

# RELACIONES DE PERMEABILIDAD DE COPOLIAMIDAS AROMÁTICAS.

Carrera-Figueiras C.<sup>1\*</sup> y Aguilar-Vega M.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C., Unidad de Materiales, Calle 43 # 130, Col. Chuburná de Hidalgo, 97200, Mérida, Yucatán, México

## INTRODUCCION

La separación de gases por medio de membranas poliméricas es utilizada en una amplia variedad de áreas de aplicación, que van desde la remoción de helio del gas natural, recuperación de hidrógeno del amoniaco, la recuperación de dióxido de carbono del gas natural y biogás, hasta la concentración de oxígeno del aire, entre otros procesos de interés [1].

En particular recientemente la atención ha sido enfocada en el desarrollo de polímeros amorfos con temperaturas de transición altas, tales como poliariatos [2], poli(aril éteres) [3], poliaramidas [4,5], polisulfonas [6,7], policarbonatos [8] y polimidas [9-14], los cuales se han estudiado en la búsqueda de una nueva generación de materiales para membranas de separación de gases. Además, la relación estructura-permeabilidad y selectividad de diferentes polímeros aromáticos ha sido objeto de estudios sistemáticos, basados en varios criterios que se han propuesto para estructuras de polímeros que podrían exhibir una alta permeabilidad a gases y alta selectividad con buena estabilidad térmica y mecánica [9].

El material polimérico ideal para aplicaciones de separación de gases debería ser altamente permeable y altamente selectivo, se ha demostrado que ambas selectividad y permeabilidad pueden ser mejoradas por la incorporación de grupos pendientes voluminosos en polímeros que forman membranas, que simultáneamente decrecen la eficiencia de empacamiento de las cadenas e impiden la movilidad torsional [5].

Estudios recientes indican que la densidad de empaquetamiento y la movilidad de los segmentos de la cadena del polímero son dos factores dominantes que afectan las propiedades de transporte de gases. La alta permeabilidad esta relacionada con una alta fracción de

volumen libre, mientras que un significativo incremento en la selectividad se debe a la restricción de la movilidad de los segmentos de la cadena polimérica. Con base en estos factores, uno puede diseñar nuevos polímeros que presenten una combinación de los dos factores favorables, y así preparar polímeros para producir membranas para separación de gases que presenten una alta permeabilidad y alta selectividad [15].

Las poliamidas aromáticas son materiales poliméricos interesantes para preparar membranas para separación de gases. Estos polímeros ofrecen excelentes propiedades térmicas, mecánicas y buena resistencia química; comúnmente tienen una densidad de energía cohesiva alta y muestran una fuerte predisposición a un empaquetamiento muy eficiente de sus cadenas, normalmente exhiben baja permeabilidad a moléculas pequeñas [6]. Sin embargo, Ghosal et al. [4,7] observaron que la adición de grupos pendientes voluminosos a la cadena principal de las poliamidas aromáticas permite obtener polímeros completamente amorfos y moderadamente permeables. La misma observación fue hecha por Singh et al. [5] quien estudio el efecto de la modificación de la cadena principal y grupo pendiente sobre las propiedades de transporte de gases en poliisofalamidas aromáticas basadas en derivados de cloruro de isoftaloilo conectado a un grupo fenilo pendiente y un grupo hexafluoroisopropilideno en la cadena principal.

Lin et al. [16] midieron las propiedades de transporte de gases para la homopolíimida 6FDA-dureno y su copolíimidas 6FDA-dureno/pPDA a diferentes composiciones. Ellos observaron que la 6FDA-dureno exhibía la más alta permeabilidad con la más baja selectividad y que la permeabilidad de los copolímeros decrecía con el incremento en contenido de 6FDA-pPDA, mientras que la selectividad

incrementaba con un incremento en contenido de 6FDA-pPDA. Un comportamiento similar fue observado en el estudio de Liu et al. [17] acerca de las propiedades físicas y propiedades de transporte de gas de homopolíamidas 6FDA-dureno y 6FDA-2,6 diaminotolueno (2,6-DAT) y sus copolíamidas 6FDA-dureno/2,6-DAT con diferentes contenidos de diamina. La permeabilidad de 6FDA-dureno/2,6-DAT decrecía con el incremento en contenido de 6FDA-2,6-DAT. Sin embargo la selectividad a diferentes pares de gases, incrementaba con la adición de 6FDA-2,6-DAT.

Por otra parte, no se han encontrado estudios que involucren las propiedades de transporte de copolíamidas aromáticas con diferentes razones de composición. Las copolíamidas ofrecerán la posibilidad de preparar membranas para separación de gases con permeabilidades y selectividades que están localizadas entre aquellas de las homopolíamidas. Sus propiedades de separación de gases pueden controlarse por la variación de la razón de comonomero. El objetivo de este estudio es investigar la relación entre los coeficientes de permeabilidad y la razón de composición de poli(hexafluoroisopropiliden isoftalamida), HFA/ISO y poli(hexafluoroisopropiliden-5-tertbutil isoftalamida), HFA/TERT. La razón para escoger estas homopolíamidas es que HFA/TERT tiene una alta permeabilidad, pero relativamente baja selectividad para un par de gases específico, mientras que HFA/ISO tiene una alta selectividad con una más baja permeabilidad. Las ventajas de estos dos homopolímeros pueden ser tomadas para desarrollar una copolíamida con una combinación mejorada de permeabilidad y selectividad que no esta presente en ambos homopolímeros para aplicaciones de separación de gases. Este estudio también provee el conocimiento científico para diseñar un material con una permeabilidad y selectividad específicas a través del ajuste de la razón de monómeros presentes en un sistema de copolíamidas.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Las homopolíamidas y copolíamidas aromáticas se sintetizaron por el método de policondensación con trifenilfosfito, piridina y sales metálicas, a partir de 4,4'-(hexafluoroisopropiliden) dianilina (HFA) y dos diferentes diácidos, diácido isoftálico (ISO) y diácido 5-terbutilisoftálico (TERT), variando la concentración de estos dos últimos en 20, 50 y 80% mol para obtener las copolíamidas. El polímero obtenido se precipitó en metanol, se lavó con agua destilada y se filtró, por último fue secado a vacío a 120°C por 24 hrs. La temperatura de transición vítrea,  $T_g$  fue determinada por DSC y la temperatura de descomposición,  $T_d$  por TGA.

Las películas de políamidas fueron obtenidas por disolución de cada políamida en dimetilacetamida (DMAc) y evaporación de solvente sobre una placa metálica. Obteniéndose películas densas, con espesores entre 0.06-0.13 mm. Los coeficientes de permeabilidad de 5 gases puros, He, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>, fueron determinados en una celda de permeación de tipo volumen constante. Las mediciones fueron hechas a 2 atm y 35°C.

## RESULTADOS

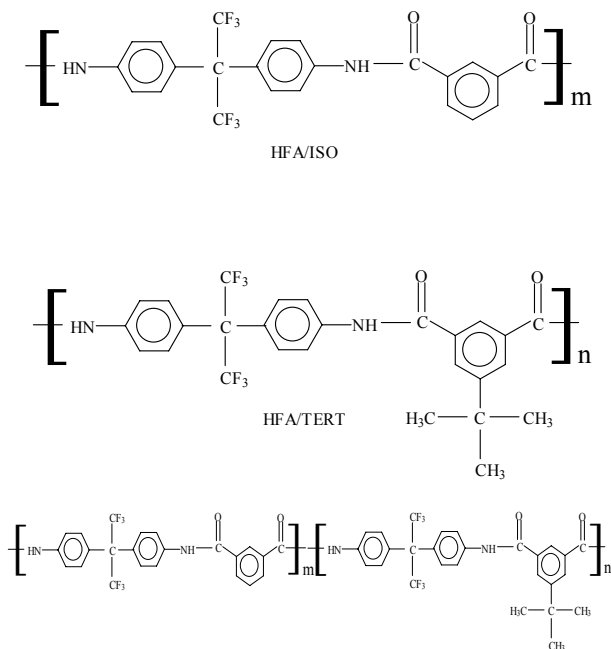
En la **Figura 1**, se muestra la estructura de las homopolíamidas y copolíamidas formadas por poli(hexafluoroisopropiliden isoftalamida), HFA/ISO y poli(hexafluoroisopropiliden-5-tertbutil isoftalamida), HFA/TERT.

En la **Tabla 1**, se presenta la composición molar y algunas propiedades que presentan estas copolíamidas aromáticas.

Es posible predecir los coeficientes de permeabilidad de las copolíamidas a partir de las propiedades de los homopolímeros formadores, a través de la siguiente ecuación [16,17]:

$$\ln P_C = \phi_1 \ln P_1 + \phi_2 \ln P_2 \quad (1)$$

donde  $\phi$  es fracción en volumen,  $P$  es el coeficiente de permeabilidad y los subíndices 1 y 2 indican los homopolímeros,  $P_C$  es el coeficiente de permeabilidad del copolímero.



**Figura 1.** Estructuras de homopoliamidas y copoliamidas aromáticas basadas en HFA.

En la **Figura 2**, se muestran los coeficientes de permeabilidad a los diferentes gases de las poliamidas HFA/ISO y HFA/TERT, así como de las copoliamidas, mostrando una clara tendencia de aumento de permeabilidad conforme aumenta la fracción en volumen de HFA/TERT y una buena concordancia de los valores experimentales con los estimados con la ecuación (1). En general, los coeficientes de permeabilidad decrecen en la secuencia siguiente:  $P_{\text{He}} > P_{\text{CO}_2} > P_{\text{O}_2} > P_{\text{N}_2} > P_{\text{CH}_4}$ , que son congruentes con el diámetro cinético de los gases. Frecuentemente grupos voluminosos pendientes como el terbutil, presente en HFA/TERT, decrecen la eficiencia de empacamiento de cadena, lo cual incrementa el

**TABLA 1.** Composición molar y algunas propiedades físicas de las copoliamidas basadas en HFA.

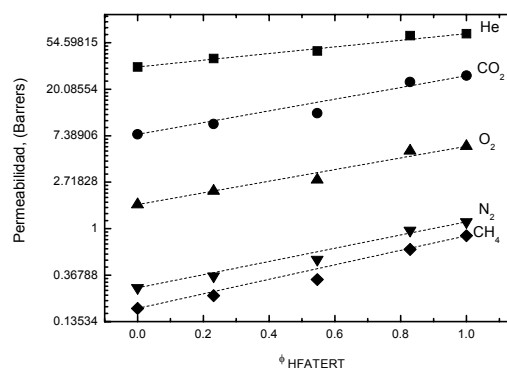
Poliamidas	m (% mol)	n (% mol)	$T_g$ (°C)	$T_d$ (°C)	Perdida de peso 500°C (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	FVL
HFA/ISO	100	0	294	492	19	1.422	0.1434
IHT82	80	20	298	485	11	1.395	0.1442
IHT55	50	50	300	492	10	1.360	0.1453
IHT28	20	80	304	477	9	1.327	0.1463
HFA/TERT	0	100	306	494	11	1.319	0.1470

volumen libre dentro del polímero y por lo tanto la permeabilidad.

Las selectividades ideales de los pares de gases  $\text{O}_2/\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  y  $\text{N}_2/\text{CH}_4$  pueden ser estimadas utilizando la siguiente ecuación [16,17]:

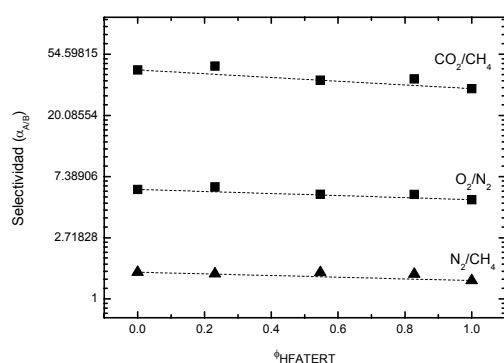
$$\ln\left(\frac{P_A}{P_B}\right)_C = \phi_1 \ln\left(\frac{P_A}{P_B}\right)_1 + \phi_2 \ln\left(\frac{P_A}{P_B}\right)_2 \quad (2)$$

Los resultados experimentales para las selectividades a los diferentes pares de gases presentan también buena concordancia con los calculados con la ecuación (2), como se puede ver en la Figura 3. HFA/ISO es el homopolímero mas selectivo y HFA/TERT exhibe la selectividad más baja, las selectividades de los copolímeros están entre aquellas de los homopolímeros dependiendo de la concentración relativa del grupo TERT o ISO en el copolímero.



**Figura 2.** Coeficientes de permeabilidad a diferentes gases en copoliamidas en función de la fracción en volumen de HFA/TERT.

La selectividad se ve ligeramente disminuida conforme aumenta el contenido de HFA/TERT, presentándose la mas alta selectividad para el par de gases CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. Los incrementos en los coeficientes de permeabilidad fueron generalmente acompañados por decrementos en la selectividad ideal de los diferentes pares de gases. Este resultado es consistente con el elemento de compensación entre la permeabilidad y la selectividad para membranas de separación de gases [4,5].



**Figura 3.** Selectividades de diferentes pares de gases en copoliamidas en función de la fracción en volumen de HFA/TERT.

### CONCLUSIONES

La permeabilidad de los copolímeros se incrementa sustancialmente conforme aumenta el contenido de grupo terbutil voluminoso en las copoliamidas aromáticas, además, la permeabilidad de las hopoliamidas, así también como la de las copoliamidas esta relacionada con el diámetro cinético de los gases utilizados. Estas copoliamidas presentaron una selectividad ideal que disminuyó ligeramente al aumentar la permeabilidad.

Las ecuaciones (1) y (2) proveen un método satisfactorio para determinar los coeficientes de permeabilidad y selectividad para los diferentes gases probados en los copolímeros de poliamidas estudiados, a partir de las propiedades de los homopolímeros base, al menos bajo las condiciones experimentales estudiadas.

### REFERENCIAS

- [1] Teo L. S., Kuo J. F. y Chen C. Y.; 1998, *Polymer*, Vol.39, No.15, 3355.
- [2] Kharul U. K., Kulkarni S. S., Kulkarni M. G., Houde A. Y., Charati S. G. y Joshi S. G.; 1998, *Polymer*, Vol. 39, No. 10, 2011.
- [3] Aguilar-Vega M. y Paul D. R.; 1993, *J. Polym. Sci.; Polym Phys.*, Vol. 31, 1577.
- [4] Ghosal K., Freeman B. D., Chern R. T., Alvarez J.C., de la Campa J. G., Lozano A. E., de Abajo J.; 1995, *Polymer*, Vol. 36, 793.
- [5] Singh A., Ghosal K., Freeman B. D., Lozano A. E., de la Campa J. G., de Abajo J.; 1999, *Polymer*, Vol. 40, 5715.
- [6] Pixtón M. y Paul D. R.; 1995, *Polymer*, Vol. 36, 3165.
- [7] Ghosal K., Chern R. T. y Freeman B. D.; 1996, *Macromolecules*, Vol. 29, 4360.
- [8] Aguilar-Vega M. y Paul D. R.; 1993, *J. Polym. Sci.; Polym. Phys.*, Vol. 31, 991.
- [9] Xu Z. K., Springer J., Steinhauser N., Mülhaupt R.; 1997, *Polymer*, Vol. 38, No. 3, 581.
- [10] Xu Z. K., Böhning M., Schultze J. D., Li G. T., Springer J., Glatz F. P., Mülhaupt R.; 1997, *Polymer*, Vol. 38, No. 7, 1573.
- [11] Coleman M. R. y Koros W. J.; 1999, *Macromolecules*, Vol. 32, 3106.
- [12] Alentiev A. Y., Loza K. A. y Yampolskii Y. P.; 2000, *Journal of Membrane Science*, Vol. 167, 91.
- [13] Staudt-Bickel C. y Koros W. J.; 2000, *Journal of Membrane Science*, Vol. 170, 205.
- [14] Koros W. J. y Woods D. G.; 2001, *Journal of Membrane Science*, Vol. 181, 157.
- [15] Wang Z., Chen T., Xu J.; 2000, *Macromolecules*, Vol. 33, No. 15, 5672.
- [16] Lin W. H., Vora R. H., Chung T. S.; 2000, *J. Polym. Sci.; Polym Phys.*, Vol. 38, 2703.
- [17] Liu S.L., Wang R., Liu Y., Chung M.L., Chung T.S.; 2001, *Polymer*, Vol. 42, 8847.