

Permeabilidad de gases en polinorborneno imidas hidrogenadas

Gas permeability in hydrogenated polynorbornene imides

**Dr. C. Jorge A. Cruz-Morales, Dr. C. Joel Vargas, Dra. C. Arlette A. Santiago,
Dr. C. Mikhail A. Tlenkopatchev**

*jacruzmorales@comunidad.unam.mx, jvargas@iim.unam.mx,
arlettesantiago@hotmail.com, tma@unam.mx*

**Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma
de México, México**

Recibido: 18 de julio de 2014

Aprobado: 6 de diciembre de 2014

Resumen

La presente investigación se enfocó hacia la síntesis de derivados de polinorborneno con grupos fluorados y su uso en la separación de gases. Para esto se llevó a cabo la síntesis del monómero N-3,5-bis(trifluorometil)fenil-7exo-endo-norbornen-5,6-dicarboximida (**1**), el cual se polimerizó vía metátesis por apertura de anillo (ROMP) empleando catalizadores de rutenio-alquilideno. Posteriormente, se efectuó la hidrogenación catalítica del polímero obtenido (**2**), con el fin de realizar un estudio comparativo de las propiedades de permeación de gases en las membranas hechas a base de ambos polímeros, insaturado (**2**) y saturado (**3**). Los gases estudiados fueron: H₂, O₂, N₂, CO₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄ y C₃H₆. Los resultados sugieren que la hidrogenación de la cadena principal del polímero disminuye el volumen libre y, por lo tanto, hace que el polímero resultante (**3**) muestre una pequeña disminución en la permeabilidad. Esto contrasta con las mejoras significativas en la estabilidad termoxidativa.

Palabras clave: permeabilidad, gas, membrana, metátesis, hidrogenación.

Abstract

The present investigation was focused in the synthesis of polynorbornen derivated with fluoride groups, and the use in the separation of gases. It was carried out the synthesis of the monomer N-3,5-bis(trifluoromethyl)phenil-7exo-endo-norbornen-5,6-dicarboximida (**1**), which polymerized via metathesis for ring opening (ROMP) using alkylidene-ruthenium catalysts. Later on, the catalytic hydrogenation of the obtained polymer (**2**) was made with the purpose of carrying out a comparative study of the properties of permeation of gases in the obtained membranes, no saturated (**2**) and saturated (**3**). The studied gases were: H₂, O₂, N₂, CO₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄ and C₃H₆. The results suggest that the hydrogenation of the main chain of the polymer diminishes the free volume that which causes that the resulting polymer (**3**) shows a small decrease in the permeability. This contrasts with the significant improvements in the thermo-oxidative stability.

Keywords: permeability, gas, membrane, metathesis, hydrogenation.

Introducción

En años recientes, investigaciones de vanguardia han realizado grandes esfuerzos en el desarrollo de tecnología de membranas con el fin de obtener materiales poliméricos con propiedades óptimas para la separación de gases [1]. Compuestos cíclicos como el norborneno pueden ser fácilmente modificados para obtener monómeros con funcionalidades específicas capaces de reaccionar por diversos métodos de polimerización, dando como resultado materiales cuyas estructuras y propiedades dependen primordialmente del tipo de catalizador usado [2].

En este sentido, la polimerización vía metátesis por apertura de anillo (ROMP) es una poderosa herramienta en la química fina de macromoléculas de especiales características, que no pueden ser obtenidas mediante métodos convencionales. La principal característica de los materiales polimerizados vía ROMP es la de poseer arquitecturas macromoleculares con insaturaciones en la cadena principal, lo que abre la posibilidad de modificar su naturaleza química [3]. Ejemplo de ello son los polinorbornendicarboximidas, los cuales han demostrado ser polímeros versátiles, mostrando buenas propiedades químicas, ópticas [4] y termomecánicas, lo que permite la potencial aplicación no solo en membranas de separación de gases, sino también en membranas de intercambio iónico en celdas de combustible [5-7].

Se ha demostrado que la presencia de grupos fluorados en el esqueleto molecular de estas dicarboximidas proporciona una mejora significativa en la permeabilidad de gases a través de sus membranas, debido al incremento en las interacciones entre los gases y los grupos fluorados de naturaleza polar. Adicionalmente, el volumen libre asociado a la membrana facilita la difusión de las moléculas de gas a través del polímero [8, 9].

La presente investigación describe la síntesis de polinorbornendicarboximidas fluoradas vía ROMP y su posterior hidrogenación, así como el estudio de las propiedades de transporte de gases antes y después de dicha hidrogenación.

Métodos

Obtención del monómero (1): La obtención del monómero *N*-3,5-*bis*(trifluorometil)fenil-7-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida (1) se llevó a cabo siguiendo el protocolo publicado en trabajos recientes [10].

Obtención del polímero (2) vía ROMP: Bajo atmosfera inerte (N_2), en un matraz redondo se disolvió 1 g (3,04 mmol) del monómero (2) en 4,3 mL de 1,2-

diclorometano; posteriormente, se inyectaron 0,225 mL de una disolución de catalizador (I) de concentración $1,18 \cdot 10^{-5}$ mol/mL. La polimerización se mantuvo en agitación durante 2 h, a 45 °C. Finalmente, el crudo de reacción se vertió en una disolución previamente preparada: 100 mL de metanol, 6 gotas de HCl 1N y 0,05 g de etil vinil éter. El polímero resultante se purificó mediante disolución en cloroformo, precipitación en metanol y secado al vacío a 40 °C hasta alcanzar un peso constante.

Hidrogenación catalítica del polímero (2): a 100 mL de una mezcla de disolventes (diclorometano/*p*-dioxano 1:1) fueron adicionados 0,5 g de (2) y el catalizador (II), este último a una relación de 5 % en peso de (2). La disolución fue vertida al vaso del reactor para evacuar el aire, y posteriormente se le adicionó gas H₂ a una presión de 115 bar, a 25 °C con agitación constante. El avance de reacción fue monitoreado mediante RMN-¹H cuantificando la desaparición de los dobles enlaces en un 99 % después de 5 días de reacción. El producto polimérico (3), soluble en cloroformo, se obtiene por purificación mediante precipitaciones sucesivas de metanol. Se reportó el procedimiento seguido.

Resultados y discusión

El monómero (2) fue obtenido mediante dos pasos de reacción con rendimientos superiores al 87 %. La *N*-3,5-bis(trifluorometil)anilina reacciona con el anhídrido de norborneno para formar el correspondiente ácido ámico, el cual forma una amida cíclica en presencia de ácido acético. De este modo se obtiene el producto monomérico final, el cual se muestra en la figura 1.

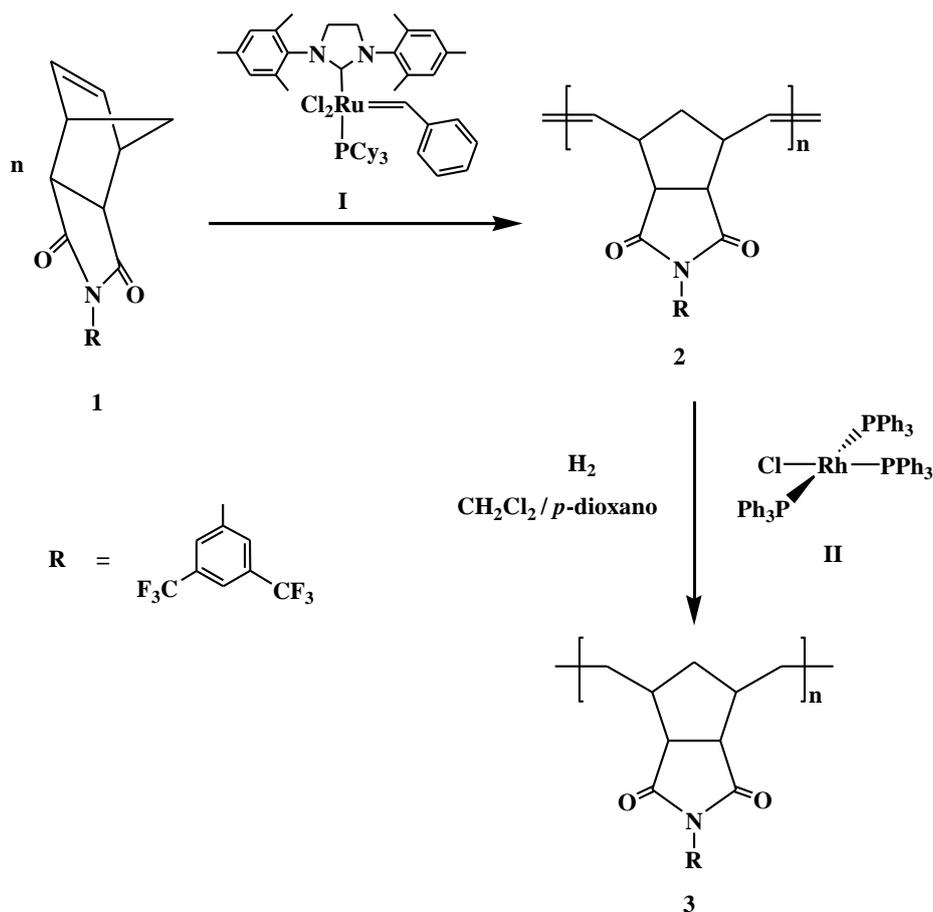


Figura 1. Polimerización vía ROMP del monómero (**1**) y la subsecuente hidrogenación del polímero (**2**)

La figura 2 muestra el espectro de resonancia RMN-¹H tanto del polímero hidrogenado (**3**) como del polímero insaturado (**2**), en dicha figura se puede apreciar que las señales olefínicas de este último, correspondientes a los dobles enlaces de conformación *cis* y *trans*, aparecen en $\delta = 5,60$ y $5,82$ ppm, respectivamente. En contraste, para el polímero hidrogenado (**3**) se aprecia la desaparición sistemática de las señales antes mencionadas y el surgimiento de nuevas en la región de $\delta = 2,35$ – $1,21$ ppm, que corresponden a protones de metileno en la estructura polimérica. La cuantificación del porcentaje de hidrogenación fue de 99 %, y se obtuvo mediante la integración de áreas en el espectro RMN-¹H.

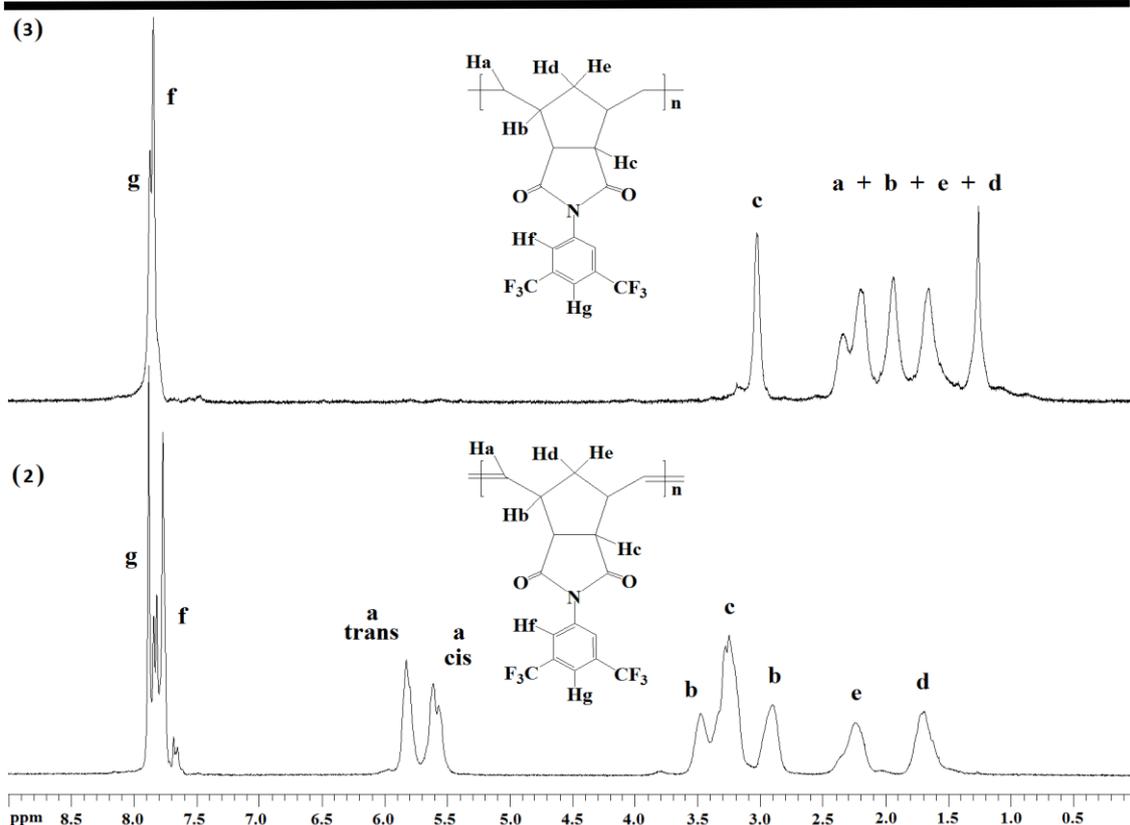


Figura 2. Espectro de RMN- ^1H del polímero hidrogenado (3) y polímero insaturado (2)

Los valores de permeabilidad, difusión y coeficiente de solubilidad aparente para diferentes gases en las membranas de los polímeros (2) y (3), a 30 °C, se muestran en la tabla 1. Es importante mencionar que después de la hidrogenación, el coeficiente de permeabilidad de los gases en las membranas decrece como consecuencia de la disminución tanto de la solubilidad como de la difusión. El decremento en el coeficiente de solubilidad se puede atribuir a la pérdida de densidad electrónica asociada a los dobles enlaces, que desaparecen después de la saturación de la cadena principal del polímero. Por otro lado, el descenso en la magnitud del coeficiente de difusión en el polímero hidrogenado se relaciona con la disminución del volumen libre, el cual dificulta la difusión de las moléculas del gas a través del polímero. Sin embargo, es bien sabido que hay casos en los que membranas con volúmenes libres similares exhiben diferentes difusividades, lo que puede generar dudas en la correlación entre el volumen libre y el coeficiente de difusión. En este sentido, Wang *et al.* [11] examinaron esta cuestión mediante técnicas de simulación computacional, y encontraron que aunado al volumen libre la distribución de las cavidades afecta de manera significativa el proceso de difusión de un gas en las membranas del polímero.

TABLA 1. VALORES DE PERMEABILIDAD, DIFUSIÓN Y SOLUBILIDAD DE DIFERENTES GASES A 30 °C Y 1 ATM EN MEMBRANAS DE LOS POLÍMEROS (2) Y (3)

GAS	Polímero (2)			Polímero (3)		
	<i>P</i> (barrers)	<i>D</i> ($\times 10^8$)	<i>S</i> ($\times 10^3$)	<i>P</i> (barrers)	<i>D</i> ($\times 10^8$)	<i>S</i> ($\times 10^3$)
H ₂	57,41	351,54	1,63	37,57	47,1	7,98
N ₂	4,20	8,27	5,08	1,32	4,56	2,90
O ₂	13,53	18,66	7,24	5,94	11,1	5,33
CO ₂	67,26	4,81	139,71	26,11	3,14	83,24
CH ₄	4,28	3,29	13,03	1,24	1,16	10,75
C ₂ H ₆	2,62	0,32	82,72	0,61	0,11	56,36
C ₂ H ₄	6,91	0,74	93,02	2,06	0,33	61,63
C ₃ H ₆	3,79	0,16	239,59	1,20	0,054	222,15

En términos generales, el coeficiente de permeabilidad en ambos materiales sigue la tendencia $P(\text{H}_2) > P(\text{CO}_2) > P(\text{O}_2) > P(\text{C}_2\text{H}_4) > P(\text{N}_2) > P(\text{CH}_4) > P(\text{C}_3\text{H}_6) > P(\text{C}_2\text{H}_6)$, la cual difiere de manera significativa de los valores del coeficiente de difusión, que disminuyen en el siguiente orden $D(\text{H}_2) > D(\text{O}_2) > D(\text{N}_2) > D(\text{CO}_2) > D(\text{CH}_4) > D(\text{C}_2\text{H}_4) > D(\text{C}_2\text{H}_6) > D(\text{C}_3\text{H}_6)$. Por otra parte, resulta evidente que el CO₂ y los hidrocarburos fácilmente condensables muestran los mayores valores del coeficiente de solubilidad, de tal manera que presentan la siguiente tendencia: $S(\text{C}_3\text{H}_6) > S(\text{CO}_2) > S(\text{C}_2\text{H}_4) > S(\text{C}_2\text{H}_6) > S(\text{CH}_4) > S(\text{O}_2) > S(\text{N}_2) > S(\text{H}_2)$.

Conclusiones

La hidrogenación del polímero insaturado obtenido vía ROMP se llevó a cabo de manera exitosa utilizando el catalizador de Wilkinson (II), este procedimiento disminuye la permeabilidad, consecuencia del decremento de los coeficientes de solubilidad y difusión.

Referencias bibliográficas

1. YAMPOLSKII, Y.; PINNAU, I.; FREEMAN, B. D.; *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*, England, John Wiley & Sons, 2006.
2. LEITGEB, A.; WAPPEL, J.; SLUGOV, C., "The ROMP Toolbox Upgraded", *Polymer*, 2010, 51(14), 2927-2946.

3. MATYJASZEWSKI, K.; MÖLLER, M. (ed.), "Architectures of Polymers Synthesized using ROMP", en MOERDYK, J. P.; Bielawski, C. W. (ed.), *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, vol. 4: *Ring-Opening Polymerization and Special Polymerization Processes*, Elsevier B.V., 2012, 523-550.
4. YOON, K. H.; KIM, K. O.; SCHAEFER, M.; YOON, D. Y., "Synthesis and characterization of hydrogenated poly (norbornene endo-dicarboximide)s prepared by ring opening metathesis polymerization", *Polymer*, 2012, 53(11), 2290-2297.
5. VARGAS, J. *et al.*, "Gas transport and ionic transport in membranes based on polynorbornenes with functionalized imide side groups", *Macromolecules*, 2007, 40(3), 563-570.
6. SANTIAGO, A. A.; VARGAS, J.; TLENKOPATCHEV, M. A.; LÓPEZ-GONZÁLEZ, M.; RIANDE, E., "Ion-Exchange Membranes Based on Polynorbornenes with Fluorinated Imide Side Chain Groups", *International Journal of Chemical Engineering*, 2012, 2012, 1-11.
7. SANTIAGO, A. A.; VARGAS, J.; TLENKOPATCHEV, M. A.; LÓPEZ-GONZÁLEZ, M.; RIANDE, E., "Electrochemical performance of membranes based on hydrogenated polynorbornenes functionalized with imide side groups containing sulfonated fluorinated moieties", *J. Membr. Sci.*, 2012, 403-404, 121-128.
8. VARGAS, J.; MARTÍNEZ, A.; SANTIAGO, A. A.; TLENKOPATCHEV, M. A.; AGUILAR-VEGA, M., "Synthesis and gas permeability of new polynorbornene dicarboximide with fluorine pendant groups", *Polymer*, 2007, 48(22), 6546-6553.
9. VARGAS, J.; MARTÍNEZ, A.; SANTIAGO, A. A.; TLENKOPATCHEV, M. A.; GAVIÑO, R.; AGUILAR VEGA, M., "The effect of fluorine atoms on gas transport properties of new polynorbornene dicarboximides", *Journal of Fluorine Chemistry*, 2009, 130(2), 162-168.
10. VARGAS, J.; SANTIAGO, A. A.; TLENKOPATCHEV, M. A.; LÓPEZ GONZÁLEZ, M.; RIANDE, E., "Gas transport in membranes based on polynorbornenes with fluorinated dicarboximide side moieties", *J. Membr. Sci.*, 2010, 361(1), 78-88.
11. WANG, X.-Y.; LEE, K. M.; LU, Y.; STONE, M. T.; SANCHEZ, I. C.; FREEMAN, B. D., "Cavity Size Distributions in High Free Volume Glassy Polymers by Molecular Simulation", *Polymer*, 2004, 45(11), 3907-3912.