-6F 33:66	1.401	1494.5	0.155

Tabla 3.3.34.- Densidad, volumen de Van der Waals y FFV de β -TR-PBO-PBOs.

β -TR-PBO-PBOs	ρ (g/ml)	$V_w(\text{\AA}^3)$	FFV
APAF-APA-6F 66:33	1.390	1489.6	0.194
APAF-APA-6F 50:50	1.377	1983.2	0.186
APAF-APA-6F 33:66	1.375	1484.5	0.169

Los mismos resultados se obtienen para esta familia de copolímeros. El orden de densidades es: 66:33 >50:50 >33:66 y el de FFV inverso. También la tendencia es que al disminuir la proporción de diamina APAF, aumenta la densidad o disminuye la FFV, tanto en las copoli-*o*-hidroxiamidas precursoras como en los β -TR-PBO-PBOs formados.

Observando estos resultados en los β -TR-PBO-PBOs se comprueba, que el aumento en de FFV es mayor que en los β -TR-PBO-PAs, debido a que la presencia de dos TR-diaminas da lugar a sistemas que poseen el doble de unidades de benzoxazol.

C) Copoli-*o*-aciloxiimida-imidas y β -TR-PBO-PIs

En las tablas 3.3.35 y 3.3.36 se muestran los resultados obtenidos para la densidad, volumen de Van der Waals y FFV para la familia de copoli-*o*-aciloxiimida-imidas y α -TR-PBOs derivados.

Tabla 3.3.35.- Densidad, volumen de Van der Waals y FFV de Co-PIOAcS.

Polímero	ρ (g/ml)	$V_w(\text{\AA}^3)$	FFV
APAF-6FpDA-6FDA 75:25	1.479	1565.4	0.206
APAF-6FpDA-6FDA 50:50	1.482	2076.5	0.203
APAF-6FpDA-6FDA 33:66	1.488	1550.4	0.178

Tabla 3.3.36.- Densidad, volumen de Van der Waals y FFV de α -TR-PBO-PIs.

Polímero	ρ (g/ml)	$V_w(\text{\AA}^3)$	FFV
APAF-6FpDA-6FDA 75:25	1.441	1472.3	0.210
APAF-6FpDA-6FDA 50:50	1.440	1985.4	0.214
APAF-6FpDA-6FDA 33:66	1.446	1504.8	0.131

Los resultados obtenidos para la familia de copoli-*o*-aciloxiimida-imidas también ponen de manifiesto la tendencia general, es decir que los valores de FFV disminuyen conforme va aumentando el porcentaje de no-TR-diamina (6FpDA) en la serie. Sin embargo, el aumento de FFV esperado en los α -TR-PBO-PIs es prácticamente insignificante, lo cual se puede correlacionar, en principio, con la dificultad de conocer con exactitud el grado de conversión a PBO que anteriormente se ha mencionado. No obstante, el bajo peso molecular de las copoli-*o*-aciloxiimida-imidas precursoras preparadas pudiera tener una cierta importancia en esta determinación.

D) Poli y copoli (-o-aciloxiimida)s y α -TR-PBO-(PBOs)

En la tablas 3.3.37 y 3.3.38 se muestran los resultados obtenidos para la densidad, volumen de Van der Waals y FFV para la familia de homopoli-*o*-aciloxiimidas, copoli-*o*-aciloxiimida- y α -TR-PBO-(PBOs)s derivados.

Tabla 3.3.37.- Densidad, volumen de Van der Waals y FFV de Co-PIOAcS.

Polímero	ρ (g/ml)	$V_w(\text{Å}^3)$	FFV
APAF-6FDA	1.420	597.9	0.214
APA-6FDA	1.384	582.2	0.144
APAF-APA-6FDA 50:50	1.422	1888.7	0.186

Tabla 3.3.38.- Densidad, volumen de Van der Waals y FFV de α -TR-PBO-PIs.

Polímero	ρ (g/ml)	$V_w(\text{Å}^3)$	FFV
APAF-6FDA	1.150	480.6	0.357
APA-6FDA	1.110	464.8	0.285
APAF-6FpDA-6FDA 50:50	1.387	2071.1	0.197

Los resultados obtenidos para este grupo de polímeros se ajustan a la tendencia general, es decir que los valores de FFV disminuyen conforme aumenta la densidad en el polímero. En los dos homopolímeros, se observa un aumento considerable de FFV al pasar a la estructura de α -TR-PBO. Sin embargo, el aumento de FFV en el α -TR-PBO-PBO no ocurre de forma tan significativa.

3.4 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. U.K. Kharul, S.S. Kulkarni, M.G. Kulkarni, A.Y. Houde, S.G. Charati, S.G. Joshi, Gas permeation in polyarylates: effect of bisphenol and acid substitution symmetry. *Polymer*, 39 (1998) 2011-2022.
2. M. Aguilar-Vega, D.R. Paul, Gas transport properties of polyphenylene ethers. *Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 31 (1993) 1577-1589.
3. K. Ghosal, B.D. Freeman, R.T. Chern, J.C. Alvarez, J.G. de la Campa, A.E. Lozano, J. de Abajo, Gas separation properties of aromatic polyamides with sulfone groups. *Polymer*, 36 (1995) 793-800.
4. A. Singh, K. Ghosal, B.D. Freeman, A.E. Lozano, J.G. de la Campa, J. de Abajo, Gas separation properties of pendent phenyl substituted aromatic polyamides containing sulfone and hexafluoroisopropylidene groups. *Polymer*, 40 (1999) 5715-5722.
5. A. Morisato, K. Ghosal, B.D. Freeman, R.T. Chern, J.C. Alvarez, J. G. de la Campa, A.E. Lozano, J. de Abajo, Gas separation properties of aromatic polyamides containing hexafluoroisopropylidene groups. *J. Membr. Sci.*, 104 (1995) 231-241.
6. M. Pixton, D.R. Paul, Gas transport properties of adamantane-based polysulfones. *Polymer*, 36 (1995) 3165-3172.
7. K. Ghosal, R.T. Chern, B.D. Freeman, W.H. Daly, I.I. Negulescu, Effect of basic substituents on gas sorption and permeation in polysulfone. *Macromolecules*, 29 (1996) 4360-4369.
8. M. Aguilar-Vega, D.R. Paul, Gas transport properties of poly (2,2,4,4-tetramethyl cyclobutane carbonate). *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 31 (1993) 991-1004.
9. Z.K Xu, M. Böhning, J. Springer, N. Steinhauser, R. Mülhaupt, Gas transport properties of highly fluorinated polyamideimides. *Polymer*, 38 (1997) 581-588
10. Z.K. Xu, M. Böhning, J.D. Schultze, G.T. Li, J. Springer, F.P. Glatz, R. Mülhaupt, Gas transport properties of poly(phenylene thioether imide)s. *Polymer*, 38 (1997) 1573-1580.
11. M.R. Coleman, W.J. Koros, Conditioning fluorine-containing polyimides: Part 2: Effect of conditioning protocol at 8% volume dilation on gas-transport properties. *Macromolecules*, 32 (1999) 3106-3113.
12. A.Y. Alentiev, K.A. Loza, Y.P. Yampolskii, Development of the methods for prediction of gas permeation parameters of glassy polymers: polyimides as alternating co-polymers. *J. Membr. Sci.*, 167 (2000) 91-106.
13. C. Staudt-Bickel, W.J. Koros, Olefin/paraffin gas separations with 6FDA-based polyimide membranes. *J. Membr. Sci.*, 170 (2000) 205-214.
14. Z. Wang, T. Chen, J. Xu, Gas transport properties of novel cardo poly(aryl ether ketone)s with pendant alkyl groups. *Macromolecules*, 33 (2000) 5672-5679.
15. J. de Abajo, J.G. de la Campa, A.E. Lozano, J. Espeso, C. García, Designing aromatic polyamides and polyimides for gas separation membranes. *Macromol. Symp.*, 199 (2003) 293-305.
16. J. Espeso, E. Ferrero, J.G. de la Campa, A.E. Lozano, J. de Abajo, Synthesis and characterization of new soluble aromatic polyamides based on 4-(1-adamantyl)-1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 38 (2000) 1014-1023.
17. J. Espeso, E. Ferrero, J.G. de la Campa, A.E. Lozano, J. de Abajo. Synthesis and characterization of new soluble aromatic polyamides derived from 1,4-bis-(4-carboxyphenoxy)-2,5-di-tertbutylbenzene. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 39 (2001) 475-85.

18. C. Carrera-Figueiras, M. Aguilar-Vega, Gas permeability and selectivity of hexafluoroisopropylidene aromatic isophthalic copolyamides. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 43 (2005) 2625-2638.
19. M. Mikawa, S. Nagaoka, H. Kawakami, Gas transport properties and molecular motions of 6FDA copolyimides. *J. Membr. Sci.*, 163 (1999) 167-176.
20. W.H. Lin, R.H. Vora, T.S. Chung, Gas transport properties of 6FDA-Durene/1,4-phenylenediamine (pPDA) copolyimides. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 38 (2000) 2703-2713.
21. S.L. Liu, R. Wang, Y. Liu, M.L. Chung, T.S. Chung, The physical and gas permeation properties of 6FDA-durene/2,6-diaminotoluene copolyimides. *Polymer*, 42 (2001) 8847-8855.
22. E.M. Maya, A.E. Lozano, J. de Abajo, J.G. de la Campa, Chemical modification of copolyimides with bulky pendent groups: effect of modification on solubility and thermal stability. *Polym. Degrad. Stab.*, 92 (2007) 2294-2299.
23. M. Mikawa, S. Nagaoka, H. Kawakami, Gas transport properties and molecular motions of 6FDA copolyimides. *J. Membr. Sci.*, 163 (1999) 167-176.
24. M.R. Coleman, W.J. Koros, Isomeric polyimides based on fluorinated dianhydrides and diamines for gas separation applications. *J. Membr. Sci.*, 50 (1990) 285-297.
25. T.S. Chung, W.H. Lin, R.H. Vora, Gas transport properties of 6FDA-Durene/1,3-phenylenediamine (mPDA) copolyimides. *J. Appl. Polym. Sci.*, 81 (2001) 3552-3564.
26. S.L. Liu, R. Wang, T.S. Chung, M.L. Chung, Y. Liu, R.H. Vora, Effect of diamine composition on the gas transport properties in 6FDA-durene/3,3'-diaminodiphenyl sulfone copolyimides. *J. Membr. Sci.*, 202 (2002) 165-176.
27. A.J. Bondi, Van der Waals volumes and Radii. *Chem. Phys.*, 68 (1964) 441-451.
28. L. Wang, Y. Cao, M. Zhou, Q. Liu, X. Ding, Q. Yuan, Gas transport properties of 6FDA-TMPDA/MOCA copolyimides. *Eur. Polym. J.*, 44 (2008) 225-232.
29. K. Hiroyoshi, M. Mikawa, S. Nagaka, Formation of surface skin layer of asymmetric polyimide membranes and their gas transport properties. *J. Membr. Sci.*, 137 (1997) 241-250.
30. H. Hachisuka, T. Ohara, K. Ikeda, New type asymmetric membranes having almost defect free hyper-thin skin layer and sponge-like porous matrix. *J. Membr. Sci.*, 116 (1996) 265-272.
31. T.S. Chung, E.R. Kafchinski, R.H. Vora, Development of a defect-free 6FDA-durene asymmetric hollow fiber and its composite hollow fibers. *J. Membr. Sci.*, 88 (1994) 21-36.
32. T.S. Chung, E.R. Kafchinski, P. Foley, Development of asymmetric hollow fibers from polyimides for air separation. *J. Membr. Sci.*, 75 (1992) 181-195.
33. T.S. Chung, W.H. Lin, R.H. Vora, The effect of shear rates on gas separation performance of 6FDA-durene polyimide hollow fibers. *J. Membr. Sci.*, 167 (2000) 55-66.
34. D.F. Li, T.S. Chung, R. Wang, Y. Liu, Fabrication of fluoropolyimide/polyethersulfone (PES) dual-layer asymmetric hollow fiber membranes for gas separation. *J. Membr. Sci.*, 198 (2002) 211-223.
35. H.B. Park, S.H. Han, C.H. Jung, Y.M. Lee, A.J. Hill, Thermally rearranged (TR) polymer membranes for CO₂ separation, *J. Membr. Sci.*, 359 (2010) 11-24.
36. Y. Imai, K. Uno, Y. Iwakura, Polybenzoxazoles and polybenzothiazoles, *Die Makromol. Chem.*, 83 (1965) 167-178.
37. J.P. Critchley, A review of the poly(azoles), *Prog. Polym. Sci.*, 2 (1970) 47-161.

38. W.D. Joseph, J.C. Abed, R. Mercier, J.E. McGrath, Synthesis and characterization of fluorinated polybenzoxazoles via solution cyclization techniques. *Polymer*, 35 (1994) 5046-5050.
39. R.L. Burns, W.J. Koros, Structure-property relationships for poly(pyrroloneimide) gas separation membranes. *Macromolecules*, 36 (2003) 2374-2381.
40. H.B. Park, C. H. Jung, Y. M. Lee, A. J. Hill, S. J. Pas, S. T. Mudie, E. Van Wagner, B.D. Freeman, D.J. Cookson. Polymers with cavities tuned for fast selective transport of small molecules and ions. *Science*, 318 (2007) 254-258
41. Y. Jiang, F.T. Willmore, D. Sanders, Z.P. Smith, C.P. Ribeiro, C.M. Doherty, A. Thornton, A.J. Hill, B.D. Freeman, I.C. Sanchez, Cavity size, sorption and transport characteristics of thermally rearranged. *Polymer*, 52 (2011) 2244-2254.
42. R. Guo, D. Sanders, Z.P. Smith, B.D. Freeman, D.R. Paul, J.E. McGrath, Synthesis and characterization of thermally rearranged (TR) polymers: Effect of glass transition temperature of aromatic poly(hydroxyimide) precursors on TR process and gas permeation properties. *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) 6063-6072.
43. C.Y. Soo, H.J. Jo, Y.M Lee, J.R. Quay, M.K. Murphy, Effect of the chemical structure of various diamines on the gas separation of thermally rearranged poly(benzoxazole-co-imide) (TR-PBO-co-I) membranes. *J. Membr. Sci.*, 444, (2013) 365-377.
44. S.H. Han, N. Misdan, S. Kim, C.M. Doherty, A.J Hill, Y.M. Lee, Thermally rearranged (TR) polybenzoxazole: Effects of diverse imidization routes on physical properties and gas transport behaviors. *Macromolecules*, 43 (2010) 7657-7667.
45. R. Guo, D. Sanders, Z.P. Smith, B.D. Freeman, D.R. Paul, J.E. McGrath, Synthesis and characterization of thermally rearranged (TR) polymers: Influence of ortho-positioned functional groups of polyimide precursors on TR process and gas transport properties. *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) 262-272.
46. Z.P. Smith, D. Sanders, C.P. Ribeiro, R. Guo, B.D. Freeman, D.R. Paul, J.E. McGrath, S. Swinnea, Gas sorption and characterization of thermally rearranged polyimides based on 3,3'-dihydroxy-4,4'-diamino-biphenyl (HAB) and 2,2'-Bis-(3,4-dicarboxyphenyl)hexafluoropropane dianhydride (6FDA). *J. Membr. Sci.*, 415-416 (2012) 558-567.
47. W. Liu, W. Xie, Acetate-functional thermally rearranged polyimides based on 2,2-Bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane and various dianhydrides for gas separations. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53 (2014) 871-879.
48. D. Sanders, Z.P. Smith, C.P. Ribeiro, R. Guo, J.E. McGrath, D.R. Paul, B.D. Freeman, 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.*, 409-410 (2012) 232-241.
49. D. Sanders, R. Guo, Z.P. Smith, K.A. Stevens, Q. Liu, J.E. McGrath, D.R. Paul, B.D. Freeman, Influence of polyimide precursor synthesis route and ortho-position functional group on thermally rearranged (TR) polymer properties: Pure gas permeability and selectivity. *J. Membr. Sci.*, 463 (2014) 73-81.
50. I. Choi, C.H. Jung, S.H. Han, H.B. Park, Y.M. Lee, Thermally rearranged (TR) poly(benzoxazole-co-pyrrolone) membranes tuned for high gas permeability and selectivity. *J. Membr. Sci.*, 349 (2010) 358-368.
51. C.H. Jung, J.E. Lee, S.H. Han, H.B. Park, Y.M. Lee, Highly permeable and selective poly(benzoxazole-co-imide) membranes for gas separation. *J. Membr. Sci.*, 350 (2010) 301-309.
52. M. Ueda, Sequence control in one-step condensation polymerization, *Prog. Polym. Sci.*, 24 (1999) 699-730.

53. M.I. Loria-Bastarrachea, M. Aguilar-Vega, Synthesis of hexafluoroisopropylidene isophthalic polyesters and copolyesters and the relationship between their structure and gas transport properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, 103 (2007) 2207-2216.
54. C. Carrera-Figueiras, M. Aguilar-Vega, Gas permeability and selectivity of benzophenonearomatic isophthalic copolyamides, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 45 (2007) 2083-2096.
55. M.I. Loria-Bastarrachea, M. Aguilar-Vega, Synthesis and gas transport properties of rigid block copolyaramides. *J. Membr. Sci.*, 369 (2011) 40-48.
56. J.Y. Park, D.R. Paul, Correlation and prediction of gas permeability in glassy polymer membrane materials via a modified free volume based group contribution method. *J. Membr. Sci.*, 125 (1997) 23-39.
57. Y. Oishi, M. Kakimoto, Y. Imai, Synthesis of aromatic polyamide-imides from N,N'-bis(trimethylsilyl)-substituted aromatic diamines and 4-chloroformylphthalic anhydride. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 29 (1991) 1925-1931.
58. Y. Oishi, M. Tanaka, M. Kakimoto, Y. Imai, Caesium fluoride catalyzed synthesis of aromatic polyamide from 4,4'-oxybis(N-trimethylsilylaniline) and diphenyl isophthalate, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 12 (1991) 465-470.
59. A.E. Lozano, J. de Abajo, J.G. de la Campa, Synthesis of aromatic polyisophthalamides by in situ silylation of aromatic diamines. *Macromolecules*, 30 (1997) 2507-2508.
60. A.E. Lozano, J. de Abajo, J.G. de la Campa. Quantum semiempirical study on the reactivity of silylated diamines in the synthesis of aromatic polyamides. *Macromol. Theory Simul.*, 7 (1998) 41-48.
61. D. Muñoz, A.E. Lozano, J.G. de la Campa, J. de Abajo, Monomer reactivity and steric factors affecting the synthesis of aromatic polyamides. *High Perform. Polym.* 19 (2007) 592-602.
62. D. Muñoz, A.E. Lozano, J.G. de la Campa, J. de Abajo, Experimental and theoretical study of an improved activated polycondensation. Method for aromatic polyimides. *Macromolecules*, 40 (2007) 8225-8232.
63. W.M. Lee, Selection of barrier materials from molecular structure, *Polym. Eng. Sci.*, 20 (1980) 65-69.
64. N.O.V. Sonntag, The reactions of aliphatic acid chlorides. *Chem. Rev.*, 52 (1953) 237-416.
65. J.R. Bowser, P.J. Williams, K. Kurz, Cleavage of silicon-nitrogen bonds by acid chlorides: an unusual synthetic route to amides. *J. Org. Chem.*, 48 (1983) 4111-4113.
66. Y. Oishi, M.A. Kakimoto, Y. Imai, Synthesis of aromatic polyamides from N,N'-bis(trimethylsilyl)-substituted aromatic diamines and aromatic diacid chlorides. *Macromolecules*, 21 (1988) 547-550.
67. Y. Oishi, M.A. Kakimoto, Y. Imai, Novel synthesis of high molecular weight aramids from N-silylated aromatic diamines and aromatic diacid chlorides. *Macromolecules*, 20 (1987) 703-704.
68. D.M. Muñoz, M. Calle, J.G. de la Campa, J. de Abajo, A.E. Lozano, An improved method for preparing very high molecular weight polyimides. *Macromolecules*, 42 (2009) 5892-5894.
69. H. Wang, S. Liu, T.S. Chung, H. Chen, Y.C. Jean, K.P. Pramoda, The evolution of poly(hydroxyamide amic acid) to poly(benzoxazole) via stepwise thermal cyclization: structural changes and gas transport properties. *Polymer*, 52 (2011) 5127-5138.
70. H. Wang, T.S. Chung, The evolution of physicochemical and gas transport properties of thermally rearranged polyhydroxyamide (PHA). *J. Membr. Sci.*, 86-95 (2011) 385-386.

71. I.Y. Kardash, A.N. Pravednikov, Aromatic polyimides containing hydroxy- and methoxy-groups, *Vysokomol. Soyed.*, B9 (1967) 873-876.
72. G.L. Tullos, L.J. Mathias, Unexpected thermal conversion of hydroxyl-containing polyimides to polybenzoxazoles. *Polymer*, 40 (1999) 3463-3468.
73. G.L. Tullos, J.M. Powers, S.J. Jeskey, L.J. Mathias, Thermal conversion of hydroxy-containing imides to benzoxazoles: polymer and model compound study. *Macromolecules*, 32 (1999) 3598-3612.
74. J. C. Álvarez, J. G. de la Campa, A. E. Lozano, J. de Abajo. Thermal and mechanical properties of halogen-containing aromatic polyamides. *Macromol. Chem. Phys.*, 202 (2001) 3142-3148.
75. S.G. Charati, A.Y. Houde, et al., Transport of gases in aromatic polyesters. Correlation with WAXD studies. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 29(8) (1991) 921-931.
76. M.R. Coleman, W. J. Koros, Isometric polyimides based on fluorinated dianhydrides and diamines for gas separation applications. *J. Membr. Sci.*, 50(3) (1990) 285-297.
77. M.R. Coleman W. J. Koros, Transport properties of polyimide isomers containing hexafluoroisopropylidene in the diamine residue. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 32(11) (1994) 1915-1926.
78. M. Langsam and W. F. Burgoyne, Effects of diamine monomer structure on the gas permeability of polyimides. I. Bridged diamines. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 31(4) (1993) 909-921.
79. D.F. Sanders, R. Guo, Z.P. Smith, Q. Liu, K.A. Stevens, J.E. McGrath, D.R. Paul, B.D. Freeman, Influence of polyimide precursor synthesis route and ortho-position functional group on thermally rearranged (TR) polymer properties: Conversion and free volume. *Polymer*, 55 (2014) 1636-1647.
80. M. Calle, Y.M Lee, Thermally Rearranged (TR) Poly(ether-benzoxazole) Membranes for Gas Separation. *Macromolecules*, 44 (2011) 1156-1165.
81. M. Calle, Y. Chan, H.J. Jo, Y.M Lee, The relationship between the chemical structure and thermal conversion temperatures of thermally rearranged (TR) polymers. *Polymer*, 53 (2012) 2783-2791.

CAPÍTULO 4: Propiedades de Separación de Gases

4.1 INTRODUCCIÓN

4.1.1 Necesidad de las membranas de separación de gases

Uno de los desafíos tecnológicos más importante del siglo XXI es conseguir eliminar las contribuciones antropogénicas que afectan al cambio climático y que podrían dar lugar a consecuencias socioeconómicas y ecológicas graves.

En la actualidad se considera que el cambio climático está causado por un aumento de la concentración de gases de efecto invernadero (GEI), tales como dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O), hidrofluorocarbonos (HFC), perfluorocarbonos (PFC) y hexafluoruro de azufre (SF_6) en la atmósfera. Pero sin duda alguna, se puede afirmar que la principal causa del calentamiento global que está sufriendo el planeta son las emisiones de dióxido de carbono procedentes de la combustión de hidrocarburos en plantas energéticas y en los procesos industriales¹.

Muchos gobiernos han puesto en marcha iniciativas para acabar con el calentamiento global del planeta en los próximos 20 años^{2,3}. El planteamiento de cara al futuro para reducir, o incluso eliminar dichas emisiones se basa en la sustitución de los hidrocarburos por los denominados recursos "verdes" como son el hidrógeno⁴ y la energía nuclear⁵, o los recursos renovables⁶ como son la energía solar, eólica y geotérmica para producir combustible. Sin embargo, los inconvenientes asociados a la baja seguridad que ofrece la energía nuclear o el elevado costo de producción del hidrógeno, así como las restricciones geográficas que presentan la obtención de recursos renovables, hace que la producción de energía o combustible a partir de recursos "verdes" sea menos eficaz y más costosa en comparación con la combustión de hidrocarburos. La solución a corto plazo se basa en mejorar las tecnologías de captura de gases ácidos y la eficiencia de los procesos que utilizan fósiles como combustible.

Durante las últimas tres décadas, las membranas poliméricas se han convertido en una de las tecnologías más utilizadas en una gran variedad de aplicaciones de separación de gases industriales. Actualmente, la separación de gases a través de membranas poliméricas compite desde el punto de vista comercial con otras tecnologías tales como la destilación criogénica, procesos de adsorción con presión oscilante (PSA, *pressure swing adsorption*) y procesos de absorción química. A continuación se describen brevemente cada una de estas tecnologías tradicionales.

Destilación criogénica

La destilación criogénica es el método más utilizado en las plantas de separación de aire para separar el aire atmosférico en sus componentes primarios, típicamente nitrógeno y oxígeno, y a veces también argón y otros gases inertes.

En la destilación criogénica, del mismo modo que en una destilación convencional, la separación se produce por la diferencia de temperaturas entre la parte inferior y la superior de la columna, pero trabajando a temperaturas muy inferiores a los cero grados centígrados. Una de las facilidades que ofrece el aire al ser destilado, es que ninguno de sus componentes son azeótropos. En primer lugar, para efectuar la destilación del aire se debe llegar a la licuación del aire, por lo menos parcial, mediante una combinación de compresiones, enfriamientos y expansiones. A continuación, se filtra el aire a través de un tamiz molecular para eliminar el agua, el dióxido de carbono y los hidrocarburos. Finalmente, el nitrógeno debido a su menor punto de ebullición con respecto al oxígeno, se queda en la parte superior de la columna, y el oxígeno y el argón se quedan en la parte inferior de la misma.

La destilación criogénica es el método más utilizado en la obtención de grandes cantidades de nitrógeno y oxígeno líquidos, así como en aplicaciones que requieran elevados niveles de pureza⁷.

Adsorción con presión oscilante (PSA)

Esta técnica se utiliza para separar algunas especies de gas a partir de una mezcla de gases bajo presión, de acuerdo con las características moleculares de la especie y la afinidad por un material adsorbente. Se utilizan como adsorbentes específicos: zeolitas, sílica, alúmina y carbón activado⁸. Estos adsorbentes son estructuras porosas con elevada superficie interna que pueden adsorber de manera preferente un gas frente a otro. Funciona a temperaturas próximas a la ambiente lo cual implica la reducción de los costes energéticos al emplear esta técnica. Este tipo de procesos de adsorción se basan en el hecho de que operando bajo condiciones de alta presión, los gases tienden a ser atraídos a las superficies sólidas de los adsorbentes (*adsorción*). De tal modo que una mayor presión, produce una mayor adsorción del gas. Finalmente, al reducir la presión, el gas se desorbe (*desorción*) lo cual produce la purificación y recuperación del gas.

Si una mezcla de gases tales como el aire, se hace pasar a través de un recipiente que contenga un lecho adsorbente de zeolita que interactúa con el nitrógeno de forma más intensa que con el oxígeno, la mayor parte del nitrógeno se quedará en el lecho de zeolita, mientras que el aire que proceda de fuera del recipiente se irá enriqueciendo en oxígeno. Una vez alcanzado el punto de equilibrio, el sistema se despresuriza, permitiendo que el gas adsorbido abandone el lecho de zeolita, es decir eliminando el nitrógeno adsorbido. Por lo general, este proceso implica al menos dos lechos o camas, uno que está siendo sometido a presión y donde se adsorbe el gas, y otro que está siendo despresurizado que va liberando el gas adsorbido, esto permite la regeneración del ciclo y la operación en continuo⁹. Si se opera a presiones próximas a la presión ambiente durante un ciclo del proceso y de vacío para el segundo ciclo, el proceso se conoce como adsorción con oscilación de vacío (VSA)¹⁰.

Dentro de los procesos de separación de gases que más emplean la tecnología PSA, se pueden citar la purificación de hidrógeno¹¹ obtenido a partir de reacciones en las que intervienen hidrocarburos, a través de la eliminación del CO₂ y CO, procesos de purificación del gas natural¹² que implican la separación de CO₂ del CH₄ y procesos de hidrocrackeo en refinerías para eliminar¹³ el H₂S del H₂.

Procesos de absorción química

En la actualidad, el proceso más empleado para eliminar el CO₂ presente en el gas natural consiste en un proceso de absorción química en el que se hace reaccionar una amina con el dióxido de carbono, formándose un ácido carbámico, bastante inestable que se descompone a la amina original y dióxido de carbono a temperaturas por encima de los 100°C. Se trata de un método que permite obtener fácilmente CO₂ de elevada pureza. La monoetanolamina es una de las aminas más empleadas en este tipo de procesos, sin embargo, otras aminas similares tales como la dietanolamina, metildietanolamina o trietanolamina, también permiten la purificación del gas natural¹⁴.

A pesar de que los procesos de separación ofrecen numerosas ventajas, también existen limitaciones, que a veces hacen necesario una gran inversión de capital para lograr una separación con un elevado nivel de pureza. Sin embargo, en la actualidad, las membranas se caracterizan por su durabilidad y fiabilidad durante su utilización a largo plazo frente a otros sistemas, y esto las convierte en un mercado interesante para muchas aplicaciones.

4.1.2 Retos y límites en la tecnología de membranas

Relación de equilibrio: Permeabilidad/selectividad (the upper bound)

La elección del polímero, en la fabricación de una membrana de separación, es crucial si se quiere que opere con un buen rendimiento. Por ello, desde principios de los años ochenta, un área importante de investigación ha sido el estudio de la relación estructura/propiedades de las membranas¹⁵⁻¹⁸.

Los factores clave para que una membrana sea buena para separación de gases son que presente una alta permeabilidad, flujo de gas, una buena selectividad o capacidad de separación de un gas sobre a otro, un rendimiento estable y unas propiedades mecánicas capaces de soportar las condiciones de separación en procesos comerciales. En definitiva lo que se persigue es encontrar un equilibrio entre los valores de permeabilidad y selectividad, que permita fabricar membranas con altos rendimientos en la separación.

Existen en la literatura un número considerable de estudios sobre la relación entre estructura/propiedad de los polímeros. En muchos de estos trabajos se han definido las características deseables que un polímero debería presentar para tener aplicación en el campo de la separación de gases^{17,18}. En concreto, los polímeros que ofrecen mejores combinaciones de selectividad y permeabilidad, son generalmente aquellos polímeros que

presentan estructuras rígidas y un deficiente empaquetamiento entre las cadenas poliméricas¹⁸.

Desde la aparición de los sistemas de membranas como sistemas comerciales en separación de gases, se hizo evidente la necesidad de encontrar una relación de equilibrio entre la selectividad y la permeabilidad¹⁹⁻²¹. Se observó que representando el logaritmo de la selectividad frente al logaritmo de la permeabilidad para los gases más permeables, todos los puntos se situaban por debajo de una línea bien definida¹⁷, a la cual se denominó *límite superior (upper bound)*, y es así cómo surgió este concepto tan utilizado hoy en día en la bibliografía. Se encontró que esta relación era válida para los gases más comunes: He, H₂, N₂, CO₂ y CH₄ y se definió el *límite superior* de la siguiente forma^{17,18}:

$$P_i = k\alpha_{ij}^n \quad ec.1$$

donde P_i es la permeabilidad del gas más permeable, n es la pendiente de la línea del límite superior, k es una constante específica para cada pareja de gases.

Este límite se determina mediante la utilización de membranas homogéneas en las cuales los datos de permeabilidad y selectividad se han obtenido con las mismas películas utilizando los mismos métodos de medida. Por tanto, este análisis no puede llevarse a cabo en películas donde la superficie haya sido modificada, por ejemplo: mezclas de polímeros separados en fases, polímeros que contienen partículas (zeolitas) o copolímeros en bloque, ya que el límite superior podría ser superado en base a los modelos heterogéneos de membrana²².

A pesar de que la existencia del límite superior es una correlación empírica basada en datos experimentales, Freeman²³, en 1999, llevó a cabo un análisis teórico que permitió predecir tanto el valor de la pendiente del límite superior como el factor k . A partir de la teoría de la energía de activación identificó la pendiente del límite superior como:

$$\lambda_{A/B} = -\frac{1}{n} = \left(\frac{d_B}{d_A}\right)^2 - 1 = \left(\frac{d_B+d_A}{d_A}\right) (d_B-d_A) \quad ec.2$$

donde (d_A, d_B = diámetros cinéticos de las moléculas penetrantes) el valor de $(d_B+d_A)/d_A^2$ tenía una pequeña variación comparado con (d_B-d_A) , pero a pesar de ello, concordaba bastante bien con la teoría y lo observado experimentalmente. El valor del factor k , requirió un análisis más complejo dando lugar a la siguiente expresión:

$$\beta_{A/B} = k^{-1/n} = \frac{S_A}{S_B} S_A^{\lambda_{A/B}} \exp\left\{-\lambda_{A/B} \left[b - f\left(\frac{1-a}{RT}\right)\right]\right\} \quad ec.3$$

donde S_A y S_B representan las solubilidades de los gases. $\lambda_{A/B}$ y $\beta_{A/B}$ son parámetros empíricos que han sido calculados por Robeson¹⁷ para muchas parejas de gases. El parámetro $\lambda_{A/B}$ solo depende del tamaño del gas, mientras que el parámetro $\beta_{A/B}$ depende de $\lambda_{A/B}$ y de la condensabilidad del gas.

La relación entre la energía libre de activación E_{di} y la energía de difusión D_{oi} , se utilizó para determinar los valores de a y b , que resultaron ser 0.64 para a , y 9.2 y 11.5 para b para

polímeros amorfos y cristalinos respectivamente. El parámetro f se determinó a partir de la expresión siguiente que relaciona la energía de activación de difusión con el diámetro de la molécula penetrante:

$$E_{d_A} = cd_A^2 - f \quad ec.4$$

Los valores de c y f (son constantes que dependen del polímero) se relacionan con el volumen específico. Freeman observó que la mejor relación entre los datos experimentales y los teóricos se alcanzaba cuando $f = 12.600 \text{ cal/mol}^{23}$. Así mismo, las constantes de solubilidad para los gases pueden ser correlacionadas con las temperaturas T_c (temperatura crítica), T_b (punto de ebullición) o (ϵ/k) (temperatura de Lennard-Jones) a través de las siguientes ecuaciones:

$$\ln S_A = m + 0.025T_b \quad ec.5$$

$$\ln S_A = x + 0.016T_c \quad ec.6$$

$$\ln S_A = y + 0.023(\epsilon_A/k) \quad ec.7$$

donde m , x e y toman valores específicos para cada polímero. Estas relaciones funcionan bien para polímeros alifáticos y aromáticos, pero no tanto para polímeros perfluorados donde los valores de solubilidad y de la pendiente del límite superior son diferentes¹⁸. En la figura 1 se puede observar la desviación que presentan los polímeros fluorados frente a otros polímeros.

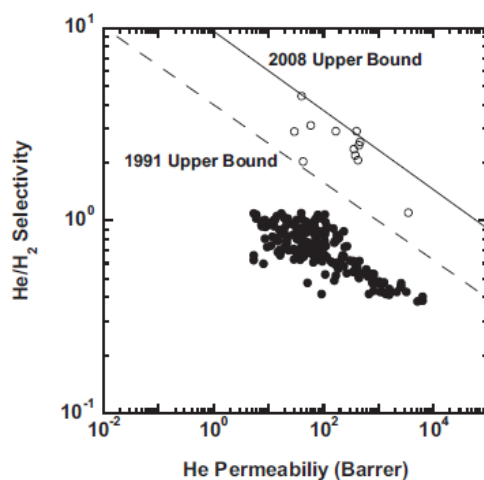


Figura 4.1.1.-¹⁸ Correlación He/H₂.

Los círculos vacíos representan los polímeros perfluorados y los negros otros polímeros.

Sin embargo, la base de datos actual de permeabilidades se ha utilizado para correlacionar los datos de permeabilidad de diferentes gases en otros formatos. Los resultados ponen de manifiesto que a medida que la permeabilidad de uno de los gases (He, H₂, N₂, CO₂, CH₄) aumenta, la permeabilidad de los otros gases también lo hace²⁴. Esto se debe a que el coeficiente de difusión de los gases está relacionado con el volumen libre del polímero.

Actualmente existen modelos que permiten describir el fenómeno de difusión en base a dos categorías:

- 1) Modelos moleculares: que analizan de forma conjunta el gas penetrante, los movimientos de la cadena polimérica y las fuerzas moleculares existentes.
- 2) Volumen libre: que intenta relacionar los coeficientes de difusión con el volumen libre del sistema polimérico en estudio.

1) Modelos moleculares

Los modelos moleculares se basan en la suposición de la fluctuación de los agujeros (o microcavidades) que existen dentro de la matriz polimérica. En un estado de equilibrio, estos agujeros o microcavidades pueden describirse mediante una función de distribución dentro del polímero. De manera que, la difusión de los gases penetrantes depende en gran medida de la concentración de agujeros, los cuales son lo suficientemente grandes para acomodar a las moléculas de gas penetrante. Estas moléculas pueden estar en un agujero con el tamaño suficiente como para albergar a esa molécula, pero al mismo tiempo, si adquieren la energía suficiente, pueden saltar a un agujero cercano. Este concepto de "*adquisición de cantidad de energía suficiente*" se justifica mediante el comportamiento tipo Arrhenius observado experimentalmente, en los coeficientes de difusión, a través de la ecuación siguiente:

$$D = D_0 \exp(-E_a/RT) \text{ ec.8}$$

donde E_a = energía de activación de difusión aparente, D_0 = constante pre-exponencial, R = constante del gas y T = temperatura absoluta.

Uno de los primeros modelos moleculares de difusión en polímeros fue propuesto por Meares²⁵. Según este modelo, la energía de activación fue directamente relacionada con el cuadrado del diámetro de gas penetrante. En este modelo, la primera etapa de la difusión se consideraba gobernada por la energía requerida para separar las cadenas poliméricas para formar un tubo cilíndrico a través del cual el gas penetrante podía saltar de una posición a otra. La ecuación que se muestra a continuación describe la relación propuesta por este autor:

$$E_d = \pi/4\sigma^2 N_A \lambda (\text{CED}) \text{ ec.9}$$

donde E_d = energía de activación de difusión, σ = diámetro de colisión del gas penetrante, λ = longitud de salto difusional y CED es la densidad de energía cohesiva del polímero. Este modelo asume que el gas penetrante es descrito mediante una geometría esférica, sin tener en cuenta otras formas posibles. Tampoco tiene en cuenta cualquier tipo de interacción polímero-gas penetrante, que evidentemente puede influir de forma importante en el proceso de difusión.

Una descripción más detallada de la estimación de E_d se puede encontrar en el modelo descrito por Brandt²⁶. En este modelo se definió como *estado activado de difusión* aquel en el que dos cadenas de polímero forman una curva simétrica creando así una especie de "pasillo" por donde puede circular la molécula de gas penetrante. Por lo tanto, es necesario que exista un proceso de cooperación entre las cadenas de polímero vecinas, para que las moléculas de gas no puedan pasar a través de estos espacios inter-cadena. La

energía de activación en este modelo, se describe como la suma de las contribuciones de una energía intramolecular, E_i , y de una energía intermolecular, E_b .

$$E_d = E_b + E_i \text{ ec. 10}$$

E_i es el resultado de la resistencia interna a la flexión de la cadena, y E_b de la repulsión experimentada por el segmento de cada cadena doblada debido a las cadenas de polímero vecinas.

Los datos experimentales obtenidos a partir de la aplicación de este modelo dieron como resultado una dependencia no lineal de E_d con σ^2 . Este hecho contradice lo propuesto por Meares, donde se prevé una dependencia lineal entre E_d y σ^2 . En el modelo de Brandt se sugiere que para moléculas pequeñas no es necesario considerar una energía de activación de la difusión de gas penetrante, ya que el volumen libre existente entre las cadenas del polímero, era suficiente para que éstas difundiesen a través de él. Por otra parte, encontró que E_d no era proporcional a la densidad de energía cohesiva del polímero. Así que, el proceso de difusión se describió en términos de la energía cinética de la cadena polimérica, asumiendo que las interacciones polímero-gas penetrante eran insignificantes.

El modelo de Dibenedetto y Paul²⁷ fue el primero que predijo con mayor exactitud el comportamiento no lineal de E_d con σ^2 . Sin embargo, tampoco tuvo en cuenta las interacciones entre el polímero y el gas penetrante, y consideró al polímero como un sistema homogéneo y continuo, en el cual existían una serie de segmentos "*centro*" de Avogadro. Definió *centro* como una unidad de repetición del polímero que está sujeta a un campo de potencial cilíndrico simétrico formado por cuatro vecinos más cercanos. De esta manera, la energía de activación se definió como la diferencia de energía potencial entre un estado "normal" (los cuatro vecinos se encuentran en posiciones de equilibrio), y el estado "activado" (los cuatro vecinos se encuentran separados por un vacío cilíndrico). Esta idea era similar a la utilizada por Meares en la densidad de energía de cohesión.

1) Volumen libre

Los modelos basados en el volumen libre se basan en la redistribución aleatoria de los huecos de volumen libre dentro de la matriz polimérica, y difieren de los modelos moleculares anteriores, en el hecho de que no consideran el proceso de difusión como un proceso activado térmicamente.

Cohen y Turnbull^{28,29} describen el fenómeno de difusión como algo que ocurre cuando una molécula de gas se puede mover en un hueco más grande que el tamaño crítico, V_c . Los huecos se forman durante la redistribución estadística de volumen libre dentro del polímero. De manera que se puede definir el volumen libre del polímero, V_f , como: $V_f = V - V_s$, donde V es el volumen específico, V_s es el volumen molar específico. La probabilidad de que "n" segmentos de polímero de volumen libre, V_f , pueden formar un hueco más grande que el tamaño crítico, V_c , está dada por:

$$\text{Probabilidad} \propto \exp \left[-\gamma \frac{V_c}{V_f} \right] \text{ ec.11}$$

donde γ es un factor de superposición ($\gamma=1$ para la mayoría de los polímeros). De manera que, en este modelo se definió la difusión utilizando un volumen de activación, γV_c , y se puede describir como:

$$D = D_0 \exp\left[-\gamma \frac{V_c}{V_f}\right] \quad ec.12$$

Esta teoría no es aplicable a temperaturas inferiores a la de la T_g , donde los movimientos de cadena prácticamente cesan o altas temperaturas donde un término de energía de activación pudiera ser necesario.

Vrentas y Duntz³⁰⁻³² modificaron estas últimas teorías para permitir predecir la difusividad a partir de los parámetros de volumen libre de un polímero y de un gas penetrante. La característica más importante de esta modificación fue considerar que el salto molecular del penetrante sólo implica una parte de la molécula. Con esto se introduce por primera vez el concepto de *forma específica* de la molécula de gas penetrante. La limitación más importante encontrada en este modelo se centra en la exigencia de una amplia información de los modelos estudiados. Por ejemplo, para calcular la difusividad de un gas en un polímero, se necesita información sobre su densidad, viscosidad, solubilidad y al menos tres valores de difusividad a diferentes temperaturas.

Fujita³³ propuso otro modelo basado en el volumen libre que relaciona el coeficiente de difusión termodinámico, D_T , con el volumen libre del polímero, V_f , a través de la ecuación:

$$D_T = RTA_d \exp(-B_d / V_f) \quad ec.13$$

donde A_d y B_d son parámetros característicos de cada sistema polímero-gas penetrante seleccionado. V_f puede ser evaluado como una función de la temperatura, para un polímero puro, utilizando la expresión:

$$V_f(T) = V_f(T_r) + \alpha(T - T_r) \quad ec. 14$$

donde $V_f(T_r)$ es la fracción de volumen libre del polímero puro a una temperatura de referencia T_r (generalmente T_g), y A es el coeficiente de dilatación. Aunque el modelo de Fujita no incluye un parámetro de medida directa de las interacciones polímero-penetrante, si lo toma en cuenta indirectamente a través del término V_f , que se define como:

$$V_f = V_f(T_r) + \gamma(T) \cdot \phi \quad ec.15$$

donde ϕ = fracción de volumen del penetrante, $\gamma(T)$ = un parámetro que se incorpora para describir la plastificación de una molécula de gas penetrante a una temperatura dada. Este modelo también carece de la capacidad para describir los efectos del tamaño y forma de la molécula de gas penetrante.

Pace y Daytner³⁴⁻³⁶ desarrollaron un modelo de mecánica estadística que describe la difusión de moléculas de penetrante de bajo peso molecular. Este modelo considera que las moléculas de penetrante pueden moverse de dos maneras diferentes: a) a lo largo de un tubo formado paralelamente por las cadenas de polímeros, y b) perpendicular al eje de un

tubo formado entre dos cadenas de polímero separadas lo suficientemente como para permitir el paso de las moléculas de gas penetrante.

En este modelo se encontró que la energía de activación de difusión era proporcional al diámetro de una molécula de gas penetrante, a la cohesión inter-cadena y a la rigidez del polímero. A pesar de la complejidad matemática y detalles moleculares que conlleva esta aproximación, se ha limitado su utilidad práctica en muchos sistemas. Estas limitaciones, resultan del hecho de que asume sencillamente geometrías esféricas para los penetrantes, y que la energía de difusión depende en gran medida de la cohesión entre las cadenas, mientras que las interacciones polímero-disolvente no se consideran.

Todos los modelos expuestos hasta ahora, carecen de la capacidad de precisión para describir el proceso de difusión en términos de tamaño, forma y naturaleza química del gas penetrante. Muchos de estos modelos se basan en geometrías esféricas para las moléculas de gas penetrante, que generalmente sólo son aplicables a los gases de bajo peso molecular. Además, en la mayor parte de ellos las interacciones polímero-gas penetrante se han obviado y los modelos que consideran la estructura química a menudo ignoran los otros factores físicos que se han descrito anteriormente. Es evidente la necesidad de una descripción más detallada de los efectos específicos del tamaño, la forma y las interacciones específicas que influyen en el proceso de difusión.

El primer trabajo relacionado con la influencia del tamaño molecular de los gases penetrantes en el proceso de difusión se debe a Einstein y Stokes³⁷. Estos autores propusieron que existe una proporcionalidad inversa entre la difusividad (D) y el radio de una molécula de gas penetrante esférica.

La importancia de las interacciones entre las cadenas de polímero fue demostrada por Meares y Peace. Sin embargo, la interacción energética polímero-gas penetrante es a menudo ignorada, a pesar de que los datos experimentales sugieren lo contrario. El formalismo de Vrentas-Duda, aunque posee parámetros que describen las tres variables, la dificultad en su uso hace que sea muy poco práctico en la mayoría de aplicaciones. Con todo esto, se hace necesario desarrollar correlaciones que puedan formar la base de un modelo de difusión, que abarque los efectos de las tres variables: tamaño, forma e interacciones específicas, ya que estas relaciones cualitativas podrían llegar a ser altamente útiles para predecir el comportamiento de los fenómenos de transporte para un sistema e gas penetrante-polímero dados.

Además, para la optimización de los valores de permeabilidad y selectividad, también se han llevado a cabo estudios a partir de métodos de contribución de grupos, los cuales permiten determinar relaciones entre las características estructurales específicas de los polímeros aromáticos y el factor de separación deseado. Los estudios publicados en 1997 basados en estos métodos de contribución de grupos se deben a dos grupos de trabajo diferentes: Park y Paul³⁸ y Robeson³⁹ y *col.*, que aun trabajando por separado y con enfoques en un principio bastante diferentes, consiguieron que las aproximaciones realizadas por ambos fueran similares y permitieron hacer predicciones con bastante precisión sobre los valores de permeabilidad y selectividad en polímeros aromáticos. Estas

predicciones, a su vez permitieron realizar una determinación cuantitativa del efecto de muchas variables estructurales como son la unión entre grupos, simetría alrededor de la cadena principal, sustitución 1,3 frente a sustitución 1,4, sustitución de grupos aromáticos, sustituyentes alquilo frente a sustituyentes halogenados. Esto permitió a laboratorios industriales y académicos hacer un barrido de muchas estructuras macromoleculares sin la necesidad de realizar su síntesis.

Envejecimiento físico y plastificación

Existen otros factores como la plastificación y el envejecimiento físico que afectan de forma importante a la viabilidad industrial de un polímero. En la actualidad existen una gran cantidad de polímeros vítreos que poseen una excelente productividad para separar gases a elevadas presiones. Sin embargo, estos materiales presentan algunos inconvenientes como son su envejecimiento físico (disminución del volumen libre a lo largo del tiempo) y una tendencia a la plastificación cuando a través de ellos pasan determinados gases.

El envejecimiento físico de un polímero se observa como un exceso de volumen libre que disminuye gradualmente a lo largo del tiempo. Debido a esta disminución de la fracción de volumen libre, la movilidad de la cadena también se ve reducida, y por tanto los movimientos segmentales para ayudar a la reorganización de la cadena también están más impedidos.

En general el envejecimiento físico de un polímero reduce sus valores de permeabilidad y en consecuencia también altera otras propiedades⁴⁰⁻⁴² físicas del mismo, como por ejemplo: volumen específico, entalpía, entropía, etc. Como consecuencia del compromiso existente entre los parámetros de permeación, la disminución observada en la permeabilidad, suele ir acompañada de un aumento en la selectividad. En la figura 2 se muestra la variación del volumen libre de algunos polímeros frente al grado de envejecimiento físico.

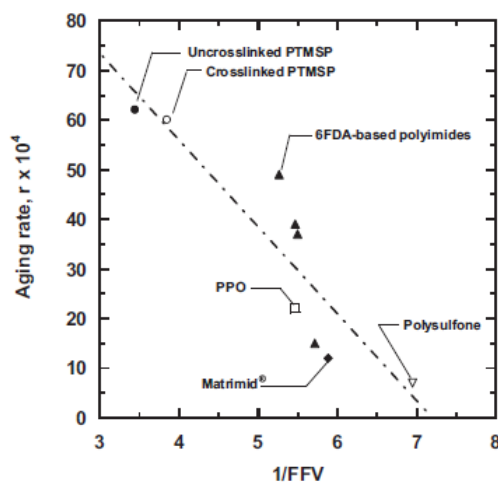


Figura 4.1.2.- Variación de la FFV vs. envejecimiento físico⁴³.

Estudios recientes ponen manifiesto que el envejecimiento físico también está muy relacionado con el espesor de la membrana, sobre todo cuando se trata de membranas con

espesores menores de una micra, y esta dependencia tiene implicaciones importantes para las membranas de separación de gases, ya que a nivel industrial se suelen obtener membranas con bajos espesores con el objeto de aumentar su productividad. En la figura 3 se puede observar cómo varían los valores de permeabilidad al oxígeno (barrer) frente al tiempo de envejecimiento físico para una membrana de Matrimid® recubierta con PDMS.

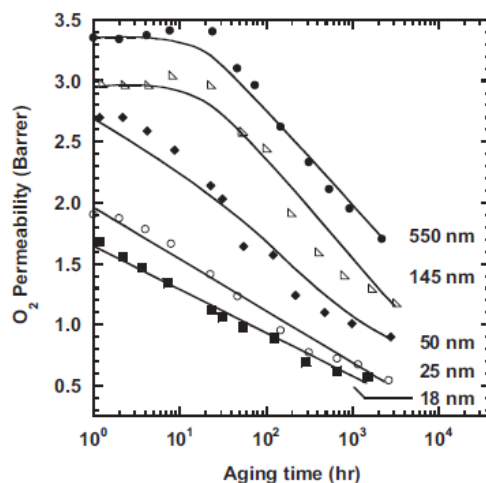


Figura 4.1.3.- Efecto del envejecimiento físico sobre membranas de diferentes espesores⁴⁴.

Es evidente como a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento, la permeabilidad al oxígeno disminuye, y cuanto menor es el espesor de la membrana, las tasas de envejecimiento físico son mayores. Por tanto, el espesor de la membrana es un factor importante a tener en cuenta en la fabricación de membranas comerciales, ya que un envejecimiento físico no controlado, puede conducir a una pérdida sustancial de las propiedades de transporte.

El fenómeno de plastificación que sufren los polímeros se debe al aumento de la concentración de gas en la matriz polimérica, provocando un aumento en el volumen libre y en el movimiento de la cadena, que a su vez se traduce en un incremento en los coeficientes de difusión del gas y una disminución de los valores de selectividad por difusión. La plastificación normalmente se asocia con un aumento de permeabilidad debido al aumento de los coeficientes de difusión y de la concentración de gas disuelto en el polímero⁴⁵. Sin embargo, estrictamente hablando, los aumentos de permeabilidad también pueden deberse a aumentos en la solubilidad, en la difusividad o en ambos^{45,46}.

El dióxido de carbono es uno de los gases que más fácilmente produce procesos de plastificación⁴⁷⁻⁴⁹ en los materiales polímeros. El fenómeno de plastificación inducida por el dióxido de carbono, trae como consecuencia la existencia de un mínimo de permeabilidad a una cierta presión (presión de plastificación), una dependencia temporal de la permeabilidad al CO₂ por encima de la presión de plastificación y una disminución de la selectividad del CO₂ respecto a otros gases^{50,51}.

La plastificación ocurre cuando la concentración de las moléculas de gas en el polímero es suficientemente alta para facilitar el movimiento segmental de las cadenas de polímeros.

En conclusión, y debido a estos cambios en las propiedades de permeación, en aplicaciones industriales, la plastificación es un fenómeno que impide la aplicación de muchos polímeros en diversos procesos como es la separación CO_2/CH_4 en el procesamiento del gas natural.

Aunque son muchos los estudios⁵²⁻⁵⁵ realizados sobre los efectos que provocan estos dos factores en las membranas para separación de gases, todavía queda mucho por descubrir acerca de este comportamiento.

4.1.3 Aplicaciones comerciales de las membranas de separación de gases

Las membranas de separación de gases son utilizadas en el sector industrial, en procesos tales como la eliminación de gases ácidos, enriquecimiento de nitrógeno, recuperación del gas de purga en la síntesis del amoníaco, purificación de los gases procedentes de refinerías, procesos de síntesis oxo-química y procesos de deshidratación. En la tabla 1 se muestran los principales sistemas de gases y sus aplicaciones en procesos industriales.

Tabla 4.1.1.- Principales sistemas de gases y sus aplicaciones.

Pareja de gases	Aplicación
CO_2/CH_4	Tratamiento de gases ácidos
N_2/O_2	Enriquecimiento de nitrógeno
H_2/N_2	Recuperación de H_2 en la síntesis amoniaco
H_2/CH_4	Purificación de gas de refinerías
H_2/CO y H_2/CO_2	Ajuste de la composición syngas
$\text{H}_2\text{O}/\text{aire}$	Procesos de deshidratación

Recuperación de hidrógeno

La separación de hidrógeno en mezclas en las que están presentes otros gases, fue uno de los objetivos iniciales a alcanzar por la tecnología de membranas. La principal razón era que el hidrógeno, al ser un gas altamente permeable en polímeros, mucho más que el nitrógeno, el metano o el monóxido de carbono, permitía obtener en mezclas de gases altas selectividades para el hidrógeno. Actualmente, las membranas de separación de hidrógeno son utilizadas para la recuperación del gas de purga en la síntesis del amoníaco, en procesos de síntesis oxo-química y en purificación de gases procedentes de refinerías⁵⁶.

La primera aplicación a gran escala de las membranas de separación de gases fue la recuperación de hidrógeno en la síntesis del amoníaco⁵⁷. El amoníaco es sintetizado a través del proceso de Haber mediante la reacción entre el nitrógeno y el hidrógeno, en presencia de un catalizador, y en condiciones de presión y temperatura elevadas. El nitrógeno que se emplea en este proceso se obtiene normalmente del aire por destilación criogénica. El hidrógeno utilizado procede de los procesos de reformado de hidrocarburos, normalmente del metano, por tanto, incluso después de la purificación de estas corrientes, el hidrógeno

puede contener pequeñas cantidades de metano residual. Como consecuencia del uso de nitrógeno con impurezas, el rendimiento del proceso de síntesis del amoníaco no supera el 30% y es necesario un ciclo de recirculación para alcanzar un grado de conversión de los reactivos adecuado. Por otro lado, esta recirculación también conlleva una pérdida de gas hidrógeno del proceso. La aplicación actual de las membranas de separación de hidrógeno se sitúa en este punto del proceso, en el ciclo de recirculación, para evitar la pérdida de hidrógeno cuando se eliminan los gases residuales.

Monsanto fue la primera empresa que comercializó un sistema para esta aplicación en 1979, un sistema de fibra hueca basado en polisulfona⁵⁸. Este sistema comercializado con el nombre de Prism[®], es la tecnología que actualmente se utiliza para la recuperación de hidrógeno en la síntesis del amoníaco, ya que permite alcanzar hasta un 95% de hidrógeno recuperado.

Otras aplicaciones que incluyen la recuperación de hidrógeno son el ajuste de las relaciones molares en las mezclas de *syngas* (H_2/CO y H_2/CO_2) y la purificación de los gases procedentes de las refinerías. El *syngas* es una mezcla de H_2 y CO producida a partir del reformado del gas natural, oxidación de los aceites pesados, o gasificación del carbón o coque. Dependiendo del método utilizado para producir el *syngas*, la composición $H_2:CO$ puede variar de 1 a 5⁵⁹, y dependiendo de la aplicación que se le vaya a dar esta proporción molar debe ser ajustada. Debido a que el H_2 se puede separar fácilmente del CO , esta aplicación fue también uno de los principales objetivos de la tecnología de membranas y desde la comercialización de la membrana Prism[®], se ha utilizado en muchas empresas con el objetivo de ajustar las relaciones molares en la composición del *syngas*.

La purificación de los gases de las refinerías es otra de las aplicaciones de estos sistemas de membranas. El crudo de petróleo contiene productos de muy diferentes pesos moleculares que deben ser eliminados antes de ser utilizado. La mayoría de estos productos son sometidos a procesos de *craqueo* catalítico en presencia de hidrógeno (*hydrocracking*), donde esos componentes se rompen en otros más pequeños. Estos procesos requieren de la inyección de hidrógeno en el proceso de craqueo para mejorar el proceso. Por ejemplo, el hidrógeno reacciona con compuestos policíclicos aromáticos que normalmente son inertes a otros procesos de craqueo. Además, el hidrógeno ayuda a eliminar hidrocarburos insaturados y reduce la formación de alquitranes y coques. Al igual que con muchas otros sistemas de separación de hidrógeno, la membrana Prism[®] también se utiliza en procesos de refinería.

Separación del aire

Actualmente, la separación del aire se lleva a cabo por varios procesos industriales, incluyendo la destilación criogénica, procesos de adsorción a presión oscilante (PSA) y procesos con membranas poliméricas⁹. De momento, el sistema de separación de aire que más ha penetrado en el mercado ha sido el basado en membranas con aplicaciones en el enriquecimiento de nitrógeno^{56,57}. Industrialmente, es la opción más económica cuando se

requieren purezas⁵⁷ de nitrógeno entre el 95 y 99%,. La destilación criogénica y la PSA se utilizan cuando los caudales de nitrógeno superan los 1180m³/h.

El diseño de un sistema de membranas requiere la optimización de muchos parámetros: costes de compresores, requisitos de pureza, especificaciones de caudales de gas, etc. Por ello, aún las membranas con selectividades bajas, del orden de 2, se pueden utilizar para producir hasta el 99% de pureza del N₂, pero en estas condiciones, la recuperación del N₂ es muy baja, y en consecuencia los costes demasiado altos. Este es el motivo, por el cual, la mayor parte de los trabajos en este ámbito se han centrado en la mejora de la selectividad de la membrana.

Las primeras membranas de separación de aire fueron fabricadas por Geron y Permea a mediados de los ochenta⁵⁶. Eran membranas de poli (4-metil-1-penteno) (TPX), que presentaban selectividades de aproximadamente 4, lo cual limitó su uso. En la década de los 90 se desarrollaron nuevos sistemas de fibra hueca, que incluían policarbonatos tetrahalogenados por Geron⁶⁰, poliimididas por Praxair⁵⁶, y poliamida y poliaramida por Medal⁵⁶.

También se han desarrollado membranas comerciales para aplicaciones en la deshidratación del aire⁶¹. En 1987 se comercializó la primera membrana para la deshidratación del aire, por Permea Inc., que se utilizó para sustituir los desecantes en los deshidratadores de refrigeración. Estas membranas también se utilizan para producir aire seco para otras aplicaciones militares tales como el control de incendios, electrónica y sistemas de comunicación.

En los Estados Unidos, China y la Unión Europea, la compresión de aire requiere aproximadamente un 10% de toda la electricidad utilizada por la industria⁶², y debido a la simplicidad y fiabilidad de las membranas empleadas como deshidratadores del aire estas son ampliamente utilizadas en comparación con otros procesos basados en la condensación o que requieren desecantes sólidos.

Otra aplicación más de estos sistemas de membrana de separación de aire son los denominados *On Board Inert Gas Generation Systems* (OBIGGS) empleados en aeronáutica, y basados en la generación de aire enriquecido en nitrógeno para reducir el riesgo de explosión de mezclas de combustible/aire. A raíz de la explosión y caída del vuelo TWA 800 en 1996, que fue ocasionado por un incendio en el depósito del combustible, estos sistemas se han instalado en muchos aviones para reducir la posibilidad de chispas en componentes giratorios y cables instalados en los sistemas de tanques de combustible que podrían provocar incendios⁶³.

Purificación del gas natural

El gas natural es una mezcla compleja de metano, dióxido de carbono, etano, hidrocarburos, sulfuro de hidrógeno, gases inertes y otros componentes traza, tales como compuestos aromáticos benceno, tolueno, etilbenceno, xilenos, denominados BTEX⁶⁴.

La eliminación de CO₂ y H₂S (gases ácidos) a partir del gas natural, es un área en constante desarrollo para la tecnología de membranas. En 2008 el mercado mundial de equipos de separación de gas natural fue aproximadamente de 5000 millones \$ al año, y la

tecnología de membranas representó el 5% de este mercado. Además se estima que el mercado de las membranas de separación crecerá a 220 millones \$ por año hasta el 2020⁶⁵.

Dentro de los procesos que compiten con la tecnología de membranas en este ámbito, el más destacado es el proceso de absorción con aminas, utilizado desde 1930 para separaciones de gases ácidos. Debido a los elevados costes y consumos de energía producidos por los procesos de absorción, se ha favorecido el desarrollo de sistemas de membranas y sistemas híbridos de membrana/absorción para la purificación del gas natural.

Las primeras membranas para estas aplicaciones surgieron a mediados de los ochenta, desarrolladas por W.R. Grace y Separex en forma de espiral, mientras Cynara desarrolló membranas de fibra hueca basadas en acetato de celulosa⁶⁴. En la actualidad las membranas de acetato de celulosa son muy utilizadas, pero las poliimidas y otros materiales han ido ganando importancia en los últimos 20 años.

Recuperación de helio

El helio es el segundo elemento más abundante del universo que se conoce después del hidrógeno, pero en la atmósfera terrestre la concentración de helio por volumen es tan sólo de 5.2 ppm. El helio es más ligero que el aire, y a diferencia del hidrógeno no es inflamable; además posee el menor punto de ebullición de todos los elementos químicos. Estas características hacen que el helio se utilice en la industria principalmente en aplicaciones de refrigeración y criogenia; sin embargo, existen otros usos de este gas, menos conocidos como son:

- ✓ la utilización de mezclas de helio-oxígeno que se emplean en inmersiones de buceo a gran profundidad, ya que el helio al ser un gas inerte y menos soluble en la sangre que el nitrógeno, difunde 2.5 veces más rápido que este y por lo tanto reduce los tiempos requeridos para las descompresiones.
- ✓ en cromatografía de gases se utiliza como gas portador.
- ✓ agente refrigerante de reactores nucleares.
- ✓ la mezcla helio-neón se utiliza como gas común en equipos láser.

Afortunadamente, debido a que el helio es atrapado de forma similar al gas natural por una capa impermeable de roca, las mayores concentraciones de este elemento en el planeta se encuentran en yacimientos de gas natural de donde puede ser extraído. El helio se encuentra en estos yacimientos en concentraciones que van desde 0.005% a 8.0%, y cuando estas concentraciones se sitúan por encima de 0.3% se consideran gases naturales ricos en helio. La mayor parte del helio comercial se extrae de estos yacimientos.

El problema está en que los últimos años, la demanda de helio ha llegado a superar la oferta, lo cual ha provocado un aumento considerable en su precio. El agotamiento del helio podría causar serios problemas en los sectores de alta tecnología que aprovechan sus peculiares propiedades en aplicaciones de resonancias magnéticas en hospitales, pantallas de LCD, cables de fibra óptica, imanes superconductores y telescopios espaciales. Por otro lado, el helio se considera un elemento de vital importancia en industrias estratégicas como la aeroespacial y de defensa.

Debido a esto, el 2 de octubre de 2013, el presidente Obama firmó la Ley de Manejo del Helio, en sustitución de la Ley de privatización de helio de 1996, con el fin de evitar la escasez mundial de helio. Estados Unidos es el mayor productor y consumidor de helio a nivel mundial, y posee el 21% de las reservas de helio. Sin embargo, a nivel industrial, el helio se extrae principalmente en Argelia, Polonia y Rusia. Estos países aunque poseen el 79% de las reservas mundiales, sólo producen el 29% de helio en el mundo⁶⁶.

La extracción de helio a partir de gas natural es un proceso que implica tres etapas⁶⁷. La primera etapa consiste en la eliminación de impurezas, incluyendo el agua, dióxido de carbono y el sulfuro de hidrógeno, a través de procesos de adsorción y/o absorción. La segunda etapa consiste en la extracción de hidrocarburos de alto peso molecular, y el tercer paso es un procesamiento criogénico, que elimina la mayor parte del gas metano. Así se consigue como producto un gas rico en helio que contiene entre un 50-70% de helio, además de nitrógeno, argón, neón e hidrógeno. La purificación final del helio se hace normalmente utilizando absorbentes de carbón activo en nitrógeno líquido a elevada temperatura y presión, lo cual puede llegar a producir un helio de 99,9999% de pureza, o a partir de procesos de adsorción con oscilación de presión (PSA) que pueden producir helio con un 99,99% de pureza.

La tecnología basada en membranas puede competir favorablemente con estos procesos, ya que presenta las siguientes ventajas: inversión de capital inicial baja, fácil escalado y fácil integración en procesos híbridos. En realidad, las membranas de separación de helio se han venido estudiando desde los años setenta. Según los trabajos recientemente publicados por Scholes y *col.*⁶⁸ sobre las aplicaciones de las membranas en procesos de separación de gas natural, la separación directa He/CH₄ conlleva un problema importante, ya que debido a las bajas concentraciones de helio en la mayoría de las reservas de gas natural, se requieren membranas con selectividades muy altas del orden de 1000. Aunque alternativamente se han considerado procesos multi-membrana en cascada o híbridos, estos procesos requieren un considerable consumo de energía debido a la necesaria recompresión del permeado y no son viables desde el punto de vista económico.

Los procesos de separación actuales separan junto al helio, nitrógeno, argón e hidrógeno, por ello sería interesante desarrollar procesos para la eliminación combinada de nitrógeno y la recuperación de He a partir del gas natural bruto, utilizando membranas de separación N₂/CH₄ combinadas con He/N₂, esto evitaría así la recompresión del permeado, y como consecuencia disminuirían de forma importante los costes del proceso.

4.1.4 Materiales utilizados en la tecnología de membranas

En los últimos años, la tecnología de membranas ha sufrido un desarrollo espectacular gracias al uso de nuevos materiales polímeros que han mejorado las familias ya existentes de membranas de separación de gases. En este desarrollo destacan como nuevos materiales las poliimididas, los polímeros perfluorados, polímeros de microporosidad intrínseca (PIMs) y los polímeros obtenidos mediante procesos de reordenamiento (materiales TRs).

Poliimididas

Las poliimidas requieren una mención especial en este apartado, por ser los polímeros más estudiados en separación de gases. Abarcan un gran número de variantes estructurales, y existen muchos estudios de cómo se puede diseñar una poliimida con unas propiedades de separación específicas, simplemente eligiendo los monómeros de partida de forma adecuada. Los resultados de los estudios de relación estructura/propiedad ponen de manifiesto que para conseguir aumentar de forma simultánea la permeabilidad y la selectividad hay que actuar como en todos los materiales polímeros; es decir, restringiendo la movilidad de la cadena principal y disminuyendo la eficacia del empaquetamiento entre las cadenas⁶⁹. Por ello, y de forma concreta, la utilización de dianhídridos con grupos $C(CF_3)_2$ han sido objeto de muchas investigaciones, ya que los polímeros que poseen grupos hexafluoropropilideno en la cadena principal, tienden a ser polímeros mucho más selectivos frente a sistemas de separación CO_2/CH_4 que otros polímeros vítreos teniendo permeabilidades similares o superiores. Específicamente, el grupo $C(CF_3)_2$ aumenta la rigidez de la cadena y disminuye el empaquetamiento entre las mismas por el impedimento estérico^{61,70} que generan los grupos trifluorometilo.

Los principales inconvenientes de estas poliimidas pertenecientes a la primera generación son: el elevado coste económico, la tendencia a sufrir procesos de plastificación y el envejecimiento físico^{42,71} que disminuyen la eficacia y el rendimiento de las membranas. Sin embargo, los métodos para obviar estos problemas han avanzado enormemente, y actualmente existe una nueva generación de poliimidas, que se sitúa en la zona próxima al límite de Robeson para CO_2/CH_4 del 2008. La mayoría de estos polímeros están basados en el dianhídrido 6FDA y diaminas aromáticas que contienen grupos voluminosos en su estructura^{42,69}. En la figura 4.1.4 se puede observar el diagrama de Robeson para la separación CO_2/CH_4 con estas poliimidas.

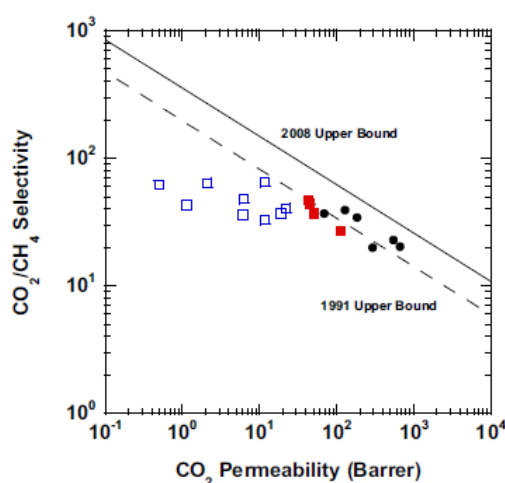


Figura 4.1.4.- Propiedades de separación CO_2/CH_4 cercanos al límite de Robeson de 2008^{42,69}. ●Poliimidas actuales, ■Poliimidas tratadas, □Primeras generaciones de poliimidas

El principal inconveniente de estos polímeros es su síntesis, ya que generalmente la formación de los monómeros implica múltiples etapas de síntesis y purificación para obtener moléculas de alta pureza que produzcan poliimidas de elevado peso molecular.

Polímeros perfluorados

Los polímeros perfluorados o perfluoropolímeros poseen muchas propiedades únicas que les convierten en polímeros con numerosas aplicaciones comerciales; en los sectores automovilísticos y aeroespacial, en electrónica, química y en la industria médica. Los enlaces C-F que presentan estos polímeros son extraordinariamente fuertes, del orden de 485KJ/mol, lo que confiere a este tipo de estructuras una resistencia química y una estabilidad termooxidativa extremadamente altas⁷². Los primeros perfluoropolímeros sintetizados fueron los de la familia del politetrafluoroetileno (PTFE), pero debido a las bajas permeabilidades que presenta junto con su pobre procesabilidad, asociada a la naturaleza semicristalina y a su falta de solubilidad en disolventes comunes, hace que estos polímeros no sean de interés en la fabricación de membranas de separación de gases.

El primer avance que se conoce en la utilización de perfluoropolímeros como membranas de separación de gases, se desarrolló a partir de la aparición del Teflón[®] AF (Dupont, 1980)⁷³. Esta nueva familia de perfluoropolímeros vítreos y amorfos eran copolímeros a base de tetrafluoroetileno y 2,2-bis(trifluorometil)-4,5-difluoro-1,3-dioxol. Estos polímeros presentaron altas permeabilidades a los gases y mejor procesabilidad pues se disolvían en disolventes fluorados. Del mismo modo, se fueron desarrollando otros perfluoropolímeros comerciales como son Hyflon[®] AD (Solvay) y Cytop[™] (Asahi Glass)⁷⁴. Las propiedades de transporte de gases de estos materiales han sido ampliamente estudiadas^{75,76}, siendo la principal aplicación de estos polímeros la separación de nitrógeno del gas natural. Debido a que son gases con propiedades físicas, radios cinéticos y condensabilidad muy similares, la separación N₂/CH₄ resulta complicada. En la figura 6 se puede observar cómo los polímeros perfluorados junto con los TR presentan buenos rendimientos para la separación N₂/CH₄, próximos al límite del 2008.

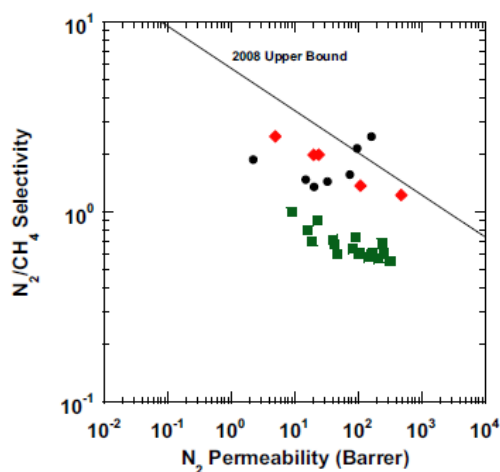


Figura 4.1.5.- Propiedades de separación N₂/CH₄ cercanos al límite de Robeson de 2008^{75,77,78}. ●TR, ■PIMS, ◆Perfluoropolímeros, ▲Poliimididas

Polímeros de microporosidad intrínseca (PIMs)

Los polímeros de microporosidad intrínseca (PIMs) derivan de los esfuerzos investigadores por conseguir materiales híbridos orgánicos que imiten la estructura de las zeolitas o de otros materiales híbridos. La primera estructura de la familia de los PIMs se debe al grupo de Budd y *col*⁷⁸⁻⁸⁰. Este tipo de polímeros presentaban una serie de características que les hacía atractivos para la separación de gases, tales como su elevado volumen de microporosidad, química controlable, relativa procesabilidad, estabilidad y reproducibilidad sintética⁸¹. La estructura de estos primeros PIMs se consiguió reduciendo la libertad de giro rotacional en la cadena polimérica, insertando puntos de torsión en ella, que lo que hacían era elevar el área de superficie accesible a las moléculas de gas. En la siguiente figura se pueden observar ejemplos de posibles monómeros que dan lugar a estos puntos de torsión en la estructura de un PIM.

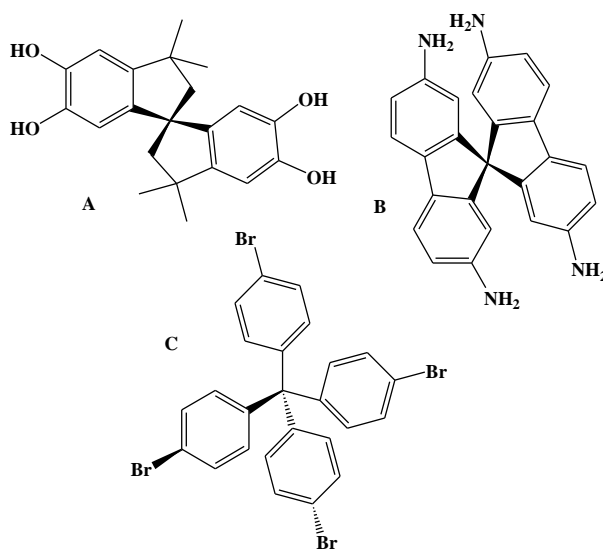


Figura 4.1.6.- Estructuras de monómeros habituales utilizados en la síntesis de PIMs⁸³.

La característica más importante de los primeros PIMs era que en su cadena principal presentaban uniones de tipo espiránico que restringían altamente los movimientos de rotación de la cadena polimérica. Los monómeros A y B de la figura 4.1.6 representan este tipo de estructuras espiránicas. Las propiedades de separación de gases de estos polímeros superaron el límite superior de Robeson de 1991, y se encontraban muy próximos al del 2008 para las separaciones CO₂/CH₄ y O₂/N₂⁷⁸.

Posteriormente se desarrollaron sistemas de PIM-poliimidas cuyas propiedades de separación de gases han resultado ser muy parecidas a la de los PIMs originales. De la comparación de estos sistemas PIM-poliimidas y PIMs, con los polímeros TR para las separaciones CO₂/CH₄, se observaron altos valores de permeabilidad pero bajas selectividades. En cuanto a la separación O₂/N₂, como se muestra en la figura 5, si se comparan con los TRs, se observa que los PIMs presentan valores de permeabilidad similares pero selectividades más bajas.

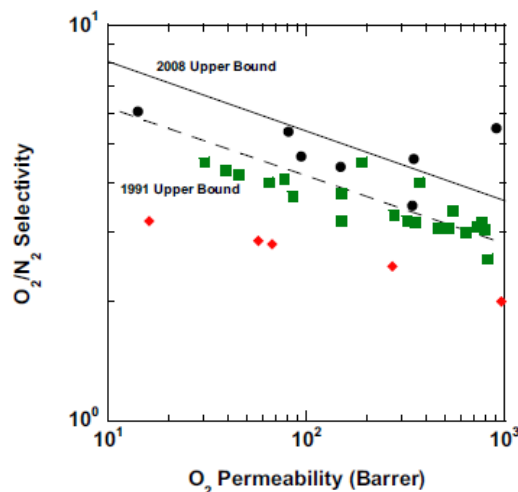


Figura 4.1.7.- Propiedades de separación O_2/N_2 situados entre los límites de Robeson de 1991 y 2008^{75,77,78}. ●TR, ■PIMS, ◆Perfluoropolímeros, ▲Poliimidas

A pesar de las selectividades relativamente bajas que presentaron los PIMs, son materiales que presentan excelentes balances permeabilidad/selectividad y por tanto son materiales adecuados para la fabricación de membranas para separación de gases. Además, la combinación de la microporosidad con la facilidad para crear materiales fácilmente procesables como películas, presenta sin duda alguna numerosos beneficios a la hora de diseñar una membrana para separación de gases.

Recientemente Carta y col.⁸² han preparado nuevas estructuras de PIMs basados en la combinación con bases Tröger (TB), en concreto han sintetizado: etanoantraceno TB PIM (PIM-EA-TB) y espirobisindano TB PIM (PIM-SBI-TB). Éste último presentó menor área superficial que el PIM-1⁷⁹, pero en general, la misma tendencia en los valores de permeabilidad observada para todos los PIMs, (los gases más condensables son más permeables que las moléculas pequeñas como CO_2 y $CH_4 > H_2$). El resultado final fue que la incorporación de una unidad de EA combinada con TB permitió al PIM superar el límite de Robeson del 2008 para las parejas de gases O_2/N_2 , H_2/N_2 , H_2/CH_4 y H_2/O_2 .

Los últimos trabajos de McKeown⁸³ también se centran en la obtención de PIMs con bases Tröger enfocados a la captura de CO_2 . En este trabajo se llevó a cabo un estudio comparativo entre los PIMs formados con las bases: triptycene, espirobisindano e indano y el sistema Trip(H)-PIM, que es conocido como uno de los sistemas más microporosos y amorfos formados a partir del concepto PIM. En particular se estudió la influencia de la estructura química de los monómeros utilizados y la rigidez de los puntos de torsión. La conclusión a la que se llegó fue que las bases tröger son unidades que incorporadas a los PIMs permiten mejorar la microporosidad y las propiedades de transporte, ya que proporciona la existencia de un sitio de torsión altamente rígido que evita la formación coplanar del patrón molecular y como consecuencia evita que las cadenas puedan empaquetarse de forma eficiente.

Polímeros térmicamente reordenados (TRs)

Los primeros polímeros incluidos en la categoría de TRs, fueron los presentados por el grupo de Park y *col.*⁸⁴ en el año 2007. Las membranas preparadas con estos materiales presentaron elevados valores de permeabilidad al CO₂, con un buen balance de permeoselectividad CO₂/CH₄ y una excelente resistencia a la plastificación inducida por el CO₂. Estos polímeros poseen en su estructura unidades de polibenzoxazol formadas como consecuencia de la transposición térmica que sufren las poliimididas aromáticas precursoras, las cuales contienen grupos hidroxilo en posición orto respecto del grupo imida. Este proceso de transposición térmica se produce tras el calentamiento en estado sólido de los precursores a temperaturas por encima de los 400°C en una atmósfera inerte de nitrógeno o argón, dando lugar a una pérdida cuantitativa de dióxido de carbono con producción de un polibenzoxazol.

Las ventajas desde el punto de vista industrial que presentan estos polímeros son las combinaciones excepcionales de permeabilidad y selectividad que se han atribuido a un aumento en la fracción de volumen libre⁸⁴ y a una distribución más uniforme de estos elementos de volumen libre. Este aumento de volumen libre conlleva a su vez un aumento de la solubilidad y difusividad⁸⁵. Sin embargo, diversos trabajos han demostrado que la contribución de la difusividad al aumento de la permeabilidad al gas es mayor que la contribución de la solubilidad^{86,87}.

Estudios adicionales que han ido apareciendo en los últimos años se han centrado en el estudio de la relación estructura-propiedades de los polímeros TR^{77,88-90}. El inconveniente que presenta esta familia de polímeros es que los tratamientos para pasar de imida a benzoxazol son generalmente por encima de los 400°C, lo que conlleva que en muchas ocasiones se solapen con procesos de degradación del TR y esto de como resultado una disminución de las propiedades mecánicas del material. Una solución a este problema sería reducir la temperatura de reordenamiento, lo cual se puede conseguir mediante la disminución de la temperatura de transición vítrea (T_g) de los precursores.

A pesar de esto, la nueva generación de polímeros TR, tiene tres grandes beneficios en su aplicación como membranas de separación de gases:

- ✓ buenos balances de permeoselectividad
- ✓ resistencia a la plastificación
- ✓ elevada resistencia química
- ✓ alta capacidad de separación de mezclas de gases en presencia de agua

Por eso estos polímeros están dentro de los mejores materiales conocidos para la separación CO₂/CH₄ del gas natural. En la figura 4 que se muestra a continuación, se puede observar como las propiedades de separación de estos polímeros superan el límite superior de Robeson del año 2008.

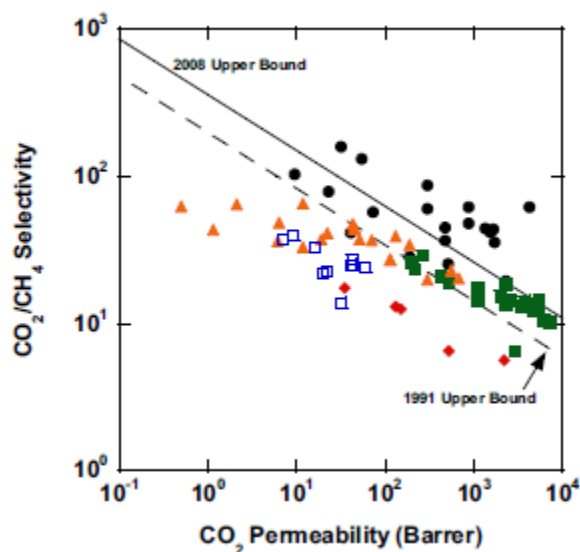


Figura 4.1.8.- Propiedades de separación CO_2/CH_4 ^{42,84,78,75}.

●TR, ■PIMS, ◆Perfluoropolímeros, □Poly(RTIL)s, ▲Poliimidas

Es evidente que los polímeros TR son excelentes candidatos para conseguir materiales que funcionen como membranas de separación de gases con altos rendimientos. Estos materiales pueden ver aumentadas de forma significativa sus aplicaciones si se consigue disminuir la temperatura de conversión, y si se disponen de monómeros comerciales fácilmente accesibles para su síntesis. Al mismo tiempo, son necesarios más estudios sobre la estructura precursora para poder entender los efectos de envejecimiento físico de las membranas.

4.2 PARTE EXPERIMENTAL

4.2.1 Preparación de membranas

Las membranas poliméricas se prepararon mediante un proceso de disolución- evaporación (*casting*) a partir de disoluciones de polímero al 5-6% en NMP. Todas las disoluciones se filtraron a través de filtros de jeringa Symta® de fibra de vidrio con tamaño de poro de 3.1 μm y a continuación se depositaron sobre un vidrio previamente nivelado. Con el fin de evitar una posible adhesión de las membranas (debido a la interacción de los grupos hidroxilos a la superficie de los vidrios), éstos fueron sometidos a un proceso de sililación superficial antes de ser utilizados. La evaporación del disolvente una vez depositadas las disoluciones poliméricas sobre el vidrio, se realizó lentamente manteniendo una temperatura de 80°C durante 24h y a continuación se elevó la temperatura gradualmente hasta 120°C durante 3h. Con este método se consiguieron membranas con espesores comprendidos entre 50 y 90 μm . A continuación, se sometió a las membranas a un tratamiento térmico y a vacío para lograr eliminar el mayor porcentaje de disolvente residual ocluido entre las cadenas poliméricas. Finalmente, las membranas se dejaron enfriar lentamente dentro del horno hasta alcanzar temperatura ambiente. De este modo se consigue que todas las membranas tengan la misma historia térmica.

4.2.2 Equipo de medida de permeabilidades

Para realizar las medidas de permeabilidad se utilizó un sistema basado en el método barométrico o de volumen constante⁹¹. En la figura 8 se puede ver un esquema del sistema empleado para las medidas llevadas a cabo. El sistema consta de un dispositivo con doble cámara de presión: una zona de alta y otra de baja presión respectivamente, y una celda de permeación Millipore® cuya área efectiva es de 2.2 cm^2 , donde se introduce la membrana que va a ser sometida a las medidas de permeabilidad. Existen también dos detectores que registran: el cambio de presión en la zona de bajas presiones al pasar el gas a través de la membrana (medidor de baja presión, mbar) y la presión en la zona de alimentación, que debe de ser constante durante toda la media (medidor de alta presión, bar). Además, todo el sistema se encuentra encerrado en un espacio que cuenta con ventilación forzada y un sistema calefactor, lo que permite mantener la temperatura constante. Las condiciones de trabajo fueron: temperatura de 30°C y presión de alimentación de 3 bar.

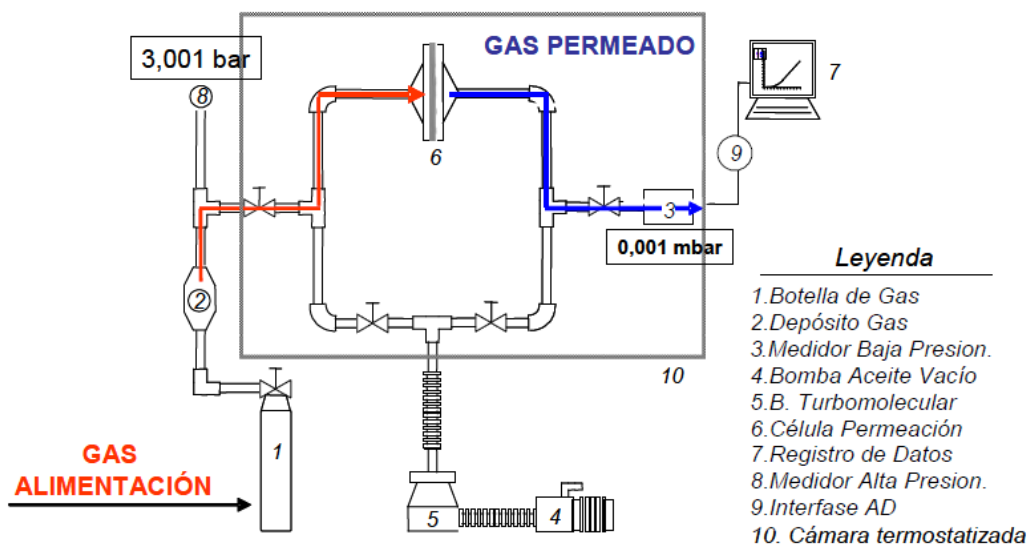


Figura 4.2.1.- Equipo de permeación utilizado en las medidas.

Las medidas de separación de gases de las membranas preparadas se llevaron a cabo en muestras previamente cortadas en forma circular, con un diámetro de 2.4 cm y con espesores comprendidos entre 50-90 μm .

El orden de medida de los gases utilizados fue: helio, oxígeno, nitrógeno, metano y dióxido de carbono. Las purzas de estos gases eran mayores del 99.5% para el O_2 y CH_4 , y superiores al 99.9% para el resto.

Los datos que proporciona esta técnica son similares a los que se muestran en la figura 9. En este tipo de gráficas se representa la evolución de la presión del gas permeado frente al tiempo. Se puede observar que en estos gráficos existe un primer tramo que presenta una ligera curvatura, en el cual las moléculas de gas comienzan a penetrar en la membrana y a difundir a través de ella, hasta alcanzar un estado estacionario, que sería el segundo tramo de la gráfica, donde la relación entre la presión en la zona de permeado y el tiempo de medida es lineal.

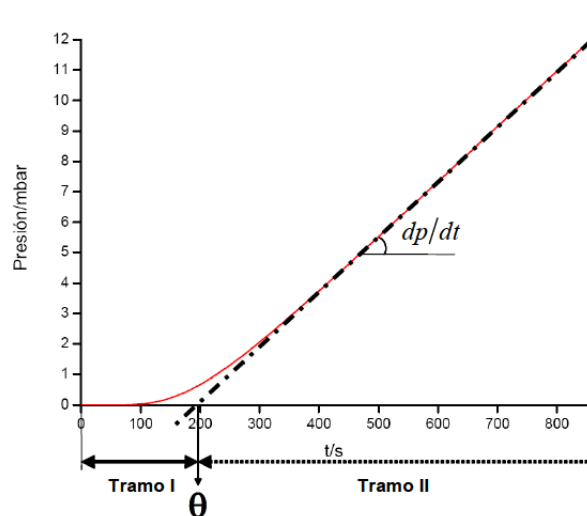


Figura 4.2.2.-Curva típica de permeación.

A partir de este tipo de gráficas y utilizando la ecuación 6, se obtiene la permeabilidad de la membrana, **P**:

$$P = \frac{273,15}{76} \times \frac{V \cdot l}{\pi r^2 T P_0} \times \frac{dp}{dt} 10^{10} \text{ ec. 16}$$

donde **V** es el volumen de la cámara de baja presión, expresado en cm^3 , **l** es el espesor de la membrana en cm , πr^2 es la superficie de la membrana en cm^2 , **T** la temperatura de trabajo en **K**, **P₀** es la presión en la zona de alta en **mbar** y **dp/dt** representa la pendiente de la recta en **mbar/s**.

Los factores incluidos referencian los resultados a condiciones estándar de presión y temperatura, es decir 76 **cmHg** y 273,15 **K**. El análisis dimensional de la ecuación indica que **P** tiene como unidades $10^{-10} \cdot \text{cm}^3 \cdot (\text{STP}) / \text{cmHg} \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}$, denominadas unidades de barrer. La determinación de la permeabilidad con este método lleva asociado un error relativo⁹² menor al 8%.

El punto de corte de la extrapolación del tramo recto de la gráfica con el eje de abscisas, nos da el tiempo de retardo o *time lag* (θ), que es el tiempo necesario para alcanzar el estado estacionario, transcurrido el cual la difusión del gas a través de la membrana es constante. A partir de este tiempo puede determinarse el coeficiente de difusión, **D**, mediante la ecuación 17.

$$D = \frac{l}{6\theta} \text{ ec.17}$$

El denominador de la ecuación 17, 6θ también es el tiempo que se debe esperar entre medida y media, con el fin de asegurarse que el material vuelve a alcanzar la situación inicial de equilibrio, es decir en la que se ha eliminado todo el gas de la membrana. La determinación de la difusión de esta manera lleva asociado un error relativo próximo al 10%.

Todas las membranas fueron sometidas a ensayos previos para evaluar la posible existencia de microporos (*pinholes*). Estos ensayos consistieron en medir la permeabilidad del helio, que posee un diámetro cinético pequeño, a diferentes presiones: 3,2 y 1 **bar**. Debido a que la permeabilidad en las membranas densas suele ser independiente de la presión de alimentación empleada, cuando ésta no es muy alta, la existencia de microporos se manifiesta con un aumento de permeabilidad al aumentar la presión.

El coeficiente de solubilidad se determinó indirectamente mediante la razón entre la permeabilidad y el coeficiente de difusión. Este parámetro lleva asociado un error combinado en torno al 15%.

La selectividad ideal ($\alpha_{A/B}$), para una pareja de gases dada **A** y **B**, se determina mediante el cociente de las permeabilidades respectivas para cada gas: $\alpha_{A/B} = P_A/P_B$. Suele ser habitual, en la caracterización de membranas de separación de gases, determinar sus selectividades por difusión y solubilidad, utilizando la ecuación 18.

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{D_A}{D_B} \times \frac{S_A}{S_B} = \alpha_{D(A/B)} \times \alpha_{S(A/B)} \text{ ec.18}$$

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

En el próximo apartado de este Capítulo se mostrarán los datos de permeabilidad a gases puros, selectividad, coeficientes de difusión y de solubilidad para cada una de las familias de polímeros y se hará el análisis correspondiente de la correlación entre la estructura química, y las propiedades obtenidas.

Finalmente, se hará una recopilación de todos los datos obtenidos para poder tener una visión general de cuáles son los mejores materiales a la hora de mejorar el balance permeabilidad-selectividad.

4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para seleccionar un polímero que sea válido en su aplicación como membrana en procesos de separación de gases, se deben considerar un gran número de variables, tanto intrínsecas (relacionadas con la estructura química del material polimérico) como extrínsecas (relacionadas con su fabricación y procesado).

Las membranas de separación de gases son membranas densas, en las que la separación de una mezcla de gases se produce mediante la disolución y posterior difusión de las moléculas gaseosas a través de la matriz de la membrana. Este mecanismo de disolución-difusión permite diferenciar tres etapas en el proceso de permeación de un gas:

Absorción de las moléculas en la cara de la membrana en contacto con la alimentación. Etapa condicionada por la solubilidad y afinidad del gas hacia la matriz polimérica.

Difusión a través de la membrana. Etapa condicionada por la difusividad del gas a través de la membrana.

Desorción de las moléculas de gas en la cara de la membrana en contacto con el permeado.

Este mecanismo es debido a diferencias en la actividad termodinámica existente en ambas caras de la membrana, de manera que la diferencia de actividad provoca una diferencia de concentración, que a su vez facilita la difusión en la dirección en la que dicha actividad se ve disminuida.

Por tanto, para caracterizar por completo una película de polímero como membrana de separación de gases, es necesario definir sus parámetros de transporte que son: el coeficiente de difusión o *difusividad*, coeficiente de *solubilidad*, *permeabilidad* y *selectividad ideal* o factor de separación.

Difusividad: da idea de la movilidad de las moléculas de gas que penetran en la membrana. Es un parámetro cinético que depende principalmente del tamaño del permeante, los movimientos de cadena y el volumen libre del polímero. ($D \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$)

Solubilidad: representa la cantidad de gas que puede quedar retenido en la membrana. Es un parámetro termodinámico condicionado principalmente por las interacciones del sistema gas/polímero. ($S \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ STP}/\text{cm}^3 \text{ cmHg}$)

Permeabilidad: es el volumen de gas que pasa a través de una membrana por unidad de tiempo, presión y área de membrana. ($P=S \times D$) ($1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$)

Selectividad: capacidad de un polímero para ser más permeable a un gas que a otro en una mezcla de gases A y B. ($\alpha_{A/B} = P_A/P_B$).

La discusión de resultados en este capítulo se llevará a cabo en cuatro bloques correspondientes cada uno a los diferentes grupos de polímeros preparados, es decir: **PORAs**, **POHAs** y sus correspondientes **β -TR-PBOs**, **co-POHAs** y sus correspondientes **β -TR-PBOs** y por último **co-PIOAc**s y sus correspondientes **α -TR-PBOs**.

4.3.1 PORAs: evaluación como membranas de separación de gases.

4.3.1.a) Coeficientes de permeabilidad (P).

En la tabla 4.3.1 se presentan los datos de permeabilidad (P) para los gases ensayados y se determinaron tal como se ha descrito en el apartado 4.2.

Tabla 4.3.1.- Coeficientes de Permeabilidad^a (P) para PORAs.
(Condiciones de medida: 3bar, 30°C).

PORA	He	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂
APAF-IP-Ac	17.3	0.17	0.99	0.13	4.19
APAF-6F-Ac	32.7	0.39	2.16	0.31	8.88
APAF-DFS-Ac	12.8	0.13	0.76	0.11	0.62
APAF-IP-Pv	35.0	0.59	3.15	0.68	11.6
APAF-6F-Pv	28.3	0.65	3.10	0.72	14.8
APAF-DFS-Pv	19.2	0.28	1.53	0.28	7.16

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

La tendencia general observada de las permeabilidades a los diferentes gases para las dos familias de PORAs (Ac y Pv) es la siguiente:

$$P_{He} > P_{CO_2} > P_{O_2} > P_{N_2} > P_{CH_4}$$

Este comportamiento, que es común para muchos materiales vítreos, indica la existencia de una dependencia entre la permeabilidad y el diámetro cinético de los gases. Los diámetros cinéticos se determinan experimentalmente por medidas de absorción de gases sobre zeolitas y representan la mínima dimensión de *ventana* de zeolita que permite la absorción de la molécula indicada. Este método es más preciso que la utilización de los diámetros de Van der Waals cuando las moléculas de gas no son esféricas. Los valores experimentales de los diámetros cinéticos ensayados en esta Memoria son: He (2.60 Å), H₂ (2.90 Å), N₂ (3.64 Å), O₂ (3.46 Å) CO₂ (3.30 Å) y CH₄ (3.80 Å)⁹³. La membrana APAF-DFS-Ac presentó una ligera desviación en este comportamiento, ya que la permeabilidad al O₂ fue ligeramente superior a la del CO₂.

4.3.1.b) Coeficientes de difusión (D) y solubilidad (S).

La caracterización de una membrana para separación de gases también requiere la determinación de los coeficientes de difusión y solubilidad. En la tablas 4.3.2 y 4.3.3 se han recogido los valores de los coeficientes de difusión y solubilidad.

Tabla 4.3.2.- Coeficientes de Difusión^a (D) de PORAs.

PORA	DHe	DN ₂	DO ₂	DCH ₄	DCO ₂
APAF-IP-Ac	139.1	1.33	2.34	0.19	0.72
APAF-6F-Ac	34.6	0.60	2.73	0.22	0.97
APAF-DFS-Ac	118.1	0.69	2.53	0.15	0.56
APAF-IP-Pv	77.76	2.86	10.0	0.94	2.92
APAF-6F-Pv	494.4	3.06	8.71	0.82	3.0
APAF-DFS-Pv	285.2	1.29	23.8	0.33	1.28

^a S.10⁻⁸ cm²/sTabla 4.3.3.- Coeficientes de Solubilidad^a (S) de PORAs.

PORA	SHe	SN ₂	SO ₂	SCH ₄	SCO ₂
APAF-IP-Ac	0.09	0.10	0.32	0.50	4.45
APAF-6F-Ac	0.72	0.50	0.60	1.10	6.97
APAF-DFS-Ac	0.08	0.14	0.23	0.57	3.85
APAF-IP-Pv	0.34	0.16	0.24	0.55	3.00
APAF-6F-Pv	0.04	0.16	0.27	0.66	3.76
APAF-DFS-Pv	0.05	0.16	0.05	0.65	4.26

^a S.10⁻² cm³ STP/cm³ cmHg

En general, en la mayoría de los polímeros vítreos, el coeficiente de difusión presenta el mismo comportamiento que la permeabilidad con el diámetro de los gases cinéticos, ya que la difusividad controla en gran medida la permeabilidad. Sin embargo, las estructuras estudiadas en este Trabajo no parecen ajustarse bien al comportamiento esperado. A excepción de: APAF-6F-Ac y APAF-IP-Pv, el resto de membranas presentaron comportamientos anómalos no esperados para los gases N₂ y CO₂. El orden relativo de difusividades experimentales obtenido fue el siguiente:

$$D_{He} > D_{O_2} > D_{N_2} > D_{CO_2} > D_{CH_4}$$

No obstante, está bien demostrado que debido a que el movimiento del gas en el seno de la matriz polimérica se produce a través de los elementos de volumen libre del polímero, es a veces adecuado a la hora de racionalizar los resultados obtenidos en términos de D y S, utilizar parámetros como el volumen crítico del gas, como medida de su tamaño, y la temperatura crítica, como medida de su condensabilidad. En la tabla que aparece a continuación se resumen las propiedades de los gases y parámetros de condensabilidad.

Tabla 4.3.4.-Propiedades de los gases y parámetros de condensabilidad⁹⁴.

	He	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂
Volumen crítico (cm ³ /mol)	60	90	73	99	94
Temperatura crítica (k)	5.2	126.1	154.7	191.1	304.2

Por ello, se intentó explicar los resultados de difusividad de este capítulo basándonos en el volumen crítico. Aunque el uso de este parámetro tampoco explicó de manera clara el comportamiento esperado, se observa que existe una interdependencia inversa entre los volúmenes críticos de los gases con sus coeficientes de difusividad.

La difusividad es un parámetro que está condicionado por el tamaño, concentración y movilidad de los elementos de volumen libre. En la mayoría de los casos, la variación en los coeficientes de difusión puede correlacionarse con el volumen libre promedio accesible a las moléculas de gas, que puede representarse por la fracción de volumen libre, FFV. Sin embargo, en ciertos casos pueden observarse desviaciones de ese comportamiento como consecuencia de la variación en la distribución de volumen libre, que no está reflejada en ese valor promedio descrito por FFV.

La dependencia entre el coeficiente de difusión y la fracción de volumen libre, FFV, suele venir relacionada a través de la expresión de Fujita⁹⁵, que se muestra a continuación:

$$D = A e^{-B/FFV} \quad \text{ec. 19}$$

Esta ecuación indica que para cada gas, debe existir una correlación lineal entre los coeficientes de difusión y FFV, siempre que A y B sean constantes. Aunque esto se cumple en la mayoría de los casos, la posibilidad de que la distribución de volumen libre varíe de unos polímeros a otros hace que de forma estricta, A y B sean constantes características de cada sistema polímero/gas.

Cohen y Turnbull²⁹ desarrollaron un modelo de difusión que da lugar a una modificación de la expresión de Fujita:

$$D = A e^{-\left(\frac{\gamma}{FFV} V_A^*\right)} \quad \text{ec. 20}$$

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

Cualquiera de estas dos ecuaciones, indica que el coeficiente de difusión aumenta al aumentar el volumen libre del sistema. Además, la ecuación 20, predice que en dos sistemas poliméricos con diferente volumen libre, el efecto del tamaño del gas (selectividad por difusión) es menor en el polímero con mayor volumen libre.

A continuación se muestran la representación del $\ln D$ frente a la inversa de la fracción de volumen libre, cuya gráfica debería ajustarse, teóricamente, a una línea recta.

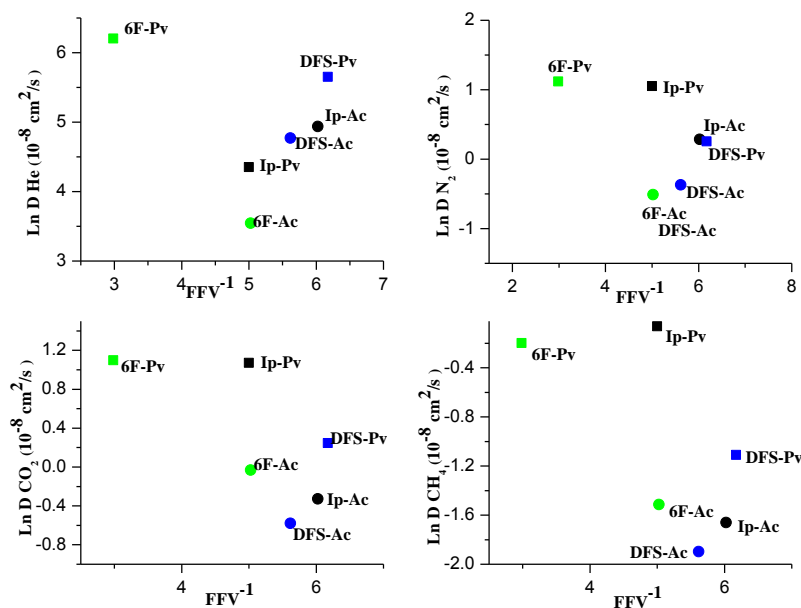


Figura 4.3.1.- $\ln D$ (coeficiente de difusión) vs FFV^{-1} de PORAs.

Para ninguno de los gases estudiados, se obtiene el comportamiento esperado, observándose desviaciones importantes. Es evidente que la comparación de familias de polímeros con distribuciones de volumen libre tan diferentes no permite que los valores de difusividad se ajusten a un comportamiento lineal. No obstante, Park y Paul⁹⁶ propusieron una correlación general basada en más de 100 polímeros vítreos que presentaban una amplia variedad estructural, la cual ha sido utilizada con anterioridad por nuestro grupo para polímeros comerciales⁹². Pero debido al diferente grado de sustitución que presentan estos polímeros, y los problemas que existen en la determinación de sus FFV, las estructuras que presentan las PORAs preparadas en este trabajo tampoco se ajustaron perfectamente a esa correlación⁹⁶. Otro aspecto importante que se debe comentar, es la existencia de un elevado error en la determinación de los valores de difusividad, especialmente en el caso del He donde los valores de θ fueron muy bajos.

Sin embargo, se debe hacer hincapié que una representación del logaritmo neperiano del coeficiente de difusión vs el radio cinético de los gases medidos, muestra que para todos los polímeros estudiados, existe un comportamiento razonablemente lineal.

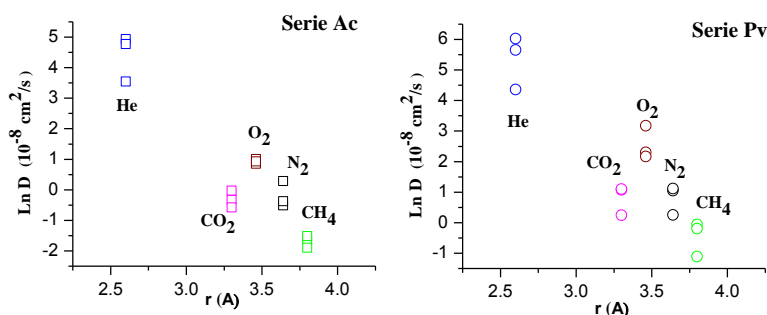


Figura 4.3.2.- $\ln D$ vs radio cinético (\AA) de los gases medidos de PORAs.

La tendencia general en los valores de los coeficientes de solubilidad se mantiene dentro de un mismo intervalo tanto en magnitud como en orden relativo. El orden relativo obtenido en los coeficientes de solubilidad es:

$$SCO_2 > SCH_4 > SO_2 > SN_2 > SHe$$

Las únicas membranas que se desvían de este comportamiento son APAF-6F-Ac y APAF-IP-Pv, donde el coeficiente de solubilidad del He supera al del N₂ en ambos casos. No obstante, se debe comentar que en el caso del Helio, tanto de los parámetros de difusión (medidos de forma directa) como los de solubilidad (medidos de forma indirecta) poseen incertidumbres importantes debido al error asociado de medir tiempos de retardo tan pequeños.

La disolución de un gas en un polímero se considera un proceso termodinámico en dos etapas:

- 1) Condensación del gas hasta alcanzar la densidad del líquido.
- 2) Mezcla del gas comprimido con los segmentos del polímero.

La primera etapa está gobernada por la condensabilidad del gas y la segunda depende de las interacciones del sistema polímero-gas. En el caso de gases que no interaccionan de forma específica con el disolvente, el primer efecto suele ser el dominante y por ello la solubilidad puede relacionarse con algún parámetro que indique la condensabilidad del gas, como por ejemplo el punto de ebullición o la temperatura crítica.

El orden en los coeficientes de solubilidad obtenidos para las PORAs, se corresponde con la tendencia general observada para la mayoría de los polímeros empleados en separación de gases, es decir, la mayor solubilidad corresponde al gas con mayor temperatura crítica, produciéndose una disminución a medida que la temperatura crítica disminuye. En la siguiente figura, podemos observar la representación del $\ln S$ frente a la temperatura crítica, $T_{crítica}$, donde se aprecia un comportamiento lineal para los diferentes polímeros..

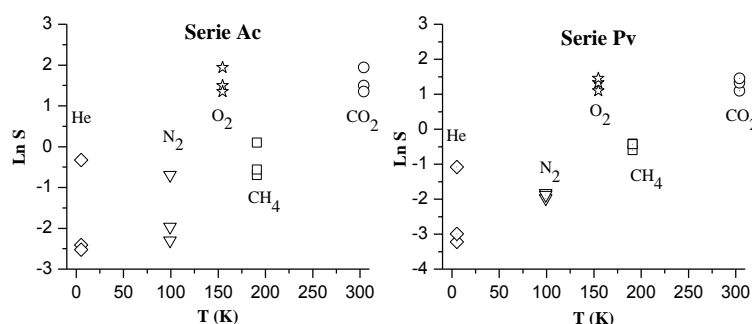


Figura 4.3.3.- $\ln S$ (coeficiente de solubilidad) vs $T_{crítica}$ de PORAs.

Para una mezcla de dos gases x e y, la selectividad o factor de separación se define como el cociente de las permeabilidades de ambos gases, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\alpha_{x/y} = \frac{P_x}{P_y} = \frac{S_x}{S_y} \times \frac{D_x}{D_y} = \alpha_S \times \alpha_D \text{ ec. 21}$$

es decir que la selectividad ideal se puede representar como función de las selectividades por difusión y solubilidad.

También, se han representado los valores de $\ln S$ (coeficiente de solubilidad) frente a la inversa de la fracción de volumen libre, con el fin de comprobar si el aumento de permeabilidad se debe a la componente difusiva o a la de solubilidad.

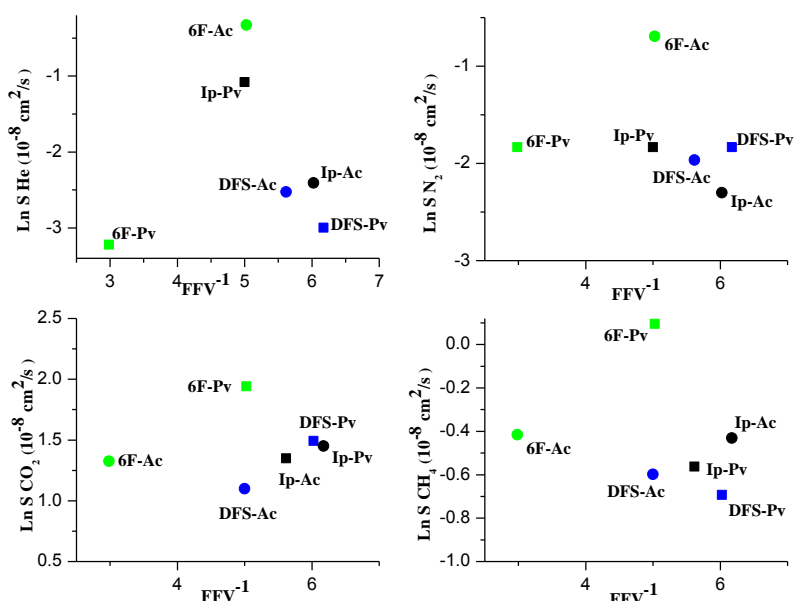


Figura 4.3.4.- $\ln S$ (coeficiente de solubilidad) vs FFV^{-1} de PORAs.

4.3.1.c) Selectividades ideales (α), selectividades por difusión (α_D) y selectividades por solubilidad (α_S).

Los valores de selectividad para las diferentes parejas de gases se presentan en la tabla 4.3.5, junto con los valores de selectividad por difusión y selectividad por solubilidad para dichas parejas en las tablas 4.3.6 y 4.3.7 respectivamente.

Tabla 4.3.5.- Selectividades ideales (α) para PORAs.

PORA	He/N ₂	He/CH ₄	He/CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
APAF-IP-Ac	102.0	133.4	4.10	6.02	33.3
APAF-6F-Ac	83.8	105.5	3.70	5.54	28.3
APAF-DFS-Ac	98.3	16.2	20.6	5.89	25.6
APAF-IP-Pv	59.4	51.5	3.00	5.38	17.0
APAF-6F-Pv	43.5	39.3	1.90	4.74	20.7
APAF-DFS-Pv	68.5	68.5	2.70	5.51	25.3

Tabla 4.3.6.- Selectividades por difusión (α_D) para PORAs.

PORA	He/N ₂	He/CH ₄	He/CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
APAF-IP-Ac	104.6	732.1	193.2	1.76	3.77
APAF-6F-Ac	57.7	157.3	35.7	4.55	6.34
APAF-DFS-Ac	171.2	787.3	210.9	1.59	6.79
APAF-IP-Pv	27.2	82.7	26.6	3.50	3.10
APAF-6F-Pv	161.6	603.0	164.0	2.84	3.64
APAF-DFS-Pv	221.1	864.2	223.0	18.45	6.59

Tabla 4.3.7.- Selectividades por solubilidad (α_s) para PORAs.

PORA	He/N ₂	He/CH ₄	He/CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
APAF-IP-Ac	0.90	0.18	0.02	3.20	8.81
APAF-6F-Ac	1.44	0.65	0.10	1.20	4.47
APAF-DFS-Ac	0.57	0.14	0.02	3.69	3.77
APAF-IP-Pv	2.13	0.62	0.12	1.54	5.49
APAF-6F-Pv	0.25	0.06	0.01	1.67	5.68
APAF-DFS-Pv	0.31	0.08	0.01	0.31	3.84

Mediante estos datos se puede deducir la contribución de la solubilidad y la difusividad a la selectividad total.

Así, se observa que para la pareja O₂/N₂ la contribución del término de difusión es mayor que el de solubilidad, excepto para los polímeros APAF-IP-Ac y APAF-6F-Ac. Para la pareja CO₂/CH₄, es difícil establecer una tendencia general, ya que los valores obtenidos para α_D y α_S son bastante dispersos, aunque también se aprecia que la componente por solubilidad domina en aquellos polímeros que derivan de los monómeros 6FC e IPC.

Por otro lado, se observa una excelente selectividad para el Helio en las parejas He/N₂ y He/CH₄ que probablemente se deba en su mayor parte a la selectividad por difusión, es decir, a la gran diferencia de tamaño del He con respecto al CH₄ y el N₂. Sin embargo, para la pareja He/CO₂ la magnitud de la selectividad ideal es bastante inferior comparada con las dos parejas anteriores, y se aprecia cómo la contribución de la componente por difusión es muy superior a la de solubilidad.

A la vista de estos resultados, y viendo que los mejores valores de separación de gases parece que se obtienen para las parejas de gases He/N₂ y He/CH₄, en la siguiente gráfica se han representado las selectividades por difusión *vs* a las selectividades por solubilidad de las dos series de PORAs (Ac y Pv) para las parejas He/N₂, He/CH₄ y He/CO₂.

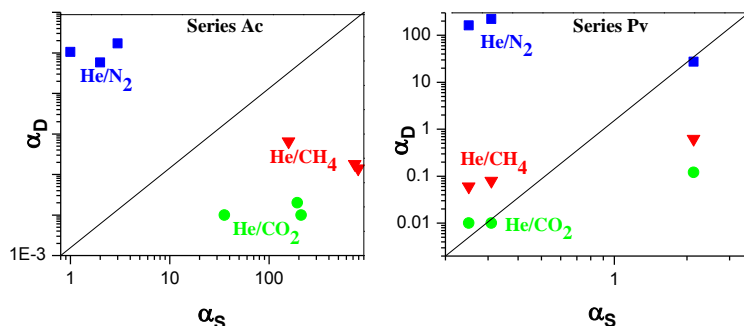


Figura 4.3.5.- α_D vs α_S de PORAs para las parejas He/N₂, He/CH₄ y He/CO₂.

En la tabla 4.3.8, puede verse que existe una relación inversa entre la permeabilidad y la selectividad. De manera que cuanto mayor es la permeabilidad, que se corresponde con un mayor volumen libre del sistema, menor es la selectividad de las membranas. Sin embargo, los aumentos o disminuciones de permeabilidad no se corresponden con aumentos o disminuciones comparables de selectividad. Como ejemplo, en la siguiente tabla se han recogido los valores de permeabilidad y selectividad para la pareja He/CH₄, y en ella se puede comprobar cómo el polímero más selectivo APAF-IP-Ac y el menos selectivo APAF-DFS-Ac, presentan valores de permeabilidad muy próximos.

Tabla 4.3.8.- Permeabilidad y Selectividad ideal en PORAs.

PORA	He	CH ₄	He/CH ₄
APAF-IP-Ac	17.3	0.13	133.4
APAF-6F-Ac	32.7	0.31	105.5
APAF-DFS-Ac	12.8	0.11	16.2
APAF-IP-Pv	35.0	0.68	51.5
APAF-6F-Pv	28.3	0.72	39.3
APAF-DFS-Pv	19.2	0.28	68.5

En cuanto a la influencia de los grupos introducidos acetilo (Ac) o pivaloilo (Pv) en la cadena polimérica, se ve que los polímeros con mayor volumen libre, es decir los derivatizados con pivaloilo, presentan mayores permeabilidades que los acetilados, y como consecuencia menores selectividades.

Por último, para visualizar la bondad de los materiales, se representaron los valores de selectividad frente a permeabilidad y la situación de éstos frente a los límites de Robeson^{17,18}, para las parejas de gases que mejor funcionaban, es decir para He/N₂, He/CH₄ y He/CO₂. En estos gráficos se han señalado como zonas de interés, las regiones donde más acumulación de puntos representativos de polímeros hay.

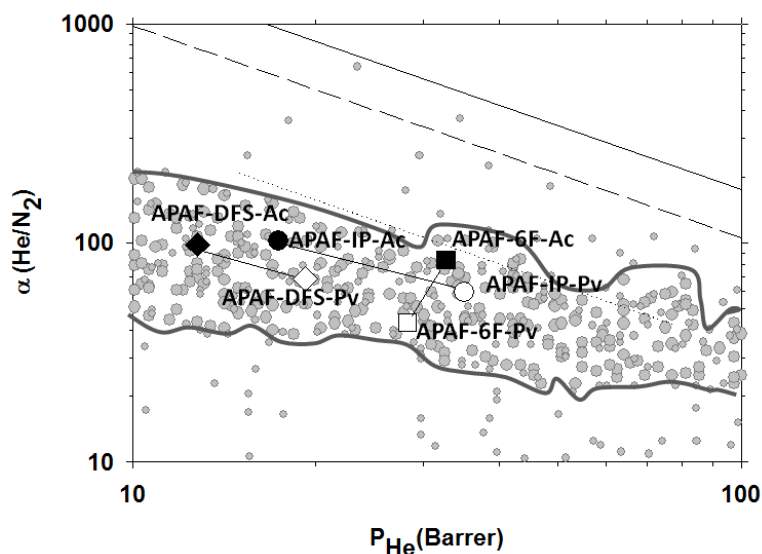


Figura 4.3.6.- Diagrama de Robeson para He/N₂ (●◆ serie Ac y □◇ serie Pv).

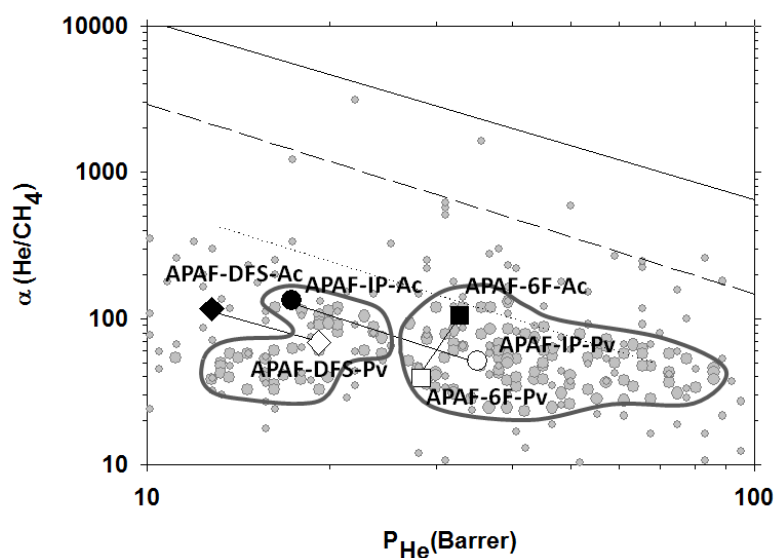


Figura 4.3.7.- Diagrama de Robeson para He/CH₄ (●◆ serie Ac y □◇ serie Pv.)

Se observa cómo para la pareja de gases He/N₂ los datos se ajustan bien a esta zona de interés, incluso para el caso de He/CH₄ la situación parece que mejora ligeramente en algunos casos, en concreto para el polímero APAF-DFS-Ac, el cual presentó una notable selectividad frente a un valor de permeabilidad moderado. En ambos casos, los derivados acetilados presentaron mejores balances de permeoselectividad que los polímeros derivatizados con pivaloilo. El mejor balance permeabilidad-selectividad se observa en el polímero APAF-6F-Ac, seguido de APAF-IP-Ac y por último APAF-DFS-Ac. Es en este orden en el que decrece la permeabilidad, mientras que la selectividad permanece prácticamente constante.

En la figura 4.3.8, se ha representado la permeabilidad y selectividad para la pareja He/CO₂ y los límites correspondientes de Robeson. En este caso la permeabilidad disminuye en el mismo sentido que para las parejas de gases anteriores, sin embargo, el valor de selectividad experimenta un aumento sustancial y no permanece constante a lo largo de la serie. Se observa claramente cómo una disminución en la permeabilidad va acompañada de un aumento importante en la selectividad. El polímero APAF-DFS-Ac presentó una selectividad bastante elevada, aproximándose al límite de 1991¹⁷ para la pareja He/CO₂ y siendo uno de los polímeros más cercanos al límite en la zona de altas selectividades. Hay que destacar que esta PORA estaba situada fuera de la zona de interés señalada, para la mayoría de los polímeros más frecuentemente utilizados con esta pareja de gases.

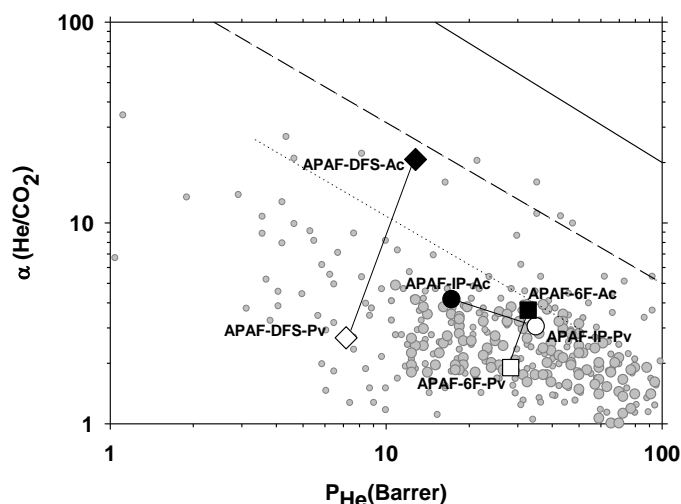


Figura 4.3.8.- Diagrama de Robeson para He/CO₂ (●◆ serie Ac y □◇ serie Pv).

Es evidente que en este tipo de polímeros PORAs, las separaciones más interesantes se corresponden con las mezclas He/N₂ y He/CH₄. Por otro lado, la separación He/CO₂ también resulta de gran interés si, en este caso, se considera que las propiedades de separación del helio son muy similares a las del hidrógeno^{97,98}. Esta suposición en la correspondencia del He y el H₂ es posible ya que para la mayoría de los polímeros, la selectividad para el He/ H₂ se aproxima a 1 (0.4-1.4)¹⁸. Además, las separaciones H₂/CO₂ son de gran interés en la obtención de H₂ mediante oxidación hidrolítica de carbón o metano.

4.3.1.d) Densidades, FFV, Vw y d-spacing.

Para caracterizar el empaquetamiento de las cadenas poliméricas, la permeabilidad también puede ser correlacionada con la FFV y con otros parámetros, como por ejemplo: la distancia intermolecular (*d-spacing*). En la tabla 4.3.9 se han recogido los resultados de las distancias intermoleculares deducidas a partir de los estudios de difracción⁹⁹ de rayos X, junto con los valores de densidades, fracciones de volumen libre y volúmenes de Van der

Waals. Se han incluido los valores de permeabilidad al He como ejemplo para ver la relación entre ellos y el resto de parámetros.

Tabla 4.3.9.-Densidades (ρ), FFV, Volúmenes de Van der Waals (V_w) y distancias intermoleculares (d) y permeabilidad^a para He.

PORA	$\rho(\text{g/cm}^3)$	FFV	$V_w(\text{cm}^3/\text{mol})$	$d\text{-spacing}(\text{Å})$	PHe
APAF-IP-Ac	1.398	0.166	442.20	4.9	17.3
APAF-6F-Ac	1.422	0.199	581.89	5.5	32.7
APAF-DFS-Ac	1.395	0.178	544.58	4.7	12.8
APAF-IP-Pv	1.252	0.200	542.53	5.5	35.0
APAF-6F-Pv	1.115	0.335	680.63	5.6	28.3
APAF-DFS-Pv	1.340	0.162	644.28	5.0	19.2

^aPermeabilidad en barrer. 1 Barrer= 10^{-10} cm³(STP) cm /cm².s.cmHg

Para poder observar cómo varían los espaciados intermoleculares calculados en cada PORA, en la figura 4.3.9 se han representado los valores de FFV y de permeabilidad para el He de cada una de ellas vs a la distancia intermolecular calculada.

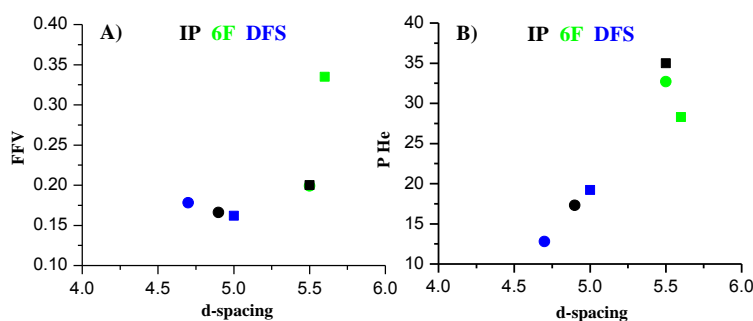


Figura 4.3.9.- FFV y permeabilidad vs $d\text{-spacing}$ de PORAs.
Serie Ac● Serie Pv ■

En el gráfico A) la tendencia general es que al aumentar la FFV, aumenta la distancia intermolecular de los polímeros. Se aprecia como la serie Pv se ajusta bien a este comportamiento. La presencia de los grupos $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ que actúan como espaciadores moleculares, da lugar a que los polímeros que derivan del dicloruro 6FC presenten mayores distancias intermoleculares. En el gráfico B) se observa cómo la permeabilidad aumenta aproximadamente de forma lineal con d , y es mayor para los polímeros derivados de 6FC.

No es fácil establecer una correlación entre estos parámetros, ya que la distribución de los espacios de volumen libre en el polímero, está afectada tanto por parámetros estructurales como por los efectos secundarios que puede sufrir el polímero cuando un gas a presión pasa a través de él. Parece ser que las correlaciones más precisas entre d , FFV y permeabilidad se obtienen cuando se consideran series análogas de polímeros. Este resultado parece confirmar que tanto el espaciado, d , como la FFV no son completamente descriptivos de un polímero y sus propiedades de transporte. Por ello, si se quieren alcanzar

excelentes correlaciones de FFV y d con la permeabilidad, se deberían considerar series análogas de polímeros.

4.3.2 POHAs y β -TR-PBOs: evaluación como membranas de separación de gases.

4.3.2.a) Coeficientes de permeabilidad (P).

En las tablas 4.3.10 y 4.3.11 se muestran los resultados de permeabilidades para las familias de POHAs y sus correspondientes β -TR-PBOs.

Tabla 4.3.10.- Coeficientes de Permeabilidad^a (P) para POHAs.
(Condiciones de medida: 3bar, 30°C).

POHA	He	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂
APAF-IP	15.1	0.07	0.50	0.04	1.75
APAF-T	20.9	0.13	0.85	0.04	2.94
APAF-6F	39.5	0.32	1.93	0.13	7.09
APAF-DFS	14.4	0.08	0.54	0.03	2.26
APA-IP	3.4	0.01	0.07	0.01	0.18
APA-T	3.9	0.01	0.07	0.05	0.21
APA-6F	19.8	0.08	0.05	0.04	2.26
APA-DFS	4.2	0.01	0.09	0.005	0.34

^aPermeabilidad en barrer. 1 Barrer= 10^{-10} cm³(STP) cm /cm².s.cmHg

Tabla 4.3.11.- Coeficientes de Permeabilidad^a (P) para β -TR-PBOs.
(Condiciones de medida: 3bar, 30°C).

β -TR-PBO	He	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂
APAF-IP	158.8	1.89	11.3	0.83	39.3
APAF-T	248.4	5.72	28.7	3.12	111.4
APAF-6F	297.7	11.3	48.2	6.62	205.7
APAF-DFS	142.6	6.0	15.7	4.12	54.6
APA-IP	74.7	0.86	5.05	0.39	19.4
APA-T	15.2	0.11	0.84	0.08	3.14
APA-6F*	-	-	-	-	-
APA-DFS	17.5	0.16	1.11	0.13	5.41

^aPermeabilidad en barrer. 1 Barrer= 10^{-10} cm³(STP) cm /cm².s.cmHg

*No se pudo medir ya que el tratamiento térmico aplicado a esta membrana produjo una membrana con pobres propiedades mecánicas.

En general, la permeabilidad de cada membrana sigue una correlación inversa frente al aumento del diámetro cinético de los gases medidos. El orden observado en los valores de permeabilidad tanto en la familia de las POHAs como en los β -TR-PBOs derivados de ellas, fue el siguiente:

$\text{PHe (2.60\AA)} > \text{PCO}_2 (3.30\AA) > \text{PO}_2 (3.46) > \text{PN}_2 (3.64\AA) > \text{PCH}_4 (3.80\AA)$

Si se comparan ambas tablas de puede observar que los polímeros precursores, presentan valores de permeabilidad más bajos debido a que son estructuras donde los empaquetamientos entre las cadenas poliméricas son más eficientes. Por el contrario, los β -TR-PBOs formados, debido al cambio estructural que se produce en el proceso de reorganización térmica, determina que las estructuras resultantes den lugar a sistemas con empaquetamientos más deficientes y por tanto con mayores valores de permeabilidad.

El análisis de estos aumentos en cada uno de los gases medidos muestra que las permeabilidades para los gases más pequeños como el He son 10 veces mayores (al pasar de la poli-*o*-hidroxiamida al polibenzoxazol), mientras que para los más grandes el incremento es mucho más significativo¹⁰⁰. En concreto para la familia derivada de la diamina APAF, el incremento de permeabilidad para los gases más grandes como el CH₄ y el N₂ fue aproximadamente de 72 y 45 veces, respectivamente. Mientras, en la familia derivada de la diamina APA, se observó que los gases que mayores incrementos experimentaban al pasar de POHA a TR-PBO fueron el CO₂ y el N₂, 46 y 37 veces más, respectivamente.

Estos cambios de permeabilidad son consistentes con los cambios de FFV observados en estos polímeros, ya que al transformar las POHAs en sus correspondientes β -TR-PBOs, el proceso de reorganización térmica da lugar a polímeros que contienen elevadas fracciones de volumen libre en su estructura.

De la comparación de las dos series de POHAs, se observa cómo la serie derivada de la diamina APAF presenta coeficientes de permeabilidad mucho más elevados tanto en los polímeros precursores como en los β -TR-PBOs que se forman.

4.3.2.b) Coeficientes de difusión (D) y solubilidad (S).

Con el fin de analizar si la mejora observada en los coeficientes de permeabilidad de los β -TR-PBOs, se debe a la componente difusiva o a la de solubilidad, se han calculado los coeficientes de difusividad y los de solubilidad, tanto para las poli-*o*-hidroxiamidas precursoras como para los β -TR-PBOs formados.

A continuación en las tablas 4.3.12, 4.3.13 se han recogido los valores de los coeficientes de difusión y solubilidad para POHAs y β -TR-PBOs.

Tabla 4.3.12.- Coeficientes de Difusión^a (D) de POHAs y β -TR-PBOs.

POHA	β -TR-PBO	DHe	DN ₂	DO ₂	DCH ₄	DCO ₂	DHe	DN ₂	DO ₂	DCH ₄	DCO ₂
	APAF-IP	151.2	0.31	1.02	0.04	0.31	550.0	0.49	1.39	0.53	0.27
	APAF-T	355.0	0.34	1.37	0.10	0.46	66.3	2.63	9.48	0.46	4.16
	APAF-6F	133.5	0.43	1.84	0.06	0.67	163.3	8.37	33.9	1.66	12.5
	APAF-DFS	169.3	0.30	1.07	0.06	0.28	643.0	0.02	4.61	0.20	1.78
	APA-IP	220.0	0.25	0.63	2.03	0.18	538.0	0.30	0.71	4.01	0.51
	APA-T	96.3	0.27	1.60	0.11	0.11	166.0	0.18	0.90	0.03	0.32
	APA-6F/*	146.0	0.32	1.20	0.04	0.59	-	-	-	-	-
	APA-DFS	83.0	0.08	0.25	0.02	0.07	283.3	0.26	1.20	0.10	0.38

^a S.10⁻⁸ cm²/s

*No se pudo medir ya que el tratamiento térmico aplicado a esta membrana produjo una membrana con pobres propiedades mecánicas.

Tabla 4.3.13.- Coeficientes de Solubilidad^a (S) de POHAs y β -TR-PBOs.

POHA	β -TR-PBO	SHe	SN ₂	SO ₂	SCH ₄	SCO ₂	SHe	SN ₂	SO ₂	SCH ₄	SCO ₂
	APAF-IP	0.52	0.18	0.37	0.63	4.23	0.02	0.18	0.27	0.99	4.27
	APAF-T	0.04	0.28	0.47	0.34	4.80	1.90	1.15	1.56	3.66	15.4
	APAF-6F	0.23	0.57	0.80	1.62	8.07	1.39	1.03	1.08	3.03	12.5
	APAF-DFS	0.06	0.24	0.38	0.42	6.15	0.09	1.43	1.16	2.52	13.6
	APA-IP	0.01	0.03	0.08	0.003	0.75	0.03	0.02	0.09	0.05	0.93
	APA-T	0.03	0.03	0.03	0.36	1.51	0.07	0.46	0.71	1.73	7.41
	APA-6F/*	0.10	0.20	0.41	0.76	2.90	-	-	-	-	-
	APA-DFS	0.04	0.09	0.28	0.16	3.88	0.05	0.48	0.7	2.0	10.8

^a S.10⁻² cm³ STP/cm³ cmHg

*No se pudo medir ya que el tratamiento térmico aplicado a esta membrana produjo una membrana con pobres propiedades mecánicas.

El análisis de las tablas 4.3.12 y 4.3.13 para POHAs permite establecer un orden general (aunque algún polímero no se ajusta totalmente a este comportamiento) entre las difusividades:

$$D_{He} > D_{O_2} > D_{N_2} > D_{CO_2} > D_{CH_4}$$

Aunque no es completamente exacto, parece ser, que el comportamiento de los coeficientes de difusividad tiende a seguir el orden de permeabilidades obtenidas para las poli-*o*-hidroxiamidas, por tanto en un primer momento se puede plantear que el aumento de permeabilidad observado en los β -TR-PBOs podría deberse principalmente a la componente difusiva. Sin embargo, cuando se analizan los incrementos entre los coeficientes de difusión y de solubilidad entre POHAs y β -TR-PBOs, se observa que los valores de solubilidad también aumentan con el proceso de reorganización térmica¹⁰¹.

Los mayores aumentos observados en los coeficientes de difusión al convertirse las POHAs en PBOs, corresponden a los gases CH₄ y CO₂. En concreto, en la serie derivada de

la diamina APAF, los incrementos son aproximadamente de 12 y 11 veces para CH_4 y CO_2 respectivamente, y para los derivados de la diamina APA son 3.4 (CH_4) y 3.7 (CO_2) veces.

Las variaciones observadas en las solubilidades muestran tendencias similares que las de difusividades. No obstante, se observa que aunque las solubilidades tienden a aumentar con el proceso de reorganización térmica, no lo hacen de forma tan significativa como los coeficientes de difusión. El hecho más significativo de los datos obtenidos para los coeficientes de solubilidad, es que para las dos familias de polímeros, los gases más solubles resultaron ser el CO_2 y el CH_4 , lo cual suele ser habitual en polímeros con elevadas fracciones de volumen libre. Evidentemente la mayor condensabilidad del CO_2 frente al CH_4 provoca que $\text{SCO}_2 \gg \text{SCH}_4$. El orden de solubilidades observado en POHAs fue:

$$\text{SCO}_2 > \text{SCH}_4 > \text{SO}_2 > \text{SN}_2 > \text{SHe}$$

Debido a que los parámetros de difusión y de solubilidad^{102,103} están influenciados por los cambios en el volumen libre del sistema, en las figuras siguientes se han representado los logaritmos neperianos de los coeficientes de difusividad y solubilidad de algunos gases, frente a las inversas de las fracciones de volumen libre, con el objetivo de intentar encontrar la relación lineal entre los valores de D y S con la inversa de la fracción de volumen libre a través de las ecuaciones 19 y 20.

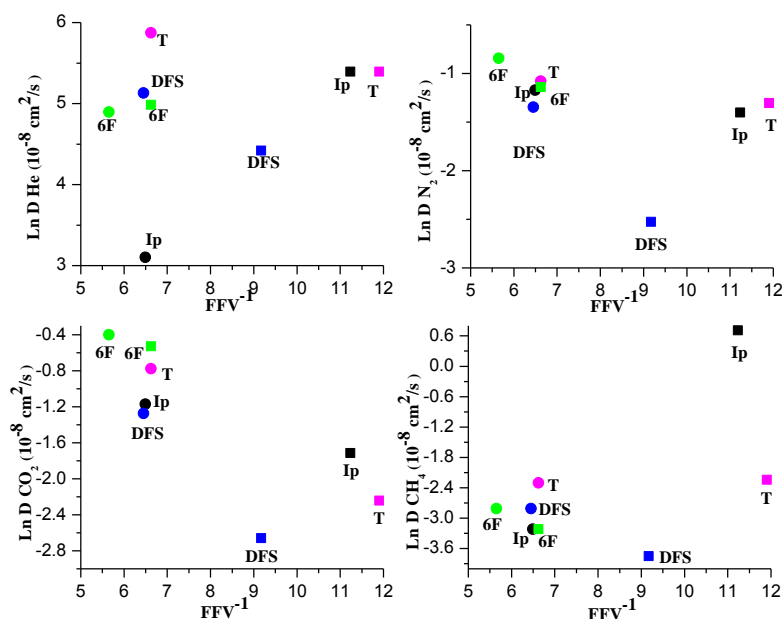


Figura 4.3.10.- $\text{Ln } D$ (coeficiente de difusividad) vs FFV^{-1} de POHAs.
(Serie APA ■ y Serie APAF ●)

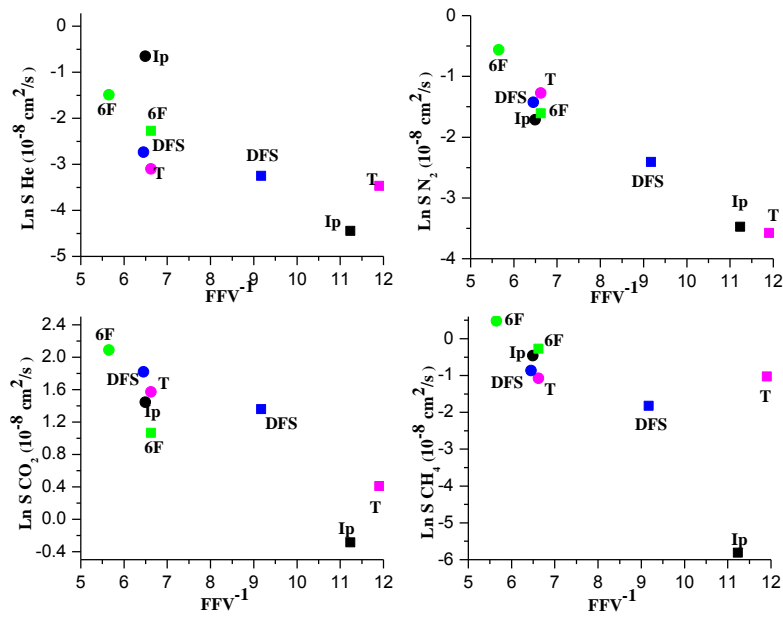


Figura 4.3.11.- $\ln S$ (coeficiente de solubilidad) vs FFV^{-1} de POHAs. (Serie APA ■ y Serie APAF ●)

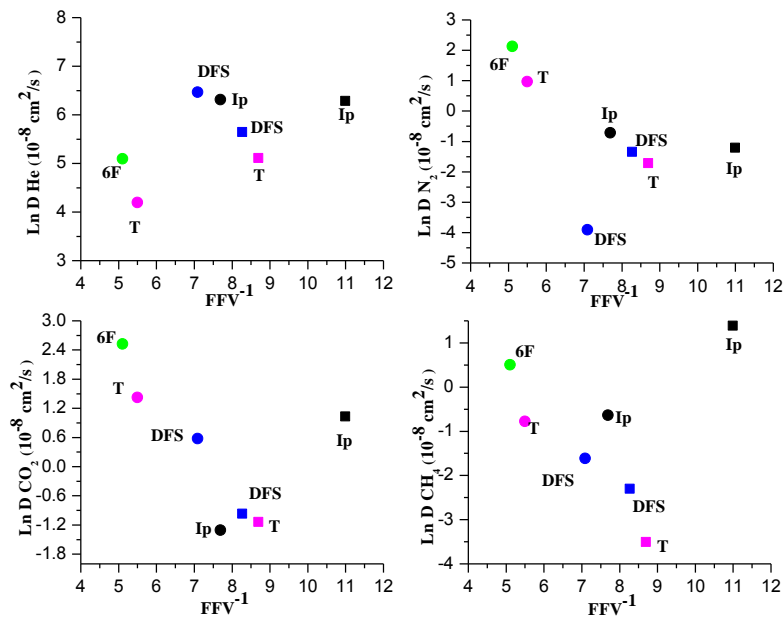


Figura 4.3.12.- $\ln D$ (coeficiente de difusividad) vs FFV^{-1} de β -TR-PBOs. (Serie APA ■ y Serie APAF ●)

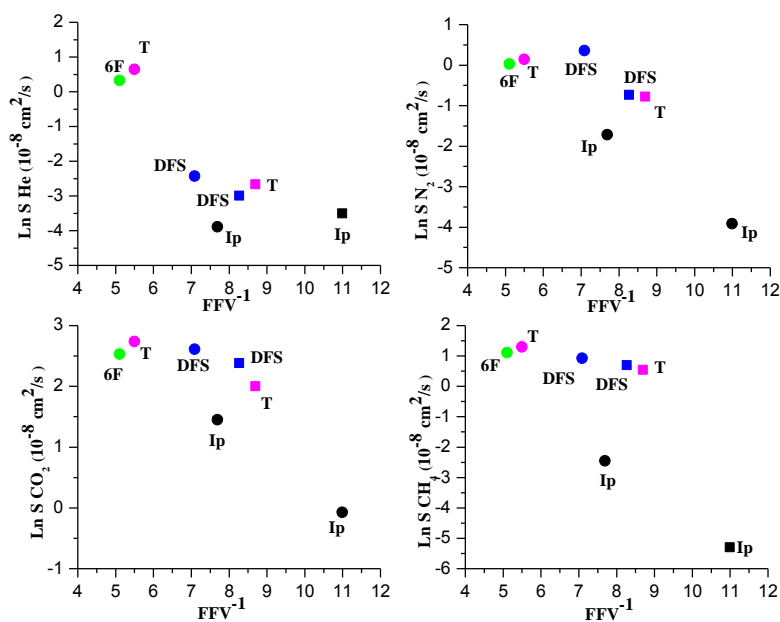


Figura 4.3.13.- $\ln S$ (coeficiente de solubilidad) vs FFV^{-1} de β -TR-PBOs. (Serie APA ■ y Serie APAF ●)

La visualización gráfica de estos resultados, permite apreciar una tendencia a la linealidad en ambos parámetros, tanto D como S, dependiendo del polímero y gas considerado. Por tanto, se puede concluir que la mejora observada en los valores de permeabilidad de los β -TR-PBOs, se debe tanto a la mejora de los coeficientes de difusión como de solubilidad, aunque el incremento de la componente difusiva predomina sobre el de la componente de solubilidad¹⁰¹.

Por último, también se puede buscar una correlación de linealidad entre estos coeficientes, D y S, con otros parámetros como son la temperatura crítica y el radio cinético de los gases medidos (véase tabla 4.3.4). En las figuras que aparecen a continuación se han representado los logaritmos neperianos de D y S frente a estos parámetros característicos de cada gas, y en todos presentan un comportamiento lineal.

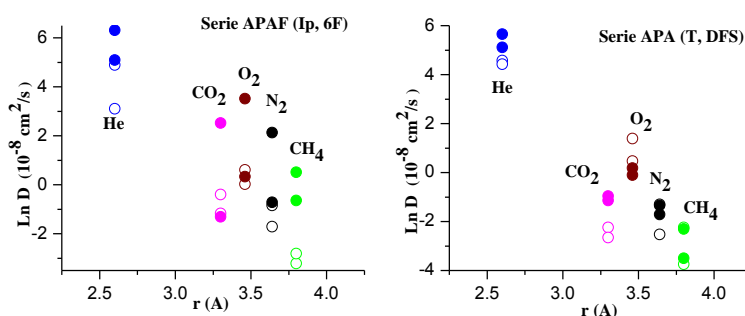


Figura 4.3.14.- $\ln D$ vs radio cinético (Å) de ○POHAs y ●TR-PBOs. (APAF-IP, APAF-6F y APA-T, APA-DFS)

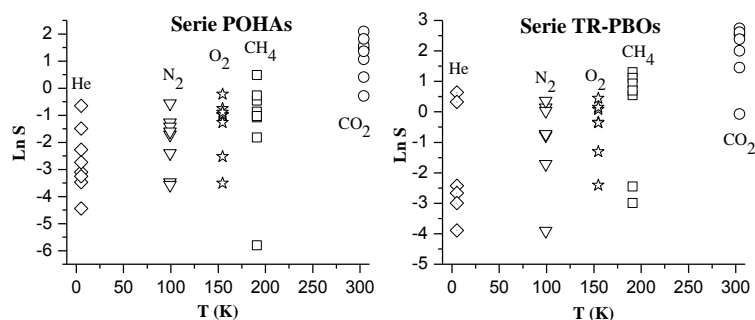


Figura 4.3.15.- $\ln S$ (coeficiente de solubilidad) vs $T_{crítica}$ de POHAs y β -TR-PBOs.

4.3.2.c) Selectividades ideales (α), selectividades por difusión (α_D) y selectividades por solubilidad (α_S).

Para evaluar la eficiencia de las separaciones de las membranas preparadas, se han calculado las selectividades ideales. En la tabla 4.3.14 y 4.3.15 se pueden observar los valores obtenidos de α para cada pareja de gases evaluada tanto para POHAs como para β -TR-PBOs.

Tabla 4.3.14.- Selectividades ideales (α) para POHAs.

POHA	He/N ₂	He/CH ₄	He/CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
APAF-IP	215.7	377.5	8.63	6.66	49.3
APAF-T	160.7	522.5	7.11	6.76	68.0
APAF-6F	123.4	303.8	5.57	5.99	55.5
APAF-DFS	180.0	480.0	6.37	6.44	72.1
APA-IP	340.0	340.0	18.9	8.10	22.2
APA-T	390.0	78.0	18.6	11.1	4.32
APA-6F	247.5	495.0	8.76	7.91	59.8
APA-DFS	420.0	840.0	12.4	10.3	71.6

Tabla 4.3.15.- Selectividades ideales (α) para β -TR-PBOs.

β -TR-PBO	He/N ₂	He/CH ₄	He/CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
APAF-IP	84.0	246.7	9.86	4.30	26.7
APAF-T	43.4	74.9	1.98	4.91	38.2
APAF-6F	26.3	44.9	1.45	4.26	31.1
APAF-DFS	23.8	112.9	2.33	5.34	48.6
APA-IP	86.9	191.6	3.86	5.88	50.1
APA-T	138.2	190.0	4.84	7.58	41.1
APA-6F*	-	-	-	-	-
APA-DFS	109.4	134.6	3.23	6.79	43.1

*No se pudo medir ya que el tratamiento térmico aplicado a esta membrana produjo una membrana con pobres propiedades mecánicas.

Como era de esperar, al comparar los resultados recogidos en las dos tablas anteriores, se observa que la tendencia general en los valores de selectividad es que disminuyan al pasar de POHA a β -TR-PBO. Tanto para los derivados de APAF como los de APA, esta reducción en los coeficientes de selectividad es más acusada para las parejas de gases He/N₂ y He/CH₄ ya que aproximadamente se reduce 4 veces el coeficiente α . Para los gases O₂/N₂ y CO₂/CH₄, la disminución de selectividad es menos significativa. No obstante, estas reducciones de selectividad son análogas a las observadas por otros grupos de investigación en este tipo de polímeros.

Con el objetivo de ver la contribución de la selectividad en sus componentes difusiva y de solubilidad, a la pérdida de selectividad total, en las tablas 4.3.16 a 4.3.19 se han recogido los valores calculados de α_D y α_S para POHAs y β -TR-PBOs.

Tabla 4.3.16.- Selectividades por difusión (α_D) para POHAs.

POHA	He/N ₂	He/CH ₄	He/CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
APAF-IP	71.6	555.0	71.6	3.29	7.75
APAF-T	1044.1	3550.0	771.7	4.03	4.60
APAF-6F	210.5	2225.0	199.2	4.28	11.1
APAF-DFS	564.3	2821.7	604.6	4.12	4.67
APA-IP	880.0	108.4	1222.2	2.56	0.09
APA-T	356.7	875.4	875.4	5.89	1.00
APA-6F	456.3	3650.0	247.4	3.75	14.8
APA-DFS	1037.5	4150.0	1185.7	3.13	2.98

Tabla 4.3.17.- Selectividades por solubilidad (α_S) para POHAs.

POHA	He/N ₂	He/CH ₄	He/CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
APAF-IP	2.88	0.82	0.12	2.03	6.71
APAF-T	0.14	0.12	0.008	1.68	14.1
APAF-6F	0.40	0.14	0.028	1.40	4.98
APAF-DFS	0.25	0.14	0.009	1.58	14.6
APA-IP	0.33	3.33	0.013	2.59	250.0
APA-T	1.00	0.08	0.019	1.19	4.21
APA-6F	0.50	0.13	0.034	2.05	3.82
APA-DFS	0.44	0.25	0.010	3.11	24.0

Tabla 4.3.18.- Selectividades por difusión (α_D) para β -TR-PBOs.

β -TR-PBO	He/N ₂	He/CH ₄	He/CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
APAF-IP	1122.4	1037.7	2037.0	2.82	0.51
APAF-T	25.2	144.1	15.9	3.60	9.07

APAF-6F	19.5	98.4	13.1	4.04	7.51
APAF-DFS	32150	3215	361.2	254.4	8.94
APA-IP	1793	134.2	1055	2.36	0.13
APA-T	922.2	5533	518.8	4.88	9.6
APA-6F*	-	-	-	-	-
APA-DFS	1089	2833	745.5	4.60	8.0

*No se pudo medir ya que el tratamiento térmico aplicado a esta membrana produjo una membrana con pobres propiedades mecánicas.

Tabla 4.3.19.- Selectividades por solubilidad (α_s) para β -TR-PBOs.

β -TR-PBO	He/N ₂	He/CH ₄	He/CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
APAF-IP	0.11	0.02	0.004	1.53	49.5
APAF-T	1.65	0.52	0.12	1.36	4.21
APAF-6F	1.35	0.46	0.11	1.05	4.14
APAF-DFS	0.06	0.03	0.006	0.81	5.41
APA-IP	1.50	0.60	0.03	4.50	18.6
APA-T	0.15	0.04	0.009	1.55	4.28
APA-6F*	-	-	-	-	-
APA-DFS	0.10	0.02	0.004	1.5	5.40

*No se pudo medir ya que el tratamiento térmico aplicado a esta membrana produjo una membrana con pobres propiedades mecánicas.

Aunque el proceso de reorganización térmica en estos sistemas produce una disminución de la selectividad, se sabe que esta reducción no afecta de forma importante al balance de permeoselectividad en las membranas, ya que la magnitud de la reducción en los coeficientes de selectividad es muy pequeña comparada con el aumento que experimentan las permeabilidades.

Observando que los mejores factores de separación se obtienen para las parejas O₂/N₂, CO₂/CH₄, He/CH₄ y He/CO₂, en la siguiente figura se han representado los valores de las selectividades por difusión vs a las selectividades por solubilidad de POHAs y β -TR-PBOs.

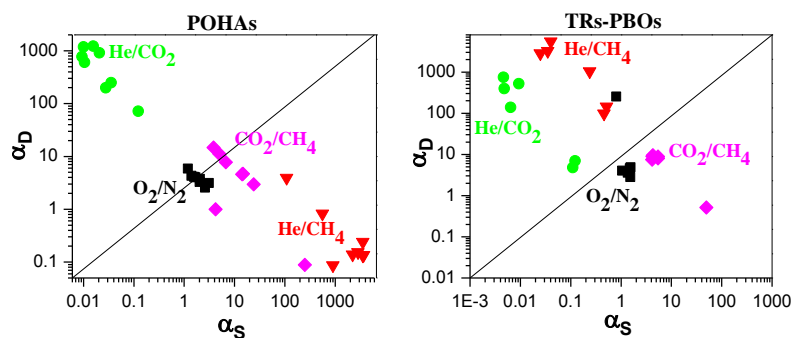


Figura 4.3.16.- α_D vs α_S de POHAs y β -TR-PBOs.

En esta gráfica se puede apreciar cómo en la familia de POHAs, las separaciones He/CO₂ y He/CH₄ están totalmente influenciadas por la componente difusiva, α_D , y de solubilidad, α_S , respectivamente. Mientras que las separaciones O₂/N₂ y CO₂/CH₄ se sitúan en la diagonal del gráfico, lo que hace suponer que en estas separaciones, tanto α_D como α_S , intervienen en el proceso de separación sin dominar una sobre otra.

En el caso de los β -TR-PBOs, la situación cambia por completo para la pareja He/CH₄, mientras que para las parejas O₂/N₂ y CO₂/CH₄, hay una ligera tendencia a desplazarse hacia la zona de la componente por solubilidad. Esto puede ser consecuencia del tratamiento térmico, que produce una reorganización en la estructura dando lugar a la formación de mayor número de *microhuecos* accesibles (aumenta la FFV) y por tanto los coeficientes de solubilidad se ven aumentados.

Para terminar con el análisis de las selectividades de estas membranas (POHAs y β -TR-PBOs), y evaluar su capacidad como materiales de separación en gases, se han representado los diagramas de Robeson con sus respectivos límites, para las parejas O₂/N₂, CO₂/CH₄, He/CH₄ y He/CO₂.

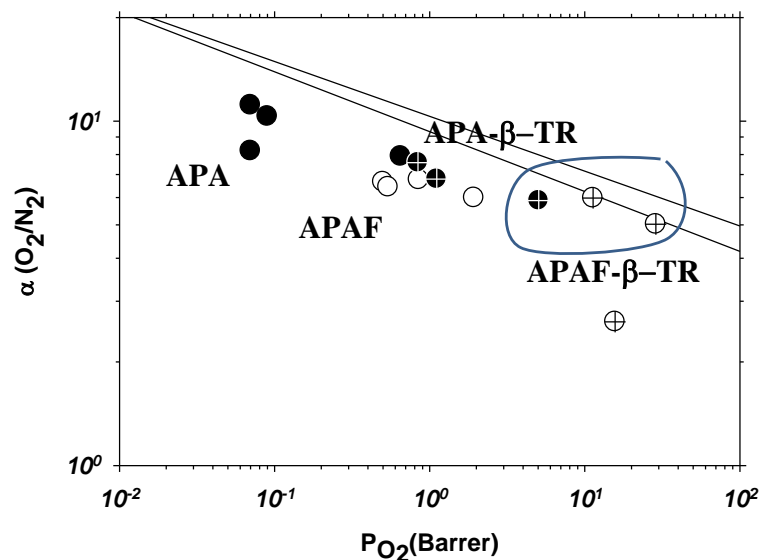


Figura 4.3.17.- Diagrama de Robeson para la pareja de gases O₂/N₂ de POHAs y β -TR-PBOs.

(APAF \circ , APA \bullet)

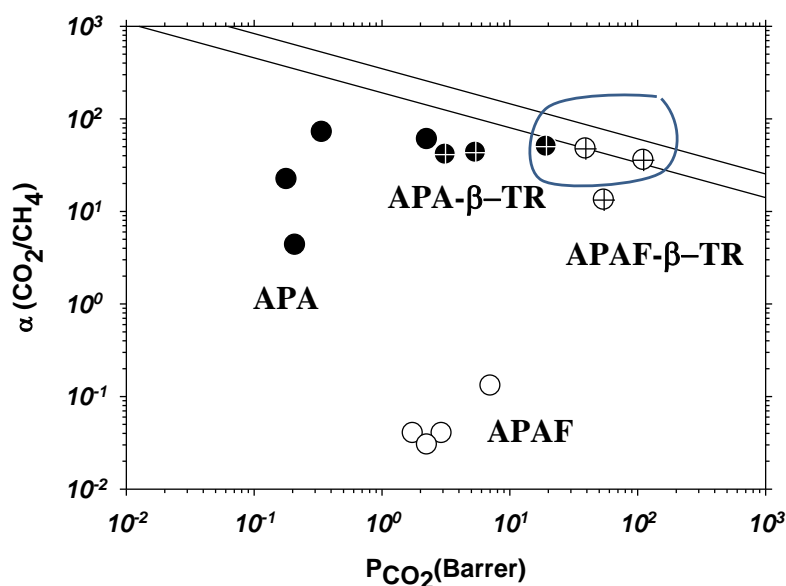


Figura 4.3.18.- Diagrama de Robeson para la pareja de gases CO_2/CH_4 de POHAs y β -TR-PBOs.
(APAF \circ , APA \bullet)

En las separaciones O_2/N_2 y CO_2/CH_4 los resultados obtenidos son muy similares. En primer lugar se observa cómo se pasa de estructuras con permeabilidades bajas o medias, clásicas de poliamidas aromáticas¹⁰⁰ a sistemas situados en las zonas de altas permeabilidades, TR-PBOs. Aunque ninguno de los polímeros supera el límite del 2008 de Robeson, si hay algunos β -TR-PBOs que se aproximan al límite de 1991. En concreto, los β -TR-PBOs: APAF-T, APAF-DFS y APA-IP son los que mejores balances de permeabilidad-selectividad presentan para estas parejas de gases.

A pesar de que las medidas de permeabilidad varían entre unos laboratorios y otros, ya que dependen principalmente del protocolo del *casting* (*deposición-evaporación*, (temperaturas, disolventes empleados, variabilidad de pesos moleculares) que se haya seguido en la preparación de la membrana polimérica, las medidas de los coeficientes de selectividad sí se consideran como un parámetro estándar (dentro del error y si el proceso de formación ha sido análogo, que permite comparar la eficacia de la separación para una pareja de gases dada, entre unas membranas y otras aunque hayan sido medidas en diferentes laboratorios¹⁰⁴. Por ejemplo, si se comparan las selectividades para O_2/N_2 y CO_2/CH_4 de tres β -TR-PBOs: APAF-T, APAF-DFS y APA-T, con membranas similares, como por ejemplo los PBOs preparados por Wang y col.¹⁰¹, se observa que mientras las selectividades obtenidas para estos tres β -TR-PBOs en este trabajo, varían entre 4.9-5.8 para $\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)$ y 38-50 para $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$, mientras que los PBOs preparados por Wang no superan en ningún caso los valores de 4.5 para $\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)$ y 24.0 para $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$.

Las otras dos separaciones interesantes para este grupo de polímeros fueron: He/CH₄ y He/CO₂. A continuación aparecen las gráficas correspondientes a los diagramas de Robeson para cada una de las parejas de gases mencionadas.

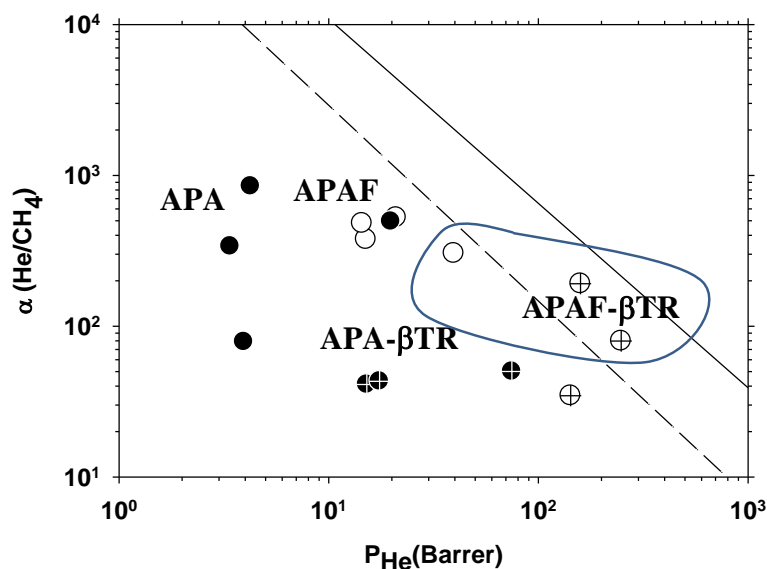


Figura 4.3.19.- Diagrama de Robeson para He/CH₄ de POHAs y β -TR-PBOs.
(APAF \circ , APA \bullet)

La separación He/CH₄ mejora los resultados obtenidos hasta ahora, ya que se encuentra que dos de los β -TR-PBOs (APAF-IP y APAF-DFS), derivados de la diamina APAF, superan el límite de Robeson de 1991, y además uno de los precursores, POHA, (APAF-6F) se sitúa muy próximo al límite de 1991. Por otro lado, debido a que las permeabilidades al He para la serie de β -TR-PBOs derivados de la diamina APA, fueron bajas y, por contra las selectividades excesivamente elevadas, los balances de permeabilidad-selectividad para esta serie de polímeros no produjo ningún resultado significativo en cuanto su aproximación a los límites de Robeson.

Finalmente, los resultados más novedosos e interesantes se obtienen para la separación He/CO₂. En la figura 4.3.20 se ha representado el diagrama de Robeson correspondiente.

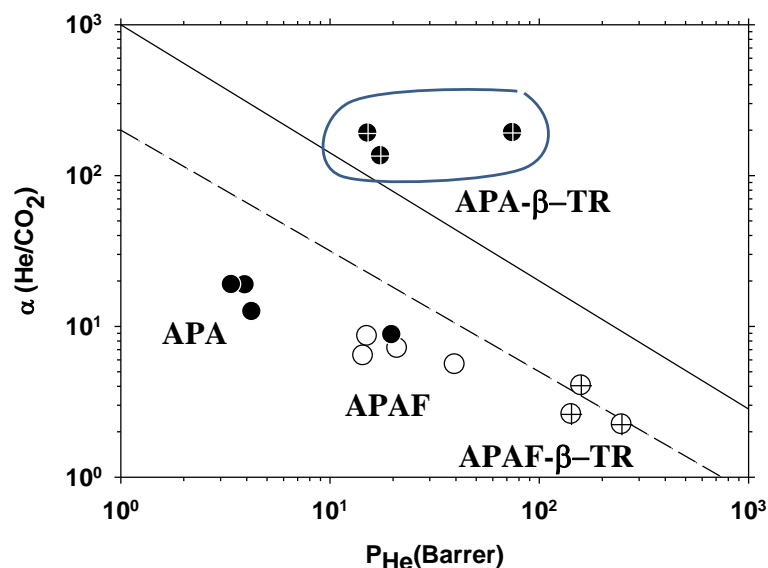


Figura 4.3.20.- Diagrama de Robeson para He/CO₂ de POHAs y β -TR-PBOs.
(APAF \circ , APA \bullet)

El diagrama muestra cómo la familia de β -TR-PBOs (APA-IP, APA-T y APA-DFS) procedentes de la diamina APA, supera el límite de Robeson del 2008, y cómo los derivados de la otra diamina, APAF, se sitúan próximos al de 1991.

La característica más deseada en los polímeros TR es el potencial que tienen para poder ser diseñados a medida controlando el tamaño y la distribución de las *microcavidades* que se generan en ellos durante el proceso de reorganización térmica, simplemente con el control de variables como el tiempo y la temperatura del tratamiento térmico.

Consecuentemente, los materiales TRs resultan ser sistemas muy competitivos en el campo de la tecnología de membranas ya que presentan buenas selectividades a la vez que elevadas permeabilidades, de manera que son sistemas con factores de separación muy buenos para ciertas parejas de gases, como por ejemplo para O₂/N₂ y CO₂/CH₄. Sin embargo, la separación con TRs entre parejas de gases pequeños como el He y H₂ no ha sido considerada desde un punto de vista efectivo, ya que las cavidades más pequeñas que presenta un material TR son más grandes que el tamaño crítico de poro para el transporte de O₂ y CO₂¹⁰⁵. Aunque los TRs se presentan como buenos candidatos para la separación de H₂/CO₂, hasta la fecha no se ha llevado a cabo esta separación de forma satisfactoria, aunque el proceso requiere que los materiales posean elevadas resistencias térmicas y mecánicas, para poder llevar a cabo de forma eficiente la captura¹⁰⁶ del CO₂ a elevadas temperaturas entorno a los 200-400°C (y estas condiciones pueden ser cumplidas por polímeros con excelentes propiedades térmicas como son los TR-PBO). No obstante, para alcanzar una separación altamente selectiva para moléculas de gas pequeñas, los TRs necesariamente debieran ser diseñados de manera que los procesos de reorganización térmica permitan controlar que las cadenas se empaqueten de forma que los *microhuecos* sean más pequeños. Han y col.¹⁰⁷ fueron los primeros en conseguir β -TR-PBOs con estos propósitos, alcanzando para la separación H₂/CO₂ valores de selectividad de 6.2 y una permeabilidad para el He de aproximadamente 200 barrer. El hecho de que las estructuras

de los polímeros propuestos por Han y *col.* para la separación de H₂/CO₂ fueran similares a la familia de β -TR-PBOs derivados de la diamina APA de este Trabajo, nos hace pensar que los tres β -TR-PBOs aquí preparados y que superan el límite del 2008, serán también buenos candidatos para la separación H₂/CO₂.

4.3.2.d) Densidades, FFV, V_w y d-spacing.

Las distancias intermoleculares, las fracciones de volumen libre y la rigidez de la cadena son parámetros esenciales que influyen en las propiedades de transporte. La evolución de las estructuras químicas en estos sistemas puede producir cambios importantes en estos parámetros.

En las tablas 4.3.20 y 4.3.21 se han recogido los resultados de las distancias intermoleculares deducidas a partir de los estudios de difracción⁹⁹ de rayos X, junto con los valores de densidades, fracciones de volumen libre y volúmenes de Van der Waals.

Tabla 4.3.20.- Densidades (ρ), FFV, Volúmenes de Van der Waals (V_w) y distancias intermoleculares (d) para POHAs

POHA	$\rho(\text{g/cm}^3)$	FFV	$V_w(\text{cm}^3/\text{mol})$	d-spacing (Å)
APAF-IP	1.447	0.154	370.43	4.7
APAF-T	1.452	0.151	370.55	5.3
APAF-6F	1.489	0.177	509.73	5.4
APAF-DFS	1.452	0.155	473.10	5.1
APA-IP	1.274	0.089	354.39	4.9
APA-T	1.281	0.084	354.58	4.5
APA-6F	1.348	0.151	494.36	5.1
APA-DFS	1.315	0.109	459.04	4.9

Tabla 4.3.21.- Densidades (ρ), FFV, Volúmenes de Van der Waals (V_w) y distancias intermoleculares (d) para β -TR-PBOs.

β -TR-PBO	$\rho(\text{g/cm}^3)$	FFV	$V_w(\text{cm}^3/\text{mol})$	d-spacing (Å)
APAF-IP	1.495	0.130	355.55	
APAF-T	1.405	0.182	355.58	
APAF-6F	1.448	0.196	499.03	
APAF-DFS	1.422	0.141	458.01	
APA-IP	1.272	0.091	340.11	
APA-T	1.239	0.115	340.17	
APA-6F	1.355	0.144	483.34	
APA-DFS	1.287	0.121	447.11	

La tendencia general observada en todos los polímeros es que al disminuir los valores de densidad, aumentan los valores de FFV.

De la comparación de ambas tablas, se observa que los β -TR-PBOs presentan mayores valores de FFV que los precursores POHAs, como consecuencia de la formación de *microcavidades* y de la distribución de nuevos elementos de volumen libre en el sistema durante el proceso de reorganización térmica.

La familia derivada de la diamina APAF, presenta mayores FFV que los de la APA, tanto en los precursores como en los β -TR-PBOs. De ahí que los β -TR-PBO procedentes de APA funcionen mejor para las separaciones de moléculas de gases más pequeños que los procedentes de APAF.

El orden de FFV en las series de POHAs fue el siguiente:

$$\text{APAF-T} < \text{APAF-IP} < \text{APAF-DFS} < \text{APAF-6F}$$

$$\text{APA-T} < \text{APA-IP} < \text{APA-DFS} < \text{APA-6F}$$

y para los β -TR-PBOs formados:

$$\text{APA-IP} < \text{APA-T} < \text{APA-DFS} < \text{APA-6F}$$

$$\text{APAF-IP} < \text{APAF-DFS} < \text{APAF-T} < \text{APAF-6F}$$

Para poder observar cómo varían los espaciados intermoleculares calculados en cada POHA, a continuación en la figura 4.3.23 se han representado los valores de FFV vs a la distancia intermolecular calculada.

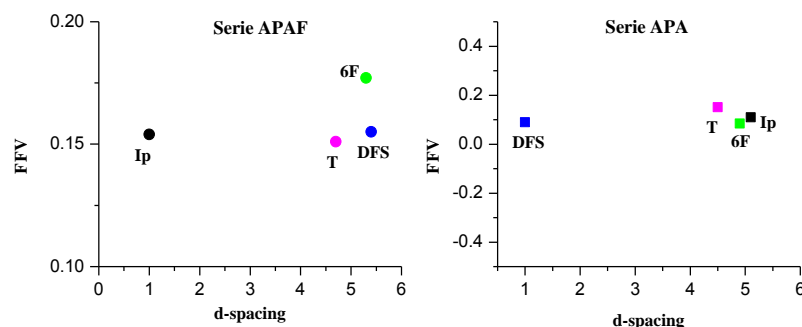


Figura 4.3.21.- FFV frente a d-spacing de POHAs.

Figura 4.3.22.- FFV frente a d-spacing de β -TR-PBOs.

Tabla 4.3.22.- FFV y porcentaje de incremento para POHAs y β -TR-PBO

POHA	β -TR-PBO	FFV	FFV	% Δ
	APAF-IP	0.154	0.130	
	APAF-T	0.151	0.182	20.5
	APAF-6F	0.177	0.196	10.7
	APAF-DFS	0.155	0.141	

Tabla 4.3.23.- FFV y porcentaje de incremento para POHAs y β -TR-PBO

POHA	β -TR-PBO	FFV	FFV	% Δ
	APA-IP	0.089	0.091	2.25
	APA-T	0.084	0.115	36.9
	APA-6F	0.151	0.144	
	APA-DFS	0.109	0.121	11.1

4.3.3 Co-POHAs y β -TR-PBOs: evaluación como membranas de separación de gases.

4.3.3.a) Coeficientes de permeabilidad (P).

En las tablas 4.3.24 y 4.3.25 se ha recogido los coeficientes de permeabilidad obtenidos para las dos familias de copoli-*o*-hidroxiamidas preparadas, junto a los de sus correspondientes β -TR-PBO-PAs y β -TR-PBO-PBOs.

Tabla 4.3.24.- Coeficientes de Permeabilidad^a (P) para Co-POHAs y β -TR-PBO-PAs.
(Condiciones de medida: 3bar, 30°C).

Co-POHA	β -TR-PBO-PA	He	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂	He	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂
APAF-6FpDA-IP 75:25		27.9	0.14	0.92	0.05	3.30	73.8	0.89	5.32	0.40	20.7
APAF-6FpDA-IP 50:50		32.8	0.16	1.09	0.07	3.83	66.9	0.86	5.08	0.41	20.2
APAF-6FpDA-IP 25:75		38.3	0.31	1.85	0.16	7.06	31.8	0.24	1.59	0.11	6.22
APAF-6FpDA-6F 50:50		85.6	0.91	5.01	0.42	18.8	182.1	5.68	25.0	3.16	106.3

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

Tabla 4.3.25.- Coeficientes de Permeabilidad^a (P) para Co-POHAs y β -TR-PBO-PBOs.
(Condiciones de medida: 3bar, 30°C).

Co-POHA	β -TR-PBO-PBO	He	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂	He	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂
APAF-APA-6F 66:33		44.3	0.28	1.75	0.12	5.99	249.7	8.70	36.2	5.71	160.1
APAF-APA-6F 50:50		41.6	0.11	0.73	0.05	2.63	219.9	7.21	28.8	4.41	124.6
APAF-APA-6F 33:66		39.5	0.22	1.49	0.10	4.99	169.5	4.60	20.3	3.06	85.2

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

El orden de permeabilidades obtenido para todos los polímeros de este apartado fue el siguiente: PHe (2.60Å) > PCO₂ (3.30Å) > PO₂ (3.46) > PN₂ (3.64Å) > PCH₄ (3.80Å), es decir inverso a la secuencia que siguen los diámetros cinéticos de los gases medidos.

El análisis de los coeficientes de selectividad en la tabla 4.3.24 pone de manifiesto el incremento de permeabilidad que experimentan estos polímeros al convertirse en β -TR-

PBO-PAs, con la excepción del copolímero APAF-6FpDA-IP 25:75, donde las permeabilidades son muy similares entre el precursor y el β -TR-PBO-PA.

Los mayores aumentos de permeabilidad se producen para los gases más grandes, es decir para el CH₄ y el N₂, con permeabilidades 7 y 6 veces superiores respectivamente a las de sus precursores. Además, dentro de una misma serie, también se aprecia cómo este factor incremental es mayor para los polímeros que contienen un porcentaje de diamina APAF mayor.

El polímero APAF-6FpDA-6F 50:50 presentó incrementos del mismo orden en los coeficientes de permeabilidad al transformarse en β -TR-PBO-PA, que los del copolímero APAF-6FpDA-IP 75:25, lo cual indica que podrían estar formándose una cantidad de unidades de volumen libre muy parecidas en ambos β -TR-PBO-PAs a pesar de derivar de dicloruros diferentes.

La siguiente familia de copoli-*o*-hidroxiamidas, formadas por dos TR-diaminas, APAF y APA, constituye el segundo grupo de copolímeros a tratar. En la tabla 4.3.25 se recogen los coeficientes de permeabilidad de los precursores y de los β -TR-PBO-PBOs formados. En este caso, tanto para las Co-POHAs como para los β -TR-PBO-PBOs, el orden de permeabilidades sigue la secuencia inversa al aumento de los diámetros cinéticos de los gases medidos, es decir: PHe (2.60Å) > PCO₂ (3.30Å) > PO₂ (3.46) > PN₂ (3.64Å) > PCH₄ (3.80Å) y además el incremento en las permeabilidades como consecuencia del proceso de reorganización térmica, es mucho más significativo que en el grupo anterior de copoli-*o*-hidroxiamidas, debido principalmente a la presencia de mayor número de unidades *o*-OH presentes en la matriz polimérica susceptibles de convertirse a heterociclo.

Como en el grupo anterior, los mayores incrementos de permeabilidad se observan para los gases que poseen mayor diámetro cinético, aproximadamente de 118 veces para el N₂ y 55 veces para el CH₄, y en general, para todos los gases, excepto para el He, los aumentos de permeabilidad son más acusados en el copolímero de composición 50:50.

Los cambios de permeabilidad encontrados son consistentes con los cambios de FFV observados en estos polímeros. En las tablas siguientes se muestran los valores de FFV obtenidos para cada copolímero junto con el porcentaje de incremento que experimentan los precursores al transformarse en heterociclo.

Tabla 4.3.26a.- FFV y porcentaje de incremento para Co-POHAs y β -TR-PBO-PAs.

Co-POHA	β -TR-PBO-PA	FFV	FFV	% Δ
APAF-6FpDA-IP 75:25		0.152	0.189	24.3
APAF-6FpDA-IP 50:50		0.136	0.158	16.2
APAF-6FpDA-IP 25:75		0.153	0.164	7.20
APAF-6FpDA-6F 50:50		0.186	0.189	1.60

Tabla 4.3.26b.- FFV y porcentaje de incremento para Co-POHAs y β -TR-PBO-PBOs.

Co-POHA	β -TR-PBO-PBO	FFV	FFV	% Δ
APAF-APA-6F 75:25		0.168	0.194	15.4
APAF-APA-6F 50:50		0.164	0.186	13.4
APAF-APA-6F 25:75		0.155	0.169	9.00

En los dos grupos de copoli-*o*-hidroxiamidas se observa claramente cómo al disminuir la proporción de TR-diamina en el copolímero el porcentaje de incremento en el valor de FFV también disminuye.

4.3.3.b) Coeficientes de difusión (D) y solubilidad (S).

El análisis de los coeficientes de difusión y solubilidad nos va a permitir conocer si la mejora que se produce en los coeficientes de permeabilidad de los β -TR-PBOs-PAs y β -TR-PBOs-PBOs se debe a una componente o a otra.

Las tablas que aparecen a continuación muestran los datos obtenidos para los coeficientes de difusión y solubilidad, tanto de las Co-POHAs precursoras como de los β -TR-PBOs formados.

Tabla 4.3.27a.- Coeficientes de Difusión^a (D) de Co-POHAs y β -TR-PBO-PAs.

Co-POHA	β -TR-PBO	DHe	DN ₂	DO ₂	DCH ₄	DCO ₂	DHe	DN ₂	DO ₂	DCH ₄	DCO ₂
APAF-6FpDA-IP 75:25		192.9	0.25	0.86	0.29	0.86	159.9	0.81	3.63	0.13	0.25
APAF-6FpDA-IP 50:50		58.3	0.30	0.97	0.33	0.97	148.0	0.88	3.45	0.20	1.35
APAF-6FpDA-IP 25:75		77.3	1.02	1.67	0.63	1.67	73.9	0.61	1.41	0.04	0.47
APAF-6FpDA-6F 50:50		69.0	0.78	2.87	1.16	2.87	95.1	3.20	8.89	0.89	8.85

^a S.10⁻⁸ cm²/s

Tabla 4.3.27b.- Coeficientes de Difusión^a (D) de Co-POHAs y β -TR-PBO-PBOs.

Co-POHA	β -TR-PBO	DHe	DN ₂	DO ₂	DCH ₄	DCO ₂	DHe	DN ₂	DO ₂	DCH ₄	DCO ₂
APAF-APA-6F 66:33		127.8	0.33	1.39	0.53	1.39	246.1	4.68	1.43	1.08	7.83
APAF-APA-6F 50:50		225.3	0.42	2.04	0.68	2.04	63.4	5.31	20.8	1.15	8.49
APAF-APA-6F 33:66		415.1	0.32	1.36	0.49	1.36	109.1	2.90	11.2	2.43	6.83

^a S.10⁻⁸ cm²/s

Tabla 4.3.28a.- Coeficientes de Solubilidad^a (S) de Co-POHAs y β -TR-PBO-PAs.

Co-POHA	β -TR-PBO	SHe	SN ₂	SO ₂	SCH ₄	SCO ₂	SHe	SN ₂	SO ₂	SCH ₄	SCO ₂
APAF-6FpDA-IP 75:25		0.11	0.42	0.82	1.23	8.72	0.35	0.83	1.11	2.32	62.51
APAF-6FpDA-IP 50:50		0.43	4.64	0.85	1.69	8.93	0.34	0.75	1.12	1.61	11.37
APAF-6FpDA-IP 25:75		0.38	0.23	0.85	1.69	8.50	0.33	0.29	0.86	2.03	9.96
APAF-6FpDA-6F 50:50		0.94	0.89	1.33	2.58	12.3	1.46	1.35	2.14	2.71	9.13

^a S.10⁻² cm³ STP/cm³ cmHg

Tabla 4.3.28b.- Coeficientes de Solubilidad^a (S) de Co-POHAs y β -TR-PBO-PBOs.

Co-POHA	β -TR-PBO	SHe	SN ₂	SO ₂	SCH ₄	SCO ₂	SHe	SN ₂	SO ₂	SCH ₄	SCO ₂
APAF-APA-6F 66:33		0.26	0.66	0.96	1.99	8.59	1.41	15.5	19.2	4.01	15.5
APAF-APA-6F 50:50		0.14	0.20	0.27	0.79	2.95	1.03	11.2	1.05	2.93	11.1
APAF-APA-6F 33:66		0.07	0.53	0.84	1.82	7.73	1.21	9.48	1.38	0.96	9.50

^a S.10⁻² cm³ STP/cm³ cmHg

Debido a que la difusividad controla en gran medida la permeabilidad, en la mayoría de los polímeros en estado vítreo, los dos parámetros (P y D) presentan el mismo orden para los gases medidos.

En el caso de todas las Co-POHAs precursoras preparadas en este Capítulo, el orden relativo de difusividades obtenido fue:

$$D_{\text{He}} > D_{\text{CO}_2} \sim D_{\text{O}_2} > D_{\text{CH}_4} > D_{\text{N}_2}$$

En la figura siguiente se han representado los logaritmos neperianos de los coeficientes de difusión frente al radio cinético de los gases, y en todos los polímeros se obtiene un comportamiento razonablemente lineal.

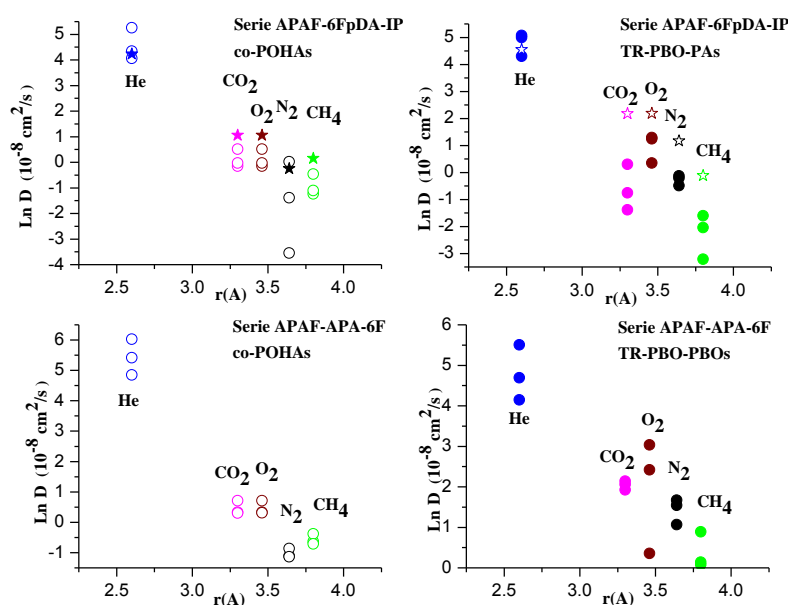


Figura 4.3.23.- Ln D vs radio cinético (Å) de \circ Co-POHAs y \bullet TR-PBOs.
 \star APAF-6FpDA-6F

Las variaciones de los coeficientes de difusión pueden correlacionarse por tanto con el volumen libre promedio accesible a las moléculas de gas a través de la ecuación 19 (ecuación de Fujita⁹⁵). Por ello, en las figuras que se muestran a continuación se han representado los logaritmos neperianos de los coeficientes de difusión frente a la inversa del valor de FFV.

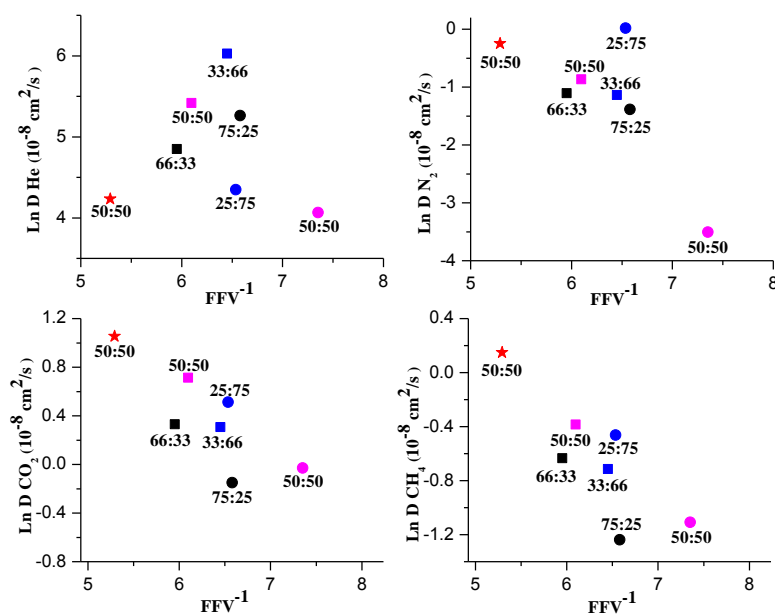


Figura 4.3.24.- $\ln D$ (coeficiente de difusividad) vs FFV^{-1} de Co-POHAs.

Existe una tendencia a la linealidad en todos los gases representados, siendo el He, el que peor ajuste muestra a una línea recta para las copoli-*o*-hidroxiamidas precursoras.

Si se comparan los coeficientes de difusión de cada Co-POHA precursora con su correspondiente β -TR-PBO, se observa que los mayores incrementos se producen para los valores de D en los gases O_2 y N_2 . Para la serie de APAF-6FpDA-IP estos aumentos son cercanos a 3 veces, mientras que para la serie APAF-APA-6F se elevan hasta 6 veces para el O_2 y 12 veces para el N_2 . Las mismas gráficas de $\ln D$ vs FFV^{-1} se han representado para los β -TR-PBOs formados.

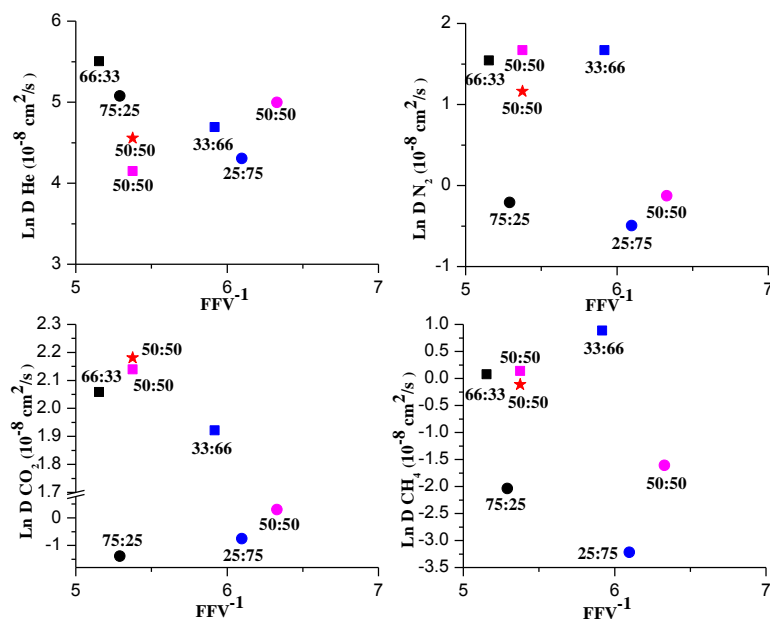


Figura 4.3.25.- $\ln D$ (coeficiente de difusividad) vs FFV^{-1} de β -TR-PBOs

El orden relativo obtenido para los coeficientes de solubilidad coincide con lo observado para la mayoría de los polímeros descritos en la bibliografía como membranas de separación de gases, y fue el siguiente: $SCO_2 > SCH_4 > SO_2 > SN_2 > SHe$, correspondiendo la mayor solubilidad al gas con mayor temperatura crítica, y produciéndose una disminución a medida que la temperatura crítica (véase tabla 4.3.4) disminuye. Una representación del coeficiente de solubilidad frente a la temperatura crítica se puede observar en la figura 4.3.26, pudiendo apreciarse un comportamiento lineal en todos los casos.

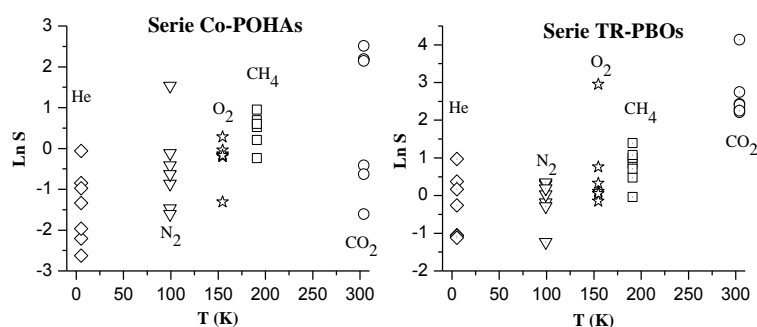


Figura 4.3.26.- $\ln S$ (coeficiente de solubilidad) vs $T_{crítica}$ de Co-POHAs y β -TR-PBOs.

4.3.3.c) Selectividades ideales (α), selectividades por difusión (α_D) y selectividades por solubilidad (α_S).

La evaluación de la capacidad de separación de las membranas preparadas se ha realizado a través del análisis de las selectividades ideales. En las siguientes tablas se han recogido los valores de los factores de separación para cada una de las membranas precursoras y sus correspondientes β -TR-PBO-PAs y β -TR-PBO-PBOs formados.

Tabla 4.3.29a.- Selectividades ideales (α) para Co-POHAs.

Co-POHA	He/N ₂	He/CH ₄	He/CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
APAF-6FpDA-IP 75:25	199.3	558.0	8.45	6.57	66.0
APAF-6FpDA-IP 50:50	205.0	468.6	8.56	6.81	54.7
APAF-6FpDA-IP 25:75	123.5	239.4	5.42	5.96	44.1
APAF-6FpDA-6F 50:50	94.1	203.8	4.55	5.51	44.7

Tabla 4.3.29b.- Selectividades ideales (α) para β -TR-PBOs.

β -TR-PBO	He/N ₂	He/CH ₄	He/CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
APAF-6FpDA-IP 75:25	82.9	157.0	3.56	5.99	51.6
APAF-6FpDA-IP 50:50	77.8	163.2	3.31	5.88	48.7
APAF-6FpDA-IP 25:75	132.5	289.1	5.11	6.71	59.1
APAF-6FpDA-6F 50:50	32.1	57.6	1.71	4.41	33.7

Tabla 4.3.30a.- Selectividades ideales (α) para Co-POHAs.

Co-POHA	He/N ₂	He/CH ₄	He/CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
APAF-APA-6F 66:33	158.2	369.2	7.39	6.25	49.9
APAF-APA-6F 50:50	378.2	832.0	15.8	6.63	52.6
APAF-APA-6F 33:66	179.5	395.0	7.92	6.77	49.9

Tabla 4.3.30b.- Selectividades ideales (α) para β -TR-PBOs.

β -TR-PBO	He/N ₂	He/CH ₄	He/CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
APAF-APA-6F 66:33	28.7	43.7	1.56	4.16	28.0
APAF-APA-6F 50:50	30.5	49.8	1.76	4.00	28.2
APAF-APA-6F 33:66	36.8	55.4	1.99	4.42	27.8

Al comparar el factor de selectividad ideal de cada copoli-*o*-hidroxiamida con la de su correspondiente β -TR-PBO, se observa la disminución de estos valores como consecuencia de los aumentos de permeabilidad comentados anteriormente.

En la serie APAF-6FpDA-IP, la reducción de los coeficientes de selectividad es más significativa para las parejas He/CO₂, O₂/N₂ y CO₂/CH₄, que se reducen aproximadamente 4 veces con respecto a la de la Co-POHA precursora, mientras que el resto de parejas de gases sólo disminuyen en un factor de 2.5 veces.

Las membranas derivadas de la serie de copolímeros APAF-APA-6F, experimentan reducciones en los valores de α bastante más significativos que los de la serie anterior, especialmente para las parejas de gases en las que interviene el He, en concreto la selectividad para He/CH₄ experimenta una reducción de 10 veces, para la pareja He/N₂ de 7 veces y para la de He/CO₂ disminuye en un factor de 6 veces, aproximadamente.

Por ello, se puede concluir que la serie APAF-6FpDA-IP experimenta reducciones más importantes en los coeficientes de selectividad para aquellas parejas donde los gases no presentan grandes diferencias de diámetro cinético entre ellos, O₂/N₂ y CO₂/CH₄, mientras que en la serie APAF-APA-6F, ocurre exactamente lo contrario, las disminuciones más acusadas se observan en los factores de separación correspondientes a las parejas de gases con mayores diferencias de diámetro cinético presentan, He/CH₄ y He/N₂.

Al mismo tiempo, este hecho puede relacionarse con la eficiencia del empaquetamiento entre las cadenas, la rigidez entre ellas, y sobre todo, con el número de unidades *o*-OH presentes en el copolímero capaces de reestructurarse para formar los anillos de polibenzoxazol y a su vez aumentar los elementos de volumen libre en el sistema. Es evidente que en los copolímeros β -TR-PBO-PA, la presencia de la cadena lateral de poliamida favorece que los empaquetamientos intercadena sean más eficientes, mientras que en la serie β -TR-PBO-PBO la proporción de *microcavidades* que se pueden formar durante el proceso de reorganización térmica es mucho mayor..

A continuación, y siguiendo el mismo esquema que en los polímeros discutidos anteriormente, se ha analizado la contribución de las componentes difusiva y de solubilidad a la pérdida de selectividad total en estos sistemas poliméricos.

En las tablas 4.3.31a a 4.3.34b se han recogido los valores calculados de α_D y α_S para todas las Co-POHAs, β -TR-PBO-PAs y β -TR-PBO-PBOs.

Tabla 4.3.31a.- Selectividades por difusión (α_D) para Co-POHAs.

Co-POHA	He/N ₂	He/CH ₄	He/CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
APAF-6FpDA-IP 75:25	77.1	665.1	224.3	3.37	2.96
APAF-6FpDA-IP 50:50	194.3	176.6	60.1	3.23	2.93
APAF-6FpDA-IP 25:75	75.8	122.7	46.3	1.63	2.65
APAF-6FpDA-6F 50:50	88.5	59.5	24.0	3.69	2.47

Tabla 4.3.31b.- Selectividades por difusión (α_D) para Co-POHAs

Co-POHA	He/N ₂	He/CH ₄	He/CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
APAF-APA-6F 66:33	387.3	241.1	91.9	4.21	2.62
APAF-APA-6F 50:50	536.4	331.3	110.4	4.85	3.00
APAF-APA-6F 33:66	1297.2	847.1	305.2	4.25	2.77

Tabla 4.3.32a.- Selectividades por solubilidad (α_S) para Co-POHAs

Co-POHA	He/N ₂	He/CH ₄	He/CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
APAF-6FpDA-IP 75:25	0.26	0.08	0.01	1.94	7.09
APAF-6FpDA-IP 50:50	0.09	0.25	0.05	0.18	5.29
APAF-6FpDA-IP 25:75	1.65	0.22	0.04	3.62	5.04
APAF-6FpDA-6F 50:50	1.05	0.36	0.07	1.50	4.76

Tabla 4.3.32b.- Selectividades por solubilidad (α_S) para Co-POHAs

Co-POHA	He/N ₂	He/CH ₄	He/CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
APAF-APA-6F 66:33	0.40	0.13	0.03	1.45	4.32
APAF-APA-6F 50:50	0.70	0.17	0.04	1.35	3.72
APAF-APA-6F 33:66	0.13	0.04	0.009	1.58	4.25

Tabla 4.3.33a.- Selectividades por difusión (α_D) para β -TR-PBOs.

β -TR-PBO	He/N ₂	He/CH ₄	He/CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
APAF-6FpDA-IP 75:25	197.4	1230	639.6	4.48	1.92
APAF-6FpDA-IP 50:50	168.2	740	109.6	3.92	6.89
APAF-6FpDA-IP 25:75	121.1	1848	157.2	2.31	11.7
APAF-6FpDA-6F 50:50	29.7	106.8	10.7	2.77	9.94

Tabla 4.3.33b.- Selectividades por difusión (α_D) para β -TR-PBOs.

β -TR-PBO	He/N ₂	He/CH ₄	He/CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
APAF-APA-6F 66:33	52.6	227.8	31.4	0.31	7.24
APAF-APA-6F 50:50	11.9	55.1	7.47	3.92	7.41
APAF-APA-6F 33:66	37.6	44.9	15.9	3.87	2.82

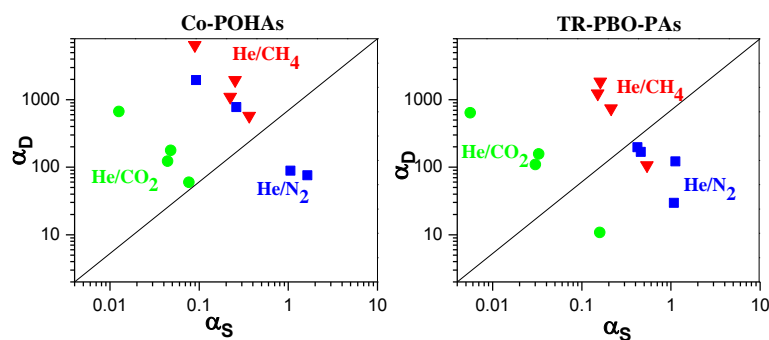
Tabla 4.3.34a.- Selectividades por solubilidad (α_s) para β -TR-PBOs.

β -TR-PBO	He/N ₂	He/CH ₄	He/CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
APAF-6FpDA-IP 75:25	0.42	0.15	0.006	1.34	26.9
APAF-6FpDA-IP 50:50	0.45	0.21	0.029	1.49	7.07
APAF-6FpDA-IP 25:75	1.13	0.16	0.033	2.92	4.92
APAF-6FpDA-6F 50:50	1.08	0.54	0.159	1.59	3.37

Tabla 4.3.34b.- Selectividades por solubilidad (α_s) para β -TR-PBOs.

β -TR-PBO	He/N ₂	He/CH ₄	He/CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
APAF-APA-6F 66:33	0.09	0.35	0.09	1.24	3.87
APAF-APA-6F 50:50	0.09	0.35	0.09	0.09	3.78
APAF-APA-6F 33:66	0.13	1.26	0.12	0.14	9.89

Para visualizar gráficamente la influencia que cada componente, α_D y α_s , tienen sobre la pérdida de selectividad total, y observando que los mejores factores de separación se obtienen para las parejas He/N₂, He/CH₄ y He/CO₂, en las siguientes figuras se han representado los valores de las selectividades por difusión vs a las selectividades por solubilidad de Co-POHAs y β -TR-PBO-PAs y β -TR-PBO-PBOs.

Figura 4.3.27.- α_D vs α_S serie APAF-6FpDA-IP y β -TR-PBO-PAs.

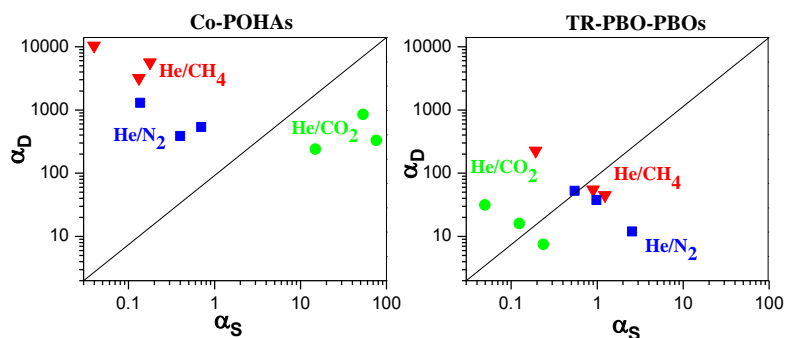


Figura 4.3.28.- α_D vs α_S serie APAF-APA-6F y β -TR-PBO-PBOs.

En la serie de copoli-*o*-hidroxiamidas APAF-6FpDA-IP la componente difusiva, α_D , gobierna las separaciones He/CH₄ y He/CO₂ y para la separación He/N₂ ambas componentes parece ser que influyen de la misma forma. Sin embargo, la componente de solubilidad, α_S , en los copolímeros formados después del tratamiento térmico tiende a ganar importancia en el proceso de separación de gases.

La situación cambia para las copoli-*o*-hidroxiamidas pertenecientes a la serie APAF-APA-6F. Se observa claramente como el fenómeno de difusión predomina sobre el de solubilidad en las separaciones de He/CH₄ y He/N₂, mientras que la separación de He/CO₂ está únicamente influenciada por la componente de solubilidad, α_S . La transformación de estos copolímeros a β -TR-PBO-PBOs muestra que para las tres parejas de gases, ambos procesos, α_D y α_S , se dan de forma simultánea.

Para finalizar con el estudio y evaluar la capacidad de separación de estas membranas, se han representado los diagramas de Robeson correspondientes en las siguientes figuras. En primer lugar se muestran los diagramas para las copoli-*o*-hidroxiamidas precursoras y después los de los correspondientes β -TR-PBOs.

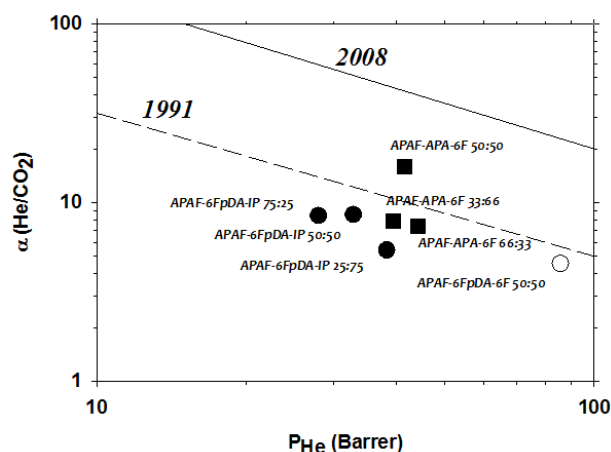


Figura 4.3.29.- Diagrama de Robeson para la pareja He/CO₂ de Co-POHAs.

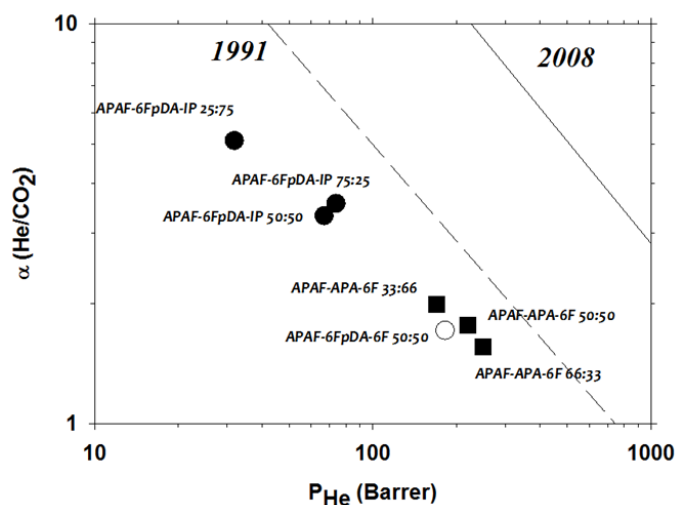


Figura 4.3.30.- Diagrama de Robeson para la pareja He/CO₂ de β -TR-PBOs.

Ninguna copoli-*o*-hidroxiamida se aproxima al límite del 2008, sin embargo quedan todas situadas muy próximas con respecto al de 1991. La serie correspondiente a las Co-POHAs APAF-APA-6F se acerca más a dicho límite que la serie APAF-6FpDA-IP, y además el copolímero APAF-APA-6F 50:50 fue el único que superó el límite. Dentro de la serie APAF-6FpDA-IP, el copolímero de composición 50:50 fue el que mejor balance de permeoslectividad mostró para He/CO₂. El estudio de la copoli-*o*-hidroxiamida APAF-6FpDA-6F 50:50 resulta interesante al observar que esta membrana se encuentra en la zona de altas permeabilidades para el He muy cercana al límite de 1991.

El análisis del diagrama correspondiente a los β -TR-PBOs, sorprendentemente no produce ninguna mejora en cuanto a los balances de permeoslectividad, pues no se encuentra ningún copolímero que supere ni si quiera el límite de 1991. El elevado aumento que experimentan los coeficientes de permeabilidad, aleja a todos los β -TR-PBOs del límite de 1991.

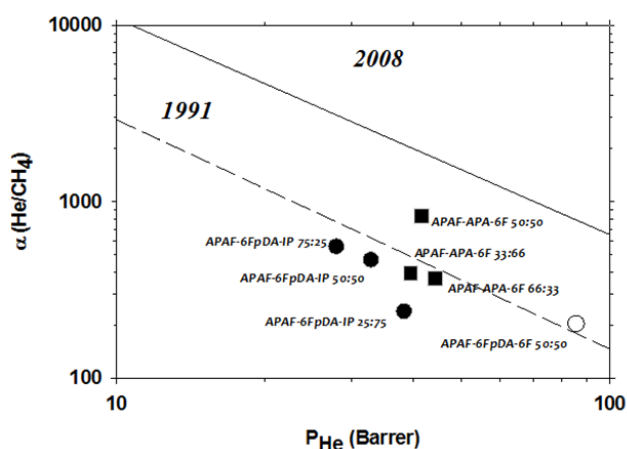


Figura 4.3.31.- Diagrama de Robeson para la pareja He/CH₄ de Co-POHAs.

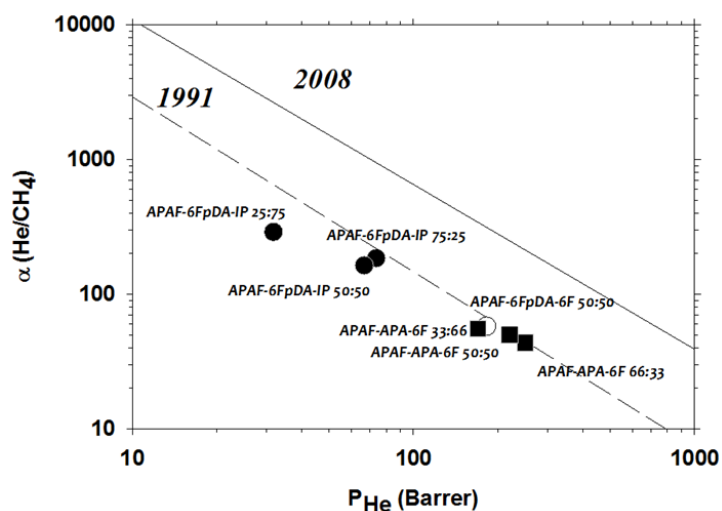


Figura 4.3.32.- Diagrama de Robeson para la pareja He/CH₄ de β -TR-PBOs.

En el diagrama 4.3.32 correspondiente a la pareja de gases He/CH₄, la tendencia observada es muy similar en lo que respecta a las dos familias de copoli-*o*-hidroxiamidas. La serie APAF-APA-6F presentó mejores balances de permeoselectividad que la serie APAF-6FpDA-IP, y además el copolímero APAF-APA-6F 50:50 superó el límite de Robeson de 1991. Dentro de la serie APAF-6FpDA-IP el mejor copolímero fue de nuevo el de composición 50:50. También en esta separación, la membrana correspondiente a APAF-6FpDA-6F 50:50 se situó ligeramente por encima del límite de 1991.

Cuando se analizan los resultados en las membranas tratadas térmicamente, se observa que la pérdida de selectividad y el marcado aumento de permeabilidad para el He no provocan mejoras en el balance de permeoselectividad de todos los β -TR-PBOs, ya que los sistemas APAF-APA-6F 50:50 y APAF-6FpDA-6F 50:50, que anteriormente como precursores eran capaces de superar el límite de 1991, ahora solamente se encuentra sobre dicho límite. El resto de β -TR-PBOs si mejoran su situación respecto al límite, pero en ningún caso lo superan.

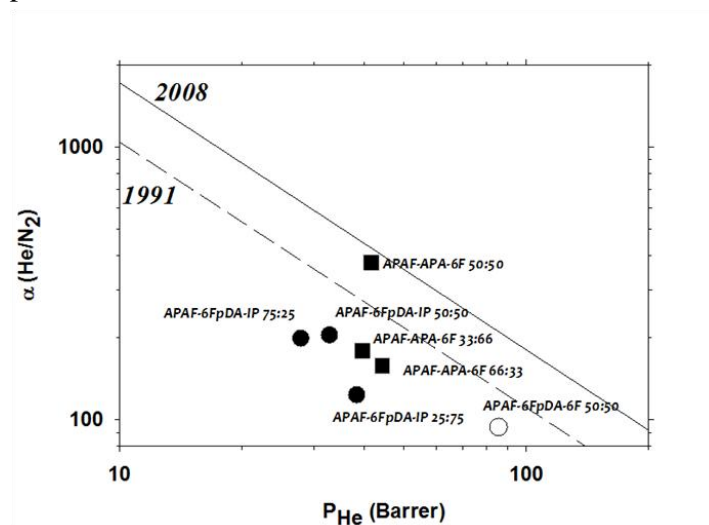
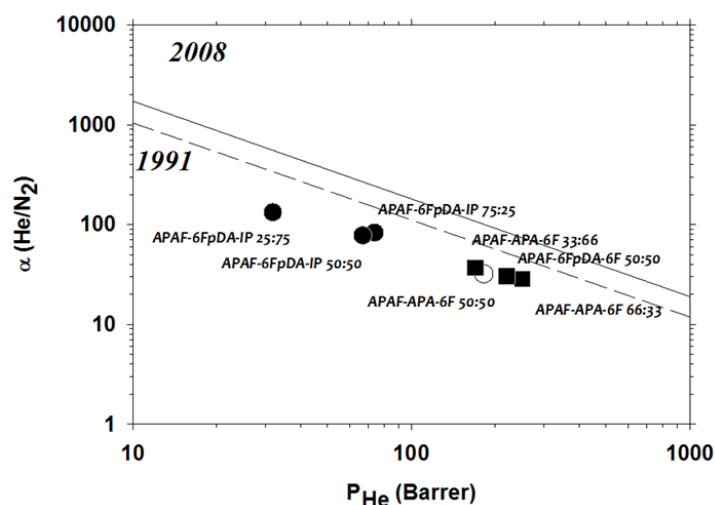


Figura 4.3.33.- Diagrama de Robeson para la pareja He/N₂ de Co-POHAs.Figura 4.3.34.- Diagrama de Robeson para la pareja He/N₂ de β -TR-PBOs.

En la figura 4.3.33 que muestra el diagrama de Robeson para la pareja de gases He/N₂ de las Co-POHAs precursoras, se observa como resultado más interesante el correspondiente a la copoli-*o*-hidroxiamida APAF-APA-6F 50:50 que se sitúa muy próxima al límite superior de 2008. También hay que señalar el copolímero APAF-6FpDA-6F 50:50 que aunque no supera el límite de 1991 está muy próximo a él y además situado en la zona de altas permeabilidades.

Al igual que en los diagramas anteriores, las membranas después de haber sido tratadas térmicamente, no mejoran sus balances de permeoselectividad. La pérdida de selectividad y elevado aumento de permeabilidad, sitúa a los β -TR-PBOs APAF-APA-6F 50:50 y APAF-6FpDA-6F 50:50 por debajo del límite de 1991. Y lo mismo que en la pareja He/CH₄, el resto de β -TR-PBOs mejoran ligeramente su situación respecto al límite, pero en ningún caso lo superan.

Como conclusión general, la transformación de las unidades de *o*-OH presentes en las copoli-*o*-hidroxiamidas precursoras en β -TR-PBOs, aunque proporciona rigidez a la cadena polimérica y genera elementos de volumen libre, no ha dado lugar a la mejora esperada en el rendimiento de la separación de gases de las membranas resultantes. Sin embargo, este nuevo grupo de polímeros abre nuevas posibilidades para poder diseñar estructuras β -TR-PBO donde se puedan controlar el tamaño y distribución de los elementos de volumen libre generados durante el proceso de reorganización térmica variando la composición de *o*-OH, y conseguir de esta manera una separación eficiente para una pareja de gases determinada.

4.3.3.d) Densidades, FFV, V_w y d-spacing.

La evolución que sufren estas estructuras que poseen grupos *o*-OH al transformarse en β -TR-PBO como consecuencia del tratamiento térmico, evidencia los aumentos en las

distancias intermoleculares, fracciones de volumen libre y en la rigidez de las cadenas. Estos parámetros que influyen en las propiedades de transporte de gases se han recogido en las siguientes tablas, junto con los volúmenes de Van der Waals calculados.

Tabla 4.3.35a.-Densidades (ρ), FFV, Volúmenes de Van derWaals (V_w) y distancias intermoleculares (d).

Co-POHA	$\rho(\text{g/cm}^3)$	FFV	$V_w(\text{cm}^3/\text{mol})$	d-spacing (Å)
APAF-6FpDA-IP 75:25	1.433	0.152	1467.2	5.4
APAF-6FpDA-IP 50:50	1.449	0.136	1454.1	5.7
APAF-6FpDA-IP 25:75	1.411	0.153	1440.9	5.1
APAF-6FpDA-6F 50:50	1.419	0.186	2009.1	5.6

Tabla 4.3.35b.-Densidades (ρ), FFV, Volúmenes de Van derWaals (V_w) y distancias intermoleculares (d).

β -TR-PBO	$\rho(\text{g/cm}^3)$	FFV	$V_w(\text{cm}^3/\text{mol})$	d-spacing (Å)
APAF-6FpDA-IP 75:25	1.391	0.189	1446.4	6.3
APAF-6FpDA-IP 50:50	1.407	0.158	1433.3	6.2
APAF-6FpDA-IP 25:75	1.385	0.164	1420.4	6.2
APAF-6FpDA-6F 50:50	1.453	0.189	1988.3	5.8

Tabla 4.3.36a.-Densidades (ρ), FFV, Volúmenes de Van derWaals (V_w) y distancias intermoleculares (d).

Co-POHA	$\rho(\text{g/cm}^3)$	FFV	$V_w(\text{cm}^3/\text{mol})$	d-spacing (Å)
APAF-APA-6F 66:33	1.441	0.168	1510.3	5.3
APAF-APA-6F 50:50	1.419	0.164	2003.9	5.4
APAF-APA-6F 33:66	1.401	0.155	1494.5	5.3

Tabla 4.3.36b.-Densidades (ρ), FFV, Volúmenes de Van derWaals (V_w) y distancias intermoleculares (d).

β -TR-PBO	$\rho(\text{g/cm}^3)$	FFV	$V_w(\text{cm}^3/\text{mol})$	d-spacing (Å)
APAF-APA-6F 66:33	1.390	0.194	1489.6	5.7
APAF-APA-6F 50:50	1.377	0.186	1983.2	5.4
APAF-APA-6F 33:66	1.375	0.169	1484.5	5.5

La tendencia general observada al comparar las tablas es que la transformación de Co-POHA en β -TR-PBO-PA o β -TR-PBO-PBO provoca aumentos tanto en los valores de FFV como en el espaciado molecular entre cadenas. Tanto en la serie de β -TR-PBO-PAs como en la de β -TR-PBO-PBO el porcentaje de TR-diamina presente en el β -TR-PBO influye en el valor de FFV, es decir, que al disminuir la proporción de APAF, disminuye la FFV.

Los aumentos en los valores de d , para la familia de APAF-6FpDA-IP fueron más significativos que para los copolímeros derivados de APAF-APA-6F. A continuación se muestran las gráficas de FFV vs d para todos los copolímeros preparados.

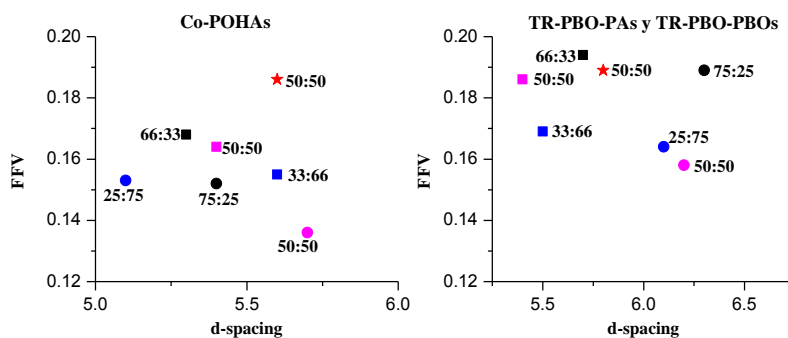


Figura 4.3.35.- FFV frente a d -spacing de Co-POHAs y β -TR-PBOs.

4.3.4 Co-PIOAcS y α -TR-PBOs: evaluación como membranas de separación de gases.

4.3.4.a) Coeficientes de permeabilidad (P).

A continuación se muestran las tablas con los coeficientes de permeabilidad de los copolímeros preparados en este apartado: Co-PIOAcS, PIOAcS y α -TR-PBOs derivados.

Tabla 4.3.37a.- Coeficientes de Permeabilidad^a (P) para Co-PIOAcS y α -TR-PBO-PIs. (Condiciones de medida: 3bar, 30°C).

Co-PIOAc	α -TR-PBO-PI	He	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂	He	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂
APAF-6FpDA-6FDA 66:33		115.6	1.61	7.93	0.75	30.1	350.5	15.0	64.2	7.65	273.9
APAF-6FpDA-6FDA 50:50		61.5	0.83	4.55	0.40	18.8	327.8	14.5	61.1	7.11	263.8
APAF-6FpDA-6FDA 33:66		137.7	1.70	9.56	0.73	35.7	299.0	12.2	52.1	6.38	230.9

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

Tabla 4.3.37b.- Coeficientes de Permeabilidad^a (P) para Co-PIOAc, PIOAcS, α -TR-PBO-(PBO).

(Condiciones de medida: 3bar, 30°C).

Co-PIOAc PIOAc	α -TR-PBO-PI α -TR-PBO	He	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂	He	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂
APAF-APA-6FDA 50:50		74.5	0.69	4.16	0.35	15.1	273.5	10.4	47.4	5.66	203.7
APAF-6FDA		75.7	0.99	5.41	0.45	20.9	1656	431	1306	252	5568
APA-6FDA		46.9	0.36	2.53	0.17	9.37	*	*	*	*	*

^aPermeabilidad en barrer. 1 Barrer=10⁻¹⁰ cm³(STP) cm /cm².s.cmHg. ^bDatos obtenidos⁹⁰ de Macromolecules, 43 (2010) 7657-7667, ya que la membrana fabricada en nuestro laboratorio no se pudo medir debido a sus pobres propiedades mecánicas.

Todos los copolímeros y homopolímeros preparados en esta sección, y sus respectivos α -TR-PBOs, presentaron el siguiente orden decreciente de permeabilidades: PHe (2.60Å) > PCO₂ (3.30Å) > PO₂ (3.46) > PN₂ (3.64Å) > PCH₄ (3.80Å).

El análisis de la tabla 4.3.37a muestra claramente un aumento en los coeficientes de permeabilidad para todos los gases medidos, encontrándose que los incrementos más significativos se producen en las permeabilidades de los gases con mayor diámetro cinético, en concreto las permeabilidades para el O₂, CH₄ y N₂, los cuales aumentan aproximadamente 27, 12 y 11 veces respectivamente, en comparación a la permeabilidad del precursor. El O₂ a pesar de ser más pequeño, experimentó un incremento mucho más notable que el CH₄ y N₂.

Además, también en la serie de α -TR-PBO-PIs, se aprecia cómo las permeabilidades para todos los gases disminuyen a medida que el porcentaje de TR-diamina, APAF, disminuye en la serie.

En la tabla 4.3.37b se han comparado los copolímeros APAF-APA-6FDA 50:50 y APAF-6FpDA-6FDA 50:50 con el homopolímero APAF-6FDA, con el objetivo de estudiar qué efecto produce en las propiedades del sistema polimérico la introducción de una TR-diamina, APA, o de una no-TR-diamina, 6FpDA.

Observando los valores de permeabilidad obtenidos para los α -TR-PBOs formados, se ve que en ambos casos los coeficientes de permeabilidad son menores para el α -TR-PBO-PI y α -TR-PBO-PBO formados que para el homo α -TR-PBO. También, en este grupo de polímeros, los incrementos más significativos en permeabilidad se producen para los gases con mayor diámetro cinético: CH₄, N₂ y CO₂. En concreto para el α -TR-PBO-PBO los incrementos son 16, 15 y 13 veces, mientras que para el α -TR-PBO-PI los incrementos son ligeramente mayores: 18, 17 y 14 veces respectivamente.

Para correlacionar estos aumentos de permeabilidad observados con los valores de FFV calculados, a continuación se muestran los datos de FFV junto con el porcentaje de incremento para las copoli-*o*-aciloxiamidas precursoras y los α -TR-PBO-PI, α -TR-PBO-PBO formados.

Tabla 4.3.38a.- FFV y porcentaje de incremento para Co-PIOAc y α -TR-PBO-PIs.

Co-PIOAc	α -TR-PBO-PI	FFV	FFV	% Δ
APAF-6FpDA-6FDA 66:33		0.206	0.210	1.94
APAF-6FpDA-6FDA 50:50		0.203	0.214	5.41
APAF-6FpDA-6FDA 33:66		0.178	0.181	1.68

Tabla 4.3.38b.- FFV y porcentaje de incremento para Co-PIOAc, PIOAc y α -TR-PBO-(PBO)s.

Co-PIOAc	α -TR-PBO-(PBO)	FFV	FFV	% Δ
APAF-APA-6FDA 50:50		0.186	0.197	5.9
APAF-6FDA		0.214	0.357	67
APA-6FDA		0.144	0.28	98

En la tabla 4.3.38a se observa que para las Co-PIOAc precursoras el valor de FFV disminuye al disminuir la proporción de TR-diamina, sin embargo en los α -TR-PBO-PI se comprueba que el mayor incremento en FFV se consigue cuando la copoli-*o*-aciloxiamida precursora presenta una composición equimolar para ambas diaminas

El análisis de la tabla 4.3.38b pone de manifiesto que la introducción de un tercer comonómero en el homopolímero APAF-6FDA, disminuye notablemente la formación de elementos de volumen libre en el sistema. Parece ser que la presencia del grupo C(CF₃)₂ en 6FpDA, influye de forma más importante en el proceso de reorganización térmica y en la formación de estos elementos de volumen libre, que el hecho de ser una TR-diamina, APA.

4.3.4.b) Coeficientes de difusión (D) y solubilidad (S).

El mismo análisis de los coeficientes de difusión y solubilidad se ha llevado a cabo en este último grupo de copolímeros. Las tablas 4.3.xx recogen los datos obtenidos para cada precursor y su correspondiente α -TR-PBO.

Tabla 4.3.39a.- Coeficientes de Difusión^a (D) de Co-PIOAc y α -TR-PBO-PIs.

Co-PIOAc	α -TR-PBO-PI	DHe	DN ₂	DO ₂	DCH ₄	DCO ₂	DHe	DN ₂	DO ₂	DCH ₄	DCO ₂
APAF-6FpDA-6FDA 66:33		157.3	4.55	2.28	0.19	1.73	72.3	6.66	20.0	1.08	9.46
APAF-6FpDA-6FDA 50:50		377.7	1.29	4.30	0.16	1.45	59.9	5.80	16.4	1.21	9.47
APAF-6FpDA-6FDA 33:66		120.3	0.90	3.52	0.12	1.70	43.0	5.70	18.6	1.05	8.67

^a S.10⁻⁸ cm²/s

Tabla 4.3.39b.- Coeficientes de Difusión^a (D) de Co-PIOAc, PIOAc, α -TR-PBO-(PBO).

Co-PIOAc PIOAc	α -TR-PBO-PI α -TR-PBO	DHe	DN ₂	DO ₂	DCH ₄	DCO ₂	DHe	DN ₂	DO ₂	DCH ₄	DCO ₂
APAF-APA-6FDA 50:50		114.1	0.78	3.07	0.13	0.98	535.8	4.43	17.0	1.40	7.75
APAF-6FDA		137.8	1.01	4.06	0.15	1.33	*	*	*	*	*
APA-6FDA		88.1	0.35	1.64	0.05	0.55	*	*	*	*	*

^a S.10⁻⁸ cm²/s * Estas membranas no se pudieron medir debido a sus pobres propiedades mecánicas

Tabla 4.3.40a.- Coeficientes de Solubilidad^a (S) de Co-PIOAc y α -TR-PBO-PIs.

Co-PIOAc	α -TR-PBO-PI	SHe	SN ₂	SO ₂	SCH ₄	SCO ₂	SHe	SN ₂	SO ₂	SCH ₄	SCO ₂
APAF-6FpDA-6FDA 66:33		0.56	0.27	2.64	2.93	13.3	3.68	1.71	2.44	5.40	22.0
APAF-6FpDA-6FDA 50:50		0.12	0.48	0.80	1.87	9.86	4.15	1.90	2.84	4.46	21.2
APAF-6FpDA-6FDA 33:66		0.87	1.43	2.06	4.52	15.9	5.28	1.63	2.12	4.64	20.2

^a S.10⁻³ cm³ STP/cm³ cmHg

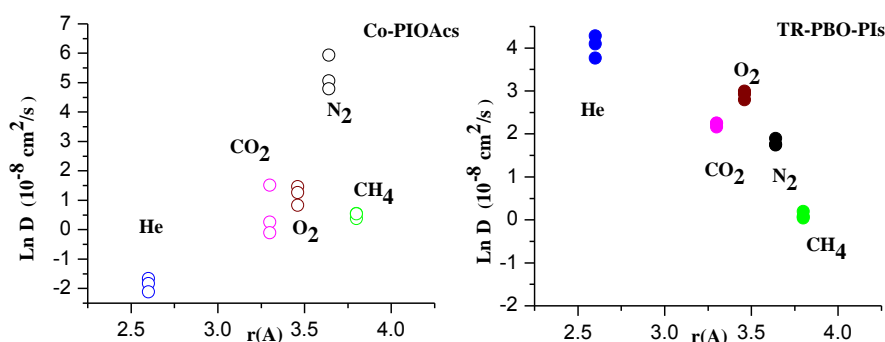
Tabla 4.3.40b.- Coeficientes de Solubilidad^a (S) de Co-PIOAc, PIOAcS, α -TR-PBO-(PBO).

Co-PIOAc PIOAc	α -TR-PBO-PI α -TR-PBO	SHe	SN ₂	SO ₂	SCH ₄	SCO ₂	SHe	SN ₂	SO ₂	SCH ₄	SCO ₂
APAF-APA-6FDA	50:50	0.50	0.67	1.03	2.01	11.72	0.39	1.77	2.12	3.08	20.0
APAF-6FDA		0.42	0.75	1.01	2.20	11.9	*	*	*	*	*
APA-6FDA		0.41	0.76	1.17	2.64	13.0	*	*	*	*	*

^a S.10⁻² cm³ STP/cm³ cmHg * Estas membranas no se pudieron medir debido a sus pobres propiedades mecánicas

El orden experimental de difusividades observado en la serie de Co-PIOAcS y α -TR-PBO-PIs fue: DHe > DO₂ > DCO₂ > DN₂ > DCH₄, con la excepción de la copoli-*o*-aciloxiimida que presentó el siguiente orden: DHe > DN₂ > DO₂ > DCO₂ > DCH₄, en ningún caso sigue la secuencia esperada de los coeficientes de permeabilidad.

En general, la formación de microcavidades durante el proceso de reorganización térmica favorece la mejora en los valores de los coeficientes de difusión, en especial para gases con diámetros cinéticos comparables como el O₂ y CO₂, lo que a su vez conduce a la obtención de selectividades por difusión elevadas⁸⁸ comparables con de polímeros como son las membranas tipo tamiz molecular, CMS. En este caso, los coeficientes de difusión aumentaron para todos los gases después del tratamiento térmico, excepto para el He, siendo los más incrementos más significativos los experimentados por CH₄, O₂ y CO₂. A continuación, se muestra la relación de los logaritmos neperianos de los coeficientes de difusión frente a los radios cinéticos de los gases ensayados, para los precursores y los α -TR-PBO-PIs.

Figura 4.3.36.- Ln D vs radio cinético (Å) de \circ Co-PIOAcS y \bullet TR-PBOs.

☆APAF-APA-6FDA

En cuanto a los coeficientes de solubilidad, el orden de los valores obtenidos tanto para las Co-PIOAcS como para los TR-PBO-PIs fue el siguiente: SCO₂ > SCH₄ > SO₂ > SN₂ > SHe, es decir que es el orden esperado siendo el gas más soluble el CO₂ por ser el gas más condensable. La representación del logaritmo neperiano del coeficiente de solubilidad frente a la temperatura crítica se puede observar en la figura 4.3.37.

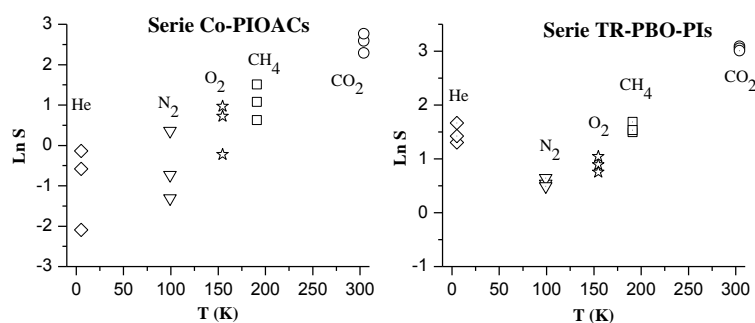


Figura 4.3.37.- $\ln S$ (coeficiente de solubilidad) vs $T_{crítica}$ de Co-PIOACs y α -TR-PBO-PIs.

4.3.4.c) Selectividades ideales (α), selectividades por difusión (α_D) y selectividades por solubilidad (α_S).

Para evaluar el rendimiento de estos copolímeros como membranas eficaces para la separación de gases, se llevó a cabo el análisis de las selectividades ideales de cada uno de ellos. En las tablas 4.3 y 4.3 se muestran los valores de selectividad obtenidos para cada una de las parejas de gases medidos.

Tabla 4.3.41a.- Selectividades ideales (α) para Co-PIOACs.

Co-PIOAC	He/N ₂	He/CH ₄	He/CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
APAF-6FpDA-6FDA 66:33	71.8	154.1	3.84	4.91	40.4
APAF-6FpDA-6FDA 50:50	74.1	153.8	3.27	5.51	47.5
APAF-6FpDA-6FDA 33:66	81.0	188.6	3.86	5.62	48.8

Tabla 4.3.41b.- Selectividades ideales (α) para α -TR-PBO-PIs.

α -TR-PBO-PIs	He/N ₂	He/CH ₄	He/CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
APAF-6FpDA-6FDA 66:33	23.4	45.8	1.28	4.27	35.8
APAF-6FpDA-6FDA 50:50	22.6	46.1	1.24	4.21	37.1
APAF-6FpDA-6FDA 33:66	24.5	46.8	1.29	4.26	36.2

La comparación de ambas tablas pone de manifiesto, que tras el proceso de transformación a α -TR-PBO-PI, todos los coeficientes de selectividad disminuyen a causa del correspondiente aumento de permeabilidad.

Los factores de separación que menor reducción experimentaron fueron los correspondientes a las parejas O₂/N₂ y CO₂/CH₄. Por el contrario, todas las separaciones en las que intervino el He, sufrieron reducciones del orden de 3 veces, con respecto a la medida para la copoli-*o*-aciloxiimida precursora.

Tabla 4.3.42a.- Selectividades ideales (α) para Co-PIOAc y PIOAcS.

Co-PIOAc/PIOAcS	He/N ₂	He/CH ₄	He/CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
APAF-APA-6FDA 50:50	107.9	212.9	4.94	6.07	43.1
APAF-6FDA	76.5	168.2	3.61	5.46	46.6
APA-6FDA	130.3	275.8	5.01	7.03	55.1

Tabla 4.3.42b.- Selectividades ideales (α) para α -TR-PBO-(PBO).

α -TR-PBO-(PBO)s	He/N ₂	He/CH ₄	He/CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
APAF-APA-6FDA 50:50	26.3	48.3	1.34	4.58	36.0
APAF-6FDA	*	*	*	*	*
APA-6FDA	*	*	*	*	*

* Estas membranas no se pudieron medir debido a sus pobres propiedades mecánicas

Para evaluar la contribución de las componentes de difusividad y solubilidad a la pérdida de selectividad total, en las tablas 4.3. a 4.3. se muestran los valores calculados de α_D y α_S para Co-PIOAcS y α -TR-PBO-PIs.

Tabla 4.3.43a.- Selectividades por difusión (α_D) para Co-PIOAcS.

Co-PIOAc	He/N ₂	He/CH ₄	He/CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
APAF-6FpDA-6FDA 66:33	34.6	827.9	90.9	0.50	8.93
APAF-6FpDA-6FDA 50:50	292.8	2360	260.5	3.32	9.06
APAF-6FpDA-6FDA 33:66	133.7	1002	70.7	3.89	13.9

Tabla 4.3.43b.- Selectividades por difusión (α_D) para α -TR-PBO-PIs.

α -TR-PBO-PI	He/N ₂	He/CH ₄	He/CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
APAF-6FpDA-6FDA 66:33	10.8	66.9	7.64	3.00	8.79
APAF-6FpDA-6FDA 50:50	10.3	49.6	6.33	2.82	7.81
APAF-6FpDA-6FDA 33:66	7.50	40.9	4.96	3.26	8.29

Tabla 4.3.44a.- Selectividades por difusión (α_D) para Co-PIOAc y PIOAcS.

Co-PIOAc/PIOAcS	He/N ₂	He/CH ₄	He/CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
APAF-APA-6FDA 50:50	146.3	877.7	116.4	3.91	7.31
APAF-6FDA	136.4	0.20	103.6	4.02	8.87
APA-6FDA	251.8	0.10	160.3	4.69	11.0

Tabla 4.3.44b.- Selectividades por difusión (α_D) para α -TR-PBO-(PBO)s.

α -TR-PBO-(PBO)s	He/N ₂	He/CH ₄	He/CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
APAF-APA-6FDA 50:50	121.0	382.7	69.1	13.8	5.55
APAF-6FDA	*	*	*	*	*
APA-6FDA	*	*	*	*	*

* Estas membranas no se pudieron medir debido a sus pobres propiedades mecánicas

Tabla 4.3.45a.- Selectividades por solubilidad (α_s) para Co-PIOAcS.

Co-PIOAC	He/N ₂	He/CH ₄	He/CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
APAF-6FpDA-6FDA 66:33	2.07	0.19	0.04	9.80	4.52
APAF-6FpDA-6FDA 50:50	0.25	0.06	0.01	1.66	5.28
APAF-6FpDA-6FDA 33:66	0.61	0.19	0.05	1.44	3.53

Tabla 4.3.45b.- Selectividades por solubilidad (α_s) para α -TR-PBO-PIs.

α -TR-PBO-PI	He/N ₂	He/CH ₄	He/CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
APAF-6FpDA-6FDA 66:33	2.15	0.68	0.16	1.42	4.08
APAF-6FpDA-6FDA 50:50	2.18	0.93	0.20	1.49	4.75
APAF-6FpDA-6FDA 33:66	3.24	1.14	0.26	1.30	4.36

Tabla 4.3.46a.- Selectividades por solubilidad (α_s) para Co-PIOAc y PIOAcS.

Co-PIOAc/PIOAcS	He/N ₂	He/CH ₄	He/CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
APAF-APA-6FDA 50:50	0.75	0.25	0.04	1.55	5.84
APAF-6FDA	0.56	0.19	0.04	1.35	5.4
APA-6FDA	0.54	0.15	0.03	1.54	4.9

Tabla 4.3.46b.- Selectividades por solubilidad (α_s) para α -TR-PBO-(PBO)s .

α -TR-PBO-(PBO)s	He/N ₂	He/CH ₄	He/CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
APAF-APA-6FDA 50:50	0.22	0.13	0.02	1.19	6.49
APAF-6FDA					
APA-6FDA					

* Estas membranas no se pudieron medir debido a sus pobres propiedades mecánicas

El estudio de los datos de α_D obtenidos para la serie de Co-PIOAcS y α -TR-PBO-PIs revela que los mayores incrementos en las selectividades por difusión se dan para las parejas de gases He/CO₂, He/ CH₄ y He/ N₂, es decir para las parejas de gases que mayor diferencia de diámetros cinéticos, mientras que las α_D para O₂/N₂ y CO₂/CH₄ se mantienen dentro de un mismo rango.

Los coeficientes de α_s de este grupo de copolímeros experimentan un efecto contrapuesto en el caso de las parejas He/gas, ya que las componentes α_s aumentan ligeramente en cada pareja de gases, y por el contrario, los coeficientes de selectividad por solubilidad, α_s , en las parejas O₂/N₂ y CO₂/CH₄ disminuyen ligeramente en un factor pequeño de 1.2 veces.

A continuación, para visualizar de una forma más clara estos efectos se han representado los valores de α_D frente a los de α_s para las parejas de gases mencionadas.

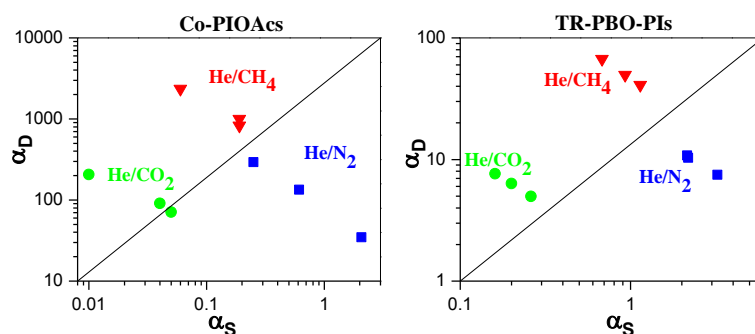


Figura 4.3.38.- α_D vs α_S de Co-PIOAcs y α -TR-PBO-PIs.

La componente difusiva tiende a predominar para las separaciones en las que intervienen el helio, He/CO₂ y He/CH₄, sin embargo la separación He/N₂ está gobernada por la componente de solubilidad. Si se representan estas mismas gráficas para las parejas O₂/N₂ y CO₂/CH₄ se comprueba que es el factor de solubilidad el que predomina tanto en los copolímeros precursores como en los α -TR-PBO-PIs.

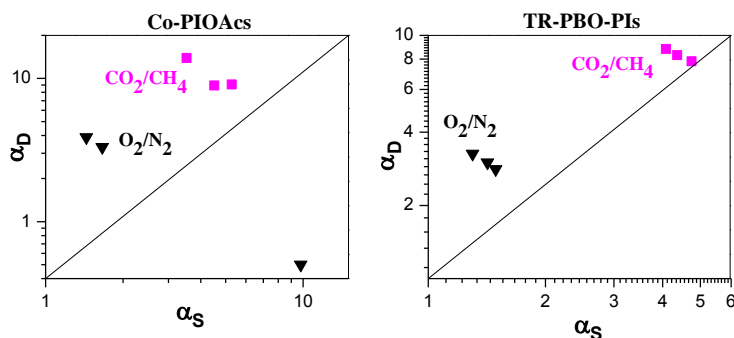


Figura 4.3.39.- α_D vs α_S de Co-PIOAcs y

A la vista de que las mejores separaciones se dan para las parejas He/gas, especialmente en He/CH₄ y para la CO₂/CH₄, se han representado los correspondientes diagramas de Robeson para cada copolímero preparado en este apartado.

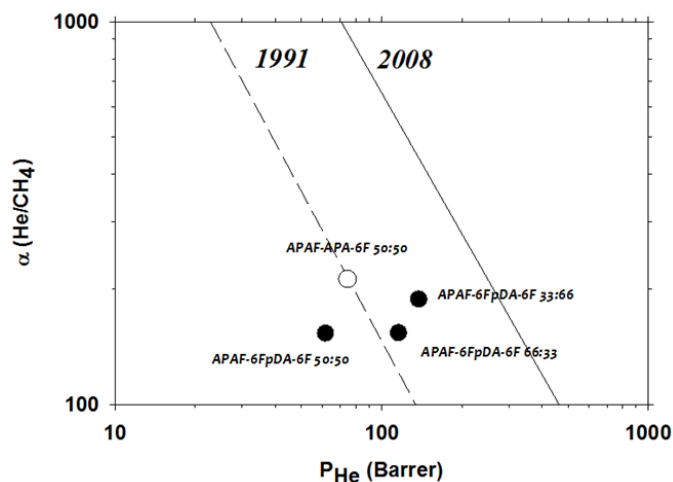


Figura 4.3.40.- Diagrama de Robeson para la pareja He/CH₄ de Co-PIOACs.

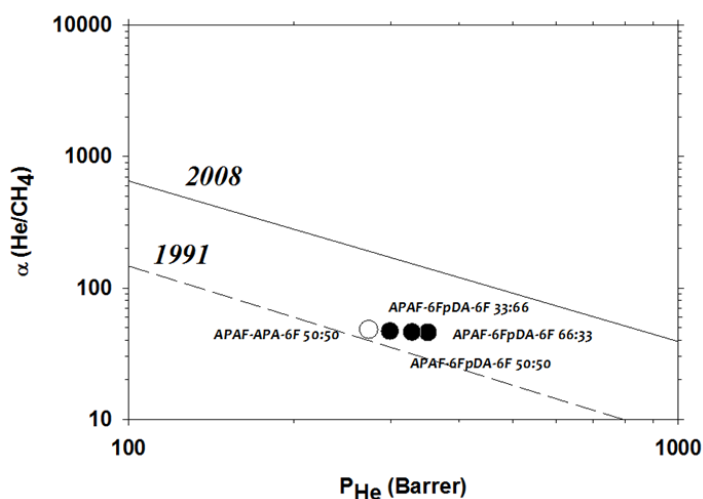


Figura 4.3.41.- Diagrama de Robeson para la pareja He/CH₄ de α-TR-PBOs

Los resultados que aparecen en el diagrama de Robeson He/CH₄ para las Co-PIOACs presenta a los copolímeros APAF-6FpDA-6FDA (66:33 y 33:66) por encima del límite de 1991 y el APAF-APA-6FDA 50:50 justo en dicho límite. Además, todas ellas se encuentran en la zona de altas permeabilidades. Estos resultados mejoran después del tratamiento térmico, ya que si se observa el diagrama correspondiente a los α-TR-PBOs formados todos superan el límite de 1991.

El otro resultado importante de esta serie se da en la separación de la pareja CO₂/CH₄. Mientras que en las copoli-*o*-aciloxiimidias iniciales, ninguna supera el límite de 1991, sólo la APAF-6FpDA-6FDA se sitúa justo encima de él, cuando estos copolímeros experimentan el proceso de reorganización térmica mejoran notablemente los balances de

permeabilidad-selectividad, aproximándose todos ellos al límite superior de Robeson de 2008.

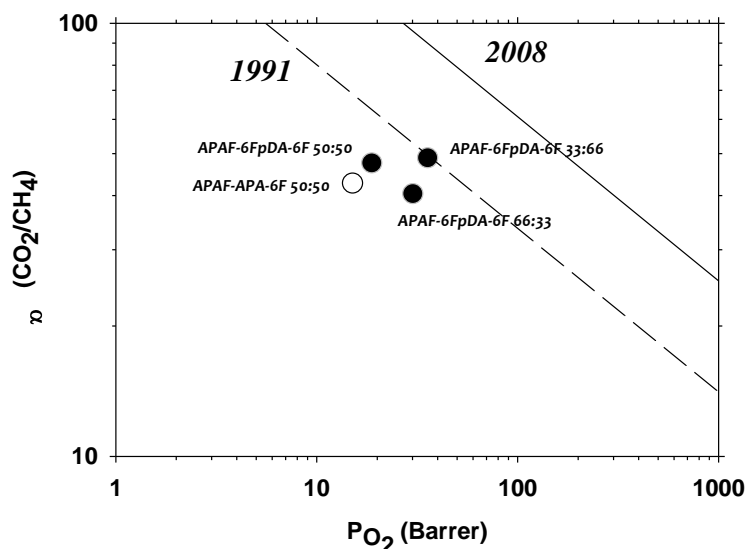


Figura 4.3.42.- Diagrama de Robeson para la pareja CO_2/CH_4 de Co-PIOAc

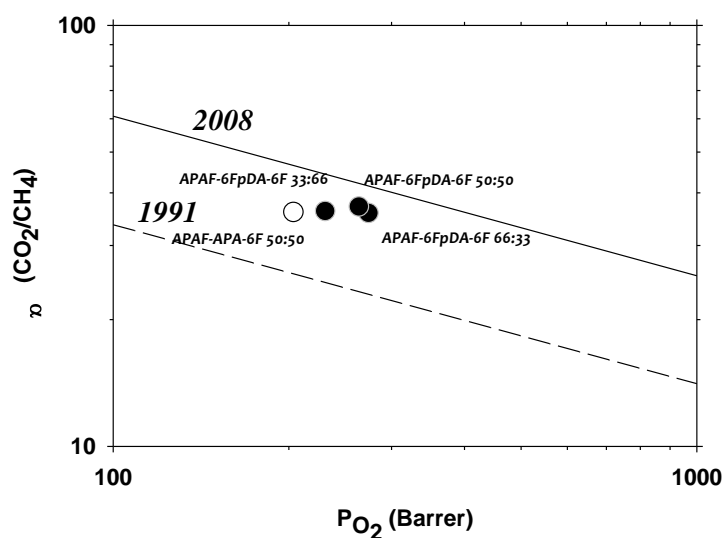


Figura 4.3.43.- Diagrama de Robeson para la pareja CO_2/CH_4 de α -TR-PBOs

4.3.4.d) Densidades, FFV, Vw y d-spacing.

En las tablas que aparecen a continuación se han recogido los resultados obtenidos de densidades, fracciones de volumen libre, volúmenes de Van der Waals y espaciado intermolecular para la familia de copoli-*o*-aciloxiimidias y sus derivados α -TR-PBO-PIs.

Tabla 4.3.47a.-Densidades (ρ), FFV, Volúmenes de Van der Waals (V_w) y distancias intermoleculares (d).

Co-PIOAc	$\rho(\text{g/cm}^3)$	FFV	$V_w(\text{cm}^3/\text{mol})$	d-spacing (\AA)
APAF-6FpDA-6FDA 66:33	1.479	0.206	1565.4	5.66
APAF-6FpDA-6FDA 50:50	1.482	0.203	2076.5	5.59
APAF-6FpDA-6FDA 33:66	1.488	0.178	1550.4	5.62

Tabla 4.3.47b.-Densidades (ρ), FFV, Volúmenes de Van der Waals (V_w) y distancias intermoleculares (d).

α -TR-PBO-PI	$\rho(\text{g/cm}^3)$	FFV	$V_w(\text{cm}^3/\text{mol})$	d-spacing (\AA)
APAF-6FpDA-6FDA 66:33	1.441	0.210	1472.3	5.96
APAF-6FpDA-6FDA 50:50	1.440	0.214	1985.4	6.01
APAF-6FpDA-6FDA 33:66	1.446	0.181	1504.8	5.82

La comparación de las tablas nos ha permitido comprobar los aumentos producidos en los valores de FFV como en las distancias intermoleculares al transformarse las copoli-aciloxiimididas en α -TR-PBO-PIs. El polímero que mayores aumentos experimenta tanto en FFV como en los valores de d , es el de composición equimolar para ambas diaminas, APAF-6FpDA-6FDA 50:50. En la siguiente tabla se resumen los valores de FFV y d , junto con los respectivos porcentajes de incremento para cada copolímero.

Tabla 4.3.48.- FFV, distancias intermoleculares (d) y % de aumento.

Co-PIOAc	α -TR-PBO-PI	FFV	FFV	% FFV	d	d	% d
APAF-6FpDA-6FDA 66:33		0.206	0.210	1.94	5.66	5.96	5.3
APAF-6FpDA-6FDA 50:50		0.203	0.214	5.41	5.59	6.01	7.5
APAF-6FpDA-6FDA 33:66		0.178	0.181	1.68	5.62	5.82	3.5

La variación de la distancia intermolecular con la fracción de volumen libre puede observarse en la siguiente gráfica.

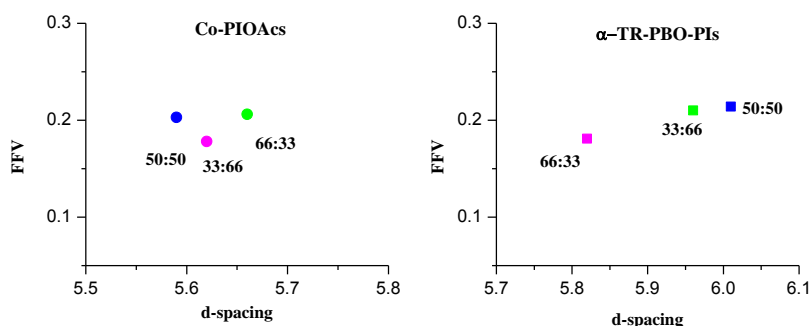


Figura 4.3.44.- FFV frente a d-spacing de Co-PIOAc y α -TR-PBOs.

Tabla 4.3.49a.-Densidades (ρ), FFV, Volúmenes de Van der Waals (V_w) y distancias intermoleculares (d).

Co-PIOAc/PIOAc	$\rho(\text{g/cm}^3)$	FFV	$V_w(\text{cm}^3/\text{mol})$	d-spacing (\AA)
APAF-APA-6FDA 50:50	1.422	0.186	1888.7	5.65
APAF-6FDA	1.420	0.214	597.9	-
APA-6FDA	1.384	0.144	582.2	-

Tabla 4.3.49b.-Densidades (ρ), FFV, Volúmenes de Van der Waals (V_w) y distancias intermoleculares (d).

α -TR-PBO-(PBO)	$\rho(\text{g/cm}^3)$	FFV	$V_w(\text{cm}^3/\text{mol})$	d-spacing (\AA)
APAF-APA-6FDA 50:50	1.387	0.197	2071.1	6.05
APAF-6FDA	1.150	0.357	480.6	-
APA-6FDA	1.110	0.285	464.8	-

4.4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. P.M. Cox, R.A. Betts, C.D. Jones, S.A. Spall, I.J. Totterdell, Acceleration of global warming due to carbon-cycle feedbacks in a coupled climate model. *Nature*, 408 (2000) 184-7.
2. M. Freedman, B. Jaggi, Global warming, commitment to the Kyoto protocol, and accounting disclosures by the largest global public firms from polluting industries. *Int. J. Account.*, 40 (2005) 215-32.
3. J. Mathews, Seven steps to curb global warming. *Energy Policy*, 35 (2007) 4247-59.
4. L.O Williams, *An end to global warming*. Ed. Pergamon, Oxford (2002).
5. R.E.H. Sims, H.H. Rogner, K. Gregory, Carbon emission and mitigation cost comparisons between fossil fuel, nuclear and renewable energy resources for electricity generation. *Energy Policy*, 31 (2003) 1315-26.
6. M.S. Dresselhaus, I.L. Thomas. *Alternative energy technologies*. *Nature*, 414 (2001) 332-337.
7. A. Smith, J. Klosek, A review of air separation technologies and their integration with energy conversion processes. *Fuel Process. Technol.*, 70 (2001)115-134.
8. K.B Lee, M.G. Beaver, H.S. Caram, S. Sircar. Reversible chemisorbents for carbon dioxide and their potential applications. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 (21) (2008) 8048-8062.
9. A. Dąbrowski, Adsorption-from theory to practice. *Ad. Colloid Interface Sci.*, 93 (1-3) (2001) 135-224.
10. S. Sircar, Pressure swing adsorption. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41(6) (2002) 1389-1392.
11. L. Barelli, G. Bidini, F. Gallorini, S. Servili, Hydrogen production through sorption-enhanced steam methane reforming and membrane technology: A review. *Energy*, 33 (4) (2008) 554-570.
12. A.J. Kidnay, W.R. Parrish, *Fundamentals of natural gas processing*. Boca Raton: CRC Press (2006).
13. T.D. Burchell, R.R. Judkins, M.R. Rogers, A.M. Williams, A novel process and material for the separation of carbon dioxide and hydrogen sulfide gas mixtures. *Carbon*, 35 (9) (1997) 1279-1294.
14. D.C. Calabro, L.S. Baugh, P. Kortunov, B.A. McCool, M. Siskin, D.G. Peiffer, Q. Li. Non-aqueous amine scrubbing for removal of carbon dioxide. US Patent 2012/0061614 A1.
15. W.J. Koros, G.K. Fleming, Membrane-based gas separation. *J. Membr. Sci.*, 83 (1) (1993) 1-80.
16. S.A. Stern, Polymers for gas separations: The next decade. *J. Membr. Sci.*, 94 (1994) 1-65.
17. L.M. Robeson, Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes. *J. Membr. Sci.*, 62 (2) (1991) 165-185.
18. L.M. Robeson, the upper bound revisited. *J. Membr. Sci.*, 320 (1-2) (2008) 390-400.
19. T.A Barbari, W.J. Koros, D.R. Paul, Polymeric membranes based on bisphenol-A for gas separations. *J. Membr. Sci.*, 42 (1-2) (1989) 69-86.

20. S.A. Stern, Y. Mi, H. Yamamoto, A.K.St. Clair, Structure/permeability relationships of polyimide membranes. Applications to the separation of gas mixtures. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 27 (1989) 1887-1909.
21. T.H. Kim, W.J. Koros, G.R. Husk, K.C. O'Brien, Relationship between gas separation properties and chemical structure in a of aromatic polyimides. *J. Membr. Sci.*, 37 (1) (1988) 45-62.
22. L.M Robeson, Polymer blends in membrane transport processes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49 (23) (2010) 11859-11865.
23. B.D. Freeman, Basis of permeability/selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes. *Macromolecules*, 32 (2) (1999) 375-380.
24. L.M. Robeson, B.D. Freeman, D.R. Paul, B.W. Rowe, An empirical correlation of gas permeability and permselectivity in polymers and its theoretical basis. *J. Membr. Sci.*, 341 (1-2) (200) 178-185.
25. P. Meares, *Polymers: structure and bulk properties*, D. Van Nostrans Co. LTD, London (1965).
26. W.W. Brandt, Model calculation of the temperature dependence of small molecule diffusion in high polymers. *J. Phys. Chem.*, 63 (1959) 1080-1085.
27. A.T. DiBenedetto, D.R. Paul, An interpretation of gaseous diffusion through polymers usin fluctuation theory. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2 (2) (1964) 1001-1015.
28. D. Turnbull, M.H. Cohen, Free-volume model of the amorphous phase: glass transition. *J. Chem. Phys.*, 34 (1961) 120-131.
29. M.H. Cohen, D. Turnbull. Molecular transport in liquids and glasses. *J. Chem. Phys.*, 31(5) (1959) 1164-1173.
30. J.S. Vrentas, J.L. Duda, Diffusion of small molecules in amorphous polymers. *Macromolecules*, 9 (5) (1976) 785-790.
31. J.S. Vrentas, J.L. Duda, Diffusion in polymer-solvent systems. I. Reexamination of the free-volume theory. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Edition.*, 15 (1977) 403-416.
32. J.L Duda, J.S. Vrentas, S.T. Ju, H.T. Liu, Prediction of diffusion coefficients for polymers-solvent systms. *AIChE J.*, 28 (2) (1982) 279-285.
33. H. Fujita, A.J. Kishimoto, Diffusion-controlled stress relaxation in polymers. II. Stress relaxation in swollen polymers. *J. Polym. Sci.*, 28 (118) (1958) 547-559.
34. R.J. Pace, A. Daytner, Stastistical mechanical model for diffusion of simple penetrants in polymers. I. Theory. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Edition*, 17 (3) (1979) 437-451.
35. R.J. Pace, A. Daytner, Stastistical mechanical model for diffusion of simple penetrants in polymers. II. Applications-nonvinyl polymers. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Edition*, 17 (3) (1979) 453-464.
36. R.J. Pace, A. Daytner, Nature of the penetrant jump length in diffusion within polymers. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Edition*, 18 (6) (1980) 1169-1173.
37. A. Einstein, *Investigations of the theory of the Brownian movement*, Ed. R, Fürth, Dover, New York (1956).

38. J.Y. Park, D.R. Paul, Correlation and prediction of gas permeability in glassy polymer membrane materials via a modified free volume based group contribution method. *J. Membr. Sci.*, 125 (1) (1997) 23-39.
39. L.M Robeson, C.D. Smith, M. Langsam, A group contribution approach to predict permeability and permselectivity of aromatic polymers. *J. Membr. Sci.*, 132 (1) (1997) 33-54.
40. B.W. Rowe, B.D. Freeman, D.R. Paul, Influence of previous history on physical aging in thin glassy polymer films as gas separation membranes. *Polymer*, 51 (2010) 3784-3792.
41. T.M Murphy, D.S. Langhe, M. Ponting, E. Baer, B.D. Freeman, D.R. Paul, Physical aging of layered glassy polymer films via gas permeability tracking. *Polymer*, 52 (2011) 6117-6125.
42. J.H. Kim, W.J Koros, D.R. Paul, Physical aging of thin 6FDA-based polyimide membranes containing carboxyl acid groups. Part I. Transport properties. *Polymer*, 47 (2006) 3094-3103.
43. S.D. Kelman, B.W. Rowe, C.W. Bielawski, S.J. Pas, A.J. Hill, D.R. Paul, Crosslinking poly(1-(trimethylsilyl)-1-propyne). *J. Membr. Sci.*, 320 (2008) 123-134.
44. B.W. Rowe, B.D. Freeman, D.R. Paul, Physical aging of ultrathin glassy polymer films tracked by gas permeability. *Polymer*, 50 (2009) 5565-5575.
45. A. Singh, B.D. Freeman, I. Pinnau, Pure and mixed gas acetone/nitrogen permeation properties of polydimethylsiloxane (PDMS). *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 36 (2) (1998) 289-301.
46. J.H. Petropoulos. Mechanisms and theories for sorption and diffusion of gases in polymers. In: D.R. Paul, Y. Yampolskii, Editors. *Polymeric gas separation membranes*. Boca Raton, Florida, USA: CRC Press; 17-82 (1994).
47. C. Chen, W. Qiu, S.J. Miller, W.J. Koros, Plasticization-resistant hollow fiber membranes for CO₂/CH₄ separation based on a thermally crosslinkable polyimide. *J. Membr. Sci.*, 382 (2011) 212-221.
48. N.R. Horn, D.R. Paul, Carbon dioxide plasticization of thin glassy polymer films. *Polymer*, 52 (2011) 5587-5594.
49. J.D. Wind, D.R. Paul, W.J. Koros, Natural gas permeation in polyimide membranes. *J. Membr. Sci.*, 228 (2) (2004) 227-236.
50. Cross-linkable polyimide membrane for natural gas purification and carbon dioxide plasticization reduction. A.M. Hillock, W.J. Koros, *Macromolecules*, 2007, 40(3) 583-587.
51. M.R. Coleman, W.J. Koros. Conditioning of fluorine containing polyimides. 1. Effect of exposure to high pressure carbon dioxide on permeability. *Macromolecules*, 30 (1997) 6899-6905.
52. D.F. Sanders, Z.P. Smith, R. Guo, L.M. Robeson, J.E. McGrath, D.R. Paul, B.D. Freeman, Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review. *Polymer*, 54 (2013) 4729-4761.

53. J. Zhou, A.T. Haldeman, E.H. Wagener, S.M. Husson, CO₂ plasticization and physical aging of perfluorocyclobutyl polymer selective layers. *J. Membr. Sci.*, 454 (2014) 398-406.
54. J. Xiao, T-S. Chung, D.R. Paul, Physical aging and carbon dioxide plasticization of thin polyimide films in mixed gas permeation. *J. Membr. Sci.*, 450 (2014) 457-468.
55. H. Wuang, T-S. Chung, D.R. Paul, Physical aging and plasticization of thick and thin films of the thermally rearranged *ortho*-functional polyimide 6FDA-HAB. *J. Membr. Sci.*, 458 (2014) 27-35.
56. R.W. Baker, Future directions of membrane gas separation technology, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41(6) (2002) 1393-1411.
57. R.W. Baker, *Membrane technology and applications*. Chichester, John Wiley & Sons, Ltd. (2004).
58. H.K. Lonsdale, The growth of membrane technology. *J. Membr. Sci.*, 10 (2-3) (1982) 81-181.
59. K. Lu, C. Song, V. Subramani, *Hydrogen and syngas production and purification technologies*. N.J. Hoboken, John Wiley & Sons, Inc. (2010).
60. J.E.S. Sanders, D.O. Clark DO, J.A. Jensvold, H.A. Beck, G.G. Lipscomb, F.L. Coan, Process for preparing power membranes from tetrahalobisphenol A polycarbonates. US Patent 4, 772, 392 (1988).
61. P. Bernardo, E. Drioli, G. Golemme, Membrane gas separation: A review/ State of the art. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48 (10) (2009) 4638-4663.
62. R. Saidur, N.A. Rahim, M. Hasanuzzaman, A review on compressed-air energy use and energy savings. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 14 (2010) 1135-1153.
63. On-board inert gas generation system (OBIGGS). HI Inc. <http://www51.honeywell.com/aero/common/documents/myaerospacecatalog-documents/ATR-Brochures-documents/OBIGGS-US.pdf>; 2008.
64. R.W. Baker, K. Lokhandwala, Natural gas processing with membranes: An overview. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 (7) (2008) 2109-2121.
65. R.W. Baker. Future direction of membrane gas separation technology. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41 (6) (2002) 1393-1411.
66. M.D. Garvey, Up, up and away. Where has all the helium gone? <http://www.blm.gov/nm/st/en/prog/energy/helium.html> (04/12/2014).
67. *The Impact of Selling the Federal Helium Reserve*. The National Academies Press: Washington, DC, (2000).
68. C.A. Scholes, G.W. Stevens, S.E. Kentish, Membrane gas separation applications in natural gas processing. *Fuel*, 96 (0) (2012) 15-28.
69. Y. Xiao, B.T. Low, S.S. Hosseini, T.S. Chung, D.R. Paul, The strategies of molecular architectures and modification of polyimide-based membranes for CO₂ removal from natural gas-A review. *Prog. Polym. Sci.*, 34 (6) (2009) 561-580.
70. J.D. Wind, C. Staudt-Bickel, D.R. Paul, W.J. Koros, The effects of crosslinking chemistry on CO₂ plasticization of polyimide gas separation membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41 (2002) 6139-6148.

71. R. M. Felder, G. S. Huvard, Permeation, diffusion, and sorption of gases and vapors in polymers, *Methods of Experimental Physics*, Ed. Academic Press, New York, Vol. 16, Ch. 17, (1980) 315.
72. V. Arcella, A. Ghielmi, G. Tommasi, High performance perfluoropolymer films and membranes. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 984 (1) (2003) 226-244.
73. E.N. Squire, Amorphous copolymers of perfluoro-2,2-dimethyl-1,3-dioxole US Patent 4,935,477,1990.
74. P. Colaianna P, G. Brinati G, V. Arcekkka, Amorphous perfluoropolymers. US patent 5, 883, 177, 1999.
75. T.C. Merkel, I. Pinnau, R. Prabhakar R, B.D. Freeman. Gas and vapor transport properties of perfluoropolymers. In: Y. Yampolskii, I. Pinnau, B.D. Freeman, editors. *Materials science of membranes for gas and vapor separations*. John Wiley & Sons, Ltd. (2006) 251-267.
76. J.C. Jansen, M. Macchione, E. Drioli. On the unusual solvent retention and the effect on the gas transport in perfluorinated Hyflon AD[®] membranes. *J. Membr. Sci.*, 287 (1) (2007) 132-137.
77. H.B. Park, S.H. Han, C.H. Jung, Y.M. Lee, A.J. Hill, Thermally rearranged (TR) polymer membranes for CO₂ separation. *J. Membr. Sci.*, 359 (1-2) (2010) 11-24.
78. P.M Budd, K.J. Msayib, C.E. Tattershall, B.S. Ghanem, K.J. Reynolds, N.B. McKeown NB, Gas separation membranes from polymers of intrinsic microporosity. *J. Membr. Sci.*, 251 (2005) 263-269.
79. N.B. McKeown, P.M Budd, Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): organic materials for membrane separations, heterogeneous catalysis and hydrogen storage. *Chem. Soc. Rev.*, 35 (8) (2006) 675-683.
80. N.B. McKeown, P.M Budd, K.J. Msayib, B.S. Ghanem, H.J. Kingston, C.E. Tattershall, Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): Bridging the void between microporous and polymeric materials. *Chem. Eur. J.*, 11 (9) (2005) 2610-2620.
81. N.B. Mckeown, Polymers of intrinsic microporosity. *ISRN, Mater. Sci.*, 5138986, 16 (2012).
82. M. Carta, R. Malpass-Evans, M. Croad, Y. Rogan, J.C. Jansen, P. Bernardo, F. Bazzarelli, N.B. McKeown, An efficient polymer molecular sieve for membrane gas separations. *Science*, 339 (2013) 303-307.
83. A. Del Regno, A. Gonciaruk, L. Leay, M. Carta, M. Croad, R. Malpass-Evans, N.B. McKeown, F.R. Siperstein, Polymers of intrinsic microporosity containing Tröger base for CO₂ capture. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52 (2013) 16939-16950.
84. H.B. Park, C.H. Jung, Y.M Lee, A.J. Hill, S.J. Pas, S.T. Mudie, Polymers with cavities tuned for fast transport of small molecules and ions. *Science*, 318 (5848) (2007) 254-258.
85. Z.P. Smith, R.R. Tiwari, M.T. Murphy, D.F. Sanders, K.L. Gleason, D.R. Paul, B.D. Freeman, Hydrogen sorption in polymers for membrane applications. *Polymer*, 54 (12) (2013) 3026-3037.
86. D.F. Sanders, Z.P. Smith, C.P. Ribeiro, R. Guo, J.E. McGrath, D.R. Paul, 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.*, 409-410 (2012) 232-241.
87. D.F. Sanders, Z.P. Smith, C.P. Ribeiro, R. Guo, B.D. Freeman, D.R. Paul, Gas sorption and characterization of thermally rearranged polyimides based on 3,3'-dihydroxy-4,4'-diamino-biphenyl (HAB) and 2,2'-bis-(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride (6FDA). *J. Membr. Sci.* 415-416 (2012) 558-567.
88. C.H. Jung, J.E. Lee, S.H. Han, H.B. Park, Y.M. Lee, Highly permeable and selective poly(benzoxazole-co-imide) membranes for gas separation. *J. Membr. Sci.*, 350 (1-2) (2010) 301-309.
89. J.I. Choi, C.H. Jung, S.H. Han, H.B. Park, Y.M. Lee, Thermally rearranged (TR) poly(benzoxazole-co-pyrrolone) membranes tuned for high gas permeability and selectivity. *J. Membr. Sci.*, 349 (1-2) (2010) 358-68.
90. S.H Han, N. Misdan, S. Kim, C.M Doherty, A.J. Hill AJ, Y.M Lee. Thermally rearranged (TR) polybenzoxazole: Effects of diverse imidation routes on physical properties and gas transport behaviors. *Macromolecules*, 43 (18) (2010) 7657-7667.
91. R. Recio, Preparación y caracterización de diferentes tipos de materiales para separación de gases. Estudio de los factores que influyen en las propiedades de permeación, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid (2007).
92. R. Recio, A.E. Lozano, P. Prádanos, A. Marcos, F. Tejerina, A. Hernández, Effect of fractional free volume and Tg on gas separation through membranes made with different glassy polymers. *J. App. Polym. Sci.*, 107 (2) (2008) 1039-1046.

Conclusiones

De los resultados presentados y comentados en esta tesis y que quedan recogidos en esta Memoria, se pueden enunciar las siguientes conclusiones generales:

1. Mediante métodos convencionales de síntesis orgánica se han obtenido con elevada pureza una serie de dicloruros de ácido. También, se ha obtenido por un método sintético de elevada eficiencia y fácilmente escalable el monómero nucleófilo: 2,2-bis(3-amino-4-hidroxifenil)propano, APA, el cual posee grupos hidroxilo en posición *orto* al grupo amino que lo convierte en un monómero adecuado para la obtención de polímeros aromáticos de alto peso molecular mediante técnicas de policondensación a baja temperatura mediante sililación *in situ*.
2. Se han diseñado y obtenido nuevas familias de materiales capaces de sufrir procesos de conversión térmica en estado sólido desde poliamidas y poliimidas aromáticas que poseen grupos hidroxilo en posición *orto* respecto al grupo amino a polibenzoxazoles (materiales β -TR-PBO formados a partir de poliamidas y materiales α -TR-PBO obtenidos a partir de poliimidas).
3. La optimización de un protocolo térmico adecuado para la preparación de las películas poliméricas ha permitido obtener altos grados de conversión de los precursores a los poliheterociclos (β -TR-PBO y α -TR-PBO).
4. La modificación química de las poli-*o*-hidroxiamidas preparadas a partir de la reacción entre la diamina 2,2-bis(3-amino-4-hidroxifenil) hexafluoroisopropilideno, APAF con diversos dicloruros de ácido, se ha efectuado mediante la reacción con dos agentes acilantes, cloruro de pivaloilo y anhídrido acético, en medio básico y a baja temperatura. Este proceso ha dado lugar a un nuevo grupo de polímeros; poli-*o*-aciloxiamidas, PORAs. A pesar de que estos polímeros no pudieron ser convertidos en β -TR-PBO como sus precursores POHAs, mostraron una buena procesabilidad y propiedades mecánicas intermedias, especialmente la serie acetilada (Ac). Además, Estos materiales resultaron ser polímeros con buenas propiedades de separación de gases para mezclas en donde el He es un componente a separar de la mezcla.
5. A partir de la síntesis de poli-*o*-hidroxiamidas aromáticas, derivadas de las diaminas APAF y APA, en combinación con cuatro dicloruros de ácidos diferentes se han preparado nuevos polibenzoxazoles mediante su conversión a temperaturas inferiores a los 400 °C en estado sólido. El estudio de estos materiales ha permitido conocer el mecanismo y los procesos involucrados en el proceso de reorganización térmica, lo que ha dado lugar a polímeros que poseen elevadas fracciones de volumen libre.
6. El estudio realizado en los β -TR-PBOs obtenidos, pone de manifiesto que la serie de PBOs derivados de la diamina APAF supera a la de sus homólogos derivados de la diamina APA. Los β -TR-PBOs procedentes de APA funcionaron mejor para las separaciones de moléculas de gases más pequeños que los procedentes de APAF. En concreto tres de ellos superaron el límite de Robeson del 2008 para la pareja de gases He/CO₂, lo cual hace presuponer que serán también buenos candidatos para la separación H₂/CO₂.

7. En esta memoria se han preparado una serie de copoliamidas y copoliimidias aromáticas con grupos OH con objeto de obtener materiales con buenas propiedades de separación de gases y que poseyeran mejor procesabilidad.
8. La combinación de unidades de polibenzoxazol obtenidas térmicamente (TR-PBO) con cadenas de poliamidas, poliimidias, ha permitido obtener nuevos sistemas de β -TR-PBO-PA/PBOs y α -TR-PBO-PI/PBOs, que presentan productividades de separación adecuadas para su uso en determinados procesos industriales ya que presentan simultáneamente valores altos de permeabilidad y buenas selectividades. Análogamente, se ha diseñado y obtenido una serie de copoliamidas que mediante un tratamiento térmico producen un copoli(benzoxazol-benzoxazol) con excelentes propiedades de separación de gases
9. En particular, la preparación de las copoli-(*o*-hidroxiamida-amida)s de este trabajo, abre una nueva vía para la obtención de nuevos materiales TR con propiedades controladas. En primer lugar, porque la introducción de un tercer comonomero en la estructura del copolímero permite que el proceso de reorganización térmica en estado sólido tenga lugar a temperaturas inferiores al de las poli-*o*-hidroxiamidas; y en segundo lugar, porque permite controlar, el tamaño y la distribución de las *microcavidades* que se generan en el sistema durante el proceso de reorganización térmica, con el objetivo de conseguir una separación eficiente para la pareja de gases deseada.
10. Aunque los procesos de reorganización térmica en las dos familias de copoli-*o*-hidroxiamidas ocurren de forma muy similar, se observa que la estabilidad térmica de los β -TR-PBO-PAs está limitada por la estabilidad de la cadena lateral de poliamida. Los mejores resultados en separación de gases se obtuvieron para las copoli-*o*-hidroxiamidas precursoras, ya que algunas de las copoli-*o*-hidroxiamidas se situaron muy próximas al límite de Robeson del 2008 para ciertas mezclas de gases.
11. La familia de copoli-(*o*-aciloxiimida-imida)s y sus correspondientes materiales TR, fueron los polímeros que mayores fracciones de volumen presentaron. Se observó que los valores de FFV disminuyeron conforme iban aumentando los porcentajes de diamina que no portaba grupos OH en su estructura (6FpDA). Los mejores resultados en separación de gases se obtuvieron para las parejas de gases He/CH₄ y CO₂/CH₄. Además, en este caso se observaron mejoras en los balances de permeabilidad-selectividad después del tratamiento térmico que convierte la copoli-(*o*-aciloxiimida-imida) en poli(benzoxazol-imida), α -TR-PBO-PI, ya que todos los α -TR-PBO-PIs formados superaron el límite de Robeson de 1991, en varias separaciones de mezclas de gases, y se aproximaron todos ellos al límite del 2008, en particular para el caso de la mezcla de alta importancia industrial CO₂/CH₄.

Se puede concluir de manera general, que este trabajo ha permitido obtener nuevos materiales que pueden emplearse en diversas separaciones de interés y que se pueden adecuar a las necesidades tecnológicas del proceso industrial de separación mediante pequeñas modificaciones controladas en la estructura.