

MEMORIA FINAL

Título del Proyecto: Caracterización de la difusión de gases contaminantes en membranas poliméricas con resonancia magnética nuclear.

Investigador responsable: Dr. Leoncio Garrido Fernández, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC.

Objetivo

El objetivo principal de la investigación propuesta era:

desarrollar la técnica de RMN para caracterizar la difusión molecular en membranas de materiales poliméricos avanzados diseñadas para la separación de gases contaminantes, en el Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC.

Este objetivo se ha cumplido sin ninguna modificación, como lo demuestran los resultados que se describen en la siguiente sección. No obstante, es necesario señalar que la realización de los trabajos para alcanzar el objetivo propuesto se prolongó más tiempo del anticipado debido, principalmente, a las dificultades técnicas encontradas durante la instalación y puesta a punto del equipamiento de RMN con componentes de última generación (Figura 1). Actualmente, esta instalación es única en España.

Resultados

Después de calibrar el equipo, se procedió al estudio de la difusión en varios polímeros. Específicamente, se realizaron los trabajos correspondientes para la determinación de coeficientes de difusión, D , de CO_2 , marcado en ^{13}C , en películas delgadas preparadas a partir de polietileno (PE) y poli[carbonato de bisfenol A-co-carbonato de difenol-4,4'-(3,3,5-trimetilciclohexilideno)] (PC). Previamente, se completó la instalación y puesta a punto de la estación de vacío y llenado con gas CO_2 de los tubos de alta presión con el material polimérico objeto de estudio (Figura 2). Esta instalación permite evacuar el aire del sistema e introducir el gas de interés hasta alcanzar la presión (concentración de gas) deseada.

En primer lugar se estudió la influencia de la concentración en la medida de D . Para ello, se determinó D en policarbonato a presiones comprendidas entre 2 y 7 bares, utilizando la técnica de RMN de "pulsed field gradient" (pulsos de gradiente de campo magnético). En la Figura 3 se ilustran los datos correspondientes a la medida D en policarbonato a una presión de 6,0 bares y una temperatura de 298 K. Se comprobó que el fenómeno de la difusión de CO_2 en este polímero no se ajustaba a un modelo exponencial simple, como se observa en fluidos libres, sino a una función del tipo:

$$S(g) = S(0) \exp [-(D b)^{\beta}]$$

dónde $S(g)$ y $S(0)$ representan la intensidad de la señal en presencia de un gradiente de campo g y 0 , respectivamente; D es el coeficiente de difusión; $b = (\gamma \delta g)^2 (\Delta - \delta/3)$ (γ es la constante giromagnética del núcleo observado, δ es la duración del pulso de gradiente, g es la amplitud del gradiente y Δ es el tiempo de difusión), y β es un parámetro que, en nuestro caso, representa la amplitud de la distribución de valores de D . Así, para un sistema homogéneo (fluido libre) $\beta = 1$. En nuestro caso se comprobó que

β era igual a 0,94 para el CO₂ libre. La desviación del valor ideal unitario se atribuye a que el gas está confinado en un tubo de dimensiones finitas.

Los resultados de las medidas de RMN de difusión de CO₂ en PC se resumen en la Tabla 1 y muestran que los valores de D y β son independientes de la concentración, al menos en el intervalo de presiones estudiado. Asimismo, el valor obtenido de β (0,61; desviación estándar, D.E.=0,04) indica que el entorno de las moléculas de gas en el polímero es heterogéneo.

También se estudió la difusión de CO₂ en PE en condiciones experimentales similares a las empleadas para el estudio en PC (ver Tabla 2). No se apreciaron diferencias significativas entre los valores del coeficiente de difusión medidos en PE y PC. Por otra parte, los valores de β parecen indicar que la distribución de los valores de coeficientes de difusión en PC es más amplia que en PE o, en otras palabras, que el entorno molecular del CO₂ en el PC es más heterogéneo que en el PE.

Los coeficientes de difusión determinados a partir de medidas de permeabilidad son inferiores a los medidos con RMN. Específicamente, los valores hallados de D fueron de $6,86 \cdot 10^{-11}$ y $3,26 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para PE y PC, respectivamente. Esta discrepancia puede atribuirse a las características intrínsecas de cada método de medida. En el método de RMN, la determinación de D se realiza en condiciones de equilibrio y refleja, principalmente, la difusión del gas en las cavidades o volumen libre del polímero en un tiempo determinado (tiempo de difusión Δ) casi instantáneo, mientras que la determinación de D a partir de medidas de permeabilidad no se realiza en condiciones de equilibrio y siendo el factor limitante el transporte molecular del gas entre las cavidades existentes en el sistema polimérico.

En conclusión, se ha desarrollado y puesto a punto la técnica de medidas de difusión por RMN en nuestro laboratorio para la determinación de coeficientes de difusión de fluidos, en general, y gases en materiales poliméricos, en particular. Esta técnica permite obtener información del fenómeno de difusión de gases en polímeros a nivel molecular, que complementa a la obtenida por otros métodos de medida empleados en nuestro laboratorio. Se anticipa que la utilización de la técnica de RMN implementada permitirá comprender mejor el fenómeno de la difusión de gases en polímeros y facilitará el proceso de selección de estos materiales para el diseño y la preparación de membranas para la separación de gases.

Tabla 1. Coeficientes de difusión de $[^{13}\text{C}]\text{O}_2$ en poli[carbonato de bisfenol A-co-carbonato de difenol-4,4'-(3,3,5-trimetilciclohexilideno)]a diferentes presiones y temperatura de 298 K.

Presión (bar)	D ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	β
7,8	$5,4 \cdot 10^{-10}$	0,57
6,0	$6,1 \cdot 10^{-10}$	0,59
4,3	$4,3 \cdot 10^{-10}$	0,66
2,6	$6,0 \cdot 10^{-10}$	0,64

Tabla 2. Coeficientes de difusión de $[^{13}\text{C}]\text{O}_2$ en polímeros determinados por RMN a diferentes tiempos de difusión, Δ , y temperatura de 298 K.

Polímero	Δ (ms)	D ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	β
Policarbonato (7.8 bares)	7,0	$5,4 \cdot 10^{-10}$	0,57
Policarbonato (7.8 bares)	14,0	$8,5 \cdot 10^{-10}$	0,40
Polietileno (5 bares)	7,0	$3,5 \cdot 10^{-10}$	0,77
Polietileno (5 bares)	14,0	$4,9 \cdot 10^{-10}$	0,65

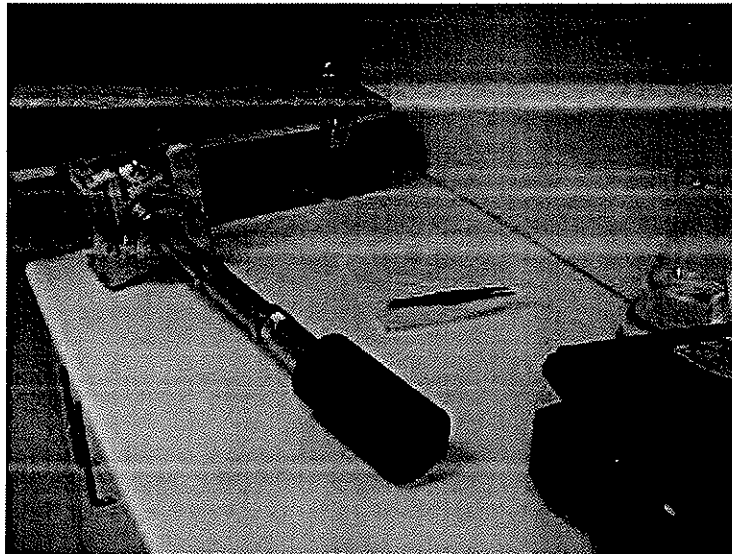


Figura 1. Sonda de RMN para la medida de coeficientes de difusión de fluidos. La sonda dispone de una bobina capaz de generar un gradiente en el campo magnético de 2.000 Gauss/cm y dos antenas de radiofrecuencia de 5 y 10 mm de \varnothing que detectan las frecuencias de protón (400,13 MHz) y carbono-13 (100,16 MHz) , respectivamente, en un campo magnético externo de 9,4 T.

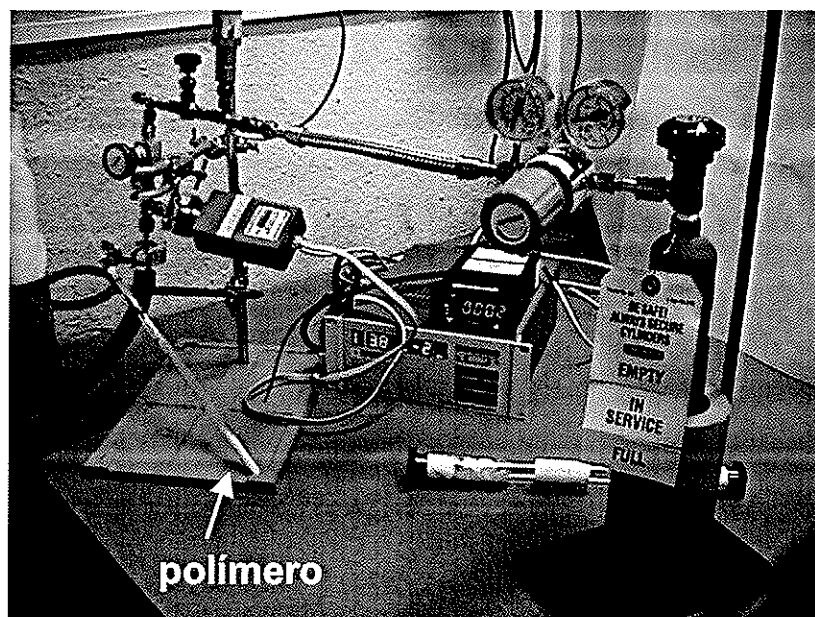


Figura 2. Instalación de vacío y llenado de gas marcado con un isótopo visible en espectroscopia de RMN, en el caso presente $[^{13}\text{C}]\text{O}_2$. El material polimérico se aloja en el interior de un tubo de 10 mm \varnothing diseñado para contener gases hasta una presión de 15 atmósferas.

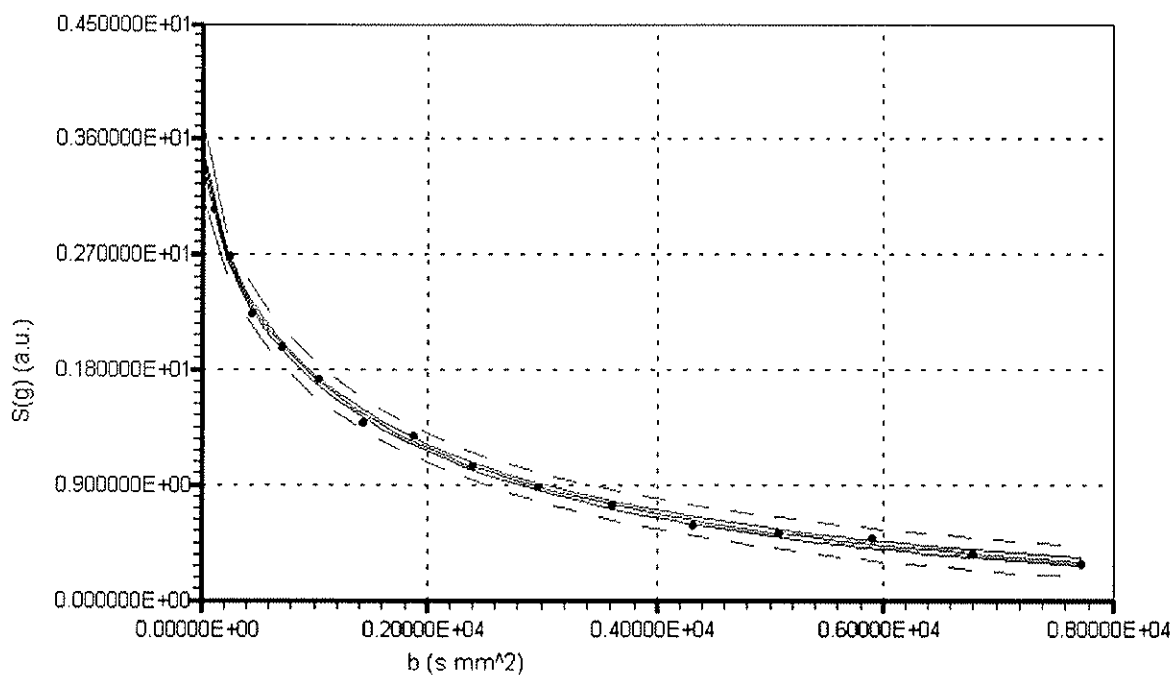


Figura 3. Representación gráfica de la variación de la intensidad de la señal de ^{13}C RMN en función del gradiente de campo magnético correspondiente a $[^{13}\text{C}]\text{O}_2$ (presión de 6,0 bares) en una muestra de poli[carbonato de bisfenol A-co-carbonato de difenol-4,4'-(3,3,5-trimetilciclohexilideno)] a una temperatura de 298 K. La línea continua representa el mejor ajuste a la función exponencial que se indica con un intervalo de 95% de confianza (línea discontinua).

Título del Proyecto: Caracterización de la difusión de gases contaminantes en membranas poliméricas con resonancia magnética nuclear.

Investigador responsable: Dr. Leoncio Garrido Fernández, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC.

RESUMEN

El diseño de nuevas membranas poliméricas con propiedades óptimas para transporte selectivo de gases requiere un conocimiento íntimo de la relación entre la estructura macromolecular y las propiedades de interés. Las medidas de difusión de resonancia magnética nuclear (RMN) permiten determinar el coeficiente de difusión y caracterizar el entorno molecular del agente difusor. Así, en la investigación propuesta se la realización de los trabajos correspondientes para la determinación de los coeficientes de difusión, D , de CO_2 , marcado en ^{13}C , en películas delgadas preparadas a partir de polietileno (PE) y poli[carbonato de bisfenol A-co-carbonato de difenol-4,4'-(3,3,5-trimetilciclohexilideno)] (PC). Los resultados mostraron que el valor de los coeficientes de difusión de CO_2 en PE y PC era independiente de la concentración e igual a $4,2$ y $5,45 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, respectivamente, al menos en el intervalo de presiones estudiado. Por otra parte, se observó que los coeficientes de difusión determinados a partir de medidas de permeabilidad eran inferiores a los medidos con RMN. Específicamente, los valores hallados de D fueron de $6,86 \cdot 10^{-11}$ y $3,26 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para PE y PC, respectivamente. Esta discrepancia puede atribuirse a las características intrínsecas de cada método de medida. En el método de RMN, la determinación de D se realiza en condiciones de equilibrio y refleja, principalmente, la difusión del gas en las cavidades o volumen libre del polímero en un tiempo determinado (tiempo de difusión Δ) casi instantáneo, mientras que la determinación de D a partir de medidas de permeabilidad no se realiza en condiciones de equilibrio y siendo el factor limitante el transporte molecular del gas entre las cavidades existentes en el sistema polimérico. Se anticipa que la utilización de la técnica de RMN implementada permitirá comprender mejor el fenómeno de la difusión de gases en polímeros y facilitará el proceso de selección de estos materiales para el diseño y la preparación de membranas para la separación de gases.