

SÍNTESIS Y PROPIEDADES DE POLINORBORNENIMIDAS FUNCIONALIZADAS CON TRIFLUOMETILFENILOS

Marco A. Almaraz-Girón^{1*}, M. A. Tlenkopatchev¹, E. Riande² M. Mar López-González²

^{1*} Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM. Circuito Exterior s/n, C.U. Apdo, postal 70-360. Delagación Coyoacán, 04510 México, D. F. e-mail: marco_isp@yahoo.com.mx

² Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC), 28006 Madrid. España

Abstract. El estudio de polinorbornenos en la tecnología de membranas ha centrado el interés de muchos investigadores. Este interés tiene su origen en la forma sencilla de producir el monómero de norborneno y su relativamente fácil funcionalización. La información de que disponemos indica que las membranas de polinorborneno exhiben baja permeabilidad y pobre selectividad. Investigaciones llevadas a cabo en el Instituto de Investigaciones de Materiales de la UNAM ponen de manifiesto que la introducción de funciones de imida en las cadenas de polinorborneno mejora sustancialmente sus propiedades selectivas, siendo estas comparables a las de poliimidas clásicas. Se ha procedido a incrementar la permeabilidad mediante la sustitución de algunos átomos de hidrógenos en residuos laterales por átomos de flúor. De esta forma se ha sintetizado el polímero poli(*N*-3,5- Bis (trifluometil)fenil-endo-norborneno-5,6-dicarboxiimida), poli(FPheNDI) con temperatura de transición vítrea (T_g) de 200 °C. Además, se ha medido la sorción de diversos gases, incluyendo diferentes hidrocarburos ligeros (C_3H_8 , C_3H_6 , C_2H_6 , C_2H_4 , CH_4), en este polímero.

Introducción.

Debido al creciente interés en el mundo por del gas natural por su bajo precio y por su impacto en el medio ambiente. En países como el nuestro, donde el consumo de éste recurso es usado en mayor cantidad cada día (Pues se ha estado empleado en gran medida para la generación de electricidad en las termoeléctricas), hasta llegar en un punto donde de en ves de ser un país exportador ha tenido que comprar un gran porcentaje a los Estados Unidos para su abasto diario(a pesar de ocupar el número 15 de producción de gas natural y de tener grandes yacimientos en la regiones como Chiapas, Campeche y otros estados de la República). Es necesario desarrollar una tecnología barata pero sumamente eficiente para resolver los problemas en la industria petrolera, como es la separación de gas natural de dióxido de carbono (CO_2), sulfuro de hidrógeno (H_2S) y agua. Pues también éstos gases afectan a la precipitación de hidrocarburos pesados (como los asfáltenos y otros orgánicos) del petróleo causando graves problemas, tales como el bloqueo de pozos, tuberías de transportación y tanques de almacenamiento del petróleo.

Por otro lado, mientras que en la mayoría de los polímeros son preparados usando cualquiera de los métodos comunes, ya sea polimerización por radicales libres o por polimerización iónica. Existen varias clases de polímeros que no pueden ser sintetizados usando cualquiera de éstos métodos. La polimerización metatésica por apertura de anillos (ROMP, ring-opening metathesis polymerization en sus siglas en ingles) es una alternativa apropiada la cual suministra polialquénámeros como los elastómeros, pero con temperaturas de transición vítrea mayores¹.

Con esta nueva tecnología, en nuestro grupo de trabajo se han desarrollado nuevos polímeros a partir de derivados de norborneno con grupos laterales imida mediante la ROMP². Además, el transporte de gases y la selectividad es aumentado por el orden de tacticidad en los polinorbornenos insustituídos. Sin embargo, en los polinorbornenos sustituidos exhiben permeabilidad baja que las poliimidas, uno de los materiales que exhiben mejor desempeño en la separación de gases. Nuestro grupo de trabajo ha reportado los resultados del transporte de gases de los polinorbornenos que contienen grupos imida en sus estructuras³. Los datos de permeación de las membranas de estos polímeros muestran un aumento de selectividad, seguida de una permeabilidad baja. La información que hemos obtenido sugiere que la presencia de átomos de flúor en la estructura de membranas de polinorborneno aumenta la permeabilidad de los gases a

través de ella. Por lo tanto, hemos procedido a la síntesis del Poli(*N*-3,5-Bis(trifluorometil)fenil-*endo*-norborneno- 5,6-dicarboxiimida) (**Poly(FPheNDI)**), un nuevo polímero. Como primer paso para el estudio del desempeño del **Poly(FPheNDI)** para la separación de gases hemos emprendido una investigación de la solubilidad de distintos gases en este polímero. Nosotros hemos medido la variación de la concentración de diferentes gases, N₂, O₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆ y del C₃H₈ en membranas de **Poly(FPheNDI)** como una función de la presión ⁴.

Sección Experimental

Técnicas. Los espectros de RMN de ¹H y RMN fueron realizados en un espectrómetro Varian a las frecuencias de 75.5 MHz y 300 Mhz respectivamente, en CDCl₃ con tetrametilsilano (TMS) como el estandar internacional. Los análisis de DSC, TMA y TGA fueron realizados con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min sobre nitrógeno con un instrumento Du Pont 2100. La temperatura de transición vítrea fue mediada sobre un instrumento Du Pont 2100. Las muestras fueron calentadas desde 30 hasta 300 °C en una atmósfera de nitrógeno a una velocidad de 10 °C/min. Los espectros de FT-IR fueron obtenidos en un espectrómetro Nicolet 510p. El peso molecular y la distribución de pesos moleculares fueron determinados con referencia de un estandar de poliestireno sobre un instrumento GPC Varian 9012 a una temperatura de 30 °C en cloro formo (en una columna universal y un velocidad de flujo de 1 m/min). Las películas de espesor de 1mm para la fuerza de tensión, σ_u y el modulo de Young, E fueron vaciados de una solución de cloroformo conteniendo aproximadamente 4 wt.-% de polímero. La solución fue filtrada a través de un filtro de teflón (0.45µm) y vaciados dentro de un anillo de acero inoxidable sobre una caja de vidrio horizontal. Todas las pruebas fueron llevadas a cabo sobre un Instron model 1125, a una temperatura de 25 °C. Las pruebas fueron llevadas a cabo a una velocidad de estiramiento de 10 mm/min.

Reactivos. El anhídrido *endo*-norborneno-5,6-dicarboxílico, 3,5-bis(trifluorometil)-anilina y el catalizador cloruro de triciclohexilfosfina[1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno]bencilidenorutenio(IV) fueron comprados a Aldrich Chemical Co. 1,2-dicloroetano, diclorometano, tetrahidrofurano fueron sobre cloruro de calcio anhidro y destilado sobre nitrógeno. El tolueno, hexano y el 1,2,4-triclorobenceno fueron usados como se recibieron.

Síntesis y Caracterización del monómero

Síntesis del *N*-3,5-bis(trifluorometil)fenil-*endo*-norborneno-5,6-dicarboxiimida (FPheNDI, 4). Se disuelven 5 g (29.544 mmol) de *endo*-norborneno-5,6-dicarboxílico (*endo*-NDA, **1**) en 30 ml de tolueno. Aparte, se preparó una solución de 3,5-bis(trifluorometil)-anilina **2** (6.979 g, 29.544 mmol) en 5 ml de tolueno; esta solución se adiciono de golpe a la solución de *endo*-NDA, **1**. La reacción se caliente a 70 °C durante cuatro horas y después se enfrió en un baño de hielo formándose un precipitado blanco. Éste fue filtrado a vacío y lavado tres veces con 100 ml de hexano, el precipitado fue secado obteniéndose 11.271 g (28.658 mmol,) de ácido ámico **3** con un rendimiento = 97%. Después, se pusieron a reaccionar 6 g (15.256 mmol) del ácido ámico **3** con 16ml (169.579 mmol) de anhídrido acético y 0.8 g (9.723 mmol) de acetato de sodio fueron puesto a reflujo a 70 °C por 24 horas. La reacción se dejo enfriar para que después verterse en un vaso de precipitado con 300 ml de agua y hielo, formándose un precipitado blanco. Éste se filtró y se lavo con agua fría y después se seco a vacío. El monómero puro **4** (**Figura 1**) fue obtenido de una cristalización simple de metanol, obteniéndose cristales blancos: rendimiento = 98 %, p.f. de 108.2-109.3 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) (Figure 2): δ (ppm) = 7.86-7.69 (3H, m), 6.29 (2H, s), 3.56-3.48 (4H, m), 1.85-1.81 (1H, m), 1.66-1.63 (1H, m). ¹³C NMR (75MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 175.80, 134.77, 133.23, 132.70, 132.25, 126.67, 122.09, 52.403, 45.93, 45.65. FT-IR: 3090 (C=C-H str.), 2970 (C-H asym).

str), 2865(C-H sym. str.), 1716 (C=O), 1624 (C=C str.), 1470 (C-H def.), 1402 (=CH- def.), 1290 (C-H def.), 1177 (C-N str.), 842 (C-C skel.), 755 cm⁻¹(C=C-H def.)

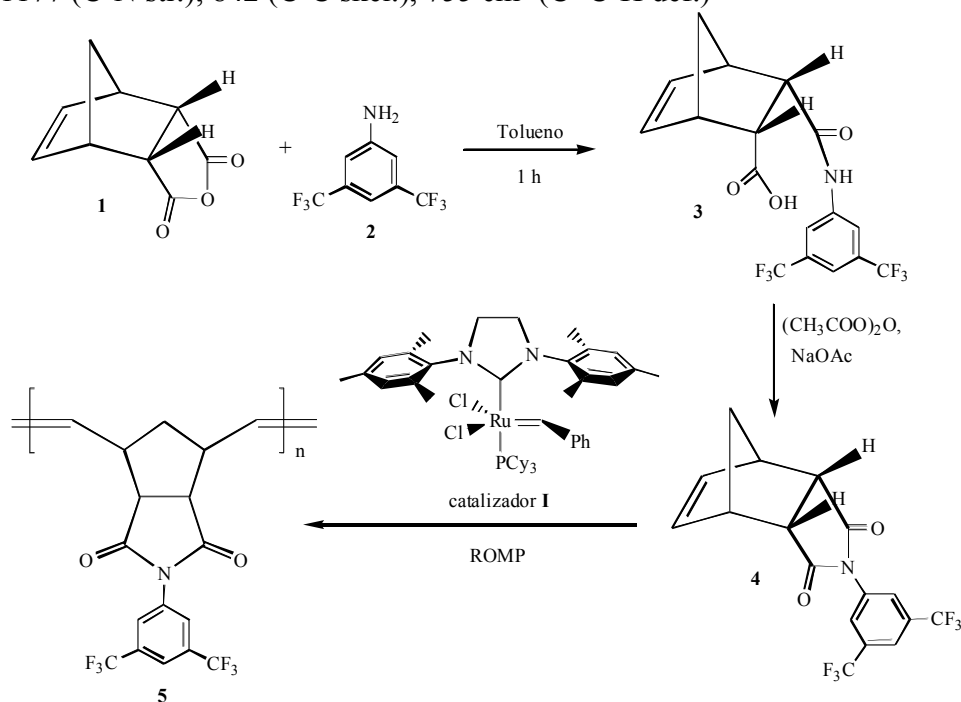


Figura 1 Síntesis del N-3,5-bis(trifluorometil)fenil-endo-norborneno-5,6-dicarboxiimida y del Poli(N-3,5-Bis(trifluorometil)fenil-endo-norbornene- 5,6-dicarboxiimida)

Polimerización Metatésica del Monómero La polimerización metatésica por apertura de anillo (ROMP) fue realizada en un matraz de vidrio bajo atmósfera de nitrógeno a temperatura controlada. Añadiendo etil vinil éter bajo una atmósfera de nitrógeno para la terminación de las reacciones. Después de enfriar, la solución fue vertida en un exceso de metanol. El polímero fue purificado por solubilización dentro de cloroformo conteniendo unas cuantas gotas de HCl 1N y precipitándolo en metanol. El polímero puro **5** fue secado a vacío, y después en un horno a 40 °C a peso constante.

Síntesis del polímero Poli(N-3,5-Bis(trifluorometil)fenil-endo-norbornene- 5,6-dicarboxiimida) (Poly(FPheNDI), **5).** Se colocó 1 g (2.665 mmol) de **4** y 0.00226 g (0.00266 mmol) del catalizador **I** fueron agitados en 2.7 ml de 1,2-diclorometano. RMN ¹H (300MHz, CDCl₃): δ(ppm) = 7.96-7.83, (3H, m), 5.85 (2H, m, tras), 5.67 (2H, s, cis), 3.45 (2H, m), 3.09 (2H, s), 2.04-1.51 (2H, m). RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ(ppm) = 173.97, 133.23, 132.62, 132.15, 129.00, 126.38, 124.52, 122.13, 120.90, 117.28, 48.96, 45.42, 40.71. FT-IR: 3057, 2959, 2870, 1787, 1720, 1624, 1473, 1395, 1279, 1172, 1131, 970, 678 cm⁻¹. El valor de el peso molecular promedio numérico, *M_n*, índice de polidispersidad, *M_w/M_n*, el modulo de Young, la Tensión en la carga máximo, la temperatura de transición vítrea, *T_g* y la temperatura de descomposición, *T_d*, del poli(N-3,5-bis(trifluometil)fenil-endo-norborneno-5,6-dicarboximida) **5** (**Figura 1**) fueron, respectivamente, 9.16. x 10⁴, 1.4, 1398.488 MPa y 33.773 MPa, 200 °C, 393.04°C

Resultados y Discusión En la (**Figura 2**) presenta el espectro de RMN ¹H del **4**, donde podemos observar que la señal de 6.29 ppm indican que el monómero es prácticamente puro *endo* con una alta pureza, el espectro de RMN ¹³C confirma la presencia del doble enlace carbono-carbono en 134.77 ppm y el grupo carbonilo en 175.80 ppm. Así mismo, en el espectro de IR se observa la señal característica del grupo carbonilo (C=O) en 1716 cm⁻¹. La RMN ¹H fue usada para determinar el contenido de cis/trans en el polímero. La **figura 3** presenta el espectro de RMN ¹H del **5**. La señal del monómero olefinico δ = 6.29 ppm es remplazada por dos nuevas señales, la señal δ

= 5.85 que corresponde al doble enlace *trans* del polímero, y la señal $\delta = 5.67$ que corresponde al doble enlace *cis* del polímero. Es bien conocido que el catalizador **I** da como resultados polímeros con contenidos tanto *cis* como *trans* en los dobles enlaces del polímero en la ROMP de otros norbornenos, obteniendo mayor cantidad de *trans*. Los grupos laterales imida con átomos de flúor incrementan las propiedades térmicas del polímero **5**, es decir una temperatura de transición vítrea, $T_g = 200$ °C más alta, comparadas con la del polinorborneno $T_g = 38$ °C. La diferencia entre la temperaturas es debido a la introducción del grupo funcional imida. Sin embargo, es menor comparada con la $T_g = 271$ °C del poli(*N*-(Adamantil)-*exo*-norborneno-5,6-dicarboxiimida) poli-AdNDI, La diferencia de temperatura de la T_g entre **5** y el poli-AdNDI es de 71 °C. Este efecto puede ser explicado por el hecho de que el grupo adamantanos decremanta la movilidad e incrementa la barrera de rotación de las cadenas poliméricas. Este efecto, también se observa al comparar la T_g del **5** y la $T_g = 142$ °C del poli(*N*-Ciclohexil-*exo*-norborneno-5,6-dicarboxiimida) poli-ChNDI, pero ahora la comparación es entre el ciclohexilo y un sustituyente más voluminoso como es el bis(trifluorometil)fenilo.

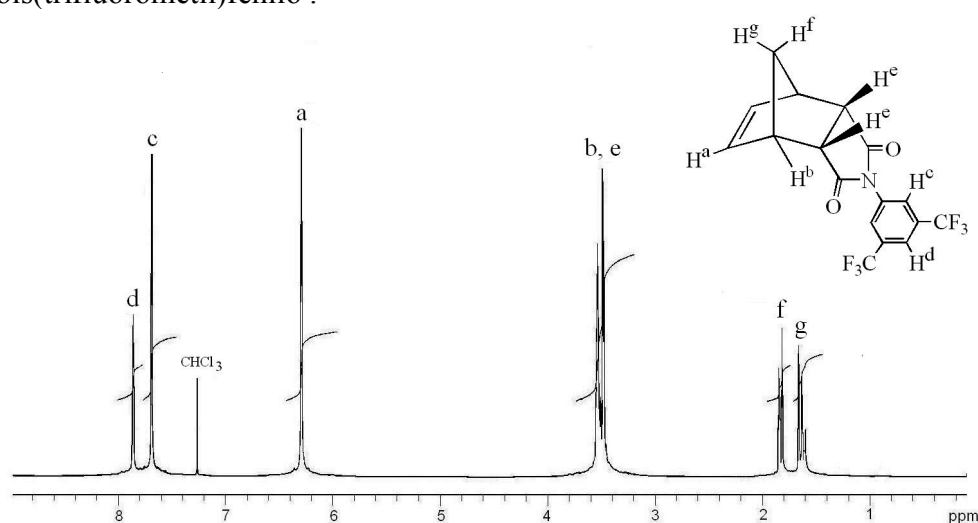


Figura 2. Espectro de RMN ^1H del N-3,5-bis(trifluorometil)fenil-*endo*-norborneno-5,6-dicarboxiimida

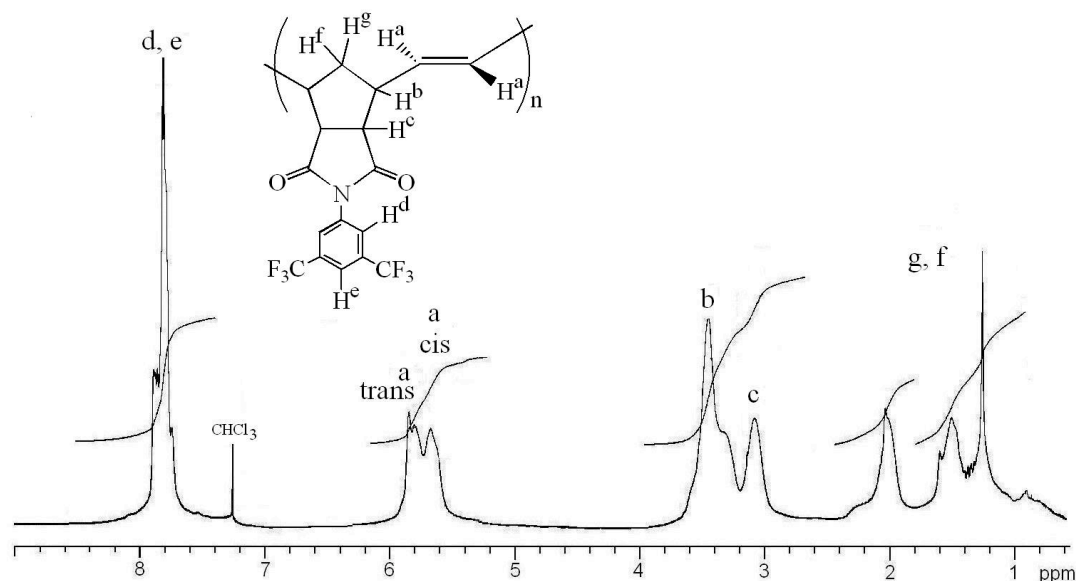


Figura 3. Espectro de RMN ^1H del poli(N-3,5-bis(trifluorometil)fenil-*endo*-norborneno-5,6-dicarboxiimida)

Se midió la variación de la concentración de diferentes gases (N_2 , O_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 y del C_3H_8) en función de la presión en membranas de **Poly(FPheNDI)**. Las curvas ilustrativas se encuentran representadas en la **Figura 4.a**. Las isothermas muestran la dependencia de la presión de la concentración de dióxido de carbono, etano, metano, oxígeno y propano. Se observa que las isothermas son cóncavas con respecto al eje de las abscisas, un comportamiento exhibido por la solución de gases en polímeros vítreos. La teoría predice que la constante de solubilidad de Henry, K_D , es una función lineal de la temperatura de ebullición de los gases. Representaciones representativas de K_D para diferentes gases se encuentran en la **Figura 4.b**. Se observa la linealidad predicha por la teoría y además la pendiente es casi independiente de la temperatura.

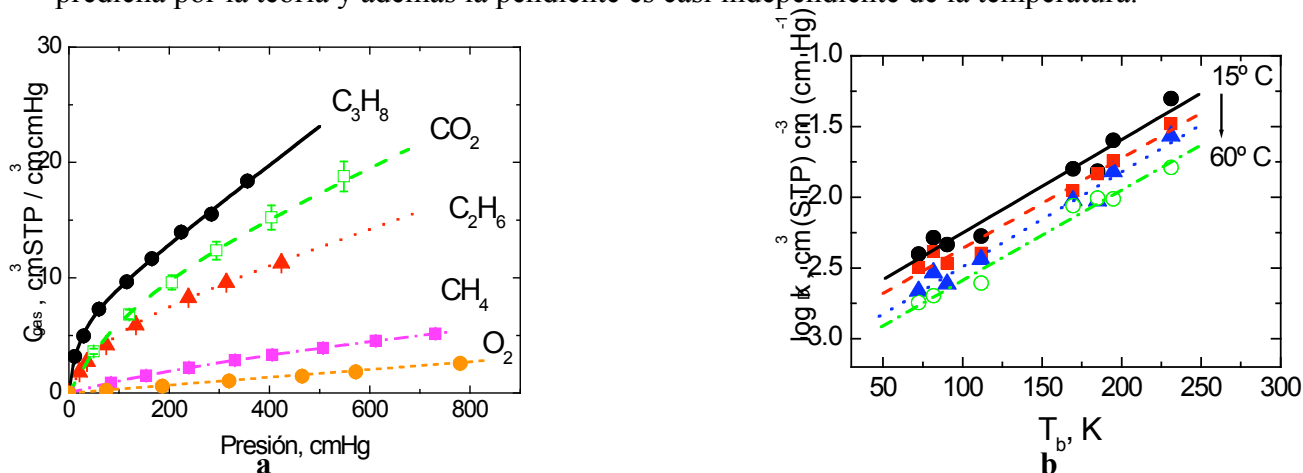


Figura 4. a) Variación de la concentración de los gases indicados con la presión, a 30 °C. **b)** Representación de K_D frente a la temperatura de ebullición de los gases a diferentes temperaturas (15, 30, 45 y 60 °C)

Conclusiones El isómero *endo* FPheNDI, **4** fue sintetizado y polimerizado vía ROMP usando catalizadores de vinilidenos bien definidos de rutenio (IV). Los catalizadores de Ru-vinilrutenio **I** produjeron un polímero con configuración *cis* y *trans* **5**. La T_g del **Poly(FPheNDI, 5)** fue de 200 °C mostrando un cambio dramático sobre la T_g del poli-ChNDI ($T_g = 129$ °C) y el homopolímero de polinorborneno ($T_g = 38$ °C), sin embargo, fue menor comparada a la del poli-AdNDI, ($T_g = 271$ °C), es evidente, la influencia que provocan variaciones químicas en la estructura en los polímeros sobre las propiedades térmicas. Un grupo sustituyente más voluminoso en los polímeros de norborneno aumenta la T_g considerablemente. Por lo cual, el efecto a aumentar la T_g en los polímeros sustituidos es: adamantanil > bis(trifluorometil)fenil > ciclohexil. Esto hace que los polímeros de norbornenos sustituidos sean tan atractivos para el estudio de la influencia de la estructura química en el transporte de gases en las membranas poliméricas.

Agradecimientos. Agradecemos a CONACYT por su generoso soporte para esta investigación con el contrato NC-204

Referencias

1. J. K. Ivin, J. C. Mol, *Olefin Metathesis and metathesis Polymerization*, Academic Press Inc.; Londres, 1997,
2. A. P. Contreras, A. M. Cerda, M. A. Tlenkopatchev, *Macromol. Chem. Phys.*, 2002, 203, 1811-1818.
3. M. A. Tlenkopatchev, J. Vargas, M. M. López González, E. Riande *Macromolecules*, 2003, 36, 8483
4. M. Tlenkopatchev, M. A. Almaraz-Girón, J. Vargas, M. López-González, E. Riande, *Macromolecules*, 2005, 38, 2696-2703