



**Centro de Investigación Científica de
Yucatán, A. C.**

Posgrado en Materiales Poliméricos

**“Propiedades de transporte y separación de gases
en membranas obtenidas de copoliamidas
aromáticas y la relación con su estructura”**

TESIS QUE PRESENTA

CRISTIAN CARRERA FIGUEIRAS

En opción al título de

DOCTOR EN MATERIALES POLIMÉRICOS

**MÉRIDA, YUCATÁN, MÉXICO,
NOVIEMBRE 2005**



EL PRESENTE TRABAJO FUE REALIZADO EN LA UNIDAD DE MATERIALES DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C. BAJO LA ASESORÍA DEL DR. MANUEL DE JESUS AGUILAR VEGA.

Agradecimientos.

Al Dr. Manuel de Jesús Aguilar Vega, por su valiosa enseñanza, consejos y todo su apoyo.

A mi Honorable comité revisor y sínodo, Dra. Mascha Smit, Dra. Patricia Quintana O., Dr. Juan V. Cauich R., Dr. Alfonso González M., Dr. Fernando Hernández S. y Dr. Alberto Ruiz T., por sus valiosos comentarios y observaciones realizadas a mi trabajo de tesis.

A mis profesores, por haberme transmitido sus conocimientos y experiencias.

Al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C., por su apoyo brindado durante la realización de este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca con No. Registro 166297, otorgada durante el desarrollo de mis estudios doctorales.

A los técnicos, María Isabel Loría y Wilberth Herrera.

A Silvia Pasos por todo su apoyo para trámites administrativos.

A Dios por permitirme culminar esta meta y salir adelante de los tropiezos que se me presentaron, sobretodo por poner en mi camino una estrella que ilumina mi camino.

A mis padres por su apoyo incondicional en todas mis locuras y metas que me he propuesto, así también por su amor y presencia en cada momento que los he necesitado.

A mis hermanos Noé y Ovi por todo su cariño y comprensión.

A mis amigos que a pesar de la distancia siempre han estado pendientes de mí y me han brindado su apoyo incondicional en todo momento: Marthita (MM), Jorge (RR), Elda, Mónica B.

A Yamile (Chami), Monse, Silvia, Silvio (Chivo), Tere, Julio y Analy por hacer menos pesada mi estancia por el CICY.

Un agradecimiento especial a la Maestra Miriam Cardeña por brindarme su confianza y amistad.

Índice

Índice.....	i
Lista de Figuras.....	v
Lista de Tablas.....	viii
Resumen.....	x
Abstract.....	xi
Introducción.....	1
Hipótesis.....	5
Objetivos.....	6
Objetivo General.....	6
Objetivos Particulares.....	6
Capítulo I. Antecedentes.....	7
1.1 Poliamidas.....	7
1.2 Poliamidas aromáticas.....	8
1.2.1 Propiedades de poliamidas aromáticas.....	9
1.2.2 Métodos de síntesis.....	10
1.2.2.1 Polimerización interfacial.....	11
1.2.2.2 Polimerización en solución.....	12
1.3 Membranas poliméricas.....	13
1.3.1 Definición de membrana.....	13
1.3.2 Separación de gases por membranas.....	14
1.4 Principios generales de transporte de gases en membranas poliméricas..	18
1.4.1 Modelo Solución-Difusión.....	19
1.4.2 Método del tiempo de retraso o Time-Lag.....	21
Capítulo II. Materiales y Métodos.....	26
2.1 Reactivos.....	26
2.2 Método general de síntesis de las poliamidas y copoliamidas.....	27
2.2.1 Policondensación directa de Yamazaki.....	27
2.3 Preparación de membranas.....	29
2.4 Caracterización fisicoquímica y propiedades de transporte de gases.....	29

2.4.1 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR).....	29
2.4.2 Determinación de la viscosidad inherente (η_{inh}).....	29
2.4.3 Análisis Térmico.....	30
2.4.3.1 Análisis Termogravimétrico (TGA).	30
2.4.3.2 Análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC).	30
2.4.4 Determinación de la densidad y fracción de volumen libre (FVL).	31
2.4.5 Determinación de las propiedades de transporte.....	32
2.4.5.1 Factores de separación (α_p) en poliamidas aromáticas	33
2.4.5.2 Coeficientes de permeabilidad a diferentes temperaturas.	33
Capítulo III. Homopoliamidas y copoliamidas al azar basadas en la diamina hexafluoroisopropiliden dianilina, (HFA).	34
3.1 Síntesis de homopolímeros y copolímeros al azar.	34
3.2 Propiedades fisicoquímicas y de transporte de gases.	35
3.2.1 Propiedades fisicoquímicas.	36
3.2.1.1 Espectroscopía de infrarrojo.	36
3.2.1.2 Viscosidad inherente (η_{inh}).	38
3.2.1.3 Propiedades térmicas.	38
3.2.1.3.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	38
3.2.1.3.2 Análisis termogravimétrico (TGA).	40
3.2.1.4 Densidad y fracción de volumen libre (FVL).	41
3.2.2 Propiedades de transporte de gases.	44
3.2.2.1 Efecto de la presión sobre el coeficiente de permeabilidad (P).	44
3.2.2.2 Coeficiente de difusión aparente (D_{app}).....	48
3.2.2.3 Coeficiente de solubilidad aparente (S_{app}).	50
3.2.2.4 Factores de selectividad.	52
3.2.2.5 Predicción de los coeficientes de permeabilidad y selectividad a gases de copolímeros.....	53
3.2.2.6 Efecto de la temperatura sobre las propiedades de transporte en HFA.....	55

Capítulo IV. Homopoliamidas y copoliamidas al azar basadas en la diaminobenzofenona, (DBF).....	58
4.1 Propiedades fisicoquímicas y de transporte de gases.....	58
4.1.1 Propiedades fisicoquímicas.....	60
4.1.1.1 Espectroscopía de infrarrojo.....	60
4.1.1.2 Viscosidad inherente (η_{inh}).....	62
4.1.1.3 Propiedades térmicas.....	63
4.1.1.3.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	63
4.1.1.3.2 Análisis termogravimétrico (TGA).....	65
4.1.1.4 Densidad y fracción de volumen libre (FVL).....	66
4.1.2 Propiedades de transporte de gases de poliamidas y copoliamidas basadas en DBF.....	69
4.1.2.1 Efecto de la presión sobre el coeficiente de permeabilidad (P).....	69
4.1.2.2 Coeficiente de difusión aparente (D_{app}).....	75
4.1.2.3 Coeficiente de solubilidad aparente (S_{app}).....	77
4.1.2.4 Factores de selectividad.....	78
4.1.2.5 Predicción de los coeficientes de permeabilidad y selectividad a gases de copolímeros.....	79
4.1.2.6 Efecto de la temperatura sobre las propiedades de transporte.....	81
Capítulo V. Conclusiones.....	84
Bibliografía.....	87
Apéndice A.....	94
A.1 Síntesis de copolímeros de bloque.....	94
A.1.1 Control de la longitud del bloque.....	94
A.1.2 Métodos de copolimerización en bloques.....	95
A.2 Resultados obtenidos.....	97
A.2.1 Control de la longitud del bloque.....	97
A.2.2 Métodos de copolimerización en bloques.....	98
Apéndice B.....	100

B.1 Tablas con valores de los coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad a diferentes presiones y temperaturas de poliamidas y copoliamidas basadas en HFA. 100

B.2 Tablas con valores de los coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad a diferentes presiones y temperaturas de poliamidas y copoliamidas basadas en DBF. 104

Lista de Figuras

Figura 1.1. Mecanismo de reacción de policondensación de poliamidas por el método de Yamazaki.	13
Figura 1.2 Estructuras de PIPA's obtenidas por Singh y col.	17
Figura 1.3 Estructura de las copoliimidas estudiadas por Lin y col.	17
Figura 1.4 Estructura de las copoliimidas estudiadas por Liu y col.	18
Figura 1.5 Proceso de separación de gases por membranas.	19
Figure 1.6 Método del tiempo de retraso.	22
Figura 2.1. Esquema de reacción de Yamazaki.	27
Figura 2.2 Celda de permeación a volumen constante.	32
Figura 3.1 Estructuras de las homopoliamidas y copoliamicas basadas en HFA.	35
Figura 3.2 Espectros de infrarrojo de las poliamidas y copoliamicas basadas en HFA.	37
Figura 3.3 Espectros de infrarrojo de las poliamidas y copoliamicas basadas en HFA.	37
Figura 3.4 Comparación de las T_g experimentales y las calculadas con la ecuación de Fox.	40
Figura 3.5 Cambio de la densidad con el incremento de la concentración de HFA/TERT en copolímeros al azar.	42
Figura 3.6 (a) Cambio de volumen específico, V , y cambio de volumen ocupado, V_0 , (b) FVL como función de la fracción en peso de HFA/TERT.	44
Figura 3.7 Efecto de la presión sobre los coeficientes de permeabilidad de las poliamidas y copoliamicas basadas en HFA para (a) He, (b) O ₂ , (c) N ₂ , (d) CH ₄ y (e) CO ₂ a 35°C.	45
Figura 3.8 Razón de permeabilidad de poliamidas con respecto al diámetro cinético de los gases.	47
Figura 3.9 Efecto del incremento de la fracción de volumen de HFA/TERT sobre los coeficientes de permeabilidad de los copolímeros HFA/TERT-co-HFA/ISO.	54

Figura 3.10 Efecto del incremento de la fracción en volumen de HFA/TERT sobre las selectividades de los copolímeros HFA/TERT-co-HFA/ISO.....	54
Figura 3.11 Efecto de la temperatura sobre los coeficientes de permeabilidad para (a) He, (b) CH ₄ y (c) CO ₂ a 2 atm de presión, intervalo de temperatura de 35°-65°C en poliamidas y copoliamidas basadas en HFA.....	56
Figura 4.1 Estructuras de las homopoliamidas y copoliamidas basadas en DBF.	59
Figura 4.2 Espectros de infrarrojo de las poliamidas y copoliamidas basadas en DBF.....	61
Figura 4.3 Espectros de infrarrojo de las poliamidas y copoliamidas basadas en DBF.....	61
Figura 4.3 Comparación de las T _g experimentales y las calculadas con la ecuación de Fox para copoliamidas al azar basadas en DBF.....	64
Figura 4.5 Cambio de la densidad con el incremento de la concentración de DBF/TERT en copolímeros al azar.	67
Figura 4.6 (a) Cambio de volumen específico, V, y cambio de volumen específico ocupado, V ₀ , (b) FVL como función de la fracción en peso de DBF/TERT..	68
Figura 4.7 Efecto de la presión sobre los coeficientes de permeabilidad de las poliamidas y copoliamidas basadas en DBF para (a) He, (b) O ₂ , (c) CO ₂ y (d) N ₂ a 35°C.....	70
Figura 4.8 Razón de permeabilidad de poliamidas basadas en DBF con respecto al diámetro cinético de los gases.	74
Figura 4.9 Efecto del incremento de la fracción en volumen de DBF/TERT sobre los coeficientes de permeabilidad de los copolímeros DBF/TERT-co-DBF/ISO.	80
Figura 4.10 Efecto del incremento de la fracción en volumen de DBF/TERT sobre la selectividad de los copolímeros DBF/TERT-co-DBF/ISO.	80
Figura 4.11 Efecto de la temperatura sobre los coeficientes de permeabilidad para (a) He, (b) CO ₂ y (c) CH ₄ a 2 atm de presión con intervalo de temperatura de 35°-50°C en poliamidas y copoliamidas basadas en DBF.....	82
Figura A-1 Método de un prepolímero para copolimerización en bloques.....	96

Figura A-2 Método de un dos prepolímeros para copolimerización en bloques. ... 96
Figura A-3 Método multipasos para copolimerización en bloques. 97
Figura A-4 Espectro de RMN del oligómero HFA/TERT de tamaño $X_n = 3$ 98

Lista de Tablas

Tabla 2.1 Monómeros y su estructura	26
Tabla 2.2 Formulaciones empleadas en la síntesis de poliamidas basadas en HFA.	28
Tabla 2.3 Formulaciones empleadas en la síntesis de poliamidas basadas en DBF.	28
Tabla 3.1 Composición molar porcentual de las poliamidas.....	36
Tabla 3.2 Viscosidades inherentes, η_{inh} , de las isoftalamidas basadas en HFA. ..	38
Tabla 3.3 T_d y estabilidad térmica de poliamidas y copoliamidas basadas en HFA.	41
Tabla 3.4 Coeficientes de permeabilidad a 35 °C y 2 atm.....	48
Tabla 3.5 Coeficiente de difusión aparente y selectividad por difusión para las poliamidas y copoliamidas basadas en HFA a 35°C y 2 atm.....	49
Tabla 3.6 Coeficiente de solubilidad aparente y selectividad debida a solubilidad para las poliamidas y copoliamidas basadas en HFA a 35°C y 2 atm.	51
Tabla 3.7 Selectividad ideal para los pares de gases CO ₂ /CH ₄ , O ₂ /N ₂ y N ₂ /CH ₄ , en poliamidas y copoliamidas basadas en HFA a 35°C y 2 atm.....	52
Tabla 3.8 Energía de activación para permeación de He, CO ₂ y CH ₄ en poliamidas y copoliamidas basadas en HFA.....	57
Tabla 4.1 Composición molar porcentual de las poliamidas.....	59
Tabla 4.2 Viscosidades inherentes, η_{inh} , de las isoftalamidas basadas en DBF. ..	62
Tabla 4.3 Temperaturas de transición vítrea, T_g 's, de poliamidas y copoliamidas basadas en DBF y HFA.	64
Tabla 4.4 T_d y estabilidad térmica de poliamidas y copoliamidas basadas en DBF.	65
Tabla 4.5 Razón de coeficientes de permeabilidad de poliamidas basadas en ácido isofáltico, ISO a 2 atm y 35°C.	71
Tabla 4.6 Razón de coeficientes de permeabilidad de poliamidas y copoliamidas basadas en HFA y DBF a 2 atm y 35°C.....	72

Tabla 4.7 Coeficientes de permeabilidad de poliamidas y copoliamidas basadas en DBF a 35°C y 2 atm.	75
Tabla 4.8 Coeficiente de difusión aparente y selectividad por difusión para poliamidas y copoliamidas basadas en DBF a 35°C y 2 atm.	76
Tabla 4.9 Coeficientes de solubilidad aparente y selectividad por solubilidad para poliamidas y copoliamidas basadas en DBF a 35°C y 2 atm.	77
Tabla 4.10 Selectividad ideal para los pares de gases He/CO ₂ , He/O ₂ , O ₂ /N ₂ , CO ₂ /CH ₄ y N ₂ /CH ₄ en poliamidas y copoliamidas basadas en DBF a 35°C y 2 atm.	79
Tabla 4.11 Energía de activación para permeación de He, CO ₂ y CH ₄ en poliamidas y copoliamidas basadas en DBF.	83
Tabla A-1 Razones de reactividad para diferentes tamaños de bloque con $p = 0.98$	95
Tabla A-2 Características de los copolímeros en bloque.	98
Tabla B-1 Coeficientes de permeabilidad a gases de poliamidas y copoliamidas basadas en HFA a diferentes presiones y 35°C.	100
Tabla B-2 Coeficientes de difusión aparente de poliamidas y copoliamidas basadas en HFA a diferentes presiones y 35°C.	101
Tabla B-3 Coeficientes de solubilidad aparente de poliamidas y copoliamidas basadas en HFA a diferentes presiones y 35°C.	102
Tabla B-4 Coeficientes de permeabilidad a gases de poliamidas y copoliamidas basadas en HFA a 2 atm y diferentes temperaturas.	103
Tabla B-5 Coeficientes de permeabilidad a gases de poliamidas y copoliamidas basadas en DBF a diferentes presiones y 35°C.	104
Tabla B-6 Coeficientes de difusión aparente de poliamidas y copoliamidas basadas en DBF a diferentes presiones y 35°C.	105
Tabla B-7 Coeficientes de solubilidad aparente de poliamidas y copoliamidas basadas en DBF a diferentes presiones y 35°C.	106
Tabla B-8 Coeficientes de permeabilidad a gases de poliamidas y copoliamidas basadas en DBF a 2 atm y diferentes temperaturas.	107

Resumen

El entendimiento de la correlación entre la estructura y las propiedades de transporte de polímeros es crítico para el desarrollo de membranas. En este trabajo se llevó a cabo la síntesis de poliamidas y copoliamidas aromáticas al azar y la determinación de sus propiedades físicas y de transporte de gases. Las poliamidas fueron sintetizadas por policondensación directa de las diaminas 4-4'-(hexafluoroisopropilideno) dianilina (HFA) y 4-4'-diaminobenzofenona (DBF) y de los diácidos isoftálico (ISO) y 5-tertbutil isoftálico (TERT). De la misma forma, las copoliamidas al azar se sintetizaron con las diaminas HFA ó DBF y diferentes proporciones de los diácidos carboxílicos ISO y TERT. El estudio de las propiedades de las poliamidas obtenidas se enfocó en dos puntos: primero al efecto de la presencia de un diácido meta-orientado, sin grupo pendiente (ISO) y la adición gradual de un grupo voluminoso (TERT) a la cadena polimérica. Este cambio estructural incrementó la temperatura de transición vítrea, T_g , a 12°C para HFA y 25°C para DBF y ayudó a aumentar la separación entre las cadenas de la poliamida y consecuentemente la fracción de volumen libre. Esto se reflejó en incrementos de los coeficientes de permeabilidad de 2 a 5 veces para HFA y hasta 20 veces para DBF, ambos con respecto a ISO. Las diferentes copoliamidas presentaron propiedades entre aquellas de las homopoliamidas y dependen de la concentración relativa de ISO o TERT. La diferencia en selectividad ideal para los diferentes pares de gases entre ISO y TERT es mínima con excepción del par CO₂/CH₄. El segundo punto, un cambio en la estructura de las diaminas, comparando los cambios en rigidez (DBF) y voluminosidad (HFA) de los grupos funcionales. HFA confiere T_g 's más altas que DBF, de 9°C para TERT y 22°C para ISO; además de fracciones de volumen libre 1.5 veces mayores, lo cual se traduce en coeficientes de permeabilidad de 5 a 24 veces mayores que DBF y una selectividad ideal a los diferentes pares de gases muy similar. Los coeficientes de permeabilidad y selectividad ideal a gases para todos los copolímeros pueden predecirse con razonable exactitud a partir de una regla de mezclas logarítmica tomando en cuenta la fracción en volumen y los coeficientes de permeabilidad de los homopolímeros en el copolímero.

Abstract

An understanding of the correlation between structure and transport properties of polymers is critical for the development of membranes. In this work, the synthesis, physical characterization and gas transport properties of aromatic polyamides and their random copolyamides were performed. The polyamides were synthesized by direct polycondensation of 4,4'-(Hexafluoroisopropylidene) dianiline (HFA) and 4,4'-diaminobenzophenone (DBF) with the aromatic dicarboxylic acids such as isophthalic acid (ISO) and 5-tert-butylisophthalic acid (TERT). In the same fashion, random copolyamides were synthesized with different ratios of ISO and TERT dicarboxylic acids and one diamine (HFA or DBF). The study focuses on two areas: the first is the change of properties due to the presence of a meta-connected diacid, ISO, and the gradual addition of a meta-connected diacid with a bulky TERT group to the polymeric chain. This structural change increased the glass transition temperature, T_g , in 12°C for HFA and in 25°C for DBF, leading to a decrease on the polymeric chain packing and an increase in fractional free volume, which lead to an increase in permeability coefficients about 2 to 5 times for HFA based polyamides, and up to 20 times for DBF based polyamides depending on the gas, both compared to each ISO. The different copolyamides showed properties between those of the homopolyamides and they depend on the relative concentrations of the TERT and ISO moieties in the copolyamide. The change of gas selectivity between ISO and TERT was small except for CO₂/CH₄. The second study focuses on the structural change in the diamines that allows comparing modifications in structural rigidity between DBF, and the bulky pendent groups on HFA. The HFA moiety led to T_g 's higher than DBF, of 9°C for the TERT moiety and 22°C for the ISO moiety; additionally, the fractional free volume increase in HFA was 1.5 times larger than in DBF, which resulted in large changes on the gas permeability coefficients, where the values of HFA polyamides were about 5 to 24 times higher than those of DBF polyamides and the gas selectivity was similar for the same pairs of gases. The gas permeability and selectivity for all copolymers could be predicted with acceptable accuracy from a simple logarithmic mixing rule taking into account the volume fraction and the permeability coefficients of the homopolymers in the copolymer.

Introducción

La habilidad para controlar la permeabilidad a gases y selectividad de membranas poliméricas requiere entender la relación entre la estructura química de los polímeros y su permeabilidad. Es importante el entendimiento de estas relaciones para el desarrollo de nuevos procesos de separación de gases por permeación selectiva a través de membranas poliméricas. En este sentido, en la literatura han sido reportados estudios de los efectos de la estructura sobre las propiedades de permeabilidad de diferentes tipos de polímeros tales como: polisulfonas [1, 2], policarbonatos [3], poliarilatos [4], poliimididas [5-9], poliamida-imidas [10, 11] y poliaramidas [12, 13, 14].

Por mencionar algunos casos, Stern y col. [15], estudiaron las relaciones entre la estructura química, propiedades físicas, permeabilidad a gases, difusividad y solubilidad de poliimididas. Encontraron que la magnitud de los coeficientes de permeabilidad no se relacionó a la longitud de los grupos laterales en la estructura de las diaminas, sin embargo la sustitución de enlaces más rígidos $-N(CH_3)-$ por enlaces $-O-$ en la estructura principal de la diamina, resultó en un volumen libre bajo y permeabilidad más baja debido a un empaquetamiento de cadenas más cerrado. López-Nava y col. [16], estudiaron la influencia de los cambios en la estructura sobre las propiedades fisicoquímicas y de transporte de gases de poliamidas aromáticas cuando la estructura ftálica del ácido reaccionante cambia de un enlace *para* a un enlace *meta* y una sustitución en el fenilo en posición *meta* de un grupo pendiente voluminoso. Lograron observar que los coeficientes de permeabilidad y difusión más grandes se obtuvieron para aquella poliamida que en su estructura se encontraba el grupo pendiente voluminoso, y los más bajos para la poliamida con enlaces *meta* orientados.

En general, los esfuerzos han sido enfocados en lograr dos metas aparentemente contradictorias: optimizar la relación permeabilidad-selectividad mientras se mantiene o mejora la solubilidad. La permeabilidad y la selectividad de polímeros y copolímeros, son determinadas por las interacciones entre cadenas poliméricas, las cuales son gobernadas por la regularidad dentro de la cadena. Al mismo tiempo, se necesita identificar un disolvente para que las propiedades físicas del polímero puedan ser medidas y, el polímero pueda ser convertido en una membrana densa libre de defectos para las mediciones de permeabilidad.

En la literatura, se han encontrado estudios publicados sobre la investigación de la permeabilidad a gases de copolímeros con la variación de la razón de componentes, entre los cuales están poliésteres [17, 18], poliimidas [19, 20, 21, 22], polieter-imidas [23] y poliamida-imidas [24].

Zhang y col. [17], en 1993 presentaron un estudio sobre la copolimerización de poliésteres aromáticos derivados de fenoltaleína con diclorocarbonil bifenilo y Bis[p-(clorocarbonil) fenil] dimetilsilano, obteniendo polímeros muy solubles de los cuales se obtenían películas flexibles. Encontraron a través del análisis del proceso de solubilidad-difusión, que el contenido molar del segmento de silano en la cadena principal del polímero afectaba el comportamiento del transporte de gases a través del poliéster aromático. Con el incremento del contenido molar del segmento de silano, la densidad de empaquetamiento se reduce y la difusividad del gas en el poliéster aromático incrementa; contrario a esto, la solubilidad del gas decrece. Como resultado se observó que la permeabilidad a gases se eleva y la selectividad para H_2/N_2 , O_2/N_2 y CO_2/CH_4 se reduce en membranas de un poliéster aromático con la introducción de un segmento de silano sobre la cadena principal del polímero.

Por otra parte, Langsam y Laciak [24], prepararon copoliamida-imidas al azar en un solvente aprótico a partir de cloruro anhídrido trimelítico y mezclas de varias diaminas aromáticas. Los polímeros fueron solubles en solventes orgánicos apróticos, las propiedades de transporte de gases de estas copoliamida-imidas son regidas por la estructura local alrededor de ambos enlaces amida e imida y

pueden ser afinadas o puestas a punto por la elección y la razón de las diaminas utilizadas. La selectividad mejoró significativamente con respecto a las poliimidas. La copolimerización ofrece la posibilidad de preparar membranas con permeabilidades a gas y selectividades no obtenidas con los homopolímeros. Se puede ser capaz de adaptar sus propiedades de separación de gases por la variación de la razón de los monómeros.

Sin embargo, no se han encontrado publicaciones sobre la copolimerización de poliamidas aromáticas en las cuales esta presente la posibilidad de controlar las propiedades físicas, químicas y de transporte de gases con la variación de la razón de comonómeros. Este precedente dio lugar al desarrollo del presente trabajo de tesis sobre copoliamidas aromáticas, para tal efecto será dividido en varios capítulos y secciones que a continuación se detallan.

Inicialmente se plantea la hipótesis de este trabajo, donde se describe como se pretende estudiar las variaciones sistemáticas de la estructura de los copolímeros y su relación con la concentración y estructura de los comonómeros utilizados. En el Capítulo I se describe en general lo que se conoce sobre las poliamidas aromáticas, sus propiedades físicas, químicas y mecánicas y los métodos de síntesis a través de los cuales es posible obtenerlas. Posteriormente se describe el uso de los diversos tipos de polímeros como membranas de separación de gases y las diferentes características que presentan en las propiedades de transporte de gases debidas a modificaciones estructurales y de copolimerización. Para complementar esto, se presenta una sección que muestra los principios generales de transporte de gases en membranas poliméricas, lo cual da las bases esenciales para poder entender las propiedades de transporte de las poliamidas y copoliamidas que se discutirán en este trabajo. En el Capítulo II se presentan los métodos específicos de síntesis de poliamidas y copoliamidas aromáticas al azar, así como las técnicas de caracterización fisicoquímica utilizadas para determinar propiedades térmicas, conformación estructural, densidad, fracción de volumen libre y por último el método experimental para determinar las propiedades de transporte de gases a través de mediciones de flujo de gas en una celda de

volumen constante. En el Capítulo III se presentan y discuten propiedades fisicoquímicas y de transporte de gases de una primera serie de homopolímeros y copolímeros al azar basados en una diamina voluminosa, la Hexafluoroisopropiliden dianilina (HFA), mostrando el cambio en las diferentes propiedades con el incremento de un grupo tertbutilo voluminoso (TERT) en la composición del copolímero. De la misma forma en el Capítulo IV se presentan y discuten las propiedades fisicoquímicas y de transporte de gases de una segunda serie de homopolímeros y copolímeros al azar basados en una diamina coplanar, la Diaminobenzofenona (DBF) con un incremento gradual de un grupo tertbutilo voluminoso (TERT) en la composición del copolímero. En este capítulo también se comparan a la par las propiedades presentadas por la primera serie de homopoliamidas y copoliamidas basadas en la diamina HFA con respecto a las obtenidas con la diamina coplanar (DBF). En las conclusiones, se hace un corto análisis de los resultados más importantes obtenidos a través de la investigación y comprobación de la hipótesis propuesta para este trabajo. Finalmente, se incluyen dos anexos a este trabajo, el Apéndice A el cual contiene métodos y cálculos estequiométricos utilizados para los intentos de síntesis de copolímeros de bloque de tamaño controlado así como algunos resultados obtenidos al respecto y las recomendaciones para un trabajo futuro. En el Apéndice B se presentan tablas con los datos de los coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad, a diferentes presiones y temperaturas, con los que se realizaron las graficas de la tesis.

Hipótesis

La variación sistemática de la estructura química de poliamidas y copoliamidas aromáticas con la introducción gradual de grupos funcionales voluminosos provocará aumentos en las distancias intermoleculares (entre cadenas de polímero) que darán propiedades fisicoquímicas y en especial de transporte de gases diferentes a la de los homopolímeros a partir de los que se forman los copolímeros. El estudio de las propiedades de las poliamidas a obtener se enfoca en dos puntos; primero el efecto que provoca la presencia de un diácido meta-orientado y sin grupo pendiente, ácido isoftálico (ISO) y la adición de un grupo voluminoso tertbutilo meta-orientado, ácido 5-tertbutil isoftálico (TERT), que ayuda a aumentar la separación entre las cadenas de la poliamida y consecuentemente la fracción de volumen libre, usando la misma diamina; segundo, el cambio en la estructura de las diaminas, comparando los cambios obtenidos entre 4-4'-diaminobenzofenona (DBF), una diamina coplanar y la voluminosidad de los grupos funcionales $-CF_3$ en 4-4'-(hexafluoroisopropiliden) dianilina (HFA), así también como su efecto sobre las propiedades de transporte y separación de gases. Para realizarlo, se sintetizaron los homopolímeros y los copolímeros al azar que resultaron de hacer reaccionar una diamina (HFA ó DBF) con dos diácidos (ISO y TERT) en diferentes proporciones. Los cambios estructurales se verán reflejados en la permeabilidad y la selectividad de las membranas formadas, de tal forma que, HFA/TERT se espera que tenga alta permeabilidad, HFA/ISO y DBF/TERT tendrán mediana permeabilidad y DBF/ISO alta selectividad.

Con respecto a las membranas preparadas a partir de copolímeros al azar, se espera aumentar los coeficientes de permeabilidad a los gases, sin pérdida de la selectividad en su separación y posiblemente un aumento de ésta. Al mismo tiempo permitiría controlar las propiedades fisicoquímicas y de transporte de gases por medio de la concentración de los comonomeros que forman el copolímero.

Objetivos

Objetivo General

Determinar propiedades térmicas, químicas, físicas y en especial de transporte y separación de gases en membranas preparadas a partir de poliamidas aromáticas (HFA/ISO, HFA/TERT, DBF/ISO y DBF/TERT) en las cuales se introducen grupos laterales voluminosos y sus copoliamidas (HFA/ISO-co-HFA/TERT y DBF/ISO-co-DBF/TERT) preparadas usando la misma diamina que contengan diferentes concentraciones de grupos ISO y TERT.

Objetivos Particulares

- 1) Obtención de 4 homopoliamidas aromáticas (HFA/ISO, HFA/TERT, DBF/ISO y DBF/TERT), a través de una reacción de policondensación en solución.
- 2) Obtención de copolímeros al azar, por medio de la reacción de una diamina (HFA ó DBF) con dos diácidos (ISO y TERT) en diferentes proporciones.
- 3) Determinar el efecto que la copolimerización al azar tiene sobre las propiedades físicas, químicas y térmicas de las copoliamidas y compararlas con las propiedades de las homopoliamidas.
- 4) Determinar las propiedades de transporte y separación de gases a diferentes temperaturas y presiones en membranas densas, preparadas con base a los homopolímeros y copolímeros al azar obtenidos y correlacionar los resultados con las modificaciones estructurales introducidas y en particular con la concentración de grupos voluminosos como el tertbutilo (TERT) en diferentes concentraciones en los copolímeros.

Capítulo I. Antecedentes.

1.1 Poliamidas.

Las poliamidas son polímeros que contienen el grupo amida ($-\text{CO}-\text{NH}-$) en su unidad repetitiva. Aunque el término genérico usado para ellas es nylons, las poliamidas lineales se forman como productos de condensación de monómeros bifuncionales. Cuando se preparan a partir de aminoácidos, tales como el ácido α -aminocaproico, las poliamidas son llamadas de tipo AB, donde A representa los grupos amina y B los grupos carboxilo. Si las poliamidas son formadas mediante condensación de diaminas y ácidos dibásicos, entonces son llamadas tipo AABB. Se han llevado a cabo numerosas combinaciones de diácidos, diaminas y aminoácidos. Las cadenas entre los grupos funcionales terminales en los reactivos pueden comprender hidrocarburos alifáticos lineales o ramificados, o anillos alicíclicos o aromáticos. Pueden contener heteroátomos tales como oxígeno, azufre y nitrógeno. Cuando los grupos amida en las poliamidas están conectados a anillos aromáticos en ambos extremos, los polímeros obtenidos son llamados aramidas o poliamidas aromáticas. Los reactivos polifuncionales, tales como triaminas, tetraminas y ácidos tribásicos, conducen a la formación de polímeros ramificados, entrecruzados o de redes. Los nylons se utilizan en la producción de fibras sintéticas y resinas de ingeniería. A través de los años, el rendimiento y utilidad de estos polímeros ha sido mejorado mediante varias innovaciones tales como la introducción de fibras de refuerzo en resinas de ingeniería. Los más altos niveles de resistencia mecánica, módulos elásticos y estabilidad térmica se han logrado con aramidas y poliamidas heterocíclicas [25].

Las poliamidas han sido sintetizadas de muchas maneras, como por ejemplo, la policondensación a baja temperatura de diaminas y diacilcloruros, que es una

importante ruta para la preparación de poliamidas de altos puntos de fusión, tales como las aramidas [25, 26].

El reemplazo de una sección alifática de una poliamida por un segmento cíclico reduce la flexibilidad de la cadena, pero eleva la temperatura de fusión, T_m , debido a que hay un decremento en la entropía estructural. La introducción de anillos aromáticos también tiende a incrementar los módulos y a reducir la solubilidad. El efecto sobre el punto de fusión es más pronunciado con un grupo ácido cíclico p-aromático, por ejemplo cuando segmentos de ácido adípico son reemplazados por ácido tereftálico, las temperaturas de fusión se incrementan de 100 a 170°C. Y cuando los anillos no son adyacentes al grupo amida, la T_m se eleva sólo de 50 a 70°C. Esto indica que la conexión directa de un grupo amida a un anillo aromático incrementa la rigidez.

En general, las propiedades mecánicas de poliamidas alifáticas se pierden por encima de 150°C, por lo que estas propiedades se logran estabilizar con la incorporación de anillos aromáticos a cicloalifáticos dentro de la cadena principal del polímero. Esto tiene el efecto de incrementar la temperatura de fusión, T_m , la temperatura de transición vítrea T_g y el módulo de Young. Estas propiedades cambian debido a que dependen de la flexibilidad de los componentes alifáticos, del número de grupos metileno en la cadena principal y de la orientación e interconexión de las unidades aromáticas (orto, meta, para) [25]. De particular interés en este trabajo por sus propiedades de alta resistencia mecánica y resistencia a temperatura son las poliamidas aromáticas o aramidas.

1.2 Poliamidas aromáticas.

En las aramidas los grupos amida están unidos a anillos aromáticos o heterocíclicos en ambos extremos; las propiedades de estos polímeros difieren marcadamente de aquellas de las poliamidas lineales y por consiguiente son clasificadas de otra manera. Los puntos de fusión están frecuentemente arriba de las temperaturas de descomposición de 500°C o más. La estabilidad oxidativa es mucho más alta que la de las poliamidas alifáticas y la flamabilidad es baja.

Las poliamidas aromáticas son formadas mediante reacciones que conducen a la formación de cadenas amida entre anillos aromáticos. En la práctica, las diaminas aromáticas y los dicloruros de ácido son empleados en un disolvente específico para amidas. A partir de estos polímeros, se producen fibras de excepcional resistencia a la flama y al calor así como alta resistencia a la tensión y altos módulos elásticos. Debido a que las fibras de poliamidas aromáticas exhiben propiedades distintas de las amidas alifáticas, el termino genérico aramida fue adoptado para definir estas fibras en 1974, definiéndolas como sigue: es una fibra manufacturada en la cual la sustancia que forma las fibras es una poliamida sintética de cadena larga, en la cual al menos el 85% de los enlaces amida (-CO-NH-) están unidos directamente a dos anillos aromáticos.

La primera fibra de aramida fue desarrollada en 1967 por Dupont, y se basa en poli (m- fenileneisoftalamida) (MPD-I). Esta fibra fue introducida para aplicaciones que requerían alta resistencia al calor [25].

1.2.1 Propiedades de poliamidas aromáticas.

Las aramidas no funden de manera convencional debido a que la descomposición usualmente ocurre simultáneamente con la fusión. La temperatura de transición vítrea T_g tiene un rango de 250 hasta 400°C. La pérdida de peso, determinada mediante análisis termogravimétrico en un gas inerte, comienza alrededor de los 425°C para la mayoría de las aramidas.

Las aramidas se caracterizan por su resistencia a esfuerzos o cargas a tensión que van desde media a ultra alta, deformaciones que van de un rango medio a bajo, y módulos moderadamente altos a ultra altos. Muchas de estas fibras han sido reportadas por ser altamente cristalinas o cristalizables, con densidades para las fibras cristalizables en el rango de 1.35 a 1.45 g/cm³.

Las aramidas que tienen un alto contenido de anillos fenilo meta-orientados son resistentes al calor y a la flama, mientras que las fibras que contienen principalmente anillos fenilo para-orientados, presentan alta resistencia mecánica y altos módulos. Los polímeros meta-orientados se consideran polímeros con

cadena que pueden doblarse, mientras que estudios de difracción de rayos X de ángulo bajo no muestran evidencia de que las cadenas de polímero para-orientado puedan doblarse.

Así mismo, las poliamidas aromáticas caen dentro de los polímeros de alto rendimiento que se utilizan en las aplicaciones que exigen estabilidad a temperatura elevada, dado que mantienen su integridad estructural y una combinación excelente de propiedades químicas, físicas y mecánicas. Las poliamidas aromáticas son ciertamente una de las clases más interesantes de polímeros de alta temperatura y han encontrado uso extenso en la aviación y la industria del automóvil. Sin embargo, estas poliamidas son difíciles de procesar debido a su infusibilidad y pobre solubilidad en solventes orgánicos [25].

La dificultad para procesarlas proviene de la presencia de fuerzas intermoleculares entre cadenas y su rigidez macromolecular inherente o semicristalinidad. Sin embargo, muchos estudios han procurado favorecer su procesabilidad y solubilidad introduciendo enlaces flexibles tales como grupos isopropilideno o hexafluoroisopropilideno entre los anillos rígidos de fenilo en la cadena principal del polímero. También por la incorporación de grupos laterales voluminosos dentro de la cadena principal de la poliamida se ha mejorado su procesabilidad. De una manera similar se ha encontrado que las diaminas con grupos funcionales no coplanares resultan en un aumento de la solubilidad [27-29].

1.2.2 Métodos de síntesis.

Los métodos usuales para la preparación de poliamidas alifáticas son inapropiados para la preparación de poliamidas aromáticas de alto peso molecular. Sin embargo, existen dos métodos de síntesis que han demostrado que es posible la preparación de polímeros de peso molecular medio a alto: la policondensación a baja temperatura, y la policondensación directa en solución usando fosfitos, especialmente en presencia de sales metálicas [26, 30].

1.2.2.1 Polimerización interfacial.

Muchos de los polímeros que se producen por reacciones a temperatura alta, pueden prepararse a temperaturas menores utilizando las reacciones más rápidas de Schotten-Baumann de cloruros de ácido. Así, poliésteres y poliamidas pueden producirse al reemplazar el reactante ácido o diéster por el correspondiente cloruro de diacilo.

Las constantes de velocidad de estas reacciones son órdenes de magnitud mayores que aquellas para las correspondientes reacciones del diácido o diéster. El uso de tales reactantes en una técnica de polimerización a baja temperatura es llamada polimerización interfacial, la cual ha sido extensamente estudiada. En este tipo de reacciones de polimerización se emplean comúnmente temperaturas en un intervalo de 0-50°C. La polimerización de dos reactantes se lleva a cabo en la interfase entre dos fases líquidas inmiscibles, cada una conteniendo a uno de los reactantes. La poliamidación ocurre a temperatura ambiente poniendo en contacto una solución acuosa de diamina con una fase orgánica conteniendo el cloruro de ácido. Los reactantes se difunden y se polimerizan en la interfase. El polímero producido se precipita, y si este tiene suficiente resistencia mecánica es posible retirarlo continuamente en forma de una película continua o filamento. Si los polímeros obtenidos son mecánicamente débiles, y no pueden ser removidos, estos impiden el transporte de reactantes al sitio de reacción y la velocidad de polimerización decrece con el tiempo.

Además, esta reacción no requiere de una estequiometría precisa del volumen de los reactantes en las dos fases. La estequiometría existe automáticamente en la interfase donde procede la polimerización. No obstante, se deben controlar varios parámetros de reacción para que la polimerización interfacial proceda exitosamente. Es importante que una base inorgánica esté presente en la fase acuosa para neutralizar el cloruro de hidrógeno producido. Si este no fuera neutralizado enlazaría a la diamina como sal de amina no reactiva, conduciendo a tasas de reacción muy bajas. Por otra parte, el cloruro de ácido puede sufrir unas hidrólisis a ácido no reactivo a altas concentraciones de base inorgánica o a tasas

de polimerización bajas. La hidrólisis hace decrecer no solamente la tasa de polimerización sino que limita el crecimiento de la cadena y por tanto el peso molecular, dado que convierte el dicloruro de ácido en diácido, el cual no es reactivo a las temperaturas empleadas en dicha polimerización [31, 32].

1.2.2.2 Polimerización en solución.

El proceso que se aplica para las poliamidas aromáticas es el de policondensación a baja y alta temperatura de dicloruros y diaminas en solventes para amidas. Con frecuencia este método es más conveniente que el de policondensación interfacial, ya que se obtiene una solución que se puede tratar directamente para la fabricación de fibras. Otra ventaja de la policondensación en solución es que la poliamida aromática permanece en solución y se puede tratar posteriormente, mientras que en la policondensación interfacial se obtiene como producto un precipitado que no puede ser fácilmente disuelto [32]. Sin embargo, desde 1975 existe la técnica de policondensación directa reportada por Yamazaki y col. [30], la cual ha sido utilizada en el laboratorio para la síntesis de poliamidas a partir de diaminas y ácidos dicarboxílicos, empleando como agentes de condensación trifenilfosfito y piridina. Se ha propuesto que esta reacción se lleva a cabo por la formación de una sal N-fosfonio-piridina, seguida por aminólisis, como se muestra en la figura 1.1, en donde es posible mejorar la solubilidad de las poliamidas y evitar reacciones secundarias agregando sales metálicas.

Por lo tanto, para obtener poliamidas de alto peso molecular en la reacción de fosforilación de Yamazaki, las condiciones de polimerización parecen depender de dos factores principales: el primero es la cantidad de solvente durante el período inicial de reacción; el segundo es la cantidad de sales metálicas tales como cloruro de calcio o cloruro de litio. Sin embargo, las condiciones de reacción requeridas pueden ser diferentes debido a los diferentes tipos de monómeros utilizados [33].

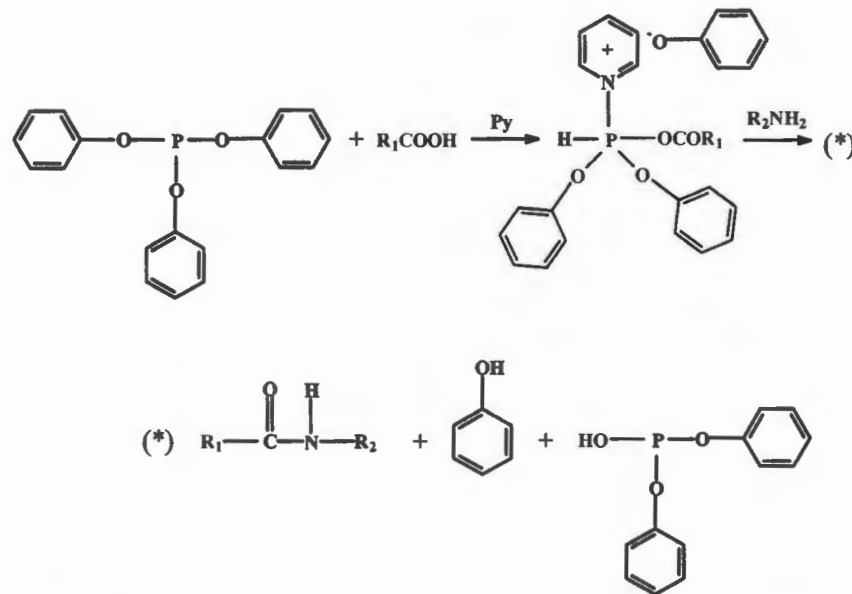


Figura 1.1. Mecanismo de reacción de policondensación de poliamidas por el método de Yamazaki.

1.3 Membranas poliméricas.

1.3.1 Definición de membrana.

En el sentido más general, una membrana sintética es una barrera, la cual separa dos fases y restringe el transporte de varias especies químicas en una manera muy específica. Una membrana puede ser homogénea o heterogénea, simétrica o asimétrica en su estructura; esta puede ser sólida o líquida, puede ser neutral o llevar carga positiva o negativa, o puede ser bipolar. Su espesor puede variar de menos de 100 nm hasta más de un centímetro. El transporte de masa a través de una membrana puede ser causado por convección o por difusión de moléculas individuales, inducido por un campo eléctrico o un gradiente de concentración, presión o temperatura.

El término “*membrana*”, por lo tanto, incluye una gran variedad de materiales y estructuras y una membrana frecuentemente puede ser mejor descrita por lo que hace, más que por lo que es. Algunos materiales, aunque no se les llame

membranas, muestran propiedades típicas de una membrana, de hecho son membranas, por ejemplo, capas protectoras, materiales de empaque. Todos los materiales funcionan como membrana, teniendo en común una propiedad característica: restringen el paso de una o varias especies químicas de una manera muy específica [34].

1.3.2 Separación de gases por membranas.

El estudio de transporte de gases en membranas se ha realizado activamente por más de 100 años. Esta extensa investigación resultó en el desarrollo de una teoría apropiada que describe el transporte individual de un gas a través de polímeros y otras membranas. El uso práctico de membranas para separar mezclas de gases es, sin embargo, mucho más reciente. Una aplicación bien conocida ha sido la separación de isótopos de uranio para la producción de uranio enriquecido que se usa en armas nucleares. Con pocas excepciones, no se introdujeron nuevas aplicaciones a gran escala hasta finales de 1970, cuando fueron desarrolladas membranas poliméricas con suficiente permeabilidad y selectividad para permitir su uso industrial en forma económica. Puesto que este desarrollo es tan reciente, la separación de gases por membranas es aún un proceso que es poco conocido y su uso está menos extendido que otras aplicaciones de membranas, tal como ósmosis inversa, ultrafiltración y microfiltración. Debido a lo anterior, se debe tener en mente que el proceso de separación de gases a partir de membranas poliméricas es un caso particular dentro del amplio campo de aplicación de las membranas, las cuales son usadas en diferentes procesos que emplean varios principios de operación [34].

Las películas de polímero, que se denominan membranas poliméricas, son generalmente empleadas como barreras a la transmisión libre de gases, vapores, iones y otras sustancias que atraviesan los límites de fase [34]. La separación de gases por medio de membranas poliméricas se utiliza en una amplia variedad de áreas de aplicación, que van desde la remoción de helio del gas natural, recuperación de hidrógeno del amoníaco, la recuperación de dióxido de carbono

del gas natural y biogas, hasta la concentración de oxígeno del aire, entre otros procesos de interés [35].

En particular, recientemente la atención ha sido enfocada en el desarrollo de polímeros amorfos con temperaturas de transición altas, tales como poliarilatos [4], poli(aril éteres) [36], poliaramidas [12-14], polisulfonas [1, 2], poliimididas [5-9] y policarbonatos [3], los cuales forman una nueva generación de materiales para membranas de separación de gases. En años recientes la relación entre la estructura, permeabilidad y selectividad de polímeros ha llegado a ser objeto de una serie de estudios sistemáticos, basados en varios criterios que han sido propuestos para estructuras de polímeros que podrían exhibir una alta permeabilidad a gases, así como una alta selectividad, presentando también alta estabilidad térmica y mecánica [11].

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 los polímeros formadores de membranas, que simultáneamente decrecen la eficiencia de empaquetamiento e impiden la movilidad torsional de las cadenas de polímero [14]. 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 la presencia de un alto volumen libre, mientras que un incremento significativo en la selectividad es debido 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 [37].

Dentro de los materiales con características interesantes para preparar este tipo de membranas se encuentran las poliamidas aromáticas, estos materiales ofrecen excelentes propiedades térmicas y mecánicas, buena resistencia química y,

cuando son amorfas o con poca cristalinidad, se pueden procesar utilizando soluciones de las mismas, lo que permite obtener membranas que pueden ser usadas en sistemas para módulos de separación de gases. Las poliamidas aromáticas comúnmente tienen una energía cohesiva alta y muestran una fuerte predisposición a un empaquetamiento muy eficiente de sus cadenas, lo que hace que cristalicen fácilmente, siendo muy difícil la preparación de membranas a partir de ellas, y cuando se logran preparar, se encuentran entre los materiales poliméricos que normalmente exhiben baja permeabilidad a gases. Sin embargo, Ghosal y col. [12], 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 y col. [14], quienes estudiaron el efecto que inducen las modificaciones a la cadena principal y a los grupos pendientes sobre los coeficientes de permeabilidad, difusividad y solubilidad, así como la selectividad de una serie de polisulfonamidas (PSAs) aromáticas basadas en derivados de cloruro de isoftaloilo (IPC) conectado al grupo hexafluoroisopropilideno (6F) en la cadena principal de la poliamida. La adición de grupos fenilo pendientes impide el empaquetamiento de cadenas en el polímero conectado al grupo sulfona, SO_2 , en una manera más fuerte que en las PSAs que contienen el 6F. Como resultado, las sulfonas tienen un coeficiente de permeabilidad más grande con la adición de un grupo fenilo pendiente que el de aquellas con 6F. En la figura 1.2 se muestran las estructuras de las PSA's discutidas y estudiadas por Singh y col.

La velocidad de transporte de un gas a través de una película de un material polimérico es determinada por las condiciones del proceso, así como también por la estructura química del polímero. Muchos estudios se han dirigido a cuantificar y a generalizar la relación que existe entre la estructura química y las propiedades de transporte de gases de polímeros; éstos se han enfocado principalmente al uso de gases permanentes como penetrantes de prueba y al efecto que la variación de

la estructura polimérica o grupos pendientes tienen sobre estas propiedades de transporte [38].

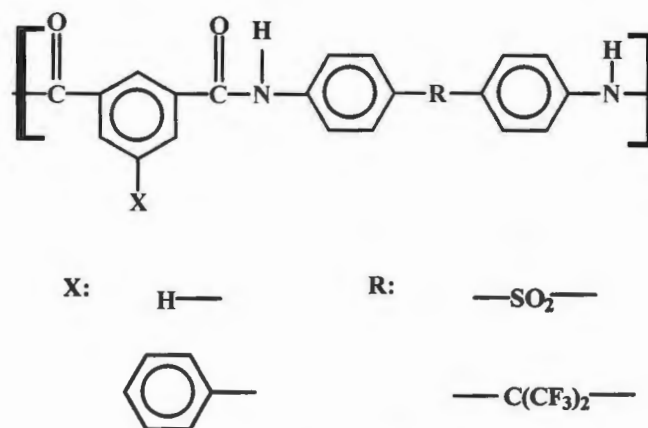


Figura 1.2 Estructuras de PIPA's obtenidas por Singh y col.

Así por ejemplo, Lin y col. [20], midieron las propiedades de transporte de gases puros para el homopolímero 6FDA-dureno y sus copoliimidas 6-FDA-dureno/pPDA a varias composiciones, sintetizadas a partir del dianhidrido 2,2' -bis (3,4' dicarboxifenil) hexafluoropropano (6FDA), 2,3,5,6-tetrametil-1,4-fenilen diamina (dureno diamina) y 1,4-fenilen diamina (pPDA); cuya estructura se muestra en la figura 1.3.

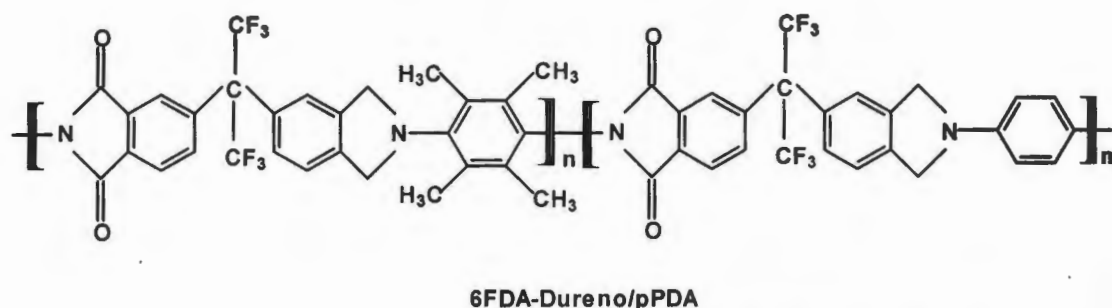


Figura 1.3 Estructura de las copoliimidas estudiadas por Lin y col.

Al realizar mediciones de transporte de gases puros en membranas de estos materiales observaron que 6FDA-dureno presenta la más alta permeabilidad con

la más baja selectividad y que la permeabilidad de los copolímeros decrece con el incremento del contenido de 6FDA-pPDA, mientras que la selectividad incrementa. Un comportamiento similar se observó en el estudio realizado por Liu y col. [21], acerca de las propiedades físicas y de transporte de gas de homopoliimidas, basadas en 6FDA-dureno y 6FDA-2,6 diaminotolueno (6FDA-2,6-DAT), y sus copolimidas, 6FDA-dureno/2,6-DAT con diferentes proporciones de diamina, mostrándose la estructura de estas copoliimidas en la figura 1.4. La permeabilidad a gases de 6FDA-dureno/2,6-DAT decrece con el incremento del contenido de 6FDA-2,6-DAT. Sin embargo, la selectividad de los pares de gases, tal como CO_2/N_2 , O_2/N_2 y H_2/N_2 , incrementa con la adición de 6FDA-2,6-DAT.

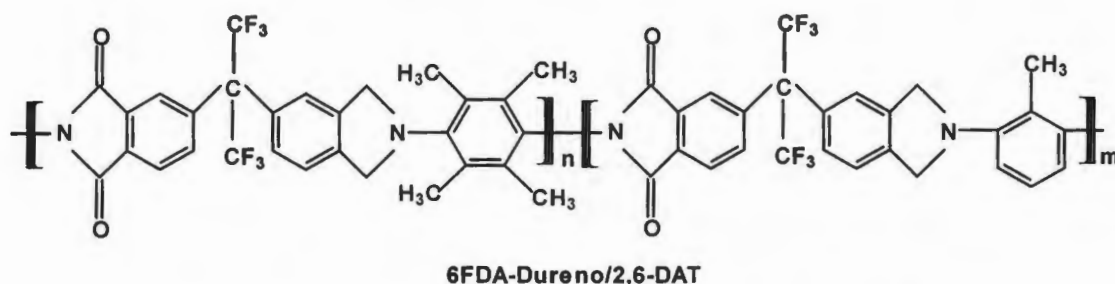


Figura 1.4 Estructura de las copoliimidas estudiadas por Liu y col.

1.4 Principios generales de transporte de gases en membranas poliméricas.

El éxito en el proceso de separación de gases basado en membranas poliméricas depende fundamentalmente de las propiedades de transporte de gases que presente el material polimérico de la membrana.

El proceso de separación de gases usando membranas está basado en el principio de permeación selectiva. Por lo tanto, si una mezcla de dos gases permea a través de una membrana por efecto de una diferencia de presión, el gas permeado es enriquecido en la especie permeada y el gas retenido es enriquecido con el gas no permeado.

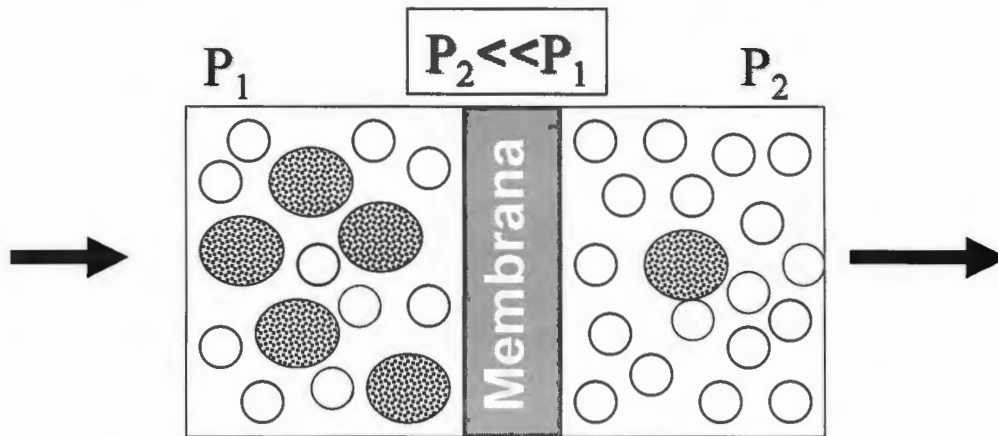


Figura 1.5 Proceso de separación de gases por membranas.

1.4.1 Modelo Solución-Difusión.

El modelo solución-difusión es un concepto ampliamente aceptado y utilizado para determinar los factores que influyen en el flujo a través de una membrana. Este modelo reconoce tres etapas de la difusión de moléculas de gas. Primero, la molécula penetrante se disuelve en el polímero en la superficie de la cara superior de la membrana, entonces se difunde de un extremo a otro de la membrana por un gradiente de concentración y finalmente la molécula es desabsorbida del lado inferior de la membrana (ver figura 1.5). Por lo tanto, la permeabilidad (P) se puede definir como un proceso de solución y difusión teniendo un factor cinético y un factor termodinámico, de tal manera que $P = D \cdot S$, donde D es el coeficiente de difusión y S es el coeficiente de solubilidad.

La difusión de pequeñas moléculas de gas ocurre por el movimiento de éstas de un "espacio" entre las moléculas del polímero a otro. Aquí el término "espacio" indica, desde el punto de vista termodinámico, la probabilidad de existencia de sitios de absorción para la molécula penetrante, o canales difusivos en el polímero, a través de los cuales la molécula penetrante pueda moverse de un sitio a otro.

Si se mantiene una diferencia de presión a través de la membrana, el gas se difunde a través de ella a una velocidad constante. Bajo condiciones de estado estacionario, el proceso de permeabilidad es descrito por la primera ley de Fick:

$$J = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right), \quad (1.1)$$

donde:

J = flujo o cantidad de gas difundiéndose a través de una unidad de área de membrana por unidad de tiempo ($\text{g}/\text{cm}^2\text{s}$),

D = coeficiente de difusión (cm^2/s),

C = concentración de las moléculas penetrantes (g/cm^3),

x = distancia en la dirección de difusión (cm).

El coeficiente de difusión o difusividad D , es una medida de la movilidad de la molécula penetrante. En general, para un sistema polimérico, el coeficiente de difusión es función del tiempo y la concentración de la especie penetrante y es regido por la segunda ley de Fick (coordenadas rectangulares):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right]. \quad (1.2)$$

Los sistemas poliméricos en los que la difusión puede ser descrita por la primera y segunda ley de Fick, tienen un comportamiento difusivo Fickiano.

Sin embargo, para muchos sistemas gas-polímero (O_2 , N_2 , H_2 , y He en muchos polímeros vítreos a bajas presiones) D es independiente de C . Si D es una constante, la ecuación 1.1 puede ser integrada a través del grosor de la membrana para dar:

$$J = D \frac{(C_H - C_L)}{l}, \quad (1.3)$$

donde C_H y C_L son las concentraciones del gas en la parte superior e inferior de la membrana y l es el grosor de la membrana.

La concentración de equilibrio C de una especie permeada en un polímero se puede relacionar con la presión p a la que está sometida por:

$$C = S \cdot p. \quad (1.4)$$

El coeficiente de solubilidad S , indica la concentración de gas que se solubiliza en la membrana cuando el sistema se encuentra a una presión determinada. El coeficiente de solubilidad S es función de la temperatura y puede ser función de la presión p (o de la concentración C). Si S es independiente de p (frecuentemente para el caso de concentraciones de gas penetrante bajas), entonces sigue la ley de Henry, es decir C es directamente proporcional a p y S es constante. En este caso, las ecuaciones 1.3 y 1.4 pueden ser combinadas para obtener:

$$J = DS \frac{(p_H - p_L)}{l} = \left(\frac{DS}{l} \right) \Delta p, \quad (1.5)$$

donde $\Delta p = (p_H - p_L)$.

El producto DS es justo el coeficiente de permeabilidad P del gas en el material de la membrana, y de este modo, el transporte de gas es referido como un mecanismo de solución-difusión. La permeabilidad, P , es por tanto una propiedad del material polimérico [39, 40].

1.4.2 Método del tiempo de retraso o Time-Lag.

Este método permite determinar los coeficientes de permeabilidad (P), solubilidad (S) y difusividad (D) en un solo experimento. El tiempo de retraso (θ), está definido como el intervalo de tiempo requerido para establecer un estado estacionario para que un gas pueda permear a través de una membrana. Este método combina la evaluación del transporte en estado estacionario con el análisis del estado transitorio inicial. La técnica del tiempo de retraso ha sido aplicada exitosamente a una amplia variedad de sistemas polímero-gas. En este método los datos son divididos en dos regiones, la primera región representa la difusión transitoria y la segunda la difusión en estado estacionario, tal como se indica en la figura 1.6.

El coeficiente de difusión puede calcularse a partir del tiempo de retraso utilizando una derivación a partir de la segunda ley de Fick, la cual es mostrada a continuación, si se toman solo coordenadas cartesianas en una dimensión resulta en la ecuación 1.6.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (1.6)$$

Las condiciones de frontera propuestas para resolver la ecuación 1.6 son:

$$\begin{aligned} t < 0 \quad 0 \leq x \leq l \quad C &= 0 \\ t \geq 0 \quad x = 0 \quad C_f &= Sp_f = cte. \\ t \geq 0 \quad x = l \quad C &= 0 \end{aligned}$$

Bajo las condiciones de frontera especificadas, Barrer (1939), utilizando un valor constante para D , fue capaz de resolver la segunda ley de Fick demostrando que se obtenía la siguiente relación:

$$Q_t = \frac{DC_f}{l} \left[t - \frac{l^2}{6D} \right] - \frac{2lC_f}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp \frac{-Dn^2\pi^2 t}{l^2}, \quad (1.7)$$

donde Q_t es la cantidad de gas permeante pasando a través de la membrana en tiempo t y espesor de la película l ; C_f es la concentración en el lado donde se alimenta el gas. Esta ecuación modela el flujo en una dimensión a través de una membrana asumiendo que D es independiente de la temperatura y la concentración.

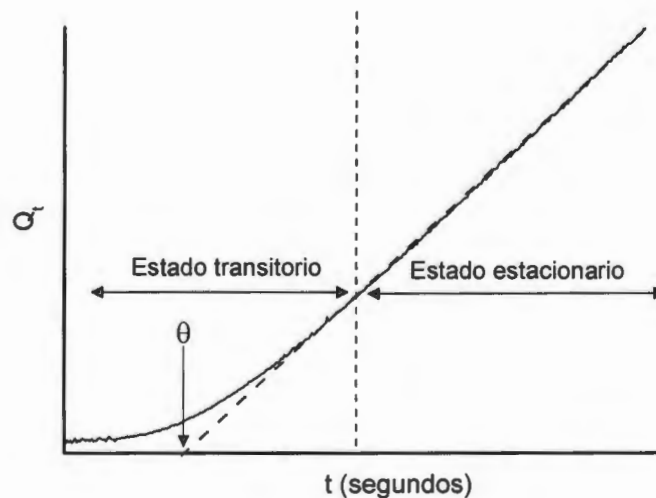


Figure 1.6 Método del tiempo de retraso.

Cuando el estado estacionario es alcanzado y t llega a ser suficientemente grande, el término exponencial ha llegado a ser insignificamente pequeño. Entonces la ecuación 1.7 puede ser simplificada a:

$$Q_t = \frac{DC_f}{l} \left[t - \frac{l^2}{6D} \right]. \quad (1.8)$$

Las condiciones de frontera necesarias son representadas por una membrana inicialmente libre de gas, lograr el equilibrio en la entrada a la interfase gas-polímero, y concentración cero de gas en la cara de descarga o salida. Bajo estas condiciones, una gráfica de Q_t en función de t da una línea recta la cual intercepta a θ sobre el eje del tiempo, t , y es representada por la ecuación:

$$\theta = \frac{l^2}{6D}, \quad (1.9)$$

donde l es el espesor de la membrana.

De la ecuación 1.9, se puede determinar D . La pendiente del estado estacionario, se relaciona directamente a la permeabilidad, P , a través de la primera ley de Fick (ec.1.1) expresada en función de la cantidad de gas permeado por unidad de área:

$$J = \frac{Q_t}{A} = \frac{dn/dt}{A},$$

y la ley de los gases ideales:

$$pv = nRT. \quad (1.10)$$

La combinación de estas ecuaciones apropiadamente con la ecuación 1.5, resulta la ecuación 1.11 para calcular la permeabilidad en el estado estacionario:

$$P = \frac{v l R^N}{ART(p_1 - p_2)} \left[\frac{dp}{dt} \right]. \quad (1.11)$$

Donde $p_2 \rightarrow 0$ y p_1 es la presión en el manómetro sobre el compartimiento de aguas arriba.

El coeficiente de permeabilidad, P , usualmente se expresa en unidades de Barrer:

$$1 \text{ Barrer} = 1 \times 10^{-10} \left[\frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}} \right],$$

con

l = espesor de la película de polímero (cm),

R^N = volumen que ocupa una mol de gas en condiciones estándar (22,415 cm³ (STP)/mol),

v = volumen del compartimiento de aguas abajo de la película (cm³),

A = área de la membrana (cm²),

R = constante universal de los gases ideales (6.236 × 10³ cm Hg cm³ /mol °K),

(dp/dt) = pendiente en estado estacionario (cmHg /s).

Una vez que los valores de P y D son conocidos, el coeficiente de solubilidad, S , se obtiene directamente de la ecuación $S = P/D$ [39, 40].

Por otra parte, se sabe que el coeficiente de difusión (D) es de naturaleza cinética y es afectado por el tamaño del penetrante, movilidad de las cadenas poliméricas y densidad de empaquetamiento de las cadenas de polímero en la matriz. El coeficiente de solubilidad (S) es de naturaleza termodinámica y está gobernado por la temperatura crítica o la condensabilidad del penetrante, interacciones polímero-penetrante, la energía cohesiva del polímero y la cantidad de exceso o volumen libre atrapado en la matriz de polímero vítreo [41, 42].

La capacidad que una membrana dada tiene para separar un par cualquiera de gases se denomina factor de separación. El factor de separación ideal $\alpha_{A/B}$ se define en la práctica para indicar la facilidad relativa para permear de un gas A, en comparación a otro B, a través de la membrana y es una medida de la capacidad de separación de ésta de los gases A y B.

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{D_A}{D_B} \times \frac{S_A}{S_B}, \quad (1.12)$$

donde P_A y P_B son los coeficientes de permeabilidad del gas A y B respectivamente, D_A/D_B es la selectividad por difusión y S_A/S_B es la selectividad debida a solubilidad.

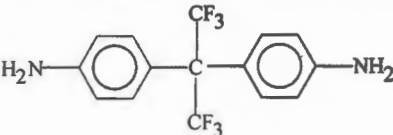
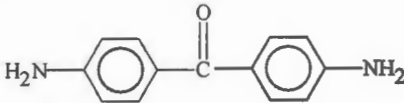
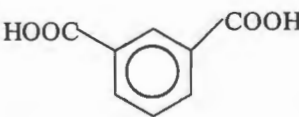

Asumiendo la ausencia de interacciones entre moléculas penetrantes y molécula-penetrante y polímero, y que la presión debajo de la membrana (aguas abajo) es mucho menor que la presión en la cara superior de la membrana (aguas arriba), esta selectividad provee una buena estimación del rendimiento para la separación de un par de gases [40].

Capítulo II. Materiales y Métodos.

2.1 Reactivos.

Los monómeros utilizados en la síntesis de las poliamidas y copoliamidas aromáticas para este trabajo se encuentran en la tabla 2.1. Todos los monómeros se utilizaron tal como se recibieron del proveedor, Aldrich Chemical Corp.

Tabla 2.1 Monómeros y su estructura.

Monómeros	Estructura	Pureza
4,4'-(Hexafluoro isopropiliden) dianilina (HFA)		98%
Diamino benzofenona (DBF)		97%
Ácido isoftálico (ISO)		99%
Ácido 5-tertbutilisoftálico (TERT)		98%

Para la síntesis se usaron los reactivos que se indican a continuación, cloruro de calcio grado reactivo el cual fue secado a vacío por 24 h a 180°C antes de utilizarse. La N-metil-2-pirrolidinona (NMP) 99.5%, N, N-dimetilacetamida (DMAc)

99.8%, piridina (Py) 99% y trifenil fosfito (TPP) 97%, fueron utilizados sin previa purificación. Todos los reactivos fueron obtenidos de Aldrich Chemical Corp.

2.2 Método general de síntesis de las poliamidas y copoliamidas.

Las homopoliamidas y copoliamidas fueron sintetizadas por policondensación directa de la diamina con los ácidos dicarboxílicos aromáticos siguiendo el esquema de reacción descrito por Yamazaki [30], ver figura 2.1. La reacción fue llevada a cabo a una razón molar de 1:1 entre la diamina y el diácido para las homopoliamidas y con diamina con mezcla de diácidos a distintas razones para obtener las copoliamidas.

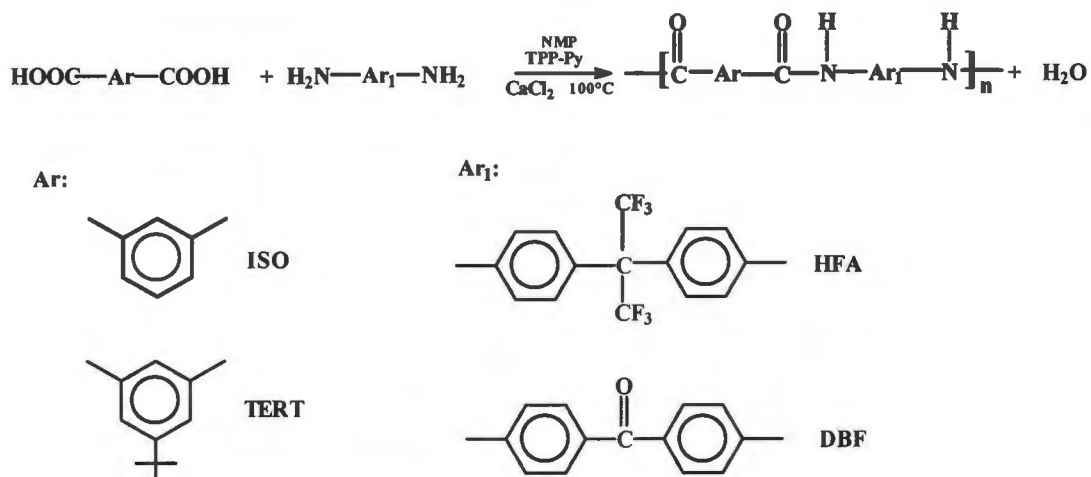


Figura 2.1. Esquema de reacción de Yamazaki.

2.2.1 Policondensación directa de Yamazaki.

Un ejemplo típico de este tipo de polimerización sería de la siguiente forma: en un matraz de 3 bocas se agregaron 2.5 mmol de diamina (HFA o DBF), 2.5 mmol de diácido (ISO y/o TERT), 4.4 mL de N-metilpirrolidiona (NMP), 1.6 mL de trifenilfosfito (TPP), 1.6 mL de piridina y 0.85 g CaCl₂. La reacción se llevó a cabo con agitación mecánica continua por 3 h a 100°C bajo atmósfera de nitrógeno. El

polímero obtenido se precipitó en metanol, se lavó y se filtró. Por último fue secado a vacío a 120°C por 24 h [27-30, 33].

Los copolímeros se prepararon por la reacción de una diamina (HFA o DBF) con mezclas de los diácidos, ISO y TERT, para producir una serie de copolímeros conteniendo 20, 50 y 80 % en mol de TERT siguiendo el mismo procedimiento de reacción. En las tablas 2.2 y 2.3 se presentan las cantidades equimolares de monómeros que se emplearon para obtener las homopoliamidas y copoliamidas basadas en las diaminas HFA y DBF propuestas.

Tabla 2.2 Formulaciones empleadas en la síntesis de poliamidas basadas en HFA.

Polímero	Diácidos		Diamina
	ISO (<i>mmol</i>)	TERT (<i>mmol</i>)	HFA (<i>mmol</i>)
HFA /ISO	2.5	0	2.5
IHT82	2	0.5	2.5
IHT55	1.25	1.25	2.5
IHT28	0.5	2	2.5
HFA/TERT	0	2.5	2.5

Tabla 2.3 Formulaciones empleadas en la síntesis de poliamidas basadas en DBF.

Polímero	Diácidos		Diamina
	ISO (<i>mmol</i>)	TERT (<i>mmol</i>)	DBF (<i>mmol</i>)
DBF /ISO	2.5	0	2.5
IDT82	2	0.5	2.5
IDT55	1.25	1.25	2.5
IDT28	0.5	2	2.5
DBF/TERT	0	2.5	2.5

2.3 Preparación de membranas.

Las membranas se preparan mediante la disolución de la poliamida aromática en un disolvente apropiado (DMAc), en una proporción del 8% p/v. La disolución se filtra para eliminar partículas en suspensión, se vierte sobre una superficie lisa y delimitada por un anillo de aluminio y forrado con una hoja de papel aluminio de tal forma que tenga la función de contenedor, este se coloca sobre una placa de calentamiento. El solvente se evapora lentamente bajo una campana de vidrio, con un pequeño flujo de nitrógeno y una temperatura controlada de 70°C, lo que permitirá obtener membranas densas del material. Cuando la membrana tiene la consistencia deseada se seca posteriormente a vacío por 48 h al menos a 50°C por debajo de su T_g , para eliminar todo el solvente residual en ella y evitar la plastificación.

2.4 Caracterización fisicoquímica y propiedades de transporte de gases.

La caracterización de las poliamidas y copoliamidas obtenidas en forma de películas delgadas se llevó a cabo mediante una serie de técnicas, que a continuación se mencionan.

2.4.1 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR).

Los espectros de infrarrojo para todas las homopoliamidas y copoliamidas fueron obtenidos utilizando un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier, NICOLET Protege 460, tomando un promedio de 50 barridos por muestra utilizando pastillas de KBr con 2% (p/p) de polímero.

2.4.2 Determinación de la viscosidad inherente (η_{inh}).

La viscosidad inherente (η_{inh}) de las poliamidas y copoliamidas aromáticas se determinó a una temperatura de 25°C, utilizando soluciones con una concentración de 0.5 g/dL de polímero en dimetilacetamida (DMAc). Para medir

los tiempos de fluidez de las soluciones se utilizó un viscosímetro Ubbelohde N° 50. Para realizar las mediciones, primero se midió la velocidad de fluidez del solvente puro (t_0) previamente destilado y filtrado, para evitar la presencia de impurezas en el capilar. Se realizaron 8 mediciones tomándose como valor final el promedio de (t_0). Posteriormente se realizaron las mediciones para las soluciones de cada poliamida y copoliamida, siguiendo el método anterior, donde el valor final del promedio es (t). A partir de estos datos y de las siguientes ecuaciones, se determinó la viscosidad inherente (η_{inh}) para cada polímero:

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_r}{c}, \quad (2.1)$$

donde:

η_r = viscosidad relativa (t/t_0),

t = tiempo de la solución de polímero (s),

t_0 = tiempo del solvente (s),

c = concentración de la poliamida en solución.

2.4.3 Análisis Térmico.

2.4.3.1 Análisis Termogravimétrico (TGA).

Para la determinación del inicio de la temperatura de descomposición y la pérdida de masa debida a la temperatura se utilizó un analizador termogravimétrico TGA 7 (Perkin Elmer). Para estas determinaciones se utilizaron 4 a 6 mg de muestra, en una rango de temperatura de 50°C a 600°C, y a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, bajo atmósfera de nitrógeno.

2.4.3.2 Análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Se determinó la temperatura de transición vítrea, T_g , en un calorímetro diferencial de barrido DSC 7 (Perkin Elmer), utilizando de 3 a 6 mg de poliamida, en un rango de temperatura de 100°C a 350°C, y a una razón de calentamiento de 10°C/min bajo atmósfera de nitrógeno.

2.4.4 Determinación de la densidad y fracción de volumen libre (FVL).

Para la determinación de densidad de cada una de las poliamidas y copoliamidas, se utilizó el método de columna de gradiente de densidad. Para la medición de densidad se armaron dos columnas empleando soluciones de nitrato de calcio con diferentes gradientes de densidad. La primera columna se llenó con una solución ligera de $\rho = 1.15 \text{ g/cm}^3$, y con una solución pesada de $\rho = 1.24 \text{ g/cm}^3$. Esta columna se utilizó para medir la densidad de las poliamidas y copoliamidas obtenidas con la diamina HFA. La segunda columna tuvo un rango de gradiente de densidad de $1.18 - 1.30 \text{ g/cm}^3$, la cual se utilizó para determinar la densidad de las poliamidas y copoliamidas obtenidas con la diamina DBF. La camisa de la columna se mantuvo a 23°C , temperatura a la cual se realizaron las determinaciones de densidad. El sistema se calibró con estándares de densidad conocida para realizar una curva de calibración mediante una regresión lineal, y determinar la densidad de las diferentes poliamidas. Cabe mencionar que los estándares de densidad tienen valores con tres cifras decimales de precisión. Cada muestra de poliamida aromática se hizo por triplicado, y el valor leído se promedió para ser interpolado en la curva de calibración.

La densidad medida para cada polímero fue usada para calcular la fracción de volumen libre (FVL) mediante el método de contribución de grupos funcionales de Bondi de acuerdo a la siguiente ecuación [43]:

$$FVL = \frac{V - V_o}{V}, \quad (2.2)$$

donde V es el volumen específico calculado a partir de la densidad, y V_o es el volumen específico ocupado de la estructura polimérica, calculado a partir del volumen de Van der Waals (V_w) de acuerdo a la relación:

$$V_o = 1.3V_w. \quad (2.3)$$

El volumen de Van der Waals (V_w) se determinó mediante el método de contribución de grupos de las tabulaciones de Bondi [43].

2.4.5 Determinación de las propiedades de transporte.

Para determinar los coeficientes de permeabilidad (P), de difusión (D) y de solubilidad (S) a los gases puros, se utilizaron películas de poliamidas y copoliamidas con un diámetro promedio de 2 cm, y espesores entre 0.006 cm y 0.016 cm.

Se realizaron las mediciones de los coeficientes de transporte de cinco gases puros He, O₂, N₂, CH₄ y CO₂, a 2, 5, 7.5 y 10 atmósferas de presión a una temperatura de 35°C, utilizando una celda de permeación a volumen constante. La figura 2.2 muestra la celda de permeación la cual consiste de dos compartimentos: 1) el sector aguas arriba, que es por donde se alimenta el gas a la membrana y 2) el sector aguas abajo, que es en el cual se monitorea la cantidad de gas que permea a través de la membrana. Para llevar a cabo la medición ambas secciones deben embonar perfectamente. Para evitar fugas se usan sellos de vitón, para que el paso de gas a través de la película sólo ocurra a través del área conocida de la película.

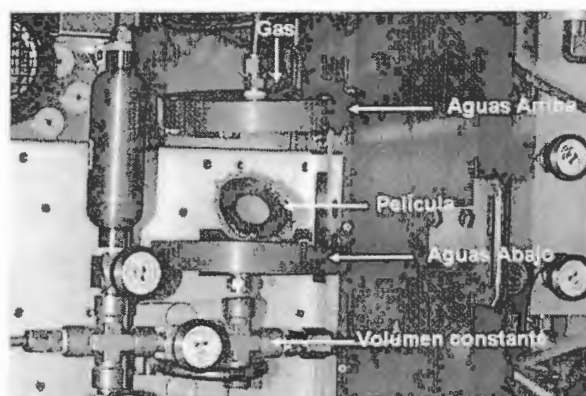


Figura 2.2 Celda de permeación a volumen constante.

El método utilizado para determinar la constante de permeabilidad (P) de cada una de las poliamidas, se basa en la medición del incremento de la presión con el tiempo sobre la parte de aguas abajo de la película, bajo condiciones donde el diferencial de presión entre la sección de aguas arriba y aguas abajo de la película permanece constante. La presión de aguas abajo es registrada por un transductor,

el cual tiene una precisión del 0.25% sobre la escala máxima. Este transductor es el elemento de entrada que transforma la señal física (presión) en señal eléctrica proporcional (potencial). Los cambios de potencial se registran en una tarjeta conectada al programa Lab-View lo cual permite la adquisición de datos [44]. La reproducibilidad de los datos experimentales de permeabilidad está dentro de un intervalo de $\pm 10\%$ como máximo para gases pequeños y de $\pm 7\%$ para gases grandes, similares a los intervalos hallados en la literatura [44].

2.4.5.1 Factores de separación (α_p) en poliamidas aromáticas

Utilizando los coeficientes de permeabilidad a gases puros para las diferentes poliamidas se determinaron los factores de separación ($\alpha_{AB} = P_A/P_B$), para tres pares de gases (CO_2/CH_4 , N_2/CH_4 , O_2/N_2) que tienen importancia industrial y son pares de gases normalmente reportados en la literatura [39, 40].

2.4.5.2 Coeficientes de permeabilidad a diferentes temperaturas.

La determinación del coeficiente de permeabilidad (P) a diferentes temperaturas se llevó a cabo a una presión de 2 atm, con 3 gases de prueba He, CO_2 y CH_4 en un intervalo de temperaturas entre 35° y 65°C , obteniéndose al menos cuatro puntos dentro del intervalo mencionado.

Capítulo III. Homopoliamidas y copoliamidas al azar basadas en la diamina hexafluoroisopropiliden dianilina, (HFA).

3.1 Síntesis de homopolímeros y copolímeros al azar.

En este capítulo se discutirá el efecto que provoca un diácido carboxílico aromático meta orientado y sin grupo pendiente voluminoso, ácido isoftálico (ISO) cuando reacciona con una diamina aromática con estructura voluminosa, hexafluoroisopropiliden dianilina (HFA) y el efecto de la adición gradual de un grupo voluminoso, ácido 5-tertbutil isoftálico (TERT).

El método de síntesis utilizado fue policondensación directa de Yamazaki [30], con el cual se consiguen muy buenos resultados de polimerización; en este método se hacen reaccionar diácidos y diaminas directamente; además, no es necesario tener monómeros de alta pureza para obtener buenos resultados. Sin embargo, se debe tener cuidado en el manejo de los reactivos dado que son sensibles a la humedad ambiental. Un factor importante es la concentración de CaCl_2 empleado, que debe estar totalmente seco antes de utilizarlo, ya que se observó un efecto muy marcado de la concentración de CaCl_2 sobre el éxito de las reacciones llevadas a cabo, como se ha descrito en otra parte [45]. Los polímeros sintetizados por este método tienen forma de fibras consistentes, muy largas y enmarañadas, por lo cual se espera tengan viscosidades inherentes estándar y por consiguiente pesos moleculares de medios a altos comparados con los encontrados en la literatura [46].

De cada homopoliamida y copoliamida sintetizada se formó una película por el método de disolución y evaporación controlada de disolvente. En todos los casos las poliamidas y copoliamidas basadas en HFA formaron películas translucidas de color tenuemente amarillo y con una flexibilidad media, las basadas en DBF

formaron películas translucidas de color amarillo oscuro y ligeramente más rígidas que las obtenidas de HFA.

3.2 Propiedades fisicoquímicas y de transporte de gases.

En esta sección se discutirá el efecto que induce un diácido carboxílico aromático meta-orientado sin grupo pendiente voluminoso (ISO), que reacciona con una diamina aromática con dos grupos voluminosos $-CF_3$ (HFA), y la adición gradual de un grupo voluminoso tertbutilo (TERT) sustituido en posición meta del anillo isoftálico, sobre las propiedades fisicoquímicas y de transporte de gases de las poliamidas y copoliamidas formadas, de las cuales se muestra la estructura en la figura 3.1. La composición molar porcentual que le corresponde a cada homopolímero dentro del copolímero al azar esta de acuerdo a la tabla 3.1.

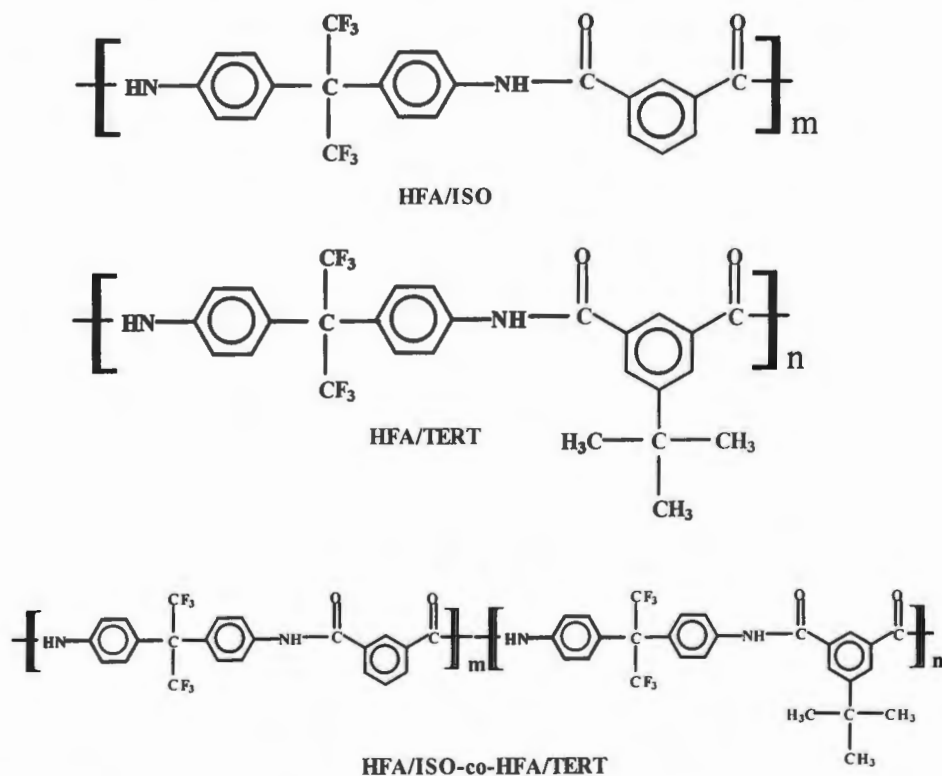


Figura 3.1 Estructuras de las homopoliamidas y copoliamidas basadas en HFA.

Tabla 3.1 Composición molar porcentual de las poliamidas.

Poliamida	m (% mol)	n (% mol)	n (IR) (% mol)
HFA/ISO	100	0	0
IHT82	80	20	17
IHT55	50	50	46
IHT28	20	80	83
HFA/TERT	0	100	100

3.2.1 Propiedades fisicoquímicas.

3.2.1.1 Espectroscopía de infrarrojo.

En la figura 3.2 se muestran los espectros de infrarrojo de las homopoliamidas y copoliamidas basadas en HFA. Estos espectros muestran varias bandas debidas a la formación de las poliamidas: una banda de absorción del grupo carbonilo en amidas (C=O) a 1660 cm^{-1} y una banda ancha de absorción atribuida al grupo amida (-CO-NH-) a 3300 cm^{-1} . Las poliamidas que contienen el grupo tertbutilo (-C-(CH₃)₃) también muestran la banda representativa de los grupos metilo a 2960 cm^{-1} .

Los espectros de infrarrojo para los polímeros y copolímeros basados en HFA mostrados en la figura 3.3, han sido normalizados con respecto a la banda de absorción del grupo carbonilo (1660 cm^{-1}). Los valores normalizados permiten la comparación de la banda de absorción del grupo metilo a 2960 cm^{-1} , la cual incrementa conforme el contenido de grupo voluminoso tertbutilo, TERT, incrementa en el copolímero. De esta normalización y la altura de absorción de la banda a 2960 cm^{-1} para HFA/TERT y los diferentes copolímeros, se calculó la cantidad del grupo TERT. Los valores obtenidos para IHT82, 17%, IHT55, 46% e IHT28, 83%, los cuales son muy cercanos a aquellos esperados del porcentaje molar alimentado de monómeros. Aunque, estos valores son semi-cuantitativos indican que la composición molar del copolímero es muy cercana a la que se esperaba a partir de la composición molar alimentada al sintetizarlos.

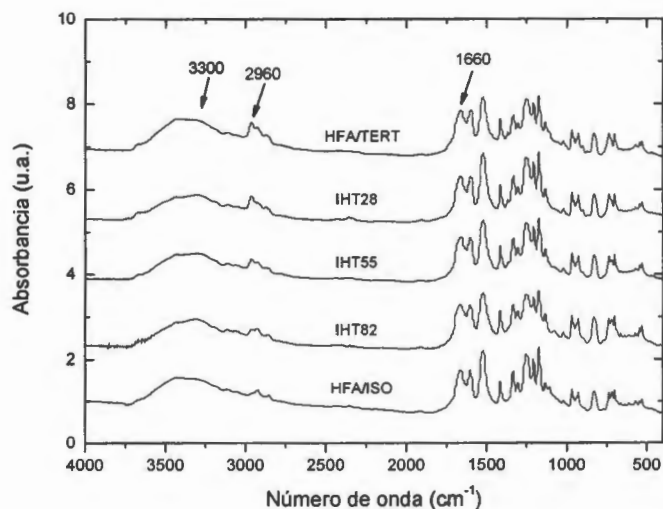


Figura 3.2 Espectros de infrarrojo de las poliamidas y copoliamidas basadas en HFA.

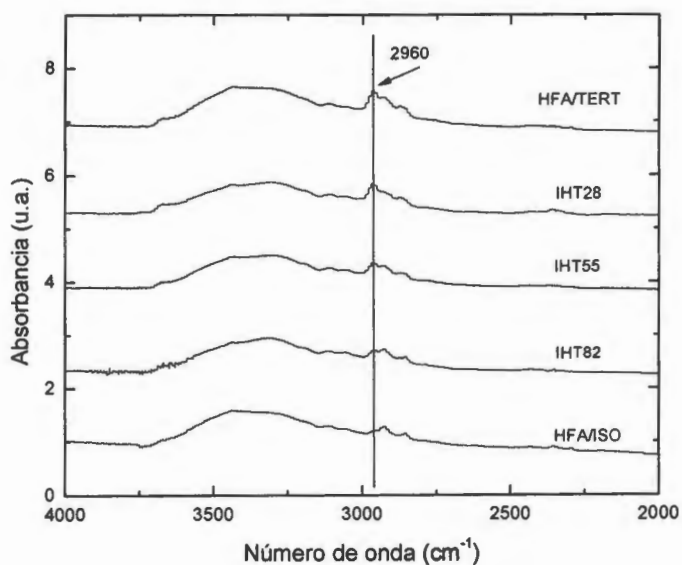


Figura 3.3 Espectros de infrarrojo entre 4000 y 2000 cm⁻¹ de las poliamidas y copoliamidas basadas en HFA.

3.2.1.2 Viscosidad inherente (η_{inh}).

Los resultados de viscosidad inherente, η_{inh} , reportados en la tabla 3.2, son una medida indirecta del peso molecular. Las poliamidas y copoliamidas sintetizadas presentan viscosidades inherentes dentro del intervalo esperado, alrededor de 0.45 dL/g. Estos valores de viscosidad inherente corresponden comparativamente a polímeros con peso molecular medio, similares a aquellos reportados en la literatura [46]. Como se puede ver en la tabla 3.2, la viscosidad inherente incrementa conforme el contenido del segmento ISO incrementa en el copolímero excepto para el copolímero IHT55. La discrepancia de este último valor no es clara, pero puede atribuirse a un menor peso molecular o a un diferente comportamiento hidrodinámico de este copolímero en solución.

Tabla 3.2 Viscosidades inherentes, η_{inh} , de las isoftalamidas basadas en HFA.

Poliamida	η_{inh} [dL/g]
HFA /ISO	0.514
IHT82	0.439
IHT55	0.390
IHT28	0.411
HFA/TERT	0.404

3.2.1.3 Propiedades térmicas.

3.2.1.3.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Las temperaturas de transición vítrea obtenidas por DSC para las diferentes poliamidas y copoliamidas sintetizadas a partir de la diamina HFA muestran que las poliamidas preparadas con el grupo voluminoso, y no polar, tertbutil (HFA/TERT) tienen una temperatura de transición vítrea, T_g , que es 12°C más alta que la que presenta la poliamida sin el grupo voluminoso TERT (HFA/ISO). Estos resultados son consistentes con la noción de que la adición de grupos

voluminosos sustituidos en la cadena principal del polímero pueden inhibir movimientos a escala local de segmentos de cadena que son importantes en la transición del estado vítreo a hule y por lo tanto conllevan a un incremento en los valores de T_g [12]. Esta diferencia tan corta de temperaturas de transición vítrea, T_g , entre estos homopolímeros se ha observado tanto para poliamidas de estructura análoga [46], como para poliamidas que difieren en la diamina [33]. Las T_g 's de las homopoliamidas son similares a las reportadas en la literatura [13, 14, 46]. La temperatura de transición vítrea, T_g , de las copoliamidas HFA/ISO-co-HFA/TERT incrementa paulatinamente conforme el contenido de HFA/TERT incrementa en el copolímero, y la presencia de una sola temperatura de transición vítrea indica que no hay separación de fases en estos materiales, lo cual es esperado para copolímeros al azar.

Se sabe que la temperatura de transición vítrea, T_g , de copolímeros al azar y mezclas miscibles cambia con la composición de los comonómeros. Para estimar las temperaturas de transición vítrea de copolímeros al azar se puede aplicar la ecuación de Fox [20, 21, 47]:

$$\frac{1}{T_{gC}} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (3.1)$$

donde w_1 y w_2 son las fracciones en peso de los homopolímeros en el copolímero, T_{g1} y T_{g2} son las temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros, y T_{gC} es la temperatura de transición vítrea del copolímero.

La figura 3.4, muestra la comparación de las temperaturas de transición vítrea, T_g , obtenidas por DSC y aquellas calculadas a través de la ecuación de Fox. Los resultados muestran una buena correlación entre los valores experimentales y aquellos predichos por la ecuación 3.1. Este comportamiento implica que las propiedades térmicas de las copoliamidas aromáticas pueden ser modificadas por el control de la cantidad de comonómero presente en el copolímero.

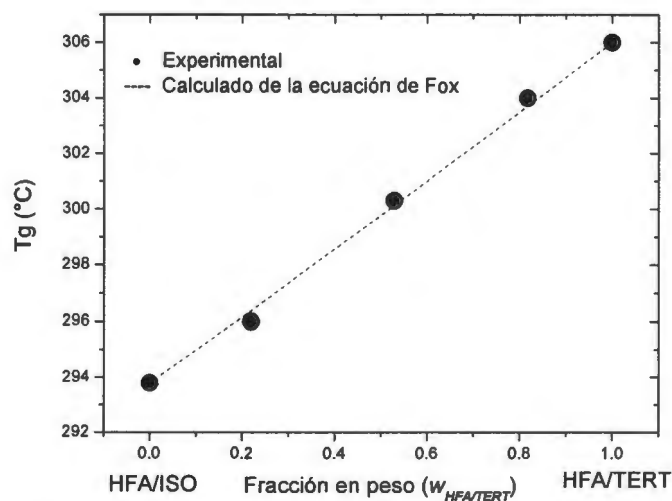


Figura 3.4 Comparación de las T_g experimentales y las calculadas con la ecuación de Fox.

3.2.1.3.2 Análisis termogravimétrico (TGA).

A través del análisis termogravimétrico realizado a las poliamidas y copoliamidas, se obtuvieron temperaturas de descomposición, T_d , y la estabilidad térmica bajo atmósfera de nitrógeno.

La temperatura de inicio de la descomposición, T_d , para estas poliamidas y copoliamidas aromáticas basadas en HFA es mayor a 470°C (ver tabla 3.3). Los resultados indican que las homopoliamidas y copoliamidas basadas en HFA tienen una alta resistencia a la temperatura con temperaturas de descomposición similares. La determinación de la pérdida de peso a 500°C se realizó para comparar la estabilidad térmica de las poliamidas después de que la descomposición ha comenzado. Los resultados indican que la homopoliamida HFA/TERT y las copoliamidas tienen una estabilidad similar con una pérdida de masa alrededor del 10% (p/p) a esta temperatura, mientras que HFA/ISO muestra una disminución en masa ligeramente mayor, cerca del 19% (p/p). Esto implica que el grupo tertbutil, incorporado dentro de los copolímeros, produce un ligero incremento en la estabilidad térmica una vez que la descomposición ha

comenzado. La alta estabilidad térmica observada en las poliamidas ya ha sido reportada en la literatura, y es debida al gran número de grupos aromáticos localizados en la estructura polimérica. Los valores de temperaturas de descomposición encontrados en este trabajo se asemejan a los resultados reportados para otras poliamidas aromáticas [16, 46].

Tabla 3.3 T_d y estabilidad térmica de poliamidas y copoliamidas basadas en HFA.

Poliamida	T_d (°C)	Pérdida de masa a 500 °C (% p/p)
HFA/ISO	492	19
IHT82	485	11
IHT55	492	10
IHT28	477	9
HFA/TERT	494	11

3.2.1.4 Densidad y fracción de volumen libre (FVL).

Las mediciones de densidad muestran que las poliamidas aromáticas basadas en HFA que contienen un grupo tertbutilo sustituido en la unidad estructural ftálica, HFA/TERT, tiene la densidad más baja, mientras que la poliamida HFA/ISO, que no tiene el grupo tertbutilo en su estructura, muestra la densidad más alta de estas aramiditas. Estos resultados son atribuidos al hecho de que la presencia del grupo voluminoso tertbutilo sustituido en la posición meta de la unidad estructural ftálica, HFA/TERT, impide el empaquetamiento de las cadenas de poliamida, decreciendo la densidad en comparación a la poliamida HFA/ISO. Las diferentes copoliamidas HFA/ISO-co-HFA/TERT, muestran valores de densidad que están entre aquellos de las homopoliamidas y dependen de la concentración de las unidades estructurales TERT e ISO en la copoliamida. Así como la temperatura de transición vítrea de copolímeros puede ser calculada a través de la regla de mezclas, para la densidad ocurre lo mismo y se utiliza la ecuación 3.2 [48]:

$$\frac{1}{\rho_c} = \frac{w_1}{\rho_1} + \frac{w_2}{\rho_2}, \quad (3.2)$$

donde w_1 y w_2 son las fracciones en peso de los homopolímeros en el copolímero, y ρ_1 y ρ_2 son las densidades de los homopolímeros, y ρ_C es la densidad del copolímero.

Como puede verse en la figura 3.5, las copoliamidas muestran una disminución en densidad conforme la cantidad del grupo voluminoso TERT incrementa y los valores experimentales correlacionan bien con los calculados por medio de la ecuación 3.2.

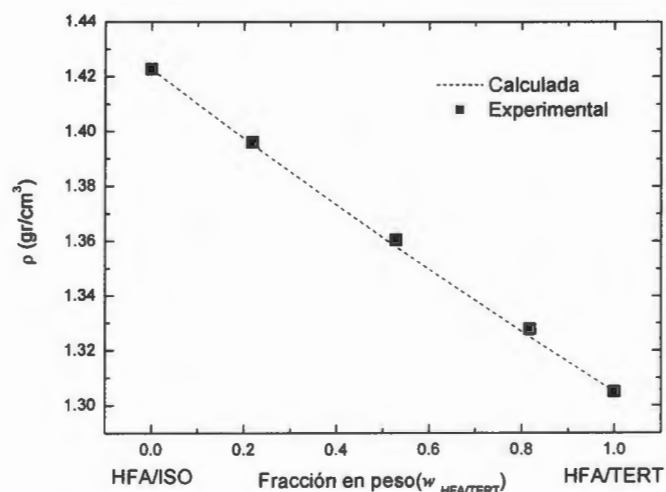


Figura 3.5 Cambio de la densidad con el incremento de la concentración de HFA/TERT en copolímeros al azar.

La fracción de volumen libre, FVL, se calculó por medio de la ecuación 2.2, mencionada en la sección experimental, utilizando la razón del volumen específico de expansión ($V-V_0$) a el volumen específico experimental (V), donde V y V_0 son el volumen específico y el volumen específico ocupado por las cadenas del polímero, respectivamente [43]. En la figura 3.6(a) se muestra la relación entre la fracción en peso de la unidad estructural HFA/TERT y el volumen específico, $V = [1/\rho]$ y el volumen específico ocupado, V_0 . El volumen específico, V , correlaciona linealmente con la fracción en peso de HFA/TERT. El resultado es similar al

encontrado en las mediciones de ρ e implica aditividad de volumen en los copolímeros.

Para copolímeros, se ha reportado que el volumen ocupado, V_0 , puede ser calculado, tomando en cuenta que aditividad del volumen ocupado de cada poliamida, utilizando la siguiente ecuación:

$$V_{0C} = w_1 V_{01} + w_2 V_{02}, \quad (3.3)$$

donde w_1 y w_2 son las fracciones en peso de cada poliamida aromática en la copoliamida, V_{01} y V_{02} se refieren a los volúmenes ocupados de las homopoliamidas [20, 21]. Sin embargo, para las copoliamidas basadas en HFA, el volumen ocupado se ajusta mejor a una regla de aditividad inversa de cada volumen ocupado de poliamida, de la forma:

$$\frac{1}{V_{0C}} = \frac{w_1}{V_{01}} + \frac{w_2}{V_{02}}. \quad (3.4)$$

En la figura 3.6 (b), se presenta la $FVL = (V-V_0)/V$ como función de la fracción en peso, w_1 , de HFA/TERT en el copolímero. En esta gráfica se puede apreciar que la FVL correlaciona linealmente como se esperaba conforme la concentración de la unidad estructural TERT aumenta en el copolímero, cuando la FVL es calculada por la ecuación 3.3, pero muestra una desviación negativa de la regla de aditividad conforme se incrementa la fracción en peso de HFA/TERT. Por otra parte, si se utilizan los valores de FVL obtenidos con la ecuación de aditividad 3.4, la correlación es mejor. Esto implica que una regla de aditividad tal como la de la ecuación 3.4 describe mejor la interacción de volúmenes ocupados, V_0 , en los copolímeros basados en HFA que la ecuación 3.3, al menos para la FVL encontrada en este sistema de copoliamidas en particular.

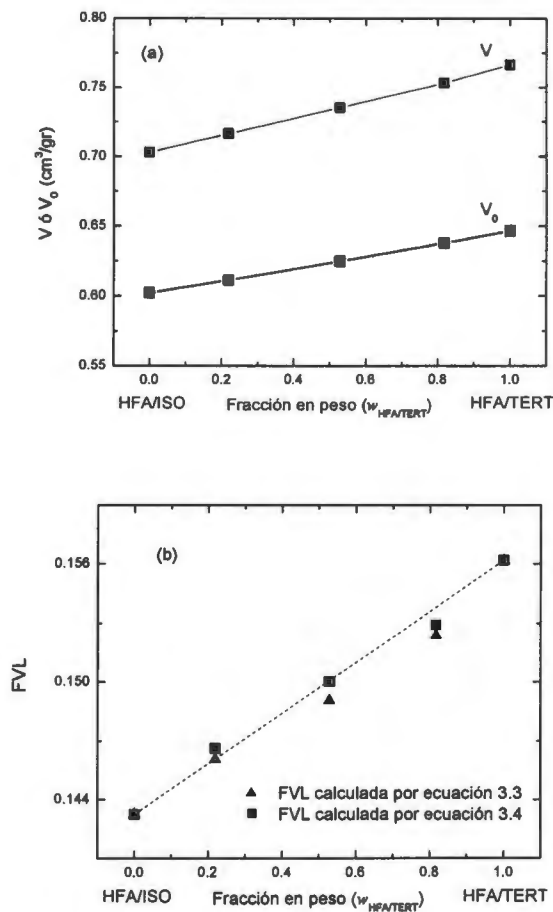


Figura 3.6 (a) Cambio de volumen específico, V , y cambio de volumen ocupado, V_0 ,
(b) FVL como función de la fracción en peso de HFA/TERT.

3.2.2 Propiedades de transporte de gases.

3.2.2.1 Efecto de la presión sobre el coeficiente de permeabilidad (P).

El efecto de la presión sobre las propiedades de transporte de gases en las homopoliamidas y copoliamidas se puede observar en la figura 3.7 (a-e). Esta figura presenta los coeficientes de permeabilidad de gases puros He, CO₂, O₂, N₂

y CH₄ a 35°C para poliamidas y copoliamidas basadas en HFA, como una función de la diferencia de presión (Δp) aplicada en cada prueba.

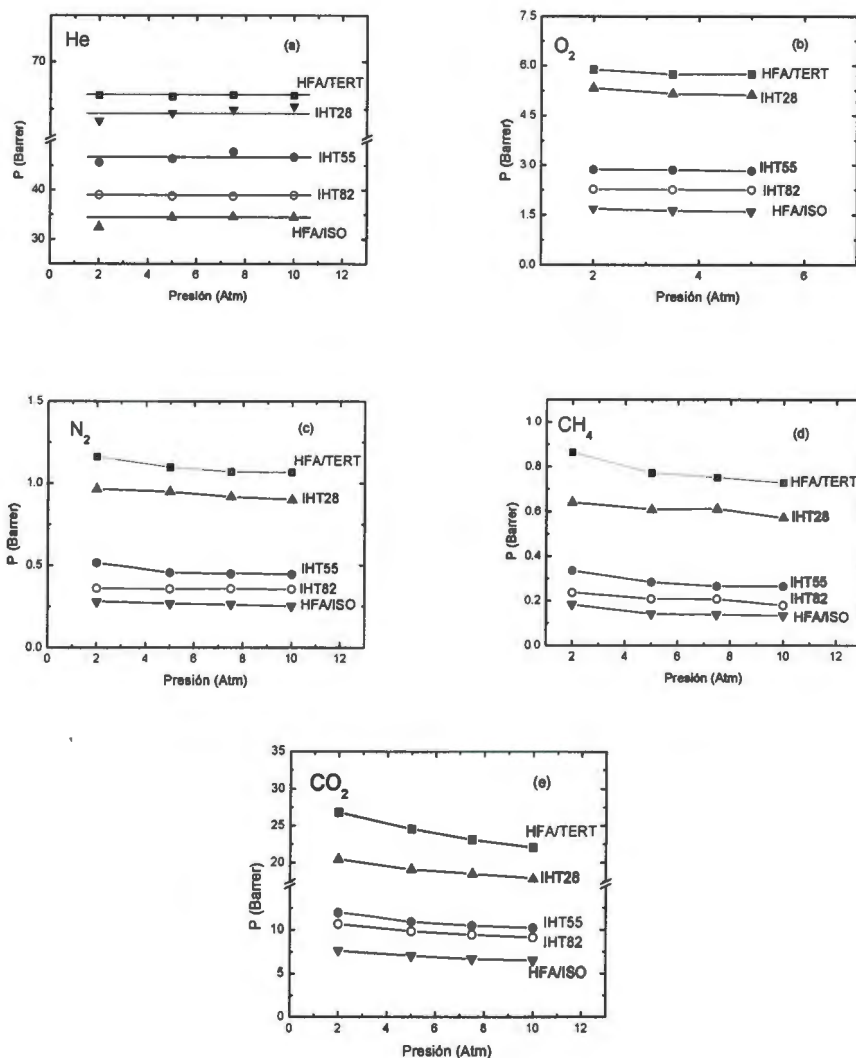


Figura 3.7 Efecto de la presión sobre los coeficientes de permeabilidad de las poliamidas y copoliamidas basadas en HFA para (a) He, (b) O₂, (c) N₂, (d) CH₄ y (e) CO₂ a 35°C.

Los resultados obtenidos indican que los coeficientes de permeabilidad (P) de las moléculas penetrantes en las poliamidas y copoliamidas son independientes de la presión, en el intervalo Δp de 2 a 10 atm, medido para He y O₂. Por otra parte, P para CO₂, N₂ y CH₄ decrece ligeramente con el incremento de la presión, dentro del intervalo de presión en el que se realizaron los experimentos.

Ninguno de los polímeros exhibió plastificación inducida por gas, la cual sería señalada por un incremento en la permeabilidad conforme incrementa la presión aplicada. Típicamente, el CO₂ es utilizado como un gas de prueba para inducir la plastificación ya que el CO₂ es el gas más soluble probado en los estudios de transporte de gas. Además, la tendencia de un penetrante a plastificar un polímero, se incrementa conforme la cantidad de penetrante disuelto en el polímero aumenta [12]. La resistencia a la plastificación es una propiedad importante para materiales que desean usarse como membrana para separación de gases, particularmente en aplicaciones para alta presión, tal como es la eliminación del CO₂ del gas natural, ya que los polímeros plastificados exhiben una reducción en selectividad a las mezclas de penetrantes [11, 12].

Por otra parte, la forma de saber que tan permeable a cierto gas es una poliamida con respecto a otra o a una copoliamida, es a través de la razón de permeabilidad, la cual se obtiene del cociente de los coeficientes de permeabilidad de una poliamida o copoliamida más permeable y la poliamida menos permeable. En la figura 3.8 se muestra la razón de permeabilidad entre HFA/TERT y los copolímeros comparados con el homopolímero HFA/ISO, que presentó el menor coeficiente de permeabilidad, para los diferentes diámetros cinéticos de los gases de prueba. Se puede observar que para un gas de diámetro cinético pequeño como He, aunque la fracción de volumen libre o el espacio entre cadenas se aumente por la adición del grupo TERT, la razón de permeabilidad no sufre un incremento notable, lo cual es esperado ya que un gas tan pequeño como He no tiene ningún impedimento para difundirse entre las cadenas poliméricas.

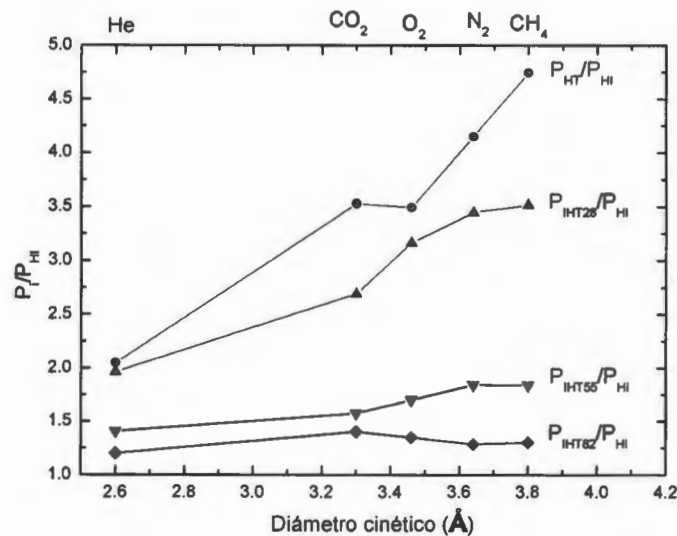


Figura 3.8 Razón de permeabilidad de poliamidas con respecto al diámetro cinético de los gases.

Por otra parte, para gases con diámetros cinéticos mayores la razón de permeabilidad incrementa ligeramente a concentraciones de 20% y 50% mol del grupo TERT, pero para una concentración del 80% mol de TERT y 100% mol de grupo TERT puede observarse un cambio notable de hasta 4 o 5 veces con respecto a HFA/ISO, con lo cual se puede corroborar el efecto del cambio estructural inducido por la adición gradual de un grupo voluminoso como el tertbutilo, y que va abriendo la estructura de las cadenas poliméricas dejando pasar un mayor flujo de gas con respecto a aquel polímero que no tiene modificación estructural (HFA/ISO). Pero también puede apreciarse que este cambio es más importante para los gases de diámetro cinético mayor e influye en la selectividad que presenta la membrana polimérica.

La tabla 3.4 proporciona un resumen de los coeficientes de permeabilidad a 35°C y 2 atm. Esta tabla muestra que los coeficientes de permeabilidad para todos los gases probados incrementan con el incremento del contenido de HFA/TERT. Esto puede explicarse por la presencia de un grupo voluminoso sustituido en la cadena

principal, el grupo tertbutil en HFA/TERT y en las copoliamidas al azar HFA/TERT-co-HFA/ISO. La sustitución de este grupo voluminoso impide el empaquetamiento de las cadenas en los polímeros, por lo tanto incrementan el volumen libre y por lo que también incrementan los coeficientes de permeabilidad como ya se ha puntualizado en la literatura [12, 14].

Tabla 3.4 Coeficientes de permeabilidad a 35 °C y 2 atm.

Poliamida	P _{He}	P _{CO2}	P _{O2}	P _{N2}	P _{CH4}
HFA/ISO	32.46	7.60	1.68	0.28	0.18
IHT82	38.97	10.66	2.25	0.36	0.23
IHT55	45.70	11.97	2.86	0.51	0.33
IHT28	63.72	23.41	5.33	0.96	0.64
HFA/TERT	66.43	26.82	5.88	1.16	0.86

Permeabilidad expresada en Barrer, donde 1 Barrer = 10⁻¹⁰ [cm³ (STP) cm]/[cm² s cmHg]

Un análisis de los valores de coeficientes de permeabilidad encontrados, muestran que HFA/TERT es de 2 a 5 veces más permeable que HFA/ISO dependiendo del gas considerado. También basándose en los datos presentados en la figura 3.7, puede observarse que los coeficientes de permeabilidad de las isoftalamidas basadas en HFA, poliamidas y copoliamidas, decrecen en el siguiente orden: P_{He} > P_{CO2} > P_{O2} > P_{N2} > P_{CH4}, el cual sigue el orden de incremento del diámetro cinético de las moléculas penetrantes [11, 21].

3.2.2.2 Coeficiente de difusión aparente (D_{app})

En la tabla 3.5 se presentan los coeficientes de difusión aparente y la selectividad por difusión que se obtuvieron de acuerdo a la ecuación 1.9 para las poliamidas y copoliamidas basadas en HFA a 35°C y 2 atm. Estos datos muestran que en todos estos polímeros los coeficientes de difusión aparente decrecen en el siguiente orden: D_{appO2} > D_{appCO2} > D_{appN2} > D_{appCH4}. Se sabe que el proceso de difusión depende del tamaño y la forma de la molécula. Por lo tanto, una tendencia general

debería ser que los coeficientes de difusión en un polímero dado decrecieran con el incremento del diámetro cinético de la molécula penetrante. Sin embargo, los coeficientes de difusión para CO₂ y O₂ obtenidos en este estudio se desvían de esta tendencia porque $D(O_2) > D(CO_2)$, mientras que el diámetro cinético del oxígeno es más grande que el dióxido de carbono. Similar comportamiento ha sido también observado para otros tipos de polímeros vítreos incluyendo poliimidas, policarbonatos y polisulfonas [11]. Stern y col. [15] interpretaron que ésta inconsistencia podría ser causada por el fuerte cuadrupolo de la molécula de CO₂. Otra posible razón para la anomalía antes mencionada es la dificultad en la estimación de un diámetro exacto para la molécula de CO₂ debido a su naturaleza no esférica; sin embargo, la molécula de CO₂ puede tener un tamaño efectivo más grande, posiblemente entre su diámetro cinético de 3.3 Å y su diámetro de colisión de 3.94 Å [21, 15].

Tabla 3.5 Coeficiente de difusión aparente y selectividad por difusión para las poliamidas y copoliamidas basadas en HFA a 35°C y 2 atm.

Poliamida/gas	D _{app}				D _A /D _B		
	O ₂	CO ₂	N ₂	CH ₄	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	N ₂ /CH ₄
HFA/ISO	3.20	1.43	0.77	0.13	4.15	11.00	5.90
IHT82	3.37	1.92	0.96	0.12	3.51	15.48	7.74
IHT55	5.70	2.00	1.31	0.17	4.35	11.23	7.36
IHT28	6.70	2.75	1.87	0.35	3.58	7.74	5.26
HFA/TERT	8.10	3.35	1.61	0.39	5.03	8.59	4.12

D_{app} tiene unidades de 10⁻⁸ cm²/s y fue determinada de mediciones de tiempo de retardo.

La selectividad por difusión (D_A/D_B) para los pares de gases CO₂/CH₄ y N₂/CH₄ reportada en la tabla 3.5, es ligeramente más baja para HFA/TERT que la que presenta HFA/ISO, con excepción del par O₂/N₂ que es muy parecido. Se esperaría que la selectividad por difusión disminuyera gradualmente con el incremento de grupos TERT en los copolímeros, debido a que el grupo voluminoso tertbutilo puede dificultar la dinámica segmental de largo alcance, probablemente

por que es más libre para rotar y puede actuar como una fuente de movimientos moleculares, pero los cuales no son suficientes para permitir el paso de las moléculas basándose en su tamaño; sin embargo, no hay una tendencia sistemática en la selectividad por difusión en los copolímeros que sea fácilmente racionalizada con base en la estructura primaria [13, 14].

Los valores de selectividad por difusión para los diferentes pares de gases presentan el siguiente orden: $\text{CO}_2/\text{CH}_4 > \text{N}_2/\text{CH}_4 > \text{O}_2/\text{N}_2$ para todas las poliamidas y copoliamidas basadas en HFA.

3.2.2.3 Coeficiente de solubilidad aparente (S_{app}).

Los coeficientes de solubilidad aparente (presentados en la tabla 3.6,) para las diferentes poliamidas y copoliamidas, obtenidas mediante la ecuación 2.9 muestran que estas cambian en el siguiente orden: $S_{\text{CO}_2} > S_{\text{CH}_4} > S_{\text{O}_2} \approx S_{\text{N}_2}$. Este comportamiento es consistente con la condensabilidad decreciente de los penetrantes. Típicamente, en la ausencia de interacciones fuertes entre el polímero y el gas, se ha observado que la solubilidad del gas depende menos del volumen libre que la difusividad, la solubilidad del gas incrementa ligeramente con incremento de volumen libre [2,14]. Sin embargo, hay una tendencia a incrementar solubilidades del CO_2 , N_2 y CH_4 conforme el contenido de HFA/TERT incrementa en los copolímeros indicando que las altas permeabilidades para las membranas conteniendo HFA/TERT son debidas a los más altos coeficientes de difusión aparente y solubilidad del gas permitidos por el grupo HFA/TERT. Como se puede observar en la tabla 3.6, las solubilidades del CO_2 y CH_4 en HFA/TERT son alrededor de 1.6 veces más grandes que aquellas encontradas en HFA/ISO.

Generalmente, el coeficiente de solubilidad de un gas es de naturaleza termodinámica y es determinado por la condensabilidad inherente del gas, las interacciones polímero-gas y la cantidad y distribución observada del exceso de volumen libre en los polímeros vítreos [11].

Tabla 3.6 Coeficiente de solubilidad aparente y selectividad debida a solubilidad para las poliamidas y copoliamidas basadas en HFA a 35°C y 2 atm.

Poliamida/gas	S_{app}				S_A/S_B		
	O ₂	CO ₂	N ₂	CH ₄	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	N ₂ /CH ₄
HFA/ISO	0.39	4.03	0.27	0.98	1.40	4.11	0.27
IHT82	0.50	4.22	0.28	1.45	1.75	2.90	0.19
IHT55	0.38	4.55	0.30	1.43	1.26	3.18	0.20
IHT28	0.60	6.46	0.39	1.37	1.53	4.71	0.28
HFA/TERT	0.55	6.07	0.54	1.65	1.00	3.68	0.32

S_{app} en cm³ (STP)/(cm³ polímero atm).

La selectividad debida a solubilidad (S_A/S_B) para los pares de gases O₂/N₂ y CO₂/CH₄ es ligeramente mayor en HFA/ISO que en HFA/TERT, con excepción del par de gases N₂/CH₄ que presenta valores en un sentido inverso pero en igual magnitud. Para poliamidas de este tipo se ha reportado que la solubilidad y la selectividad debida a solubilidad de los diferentes gases en polímeros que contienen el grupo tertbutilo (TERT) son más grandes que en aquellos polímeros que no lo contienen. En este caso, como ya se ha discutido anteriormente, la solubilidad sigue la tendencia antes mencionada no así la selectividad debida a solubilidad, que al igual que la selectividad por difusión no presentan un comportamiento sistemático en los respectivos copolímeros.

El origen de los cambios en selectividad en los polímeros que contienen al grupo tertbutilo presente en su estructura, relativo a aquellos que no lo tienen, no es bien entendido todavía. En la literatura se ha encontrado que la adición de un grupo tertbutilo, TERT, a la estructura de una poliamida que tiene un enlace SO₂ disminuye su selectividad por solubilidad, cuando se esperaba que debería aumentarla [13].

3.2.2.4 Factores de selectividad.

La tabla 3.7 muestra la selectividad ideal (P_A/P_B) para los pares de gases CO_2/CH_4 , O_2/N_2 y N_2/CH_4 . De estos resultados se puede ver que HFA/ISO es el homopolímero más selectivo y HFA/TERT exhibe la más baja selectividad. Las selectividades de los copolímeros aromáticos se encuentran entre aquellas de los homopolímeros, y depende de la concentración relativa de los grupos TERT e ISO en el copolímero. Se ha observado también que conforme los valores de los coeficientes de permeabilidad para las poliamidas y copoliamidas basadas en HFA incrementan, las selectividades ideales decrecen. Este resultado es consistente con la compensación observada que ocurre comúnmente entre permeabilidad y selectividad: membranas poliméricas que son más permeables tienden a presentar menor selectividad y viceversa. [12, 14]

Tabla 3.7 Selectividad ideal para los pares de gases CO_2/CH_4 , O_2/N_2 y N_2/CH_4 , en poliamidas y copoliamidas basadas en HFA a 35°C y 2 atm.

Poliamida	$P_{\text{O}_2}/P_{\text{N}_2}$	$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CH}_4}$	$P_{\text{N}_2}/P_{\text{CH}_4}$
HFA/ISO	6.00	42.22	1.55
IHT82	6.25	44.99	1.51
IHT55	5.54	35.73	1.54
IHT28	5.52	36.58	1.50
HFA/TERT	5.07	31.18	1.35

De las dos secciones anteriores se puede inferir que la selectividad ideal de estas membranas a los diferentes pares de gases se ve favorecida principalmente por el fenómeno de difusión del gas y no por el de solubilidad. Como se puede corroborar en las tablas 3.5 y 3.6 la selectividad por difusión (D_A/D_B) contribuye más a la selectividad ideal (P_A/P_B) que la selectividad debida a solubilidad (S_A/S_B). Sin embargo, para el par de gases CO_2/CH_4 esta última tiende a contribuir más que en los otros casos, por que la selectividad por difusión siempre favorece a los penetrantes más pequeños, mientras que la selectividad debida a solubilidad

frecuentemente favorece a los penetrantes más condensables como CO₂ y CH₄ y no necesariamente a los que tienen un menor diámetro cinético [14].

3.2.2.5 Predicción de los coeficientes de permeabilidad y selectividad a gases de copolímeros.

Se ha encontrado en la literatura que es posible predecir los coeficientes de permeabilidad a gases puros de los copolímeros al azar si se conocen los coeficientes de permeabilidad de los homopolímeros, simplemente utilizando una regla de mezclas [20, 21, 49]:

$$\ln P_C = \phi_1 \ln P_1 + \phi_2 \ln P_2, \quad (3.5)$$

donde ϕ_1 y ϕ_2 son la fracción en volumen de los homopolímeros en el copolímero, P_1 y P_2 son los coeficientes de permeabilidad de los dos homopolímeros y P_C es el coeficiente de permeabilidad del copolímero. En la figura 3.9 se muestra una comparación de los coeficientes de permeabilidad para los copolímeros HFA/ISO-co-HFA/TERT obtenidos experimentalmente y de aquellos calculados a partir de la ecuación 3.5. Como se puede observar en la figura 3.9, los copolímeros que contienen fracciones en volumen, ϕ_i , de 0.23 y 0.54 del segmento HFA/TERT muestran coeficientes de permeabilidad ligeramente por debajo de aquellos predichos por la ecuación 3.5 mientras las otras concentraciones se ajustan.

De igual manera, se ha reportado en la literatura que la selectividad basada en los coeficientes de permeabilidad para las copoliamidas al azar puede estimarse utilizando la siguiente ecuación [20, 21]:

$$\ln \left(\frac{P_A}{P_B} \right)_C = \phi_1 \ln \left(\frac{P_A}{P_B} \right)_1 + \phi_2 \ln \left(\frac{P_A}{P_B} \right)_2. \quad (3.6)$$

Los resultados experimentales para la selectividad de los pares de gases O₂/N₂, CO₂/CH₄ y N₂/CH₄ también muestran buena correlación con los valores obtenidos a partir de la ecuación 3.6 para todas las copoliamidas HFA/ISO-co-HFA/TERT tal como se aprecia en la figura 3.10.

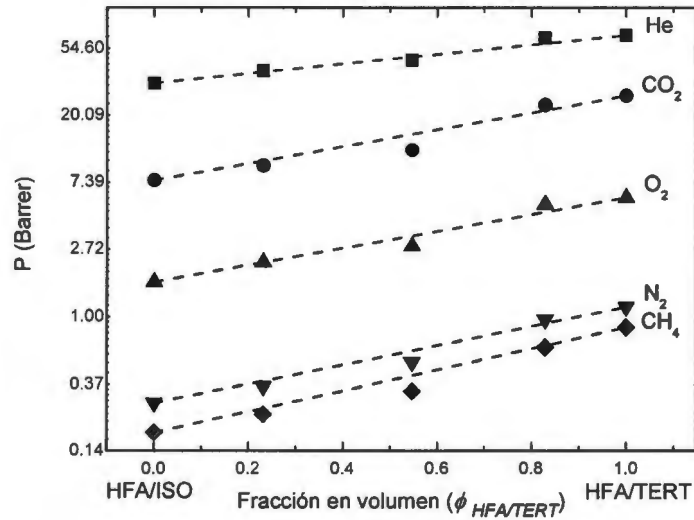


Figura 3.9 Efecto del incremento de la fracción de volumen de HFA/TERT sobre los coeficientes de permeabilidad de los copolímeros HFA/TERT-co-HFA/ISO.

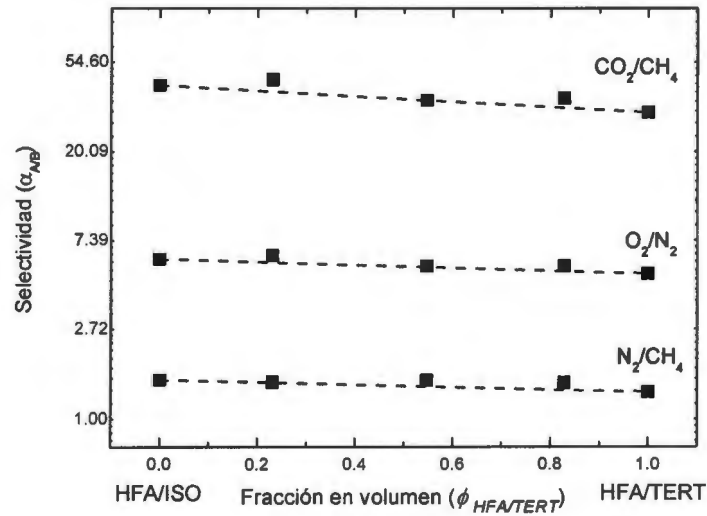


Figura 3.10 Efecto del incremento de la fracción en volumen de HFA/TERT sobre las selectividades de los copolímeros HFA/TERT-co-HFA/ISO.

De los resultados obtenidos en esta sección se puede inferir que en el caso de las copoliámidas basadas en HFA es posible predecir los coeficientes de

permeabilidad y su selectividad conociendo los valores de coeficientes de permeabilidad de las homopoliamidas y la fracción en volumen de la homopoliamida presente en el copolímero.

3.2.2.6 Efecto de la temperatura sobre las propiedades de transporte en HFA.

Dentro un intervalo de temperaturas en el cual las transiciones térmicas del polímero no ocurren o se encuentran cercanas, los coeficientes de permeabilidad a gases generalmente siguen una relación tipo Arrhenius [6,11]:

$$P = P_0 \exp(-E_p/RT), \quad (3.7)$$

donde P_0 es un factor pre-exponencial, E_p es la energía de activación para que se efectúe la permeación, R es la constantes de los gases, y T es la temperatura. Esta relación puede ser utilizada como un método conveniente para calcular permeabilidades a diferentes temperaturas dentro de un intervalo en el cual no ocurran transiciones o cambios drásticos en la estructura del polímero. Por otra parte, los parámetros obtenidos pueden también proporcionar un mejor entendimiento dentro de los procesos básicos involucrados en la permeabilidad a gases. La figura 3.11 muestra el cambio que se observa, por efecto de la temperatura, sobre los coeficientes de permeabilidad para He, CO₂ y CH₄ a 2 atm de presión a través de un intervalo de temperatura de 35°C a 65°C en poliamidas y copoliamidas basadas en HFA. Ésta figura permite afirmar, que efectivamente, la permeabilidad tiene una dependencia de la temperatura que puede ser descrita por la ecuación de Arrhenius (ecuación 3.7), como con otros polímeros reportados en la literatura [6, 11]. La tendencia general es que los coeficientes de permeabilidad para todos los gases incrementan con la temperatura, debido a que ésta induce cambios en la movilidad de los segmentos de las cadenas y una expansión térmica que incrementa el espacio entre las cadenas del polímero facilitando la difusión de las moléculas de gas penetrante y aumenta la FVL disponible para llevar a cabo el proceso de permeación del gas.

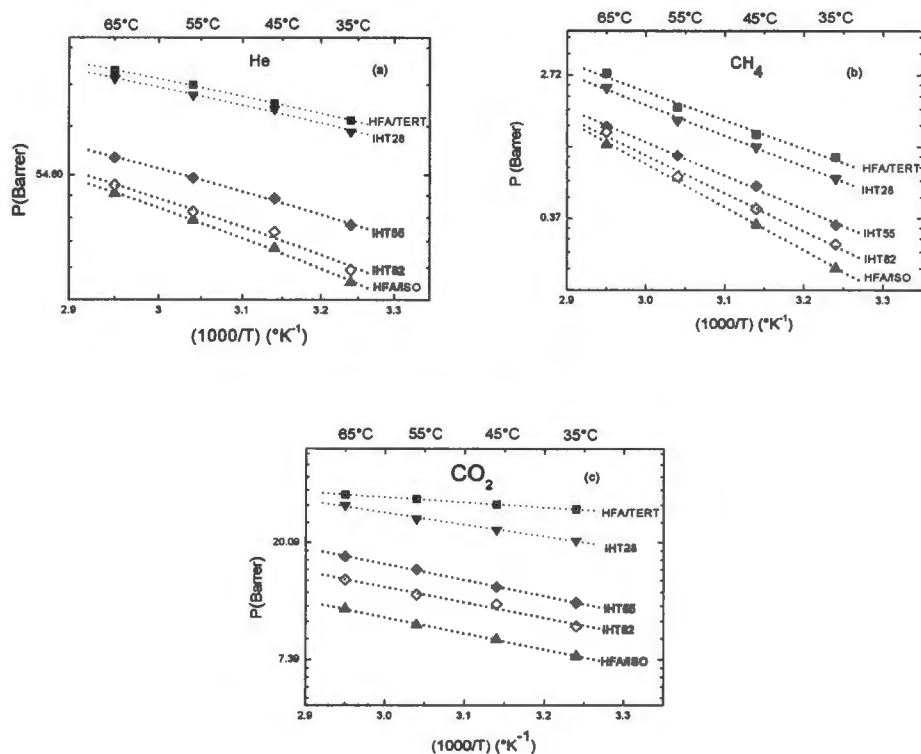


Figura 3.11 Efecto de la temperatura sobre los coeficientes de permeabilidad para (a) He, (b) CH₄ y (c) CO₂ a 2 atm de presión, intervalo de temperatura de 35°-65°C en poliamidas y copoliamidas basadas en HFA.

Las energías de activación, E_p , calculadas a partir de una regresión semilogarítmica de los valores experimentales (líneas punteadas en la figura 3.11) se muestran en la tabla 3.8. Como se puede observar, la homopoliamida HFA/TER presenta una E_p más baja que la homopoliamida HFA/ISO para todos los gases, en las copoliamidas al azar HFA/TERT-co-HFA/ISO las E_p 's decrecen con el incremento en contenido de HFA/TERT. La homopoliamida HFA/ISO y las copoliamidas al azar IHT82 y IHT55 muestran energías de activación muy similares para el gas CO₂, indicando una interacción similar entre el gas y el polímero cuando el 50 % mol o más del grupo ISO esta presente en la poliamida;

mientras que IHT28 muestra un valor más bajo, tendiendo a aquel del homopolímero HFA/TERT, lo cual puede ser debido a la condensabilidad del gas. En general, se ha encontrado que polímeros vítreos con una T_g y una fracción de volumen libre más altas tienden a tener una energía de permeación, E_p , más baja dentro de una familia de polímeros [6].

Tabla 3.8 Energía de activación para permeación de He, CO₂ y CH₄ en poliamidas y copoliamidas basadas en HFA.

Poliamida/gas	E_p (kJ/mol)		
	He	CO ₂	CH ₄
HFA/ISO	9.03	11.36	50.27
IHT82	8.37	10.92	44.20
IHT55	6.80	11.46	39.13
IHT28	5.31	8.66	35.75
HFA/TERT	5.10	3.60	33.24

Capítulo IV. Homopoliamidas y copoliamidas al azar basadas en la diaminobenzofenona, (DBF).

4.1 Propiedades fisicoquímicas y de transporte de gases.

En este capítulo se discutirá el efecto que provoca un diácido carboxílico aromático meta orientado y sin grupo pendiente voluminoso, ácido isoftálico (ISO) cuando reacciona con una diamina aromática coplanar, diaminobenzofenona (DBF) y el efecto de la adición gradual de un grupo voluminoso, ácido 5-tertbutil isoftálico (TERT). De interés específico son las propiedades fisicoquímicas y de transporte de gases de las poliamidas y copoliamidas sintetizadas. En la figura 4.1 se muestran las estructuras de los copolímeros. En la tabla 4.1 se muestra la composición molar porcentual de los segmentos de homopolímero dentro del copolímero al azar obtenido.

De igual manera que en el sistema polimérico anterior, de cada homopoliamida y copoliamida sintetizada se formó una película por el método de disolución y evaporación controlada de disolvente. En todos los casos las poliamidas y copoliamidas basadas en DBF formaron películas translúcidas de color amarillo oscuro y ligeramente más rígidas que las obtenidas de HFA.

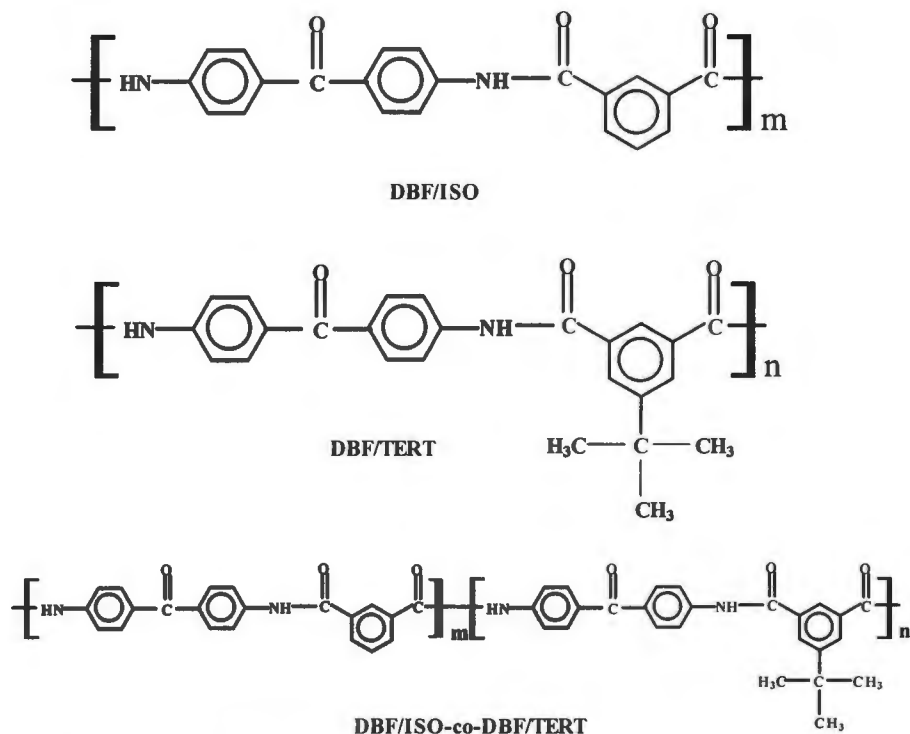


Figura 4.1 Estructuras de las homopoliamidas y copoliamidas basadas en DBF.

Tabla 4.1 Composición molar porcentual de las poliamidas.

Poliamida	m (% mol)	n (% mol)	n (IR) (%mol)
DBF/ISO	100	0	0
IDT82	80	20	23
IDT55	50	50	60
IDT28	20	80	84
DBF/TERT	0	100	100

4.1.1 Propiedades fisicoquímicas.

4.1.1.1 Espectroscopía de infrarrojo.

En la figura 4.2 se pueden ver los espectros de infrarrojo de las poliamidas y copoliamidas basadas en DBF. Para este caso se pueden observar entre otras bandas, aquellas que son características para la formación de las poliamidas. Además, se puede apreciar una banda de absorción del grupo carbonilo en amidas ($C=O$) a 1650 cm^{-1} y una banda ancha de absorción atribuida al grupo amida ($-CO-NH-$) a 3350 cm^{-1} . De la misma manera, las poliamidas que contienen el grupo tertbutilo ($-C-(CH_3)_3$) también muestran la banda representativa de los grupos metilo a 2960 cm^{-1} .

Los espectros de infrarrojo para las homopoliamidas y copoliamidas basadas en DBF mostrados en la figura 4.3 se normalizaron con respecto a la banda de absorción a 1650 cm^{-1} perteneciente al grupo carbonilo. La comparación de los espectros normalizados y enfocándose en la banda de absorción del grupo metilo a 2960 cm^{-1} , permite observar cómo esta banda incrementa conforme el grupo voluminoso tertbutilo, TERT, incrementa en la composición del copolímero.

De esta normalización y la altura de absorción de la banda a 2960 cm^{-1} perteneciente al grupo tertbutilo para la poliamida DBF/TERT y las diferentes copoliamidas, se calculó la proporción del grupo TERT dentro de estas últimas. Los valores obtenidos para IDT82, 23%, IDT55, 60% e IDT28, 84%, son muy cercanos a aquellos valores esperados del porcentaje molar alimentado de monómeros iniciales. Pero estos resultados deben tomarse con cierto cuidado, ya que son semi-cuantitativos por haber sido obtenidos de valores de absorción normalizados.

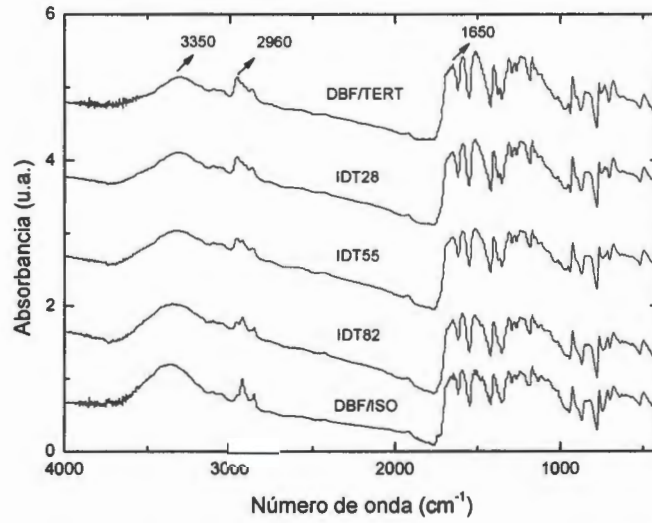


Figura 4.2 Espectros de infrarrojo de las poliamidas y copoliamidas basadas en DBF.

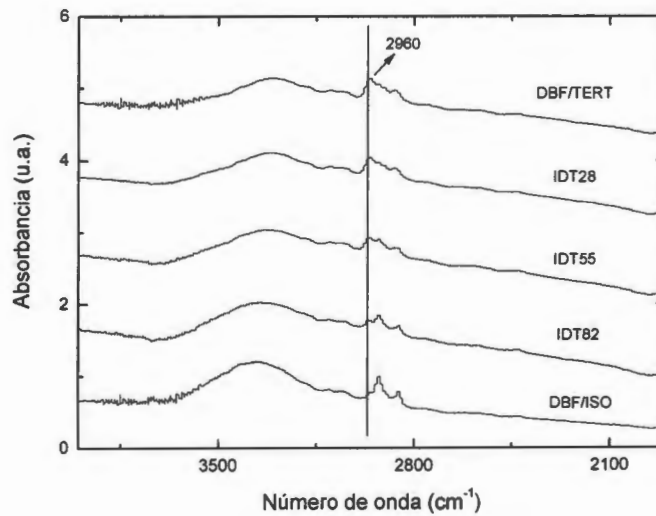


Figura 4.3 Espectros de infrarrojo entre 4000 y 2000 cm^{-1} de las poliamidas y copoliamidas basadas en DBF.

4.1.1.2 Viscosidad inherente (η_{inh}).

Los resultados de viscosidad inherente, η_{inh} , reportados en la tabla 4.2, son una medida indirecta del peso molecular. Las poliamidas y copoliamidas sintetizadas presentan viscosidades inherentes con valores razonables, alrededor de 0.53 dL/g. Estos valores de viscosidad inherente corresponden comparativamente a polímeros con peso molecular medio, similares a aquellos reportados en la literatura [46]. De la tabla 4.2 se puede notar que la viscosidad inherente es mayor conforme la fracción del grupo ISO incrementa en el copolímero, excepto para el copolímero IDT55. Cabe mencionar que este sistema de poliamidas y copoliamidas basadas en DBF presentan valores de viscosidad inherente mayores que aquellos de los polímeros basados en HFA (ver Tabla 3.2, Cap. III), además que muestran una tendencia similar en cuanto los valores de viscosidad inherente mayor para DBF/ISO incrementándose con el contenido de ISO con excepción de los copolímeros que contienen el 50% mol de ISO y TERT, ambos presentan una disminución de η_{inh} .

La diferencia en viscosidad inherente que existe entre el sistema basado en HFA y el basado en DBF, se atribuye a la baja nucleofilidad de la diamina HFA, inducida por la fuerte atracción de electrones que ejercen los grupos trifluoro metil ($-CF_3$). La electronegatividad del fluor disminuye la basicidad de las aminas y por lo tanto tienden a reaccionar más lentamente para formar polímeros de menor peso molecular, como lo sugieren los valores obtenidos de viscosidad inherente [50].

Tabla 4.2 Viscosidades inherentes, η_{inh} , de las isoftalamidas basadas en DBF.

Poliamida	η_{inh} (dL/g)
DBF /ISO	0.661
IDT82	0.598
IDT55	0.507
IDT28	0.547
DBF/TERT	0.404

4.1.1.3 Propiedades térmicas.

4.1.1.3.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Las temperaturas de transición vítrea, obtenidas por DSC para las diferentes poliamidas y copoliamidas basadas en DBF muestran que las poliamidas preparadas con el grupo voluminoso no polar tertbutil (DBF/TERT) tienen una temperatura de transición vítrea, T_g , que es 25°C mayor que la que presenta la poliamida sin el grupo voluminoso TERT (DBF/ISO). Estos resultados son consistentes con la noción de que la adición de grupos voluminosos sustituidos en la cadena principal del polímero pueden inhibir movimientos a escala local de segmentos de cadena que son importantes en la transición de estado vítreo a hule y por lo tanto conllevan a un incremento en los valores de T_g [12]. Las T_g 's de las homopoliamidas son similares a las reportadas en la literatura [13, 14, 46]. La temperatura de transición vítrea, T_g , de las copoliamidas DBF/ISO-co-DBF/TERT incrementa conforme el contenido de DBF/TERT incrementa en el copolímero, y la presencia de una sola temperatura de transición vítrea indica que no hay separación de fases en estos materiales, lo cual es esperado para copolímeros al azar. La temperatura de transición vítrea, T_g , para copolímeros al azar se puede estimar aplicando la ecuación de Fox utilizada en el capítulo anterior (Ec. 3.1, Cap. 3). La figura 4.4 muestra la comparación de las temperaturas de transición vítrea, T_g , obtenidas por DSC y aquellas calculadas con la ecuación de Fox. Los resultados revelan una buena correlación entre los valores experimentales y aquellos previstos por la ecuación 3.1.

Una vez más se puede comprobar por el comportamiento notado en las poliamidas y copoliamidas basadas en HFA presentadas en el capítulo anterior y las basadas en DBF expuestas en el presente, que las propiedades térmicas de las copoliamidas aromáticas pueden ser modificadas por el control de la cantidad de comonomero presente en el copolímero.

La comparación de las temperaturas de transición vítrea de las poliamidas que contienen el grupo voluminoso hexafluoro (HFA) con respecto a aquellas que

contienen un grupo coplanar carbonilo (DBF), permitió observar que HFA/ISO tiene una T_g 22°C más alta que DBF/ISO, y HFA/TERT tiene una T_g 9°C más alta que DBF/TERT. Como se ha mencionado en secciones anteriores, la presencia de grupos voluminosos, como CF_3 , presentes en la estructura de la cadena principal del polímero inhiben la movilidad de los segmentos de cadena presentándose diferencias notables entre los valores de T_g , como puede verse en la tabla 4.3.

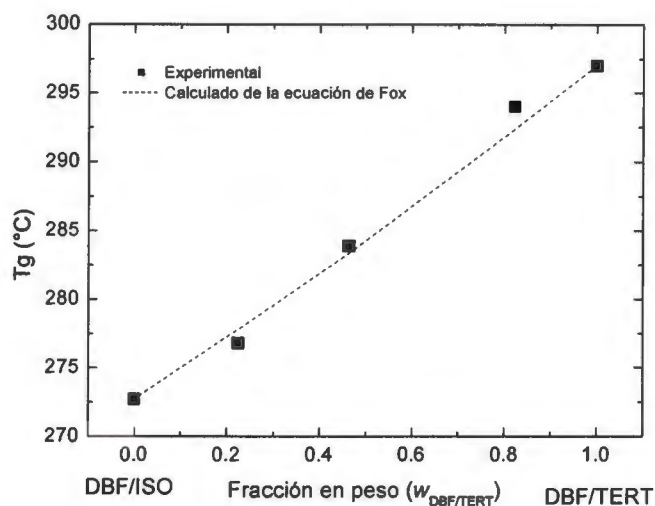


Figura 4.3 Comparación de las T_g experimentales y las calculadas con la ecuación de Fox para copoliamidas al azar basadas en DBF.

Tabla 4.3 Temperaturas de transición vítrea, T_g 's, de poliamidas y copoliamidas basadas en DBF y HFA.

Poliamida	T_g (°C)	Poliamida	T_g (°C)
DBF /ISO	272	HFA /ISO	294
IDT82	276	IHT82	296
IDT55	284	IHT55	300
IDT28	294	IHT28	304
DBF/TERT	297	HFA/TERT	306

4.1.1.3.2 Análisis termogravimétrico (TGA).

Con el análisis termogravimétrico realizado a las poliamidas y copoliamidas, se obtuvieron temperaturas de inicio de descomposición, T_d , y la estabilidad térmica bajo atmósfera de nitrógeno.

La temperatura de inicio de descomposición, T_d , para las poliamidas y copoliamidas aromáticas basadas en DBF se encuentran por encima de 380°C (ver tabla 4.4). Los resultados indican que estas homopoliamidas y copoliamidas tienen temperaturas de descomposición similares y alta resistencia a la temperatura. La determinación de la pérdida de peso a 500°C se realizó para comparar la estabilidad térmica de las poliamidas y copoliamidas preparadas a partir de la diamina DBF después de que la descomposición ha comenzado. Los resultados indican que la homopoliamida DBF/TERT tiene una pérdida de masa alrededor del 11% (p/p) a esta temperatura, mientras que DBF/ISO muestra una disminución en masa ligeramente mayor, cerca del 13% (p/p). Sin embargo, las copoliamidas tienen una pérdida de masa de alrededor del 20% con excepción de IDT28. Estas poliamidas exhiben altas T_d 's y esto es debido al gran número de grupos aromáticos localizados en la estructura polimérica, que se sabe confieren alta estabilidad térmica, además que los valores de temperaturas de descomposición se asemejan a los resultados reportados para otras poliamidas aromáticas [46].

Tabla 4.4 T_d y estabilidad térmica de poliamidas y copoliamidas basadas en DBF.

Poliamida	T_d (°C)	Pérdida de masa a 500 °C (% p/p)
DBF /ISO	400.5	13
IDT82	380.4	21
IDT55	456.6	23
IDT28	443	12
DBF/TERT	409.4	11

Por otra parte, las poliamidas basadas en la diamina HFA presentan valores de estabilidad térmica más altos comparados con aquellos de las poliamidas basadas en la diamina DBF, debido a la presencia del grupo hexafluoro en HFA que, como ya ha sido reportado en la literatura proporciona una mayor resistencia térmica en los polímeros que lo contienen [27, 51, 52].

4.1.1.4 Densidad y fracción de volumen libre (FVL).

Las mediciones de densidad muestran que las poliamida aromática basadas en DBF que contienen un grupo tertbutilo sustituido en la unidad estructural isoftálica, DBF/TERT, tiene la densidad más baja mientras que la poliamida DBF/ISO, que no contiene el grupo tertbutilo en su estructura, muestra la densidad más alta de estas aramidas. Estos resultados son atribuidos al hecho de que la presencia del grupo voluminoso tertbutilo sustituido en la posición meta de la unidad estructural isoftálica, DBF/TERT, impide el empaquetamiento de las cadenas de poliamida, decreciendo la densidad en comparación a la otra poliamida, DBF/ISO. Las diferentes copoliamidas DBF/ISO-co-DBF/TERT, muestran valores de densidad que están entre aquellas de las homopoliamidas y dependen de la concentración de las unidades estructurales TERT e ISO en la copoliamida. Como puede verse en la figura 4.5, las copoliamidas muestran una disminución en densidad conforme la concentración del grupo voluminoso TERT incrementa y los valores experimentales correlacionan bien con los calculados usando la ecuación 3.2.

Por otra parte, comparando las densidades de las poliamidas y copoliamidas basadas en HFA con respecto a las basadas en DBF, estas últimas presentan valores de densidad más bajos que las basadas en HFA. Esto podría sugerir que las poliamidas y copoliamidas basadas en DBF presentarían valores de FVL mayores que las basadas en DBF, sin embargo, esto no ocurre debido a que DBF no tiene grupos voluminosos en su estructura, lo cual le permite empaquetarse con mayor facilidad. El caso de HFA, los grupos hexafluoro voluminosos favorecen la separación de cadenas, impidiendo el empaquetamiento.

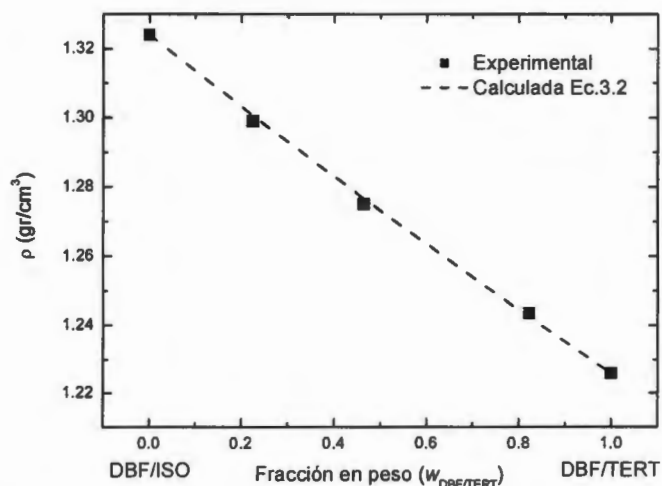


Figura 4.5 Cambio de la densidad con el incremento de la concentración de DBF/TERT en copolímeros al azar.

La fracción de volumen libre, FVL , se calculó de la ecuación 2.2 mencionada en la sección experimental, como la razón del volumen específico de expansión ($V-V_0$) a el volumen específico experimental (V), donde V y V_0 son el volumen específico y el volumen específico ocupado por las cadenas del polímero, respectivamente [43]. En la figura 4.6 (a) se muestra la relación entre la fracción en peso de la unidad estructural DBF/TERT y el volumen específico, $V = [1/\rho]$ y el volumen específico ocupado, V_0 . El volumen específico correlaciona linealmente con la fracción en peso de DBF/TERT, así como el V_0 , como se esperaba de la regla de aditividad. El resultado es similar al encontrado en las mediciones de ρ e implica aditividad de volumen en los copolímeros. Para copolímeros se ha encontrado que el volumen ocupado puede ser calculado asumiendo que existe aditividad del volumen ocupado en cada poliamida utilizando las ecuaciones 3.3 y 3.4 del capítulo anterior [20,21]. Sin embargo, para las copoliamidas basadas en DBF, el volumen ocupado se ajusta mejor a una regla de aditividad lineal de cada volumen ocupado de poliamida, utilizando la ecuación 3.3.

En la figura 4.6 (b), se muestra la FVL como función de la fracción en peso de DBF/TERT. En esta grafica la FVL correlaciona linealmente conforme la concentración de la unidad estructural TERT aumenta en el copolímero, aunque los valores de FVL calculados a partir del V_0 por las ecuaciones 3.3 y 3.4 muestran cierta dispersión de la línea calculada, la ecuación que mejor ajusta y describe mejor la interacción de volúmenes ocupados, V_0 , en el copolímero es la 3.3. Nótese que los valores de FVL no están tan dispersos como se ve, debido a la escala que se esta utilizando, dado que la diferencia entre los valores esperados y los experimentales oscila alrededor del 2%.

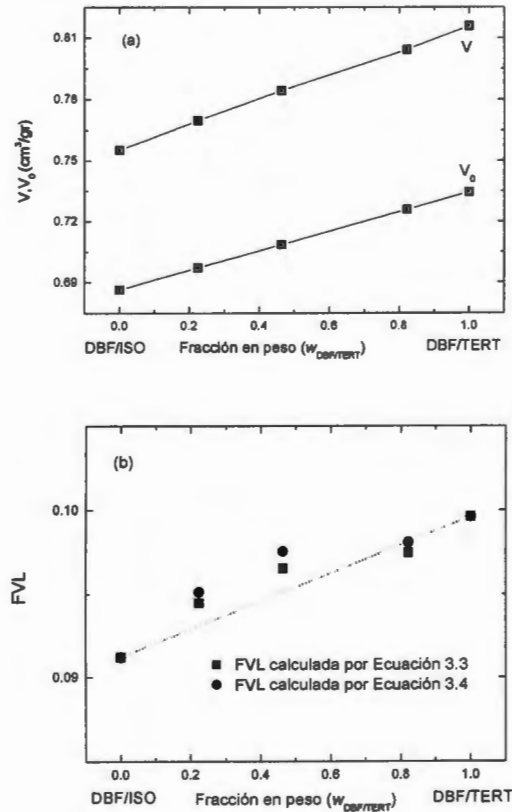


Figura 4.6 (a) Cambio de volumen específico, V , y cambio de volumen específico ocupado, V_0 , (b) FVL como función de la fracción en peso de DBF/TERT.

Comparando las FVL de las poliamidas y copoliamidas basadas en DBF con aquellas basadas en HFA, se puede observar que las basadas en DBF tienen valores de FVL mucho menores que las basadas en HFA. Esto se debe a que DBF no tiene grupos voluminosos en su estructura y es casi coplanar en los fenilos, lo cual le permite lograr un empaquetamiento mayor de sus cadenas, a diferencia de las poliamidas basadas en HFA que tiene grupos laterales hexafluoro, $-C(CF_3)_2$, que al ser voluminosos mantienen más separadas las cadenas además de que impiden la movilidad torsional para lograr un empaquetamiento de cadenas lo que no ocurre en DBF. Esto es apreciado en los valores de FVL para DBF que se encuentran en un intervalo entre 0.09 y 0.1, comparado con aquellos de HFA que se ubican entre 0.14 y 0.156.

4.1.2 Propiedades de transporte de gases de poliamidas y copoliamidas basadas en DBF.

4.1.2.1 Efecto de la presión sobre el coeficiente de permeabilidad (P).

El efecto de la presión sobre las propiedades de transporte de gases en las homopoliamidas y copoliamidas se puede observar en la figura 4.7. Esta figura presenta los coeficientes de permeabilidad para poliamidas y copoliamidas basadas en DBF a los gases puros He, CO₂, O₂ y N₂ a 35°C como una función de la diferencia de presión (Δp) aplicado en cada prueba. Los datos para el gas N₂ están incompletos, ya que no fue posible obtenerlos para IDT82 y DBF/ISO, debido a que los valores de la medición de dp/dt son cercanos y de orden similar a la línea base, lo cual puede dar valores no reales de la permeabilidad. En el caso de los valores para CH₄ no se presentó ninguno ya que sus valores están por debajo del intervalo de medición posible en la cámara de permeabilidad, por lo tanto no se lograron determinar experimentalmente. Sin embargo, en una sección

posterior estos coeficientes se predicen a través de una relación de razones de permeabilidad entre poliamidas y copoliamidas.

Los resultados obtenidos indican que el coeficiente de permeabilidad de la molécula penetrante de gas helio en las poliamidas y copoliamidas es independiente de la presión al menos en el intervalo de Δp de 2 a 10 atm. Por otra parte, el coeficiente de permeabilidad para O_2 , N_2 y CO_2 decrece ligeramente con el incremento de la presión, dentro del intervalo de presión en el que se realizaron los experimentos. En esta figura se puede observar que la membrana DBF/ISO e IDT82 presenta una permeabilidad muy cercana entre ellas aun para el gas Helio, con excepción del N_2 que no se presentan datos para estas membranas.

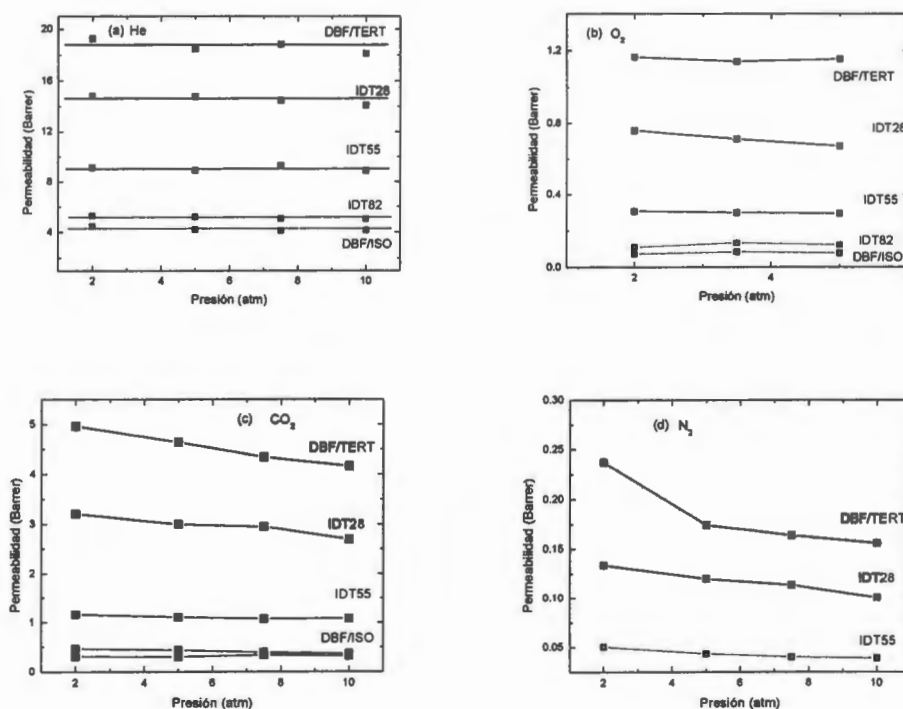


Figura 4.7 Efecto de la presión sobre los coeficientes de permeabilidad de las poliamidas y copoliamidas basadas en DBF para (a) He, (b) O_2 , (c) CO_2 y (d) N_2 a $35^\circ C$.

Ninguno de los polímeros exhibió plastificación inducida por gas, la cual sería señalada por un incremento en la permeabilidad conforme incrementa la presión aplicada.

El análisis de los valores de coeficientes de permeabilidad encontrados, muestran que DBF/TERT es hasta 20 veces más permeable que DBF/ISO dependiendo del gas considerado, por lo tanto es posible afirmar que el grupo tertbutilo voluminoso produce una importante apertura intermolecular en la estructura de este sistema. También basándose en los datos presentados en la figura 4.7, puede observarse que los coeficientes de permeabilidad de las isoftalamidas basadas en DBF, poliamidas y copoliamidas, decrecen en el siguiente orden: $P_{He} > P_{CO_2} > P_{O_2} > P_{N_2}$, el cual sigue el orden de incremento del diámetro cinético de las moléculas penetrantes [11, 21].

Por otra parte, un análisis comparativo entre los coeficientes de permeabilidad a gases de poliamidas sintetizadas por López-Nava y col. [16], y las discutidas en este trabajo, en las cuales existen estructuras isoméricas similares dentro de sus cadenas poliméricas como lo son las unidades estructurales ISO y TERT, permitió encontrar una relación muy interesante que podría ayudar a predecir valores de permeabilidad a gases. En la tabla 4.5 esta tabulada la razón entre permeabilidades de poliamidas basadas en el ácido isoftálico, ISO, con diferente diamina presente en su estructura (BFA, HFA y DBF), dos de las cuales son de este trabajo. Los valores de BFA han sido tomados de la literatura [16].

Tabla 4.5 Razón de coeficientes de permeabilidad de poliamidas basadas en ácido isoftálico, ISO a 2 atm y 35°C.

Gas	P_{BFA}/P_{DBF}	P_{HFA}/P_{BFA}	P_{HFA}/P_{DBF}
He	3.74	2.05	7.69
CO ₂	17.66	1.40	23.75
O ₂	17.39	1.43	24.34
N ₂	—	1.42	—
CH ₄	—	1.40	—

Como se puede observar en la tabla anterior, existe una relación muy consistente y con una tendencia clara entre las razones de permeabilidad de los diferentes pares de poliamidas aromáticas basadas en diferentes diaminas, comportamiento que se mantiene para los diferentes gases con excepción del He. Las razones de permeabilidad de P_{BFA}/P_{DBF} y P_{HFA}/P_{DBF} para N_2 y CH_4 no se presentan porque no fue posible medir valores experimentales de permeabilidad para la poliamida DBF/ISO. Si se asume que al igual que en el par P_{HFA}/P_{BFA} , los demás pares siguen una tendencia constante en la razón de permeabilidad, se podría predecir el coeficiente de permeabilidad a los gases de la poliamida DBF/ISO usando cualquiera de las dos razones P_{BFA}/P_{DBF} ó P_{HFA}/P_{DBF} como 17.5 o 24.0 respectivamente para predecir P para N_2 y CH_4 en DBF/ISO.

Lo discutido anteriormente, puede ser aplicado para comparar las razones de permeabilidad a gases del sistema de poliamidas y copoliamidas basado en HFA con respecto al basado en DBF, lo cual permitirá encontrar tendencias y derivaciones que permitan discutir las propiedades de transporte que presentan las poliamidas y copoliamidas sintetizadas. En la tabla 4.6 se muestran las razones de los coeficientes de permeabilidad de las poliamidas y copoliamidas basadas en HFA y DBF.

Tabla 4.6 Razón de coeficientes de permeabilidad de poliamidas y copoliamidas basadas en HFA y DBF a 2 atm y 35°C.

Gas	$P_{HFA}/P_{DBF/ISO}$	P_{IHT}/P_{IDT82}	P_{IHT}/P_{IDT56}	P_{IHT}/P_{IDT28}	$P_{HFA}/P_{DBF/TERT}$
He	7.69	7.35	4.99	4.30	3.44
CO ₂	23.75	22.94	10.31	7.31	5.05
O ₂	24.34	22.70	9.32	7.01	5.40
N ₂	—	—	10.20	7.16	4.90
CH ₄	—	—	—	—	—

De primera vista, se puede observar que todas las razones de permeabilidad siguen un comportamiento muy similar y constante no importando del gas que se

trate, excepto para He, como se ha visto en la tabla 4.5. Se espera que para los gases para los cuales no se pudo obtener el valor, cada par presente una razón de permeabilidad alrededor de los valores mostrados. Por ejemplo para el par $P_{\text{HFA}}/P_{\text{DBFISO}}$ el valor de la razón tanto para N_2 como para CH_4 sería de alrededor de 24, con lo cual conociendo el valor del coeficiente de permeabilidad de la poliamida HFA/ISO para N_2 y CH_4 , se obtendría un valor estimado de permeabilidad a dichos gases en la poliamida DBF/ISO. Con el mismo procedimiento se podrían conocer los demás valores de permeabilidad para las poliamidas y copoliamidas basadas en DBF conociendo los coeficientes de permeabilidad de los polímeros basados en HFA.

Por otra parte, también es posible ver el efecto del cambio estructural en las poliamidas y copoliamidas sobre la permeabilidad a gases, en el sentido de sustituir una diamina que tiene un grupo voluminoso hexafluoro en su estructura principal, como lo es HFA, por una que no lo tiene y que es totalmente coplanar como lo es DBF. Se puede observar que en un sistema donde se tiene al grupo tertbutilo, TERT, en la estructura de la poliamida y se cambia de una diamina DBF a una HFA se convierte en una poliamida 5 veces más permeable, no importando el gas probado, con excepción del He. Por otro lado en un sistema que tiene sólo al grupo ISO en la estructura de la poliamida y se cambia de una diamina DBF a HFA se obtiene una poliamida alrededor de 24 veces más permeable, exceptuando a He. Los copolímeros al azar que contienen un 80% ISO presentan una permeabilidad 22 veces más alta los basados en HFA con respecto a los basados en DBF, y los del 50% ISO son de alrededor de 10 veces más permeables y los del 20% ISO 7 veces más permeables.

En la figura 4.8 se muestra la razón de permeabilidad entre DBF/TERT y las copoliamidas y la homopoliamida DBF/ISO contra el diámetro cinético de los gases de prueba. Cabe aclarar que los valores de los coeficientes de permeabilidad para N_2 y CH_4 mostrados en esta figura se obtuvieron aplicando los valores constantes de las razones de permeabilidad de la tabla 4.6, sólo para fines de comparar la tendencia que presenta este sistema de poliamidas y

copoliámidas basadas en DBF. Se puede observar que para un gas de diámetro cinético pequeño como He, la razón de permeabilidades se incrementa por la adición del grupo TERT, hasta 3 veces, lo cual representa el menor incremento debido a que un gas tan pequeño como He no tiene dificultades mayores para difundirse entre las cadenas poliméricas. Por otra parte, para gases de mayor diámetro cinético la razón de permeabilidad incrementa ligeramente a concentraciones de 20% y 50% en mol con la presencia del grupo TERT en el polímero, pero para una concentración del 80% y 100% mol de grupo TERT puede observarse un cambio verdaderamente notable, de hasta 23 o 24 veces con respecto al grupo ISO, con lo cual se confirma el efecto que el cambio estructural inducido por la adición de un grupo voluminoso como el tertbutilo, que aumenta la distancia entre las cadenas poliméricas tiene para permitir un mayor flujo de gas con respecto a aquel polímero que no tiene este grupo voluminoso en su estructura (DBF/ISO).

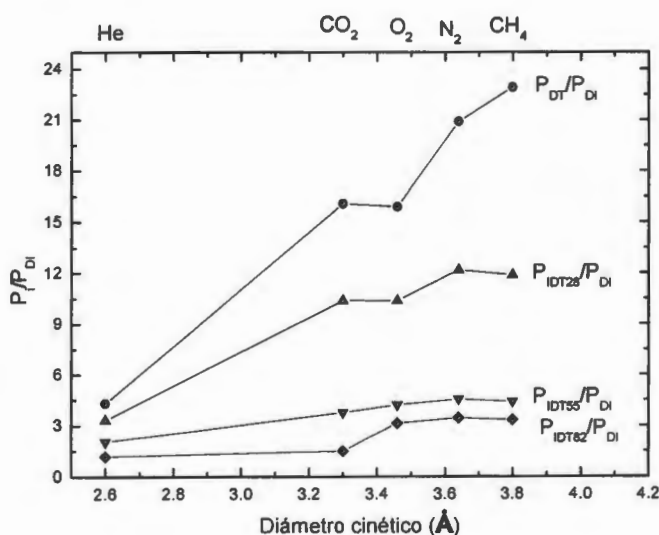


Figura 4.8 Razón de permeabilidad de poliamidas basadas en DBF con respecto al diámetro cinético de los gases.

La tabla 4.7 proporciona un resumen de los coeficientes de permeabilidad a 35°C y 2 atm de las poliamidas y copoliámidas basadas en DBF. Esta tabla muestra que

los coeficientes de permeabilidad para todos los gases probados aumentan con el incremento del contenido del grupo TERT en la estructura del copolímero. Esto permite determinar la influencia que tiene este grupo tertbutilo voluminoso en DBF/TERT sustituido en la cadena principal del polímero y en las copoliamidas al azar DBF/TERT-co-DBF/ISO. Este grupo voluminoso sustituido impide el empaquetamiento de las cadenas en los polímeros en los que esta presente produciendo un aumento en el volumen libre, y lo que a su vez incrementa los coeficientes de permeabilidad en este caso hasta más de 20 veces para algunos gases. Cabe aclarar que los valores de permeabilidad escritos en negritas, son datos calculados a partir del valor constante de las razones de permeabilidad de la tabla 4.6.

Tabla 4.7 Coeficientes de permeabilidad de poliamidas y copoliamidas basadas en DBF a 35°C y 2 atm.

Poliamida	P_{He}	P_{CO_2}	P_{O_2}	P_{N_2}	P_{CH_4}
DBF/ISO	4.22	0.32	0.069	0.011	0.0075
IDT82	5.30	0.51	0.100	0.016	0.010
IDT55	8.77	1.16	0.308	0.050	0.033
IDT28	14.81	3.20	0.760	0.134	0.089
DBF/TERT	19.26	4.96	1.160	0.230	0.172

Permeabilidades dadas en Barrer = $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm/cm}^2 \text{ s cmHg}$.

4.1.2.2 Coeficiente de difusión aparente (D_{app}).

En la tabla 4.8 se presentan los coeficientes de difusión aparente y selectividad por difusión que se obtuvieron de acuerdo a la ecuación 1.9 para las poliamidas y copoliamidas basadas en DBF a 35°C y 2 atm. Estos datos muestran que en todos estos polímeros los coeficientes de difusión aparente decrecen en el siguiente orden: $D_{appO_2} > D_{appCO_2} > D_{appN_2}$, se sabe que el proceso de difusión depende del tamaño y la forma de la molécula. Por lo tanto, una tendencia general debería ser que los coeficientes de difusión en un polímero dado decrecieran con el

incremento del diámetro cinético de la molécula penetrante. Sin embargo, los coeficientes de difusión para CO₂ y O₂ obtenidos en este estudio se desvían de esta tendencia porque $D(O_2) > D(CO_2)$, mientras que el diámetro cinético del oxígeno es más grande que el dióxido de carbono. Similar comportamiento ha sido también observado para otros tipos de polímeros vítreos incluyendo polimidas, policarbonatos y polisulfonas [11]. Stern y col. [15], interpretaron que esta inconsistencia podría ser causada por el fuerte cuadrupolo de la molécula de CO₂. Otra posible razón para la anomalía antes mencionada es la dificultad para estimar un diámetro exacto para la molécula de CO₂ debido a su naturaleza no esférica; sin embargo, la molécula de CO₂ puede tener un tamaño efectivo más grande, posiblemente entre su diámetro cinético de 3.3 Å y su diámetro de colisión de 3.94 Å [15, 21].

Tabla 4.8 Coeficiente de difusión aparente y selectividad por difusión para poliamidas y copoliamidas basadas en DBF a 35°C y 2 atm.

Poliamida/gas	D _{app}			D _A /D _B	
	O ₂	CO ₂	N ₂	CO ₂ /O ₂	O ₂ /N ₂
DBF/ISO	0.21	0.057	—	0.273	—
IDT82	0.52	0.118	—	0.226	—
IDT55	0.70	0.129	0.105	0.184	6.66
IDT28	1.34	0.430	0.175	0.320	7.65
DBF/TERT	2.15	0.550	0.207	0.255	10.38

D tiene unidades de $1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ y se obtuvo de mediciones de tiempos de retardo.

La selectividad por difusión (D_A/D_B) para el par de gases CO₂/O₂ reportada en la tabla 4.8 es ligeramente más baja para DBF/TERT que la que presenta DBF/ISO, no hay una tendencia sistemática en la selectividad por difusión en los copolímeros que sea fácilmente racionalizada con base en la estructura primaria, aunque éstos presentan valores muy similares entre ellos. Para el par O₂/N₂ presenta valores muy altos de selectividad por difusión y van incrementando con el contenido de grupo TERT.

4.1.2.3 Coeficiente de solubilidad aparente (S_{app}).

De los datos en la tabla 4.9 los coeficientes de solubilidad que fueron calculados a partir de la ecuación 2.10 de poliamidas y copoliamidas basadas en DBF, se puede observar que cambian en el siguiente orden: $S_{CO_2} > S_{O_2}$. Este comportamiento es consistente con la condensabilidad decreciente de los penetrantes. Típicamente, en la ausencia de interacciones fuertes entre el polímero y el gas, se ha observado que la solubilidad del gas es una función mucho más débil del volumen libre que la difusividad, que incrementa ligeramente la solubilidad del gas con incremento de volumen libre [2,12]. Sin embargo, hay una tendencia a incrementar solubilidades del CO_2 conforme el contenido de DBF/TERT incrementa en los copolímeros excepto para IDT82. Como se puede observar en la tabla 4.9, la solubilidad del CO_2 y del O_2 en DBF/TERT es 1.6 veces más grande que la encontrada en DBF/ISO.

Tabla 4.9 Coeficientes de solubilidad aparente y selectividad por solubilidad para poliamidas y copoliamidas basadas en DBF a 35°C y 2 atm.

Poliamida/gas	S_{app}			S_A/S_B	
	O_2	CO_2	N_2	CO_2/O_2	O_2/N_2
DBF/ISO	0.249	4.22	—	16.94	—
IDT82	0.192	3.28	—	17.08	—
IDT55	0.334	6.83	0.36	20.44	0.92
IDT28	0.430	5.65	0.58	13.13	0.74
DBF/TERT	0.410	6.85	0.84	16.70	0.48

S tiene unidades de cm^3 (STP)/ cm^3 de polímero atm.

La selectividad debida a solubilidad (S_A/S_B) para el par de gases CO_2/O_2 es ligeramente más grande en DBF/ISO que en DBF/TERT. Para poliamidas que contienen el grupo tertbutilo (TERT) se ha reportado que la solubilidad y la selectividad por solubilidad de los diferentes gases son mayores que en aquellas poliamidas que no lo contienen. Para este caso, como ya se ha discutido anteriormente, la solubilidad sigue la tendencia antes mencionada, pero no es así

para la selectividad por solubilidad, que al igual que la selectividad por difusión no presentan un comportamiento sistemático en los respectivos copolímeros.

4.1.2.4 Factores de selectividad.

La tabla 4.10 también muestra la selectividad ideal (P_A/P_B) para los pares de gases He/CO₂ y He/O₂ los cuales son valores obtenidos de datos totalmente experimentales, mientras que para O₂/N₂, CO₂/CH₄ y N₂/CH₄ los valores mostrados se obtuvieron de datos estimados de permeabilidad mostrados en la tabla 4.7, y están de igual manera escritos en negritas. De estos resultados se puede ver que DBF/ISO es el homopolímero más selectivo y DBF/TERT exhibe la más baja selectividad. Las selectividades de los copolímeros aromáticos se encuentran entre aquellas de los homopolímeros dependiendo de la concentración relativa de los grupos TERT e ISO en el copolímero. Se ha observado también que conforme los valores de los coeficientes de permeabilidad para las poliamidas y copoliamidas basadas en DBF incrementan, las selectividades ideales decrecen. Este resultado es consistente con la relación inversa observada que ocurre comúnmente entre permeabilidad y selectividad: membranas poliméricas que son más permeables tienden a presentar menor selectividad y viceversa [2, 14]. De las tablas 4.8 y 4.9 se puede inferir que para el par de gases O₂/N₂ la selectividad por difusión (D_A/D_B) contribuye más a la selectividad ideal que la selectividad debida a solubilidad (S_A/S_B).

Por otra parte, si se comparan los valores de selectividad ideal (P_A/P_B) para los pares de gases O₂/N₂, CO₂/CH₄ y N₂/CH₄ de las poliamidas basadas en HFA mostradas en la tabla 3.7, con respecto a las basadas en DBF mostradas en la tabla 4.10, es claro encontrar similitudes en los valores presentados. Esto sugiere que la sustitución gradual de la unidad estructural TERT por ISO induce la separación de cadenas poliméricas en una magnitud equivalente dependiendo de la diamina con la que este formando el enlace amida (HFA ó DBF), por lo que presentan factores de separación similares.

Tabla 4.10 Selectividad ideal para los pares de gases He/CO₂, He/O₂, O₂/N₂, CO₂/CH₄ y N₂/CH₄ en poliamidas y copoliamidas basadas en DBF a 35°C y 2 atm.

Polímero	P_{He}/P_{CO_2}	P_{He}/P_{O_2}	P_{O_2}/P_{N_2}	P_{CO_2}/P_{CH_4}	P_{N_2}/P_{CH_4}
DBF/ISO	13.18	61.16	6.27	42.66	1.46
IDT82	10.39	53	6.25	51	1.60
IDT55	7.56	28.47	6.16	35.15	1.51
IDT28	4.62	19.48	5.63	39.95	1.51
DBF/TERT	3.88	16.60	5.04	28.83	1.33

4.1.2.5 Predicción de los coeficientes de permeabilidad y selectividad a gases de copolímeros.

Como ya se ha puntualizado en el capítulo anterior, es posible predecir los coeficientes de permeabilidad a gases de copolímeros a través de una regla de mezclas (Ec. 3.5), si se conocen los coeficientes de los homopolímeros. En la figura 4.9 se muestra la comparación de los coeficientes de permeabilidad obtenidos experimentalmente y de aquellos calculados a partir de la ecuación 3.5. Los resultados muestran una vez más una buena correlación entre valores calculados de la ecuación 3.3 y los obtenidos experimentalmente, aunque el copolímero que contiene una fracción en volumen de 0.23 del segmento DBF/TERT muestran coeficientes ligeramente menores a aquellos esperados por la ecuación antes mencionada.

De la misma forma, la selectividad basada en los coeficientes de permeabilidad para las copoliamidas puede estimarse utilizando la ecuación 3.6, utilizada en capítulo anterior. Los resultados experimentales para la selectividad de los pares de gases He/CO₂ y He/O₂ también exhiben buena correlación con los valores obtenidos a partir de la ecuación 3.6 para las diferentes copoliamidas que se discuten en esta sección, tal como se aprecia en la figura 4.10.

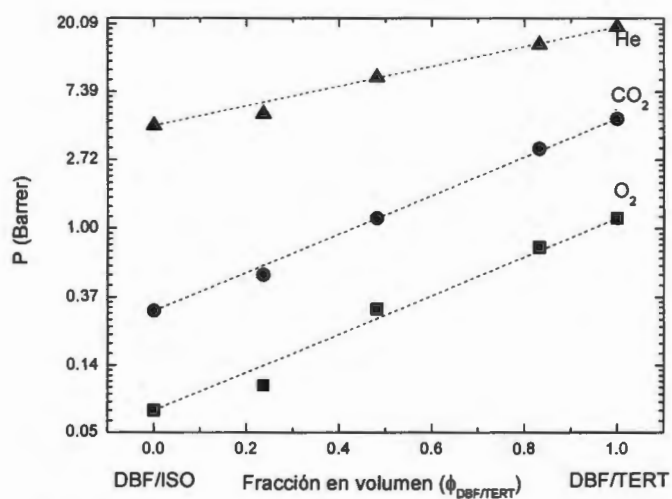


Figura 4.9 Efecto del incremento de la fracción en volumen de DBF/TERT sobre los coeficientes de permeabilidad de los copolímeros DBF/TERT-co-DBF/ISO.

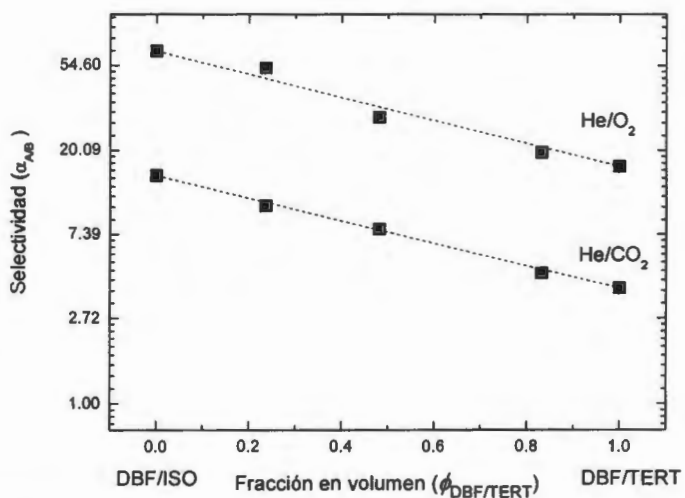


Figura 4.10 Efecto del incremento de la fracción en volumen de DBF/TERT sobre la selectividad de los copolímeros DBF/TERT-co-DBF/ISO.

De los resultados obtenidos en esta sección se puede concluir que en el caso de las copoliámidas basadas en DBF al igual que las basadas en HFA discutidas en el capítulo anterior, es posible predecir los coeficientes de permeabilidad y su selectividad conociendo los valores de los coeficientes de permeabilidad de las homopoliamidas y la fracción en volumen de la homopoliamida presente en el copolímero.

4.1.2.6 Efecto de la temperatura sobre las propiedades de transporte.

Para tener un mejor entendimiento del comportamiento de los coeficientes de permeabilidad con respecto a la temperatura se utilizó la ecuación de Arrhenius (Ec. 3.7), la cual fue de utilidad en el capítulo anterior. La figura 4.11 muestra el cambio que se observa por efecto de la temperatura sobre los coeficientes de permeabilidad para He, CO₂ y CH₄ a 2 atm de presión en un intervalo de temperatura de 35° a 50°C en poliamidas y copoliámidas basadas en DBF. El coeficiente de permeabilidad al gas metano se pudo medir debido al incremento de temperatura en sólo tres polímeros, DBF/TERT, IDT28 e IDT55, ya que como se había mencionado anteriormente las mediciones para el coeficiente de permeabilidad en DBF/ISO e IDT82 estaban por debajo del límite de confiabilidad del equipo. Esta figura permite afirmar que efectivamente la permeabilidad tiene una dependencia de la temperatura que puede ser descrita por la ecuación de tipo Arrhenius (Ec. 3.7), como con otros polímeros reportados en la literatura [6, 11].

Las energías de activación para permeación, E_p , calculadas a partir de una regresión semilogarítmica de los valores experimentales (líneas en la figura 4.11) se muestran en la tabla 4.11. Como se puede observar, la homopoliamida DBF/TERT tiene una E_p menor que la homopoliamida DBF/ISO para todos los gases, en las copoliámidas al azar DBF/TERT-co-DBF/ISO las E_p 's disminuyen con el incremento en contenido de DBF/TERT. Se puede apreciar que el homopolímero DBF/ISO necesita aproximadamente el doble de energía (E_p) que la que necesita DBF/TERT, para que se lleve a cabo la permeación del He, y para el CO₂ DBF/ISO necesita 5 veces la energía que la que requiere DBF/TERT. En

general, se ha encontrado que polímeros vítreos con una T_g alta y una fracción de volumen libre más alta tienden a tener una E_p menor dentro de una familia dada de polímeros [6].

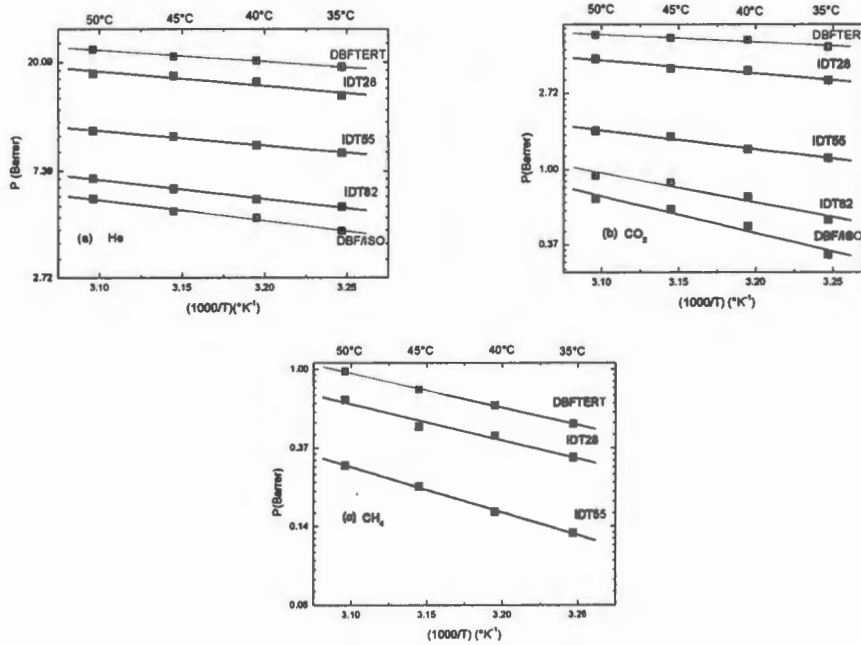


Figura 4.11 Efecto de la temperatura sobre los coeficientes de permeabilidad para (a) He, (b) CO₂ y (c) CH₄ a 2 atm de presión con intervalo de temperatura de 35°-50°C en poliamidas y copoliamidas basadas en DBF.

Tabla 4.11 Energía de activación para permeación de He, CO₂ y CH₄ en poliamidas y copoliamidas basadas en DBF.

Poliamida/gas	E_p (kJ/mol)		
	He	CO ₂	CH ₄
DBF/ISO	16.07	41.04	—
IDT82	14.68	32.51	—
IDT55	11.31	20.57	48.32
IDT28	10.97	14.26	38.11
DBF/TERT	8.62	8.28	36.33

Por otra parte, al comparar las energías de permeación, E_p , de las poliamidas y copoliamidas basadas en HFA con respecto a las basadas en DBF, se encontró que DBF presenta energías de permeación mayores que HFA, debido a que las poliamidas basadas en DBF presentan una estructura más cerrada y por lo tanto FVL menores, lo cual dificulta la difusión de las moléculas de gas a través de las cadenas poliméricas y entre mayor sea el diámetro cinético de la molécula de gas penetrante mayor será la dificultad de transporte, reflejándose en valores mayores de energía de permeación.

Capítulo V. Conclusiones.

La modificación de la estructura química de poliamidas y copoliamidas aromáticas, por medio de la introducción gradual de grupos funcionales voluminosos induce cambios en las propiedades fisicoquímicas y propiedades de transporte de gases. A través de la síntesis de homopoliamidas altamente aromáticas HFA/ISO, HFA/TERT, DBF/ISO y DBF/TERT y de las copoliamidas HFA/ISO-co-HFA/TERT y DBF/ISO-co-DBF/TERT con una composición del 20, 50 y 80% del grupo voluminoso tertbutilo (TERT) respectivamente, se logró observar el efecto del cambio gradual en las propiedades fisicoquímicas. Los resultados indican que la presencia de un grupo tertbutilo en estas isoftálamidas incrementa la temperatura de transición vítrea, con un mínimo efecto sobre el inicio de la temperatura de descomposición. Asimismo, la comparación de propiedades térmicas de las poliamidas y copoliamidas basadas en HFA con respecto a las basadas en DBF, permitió observar que el grupo hexafluoro confiere temperaturas de transición vítrea más altas que aquellas que presentan las basadas en DBF, así como temperaturas de inicio de descomposición ligeramente más altas.

Se encontró también que un incremento en la concentración del grupo tertbutilo en las poliamidas y copoliamidas isoftálicas produce una disminución en densidad. Esta disminución en densidad se ve reflejada en el incremento de la fracción de volumen libre disponible para el transporte de gases a través de estos polímeros. También se encontró que las poliamidas y copoliamidas basadas en DBF tienen densidades más bajas que las basadas en HFA. Sin embargo las poliamidas y copoliamidas basadas en DBF presentan fracciones de volumen libre 1.5 veces más bajas que las basadas en HFA, debido a que DBF presenta una estructura coplanar que facilita un empaquetamiento de cadenas poliméricas más efectivo, lo

cual es primordial al comparar las propiedades de transporte de gases de estas poliamidas.

Los resultados de las mediciones de transporte de gas, dejan en claro que los mayores coeficientes de permeabilidad se encontraron en poliamidas que contienen el grupo tertbutilo en su estructura. En este sentido HFA/TERT presentó incrementos en los coeficientes de permeabilidad de 2 a 5 veces con respecto a HFA/ISO. Por otra parte, DBF/TERT incrementó sus coeficientes de permeabilidad hasta más de 20 veces en relación con DBF/ISO. En ambos casos este incremento dependió del gas probado. Las copoliamidas HFA/ISO-co-HFA/TERT y DBF/ISO-co-DBF/TERT mostraron un aumento de permeabilidad con la introducción de grupos voluminosos TERT. Los coeficientes de permeabilidad más altos los exhibieron las poliamidas y copoliamidas basadas en HFA, mostrando valores de permeabilidad en un intervalo de 5 hasta 24 veces más grandes que los coeficientes de permeabilidad de las poliamidas y copoliamidas basadas en DBF. Asimismo, las selectividades ideales decrecen conforme los valores de los coeficientes de permeabilidad incrementan. Esto ocurre cuando el contenido de grupo TERT incrementa en el copolímero. Este comportamiento lo muestran tanto las poliamidas y copoliamidas basadas en HFA como las basadas en DBF. El par de gases CO_2/CH_4 es el único que presenta una gran diferencia en selectividad entre la poliamida ISO y aquella que contiene TERT, los otros pares presentan diferencias mínimas. Con respecto a las selectividades ideales, las poliamidas y copoliamidas basadas en HFA y las basadas en DBF presentan valores muy similares. Es importante resaltar, que la selectividad ideal de estos sistemas de poliamidas y copoliamidas se ve favorecida por la difusión del gas y no por la solubilidad, como se ha observado en otros polímeros rígidos la selectividad por difusión contribuye en mayor medida a la selectividad ideal que la selectividad debida a solubilidad.

Del mismo modo, se encontró que los coeficientes de permeabilidad y la selectividad ideal pueden predecirse con una razonable exactitud a partir de una regla de mezclas logarítmica que toma en cuenta la fracción en volumen y los

coeficientes de permeabilidad de cada homopoliamida en el copolímero. También los resultados muestran que los coeficientes de permeabilidad a gases para estas poliamidas incrementan con la temperatura. La dependencia de la permeabilidad con la temperatura para las copoliamidas HFA/ISO-co-HFA/TERT y DBF/ISO-co-DBF/TERT es bien descrita por una ecuación tipo Arrhenius.

En el caso particular de las mediciones del coeficiente de permeabilidad para N_2 en las membranas IDT82 y DBF/ISO y para CH_4 en todas las membranas basadas en DBF no fue posible determinarlos experimentalmente, sin embargo, a través del análisis de las permeabilidades del sistema BFA reportado en la literatura y de los sistemas HFA y DBF discutidos en este trabajo, se encontró que existen razones de permeabilidad constantes entre HFA y DBF, para los gases CO_2 , N_2 y O_2 , lo cual permitió predecir valores de los coeficientes de permeabilidad a CH_4 para poliamidas y copoliamidas basadas en DBF.

En general, se encontró que la copolimerización en estas aramidas altamente aromáticas permite un control de sus propiedades físicas, químicas, térmicas y de transporte de gases, que siguen estrechamente una regla de mezclas. Este hecho permitiría obtener aramidas con aplicabilidad controlada especialmente para la preparación de membranas para separación de gases.

Bibliografía

1. Pixton, M. y Paul, D. R., "Gas Transport Properties of Adamantane-based Polysulfones", *Polymer* 1995, 36, 3165-3172.
2. Ghosal, K.; Chern, R. T.; Freeman, B. D.; Daly, W. H. y Negulescu, I. I., "Effect of Basic Substituents on Gas Sorption and Permeation in Polysulfone", *Macromolecules* 1996, 29, 4360-4369.
3. Aguilar-Vega, M. y Paul, D. R., "Gas Transport Properties of Poly(2,2,4,4-tetramethyl Cyclobutane Carbonate)", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 1993, 31, 991-1004.
4. Kharul, U. K.; Kulkarni, S. S.; Kulkarni, M. G.; Houde, A. Y.; Charati, S. G. y Joshi, S. G., "Gas Permeation in Polyarylates: Effect of Bisphenol and Acid Substitution Symmetry", *Polymer* 1998, 39, 10, 2011-2022.
5. Kawakami, H., Anzai, J. y Nagaoka, S., "Gas Transport Properties of Soluble Aromatic Polyimides with Sulfone Diamine Moieties", *Journal of Applied Polymer Science* 1995, 57, 789-795.
6. Xu, Z. K.; Böhning, M.; Schultze, J. D.; Li, G. T.; Springer, J.; Glatz, F. P. y Mülhaupt, R., "Gas Transport Properties of Poly(phenylene thioether imide)s" *Polymer* 1997, 38, 7, 1573-1580.
7. Coleman, M. R. y Koros, W. J., "Conditioning of Fluorine-Containing Polyimides. 2. Effect of Conditioning Protocol at 8% Volume Dilution on Gas-Transport Properties", *Macromolecules* 1999, 32, 3106-3113.
8. Alentiev, A. Y.; Loza, K. A. y Yampolskii, Y. P., "Development of the Methods for Prediction of Gas Permeation Parameters of Glassy Polymers: Polyimides as Alternating Co-polymers", *Journal of Membrane Science* 2000, 167, 91-106.
9. Staudt-Bickel, C. y Koros, W. J., "Olefin/Paraffin Gas Separations with 6FDA-based Polyimide Membranes", *Journal of Membrane Science* 2000, 170, 205-214.
10. Gao, X. y Lu F., "Structure/Permeability Relationships of Polyamide-imides", *Journal of Applied Polymer Science* 1994, 54, 1965-1970.

-
11. Xu, Z. K.; Böhning, M.; Springer, J.; Steinhauser, N. y Mülhaupt, R., "Gas Transport Properties of Highly Fluorinated Polyamideimides", *Polymer* 1997, 38, 3, 581-588.
 12. Ghosal, K.; Freeman, B. D.; Chern, R. T.; Alvarez, J.C.; de la Campa, J. G.; Lozano, A. E.; de Abajo, J., "Gas Separation Properties of Aromatic Polyamides with Sulfone Groups", *Polymer* 1995, 36, 793-800.
 13. Morisato, A.; Ghosal, K.; Freeman, B. D.; Chern, R. T.; Alvarez, J. C.; de la Campa, J. G.; Lozano, A. E.; de Abajo, J., "Gas Separation Properties of Aromatic Polyamides Containing Hexafluoroisopropylidene Groups", *Journal of Membrane Science* 1995, 104, 231-241.
 14. Singh, A.; Ghosal, K.; Freeman, B. D.; Lozano, A. E.; de la Campa, J. G.; de Abajo, J., "Gas Separation Properties of Pendent Phenyl Substituted Aromatic Polyamides Containing Sulfone and Hexafluoroisopropylidene Groups", *Polymer* 1999, 40, 5715-5722.
 15. Stern S. A., Liu Y. y Feld W. A. "Structure/Permeability Relationships of Polyimides with Branched or Extended Diamine Moieties", *Journal Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 1993, 31, 8, 939-951.
 16. López-Nava R., Vásquez-Moreno F. S., Palí-Casanova R. y Aguilar-Vega M, "Gas Permeability Coefficients of Isomeric Aromatic Polyamides Obtained from 4,4'-(9-fluorenylidene) Diamine and Aromatic Chlorides", *Polymer Bulletin* 2002, 49, 165-172.
 17. Zhang J., Sun Q. y Hou X., "Gas Permeability in an Aromatic Polyester", *Macromolecules* 1993, 26, 7176-7181.
 18. Hill A. J., Weinhold, S., Stack, G. M. y Tant M. R., "Effect of Copolymer Composition on Free Volume and Gas Permeability in Poly(Ethylene Terephthalate)-Poly(1,4 Cyclohexylenedimethylene Terephthalate) Copolyesters" *European. Polymer Journal* 1996, 32, 7, 843-849.
 19. Zoia, G., Stern, S. A., Clair A. K. St. y Pratt J. R., "Permeability Relationships of Polyimide Copolymers", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 1994, 32, 53-58.
-

-
20. Lin, W. H.; Vora, R. H. and Chung, T. S., "Gas Transport Properties of 6FDA-Durene/1,4-phenylenediamine (pPDA) copolyimides", *Journal of Polymer Science : Part B: Polymer Physics* 2000, 38, 2703-2713.
 21. Liu, S. L.; Wang, R.; Liu, Y.; Chung, M. L. and Chung, T. S., "The physical and Gas Permeation Properties of 6FDA-Durene/2,6-diaminotoluene Copolyimides", *Polymer* 2001, 42, 8847-8855.
 22. Chun, B. W.; Ishizu, C.; Itatani, H.; Haraya, K. and Shindo, Y., "Characterization and Gas Permeability of a Three-Component Polyimide Series", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 1994, 32, 1009-1016.
 23. Okamoto, K. I., Fujii, M., Okamoto, S., Susuki, H., Tanaka, K. y Kita H., "Gas Permeation Properties of Poly(ether imide) Segmented Copolymers" *Macromolecules* 1995, 28, 6950-6956.
 24. Langsam M. y Laciak D. V., "Synthesis and Gas Transport Properties of Random Amide Imide Copolymers", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* 2000, 38, 1951-1965.
 25. Mark H., Bikales N., Overberger C. y Menges G.; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 11, pp. 315-402, , 2a. edición, editorial Wiley-Interscience, E.U., 1987.
 26. Carter K. R., Furuta A. P. y Gong V., "Soluble High Temperature Polyterephthalamides", *Polymer Preprints* 1998, 1, 351-352.
 27. Liaw D. J. y Wang K. L., "Synthesis and Characterization of Fluorine-Containing Polyamides Derived from 2,2-Bis[4-(4-aminophenoxy) phenyl] hexafluoropropane by Direct Polycondensation", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* 1996, 34, 1209-1217.
 28. Liaw D. J., Liaw B. Y., Cheng J. R. y Yang C. M., "Synthesis and Properties of New Soluble Polyamides Derived from 2,2'-Dimethyl-4,4'-bis(4-carboxyphenoxy) biphenyl", *Macromolecules* 1999, 32, 6860-6863.
-

-
29. Liaw D. J., Liaw B. Y. y Yang C. M., "Synthesis and Properties of New Polyamides Based on Bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]diphenylmethane", *Macromolecules* 1999, 32, 7248-7250.
 30. Yamazaki N., Matsumoto M. y Higashi F., "Studies on Reactions of the N-Phosphonium Salts of Pyridines. XIV. Wholly Aromatic Polyamides by the Direct Polycondensation Reaction by Using Phosphites in the Presence of Metals Salts" *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* 1975, 13, 1373-1380.
 31. Morgan P. W., *Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods*, Interscience, N.Y., 1965.
 32. Odian G., *Principles of Polymerization*, Interscience, N.Y., 1991.
 33. Yang C. P. y Cherng J. J., "Synthesis and Properties of Aromatic Polyamides Derived from 1,2-Bis(4-aminophenoxy)benzene and Aromatic Dicarboxylic Acids" *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* 1995, 33, 2209-2220.
 34. Porter M., *Handbook of industrial membrane technology*, Noyes publications, 1990, pp. 1, 559.
 35. Matson S. L., López J. y Quinn J. A., "Separation of Gases with Synthetic Membranes", *Chemical Engineering Science* 1983, 38, 4, 503-524.
 36. Aguilar-Vega M. y Paul D. R., "Gas Transport Properties of Polyphenylene Ethers", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 1993, 31, 1577-1589.
 37. Wang Z., Chen T., Xu J., "Novel Poly(aryl ether ketone)s Containing Various Pendent Groups. II. Gas-Transport Properties", *Journal of Applied Polymer Science* 1997, 64, 1725-1732.
 38. Rezac M. E. y John T., "Correlation of Penetrant Transport with Polymer Free Volume: Additional Evidence from Block Copolymers", *Polymer* 1998, 39, 3, 599-603.
 39. Vieth W. R., *Diffusión in and through polymers, principles and applications*, Ed. Hanser, N.Y., 1991, Pág. 19.
-

-
40. Mulder M., *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, MA, 1991, pp. 47-164
 41. Zimmerman C. M. y Koros W. J., "Entropic Selectivity Análisis of a Series of Polypyrrolones for Gas Separation Membranes", *Macromolecules* 1999, 32, 3341-3346.
 42. Ghosal S. A. y Koros W. J., "Energetic and Entropic Contributions to Mobility Selectivity in Glassy Polymers for Gas Separation Membranes", *Industrial Engineering Chemical Research* 1999, 38, 3647-3654.
 43. Van Krevelen, D. W. y Hoftyzer, P. J., *Properties of Polymers*, Elsevier Amsterdam, 1976.
 44. Nguyen X. Q., Broz Z., Vasak F. y Nguyen Q.T., "Manometric Techniques for Determination of Gas Transport Parameters in Membranes. Application to the Study of Dense and Asymmetric Poly(vinyltrimethylsilane) membranes.", *Journal Membrane Science* 1994, 91, 65-76.
 45. Dzul-Casanova A., "Establecimiento de las condiciones de síntesis y caracterización fisicoquímica de copoliamidas aromáticas", Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma de Yucatán, Facultad de Ingeniería Química, Mérida, Yucatán, México, 2004.
 46. Palí, R.; Loría-Bastarrachea, M.; Angulo, J. L.; Vázquez, H. y Aguilar-Vega, M., "Synthesis and Characterization of Aromatic Polyamides obtained from 4,4'-(fluorenylidene)diamine, 4,4'-(hexafluoro-isopropylidene)dianiline and 4,4'-diamine-benzophenone", *High Performance Polymers* 2002, 14, 77.
 47. Mark, J. E.; Eisenberg, A. *Physical Properties of Polymers*, American Chemical Society, Washington, D.C., 1984.
 48. Kaufman H. S. y Falcetta, *Introduction to Polymer Science and Technology: An SPE Textbook*, Wiley-Interscience, N.Y., 1977.
 49. Barnabeo, A. E.; Creasy, W. S. y Robeson, L. M., "Gas Permeability Characteristics of Nitrile-Containing Block and Random Copolymers", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* 1975, 13, 1979-1986.
-

-
50. Gutch P. K., Banerjee S., Jaiswal D. K., "Synthesis and Properties of Novel Aromatic Polyamides Derived from 2,2-Bis[4-(4-amino-2-fluorophenoxy)phenyl] hexafluoropropane and Aromatic Dicarboxylic Acids", *Journal of Applied Polymer Science* 2003, 89, 691-696.
 51. Kane K. M., Wells L. A. y Cassidy P. E., "Synthesis and Properties of Hexafluoroisopropylidene-containing Polyarylates and Copolyarylates", *High Performance Polymers* 1991, 3, 191-203.
 52. Bruma M., Fitch J. W. y Cassidy P. E., "Hexafluoroisopropylidene Polymers for High-Performance Applications", *Review Macromolecules Chemical and Physics* 1996, C36 (1), 119-159.
 53. Jho J. Y. y Yee A. F., "Synthesis of Alternating Multiblock Copolycarbonates with Controlled Block Lengths", *Macromolecules* 1991, 24, 1590-1594.
 54. Asrar J., Preston J., Ciferri A. y Krigbaum W. R., "Nematogenic Block Copolymers via the Yamazaki Reaction", *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* 1982, 20, 373-381.
 55. Ogata S., Kakimoto M. y Imai Y., "Synthesis and Properties of Multiblock Copolymers Based on Polybutadiene and aromatic Polyamides", *Macromolecules* 1985, 18, 851-855.
 56. Krigbaum W. R., Preston J., Ciferri A. y Shufan Z., "Nematogenic Block Copolymers of Rigid and Flexible Aromatic Units. I. Synthesis and Characterization" *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* 1987, 25, 653-667.
 57. Kajiyama M., Kakimoto M. y Imai Y., "Synthesis and Characterization of New Multiblock Copolymers Based on Poly(dimethylsiloxane) and Aromatic Polyamides", *Macromolecules* 1989, 22, 4143-4147.
 58. Lefébvre H. y Fradet A., "Bis[4-monosubstituted-5(4H)oxazolinones] as Coupling Agents for Block Copolymer Síntesis: Reaction with Amine-Terminated Oligomers and with Hidroxy-terminated/Amine-Terminated Oligomer Mixtures", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* 1999, 37, 4412-4421.
-

59. Monticelli O. Fiori S., Mariani A., Russo S. y Komber H., "Synthesis, Characterization and properties of aramid copolymers prepared from AB and AB₂ monomers", *e-Polymers* 2003, 55, 1-18, <http://www.e-polymers.org>.

Apéndice A

A.1 Síntesis de copolímeros de bloque.

A.1.1 Control de la longitud del bloque.

Durante el desarrollo de la presente tesis también se intentaron sintetizar copolímeros en bloques de las poliamidas presentadas, inicialmente se encontró en la literatura que Jho y Yee sintetizaron copolicarbonatos de multibloques alternados con la longitud de bloque controlada, para controlar la longitud emplearon un método de policondensación multipasos en solución. A través de una alimentación no balanceada de comonómeros, se prepararon dos tipos de oligómeros con pesos moleculares regulados y subsecuentemente condensados para formar un copolímero. La longitud de los bloques se determinó con ^1H RMN y las estructuras de los copolímeros se caracterizaron con ^{13}C RMN. Se encontró que los copolímeros tenían temperaturas de transición vítrea independientes de la longitud de los bloques [53].

En esta dirección, se encontró que es posible controlar el tamaño de bloque a través de un desbalance estequiométrico utilizando la ecuación de Carothers [32]. En principio, se propuso obtener el copolímero de bloques HFA/ISO-b-HFA/TERT, pero primero se tenía que comprobar si con este sistema de monómeros funcionaría la ecuación de Carothers:

$$X_n = \frac{1+r}{1+r-2rp}$$

donde:

X_n = grado de polimerización,

$r = N_A/N_B$ = razón de reactividad,

N_A, N_B = número de grupos funcionales de monómero A y B,

p = fracción de conversión.

En la tabla A-1, se tabularon los valores de las razones de reactividad (r) para diferentes tamaños de bloque (X_n) asumiendo una fracción de conversión, $p = 0.98$.

Tabla A-1 Razones de reactividad para diferentes tamaños de bloque con $p = 0.98$.

X_n	3	4	5	7	8	9	11	12	13
r	0.5155	0.6198	0.6897	0.7772	0.8065	0.8299	0.8651	0.8786	0.8902

Para probar los cálculos con esta ecuación se seleccionó un bloque pequeño de tamaño $X_n = 3$ y un bloque mediano de tamaño $X_n = 12$. Con los valores anteriores se obtuvo $r = 0.5155$ y 0.8786 , lo cual dio una relación de $N_A = 0.5155 N_B$ para un bloque de tamaño 3 y $N_A = 0.8786 N_B$ para un bloque de tamaño 12. Esto daría como resultado que alimentando al sistema de reacción moles de diácido (ISO o TERT) y diamina (HFA) en la proporción encontrada se obtuvieran bloques de tamaño calculado. Este desbalance estequiométrico daría lugar a que se obtuvieran oligómeros con tamaño controlado y terminados en ácido o amina según se prefiera.

Se sintetizaron oligómeros de HFA/TERT terminados en ácido, los cuales son solubles en dimetilsulfoxido (DMSO) deuterado. Y se prepararon muestras de 20 mg /mL, tanto de monómeros como de oligómeros en tubos especiales para RMN.

A.1.2 Métodos de copolimerización en bloques.

Una vez comprobado lo anterior se investigaron los diferentes métodos de copolimerización en bloques, entre los que se pueden mencionar está: el método de un prepolímero, método de dos prepolímeros y el método multipasos, de los cuales se dará una breve descripción de cada uno de ellos, para lo cual se utilizará como modelo la reacción de copolimerización en bloque de HFA con ISO y TERT.

Inicialmente el método de un prepolímero consiste en llevar a cabo la síntesis de un bloque de HFA/ISO con tamaño establecido y terminado en ácido o amina, según se prefiera de acuerdo al desbalance estequiométrico usado y siguiendo el esquema de reacción de Yamazaki; posteriormente una vez formado este bloque al que se le llama prepolímero, se agrega una cantidad estequiométrica de HFA y TERT para que se forme en el mismo sistema de reacción el bloque HFA/TERT, como se ilustra en la figura A-1 [32, 54-58].



Figura A-1 Método de un prepolímero para copolimerización en bloques.

Por otra parte, el método de dos prepolímeros consta de dos sistemas de reacción en los cuales se esta llevando a cabo simultáneamente la formación de cada uno de los bloques HFA/ISO y HFA/TERT, de acuerdo con la estequiometría previamente fijada, una vez obtenidos los dos prepolímeros, se unen en un solo sistema de reacción para formar el copolímero de bloques deseado, ver figura A-2 [32, 54-58].

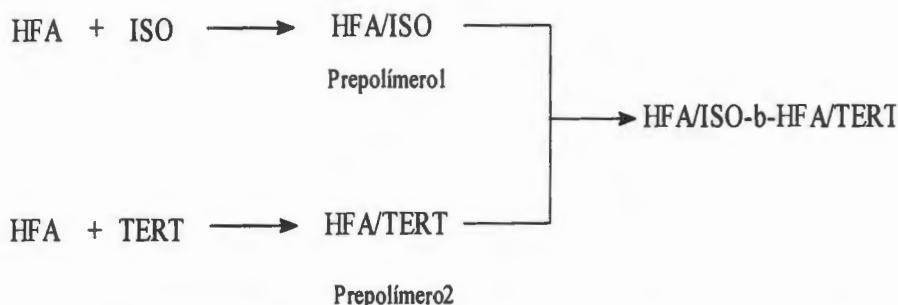


Figura A-2 Método de un dos prepolímeros para copolimerización en bloques.

Por último el método multipasos, se lleva a cabo en un solo sistema de reacción e inicia con la síntesis de HFA/ISO en la cantidad estequiométrica determinada posteriormente se agrega la diamina HFA la cual hace que se formen bloques con

terminal amino y finalmente se agrega el diácido para terminar de formar el copolímero de bloques propuesto, ilustrado en la figura A-3 [54-58].



Figura A-3 Método multipasos para copolimerización en bloques.

A.2 Resultados obtenidos.

A.2.1 Control de la longitud del bloque.

Los resultados obtenidos por ^1H RMN para el ácido 5-tertbutil isoftálico (TERT) son: $\delta = 13.6$ (s, 2H, COOH), $\delta = 8.6$ (s, 2H, H_{aro}), $\delta = 8.75$ (s, H, H_{aro}), $\delta = 1.7$ (s, 9H, H_{tert}); para la amina 4,4'-hexafluoroisopropiliden dianilina (HFA) son: $\delta = 7.4$ (d, 4H, H_{aro} meta a NH_2), $\delta = 7$ (d, 4H, H_{aro} orto a NH_2), $\delta = 5.8$ (s, NH_2) [50, 59]. Estos espectros sirvieron como base para conocer los desplazamientos que tienen los protones de los monómeros.

En la figura A-4 se puede ver el espectro de resonancia magnética nuclear protónica (^1H RMN) para un oligómero de HFA/TERT de tamaño $X_n = 3$ con terminal ácido, observándose los siguientes desplazamientos: $\delta = 9.75$ (s, 2H, COOH), $\delta = 11.1$ (t, 6H, NH), $\delta = 8.5-7.5$ (m, H_{aro}), $\delta = 1.8$ (s, H_{tert}). Usando una relación teórica de la cantidad de protones debidos a un enlace amida ($-\text{CO}-\text{NH}-$), 6, con respecto a los protones debidos a un ácido en un oligómero de $X_n = 3$, que son 2, entonces existe una relación de 6:2. Tomando en cuenta la integral del espectro de ^1H RNM para los protones amida y ácido, se obtiene una relación de 0.999:0.339, que es aproximadamente 1:0.33 y que es congruente con la relación teórica que se esperaba. Sin embargo, para un oligómero HFA/TERT de tamaño $X_n = 12$ con terminal ácido se encontraron los siguientes desplazamientos: $\delta = 11.1$ (s, H, NH), $\delta = 8.5-7.5$ (m, H_{aro}), $\delta = 1.8$ (s, H_{tert}), y no se logró observar alguna banda característica para el protón ácido, por lo que no se puede aplicar la relación teórica 24:2 protón amida a protón ácido, debido a que el

oligómero es más grande y oculta una señal tan pequeña de ácido (por integración se esperaría una razón de 1:0.083).

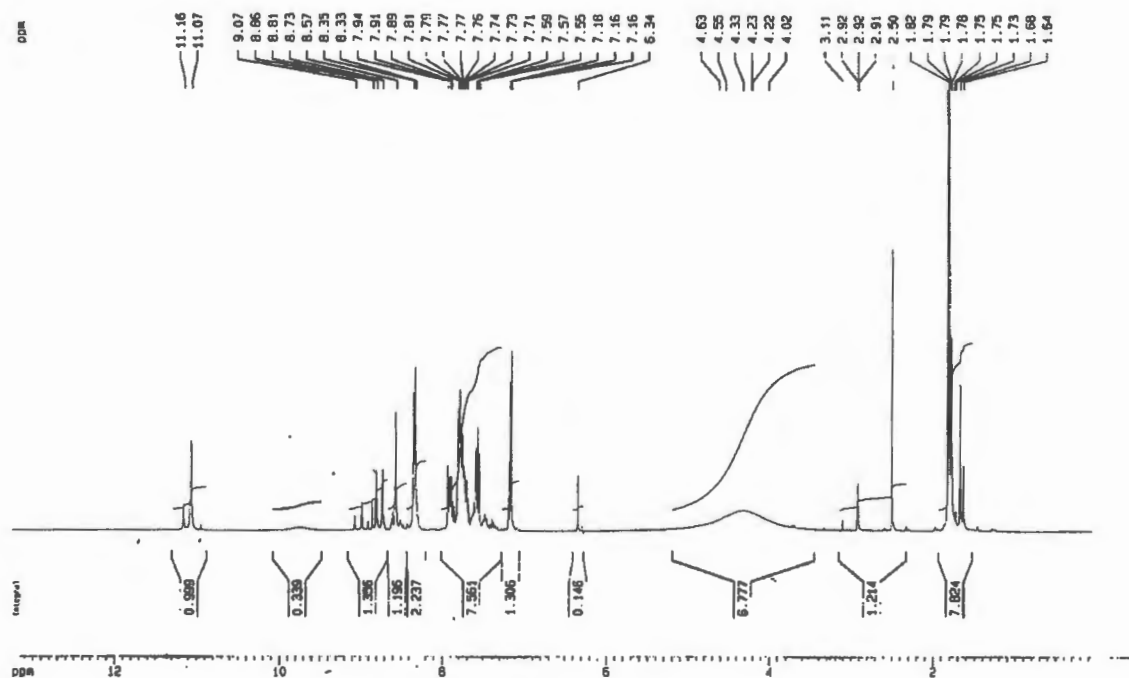


Figura A-4 Espectro de RMN del oligómero HFA/TERT de tamaño $X_n = 3$.

A.2.2 Métodos de copolimerización en bloques.

Los resultados obtenidos en la síntesis de copolímeros en bloque a través de los diferentes métodos de copolimerización y utilizando el esquema de reacción de Yamazaki se resumen en la tabla A-2.

El método por el cual se obtienen oligómeros de mejor aspecto es el método de un prepolímero, ya que se obtienen pequeñas fibras, sin embargo, no se obtuvieron los resultados deseados. Por otra parte, se tienen sugerencias para llevar a cabo la síntesis de copolímeros de bloque con cada uno de los métodos probados. Estas sugerencias van desde controlar la concentración de los sólidos en el sistema de reacción al momento de alimentar los monómeros a reaccionar para el método de un prepolímero, determinar el número de terminales ácido y amino disponibles para reaccionar o un sistema de reacción que permita mezclar los dos

prepolímeros sin necesidad de estar expuestos al medio ambiente en el método de dos prepolímeros y por último en el método multipasos es necesario determinar y controlar la concentración de sólidos en el sistema de reacción al ir agregando en cada paso los monómeros correspondientes y determinar si es necesario agregar sales de calcio que absorban el agua que se libera de la reacción y además si es necesario adicionar cantidades extras de catalizadores (TPP y Piridina).

Tabla A-2 Características de los copolímeros en bloque.

Método de copolimerización	Características observadas
Un prepolímero	Se obtuvieron pequeñas fibras, no presentan T_g , se forma una película, pero muy quebradiza y con fases separadas.
Dos prepolímeros	Se obtuvo un oligómero de aspecto polvoso, no presenta T_g y no forma película.
Multipasos	Se obtuvieron pequeñas fibras y polvo, no presenta T_g , difícil formar película.

Apéndice B

B.1 Tablas con valores de los coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad a diferentes presiones y temperaturas de poliamidas y copoliamidas basadas en HFA.

Tabla B-1 Coeficientes de permeabilidad a gases de poliamidas y copoliamidas basadas en HFA a diferentes presiones y 35°C.

PERMEABILIDAD (Barrer)						
Δp (atm)	Poliamida	P _{He}	P _{CO₂}	P _{O₂}	P _{N₂}	P _{CH₄}
2	HFA/ISO	32.46	7.60	1.68	0.28	0.18
	IHT82	38.97	10.66	2.25	0.36	0.23
	IHT55	45.70	11.97	2.86	0.51	0.33
	IHT28	63.72	23.41	5.33	0.96	0.64
	HFA/TERT	66.43	26.82	5.88	1.16	0.86
5	HFA/ISO	34.47	7.02	1.60	0.26	0.14
	IHT82	38.75	9.84	2.24	0.35	0.20
	IHT55	46.43	10.92	2.82	0.45	0.28
	IHT28	64.55	21.56	5.11	0.94	0.61
	HFA/TERT	66.29	24.56	6.37	1.09	0.77
7.5	HFA/ISO	34.6	6.67		0.26	0.13
	IHT82	38.76	9.46		0.35	0.20
	IHT55	47.85	10.46		0.45	0.26
	IHT28	64.92	18.55		0.91	0.61
	HFA/TERT	66.47	23.10		1.07	0.75
10	HFA/ISO	34.5	6.50		0.25	0.13
	IHT82	38.9	9.13		0.35	0.17
	IHT55	46.7	10.21		0.44	0.26
	IHT28	65.3	17.87		0.90	0.57
	HFA/TERT	66.4	22.05		1.06	0.72

Tabla B-2 Coeficientes de difusión aparente de poliamidas y copoliamidas basadas en HFA a diferentes presiones y 35°C.

DIFUSIÓN ($1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$)					
Δp (atm)	Poliamida	D_{CO_2}	D_{O_2}	D_{N_2}	D_{CH_4}
2	HFA/ISO	1.43	3.22	0.777	0.135
	IHT82	1.92	3.37	0.963	0.124
	IHT55	2.00	5.70	1.318	0.170
	IHT28	2.75	6.70	1.870	0.355
	HFA/TERT	3.35	8.10	1.615	0.397
5	HFA/ISO	2.86	3.01	0.985	0.170
	IHT82	2.41	4.62	1.089	0.129
	IHT55	1.91	6.18	1.383	0.173
	IHT28	3.17	7.31	1.896	0.354
	HFA/TERT	4.65	8.17	1.892	0.614
7.5	HFA/ISO	3.64		4.45	0.165
	IHT82	2.72		1.06	0.243
	IHT55	2.19		1.31	0.190
	IHT28	3.29		2.03	0.369
	HFA/TERT	5.42		2.18	0.635
10	HFA/ISO	3.60		4.57	0.164
	IHT82	2.90		1.22	0.146
	IHT55	2.59		1.38	0.264
	IHT28	4.04		1.94	0.366
	HFA/TERT	6.33		2.31	0.678

Tabla B-3 Coeficientes de solubilidad aparente de poliamidas y copoliamidas basadas en HFA a diferentes presiones y 35°C.

SOLUBILIDAD (cm³ (STP)/cm³ de polímero atm)					
Δ p (atm)	Poliamida	SCO₂	SO₂	SN₂	SCH₄
2	HFA/ISO	4.03	0.396	0.273	1.02
	IHT82	4.22	0.507	0.284	1.41
	IHT55	4.55	0.437	0.294	1.49
	IHT28	6.46	0.603	0.390	1.37
	HFA/TERT	6.07	0.545	0.545	1.65
5	HFA/ISO	1.86	0.403	0.200	0.63
	IHT82	3.10	0.368	0.244	1.18
	IHT55	4.34	0.346	0.247	1.24
	IHT28	5.16	0.531	0.376	1.30
	HFA/TERT	4.01	0.592	0.437	0.95
7.5	HFA/ISO	1.39		0.044	0.63
	IHT82	2.64		0.250	0.62
	IHT55	3.63		0.261	1.05
	IHT28	4.50		0.340	1.25
	HFA/TERT	3.23		0.373	0.89
10	HFA/ISO	1.37		0.041	0.61
	IHT82	2.39		0.218	0.88
	IHT55	2.99		0.242	0.76
	IHT28	3.36		0.352	1.18
	HFA/TERT	2.64		0.348	0.81

Tabla B-4 Coeficientes de permeabilidad a gases de poliamidas y copoliamidas basadas en HFA a 2 atm y diferentes temperaturas.

PERMEABILIDAD (Barrer)				
T (°C)	Poliamida	P_{He}	P_{CO₂}	P_{CH₄}
35	HFA/ISO	32.46	7.60	0.18
	IHT82	38.97	10.66	0.23
	IHT55	45.70	11.97	0.33
	IHT28	63.72	23.41	0.64
	HFA/TERT	66.43	26.82	0.86
45	HFA/ISO	42.03	8.76	0.33
	IHT82	44.60	11.80	0.42
	IHT55	50.25	13.67	0.57
	IHT28	69.14	22.45	0.99
	HFA/TERT	70.58	27.99	1.19
55	HFA/ISO	46.57	9.91	0.64
	IHT82	47.92	12.81	0.66
	IHT55	54.07	15.89	0.88
	IHT28	72.66	24.77	1.44
	HFA/TERT	75.36	29.29	1.73
65	HFA/ISO	51.15	11.35	1.03
	IHT82	52.69	14.55	1.22
	IHT55	58.11	17.78	1.33
	IHT28	77.05	27.73	2.27
	HFA/TERT	79.26	30.39	2.78

B.2 Tablas con valores de los coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad a diferentes presiones y temperaturas de poliamidas y copoliamidas basadas en DBF.

Tabla B-5 Coeficientes de permeabilidad a gases de poliamidas y copoliamidas basadas en DBF a diferentes presiones y 35°C.

PERMEABILIDAD (Barrer)					
Δp (atm)	Poliamida	P _{He}	P _{CO₂}	P _{O₂}	P _{N₂}
2	DBF/ISO	4.46	0.30	0.07	—
	IDT82	5.30	0.46	0.23	—
	IDT55	9.14	1.16	0.30	0.05
	IDT28	14.81	3.20	0.76	0.13
	DBF/TERT	19.26	4.96	1.16	0.23
5	DBF/ISO	4.21	0.30	0.07	—
	IDT82	5.21	0.43	0.12	—
	IDT55	8.91	1.10	0.29	0.04
	IDT28	14.80	2.99	0.67	0.12
	DBF/TERT	18.49	4.64	1.15	0.17
7.5	DBF/ISO	4.12	0.33	—	—
	IDT82	5.08	0.39	—	—
	IDT55	9.28	1.07	—	0.04
	IDT28	14.48	2.94	—	0.11
	DBF/TERT	18.83	4.34	—	0.16
10	DBF/ISO	4.13	0.32	—	—
	IDT82	5.05	0.36	—	—
	IDT55	8.88	1.07	—	0.03
	IDT28	14.10	2.69	—	0.10
	DBF/TERT	18.11	4.16	—	0.15

Tabla B-6 Coeficientes de difusión aparente de poliamidas y copoliamidas basadas en DBF a diferentes presiones y 35°C.

DIFUSIÓN ($1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$)				
Δp (atm)	Poliamida	D_{CO_2}	D_{O_2}	D_{N_2}
2	DBF/ISO	0.05	0.21	—
	IDT82	0.11	0.52	—
	IDT55	0.12	0.70	0.10
	IDT28	0.43	1.34	0.17
	DBF/TERT	0.55	2.15	0.20
5	DBF/ISO	0.07	0.25	—
	IDT82	0.07	0.29	—
	IDT55	0.17	0.58	0.14
	IDT28	0.41	1.46	0.19
	DBF/TERT	0.67	2.47	0.45
7.5	DBF/ISO	0.07	—	—
	IDT82	0.07	—	—
	IDT55	0.18	—	0.14
	IDT28	0.52	—	0.17
	DBF/TERT	0.72	—	0.47
10	DBF/ISO	0.07	—	—
	IDT82	0.11	—	—
	IDT55	0.20	—	0.13
	IDT28	0.54	—	0.25
	DBF/TERT	0.78	—	0.42

**Tabla B-7 Coeficientes de solubilidad aparente de poliamidas y copoliamidas
basadas en DBF a diferentes presiones y 35°C.**

SOLUBILIDAD (cm³ (STP)/cm³ de polímero atm)				
Δ p (atm)	Poliamida	S_{CO₂}	S_{O₂}	S_{N₂}
2	DBF/ISO	4.22	0.24	—
	IDT82	3.28	0.19	—
	IDT55	6.83	0.33	0.36
	IDT28	5.65	0.43	0.58
	DBF/TERT	6.85	0.41	0.84
5	DBF/ISO	3.25	0.23	—
	IDT82	4.35	0.31	—
	IDT55	4.88	0.37	0.23
	IDT28	5.46	0.34	0.47
	DBF/TERT	5.20	0.35	0.28
7.5	DBF/ISO	3.34	—	—
	IDT82	4.06	—	—
	IDT55	4.32	—	0.20
	IDT28	4.24	—	0.47
	DBF/TERT	4.52	—	0.26
10	DBF/ISO	3.2	—	—
	IDT82	2.4	—	—
	IDT55	4.06	—	0.21
	IDT28	3.72	—	0.29
	DBF/TERT	4.04	—	0.27

Tabla B-8 Coeficientes de permeabilidad a gases de poliamidas y copoliamidas basadas en DBF a 2 atm y diferentes temperaturas.

PERMEABILIDAD (Barrer)				
T (°C)	Poliamida	P _{He}	P _{CO₂}	P _{CH₄}
35	DBF/ISO	4.46	0.30	—
	IDT82	5.30	0.46	—
	IDT55	9.14	1.16	0.12
	IDT28	14.81	3.20	0.36
	DBF/TERT	19.26	4.96	0.45
40	DBF/ISO	4.77	0.47	—
	IDT82	5.69	0.69	—
	IDT55	9.41	1.31	0.16
	IDT28	16.82	3.63	0.43
	DBF/TERT	20.41	5.42	0.63
45	DBF/ISO	5.08	0.59	—
	IDT82	6.27	0.84	—
	IDT55	10.21	1.54	0.22
	IDT28	17.76	3.73	0.48
	DBF/TERT	21.17	5.58	0.77
50	DBF/ISO	5.72	0.67	—
	IDT82	6.90	0.92	—
	IDT55	10.72	1.66	0.29
	IDT28	18.13	4.23	0.67
	DBF/TERT	22.65	5.80	0.97