



Facultad de Ciencias



Universidad de Valladolid

MÁSTER DE FÍSICA DE MATERIALES
2023-2024

Laboratorio de Polímeros

Facultad de Ciencias

POLICONDENSACIÓN INTERFACIAL. SÍNTESIS NYLON 6,10.

FORMACIÓN DE MEMBRANA POR INVERSIÓN DE FASE

AUTOR: GINÉS GONZÁLEZ GUIRADO

Contents

1	Policondensación interfacial. Síntesis de Nylon 6,10.	1
1.1	Introducción	1
1.2	Objetivo experimental	2
1.3	Materiales	2
1.4	Procedimiento experimental	2
1.5	Resultados y conclusiones	2
2	Formación de membrana por inversión de fase	3
2.1	Introducción	3
2.2	Objetivo experimental	4
2.3	Materiales	5
2.4	Procedimiento experimental	5
2.4.1	Creación de filme mediante VIPS	5
2.4.2	Creación de membranas porosas mediante NIPs	6
2.5	Resultados y conclusiones	10
	References	11

1 Policondensación interfacial. Síntesis de Nylon 6,10.

1.1 Introducción

Una reacción de polimerización es la unión de monómeros, generando una macromolécula, es decir, una molécula de dimensiones muy grandes y gran peso molecular. Existen polímeros naturales como la celulosa, el almidón, las proteínas o el ADN. Además, se pueden crear en los laboratorios polímeros artificiales, como los plásticos (PET, PVC, ...), tejidos textiles como el Nylon o poliésteres. Estos materiales tienen una gran utilidad en la sociedad actual, debido a sus excepcionales prestaciones y facilidad de industrialización.

El Dr W.H. Carothers clasificó las reacciones de polimerización en dos tipos básicos:

1. Por adición: Son reacciones que suelen involucrar iones o radicales libres. Son comunes y extremadamente rápidas en compuestos con dobles enlaces. Además, no se generan subproductos en la reacción.
2. Por condensación: Ocurre con moléculas polifuncionales, con más de un grupo reactivo, para producir una macromolécula polifuncional. Generalmente en estas reacciones se elimina una pequeña molécula como puede ser el agua.

El Nylon es un polímero sintético perteneciente a la familia de las poliamidas, presentando grupos amida (-NHCO-) en los monómeros, como se muestra en la Figura 1:

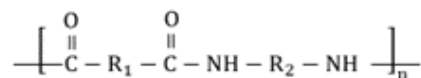


Figure 1: Monómero de Nylon.

Sus principales características son la dureza, capacidad de amortiguación, resistencia química y térmica. Debido a estas propiedades, tiene un gran número de aplicaciones en la industria como textiles, otro tipo de fibras, cuerdas de guitarra, piezas de coches y máquinas, entre otras.

El proceso de síntesis se produce a partir de una diamina y un diácido o dicloruro de ácido. El caso específico del nylon 6,6 (desarrollado por W. H. Carothers [1]), resulta de la reacción entre hexametildiamina y ácido adípico o cloruro de adipolilo, como se muestra en la Figura 2:

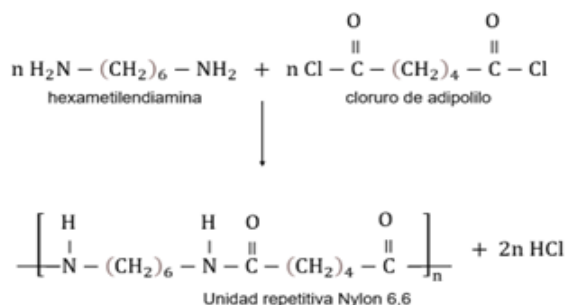


Figure 2: Monómero de Nylon.

En el laboratorio, es fácil producir nylon a través de polimerización interfacial. Consiste en disolver un ácido o cloruro de ácido en un disolvente orgánico, inmiscible en agua, mientras que la diamina se disuelve en una solución acuosa. De esta forma, la reacción transcurre en la interfase de las dos disoluciones.

1.2 Objetivo experimental

El objetivo de este experimento es la sintetización de nylon 6,10 en forma de fibra mediante una reacción interfacial.

1.3 Materiales

Los materiales utilizados para el desarrollo de la experiencia, con las medidas de seguridad necesarias (gafas y guantes), han sido:

- Vasos de precipitados, 1 agitador, 1 probeta de 25 ml, pinzas, varilla de vidrio.
- Reactivos: hexametildiamina, cloruro de sebacoilo e hidróxido sódico.
- Disolventes: hexano, agua y acetona.

1.4 Procedimiento experimental

Se preparan 250 ml de una disolución 0.4 M de hidróxido sódico en agua y se añaden 0.01 moles de hexametildiamina. Además, se preparan 250 ml de una disolución 0.1 M de cloruro sebacoilo en hexano.

Sobre la disolución de ácido, se añade con precaución la disolución de diamina por el borde del vaso de precipitado, de forma que se pose sobre la superficie de la disolución de cloruro de ácido, sin que se sumerja ninguna gota, ya que se produciría la reacción en esa gota y sería material perdido para producir el hilo. Entonces, el nylon se va formando en la interfase de las dos disoluciones. A continuación, se coge con unas pinzas y se procede a su extracción enrollándolo con una varilla de vidrio, evitando que contacte con las paredes del vaso como se muestra en la Figura 3. El procedimiento de extracción continua hasta que la fibra se rompa o se agoten los reactivos.

Una vez extraído el polímero se lava con agua y, posteriormente, con una disolución de acetona al 50% en agua. Finalmente, se deja secar al aire.

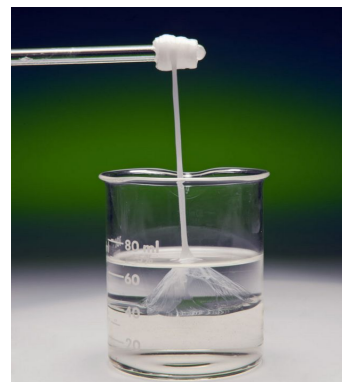


Figure 3: Extracción de Nylon por policondensación interfacial. Imagen adaptada de [2].

1.5 Resultados y conclusiones

Mediante esta experiencia, se ha logrado obtener nylon 6,10 a través de una reacción de polimerización interfacial. Esta técnica de síntesis es fácil de realizar en un entorno de laboratorio, lo que permite investigar las reacciones de polimerización mediante el uso

de mezclas inmiscibles. Además, se podría implementar industrialmente de una forma similar, para obtener grandes cantidades de polímero.

2 Formación de membrana por inversión de fase

2.1 Introducción

La inversión de fases es un fenómeno químico utilizado en la fabricación de membranas artificiales. Se realiza eliminando el disolvente de una solución de polímero líquido, dejando una membrana sólida y porosa.

Es el método más común utilizado en la fabricación de membranas de filtración o separación. En este caso, el método de inversión de fases depende del tipo de polímero utilizado y del disolvente usado para disolver el polímero. Existen 5 tipos de procesos de formación de membranas que se pueden realizar:

1. **Non-solvent induced phase separation (NIPs):** Este método implica disolver un polímero en un disolvente, luego agregar un no-solvente para inducir la separación de fases. El proceso empieza por la formación de una disolución homogénea de polímero. Entonces, la disolución se extiende como un film en un soporte (**casting**), para la formación de membranas planas, o se extruye (**spinning**), para la formación de fibras huecas. A continuación, la disolución se introduce en otra disolución que actúa como no-disolvente, generalmente agua, una disolución acuosa o un alcohol, produciéndose el proceso de inversión de fase. La formación de membranas ocurre cuando el no-solvente es miscible con el disolvente pero no disuelve el polímero, resultando en una estructura porosa que define la membrana.

Es el proceso más utilizado en la industria para la formación de membranas de separación, que se suelen utilizar para nanofiltración y ósmosis inversa. El esquema que se muestra en la Fig. 4, describe el método de inversión de fase mediante un diagrama de fase ternario. Algunos factores que determinan la membrana final son:

- Concentración y propiedades del polímero
- Elección del disolvente/no-disolvente
- Parámetros del proceso de casting o spinning (temperatura, velocidad, ...)
- Presencia de otros componentes en la disolución (sales, disolventes, ...)

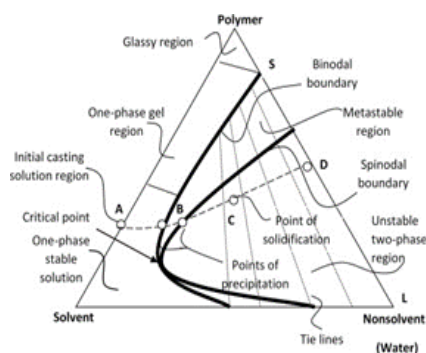


Figure 4: Proceso de inversión de fase de material polimérico. Imagen adaptada de [3].

En la Figura 5, se representan dos diagramas de fase ternarios para la formación de diferentes estructuras poliméricas.

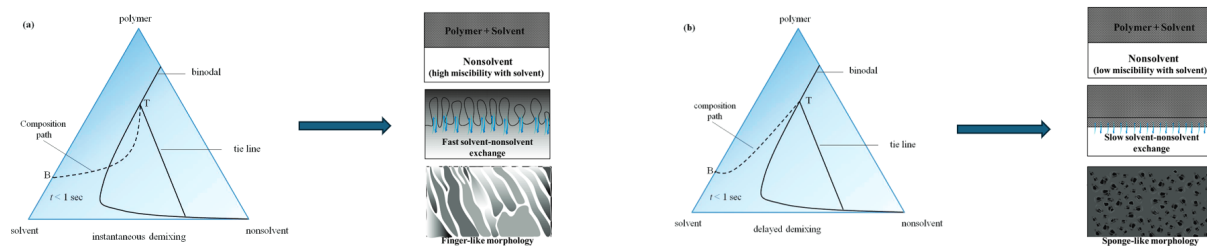


Figure 5: Formación de diferentes estructuras poliméricas dependiendo del proceso. Imagen adaptada de [4] y [5].

2. **Vapor-induced phase separation (VIPS):** En este proceso, en primer lugar, se realiza el **casting** de la disolución con el espesor deseado. A continuación, se deja evaporar una parte del disolvente, en una cámara de extracción de gases, de tal forma que una pequeña capa superior cambia de fase. Posteriormente, se introduce en una disolución de un no-disolvente, donde la membrana se forma. En este caso, condiciones como el espesor, temperatura, volatilidad de los disolventes, humedad relativa del ambiente e interacción disolvente no-disolvente determinan el proceso de formación de membrana.

Si en el proceso se espera suficiente tiempo o se aplica temperatura para que la mayor parte del disolvente se evapore, lo que vamos a formar serán filmes poliméricos, donde la inmersión en un no-disolvente solo servirá para eliminar parte del disolvente residual.

3. **Thermally induced phase separation (TIPS):** En este método la membrana se forma mediante el enfriamiento de la disolución. El polímero es soluble a cierta temperatura, y cuando se enfría experimenta el proceso de inversión de fase, formando una estructura sólida y porosa cuando el solvente se solidifica.
4. **Electrospinning:** Es una técnica que utiliza un campo eléctrico para estirar y depositar fibras poliméricas desde una solución polimérica. Para ello, la solución polimérica se carga eléctricamente y se extruye a través de una aguja hacia un colector. La fuerza electrostática resultante estira la solución en finas fibras que se depositan en el colector, creando estructuras nanofibrosas.
5. **Track Etching:** El proceso de Track Etching implica el uso de radiación, generalmente iones como partículas alpha, para crear "trazas" o canales en una película polimérica delgada. Posteriormente, se utiliza un agente químico corrosivo para expandir y dar forma a estas trazas, creando poros controlados. Este método se emplea comúnmente en la fabricación de membranas porosas y filtros.

2.2 Objetivo experimental

El objetivo de esta práctica es la preparación de una membrana de separación donde se controle su porosidad y el proceso de formación, para determinar las condiciones ideales. Para ello, se han utilizado varias disoluciones con distintos tipos de polímeros y disolventes, con concentraciones diferentes. Además, se han utilizado distintos espesores al realizar el

casitng, tipos de aditivos y no-disolventes para obtener la mejor membrana posible, así como para optimizar su producción.

2.3 Materiales

Los materiales utilizados para el desarrollo de la práctica, con las medidas de seguridad necesarias (gafas y guantes), han sido:

- Cubetas de precipitación, placas de vidrio y cuchillas de casting.
- Poliimidas 1 (Amarilla), 2 (Naranja) y 3 (Negra).
- Disolventes: N-metil pirrolidona (NMP), N,N-dimetilformamida (DMF), Tetrahydrofurano (THF), etanol y agua.

2.4 Procedimiento experimental

Se han preparado 3 conjuntos de disoluciones, de las que algunas se muestran en la Figura 6, para optimizar las condiciones del proceso, los cuales se detallan a continuación:

- Conjunto 1: Poliimida 1 con la misma concentración (13.3 wt%) y disolvente (N-metil pirrolidona) para la optimización del espesor utilizado durante el casting. Con este propósito, se probarán varios espesores desde 200 hasta 500 micrometros.
- Conjunto 2: Poliimidas 1, 2 y 3 con diferentes concentraciones (10, 13.3, 15, 17 y 20 wt%) y mismo disolvente (N-metil pirrolidona) para observar el efecto de la concentración en el proceso de inversión de fase.
- Conjunto 3: Poliimidas 1, 2 y 3 con mismo disolvente (NMP) y una concentración del 15 wt% para las poliimidas 1 y 2, y una concentración del 13.3 wt% para la poliimida 3, para añadir un formador de porosidad (CaCl_2 , PEG, NaCl y PVP).

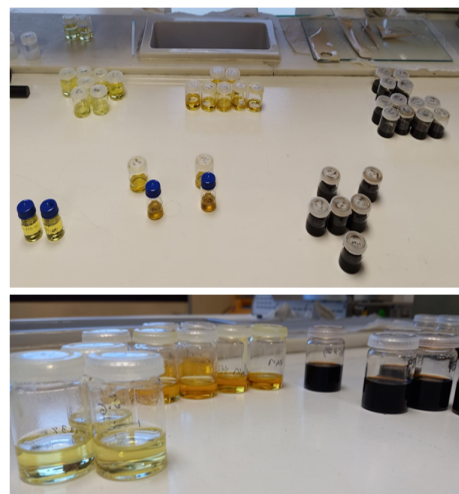


Figure 6: Conjuntos de disoluciones preparadas para optimizar las condiciones del proceso.

2.4.1 Creación de filme mediante VIPS

En primer lugar, para comprobar que el polímero tiene unas propiedades adecuadas y puede ser útil como membrana, se realiza el proceso de **VIPS** en condiciones de temperatura y humedad controladas en una cámara de extracción de gases. En este caso, la temperatura a la que se sometió la disolución polimérica para la evaporación del disolvente fue de 60°C. Hay que tener en cuenta que cuanto mayor sea la temperatura, mayor será la fragilidad y la rigidez del film. De esta forma, se obtiene un film del polímero con el que se pueden hacer diferentes ensayos para determinar sus propiedades y, así, comprobar si es un buen material para la formación de membranas. De manera que se podría descartar si

no cumple con los requisitos deseados, antes de iniciar todo el proceso de la formación de membranas mediante **NIPs** y su optimización. En la Figura 7, se presenta una imagen de las disoluciones de polímero durante la evaporación del disolvente en el proceso de **VIPS**.



Figure 7: Evaporación del disolvente en el proceso de **VIPS**, llevado a cabo durante la práctica.

2.4.2 Creación de membranas porosas mediante **NIPs**

Una vez obtenido el film mediante el proceso de **VIPs** y habiendo comprobado que sus propiedades son adecuadas para la realización de membranas, se procede a la fabricación de membranas porosas a través del proceso de **NIPs**. Para este proceso, se ha utilizado agua como no-disolvente, ya que es el medio coagulante por excelencia para soluciones poliméricas, debido a su bajo coste [6]. Además, es ampliamente usado en la industria para la fabricación de membranas.

En la Figura 8, se muestra el procedimiento empleado para la síntesis de las membranas. En la imagen **a**, se pueden observar el conjunto 1 de disoluciones poliméricas. Para comenzar el proceso, en la imagen **b**, se vierte la solución polimérica en el espacio entre las cuchillas de **casting**. Se procura llenar este espacio uniformemente con una capa delgada, desplazándose de un extremo a otro de manera continua, evitando cortar el flujo del fluido para prevenir la formación de burbujas. En la imagen **c**, se expande la disolución polimérica con la cuchilla de **casting** en forma de lámina sobre una placa de vidrio. A continuación, en la imagen **d**, se introduce la placa de vidrio en una cubeta con agua para dar lugar a la inversión de fase y la formación de la membrana. En la fase inicial, la inversión de fase tiene lugar en la región superior en contacto con el agua. Con el paso del tiempo, el agua va penetrando en el interior y despega el polímero gradualmente del cristal. En la imagen **e**, se puede observar como se ha formado la membrana tras el proceso de inversión de fase. Después, la membrana se transfiere a otra cubeta con etanol, en la imagen **f**, con el fin de evitar el colapso de los poros formados, ya que un cambio de tensión superficial muy brusco como es el del agua al aire puede provocar dicho colapso. Finalmente, las membranas se extraen de la cubeta con etanol y se dejan secar al aire como en la imagen **g**. Este procedimiento se repite para la formación de cada una de las membranas, para cada conjunto de disoluciones preparadas.

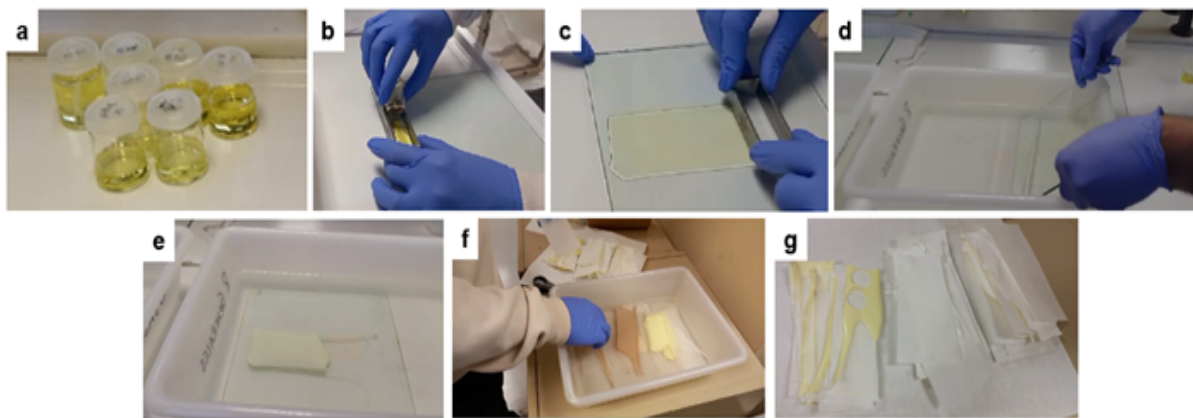


Figure 8: Proceso completo de NIPs, llevado a cabo durante la práctica.

Entonces, mediante el procedimiento explicado en la Figura 8, se sintetizaron las membranas de cada uno de los conjuntos de disoluciones poliméricas preparados.

Primero, con el *conjunto 1* se hace **casting** de varios espesores, desde 200 hasta 500 μm , incrementando el espesor en 50 μm , con el objetivo de optimizar el espesor para la formación de las membranas. Tras realizar la formación de membranas poliméricas con cada uno de los espesores, se decidió en base a su aspecto y propiedades mecánicas como la rigidez, que el espesor óptimo para la sintetización de membranas era 400 μm . Con este espesor se vió que las membranas no eran excesivamente gruesas, pero eran lo suficiente como para resistir la rotura con poco esfuerzo y ser capaces de albergar poros. Sin embargo, con la simple variación del espesor no se apreció la formación de poros en ninguna de las membranas sintetizadas. Una propiedad a simple vista a tener en cuenta para comprobar si se han formado poros es el color de la membrana, así como su brillo. Cuánto más blanquecina, mayores serán sus poros, debido a los fenómenos de refracción y difracción de la luz. Además, cuánto más brillante sea su superficie, menos porosa será.

También se experimentó con la influencia de la temperatura del agua en la velocidad de formación de la membrana, la cuál se comprobó que aumentaba, lo que debería de favorecer la formación de poros. Sin embargo, debido a que no se apreció un cambio significativo en el incremento de la porosidad de la membrana y a la dificultad que presenta el control de la temperatura del agua para la reproducibilidad del experimento, se decidió utilizar agua a temperatura ambiente.

Adicionalmente, se llevaron a cabo unos ensayos donde se introdujeron un no-disolvente a la solución de polímero, con la intención de acercarse a la curva binodal en el diagrama de inversión de fase del polímero. En este sentido, se incorporaron porcentajes de 1% y 2% de agua, así como 5%, 10% y 15% de etilenglicol al conjunto de disoluciones 1. Se observó que al agregar un 2% de agua, no se logró la disolución en la mezcla. Este proceso fue realizado con el propósito de mejorar la inversión de fases y, por ende, aumentar la formación de poros.

Tras realizar el ensayo de espesores para el **casting** y seleccionar el de 400 μm como el óptimo para la sintetización de membranas, este parámetro quedó fijo, procediendo, así, a la variación de otros parámetros como la concentración de polímero en el *conjunto 2*.

Entonces, se realizó el procedimiento presentado en la Figura 8 para el *conjunto 2*. Este conjunto estaba compuesto de varias disoluciones con las poliimidas con diferentes concentraciones y mismo disolvente (N-metil pirrolidona), para observar el efecto de la concentración en el proceso de inversión de fase. A continuación, se detallan las concentraciones utilizadas para cada poliimida:

- Poliimida 1 (Amarilla): se utilizaron concentraciones del 10 wt%, 13.3 wt%, 15 wt% y 17 wt%.
- Poliimida 2 (Naranja): se utilizaron concentraciones del 10 wt%, 13.3 wt%, 15 wt% y 17 wt%.
- Poliimida 3 (Negra): se utilizaron concentraciones del 10 wt%, 13.3 wt%, 17 wt% y 20 wt%.

En este caso, se observó que las concentraciones óptimas para la sintetización de la membrana eran del 15 wt% para las poliimidas 1 y 2, y 17 wt% para la poliimida 3. Ya que con estas concentraciones se mejora la viscosidad y el **casting**, incrementándose también la velocidad de formación de la membrana. Si la concentración es muy alta, es muy complicado disolver el polímero en el disolvente, incluso introduciéndolo en un horno. Además, al fluir con mayor dificultad, debido a la alta viscosidad, es más fácil la generación de burbujas al verterlo y que se pueda evaporar disolvente antes de poder hacer la inversión de fase y crear poros, generando, así un film. A pesar de aumentar la concentración y mejorar el proceso de formación de membrana, esto no nos acerca prácticamente nada a la binodal, que se muestra en la Figura 4, donde se produce la inversión de fase. Por lo que, se tenían que seguir modificando otros parámetros para optimizar el proceso de sintetización de una membrana.

Una vez seleccionadas las concentraciones óptimas, se añadieron agentes formadores de poros como sales (NaCl y CaCl₂), polietilenglicol (PEG 2000), polivinilpirrolidona (PVP) y glicerol. Además, a la poliimida 1, se le añadió un no-disolvente como es el isopropanol (IPA).

Para la poliimida 3, a pesar de que su concentración óptima era el 17 wt%, se utilizó una concentración del 13.3 wt%, debido a que las soluciones preparadas contenían dicha concentración y de las del 17 wt% no quedaban. A los conjuntos de poliimidas 1, 2 y 3, se le agregaron los siguientes agentes formadores de poros con las concentraciones que se detallan a continuación:

<div style="display: inline-block; vertical-align: middle; font-size: 4em; line-height: 1;"> <div style="display: inline-block; vertical-align: middle; margin-right: 5px;">{</div> <div style="display: inline-block; vertical-align: middle; margin-right: 5px;">{</div> <div style="display: inline-block; vertical-align: middle; margin-right: 5px;">{</div> </div>	Poliimida 1	IPA 5%,10%,15%
		NaCl 1%,2%
	Poliimida 2	NaCl 1%,2%
		CaCl ₂ 1%,2%
	Poliimida 3	PEG 5%, 10%, 15%
		Glicerol 10%, 20%
		PVP 10%

Para la **poliimida 1**, se utilizó IPA, porque al ser un no-disolvente, induce la separación de fases en la solución polimérica. Además, el IPA se disuelve en el agua más rápido que el disolvente, lo que contribuye a la formación de poros.

Además, se utilizó NaCl, ya que favorecería la formación de poros por nucleación y cambia la cinética de la fase. Aunque no se disolvieron las cantidades agregadas, lo que descarta su uso en la síntesis de las membranas.

Para la **poliimida 2**, se utilizaron sales como (NaCl y CaCl_2), que afectan a la formación de poros en las membranas de varias maneras [7, 8]:

- Promoción de la Nucleación de Poros: Estas sales pueden actuar como nucleantes para la formación de poros, especialmente al interactuar con la matriz polimérica durante la precipitación.
- Cambio en la Cinética de Fase: La presencia de sales altera la cinética de separación de fases, lo que puede llevar a una estructura porosa más controlada y uniforme.
- Modificación del Tamaño de Poros: Las sales pueden influir en el tamaño y la distribución de los poros. Por ejemplo, concentraciones más altas de sal pueden resultar en poros más pequeños.

Como para la poliimida 1, las cantidades agregadas de NaCl no se disolvieron, sin embargo, las cantidades agregadas de CaCl_2 sí consiguieron diluirse.

Para la **poliimida 3**, se utilizó PEG 2000, ya que funciona muy bien como agente de formación de poros en la fabricación de membranas debido a sus características únicas [9]. Al añadirlo a la solución polimérica puede actuar de varias maneras:

- Agente porogénico: Puede crear espacios en la matriz polimérica que se convierten en poros una vez que se elimina el PEG durante el proceso de fabricación.
- Modificador de la cinética de separación de fases: Puede influir en cómo y cuándo ocurre la separación de fases, afectando la estructura porosa resultante.
- Ajuste de la compatibilidad entre polímero y solvente: Puede modificar las interacciones entre el polímero y el solvente, alterando la morfología de la membrana.

También se utilizó PVP, ya que es un polímero hidrofílico que puede actuar como agente humectante y porogénico [10]:

- Agente humectante: Al ser incorporado en la matriz polimérica, atrae agua, lo que puede ayudar a formar poros durante el proceso de inversión de fases.
- Modificador porogénico: Puede servir para estabilizar los poros durante la formación de la membrana, evitando su colapso cuando se retira el disolvente.

Además, se utilizó glicerol, ya que es conocido por su acción plastificante y modificador de poros [11]:

- Plastificante: Puede aumentar la flexibilidad del polímero y, por lo tanto, influir en la formación de poros al permitir una mayor movilidad de las cadenas poliméricas durante la separación de fases.

- Modificador porogénico: Al ser un líquido con múltiples grupos hidroxilo, el glicerol puede interactuar con el agua, lo que ayuda en el proceso de nucleación de poros y en la estabilización de estos durante la eliminación del disolvente.

Tras realizar esta serie de modificaciones en las disoluciones poliméricas, se observó una mejora en la porosidad de las membranas sintetizadas. Sin embargo, no se ha podido identificar qué agregado funciona mejor, ya que para esto se debería de hacer una caracterización de las membranas obtenidas, mediante diferentes técnicas como análisis con Scanning Electron Microscope (SEM), Atomic Force Microscope (AFM) y porosimetría. De esta forma, se identificaría la calidad de las membranas, así como su distribución de poros.

2.5 Resultados y conclusiones

En conclusión, este estudio se ha centrado en la formación de membranas por inversión de fase, un proceso esencial en la fabricación de membranas artificiales para aplicaciones de filtración y separación. De los 5 tipos de procesos de formación de membranas que se pueden realizar, se ha experimentado con **VIPS** y, principalmente, **NIPs**.

Se han empleado tres conjuntos de soluciones de poliimidas experimentando con diversas variables, incluyendo el grosor de la membrana, la concentración del polímero y la incorporación de agentes para inducir la formación de poros de forma óptima.

Inicialmente, se ajustó el espesor durante el proceso de casting, determinando que el espesor más efectivo era de 400 μm , basándose en la resistencia y la apariencia de las membranas resultantes. Durante este proceso, las observaciones indicaron que la temperatura del agua no tenía un impacto significativo en la porosidad de las membranas, lo que llevó a la decisión de utilizar agua a temperatura ambiente. A pesar de las variaciones en el grosor y las concentraciones, no se observó una clara formación de poros utilizando solamente disoluciones de polímero y solvente. Se experimentó con diferentes concentraciones para cada tipo de poliimida, y se determinó que las concentraciones óptimas eran del 15 wt% para las poliimidas 1 y 2, y del 17 wt% para la poliimida 3.

Con el objetivo de mejorar la porosidad, se introdujeron diferentes agentes formadores de poros, tales como PEG 2000, PVP, glicerol, sales e isopropanol, los cuales tuvieron un impacto positivo. Aunque sería necesario realizar técnicas de caracterización para comprender completamente su influencia en la estructura y calidad de las membranas.

En resumen, la modificación de la concentración del polímero y la incorporación de agentes para la formación de poros demostraron ser factores cruciales en la optimización de la porosidad de las membranas de poliimida. No obstante, se necesita un análisis mediante SEM, AFM y porosimetría, para evaluar con precisión el efecto de estos cambios en la estructura y calidad de las membranas.

References

- [1] W. H. Carothers, “Linear polyamides and their production,” Sept. 20 1938. US Patent 2,130,523.
- [2] R. B. Mundo, “El trágico final de wallace carothers, el revolucionario inventor del nylon.” <https://www.bbc.com/mundo/noticias-43568591>. Fecha de publicación: 31 de marzo de 2018.
- [3] M. K. Purkait, M. K. Sinha, P. Mondal, and R. Singh, “Introduction to membranes,” in *Interface science and technology*, vol. 25, pp. 1–37, Elsevier, 2018.
- [4] G. R. Guillen, Y. Pan, M. Li, and E. M. Hoek, “Preparation and characterization of membranes formed by nonsolvent induced phase separation: a review,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 50, no. 7, pp. 3798–3817, 2011.
- [5] X. Tan and D. Rodrigue, “A review on porous polymeric membrane preparation. part i: production techniques with polysulfone and poly (vinylidene fluoride),” *Polymers*, vol. 11, no. 7, p. 1160, 2019.
- [6] J. M. Gozávez Zafrilla, *Fabricación de membranas de acetato de celulosa aptas para osmosis inversa y nanofiltración mediante el método de inversión de fase*. PhD thesis, Universitat Politècnica de València, 2009.
- [7] X. Fan, Y. Dong, Y. Su, X. Zhao, Y. Li, J. Liu, and Z. Jiang, “Improved performance of composite nanofiltration membranes by adding calcium chloride in aqueous phase during interfacial polymerization process,” *Journal of membrane science*, vol. 452, pp. 90–96, 2014.
- [8] K. Shen, P. Li, T. Zhang, and X. Wang, “Salt-tuned fabrication of novel polyamide composite nanofiltration membranes with three-dimensional turing structures for effective desalination,” *Journal of Membrane Science*, vol. 607, p. 118153, 2020.
- [9] J.-H. Kim and K.-H. Lee, “Effect of peg additive on membrane formation by phase inversion,” *Journal of membrane science*, vol. 138, no. 2, pp. 153–163, 1998.
- [10] J. H. Kim, B. R. Min, H. C. Park, J. Won, and Y. S. Kang, “Phase behavior and morphological studies of polyimide/pvp/solvent/water systems by phase inversion,” *Journal of applied polymer science*, vol. 81, no. 14, pp. 3481–3488, 2001.
- [11] C.-Y. Zhu, C. Liu, J. Yang, B.-B. Guo, H.-N. Li, and Z.-K. Xu, “Polyamide nanofilms with linearly-tunable thickness for high performance nanofiltration,” *Journal of Membrane Science*, vol. 627, p. 119142, 2021.