



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Synthesis and Properties of Homo- and co-Polyimides with Asymmetric Phenoxy Groups

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN Y PUBLICACION
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. MARIO ENRIQUE ROJAS RODRIGUEZ

TUTOR: Dra. LARISSA ALEXANDROVA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MEXICO, CIUDAD DE MEXICO NOVIEMBRE 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Synthesis and Properties of Homo- and co-Polyimides with Asymmetric Phenoxy Groups

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN Y PUBLICACION

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. MARIO ENRIQUE ROJAS RODRIGUEZ

TUTOR: Dra. LARISSA ALEXANDROVA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES



Ciudad de México, noviembre 2019.

JURADO

Presidente: Dr. Joaquín Palacios Alquisira

Vocal: Dr. Roberto Olayo González

Vocal: Dra. Lioudmila Fomina

Vocal: Dr. Mikhail Zolotukhin

Secretario: Dr. Emilio Bucio Carrillo

Agradecimientos

Extiendo el más profundo agradecimiento a CONACyT por la beca otorgada que fue utilizada para desarrollar este proyecto y los estudios de formación de Maestría (CVU: 744153).

Mi más sincera gratitud a la Dra. Larissa Alexandrova por permitirme y brindarme la oportunidad de continuar con mis estudios y a la Dra. Carla Aguilar Lugo por su amplia asesoría para concluir este trabajo.

Se agradece a los técnicos que realizaron las caracterizaciones:

Gerardo Cedillo Valverde (Resonancia Magnética Nuclear, IIM-UNAM)

Adriana Tejeda Cruz (Difracción de Rayos-X, IIM-UNAM)

Miguel Ángel Canseco Martínez (Infrarrojo-propiedades térmicas, IIM-UNAM)

Eriseth Reyes Morales (Análisis térmicos, IIM-UNAM)

Eliezer Hernández Mecinas (Propiedades Mecánicas, IIM-UNAM)

Sara Rodríguez (mediciones de propiedades de transporte de Gas)

María del Carmen García González (Espectrometría de Masas, IQ-UNAM)

Este trabajo fue financiado por los programas DGAPA con el número de proyecto IN107117 y a MINECO de España con los proyectos: MAT2016-76413-C2-R2, y MAT2016-76413-C2-R1) a los cuales se agradece su apoyo.

A la UNAM, al Instituto de Investigaciones en Materiales y al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas por brindar la infraestructura necesaria para la realización de este trabajo.

Este trabajo fue desarrollado en Instituto de Investigaciones en Materiales en el Laboratorio 104 Edificio C.

Contenido

1. Introducción	1
2. Objetivo general.....	4
3. Objetivos específicos	4
4. Método Experimental	5
4.1 Síntesis de monómeros.....	5
4.2 Síntesis de PIs y co-PIs.....	5
5. Análisis de resultados	7
5.1 Caracterización de monómeros.....	7
5.2. Propiedades de PIs y co-PIs	8
5.2.1 Caracterización por espectrometría de infrarrojo IR-FT.....	8
5.2.2 Resonancia magnética de núcleos ^1H y ^{13}C	9
5.2.3 Propiedades térmicas	11
5.2.4 Características estructurales de PIs y co-PIs	12
5.2.5 Propiedades de transporte.....	14
6. Conclusiones	17
7. Bibliografía.....	18
8. Anexo 1.....	21

1. Introducción

Las poliimididas aromáticas (PIs) son polímeros heterocíclicos lineales que por sus cualidades excepcionales pertenecen a la clase de polímeros llamados de “alto rendimiento”. Las PIs muestran una estabilidad térmica en un rango amplio de temperaturas, desde bajas temperaturas hasta $>400^{\circ}\text{C}$, excelentes propiedades mecánicas¹⁻⁴ junto con una muy baja flamabilidad, resistencia a la radiación de alta energía y varios tipos de hidrólisis.⁵⁻⁷ Debido a esto, las PIs tienen diferentes aplicaciones, por ejemplo; en la industria militar y aeroespacial como material ligero y resistente a condiciones severas, en la industria eléctrica como aislante, en optoelectrónica y microelectrónicos^{5,6} y como membranas de separación de gases.⁸⁻¹²

Las PIs se obtienen mediante reacciones de policondensación entre una diamina y un dianhídrido de ácido tetracarboxílico.^{5,13-15} El principal problema que se presenta durante la síntesis de estos polímeros, consiste en la obtención de altos pesos moleculares debido a la limitada solubilidad y alto punto de fusión.¹⁶ Si las PIs no alcanzan un alto peso molecular sus propiedades mecánicas, térmicas y químicas se ven afectadas por lo que formara películas frágiles sin un valor comercial.

Su limitada solubilidad se debe principalmente a la rigidez de cadena y a la formación de complejos intermoleculares que incrementan el empaquetamiento.¹⁷ Para superar esta desventaja, la solución ha sido la modificación química a través de la incorporación de sustituyentes voluminosos como grupos *ter*-butilo, fenilo, adamantilo entre otros¹⁸⁻²⁴, fragmentos flexibles como: -O-, -SO₂-, -CH₂-, cadenas alifáticas laterales²⁵⁻²⁸ y/o estructuras asimétricas dentro de la cadena principal del polímero.²⁹

La síntesis de PIs puede realizarse por dos rutas principales y ampliamente estudiadas: de dos etapas y de una etapa^{5,13-15} como muestra en la Figura 1. La síntesis en dos etapas es el método más conocido y ampliamente utilizado, donde en el primer paso se obtiene un pre-polímero o ácido poli-ámico, (PAA) a temperaturas entre 0 y 30°C . El PAA no posee propiedades como las PIs, no es estable térmicamente y se hidroliza fácilmente fragmentando las cadenas formadas y disminuyendo el peso molecular. Sin embargo, el PAA es mucho más soluble permitiendo formar fácilmente una película. El siguiente paso es la formación del ciclo imídico, mediante imidización térmica ($300-350^{\circ}\text{C}$) o química usando agentes deshidratantes.

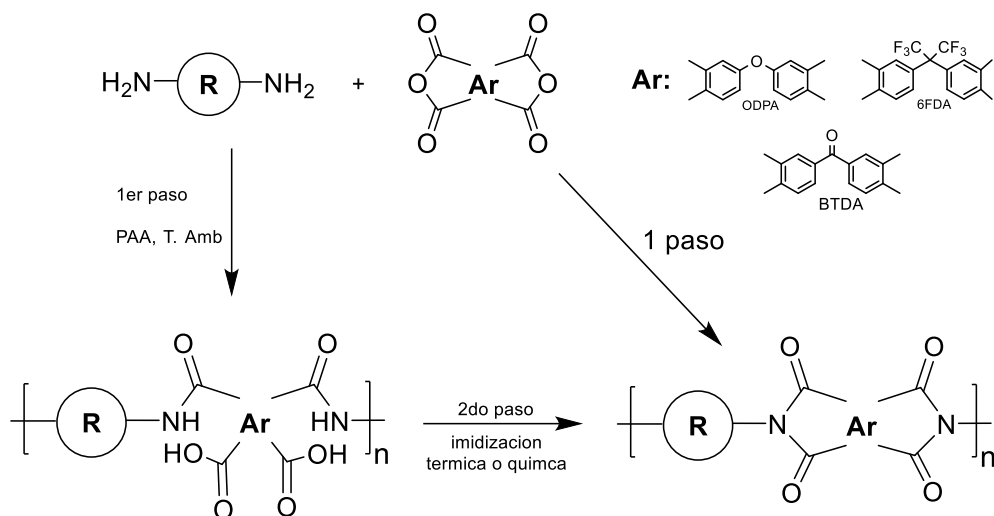


Figura 1. Rutas de síntesis por el método de dos pasos y un solo paso.

En la síntesis por una sola etapa consiste en utilizar disolventes de alta temperatura de ebullición, como NMP, nitrobenzono o m-cresol.^{30,31} La diamina y el dianhídrido se agregan al disolvente más adecuado e inmediatamente se calientan hasta obtener una disolución altamente viscosa. Este mecanismo aun no es claro, pero el crecimiento de la cadena polimérica y el cierre del ciclo imídico ocurren de manera simultánea.^{32,33}

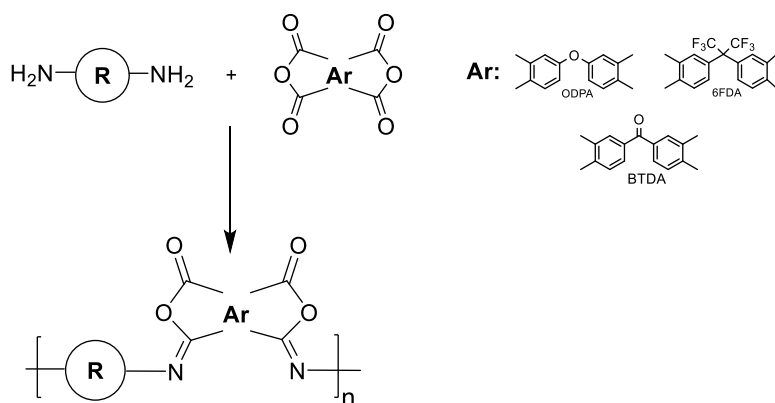


Figura 2. Formación de isoimida.

Las propiedades de las PIs se relacionan con el método de síntesis. Generalmente las PIs obtenidas vía una etapa poseen mejores propiedades mecánicas y son más resistentes a la hidrólisis.³⁰ La imidización térmica genera polímeros entrecruzados y más frágiles debido a la destrucción parcial de cadenas; en cuanto a la polimerización química, su principal desventaja es la formación de ciclos tipo isoimida (Figura 2), los cuales no son tan resistentes.¹⁴

La separación de gases a través de membranas poliméricas surge como una alternativa de separación industrial para desplazar procesos convencionales como: destilación criogénica, absorción y adsorción,^{9,34-36} con lo cual se busca la disminución de contaminantes, ahorro energético, cambio de fase, eficiencia de los métodos de separación, etc. Así mismo, es un método emergente de gran importancia, ya que es considerado un proceso limpio y de bajo consumo de

energía. Una aplicación específica del uso de membranas; es la separación de O₂/N₂ como importancia en el enriquecimiento de la corriente de oxígeno para aumentar la eficiencia de la combustión de hornos. La separación de H₂ del CO₂ y de H₂ del CH₄ importante para la recuperación de gases de purga de los reactores de refinerías^{37,38}, la separación de CO₂ del H₂ en la pre-combustión de la producción de syngas y el endulzamiento de gas natural^{39,40}.

El transporte de gases a través de las membranas poliméricas se da mediante un proceso llamado solución-difusión, donde el proceso de solución ocurre en la superficie de la membrana que se encuentra en contacto con la presión de alimentación de gas, mientras que el proceso de difusión ocurre a través de la membrana⁴¹. Para poder conocer las propiedades de transporte de una membrana polimérica es necesario considerar dos parámetros: permeabilidad (**P**) que es la cantidad de gas que pasa través de la membrana (Ec. 1) y la eficiencia de separación ideal de gases (**α**) (ec. 2).

$$P = \frac{273}{76} \frac{Vl}{ATP_0} \frac{dp(t)}{dt} \quad \text{Ec.1}$$

Donde: **A** (cm²), **V** (cm³) y **l** (cm) son área, volumen y espesor de la película de polímero, **T** es la temperatura de trabajo en Kelvin (K) y **P₀** es el paso de gas en la cámara de salida. **P** esta expresado en unidades de Barrer siendo 1 Barrer= 10⁻¹⁰ (cm³(STP)cm) /cm²scmHg)

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde: **P_A** es la permeabilidad del gas A y **P_B** es la permeabilidad del gas B para gases puros

Además, es necesario definir: Coeficiente de difusión o coeficiente cinético de difusión (**D**), el cual indica que tan rápido pasan las moléculas de gas a través de la membrana. Este coeficiente se ve influenciado por el diámetro cinético del gas, la rigidez, la movilidad del polímero y el volumen libre^{42,43}.

$$D = \frac{l^2}{6\theta} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde: **l** es el espesor de la película de cada polímero y **6θ** es el tiempo que le toma difundir al gas a través de la membrana polimérica.

Coeficiente de solubilidad como factor termodinámico (**S**), el cual se relaciona con las interacciones gas-polímero, es decir, entre más fuertes sean las interacciones gas-polímero difundirá menos a través de la membrana. Este parámetro se relaciona con la condensabilidad del gas, el volumen libre y los grupos funcionales en el polímero ⁴⁴.

$$S = \frac{P}{D} \quad \text{Ec. 4}$$

Donde: **P** es la permeabilidad obtenida de la ecuación 1 y de la difusibilidad del gas dada por la Ecuación 3

2. Objetivo general

Sintetizar, caracterizar y medir las propiedades de transporte de gases de membranas de poliimidas sintetizadas a partir de dos diaminas asimétricas que contienen grupos voluminosos con diferentes dianhídridos.

3. Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar una nueva diamina asimétrica con un grupo voluminoso. 1,3-diamino-4-(4'-terbutilfenoxi) benceno (**tBuPDAB**).
- Sintetizar y caracterizar una diamina asimétrica: 1,3-diamino-4-fenoxibenceno (**PDAB**).
- Sintetizar homo-PIs por policondensación en un solo paso de tBuPDAB y PDAB con diferentes dianhídridos: anhídrido 4,4'-oxidiftálico (**ODPA**) anhídrido 4,4'(hexafluoroisopropileno)diftálico (**6FDA**) y dianhídrido 3,3',4,4'-benzofenontetracarboxílico (**BTDA**).
- Sintetizar co-PIs a base del dianhídrido 6FDA con las diaminas tBuPDAB y PDAB con diferentes estequiometrías.
- Elaborar membranas densas usando el método de "casting" a partir de las homo- y co-PIs.
- Caracterización de PI y co-PIs a través de IR-FT, RMN (^1H y ^{13}C), TGA (análisis termogravimétrico), DSC (Calorimetría de barrido diferencial), propiedades mecánicas, densidad y viscosidad.
- Medición de las propiedades de transporte de gases puros de PI y co-PIs para los siguientes gases: He, CO₂, CH₄, O₂ y N₂.

4. Método Experimental

4.1 Síntesis de monómeros

Se realizó la síntesis de una nueva diamina basada en el trabajo de Kothawade et al.⁴⁵ Ellos sintetizaron la diamina 1,3-diamino-4-fenilbenceno (PDAB), la cual tiene un sustituyente fenoxi en la posición *-orto* a una de las diaminas que formará parte de la cadena polimérica. Las PIs obtenidas a partir de esta diamina presentaron buena solubilidad y moderadas propiedades de separación de gases. Basados en eso, se decidió modificar esa diamina para hacerla más voluminosas y de esta manera aumentar sus propiedades de transporte. Para lograr eso se introdujo un grupo *ter*-butilo en la posición *-para* del anillo fenoxi. De esta manera se prevé un aumento significativo en las propiedades para transporte de gases, esperando que la selectividad permanezca en las PIs sintetizadas.

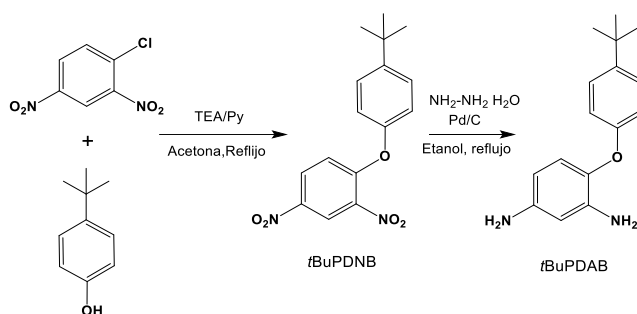


Figura 3. Ruta de síntesis de *t*BuPDNB y *t*BuPDAB

La síntesis de la nueva diamina 2,4-diamino-1-terbutilfenoxibenceno (*t*BuPDAB) se llevó a cabo mediante dos pasos. El primer paso consistió en la condensación de 1-Cloro-2,4-dinitrobenzoceno y *p*-terbutilfenol para obtener un compuesto asimétrico dinitrado 1-terbutilfenoxi-2,4-dinitrobenzoceno (*t*BuPDNB). Posteriormente *t*BuPDNB, se redujo catalíticamente con hidrazina monohidratada en presencia de Pd/C para obtener la diamina deseada (Figura 3). Además, se sintetizó PDAB de manera similar que *t*BuPDAB para estudiar el efecto del nuevo sustituyente en las propiedades de los polímeros sintetizados.

4.2 Síntesis de PIs y co-PIs

La síntesis de las poliimidas (PIs) y copoliimidas (co-PIs) se realizó por el método de un solo paso con las diaminas PDAB y *t*BuPDAB, diferentes dianhídridos y nitrobenzoceno como disolvente a 190°C bajo atmósfera inerte (Figura 4). Para las PIs de cada diamina se usaron los dianhídridos: anhídrido 4,4'-oxidiftálico (ODPA) anhídrido 4,4'(hexafluoroisopropileno)diftálico (6FDA) y dianhídrido 3,3',4,4'-benzofenontetracarboxílico (BTDA) y para las co-PIs solo se usó el dianhídrido 6FDA y diferentes proporciones de ambas diaminas.

Por ejemplo, para la síntesis de homopolímero entre ***t*BuPDAB-6FDA** se adicionaron a un matraz de tres bocas 1 mmol de *t*BuPDAB y la mitad de disolvente

(nitrobenceno) a temperatura ambiente con flujo constante de nitrógeno. Una vez soluble la diamina, se adicionó 1 mmol de 6FDA y el resto de nitrobenceno necesario para obtener una concentración de 20% en sólidos. Se introdujo el matraz de reacción en un baño de aceite precalentado a 190°C hasta obtener una disolución altamente viscosa (aprox. 20h). Los polímeros sintetizados se precipitaron en metanol para eliminar el disolvente de reacción y se secaron al vacío por 24h a 80°C en una estufa convencional. Para la síntesis de co-PIs se siguió el mismo procedimiento anterior solo cambiando la estequiometría de las diaminas por ejemplo para el copolímero **tBuPDAB (0.5)** se adicionaron 0.5 mmol de cada diamina y 1mmol de dianhídrido 6FDA.

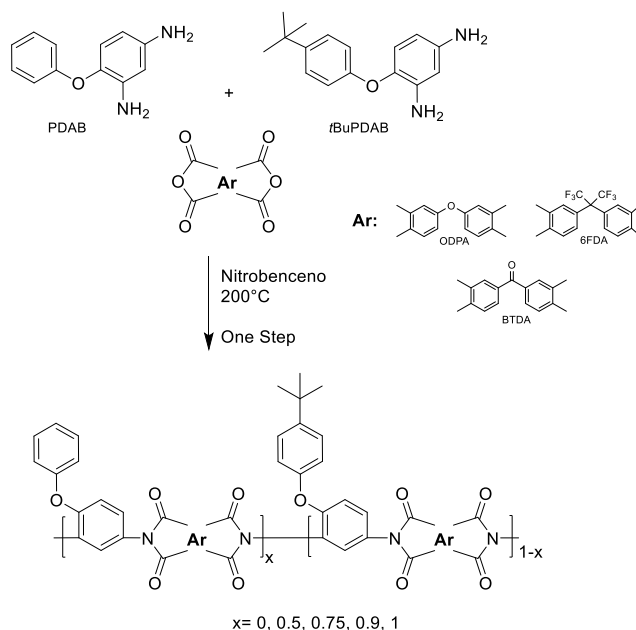


Figura 4. Ruta de síntesis de PIs y co-PIs vía un solo paso

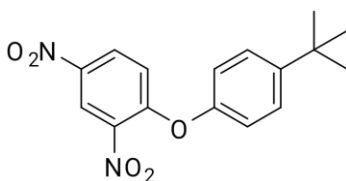
Para las caracterizaciones de las PIs y co-PIs se realizó la preparación de películas densas por el método de “*casting*” el cual consiste en obtener una disolución de polímero (0.5g de polímero en 3mL de NMP) que se filtró a través de fibra de vidrio para después ser depositada sobre una placa de vidrio, posteriormente se introduce en una estufa convencional de vacío a 60°C por 6 h, y después se incrementa gradualmente la temperatura de secado a 120°C por 5h y finalmente a 180°C por 12h obteniendo películas con un espesor entre 60 y 100 μm , la eliminación total del disolvente se comprobó mediante análisis termogravimétrico (TGA).

5. Análisis de resultados

5.1 Caracterización de monómeros.

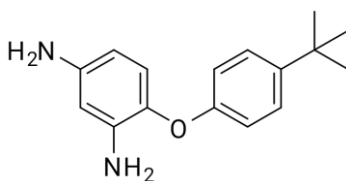
La obtención satisfactoria de los monómeros sintetizados en este trabajo fue caracterizada mediante IR-FT (infrarrojo-transformada de Fourier), Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de los núcleos ^1H y ^{13}C , Calorimetría de barrido diferencial (DSC) para determinar el punto de fusión, análisis termogravimétrico (TGA) y espectrometría de masas (MS) adjuntando sus espectros y termogramas en el anexo 1 de este trabajo.

1-(4-terbutilfenoxi)-2,4-dinitrobenzono (tBuPDNB)



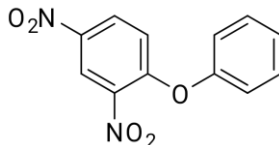
Recristalización en isopropanol, obtención de cristales amarillos. **Rendimiento:** 91%; **m.p:** 110°C. **FT-IR:** $\nu_{\text{as}}(\Phi\text{-NO}_2)=1534$, $\nu_{\text{s}}(\Phi\text{-NO}_2)=1342$; $\nu_{\text{s}}(\text{C-O-C})=1266$, $\nu_{\text{s}}(\text{C-O-C})=1067$; $\nu(\text{C-N}) 852 \text{ cm}^{-1}$; **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3) δ 8.84 (d, $J = 2.6 \text{ Hz}$, 1H), 8.34 – 8.27 (m, 1H), 7.50 (d, $J = 5.6 \text{ Hz}$, 2H), 7.12 – 7.06 (m, 2H), 7.06 (d, 1H), 1.37 (s, 9H), **RMN ^{13}C** (76 MHz, CDCl_3) δ 156.58, 151.06, 149.83, 141.16, 139.35, 128.73, 127.59, 122.07, 120.06, 118.23, 34.67, 31.40

1,3-diamino-4-(4'-terbutilfenoxi) benzono (tBuPDAB)



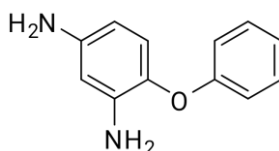
Purificación en cromatografía de columna en alúmina básica como fase estacionaria y acetato de etilo/hexano (70:30) como fase móvil, obtención de cristales blancos. **Rendimiento:** 92%. **m.p:** 103°C. **IR-FT:** $\nu_{\text{as}}(\Phi\text{-NH}_2) = 3414$, $\nu_{\text{s}}(\Phi\text{-NH}_2) = 3367$; $\nu_{\text{s}}(\text{C-O-C}) = 1211$; $\delta(\text{C-N}) = 1615$, $\nu(\text{C-N}) = 1212 \text{ cm}^{-1}$. **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.33 – 7.26 (m, 2H), 6.91 – 6.85 (m, 2H), 6.76 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 1H), 6.19 (d, $J = 2.6 \text{ Hz}$, 1H), 6.10 (dd, $J = 8.4, 2.6 \text{ Hz}$, 1H), 3.51 (s, 4H), 1.32 (s, 9H). **RMN ^{13}C** (76 MHz, CDCl_3) δ 156.26, 144.64, 143.95, 139.83, 135.38, 126.39, 122.30, 115.36, 105.81, 103.20, 34.18, 31.55. **MS:** DART+ m/z 257 [M^+].

1,3-dinitro-4-fenoxibenceno (PDNB)



Recristalización en metanol y obtención de cristales amarillos. **Rendimiento:** 90%. **m.p:** 70°C. **IR-FT:** $\nu_{\text{as}}(-\text{NO}_2) = 1536$, $\nu_{\text{s}}(-\text{NO}_2) = 1339$; $\nu_{\text{s}}(\text{C-O-C}) = 1193$, $\nu_{\text{s}}(\text{C-O-C}) = 1064$; $\nu(\text{C-N}) = 896 \text{ cm}^{-1}$. **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3) δ 8.86 (d, $J = 2.8 \text{ Hz}$, 1H), 8.33 (dd, $J = 9.3, 2.8 \text{ Hz}$, 1H), 7.51 (m, 2H), 7.37 (m, 1H), 7.17 (m, 2H), 7.05 (d, $J = 9.3 \text{ Hz}$, 1H).

1,3-diamino-4-fenoxibenceno (PDAB)



Recristalización en éter dietílico y obtención de cristales blancos. **Rendimiento:** 70%, **m. p:** 66°C. **IR-FT:** $\nu_{\text{as}}(-\text{NH}_2) = 3377$, $\nu_{\text{s}}(-\text{NH}_2) = 3296$; $\nu_{\text{s}}(\text{C-O-C}) = 1213$; $\nu(\text{C-N}) = 1324 \text{ cm}^{-1}$. **$^1\text{H NMR}$** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.31 (dd, $J = 8.6, 7.4 \text{ Hz}$, 2H), 7.04 (t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 1H), 6.97 (m, 2H), 6.78 (d, $J = 8.5 \text{ Hz}$, 1H), 6.17 (d, $J = 2.6 \text{ Hz}$, 1H), 6.11 (dd, $J = 8.5, 2.6 \text{ Hz}$, 1H), 3.59 (s, 4H). **MS:** (DART+ m/z) 201 [M+].

5.2. Propiedades de PIs y co-PIs

Se caracterizaron las PIs y co-PIs mediante diferentes técnicas espectroscópicas, térmicas, físicas, mecánicas y de transporte de gas las cuales proporcionan las propiedades de los polímeros sintetizados en este trabajo.

5.2.1 Caracterización por espectrometría de infrarrojo IR-FT

Las poliimididas proporcionan una serie de bandas características que determinan si estas se han ciclado por completo, es decir si se ha formado el ciclo de imida en todo el polímero sin presentar fragmentos no ciclados. Todos los polímeros muestran bandas vibracionales distintivas del anillo imídico siendo las siguientes: vibración asimétrica y simétrica del grupo $\text{C}=\text{O}$ en 1780 y 1725 cm^{-1} , estiramiento del enlace C-N en 1370 cm^{-1} , stretching transversal del enlace C-N-C del ciclo imídico en 1100 cm^{-1} y bending fuera del plano del grupo C-N-C en 720 cm^{-1} (Figura 5). La ausencia de bandas de ácido poli-ámico precursor tales como: estiramiento del grupo N-H en 3400 cm^{-1} de amida y $\text{C}=\text{O}$ de ácido carboxílico entre 1680 - 1670 cm^{-1} corroboran el completo proceso de imidización. Adicionalmente se observan las bandas características del grupo éter ($-\text{C-O-C}-$) en 1245 cm^{-1} así como la banda de grupos $-\text{CH}_3$ para homopolímeros en 2960 cm^{-1} , mientras que para los

copolímeros sintetizados se observó el aumento gradual en la intensidad de esta misma banda debida a las diferentes cantidades de *t*Bu en cada copolímero. Los espectros de infrarrojo se muestran en el anexo 1.

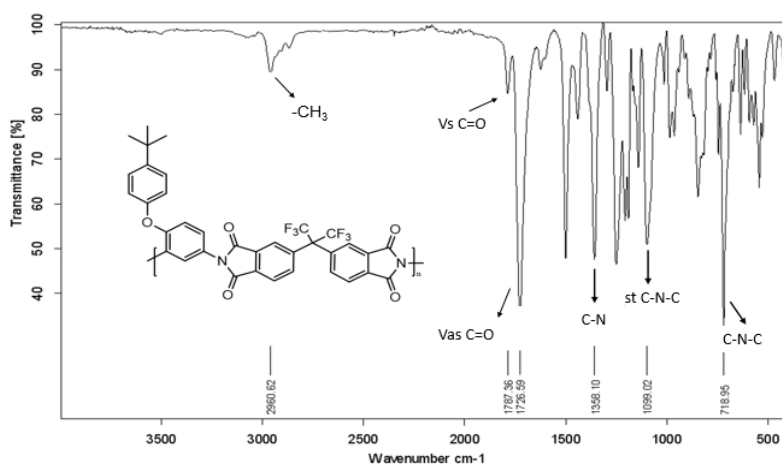


Figura 5. Espectro de infrarrojo de *t*BuPDAB-6FDA

5.2.2 Resonancia magnética de núcleos ^1H y ^{13}C

Se realizó la caracterización por resonancia magnética de protón para todos los polímeros y copolímeros mostrando señales muy amplias lo que se puede explicar por la superposición de los protones provenientes del dianhídrido y del monómero, así como la ausencia de protones equivalentes en la cadena principal de PIs y co-PIs dificultando la asignación exacta de estos protones. Sin embargo, todos los polímeros muestran señales de protones aromáticos entre 7.0 - 8.1 ppm y los polímeros que contienen grupos *t*-butilo presentan un singulete en 1.3 ppm. Esta asignación fue posible mediante aproximaciones en base a las reglas de Shoolery y de electronegatividad.

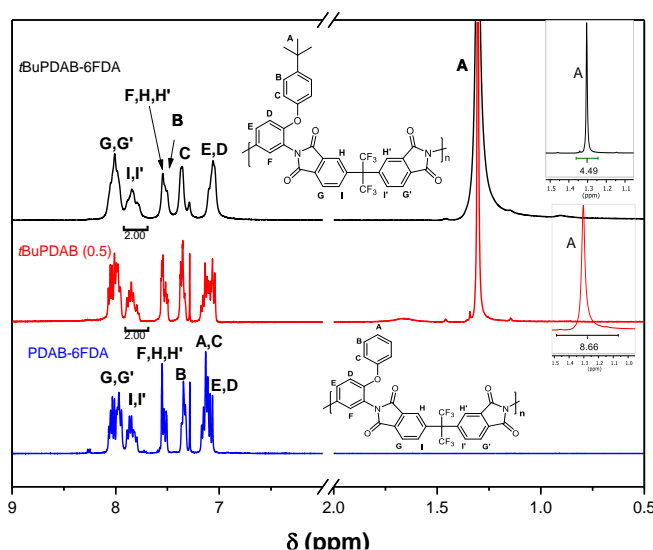


Figura 6. Espectro de RMN ^1H de homopolímeros de 6FDA y copolímero 50:50 *t*BuPDAB/PDAB.

Además, se pudo calcular la correcta estequiometría del copolímero *t*BuPDAB (0.5). Se integraron las señales: -CH (**I**) la cual corresponde a 2 protones equivalentes del dianhídrido 6FDA y del singulete de los -CH₃ (**A**) del grupo *tert*butilo de la diamina los cuales dieron una integración de 8.6 ambos para el homopolímero *t*BuPDAB-6FDA, es decir una relación aproximada de 1:1 mediante el programa MestReNova v12.0 Figura 6. Mientras tanto, se realizó el mismo procedimiento para el copolímero *t*BuPDAB (0.5) observando una integración para -CH (**I**) de 2.00 del dianhídrido 6FDA y 4.46 para los -CH₃ (**A**) lo cual indica, comparando ambos polímeros una relación 1:0.5 confirmando la estequiometría 50% PDAB y 50% *t*BuPDAB de este copolímero.

Los espectros resonancia de ¹³C de las PIs basadas en *t*BuPDAB y PDAB exhibieron numerosas señales que también fueron difíciles de asignar. Sin embargo, experimentos de ¹³C por la técnica de APT mejoraron nuestro panorama ya que fue posible diferenciar los carbonos cuaternarios, -CH y carbonos alifáticos. Como se puede ver en la Figura 7, los polímeros resultaron ser completamente asimétricos y manifestaron la aparición de cuatro señales de C=O propios de los ciclos de imida en el área entre 166 y 165 ppm. Así mismo, el número total de carbonos cuaternarios y -CH presentados en el área aromática de los espectros también coinciden con dicha asimetría.

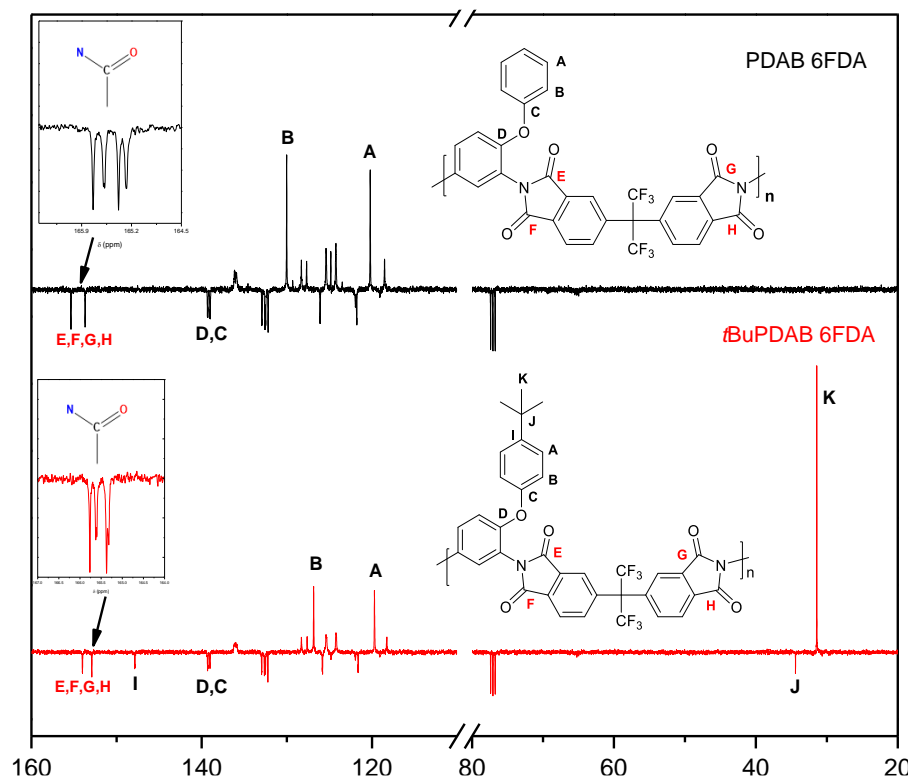


Figura 7. Espectro de APT ¹³C de homopolímeros PDAB-6FDA y *t*BuPDAB-6FDA

Todos los polímeros sintetizados exhibieron alta solubilidad en diversos disolventes tales como: NMP, DMF, DMAc y además fueron solubles con facilidad en cloroformo y THF solo con excepción de los polímeros basados en el dianhídrido BTDA. Esta alta solubilidad se logra debido a la presencia de los grupos voluminosos que, proporcionan un espaciado entre cadenas considerablemente alto por lo que

los disolventes pueden solvatar de manera eficiente a las cadenas poliméricas y también la presencia de los grupos éter que proporcionan flexibilidad a las cadenas.

Se realizó la determinación de la viscosidad inherente de todos los polímeros mediante el uso de un viscosímetro de Ubbelohde solubilizando los polímeros secos en NMP con una concentración de 0.5 g/dL a 30°C obteniendo viscosidades relativamente bajas entre 0.4 y 0.7 dL/g. Sin embargo, con estos valores de viscosidad inherente fue posible formar películas de cada polímero con buenas propiedades mecánicas obteniendo un módulo de Young de entre 2.4 y 3.1 GPa los cuales se mostraron altos, pero no así la elongación a la rotura que mostró valores entre 5 y 8 % y una tensión entre 80 y 130 MPa.

5.2.3 Propiedades térmicas

Se realizaron caracterizaciones térmicas a monómeros, homopolímeros y copolímeros a través de DSC para determinar el punto de fusión para monómeros y temperaturas de transición vítrea (T_g) para PIs y co-PIs, así como TGA para determinar la estabilidad térmica de todos los polímeros sintetizados.

Los polímeros sintetizados exhibieron valores de T_g entre 250°C a 285°C, los cuales se muestran en la Tabla 1. Los grupos puente, como (-O-, -C=O) presentes en los dianhídridos ODPA y BTDA, facilitan la rotación de enlaces y reducen la T_g ; por el contrario, los grupos voluminosos, como -C(CF₃)₂ del 6FDA, restringen la movilidad entre cadenas proporcionando un incremento en la T_g . Además, se observó una gran disminución de la T_g para las poliimidas basadas en tBuPDAB en comparación con sus análogos de PDAB. Aunque ambas diaminas tienen grupos colgantes voluminosos, la presencia del grupo tBu en posición *-para* al grupo fenoxi puede introducir un obstáculo adicional que reduce el empaquetamiento entre cadenas y, por lo tanto, reduciendo las fuerzas intermoleculares, disminuyendo los valores de T_g .

Tabla 1. Propiedades físicas de PIs y co-PIs

Polímero	T_g (°C)	$T_{10\%}^a$ (°C)	Densidad (g.cm ⁻³)	Vw (cm ³ .g ⁻¹)	FFV	d-spacing (nm)
tBuPDAB-6FDA	256	501	1.320	0.466	0.201	0.585
tBuPDAB (0.50)	267	509	1.377	0.456	0.185	0.580
tBuPDAB (0.25)	281	513	1.384	0.450	0.190	0.571
tBuPDAB (0.10)	287	523	1.411	0.447	0.1808	0.564
PDAB-6FDA	286	526	1.418	0.444	0.1810	0.552
tBuPDAB-ODPA	223	490	1.277	0.520	0.136	0.522
PDAB-ODPA	258	504	1.352	0.501	0.120	0.516
tBuPDAB-BTDA	250	494	1.260	0.517	0.155	0.562
PDAB-BTDA	275	534	1.349	0.466	0.201	0.546

^a Temperatura de descomposición al 10% de pérdida de peso bajo atmosfera de nitrógeno.

Las curvas de TGA fueron obtenidas en atmosfera de nitrógeno hasta 800°C como se muestran en la Figura 8. Tanto las PIs como co-PIs poseen buena estabilidad térmica, mostrando un 10% de pérdida de peso entre 490°C-540°C tanto para PIs como para co-PIs encontrando que poseen buena estabilidad térmica. Todos los polímeros comenzaron a descomponerse por encima de los 430°C a excepción del polímero *t*BuPDAB-ODPA que comenzó a degradarse a los 490°C. Así mismo, puede notarse que a los 700°C muestran un porcentaje de carbón residual de 57% en la mayoría de los polímeros.

Las curvas diferenciales de TGA muestran que los polímeros basados en *t*BuPDAB presentan dos pasos de descomposición. La primera descomposición aparece alrededor de los 490°C y está asociada a la pérdida del grupo *t*Bu; mientras que la segunda por encima de los 500°C está relacionada con la degradación de la cadena principal para PIs como para co-PIs. Para el polímero *t*BuPDAB-ODPA se observa una degradación ancha a los 490°C y esto puede atribuirse a la degradación del enlace éter de la cadena principal junto a la pérdida del grupo *t*Bu. En los termogramas de co-PIs se puede observar que, a medida que se va disminuyendo la cantidad de *t*BuPDAB disminuye gradualmente el pico que se encuentra entre 480 y 510°C, corroborando así la pérdida de este fragmento en las PIs.

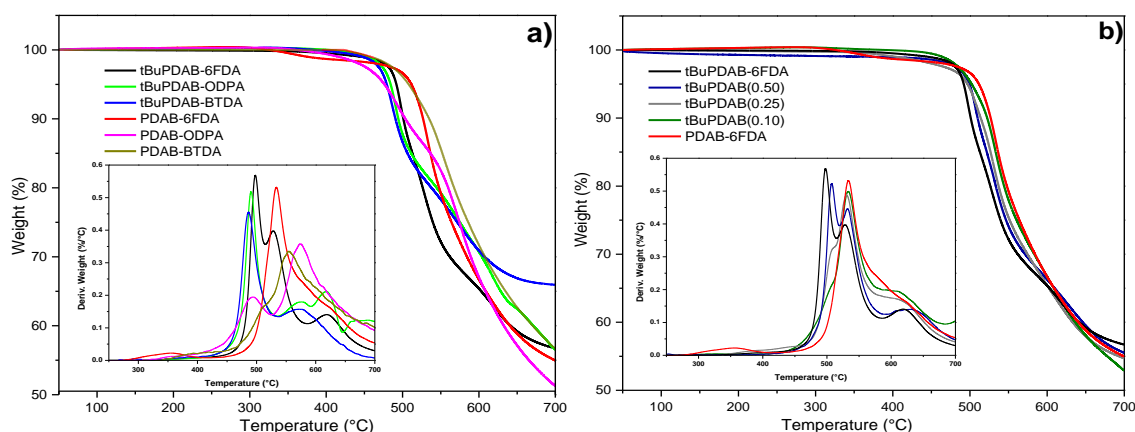


Figura 8. Termogramas de los polímeros considerados en este estudio: a) homo-PIs basados en *t*BuPDAB y PDAB, b) homo- y co-PIs con dianhidrido 6FDA.

5.2.4 Características estructurales de PIs y co-PIs

Los patrones de difracción de rayos X de las películas de PIs y co-PIs (Figura 9) muestran un pico ancho con un máximo entre 15 y 17°, lo que indica que nuestros polímeros tienen una estructura amorfa. La amorficidad de los polímeros se atribuye al impedimento generado por la interacción electrostática entre cadenas debido a la presencia de los grupos fenoxi voluminosos en la cadena principal, así como a la falta de regularidad por efecto de la asimetría de las diaminas. Con esta técnica de difracción de Rayos X, es posible determinar el espaciamiento promedio entre

cadena polimérica, el cual se relaciona con la permeabilidad hacia cierto tipo de gases.⁴⁶ El valor de d-spacing para cada polímero fue calculado utilizando la ecuación de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad \text{Ec 5}$$

donde n es un número entero igual a 1, λ la longitud de onda de los Rayos-X, θ es el ángulo entre rayos incidentes de los planos de dispersión en radianes y d el espacio entre cadenas. Los valores de d-spacing se muestran en la Tabla 1 indicando que los polímeros basados en *t*BuPDAB fueron más altos debido a la presencia del fragmento *t*Bu en PIs y co-PIs por el efecto voluminoso de este grupo. Además, en los polímeros basados en 6FDA, el grupo $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, permitió la restricción de la movilidad de la cadena principal del polímero aumentando así ligeramente la distancia inter-planar. El aumento del d-spacing en los polímeros de *t*BuPDAB con otros dianhídridos fue muy ligero, llegando apenas a un 2% en comparación a sus homólogos que no contienen el grupo *t*Bu.

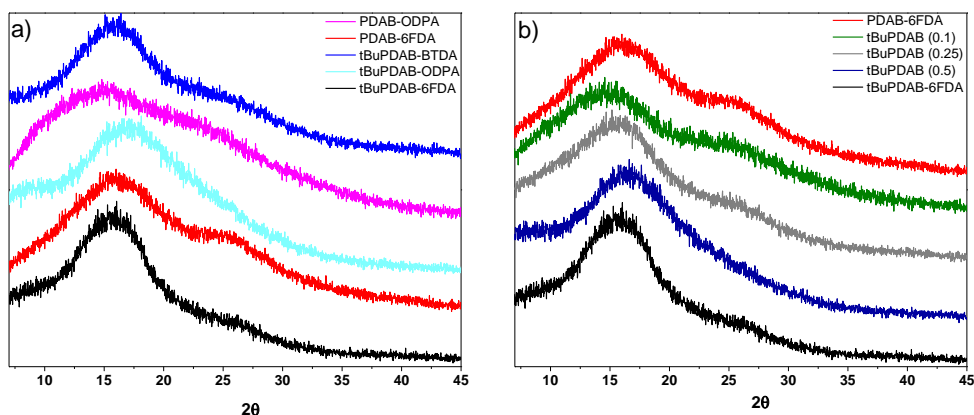


Figure 9. Patrones de difracción de Rayos-X de las películas poliméricas: a) homo-PIs basadas en PDAB y *t*BuPDAB b) PIs y co-PIs basados en el dianhídrido 6FDA.

Para realizar el estudio de la fracción de volumen libre (FFV) de los polímeros de este trabajo, fue necesario contar con parámetros como de densidad, la cual obtuvimos por flotación y se usó para determinar el volumen específico del polímero, y el volumen de van der Waals que proporciona el volumen ocupado por las moléculas de polímero, el cual fue calculado usando el software Hyperchem con el método AM1. Las densidades de las películas se muestran en la Tabla 1. Como se puede observar, los polímeros basados en *t*BuPDAB son menos densos que los obtenidos con PDAB. Esto se debe a que la densidad depende del volumen de van der Waals, es decir, a medida que el volumen de van der Waals del polímero es grande, los valores de densidad serán menores y viceversa, así como las moléculas de disolvente. A partir de los datos anteriores se calculó el volumen libre fraccional a partir de la ecuación:

$$FFV = \frac{V - (1.3V_w)}{V} \quad \text{Ec. 6}$$

Donde, V es el volumen específico o el inverso de la densidad (cm^3/g), y V_w es el volumen de Van der Waals (cm^3 / g). El V_w para co-PIs se calculó utilizando la siguiente ecuación⁴⁷:

$$V_w = w_{t\text{BuPDAB}} \cdot V_{w,t\text{BuPDAB}} + (1 - w_{t\text{BuPDAB}})V_{w,\text{PDAB}} \quad \text{Ec.7}$$

donde $w_{t\text{BuPDAB}}$ es la fracción de masa de $t\text{BuPDAB}$ en el copolímero, V_w , $t\text{BuPDAB}$ y V_w , PDAB son los volúmenes de Van der Waals de las poliimididas de $t\text{BuPDAB}$ y PDAB en (cm^3/g). De acuerdo con los datos dados en la Tabla 1, la PI basada en $t\text{BuPDAB}$ -6FDA presentó el FFV más grande de todos los homopolímeros sintetizados. Dentro de la serie de las co-PIs 6FDA, el FFV creció con el aumento de la cantidad de $t\text{BuPDAB}$ en los polímeros; esta tendencia puede estar relacionada con el empaquetamiento menos eficiente de las cadenas, debido al gran volumen adicional del grupo fenoxi colgante con sustituyente $t\text{Bu}$. Además, los polímeros basados en dianhídrido 6FDA presentan un FFV más alto que los de otros dianhídridos ya que el grupo $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ en el dianhídrido evita la torción de las cadenas poliméricas manteniendo una sola conformación, mostrando una tendencia similar en el d-spacing. El FFV y el d-spacing se consideran un índice de la cantidad de espacio disponible para que las moléculas pequeñas penetren en la matriz polimérica y pueden relacionarse con las propiedades de transporte de gas. La permeabilidad al gas de los PIs está influenciada por la rigidez intramolecular y el empaquetamiento intermolecular de las macromoléculas. Por lo tanto, se espera que los polímeros con mayor FFV y d-spacing tengan mejores propiedades de transporte de gas.

5.2.5 Propiedades de transporte

Para realizar las mediciones de permeabilidad de gases fue necesario formar películas a partir de cada polímero. Las mediciones se realizaron con diferentes gases puros como: He, CO_2 , CH_4 , O_2 y N_2 con una presión de alimentación de 3 bar a una temperatura constante de 35°C para cada película de PI y co-PI. Los resultados de las permeabilidades se muestran en la Tabla 2. Las permeabilidades para cada gas puro aumentaron de acuerdo con el FFV y los valores de d-spacing. Estos resultados pueden correlacionarse con el FFV a través de la ecuación empírica⁴⁸:

$$P = P_0 \exp \left[\frac{-B}{\text{FFV}} \right] \quad \text{Ec. 8}$$

Donde P_0 es un factor pre exponencial y B una constante que depende de las características físicas del gas y del polímero. En la Figura 9 se muestran las relaciones de P en función del FFV usando la Ecuación 8, se observa una tendencia lineal y a medida que el FFV crece, los polímeros muestran un aumento en la permeabilidad. Este aumento está relacionado con la estructura del dianhídrido y la cantidad de $t\text{BuPDAB}$ presente en el material. En todos los casos, la incorporación del grupo $t\text{Bu}$ mejora la permeabilidad de todos los gases en comparación con los análogos estructurales no sustituidos. Las PIs de $t\text{BuPDAB}$ mostraron coeficientes de permeabilidad más altos que sus análogos de PDAB , este aumento dependió del

diámetro cinético de los gases, pasando de 2.5 veces para el gas más pequeño (He) a 8 veces para el más grande (CH₄). Para co-PIs, la adición del 10% de *t*BuPDAB aumentó la permeabilidad del CO₂ en un 5% y para el CH₄ en un 12%. La selectividad ideal (α) para los pares de gases CO₂/CH₄ y O₂/N₂ para las membranas se presentan en la Tabla 2.

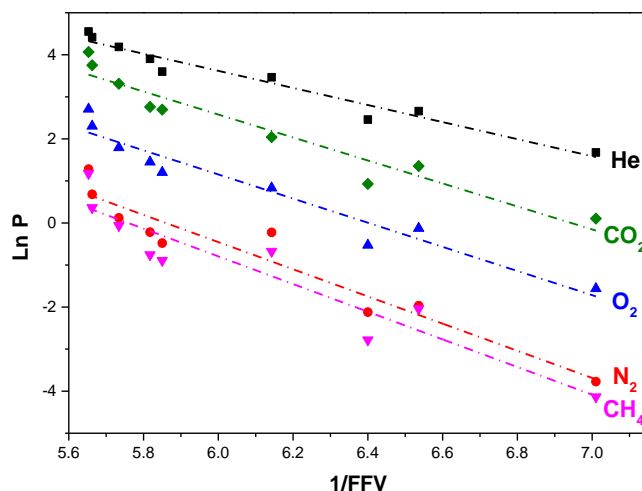


Figura 9. Relación entre el coeficiente de permeabilidad de gases y 1/FFV de PIs y co-PIs

Las selectividades ideales disminuyeron con la cantidad de *t*BuPDAB en el polímero. Robeson^{9,10} estableció que había un balance entre la permeabilidad al gas y la selectividad. Un aumento en los coeficientes de permeabilidad del gas se acompaña de una reducción en la selectividad para un par dado de gases. Para superar esta compensación, es importante mantener la rigidez de la cadena principal mientras se aumenta la FFV y el d-spacing. Sin embargo, la introducción del grupo *t*Bu en las PIs mejoró el FFV y los valores de permeabilidad, pero al mismo tiempo, la flexibilidad del enlace éter del grupo fenoxi permitió un mayor número de conformaciones y redujo la rigidez de la cadena y como consecuencia la reducción de las selectividades ideales.

Tabla 2. Propiedades de permeación de gases de PIs y co-PIs

Polímero	Permeabilidad (Barrers)					Selectividades ideales (α)	
	He	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂	α (CO ₂ /CH ₄)	α (O ₂ /N ₂)
tBuPDAB-6FDA	95.0	3.6	15.0	3.25	58.3	18.00	4.16
tBuPDAB (0.5)	83.0	2.14	10.5	1.64	42.3	25.80	4.90
tBuPDAB (0.25)	65.8	1.16	6.0	0.94	27.4	29.14	5.20
tBuPDAB (0.10)	49.6	0.80	4.26	0.47	15.8	33.61	5.32
PDAB-6FDA	36.6	0.62	3.33	0.41	14.8	36.10	5.40
tBuPDAB-ODPA	14.3	0.14	0.88	0.13	3.87	29.80	6.30
PDAB-ODPA	5.35	0.026	0.21	0.016	1.11	69.40	8.10
tBuPDAB-BTDA	32.0	0.39	2.29	0.51	7.70	15.10	5.87
PDAB-BTDA	11.7	0.094	0.59	0.062	2.53	40.80	6.30

temperatura: 35°C. Presión: 3 bar. 1 barrer: $1 \times 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm}^2 \text{ s cmHg}$

Los rendimientos de separación de CO₂/CH₄ y O₂/N₂ de los polímeros sintetizados se muestran en la Figura 10. Todos los polímeros estudiados se encuentran por debajo del límite superior de Robeson de 1991. Al comparar el rendimiento para CO₂/CH₄ de las poliimidas sintetizadas con las de estructuras similares reportadas en la literatura, se puede ver que la permeabilidad para el CO₂ de todos las PIs basadas en 6FDA fue mayor (1.5 - 5 veces) que Matrimid®⁴⁹ un polímero comercial y a su vez, se encuentran más cerca del límite superior de Robeson de 1991. La adición del grupo *t*Bu-fenoxi mejoró las permeabilidades de estas membranas en comparación con las membranas estructuralmente similares obtenidas de PDA (*m*-fenilendiamina)^{50,51} como se muestra en la Figura 10a, pero estos incrementos fueron acompañados por las correspondientes disminuciones en la selectividad. Sin embargo, a pesar de esto, todos los polímeros estaban ligeramente más cerca del límite superior de 1991 que los basados en PDA. Por el contrario, polímeros obtenidos a partir de TDA (2,4-diaminotolueno)^{52,53}, donde el grupo *t*Bu-fenoxi fue reemplazado por CH₃, exhibieron un rendimiento mucho mejor que los de *t*BuPDAB.

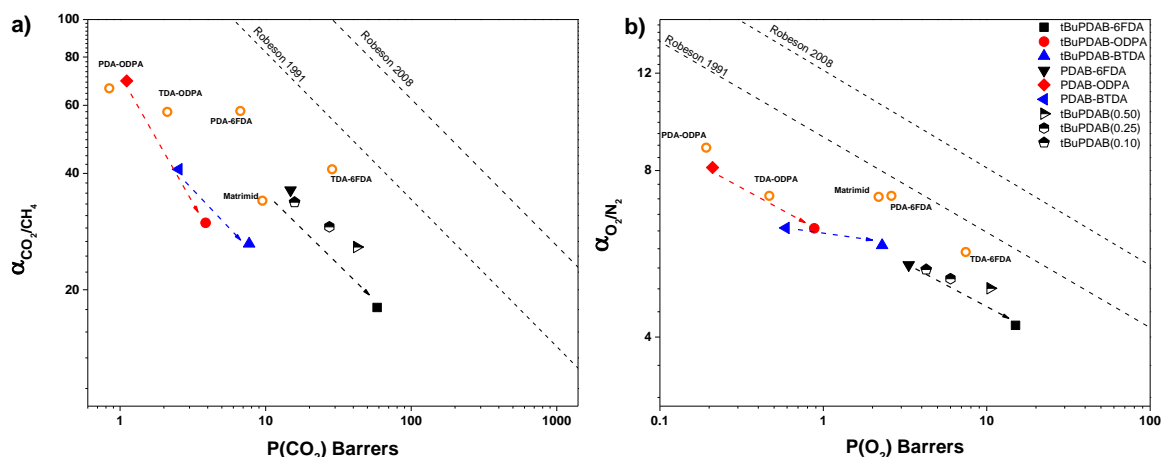


Figura 10. Relación entre permeabilidad y selectividad de PIs y co-PIs: a) CO₂/CH₄; b) O₂/N₂.

Por lo tanto, las poliimidas basadas en TDA se encuentran más cerca del límite superior de Robeson de 1991 que las sintetizadas en este trabajo. Se propone que dicha diferencia esté asociada con la naturaleza del sustituyente. A pesar del gran volumen del grupo *ter*butilfenoxi, que se encuentra unido a la cadena principal del polímero a través del enlace éter, éste no influye de manera directa en la rigidez. Además, la flexibilidad junto con la naturaleza plana del anillo no perturba el empaquetado de la cadena lo suficiente como para un aumento muy significativo en la permeabilidad y al mismo tiempo proporciona diversas conformaciones de cadena que afectan la distribución de FFV en el polímero, lo que resulta en una disminución de la selectividad.

6. Conclusiones

Se sintetizó con éxito una nueva serie PIs a partir de una diamina asimétrica con un grupo *t*Bu-fenoxi voluminoso *t*BuPDAB. Se estudiaron sus características y propiedades estructurales en comparación con las poliimidas análogas basadas en diamina PDAB que no contiene unidades *t*Bu. Todos los polímeros se obtuvieron con un rendimiento cuantitativo a través de una policondensación en un solo paso por encima del 90% y, aunque sus valores de viscosidad inherente no fueron muy altos, se obtuvieron películas con buenas propiedades mecánicas. Las PIs fueron fácilmente solubles a temperatura ambiente incluso en disolventes orgánicos tales como THF y CHCl₃, sin embargo, las PIs con grupos *t*Bu tardaron menos tiempo en formar soluciones homogéneas. Los polímeros demostraron una alta termoestabilidad con una descomposición inicial y temperaturas de pérdida de peso del 10% por encima de 430°C y 490°C, respectivamente. La presencia de los fragmentos alifáticos de *t*Bu en los polímeros no afectó significativamente su termoestabilidad, pero resultó en una gran disminución en los valores de T_g. El análisis de ¹³C RMN reveló una estructura completamente asimétrica para estas poliimidas por la técnica de APT y, la difracción de Rayos X determinó una estructura amorfa para todas las PIs y co-PIs. La incorporación del fragmento *t*Bu en el grupo fenoxi produjo un aumento en el d-spacing y el FFV en las PIs independientemente del dianhídrido usado. Dentro de las poliimidas basadas en 6FDA, el d-spacing y el FFV mostraron un crecimiento en función del contenido de unidades *t*BuPDAB en los polímeros. Por lo tanto, el volumen adicional que generó la incorporación del grupo fenoxi colgante como sustituyente restringió más la rotación libre de las cadenas y dificultó el empaquetamiento entre ellas. Los coeficientes de permeabilidad aumentaron en función del contenido de *t*Bu y fueron mayores para los gases con mayor diámetro cinético; se observó un aumento de dos veces para He y alrededor de ocho veces para CH₄. El crecimiento en los coeficientes de difusividad indica que el aumento en la permeabilidad causada por el grupo *t*Bu se debió principalmente al efecto cinético más que a la termodinámica. Sin embargo, los coeficientes de selectividad para los pares de gases estudiados fueron más bajos de lo esperado, probablemente debido al puente de éter flexible que conecta el sustituyente voluminoso.

7. Bibliografía

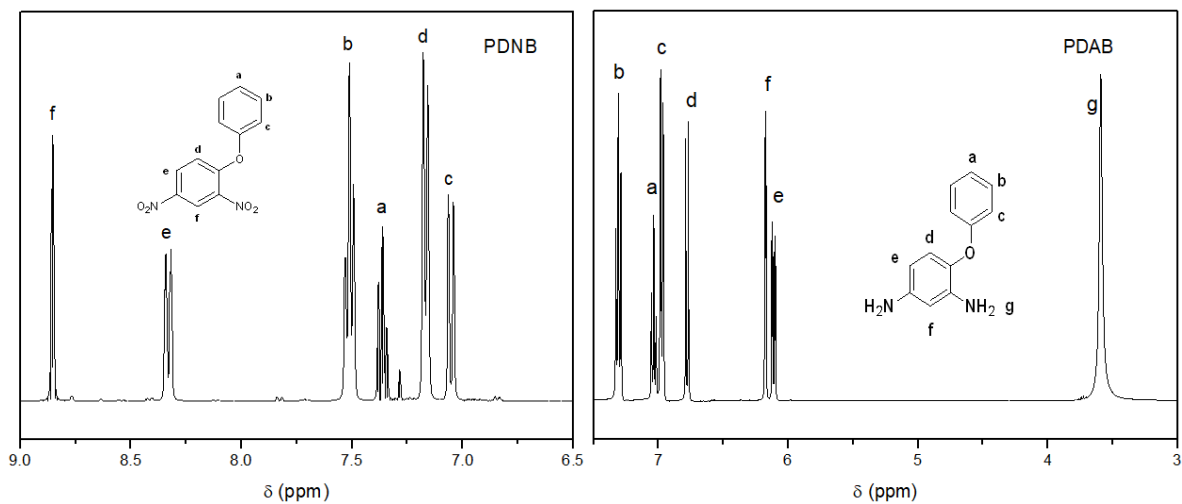
1. Sroog CE. Polyimides. *Prog Polym Sci* 1991; 16: 561–694.
2. Bessonov, M. I , Koton, M. M, Kudryavtsev, V. V, Laius LA. *Polyimides, Thermally Stable Polymers*. Ilustrada. 1987.
3. Wilson D, Stenzenberg, H. D, Hergenrother PM. *Polyimides*. Dordrecht: Springer Netherlands. Epub ahead of print 1990. DOI: 10.1007/978-94-010-9661-4.
4. Spiliopoulos IK, Mikroyannidis JA, Tsivgoulis GM. Rigid-Rod Polyamides and Polyimides Derived from 4,3''-Diamino-2',6'-diphenyl- or Di(4-biphenyl)- p -terphenyl and 4-Amino-4''-carboxy-2',6'-diphenyl- p -terphenyl. *Macromolecules* 1998; 31: 522–529.
5. Liaw DJ, Wang KL, Huang YC, et al. Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications. *Prog Polym Sci* 2012; 37: 907–974.
6. Ghosh M. *Polyimides: Fundamentals and Applications*. CRC Press, 1996.
7. Hsiao S-H, Lin K-H. Polyimides derived from novel asymmetric ether diamine. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 2005; 43: 331–341.
8. Huang S-H, Hu C-C, Lee K-R, et al. Gas separation properties of aromatic poly(amide-imide) membranes. *Eur Polym J* 2006; 42: 140–148.
9. Robeson LM. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes. *J Memb Sci* 1991; 62: 165–185.
10. Robeson LM. The upper bound revisited. *J Memb Sci* 2008; 320: 390–400.
11. Ayala D. Gas separation properties of aromatic polyimides. *J Memb Sci* 2003; 215: 61–73.
12. Bernardo P, Drioli E, Golemme G. Membrane gas separation: A review/state of the art. *Ind Eng Chem Res* 2009; 48: 4638–4663.
13. Mathews AS, Kim I, Ha C-S. Synthesis, characterization, and properties of fully aliphatic polyimides and their derivatives for microelectronics and optoelectronics applications. *Macromol Res* 2007; 15: 114–128.
14. Likhatchev D. Polyimides and Other High Temperature Polymers. 2001, pp. 79–99.
15. Likhatchev, D. Vera-Graziano R. *Polymeric Materials Encyclopedia*. CRC Press, 1996, pp. 6275–6285.
16. Ballauff M. Stiff-Chain Polymers? Structure, Phase Behavior, and Properties. *Angew Chemie Int Ed English* 1989; 28: 253–267.
17. Cheng S-H, Hsiao S-H, Su T-H, et al. Novel Aromatic Poly(Amine-Imide)s Bearing A Pendent Triphenylamine Group: Synthesis, Thermal, Photophysical, Electrochemical, and Electrochromic Characteristics. *Macromolecules* 2005; 38: 307–316.
18. Zhuo L, Kou K, Wang Y, et al. Synthesis of soluble and thermally stable polyimides with phthalimide as pendent group from pyridine-containing triamine. *J Mater Sci* 2014; 49: 5141–5150.
19. Yi L, Li C, Huang W, et al. Soluble aromatic polyimides with high glass transition temperature from benzidine containing tert-butyl groups. *J Polym Res* 2014; 21: 572.
20. Kim SD, Lee S, Heo J, et al. Soluble polyimides with trifluoromethyl pendent groups. *Polymer (Guildf)* 2013; 54: 5648–5654.
21. Chen G, Pei X, Liu J, et al. Synthesis and properties of transparent polyimides derived from trans- and cis-1,4-bis(3,4-dicarboxyphenoxy)cyclohexane dianhydrides. *J Polym Res* 2013; 20: 159.

22. Belov N, Chatterjee R, Nikiforov R, et al. New poly(ether imide)s with pendant di-tert-butyl groups: Synthesis, characterization and gas transport properties. *Sep Purif Technol* 2019; 217: 183–194.
23. Liaw DJ, Hsu PN, Chen WH, et al. High glass transitions of new polyamides, polyimides, and poly(amide-imide)s containing a triphenylamine group: Synthesis and characterization. *Macromolecules* 2002; 35: 4669–4676.
24. Cheng Z, Xia Q, Wang X, et al. High organosolubility of novel asymmetric polyimides-containing benzimidazole rings. *High Perform Polym* 2013; 25: 929–937.
25. Steuer M, Hörth M, Ballauff M. Rigid rod polymers with flexible side chains. X. Thermotropic mesophases from aromatic stiff-chain polyamides bearing n-alkoxy side chains. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 1993; 31: 1609–1619.
26. Yao P, Gu J, Lei X, et al. Highly soluble and thermally stable copolyimides modified with trifluoromethyl and siloxane. *J Appl Polym Sci* 2015; 132: n/a-n/a.
27. Wilks BR, Chung WJ, Ludovice PJ, et al. Structural and free-volume analysis for alkyl-substituted palladium-catalyzed poly(norbornene): A combined experimental and monte carlo investigation. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 2006; 44: 215–233.
28. Thiruvassagam P, Venkatesan D. Synthesis and Characterization of Processable Aromatic Polyimides. *High Perform Polym* 2010; 22: 682–693.
29. Chung IS, Kim SY. Soluble Polyimides from Unsymmetrical Diamine with Trifluoromethyl Pendent Group. *Macromolecules* 2000; 33: 3190–3193.
30. Aguilar-Lugo, C. Perez-Martinez, A L. Guzman-Lucero, D. Alexandrova L. *High Performance Polymers – Polyimides Based – From Chemistry to Applications*. InTech, 2012.
31. Qiu Z, Chen G, Zhang Q, et al. Synthesis and gas transport property of polyimide from 2,2'-disubstituted biphenyltetracarboxylic dianhydrides (BPDA). *Eur Polym J* 2007; 43: 194–204.
32. Kaneda T, Katsura T, Nakagawa K, et al. High-strength–high-modulus polyimide fibers I. One-step synthesis of spinnable polyimides. *J Appl Polym Sci*. Epub ahead of print 1986. DOI: 10.1002/app.1986.070320121.
33. Dong J, Yin C, Luo W, et al. Synthesis of organ-soluble copolyimides by one-step polymerization and fabrication of high performance fibers. *J Mater Sci*. Epub ahead of print 2013. DOI: 10.1007/s10853-013-7576-2.
34. Clarizia G. Polymer-based membranes applied to gas separation: material and engineering aspects. *Desalination* 2009; 245: 763–768.
35. Shimazu A, Miyazaki T, Maeda M, et al. Relationships between the chemical structures and the solubility, diffusivity, and permselectivity of propylene and propane in 6FDA-based polyimides. *J Polym Sci Part B Polym Phys*. Epub ahead of print 2000. DOI: 10.1002/1099-0488(20001001)38:19<2525::AID-POLB40>3.0.CO;2-2.
36. White LS, Blinka TA, Kloczewski HA, et al. Properties of a polyimide gas separation membrane in natural gas streams. *J Memb Sci*. Epub ahead of print 1995. DOI: 10.1016/0376-7388(94)00313-N.
37. Koros WJ. Gas separation membranes: needs for combined materials science and processing approaches. *Macromol Symp* 2002; 188: 13–22.
38. Zhou L, Lü CZ, Bian SJ, et al. Pure hydrogen from the dry gas of refineries via a novel pressure swing adsorption process. *Ind Eng Chem Res*. Epub ahead of print 2002. DOI: 10.1021/ie020043j.
39. Zhao Y, Jung BT, Ansaloni L, et al. Multiwalled carbon nanotube mixed matrix membranes containing amines for high pressure CO₂/H₂ separation. *J Memb Sci* 2014; 459: 233–243.
40. Zhang M, Deng L, Xiang D, et al. Approaches to Suppress CO₂-Induced Plasticization of Polyimide Membranes in Gas Separation Applications. *Processes* 2019; 7: 51.

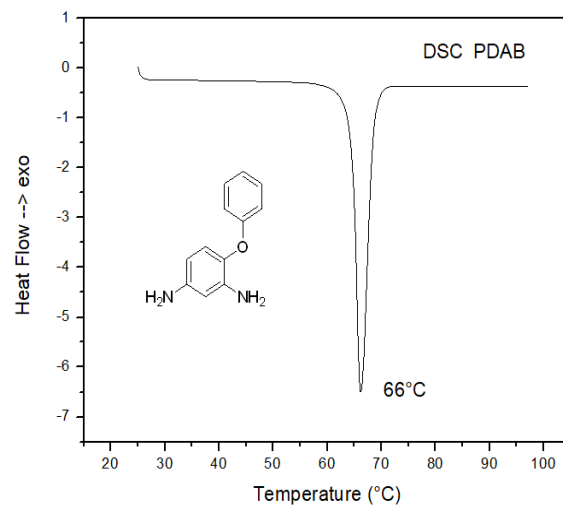
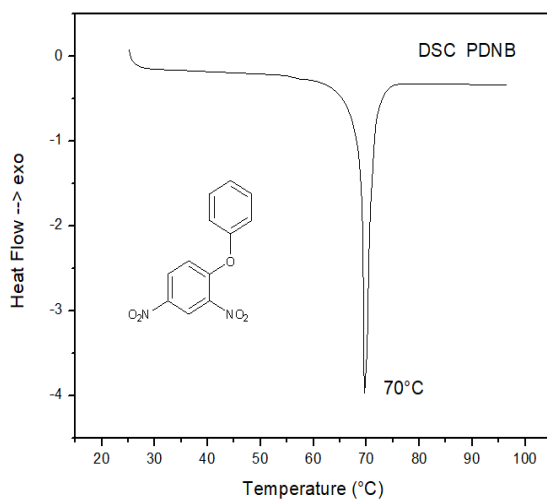
41. Cecopieri-Gómez ML, Palacios-Alquisira J, Domínguez JM. On the limits of gas separation in CO₂/CH₄, N₂/CH₄ and CO₂/N₂ binary mixtures using polyimide membranes. *J Memb Sci*. Epub ahead of print 2007. DOI: 10.1016/j.memsci.2007.01.034.
42. Laot CM, Marand E, Schmittmann B, et al. Effects of cooling rate and physical aging on the gas transport properties in polycarbonate. *Macromolecules*. Epub ahead of print 2003. DOI: 10.1021/ma021720o.
43. Paul, D. R.; Yampol'ski Y. In *Polymeric Gas Separation Membranes*. CRC Press London.
44. Baker RW, Low BT. Gas separation membrane materials: A perspective. *Macromolecules*. Epub ahead of print 2014. DOI: 10.1021/ma501488s.
45. Kothawade SS, Kulkarni MF, Kharul UK, et al. Synthesis, characterization, and gas permeability of aromatic polyimides containing pendant phenoxy group. *J Appl Polym Sci* 2008; 108: 3881–3889.
46. Shimazu A, Miyazaki T, Ikeda K. Interpretation of d-spacing determined by wide angle X-ray scattering in 6FDA-based polyimide by molecular modeling. *J Memb Sci* 2000; 166: 113–118.
47. Liu SL, Wang R, Liu Y, et al. The physical and gas permeation properties of 6FDA-durene/2,6-diaminotoluene copolyimides. *Polymer (Guildf)* 2001; 42: 8847–8855.
48. Paul DR, Pixton MR. Relationships Between Structure and Transport Properties for Polymers with Aromatic Backbones. In: *Polymeric Gas Separation Membranes*. Boca Raton: CRC Press, 2018, pp. 83–153.
49. Ordoñez MJC, Balkus KJ, Ferraris JP, et al. Molecular sieving realized with ZIF-8/Matrimid® mixed-matrix membranes. *J Memb Sci* 2010; 361: 28–37.
50. Li Y, Ding M, Xu J. Relationship between structure and gas permeation properties of polyimides prepared from oxydiphthalic dianhydride. *Macromol Chem Phys* 1997; 198: 2769–2778.
51. Yamamoto H, Mi Y, Stern SA, et al. Structure/permeability relationships of polyimide membranes. II. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 1990; 28: 2291–2304.
52. Sulub-Sulub R, Loria-Bastarrachea MI, Vázquez-Torres H, et al. Highly permeable polyimide membranes with a structural pyrene containing tert-butyl groups: Synthesis, characterization and gas transport. *J Memb Sci* 2018; 563: 134–141.
53. Schmaljohann D, Häußler L, Pötschke P, et al. Modification with alkyl chains and the influence on thermal and mechanical properties of aromatic hyperbranched polyesters. *Macromol Chem Phys* 2000; 201: 49–57.

8. Anexo 1

A 1.1 ¹H RMN de PDAB

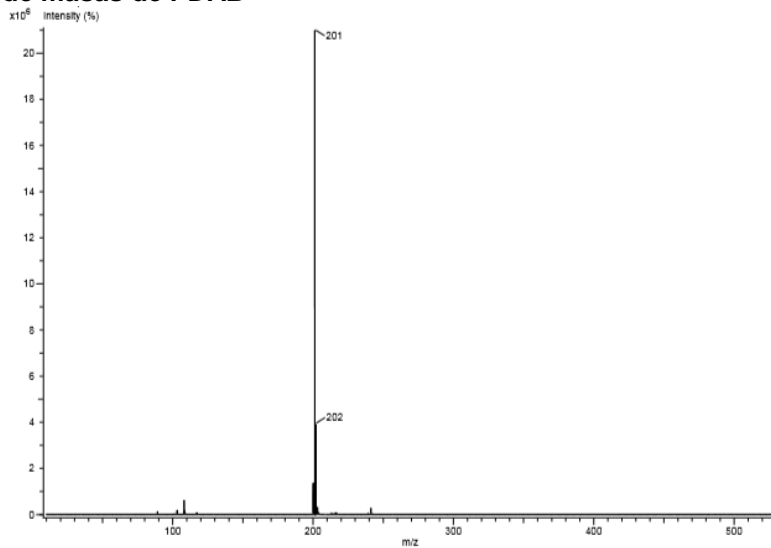


A 1.1.2. Termogramas de DSC de PDNB y PDAB

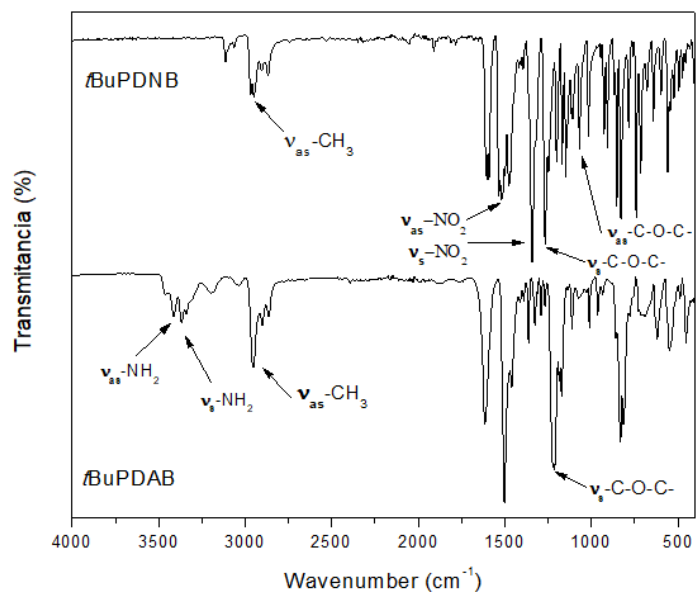


A

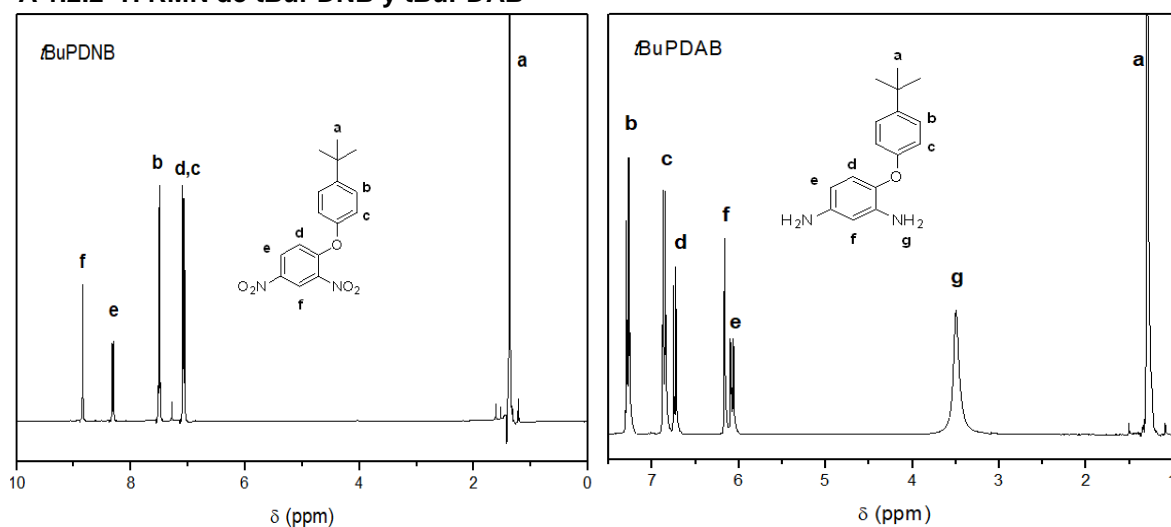
1.1.3. Espectro de masas de PDAB



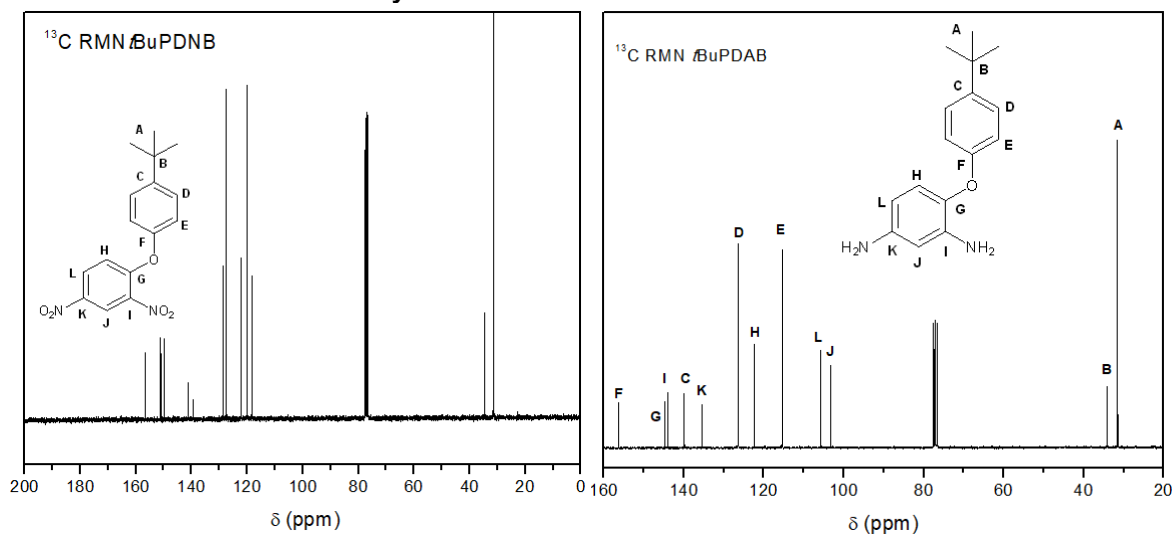
A 1.2.1. Espectro de IR-FT de *t*BuPDNB y *t*BuPDAB.



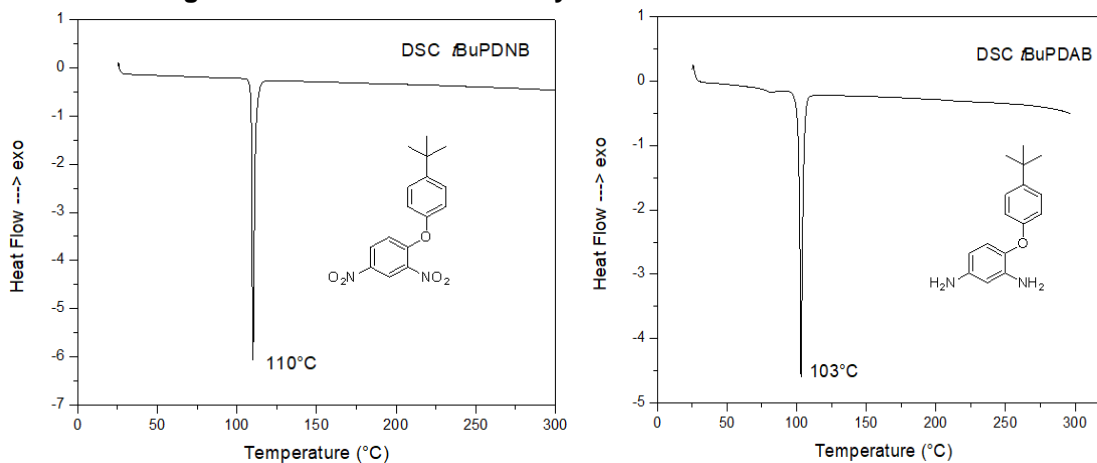
A 1.2.2 ¹H RMN de *t*BuPDNB y *t*BuPDAB



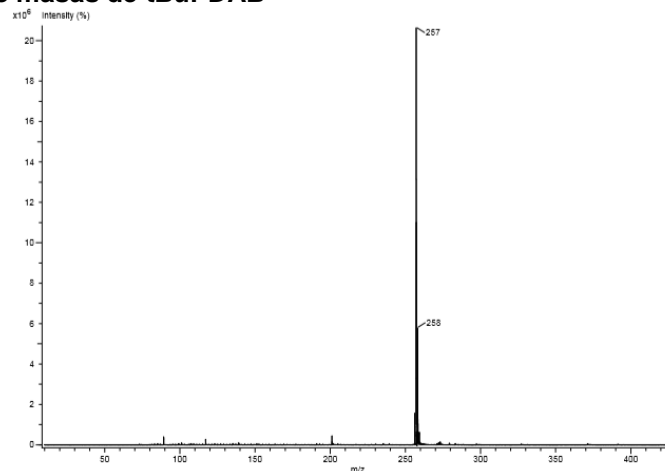
A 1.2.3. ¹³C RMN de *t*BuPDNB y *t*BuPDAB



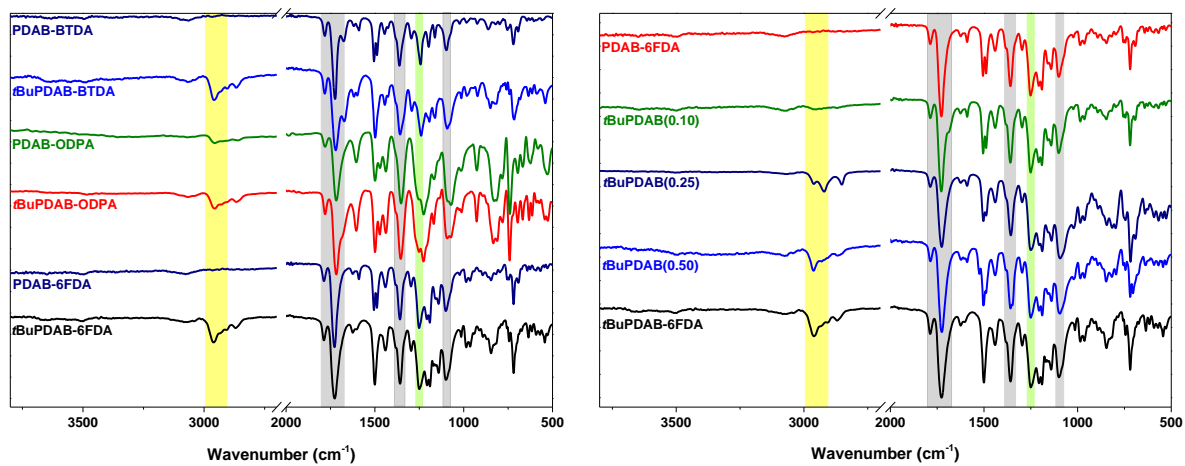
A 1.2.4. Termogramas de DSC de *t*BuPDNB y *t*BuPDAB



A 1.2.5. Espectro de masas de *t*BuPDAB



A 1.3. Espectros de infrarrojo de homo-PIs y co-PIs





Synthesis and properties of highly processable asymmetric polyimides with bulky phenoxy groups

High Performance Polymers
1–14

© The Author(s) 2019

Article reuse guidelines:

sagepub.com/journals-permissions

DOI: 10.1177/0954008319877455

journals.sagepub.com/home/hip



Mario Rojas-Rodríguez¹, Carla Aguilar-Lugo¹ , Angel E Lozano^{2,3,4},
Antonio Hernández², Enoc Mancilla-Cetina¹ and Larissa Alexandrova¹

Abstract

A series of new aromatic polyimides (PIs) and co-PIs containing bulky *tert*-butyl phenoxy group was synthesized by one-step high-temperature polycondensation of 1,3-diamino-4-(4'-*tert*-butylphenoxy)benzene (tBuPDAB) with different commercially available aromatic dianhydrides. The polymers were obtained in quantitative yields with inherent viscosities of 0.40–0.70 dL g⁻¹. They exhibited high thermal stability with 10% weight loss above 480°C and were cast in films with good mechanical properties capable to be tested as gas separation membranes. These PIs were compared with analogs bearing phenoxy group (PDAB). The incorporation of tBu improved the solubility of the PIs, their free volume fraction, *d*-spacing, and gas permeability coefficients in comparison with their analogs obtained from PDAB. The permeability enhancement was from 2.5 to 8 times depended on the gas tested. The PI, based on tBuPDAB and 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphtalic anhydride and, thus, containing two different bulky pendant groups, showed the highest gas permeability coefficient for CO₂ (58.3 Barrer) and moderate ideal selectivity to the gas pair CO₂/CH₄ ($\alpha = 18.0$).

Keywords

Polyimide, gas separation, membrane, polycondensation, bulky group

Introduction

Aromatic polyimides (PIs) are high-performance materials with outstanding temperature stability, excellent mechanical properties, and good dielectric strength.^{1–3} These properties make PIs suitable for application in microelectronics, coatings, high-modulus fibers, adhesives, and most recently as promising polymers for gas separation membranes due to their good transport properties for several gas pairs and film-forming ability.^{4–7} The development of advanced technologies requires high-performance polymers for use in especially harsh environments. Polymeric membranes for applications in gas separation have attracted a lot of attention in the last decade due to their high separation efficiency, low operating costs, ease of operation, and low carbon footprint.^{8–10} Additionally, the membrane technology is environmentally friendly and can be used alone or in combination with traditional technologies for the separation of several gases, such as O₂/N₂ for nitrogen generation and CO₂/CH₄ for natural gas purification.^{11,12} The successful application depends strongly on the properties of the membrane; in addition to being thermomechanically stable, polymeric membranes should also demonstrate high

permeability and selectivity. PIs exhibit some of the required properties for this use, but their main drawbacks remain the low processability and low permeability, although they possess high selectivity for most gas pairs of industrial interest. Low solubility and high melting points are associated with the rigidity of the imide fragment and the strong interchain interactions, which result in a dense molecular packing and stiffness of the main chains. Typical approaches to overcome these disadvantages are based on the structural modification of their monomers.

¹ Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Ciudad de México, México

² SMAP, UA-UVA_CSIC, Associated Research Unit to CSIC. Universidad de Valladolid, Facultad de Ciencias, Valladolid, Spain

³ Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, ICTP-CSIC, Madrid, Spain

⁴ IU CINQUIMA, Universidad de Valladolid, Valladolid, Spain

Corresponding authors:

Carla Aguilar-Lugo and Larissa Alexandrova, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Ciudad de México 04510, México.

Emails: carla.aguilar@iim.unam.mx; laz@unam.mx

These modifications include the introduction of flexible links ($-\text{O}-$, SO_2- , $-\text{CH}_2-$)^{13–15}; different types of pendant bulky groups such as phenyl, triptycene, adamantane, triphenyl, and *tert*-butyl^{16–22}; and non-coplanar^{23–25} moieties in the backbone. The gas permeability and selectivity are the key elements for the membrane performance. The former increases the productivity of the process, whereas the latter ensures the quality of the separation. Nevertheless, it is well-known that there is a trade-off between these two parameters as Robeson upper bound curve suggested.^{26,27} Recent studies have reported that it is possible to overcome this trade-off by designing chemical structures that enhance the fractional free volume (FFV).²⁸ The introduction of bulky pendant groups makes the structure more rigid and at the same time disrupts the chain packing, therefore increasing the FFV and improving gas permeability. In particular, it has been proved that PIs containing bulky *tert*-butyl groups (*t*Bu) had an improved solubility, high permeability, and moderated selectivity maintaining good thermal stability and mechanical properties.^{29–32}

Kothawade et al.³³ reported the synthesis of PIs containing pendant phenoxy group, with excellent thermal and reasonable gas transport properties. Based on this work, we have aimed to synthesize a new diamine containing additionally a bulky pendant *t*-butyl phenoxy group. We expected that the incorporation of this very bulky moiety would restrict the chain packing and, thus, improve the FFV and, as a consequence, the gas transport properties. This article describes the synthesis and characterization of PIs and co-PIs obtained from 1,3-diamino-4-(4'-*tert*-butylphenoxy)benzene (*t*BuPDAB) and commercial dianhydrides. A comparative study of the effect of the additional *t*Bu group on the thermal, structural, and gas transport properties has been performed.

Experiment

Materials

All reactants were purchased from Sigma Aldrich Química, S.A. de C.V. (Toluca, México). 1-Chloro-2,4-dinitrobenzene (97%), 4-*tert*-butylphenol (99%), phenol (99%), triethylamine (TEA 99%), pyridine (Py 99.8%), ethanol, 2-isopropanol, acetone, hydrazine monohydrate (98%), palladium 10 wt% on activated carbon, *N*-methyl-2-pyrrolidinone (NMP), diethyl ether, and nitrobenzene (99%) were used without further purification. 3,3',4,4'-Benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA) and 4,4'-oxydiphtalic dianhydride (ODPA) were recrystallized from acetic anhydride before used. 4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphtalic anhydride (6FDA) was sublimated at 1×10^{-5} torr pressure and 200°C prior use.

Synthesis of 1,3-dinitro-4-phenoxybenzene (PDNB)

For this synthesis, 5.0 g (24.7 mmol) of 1-chloro-2,4-dinitrobenzene and 2.3 g (24.7 mmol) of phenol and 40 mL of acetone were placed in a two-necked flask under N_2 atmosphere. The flask was immersed into a preheated oil bath at 70°C and the mixture was stirred for 10–15 min until it became homogeneous, and then, 3.4 mL (24.7 mmol) of TEA and 0.34 mL (4.2 mmol) of pyridine (10% v/v to TEA) were added. The reaction mixture was kept under reflux for 48 h, then, the insoluble salt formed was filtered out, and the resultant solution was concentrated in a rotary evaporator before pouring into cold methanol. The product precipitated as pale-yellow crystals, which were separated by filtration, washed carefully with methanol, and dried in vacuum. The yield of 90% was obtained on separated product. M.P. = 70°C. Fourier transform infrared (FTIR): $\nu_{\text{as}}(-\text{NO}_2) = 1536$, $\nu_{\text{s}}(-\text{NO}_2) = 1339$; $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O}-\text{C}) = 1193$, $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O}-\text{C}) = 1064$; $\nu(\text{C}-\text{N}) = 896 \text{ cm}^{-1}$. Proton nuclear magnetic resonance (¹H NMR) (400 MHz, CDCl_3) δ 8.86 (d, $J = 2.8$ Hz, 1 H), 8.33 (dd, $J = 9.3, 2.8$ Hz, 1 H), 7.51 (m, 2 H), 7.37 (m, 1 H), 7.17 (m, 2 H), and 7.05 (d, $J = 9.3$ Hz, 1 H).

Synthesis of 1,3-diamino-4-phenoxybenzene (PDAB)

A two-neck flask was charged with 5.0 g (19.2 mmol) of PDNB, 70 mL of ethanol, and 0.5 g of 10% palladium on carbon (Pd/C). The reaction mixture was heated to 80°C and 19 mL of hydrazine monohydrate was added dropwise. After this, the reaction was maintained under reflux for 24 h. The residues of Pd/C catalyst were filtered out from the hot solution, and then, it was precipitated in 500 mL of cold water to obtain a crude product. The product was separated by filtration and recrystallized from ether to afford white crystals. 70% yield (on a separated product), M.P. = 66°C. FTIR: $\nu_{\text{as}}(-\text{NH}_2) = 3377$, $\nu_{\text{s}}(-\text{NH}_2) = 3296$; $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O}-\text{C}) = 1213$; $\nu(\text{C}-\text{N}) = 1324 \text{ cm}^{-1}$. H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.31 (dd, $J = 8.6, 7.4$ Hz, 2 H), 7.04 (t, $J = 7.4$ Hz, 1 H), 6.97 (m, 2 H), 6.78 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H), 6.17 (d, $J = 2.6$ Hz, 1 H), 6.11 (dd, $J = 8.5, 2.6$ Hz, 1 H), 3.59 (s, 4 H). MS: (DART+ m/z) 201 [M+].

Synthesis of 1-(4-*tert*-butylphenoxy)-2,4-dinitrobenzene (*t*BuPDNB)

This compound was prepared from 4-*tert*-butylphenol using a similar procedure as described for PDNB. The differences were the molar relation between TEA and pyridine, which was 1:1 and the use of isopropyl alcohol instead of methanol for the recrystallization. Yellow crystals, 91% yield, M.P. = 110°C. FTIR: $\nu_{\text{as}}(-\text{NO}_2) = 1534$, $\nu_{\text{s}}(-\text{NO}_2) = 1342$; $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O}-\text{C}) = 1266$, $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O}-\text{C}) = 1067$; $\nu(\text{C}-\text{N}) = 852 \text{ cm}^{-1}$. ¹H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.84 (d, $J = 2.6$ Hz, 1 H), 8.34–8.27 (m, 1 H), 7.50

(d, $J = 5.6$ Hz, 2 H), 7.12–7.06 (m, 2 H), 7.06 (d, 1 H), 1.37 (s, 9 H). ^{13}C NMR (76 MHz, CDCl_3) δ 156.58, 151.06, 149.83, 141.16, 139.35, 128.73, 127.59, 122.07, 120.06, 118.23, 34.67, 31.40.

Synthesis of 1,3-diamino-4-(4'-tert-butylphenoxy)benzene (tBuPDAB)

This compound was synthesized from tBuPDNB by the same procedure used for PDAB. The crude product was purified using a basic aluminum oxide column with a mixture of ethyl acetate: hexane (70:30 v/v) as eluent. The solution was concentrated in a rotary evaporator to give white crystals under cooling. 92% yield, M.P. = 103°C. FTIR: $\nu_{\text{as}}(-\text{NH}_2) = 3414$, $\nu_{\text{s}}(-\text{NH}_2) = 3367$; $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O}-\text{C}) = 1211$; $\delta(\text{C}-\text{N}) = 1615$, $\nu(\text{C}-\text{N}) = 1212$ cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.33–7.26 (m, 2 H), 6.91–6.85 (m, 2 H), 6.76 (d, $J = 8.4$ Hz, 1 H), 6.19 (d, $J = 2.6$ Hz, 1 H), 6.10 (dd, $J = 8.4, 2.6$ Hz, 1 H), 3.51 (s, 4 H), 1.32 (s, 9 H). ^{13}C NMR (76 MHz, CDCl_3) δ 156.26, 144.64, 143.95, 139.83, 135.38, 126.39, 122.30, 115.36, 105.81, 103.20, 34.18, 31.55. MS: DART+ m/z 257 [M+].

Synthesis of PIs and co-PIs derived from PDAB and tBuPDAB

The polymers were synthesized using one-step polycondensation as described below. A three-necked flask, equipped with a magnetic stirrer, was charged with 4.0 mmol of diamine (i.e. PDAB, tBuPDAB, or a mixture of both) and half of the solvent (nitrobenzene) necessary for a concentration of 20% solids. The mixture was stirred at room temperature under N_2 atmosphere until the diamine was completely dissolved. Subsequently, a stoichiometric amount of the selected dianhydride (ODPA, BTDA, or 6FDA) and the remaining solvent were added to the solution. The flask was immersed in a preheated oil bath at 190°C under intensive stirring and N_2 flow for 6 h. The resulting viscous polymer solution was precipitated in methanol, then filtered off, dissolved in NMP, and again precipitated in methanol to eliminate most of nitrobenzene. Polymer was then dried at 80°C under reduced pressure for 24 h. For co-PIs, the naming convention is tBuPDAB followed by the mole fraction of tBuPDAB used in the copolymer synthesis. For example, tBuPDAB (0.5) refers to a co-PI prepared with 50 mol% of tBuPDAB-6FDA and 50 mol% of PDAB-6FDA.

Films were cast onto a clean, flat, and leveled glass plate from 10 wt% PI solutions in NMP, filtered through a 3.1- μm glass fiber syringe filter. The solvent was removed using stepwise heating to 60°C, then the film was peeled off from the glass plate, rinsed with deionized water, and dried in a vacuum oven for 5 h at 120°C and 12 h at 180°C.

Solvent removal was confirmed by thermogravimetric analysis. Film thicknesses were in a range of 45–70 μm .

Characterizations

^1H and ^{13}C NMR spectra were recorded on Bruker Advance III HD 400 at 400 MHz (Bruker Mexicana S.A. de C.V., México). A Bruker Alpha-P infrared spectrometer (Billerica, Massachusetts, USA) was used to obtain FTIR spectra of the PI films. MS spectra were obtained with JEOL AccuTOF: JMS-T100LC (Jeol de Mexico, S.A. de C.V., Mexico). Inherent viscosities (η_{inh}) were determined in 0.5 g dL^{-1} NMP solutions using a Cannon Ubbelohde viscometer No. 100 L161 (State College, Pennsylvania, USA) at 30°C. The glass transition temperature (T_g) of the polymers was measured on a DSC Q2000 calorimeter of T.A. Instruments (New Castle, Delaware, USA) at 20°C min^{-1} under N_2 atmosphere. The melting points (T_m) were obtained at 10°C min^{-1} under N_2 atmosphere. Thermogravimetric analysis was performed on a TA Instruments (New Castle, Delaware, USA) Q5000 by Hi-Res method under N_2 atmosphere at a heating rate of 20°C min^{-1} . Wide-angle X-ray scattering (WAXS) measurements were performed on a Bruker D8 advanced X-ray diffractometer (Bruker Mexicana S.A. de C.V., México) (Ni-filtered copper K_α radiation graphite monochromator). The average d -spacing was obtained from the Bragg's equation:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

where d is the d -spacing, θ is the scattering angle, and n is an integer number related to the Bragg order.

Densities were measured in a jacketed density gradient column filled with a well-degassed aqueous potassium iodide solution at $23.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Each dried polymer sample was first wetted in the low-density solution and then transferred to the column. Two samples of each material were used to determine the density. Although they passed rapidly through the column, the measurements were performed after 12 h to ensure that the equilibrium was established.

The density data were applied to evaluate chain packing using the FFV, which was calculated using the following relation:

$$\text{FFV} = \frac{V_e - 1.3V_w}{V_e} \quad (2)$$

where V_e is the polymer specific volume and V_w is the van der Waals volume, which was obtained by molecular modeling applying the semiempirical method Austin model 1 (AM1) in the Hyperchem computer program, version 8.0.

Gas permeability and diffusion were determined in a gas permeation cell of the constant volume. All gases had purities >99.99% and were obtained from Praxair México, D. de R.L. de C.V. Gas permeability coefficients were determined under steady-state conditions at 3 atm upstream pressure.³⁴ The measurements were performed at 30°C for each pure gas. Permeability values for the polymers were

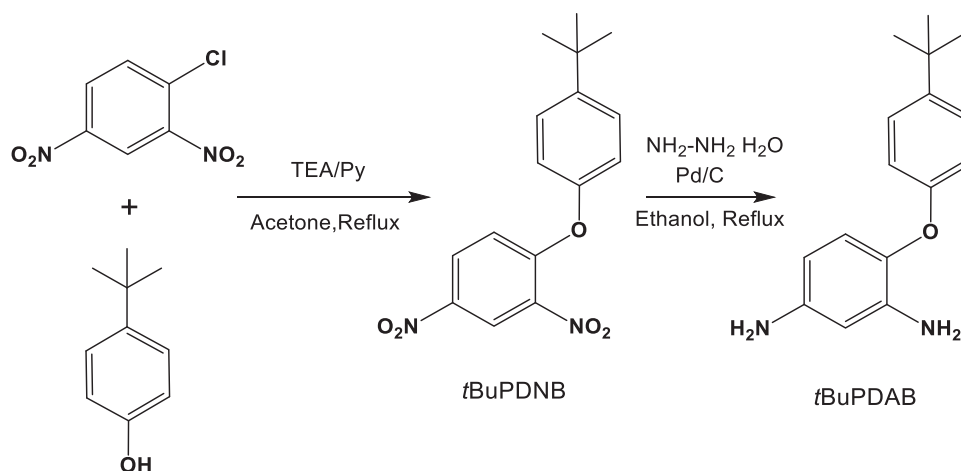


Figure 1. Synthesis of *t*BuPDAB. *t*BuPDAB: 1,3-diamino-4-(4'-*tert*-butylphenoxy)benzene.

calculated from the slope of downstream pressure versus time curve ($dp(t)/dt$) when steady-state conditions had been achieved, according to the expression:

$$P = \frac{273}{76} \frac{Vl}{ATp_o} \frac{dp(t)}{dt} \quad (3)$$

where A (cm^2), V (cm^3), and l (cm) are, respectively, the effective area, the downstream volume, and the thickness of the film; T is the temperature in K, and p_o (cmHg) the pressure of the feed gas in the upstream chamber. P is usually expressed in Barrer [$1 \text{ Barrer} = 10^{-10} (\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm})/(\text{cm}^2\text{s}\text{cmHg})$]. The ideal selectivity for a gas pair was calculated by taking the ratio of their gas permeances:

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (4)$$

where P_A and P_B are the permeability coefficients of pure gases A and B , respectively.

The gas diffusivity coefficients for each gas (D) were estimated from the time-lag data (θ) using the following equation:

$$D = \frac{l^2}{6\theta} \quad (5)$$

where l is the film thickness.

Apparent solubility coefficients for each gas (S) were obtained from the following expression:

$$S = \frac{P}{D} \quad (6)$$

where P is the permeability coefficient for each gas.

Results

Monomer synthesis

The new diamine monomer, *t*BuPDAB, was synthesized in a two-step method (Figure 1). At first, *t*BuPDNB was

obtained by condensation of 1-chloro-2,4-dinitrobenzene and 4-*tert*-butylphenol using trimethylamine as a Lewis base. Subsequently, catalytic reduction of *t*BuPDNB with hydrazine monohydrate and 10% Pd/C as catalyst produced after purification by column chromatography, a high purity monomer in a 90% yield. For comparative purpose, PDAB diamine, which did not contain *t*Bu group, was also synthesized using a similar procedure. Structures of the diamines and synthetic intermediates were confirmed by FTIR, ^1H , ^{13}C NMR, and mass spectroscopy, as described in the experimental section. FTIR spectra for both dinitro intermediaries showed characteristic absorption bands around 1535 and 1340 cm^{-1} corresponding to asymmetric and symmetric $-\text{NO}_2$ stretching vibrations.³³ They also presented the representative bands at 1200 and 1065 cm^{-1} , due to C–O–C and 860 cm^{-1} agreeing with the aromatic C–N stretching vibration. After reduction, the NO_2 bands completely disappeared and the distinctive absorption bands of N–H stretching appeared at 3350 and 3300 cm^{-1} .³³ The presence of *t*Bu substituent in the synthesized compounds manifested by band at 2960 cm^{-1} typical for CH stretching vibration of aliphatic compounds³⁵ (Figure 2). The ^1H NMR also confirmed the structure of the dinitro compounds; both spectra showed the expected signals and integration ratios. The major difference between them is a singlet at 1.37 ppm corresponding to the protons in *t*Bu moiety presented in *t*BuPDNB compound. The ^1H NMR spectra of the diamines were also congruent with the expected structures, including a broad signal at 3.50 ppm due to diamine protons. Figure 3 shows the ^1H and ^{13}C NMR spectra of novel *t*BuPDAB and the signal assignments. All signals showed the expected multiplicity and integration values.

Synthesis and properties of PIs

Synthesis and characterization of PIs. A new series of PIs containing 4-*t*-butyl phenoxy group was prepared from

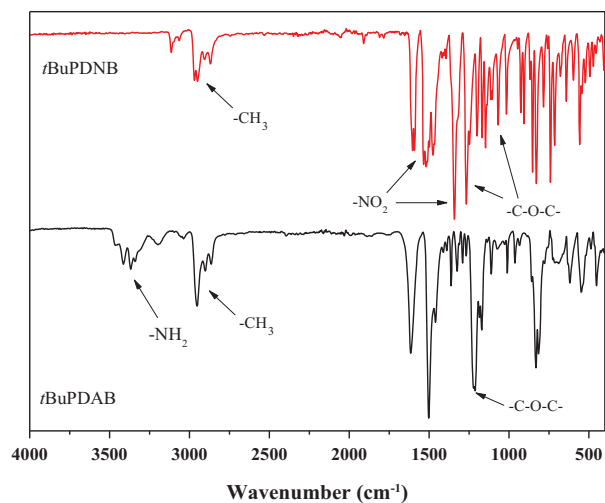


Figure 2. FTIR spectra of *t*BuPDNB and *t*BuPDAB. *t*BuPDAB: 1,3-diamino-4-(4'-*tert*-butylphenoxy)benzene; *t*BuPDNB 1-(4-*tert*-butylphenoxy)-2,4-dinitrobenzene; FTIR: Fourier transform infrared.

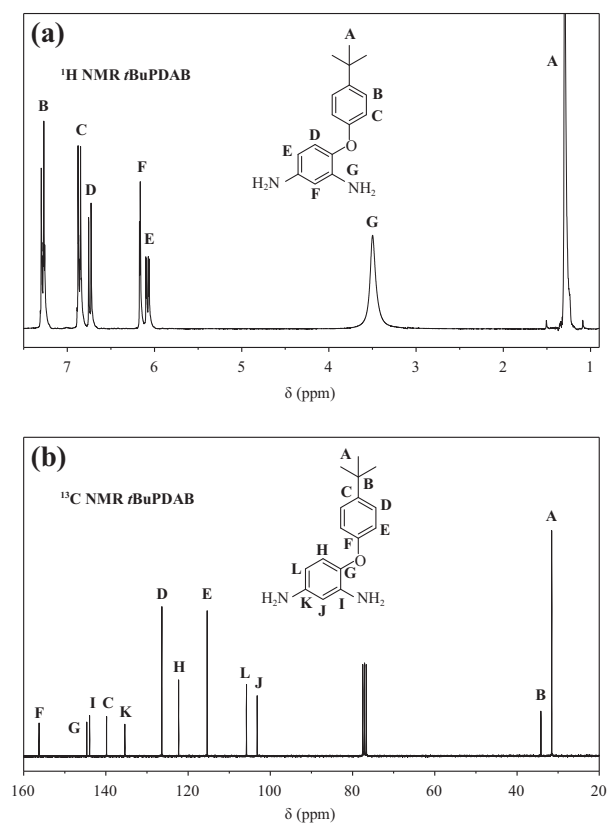


Figure 3. (a) ^1H and (b) ^{13}C NMR spectra of *t*BuPDAB (CDCl_3). *t*BuPDAB: 1,3-diamino-4-(4'-*tert*-butylphenoxy)benzene; NMR: nuclear magnetic resonance.

*t*BuPDAB and/or PDAB diamines and aromatic dianhydrides, such as OPA, BTDA, and 6FDA using a one-step polycondensation method in nitrobenzene at 190°C .

Our previous studies have demonstrated that this method is less sensitive to the stoichiometry of reagents than the more traditional two-step synthesis and, additionally, resulted in easier soluble and higher molecular weight polymers.^{36,37} The reactions proceeded homogeneously without gelation or precipitation affording viscous polymer solution in 5–6 h. Co-PIs with different content of *t*BuPDAB were synthesized using only 6FDA dianhydride, since PIs from this dianhydride were known to have better transport properties.³⁸ These co-PIs were named according to the mole fraction of *t*BuPDAB used in their syntheses. For example, *t*BuPDAB (0.5) refers to a co-PI prepared with 50% mol of *t*BuPDAB and 50% mol of PDAB. The chemical structure of the polymers and the scheme of their preparation are shown in Figure 4. The structures of the PIs were confirmed by FTIR and NMR spectroscopies. The FTIR spectra of the obtained PIs are depicted in Figure 5. All samples exhibited the distinctive absorptions associated to the formation of the imide ring: the asymmetric and symmetric stretching vibration bands of $\text{C}=\text{O}$ at 1780 and 1725 cm^{-1} , the stretching of $\text{C}-\text{N}$ at 1370 cm^{-1} , the transverse stretching of $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ group at 1100 cm^{-1} , and out-of-plane bending of $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ groups at 720 cm^{-1} .³⁵ The absence of bands from poly(amic acid) precursors, such as $\text{N}-\text{H}$ stretching at 3400 cm^{-1} and acidic $\text{C}=\text{O}$ vibration at $1680\text{--}1670\text{ cm}^{-1}$, corroborated the process of complete imidization under the polymerization conditions.³⁹ Additionally, the other characteristic bands assigned to the structural features of the formed polymers, such as absorptions at 2960 and 1245 cm^{-1} , due to $\text{C}-\text{H}$ stretching of the alkyl and ether groups, respectively, were observed in the spectra.⁴⁰ As expected, the intensity of the alkyl band gradually grows with the increase of the *t*BuPDAB content in the co- and homo-6FDA-based PIs. Since the PIs were readily soluble in various organic solvents, ^1H and ^{13}C NMR solution spectroscopies were also used for their characterizations. Figures 6 and 7 display spectra of PIs of 6FDA series. The ^1H -NMR spectra of both homo- and one co-PIs are shown in Figure 6. The signals are broader than even usually noted for polymer structures and overlapped with each other that makes their precise assignments difficult. All polymers display the aromatic proton signals between 7.0 ppm and 8.1 ppm and polymers containing *t*-butyl groups present a singlet at 1.3 ppm. The ^{13}C NMR spectra of *t*BuPDAB and PDAB homo-PIs exhibited numerous signals, which were also hard to ascribe. However, the simple attached proton test (APT) experiments allowed to clarify the situation. As can be seen from Figure 7, the polymers turned out to be completely asymmetrical that manifested by the appearance of four signals from $\text{C}=\text{O}$ of imide cycles in the area between 166 ppm and 165 ppm. The total number of quaternary and CH carbons presented in the aromatic area of spectra also coincides with such asymmetry. Too broad signals observed in ^1H NMR spectra of the homopolymers may be explained by the absence of

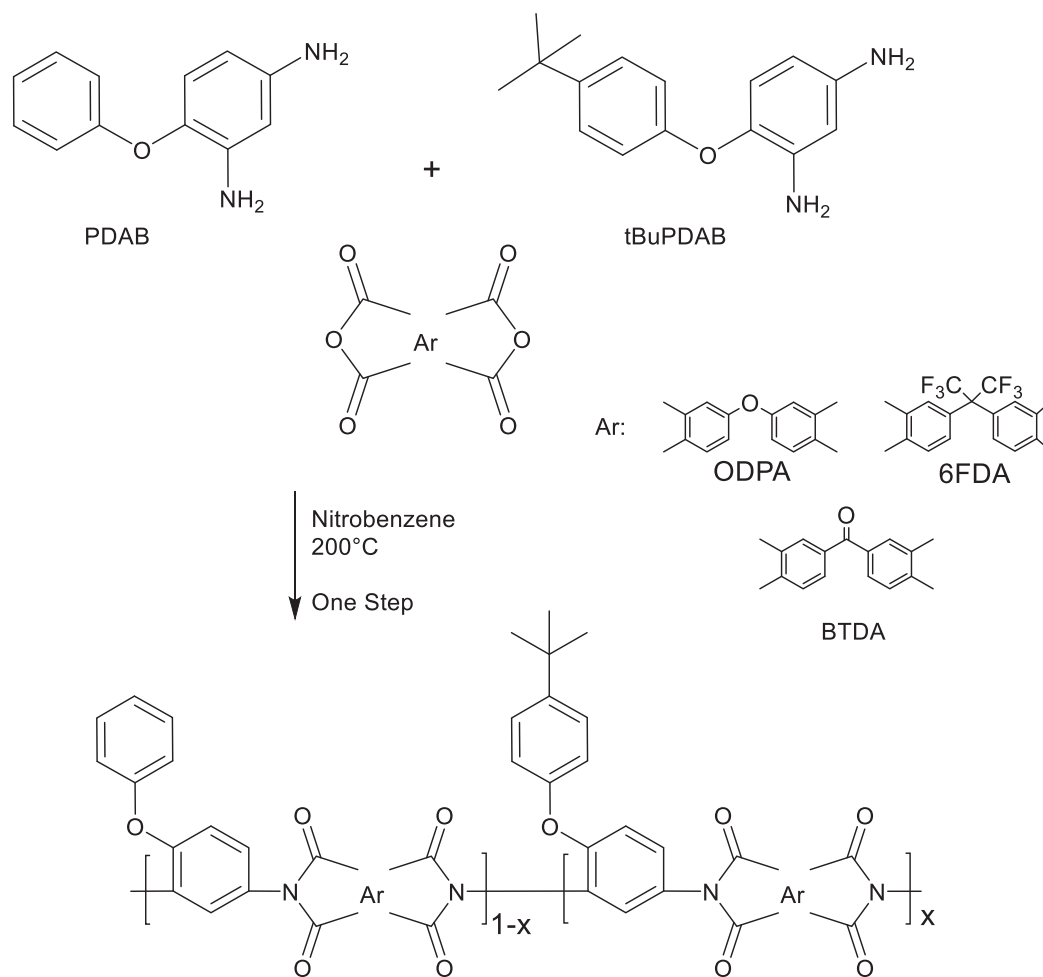


Figure 4. Scheme of synthesis and structures of PIs and co-Pis obtained. PI: polyimide; co-PI: copolyimide.

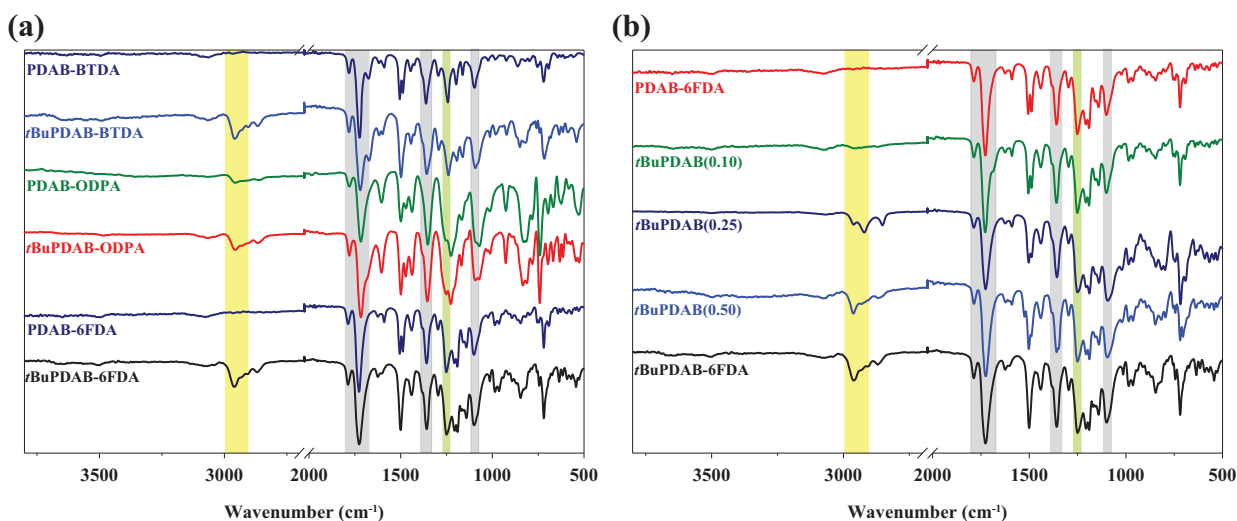


Figure 5. FTIR spectra of *t*BuPDAB- and PDAB-based polyimides. (a) Homopolyimides, (b) Copolyimides. *t*BuPDAB: 1,3-diamino-4-(4'-*tert*-butylphenoxy)benzene; FTIR: Fourier transform infrared.

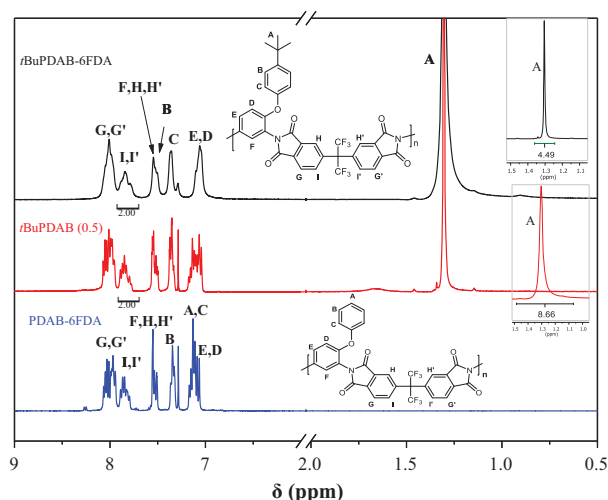


Figure 6. ^1H NMR spectra of 6FDA polyimides: *t*BuPDAB and PDAB homo-PIs; and *t*BuPDAB(0.5) co-PI (400 MHz, CDCl_3). *t*BuPDAB: 1,3-diamino-4-(4'-*tert*-butylphenoxy)benzene; PI: polyimide; co-PI: copolyimide; 6FDA: 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphtalic anhydride. ^1H NMR: proton nuclear magnetic resonance.

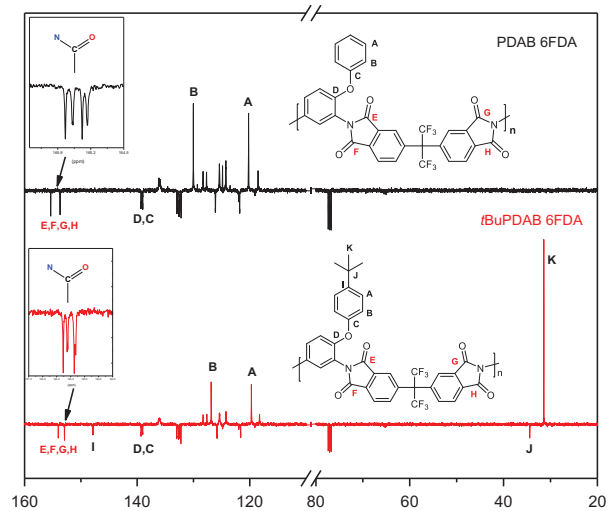


Figure 7. ^{13}C APT spectra of *t*BuPDAB-6FDA and PDAB-6FDA homoPIs (400 MHz, CDCl_3). *t*BuPDAB: 1,3-diamino-4-(4'-*tert*-butylphenoxy)benzene; 6FDA: 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphtalic anhydride.

equivalent protons in the main polymer chain. The assignments of the ^1H NMR spectra given in Figure 6 were made based on Shoolery rules for aromatic compounds and taken into account that the resonances corresponding to the hydrogens from the diamine fragments shifted upfield relative to those from the 6FDA fragment. The absence of signal from N–H protons together with only one signal from *t*Bu proved complete imidization process during the polymer syntheses.

It is known that aromatic PIs usually have low solubility because aromatic rings give rise to high polarity and high

internal molecular association forces. However, all PIs in this study exhibited very good solubility at room temperature and not only in polar aprotic solvents, such as NMP, *N,N*-dimethylformamide (DMF), *N,N*-dimethylacetamide (DMAc), or in *m*-cresol, but they were also readily soluble in chloroform and tetrahydrofuran (THF), with exception of the BTDA based. This is owing to the presence of bulky pendant groups (phenoxy and *t*Bu-phenoxy) in both diamines, which disrupts the intermolecular attraction forces in the polymer and consequently allows solvent molecules find an easier solvation pathway. The behavior of the PIs was similar, however, for polymers with the high proportion of *t*BuPDAB, it took less time to solubilize than the ones with only PDAB. Both diamines have bulky groups, but the extra *t*Bu in *para* position in the *t*BuPDAB diamine conferred an extra hindrance for the chain packing and led to enhanced solubility of these polymers.

The inherent viscosity values of these homo- and co-PIs were rather moderate between 0.40 and 0.70 dL g^{-1} (the lowest value of 0.41 and highest one of 0.68 belonged to *t*BuPDAB-BTDA and PDAB-ODPA, respectively). Nevertheless, it was enough to prepare films with good mechanical properties by solution casting: tensile strength ranged from 80 MPa to 130 MPa, Young's moduli were also high of 2.4–3.1 GPa, and only values of elongation at brake were a little lesser of 5–8%.

Thermal properties of PIs. Relevant thermal properties of the synthesized PIs and co-PIs, as evaluated by differential scanning calorimetry (DSC) and thermal gravimetric analysis (TGA), are summarized in Table 1. The polymers exhibited T_g values from 250°C to 285°C. Rigidity of the dianhydride fragment increases the T_g . Bridging groups, like (–O–, –(C = O)–) presented in ODPa and BTDA, facilitate bond rotation and reduce T_g , otherwise, bulky groups like –C(CF₃)– restrict the segmental mobility leading to an increase in T_g . As well, a large decrease in T_g can be observed for PIs based on *t*BuPDAB in comparison with their PDAB analogs. Although both diamines have bulky pendant groups, the presence of *t*Bu group in *para* position to the phenoxy can introduce an extra hindrance that reduced the chain packing. It is known^{41–43} that bulkiness of the pendant substituents leads to chain separation, thus decreasing the intermolecular forces and, as a consequence, diminishing the T_g values. The TGA curves determined under N_2 atmosphere to 800°C for the PIs are shown in Figure 8. Figure 8(a) displays the TGA curves of all synthesized homo-PIs, while Figure 8(b) shows the tendency in thermodegradation within the 6FDA series for better visualization of the effect of *t*Bu groups in the polymer. All polymers had good thermal stability; the decomposition started above 430°C for all PIs, except those containing ODPa fragments, with a 10% weight loss above 490°C and a char yield around 52 wt% at 700°C. PDAB-BTDA and PDAB-6FDA homo-PIs were the most thermostable

Table 1. Physical properties of PIs and co-PIs considered in this study.

Polymer	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{10\%}^a$ ($^{\circ}\text{C}$)	Density (g cm^{-3})	V_w ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	FFV	d -Spacing (nm)
<i>t</i> BuPDAB-6FDA	256	501	1.320	0.466	0.201	0.585
<i>t</i> BuPDAB (0.50)	267	509	1.377	0.456	0.185	0.580
<i>t</i> BuPDAB (0.25)	281	513	1.384	0.450	0.190	0.571
<i>t</i> BuPDAB (0.10)	287	523	1.411	0.447	0.1808	0.564
PDAB-6FDA	286	526	1.418	0.444	0.1810	0.552
<i>t</i> BuPDAB-ODPA	223	490	1.277	0.520	0.136	0.522
PDAB-ODPA	258	504	1.352	0.501	0.120	0.516
<i>t</i> BuPDAB-BTDA	250	494	1.260	0.517	0.155	0.562
PDAB-BTDA	275	534	1.349	0.493	0.135	0.546

*t*BuPDAB: 1,3-diamino-4-(4'-*tert*-butylphenoxy)benzene; 6FDA: 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphtalic anhydride; ODPA: 4,4'-oxydiphtalic dianhydride; PI: polyimide; co-PI: copolyimide.

^aDecomposition temperature at 10% weight loss under N_2 atmosphere.

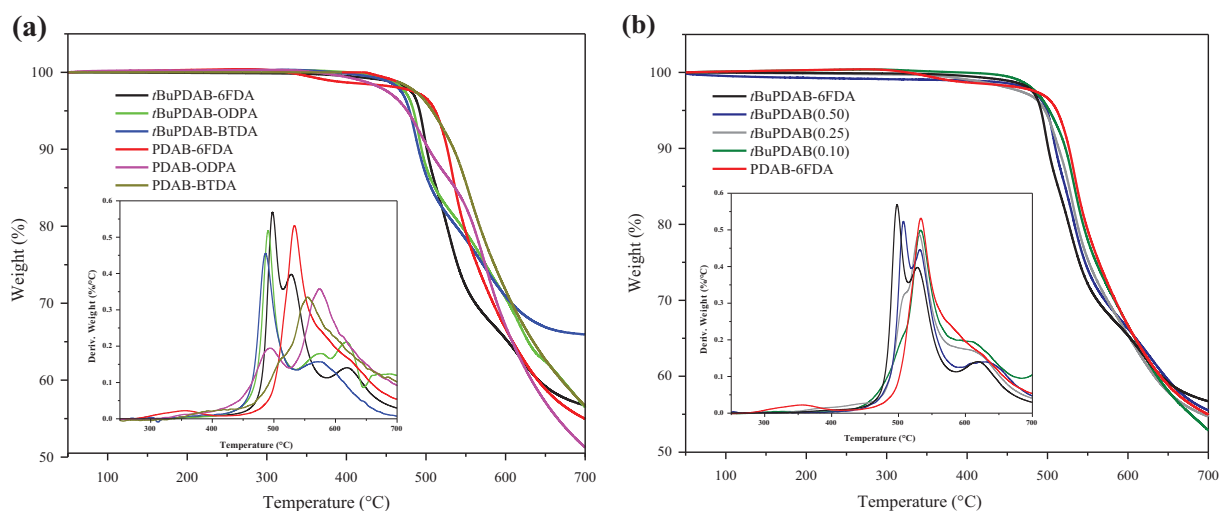


Figure 8. TGA curves of polymers considered in this study: (a) *t*BuPDAB- and PDAB-based homo-PIs and (b) 6FDA homo- and co-PIs. *t*BuPDAB: 1,3-diamino-4-(4'-*tert*-butylphenoxy)benzene; 6FDA: 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphtalic anhydride; PI: polyimide; co-PI: copolyimide.

with 10% weight loss temperatures of 534 $^{\circ}\text{C}$ and 526 $^{\circ}\text{C}$, respectively. As mentioned above, the less thermostable were PIs based on ODPA probably because of the ether bridging bond; their decomposition started above 410 $^{\circ}\text{C}$ and 10% weight loss temperature was found at 490 $^{\circ}\text{C}$. Being compared with PDAB-PIs, their *t*BuPDAB analogs demonstrated slightly lower thermostability. However, the differential TGA curves displayed in the insets of Figure 8 exhibited an essential difference in their thermodegradations. The polymers containing *t*BuPDAB showed well-defined first decomposition step peaked at approximately 490 $^{\circ}\text{C}$, while most of PIs obtained with pure PDAB presented much higher temperature decompositions with the exception of PDAB-ODPA. This PI showed the degradation peak at 490 $^{\circ}\text{C}$ too that may be associated with the presence of the ether bonds in the main polymer chain. Even so, the first decomposition peak was much more pronounced in the case of *t*BuPDAB-ODPA polymer (inset in Figure 8(a)). Thus, the low-temperature degradation step

was noted for all PIs containing *t*BuPDAB units. Unfortunately, even in the case of the most thermostable BTDA- and 6FDA-based PIs, the two steps were quite close to each other to evaluate precise amount of mass lost in the first decomposition, but estimation showed about 10% loss of mass that roughly coincides with the mass of *t*Bu units in *t*BuPDAB-BTDA and *t*BuPDAB-6FDA PIs. Additionally, as one can conclude from inset in Figure 8(b), within 6FDA family PIs containing *t*BuPDAB exhibited two decomposition steps, while PIs from PDAB showed only one step. Moreover, the first degradation peak gradually decreased with the decrease in the amount of *t*Bu groups in the polymer. Thus, the low-temperature decomposition step has rather been associated with the loss of the *t*Bu units. The higher temperature degradation step can be ascribed to the main chain polymer degradation.

Structural features of PIs. WAXS patterns of polymers are compared in Figure 9. All samples were amorphous and

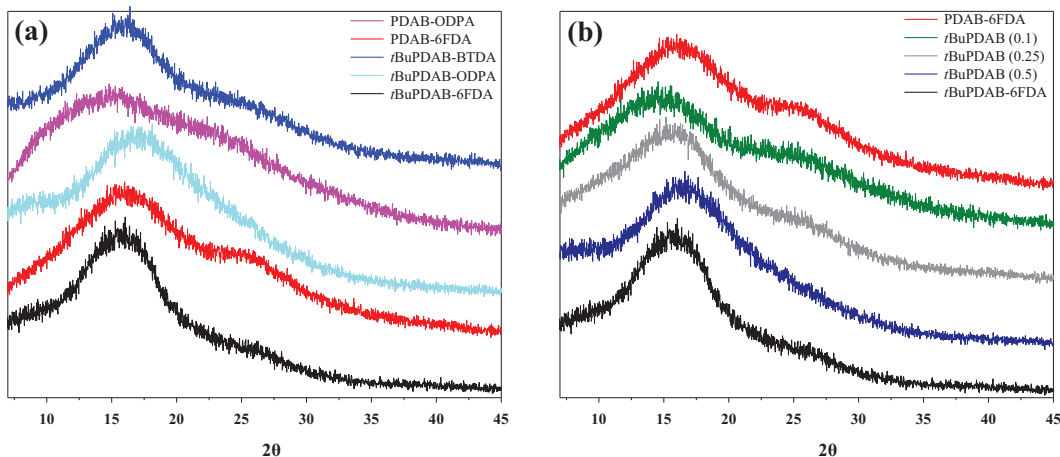


Figure 9. WAXD patterns of membranes of: (a) *t*BuPDAB- and PDAB-based polyimides and (b) copolyimides. *t*BuPDAB: 1,3-diamino-4-(4'-*tert*-butylphenoxy)benzene; WAXD: wide-angle X-ray diffraction.

showed a broad scattering pattern with a single maximum at 2θ values between 15° and 17° . The amorphous nature of these PIs can be attributed to the presence of the noncoplanar phenoxy group and their asymmetry, which disturbs the packing of the polymer chains. Table 1 presents the values of the most probable intersegmental distance (d -spacing) calculated from the maximum in the diffractogram using the Bragg equation (equation (1)). The d -spacing can be used as an indicator of the order of openness between the polymer chains, polymers based on 6FDA exhibited the highest d -spacing values because molecular motions are restricted around the $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ linkage leading to an increase of the intermolecular distances. Furthermore, the incorporation of *t*Bu moiety in the phenoxy group of the diamine produced an increase in the d -spacing of PIs regardless of the dianhydride fragment. However, this effect is more notable for the 6FDA PIs, since the incorporation of the *t*Bu led to a 5% growth in d -spacing, while for the PIs based on other dianhydrides, the increment was within 2%. In the co-PIs, the d -spacing showed a slight growth as a function of the content of *t*BuPDAB. Therefore, the presence of the bulky *t*Bu units restricted more the free rotation of the chains and hindered the chain packing.

Densities and FFV values of the films are listed in Table 1.

FFV was calculated using the following equation:

$$\text{FFV} = \frac{V - (1.3V_w)}{V} \quad (7)$$

where V is specific volume ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) and V_w is van der Waals volume ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$). V_w was determined by molecular modeling applying the semiempirical method AM1 in the Hyperchem computer program, version 8.0. V_w for copolymers was calculated using equation (8).⁴⁴

$$V_w = w_{t\text{BuPDAB}} \cdot V_{w, t\text{BuPDAB}} + (1 - w_{t\text{BuPDAB}}) V_{w, \text{PDAB}} \quad (8)$$

where $w_{t\text{BuPDAB}}$ is the mass fraction of *t*BuPDAB in the copolymer, $V_{w, t\text{BuPDAB}}$ and $V_{w, \text{PDAB}}$ are the van der Waals volumes of *t*BuPDAB and PDAB PIs in ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$).

According to the data given in Table 1, *t*BuPDAB-6FDA PI presented the largest FFV of all the polymers synthesized. Within the 6FDA PI series, FFV grew with the increase of amount of *t*BuPDAB in the polymers; this trend can be related to the less efficient chain packing because of the extra-bulkiness of the pendant phenoxy group with *t*Bu substituent. Also, polymers based on 6FDA dianhydride present higher FFV than the ones from other dianhydrides. It is known that the bulkiness of $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ groups increases chain stiffness and decreases the packing density and, as a result, the free volume increases. Interestingly, the increment in FFV caused by *t*Bu moieties was around 10% for all PIs regardless the dianhydride fragment. FFV and d -spacing are considered as index of the amount of available space for small molecules to penetrate into the polymer matrix and can be related to gas transport properties.⁴⁵ Gas permeability of PIs is influenced by intramolecular rigidity and intermolecular packing of macromolecules. Thus, polymers with greater FFV and d -spacing are expected to have better gas transport properties.⁴⁶

Gas transport properties. The dense defectless membranes were formed from all synthesized polymers, and their gas transport properties were yet investigated and results are summarized in Table 2. The permeability coefficients (P) of the membranes follow the trend $P(\text{He}) > P(\text{CO}_2) > P(\text{O}_2) > P(\text{N}_2) > P(\text{CH}_4)$, which is the reverse order of the kinetic diameter of the gas molecules. The permeabilities for every pure gas increased in accordance with the FFV and d -spacing values and can be correlated with the FFV via the empirical equation⁴⁷:

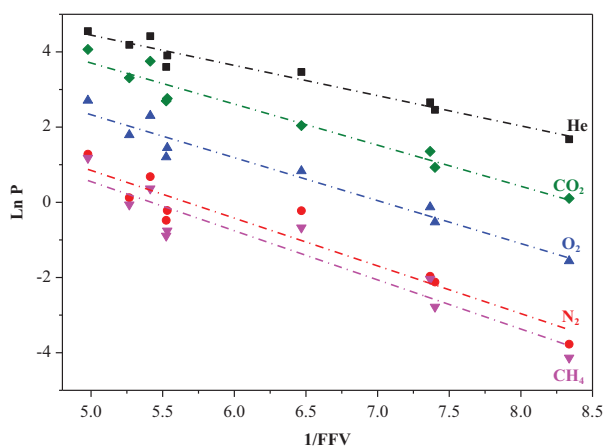
$$P = P_0 \exp \left[\frac{-B}{\text{FFV}} \right] \quad (9)$$

Table 2. Gas permeation properties of PIs and co-PIs.^a

Polymer	Permeabilities (Barrers)					Ideal selectivities (α)	
	He	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂	α (CO ₂ /CH ₄)	α (O ₂ /N ₂)
<i>t</i> BuPDAB-6FDA	95.0	3.6	15.0	3.25	58.3	18.00	4.16
<i>t</i> BuPDAB (0.5)	83.0	2.14	10.5	1.64	42.3	25.80	4.90
<i>t</i> BuPDAB (0.25)	65.8	1.16	6.0	0.94	27.4	29.14	5.20
<i>t</i> BuPDAB (0.10)	49.6	0.80	4.26	0.47	15.8	33.61	5.32
PDAB-6FDA	36.6	0.62	3.33	0.41	14.8	36.10	5.40
<i>t</i> BuPDAB-ODPA	14.3	0.14	0.88	0.13	3.87	29.80	6.30
PDAB-ODPA	5.35	0.026	0.21	0.016	1.11	69.40	8.10
<i>t</i> BuPDAB-BTDA	32.0	0.39	2.29	0.51	7.70	15.10	5.87
PDAB-BTDA	11.7	0.094	0.59	0.062	2.53	40.80	6.30

*t*BuPDAB: 1,3-diamino-4-(4'-*tert*-butylphenoxy)benzene; 6FDA: 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphtalic anhydride; BTDA: 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride; PI: polyimide; co-PI: copolyimide.

^aTemperature: 35°C, pressure: 3 bar, and 1 Barrer: 1×10^{-10} cm³ (STP) cm² s cmHg.

**Figure 10.** Gas permeability coefficient and 1/FFV relationships of polyimides and copolyimides. FFV: fractional free volume.

where P_0 is a pre-exponential factor and B is a constant that depends on the type and physical characteristics of the gas and the polymer.

Figure 10 shows the relationships of P as a function of FFV using equation (9). It can be seen a linear trend, as FFV grows, the PIs show an increase in the permeability. This increase is related to the dianhydride structure and the amount of *t*BuPDAB present in the material. In all the cases, the incorporation of the *t*Bu group improves the permeability of all the gases when compared to the unsubstituted structural analogs. PI *t*BuPDAB-6FDA exhibits the highest gas permeability attributable to the presence of *t*Bu phenoxy and the $-C(CF_3)_2-$ motifs. These bulky substituents make the chain packing more loose by decreasing the interchain interactions and, in consequence, the polymers present a higher FFV and improved permeabilities. PIs from *t*BuPDAB showed higher permeability coefficients than their dianhydride analogs from PDAB, this increase depended on the kinetic diameter of the gases, going from 2.5 times for the smallest gas (He) to 8 times for the biggest

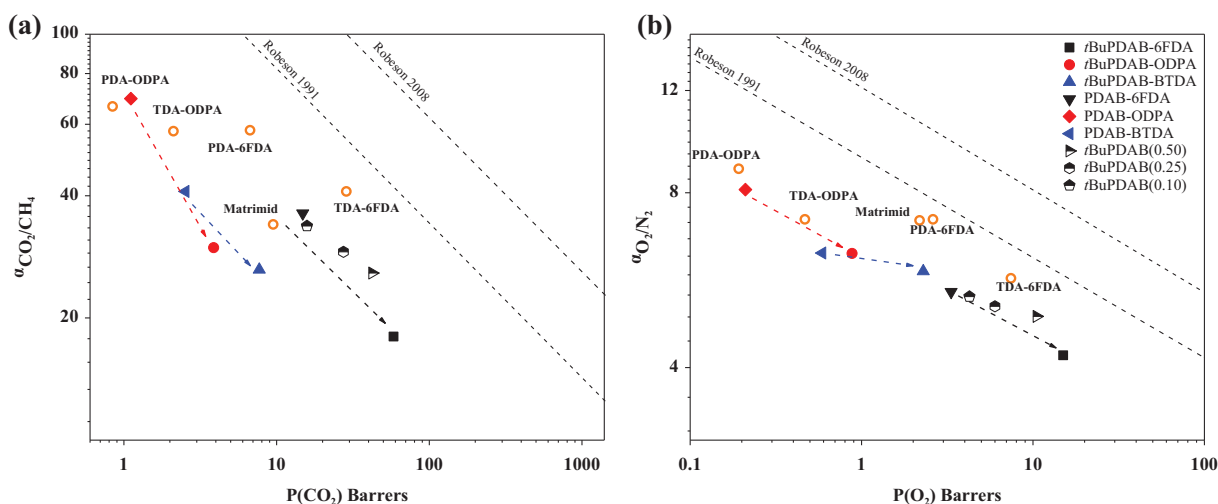
one (CH₄). The growth in the permeability coefficients went along with an increase in the FFV and in the *d*-spacing observed for all PIs containing *t*Bu units. As regard to the copolymers, even the addition of 10% of *t*BuPDAB increased the permeability of CO₂ by 5% and for the CH₄ by 12%. Ideal selectivity (α) for the CO₂/CH₄ and O₂/N₂ gas pairs for the membranes is presented in Table 2. The ideal selectivities diminished with the amount of *t*BuPDAB in the polymer. Robeson established that there was a trade-off between gas permeability and selectivity.^{26,27} An increase in gas permeability coefficients is accompanied by the reduction in the selectivity for a given pair of gases. Recent studies have demonstrated that to overcome this trade-off, the backbone rigidity was very important, and it should be maintained while increasing the interchain separation. However, in our case, the introduction of *t*Bu group in the polymer enhanced the FFV and permeability values, but at the same time, the flexible ether linkage of the phenoxy group allowed a larger number of conformations and reduced the chain stiffness and the ideal selectivities. For a deeper insight into the effect of the incorporation of *t*Bu on the permeability, we could separate the permeability coefficients (P) into two parameters according to equations (5) and (6), a kinetic parameter D (diffusion coefficient) and thermodynamic parameter S (solubility coefficient). Table 3 presents the gas diffusivity and solubility coefficients and their contributions to the selectivity values. The diffusion coefficients of the PIs containing *t*BuPDAB were higher than those of their structural PDAB analogs. Diffusion coefficient can be correlated with the structure of the polymer, thus, the increment in D is associated with the increase in the FFV due to the bulkiness of the *t*Bu group. The permeabilities exhibited the same tendency, indicating clearly that the permeation was governed by the kinetic factors. While the solubility coefficients were similar for the PIs containing the same dianhydride fragment and practically did not depend on the

Table 3. Gas diffusivity and solubility coefficients calculated from equations (5) and (6) and their contribution to the overall selectivity factors.

Polymer	Diffusivity $\times 10^8$ (cm ² s ⁻¹)				Diffusivity selectivity	
	$D(N_2)$	$D(O_2)$	$D(CH_4)$	$D(CO_2)$	$D(O_2)/D(N_2)$	$D(CO_2)/D(CH_4)$
tBuPDAB-6FDA	3.99	8.71	0.97	4.00	2.18	4.12
tBuPDAB (0.5)	2.03	5.66	0.52	2.89	2.90	5.56
PDAB-6FDA	0.67	1.87	0.14	1.04	2.71	7.43
tBuPDAB-ODPA	2.78	6.54	0.47	1.25	2.35	2.66
PDAB-ODPA	0.51	1.3	0.05	0.31	2.55	6.20
tBuPDAB-BTDA	2.84	6.21	0.42	1.17	2.19	2.79
PDAB-BTDA	0.59	1.47	0.08	0.37	2.49	4.63

Polymer	Solubility $\times 10^3$ (cm ³ (STP)/cm ³ cmHg)				Solubility selectivity	
	$S(N_2)$	$S(O_2)$	$S(CH_4)$	$S(CO_2)$	$S(O_2)/S(N_2)$	$S(CO_2)/S(CH_4)$
tBuPDAB-6FDA	9.02	17.22	33.51	145.75	1.91	4.35
tBuPDAB (0.5)	10.54	18.55	31.54	146.37	1.76	4.64
PDAB-6FDA	9.25	17.81	29.29	142.60	1.92	4.87
tBuPDAB-ODPA	0.50	1.35	2.77	30.96	2.67	11.2
PDAB-ODPA	0.51	1.62	3.20	35.81	3.17	11.0
tBuPDAB-BTDA	1.37	3.69	6.90	65.81	2.69	9.53
PDAB-BTDA	1.59	4.01	7.75	68.38	2.52	8.82

tBuPDAB: 1,3-diamino-4-(4'-*tert*-butylphenoxy)benzene; 6FDA: 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphtalic anhydride; BTDA: 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride; ODPA: 4,4'-oxydiphtalic dianhydride.

**Figure 11.** Relationship between permeability and selectivity for the polyimides synthesized in this work: (a) CO₂/CH₄ and (b) O₂/N₂.

presence of *t*Bu in the polymer structure. Solubility coefficients are linked with the gas-polymer interactions, and in this particular case, the introduction of a bulky nonpolar substituent had almost no effect on the interaction of the polymer with the different gases.

The CO₂/CH₄ and O₂/N₂ separation performances of the synthesized polymers are shown in Figure 11. All the polymers studied were below the 1991 upper bound. Comparing the performance for CO₂/CH₄ of the PIs synthesized with those of similar structures reported in the literature, one can

see that the permeation for CO₂ of all the PIs based on 6FDA was higher (1.5–5 times) than that of commercial Matrimid^{®48} and was closer to the upper bound limit. The addition of the *t*Bu-phenoxy group improved the permeabilities of these membranes in comparison to the structurally similar membranes obtained from PDA (*m*-phenylenediamine),^{49,50} as shown in Figure 11(a), but these increments were accompanied by corresponding decreases in selectivity. However, despite this, all polymers were slightly closer to the upper limit than the ones based on

PDA. Otherwise, polymers obtained from TDA (2,4-diaminotoluene),^{40,41} where the *t*Bu-phenoxy group was replaced with CH₃, exhibited a much better performance than the ones from *t*BuPDAB. Thus, TDA-based PIs were closer to the upper limit than the ones synthesized in this work. It is logically proposed that such difference is associated with the substituent nature. In spite of the bulkiness of phenoxy group, where the phenyl ring is linked via flexible ether bond, it does not influence on the rigidity of the main chains. Moreover, this flexibility together with the planar nature of the ring do not disturb chain packing enough for very significant increase in permeability and, at the same time, permit various chain conformations that affect the distribution of FFV in the polymer resulting in decrease in selectivity. Anyway, the introduction of *t*Bu allows to improve membrane performance basically because of the increase in permeability due to extra FFV. The effect was particularly important in the case of O₂/N₂ separation (Figure 11(b)), and the addition of *t*Bu-phenoxy moiety improved the permeability while the selectivities reduced to a greater extent, thus, moving away these PIs from the 1991 upper limit.

Conclusions

A series of novel PIs using asymmetric diamine with bulky *t*Bu-phenoxy group, *t*BuPDAB, was successfully prepared and their structural features and properties were studied in comparison with the analogous PIs based on PDAB diamine not containing *t*Bu units. All polymers were obtained in quantitative yield via one-step high-temperature polycondensation, and although their inherent viscosity values were not very high, the films with good mechanical properties were prepared by solution casting. The PIs were readily soluble at room temperature even in such organic solvents as THF and CHCl₃, but it took lesser time to form homogeneous solutions for those having *t*Bu groups. In spite of such solubility, the polymers demonstrated high thermostability with the initial decomposition and 10% weight loss temperatures above 430°C and above 490°C, respectively. The presence of aliphatic *t*Bu moieties in the polymers did not affect significantly their thermostability but resulted in a large decrease in the T_g values. The NMR analysis revealed completely asymmetric structure for these PIs and, thus, the polymers were completely amorphous according to wide-angle X-ray diffraction results. The incorporation of *t*Bu moiety in the phenoxy group produced an increase in the *d*-spacing and FFV of PIs regardless the dianhydride fragment. Within 6FDA-based PIs, the *d*-spacing and FFV showed a growth as a function of the content of *t*BuPDAB units in the polymer. Therefore, the extra-bulkiness of the pendant phenoxy group with *t*Bu-substituent restricted more the free rotation of the chains and hindered the chain packing. The permeability's coefficients increased as a function of *t*Bu content and were

larger for gases with bigger kinetic diameter; two times increase was observed for He and around eight times for CH₄. The growth in the diffusivity coefficients indicates that the rise in the permeability caused by *t*Bu group was principally due to the kinetic effect rather than thermodynamic. However, the selectivity's coefficients for the studied pair of gases were lower than expected, probably because of the flexible ether bridge connecting the bulky substituent.

Acknowledgments

The authors thank G. Cedillo Valverde, A. Tejada Cruz, M.A. Canseco Martinez, E. Hernandez Mecinas and E. R-Morales (all from IIM-UNAM) and M.C. Garcia Gonzalez (Instituto de Quimica, UNAM) for different kind of analyses. We also would like to acknowledge Sara Rodriguez for the gas separation measurements. MRR is grateful to CONACyT for financial support.


Declaration of conflicting interests

The author(s) declared no potential conflicts of interest with respect to the research, authorship, and/or publication of this article.

Funding

The author(s) disclosed receipt of the following financial support for the research, authorship, and/or publication of this article: This work was supported by grants from DGAPA # IN107117 and by Spain's MINECO (projects MAT2016-76413-C2-R2 and MAT2016-76413-C2-R1).

ORCID iD

Carla Aguilar-Lugo  <https://orcid.org/0000-0003-4700-1564>

References

1. Liaw DJ, Wang KL, Huang YC, et al. Advanced polyimide materials: syntheses, physical properties and applications. *Prog Polym Sci* 2012; **37**: 907–974.
2. Chung IS and Kim SY. Soluble polyimides from unsymmetrical diamine with trifluoromethyl pendent group. *Macromolecules* 2000; **33**: 3190–3193.
3. Ree M. High performance polyimides for applications in microelectronics and flat panel displays. *Macromol Res* 2006; **14**: 1–33.
4. Bernardo P, Drioli E and Golemme G. Membrane gas separation: a review/state of the art. *Ind Eng Chem Res* 2009; **48**: 4638–4663.
5. Baker RW. Future directions of membrane gas separation technology. *Ind Eng Chem Res* 2002; **41**: 1393–1411.
6. Song G, Wang L, Liu D, et al. Gas transport properties of polyimide membranes bearing phenyl pendant group. *High Perform Polym* 2018; **30**: 161–171.
7. Song G, Wang L, Liu D, et al. Gas transport properties of polyimide membranes based on triphenylamine unit. *High Perform Polym* 2018; **30**: 100–108.

8. Baker RW and Lokhandwala K. Natural gas processing with membranes: an overview. *Ind Eng Chem Res* 2008; **47**: 2109–2121.
9. Xiao Y, Low BT, Hosseini SS, et al. The strategies of molecular architecture and modification of polyimide-based membranes for CO₂ removal from natural gas—A review. *Prog Polym Sci* 2009; **34**: 561–580.
10. Yampolskii Y. Polymeric gas separation membranes. *Macromolecules* 2012; **45**: 3298–3311.
11. Lin H and Freeman BD. Materials selection guidelines for membranes that remove CO₂ from gas mixtures. *J Mol Struct* 2005; **739**: 57–74.
12. Sanders DF, Smith ZP, Guo R, et al. Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: a review. *Polymer (Guildf)* 2013; **54**: 4729–4761.
13. Yao P, Gu J, Lei X, et al. Highly soluble and thermally stable copolyimides modified with trifluoromethyl and siloxane. *J Appl Polym Sci* 2015; **132**: n/a–n/a.
14. Wilks BR, Chung WJ, Ludovice PJ, et al. Structural and free-volume analysis for alkyl-substituted palladium-catalyzed poly(norbornene): a combined experimental and monte carlo investigation. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 2006; **44**: 215–233.
15. Thiruvasagam P and Venkatesan D. Synthesis and characterization of processable aromatic polyimides. *High Perform Polym* 2010; **22**: 682–693.
16. Zhuo L, Kou K, Wang Y, et al. Synthesis of soluble and thermally stable polyimides with phthalimide as pendent group from pyridine-containing triamine. *J Mater Sci* 2014; **49**: 5141–5150.
17. Yi L, Li C, Huang W, et al. Soluble aromatic polyimides with high glass transition temperature from benzidine containing tert-butyl groups. *J Polym Res* 2014; **21**: 572.
18. Kim SD, Lee S, Heo J, et al. Soluble polyimides with trifluoromethyl pendent groups. *Polymer (Guildf)* 2013; **54**: 5648–5654.
19. Chen G, Pei X, Liu J, et al. Synthesis and properties of transparent polyimides derived from trans- and cis-1,4-bis(3,4-dicarboxyphenoxy)cyclohexane dianhydrides. *J Polym Res* 2013; **20**: 159.
20. Belov N, Chatterjee R, Nikiforov R, et al. New poly(ether imide)s with pendant di-tert-butyl groups: Synthesis, characterization and gas transport properties. *Sep Purif Technol* 2019; **217**: 183–194.
21. Liaw DJ, Hsu PN, Chen WH, et al. High glass transitions of new polyamides, polyimides, and poly(amide-imide)s containing a triphenylamine group: synthesis and characterization. *Macromolecules* 2002; **35**: 4669–4676.
22. Cheng Z, Xia Q, Wang X, et al. High organosolubility of novel asymmetric polyimides-containing benzimidazole rings. *High Perform Polym* 2013; **25**: 929–937.
23. Qiu Z, Chen G, Zhang Q, et al. Synthesis and gas transport property of polyimide from 2,2'-disubstituted biphenyltetracarboxylic dianhydrides (BPDA). *Eur Polym J* 2007; **43**: 194–204.
24. Kim HS, Kim YH, Ahn SK, et al. Synthesis and characterization of highly soluble and oxygen permeable new polyimides bearing a noncoplanar twisted biphenyl unit containing tert-butylphenyl or trimethylsilyl phenyl groups. *Macromolecules* 2003; **36**: 2327–2332.
25. Huang X, Pei X, Wang L, et al. Design and synthesis of organosoluble and transparent polyimides containing bulky substituents and noncoplanar structures. *J Appl Polym Sci* 2016; **133**: 1–9.
26. Robeson LM. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes. *J Memb Sci* 1991; **62**: 165–185.
27. Robeson LM. The upper bound revisited. *J Memb Sci* 2008; **320**: 390–400.
28. Freeman BD. Basis of permeability/selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes. *Macromolecules* 1999; **32**: 375–380.
29. Abetz V, Brinkmann T, Dijkstra M, et al. Developments in membrane research: From material via process design to industrial application. *Adv Eng Mater* 2006; **8**: 328–358.
30. Nagel C, Günther-Schade K, Fritsch D, et al. Free volume and transport properties in highly selective polymer membranes. *Macromolecules* 2002; **35**: 2071–2077.
31. Budd PM, McKeown NB and Fritsch D. Free volume and intrinsic microporosity in polymers. *J Mater Chem* 2005; **15**: 1977–1986.
32. Thran A, Kroll G and Faupel F. Correlation between fractional free volume and diffusivity of gas molecules in glassy polymers. *J Polym Sci B Polym Phys* 1999; **37**: 3344–3358.
33. Kothawade SS, Kulkarni MF, Kharul UK, et al. Synthesis, characterization, and gas permeability of aromatic polyimides containing pendant phenoxy group. *J Appl Polym Sci* 2008; **108**: 3881–3889.
34. Loría-Bastarrachea MI and Aguilar-Vega M. Membranes from rigid block hexafluoro copolyaramides: effect of block lengths on gas permeation and ideal separation factors. *J Memb Sci* 2013; **443**: 36–44.
35. Ishida H, Wellinghoff ST, Baer E, et al. Spectroscopic Studies of Poly[N, N'-bis(phenoxyphenyl)pyromellitimide]. 1. structures of the polyimide and three model compounds. *Macromolecules* 1980; **13**: 826–834.
36. Likhatchev D, Alexandrova L, Tlenkopatchev M, et al. One-step synthesis of aromatic polyimides based on 4,4'-diaminotriphenylmethane. *J Appl Polym Sci* 1996; **61**: 815–818.
37. Aguilar-Lugo C, Santiago-García JL, Loria-Bastarrachea MI, et al. Synthesis, characterization, and structure-property relationships of aromatic polyimides containing 4,4'-diaminotriphenylmethane. *J Polym Res* 2016; **23**: 1–8.
38. Dhara MG and Banerjee S. Fluorinated high-performance polymers: poly(arylene ether)s and aromatic polyimides containing trifluoromethyl groups. *Prog Polym Sci* 2010; **35**: 1022–1077.

39. Kumar A, Tateyama S, Yasaki K, et al. 1 H NMR and FT-IR dataset based structural investigation of poly(amic acid)s and polyimides from 4,4'-diaminostilbene. *Data Br* 2016; **7**: 123–128.
40. Sulub-Sulub R, Loria-Bastarrachea MI, Vázquez-Torres H, et al. Highly permeable polyimide membranes with a structural pyrene containing tert-butyl groups: synthesis, characterization and gas transport. *J Memb Sci* 2018; **563**: 134–141.
41. Schmaljohann D, Häußler L, Pötschke P, et al. Modification with alkyl chains and the influence on thermal and mechanical properties of aromatic hyperbranched polyesters. *Macromol Chem Phys* 2000; **201**: 49–57.
42. Ragosta G, Abbate M, Musto P, et al. Effect of the chemical structure of aromatic polyimides on their thermal aging, relaxation behavior and mechanical properties. *J Mater Sci*. 2012; **47**: 2637–2647.
43. Ronova IA, Kryuchkova S V, Yablokova MY, et al. Effect of polymers chemical structure on the membrane characteristics. *High Perform Polym* 2018; **30**: 58–66.
44. Liu SL, Wang R, Liu Y, et al. The physical and gas permeation properties of 6FDA-durene/2,6-diaminotoluene copolyimides. *Polymer (Guildf)* 2001; **42**: 8847–8855.
45. Guzmán-Lucero D, Palomeque-Santiago JF, Camacho-Zúñiga C, et al. Gas permeation properties of soluble aromatic polyimides based on 4-fluoro-4,4'-diaminotriphenylmethane. *Materials (Basel)* 2015; **8**: 1951–1965.
46. Zhang J, Kang H, Martin J, et al. The enhancement of chain rigidity and gas transport performance of polymers of intrinsic microporosity via intramolecular locking of the spiro-carbon. *Chem Commun* 2016; **52**: 6553–6556.
47. Paul DR and Pixton MR. Relationships between structure and transport properties for polymers with aromatic backbones. In: Taylor and Francis Group (eds) *Polymeric gas separation membranes*. Boca Raton: CRC Press, 2018, pp. 83–153.
48. Ordoñez MJC, Balkus KJ, Ferraris JP, et al. Molecular sieving realized with ZIF-8/Matrimid[®] mixed-matrix membranes. *J Memb Sci* 2010; **361**: 28–37.
49. Li Y, Ding M and Xu J. Relationship between structure and gas permeation properties of polyimides prepared from oxydiphthalic dianhydride. *Macromol Chem Phys* 1997; **198**: 2769–2778.
50. Yamamoto H, Mi Y, Stern SA, et al. Structure/permeability relationships of polyimide membranes. II. *J Polym Sci B Polym Phys* 1990; **28**: 2291–2304.