

UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA

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



“EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE TRASPORTE DE GASES EN NUEVOS CARDOPOLIARILENOS”

TESIS

Que para obtener el grado de

MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Presenta

SUZANNE SÁNCHEZ GARCÍA

Director de Tesis: Dr. Francisco Alberto Ruiz Treviño

Lector: Dr. Mikhail Zolotukhin

Lector: Dr. Víctor Sánchez Mendieta

MÉXICO, D.F.

2007

RESUMEN

La meta del presente trabajo consiste en variar sistemáticamente la estructura química de tres membranas de nuevos cardopoliarilenos basados en n-metilisatina como monómero principal y diferentes hidrocarburos aromáticos (fenilo, terfenilo y fluoreno) y determinar la relación con las propiedades de transporte para los gases He, O₂, N₂, CH₄ y CO₂. La permeabilidad $P(i)$, la selectividad para una pareja de gases α_{ij} así como la difusividad $D(i)$ y solubilidad $S(i)$ a 35°C con presiones de alimentación del gas de 2 y 4 atm, fueron analizadas en función del volumen libre del polímero y del tamaño y temperatura crítica del la molécula penetrante.

Los resultados muestran que para los polímeros PMC 114 y PMC 115 (sintetizados a partir de bifenilo y terfenilo como sustituyentes en la cadena principal) no existen cambios significativos en las propiedades de transporte para los gases O₂, N₂, CH₄ y CO₂. Mientras que la presencia del grupo fluoreno en el polímero PMC 116 tiende a disminuir la permeabilidad e incrementar la selectividad para un par de gases i,j al compararlo con los otros polímeros. El balance entre la densidad de empaque y la movilidad de las cadenas poliméricas colocó al polímero PMC 116 justo en el “upper bound” propuesto por Robeson para el par de gases O₂/N₂ y cerca del mismo para los pares de gases CO₂/CH₄ y He/CH₄.

El gas He es un caso muy especial para esta serie de polímeros, ya que el comportamiento típico de incrementar la permeabilidad al aumentar la FFV de un polímero no se cumple en ésta serie de cardopoliarilenos, por el contrario un incremento en la FFV del polímero se ve reflejado en una pérdida de permeabilidad.

El tamaño de las cavidades del volumen libre para cada uno de los polímeros fue caracterizado usando la Técnica de Lapsos de Vida por Aniquilación del Positrón (PALS), los resultados revelan cuatro componentes en el espectro de lapsos de vida, sólo el tercer y cuarto componente están relacionados con la aniquilación de o-Ps (orto-positronios) en las cavidades del volumen libre del polímero y contribuyen de manera aditiva en el cálculo del volumen libre total del polímero.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
Resumen.....	i
Tabla de Contenido.....	ii
Índice de Figuras.....	iv
Índice de Tablas.....	v
INTRODUCCIÓN.....	2
REFERENCIAS.....	4
CAPÍTULO 1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	6
1.1 ANTECEDENTES.....	6
1.2 TRANSPORTE DE GASES A TRAVÉS DE MEMBRANAS DENSAS.....	7
1.2.1 Clasificación general de membranas.....	7
1.2.2 Modelo dual solución-difusión.....	9
1.2.3 Determinación de los parámetros de transporte.....	14
1.3 VOLUMEN LIBRE.....	15
1.4 ESPECTROSCOPIA DE ANIQUILACIÓN DE POSITRONES.....	17
1.4.1 Aniquilación de positrones en polímeros.....	19
REFERENCIAS.....	20
CAPÍTULO 2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	23
2.1 POLÍMEROS.....	23
2.2 FORMACIÓN DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS.....	24
2.3 EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS.....	25
2.3.1 Viscosidad inherente.....	25
2.3.2 Densidad.....	25
2.3.3 Calorimetría diferencial de barrido y Termogravimetría.....	26
2.3.4 Difracción de rayos X.....	26
2.4 FRACCIÓN DE VOLUMEN LIBRE.....	27
2.5 EVALUACIÓN DE PROPIEDADES DE TRANSPORTE.....	28
2.6 ESPECTROSCOPIA DE ANIQUILACIÓN DE POSITRONES	

(PALS).....	31
REFERENCIAS.....	32
CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	35
3.1 PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS POLIARILENOS.....	35
3.2. PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE GASES.....	37
3.2.1 Efecto de la presión.....	37
3.2.2 Efectos de la estructura química en el orden en que los gases permean.....	38
3.2.3 Efecto de la estructura química en los coeficientes de permeabilidad y factores de separación.....	38
3.3 RELACIÓN ENTRE LAS PROPIEDADES DE SELECTIVIDAD- PERMEABILIDAD.....	42
3.4 ANIQUILACIÓN DE POSITRONES.....	49
REFERENCIAS.....	52
CAPÍTULO 4 CONCLUSIONES.....	54
APÉNDICES.....	56
APÉNDICE A VISCOSIDAD INHERENTE.....	57
APÉNDICE B COLUMNA DE DENSIDAD VARIABLE.....	61
APÉNDICE C ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICOS.....	66
APÉNDICE D ANÁLISIS DE RAYOS X.....	67
APÉNDICE E CÁLCULO DE LA FRACCIÓN DE VOLUMEN LIBRE.....	68
APÉNDICE F DIAGRAMA DEL EQUIPO DE PERMEACIÓN.....	71
APÉNDICE G ESPECTRO DE PALS.....	72
MEMORIA DE CÁLCULO.....	73

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
CAPÍTULO 1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	
1.1 Perfiles de concentración (C) y presión (p) en una membrana densa.....	9
1.2 Esquemas de una membrana de película plana (A) y de una membrana de fibra hueca (B).....	14
1.3 Experimento de permeación y determinación del time lag.....	15
1.4 Volumen libre y específico como función de la temperatura.....	17
CAPÍTULO 2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	
2.1 (a) Monómero dicarboxílico: n-metilisatina. (b) Hidrocarburos aromáticos: bifenilo, terfenilo y fluoreno.....	23
2.2 Esquema general de reacción.....	24
2.3 Membrana fija en la parte inferior de la celda de permeación.....	29
CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
3.1 Relación Permeabilidad del gas i – FFV mostrada por los cardopoliarilenos estudiados en este trabajo.....	43
3.2 Selectividad vs permeabilidad del par de gases O_2/N_2 para los cardopoliarilenos mostrados en la Tabla 3.1. El límite “upper bound” sugerido por Robeson es incluido como referencia.....	46
3.3 Selectividad vs permeabilidad del par de gases CO_2/CH_4 para los cardopoliarilenos mostrados en la Tabla 3.1. El límite “upper bound” sugerido por Robeson es incluido como referencia.....	47
3.4 Selectividad vs permeabilidad del par de gases He/CH_4 para los cardopoliarilenos mostrados en la Tabla 3.1. El límite “upper bound” sugerido por Robeson es incluido como referencia.....	48
APÉNDICES	
A.1 Viscosímetro Ubbelohde.....	58
B.1 Columna de densidad variable.....	63
B.2 Relación densidad vs distancia.....	64
C.1 Termograma de TGA para los cardopoliarilenos estudiados en este trabajo.....	66
D.1 Espectros de rayos x para los polímeros estudiados en este trabajo.....	67
E.1 Monómero principal.....	68
F.1 Diagrama del equipo de permeación.....	71
G.1 Espectro típico de PALS.....	72

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
CAPÍTULO 2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	
2.1 Diámetro cinético para los gases puros usados en este trabajo.....	28
CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
3.1 Estructura química, abreviatura y algunas propiedades físicas de los cardopoliarilenos estudiados en este trabajo.....	36
3.2 Coeficientes de permeabilidad de gases puros y factores de separación ideal, medidos a 35 °C, en las membranas de los cardopoliarilenos mostrados en la Tabla 3.1.....	39
3.3 Coeficiente de difusión, de solubilidad y factores de separación para el par de gases O ₂ /N ₂ , determinados a partir de experimentos de time lag a 35 °C y 2 atm, para los cardopoliarilenos mostrados en la Tabla 3.1.....	44
3.4 Coeficiente de difusión, de solubilidad y factores de separación para el par de gases CO ₂ /CH ₄ , determinados a partir de experimentos de time lag a 35 °C y 2 atm, para los cardopoliarilenos mostrados en la Tabla 3.1.....	45
3.5 Cuatro tiempos de vida e intensidades de la aniquilación de positrones de los polímeros estudiados en este trabajo.....	49
3.6 Diámetro y volumen de las cavidades de volumen libre calculados a partir de τ_3 y τ_4	49
3.7 <i>FFV</i> calculada a partir τ_3 y τ_4 , así como la <i>FFV</i> total, producto de la contribución de ambos tiempos de vida.....	51
APÉNDICES	
A.1 Concentración de la disolución polimérica, tiempo de caída y viscosidad inherente de los polímeros estudiados en este trabajo.....	60
E.1 Volumen de van der Waals reportados por van Krevelen para diferentes grupos moleculares.....	68
E.2 Volumen de van der Waals para los hidrocarburos aromáticos.....	69
E.3 Volumen de van der Waals para cada polímero estudiado en el presente trabajo.....	69
E.4 Volumen ocupado para los polímeros estudiados en este trabajo.....	70
E.5 Densidad y fracción de volumen libre para los polímeros estudiados en este trabajo. <i>V</i> es el volumen específico o inverso de la densidad.....	70

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, el uso de membranas sintéticas ha tenido un crecimiento importante dentro de la industria química, alimenticia, farmacéutica y en el tratamiento de aguas residuales. Membranas hechas a partir de una gran variedad de polímeros son usadas en procesos tales como la microfiltración, ultrafiltración, osmosis inversa, electrodiálisis y en la separación de gases.¹ La propiedad clave explotada es la habilidad de la membrana para controlar la velocidad de permeación de las especies químicas que pasan a través de ella.²

El uso específico de membranas poliméricas en la separación de gases ha surgido como una importante alternativa tecnológica para reemplazar algunos métodos de separación tradicionales tales como la destilación criogénica, la condensación, adsorción en aminas y procesos PSA (por las siglas en inglés de pressure swing adsorption).^{3,4} La ventaja de esta tecnología con respecto a las demás es que no requiere un cambio de fase gas-líquido, involucrando un consumo mínimo de energía, razón por la cual se le ha denominado “Tecnología Limpia” y como tal, es objeto de un enorme interés en países industrializados.

Un elemento que ha contribuido al éxito de esta tecnología, es el logro de membranas ultra delgadas (en el orden de 1000 \AA) vía el desarrollo de membranas asimétricas, además de que sus propiedades de permeabilidad y selectividad sean competitivas,⁵ sin perder de vista la restricción de ser mecánica y térmicamente robustas para soportar el ambiente hostil característico en la industria.⁶

Estudios anteriores revelan que generalmente, los polímeros con alta permeabilidad tienen baja selectividad y aquellos con alta selectividad sacrifican permeabilidad. Sin embargo, la relación entre la estructura polimérica y las propiedades de transporte no está completamente entendida, es por ello que, a pesar del gran número de estudios reportados ya en la literatura, la evaluación de las propiedades de transporte de gases en nuevos polímeros aún sigue siendo muy atractiva para aquellos procesos que involucren la separación de gases a través de membranas poliméricas con el fin de poder satisfacer los mercados futuros de esta tecnología.⁷

El término “cardo polímero” introducido a inicios de los años 60’s, se refiere a aquellos polímeros que contienen grupos voluminosos como sustituyentes en la cadena principal. Se ha demostrado que para diferentes familias de polímeros la presencia de grupos cardo dentro de la estructura polimérica impide la cristalinidad del mismo, incrementa la temperatura de transición vítrea y mejora su solubilidad.⁸⁻¹¹

El concepto de volumen libre, ha sido propuesto para describir y entender el transporte de moléculas pequeñas a través de un polímero. La Técnica de Lapsos de Vida por Aniquilación del Positrón, que involucra la medición del tiempo de vida de los ortopositronios (τ_{o-Ps}) proporciona información a cerca de la microestructura de los materiales poliméricos en términos de su volumen libre. Los resultados obtenidos en este estudio muestran que, para los polímeros estudiados en este trabajo, la contribución de la aniquilación del o-Ps resultó en dos principales tiempos de vida τ_3 y τ_4 , que describen dos cavidades de volumen libre de distinto radio.

En el presente trabajo, se pretende estudiar el efecto de modificar sistemáticamente la estructura química de una serie de cardopoliarilenos mediante una reacción de sustitución electrofílica aromática de n-metilisatina con diversos hidrocarburos aromáticos sobre las propiedades de transporte de gases en términos de los coeficientes de permeabilidad $P(i)$, y los factores de selectividad ideal $\alpha_{i,j}$, así como su efecto en las propiedades térmicas y el empaquetado eficiente de las cadenas poliméricas.

Una vez establecidos los conceptos fundamentales para el desarrollo de este trabajo en el Capítulo 1, el procedimiento experimental se describe en el Capítulo 2 y finalmente el análisis de los resultados obtenidos, así como las conclusiones al respecto se discuten en los Capítulos 3 y 4 respectivamente.

REFERENCIAS

1. P.M. Bungay, H.K. Lonsdale y M.N. de Pinho, *Synthetic Membranes Science, Engineering and Applications*, D. Reidel Publishing Company, (1986).
2. R. W. Baker, *Membrane Technology and Applications*, John Wiley & Sons Ltd, (2005).
3. M. Freemantle, *Membranes for gas separation*, C & En, vol. 83, num. 40, October 3, 49 (2005).
4. Y. Wang, S. Huang y C. Chieh Hu, *Sorption and transport properties of gases in aromatic polyimide membranes*, J. Membr. Sci., vol. 248, 15 (2005).
5. L. M. Robeson, *Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes*, J. Membr. Sci., vol. 62, 165 (1991).
6. W. J. Koros, *Gas Separation Membranes: Needs for Combined Materials Science and Processing Approaches*, Macromol. Symp., vol. 188, 13 (2002).
7. I. Villegas-Coss, F. A. Ruiz-Treviño y S. Hernández-López, *Syntheses and gas transport properties of polyarylates based on isophthalic and terephthalic acids and mixtures of bisphenol A and 1,1 Bi-2-Naphthol*, J. Polym. Sci., Polym. Phys., vol. 44, 253 (2006).
8. C. Camacho- Zuñiga, F. A. Ruiz-Treviño y M. G. Zolotukhin, *Gas transport properties of new aromatic cardo poly(aryl ether ketone)s*, J. Membr. Sci., vol. 283, 393 (2006).
9. Z. Wang, T. Chen y J. Xu, *Gas transport properties of a series of cardo polyarylethers*, J. Appl. Polym. Sci., vol. 83, 791 (2002).
10. Z. Wang, T. Chen y J. Xu, *Gas transport properties of novel cardo poly(aryl ether ketone)s with pendant alkyl groups*, Macromolecules, vol. 33, 5672 (2000).
11. S. Kazama, T. Teramoto y K. Haraya, *Carbon dioxide and nitrogen transport properties of bis(phenyl) fluorene-based cardo polymer membranes*, J. Membr. Sci., vol. 207, 91 (2002).

CAPÍTULO 1

CAPÍTULO 1

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 ANTECEDENTES

En los últimos 20 años, la separación de gases ha llegado a ser la principal aplicación industrial de la tecnología de membranas, pero su estudio tiene una larga historia.¹ Las primeras observaciones científicas relacionadas con la separación de gases fueron hechas por J. K. Mitchell en 1831, quien reportó la permeación de gases a través de membranas gomosas. Aproximadamente al mismo tiempo, A. Fick, estudió el transporte de gases a través de membranas hechas de nitrocelulosa y formuló lo que hoy es conocido como la primera ley de Fick. Sin embargo, lo que determinó la dirección de varias décadas de investigación fue la publicación hecha por Sir Thomas Graham 1866 al proporcionar la primera descripción cualitativa del modelo dual solución – difusión, además de estudiar el efecto de la presión y la temperatura en la permeación de gases.²⁻⁴ Pero los problemas de poca selectividad y/o permeabilidad retrasaron la introducción comercial de las membranas por más de un siglo.

De los años 1940's a 1950's, Daynes, Barrer, van Amerongen, Stern, Meares y algunos otros fundaron las teorías modernas para la separación de gases con base en el modelo solución – difusión hasta la fecha ampliamente aceptado.

A finales de los 60's, el desarrollo de membranas asimétricas de acetato de celulosa con grandes fluxes y de módulos de membrana con gran superficie de contacto para aplicaciones en la ósmosis inversa, proporcionaron las bases para la tecnología moderna de la separación de gases.⁵ En 1980, la primera compañía con presencia comercial fue Monsanto, al lanzar al mercado a Prism^R, una membrana empleada en la separación de hidrógeno.

El éxito de Monsanto fue seguido por otras compañías quienes desarrollaron sus propias

tecnologías de membrana. Cynara, Separex y Grace Membrane Systems; instalaron plantas para remover dióxido de carbono del gas natural. A su vez la compañía Dow lanzó al mercado la membrana Generon^R, siendo la primera membrana comercial para separar nitrógeno del aire.

Actualmente el uso de las membranas para la separación de gases, abarca los siguientes campos industriales:^{1, 6}

- Separación de hidrógeno, por ejemplo, la separación hidrógeno-nitrógeno en plantas de amonio y la separación hidrógeno-hidrocarburos en procesos petroquímicos;
- Enriquecimiento de nitrógeno del aire;
- Remoción de dióxido de carbono y agua del gas natural;
- Remoción de vapores orgánicos de corrientes de aire y nitrógeno;
- Deshidratación del aire y gas natural.

El gran reto a superar es encontrar nuevos materiales, mejorar la estructura de la membrana, así como desarrollar nuevos módulos, no sólo para soportar las condiciones extremas de la industria sino también, con vista a dar solución a los problemas ambientales y coadyuvar al desarrollo sustentable del planeta.

1.2 TRANSPORTE DE GASES A TRAVÉS DE MEMBRANAS DENSAS

1.2.1 Clasificación general de membranas

Desde el punto de vista macroscópico, una membrana es una barrera o interfase selectiva entre dos fases que modera el transporte de especies químicas en contacto con ella.^{1, 7, 8} Esta

definición un tanto ambigua pero necesaria, permite hacer una amplia clasificación de las membranas según el criterio que se elija. Algunos de estos criterios son los siguientes:

Naturaleza:

- Biológicas
- Sintéticas

Estructura:

- Homogénea
- Heterogénea

Simetría del espesor de la membrana:

- Simétrica
- Asimétrica

Densidad de flujo y selectividad

- Porosa
- No porosa
- Asimétrica

Una membrana homogénea, consiste en una película densa a través de la cual una mezcla de especies químicas es transportada por la acción de fuerzas motrices originadas por un gradiente de presión, concentración o potencial eléctrico. Una propiedad importante de las membranas homogéneas es que especies químicas de tamaño similar y por lo tanto idénticas difusividades, pueden ser separadas cuando su concentración, o más apropiadamente su solubilidad en la película, difiere significativamente. ^{1, 8, 9}

A pesar de que hay membranas homogéneas hechas a partir de materiales inorgánicos, los materiales más ampliamente usados son los poliméricos al ser capaces de satisfacer las necesidades de varios procesos de separación en términos de estabilidad térmica y mecánica, así como de compatibilidad química y su fácil procesamiento.

1.2.2 Modelo dual solución-difusión

El transporte de gases a través de membranas poliméricas densas puede ser descrito por un mecanismo dual de solución-difusión. Una consideración básica de este modelo es que las moléculas permeantes se disuelven en la frontera de la membrana en el lado de alimentación, después difunden a través de ella por un gradiente de concentración, y finalmente los permeantes se desorben de la frontera de la membrana en el lado permeado.

Una segunda consideración, es con respecto a los gradientes de presión y concentración en la membrana. El modelo solución-difusión asume que cuando cierta presión es aplicada, dicha presión es uniforme a través de toda la membrana densa. En otras palabras, el gradiente de potencial químico a través de la membrana es expresado sólo como un gradiente de concentración (Ver Figura 1.1).^{1, 4, 10, 11}

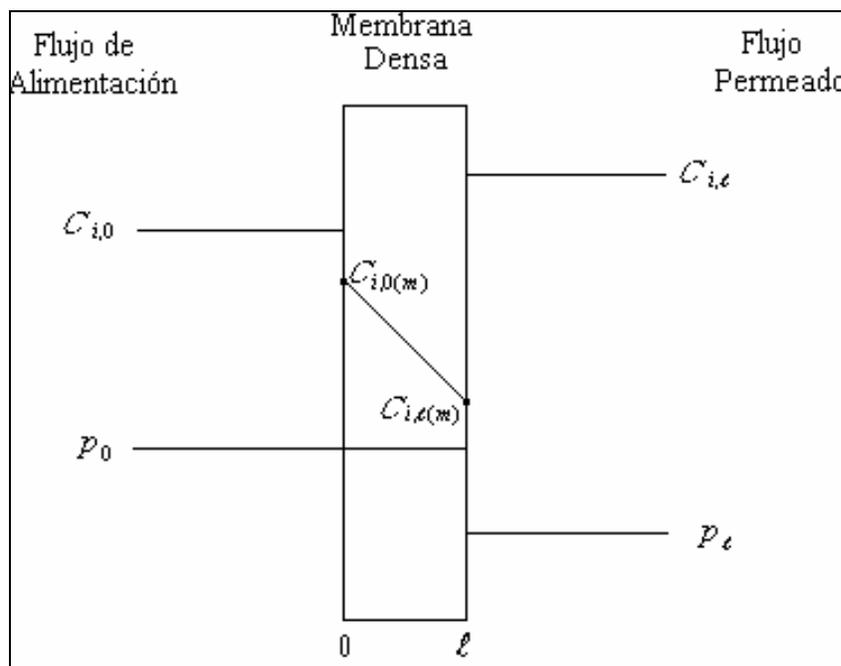


Figura 1.1. Perfiles de concentración (C) y presión (p) en una membrana densa.

La difusión es la base del modelo dual y desde el punto de vista macroscópico es la medida de la movilidad de las moléculas permeantes a través de la membrana por un gradiente de concentración. Este concepto fue estudiado por Fick, formulando lo que hoy se conoce como la Ley de Fick y que puede describir el flux por unidad de área de una molécula penetrante en una membrana polimérica densa: ^{3, 7, 11, 12}

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (1.1)$$

En la Ecuación (1.1) J es el flux a través de la membrana, D es el coeficiente de difusión, C es el gradiente de concentración del gas y x es la posición en dirección al flujo. Al integrar la Ecuación (1.1) con las condiciones frontera mostradas en la Figura 1.1 tenemos que:

$$J = \frac{D(C_{i,0(m)} - C_{i,\ell(m)})}{\ell} \quad (1.2)$$

Considerando que la concentración en la interfase gas-membrana está en equilibrio con la presión parcial del gas, la solubilidad puede ser descrita por el coeficiente de Henry: ^{3, 7, 11, 12, 13}

$$C_{i(m)} = Sp \quad (1.3)$$

donde S es el coeficiente de solubilidad, parámetro termodinámico que es una medida de la cantidad de moléculas penetrantes adsorbidas en la membrana bajo condiciones de equilibrio.

Al combinar las Ecuaciones (1.2) y (1.3) obtenemos la expresión para el coeficiente de permeabilidad, P :

$$J = \frac{DS(p_0 - p_\ell)}{\ell} \quad (1.4)$$

donde

$$P = DS \quad (1.5)$$

De este modo, P , cuyas unidades más comunes son los Barrer = $10^{-10} \text{cm}^3(\text{STP}) \text{cm cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{cmHg}^{-1}$ depende de dos factores: (1) un término cinético, D y (2) un término termodinámico, S . El coeficiente de permeabilidad es una propiedad intrínseca del material, es decir, se utiliza para evaluar las propiedades de transporte de gases a través del material y no de la membrana misma.¹⁴

Además del coeficiente de permeabilidad, el factor de separación y la razón o velocidad de permeabilidad también son parámetros importantes en la evaluación de una membrana.

El factor de separación o permselectividad es una medida de la habilidad del material para separar dos gases, y se define en la Ecuación (1.6) en términos de las fracciones mol (X) del lado permeado y de alimentación para dos componentes i y j .

$$\alpha_{ij} = \frac{X_{i0} / X_{j0}}{X_{i\ell} / X_{j\ell}} \quad (1.6)$$

El factor de separación depende de condiciones experimentales, tales como la diferencia de presión o la presión absoluta de la alimentación del gas; por lo tanto se requiere de otro valor que exprese las propiedades de separación, y si la presión del lado permeado es despreciable, las propiedades inherentes del material se reflejan directamente en el valor de selectividad ideal para una mezcla de gases, la cual se define como:^{3, 15, 16}

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i}{P_j} = \frac{D_i S_i}{D_j S_j} \quad (1.7)$$

Esta expresión, que resulta de dividir J_i/J_j de la Ecuación (1.4) cuando p_ℓ es despreciable, aplica para aquellos sistemas donde no existen efectos de plastificación en la fase

polimérica, ni fuertes interacciones entre las especies penetrantes.

La Ecuación (1.7), muestra que la selectividad ideal puede ser factorizada en base a las contribuciones de la selectividad por difusividad $\frac{D_i}{D_j}$ y de la selectividad por solubilidad

$\frac{S_i}{S_j}$. La selectividad en términos de la difusividad está determinada por la habilidad de la

matriz polimérica de ser un medio selectivo en cuanto tamaño y forma del gas.¹⁷ En términos de la solubilidad, la selectividad está determinada principalmente por las interacciones físico-químicas entre la molécula penetrante y la estructura química del polímero.

La razón o velocidad de permeación R , definida en la Ecuación (1.8), es una medida de la productividad de la membrana en determinado proceso industrial, su valor dependerá de la selección adecuada del material a utilizar y de la capacidad para producir espesores muy delgados de película favoreciendo el flujo de gas. Actualmente membranas asimétricas con espesores de la capa densa en el orden de $1 \mu\text{m}$ o menos son utilizadas para este propósito (Ver Figura 1.2).^{3, 14}

$$R = \frac{P}{\ell} \quad (1.8)$$

Las unidades más comunes para R son: $\text{cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^2 \text{ s (cmHg)})$.

El mecanismo solución – difusión, ha permitido describir a las membranas poliméricas en términos de cuatro niveles estructurales, los cuales influyen en el desempeño final de la membrana (Hoehn 1985). Estos niveles estructurales son los siguientes:

Nivel I Composición química del polímero que constituye a la película selectiva densa.

Nivel II Relaciones estéricas de las unidades repetitivas del polímero.

Nivel III Morfología de la membrana polimérica.

Nivel IV Estructura total de la membrana, incluyendo la relación estructural entre la película selectiva densa y el resto de la membrana.

Los primeros dos niveles involucran la química del polímero y su influencia en la velocidad a la cual las moléculas gaseosas difunden a través de la membrana. En el tercer nivel, las membranas pueden ser clasificadas como simétricas o asimétricas, dependiendo de si la morfología a través de la membrana es la misma o no.

Una membrana asimétrica posee una matriz porosa que actúa como soporte, proporcionando resistencia mecánica y permitiendo que la membrana resista los procesos de manufactura y las diferencias de presión a las que se somete durante su operación. Además de la matriz porosa, una membrana asimétrica posee una delgada película densa, conocida comúnmente como capa activa, la cual gobierna la velocidad de transporte molecular y logra la separación de la mezcla gaseosa.

Desde el punto de vista del cuarto nivel estructural, si la capa activa y la matriz porosa son preparadas a partir de una sola operación (proceso de inversión de fase) y de un mismo material polimérico, la membrana es conocida como membrana asimétrica integral; por otro lado, cuando se deposita una delgada película polimérica sobre una estructura microporosa la membrana es conocida como composito.

Además de los cuatro niveles estructurales de las membranas, son necesarios tres niveles superiores de organización a nivel comercial. El primero de ellos es la geometría de la membrana. Las geometrías más usadas son las membranas de película plana y fibras huecas. El siguiente nivel corresponde a la manera en la cual la membrana es instalada. En general, dicha instalación, es conocida como módulo de membrana o permeador. Finalmente, el tercer nivel involucra toda la infraestructura necesaria para que un módulo de membrana cumpla con su funcionalidad.

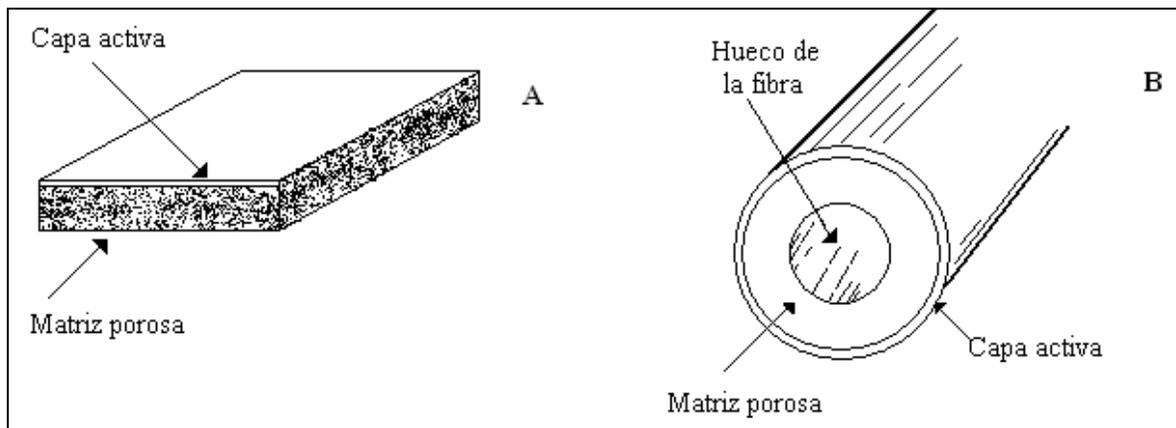


Figura 1.2. Esquemas de una membrana de película plana (A) y de una membrana de fibra hueca (B).

1.2.3 Determinación de los parámetros de transporte

Comúnmente, los parámetros de solución y difusión son determinados por experimentos de sorción o permeación (time lag).²

En un experimento de “time lag”, la presión en el lado de alimentación de la membrana se incrementa hasta p_0 en un tiempo $t=0$ y a partir de ese momento la cantidad de gas permeado que surge del otro lado de la membrana es medido y graficado en función del tiempo. Una gráfica típica se muestra en la Figura 1.3, en ella, p es la presión en el lado permeado y el time lag θ , del experimento se obtiene extrapolando la curva del estado estacionario con el eje del tiempo, t .^{2,3,7,8}

La importancia de este método radica en la simplicidad del mismo, ya que permite determinar el coeficiente de permeabilidad, $P(i)$, una vez que el experimento ha alcanzado el estado estacionario y el coeficiente de difusión, $D(i)$, a partir de la siguiente expresión:^{2,3,}

7

$$\theta = \frac{\ell^2}{6D(i)} \tag{1.9}$$

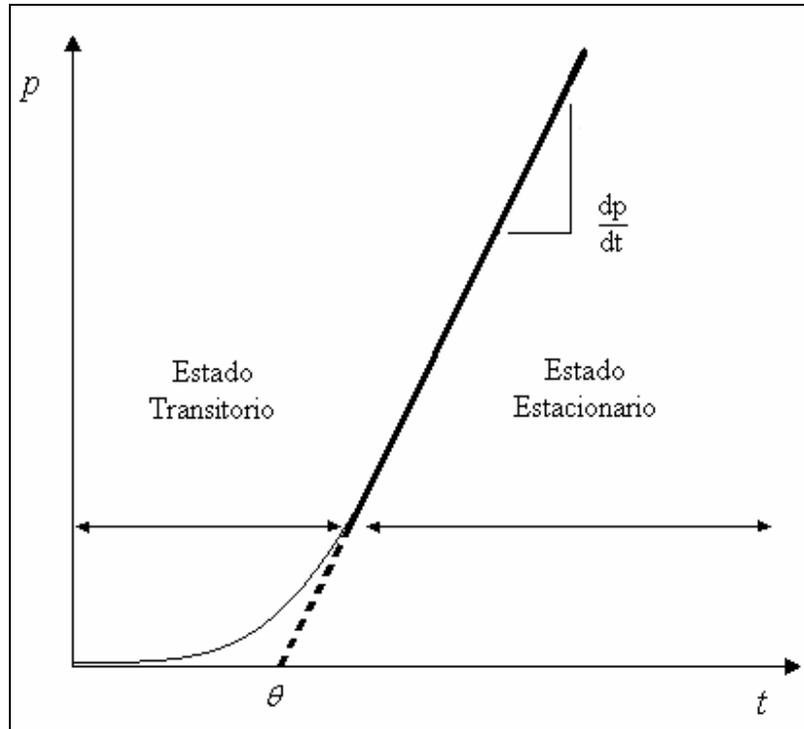


Figura 1.3. Experimento de permeación y determinación del time lag.

Una vez conocidos ambos parámetros el coeficiente de solubilidad se calcula despejando S a partir de la Ecuación (1.5).

$$S = \frac{P}{D} \quad (1.10)$$

1.3 VOLUMEN LIBRE

La teoría del volumen libre ha sido propuesta para explicar el movimiento molecular y el comportamiento físico de los estados vítreo y líquido. Esta teoría ha sido ampliamente aceptada, debido a que es fácil de conceptualizar y permite explicar muchas de las propiedades poliméricas (mecánicas, de transporte y físico-químicas).^{18, 19} En este sentido, la relación entre dichas propiedades y las cavidades de volumen libre presentes en el polímero a una escala atómica de unos cuantos angstroms juega un papel clave en el uso de polímeros

para aplicaciones industriales.

El volumen libre en polímeros amorfos puede ser considerado como el espacio disponible para el transporte molecular como resultado de los movimientos de segmentos de las cadenas poliméricas y es una propiedad que depende de la temperatura y la presión.

Una expresión simple para el volumen libre a cualquier temperatura $V_{f(T)}$, puede ser descrita como el volumen total o específico $V_{(T)}$, menos el volumen que ocuparían las moléculas en ausencia de movimientos térmicos $V_{(0)}$:

$$V_{f(T)} = V_{(T)} - V_{(0)} \quad (1.11)$$

El volumen ocupado $V_{(0)}$, puede definirse como el volumen igual a 1.3 veces la suma del volumen molar de van der Waals. El factor de 1.3 se debe a que ciertos espacios vacíos son inevitables aunque se considere un estado cristalino a 0 K.^{2, 12, 18}

El concepto de volumen libre como función de la temperatura está ilustrado en la Figura 1.4. Por encima de la temperatura de transición vítrea T_g , el volumen libre del polímero es relativamente grande, permitiendo gran movilidad entre las cadenas poliméricas. Conforme la temperatura del polímero decrece, el volumen libre también decrece hasta que llega a un valor crítico en el cual, los movimientos de las cadenas poliméricas son muy restringidos y el coeficiente de expansión térmica del volumen específico sufre un cambio notable. De acuerdo con la Figura 1.4, T_g es la temperatura en la cual el volumen libre alcanza dicho valor crítico. Por debajo de la T_g la movilidad de los segmentos de cadena son muy limitados y la energía térmica no es suficiente para permitir movimientos rotacionales alrededor de la cadena principal. De este modo, un polímero vítreo contiene por un lado, el volumen libre producto del empaquetamiento ineficiente de las cadenas poliméricas y el volumen libre producto de las restricciones rotacionales y segmentales de las mismas.^{1, 20, 21}

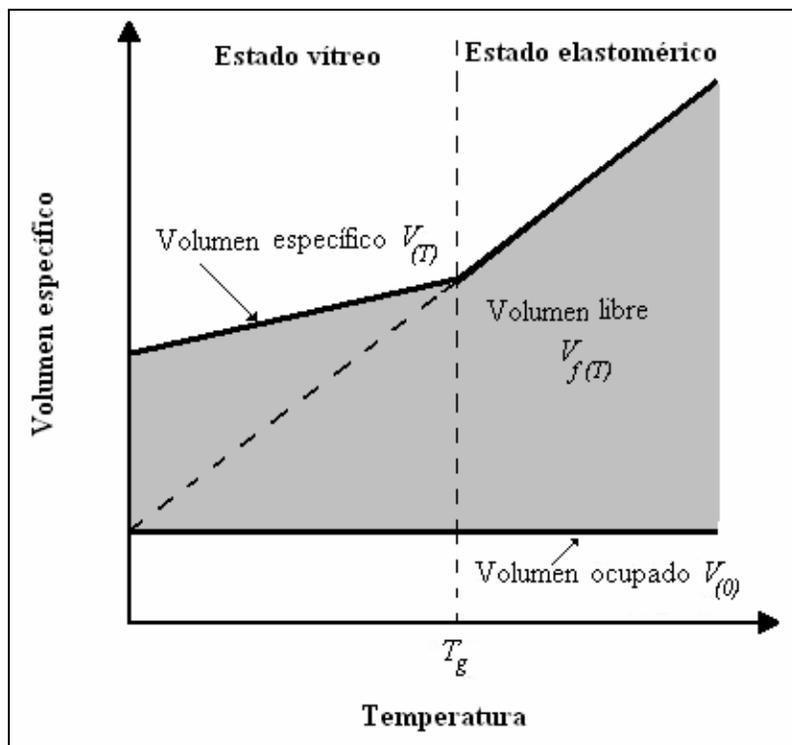


Figura 1.4. Volumen libre y específico como función de la temperatura.

1.4 ESPECTROSCOPIA DE ANIQUILACIÓN DE POSITRONES

En un principio, el volumen libre era un concepto puramente teórico, el cual no podía ser medido directamente, sólo era posible determinarlo a partir de mediciones indirectas, tales como experimentos de volumen específico y de cálculos con modelos teóricos. Lo anterior, debido a las dificultades intrínsecas que su determinación implica, puesto que tiene dimensiones de unos cuantos angstroms y existe en periodos muy cortos de tiempo (tan cortos como 10^{-13} s).^{18, 22}

Fenómenos tales como la temperatura de transición vítrea y el comportamiento de materiales vidriados han sido explicados según el concepto de volumen libre, sin embargo no sólo el conocimiento de su valor, sino también la forma en la cual está distribuido en el material es indispensable determinar.^{18, 19} Con este fin, una de las técnicas nucleares recientemente desarrolladas es la Técnica de Lapsos de Vida del Positrón (PALS, por sus siglas en inglés),

dentro de la Espectroscopia de Aniquilación del Positrón, la cual utiliza al positrón y monitorea el tiempo de vida de esta partícula en el material a estudiar. Un positrón es la antipartícula del electrón, pues ambos tienen la misma masa y carga pero su signo es opuesto.

Para efecto de estos análisis, ^{22}Na radiactivo, que emite positrones y rayos gamma de 1.28 MeV durante su decaimiento, es empleado con frecuencia como la fuente de positrones. Cuando los positrones se aniquilan, dos o más rayos gamma con menor energía son emitidos. Por lo tanto, estos rayos gamma señalan el fin del tiempo de vida de los positrones.

El tiempo de vida de un positrón depende de las características del medio que lo rodea. Los positrones se pueden aniquilar directamente con un electrón, pero también pueden formar un estado metaestable con un electrón de los alrededores. Cuando el positrón y el electrón tienen espines anti-paralelos se forma un para-positronio (p-Ps), el cual tiene un tiempo de vida de 0.125 ns en vacío. Por otro lado, si ambos, el positron y el electrón tienen espines paralelos se forma un orto-positronio (o-Ps), mismo que es más estable presentando un tiempo de vida de 142 ns en vacío.^{18, 22, 23}

En un medio condensado, el mecanismo de aniquilación del Ps, y su lapso de vida, se ven ampliamente modificados como resultado de diversas interacciones con el mismo. Así el lapso de vida del o-Ps pasa de 142 ns, en el vacío, a unos cuantos nanosegundos (de 1 a 5 ns) en la materia. Los procesos responsables de este fenómeno se conocen como procesos de extinción y dependen principalmente de las características físicas y químicas del medio. Los procesos de extinción son:²⁴

- 1) Extinción por secuestro (pick-off).
- 2) Extinción por conversión del espín.
- 3) Extinción por reacciones químicas.

El más común de estos procesos es el de extinción por secuestro, el cual se lleva a cabo en

todas las sustancias independientemente de su naturaleza o propiedades y consiste en que el positrón del o-Ps se aniquila con un electrón de la nube electrónica del medio y no con aquél al que está asociado.

1.4.1. Aniquilación de positrones en polímeros

El mecanismo de extinción por secuestro es la base para la determinación del tamaño de las cavidades del volumen libre en polímeros. El electrón del o-Ps es rechazado por los electrones del medio que lo rodea. Por lo tanto el o-Ps prefiere las regiones con baja densidad electrónica, las cuales en un polímero son las cavidades de volumen libre. Entre más espacio esté disponible para los o-Ps, éstos “sentirán” menos a los electrones moleculares y los lapsos de vida del o-Ps se verán modificados.

La relación entre el tiempo de vida de los o-Ps (τ_{o-Ps}) y el radio de las cavidades del volumen libre R , así como el volumen de dichas cavidades pueden ser descritos por el modelo Tao-Eldrup a partir de las siguientes ecuaciones:^{21, 25}

$$\frac{1}{\tau_{o-Ps}} = 2 \left[1 - \frac{R}{R_0} + \frac{1}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi R}{R_0}\right) \right] \quad (\text{ns}^{-1}) \quad (1.12)$$

$$V_{o-Ps} = \frac{4\pi R^3}{3} \quad (\text{Å}^3) \quad (1.13)$$

Este modelo asume que el positronio está localizado en un potencial esférico infinito con un radio R_0 , envuelto por una capa de electrones cuyo espesor $\Delta R = R_0 - R$. ΔR es un parámetro empírico cuyo valor es 1.66 Å. Este modelo no toma en cuenta la estructura irregular de las cavidades del volumen libre sino que las considera como esferas perfectas.

REFERENCIAS

1. R. W. Baker, *Membrane Technology and Applications*, John Wiley & Sons Ltd, (2005).
2. D. R. Paul y Y. P. Yampol'skii, *Polymeric Gas Separation Membranes*, CRC Press, Inc., (1994).
3. Y. Osada y T. Nakagawa, *Membrane Science and Technology*, Marcel Dekker, Inc., (1992).
4. P. Pandey y R. S. Chauhan, *Membranes for gas separation*, *Prog. Polym. Sci.*, vol. 26, 853(2001).
5. J. A. Howell, *The membrane alternative: energy implications for industry*, Elsevier Applied Science, (1990).
6. M. Freemantle, *Membranes for Gas Separation*, *C & En*, vol. vol. 83, num. 40, 49 (2005).
7. M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, (1991).
8. P.M. Bungay, H.K. Lonsdale y M.N. de Pinho, *Synthetic Membranes Science, Engineering and Applications*, D. Reidel Publishing Company, (1986).
9. T. Aoki, *Macromolecular design of permselective membranes*, *Prog. Polym. Sci.*, vol. 24, 951 (1999).
10. J. G. Wijmans, *The role of permeant molar volume in the solution-diffusion model transport equations*, *J. Membr. Sci.*, vol. 237, 39 (2004)
11. M. A. Islam y H. Buschatz, *Gas permeation through a glassy polymer membrane: chemical potential gradient or dual mobility mode?*, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 57, 2089 (2002).
12. J. S. McHattie, *Effect of the structural modifications in the gas transport properties of polysulfones and polycarbonates*, PhD. Dissertation, The University of Texas at Austin, (1990).
13. M. J. Aguilar-Vega, *Gas transport of aryl substituted polymers*, PhD. Dissertation, The University of Texas at Austin, (1993).
14. C. Camacho-Zúñiga, *Propiedades de transporte de gases en membranas de*

- polisulfona modificadas con un antiplastificante y una malla molecular, Tesis de Maestría, Universidad Iberoamericana, Cd. de México, (2003).
15. W. J. Koros, K. Fleming y S. M. Jordan, Polymeric Membrane Materials for Solution-Diffusion Based Permeation Separations, *Prog. Polym. Sci.*, vol. 13, 339 (1988).
 16. A. C. Puleo, N. Muruganandam y D. R. Paul, Gas Sorption and Transport in Substituted Polystyrenes, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, vol. 27, 2385 (1989).
 17. M. I. Villegas-Coss, Síntesis y evaluación de propiedades de transporte de gases en poliarilatos basados en bisfenol A y 1,1 bi-2 naftol, Tesis de Maestría, Universidad Iberoamericana, Cd. de México, (2005).
 18. J. Liu, Q. Deng y Y. C. Jean, Free-Volume Distributions of Polystyrene Probed by Positron Annihilation: Comparison with Free-Volume Theories, *Macromolecules*, vol. 26, 7149 (1993).
 19. D. Rigby y R. J. Roe, Molecular Dynamics Simulation of Polymer Liquid and Glass. 4. Free-Volume Distribution, *Macromolecules*, vol. 23, 5312 (1990).
 20. P. C. Hiemenz, *Polymer Chemistry: The Basic Concepts*, Marcel Dekker, Inc. (1984).
 21. P. Winberg, Free Volume and Mesopores in Polymer Nanocomposites, PhD. Dissertation, Lund University, (2005).
 22. Y. C. Jean y Q. Deng, Free-Volume Hole Properties in Thermosetting Plastics Probed by Positron Annihilation Spectroscopy: Chain Extension Chemistry, *Macromolecules*, vol. 28, 8840 (1995).
 23. G. Dlubek, M. Supej, y V. Bondarento, Ortho-Positronium Lifetime Distribution Analyzed with MELT and LT and Free Volume in Poly ϵ -caprolactone during Glass Transition, Melting, and Crystallization, *J. Polym. Sci.*, vol. 41, 3077 (2003).
 24. V. Sánchez-Mendieta, Aplicación de la Técnica por aniquilación del Positrón al Estudio del Proceso de Absorción de Vapores en el Polietileno y la Poli-imida 6FDA-TMPD, Tesis de Maestría, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, (1992).
 25. Y. C. Jean, P. E. Mallon y D. M. Schrader, *Principles and Applications of Positron and Positronium Chemistry*, Word Scientific Publishing, (2003).

CAPÍTULO 2

CAPÍTULO 2

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 POLÍMEROS

Los polímeros investigados en el presente trabajo fueron sintetizados, en el Instituto de Investigaciones en Materiales, de la Universidad Nacional Autónoma de México bajo la supervisión del Dr. Mikhail Zolotukhin y sus colaboradores. Estos polímeros se obtuvieron por la reacción de n-metilisatina, con diversos hidrocarburos aromáticos (Figura 2.1) mediante una reacción de sustitución superelectrofílica aromática del tipo Friedel-Crafts, ¹ en la cual, el catalizador fue una mezcla de ácido trifluoro acético (TFA) y ácido trifluorometansulfónico (TFSA).

El concepto de un superelectrófilo fue originalmente introducido por Olah ², para referirse a ciertas especies electrofílicas altamente reactivas en medios superácidos, donde la protonación convencional de un electrofilo monocatiónico puede permitir la formación de una doble carga y por lo tanto especies más reactivas.

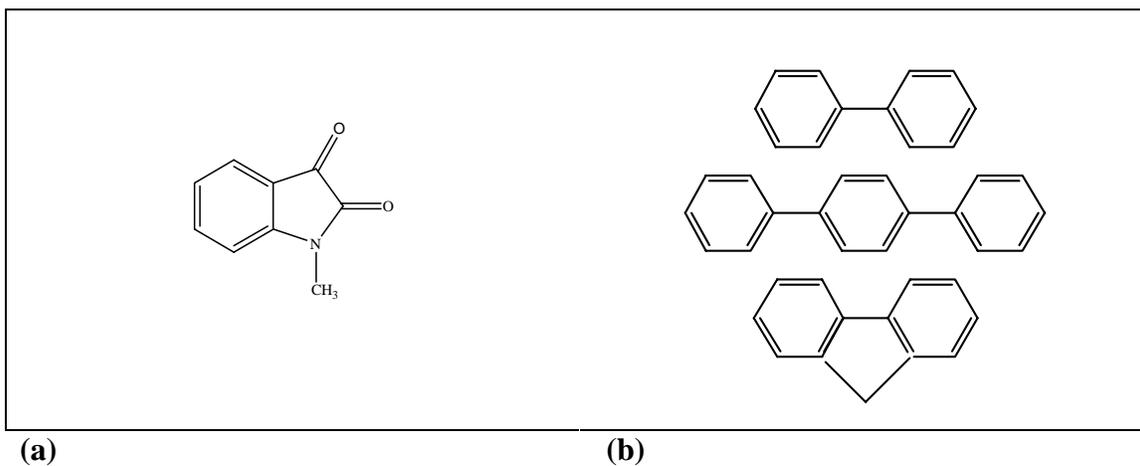


Figura 2.1. (a) Monómero dicarboxílico: n- metilisatina. (b) Hidrocarburos aromáticos: bifenilo, terfenilo y fluoreno.

Se ha demostrado que una forma efectiva de generar superelectrófilos, es usando un medio de reacción altamente ácido como el ácido metanosulfónico o trifluorometansulfónico, que han sido definidos como ácidos más fuertes que el ácido sulfúrico al 100%. El esquema general de reacción por el cual ocurre la polimerización puede observarse en la Figura 2.2.

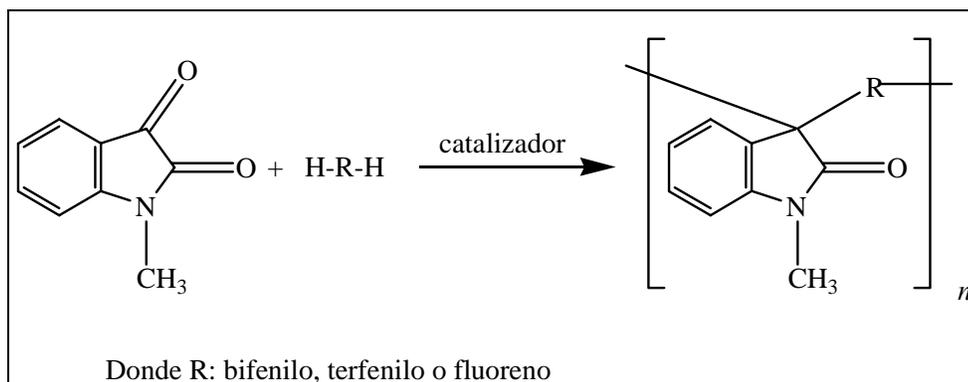


Figura 2.2. Esquema general de reacción.

La estequiometría de las reacciones fue 1:1 y la técnica por medio de la cual se llevaron a cabo fue la siguiente: ¹

- Se agrega la cantidad exacta del monómero dicarboxílico y del hidrocarburo aromático a un matraz erlenmeyer.
- Posteriormente se agrega el catalizador dentro de una campana de extracción y la reacción se deja con agitación constante de 23 a 30 h a temperatura ambiente.
- Finalmente el polímero se precipita en etanol y se somete a lavados con metanol y acetona.

2.2 FORMACIÓN DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS

Para obtener membranas en forma de película densa de cada uno de los polímeros sintetizados, se empleó la técnica de disolución-evaporación de 2% en peso de sólidos

totales disueltos en cloroformo. La solución polimérica, libre de partículas insolubles, se vertió en anillos de vidrio de diámetro conocido, logrando membranas con espesores inferiores a 50 μm .

Con el fin de controlar la velocidad de evaporación a temperatura ambiente, además de evitar la contaminación de las membranas con partículas de polvo, los anillos se cubrieron con una superficie lisa separada del anillo únicamente por el espesor de un cabello humano, pues éste es suficiente para lograr lo antes mencionado.

Una vez evaporado el solvente, las membranas poliméricas se introdujeron a una estufa de convección natural a 50° C por el transcurso de un día y finalmente se secaron al vacío en una estufa Yamato ADP-21, donde la temperatura se incrementó de 50 °C a 150 °C empleando una rampa de 50 °C por día. Las membranas se dejaron un día extra a 150 °C con el fin de asegurarse que ya no existieran trazas de solvente residual y se dejaron enfriar lentamente hasta temperatura ambiente dentro de la estufa de vacío.

2.3. EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS

2.3.1. Viscosidad inherente

Como una medición indirecta del peso molecular de cada polímero, sus viscosidades inherentes a 25 °C fueron determinadas empleando soluciones de 0.02g de polímero en 10 ml de NMP como solvente, en un viscosímetro Ubbelohde (ver Apéndice A).

2.3.2. Densidad

Las densidades a 30 °C, fueron determinadas introduciendo un pequeño trozo de membrana polimérica dentro de una columna de densidad variable. La columna emplea una solución acuosa degaseada de cloruro de zinc, cuya concentración varía a lo largo de la columna.

Esferas de vidrio de densidad conocida son usadas para poder calibrar la columna (ver Apéndice B).

2.3.3. Calorimetría diferencial de barrido y Termogravimetría

La temperatura de transición vítrea T_g , definida por el inicio de la transición, fue determinada para cada polímero por calorimetría diferencial de barrido (DSC) con una rampa de calentamiento de 20 °C / min usando un equipo STA 1500 Instrument Specialist. Las temperaturas de descomposición en aire T_D , fueron determinadas a partir de un análisis termogravimétrico (TGA) usando el mismo equipo STA con una rampa de 20 °C/ min. Las T_D reportadas corresponden a la temperatura en la que un 10% del peso del polímero se ha perdido cuando se quema en aire (Ver apéndice C).

2.3.4. Difracción de rayos X

Con el fin de verificar la morfología de los polímeros se obtuvieron sus difractogramas de rayos X usando un difractómetro Siemens D 500 con una longitud de onda $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ entre 4 y 50 grados 2θ (Ver apéndice D). Los cristales grandes y casi perfectos, suelen dar lugar a diagramas de difracción en los que aparecen picos muy estrechos con máximos de intensidad de radiación difractada a ángulos θ bien definidos y característicos de cada material. Sin embargo, el desorden presente de los materiales amorfos, se traduce en difractogramas que están constituidos por una banda ancha que abarca un gran intervalo de ángulos θ y cuya altura (intensidad) máxima, proporciona un aproximado de la distancia intermolecular entre dos cadenas poliméricas. El espacio intermolecular entre dos cadenas poliméricas, o d-spacing, d , puede ser calculado a partir de la ecuación de Bragg ($n\lambda = 2d \sin \theta$). Donde 2θ es el ángulo formado por el rayo incidente y el difractado; λ es la longitud de onda de radiación utilizada y n es el llamado orden de difracción.

2.4 FRACCIÓN DE VOLUMEN LIBRE

Los datos de densidad fueron usados para evaluar el empaquetamiento de las cadenas poliméricas, calculando la fracción de volumen libre FFV , como lo muestra la siguiente ecuación: ^{3,4}

$$FFV = \frac{V_{(T)} - V_{(0)}}{V_{(T)}} \quad (2.1)$$

En la Ecuación (2.1) $V_{(0)}$ es un estimado del volumen ocupado a 0 K por los distintos átomos o grupos moleculares que constituyen la unidad repetitiva del polímero, mientras que $V_{(T)}$, representa su volumen específico (o inverso de la densidad) a 30°C.

Cuantitativamente, $V_{(0)}$ puede estimarse con métodos de contribución de grupos. Métodos como el de Sugden y Biltz han sido aplicados y modificados por Bondi ³, quien mostró que para moléculas orgánicas complejas V_0 puede ser estimado a partir de la siguiente relación:

$$V_{(0)} = 1.3V_w \quad (2.2)$$

donde V_w es el volumen de van der Waals de la molécula.

Los volúmenes de van der Waals para una gran variedad de grupos moleculares han sido reportados por van Krevelen.⁵ Es muy importante mencionar que con esta clase de métodos, el volumen libre es determinado bajo ciertas consideraciones y limitaciones, tal es el caso de que el volumen ocupado por un átomo en particular, no depende de su ambiente o estado químico, o bien, que la interacción con átomos vecinos no afecta el volumen atómico.

En el Apéndice E, se muestran los cálculos correspondientes para la determinación de la fracción de volumen libre FFV , de los polímeros estudiados en este trabajo.

2.5 EVALUACIÓN DE PROPIEDADES DE TRANSPORTE

Una celda de permeación estándar, diseñada y armada bajo el método de permeación barométrica¹⁰ (ver Apéndice F), fue usada para determinar la permeabilidad de un cierto gas puro a 35°C y con presiones de alimentación del gas de 2 y 4 atm. Durante los experimentos de permeación el incremento de la presión en la región permeada por la membrana fue seguido por un transductor de presión absoluta, Baratrón MKS tipo 672B.

Gases de ultra pureza como He, O₂, N₂, CH₄ y CO₂ fueron medidos en ese orden; los primeros cuatro en función de su radio cinético¹¹ (Ver Tabla 2.1) y el CO₂ al final, ya que al ser un gas altamente condensable puede provocar la plastificación de la membrana polimérica.^{8, 9, 10}

Tabla 2.1 Diámetro cinético para los gases puros usados en este trabajo

Gas	Diámetro cinético
	[nm]
He	0.26
CO ₂	0.33
O ₂	0.346
N ₂	0.364
CH ₄	0.38

El modo en el cual se monta la muestra en la celda de permeación y se procede a evaluar las propiedades de transporte de gas en la misma, es el siguiente:

- La membrana polimérica con espesor y área de exposición conocidas, se coloca y se fija muy bien en la parte inferior de la celda de permeación con resina epóxica (ver Figura 2.3).



Figura 2.3. Membrana fija en la parte inferior de la celda de permeación.

- La resina se deja secar por el transcurso de 1 a 2 h, y se verifica que la muestra ha quedado completamente pegada abriendo la válvula que conecta a la parte inferior de la celda con la bomba de vacío.
- Se coloca un empaque entre la parte superior e inferior de la celda y se cierra perfectamente.
- Todo el sistema se somete a vacío por varias horas con el fin de limpiar el volumen superior y de permeación de la celda, así como para remover cualquier gas residual adsorbido en la membrana.
- Previo a cualquier experimento se determina la “fuga” del sistema. La fuga consiste en determinar el incremento de la presión inferior con respecto al tiempo por razones ajenas al experimento en cuestión, en otras palabras, dicho incremento no es causado por el paso del gas puro (i) a través de la membrana.

Una vez presurizado el lado de alimentación a la presión deseada, se pone en contacto la corriente del gas a analizar con la membrana y se inicia el registro de presión en los volúmenes superior e inferior de la celda. Un aspecto importante de mencionar, es que el volumen inferior es constante y perfectamente conocido.

Los coeficientes de permeabilidad para cada gas $P(i)$, son determinados a partir del cálculo de la pendiente de la presión inferior versus tiempo una vez que el estado estacionario ha sido alcanzado, empleando la siguiente ecuación:

$$P(i) = K_{35^{\circ}\text{C}} \frac{V\ell}{Ap_0} \left(\frac{dp}{dt} \right) \quad (2.3)$$

donde $P(i)$ está expresada en Barrer $=10^{-10} \text{cm}^3(\text{STP}) \text{cm cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{cmHg}^{-1}$, V [cm^3] corresponde al volumen del lado de la membrana sometido a baja presión, A [cm^2] es el área efectiva de la membrana, ℓ [μm] es el espesor de la membrana, p_0 [Torr] es la presión de alimentación del gas y la constante $K_{35^{\circ}\text{C}}$ toma el valor de 3.24×10^{-10} a 35°C .

Los coeficientes difusivos de cada gas a través de la membrana polimérica expresados en cm^2/s , fueron estimados a partir de los datos de time-lag (θ), despejando $D(i)$ de la Ecuación (1.9):^{6, 7, 8, 9}

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

Por otro lado, los coeficientes de solubilidad aparente cuyas unidades más comunes son $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3 \text{atm}$, fueron calculados despejando el coeficiente de solubilidad $S(i)$ de la Ecuación (1.5):⁶

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

Finalmente, a partir de la Ecuación (1.7), se determinó la selectividad de cada membrana polimérica para un par de gases i y j , comúnmente expresada en términos del factor ideal de separación, α_{ij} :^{6, 12, 13}

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i}{P_j} = \frac{S_i}{S_j} \frac{D_i}{D_j} \quad (1.7)$$

donde D_i/D_j es la selectividad por difusión y S_i/S_j es la selectividad por solución.

2.6. ESPECTROSCOPIA DE ANIQUILACIÓN DE POSITRONES (PALS)

Las pruebas de PALS a condiciones ambiente fueron hechas en el Departamento de Ciencia e Ingeniería de Polímeros del Instituto de Tecnología de Lund en Suecia. Con el fin de tener un espesor mínimo de 1mm varios trozos de membrana fueron apilados uno encima del otro. La fuente de positrones (^{22}Na) se encapsuló entre dos láminas de Kapton y posteriormente se colocó en medio de dos montones del polímero a analizar. Dos detectores de rayos gamma, ubicados uno debajo y otro por encima de la muestra, fueron usados para detectar los fotones emitidos. Un detector registra los fotones de 1.28 MeV, fotones que son emitidos simultáneamente con un positrón, y el otro, que registra la aniquilación de los positrones con la emisión de dos o tres rayos gamma de 0.511MeV y 1.022 MeV respectivamente. Dos amplificadores de pulsos eléctricos están conectados a los dos detectores y la diferencia de tiempo entre ambos pulsos corresponde al tiempo de vida del positrón. Los datos obtenidos fueron analizados por el programa POSFIT en donde se obtuvieron cuatro diferentes tiempos de vida con su respectivo porcentaje de intensidad.

REFERENCIAS

1. M.C. Gutierrez-Hernández, Síntesis y caracterización de nuevos polímeros con gran volumen libre, Tesis para obtener el grado de Químico, BUAP-UNAM, México, (2005).
2. H. M. Colquhoun y, M. G. Zolotukhin, Superelectrophiles in Aromatic Polymer Chemistry, *Macromolecules*, vol. 34, 1122 (2001).
3. D.R. Paul, y Y. P. Yampol'skii, *Polymeric Gas Separation Membranes*, CRC Press, Inc., (1994).
4. J. S. McHattie, Effect of the structural modifications in the gas transport properties of polysulfones and polycarbonates, Ph D. Dissertation, The University of Texas at Austin, (1990).
5. D. W. Van Kralen, *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*, Elsevier, (1976).
6. Y. Osada y T. Nakagawa, *Membrane Science and Technology*, Marcel Dekker, Inc., (1992).
7. M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, (1991).
8. A. C. Puleo, N. Muruganandad y D. R. Paul, Gas Sorption and Transport in Substituted Polystyrenes, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, vol. 27, 2385 (1989).
9. J. S. McHattie, W. J. Koros y D. R. Paul, Gas transport properties of polysulphones: 3. Comparison of tetramethyl-sustituted bisphenols. *Polymer*, vol. 33, num. 8, 1701 (1990).
10. C. Camacho- Zuñiga, F. A. Ruiz-Treviño y M. G. Zolotukhin, Gas transport properties of new aromatic cardo poly(aryl ether ketone)s, *J. Membr. Sci.*, vol. 283, 393 (2006).
11. Z. Wang, T. Chen y j. Xu, Gas Transport Properties of novel Cardo Poly(aryl ether ketone)s with Pendant Alkyl Groups, *Macromolecules*, vol. 33, 5672 (2000).
12. W. J. Koros y K. Fleming, Polymeric membrane materials for solution-diffusion based permeation separations, *Prog. Polym. Sci.*, vol. 13, 339 (1988).

13. W. J. Koros, K. Fleming y S. M. Jordan, Polymeric Membrane Materials for Solution-Diffusion Based Permeation Separations, Prog. Polym. Sci., vol. 13, 339 (1988).

CAPÍTULO 3

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS POLIARILENOS

La Tabla 3.1 muestra la estructura química, abreviatura y algunas propiedades físicas como la viscosidad inherente, temperatura de transición vítrea, temperatura de descomposición, densidad y fracción de volumen libre de los cardopoliarilenos sintetizados mediante una reacción de sustitución electrofílica aromática y objeto de interés en el presente trabajo.

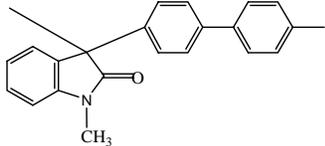
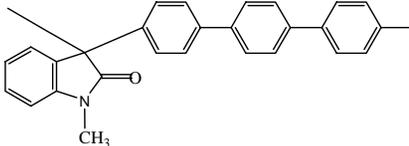
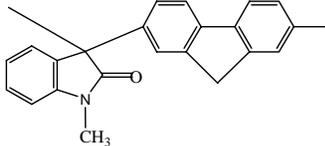
Como puede observarse en la Tabla 3.1, el valor promedio de viscosidad inherente de 0.71 dL/g, revela polimerizaciones con elevados pesos moleculares favoreciendo la capacidad del polímero para formar películas, mientras que los análisis de rayos X muestran que todos ellos son polímeros amorfos (Ver Apéndice D).

La naturaleza estructural que presentan estos polímeros, provoca que la temperatura de transición vítrea T_g , no sea perceptible a pesar de que se alcanza la temperatura de descomposición T_D , para cada uno de ellos, lo que los hace polímeros muy estables térmicamente.

Se observa que para estos polímeros, la sustitución de un grupo bifenilo por un grupo terfenilo en la cadena principal provoca un decremento en la densidad, lo anterior puede explicarse en función de que la distancia entre dos grupos cardo es mayor y a su vez, la rigidez característica de los anillos aromáticos en posición *para*, afecta la movilidad de las cadenas poliméricas, minimizando las conformaciones posibles y frustrando su empaquetado.

Por otro lado, al sustituir el grupo bifenilo por el grupo fluoreno en la cadena principal, la densidad se incrementa, mostrando que las cadenas poliméricas del polímero PMC 116 empaquetan de manera más efectiva que en los otros dos polímeros.

Tabla 3.1. Estructura química, abreviatura y algunas propiedades físicas de los cardopoliarilenos estudiados en este trabajo

Estructura Química	Abreviatura	η_{inh}^a (dL g ⁻¹)	T _g (°C)	T _D ^b (°C)	ρ (g cm ⁻³)	FFV
	PMC 114	0.77	>400	571	1.185	0.156
	PMC 115	0.76	>400	579	1.167	0.162
	PMC 116	0.59	>400	554	1.203	0.150

^a Viscosidad inherente medida en NMP a 25°C.

^b Temperatura de descomposición en aire cuando el 10% de la masa total del polímero se ha perdido.

Los datos de densidad fueron usados para evaluar el empaquetamiento de las cadenas poliméricas, mediante la fracción de volumen libre, *FFV*. Los valores se reportan en la última columna de la Tabla 3.1.

Se observa que el cardopoliarileno que tiene como sustituyente aromático al grupo fluoreno presenta el menor valor de *FFV*, confirmando que éste empaqueta de manera más eficiente. Por otro lado, un aumento en la longitud de la estructura química de la unidad repetitiva, (sustitución de un grupo bifenilo por un terfenilo) incrementa la *FFV* en estos cardopoliarilenos.

3.2. PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE GASES

Los coeficientes de permeabilidad para He, O₂ y CO₂, así como los coeficientes de selectividad para un par de gases *i,j* determinados a 35°C y a presiones de alimentación del gas a 2 y 4 atm de los polímeros estudiados en este trabajo, están resumidos en la Tabla 3.2.

En esta Tabla hay tres observaciones importantes, una relacionada con el efecto de la presión sobre la permeabilidad de los gases allí mostradas; una segunda con respecto al efecto de la estructura química de la unidad repetitiva del polímero en el orden en que los gases permean y una tercera con respecto al efecto de la estructura química en los coeficientes de permeabilidad y factores de separación.

3.2.1 Efecto de la presión

En la serie de polímeros analizados en la Tabla 3.2 se observa que para gases poco condensables como el He, O₂, N₂ y CH₄ existe una débil dependencia entre los coeficientes de permeabilidad y la presión de alimentación del gas de 2 y 4 atm. Sin embargo, para el caso del CO₂, hay una reducción apreciable del coeficiente de permeabilidad al aumentar la

presión de 2 a 4 atmósferas. Este comportamiento es típico en polímeros que son plastificados con gases condensables.^{3,4}

3.2.2 Efecto de la estructura química en el orden en que los gases permean

El orden en que los gases permean a través de las membranas de los polímeros estudiados, queda definido de la siguiente manera:

Para los polímeros PMC 114 y PMC 115: $P(\text{CO}_2) > P(\text{He}) > P(\text{O}_2) > P(\text{CH}_4) > P(\text{N}_2)$

Para el polímero PMC 116: $P(\text{He}) > P(\text{CO}_2) > P(\text{O}_2) > P(\text{N}_2) > P(\text{CH}_4)$

De acuerdo a estudios reportados en la literatura, el orden de permeación observado en las membranas de los polímeros PMC 114 y PMC 115 es característico de procesos de solución-difusión gobernados principalmente por factores de solubilidad, mientras que el orden observado en el polímero PMC 116, está relacionado con el diámetro cinético de los gases: $\sigma_{\text{He}} (0.26 \text{ nm}) < \sigma_{\text{CO}_2} (0.33 \text{ nm}) < \sigma_{\text{O}_2} (0.346 \text{ nm}) < \sigma_{\text{N}_2} (0.364 \text{ nm}) < \sigma_{\text{CH}_4} (0.38 \text{ nm})$, por tal motivo éste está dominado por factores cinéticos.¹

3.2.3 Efecto de la estructura química en los coeficientes de permeabilidad y factores de separación

El efecto de la estructura química en las propiedades de transporte muestra que, a excepción del He, los gases como O₂, N₂, CH₄ y CO₂ no presentan una variación significativa en sus permeabilidades y selectividades al sustituir un grupo bifenilo por un grupo terfenilo en la cadena principal, aún y cuando las membranas poliméricas del PMC 115 tienen una mayor *FFV*. Por otro lado, la presencia del grupo fluoreno en el polímero PMC 116 tiende a disminuir la permeabilidad (con excepción del He) e incrementar la selectividad para un par de gases *i,j* al compararlo con los otros polímeros. Esto puede ser descrito por el correspondiente decremento en el volumen específico y la *FFV*.

Tabla 3.2. Coeficientes de permeabilidad de gases puros y factores de separación ideal, medidos a 35 °C, en las membranas de los cardopoliarilenos mostrados en la Tabla 3.1

Polímero	Presión [atm]	P(He) ^a	P(O ₂) ^a	P(CO ₂) ^a	α (He/N ₂)	α (He/CH ₄)	α (O ₂ /N ₂)	α (CO ₂ /CH ₄)
PMC114	2	58	16.2	104	16	13	4.6	24
	4	56	15.4	91	16	14	4.4	22
PMC115	2	48	15.5	105	13	9	4.2	20
	4	48	15.1	93	13	10	4.2	19
PMC116	2	70	10.3	52	41	55	6.1	41
	4	68	10.0	47	41	55	5.9	38

^a Permeabilidades en Barrers, donde 1 Barrer = 10^{-10} cm³(STP)cm/cm²scmHg.

El gas He es un caso muy especial, ya que el comportamiento típico de incrementar la permeabilidad al aumentar la *FFV* de un polímero no se cumple en ésta serie de cardopoliarilenos, como se observa a continuación:

FFV: PMC 115 > PMC 114 > PMC 116

P(He): PMC 116 > PMC 114 > PMC 115

Este hecho hace suponer que existe la probabilidad de que el volumen libre del polímero esté conformado por cavidades aún más pequeñas que las esperadas, de tal modo que moléculas tales como el He pueden pasar por estas cavidades que incrementan la resistencia al flujo y un aumento en la *FFV* no se vea reflejado en un incremento sino en una pérdida de permeabilidad.

Lo anterior es concordable con el hecho de que gases más grandes como el O₂, N₂, CH₄ y CO₂, sigan el comportamiento esperado en sus coeficientes de permeabilidad *P(i)*, con respecto a la *FFV*.

Anteriormente se ha demostrado que los coeficientes de permeabilidad para un determinado gas en diferentes polímeros amorfos pueden ser correlacionados con el volumen libre del polímero según la ecuación empírica:^{2,3}

$$P = Ae^{-B/FFV} \quad (3.1)$$

donde A y B son parámetros característicos de cada gas y en cierto grado de cada familia polimérica.

Para gases no condensables como el O₂, N₂, CH₄ e incluso el CO₂ que es condensable, la relación que existe entre *P(i)* y 1/*FFV* resultó muy consistente con la Ecuación (3.1) como lo muestra la Figura 3.1. Un incremento en la fracción de volumen libre, provoca un incremento en los coeficientes de permeabilidad a través de la matriz polimérica, lo cual está en acuerdo con las teorías de volumen libre.^{4,5}

Sin embargo para el caso del He, el comportamiento no coincide con el esperado como se observa en la Figura 3.1, dado que, como fue mencionado anteriormente el coeficiente de permeabilidad de este gas aumenta al disminuir la *FFV*.

Un análisis completo del efecto de la estructura polimérica en la permeabilidad de un gas, requiere del conocimiento de los coeficientes de difusividad y solubilidad. De acuerdo al mecanismo solución-difusión, la permeabilidad de un gas depende de ambos factores. Sin embargo el comportamiento difusivo y de solubilidad es diferente de un gas con respecto a otro, así que la respectiva contribución de los factores de difusividad y solubilidad al valor de permeabilidad es decidida por el estudio específico de un par de gases. Las Tabla 3.3 y 3.4 muestran los coeficientes aparentes de difusividad y solubilidad para los pares de gases O_2/N_2 y CO_2/CH_4 respectivamente, así como su contribución al factor de selectividad para las membranas de los polímeros descritos en la Tabla 3.1.

Como lo revela la Tabla 3.3, para gases relativamente incondensables, como el O_2 y N_2 la selectividad por difusión O_2/N_2 en estos polímeros varía de 3.29 a 4.79, mientras que la selectividad por solubilidad O_2/N_2 sólo varía de 1.25 a 1.39; de este modo las variaciones en los coeficientes de permeabilidad y selectividad están determinadas principalmente por factores difusivos. Como había sido mencionado antes, el polímero PMC116 es aquel donde la selectividad por difusión juega el papel más importante, ya que éste presenta un incremento significativo en selectividad por difusión con respecto del resto de los polímeros.

Por otro lado, la Tabla 3.4 muestra que una mayor diferencia entre diámetro cinético así como en la temperatura crítica para la pareja de gases CO_2/CH_4 logra selectividades por difusión y selectividades por solubilidad más favorables que para la pareja O_2/N_2 . El CO_2 es el gas con los mayores coeficientes de solubilidad, de este modo la solubilidad y la selectividad por solución, son factores que juegan un papel importante en la permeabilidad y permselectividad de CO_2 sobre CH_4 .

3.3 RELACIÓN ENTRE LAS PROPIEDADES DE SELECTIVIDAD-PERMEABILIDAD

Las Figuras 3.2, 3.3 y 3.4 muestran las propiedades de selectividad-permeabilidad para el par de gases O_2/N_2 , CO_2/CH_4 y He/CH_4 de los polímeros estudiados en este trabajo, así como el límite experimental “upper bound” observado por Robeson.⁶

En la Figura 3.2, destaca el hecho de que el polímero PMC 116 se ubica justo en la línea del “upper bound”. Lo anterior se considera un resultado muy interesante, ya que muestra que a pesar de ser el polímero con el menor coeficiente de permeabilidad de O_2 , con respecto al resto, sus propiedades de permeabilidad y selectividad O_2/N_2 son bastante prometedoras.

En el caso de la Figura 3.3, la relación estructura-propiedad mostrada por los polímeros con respecto al par de gases CO_2/CH_4 sigue un comportamiento similar al que muestra el par O_2/N_2 , pues se observa que el polímero PMC 116 es el que presenta la combinación de propiedades de selectividad-permeabilidad más atractivas al acercarse al límite superior observado por Robeson. Finalmente, en la Figura 3.4 resulta importante mencionar que para el polímero PMC 116 no sólo se observa un incremento en el coeficiente de permeabilidad para He, sino también un incremento en la selectividad para la pareja He/CH_4 . Lo anterior es el resultado del comportamiento observado en estos materiales de incrementar la permeabilidad de He al disminuir la *FFV*.

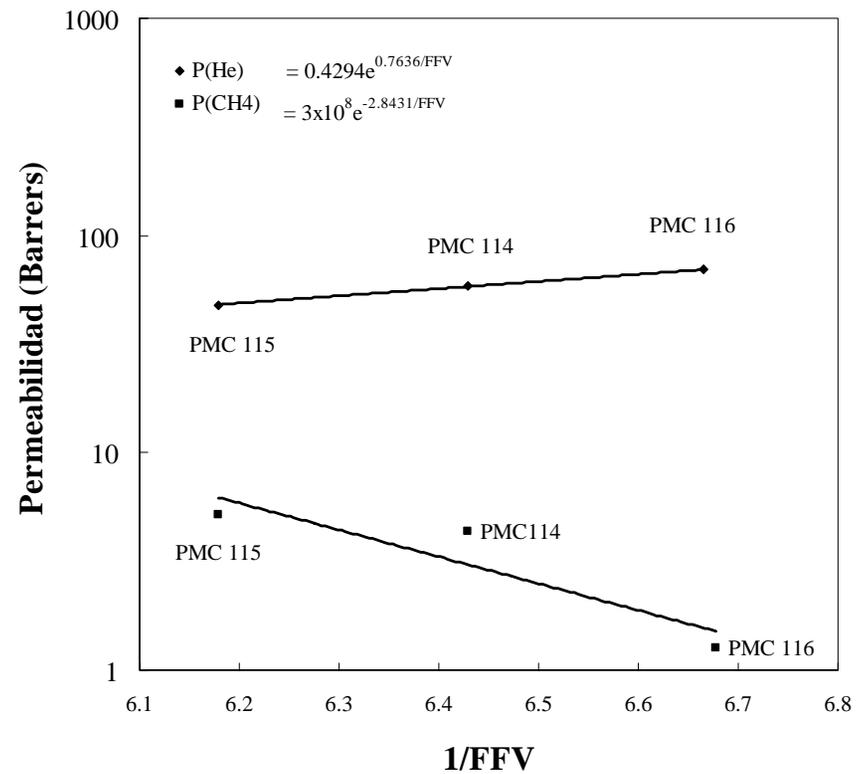
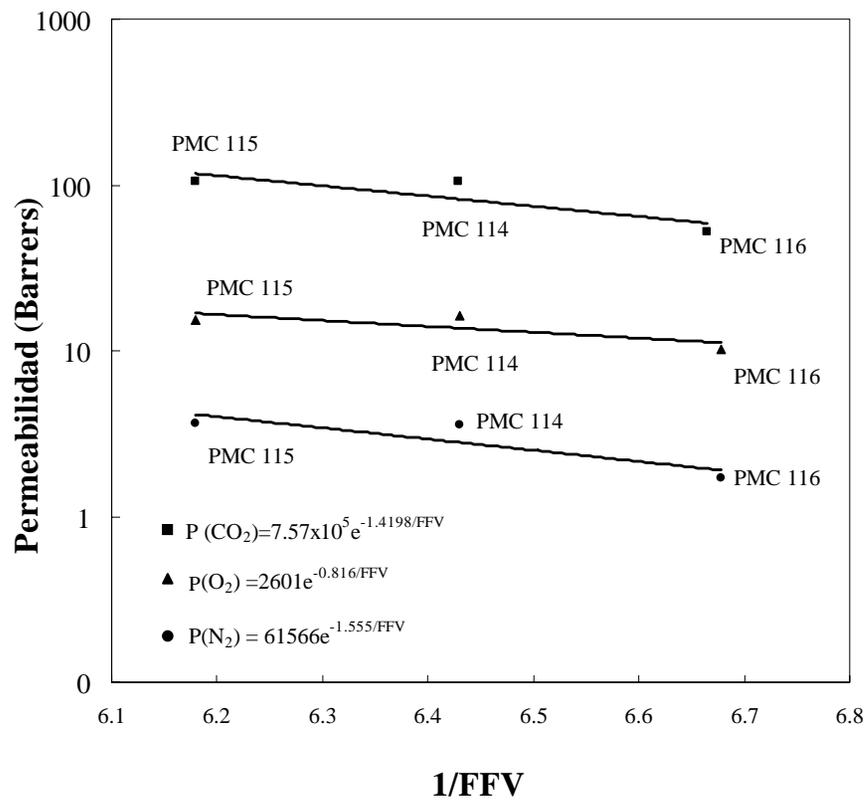


Figura 3.1. Relación Permeabilidad del gas i – FFV mostrada por los cardopoliarilenos estudiados en este trabajo.

Tabla 3.3. Coeficientes de difusión, de solubilidad y factores de separación para el par de gases O₂/N₂, determinados a partir de experimentos de time lag a 35 °C y 2 atm, para los cardopoliarilenos mostrados en la Tabla 3.1

Polímero	D(O ₂) ^a	D(O ₂)/D(N ₂)	S(O ₂) ^b	S(O ₂)/S(N ₂)
PMC 114	8.44	3.29	1.46	1.39
PMC 115	9.14	3.36	1.29	1.25
PMC 116	4.75	4.79	1.65	1.27

^a D X 10⁸ cm²/s.

^b cm³ (STP)/cm³ atm.

Tabla 3.4. Coeficientes de difusión, de solubilidad y factores de separación para el par de gases CO₂/CH₄, determinados a partir de experimentos de time lag a 35 °C y 2 atm, para los cardopoliarilenos mostrados en la Tabla 3.1

Polímero	D(CO ₂) ^a	D(CO ₂)/D(CH ₄)	S(CO ₂) ^b	S(CO ₂)/S(CH ₄)
PMC 114	4.37	6.54	18.1	3.63
PMC 115	4.67	5.49	17.0	3.66
PMC 116	1.62	9.77	15.5	4.24

^a D X 10⁸ cm²/s.

^b cm³ (STP)/cm³ atm.

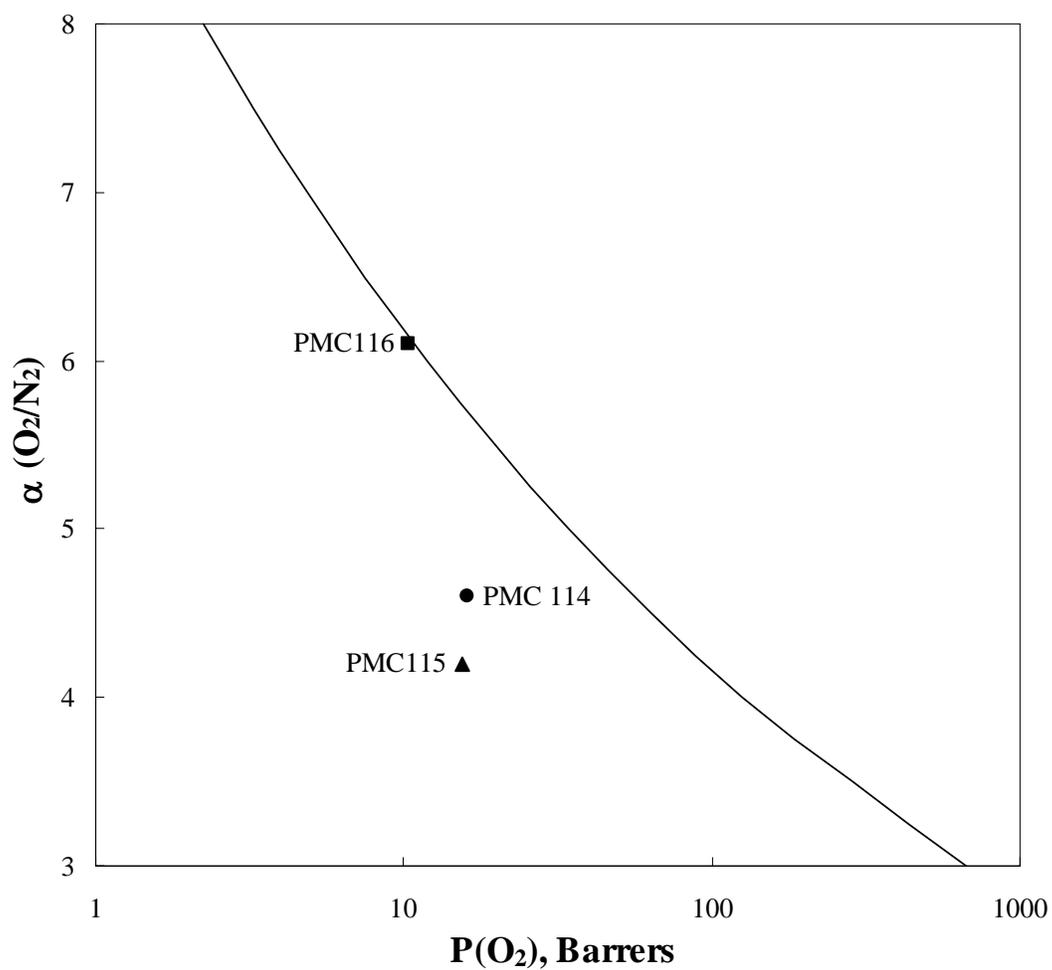


Figura 3.2. Selectividad vs permeabilidad del par de gases O_2/N_2 para los cardopoliarilenos mostrados en la Tabla 3.1. El límite “upper bound” sugerido por Robeson es incluido como referencia.

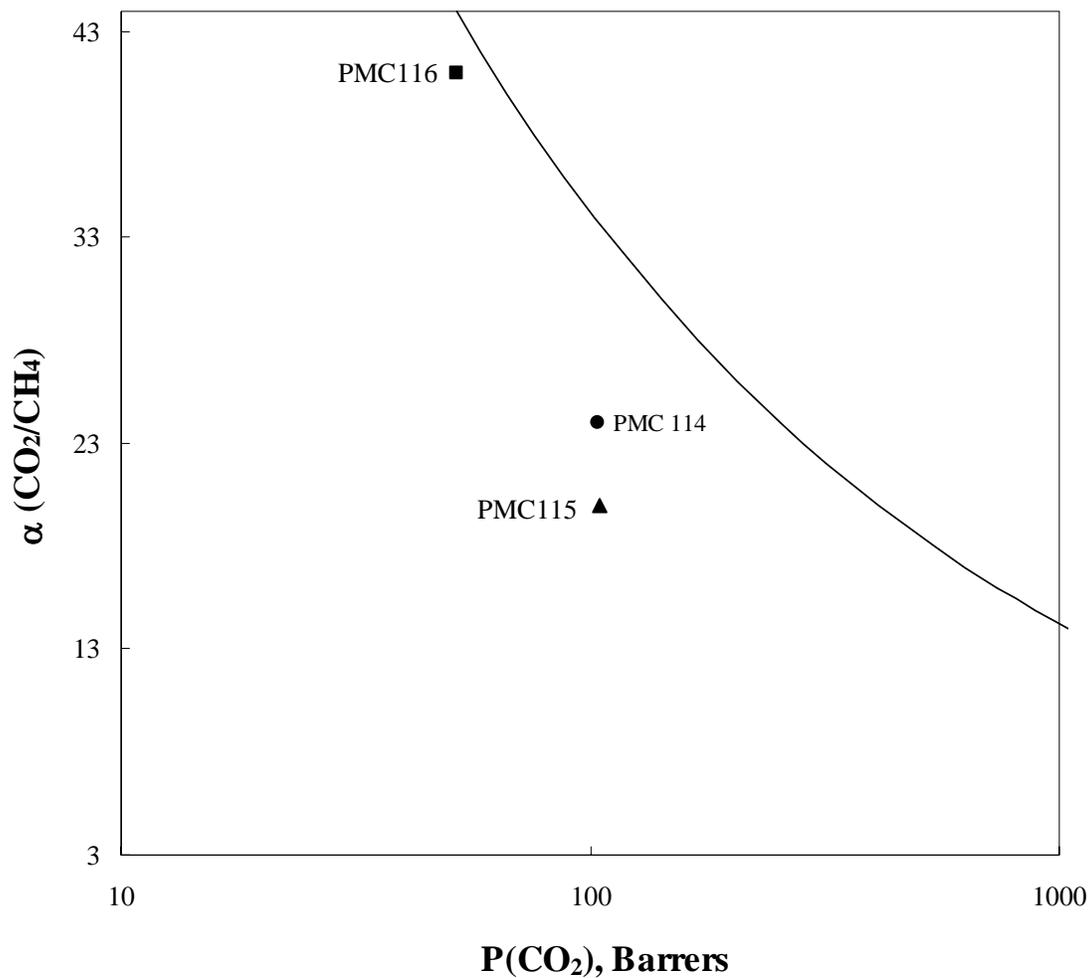


Figura 3.3. Selectividad vs permeabilidad del par de gases CO_2/CH_4 para los cardopoliarilenos mostrados en la Tabla 3.1. El límite “upper bound” sugerido por Robeson es incluido como referencia.

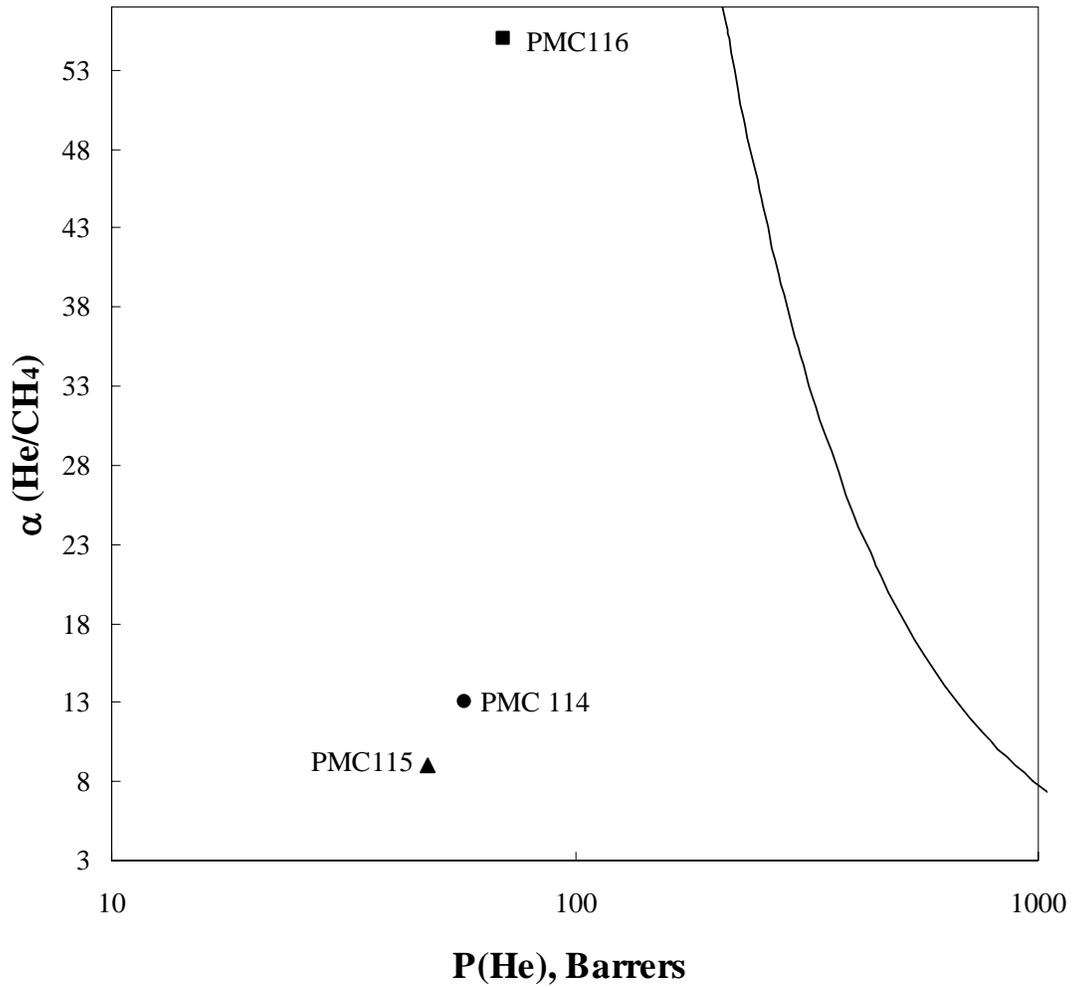


Figura 3.4. Selectividad vs permeabilidad del par de gases He/CH₄ para los cardopoliarilenos mostrados en la Tabla 3.1. El límite “upper bound” sugerido por Robeson es incluido como referencia.

3.4 ANIQUILACIÓN DE POSITRONES

La Tabla 3.5 muestra los tiempos de vida y las intensidades de los diferentes procesos de aniquilación de positrones para los polímeros estudiados en este trabajo. τ_1 y τ_2 corresponden al tiempo de vida de p-Ps y positrones libres respectivamente, mientras que τ_3 y τ_4 se relacionan con el tiempo de vida de o-Ps.

Tabla 3.5. Cuatro tiempos de vida e intensidades de la aniquilación de positrones de los polímeros estudiados en este trabajo

Polímero	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	τ_3 (ns)	τ_4 (ns)
PMC 114	0.0002 ± 0.002	0.3734 ± 0.004	1.0718 ± 0.095	2.8564 ± 0.0387
PMC 115	0.0002 ± 0.002	0.3637 ± 0.003	1.0674 ± 0.081	2.9819 ± 0.0338
PMC 116	0.0002 ± 0.002	0.3674 ± 0.004	1.0263 ± 0.171	2.8650 ± 0.0348
	I_1 (%)	I_2 (%)	I_3 (%)	I_4 (%)
PMC 114	12.50 ± 0.105	61.98 ± 0.770	8.63 ± 0.519	16.89 ± 0.559
PMC 115	13.82 ± 0.095	59.65 ± 0.688	8.92 ± 0.491	17.61 ± 0.460
PMC 116	13.93 ± 0.112	60.83 ± 0.788	8.86 ± 0.580	16.35 ± 0.531

Los resultados indican que la contribución de la aniquilación de o-Ps es relativamente alta en cada uno de los polímeros, resultando en dos principales tiempos de vida τ_3 y τ_4 . Ambos tiempos de vida describen la aniquilación de o-Ps en dos cavidades de distinto radio (una más pequeño que el otro). A partir de los resultados obtenidos en la Tabla 3.5 y empleando la relación propuesta por el modelo Tao-Eldrup^{3, 7, 8}, el valor de los diámetros así como el volumen de las cavidades del volumen libre se reportan en la Tabla 3.6:

Tabla 3.6. Diámetro y volumen de las cavidades de volumen libre calculados a partir de τ_3 y τ_4

Polímero	D_3 (Å)	D_4 (Å)	V_3 (Å ³)	V_4 (Å ³)
PMC 114	3.550	7.074	23.425	185.351
PMC 115	3.536	7.250	23.149	199.532
PMC 116	3.406	7.088	23.689	186.452

Es importante tener en cuenta que resulta difícil comparar de manera directa los resultados obtenidos de las pruebas de PALS con la fracción de volumen libre de los polímeros calculada con el tradicional método de Bondi, ya que proporcionan diferente tipo de información. En el caso específico del PMC 115, polímero con la mayor fracción de volumen libre, coincide que es el polímero con el mayor diámetro de las cavidades de volumen libre obtenido a partir de τ_4 , pero no es así para τ_3 . En el caso opuesto, el PMC 116 polímero con la menor fracción de volumen libre, tiene el menor diámetro de cavidades de volumen libre para τ_3 pero no para τ_4 .

Además es importante considerar que el modo en el cual el positrón percibe el ambiente que lo rodea, es diferente al modo en que lo hacen cada uno de los gases, puesto que es una especie muy reactiva y la escala a la cual interactúa con su medio es muy distinta, ya que su diámetro cinético es tan sólo de 1.06 Å (menos de la mitad del diámetro del He).

En la literatura común, se ha sugerido que la fracción total de o-Ps formados en el polímero (I_i), está relacionada con el número de cavidades de volumen libre en la matriz polimérica. Una manera empírica de determinar la fracción de volumen libre como porcentaje, se muestra en la siguiente ecuación: ^{7,9}

$$FFV (\%) = CV_i I_i \quad (3.2)$$

Donde V_i (en Å³) es el volumen de las cavidades de volumen libre calculado a partir del radio de una esfera (R_i) de la Ecuación (1.13); I_i (en %) es su respectiva intensidad y C , es una constante empírica de escalamiento que refleja la probabilidad de formación de o-Ps que no depende del volumen libre y generalmente es determinada con experimentos de presión-volumen-temperatura (PVT) por encima y debajo de la T_g .

En este estudio, no se determinó la constante de escalamiento C , pero Wang et al ^{10, 11} reportó un valor de 0.0018 para una serie de polímeros termofijos, y con fines únicamente comparativos se supuso dicho valor para un análisis en el presente trabajo. Por lo tanto, si se

considera que la *FFV* total es una propiedad aditiva, la Ecuación (3.2) queda expresada de la siguiente manera: ¹²

$$FFV (\%) = CV_3I_3 + CV_4I_4 \quad (3.3)$$

Aplicando la Ecuación (3.3), las *FFV* para cada tipo de cavidades, así como la total, de cada polímero, se muestran en la Tabla 3.7 y se observa que la tendencia en la *FFV* total para éstos, es la siguiente:

$$FFV_{TOTAL} (\%): PMC 115 > PMC 114 > PMC 116$$

Tabla 3.7. *FFV* calculada a partir τ_3 y τ_4 , así como la *FFV* total, producto de la contribución de ambos tiempos de vida

Polímero	<i>FFV</i> ₃ (%)	<i>FFV</i> ₄ (%)	<i>FFV</i> _{TOTAL} (%)
PMC 114	0.36	5.64	6.00
PMC 115	0.37	6.33	6.70
PMC 116	0.38	5.49	5.87

Los valores de fracción de volumen libre calculados a partir del método de contribución de grupos de Bondi y aquellos basados en la Ecuación empírica (3.3) usando los resultados obtenidos con PALS, son aproximaciones origen de diferentes definiciones y suposiciones. Por consiguiente, los valores estimados de *FFV* con estos métodos no pueden coincidir en magnitud, pero ambos métodos sí presentan la misma tendencia y pueden ser correlacionados entre si. Para esta serie de polímeros la *FFV* calculada con el método de Bondi es aproximadamente 2.5 veces mayor que la *FFV* calculada a partir de la Ecuación (3.3).

REFERENCIAS

- 1 Z. Wang, T. Chen y J. Xu, Gas Transport Properties of a Series of Cardo Polyarylethers, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 83, 791 (2002).
- 2 A. C. Puleo, N. Muruganandad y D. R. Paul, Gas Sorption and Transport in Substituted Polystyrenes, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, vol. 27, 2385 (1989).
- 3 Y. Yampolskii, I. Pinnau y B. Freeman, *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*, John Wiley & Sons, (2006).
- 4 W. J. Koros, M. R. Coleman y D. R. B. Walker, Controlled Permeability Polymer Membranes, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 22, 47, (1992).
- 5 J. M. Zienlinski, An Alternate Interpretation of Polymer/Solvent Jump Size Units for Free- Volume Diffusion Models, *Macromolecules*, vol. 29, 6044, (1996).
- 6 L. M. Robeson, Correlation of Separation Factor versus Permeability for Polymeric Membranes. *J. Membr. Sci.*, vol. 62, 165, (1991).
- 7 Y. C. Jean, P. E. Mallon y D. M. Schrader, *Principles and Applications of Positron & Positronium Chemistry*, Word Scientific Publishing, (2003).
- 8 F. Faupel, J. Kanzow y K. Günther-Schade, Positron Annihilation Spectroscopy in Polymers, *Materials Science Forum*, vols. 445-446, 219 (2004).
- 9 Y. C. Jean, Q. Deng y T. T. Nguyen, Free-Volume Hole Properties in Thermosetting Plastics Probed by Positron Annihilation Spectroscopy: Chain Extension Chemistry, *Macromolecules*, vol. 28, 8840 (1995).
- 10 Y. Y. Wang, H. Nakanishi, Y.C. Jean y T. C Sandreczki, Positron Annihilation in Amine-cured epoxy Polymers – Pressure Dependence, *J. Polym. Sci., B: Polym. Phys.*, vol 28, 1431 (1990).
- 11 Y. C. Jean, Q. Deng y T. T. Nguyen, Free-Volume Hole Properties in Thermosetting Plastics Probed by Positron Annihilation Spectroscopy: Chain Extension Chemistry, *Macromolecules*, vol. 28, 8840 (1995).
- 12 F. Peng, L. Lu, H. Sun, F. Pan y Z. Jiang, Organic-Inorganic Hybrid Membranes with Simultaneously Enhanced Flux and Selectivity, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, 2544 (2007).

CAPÍTULO 4

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se estudió el efecto de modificar sistemáticamente la estructura química de tres cardopoliarilenos en las propiedades de transporte de gases a través de sus películas y en el empaquetado eficiente de las cadenas poliméricas.

Estos polímeros, fueron sintetizados a partir de la reacción de *n*-metilisatina con diversos hidrocarburos aromáticos (bifenilo, terfenilo y fluoreno). Las polimerizaciones revelaron elevados pesos moleculares favoreciendo la capacidad del polímero para formar películas con excelentes propiedades mecánicas para ser sometidas al proceso de permeación de gases.

La temperatura de transición vítrea de los cardopoliarilenos, no fue perceptible por calorimetría diferencial de barrido a pesar de alcanzar temperaturas de descomposición, T_D , superiores a los 500°C, lo que los hace polímeros muy estables térmicamente.

En los difractogramas de rayos X, se observaron bandas anchas que abarcaron un gran intervalo de ángulos θ , indicando la naturaleza amorfa de éstos polímeros.

La sustitución de un grupo bifenilo por un grupo terfenilo en la cadena principal aumenta la longitud de la unidad repetitiva, reflejándose en un incremento en la fracción de volumen libre del polímero; mientras que al sustituir un grupo bifenilo por un grupo fluoreno, la fracción de volumen libre disminuye, mostrando que las cadenas poliméricas empacan de manera más efectiva.

Para los polímeros PMC 114 y PMC 115, el efecto de modificar la estructura química no provocó una variación significativa en las permeabilidades $P(i)$ y factores de separación ideal α_{ij} de los gases O₂, N₂, CH₄ y CO₂, aún y cuando las membranas poliméricas del PMC 115 tienen una mayor *FFV*. Sin embargo, la presencia del grupo fluoreno en el polímero

PMC 116 ocasionó una disminución en los coeficientes de permeabilidad y un incremento en las selectividades, al compararlo con los otros dos polímeros.

En el caso del gas He, el comportamiento típico de incrementar la permeabilidad al aumentar la *FFV* de un polímero no se cumplió para ésta serie de cardopoliarilenos. Este hecho hace suponer que existe la probabilidad de que el volumen libre del polímero esté conformado por cavidades aún más pequeñas que las esperadas, de tal modo que moléculas tales como el He pueden pasar por estas cavidades que incrementan la resistencia al flujo y por lo tanto, un aumento en la *FFV* no se vea reflejado en un incremento sino en una pérdida de permeabilidad.

Los resultados de PALS mostraron que la contribución de la aniquilación de o-Ps es relativamente alta en cada uno de los polímeros, resultando en dos principales tiempos de vida τ_3 y τ_4 , que describen la aniquilación de o-Ps en dos cavidades de distinto radio (una más pequeño que el otro).

Los valores de fracción de volumen libre, *FFV*, calculados a partir del método de contribución de grupos de Bondi y aquellos basados en los resultados obtenidos con PALS empleando ecuaciones empíricas, son aproximaciones origen de diferentes definiciones y suposiciones. Por consiguiente, los valores estimados de *FFV* con estos métodos no coincidieron en magnitud, pero ambos métodos sí presentaron la misma tendencia ($FFV_{\text{PMC 115}} > FFV_{\text{PMC 114}} > FFV_{\text{PMC 116}}$) y pueden ser correlacionados entre si. Para los cardopoliarilenos estudiados en el presente trabajo, la *FFV* calculada con el método de Bondi fue aproximadamente 2.5 veces mayor que la *FFV* calculada a partir de los resultados de PALS.

El polímero PMC 116 es aquel cuyas propiedades de permeabilidad y selectividad hacia los pares de gases O₂/N₂, CO₂/CH₄ y He/CH₄ son económicamente más atractivas, al ubicarse justo o muy cerca del límite superior “upper bound” observado por Robeson.

APÉNDICES

APÉNDICE A

VISCOSIDAD INHERENTE

La medida de la viscosidad en disoluciones diluidas de polímeros representa una de las técnicas más simples y útiles para caracterizar su alto peso molecular. Debido a su elevado tamaño en el seno de un disolvente, los polímeros tienen una gran capacidad de aumentar la viscosidad de cualquier líquido al disolverse en él, incluso a muy bajas concentraciones.^{1, 2, 3}

En modo general la viscosidad es una medida de la resistencia que oponen las moléculas de un líquido a ser desplazadas unas sobre otras cuando una determinada fuerza provoca una deformación el líquido.

Las viscosidades de las soluciones diluidas de polímeros se pueden medir adecuadamente mediante viscosímetros capilares. Variables como la temperatura y concentración de la solución son cuidadosamente controladas.

Lo anterior no es un método absoluto, pues la disolución de polímero debe ser previamente calibrada (midiendo un blanco, o en otras palabras el solvente puro). La medida consiste en determinar el tiempo necesario para que una cierta cantidad de la disolución pase por dos marcas señaladas en el capilar bajo la presión de su propio peso. En ese capilar, las moléculas cercanas a la pared viajan a velocidad inferior a las que van por el centro. Esa diferencia de velocidad crea rozamientos entre ellas lo que hace que el tránsito por el capilar sea más o menos difícil dependiendo de la viscosidad del fluido.^{1, 2}

La Figura A.1 muestra un viscosímetro Ubblohde. Este tipo viscosímetro es el más adecuado para realizar estas pruebas, puesto que no es necesario tener volúmenes exactos de solución para tener resultados reproducibles. La principal parte del lado izquierdo tiene una sección recta de capilar y una cavidad mucho más grande por encima de dicha sección. Dos marcas están inscritas; por arriba y por debajo de la cavidad. Del lado derecho se encuentra un

contenedor. La disolución se deposita dentro del contenedor y es conducida hasta la cavidad por succión.

El nivel superior del fluido debe estar por encima de la marca situada arriba de la cavidad, y el nivel inferior del mismo debe cubrir por completo el capilar. Antes de cualquier prueba, el viscosímetro tiene que estar completamente vertical y en un baño a temperatura controlada y homogénea.^{1,4}

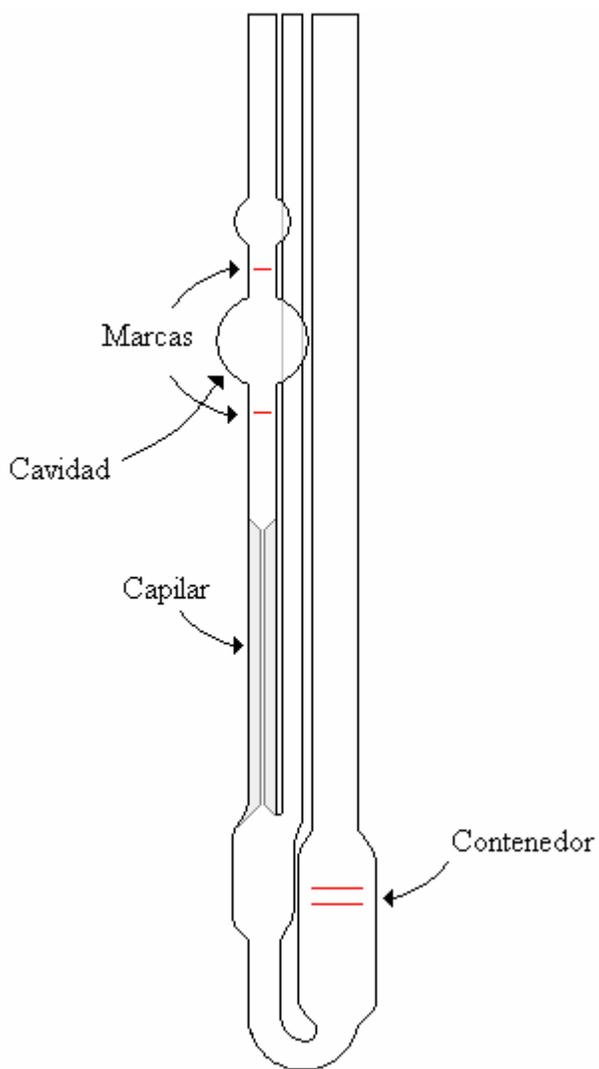


Figura A.1. Viscosímetro Ubbelohde.

La viscosidad relativa, misma que se definirse como la relación entre la viscosidad de la disolución y la viscosidad del solvente puro, puede expresarse a partir de los tiempos de caída como:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \quad (1)$$

donde t y t_0 representan los tiempos de caída de la disolución y del solvente puro respectivamente. En este caso se considera que el fluido es Newtoniano y que la densidad así como la caída de presión de la disolución a través del capilar son constantes.

La denominada viscosidad específica se define:

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (2)$$

y representa el aumento de la viscosidad atribuible al polímero. La relación η_{sp} / c donde c es la concentración de la disolución, expresada habitualmente en g de polímero por 100 ml de disolución, es una medida de la capacidad específica del polímero por aumentar la viscosidad relativa. El valor límite de esa relación es la llamada viscosidad intrínseca:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (3)$$

Otro término importante es la **viscosidad inherente**, expresada como:

$$\eta_{inh} = \ln \eta_r / c \quad (4)$$

y de cuyo valor límite también puede obtenerse la viscosidad intrínseca $[\eta]$.^{2, 3}

El solvente empleado para determinar la viscosidad inherente a 25°C de los polímeros estudiados en este trabajo fue n-metilpirrolidona (NMP), el cual registró un t_0 promedio de 81.207 s.

En la Tabla A.1 se reportan la concentración de la disolución polimérica, el tiempo de caída para cada una de ellas y la viscosidad de cada polímero.

Tabla A.1. Concentración de la disolución polimérica, tiempo de caída y viscosidad inherente de los polímeros estudiados en este trabajo

Polímero	c (g/dL)	t (s)	η_{inh} (dL/g)
PMC 114	0.2	94.697	0.768
PMC 115	0.2	94.460	0.756
PMC 116	0.2	91.333	0.588

REFERENCIAS

1. M. P. Steves, Polymer Chemistry, Oxford University Press, 2da Ed. (1990).
2. J. Areizaga, M. M. Cortázar y J. M. Elorza, Polímeros, Editorial Síntesis (2002).
3. J. I. Kroschwitz, Polymers: Polymer Characterization and Análisis, Enciclopedia Reprint Series (1990).
4. I. Teraoka, Polymer Solutions, Wiley-Interscience (2002).

APÉNDICE B

COLUMNA DE DENSIDAD VARIABLE

La densidad del polímero es un parámetro muy importante para su caracterización y está relacionada directamente con otros parámetros como la temperatura de transición vítrea y la cristalinidad, así como con la fracción de volumen libre.¹

La densidad de un polímero puede ser determinada a través de varias técnicas, tales como la picnometría, dilatometría y el uso de columnas de densidad variable.

Una columna de densidad variable se construye a partir de la inyección cuidadosa de una mezcla de dos soluciones miscibles de diferente densidad en el fondo de un tubo vertical. Cuando lo anterior es hecho de la manera correcta la densidad dentro de la columna se incrementa linealmente desde la parte superior hasta el fondo de la columna. La solución debe ser elegida bajo ciertos requerimientos: que cubra el rango de densidad deseado, que sea de preferencia incolora y de baja viscosidad y que no ataque o penetre al polímero.²

Pequeños trozos del material cuya densidad se desea conocer, se introducen desde la parte superior de la columna. Cuando en cierto nivel, la densidad del material iguala a la densidad del líquido éste deja de caer y entonces su posición es determinada. La columna cuenta con su propia escala, de este modo la posición del polímero es vista desde esa referencia.

La columna es calibrada para proporcionar una relación densidad versus distancia, lo anterior se logra introduciendo cuidadosamente pequeñas esferas de densidad conocida, las cuales se distribuyen a lo largo de la columna.

Es esencial que la columna se encuentre dentro de un baño a temperatura constante, debido a que la densidad de la solución y de las muestras poliméricas varía significativamente con la temperatura.

Preparación de Soluciones

Se prepararon dos soluciones de cloruro de zinc con diferentes densidades:

- 1100 ml una solución diluida A, con una densidad de 1.135 g/cm^3 y
- 900 ml de una solución concentrada B, con una densidad de 1.3717 g/cm^3 .

Ambas soluciones fueron desaseadas y filtradas para eliminar cualquier partícula insoluble.

Llenado de la columna

El esquema general de la columna de densidad variable se observa en la Figura B.1 y los aspectos a considerar para su llenado son los siguientes:

- Introducir un capilar para el llenado de la columna hasta que éste descansa en el fondo.
- Armar el resto de la columna usando una pequeña cantidad de grasa de silicón para unir las piezas esmeriladas, procurando que todas las válvulas de paso estén cerradas y conectar el agitador magnético, así como el termorregulador a una corriente eléctrica.
- Llenar los recipientes con las soluciones, abrir la válvula de paso entre ellos y permitir que las soluciones alcancen el equilibrio hidrostático (aproximadamente tomó 15 minutos alcanzar el equilibrio). Posteriormente abrir la válvula de paso que conecta con el tubo capilar.
- La columna se llena muy lentamente, en este caso en particular tomó alrededor de 5 horas.

- Una vez que la columna esté llena, apagar el agitador magnético y extraer cuidadosamente el capilar de la columna

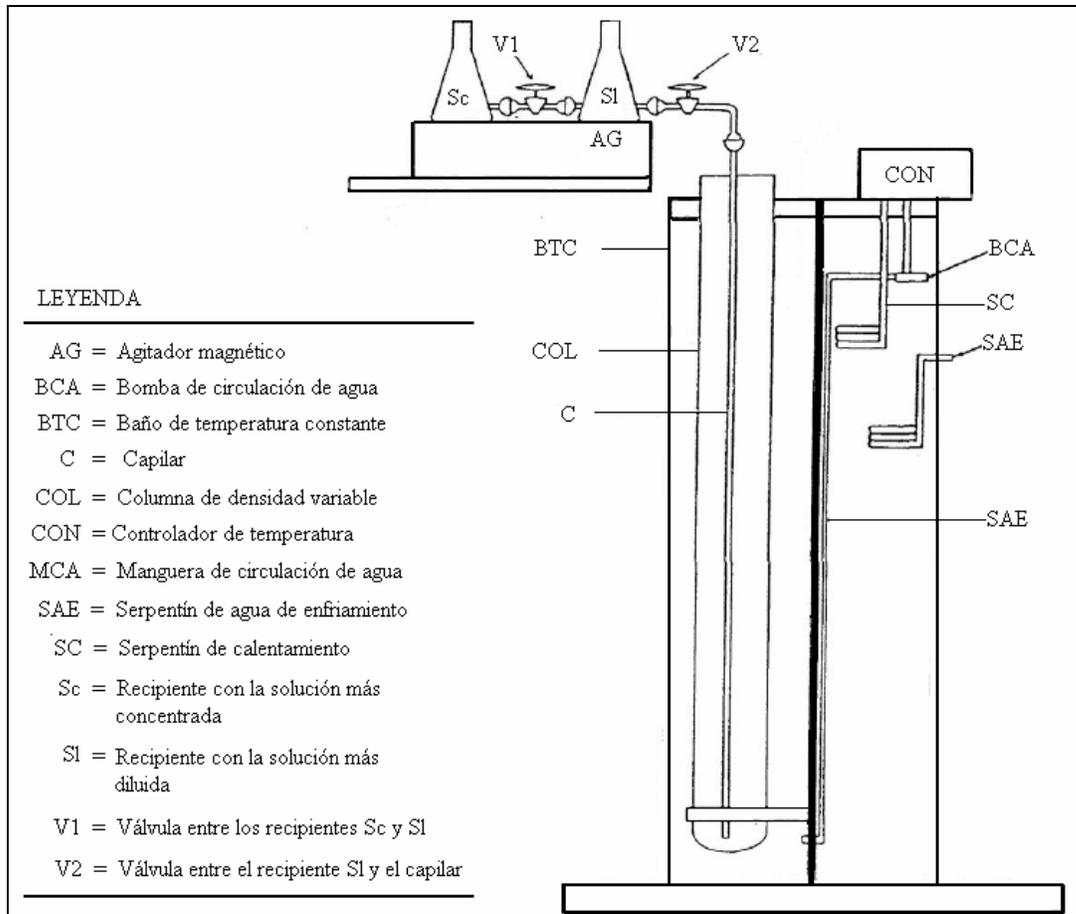


Figura B.1. Columna de densidad variable.

Calibración de la columna

- Seleccionar ocho esferas de densidad conocida para que cubran el rango de densidad de la columna, es importante asegurarse que estén muy limpias. Para el presente estudio, las esferas seleccionadas fueron las siguientes:

Esfera	Densidad (g/cm ³)
1	1.1100
2	1.1397
3	1.1695
4	1.1996
5	1.2253
6	1.2500
7	1.2750
8	1.3004

- Introducir las esferas, empezando con aquella que tenga la mayor densidad, previo a esto las esferas se humedecen con un poco de solución que haya sobrado del llenado de la columna.
- Las esferas se distribuyen a lo largo de la columna según su densidad.
- Finalmente, determinar la posición de cada esfera y preparar una grafica densidad versus distancia. (ver Figura B.2).

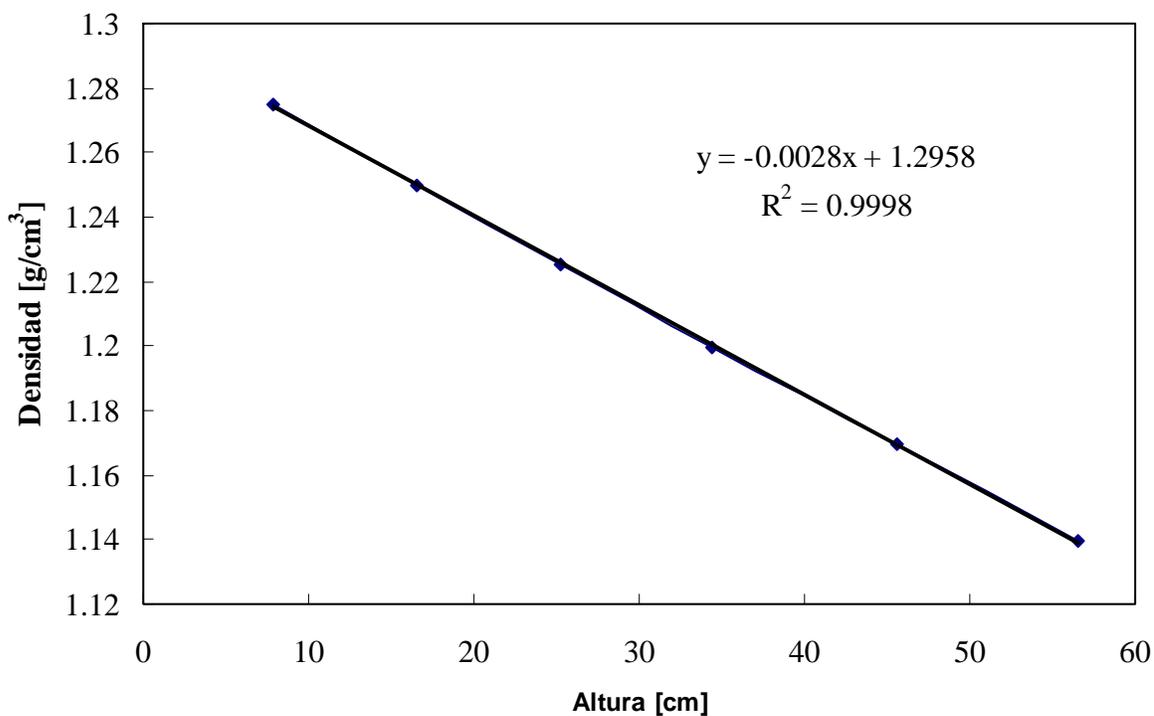


Figura B.2. Relación densidad vs distancia.

Densidad de las muestras

- Las muestras se depositan dentro de la columna. La mejor forma de identificarlas es a través de formas geométricas cuyo centro del volumen se reconozca con facilidad.
- Una vez que las muestras alcancen el equilibrio, sus posiciones (centros de volumen) se leen en la escala de la columna y su densidad es determinada directamente de la relación densidad vs distancia mostrada en la Figura B.2.
- Con el fin de verificar los datos experimentales, la posición de las esferas y de los polímeros se vuelve a leer de la columna durante 5 días consecutivos.

REFERENCIAS

1. M. Mulder, Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, (1991).
2. D. I. Brower, An Introduction to Polymer Physics, Cambridge, (2002).
3. Techne Instruction Manual, DC-1 and DC-4 Density Columns USER'S MANUAL.

APÉNDICE C

ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICOS

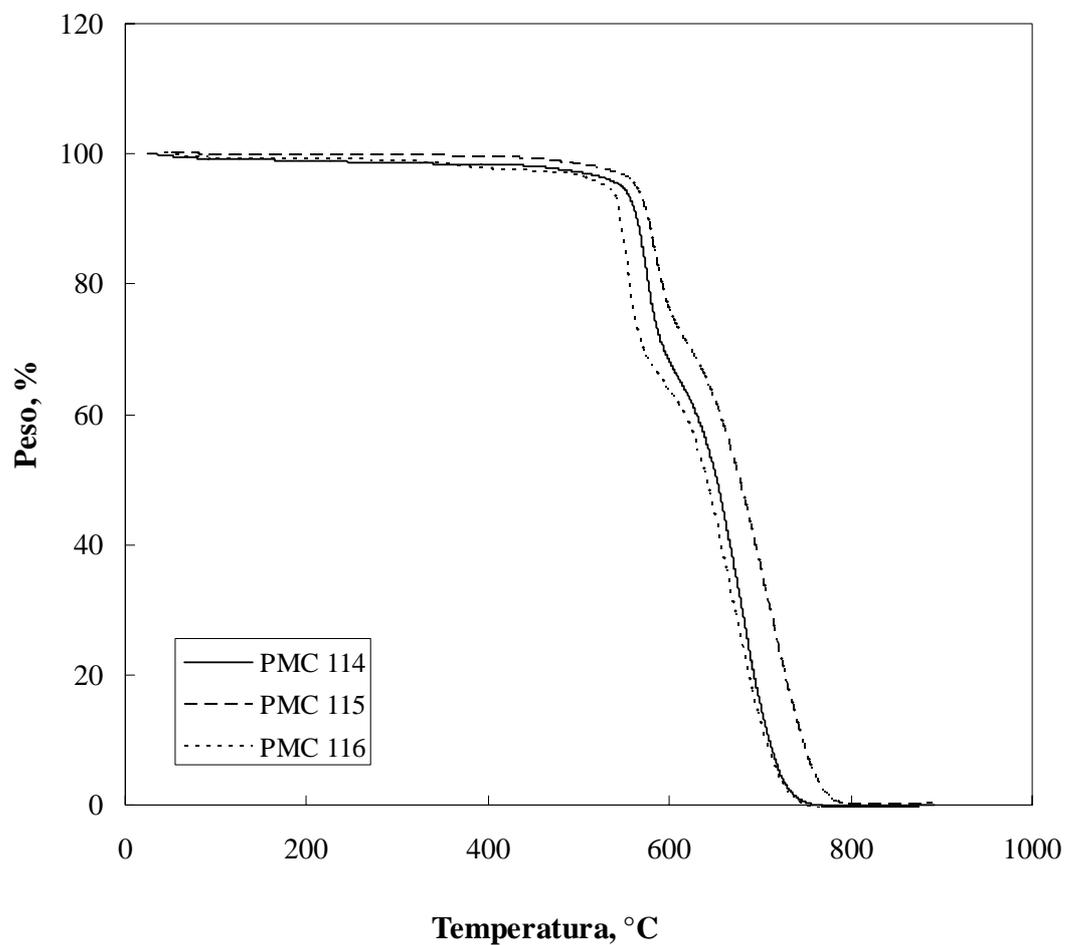


Figura C.1. Termograma de TGA para los cardopoliarilenos estudiados en este trabajo.

APÉNDICE D

ANÁLISIS DE RAYOS X

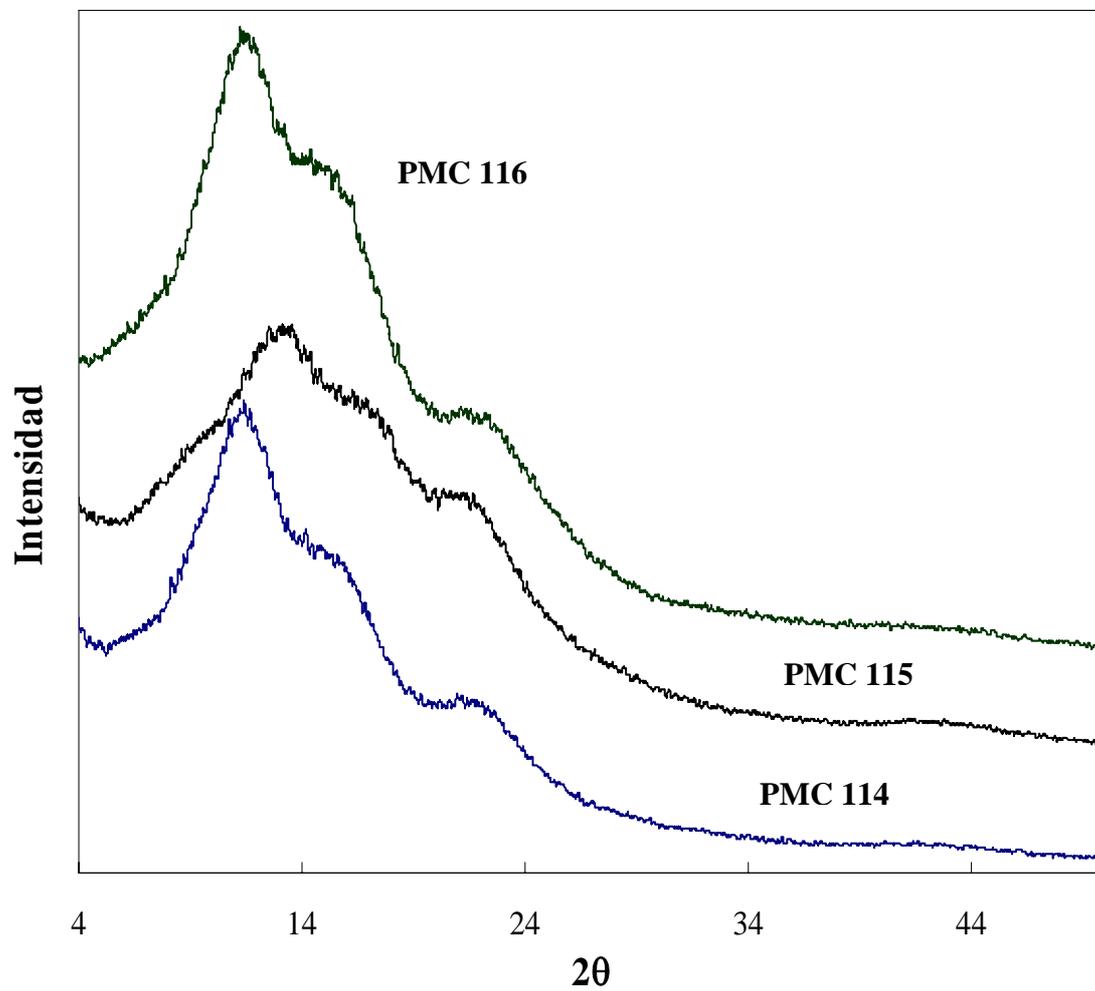


Figura D.1. Espectros de rayos x para los polímeros estudiados en este trabajo.

APÉNDICE E

CÁLCULO DE FRACCIÓN DE VOLUMEN LIBRE

En la Tabla E.1, se observan los datos del volumen de van der Waals V_w , para diferentes grupos moleculares reportados por van Krevelen¹ y empleados para estimar a través de contribución de grupos, el volumen ocupado a 0 K V_0 , del monómero principal (Ver Figura E.1).

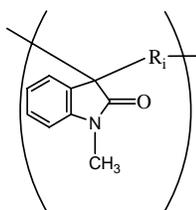
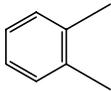
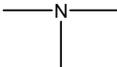
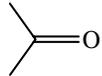
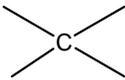


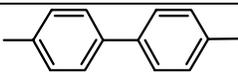
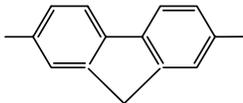
Figura E.1. Monómero principal.

Tabla E.1. Volumen de van der Waals reportados por van Krevelen para diferentes grupos moleculares

Grupo	V_w [cm ³ /mol]
	43.32
	13.67
	4.33
	11.7
	3.33

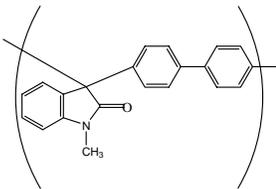
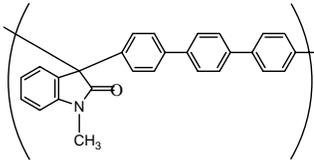
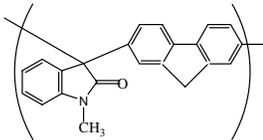
A partir de la Tabla E.1, el estimado del volumen de van der Waals para el monómero principal es de $76.35 \text{ cm}^3/\text{mol}$. De modo similar, se determina el volumen de van der Waals para los hidrocarburos aromáticos R_i , mismos que son reportados en la Tabla E.2.

Tabla E.2. Volumen de van der Waals para los hidrocarburos aromáticos

R_i	V_w [cm^3/mol]
	86.64
	129.96
	91.83

Finalmente el volumen de van der Waals para cada polímero estudiado en el presente trabajo se muestran en la Tabla E.3.

Tabla E.3. Volumen de van der Waals para cada polímero estudiado en el presente trabajo

Nomenclatura	Estructura Química	V_w [cm^3/mol]
PMC 114		162.99
PMC 115		206.31
PMC 116		168.18

En la Tabla E.4, el volumen ocupado V_0 [cm³/gmol] se divide entre el peso molecular de la unidad repetitiva M_w [g/gmol] para cada polímero.

Tabla E.4. Volumen ocupado para los polímeros estudiados en este trabajo

Polímero	Mw [g/gmol]	$V_0 = 1.3V_w$ [cm³/gmol]	V_0 [cm³/g]
PMC 114	297.33	211.887	0.712
PMC 115	373.42	268.203	0.718
PMC 116	309.34	218.634	0.706

Finalmente a partir de los valores experimentales de densidad, es posible calcular la fracción de volumen libre FFV , para cada uno de los polímeros caracterizados.

Tabla E.5. Densidad y fracción de volumen libre para los polímeros estudiados en este trabajo. V es el volumen específico o inverso de la densidad

Polímero	Densidad [g/cm³]	$FFV = \frac{V - V_0}{V}$
PMC 114	1.185	0.156
PMC 115	1.167	0.162
PMC 116	1.203	0.150

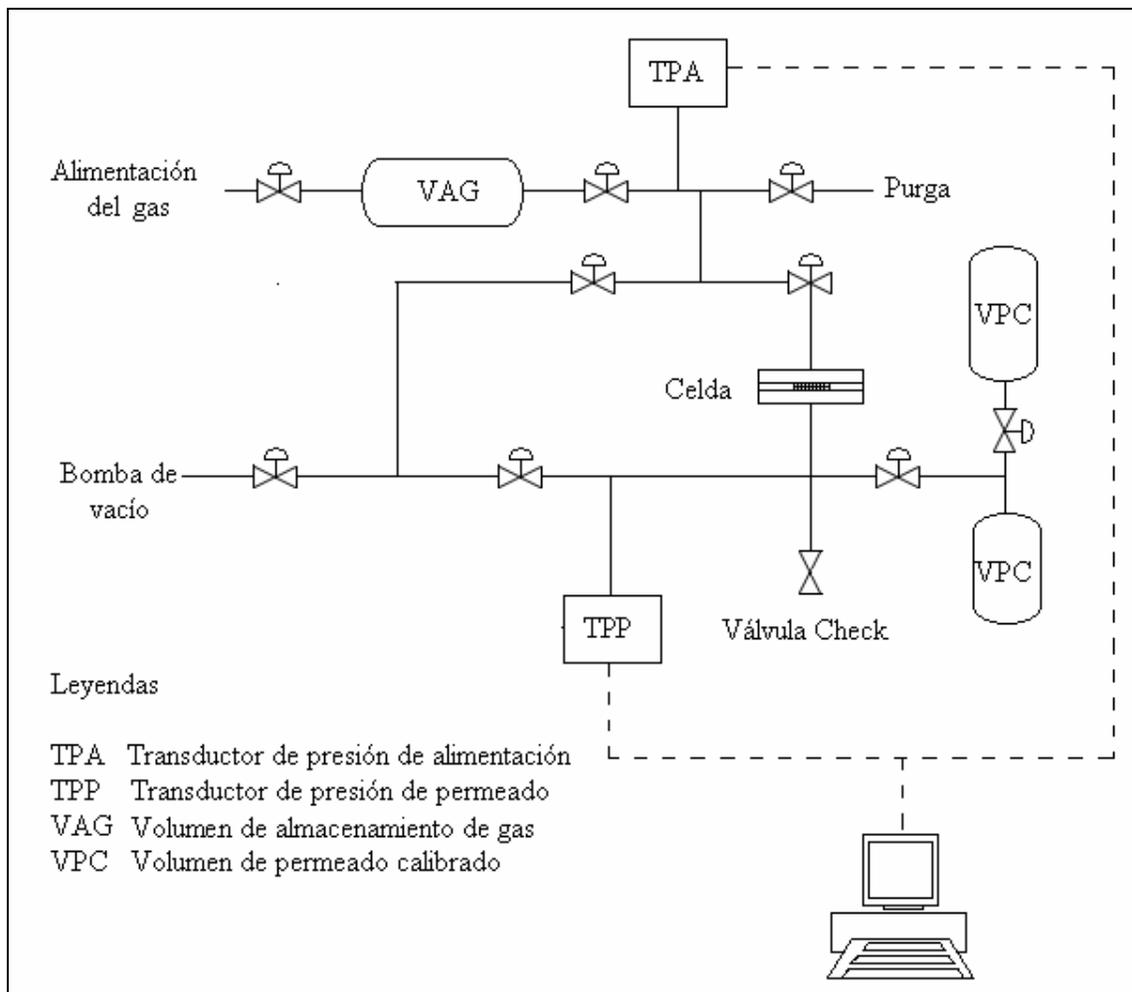
REFERENCIAS

1. D. W. Van Kralen, Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions, Elsevier, (1976).

APÉNDICE F

DIAGRAMA DEL EQUIPO DE PERMEACIÓN

La Figura F.1 muestra el diagrama del equipo de permeación de gas construido para fines de este trabajo.



APÉNDICE G

ESPECTRO DE PALS

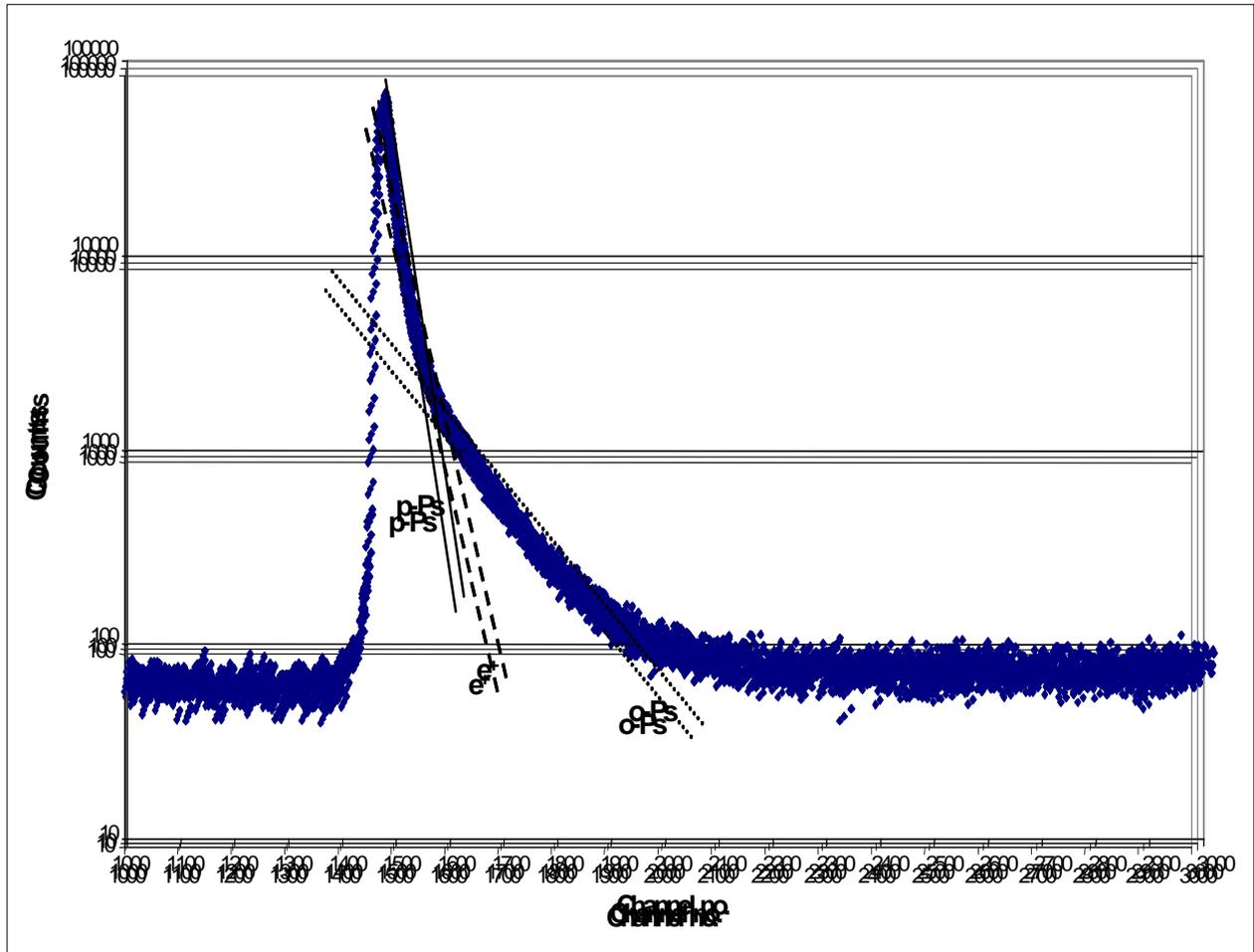


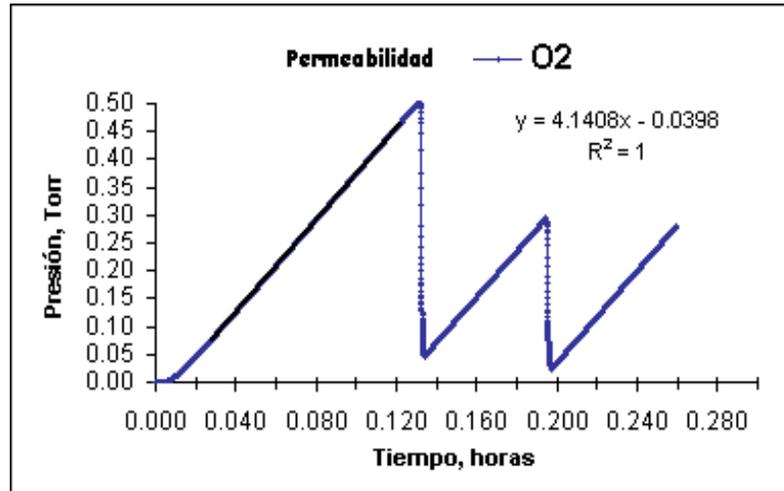
Figura G.1. Espectro típico de PALS.

MEMORIA DE CÁLCULO

Fecha	Gas	Polímero	
06-Oct-06	O2	PMC114	
diámetro, cm	área, cm ²	espesor, mm	volumen, cm ³
0.72	0.41	43.4	34.2

T [°C] = 35 ± 2

P [atm] = 4.10



I.Q. Suzanne Sánchez García
Grupo polímeros
Universidad Iberoamericana

Tiempo		Presión	
		Superior	Inferior
ms	horas	Torr	Torr
0	0	3111.7	0
99	0.0000275	3109.7	0
189	0.0000525	3108.1001	0
268	7.444E-05	3107.6001	0
348	9.667E-05	3063.5	0.0001
439	0.0001219	2627.2	0
540	0.00015	2503.6001	0.0001
619	0.0001719	2519.3	0.0001
719	0.0001997	2544.6001	0
818	0.0002272	2570.5	0
919	0.0002553	2596.3	0.0001
1019	0.0002831	2620.1001	0

	dp/dt			P ₂ (Prom.)	Permeabilidad
	experimental	fuga	GAS	Torr	Barrers
1	4.144	0.009658	4.134	3201.7	15.2032
2	4.079	0.009658	4.069	3070.2	15.6057
3	4.130	0.009658	4.120	3074.8	15.7765
PROM				3115.6	15.5285

Time lag	0.0096	h	4⊕	0.2600		
	0.5767	min	8⊕	0.2984		
	34.6	seg		Primer secuencial		Segundo secuencial
	4⊕	0.0384	h	4⊕	0.1400	4⊕ 0.2100
	8⊕	0.0769	h	8⊕	0.1784	8⊕ 0.2484
	4⊕	0.0384	h	4⊕	0.0384	4⊕ 0.0384