

Síntesis y Caracterización de Copolímeros en Bloque a partir de Poliamidas Aromáticas

Loría-Bastarrachea M.I. y Aguilar-Vega M.J.¹

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. Unidad de Materiales, Mérida, Yucatán

E-mail¹: mjav@cicy.mx

1. Resumen

En presente trabajo se llevo a cabo la síntesis de oligoamidas y copoliamidas aromáticas en bloque, así como la determinación de sus propiedades térmicas y de transporte de gases. Las copoliamidas fueron sintetizadas por medio de una polimerización por condensación en dos etapas, formando bloques iguales, a partir de las diaminas 4,4'-(hexafluoroisopropiliden)dianilina (HFA) y 4,4'-diaminobenzofenona (DBF) y de los diácidos isoftálico (ISO) y 5-tertbutil isoftálico (TERT). Los bloques fueron combinados para tratar de controlar la morfología del copolímero y poder así controlar las propiedades de transporte y separación de gases, en las películas preparadas con ellos. Las copoliamidas en bloque sintetizadas presentaron una mayor resistencia térmica, en comparación con sus oligoamidas. De acuerdo con los resultados de permeabilidad se tiene que las membranas obtenidas de las copoliamidas en bloque, podrían ser empleadas en procesos de separación de gases que requieran flujos de moderados a altos.

2. Introducción

La separación de gases por permeabilidad selectiva, a través de membranas poliméricas, se ha convertido en una alternativa viable a los métodos clásicos de separación, por lo que en la actualidad existe una necesidad tecnológica de nuevos materiales más eficientes para este tipo de procesos.¹ Se han reportado trabajos que involucran modificaciones estructurales sistemáticas para encontrar el efecto que tienen las diferencias estructurales sobre las propiedades de transporte y separación de gases.²⁻⁴ Sin embargo, quedan aún retos importantes en el desarrollo de materiales que presenten altas permeabilidades y selectividades en sistemas de separación de gases. Una posible vía para lograr esto es mediante el uso de copolímeros en bloque, estructurados de tal manera que las fases que lo componen, permitan controlar la permeabilidad y selectividad en procesos de separación de gases. Los copolímeros en bloque sintetizados en este trabajo son basados en poliamidas aromáticas y obtenidos mediante una polimerización por condensación en dos etapas. Inicialmente por medio de un inbalance estequiométrico se formaron oligómeros con un grado de polimerización de 12 unidades de cada homopoliamida (HFA/ISO, HFA/TERT y DBF/ISO). Estos bloques se combinaron entre sí, mediante una segunda reacción por condensación, para formar las copoliamidas. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo fue la obtención, caracterización térmica y determinación de las propiedades de transporte de gases de dos copoliamidas en bloque (HFA/TERT-b-HFA/ISO y HFA/TERT-b-DBF/ISO).

3. Condiciones Experimentales

3.1 Materiales. Las oligoamidas obtenidas con la 4'4-(hexafluoroisopropilideno)dianilina (HFA) y los diácidos isoftálico (ISO) ó 5-tertbutilisftálico (TERT) se designaron como HFA/ISO y HFA/TERT

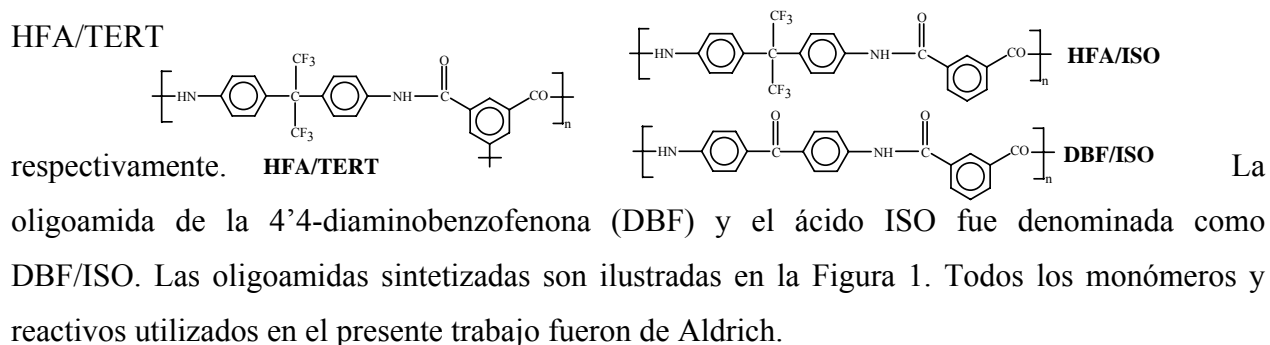


Figura 1. Estructura química de las oligoamidas.

3.2 Preparación de los copolímeros en bloque. Los copolímeros en bloque de HFA/TERT– co– HFA/ISO y HFA/TERT– co– DBF/ISO, se sintetizaron a partir de la unión de dos bloques de oligoamidas con un grado de polimerización de 12 y 12. El primer bloque es un HFD/TERT con terminación ácido y el segundo bloque es un HFA/ISO ó un DBF/ISO terminado en amina. La síntesis de estas oligoamidas se realizó al mismo tiempo utilizando el procedimiento descrito por Yamazaki.² Transcurrido el tiempo de reacción de los dos sistemas anteriores, el contenido del matraz con HFA/TERT fue vertido en caliente al matraz de la otra oligoamida. El nuevo sistema de reacción se mantuvo en atmósfera de N₂ y se dejó reaccionar por 20 h a 100°C. Posteriormente, el producto se precipitó en metanol y se lavó con el mismo disolvente y agua caliente. Los copolímeros obtenidos (Figura 2), fueron fibras largas las cuales se secaron a vacío a 100°C durante 24 hr.

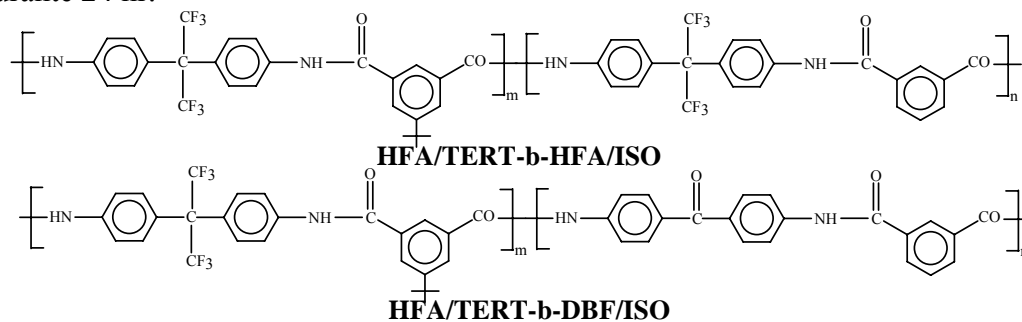


Figura 2. Estructura química de los copolímeros en bloque.

3.2 Preparación de las películas. Las películas de los copolímeros se realizaron disolviendo 0.5 g de polímero en 6 ml de dimetilacetamida. El disolvente se evaporó calentando a 70°C, pasando un flujo lento de nitrógeno. Las películas obtenidas resultaron ser translúcidas con una ligera tonalidad ámbar y se secaron a 160°C en vacío durante 24 hr.

3.3 Caracterización térmica y medición de las propiedades de transporte y separación de gases. Las temperaturas de transición vítrea (T_g) de las películas de los copolímeros obtenidos se determinaron en un DSC-7, Perkin Elmer, utilizando un intervalo de temperatura de 50 a 350°C y una velocidad de calentamiento de 5°C/min en atmósfera de N_2 . Las temperaturas de descomposición (T_d) se determinaron en un TGA-7, Perkin Elmer, en un intervalo de temperatura de 50 a 600°C y una velocidad de calentamiento de 10°C/min bajo atmósfera de N_2 . El análisis dinámico mecánico (DMA), se realizó en un DMA Q-800 de TA Instrument, utilizando el modo de tensión, un intervalo de temperatura de 50 a 350°C, una velocidad de calentamiento de 2°C/min y una frecuencia de 1 Hz. La determinación de las propiedades de permeabilidad y transporte de gases puros de las copoliamidas, se realizaron en una cámara de permeación de gases de volumen constante. Se obtuvieron mediciones de cuatro gases puros, helio (He), oxígeno (O_2), nitrógeno (N_2) y bióxido de carbono (CO_2), a las películas de los copolímeros en bloque obtenidas, a 2 atm y una temperatura de 35°C. Los gases empleados fueron proporcionados por Praxair y siendo de ultra alta pureza

4. Resultados y discusión.

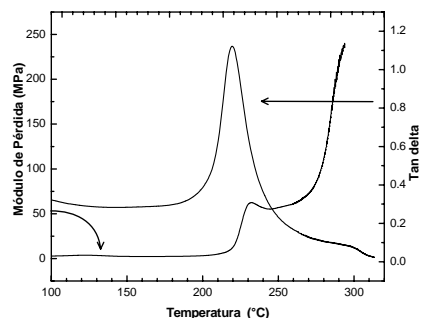
En cuanto al análisis de DSC (Tabla 1), las copoliamidas aromáticas mostraron dos T_g 's, las cuales presentaron valores

muy cercanos a sus oligoamidas predecesoras. En general, los materiales presentaron buena estabilidad térmica, presentando las copoliamidas en bloque, dos T_d 's, una cercana a los 345°C y

otra a 590°C. Las copoliamidas presentaron prácticamente la misma resistencia térmica, aunque si se consideran los valores de pérdida de masa a 500°C (aprox. 9%), estas presentaron una mejor estabilidad térmica que las oligoamidas.

Tabla 1 . Propiedades térmicas de los polímeros

Figura 3. Comportamiento del módulo



En la Figura 1 se puede observar que tanto el módulo de pérdida como la tan δ de la película del HFA/TERT-b-DBF/ISO, presentan un pico intenso con un máximo en 225°C, atribuida a la transición α del DBF/ISO. También se puede notar, que el módulo de pérdida empieza a formar otra señal a partir de los 280°C y aunque no se observó completamente debido a la ruptura de la muestra, dicha señal se asignó al HFA/TERT. De los resultados anteriores se puede observar que, en general, las copoliamidas mostraron el comportamiento típico de copolímeros en bloque reportado en la literatura.⁵ En la Tabla 2 se muestran los resultados del transporte de gases de las copoliamidas y se comparan con los valores obtenidos para las poliamidas, en trabajos previos.² Se puede observar, que el incremento en la permeabilidad (P) y difusividad aparente (D_a) en todas las películas de los polímeros, está relacionado con los diámetros cinéticos de la molécula de gas penetrante, aunque el comportamiento de la D_a para el CO₂ no es únicamente regido por el tamaño de la molécula penetrante, sino también por la interacción de esta con la matriz polimérica. Por lo tanto, se determinó que:

$$P_{He} > P_{CO_2} > P_{O_2} > P_{N_2} \quad D_{O_2} > D_{CO_2} > D_{N_2}$$

Tabla 2. Propiedades de transporte de gases a 2 atm. y 35°C

Copolímero / gas	Permeabilidad (Barrers) $1 \times 10^{-10} \frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}}{\text{cm}^2 \text{ cmHg s}}$				Difusividad $1 \times 10^{-8} \frac{\text{cm}^2(\text{STP})}{\text{cm}^2 \text{ cmHg s}}$		
	He	CO ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	O ₂	N ₂
HFA/TERT	66.43	26.82	5.88	1.16	3.35	8.10	1.61
HFA/ISO	32.46	7.60	1.68	0.28	3.20	1.43	0.77
DBF/ISO	4.2	0.32	0.069	0.011	0.057	0.21	-
HFD/TERT-b-HFD/ISO	182.87	84.78	19.45	4.21	18.70	20.99	5.89
HFD/TERT-b-DBF/ISO	44.43	16.62	3.54	0.44	7.58	18.91	4.80

La copoliamida en bloque, HFA/TERT -b- DBF/ISO presentó valores de permeabilidad que se sitúan entre los de sus homopoliamidas; no obstante, la permeabilidad de este copolímero,

presenta valores con una ligera tendencia al HFA/TERT. El HFA/TERT-b-HFA/ISO reportó valores de permeabilidad mucho mayores que las homopoliamidas, esto podría deberse a que la estructura adquirida por esta copoliamida presenta un mayor desorden en los bloques de sus cadenas formando una estructura con mayor fracción de volumen libre (FVL), la cual brindara una menor resistencia al paso de las moléculas de gas.

5. Conclusiones

En este trabajo se sintetizaron dos copoliamidas aromáticas en bloque, utilizando una polimerización por condensación en dos etapas. La caracterización térmica de los materiales

sintetizados, mostraron su alta resistencia térmica. De acuerdo con los resultados de permeabilidad obtenidos, las copoliamidas sintetizados son materiales candidatos para ser utilizadas como membranas para la separación de diversos gases con flujos de moderados a altos.

6. Referencias.

1. K. Scott, "Handbook of Industrial Membranes", Elsevier Advanced Technology, (1998).
2. C.Carrera, Tesis de Doctorado, Centro de Investigación Científica de Yucatán, Mérida, Yucatán, México, 2005.
3. M.R. Pixton y D.R Paul, J Polym Sci: part B, (1995) 33 1135-1149.
4. A. Morisato, et al. J Memb Sci 104 (1995) 231-241.
5. A. Rudin, "The Element of Polymer Science and Engineering", Academic Press Inc., (1982).