

# Permeabilidade de Gás *Versus* Mobilidade Molecular de Copolioxadiazóis

Maria Eugênia R. Sena, Maria Inês B. Tavares e Cristina T. Andrade

**Resumo:** Poli(4,4'-difetil-éter-co-4,4'-difetil-2,2'-hexafluor-isopropano-1,3,4-oxadiazóis), POD(DPE-co-HF) foram obtidos através de reações de policondensação de ácidos dicarboxílicos e de sulfato de hidrazina, na presença de poli(ácido fosfórico). Os copolímeros foram utilizados como membranas para separação da mistura gasosa CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. A permeabilidade dessas membranas ao CO<sub>2</sub> aumentou em função da composição do monômero ácido com grupo funcional mais rígido. A seletividade à mistura CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> permaneceu mais próxima à seletividade do homopolímero mais permeável, POD-HF, do que do homopolímero mais seletivo, POD-DPE, à mesma mistura gasosa. No estudo da mobilidade molecular, a técnica utilizada foi a variação do tempo de contato através de <sup>13</sup>C-NMR no estado sólido. Esta técnica forneceu informações sobre a heterogeneidade do sistema polimérico.

**Palavras-chave:** Copolioxadiazóis, membranas, separação de gases, mobilidade molecular, tempo de relaxação spin-rede

## Introdução

Polioxadiazóis foram recentemente sintetizados<sup>1,2</sup> a partir de ácidos dicarboxílicos e sulfato de hidrazina, HS, em presença de poli(ácido fosfórico), PPA. O interesse em sua obtenção deve-se à sua aplicação como materiais química e termicamente resistentes, além de apresentarem excelentes propriedades de separação de gases<sup>3,5</sup>. Copolioxadiazóis contendo os grupos 4,4'-difetil-éter, DPE, e 4,4'-difetil-2,2'-hexafluorisopropano, HF, provenientes dos ácidos dicarboxílicos correspondentes, apresentam mobilidades diferenciadas em virtude das diferenças estruturais dos dois grupos, que afetam os parâmetros de permeabilidade e de seletividade à mistura gasosa CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.

A técnica de relaxação spin-rede de <sup>13</sup>C tem sido muito utilizada em estudos da mobilidade molecular de polímeros vítreos e semicristalinos no estado sólido<sup>6,8</sup>. Os parâmetros da relaxação spin-rede de um núcleo de <sup>13</sup>C são determinados por meio das técnicas de tempo de polarização cruzada, CP, e de ângulo mágico, MAS. A vantagem da técnica do tempo de polarização cruzada é poder-se observar o sinal do núcleo de <sup>13</sup>C em função do tempo de contato, o que permite que domínios rígidos e domínios flexíveis da cadeia polimérica sejam observados predominantemente em tempos de contato curtos e longos, respectivamente.

Neste trabalho, a mobilidade de copolímeros POD (DPE-co-HF) é investigada em função da composição de grupos flexíveis, oriundos do ácido 4,4'-

Maria Eugênia R. Sena, Maria Inês B. Tavares e Cristina T. Andrade, Instituto de Macromoléculas da Universidade Federal do Rio de Janeiro, C.P. 68525, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

# Permeabilidade de Gás *Versus* Mobilidade Molecular de Copolioxadiazóis

Maria Eugênia R. Sena, Maria Inês B. Tavares e Cristina T. Andrade

**Resumo:** Poli(4,4'-difetil-éter-co-4,4'-difetil-2,2'-hexafluor-isopropano-1,3,4-oxadiazóis), POD(DPE-co-HF) foram obtidos através de reações de policondensação de ácidos dicarboxílicos e de sulfato de hidrazina, na presença de poli(ácido fosfórico). Os copolímeros foram utilizados como membranas para separação da mistura gasosa CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. A permeabilidade dessas membranas ao CO<sub>2</sub> aumentou em função da composição do monômero ácido com grupo funcional mais rígido. A seletividade à mistura CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> permaneceu mais próxima à seletividade do homopolímero mais permeável, POD-HF, do que do homopolímero mais seletivo, POD-DPE, à mesma mistura gasosa. No estudo da mobilidade molecular, a técnica utilizada foi a variação do tempo de contato através de <sup>13</sup>C-NMR no estado sólido. Esta técnica forneceu informações sobre a heterogeneidade do sistema polimérico.

**Palavras-chave:** Copolioxadiazóis, membranas, separação de gases, mobilidade molecular, tempo de relaxação spin-rede

## Introdução

Polioxadiazóis foram recentemente sintetizados<sup>1,2</sup> a partir de ácidos dicarboxílicos e sulfato de hidrazina, HS, em presença de poli(ácido fosfórico), PPA. O interesse em sua obtenção deve-se à sua aplicação como materiais química e termicamente resistentes, além de apresentarem excelentes propriedades de separação de gases<sup>3,5</sup>. Copolioxadiazóis contendo os grupos 4,4'-difetil-éter, DPE, e 4,4'-difetil-2,2'-hexafluorisopropano, HF, provenientes dos ácidos dicarboxílicos correspondentes, apresentam mobilidades diferenciadas em virtude das diferenças estruturais dos dois grupos, que afetam os parâmetros de permeabilidade e de seletividade à mistura gasosa CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.

A técnica de relaxação spin-rede de <sup>13</sup>C tem sido muito utilizada em estudos da mobilidade molecular de polímeros vítreos e semicristalinos no estado sólido<sup>6,8</sup>. Os parâmetros da relaxação spin-rede de um núcleo de <sup>13</sup>C são determinados por meio das técnicas de tempo de polarização cruzada, CP, e de ângulo mágico, MAS. A vantagem da técnica do tempo de polarização cruzada é poder-se observar o sinal do núcleo de <sup>13</sup>C em função do tempo de contato, o que permite que domínios rígidos e domínios flexíveis da cadeia polimérica sejam observados predominantemente em tempos de contato curtos e longos, respectivamente.

Neste trabalho, a mobilidade de copolímeros POD (DPE-co-HF) é investigada em função da composição de grupos flexíveis, oriundos do ácido 4,4'-

Maria Eugênia R. Sena, Maria Inês B. Tavares e Cristina T. Andrade, Instituto de Macromoléculas da Universidade Federal do Rio de Janeiro, C.P. 68525, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

difeniléter-dicarboxílico, e de grupos rígidos, oriundos do ácido 4,4'-difênil-2,2'-hexafluoropropano-dicarboxílico. As temperatura de transição vítrea, assim como as densidades, as distâncias intermoleculares ( $d_{spacing}$ ) e dados de permeabilidade e seletividade à mistura gasosa CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> foram determinados e discutidos tendo-se em vista a influência da mobilidade dos dois grupos introduzidos na cadeia polimérica.

## Experimental

### Síntese dos Copolímeros

Os copolímeros POD(DPE-co-HF) foram obtidos a partir de diácidos aromáticos, ácido 4,4'-difêniléter-dicarboxílico, DPE, e ácido 4,4'-difênil-2,2'-hexafluoropropano-dicarboxílico, HF, adicionados ao meio reacional nas proporções 30/70, 50/50 e 70/30, juntamente com sulfato de hidrazina, HS.

Em balão de três bocas, o PPA foi adicionado na proporção PPA/HS = 10. Em seguida, o comonômero menos reativo, HF, foi adicionado e acrescido de parte (1/3) do comonômero DPE. A massa reacional foi homogeneizada sob agitação mecânica e aquecida a 150 °C, para só então a reação ter início, ao adicionar-se o HS. Ao completar-se uma hora de reação, igual quantidade (1/3) do comonômero DPE foi adicionada e, após duas horas de reação, adicionou-se a parte (1/3) restante. Em seguida, mantiveram-se as condições reacionais por um período de mais uma hora, totalizando três horas de reação. Findo esse período, a reação foi imediatamente interrompida, pela precipitação da massa reacional em água. O polímero foi então lavado exaustivamente em água quente, neutralizado com soda e seco a 80 °C sob vácuo.

### Caracterização Através de <sup>13</sup>C-NMR.

As análises de ressonância magnética nuclear foram realizadas em um espectrômetro Varian VXR 300, a temperatura ambiente (25 °C). As análises foram obtidas empregando-se a técnica de polarização cruzada/rotação segundo o ângulo mágico/forte desacoplamento de hidrogênio, CP/MAS/HDHD, em rotor de zircônia de 7 mm de diâmetro e com tampa de Kel-F. O pulso usado foi de 90°, com tempos de intervalos de 2 segundos, a uma velocidade de rotação máxima de 6,8 KHz. O tempo de contato variou na faixa 50 a 8000 μs.

## Permeação de Gases

As propriedades de separação de gases foram investigadas com filmes densos e homogêneos (não porosos), na temperatura ambiente (22 °C) e com uma diferença de pressão de 4000 mmHg. O sistema de permeação foi automatizado e controlado por um microcomputador. A composição dos gases na alimentação e no permeado foi determinada com o auxílio de um cromatógrafo gasoso. A permeação da mistura gasosa através dos filmes foi determinada ao medir o aumento de pressão em um volume calibrado por um certo tempo. A Fig. 1 apresenta o fluxograma do equipamento de permeação. A permeabilidade e a seletividade dos polímeros foram determinadas utilizando-se na alimentação uma mistura gasosa de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> na proporção de 25/75. As Eqs. 1 e 2 foram utilizadas para o cálculo da seletividade e da permeabilidade:

$$\alpha = (X_i/X_j) / (Y_i/Y_j) \quad (1)$$

onde:  $\alpha$  é a seletividade; X é a composição da mistura gasosa no permeado; Y é a composição da mistura gasosa na alimentação; i e j são os gases CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, respectivamente.

$$P = Q_i \times L / (A \times \Delta P) \quad (2)$$

onde  $Q_i$  é o fluxo do gás i (cm<sup>3</sup>/sec); L é a espessura do filme (cm); A é a área da membrana (cm<sup>2</sup>);  $\Delta P$  é a diferença de pressão (cmHg) e P é a permeabilidade do componente i (Barrer).

### Outros Métodos de Caracterização Estrutural

A densidade dos copolímeros e homopolímeros foi determinada de acordo com a norma ASTM-D792-66; o  $d_{spacing}$  foi determinado através de difração de raios-X dos filmes a temperatura ambiente, em difratômetro Philips (Modelo PW1710, CuK  $\alpha$

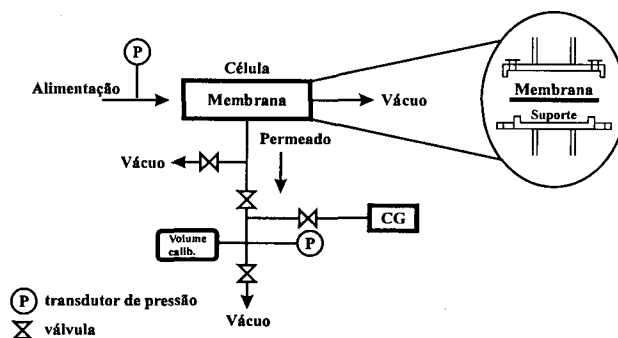


Figura 1: Fluxograma do equipamento de permeação de gás.

1.54 Å); e a  $T_g$  dos polímeros foi determinada em um calorímetro diferencial de varredura, da Perkin Elmer (modelo DSC-7, Série Delta), a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min sob atmosfera de nitrogênio.

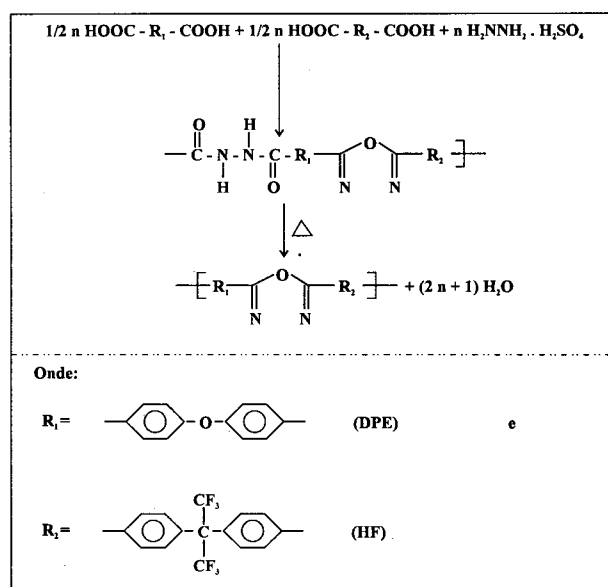
## Resultados e Discussão

### Propriedades dos POD(DPE-co-HF)

A análise da temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , dos copolioxadiazóis, Tabela 1, assim como dos homopolioxadiazóis, mostrou que existe a possibilidade da existência de unidades monoméricas com ciclização incompleta. Este fato pode ser comprovado através de análise de calorimetria diferencial de varredura. Em geral, durante a primeira corrida, duas temperaturas de transição vítrea podem ser observadas; dependendo da composição do copolímero, a  $T_g$  mais baixa aparece na faixa de 230 a 285 °C. Esta  $T_g$  pode ser atribuída à presença de grupos hidrazida residuais em segmentos da cadeia polimérica. Devido à maior rigidez do anel oxadiazol, cadeias que apresentem um teor maior destas unidades contribuirão para o aparecimento de uma segunda  $T_g$ , na faixa de 285 a 300 °C. Neste caso, uma segunda corrida para conhecer-se a  $T_g$  real do copolioxadiazol e/ou polioxadiazol faz-se necessária. Em decorrência deste fato, as propriedades de permeação de gases foram avaliadas após o condicionamento térmico das membranas a 150 °C, durante 24 horas. A Fig. 2 mostra as etapas prováveis da síntese de copolioxadiazóis.

Como a  $T_g$  é perturbada pela mobilidade segmental da cadeia, a temperatura em que esta ocorre depende da geometria e da flexibilidade, assim como das forças intermoleculares presentes na cadeia molecular. No caso dos polímeros em estudo, a presença de anéis aromáticos irá conferir-lhes temperatura de transições vítreas elevadas, em torno de 300 °C.

A Tabela 1 mostra algumas das propriedades dos copolímeros POD(DPE-co-HF) em função da composição de alimentação DPE/HF. Quanto à  $T_g$  dos copolímeros, podemos verificar que à medida que a composição de alimentação do diácido possuidor do grupo mais rígido aumenta, a  $T_g$  apresenta um leve decréscimo. Esse comportamento singular pode ser explicado levando-se em conta a rigidez e o volume ocupado pelo grupo hexafluorisopropano e, por outro lado, a flexibilidade da ligação éter. Enquanto no último caso existe uma maior facilidade ao empacotamento, o grupo hexafluorisopropano atua com um “espaçador” entre as cadeias, o que justifica o aumento do  $d_{spacing}$  e a diminuição da densidade e da  $T_g$ . Como a  $T_g$  dos copolímeros fica em torno de 300 °C, pode-se dizer que eles possuem uma termoestabilidade excelente, independentemente da composição de alimentação DPE/HF empregada.



**Figura 2:** Obtenção de copolioxadiazóis, POD(DPE-co-HF), a partir de sulfato de hidrazina e dos diácidos 4,4'-difeniléter-dicarboxílico (DPE) e ácido 4,4'-difenil-2,2'-hexafluorisopropano-dicarboxílico (HF), em presença de poli(ácido fosfórico), PPA.

**Tabela 1:** Propriedades físico-químicas e de permeação a gases de copolioxadiazóis, POD(DPE-co-HF).

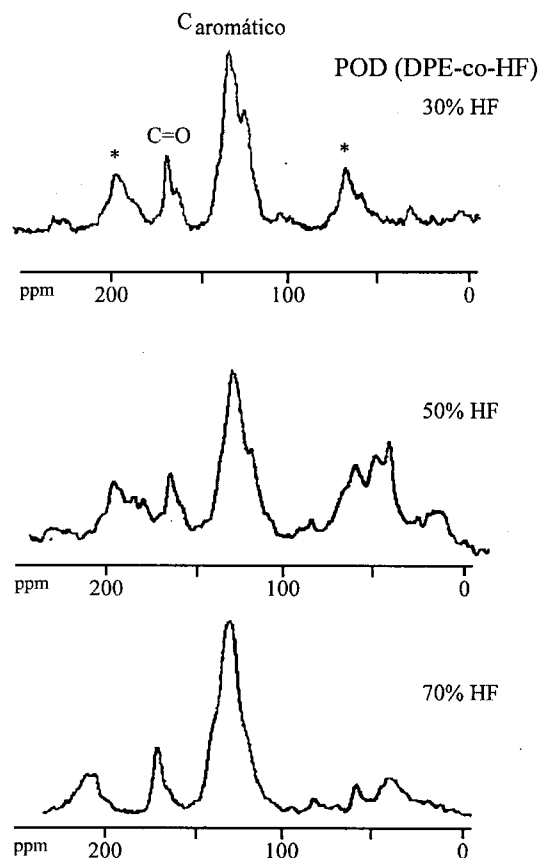
DPE/HF	$T_g$ (°C) <sup>a</sup>	Densidade(cm <sup>3</sup> /g)	$d_{spacing}$ <sup>b</sup> (Å)	$P_{\text{CO}_2}$ (Barrer) <sup>c</sup>	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$
100/0(ME72R)	331,2	1,470	3,720	1,4	110,0
70/30(ME50R)	300,0	1,423	3,749	7,6	26,9
50/50(ME52R)	293,0	1,441	3,903	19,8	20,4
30/70(ME51R)	298,0	1,459	5,810	41,6	28,5
0/100(ME18R)	279,0	1,448	5,872	130,0	35,6

a: Dados da segunda corrida com velocidade de aquecimento de 20 °C/min. b: Distância entre as cadeias, na região de intensidade máxima, obtida por difração de raios-X a ângulos altos (WAXD). c: 1 Barrer = 10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup>.cm/(cm<sup>2</sup>.s.cmHg).

A densidade e o  $d_{spacing}$  são dois parâmetros que dão informação sobre a capacidade de empacotamento das cadeias poliméricas. Em geral, quanto maior for a capacidade de empacotamento do polímero, maior será sua densidade. Os resultados de densidade dos copolímeros parecem não apresentar variação significativa com relação aos homopolímeros. Já o  $d_{spacing}$  mostra uma correlação melhor, pois à medida em que a composição do grupo HF aumenta no copolímero, o  $d_{spacing}$  aumenta. Conseqüentemente, observa-se um aumento acentuado na permeabilidade ao  $CO_2$  em função do aumento da composição do grupo HF. O aumento do  $d_{spacing}$  está relacionado ao aumento do volume livre<sup>4,5</sup> que, por sua vez, facilita o transporte das moléculas permeantes. Como esperado, os resultados das distâncias entre as cadeias (ou  $d_{spacing}$ ) sugerem que quanto mais empacotada estiver a cadeia polimérica, maior será a seletividade para a mistura gasosa  $CO_2/CH_4$ .

#### Caracterização estrutural através de $^{13}C$ -NMR.

A Fig. 3 apresenta espectros de  $^{13}C$ -NMR no estado sólido de copolioxadiazóis POD(DPE-co-HF) de diferentes composições. Além das bandas laterais que não foram eliminadas apesar da velocidade máxima do rotor, indicadas por asteriscos, pode-se observar os sinais atribuídos a átomo de  $^{13}C$  da carbonila residual e aos átomos de  $^{13}C$  dos anéis aromáticos. Apesar da técnica de CP/MAS ter sido aplicada, não se conseguiu boa resolução das absorções correspondentes aos átomos de carbono aromáticos. Os copolímeros apresentaram predominância de domínios rígidos a tempos de contato curtos entre 50 e 800  $\mu s$ , apesar da presença do pico característico de carbonila desde o tempo de 200  $\mu s$ , tal como no homopolímero POD-HF. Para os copolímeros, o tempo de contato em que se inicia a predominância de domínios flexíveis parece ser de 1000  $\mu s$ . Se compararmos os espectros expandidos dos três copolímeros, obtidos no tempo de contato de 1000  $\mu s$  (Fig. 3), verificaremos que a intensidade da absorção da carbonila é maior no copolímero com 30% HF. Esse comportamento nos leva a acreditar que copolímeros com maior teor de grupos DPE possuam uma composição maior em grupamentos hidrazida. Esses grupos hidrazida propiciam um aumento na polaridade do polímero, o que caracteriza uma vantagem quando se deseja materiais seletivos para processos de separação da mistura gasosa  $CO_2/CH_4$ .



**Figura 3:** Efeito da composição DPE/HF dos copolioxadiazóis sobre o teor de carbonila para um tempo de contato de 1000  $\mu s$  (\*bandas laterais).

Os espectros de  $^{13}C$ -NMR no estado sólido, em função dos tempos de contato, dos diferentes copolímeros POD(DPE-co-HF) e de seus respectivos homopolímeros são apresentados na Fig. 4. É possível verificar o decaimento diferenciado dos picos com o aumento do tempo de contato. Este comportamento indica mobilidades segmentais distintas para cada copolímero e homopolímeros. O homopolímero POD-DPE apresenta número menor de domínios rígidos, quando comparado com o homopolímero POD-HF. Para o POD-DPE, os domínios flexíveis apresentam predominância crescente a partir do tempo de contato de 800  $\mu s$ , apresentando decaimento dos picos mais lento do que o POD-HF, com o aumento do tempo de contato de 800 a 8000  $\mu s$  (ver Fig. 4). Pode-se ainda notar que, mesmo em tempos de contatos curtos, a presença do pico da carbonila (com baixa intensidade) pode ser observada. Como discutido anteriormente, a presença da carbonila resulta de grupos hidrazida residuais que não foram transformados em anel oxadiazol. No contexto da macromolécula, o grupo hidrazida do esqueleto poli-

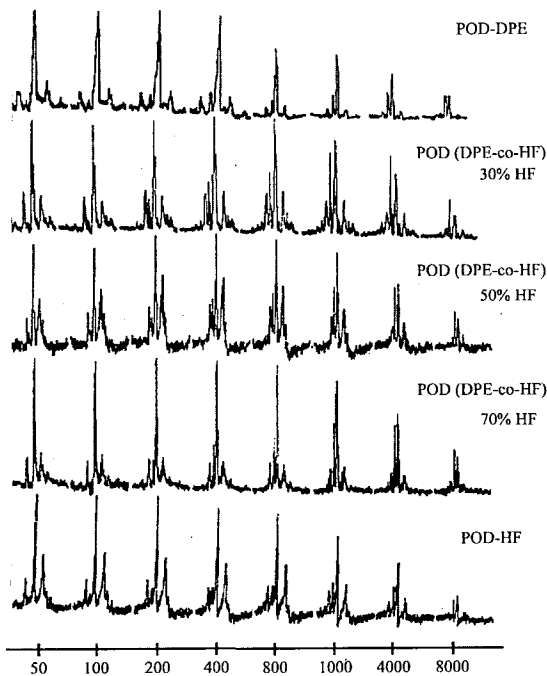


Figura 4: Efeito do tempo de contato sobre os espectros de  $^{13}\text{C}$ -NMR de copolioxadiazóis.

mérico pode ser considerado um grupo flexível. A intensidade do pico da carbonila aumenta só em tempos de contato superiores a 1000  $\mu\text{s}$ , região onde predomina o domínio de grupos flexíveis.

Os copolímeros sintetizados apresentam  $T_g$  em torno de 300  $^\circ\text{C}$ . Como a análise de  $^{13}\text{C}$ -NMR foi realizada a temperatura abaixo da  $T_g$  dos polímeros, apenas uma análise comparativa dos domínios rígidos e flexíveis será considerada, uma vez que a obtenção de espectros de  $^{13}\text{C}$  em solução mostraram-se muito difíceis devido à insolubilidade a quente das amostras, em sulfóxido de dimetila deuterado ( $\text{DMSO-d}_6$ ). À medida que a composição do grupo HF aumentava no copolímero, a solubilidade da amostra no solvente diminuía.

## Conclusões

Os copolímeros de composição maior em grupos éter difenílico, DPE, são aqueles nos quais a ciclização mostrou-se mais difícil. Os espectros de  $^{13}\text{C}$ -NMR sugerem que esses copolímeros apresentam maior mobilidade molecular. Como os copolímeros são polímeros heterocíclicos, a presença de unidades monoméricas não-ciclizadas contribui para o decréscimo na permeabilidade, uma vez que os grupos hidrazida formam pontes de hidrogênio que levam ao maior empacotamento das cadeias polimé-

ricas e, conseqüentemente, a valores da distância entre as cadeias ( $d_{spacing}$ ) menores.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a DIQUIN/CENPES/PETROBRÁS pela realização das análises de  $^{13}\text{C}$ -NMR, ao CNPq, à FAPERJ e ao PADCT/FINEP pelo suporte financeiro e à Universidade de Twente (Holanda) pelo apoio recebido no desenvolvimento dos polímeros aplicados em processos de separação de gases.

## Referências Bibliográficas

1. Hensema, E.R.; Sena, M.E.R.; Mulder, M.H.V. & Smolders, C.A., "Syntheses and properties of related polyoxadiazoles and polytriazoles", *J.Polymer.Sci., Polym.Chem.* V32, 527-537 (1994).
2. Sena, M.E.R. & Andrade, C.T., "Effect of the reaction conditions on the properties of poly(4,4'-diphenylether-1,3,4-oxadiazoles)", *Polymer Bulletin* 33, 439-444 (1994).
3. Hensema, E.R.; Sena, M.E.R.; Boom, J.P.; Mulder, M.H.V. & Smolders, C.A., "Gas separation properties of new polyoxadiazole and polytriazole membranes", *Gas Separation & Purification* 8(3), 149-160 (1994).
4. Sena, M.E.R., "Relação estrutura-propriedades de polioxadiazóis, copolioxadiazóis e politriazol", Tese de Doutorado Instituto de Macromoléculas Prof. Eloisa Mano (IMAP-PEM), Universidade Federal do Rio de Janeiro - RJ, Brasil (1995).
5. Sena, M.E.R. & Andrade, C.T., "Properties of heteroaromatic polymers for gas separation", *Polymer Bulletin*, in press (1995).
6. Russel, V.M. & Koenig, J.L., "A  $T_1$  spin lattice relaxation study of the molecular motions of a semicrystalline polyimide matrix", *Polymer Composites*, V15(2), 128-133, (1994).
7. Moreland, J.C.; Wilkes, G.L.; Moreland, C.G.; Sankar, S.S.; Stejskal, E.O. & Turner, R.B., "Solid-state NMR characterization of motion in flexible polyurethane foams", *J.Applied Polym.Sci.*, V52, 1175-1180 (1994).
8. Pfleiderer, M. Ilg, B.; Albert, K.; Rapp, W. & Bayer, E., "Investigation of the diffusion process in cross-linked polystyrenes by means of NMR imaging and solid-state NMR spectroscopy", *Macromol.*, V27, 2778-2783 (1994).