

Membranas híbridas de polieterimida-sílice. Caracterización por espectroscopia de IR y MEB.

Analía I. Romero¹, Mónica L. Parentis¹, Elza F. Castro Vidaurre¹ & Elio E. Gonzo¹

(1) *Facultad de Ingeniería, INQUI, CONICET, Universidad Nacional de Salta. ailanarom@yahoo.com.ar, mparentis@unsa.edu.ar, elza@unsa.edu.ar, gonzo@unsa.edu.ar.*

RESUMEN: se prepararon membranas híbridas de polieterimida-sílice por incorporación de nanopartículas de sílice a la solución polimérica y a través de la generación del relleno inorgánico empleando la técnica sol-gel. Las membranas híbridas obtenidas fueron caracterizadas por FTIR, MEB y MEB-EDS. Los estudios de FTIR permitieron realizar un seguimiento del grado de hidrólisis del alcóxido metálico precursor (TEOS) y analizar la interacción existente entre la sílice generada y el polímero. Las imágenes de MEB reflejaron la evolución de la morfología de las membranas frente a modificaciones producidas durante la síntesis tales como la incorporación de un agente de acoplamiento, la polimerización de TEOS in situ, el incremento del contenido de sílice y el efecto de la redisolución de las membranas sintetizadas. El análisis químico elemental de las membranas híbridas usando EDS, permitió corroborar la presencia de partículas de sílice en las membranas, a través de la observación de la intensidad del pico correspondiente al silicio.

1 INTRODUCCION

El incremento de la eficiencia de membranas poliméricas a través del desarrollo de nuevas membranas, que presenten mejoras en la permeabilidad y selectividad, constituye una de los principales objetivos de los investigaciones realizadas en el campo de la ciencia y tecnología de membranas (Sadehi, 2009).

Una de las aplicaciones más importantes de las membranas poliméricas es la separación de CO₂ que es de importancia significativa en el endulzamiento de gas natural, en la industria de envasado de comidas y para el tratamiento de las corrientes gaseosas de desechos industriales, con el objeto de prevenir el calentamiento global. Entre los métodos para mejorar la performance de membranas poliméricas para la separación de CO₂ puede mencionarse la incorporación de partículas de sílice dentro de la membrana polimérica. La incorporación de este sólido inorgánico conduce a una mejora de las propiedades mecánicas como así también de la estabilidad térmica del polímero. El control de la morfología y del fenómeno de separación de fases es un factor clave para lograr una estructura homogénea en la membrana compuesta. La buena adhesión química entre las fases orgánica e inorgánica, lograda a través de la utilización de compatibilizantes o agentes de acoplamiento, provee en muchos casos la homogeneidad requerida.

El objetivo del presente trabajo es mejorar la

homogeneidad en la estructura de membranas híbridas de polieterimida – sílice a través de la modificación de parámetros de síntesis tales como las condiciones bajo las cuales se realiza la hidrólisis y condensación de TEOS y la incorporación de 3 aminopropiltrimetoxisilano como agente de acoplamiento (Ag Ac), entre otras. El efecto del incremento del contenido de sílice fue también evaluado. El seguimiento de las modificaciones efectuadas se realizó básicamente a través de FTIR y MEB.

2 EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

El polímero utilizado fue una polieterimida (PEI) comercial denominada ULTEM 1000 de GE Plastics. Se empleó como solvente una mezcla de diclorometano / cloroformo. Como material inorgánico de relleno se utilizó CAB-O-SIL TS-530, cuyos grupos superficiales –OH fueron substituidos parcialmente por grupos –Si(CH₃)₃; el cual posee una superficie específica de 210 m²/g y un tamaño de partículas de 13 nm.

Alternativamente, se empleó como solvente N-metilpirrolidona (NMP). Para la generación del material inorgánico in situ se utilizaron tetraetoxisilano (TEOS) como precursor y 3-aminopropiltri-etoxisilano como agente de acoplamiento, ambos suministrados por SIGMA-

ALDRICH. Para inducir la hidrólisis del alcóxido durante el proceso, se empleó agua destilada, ácido clorhídrico 37 % en peso como catalizador y etanol y/o NMP como solventes.

2.2 Síntesis de las membranas

Las membranas de PEI pura fueron sintetizadas utilizando la técnica de solución- evaporación. Se preparó una solución del polímero en una mezcla de diclorometano/ cloroformo o bien realizando la disolución del mismo en NMP, con una concentración de polímero de 15 % en peso, con agitación constante a temperatura ambiente. La solución se esparce en placas de vidrio con la ayuda de un extensor y luego se colocan en estufa, con circulación forzada de aire, a una temperatura de 60 °C, durante aproximadamente 24 hs.

Se prepararon membranas híbridas por dispersión

de nanopartículas de CAB-O-SIL TS-530 en la solución polimérica, que posee una composición del polímero en el solvente igual a la empleada para la síntesis de la membrana polimérica pura. Los detalles de la síntesis se reportan en un trabajo anterior (Romero, 2007).

Se empleó también la técnica sol-gel, para la síntesis de las membranas híbridas. El proceso sol-gel fue llevado a cabo utilizando diferentes metodologías y condiciones de síntesis que se reportan esquemáticamente en la Tabla 1 y cuyo protocolo de síntesis se describe en un trabajo anterior (Romero, 2008).

En los dos casos, luego de incorporado el relleno inorgánico, se procede de igual manera que en la síntesis de PEI pura. Las membranas obtenidas poseen espesores que varían entre 25 y 70 μm .

Tabla 1. Condiciones empleadas para la síntesis de las membranas.

Membrana	Técnica de Síntesis	Solvente p/ disolución del polímero	Variantes de Síntesis	Condiciones de agitación	Solvente para la hidrólisis de TEOS	% SiO ₂
PEI pura	Solución- Evaporación	CH ₂ Cl ₂ -CHCl ₃ NMP	-	RT, 24 hs	-	-
PEI – (CAB-O-SIL TS-530)	Solución- Evaporación. Incorporación de sílice por dispersión.	CH ₂ Cl ₂ -CHCl ₃	-	RT, 24 hs	-	5 10 20
PEI-TEOS (opción 1)	Solución- Evaporación. Incorporación de sílice por sol-gel.	NMP	La hidrólisis de TEOS se realiza separadamente.	80°C, 1 hs (a)	Etanol	5
PEI-TEOS (opción 2)	Solución- Evaporación. Incorporación de sílice por sol-gel.	NMP	La hidrólisis de TEOS se realiza separadamente en presencia del Ag Ac.	80°C, 1 hs (a)	Etanol	5
PEI-TEOS (opción 4)	Solución- Evaporación. Incorporación de sílice por sol-gel.	NMP	La hidrólisis de TEOS se realiza in situ en presencia del Ag Ac.	RT, 20 hs (a)	NMP	5 10 15 5-Red. 10-Red. 15-Red. (b)

(a) Relación molar TEOS / H₂O / HCl : 1 / 2 / 0,1

(b) Redisolución de las membranas previamente sintetizadas.

2.3 Caracterización

Los espectros de IR fueron obtenidos con un espectrofotómetro Spectrum GX FTIR Perkin Elmer.

Las muestras sólidas (CAB-O-SIL TS-530) fueron diluidas en KBr empleándose el modo de trabajo de transmisión. En el caso de las membranas, el modo de obtención del espectro fue a través de la técnica de reflectancia total

atenuada (HATR). Los espectros fueron realizados con una resolución de 4 cm^{-1} , un ángulo de incidencia de 45° y el cristal empleado fue Seleniuro de Zinc.

La morfología de las membranas fue evaluada por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) en un equipo JEOL JSM-6480 LV. Antes del análisis las muestras son fracturadas en nitrógeno líquido (para evitar deformaciones de la sección transversal), fijadas en un soporte, y sometidas a un pre-tratamiento consistente en un recubrimiento con oro. Adicionalmente se realizó el análisis MEB – EDS para determinar el contenido de silicio en las muestras, para lo cual las muestras fueron grafitadas.

3 RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Aspecto físico de las muestras

Las modificaciones producidas en la técnica de síntesis afectan el aspecto físico de las membranas, realizando la observación de las mismas desde el punto de vista macroscópico. Así, en aquellos casos en que las condiciones de síntesis conducían a membranas visiblemente no uniformes se descartó la realización de las etapas subsiguientes de caracterización. Las membranas en las cuales se incorporó la sílice por dispersión y aquellas preparadas por la técnica sol-gel siguiendo las opciones (1) y (2) condujeron a la obtención de films de aspecto opaco, lo cual representa una evidencia de la separación de fases entre la matriz polimérica y el relleno. Finalmente, la realización de la hidrólisis y condensación de TEOS in situ en la solución polimérica conduce a la obtención de membranas transparentes, superando, al menos parcialmente, el problema de separación de

fases. La redisolución de las últimas membranas mencionadas en el mismo solvente empleado para su síntesis, mejora aún más su aspecto físico, lo que concuerda con los resultados de MEB que se presentan mas adelante.

3.2 Estudios de Espectroscopia de Infrarrojo

Se realizaron espectros de la membrana polimérica pura, los compuestos precursores de la sílice (CAB-O-SIL TS-530 y TEOS) y las membranas híbridas de PEI-SiO₂ preparadas por distintas técnicas y con distintos contenidos de sílice.

La Fig. 1 muestra la estructura de la polieterimida pura, cuyo espectro de IR se presenta en la Fig. 2. En el mismo pueden observarse las bandas características de los distintos grupos funcionales que la constituyen.

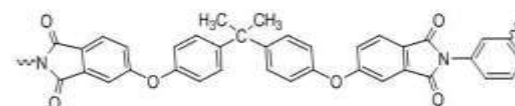


Figura 1. Estructura de PEI

En la Tabla 2 se presentan las principales bandas de absorbancia en el espectro de infrarrojo y su correspondiente asignación (Amancio-Filho, 2008). De las bandas tabuladas, las correspondientes a las vibraciones de estiramiento del grupo carbonilo y del enlace C-N de la ftalimida así como las vibraciones de estiramiento de los enlaces aril-éter son de fuerte intensidad.

Por otra parte, en la Fig. 3 se presenta el espectro de la sílice empleada y del alcóxido metálico precursor de la misma (TEOS).

El espectro de sílice (Fig. 3 a) muestra las bandas correspondientes a las vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico de los

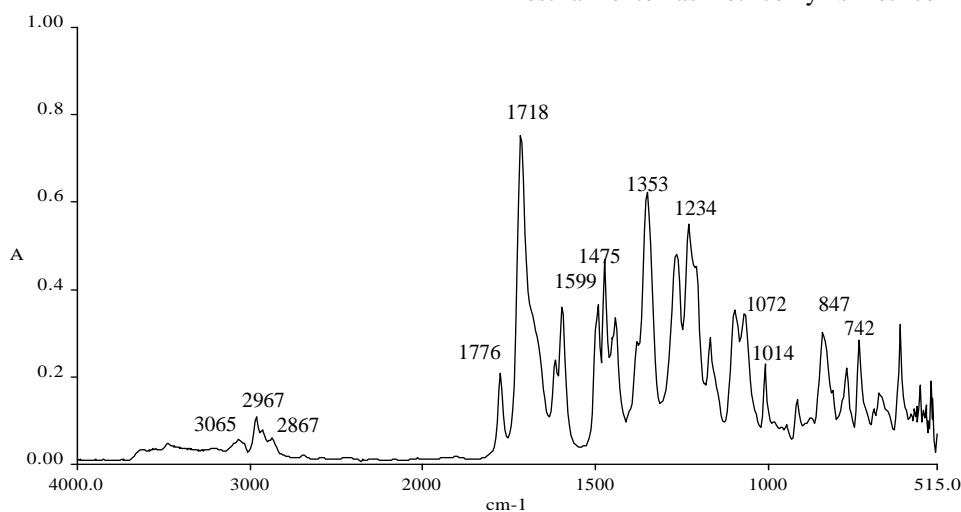


Figura 2. Espectro HATR-FTIR de PEI pura.

Tabla 2. Asignación de bandas de PEI ULTEM 1000.

Posición de la banda (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Asignación
3065	Anillo aromático	Estiramiento C-H
2967, 2929, 2867	Grupo metilo	Estiramiento C-H
1776, 1718	Grupo carbonilo en anillos de ftalimida	Estiramiento asimétrico y simétrico de C=O
1599	Anillo aromático	Estiramiento C=C
1475	Anillo aromático	Estiramiento C-H
1353	Anillo de Ftalimida	Estiramiento C-N
1268, 1234, 1072, 1014	Eter Aromático	Estiramiento Ar-O-Ar
847	Anillo aromático	Deformación del anillo
742	Ftalimida	Bending de Ftalimida

enlaces Si-O-Si a 1104 cm⁻¹ y 812 cm⁻¹ respectivamente (Parentis, 2000). El modo de deformación del mismo enlace presenta una banda a 472 cm⁻¹. No puede apreciarse la presencia de la banda a aproximadamente 950 cm⁻¹, atribuida a las vibraciones del enlace Si-OH, como consecuencia del bajo grado de hidroxilación de la sílice. Por otra parte, la banda a 3448 cm⁻¹ (no se muestra en la figura) se asigna a las vibraciones de estiramiento O-H de grupos hidroxilos que interactúan con moléculas de agua fisisorbida. Con relación a TEOS (Fig. 3 b) la asignación de bandas del espectro de acuerdo a Wu (2006) y Tellez (2004) se presenta en la Tabla 3.

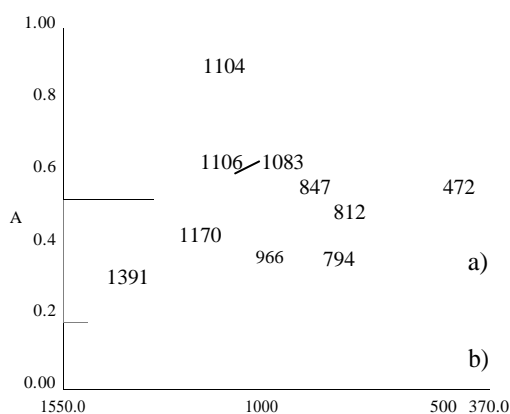


Figura 3. Espectro IR de: a) TS-530, b) TEOS.

Los espectros HATR-FTIR de las membranas híbridas (PEI-TS 530 y PEI-TEOS) no muestran diferencias apreciables con relación al de la membrana polimérica pura. Esto ocurre como consecuencia del bajo contenido de sílice en las membranas y del solapamiento existente entre las bandas a 1072 y 1014 cm⁻¹ del polímero (correspondiente a las vibraciones del enlace C-O en éteres aromáticos, muy intensas) y a 1104 cm⁻¹ del sólido inorgánico. No obstante, la realización de los espectros de diferencia entre los correspondientes a las membranas híbridas y la PEI pura, permiten dilucidar la aparición de nuevas bandas y el desplazamiento de las mismas por efectos de la interacción entre ambos materiales. Así, los espectros de diferencia de las membranas híbridas preparadas a partir de TEOS con distintos contenidos de sílice, previo y con posterioridad a la redisolución de las membranas, muestran la presencia de bandas a 1117 cm⁻¹ y 941 cm⁻¹ (Fig. 4, espectros b, c, d y e). La primera banda mencionada podría ser atribuida a las vibraciones de estiramiento asimétrico Si-O-Si de la sílice, mientras que la segunda sería indicativa de la existencia de grupos silanoles libres. La presencia de ambas sugiere que el proceso de hidrólisis y condensación ha transcurrido. El desplazamiento de las mismas con relación a la posición que presentan en los espectros de sílice pura podría ser asignado a interacciones existentes entre la sílice y el polímero. La membrana preparada por dispersión no muestra la presencia de las bandas antes mencionadas, al mismo tiempo que la observación de la banda principal de la sílice se encuentra enmascarada por la presencia de las bandas del éter aromático del polímero.

Tabla 3. Asignación de bandas fundamentales de absorción IR de TEOS.

Posición de la banda (cm ⁻¹)	Asignación
2977	v _a C-H en CH ₃
2930	v _a C-H en CH ₂
2891	v _s C-H en CH ₃
1391	δ _s en CH ₃ y CH ₂
1170	Si-O-Si rocking
1106	v _a Si-O-C
1083	v _s Si-O-C
966	CH ₃ rocking
794	SiO ₄ a

3.3 Estudios de Microscopia Electrónica de Barrido

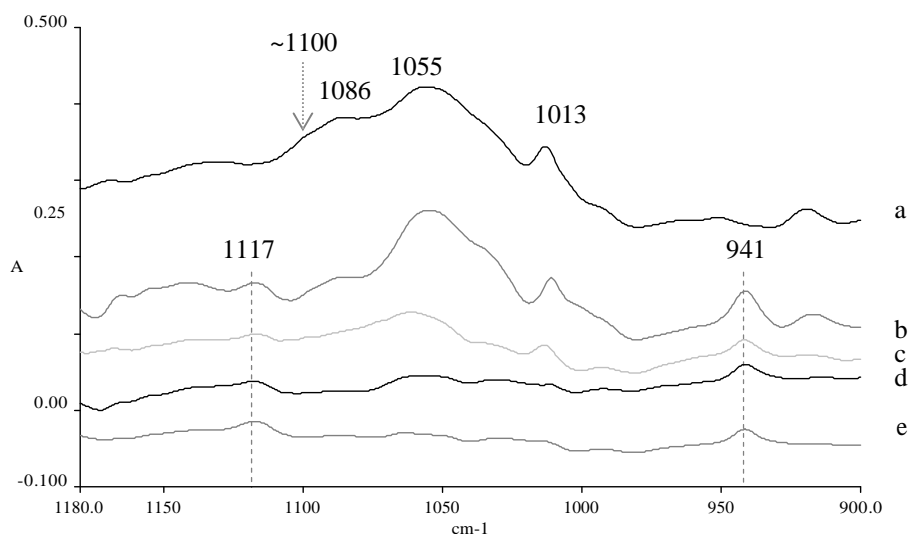


Figura 4. Espectro HATR-FTIR de: a) PEI-TS-530, 10%, b) PEI-TEOS₍₄₎, 15% Red., c) PEI-TEOS₍₄₎, 10%, d) PEI-TEOS₍₄₎, 5% Red., e) PEI-TEOS₍₄₎, 5%.

En la Fig. 5 se presentan las imágenes de MEB de la sección transversal de las membranas. Se observa en las mismas que la membrana de PEI pura presenta una morfología densa. Por otra parte, las membranas híbridas presentan una modificación en la morfología con relación a la membrana polimérica pura, observándose para el caso de PEI – TS-530, 5%, que las partículas de sílice no se encuentran aisladas, sino conformando aglomerados donde las mismas se enlazan presentando el aspecto de “cadenas”. En el caso de las membranas preparadas a partir de

TEOS (opción 1) (Fig. 5c) se observa la presencia de dominios de sílice de 1 a 6 μm aproximadamente, apreciándose que entre los mismos y la matriz polimérica no existe una buena adhesión. En las membranas que contienen un 10 % de sílice (no se muestran en la figura) el tamaño de los dominios es aún mayor. Al incorporar el agente de acoplamiento, siguiendo la opción 2 (Fig. 5d), no se observan mejoras notables en cuanto a la adhesión de las dos fases, observándose la existencia de regiones no selectivas en la interfase.

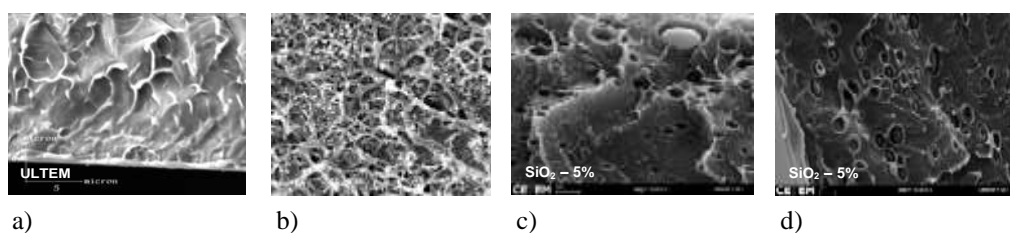


Figura 5. Imágenes de MEB de la sección transversal de membranas de: (a) ULTEM 1000 e híbridas con 5% de SiO₂; b) PEI-TS 530, c) PEI – TEOS (opción 1) y d) PEI – TEOS (opción 2).

En la Fig. 6 se presentan las imágenes obtenidas cuando se realiza la hidrólisis de TEOS in situ en la solución polimérica, observándose, en términos generales, una mayor homogeneidad que al realizar la hidrólisis del alcóxido separadamente. Esta observación se mantiene para membranas con distintos porcentaje de sílice (5-15%), notándose una mejora aún mayor al re-dissolver las membranas en el solvente utilizado para su síntesis y extenderlas

nuevamente (Fig. 6b). Esta última observación podría atribuirse a la eliminación durante el proceso de redisolución de vestigios de agua remanentes de la reacción de hidrólisis. En las imágenes de estas últimas membranas se observa que la morfología que se obtiene es totalmente densa, lo cual es deseable para membranas utilizadas en separación de gases.

3.4 Estudios de EDS

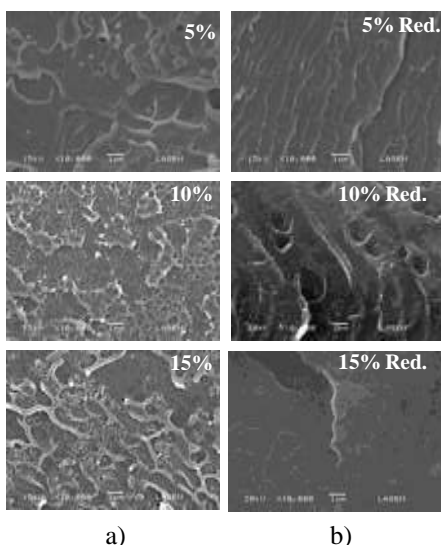


Figura 6. Imágenes de MEB de: a) membranas híbridas preparadas a partir de TEOS (opción 4) y b) membranas re-disueltas.

El análisis de rayos x por Dispersión de Energías (EDS) es una técnica empleada para identificar la composición elemental de un área de interés de una muestra. La caracterización de las muestras de PEI – TEOS (opción 4) por esta técnica permitió verificar el incremento paulatino del contenido del relleno inorgánico en las membranas híbridas a través del incremento de la intensidad del pico correspondiente al silicio, a medida que se incrementa la cantidad de TEOS empleada para realizar la hidrólisis.

4 CONCLUSIONES

La morfología de las membranas híbridas sintetizadas depende de la técnica de síntesis empleada. Así, cuando se emplea TEOS como precursor de sílice, se obtienen membranas con morfología más uniforme.

La modificación de parámetros de síntesis impacta sobre la morfología de la membrana obtenida. La realización de la hidrólisis del alcóxido en la solución polimérica conduce a resultados más alentadores que el agregado de la solución de TEOS ya hidrolizada (con o sin el agente compatibilizante) a la solución que contiene el polímero.

5 REFERENCIAS

Amancio-Filho, S.T., J. Roeder, S.P. Nunes, J.F. Dos Santos & F. Beckmann, Thermal degradation of polyetherimide joined by friction riveting, *Polymer Degradation and Stability*, 93 (8), 1529-1538, 2008.

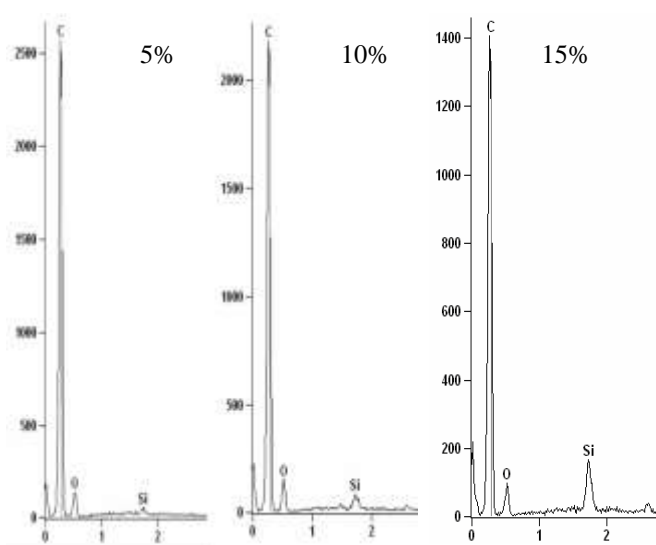


Figura 7. Análisis EDS de las membranas PEI – TEOS (opción 4), con distintos contenidos de sílice.

Parentis, M.L., N.A. Bonini & E.E. Gonzo, Characterization of silica-supported chromium complexes, *Latin American Applied Research* 30, 41-50 (2000).

Romero, A.I., M. L. Parentis, E.E. Gonzo & A. C. Habert, Membranas híbridas orgánicas-inorgánicas para separación de gases, VI CITEM, Río de Janeiro, Brasil, 2007.

Romero, A.I., M. L. Parentis & E.E. Gonzo, Proceso sol-gel en la síntesis de membranas híbridas para separación de gases, III Jornadas de Ciencia y Tecnología de Facultades de Ingeniería del NOA, Tucumán, Argentina, 2007.

Sadehi, M., M.A. Semsarzadeh & H. Moadel, Enhancement of the gas separation properties of poly benzimidazole (PBI) membrane by incorporation of silica nano particles, *Journal of Membrane Science* 331, 21-30, 2009.

Tellez L., F. Rubio, R. Peña-Alonso & J. Rubio, Seguimiento por FT-IR de la copolimerización de TEOS y PDMS en presencia de tbt, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 43 (5), 883-890, 2004.

Wu C., Y. Wu, T. Xu & W. Yang, Study of sol-gel reaction of organically modified alcoxysilanes, *Journal of Non-Crystalline Solids* 352, 5642-5651, 2006.

6 AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al Ing. Silvano Locatelli y a la Lic. Lilian Davies, del Dpto de Química de la Facultad de Cs. Exactas de la UNSa, por su colaboración en la realización de los espectros de IR.