



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

UNIDAD MORELIA

“SÍNTESIS Y PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE GASES DE NUEVAS POLINORBORNÉN DICARBOXIMIDAS CONTENIENDO SUBSTITUYENTES AROMÁTICOS”

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

I. Q. KAREN ALICIA PEÑALOZA VARGAS

TUTOR PRINCIPAL

DR. JOEL VARGAS ORTEGA
Instituto de Investigaciones en Materiales

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

DRA. ARLETTE ARIZBE SANTIAGO DE LA CRUZ
Escuela Nacional de Estudios Superiores, Unidad Morelia, UNAM

DR. SALOMÓN RAMIRO VÁSQUEZ GARCÍA
Facultad de Ingeniería Química, UMSNH

MORELIA, MICHOACÁN

JULIO 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.

A mi Rodo, gracias por caminar a mi lado, por el amor,
la paciencia y las oportunidades, *te amo...*

AGRADECIMIENTOS

A Dios por la oportunidad del nuevo día, por darme la gracia de estar con las personas que amo y me aman.

A mi marido, has sido mi soporte emocional y económico, me has dado tu hombro para llorar y me has dado tu mano para levantarme, gracias por no dejarme caer. También quiero hacer una mención especial a mis canhijas por su ternura, inocencia y amor incondicional, sin saber han hecho mi vida más feliz.

A mis padres Alicia Vargas Arvizu y José Peñaloza Betancourt, por ser pilares de mi formación personal, todo lo que soy es por ustedes.

A mis hermanas Flor Ivonne y Norma y a mi bebé Diego Gael, por esos momentos de risas, peleas, desesperanza y amor, porque, aunque todo parecía muy lejano las tres hemos logrado cumplir nuestras metas profesionales y personales, sé que nos esperan buenas cosas y más por ese angelito que nos regalaste hermana.

A mi gran compañera y amiga Isabel, has sabido conocerme, entenderme, escucharme y quererme sin prejuicios. Nos hemos reído, nos hemos consolado, nos hemos dado la mano y por fin cumplimos esta meta. Fuiste una parte fundamental en este camino, le agradezco a la vida por siempre rodearme de gente llena de luz como tú, te quiero.

A mis compañeros Alonso, Rosalía, Vianey e Isabel, gracias por tantas risas, diversión, bailes improvisados, esperas, estrés, regaños compartidos, etc. Su compañía hizo más ameno el tiempo, su amistad hizo más alegre el camino. A mis amigas de la universidad Mayela, Rossi y Mago, gracias por los consejos y las porras las adoro, "Hay los amigos".

A mis profesores, gracias a su guía, consejos y regaños han crecido mis ganas de siempre buscar mejorar.

AGRADECIMIENTOS

- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología **CONACyT**, por la beca otorgada con el número de becario 820744 para la realización de los estudios de Maestría.
- Al Fondo Sectorial de Investigación para la Educación SEP-CONACYT por el financiamiento otorgado a través del proyecto 239947 – Incorporación de Materias Primas Renovables en el Desarrollo de Nuevos Polielectrolitos para Celdas de Combustible Tipo PEM.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología **CONACyT**, a través de su programa de Becas de Movilidad para Becarios/as CONACyT Nacionales, por el apoyo otorgado para la realización de una estancia de investigación en el Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (ICTP-CSIC) en Madrid, España.
- Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM IN106819 Desarrollo de nuevos polinorbornenos iónicos vía ROMP para la adsorción de iones metálicos pesados.
- Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM IA103019 Desarrollo de nuevos materiales compuestos con base en polinorbornén dicarboximidias sulfonadas-montmorillonita modificada para membranas de intercambio iónico.

- A la coordinación de Estudios de Posgrado, **CEP**, a través de su Programa de Apoyo a los Estudios de Posgrado en la UNAM, por el apoyo otorgado para la compra de reactivos, así como para la participación en la XV Reunión del Grupo Especializado de Polímeros (GEP), llevado a cabo en Huelva, España.
- Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, Campus Morelia y Campus Ciudad Universitaria, por las facilidades otorgadas para realizar esta investigación en sus laboratorios de síntesis y caracterización.

AGRADECIMIENTOS

- Al Dr. Joel Vargas Ortega por la dirección de esta investigación.
Instituto de Investigaciones en Materiales, Unidad Morelia, Universidad Nacional Autónoma de México, Antigua Carretera a Pátzcuaro No. 8701, Col. Ex Hacienda de San José de la Huerta, C.P. 58190, Morelia, Michoacán, México.
- A la Dra. María del Mar López González.
Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (ICTP-CSIC), Juan de la Cierva No. 3, 28006, Madrid España.
- Agradezco especialmente a Gerardo Cedillo Valverde, Karla Eriseth Reyes Morales, Adriana Tejeda Cruz, Pilar Posadas Bernal y Eliezer Hernández Mecinas por su colaboración en las determinaciones de RMN, Análisis Térmicos, Rayos X, AFM y ensayos mecánicos, respectivamente, realizadas en la UNAM y en el ICTP-CSIC durante el desarrollo de esta investigación.

Resultados relacionados con esta investigación fueron presentados en los siguientes congresos:

1. **Karen A. Peñaloza**, Isabel Ruiz, Arlette A. Santiago, Carlos A. Rangel-Osornio, Mar López-González, Joel Vargas. "Synthesis and gas transport of new polynorbornene dicarboximides with aromatic pendant groups". 3rd Young Polymer Scientists Seminar. Madrid, España, 30 de octubre, 2018, (Oral).
2. **Karen A. Peñaloza**, Isabel Ruiz, Arlette A. Santiago, Joel Vargas, Mohamed Abatal, Mar López-González. "Synthesis and characterization of new polynorbornene with aromatic dicarboximide side moieties". XV Reunión del grupo especializado de Polímeros (GEP). Huelva, España, 24-27 de septiembre, 2018, SCP-P11 (Cartel).
3. Isabel Ruiz, **Karen A. Peñaloza**, Alejandro Onchi, Arlette A. Santiago, Mohamed Abatal, Joel Vargas. "Synthesis and characterization of new sulfonated polynorbornene dicarboximides for ion exchange membranes". XXVII International Materials Research Congress. Cancún, Quintana Roo, 19-24 de agosto, 2018, SB1-P047 (Cartel).
4. **Karen A. Peñaloza**, Isabel Ruiz, Arlette A. Santiago, Carlos A. Rangel, Mercedes Gabriela Téllez Arias, Joel Vargas. "Synthesis and characterization of new polynorbornene dicarboximides bearing aromatic pendant groups". XXVII International Materials Research Congress. Cancún, Quintana Roo, 19-24 de agosto, 2018, SB1-P087 (Cartel).

5. **Karen A. Peñaloza**, Isabel Ruiz, Arlette A. Santiago, Rosalía Cortés, Carlos A. Rangel-Osornio, Joel Vargas. "Síntesis y caracterización de nuevas polinorbornén dicarboximidas conteniendo isómeros del grupo naftil". VII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas. Guanajuato, Guanajuato, 21 y 22 de junio, 2018 (Cartel).

6. **Karen A. Peñaloza**, Arlette A. Santiago, Joel Vargas. "Síntesis y caracterización de nuevas polinorbornén dicarboximidas aromáticas para la separación de gases". 6° Simposio de Estudiantes Asociados al IIM. Ciudad de México, 4-6 de abril, 2018, P-P-04 (Cartel).

CONTENIDO

I. GLOSARIO	1
II. RESUMEN	2
III. ÍNDICE DE ESQUEMAS.....	4
IV. ÍNDICE DE FIGURAS.....	5
V. ÍNDICE DE TABLAS.....	8
VI. LISTA DE COMPUESTOS SINTETIZADOS	9
JUSTIFICACIÓN	12
OBJETIVOS	14
HIPÓTESIS	15
1. GENERALIDADES.....	16
1.1 Metátesis de Olefinas.....	16
1.2 Polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP).....	19
1.3 Sistemas catalíticos.	23
1.4 Membranas poliméricas.	25
1.5 Membranas de separación de gases.	27
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	34
2.1 Reactivos	34
2.6 Métodos de caracterización	36
2.2 Síntesis del anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico (NDA).	40
2.3 Síntesis de monómeros.	41
2.3.1 Síntesis del monómero <i>N</i> -1-pirenil-norbornén-5,6-dicarboximida (2a).	41
2.3.2 Síntesis del monómero <i>N</i> -2-fluorenil-norbornén-5,6-dicarboximida (2b).	41
2.3.3 Síntesis del monómero <i>N</i> -1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida (2c).....	42
2.3.4 Síntesis del monómero <i>N</i> -2,4,6-(trifenil)fenil-norbornén-5,6dicarboximida (2d).	44

2.3.5 Síntesis del monómero <i>N</i> -bifenil-norbornén-5,6-dicarboximida (2e).....	44
2.3.6 Síntesis del monómero <i>N</i> -2,3,5,6-tetrafluoro-4-trifluorometil-fenil-norbornén-5,6-dicarboximida (2f).....	45
2.4 Síntesis de polímeros.....	47
2.4.1 Polimerización de 2a	47
2.4.2 Polimerización de 2b	48
2.4.3 Polimerización de 2c.....	48
2.4.4 Polimerización de 2d	49
2.4.5 Polimerización de 2e.	49
2.4.6 Polimerización de 2f	50
2.5 Preparación de membranas poliméricas.....	52
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	53
3.1 Caracterización de monómeros.	53
3.2 Caracterización de polímeros.	68
3.3 Propiedades de transporte de gases.	97
3.3.1 Transporte de gases en las polinorbornén dicarboximidias con sustituyentes aromáticos policíclicos.....	97
3.3.2 Transporte de gases en las polinorbornén dicarboximidias con sustituyentes aromáticos y fluorados.....	99
3.3.3 Permeoselectividad de gases en las nuevas polinorbornén dicarboximidias aromáticas.	101
3.3.4 Sorción de CO ₂ en la membrana poli(<i>N</i> -2,3,5,6-tetrafluoro-4-trifluorometil-fenil-norbornén-5,6-dicarboximida) 3f.....	103
4. CONCLUSIONES.....	107
5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109

I. GLOSARIO

α	Coeficiente de permeoselectividad
Å	Angstrom
C'_H	Sorción tipo Langmuir
θ	Tiempo de retardo
b	Constante de afinidad de las microcavidades
k_D	Constante de Henry
D	Coeficiente de Difusión
P	Coeficiente de Permeabilidad
S	Coeficiente de Solubilidad
$CDCl_3$	Cloroformo deuterado
d	Distancia de separación promedio entre cadenas poliméricas
ρ	Densidad
E	Módulo de Young
σ_u	Resistencia a la tensión
FT-IR	Espectroscopía de Infrarrojo
FFV	Fracción de volumen libre
PDI	Índice de polidispersidad
Ph	Fenil
PPNDI	Poli(<i>N</i> -fenil- <i>exo-endo</i> -norbornén-5,6-dicarboximida)
ROMP	Polimerización por metátesis con apertura de anillo
1H -RMN	Resonancia magnética nuclear de protón
^{13}C -RMN	Resonancia magnética nuclear de carbono
^{19}F -RMN	Resonancia magnética nuclear de flúor
T_d	Temperatura de descomposición
$T_{fusión}$	Temperatura de fusión
T_g	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
TMA	Análisis termomecánico

II. RESUMEN

En el presente estudio es reportada la síntesis y polimerización vía metátesis con apertura de anillo (ROMP) de los nuevos monómeros *N*-1-pirenil-norbornén-5,6-dicarboximida, *N*-2-fluorenil-norbornén-5,6-dicarboximida, *N*-1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida, *N*-2,4,6-(trifenil)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida, *N*-bifenil-norbornén-5,6-dicarboximida y *N*-2,3,5,6-tetrafluoro-4-trifluoretilfenil-norbornén-5,6-dicarboximida utilizando el catalizador de Grubbs de 2ª generación con base en rutenio. Los monómeros y polímeros sintetizados fueron caracterizados mediante espectroscopía de infrarrojo (FT-IR), resonancia magnética nuclear (¹H, ¹³C, ¹⁹F-RMN), difracción de Rayos X, análisis termomecánico (TMA), análisis termogravimétrico (TGA) y ensayos mecánicos de esfuerzo-deformación bajo tensión, entre otros. Los polímeros obtenidos presentaron temperaturas de transición vítrea elevadas, en el intervalo de 185-258 °C, así como valores del módulo de Young de 1533-2598 MPa, entre otras propiedades.

En este trabajo se evaluaron las propiedades de transporte de los gases H₂, N₂, O₂, CO₂ y CH₄ en las nuevas membranas poliméricas aromáticas y comparadas con otras polinorbornén dicarboximidias previamente estudiadas. El método que se emplea para medir experimentalmente los coeficientes de permeabilidad (*P*) y difusión (*D*) es el tiempo de retardo, θ . Los resultados obtenidos son discutidos en términos del sustituyente lateral aromático, indicando menores coeficientes de permeabilidad para las membranas con sustituyentes aromáticos policíclicos tales como los grupos pirenil, fluorenil y naftil, respectivamente. Asimismo, son reportadas las propiedades de transporte de gases de polinorbornén dicarboximidias con sustituyentes altamente aromáticos (trifenil y bifenil) y fluorados (tetrafluorofenil y trifluorometil) los cuales disminuyen la eficiencia de empaquetamiento de las cadenas poliméricas y, por consiguiente, incrementan de manera sustancial los coeficientes de permeabilidad y difusión.

Finalmente, son presentados los experimentos de sorción del gas CO₂ a partir de los cuales se determinaron los parámetros del modelo dual k_D , C'_H y b , a 30 y 60 °C respectivamente, en la membrana del polímero aromático poli(*N*-2,3,5,6-tetrafluoro-4-trifluoremetil-fenil-norbornén-5,6-dicarboximida). Los resultados obtenidos indican que la presencia de átomos de flúor en este polímero incide fuertemente en la sorción del gas en la fase continua de Henry, k_D , por lo tanto, favorece la interacción del gas con la matriz polimérica.

III. ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Reacciones de metátesis: (a) metátesis con cierre de anillo (RCM), (b) metátesis cruzada (CM), (c) polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP), (d) metátesis de dienos acíclicos (ADMET), (e) metátesis de apertura de anillo (ROM).	18
Esquema 2. Reacción general de la ROMP.	19
Esquema 3. Mecanismo de reacción de la ROMP.	20
Esquema 4. Síntesis del anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico, NDA	40
Esquema 5. Vía de síntesis de los nuevos monómeros aromáticos policíclicos 2a, 2b y 2c	43
Esquema 6. Vía de síntesis de los nuevos monómeros aromáticos 2d, 2e y 2f	46
Esquema 7. Síntesis de los nuevos polímeros aromáticos 3a, 3b, 3c, 3d, 3e y 3f vía ROMP.	51

IV. ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Catalizadores basados en Ru utilizados en la metátesis de olefinas.	24
Figura 2. Estructuras químicas de polímeros utilizados como membranas en diversos procesos de separación.	26
Figura 3. Algunos polímeros vítreos utilizados en el transporte de gases.	32
Figura 4. Algunos polímeros derivados de norborneno sintetizados vía ROMP para el transporte de gases.	33
Figura 6. Diagrama del equipo experimental para las mediciones de permeación.	38
Figura 7. Diagrama del equipo experimental para las mediciones de sorción.	39
Figura 5. Procedimiento de obtención de las membranas poliméricas.	52
Figura 8. Espectro de FT-IR del monómero 2a	55
Figura 9. Espectro de FT-IR del monómero 2b	55
Figura 10. Espectro de FT-IR del monómero 2c	56
Figura 11. Espectro de FT-IR del monómero 2d	56
Figura 12. Espectro de FT-IR del monómero 2e	57
Figura 13. Espectro de FT-IR del monómero 2f	57
Figura 14. Espectro de ¹ H-RMN del monómero 2a	58
Figura 15. Espectro de ¹ H-RMN del monómero 2b	59
Figura 16. Espectro de ¹ H-RMN del monómero 2c	59
Figura 17. Espectro de ¹ H-RMN del monómero 2d	60
Figura 18. Espectro de ¹ H-RMN del monómero 2e	60
Figura 19. Espectro de ¹ H-RMN del monómero 2f	61
Figura 20. Posibles isómeros presentes en el monómero 2a	62
Figura 21. Posibles isómeros presentes en el monómero 2b	63
Figura 22. Posibles isómeros presentes en el monómero 2c	63
Figura 23. Espectro de ¹³ C-RMN del monómero 2a	64
Figura 24. Espectro de ¹³ C-RMN del monómero 2b	64
Figura 25. Espectro de ¹³ C-RMN del monómero 2c	65
Figura 26. Espectro de ¹³ C-RMN del monómero 2d	65
Figura 27. Espectro de ¹³ C-RMN del monómero 2e	66
Figura 28. Espectro de ¹³ C-RMN del monómero 2f	66

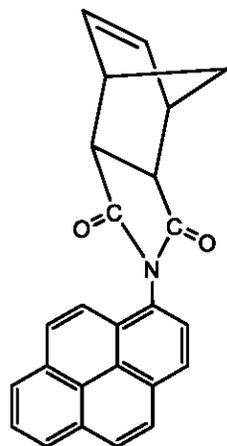
Figura 29. Espectro de ^{19}F -RMN del monómero 2f .	67
Figura 30. Espectro de FT-IR del polímero 3a .	69
Figura 31. Espectro de FT-IR del polímero 3b .	69
Figura 32. Espectro de FT-IR del polímero 3c .	70
Figura 33. Espectro de FT-IR del polímero 3d .	70
Figura 34. Espectro de FT-IR del polímero 3e .	71
Figura 35. Espectro de FT-IR del polímero 3f .	71
Figura 36. Espectro de ^1H -RMN del polímero 3a .	73
Figura 37. Espectro de ^1H -RMN del polímero 3b .	74
Figura 38. Espectro de ^1H -RMN del polímero 3c .	74
Figura 39. Espectro de ^1H -RMN del polímero 3d .	75
Figura 40. Espectro de ^1H -RMN del polímero 3e .	75
Figura 41. Espectro de ^1H -RMN del polímero 3f .	76
Figura 42. Espectro de ^{19}F -RMN del polímero 3f .	76
Figura 43. TMA del polímero 3a .	78
Figura 44. TMA del polímero 3b .	78
Figura 45. TMA del polímero 3c .	79
Figura 46. TMA del polímero 3d .	79
Figura 47. TMA del polímero 3e .	80
Figura 48. TMA del polímero 3f .	80
Figura 49. TGA del polímero 3a .	82
Figura 50. TGA del polímero 3b .	82
Figura 51. TGA del polímero 3c .	83
Figura 52. TGA del polímero 3d .	83
Figura 53. TGA del polímero 3e .	84
Figura 54. TGA del polímero 3f .	84
Figura 55. Patrón de difracción de Rayos X del polímero 3a .	85
Figura 56. Patrón de difracción de Rayos X del polímero 3b .	86
Figura 57. Patrón de difracción de Rayos X del polímero 3c .	86
Figura 58. Patrón de difracción de Rayos X del polímero 3d .	87
Figura 59. Patrón de difracción de Rayos X del polímero 3e .	87

Figura 60. Patrón de difracción de Rayos X del polímero 3f .	88
Figura 61. Micrografía (1µm x 1µm) de AFM en 3-D (a) Polímero 3a, (b) Polímero 3b, (c) Polímero 3c, (d) Polímero 3d, (e) Polímero 3e y (f) Polímero 3f, respectivamente ..	89
Figura 62. Esquema de síntesis de las polinorbornén dicarboximidias sintetizadas 3a , 3b y 3c e imágenes fotográficas de monómero, polímero y membrana, respectivamente.	95
Figura 63. Esquema de síntesis de las polinorbornén dicarboximidias sintetizadas 3d , 3e y 3f e imágenes fotográficas de monómero, polímero y membrana, respectivamente.	96
Figura 64. Estructura química de la polinorbornén dicarboximida fluorada 3f sintetizada en este estudio.	103
Figura 65. Estructura química de polinorbornén dicarboximidias fluoradas reportadas en la literatura (a) [74], (b) [79].	104
Figura 66. Variación de la concentración de CO ₂ con la presión a 30°C (Símbolo lleno) y 60°C (Símbolo sin rellenar) en las membranas de P5FPNDI (negro), 3f (rojo) y PB3FMPNDI (azul).	104

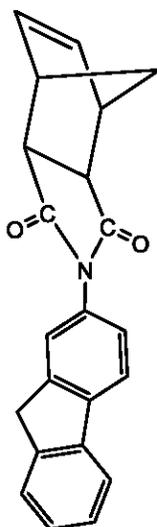
V. ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Reactivos utilizados en la síntesis de las polinorbornén dicarboximidias.	34
Tabla 2. Condiciones de obtención de las películas poliméricas.	52
Tabla 3. Rendimiento y temperatura de fusión de los nuevos monómeros.....	53
Tabla 4. Propiedades mecánicas y térmicas de las polinorbornén dicarboximidias sintetizadas en este estudio.	91
Tabla 5. Propiedades mecánicas y térmicas de las polinorbornén dicarboximidias reportadas en la literatura.	92
Tabla 6. Propiedades físicas de las polinorbornén dicarboximidias sintetizadas en este estudio.....	93
Tabla 7 Propiedades físicas de las polinorbornén dicarboximidias reportadas en la literatura.	94
Tabla 8. Coeficientes de Permeabilidad (P), Difusión (D) y Solubilidad (S) aparente a 30°C y 1atm, de polímeros aromáticos policíclicos.	98
Tabla 9. Coeficientes de Permeabilidad (P), Difusión (D) y Solubilidad aparente (S) a 30°C y 1atm, de polímeros aromáticos y fluorados.....	100
Tabla 10. Valores de permeoselectividad ideal para diversas mezclas de gases.	102
Tabla 11. Valores de la constante de solubilidad de Henry, k_D , concentración del gas en los sitios de Langmuir, C'_H y del parámetro de afinidad, b , en las membranas de 3f , PB3FMPNDI y F5FPNDI , respectivamente.....	105
Tabla 12. Valores del coeficiente de Solubilidad para las membranas de 3f , PB3FMPNDI y F5FPNDI	106

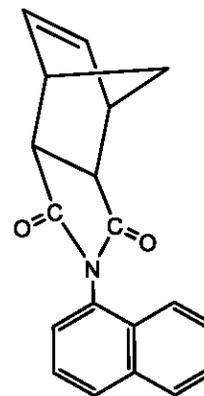
VI. LISTA DE COMPUESTOS SINTETIZADOS



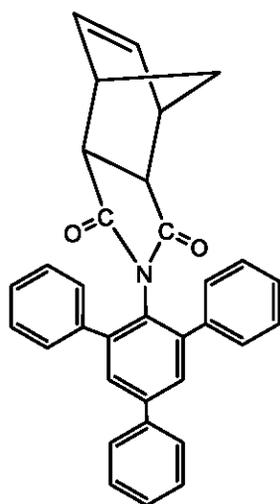
2a
N-1-pirenil-
norbornén-5,6-dicarboximida



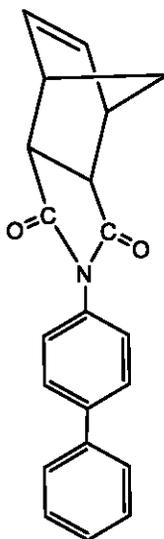
2b
N-2-fluorenil-
norbornén-5,6-dicarboximida



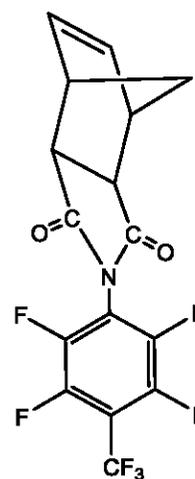
2c
N-1-naftil-
norbornén-5,6-dicarboximida



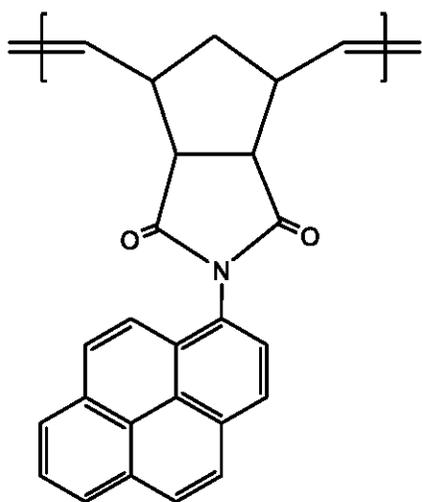
2d
N-2,4,6-(trifenil)fenil-
norbornen-5,6-dicarboximida



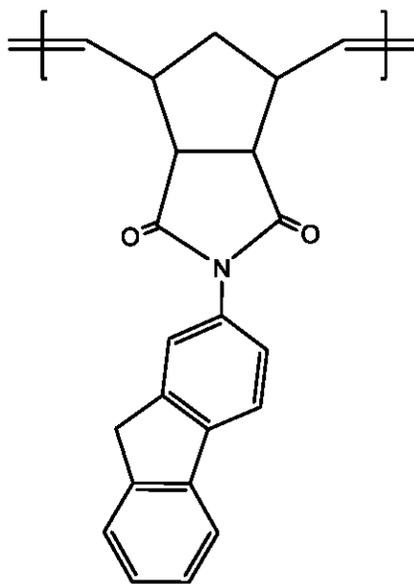
2e
N-bifenil-
norbornen-5,6-dicarboximida



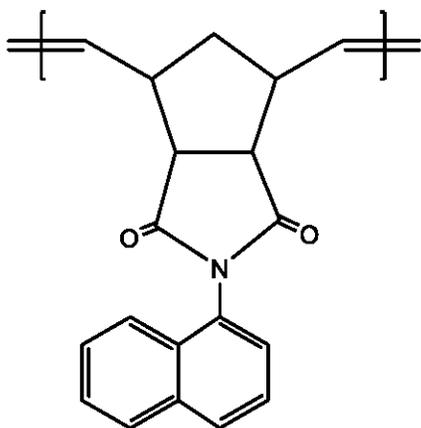
2f
N-2,3,5,6-tetrafluoro-4-trifluoretil-
fenil-norbornen-5,6-dicarboximida



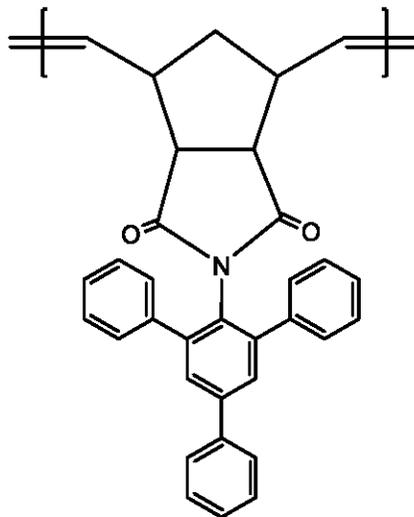
3a
 Poli(*N*-1-pirenil-
 norbornén-5,6-dicarboximida)



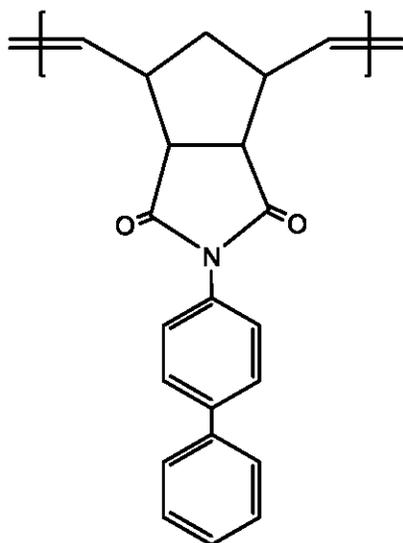
3b
 Poli(*N*-2-fluorenil-
 norbornén-5,6-dicarboximida)



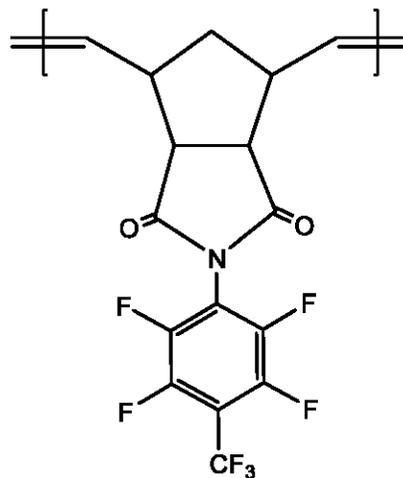
3c
 Poli(*N*-1-naftil-
 norbornén-5,6-dicarboximida)



3d
 Poli(*N*-2,4,6-(trifenil)fenil-
 norbornén-5,6-dicarboximida)



3e
Poli(*N*-bifenil-
norbornén-5,6-dicarboximida)



3f
Poli(*N*-2,3,5,6-tetrafluoro-
4-trifluoremetil-fenil-
norbornén-5,6-dicarboximida)

JUSTIFICACIÓN

En los últimos años, el desafío por satisfacer las crecientes necesidades energéticas de la población mundial ha generado un impacto relevante tanto en las reservas energéticas (gas, petróleo, etc.) como en el sector económico. La petroquímica ocupa una importante posición en la economía mundial y es una de las principales industrias consumidoras de energía, por lo tanto, el uso de la tecnología de membranas para recuperar los subproductos gaseosos generados en algunos procesos productivos de los sectores petroquímico y energético es de vital importancia para promover la eficiencia energética y reducir las pérdidas económicas al evitar la combustión y venteo de gases de alto valor económico a la atmósfera.

Por otra parte, el consumo de gas natural se ha incrementado considerablemente, resultado de los beneficios ecológicos y económicos que ofrece respecto a otros combustibles, lo que lo ha llevado a convertirse en la tercera fuente de energía primaria más importante, después del petróleo y el carbón. Por consiguiente, incrementar la calidad del gas natural es un aspecto importante para evitar la corrosión en las líneas de distribución, aumentar el valor calorífico del gas y reducir los volúmenes de transportación, entre otros. En este sentido, la tecnología de membranas poliméricas puede ser utilizada para purificar el gas natural de forma más eficiente, con menor costo de mantenimiento y sin impactar adversamente al medio ambiente.

Adicionalmente, esta tecnología también puede ser utilizada en la producción y purificación de hidrógeno cuya demanda ha crecido dramáticamente en los últimos años debido a los nuevos desarrollos en celdas de combustible. Otras aplicaciones industriales de la tecnología de membranas poliméricas son: recuperación del metano del biogas; la separación de nitrógeno y oxígeno del aire; el enriquecimiento del oxígeno a partir del aire para uso médico y metalúrgico; la recuperación de óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre a partir de atmósferas contaminantes, entre otras.

Con base en lo anterior, existen diversas razones por las cuales la aplicación como membranas de las polinorbornén dicarboximidias es muy atractiva para la industria del empaque y embalaje, así como del gas y del petróleo, ya sea porque exhiben propiedades de barrera o por sus altas permeabilidades, respectivamente. Las polinorbornén dicarboximidias exhiben propiedades únicas producto de la combinación de propiedades de dos polímeros muy distintos entre sí: las poliimidias que además de tener altas temperaturas de transición vítrea y de degradación también presentan propiedades de selectividad hacia ciertos gases; y los polinorbornenos que son materiales elastoméricos permeables y muy compatibles químicamente con los hidrocarburos. La combinación de estas propiedades permite controlar la permeabilidad y selectividad de gases variando sistemáticamente la arquitectura macromolecular del material.

OBJETIVOS

Objetivo general

- Determinar los coeficientes de transporte de gases (permeabilidad, difusión y solubilidad) en membranas poliméricas densas preparadas a partir de nuevas polinorbornén dicarboximidias aromáticas sintetizadas vía polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP).

Objetivos específicos

- Sintetizar nuevos monómeros derivados de norborneno a partir de la reacción del anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico con 1-aminopireno, 2-aminofluoreno, 1-naftilamina, 2,4,6-trifenilnilina, 4-bifenilamina y 2,3,5,6-tetrafluoro-4-(trifluorometil)anilina.
- Polimerizar vía ROMP los nuevos monómeros aromáticos norbornén dicarboximidias utilizando el catalizador de Grubbs de 2^a generación con base en Rutenio.
- Caracterizar los nuevos monómeros y polímeros mediante espectroscopía de infrarrojo (FT-IR), resonancia magnética nuclear (¹H, ¹³C, ¹⁹F-RMN), análisis termomecánico (TMA), análisis termogravimétrico (TGA) y ensayos mecánicos, entre otros.
- Determinar los coeficientes de permeabilidad (P), difusión (D) y solubilidad (S), utilizando el método de tiempo retardo de los gases H₂, N₂, O₂, CO₂ y CH₄, en las membranas poliméricas aromáticas a 30°C y 1 atm de presión.
- Determinar los parámetros del modelo dual k_D , C'_H y b del polímero **3f** a partir de experimentos de sorción de CO₂ efectuados a 30°C y 60°C y en un intervalo de presión de 0.5-15 atm.

HIPÓTESIS

El enfoque de este proyecto consiste en la síntesis, caracterización y aplicación de nuevas polinorbornén dicarboximidias con substituyentes aromáticos como membranas poliméricas para su estudio en la permeabilidad de gases tales como H₂, N₂, O₂, CO₂ y CH₄.

Por lo tanto, esta investigación será efectuada considerando que:

- La introducción de grupos aromáticos policíclicos (pirenil, fluorenil y naftil) incrementarían la eficiencia del empaquetamiento de las cadenas poliméricas generando materiales poliméricos con propiedades de barrera de gases.
- La introducción de grupos voluminosos con diferentes substituyentes altamente aromáticos (trifenil y bifenil) incrementarían la distancia entre cadenas poliméricas y por lo tanto el volumen libre disponible para la difusión de las moléculas gaseosas.
- La introducción de átomos de flúor y grupos fluorados (tetrafluorofenil y trifluorometil) incidirían fuertemente en la sorción del gas en la fase continua de Henry, k_D , y por lo tanto favorecerá la interacción del gas con la matriz polimérica.

Con base en lo anterior, serán elucidados los efectos ejercidos por las modificaciones de los substituyentes aromáticos laterales en las propiedades de transporte de gases (permeabilidad, difusión y solubilidad) de las polinorbornén dicarboximidias.

1. GENERALIDADES

1.1 Metátesis de Olefinas.

La reacción de metátesis de olefinas se descubrió por casualidad, por grupos de investigación que se encontraban en busca de nuevos catalizadores de metales de transición y co-catalizadores para facilitar la polimerización de otras olefinas [1]. Schneider y Frölich realizaron la primera observación de metátesis de propeno en 1931, donde fue estudiado en un proceso no catalítico, la combinación de moléculas de propeno para formar buteno y eteno [2]. Los procesos catalíticos de metátesis de olefinas están directamente relacionados con el estudio de la síntesis de polímeros a partir de olefinas cíclicas, tales como los cicloalquenos. A la mitad del año 1950, varios químicos pertenecientes a las empresas principales, como son: DuPont, Standard Oil y Phillips Petroleum (H. S. Eleuterio, E. F. Peters, B. L. Evering, R. L. Banks y G. C. Bailey) reportaron la escisión catalítica de propeno y posterior recombinación para producir etileno y 2-buteno usando molibdeno soportado en alúmina [3]. Sin embargo, en 1967 es otorgado por Nissim Calderon y colaboradores el término “*Metátesis de Olefinas*” [4,5], donde se reconoce que las reacciones de polimerización de cicloalquenos y la escisión-recombinación de olefinas acíclicas catalizadas por óxidos de metales soportados eran la misma reacción [6]. Fue en 2005, cuando Robert H. Grubbs [7], Richard R. Schrock [8] e Yves Chauvin [9], recibieron el premio Nobel de Química por el “*desarrollo del método de metátesis en síntesis orgánica*” [10], el primero perteneciente al Instituto Tecnológico de California (CalTech, USA), el segundo del Instituto Tecnológico de Massachusetts (MIT, USA) y el tercero del Instituto Francés del Petróleo (IFP, Francia). Etimológicamente la palabra *metátesis* proviene del griego μεταθεσις, que significa transposición, y cuya transliteración al alfabeto romano es metátesis. Tomando la perspectiva gramatical, metátesis presenta el significado de transposición de sonido o letras, en una palabra, desde el punto de vista de la química, hace referencia al intercambio de átomos entre dos moléculas [6]. Lo anterior puede definir a la metátesis como el intercambio de átomos de carbono entre un par de olefinas, esto con el fin de producir dos olefinas con sustituyentes intercambiados. La cual describe reacciones donde dos moléculas realizan la redistribución de sus átomos de los dobles enlaces

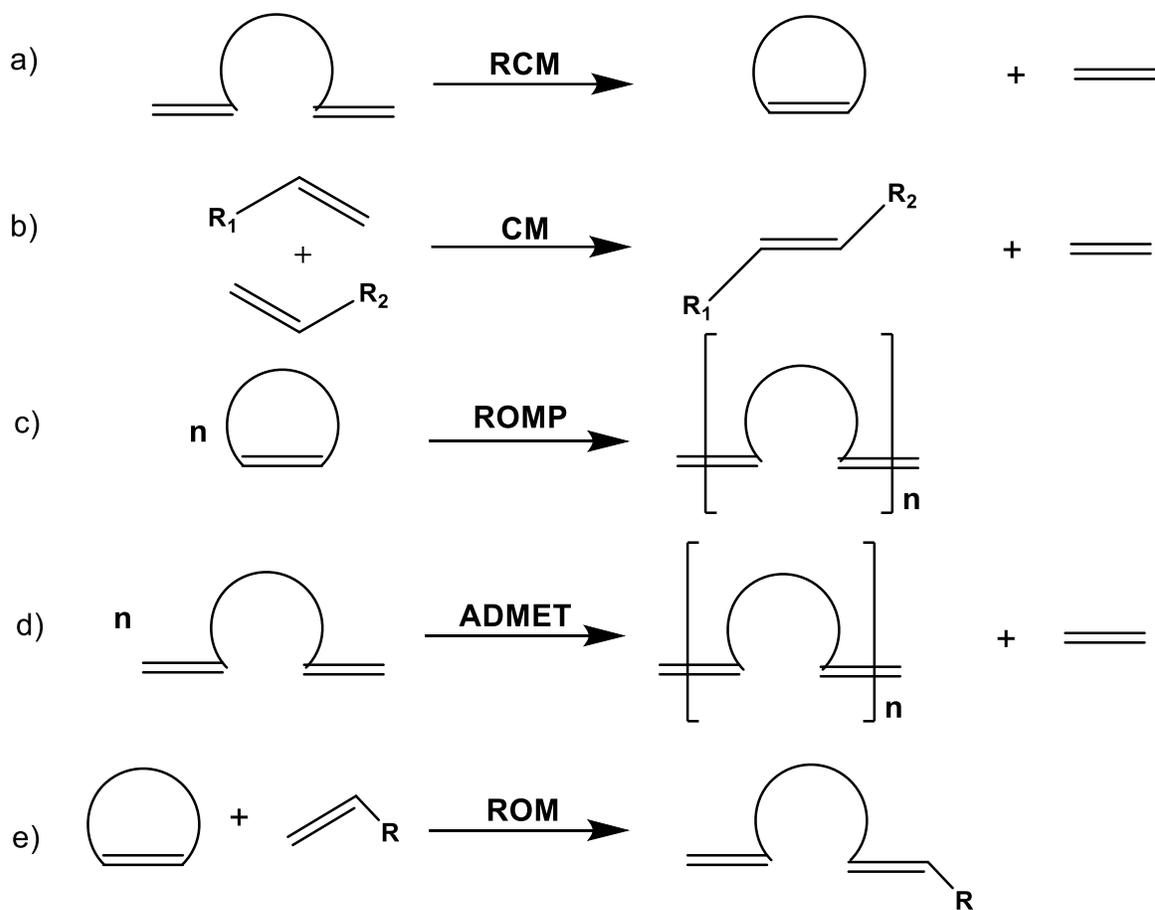
carbono-carbono, con existencia de un catalizador bien definido. Estas reacciones son consideradas de forma general como reversibles, en muchas ocasiones son improductivas [6,11].

En los años 50 fueron usados los primeros sistemas catalíticos, estos se diseñaron específicamente para catálisis heterogénea. El molibdeno, rutenio, cromo, tungsteno, zirconio, renio, cobalto y titanio fueron los metales de transición que más se utilizaron para el desarrollo de los primeros catalizadores en los primeros años de la metátesis de olefinas, los cuales se preparaban como óxidos soportados en Alúmina (Al_2O_3) o Sílica (SiO_2). Aunque, debido a sus largos periodos de activación y a ciertas condiciones de operación estos catalizadores han sido de poco uso. En la actualidad, su uso principal se restringe en la industria del petróleo [12].

El primer mecanismo para la polimerización de metátesis de olefina se propuso en 1967 [1]. Este mecanismo se basó en un intercambio por pares de fragmentos de alquilideno entre dos olefinas, con un complejo intermedio. En 1964, Fischer preparó el primer complejo de metal carbeno, utilizando un metal de transición [13]. En 1971, Chauvin y Herisson propusieron un nuevo mecanismo para explicar la distribución del producto entre las olefinas cíclicas y acíclicas, relacionando estos dos eventos [14]. La nueva idea implicaba un intercambio de alquilideno "no por pares" a través de la interconversión de complejos de metal-carbeno y metal-ciclobutano.

La reacción de metátesis de olefinas se representa en diversas formas las cuales son mostradas en el **Esquema 1** y son enunciadas a continuación:

- a) Metátesis de cierre de anillo (RCM).
- b) Metátesis cruzada (CM).
- c) Polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP).
- d) Metátesis de dieno acíclico (ADMET).
- e) Metátesis de apertura de anillo (ROM).



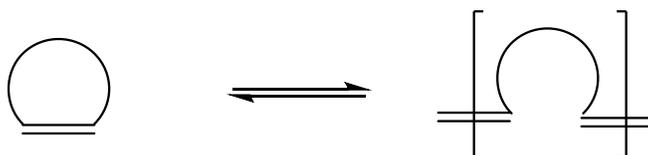
Esquema 1. Reacciones de metátesis: (a) metátesis con cierre de anillo (RCM), (b) metátesis cruzada (CM), (c) polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP), (d) metátesis de dienos acíclicos (ADMET), (e) metátesis de apertura de anillo (ROM).

1.2 Polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP).

Las tendencias recientes en tecnología han despertado el interés en nuevos materiales poliméricos. Existe una demanda cada vez mayor de polímeros altamente funcionalizados que pueden ofrecer propiedades únicas para aplicaciones especiales en diversos campos [15,16]. Sin embargo, el uso de métodos de polimerización en la síntesis de tales polímeros está limitado por la tolerancia del sistema catalítico hacia la funcionalidad deseada [17]. En este sentido, la polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP) es un método eficiente para construir estructuras macromoleculares avanzadas [18]. Los polímeros ROMP se han utilizado ampliamente para aplicaciones de alta tecnología, como soportes poliméricos, materiales de columna, portadores de fármacos y materiales de autocuración [19].

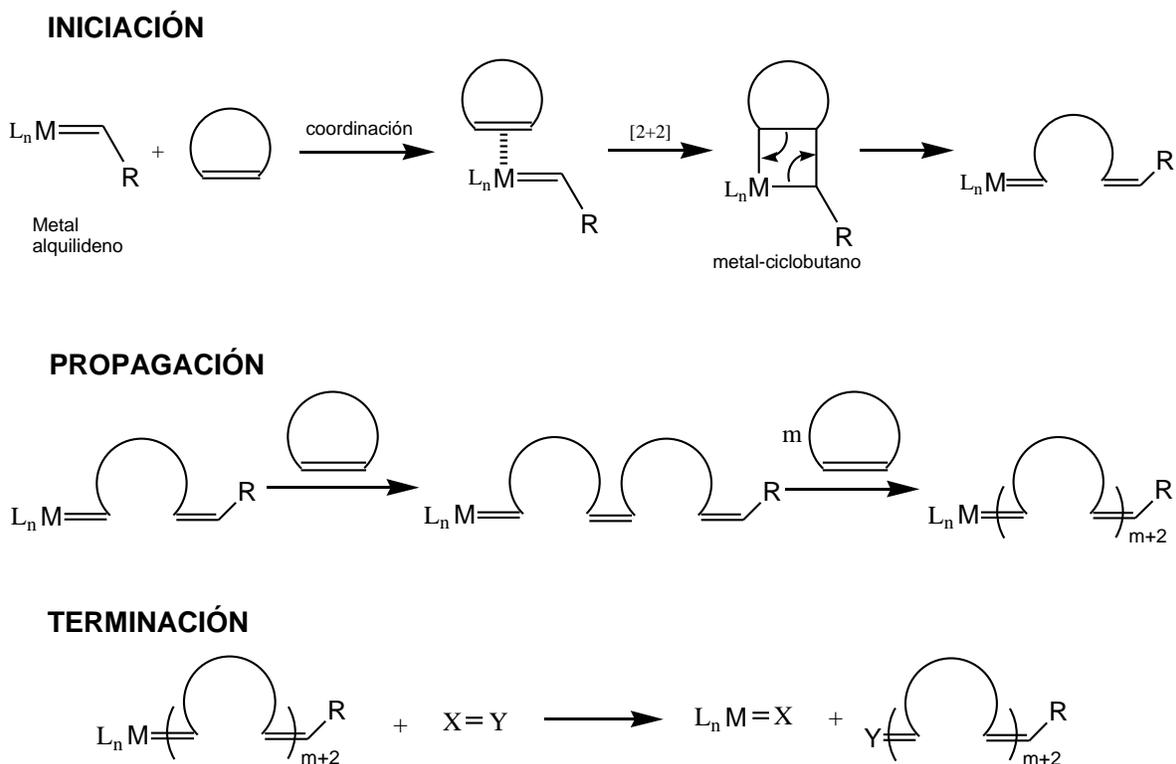
Los orígenes de la ROMP se remontan a mediados de la década de 1950, cuando se generaron nuevas transformaciones en el área de las olefinas. Sin embargo, el rápido aumento de la popularidad y la utilidad de esta técnica de polimerización es el resultado de un extenso trabajo en la identificación y el aislamiento de intermedios clave involucrados en la reacción de metátesis de olefinas en general [7-9].

La polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP) es un proceso de polimerización de crecimiento en cadena en el que una mezcla de olefinas cíclicas se convierte en un material polimérico (**Esquema 2**) [20-22]. El mecanismo de la polimerización se basa en la metátesis de olefinas, un proceso único de intercambio de doble enlace carbono-carbono mediado por metal. Como resultado, cualquier insaturación asociada con el monómero se conserva a medida que se convierte en polímero. Esta es una característica importante que distingue a la ROMP de las polimerizaciones de adición de olefinas típicas [23].



Esquema 2. Reacción general de la ROMP.

En el **Esquema 3** se muestra el mecanismo de reacción de la ROMP, basado en la propuesta original de Chauvin. La iniciación comienza con la coordinación de un complejo de alquilideno de metal de transición con una olefina cíclica. Después, se da lugar a una cicloadición [2 + 2] la cual proporciona un intermedio de metal-ciclobutano de cuatro miembros que forma el comienzo de una cadena de polímero en crecimiento. Este intermedio experimenta una reacción de ciclorreversión para producir un nuevo alquilideno metálico. Aunque el complejo resultante ha aumentado de tamaño (debido al monómero incorporado), su reactividad hacia las olefinas cíclicas es similar al iniciador. Por lo anterior, se repiten pasos durante la etapa de propagación hasta que cesa la polimerización, esto se logra al consumir todo el monómero, y se alcanza un equilibrio de reacción o se termina la reacción. Las reacciones de la ROMP viviente generalmente se inhiben deliberadamente mediante la adición de un reactivo especializado [14].



Esquema 3. Mecanismo de reacción de la ROMP.

Existen tres hechos importantes con respecto a la ROMP llevadas a cabo por metales. Primero, es importante tener en cuenta que los centros de propagación de metales en las cadenas poliméricas en crecimiento pueden existir en forma de alquilideno metálico. En segundo lugar, esta diferencia depende del metal de transición y sus ligandos asociados, así como de las condiciones de reacción, como la mayoría de las reacciones de metátesis de olefinas, las reacciones de ROMP son generalmente reversibles. Así, el mecanismo básico ilustrado en el **Esquema 3** puede proceder en la dirección opuesta, en tercer lugar, aunque la mayoría de las reacciones de ROMP son reversibles, se controlan en equilibrio y la posición del equilibrio (monómero frente a polímero). Los monómeros más comunes utilizados en la ROMP son olefinas cíclicas que poseen un grado considerable de tensión (45 kcal/mol) como ciclobuteno, ciclopenteno, *cis*-cicloocteno y norborneno [24]. En consecuencia, la temperatura y la concentración a las que se lleva a cabo la ROMP tienen fuertes influencias sobre el resultado de la reacción. En 1956, Swarcz definió una "polimerización viviente" como una que procede "sin transferencia de cadena o terminación" [25,26]. Bajo ciertas condiciones, las polimerizaciones vivientes producen materiales poliméricos que comúnmente tienen distribuciones de peso molecular muy estrechas. Estas distribuciones generalmente se cuantifican a través de la determinación del índice de polidispersidad (PDI) de la muestra; por lo tanto, además de la restricción original de Swarcz, necesitaremos una reacción ROMP para mostrar las siguientes características para que se considere "viviente y controlada":

1. Iniciación rápida y completa.
2. Muestra una relación lineal entre el grado de polimerización y el consumo de monómero.
3. Los PDI son menores a 1.5 [27].

Asumiendo la conversión completa de monómero a polímero, esto permite la síntesis de polímeros bien definidos con distribuciones estrechas y pesos moleculares predecibles especificados por la relación inicial de monómero a iniciador (M / I). En un contexto más amplio, una reacción ROMP con estas características abre la capacidad para preparar bloques bien definidos, injertos y otro tipo de copolímeros, polímeros funcionalizados en el extremo y varios otros materiales poliméricos con arquitecturas complejas y funciones útiles [28].

En estos años se han producido resultados para la síntesis de polímeros funcionalizados en el extremo (EFP) mediante el uso de la ROMP [29]. Uno de los materiales más populares es el norborneno el cual es considerado un monómero relativamente barato, se prepara fácilmente por la reacción de Diels-Alder y es altamente funcionalizable. Al agregar sustituyentes al norborneno le otorgamos un aumento en sus propiedades tanto térmicas como mecánicas [30].

Las norbornen dicarboximidas con sustituyentes alifáticos y aromáticos lineales, sintetizadas por ROMP han mostrado una mejora en las propiedades mecánicas y alta resistencia térmicas; esto debido en gran medida a los sustituyentes aromáticos presentes en la estructura química [31-36].

Se ha demostrado que la polimerización por metátesis con apertura de anillo viviente que emplea catalizadores de alquilideno de metal bien definidos es un método adecuado para la preparación de diversos polímeros [37]. Por lo tanto, el catalizador debe: (1) convertir en cadenas poliméricas en crecimiento de forma cuantitativa y rápida, (2) mediar en una polimerización sin una cantidad apreciable de transferencia de cadena o terminación prematura, (3) reaccionar con agentes de terminación accesibles para facilitar la funcionalización final selectiva, (4) mostrar buena solubilidad en disolventes orgánicos comunes, y (5) por razones prácticas, exhibir una alta estabilidad hacia la humedad, el aire y los grupos funcionales orgánicos comunes [12].

1.3 Sistemas catalíticos.

Los primeros sistemas catalíticos se establecieron como mezclas heterogéneas que eran extremadamente sensibles al aire y la humedad, difíciles de caracterizar y un tanto difíciles de estudiar. Se reconoció de inmediato que el desarrollo de un catalizador con una estructura bien definida era esencial para que la metátesis de olefinas alcanzara su máximo potencial. Esto fue especialmente cierto para el desarrollo de un catalizador de ROMP, donde el conocimiento y el control preciso sobre la cinética de polimerización es fundamental. Debido a que las raíces de la metátesis de olefinas nacieron en el campo de la química de polímeros y la industria del petróleo, se generaron malentendidos con relación a los mecanismos de la polimerización de adición de olefinas tipo ROMP y Ziegler-Natta [12-38].

Natta, Michelotti, Dall'Asta, Banks, Rinehart y otros investigadores, descubrieron un gran número de sistemas catalíticos basados en una amplia gama de metales de transición [39]. Los estudios detallados sobre el rendimiento de estos catalizadores en ROMP se encontraron en informes de Osborn, Rooney, Ivin, Feast [40].

Los primeros ejemplos de catalizadores de componente único, bien definidos y capaces de participar en reacciones de ROMP vivientes se basaron en Ti, aunque no se consideraban extremadamente activos, fueron utilizados para ROMP de norborneno [41]. Estos catalizadores mostraron una cinética de iniciación rápida a temperaturas experimentalmente prácticas mediante la modificación del patrón de sustitución en el anillo de metal-ciclobutano. Pero, se cree que a temperaturas elevadas sufrían de ciclo reversión ($> 60^\circ \text{C}$). También, proporcionaban polímeros con pesos moleculares y polidispersidades estrechas ($\text{PDI} < 1.2$) [42].

En 1976 Katz informó sobre uno de los primeros catalizadores bien definidos, dándole así a la ROMP la capacidad de prosperar. En el Informe reporta una serie de complejos de tungsteno $(\text{CO})_5\text{W}=\text{CPhR}$ ($\text{R}=\text{Ph}$ o OCH_3), que fueron previamente preparados por Casey y Fischer [43]. Se descubrió que catalizaba la polimerización de una variedad de olefinas cíclicas, incluyendo ciclobuteno, ciclohepteno, cicloocteno y norborneno, sin la necesidad de ningún co-catalizador.

Aunque el control del peso molecular sobre estas polimerizaciones y las polidispersidades de los polímeros resultantes fueron relativamente amplias ($\text{PDI} > 1.85$)

[44] un gran avance se produjo en 1990, cuando Schrock y colaboradores reportaron la construcción de un catalizador de Mo muy activo y bien definido, aunque su uso estuvo limitado por su naturaleza sensible al aire, así como por su baja tolerancia a los grupos funcionales [45].

En 1992, Grubbs informó de la síntesis del complejo de rutenio vinilalquilideno. Esta nueva generación de catalizadores de metátesis presenta una alta estabilidad hacia el aire, el agua y los ácidos. Por lo anterior, desde hace algún tiempo la metátesis de las olefinas funcionalizadas ha sido un objetivo en catálisis de metales de transición. Debido a su alta reactividad y la tolerancia a los grupos funcionales, los catalizadores basados en rutenio pueden ser ventajosos en comparación con el titanio, complejos de tungsteno y el molibdeno. Unos de los ejemplos de compatibilidad a los grupos funcionales es la polimerización de norbornenos sustituidos. Como se ha mencionado anteriormente la capacidad de los catalizadores de Ru para reaccionar con olefinas terminales proporciona un método conveniente para su funcionalización [46-47]. En la **Figura 1** son representados los catalizadores de Grubbs de primera y segunda generación. El catalizador **I** polimeriza una amplia variedad de norbornenos y ciclobutenos funcionalizados, muchos de los cuales contienen grupos funcionales de alcohol, amino, éster y cetonas [48], mientras que el catalizador **II** posee actividades excepcionales en un gran número de reacciones de ROMP [49].

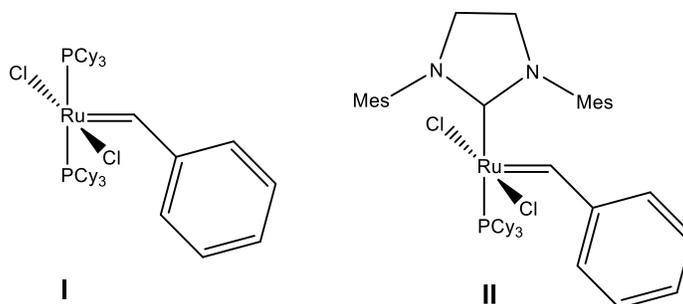


Figura 1. Catalizadores basados en Ru utilizados en la metátesis de olefinas.

La introducción de catalizadores bien definidos que median la ROMP ha empujado la frontera de la polimerización viviente. Como resultado de estos catalizadores, ahora se puede polimerizar una impresionante gama de monómeros, muchos de los cuales están densamente funcionalizados, a casi cualquier forma o tamaño. De hecho, muchos de estos materiales han encontrado utilidad en aplicaciones biológicas, electrónicas, etc.

1.4 Membranas poliméricas.

Los procesos de membranas se aproximan a los procesos de separación ideales, ya que ofrecen la posibilidad de permear selectivamente un componente de una mezcla y rechazar otros en un estado continuo. En consecuencia, los procesos de membranas han ganado importancia como métodos económicamente viables y amigables con el medio ambiente para resolver una gama cada vez más amplia de problemáticas en los últimos treinta años.

Una membrana se puede definir como una región discontinua conformada por dos fases, que funcionan como barrera selectiva; esta propiedad le proporciona la capacidad de regular el paso de sustancias desplazadas por fuerza motriz, ya sea por diferencia de tamaño, carga eléctrica o presión. Las membranas pueden ser orgánicas o inorgánicas, líquidas o sólidas, homogéneas o heterogéneas, simétricas o asimétricas, y porosas o no porosas. Según la porosidad de la membrana ésta puede manifestar una mayor o menor propiedad para el transporte.

Las membranas no porosas presentan túneles discontinuos y transitorios lo que le brinda una gran selectividad, proporcionados principalmente por la naturaleza del material polimérico. A su vez el flujo permeado será pequeño, aún con altas presiones. Alcanzar la armonía entre el espesor de la membrana, el flujo de gas permeante y la selectividad es un proceso arduo.

Gracias a su versatilidad las membranas se utilizan con éxito para la producción de agua, tratamiento de aguas residuales, separación de gases y aceites, recuperación de catalizadores, etc. La principal consideración al elegir el material de membrana es su aplicación específica. Por lo tanto, se deben considerar varios factores, incluyendo la permeabilidad, estabilidad química, resistencia mecánica, resistencia a la incrustación,

características de poro, flujo, etc. También es importante tomar en cuenta otras causas, como los factores de separación, la selectividad, la sensibilidad y el costo.

Los materiales poliméricos son los materiales más comunes usados para la producción de membranas. En la **Figura 2** son mostradas algunas estructuras químicas de materiales poliméricos, los cuales han sido empleados en la tecnología de membranas para diversos procesos de separación. Los ejemplos son: (a) polisulfona (PS), (b) polietersulfona (PES), (c) poliacrilonitrilo (PAN), (d) poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), (e) policarbonato (PC), y (f) poliamida (PA), entre otros [51].

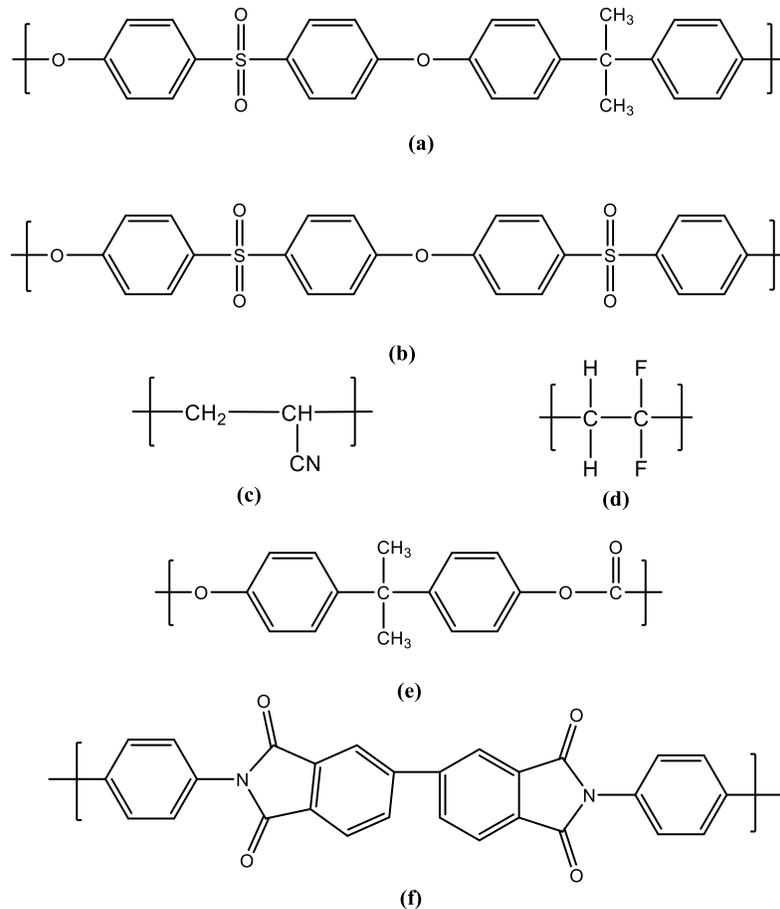


Figura 2. Estructuras químicas de polímeros utilizados como membranas en diversos procesos de separación.

1.5 Membranas de separación de gases.

En los últimos 30 años la separación de gases se ha convertido en una aplicación industrial importante de la tecnología de membrana, pero el estudio de la permeación de gases a través de membranas tiene una historia extensa. Fue Thomas Graham quien, durante un período de 20 años, midió las tasas de permeación de todos los gases conocidos en ese momento, a través de cada diafragma disponible [52]. Esto trajo como consecuencia que Graham realizara la primera descripción del modelo de solución-difusión. Tanto la teoría cinética de los gases de Maxwell como la ley de difusión de Graham fueron utilizadas por primera vez, como parte del proyecto de Manhattan entre los años 1943-1495. En la década de 1940 a 1950, Barrer [53], van Amerongen [54], Stern [55], Meares [56] entre otros, sentaron las bases de la teoría moderna de la permeación de gas (solución-difusión). Este modelo de permeación de gas desarrollado entonces sigue siendo el modelo aceptado actualmente. La primera empresa en establecer una presencia comercial en 1980 fue Monsanto, quien lanzó su Prism®, la cual separaba el hidrógeno del amoníaco en una corriente de purga [57]. A mediados de la década de 1980, Cynara, Separex y Grace Membrane Systems se encontraban produciendo membranas para eliminar el dióxido de carbono del metano en el gas natural. Casi al mismo tiempo, Dow lanzó Generon®, el primer sistema de membrana comercial para la separación de nitrógeno de aire. Las membranas de separación de gases también son utilizadas para una amplia variedad de otras aplicaciones las cuales son:

1. Deshidratación del aire.
2. Deshidratación del gas natural.
3. Recuperación de vapores orgánicos del aire.
4. Enriquecimiento del gas natural de baja calidad.
5. Enriquecimiento del aire con oxígeno.
6. Purificación de los gases de biomasa y relleno sanitarios.
7. Separación de hidrocarburos.
8. Desulfurización de los gases de chimenea.
9. Recuperación de CO₂ en procesos industriales.

Tradicionalmente se han utilizado diversos procesos para la separación de gases, tales como la destilación criogénica, la presión swing adsorción, la absorción química, entre otros. El proceso de separación de gases utilizando tecnologías de membrana ha atraído atención significativa sobre los procesos de separación comúnmente utilizados, debido a la flexibilidad en la operación, mejorado así la seguridad del proceso y disminuyendo costos operativos. Actualmente, el desarrollo de la ciencia de membranas ha progresado de manera importante desde las primeras membranas poliméricas, captando la atención en la separación industrial. Las membranas poliméricas poseen diversas ventajas tales como excelentes propiedades físicas, mecánicas, facilidad operativa y bajo costo de producción. Hoy en día, al hablar del transporte de gases en materiales poliméricos amorfos, existe una gran diferencia si son elastómeros o polímeros vítreos [58].

Los últimos son materiales utilizados preferentemente para la separación de gases con membranas, esto gracias a que presentan tanto gran permeabilidad como selectividad, tomando como referencia a otros materiales. Se caracterizan por tener la temperatura de transición vítrea (T_g) altas, esta característica promueve que la relajación estructural del material se lleve a cabo de forma lenta a la temperatura de operación de la membrana, un factor de volumen libre (FFV) alto, también son conocidos por su carácter rígido y su estructura irregular que inhibe el empaquetamiento denso de las cadenas de polímeros. Si bien un alto factor de volumen libre (FFV) conduce a una mayor permeabilidad a los gases, la restricción de la movilidad de la cadena del polímero junto con una distribución de microporosidad incrementa la permeoselectividad [59-60]. Una combinación de una estructura interna específica con una distribución y tamaño adecuados de los elementos FFV es responsable de las excelentes propiedades de separación. El rendimiento de las membranas poliméricas para separación de gases se encuentra continuamente mejorado, pero la relación de compensación entre la permeabilidad y la selectividad sigue siendo un problema para este tipo de membranas. El desarrollo de nuevas membranas poliméricas con alta selectividad y permeabilidad es crucial, por lo tanto, se ha desarrollado un importante campo de investigación en los últimos años. Sin embargo, el rendimiento de separación en las membranas poliméricas siempre ha sufrido de un compromiso inherente entre la permeabilidad (P) y selectividad (α), que limitan la aplicación de polímeros [61].

Las moléculas de gas utilizan un proceso de separación de gas impulsado por presión, el cual cumple con el mecanismo de solución-difusión. En general, el modelo, presenta tres etapas, en la primera las moléculas de gas se absorben en la superficie de alta presión de membranas poliméricas; por consiguiente, estas moléculas de gas se difunden a través de membranas poliméricas saltando a través de agujeros adyacentes basados en la fracción de volumen libre (FFV), donde finalmente, estas moléculas de gas son desorbidas a baja presión. La permeabilidad P es el resultado del producto de D y S (Ecuación 1) [62].

$$P = D S \quad (1)$$

Las unidades utilizadas para representar la P son:

$$1 \text{ barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP})\text{cm}/(\text{cm}^2\text{s cmHg})$$

En todos los polímeros, el coeficiente de difusión (parámetro cinético) disminuye al aumentar el tamaño del gas, ya que las moléculas grandes interactúan con más segmentos de la cadena de polímero que pequeñas moléculas. Por lo tanto, la selectividad siempre favorece el paso de moléculas pequeñas. Este coeficiente está basado en la ley de Fick (Ecuación 2), el cual es determinado a un gradiente de concentración.

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2)$$

Donde

J = Flujo de gas (mol/cm².s)

D = Coeficiente de difusión (cm²/s)

C = Concentración de gas (mol/cm³)

x = Distancia a lo largo de la membrana (cm).

El coeficiente de solubilidad (parámetro termodinámico) de gases y vapores aumenta al aumentar la condensabilidad del permeante. Esta dependencia de la condensabilidad significa que el coeficiente de sorción también aumenta con el diámetro molecular, ya que las moléculas grandes normalmente son más condensables. Por lo tanto, la sorción favorece a vapores de hidrocarburos, sobre otros gases tales como el oxígeno y el nitrógeno. Generalmente, es discutida en términos del modelo dual, el cual es una combinación de la ley de Henry y Langmuir, donde Matther fue quien, al investigar la sorción en el agua de celulosa, generó su propuesta [63]. Después, en 1954 Meares discutió dicha sorción con el modelo dual, concluyendo así que los polímeros vítreos contenían microcavidades, las cuales inmovilizan parte de las moléculas del gas. Finalmente, entre 1963 a 1965 Barrer, Michaels y Vieth establecieron el modelo dual de sorción, el cual establece que dentro de la matriz polimérica densa homogénea existen microcavidades, por lo tanto, es importante conocer si la sorción se lleva a cabo en la parte densa de la membrana (Henry) o en las microcavidades (Langmuir) (Ecuación 3) [64,65].

$$S = K_D \frac{b C'_H}{1 + bp} \quad (3)$$

Donde

S = Coeficiente de solubilidad [$\text{cm}^3(\text{STP})$] / [$\text{cm}^3 \text{cmHg}$]

K_D = Constante de la Ley de Henry [$\text{cm}^3(\text{STP})$]/[$\text{cm}^3(\text{polímero})\text{cmHg}$]

b = Constante de afinidad [cmHg^{-1}]

C'_H = Capacidad de sorción de Langmuir [$\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3(\text{polímero})$]

p = Presión del gas en la cámara de alta presión [cmHg]

La permeoselectividad α_B^A , es considerada como una característica importante en la separación de gases, ya que un polímero con alta permeabilidad y selectividad, junto con excelentes propiedades físicas y mecánicas, se considera como el material idóneo para la separación de gases (Ecuación 4) [66].

$$\alpha_B^A = \frac{P_A}{P_B} \quad (4)$$

Donde

α_B^A = Permeoselectividad (adimensional)

P_A = Coeficientes de permeabilidad del gas A (Barrer)

P_B = Coeficientes de permeabilidad del gas B (Barrer)

Teóricamente, el alto *FFV* en membranas poliméricas conduce a una mayor permeabilidad al gas. En general, la alta selectividad puede ser lograda incrementando la rigidez de la cadena principal y la temperatura de transición vítrea (T_g) en polímeros. Por lo tanto, la *FFV*, la rigidez de la cadena principal y la distancia entre cadenas son factores cruciales en el rendimiento de la separación de gases en membranas poliméricas. Para superar la compensación entre permeabilidad y la selectividad, una estrategia efectiva es diseñar y preparar nuevos polímeros que poseen alta *FFV*, rigidez de la cadena principal y excelentes propiedades físicas y mecánicas.

En los últimos años se han desarrollado distintos polímeros vítreos (**Figura 3**), los cuales han sido ampliamente estudiados para el transporte de gases ofreciendo diversos avances significativos en la tecnología de membranas, entre ellos se encuentran; poliimidaz (6FDA-3,5'-OBTF), poliamidas (PA-1), polisulfonas (TPESU), norborneno (PNB, PSNB), etc. [67-73].

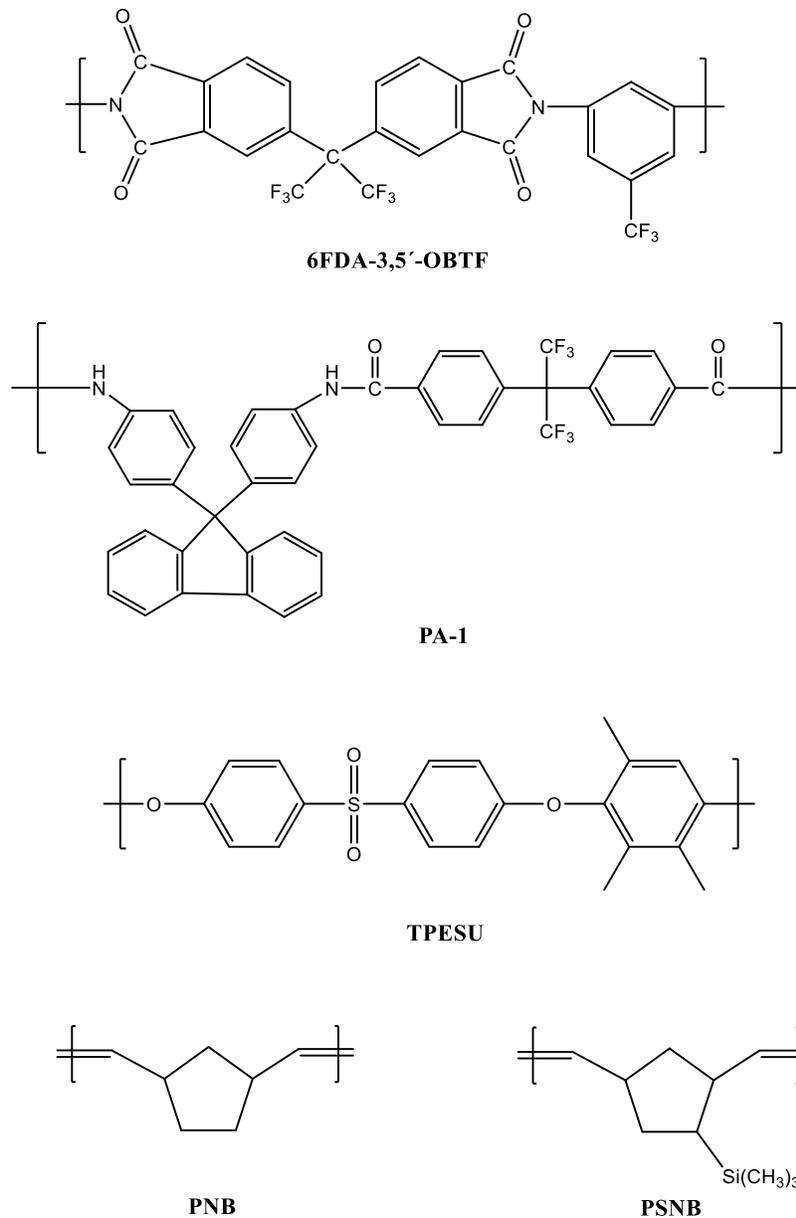


Figura 3. Algunos polímeros vítreos utilizados en el transporte de gases.

En la **Figura 4**, son mostrados algunos materiales utilizados para esta aplicación, los cuales son polinorbornén dicarboximidas con diferentes sustituyentes laterales y reportados en la literatura tales como: **(1)** poli(*N*-pentafluorofenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida), **(2)** poli(*N*-3,5-bis(trifluorometil)fenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida), **(3)** poli(*N*-fenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida) y **(4)** poli(*N*-2-trifluorometilfenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida). [74-75]:

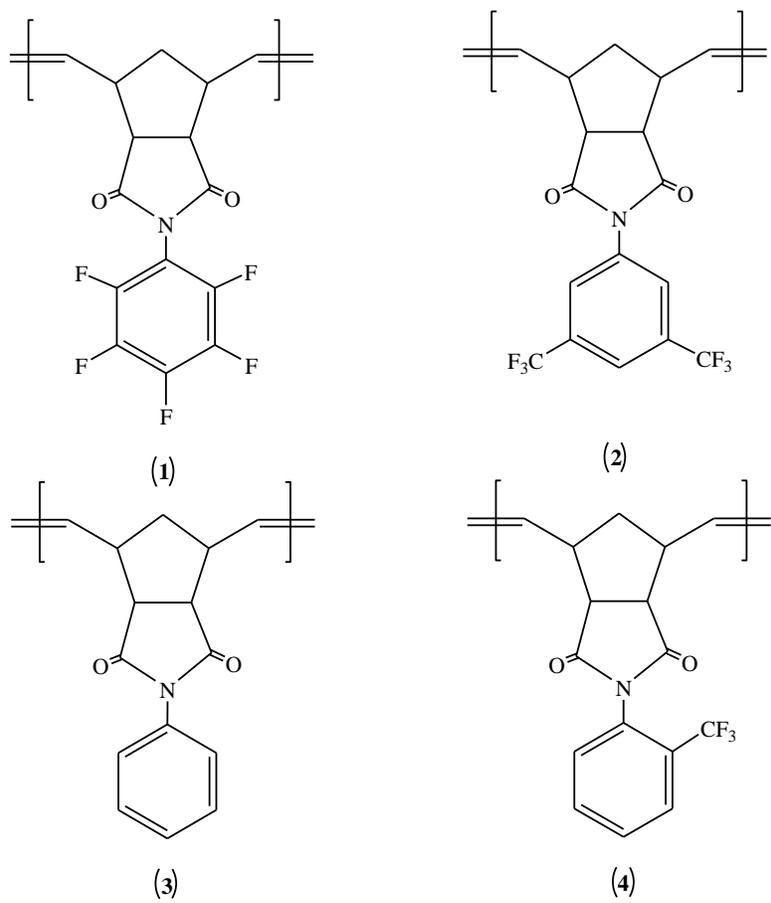


Figura 4. Algunos polímeros derivados de norborneno sintetizados vía ROMP para el transporte de gases.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Reactivos

En la **Tabla 1** son mostrados los reactivos que fueron adquiridos del proveedor Sigma-Aldrich Co, los cuales fueron usados tal y como se recibieron.

Tabla 1. Reactivos utilizados en la síntesis de las polinorbornén dicarboximidas.

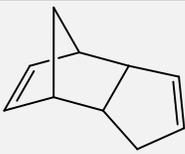
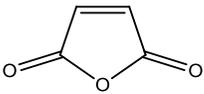
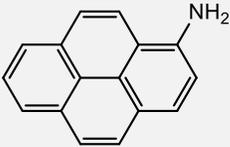
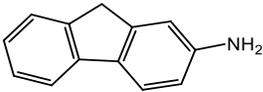
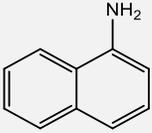
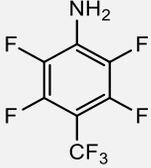
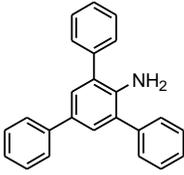
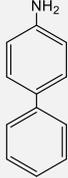
No.	Nombre del reactivo	Código Aldrich	Estructura Química
1	Diciclopentadieno	454338	
2	Anhídrido maleico	M188	
3	1-Aminopireno	A77903	
4	2-Aminofluoreno	A55500	
5	1-Naftilamina	N9005	

Tabla 1. Continuación...

No.	Nombre del reactivo	Código Aldrich	Estructura Química
6	2,3,5,6-Tetrafluoro-4-(trifluorometil)anilina	791806	
7	2,4,6-Trifenilamnilina	272515	
8	4-Bifenilamina	A2898	

El 1,2-dicloroetano adquirido de J. T. Baker y el 1,1,2,2-tetracloroetano obtenido de Sigma-Aldrich Co., fueron secados con CaH_2 y posteriormente destilados. El anhídrido acético, el cloroformo, el tolueno, el hexano, el etanol, el 1,2,3-triclorobenceno, la dimetilformamida, el ácido acético glacial y el 1,2-diclorometano todos de J. T. Baker fueron utilizados sin purificación alguna. El catalizador de Grubbs de 2ª generación y el acetato de sodio anhidro adquiridos de Sigma-Aldrich Co, también fueron utilizados tal y como se recibieron.

2.6 Métodos de caracterización

- Espectroscopía de infrarrojo.

Con la espectroscopía de infrarrojo fueron confirmados los grupos funcionales de los nuevos monómeros y polímeros sintetizados. Los análisis de los monómeros fueron efectuados en polvo mientras que los análisis de los polímeros fueron llevados a cabo en películas. Las mediciones fueron realizadas empleando un espectrofotómetro FT-IR Nicolet modelo iS10 con accesorio ATR.

- Resonancia Magnética Nuclear.

La estructura química de los nuevos monómeros y polímeros sintetizados fue confirmada mediante resonancia magnética nuclear. Para este análisis las muestras fueron disueltas en disolventes deuterados tales como cloroformo y 1,1,2,2-tetracloetano a una concentración típica de 0.1 g/mL. El tetrametilsilano (TMS) se utilizó como estándar en los análisis de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN mientras que el hexafluorobenceno fue utilizado como estándar en los análisis de ^{19}F -RMN los cuales fueron efectuados a 300, 75 y 282 MHz, respectivamente, en un equipo modelo Bruker Avance III HD.

- Análisis Termomecánico.

Las determinaciones de las temperaturas de transición vítrea (T_g) fueron llevadas a cabo mediante análisis termomecánico (TMA) utilizando el equipo Q400 de TA Instruments. Los experimentos fueron efectuados a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min bajo una atmósfera de nitrógeno.

- Análisis Termogravimétrico.

Las temperaturas de descomposición de los polímeros (T_d) fueron determinadas mediante un análisis termogravimétrico (TGA), los cuales fueron efectuados a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min bajo una atmósfera de nitrógeno utilizando un instrumento Q5000IR de la TA Instrumets.

- Módulo de Young y Resistencia a la Tensión.

Los valores de la resistencia a la tensión, σ_u , y el módulo de Young, E , fueron determinados mediante ensayos mecánicos de tensión de acuerdo con la norma ASTM D1708. Las mediciones fueron realizadas a 25 °C y a una velocidad de deformación de 10 mm/min en un equipo de pruebas mecánicas universal Instron modelo 1125-5500R.

- Difracción de Rayos X.

La difracción de Rayos X fue efectuada en un difractómetro Bruker D2-Phaser 2nd Generation, entre 4 y 70 grados de la escala de 2θ , a 35 kV y 25 mA, utilizando radiación de cobre $K\alpha = 1.54 \text{ \AA}$. La muestra fue analizada en películas de 5 cm de diámetro y 1.0 mm de espesor obtenidas a partir de disoluciones de polímero en cloroformo o DMF.

- Densidades de los polímeros sintetizados.

Las densidades de los polímeros fueron determinadas mediante el método de flotación en una balanza analítica Sartorius modelo Quintix 124-1s, a temperatura ambiente usando etanol como líquido.

- Mediciones de permeación.

Las mediciones de permeabilidad a gases fueron realizadas a 30 °C en un dispositivo experimental constituido por dos cámaras separadas por la membrana. En las dos cámaras fue aplicó vacío y fue suministrado a la cámara de alta presión, un gas almacenado en un tanque con una presión cercana a 10 atm. La cámara de baja presión presenta un volumen definido y la sección activa de permeación de la membrana manifestaba un área específica con espesores de $90 \mu\text{m} \pm 2\mu\text{m}$. En la cámara de baja presión fueron registradas presiones en el intervalo de 0-10 Torr. La cámara de alta presión posee un sensor que mide intervalos de 0-10 atm. En la **Figura 6** fue mostrado el equipo antes descrito. Utilizando los datos del equipo y el método de tiempo de retardo fueron determinaron los coeficientes de transporte de gases (difusión D , permeabilidad P y solubilidad aparente S).

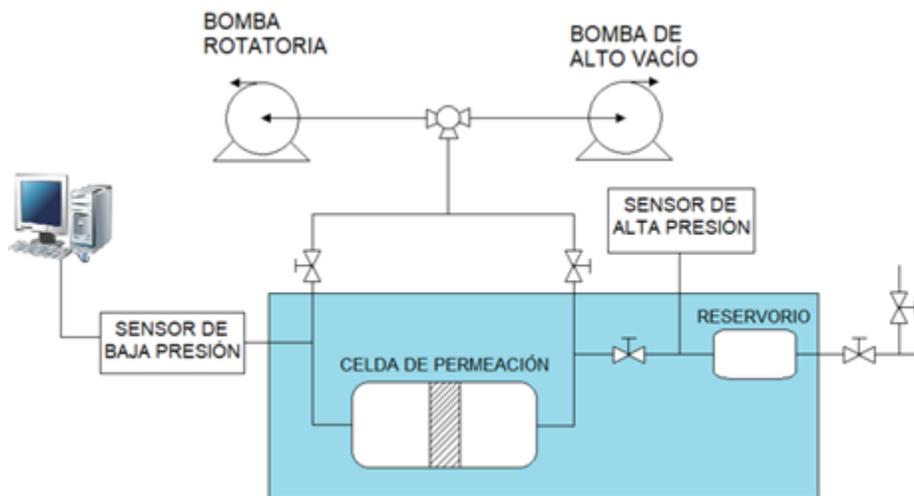


Figura 6. Diagrama del equipo experimental para las mediciones de permeación.

- Mediciones de sorción.

Fue empleado un dispositivo consistente en una celda de acero inoxidable, en su interior, después fue dispuesta la membrana objeto del experimento, sumergida en un baño de agua a la temperatura de interés, el dispositivo fue equipado con sensores de presión (**Figura 7**). El gas fue introducido al reservorio primeramente abriendo la válvula 4 y posteriormente la 3 para regular la entrada del gas, hasta que el sensor de presión alcance el valor deseado, con las válvulas 1 y 2 cerradas para evitar el paso del gas al interior de la celda. El gas fue mantenido durante unos minutos en el reservorio para alcanzar la temperatura del experimento. Posteriormente fue abierta y cerrada rápidamente la válvula 2 para que el gas entrara en la celda. La disminución de la presión del gas en la cámara de sorción fue registrada en la computadora a través de un indicador de presión. Una vez que la presión fue constante, fue introducida una cantidad adicional de gas en la cámara de sorción, al volver al equilibrio, el proceso fue repetido sucesivamente, hasta llegar a la presión final deseada.

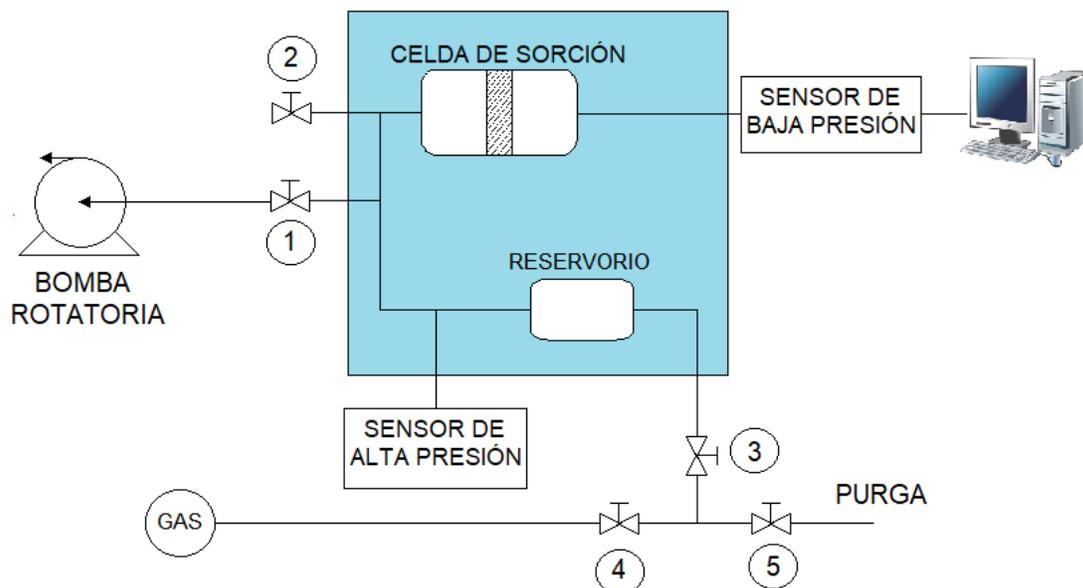
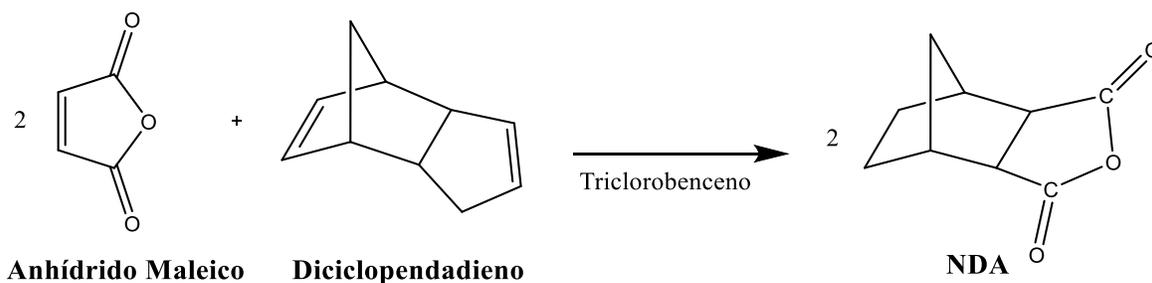


Figura 7. Diagrama del equipo experimental para las mediciones de sorción.

2.2 Síntesis del anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico (NDA).

El **NDA** fue sintetizado de acuerdo al procedimiento reportado en la literatura [76], el cual fue preparado mediante la reacción de Diels-Alder entre el dicitropentadieno y el anhídrido maleico. Para ello fueron disueltos 18 g (0.18 mol) de anhídrido maleico en 60 mL de triclorobenceno calentando a 220 °C. Posteriormente fueron añadidos gota a gota 12 g (0.09 mol) de dicitropentadieno a la solución de anhídrido maleico y mantenida en agitación durante 3 h. Enseguida la mezcla fue enfriada a temperatura ambiente y precipitada en 200 mL de hexano. El precipitado fue filtrado con vacío, lavado varias veces con hexano y secado. El producto fue recristalizado 3 veces a partir de tolueno y secado con vacío durante 24 horas a temperatura ambiente (**Esquema 4**).



Esquema 4. Síntesis del anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico, **NDA**.

Rendimiento= 70%. Punto de fusión= 102-104 °C.

FTIR: ν 3077 (C=C-H ar. str.), 2952 (C-H asym. str.), 2885 (C-H sym. str.), 1860 (C=O), 1777 (C=O), 1650 (C=C str.), 1325, 941, 920, 769 cm^{-1} .

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 6.33 (2H, t), 6.31 (2H, t), 3.51 (2H, m), 3.0 (2H, s), 1.69-1.65 (1H, m), 1.46-1.43 (1H, d).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 171.5 (C=O), 138.0 (C=C), 48.8, 46.9, 44.1.

2.3 Síntesis de monómeros.

2.3.1 Síntesis del monómero *N*-1-pirenil-norbornén-5,6-dicarboximida (**2a**).

La síntesis del monómero **2a** fue efectuada disolviendo 0.22g (0.001 mol) de **NDA** y 0.3 g (0.001 mol) de 1-aminopireno en 12 mL de diclorometano. La mezcla de reacción fue calentada a 40-50 °C y mantenida con agitación durante 24 h. El ácido ámico obtenido **1a** fue disuelto en 15 mL de anhídrido acético y posteriormente fueron adicionados 2.0 g de acetato de sodio anhidro. La mezcla de reacción fue calentada a 60-70 °C y mantenida con agitación por 24 h. A continuación, la mezcla de reacción fue enfriada a temperatura ambiente y precipitada en agua con hielo. El precipitado fue filtrado con vacío, lavado en varias ocasiones con agua destilada y secado a temperatura ambiente. El producto fue recrystalizado en etanol y secado con vacío a una temperatura de 100°C. El monómero puro **2a** es de color ligeramente grisáceo (**Esquema 5**).

Rendimiento= 47%. Punto de fusión= 259-261°C.

FTIR: ν 3044 (C=C-H ar. str.), 2974 (C-H asym. str.), 2935, 2870 (C-H sym. str.), 1769 (C=O), 1697 (C=O), 1508 (C=C str.), 1438 (C-H def), 1378 (C-N), 1324, 1185, 883, 836, 709 cm^{-1} .

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 8.29-7.62 (9H, m), 6.48 (1H, t), 6.43 (1H, t), 3.70-3.56 (2H, m), 3.13 (2H, d), 2.08-1.71 (2H, m).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 177.72 (C=O), 138.0 (C=C), 135.78, 134.86, 129.02, 128.5, 127.07, 126.42, 125.10, 48.70, 46.07, 43.20.

2.3.2 Síntesis del monómero *N*-2-fluorenil-norbornén-5,6-dicarboximida (**2b**).

La síntesis del monómero **2b** fue efectuada disolviendo 0.27g (0.001 mol) de **NDA** y 0.3 g (0.001 mol) de 2-aminofluoreno en 12 mL de diclorometano. La mezcla de reacción fue calentada a 40-50 °C y mantenida con agitación durante 24 h. El ácido ámico obtenido **1b** fue disuelto en 15 mL de anhídrido acético y posteriormente fueron adicionados 2.0 g de acetato de sodio anhidro. La mezcla de reacción fue calentada a 60-70 °C y mantenida con agitación por 24 h. A continuación, la mezcla de reacción fue enfriada a temperatura ambiente y precipitada en agua con hielo. El precipitado fue filtrado con vacío, lavado en varias ocasiones con agua destilada y secado a temperatura ambiente. El producto fue

recristalizado en etanol y secado con vacío a una temperatura de 100°C. El monómero puro **2b** es de color nácar (**Esquema 5**).

Rendimiento= 40%. Punto de fusión= 228-230 °C.

FTIR: ν 3056 (C=C-H ar. str.), 2974 (C-H asym. str.), 2881 (C-H sym. str.), 1773 (C=O), 1701 (C=O), 1485 (C=C str.), 1454 (C-H def), 1380 (C-N), 1289, 1188, 793, 763, 733 cm^{-1} .

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.85-7.24 (7H, m), 6.34 (2H, t), 3.91 (2H, s), 3.42 (2H, t), 2.86 (2H, d), 1.62 (1H, t), 1.55 (1H, s).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 177.34 (C=O), 144.07, 143.56, 142.29, 140.73, 138.03 (C=C), 130.21, 127.25, 126.93, 125.17, 123.20, 120.25, 47.93, 45.89, 43.03, 36.94.

2.3.3 Síntesis del monómero *N*-1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida (**2c**).

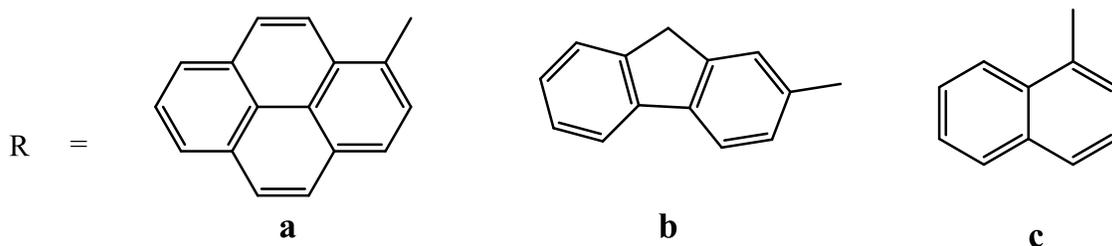
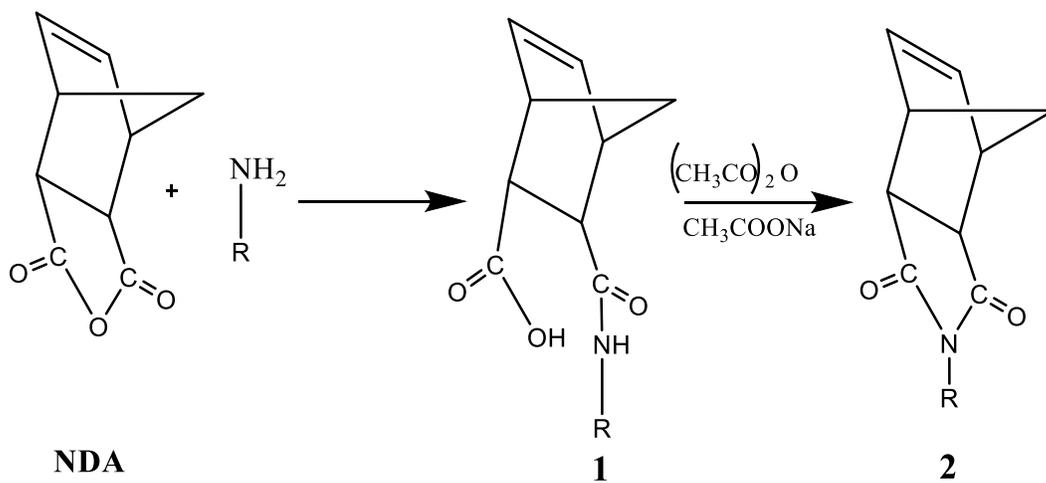
La síntesis del monómero **2c** fue efectuada disolviendo 0.34g (0.002 mol) de **NDA** y 0.3 g (0.002 mol) de 1-naftilamina en 12 mL de tolueno. La mezcla de reacción fue calentada a 110-120 °C y mantenida con agitación durante 24 h. El ácido ámico obtenido **1c** fue disuelto en 15 mL de anhídrido acético y posteriormente fueron adicionados 2.0 g de acetato de sodio anhidro. La mezcla de reacción fue calentada a 60-70 °C y mantenida con agitación por 24 h. A continuación, la mezcla de reacción fue enfriada a temperatura ambiente y precipitada en agua con hielo. El precipitado fue filtrado con vacío, lavado en varias ocasiones con agua destilada y secado a temperatura ambiente. El producto fue recristalizado en etanol y secado con vacío a una temperatura de 100°C. El monómero puro **2c** es de color nácar (**Esquema 5**).

Rendimiento= 70%. Punto de fusión= 218-220 °C.

FTIR: ν 3067 (C=C-H ar. str.), 2978 (C-H asym. str.), 2939, 2875 (C-H sym. str.), 1773 (C=O), 1700 (C=O), 1595, 1508 (C=C str.), 1468 (C-H def), 1387 (C-N), 1289, 1192, 826, 792, 717 cm^{-1} .

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.95-7.24 (7H, m), 6.54 (1H, d), 6.37 (1H, d), 3.56-3.46 (2H, m), 3.01 (2H, s), 1.93-1.65 (2H, m).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 177.50 (C=O), 138.08 (C=C), 130.07, 127.23, 125.30, 122.06, 48.15, 45.98, 43.09.



Esquema 5. Vía de síntesis de los nuevos monómeros aromáticos policíclicos **2a**, **2b** y **2c**.

2.3.4 Síntesis del monómero *N*-2,4,6-(trifenil)fenil-norbornén-5,6dicarboximida (2d).

Fueron disueltos 0.15 g (0.933 mmol) de **NDA** en 5 mL de ácido acético glacial, después fueron adicionados 0.3g (0.933 mmol) de 2,4,6-trifenilammina, los cuales fueron disueltos en 2 mL de ácido acético glacial. La mezcla de reacción fue calentada a 130 °C y mantenida en agitación por un periodo de 24 h. Posteriormente, fue enfriada a temperatura ambiente y precipitada en agua con hielo. El precipitado fue filtrado con vacío, y lavado varias veces con agua, posteriormente fue secado. El producto final fue recristalizado en etanol y secado bajo vacío a una temperatura de 100°C. El monómero obtenido **2d** es de color blanco (**Esquema 6**).

Rendimiento= 57%. Punto de fusión= 229-231°C.

FTIR: ν 3056 (C=C-H ar. str.), 2966 (C-H asym. str.), 2874 (C-H sym. str.), 1770 (C=O), 1702 (C=O), 1590, 1493 (C=C str.), 1454 (C-H def), 1372 (C-N), 1348, 1188, 1031, 885, 804, 760, 696 cm^{-1} .

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.70-7.38 (17H, m), 6.11 (2H, s), 2.99 (2H, s), 2.31 (2H, s), 0.93-0.90 (1H, d), (-0.026)-(-0.051) (1H, d).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ 177.5 (C=O), 142.2, 139.8, 138.8, 137.7 (C=C), 134.2, 128.8, 128.7, 128.3, 128.1, 127.9, 127.8, 127.3, 47.9, 46.3, 44.8, 42.3.

2.3.5 Síntesis del monómero *N*-bifenil-norbornén-5,6-dicarboximida (2e).

Fueron disueltos 0.97 g (0.005 mol) de **NDA** en 15 mL de ácido acético glacial, después fueron adicionados 1.0 g (0.005 mol) de 4-bifenilammina, los cuales fueron disueltos en 5 mL de ácido acético glacial. La mezcla de reacción fue calentada a 130 °C y mantenida en agitación por un periodo de 24 h. Posteriormente, fue enfriada a temperatura ambiente y precipitada en agua con hielo. El precipitado fue filtrado con vacío, y lavado varias veces con agua, posteriormente fue secado. El producto final fue recristalizado en hexano y secado bajo vacío. El monómero obtenido **2e** es de color blanco (**Esquema 6**).

Rendimiento= 40%. Punto de fusión= 172-174°C.

FTIR: ν 3073 (C=C-H ar. str.), 2982 (C-H asym. str.), 2880 (C-H sym. str.), 1774 (C=O), 1702 (C=O), 1598, 1520, 1484 (C=C str.), 1450 (C-H def), 1389 (C-N), 1377, 1334, 1287, 1184, 1169, 1007, 957, 940, 876, 840, 763, 696 cm^{-1} .

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.69-7.22 (9H, m), 6.36 (1H, t), 6.29 (1H, t), 3.52-3.43 (2H, m), 2.89 (2H, d), 1.81-1.51 (2H, m).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 177.14 (C=O), 141.73, 140.23, 138.03 (C=C), 134.46, 128.89, 127.26, 126.64, 52.29, 47.95, 45.89, 43.03.

2.3.6 Síntesis del monómero *N*-2,3,5,6-tetrafluoro-4-trifluorometil-fenil-norbornén-5,6-dicarboximida (**2f**).

Fueron disueltos 0.31 g (0.001 mol) de **NDA** en exceso del 10% en 5 mL de ácido acético glacial, después fueron adicionados 0.4 g (0.001 mol) de 2,3,5,6-tetrafluoro-4-(trifluorometil)anilina, los cuales fueron disueltos en 1 mL de ácido acético glacial. La mezcla de reacción fue calentada a 130 °C y mantenida en agitación por un periodo de 24 h. Posteriormente, fue enfriada a temperatura ambiente y precipitada en agua con hielo. El precipitado fue filtrado con vacío, y lavado varias veces con agua, posteriormente fue secado. El producto final fue recristalizado en etanol y secado bajo vacío. El monómero obtenido **2f** es de color blanco (**Esquema 6**).

Rendimiento= 51%. Punto de fusión= 129-131°C.

FTIR: ν 3020 (C=C-H ar. str.), 2978 (C-H asym. str.), 2882 (C-H sym. str.), 1791 (C=O), 1720 (C=O), 1659, 1499 (C=C str.), 1429 (C-H def), 1356 (C-N), 1306 (C-F), 1185, 883, 836, 709 cm^{-1} .

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 6.39 (2H, t), 3.45 (2H, t), 3.0 (2H, d), 1.68 (1H, t), 1.60 (1H, d).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 174.16 (C=O), 137.87 (C=C), 134.74, 48.67, 45.94, 43.03.

^{19}F NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ -60.1 (CF_3), -141.63, -143.41, -144.01.

2.4 Síntesis de polímeros.

La polimerización fue efectuada en un matraz con atmósfera de nitrógeno a 45°C; para ello fue utilizado como catalizador el [1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno](PCy₃) Cl₂Ru=CHPh (**I**) (**Esquema 7**). La reacción fue inhibida al adicionar etil vinil éter y el polímero fue obtenido al verter la mezcla de reacción en un vaso de precipitados que contiene metanol en exceso y 3 gotas de ácido clorhídrico concentrado. El producto fue purificado por re-disolución, para el polímero **3a** fue utilizado como disolvente el 1,1,2,2-tetracloroetano y para el caso de los polímeros **3b**, **3c**, **3d**, **3e** y **3f** el disolvente fue cloroformo, y su posterior re-precipitación en metanol. Finalmente, el polímero fue obtenido por filtración y secado con vacío a una temperatura de 150°C hasta alcanzar un peso constante.

2.4.1 Polimerización de 2a

En un matraz de fondo redondo con atmósfera de nitrógeno fueron disueltos 0.2 g (0.550 mmol) de monómero **2a** en 1.2 mL de 1,1,2,2-tetracloroetano. La disolución fue mantenida con agitación a 45 °C. Posteriormente, fueron agregados 3.53x10⁻⁴ g (4.1529x10⁻⁴ mmol) del catalizador **I**. Después de 2 h de reacción, el polímero fue precipitado en un vaso de precipitados con 60 mL de metanol. Finalmente, se filtró y se secó bajo vacío. El polímero obtenido fue de aspecto fibroso, color ligeramente grisáceo y soluble en 1,1,2,2-tetracloroetano (**Esquema 7**).

FTIR: ν 3042 (C=C-H ar. str), 2922 (C-H asym. str.), 2856 (C-H sym. str.), 1777 (C=O), 1704 (C=O), 1601, 1508, 1488 (C=C str), 1438, 1376 (C-N), 1319, 1171, 965, 841, 710, 679 cm⁻¹.

¹H NMR (300 MHz, Cl₂CDCDCl₂, ppm): δ 8.22-7.20 (aromáticos), 5.86 (1H, *trans*), 5.58 (1H, *cis*), 3.68 (CH), 2.29-1.27 (CH₂).

¹³C NMR (75 MHz, Cl₂CDCDCl₂, ppm): δ 171.95 (C=O), 124.30, 122.84, 121.24, 120.16, 115.30, 45.67, 25.24.

2.4.2 Polimerización de 2b

En un matraz de fondo redondo con atmósfera de nitrógeno fueron disueltos 0.2 g (0.610 mmol) de monómero **2b** en 1.3 mL de 1,2-dicloroetano. La disolución fue mantenida con agitación a 45 °C. Posteriormente, fueron agregados 3.53×10^{-4} g (4.1529×10^{-4} mmol) del catalizador **I**. Después de 2 h de reacción, el polímero fue precipitado en un vaso de precipitados con 60 mL de metanol. Finalmente, se filtró y se secó bajo vacío. El polímero obtenido fue de aspecto fibroso, color ligeramente nácar y soluble en cloroformo y 1,2-dicloroetano, entre otros (**Esquema 7**).

FTIR: ν 3010 (C=C-H ar. str), 2920 (C-H asym. str.), 2856 (C-H sym. str.), 1776 (C=O), 1703 (C=O), 1487 (C=C str), 1456, 1370 (C-N), 1242, 1168, 966, 758, 729 cm^{-1} .

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.81-7.20 (aromáticos), 5.81 (1H, *trans*), 5.53 (1H, *cis*), 3.89-2.90 (CH), 2.19-1.65 (CH_2).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 177.26 (C=O), 143.52, 141.84, 140.64, 130.38 (*cis*), 126.86 (*trans*), 125.07, 123.18, 120.22, 51.07, 36.87.

2.4.3 Polimerización de 2c

En un matraz de fondo redondo con atmósfera de nitrógeno fueron disueltos 0.2 g (0.691 mmol) de monómero **2c** en 1.5 mL de 1,2-dicloroetano. La disolución fue mantenida con agitación a 45 °C. Posteriormente, fueron agregados 3.53×10^{-4} g (4.1529×10^{-4} mmol) del catalizador **I**. Después de 2 h de reacción, el polímero fue precipitado en un vaso de precipitados con 60 mL de metanol. Finalmente, se filtró y se secó bajo vacío. El polímero obtenido fue de aspecto fibroso, color nácar y soluble en cloroformo y 1,2-dicloroetano, entre otros (**Esquema 7**).

FTIR: ν 3054 (C=C-H ar. str), 2922 (C-H asym. str.), 2857 (C-H sym. str.), 1777 (C=O), 1704 (C=O), 1597, 1510, 1465 (C=C str), 1399, 1363 (C-N), 1174, 1084, 966, 770 cm^{-1} .

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.86-7.10 (aromáticos), 5.74 (1H, *trans*), 5.48 (1H, *cis*), 3.23-2.95 (CH), 2.16 (CH_2), 1.61 (CH_2).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 177.58 (C=O), 134.16 (*cis*), 129.40 (*trans*), 126.43, 125.21, 51.28.

2.4.4 Polimerización de 2d

En un matraz de fondo redondo con atmósfera de nitrógeno fueron disueltos 0.2 g (0.427 mmol) de monómero **2d** en 1.7 mL de 1,2-diclorometano. La disolución fue mantenida con agitación a 45 °C. Posteriormente, fueron agregados 3.53×10^{-4} g (4.1529×10^{-4} mmol) del catalizador **I**. Después de 2 h de reacción, el polímero fue precipitado en un vaso de precipitados con 60 mL de metanol. Finalmente, se filtró y se secó bajo vacío. El polímero obtenido fue de aspecto fibroso, color blanco y soluble en cloroformo y 1,2-dicloroetano, entre otros (**Esquema 7**).

FTIR: ν 3055 (C=C-H ar. str.), 2927 (C-H asym. str.), 2854 (C-H sym. str.), 1776 (C=O), 1707 (C=O), 1593, 1493 (C=C str), 1460, 1434, 1370 (C-N), 1183, 1074, 1029, 886, 756, 697 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.66-7.35 (aromáticos), 5.20 (*trans*), 5.16 (*cis*), 2.74 (CH), 2.56 (CH), 1.71 (CH_2), 1.27 (CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 177.5 (C=O), 142.3, 139.8, 138.6, 134.2, 129.2, 128.8, 128.6, 128.4, 128.3, 128.1, 127.8, 127.3, 52.6, 50.7, 46.4, 44.3.

2.4.5 Polimerización de 2e.

En un matraz de fondo redondo con atmósfera de nitrógeno fueron disueltos 0.2 g (0.527 mmol) de monómero **2e** en 0.79 mL de 1,2-dicloroetano. La disolución fue mantenida con agitación a 45 °C. Posteriormente, fueron agregados 3.53×10^{-4} g (4.1529×10^{-4} mmol) del catalizador **I**. Después de 2 h de reacción, el polímero fue precipitado en un vaso de precipitados con 60 mL de metanol. Finalmente, se filtró y se secó bajo vacío. El polímero obtenido fue de aspecto fibroso, color blanco y soluble en cloroformo y 1,2-dicloroetano, entre otros (**Esquema 7**).

FTIR: ν 3030 (C=C-H ar. str), 2922 (C-H asym. str.), 2852 (C-H sym. str.), 1775 (C=O), 1702 (C=O), 1519, 1486 (C=C str), 1449, 1369 (C-N), 1166, 1075, 1008, 966, 837, 758, 695 cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.65-7.26 (aromáticos), 5.82 (1H, *trans*), 5.57 (1H, *cis*), 3.73-2.89 (CH), 2.21-1.48 (CH_2).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 177.21 (C=O), 175.79, 141.51, 140.22, 130.97 (*cis*), 128.88 (*trans*), 127.25, 126.66, 51.15, 49.13, 46.15, 42.69, 40.51.

2.4.6 Polimerización de **2f**

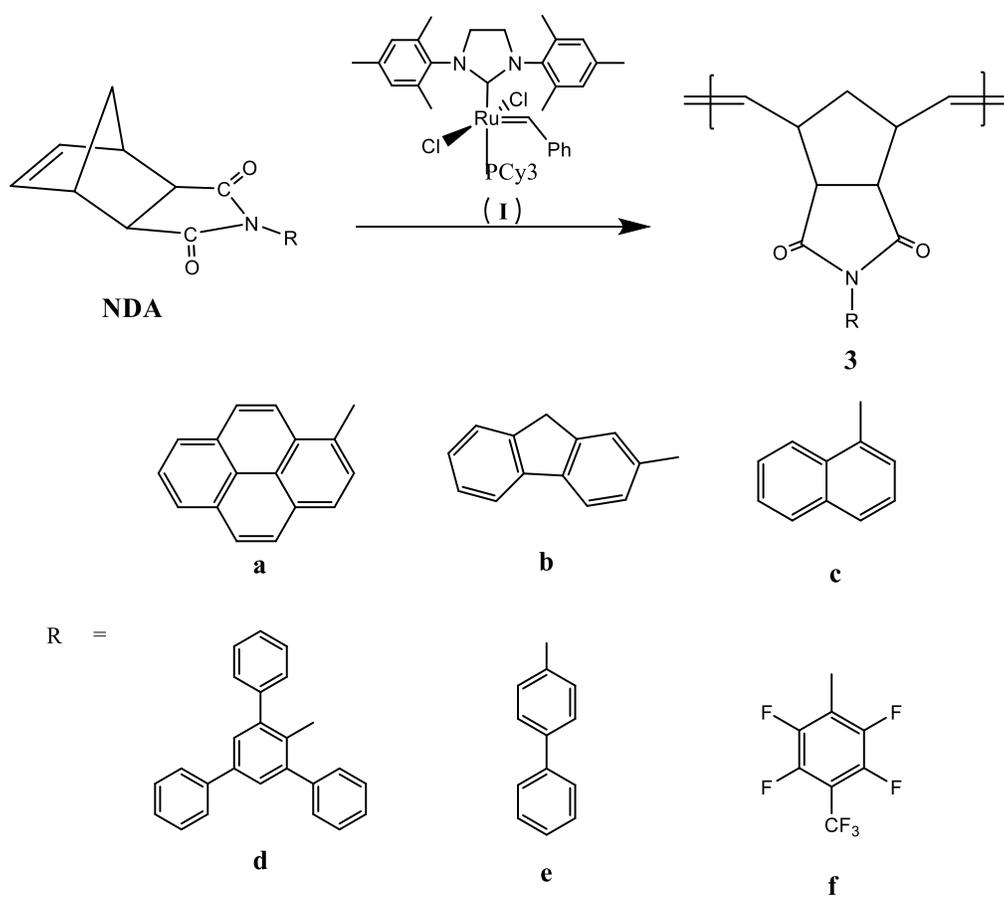
En un matraz de fondo redondo con atmósfera de nitrógeno fueron disueltos 0.2 g (0.527 mmol) de monómero **2f** en 0.75 mL de 1,2-dicloroetano. La disolución fue mantenida con agitación a 45 °C. Posteriormente, fueron agregados 3.53×10^{-4} g (4.1529×10^{-4} mmol) del catalizador **I**. Después de 2 h de reacción, el polímero fue precipitado en un vaso de precipitados con 60 mL de metanol. Finalmente, se filtró y se secó bajo vacío. El polímero obtenido fue de aspecto fibroso, color blanco y soluble en cloroformo y 1,2-dicloroetano, entre otros (**Esquema 7**).

FTIR: ν 2959 (C-H asym. str.), 2863 (C-H sym. str.), 1797 (C=O), 1729 (C=O), 1660 (C=C str), 1503, 1433 (C-N), 1360, 1313 (C-F), 1142, 1085, 986, 915, 860, 768, 715 cm^{-1} .

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 5.78 (1H, *trans*), 5.57 (1H, *cis*), 3.81-2.91 (CH), 2.37-1.50 (CH_2).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 174.06 (C=O), 145.75, 141.82 (C-F), 133.29 (*cis*), 131.79 (*trans*), 129.19, 121.78, 119.04, 115.30, 52.87, 51.52, 49.70, 46.53, 41.54.

^{19}F NMR (300 MHz, CDCl_3 , ref. TFA [-77 ppm], δ ppm): δ -60.1 (CF_3), -141.32, -142.97.



Esquema 7. Síntesis de los nuevos polímeros aromáticos **3a**, **3b**, **3c**, **3d**, **3e** y **3f** vía ROMP.

2.5 Preparación de membranas poliméricas

Fueron disueltos 0.5 g de polímero en el disolvente correspondiente de acuerdo con la **Tabla 2**. Posteriormente, la disolución fue filtrada y vertida en una caja Petri, la cual fue cubierta para mantener una lenta evaporación del disolvente, conforme a la temperatura indicada en la **Tabla 2** hasta la formación de la película. El producto final fue una película, la cual fue secada bajo vacío durante 24 h a la temperatura de evaporación del disolvente empleado en su elaboración. En la **Figura 5** puede observarse un diagrama del procedimiento de obtención de las membranas.

Tabla 2. Condiciones de obtención de las películas poliméricas.

Polímero	Disolvente ^a	Volumen de disolvente (ml)	Temperatura de preparación de la membrana (°C)
3a	1,1,2,2-Tetracloroetano	8	65
3b	<i>N,N</i> -Dimetilformamida	7	60
3c	<i>N,N</i> -Dimetilformamida	7	75
3d	Cloroformo	7	Ambiente
3e	Cloroformo	7	Ambiente
3f	Cloroformo	6	Ambiente

^aTemperatura de evaporación de: 1,1,2,2-tetracloroetano = 147 °C, *N,N*-dimetilformamida = 153 °C, cloroformo = 38 °C.

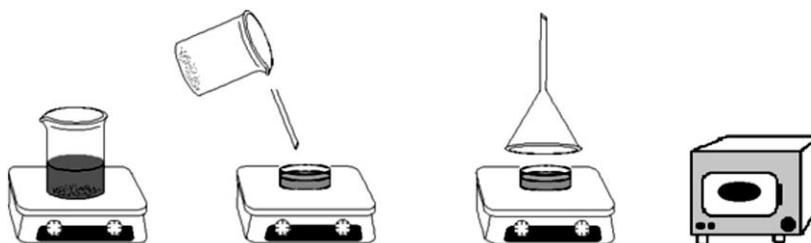


Figura 5. Procedimiento de obtención de las membranas poliméricas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1 Caracterización de monómeros.

La síntesis de los monómeros **2a**, **2b** y **2c** fue efectuada mediante la reacción entre el **NDA** y 1-aminopireno, 2-aminofluoreno y 1-naftilamina, respectivamente, obteniéndose en un primer paso el ácido ámico, **1a**, **1b** y **1c** el cual en un segundo paso fue deshidratado utilizando acetato de sodio anhidro y anhídrido acético, consiguiéndose finalmente la imida cíclica. Mientras que los monómeros **2d**, **2e** y **2f** fueron sintetizados en una sola etapa mediante la reacción entre el **NDA** y 2,4,6-trifenilnilina, 2,3,5,6-tetrafluoro-4-(trifluorometil)anilina y 4-bifenilamina, respectivamente, disueltas en ácido acético glacial. Luego de la purificación de los productos por recristalización, se obtuvieron monómeros de color ligeramente grisáceo para el monómero **2a**, nácar para los monómeros **2b** y **2c** y blanco para los monómeros **2d**, **2e** y **2f** de los cuales se determinaron el rendimiento en peso y el punto de fusión, los resultados son mostrados en la **Tabla 3**.

Tabla 3. Rendimiento y temperatura de fusión de los nuevos monómeros.

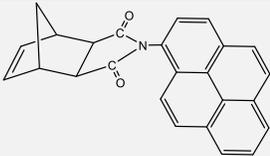
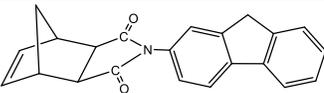
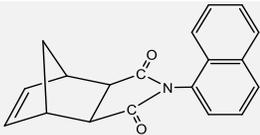
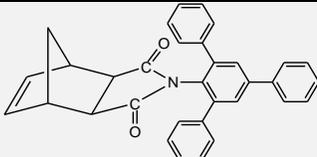
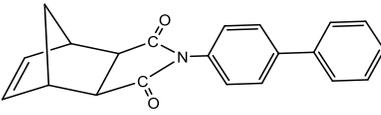
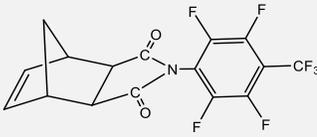
Entrada	Monómero	Rendimiento en peso (%)	T _{fusión} (°C)
1	 2a	47	259-261
2	 2b	40	228-230
3	 2c	70	218-220

Tabla 3. Continuación...

Entrada	Monómero	Rendimiento en peso (%)	T _{fusión} (°C)
4	 <p>2d</p>	57	229-231
5	 <p>2e</p>	40	172-174
6	 <p>2f</p>	51	129-131

La estructura química de los monómeros sintetizados fue confirmada mediante espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR) y resonancia magnética nuclear de hidrógeno (^1H -RMN) y carbono (^{13}C -RMN); únicamente para el monómero **2f** fue realizada la resonancia magnética nuclear de flúor (^{19}F -RMN). Los espectros de infrarrojo de los monómeros **2a**, **2b**, **2c**, **2d**, **2e** y **2f** son muy similares entre sí y son mostrados en las **Figuras 8**, **9**, **10**, **11**, **12** y **13** respectivamente; las señales correspondientes a la tensión del protón unido al doble enlace carbono-carbono aromático (H-C=C) fueron observadas en la región de 3073-3020 cm^{-1} . Las señales debidas a la tensión antisimétrica y simétrica del grupo C-H fueron observadas en la región de 2982-2873 cm^{-1} . Las bandas de absorción debidas a la vibración antisimétrica y simétrica de los grupos carbonilo (C=O) fueron asignadas en la región de 1791-1697 cm^{-1} . La tensión del grupo C=C fue localizada en la región de 1508-1484 cm^{-1} . La tensión

del grupo C-N fue asignada en la región de 1389-1372 cm^{-1} . Finalmente, la tensión del grupo C-F fue observada en 1306 cm^{-1} , solo para el monómero **2f**.

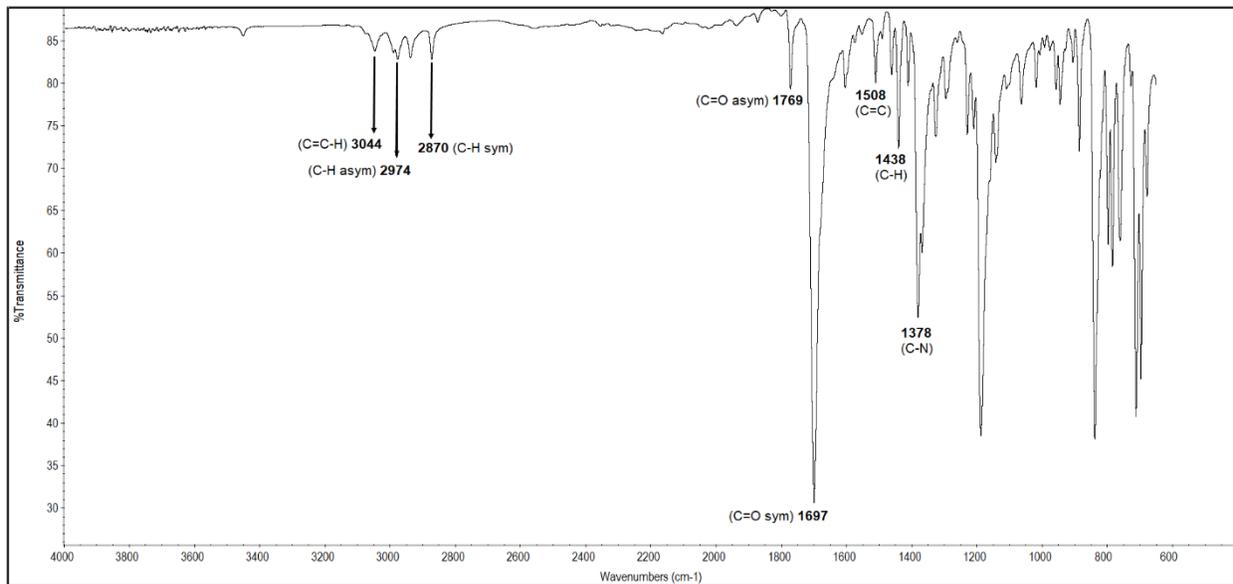


Figura 8. Espectro de FT-IR del monómero **2a**.

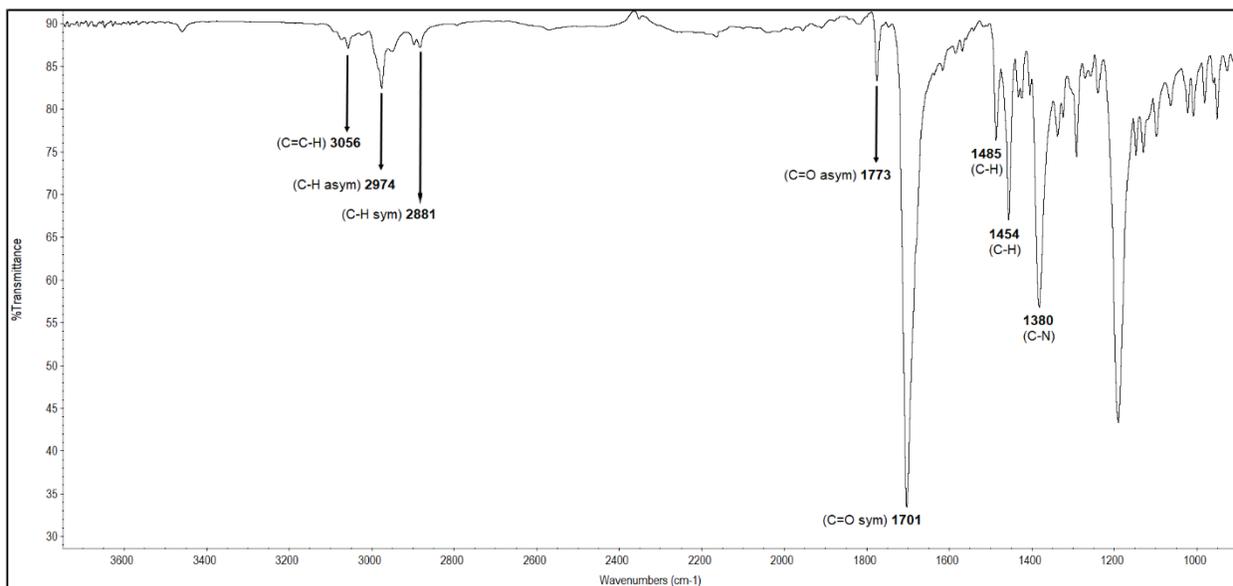


Figura 9. Espectro de FT-IR del monómero **2b**.

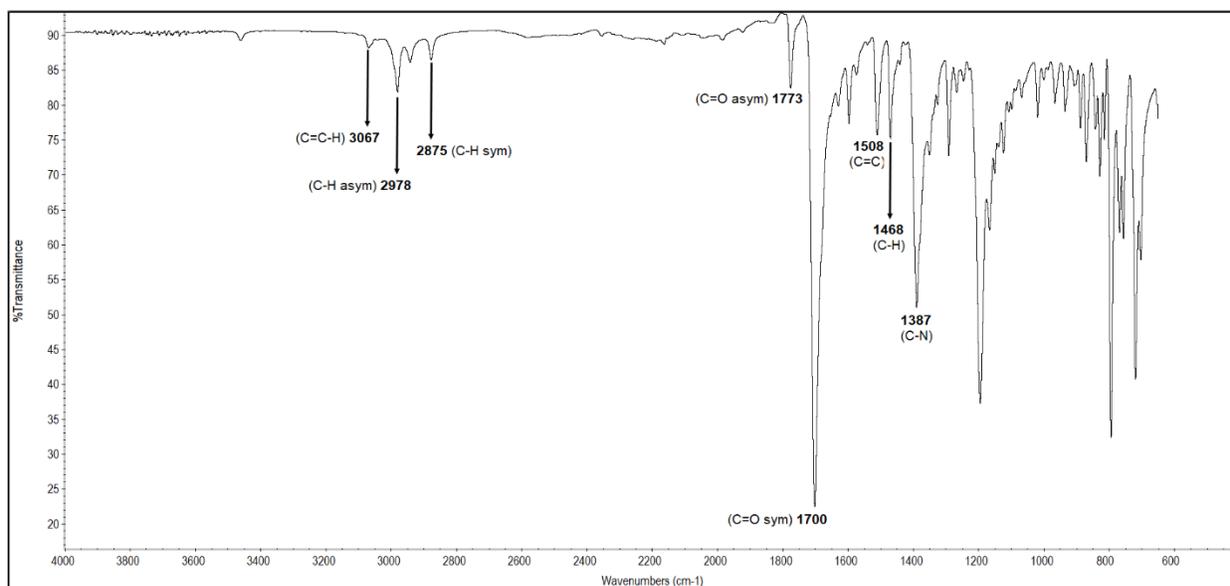


Figura 10. Espectro de FT-IR del monómero **2c**.

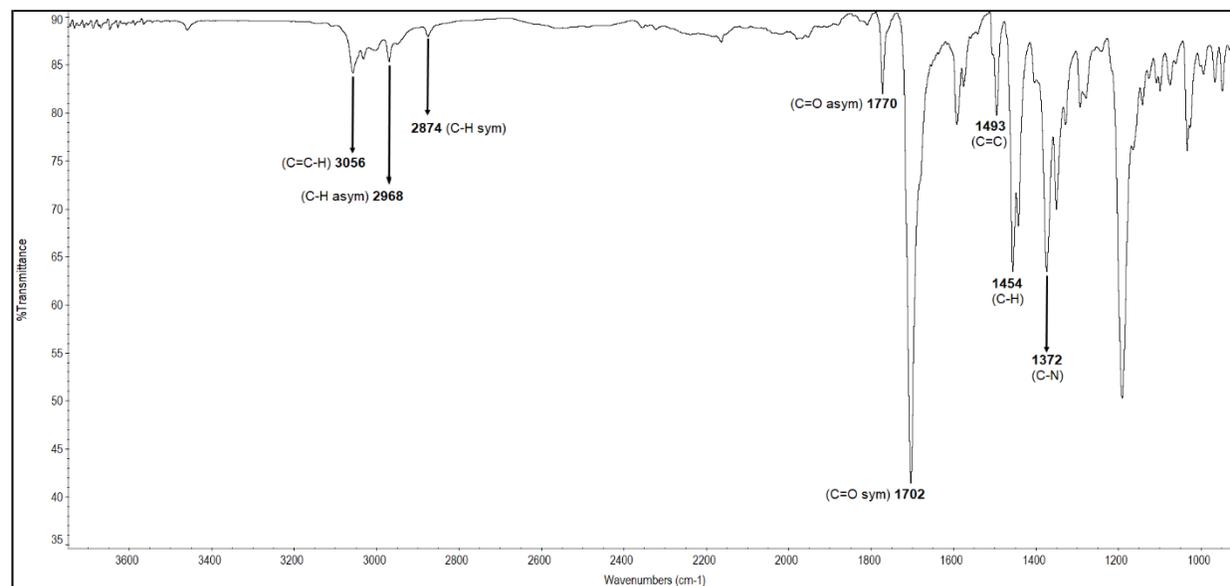


Figura 11. Espectro de FT-IR del monómero **2d**.

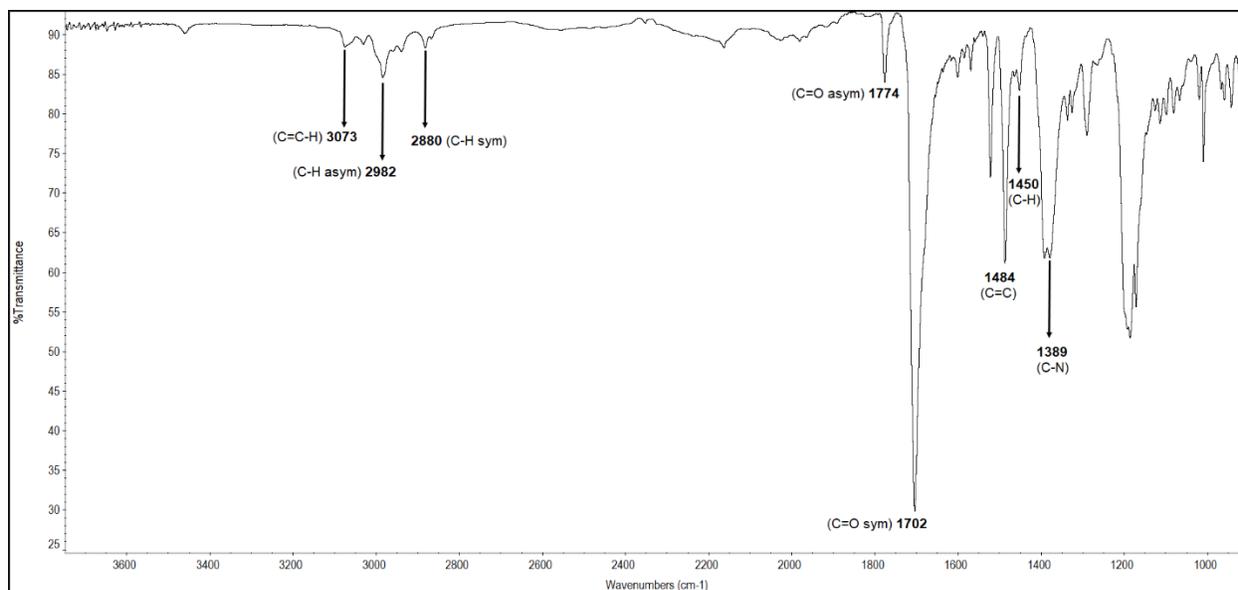


Figura 12. Espectro de FT-IR del monómero **2e**.

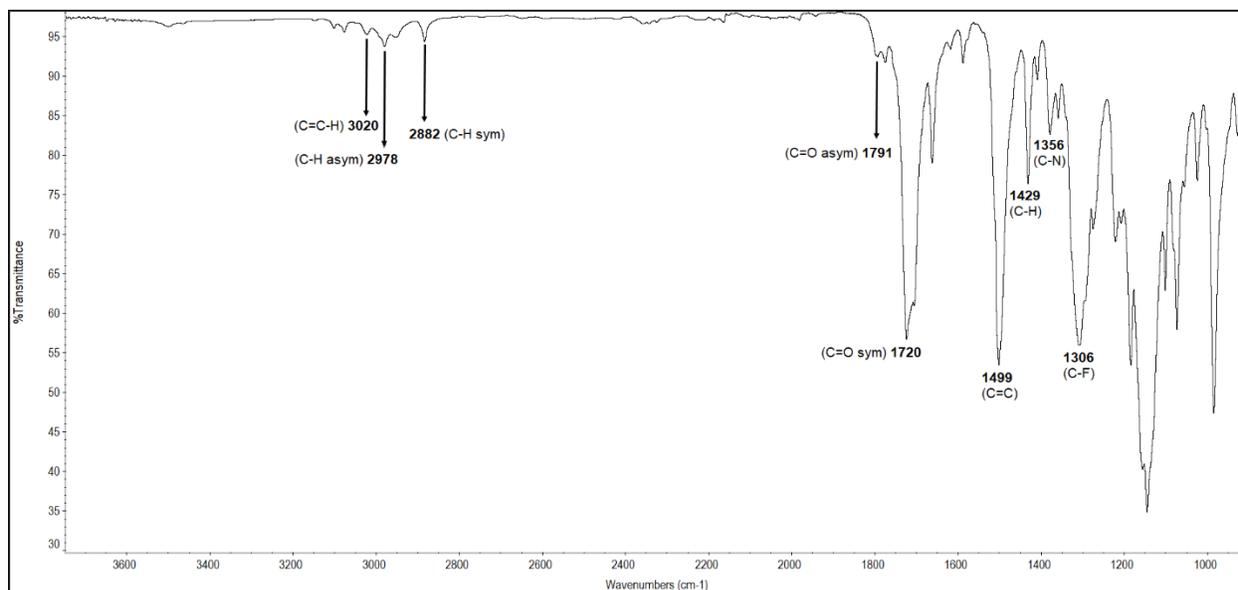


Figura 13. Espectro de FT-IR del monómero **2f**.

Los espectros de ^1H -RMN de todos los monómeros son muy parecidos entre sí y son mostrados en las **Figuras 14, 15, 16, 17, 18 y 19**. En ellas son observadas las señales correspondientes a los protones aromáticos en la región de 8.29-7.22 ppm, los protones correspondientes al doble enlace carbono-carbono (H-C=C-H) fueron observados en la región de 6.54-6.11 ppm mientras que la señal atribuida a los protones del grupo $-\text{CH}_2-$ fue localizada en la región de 2.08-1.51.

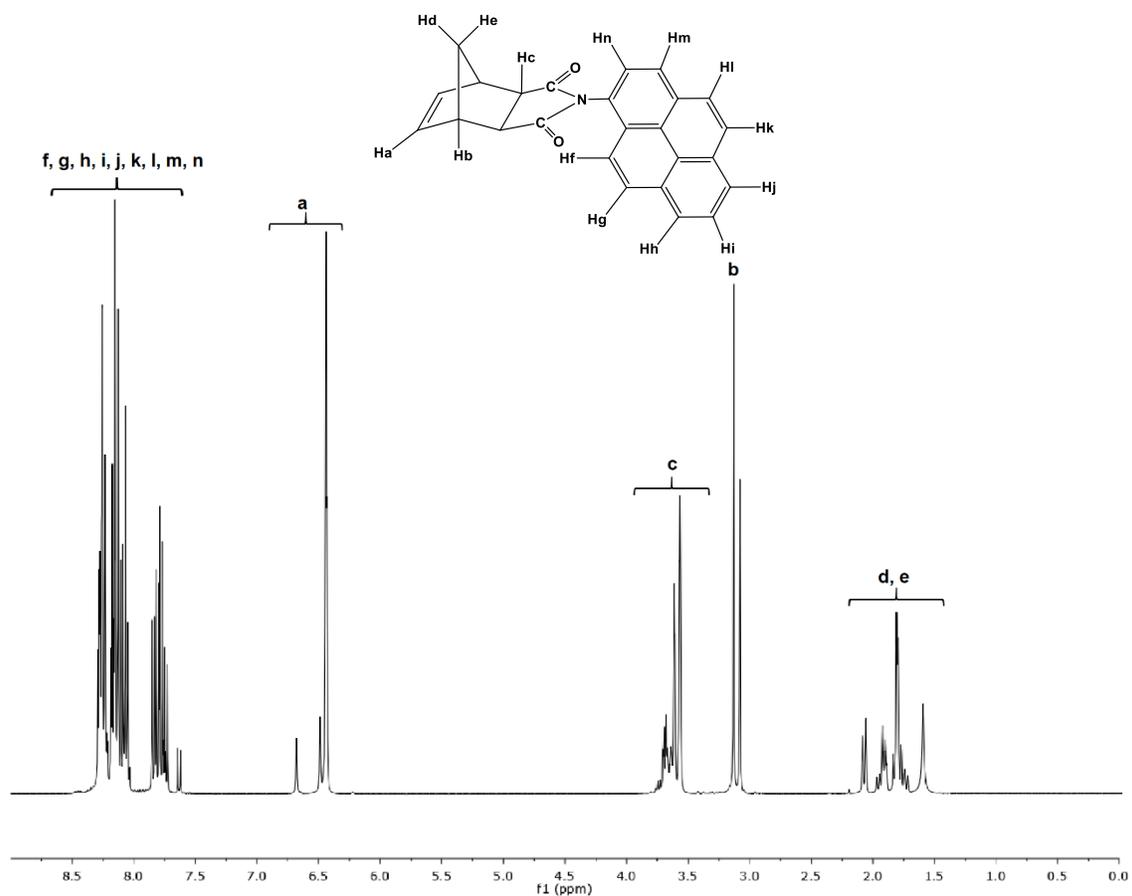


Figura 14. Espectro de ^1H -RMN del monómero **2a**.

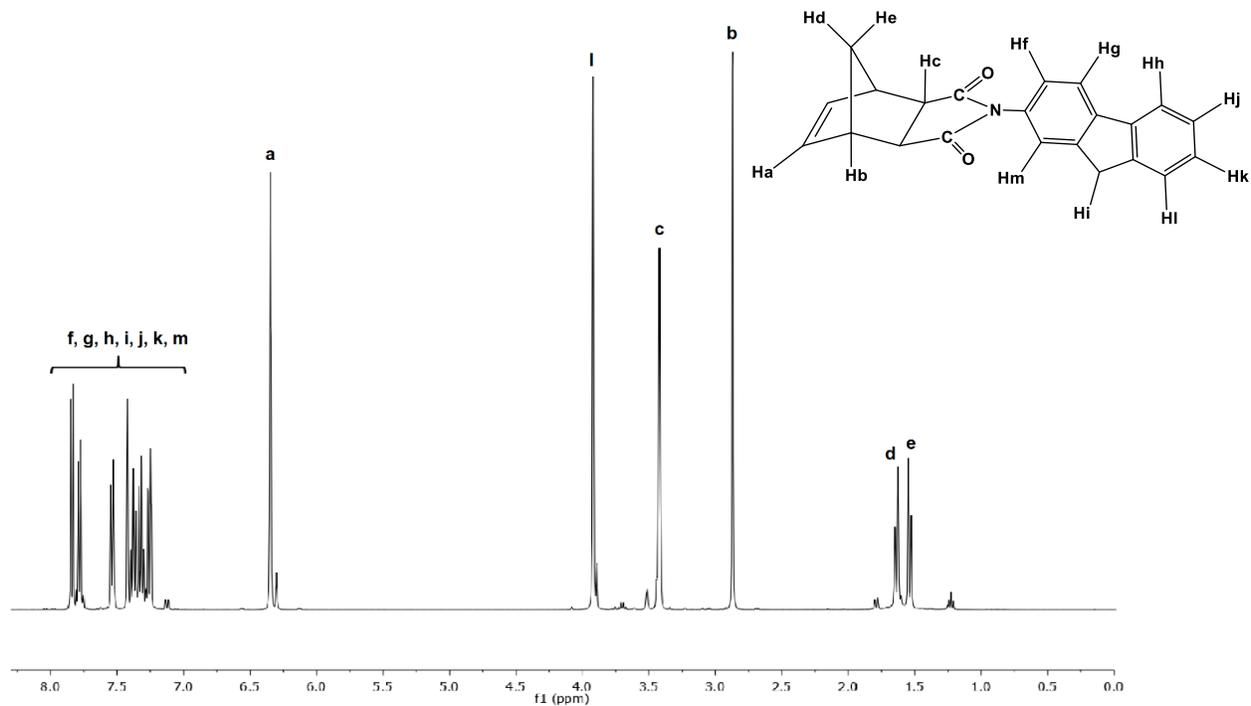


Figura 15. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ del monómero **2b**.

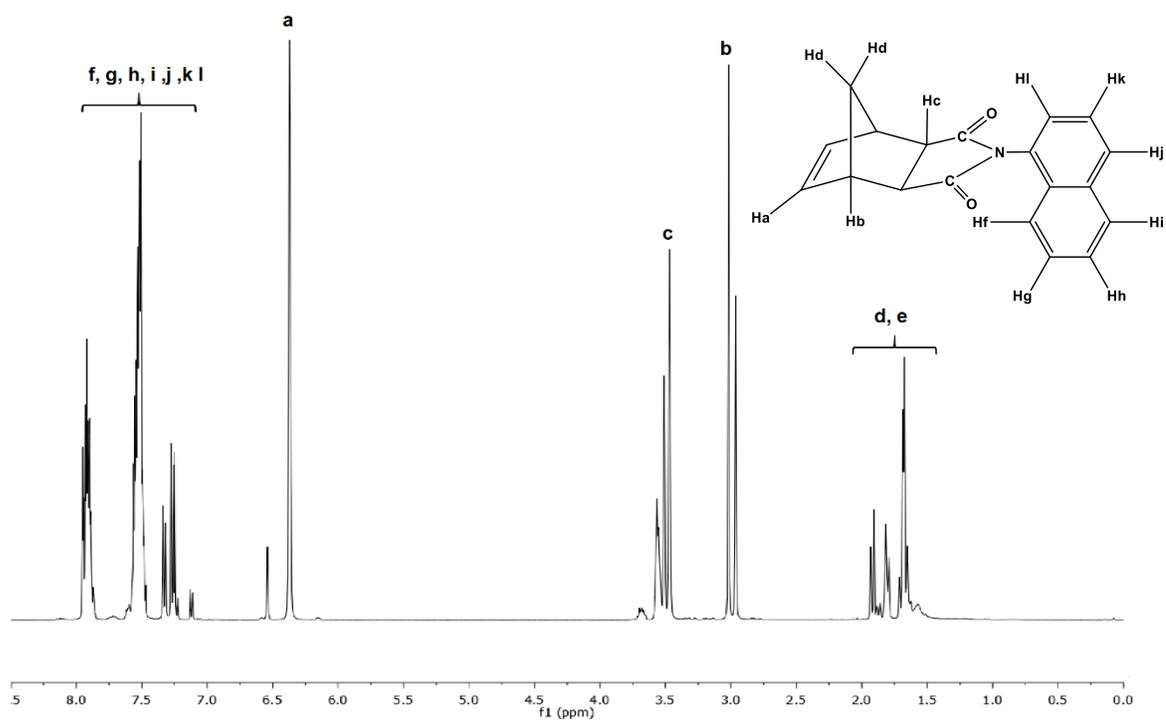


Figura 16. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ del monómero **2c**.

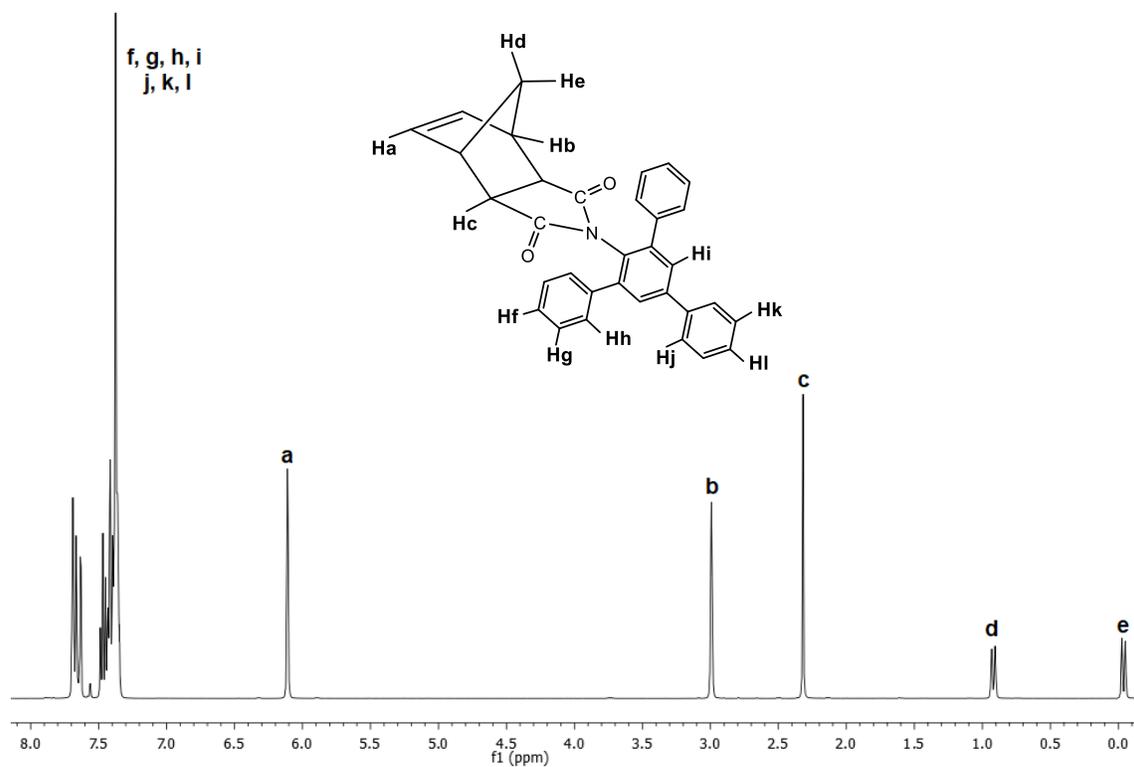


Figura 17. Espectro de ¹H-RMN del monómero **2d**.

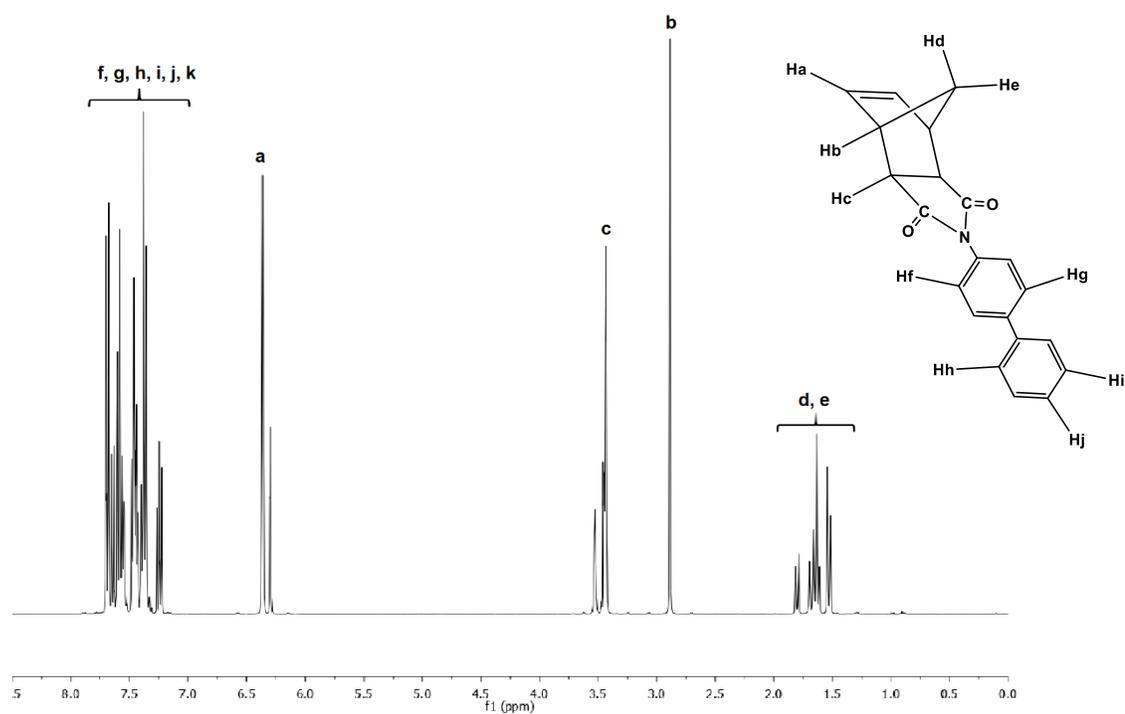


Figura 18. Espectro de ¹H-RMN del monómero **2e**.

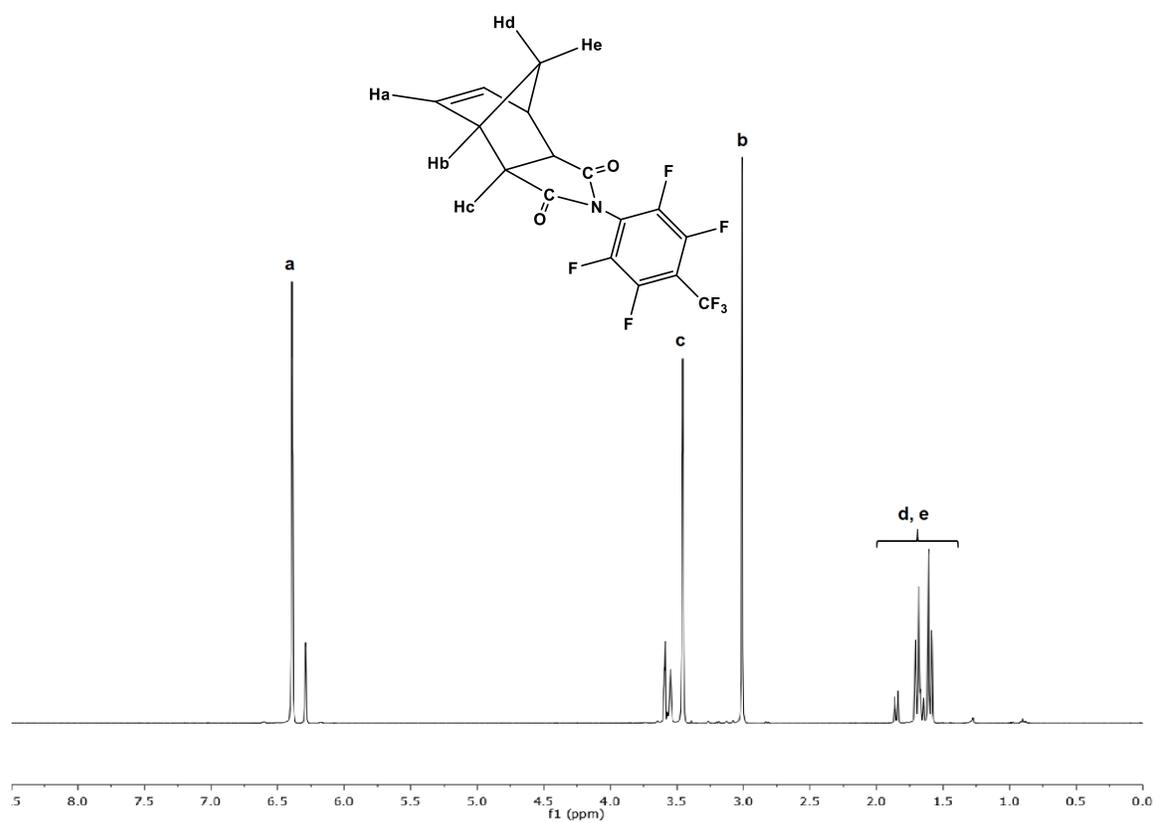


Figura 19. Espectro de ¹H-RMN del monómero 2f.

Debido a que la ^1H -RMN para los monómeros **2a**, **2b** y **2c** presentan diversas señales en las regiones características de los protones descritas anteriormente, fueron atribuidas cuatro distintas isomerías (**endo 1**, **endo 2**, **exo 1** y **exo 2**) para cada uno de los monómeros sintetizados a partir de las aminas policíclicas 1-aminopireno, 2-aminofluoreno y 1-naftilamina (**Figuras 20**, **21** y **22**). Debido a que el ambiente químico de los isómeros es muy similar, resulta complicado identificar las señales que corresponden a cada isómero en particular. Sin embargo, partiendo del hecho de que el monómero sintetizado inicialmente norbornén-5,6-dicarboximida (**NDA**) presenta un 90% de isomería *exo* es posible asumir que la isomería predominante en los monómeros **2a**, **2b** y **2c** es la **exo 2**, la cual presenta también el menor impedimento estérico.

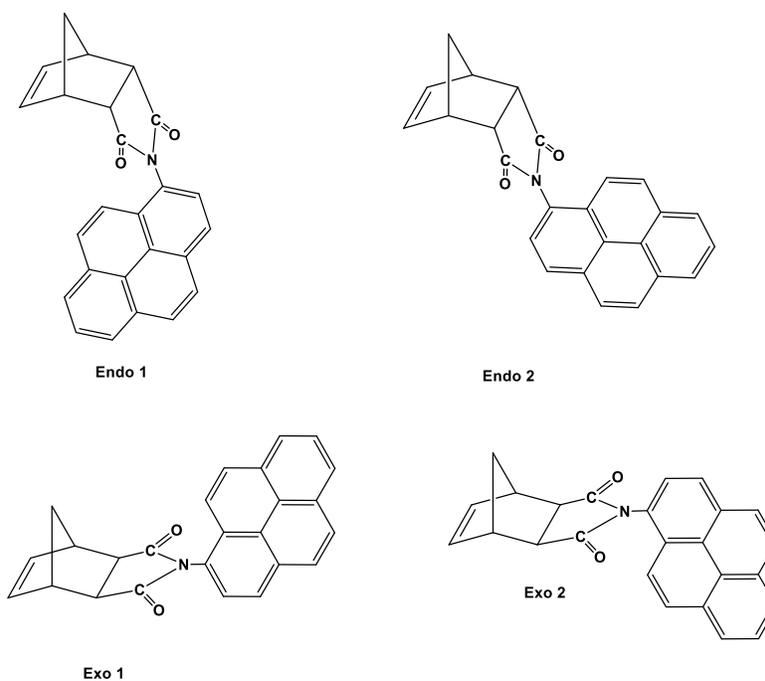


Figura 20. Posibles isómeros presentes en el monómero **2a**.

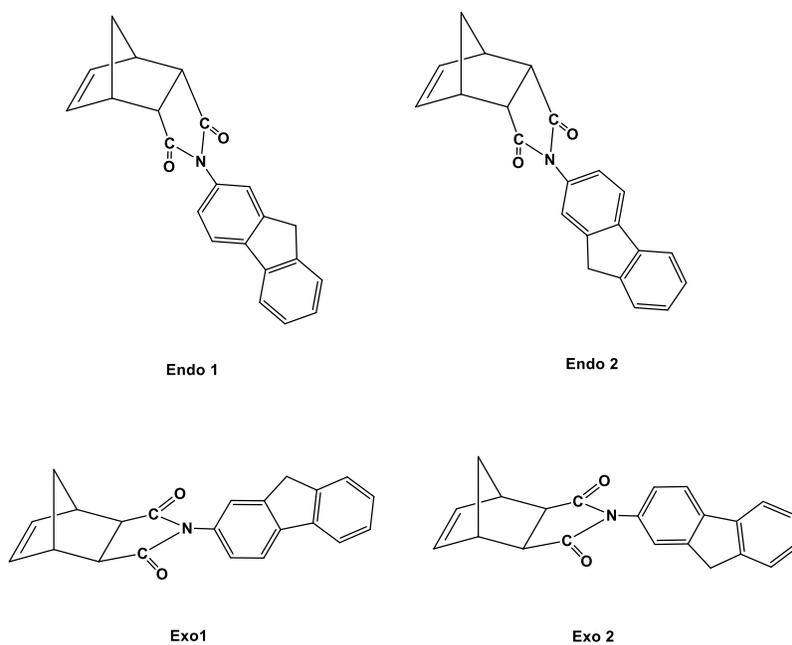


Figura 21. Posibles isómeros presentes en el monómero **2b**.

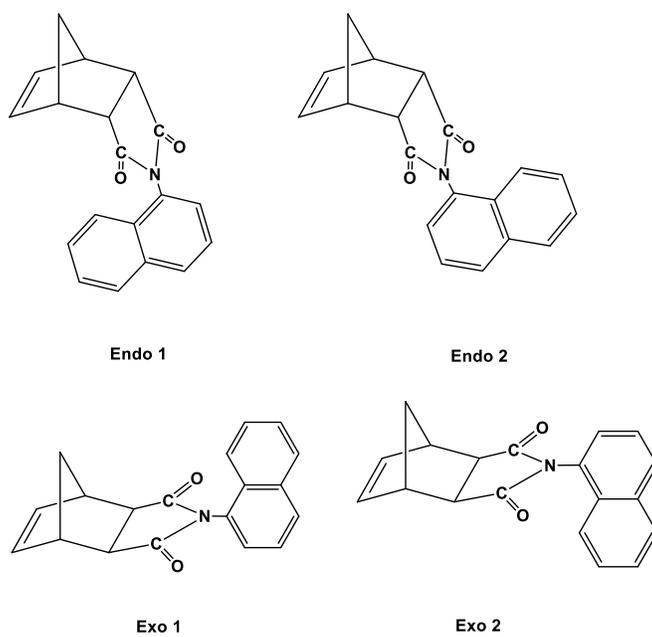


Figura 22. Posibles isómeros presentes en el monómero **2c**.

En los espectros de ^{13}C -RMN de los monómeros mostrados en las **Figuras 23, 24, 25, 26, 27 y 28** fue observada la señal del carbono del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) en la región de 177.7-174.1 ppm mientras que las señales pertenecientes al carbono del doble enlace ($\text{C}=\text{C}$) fueron asignadas en la región de 138.0-137.7 ppm.

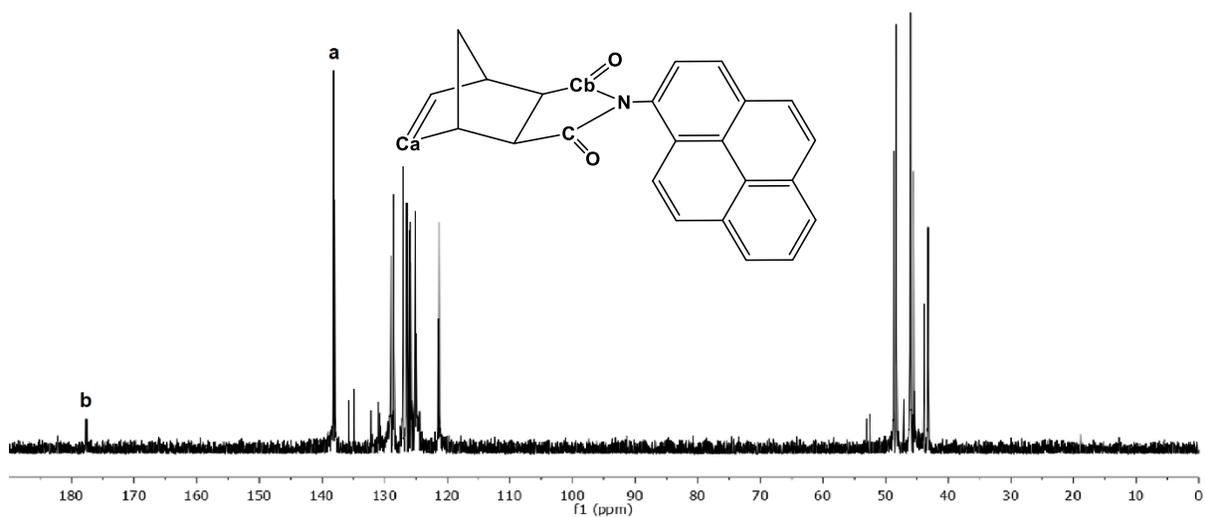


Figura 23. Espectro de ^{13}C -RMN del monómero **2a**.

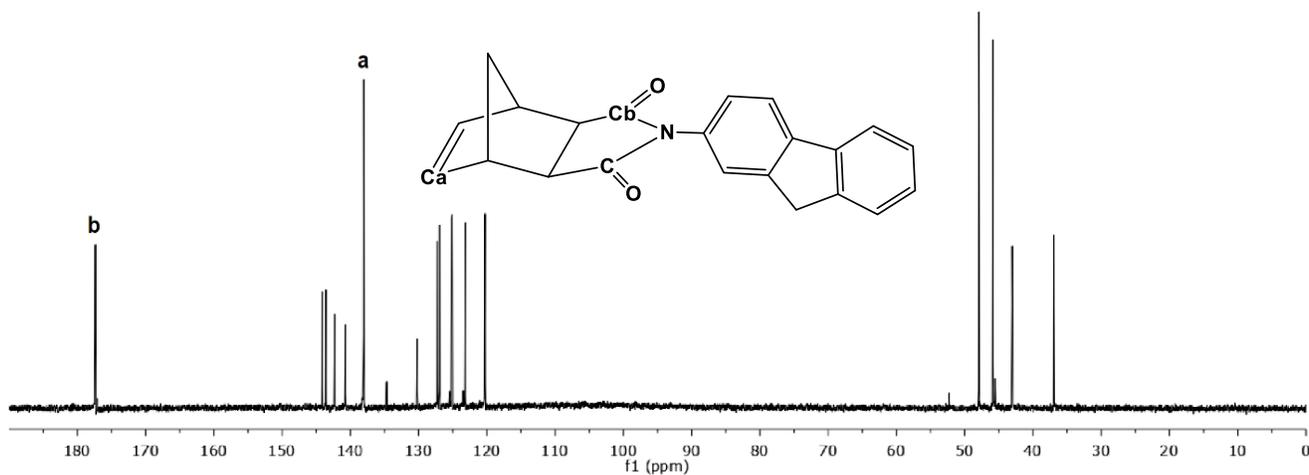


Figura 24. Espectro de ^{13}C -RMN del monómero **2b**.

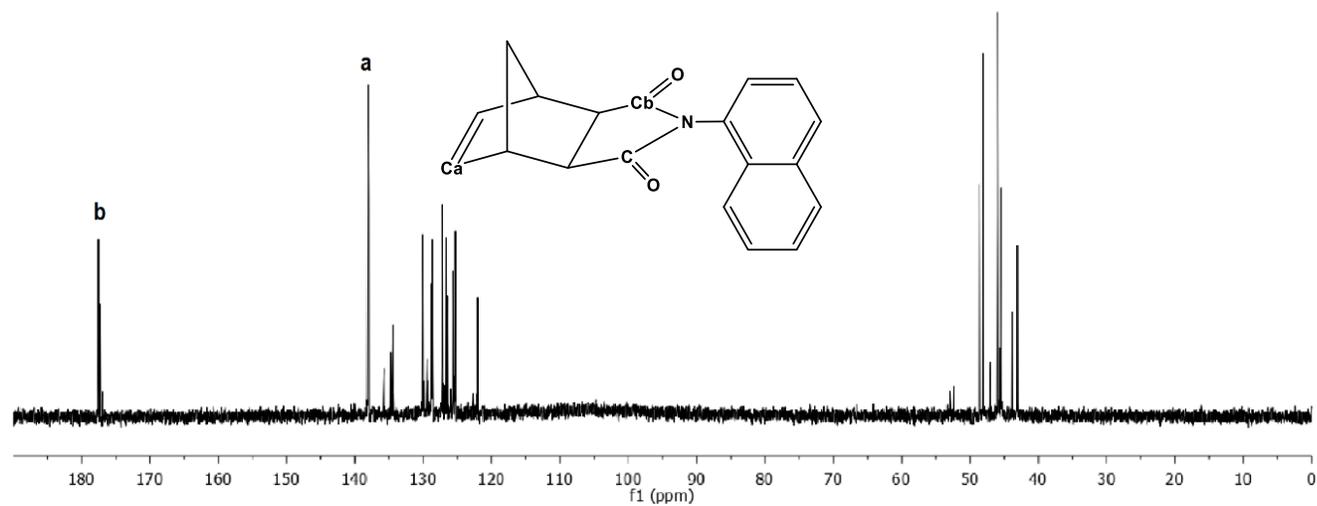


Figura 25. Espectro de ^{13}C -RMN del monómero **2c**.

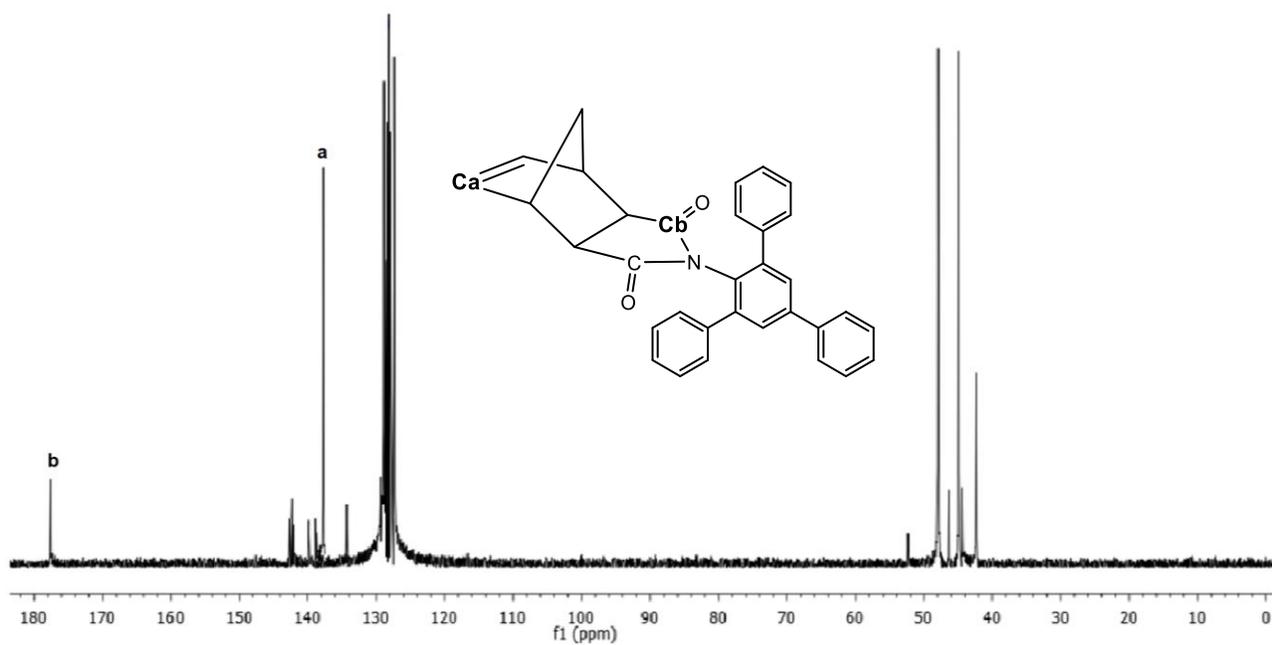


Figura 26. Espectro de ^{13}C -RMN del monómero **2d**.

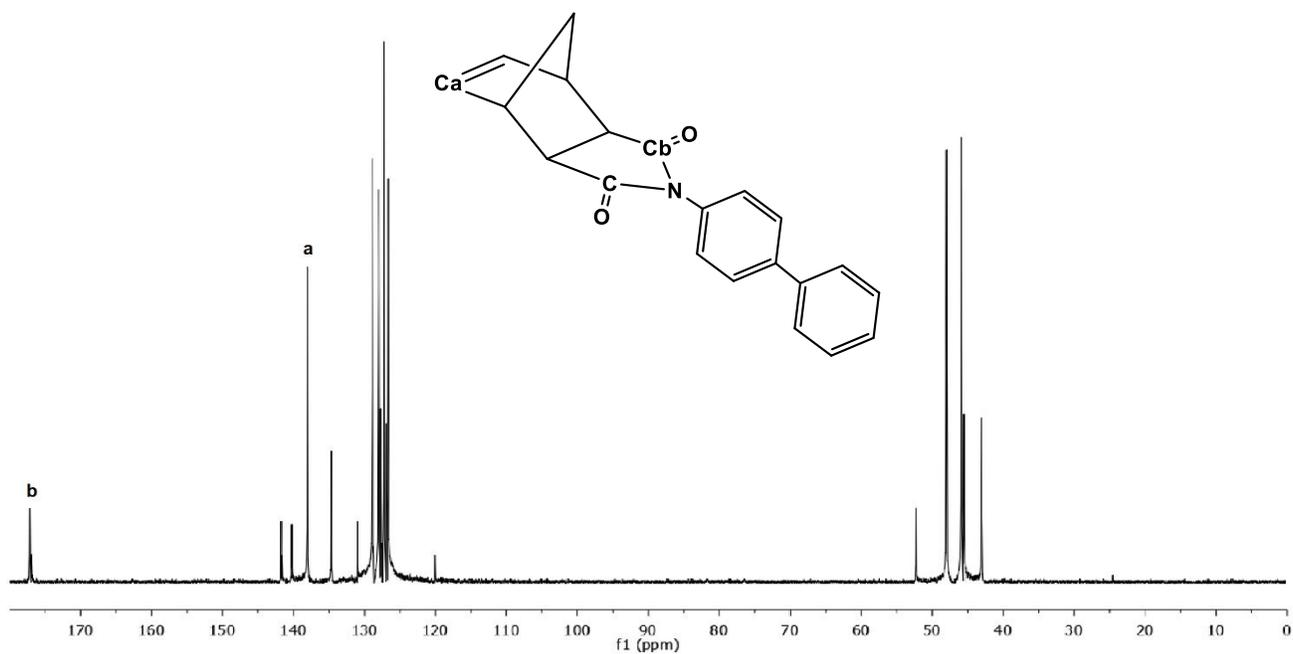


Figura 27. Espectro de ^{13}C -RMN del monómero **2e**.

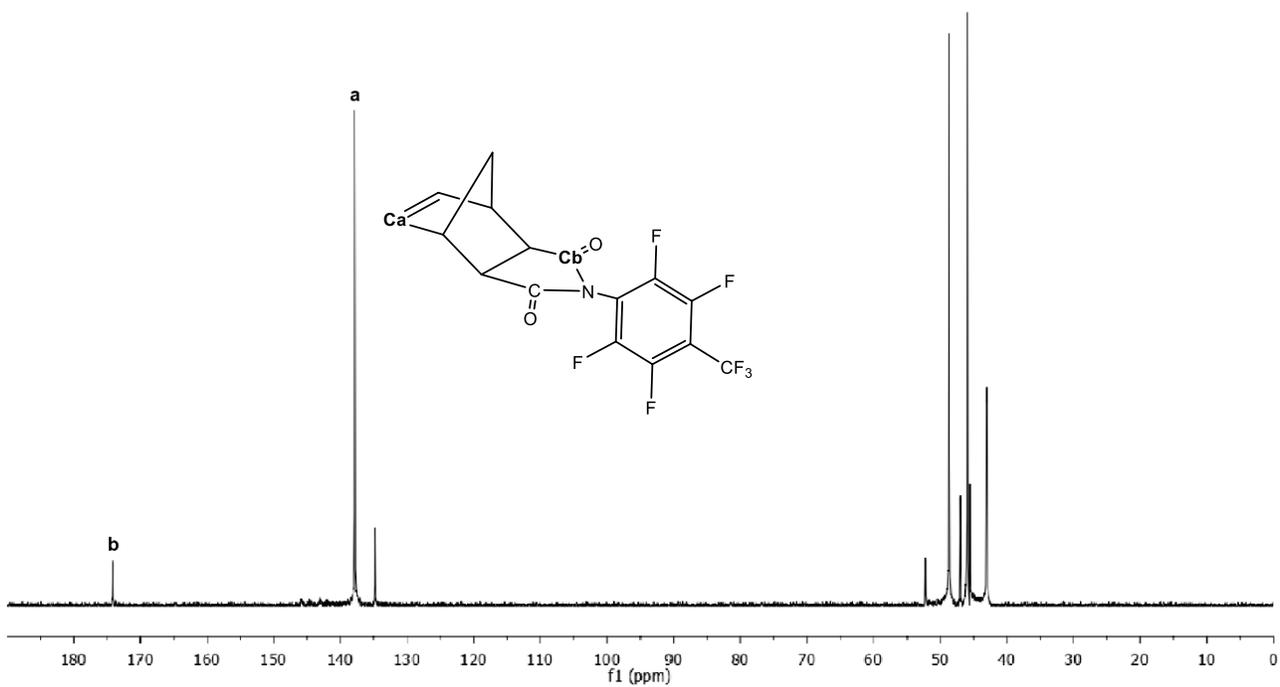


Figura 28. Espectro de ^{13}C -RMN del monómero **2f**.

Por último, para el espectro de ^{19}F -RMN (**Figura 29**) fue observada la señal correspondiente al átomo de flúor equivalente contenido en el grupo $-\text{CF}_3$, esta señal fue localizada en -60.1 ppm para el monómero **2f**.

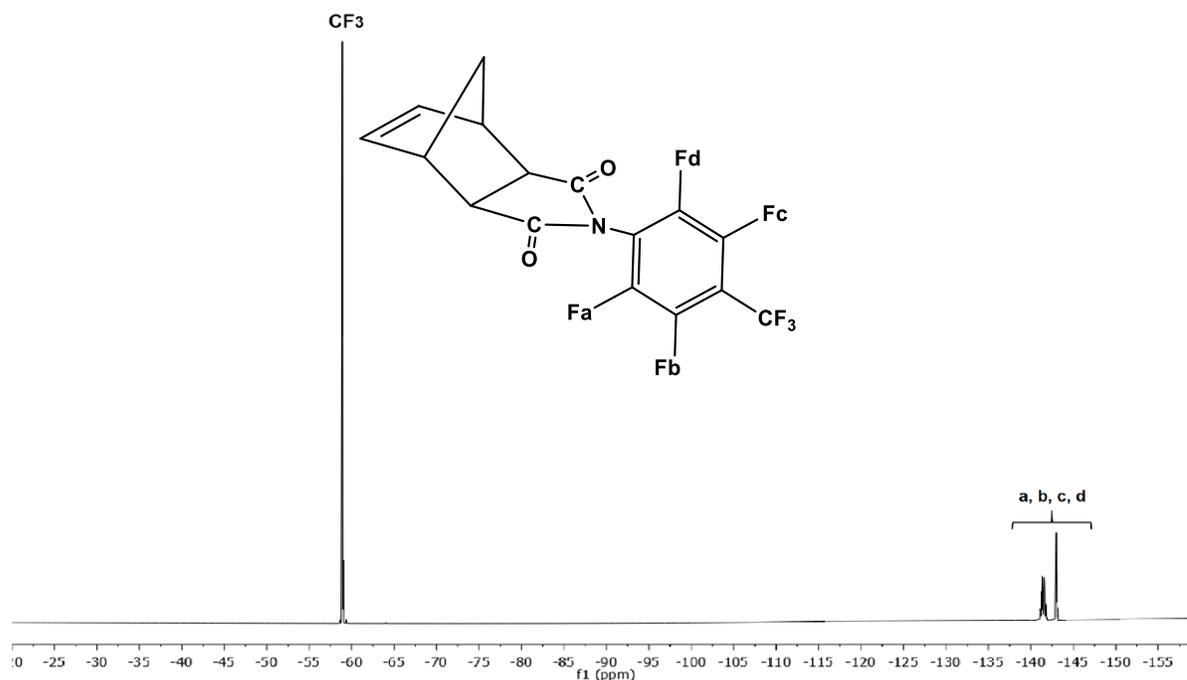


Figura 29. Espectro de ^{19}F -RMN del monómero **2f**.

3.2 Caracterización de polímeros.

Los monómeros **2a**, **2b**, **2c**, **2d**, **2e** y **2f** fueron sometidos a una polimerización vía metátesis con apertura de anillo (ROMP) utilizando el catalizador de Grubbs de segunda generación mostrado en el **Esquema 7**, obteniéndose así las polinorbornén dicarboximidias correspondientes **3a**, **3b**, **3c**, **3d**, **3e** y **3f**. Las reacciones fueron efectuadas en 1,1,2,2-tetracloroetano para el monómero **2a**, en los monómeros restantes fue empleado el 1,2-dicloroetano, las reacciones fueron efectuadas a 45 °C durante 2 h con rendimientos cuantitativos para todos los polímeros y empleando relaciones molares de monómero: catalizador 1000:1. Fueron obtenidos polímeros solubles que se precipitaron en metanol en forma de fibras blancas, a partir de las cuales fueron preparadas membranas transparentes que al tacto mostraron ser resistentes y permitieron llevar a cabo su caracterización.

Los espectros de infrarrojo de los polímeros sintetizados **3a**, **3b**, **3c**, **3d**, **3e** y **3f**, son mostrados en las **Figuras 30**, **31**, **32**, **33**, **34** y **35** respectivamente, los cuales resultaron similares a los de los monómeros. Por lo tanto, la señal correspondiente a la tensión del protón unido al doble enlace carbono-carbono aromático (H-C=C) fue observada en la región de 3055-3010 cm^{-1} . La señal debida a la tensión antisimétrica y simétrica del grupo C-H fue observada en la región de 2959-2854 cm^{-1} . La señal del grupo carbonilo (C=O) fue asignada en la región de 1797-1702 cm^{-1} . La tensión del grupo C=C fue observada en la región de 1660-1465 cm^{-1} mientras que la señal del grupo C-N fue localizada en la región de 1433-1363 cm^{-1} . Finalmente, la tensión del grupo C-F fue ubicada en 1313 cm^{-1} para el polímero **3f**.

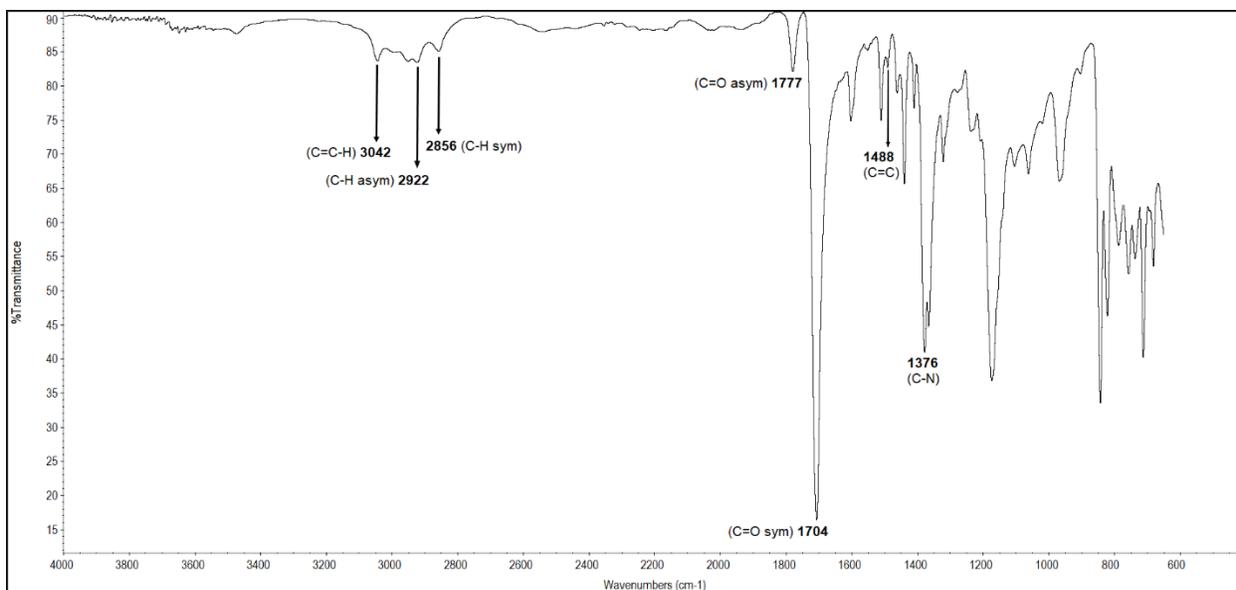


Figura 30. Espectro de FT-IR del polímero **3a**.

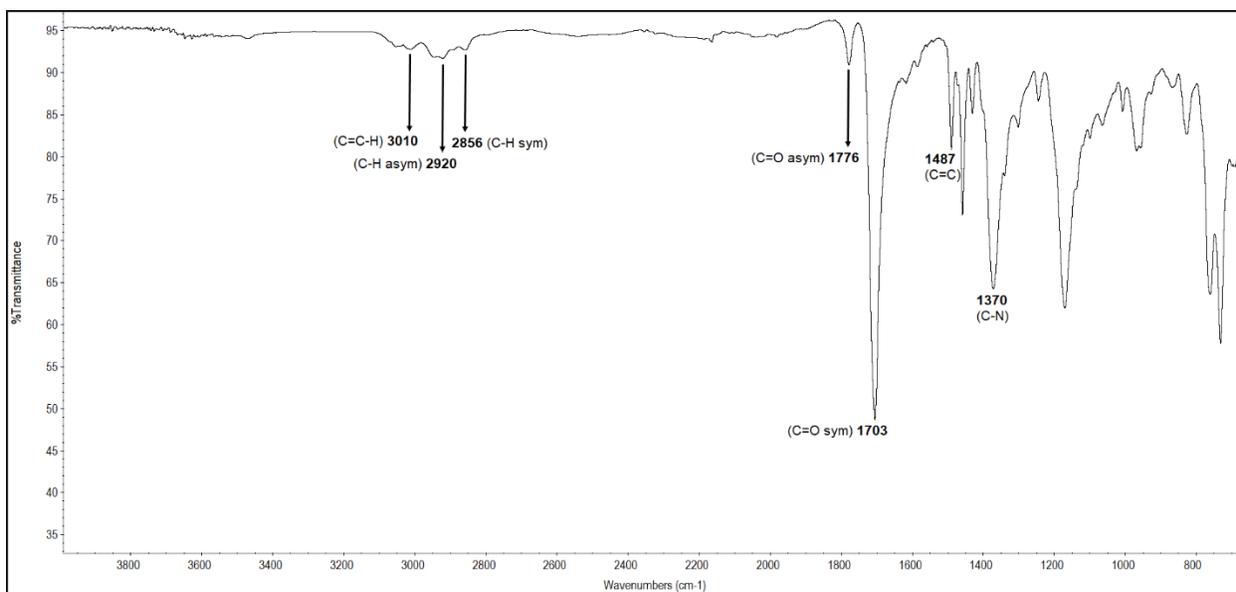


Figura 31. Espectro de FT-IR del polímero **3b**.

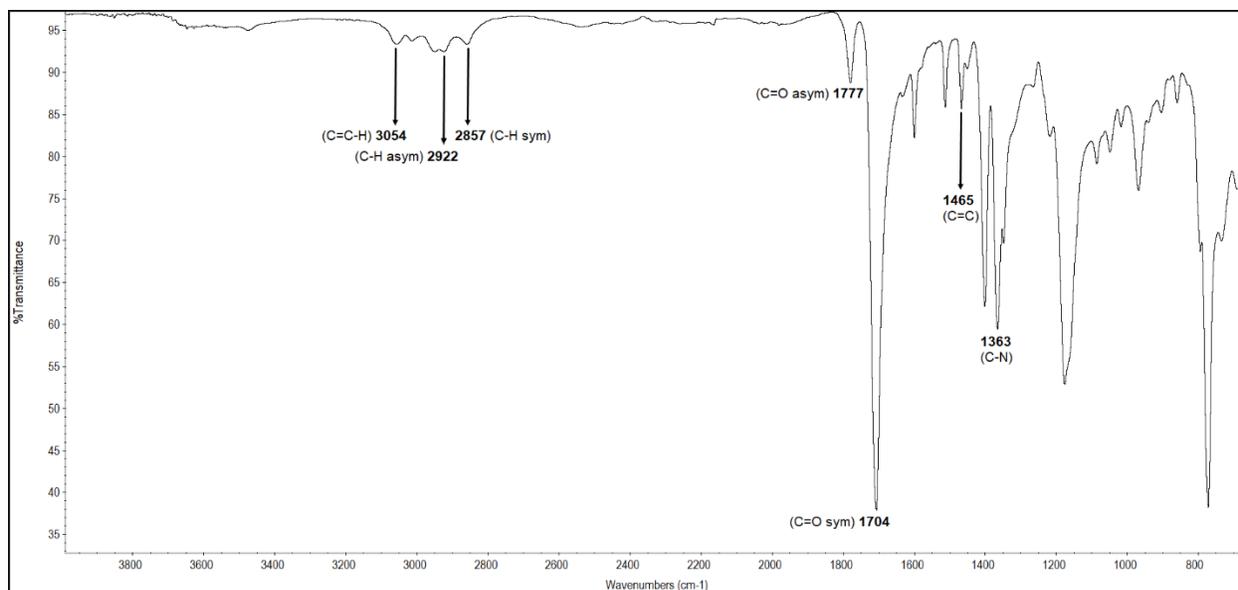


Figura 32. Espectro de FT-IR del polímero **3c**.

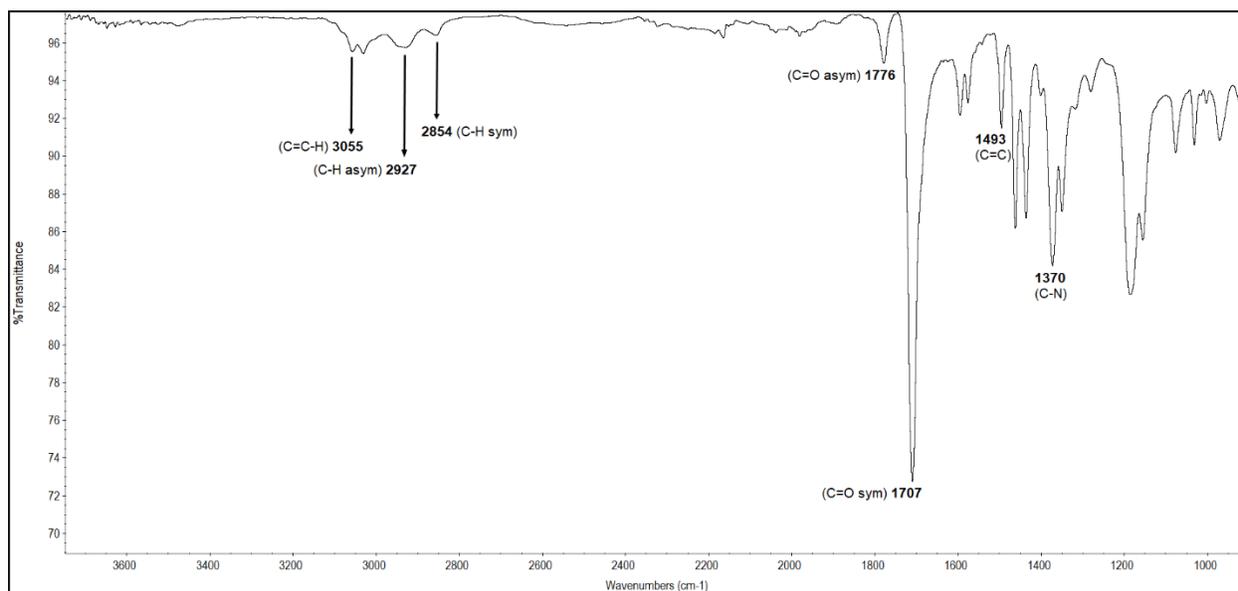


Figura 33. Espectro de FT-IR del polímero **3d**.

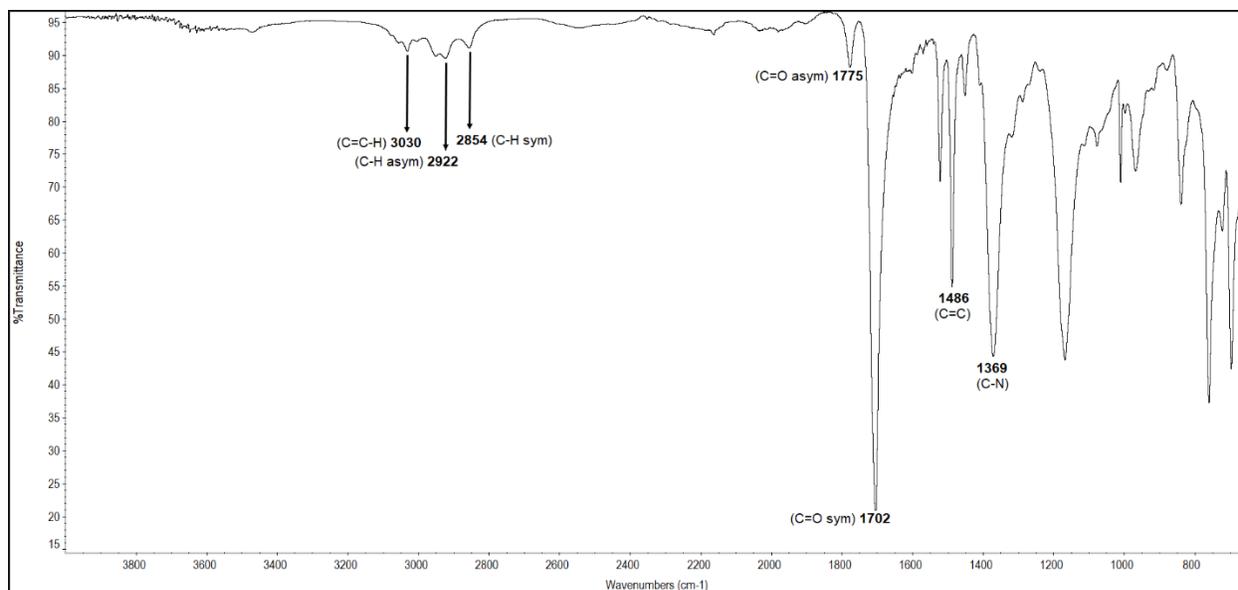


Figura 34. Espectro de FT-IR del polímero **3e**.

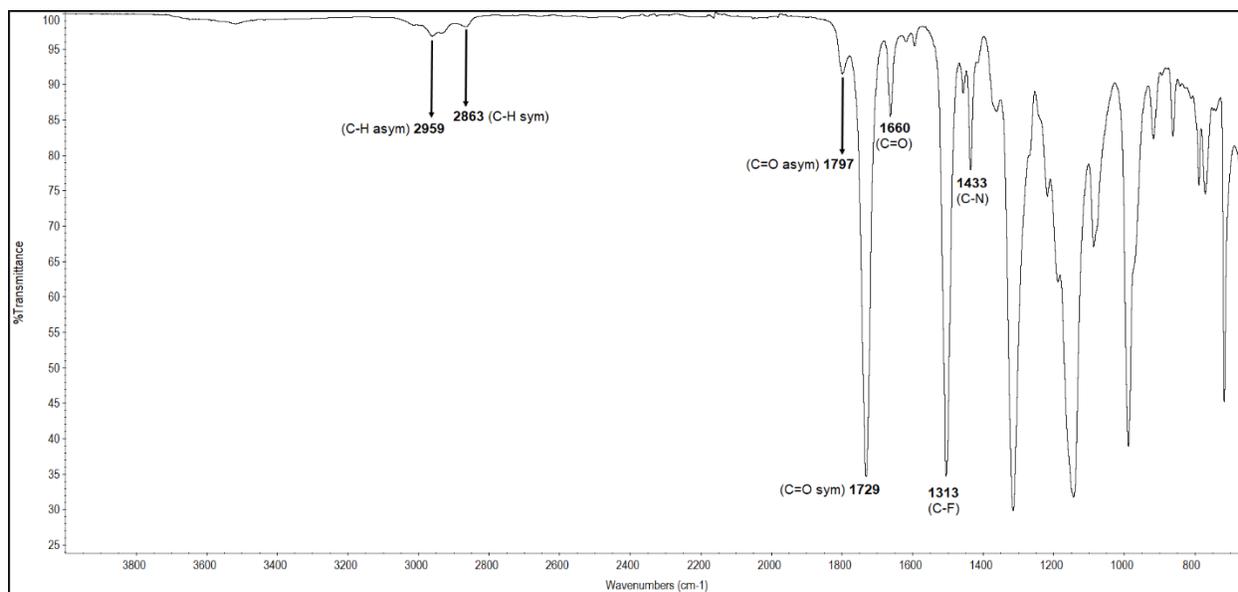


Figura 35. Espectro de FT-IR del polímero **3f**.

En los espectros de ^1H -RMN de los polímeros fue posible observar que la señal de los protones del doble enlace en los monómeros (6.5-6.0 ppm) desaparece y aparecen dos nuevas señales en la región de 6-5 ppm, las cuales corresponden a los protones de los dobles enlaces *trans* y *cis* de la cadena principal de los polímeros.

La **Figura 36** muestra el espectro de ^1H -RMN del polímero insaturado **3a**. Es observado que la señal olefínica del monómero en $\delta = 6.48\text{-}6.43$ ppm (**Figura 14**) fue reemplazada por dos nuevas señales en $\delta = 5.86$ y 5.58 ppm, correspondientes a los dobles enlaces *trans* y *cis* del polímero, respectivamente. Las señales debidas al grupo $-\text{CH}_2-$ aparecen en 2.29 y 1.27 ppm.

La **Figura 37** muestra el espectro de ^1H -RMN del polímero insaturado **3b**. Es observado que la señal olefínica del monómero en $\delta = 6.34$ ppm (**Figura 15**) fue reemplazada por dos nuevas señales en $\delta = 5.81$ y 5.53 ppm, correspondientes a los dobles enlaces *trans* y *cis* del polímero, respectivamente. Las señales debidas al grupo $-\text{CH}_2-$ aparecen en 2.19 y 1.65 ppm.

La **Figura 38** muestra el espectro de ^1H -RMN del polímero insaturado **3c**. Es observado que la señal olefínica del monómero en $\delta = 6.54\text{-}6.37$ ppm (**Figura 16**) fue reemplazada por dos nuevas señales en $\delta = 5.74$ y 5.48 ppm, correspondientes a los dobles enlaces *trans* y *cis* del polímero, respectivamente. Las señales debidas al grupo $-\text{CH}_2-$ aparecen en 2.16 y 1.61 ppm.

La **Figura 39** muestra el espectro de ^1H -RMN del polímero insaturado **3d**. Es observado que la señal olefínica del monómero en $\delta = 6.11$ ppm (**Figura 17**) fue reemplazada por dos nuevas señales en $\delta = 5.20$ y 5.16 ppm, correspondientes a los dobles enlaces *trans* y *cis* del polímero, respectivamente. Las señales debidas al grupo $-\text{CH}_2-$ aparecen en 1.71 y 1.27 ppm.

La **Figura 40** muestra el espectro de ^1H -RMN del polímero insaturado **3e**. Es observado que la señal olefínica del monómero en $\delta = 6.36\text{-}6.29$ ppm (**Figura 18**) fue reemplazada por dos nuevas señales en $\delta = 5.82$ y 5.57 ppm, correspondientes a los dobles enlaces *trans* y *cis* del polímero, respectivamente. Las señales debidas al grupo $-\text{CH}_2-$ aparecen en 2.21 y 1.48 ppm.

La **Figura 41** muestra el espectro de ^1H -RMN del polímero insaturado **3f**. Es observado que la señal olefínica del monómero en $\delta = 6.39$ ppm (**Figura 19**) fue reemplazada por

dos nuevas señales en $\delta = 5.78$ y 5.57 ppm, correspondientes a los dobles enlaces *trans* y *cis* del polímero, respectivamente. Las señales debidas al grupo $-\text{CH}_2-$ aparecen en 2.23 y 1.50 ppm.

Finalmente, la **Figura 42** muestra el espectro de ^{19}F -RMN del polímero insaturado **3f**. Es observado que la señal correspondiente al átomo de flúor equivalente contenido en el grupo $-\text{CF}_3$ se localiza en -59.06 ppm para el polímero **2f**.

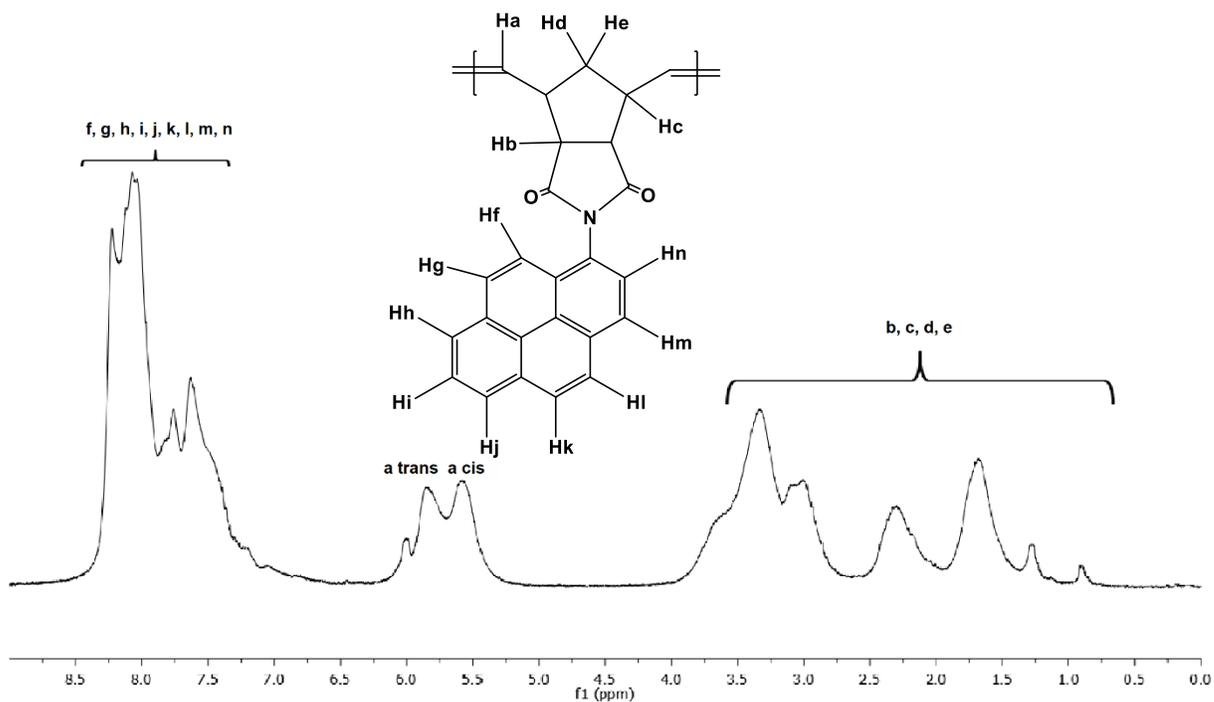


Figura 36. Espectro de ^1H -RMN del polímero **3a**.

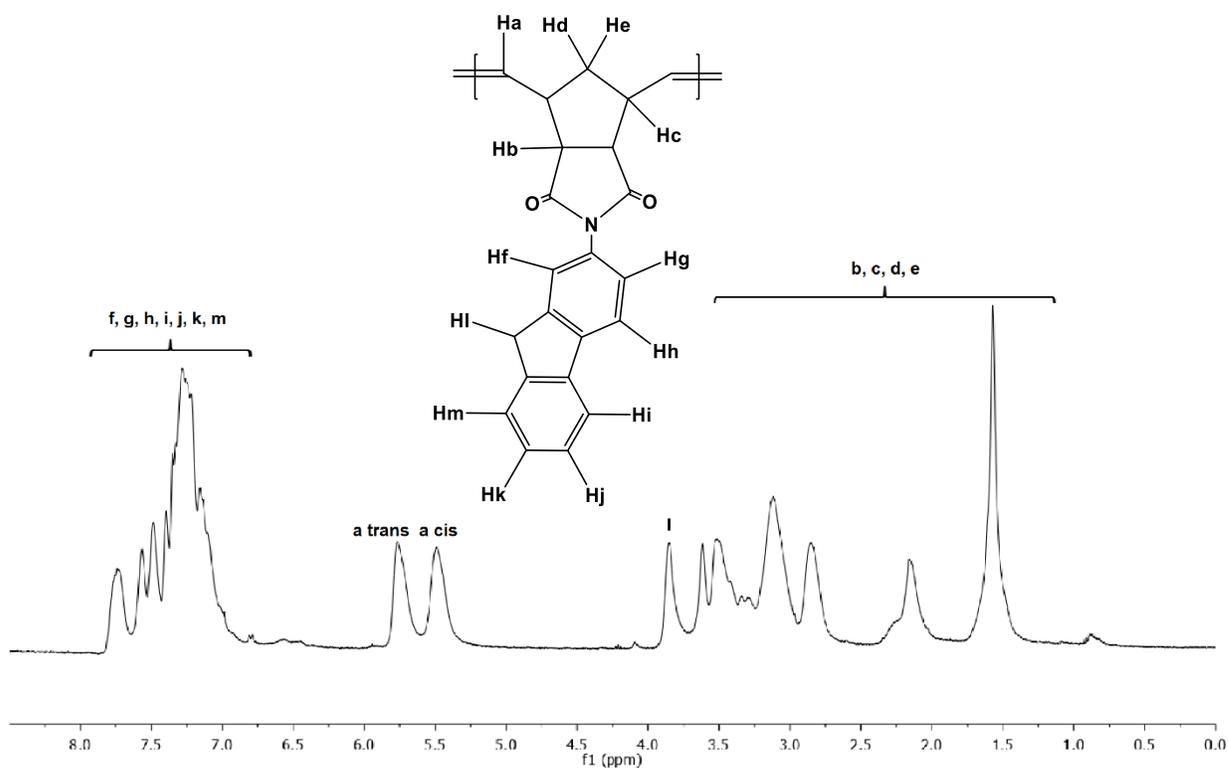


Figura 37. Espectro de ¹H-RMN del polímero 3b.

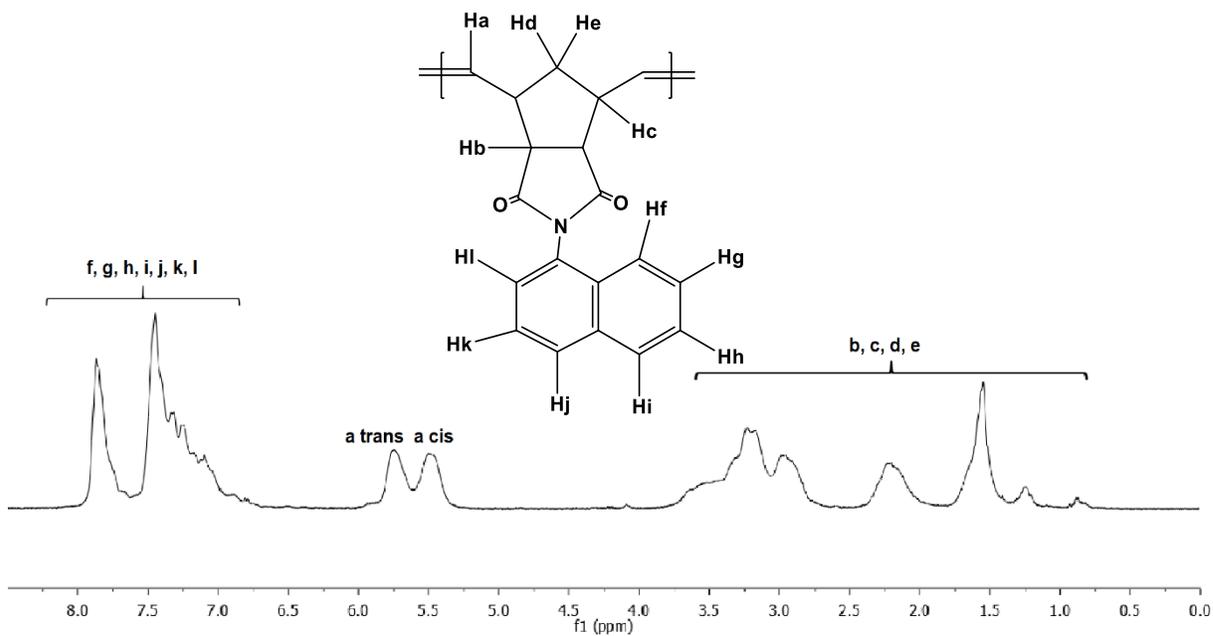


Figura 38. Espectro de ¹H-RMN del polímero 3c.

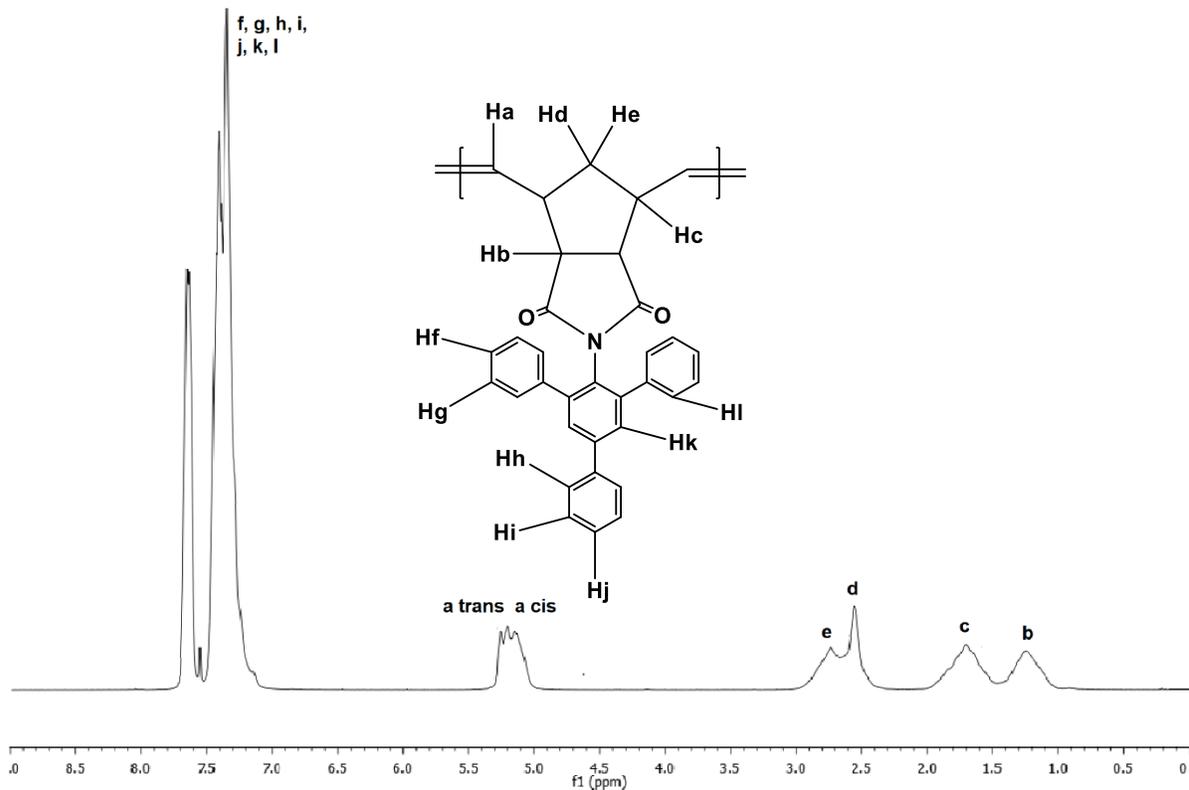


Figura 39. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ del polímero **3d**.

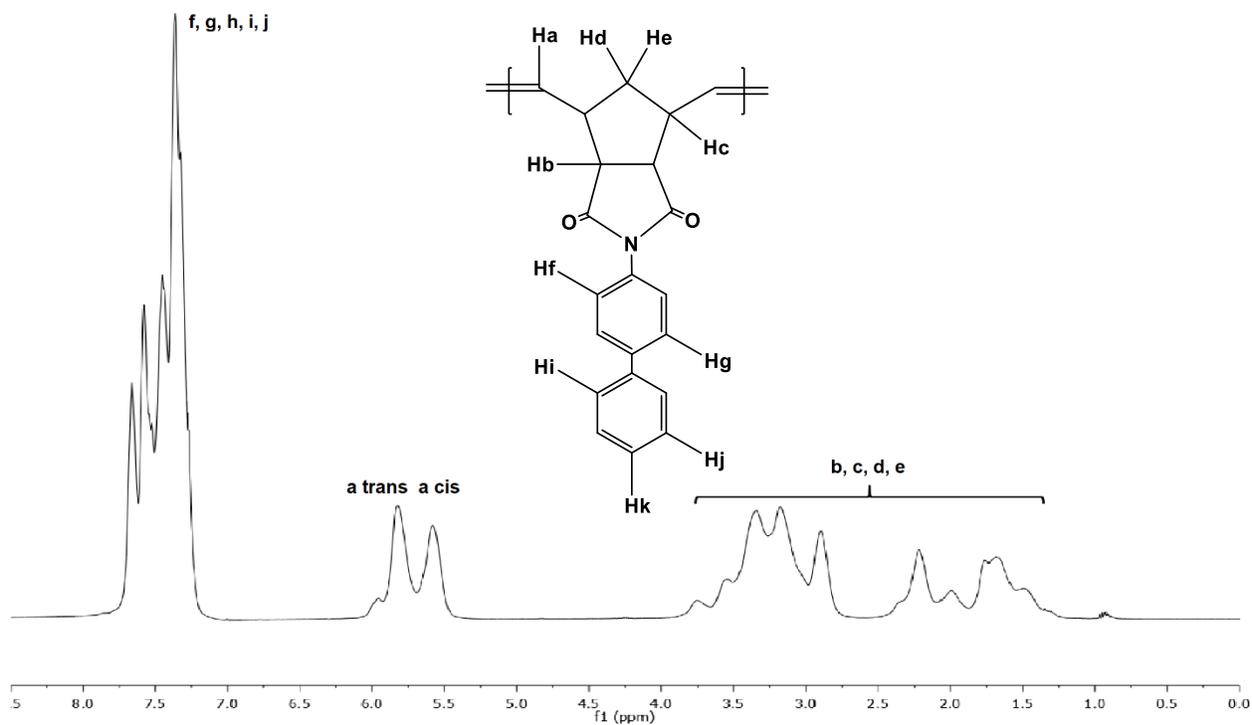


Figura 40. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ del polímero **3e**.

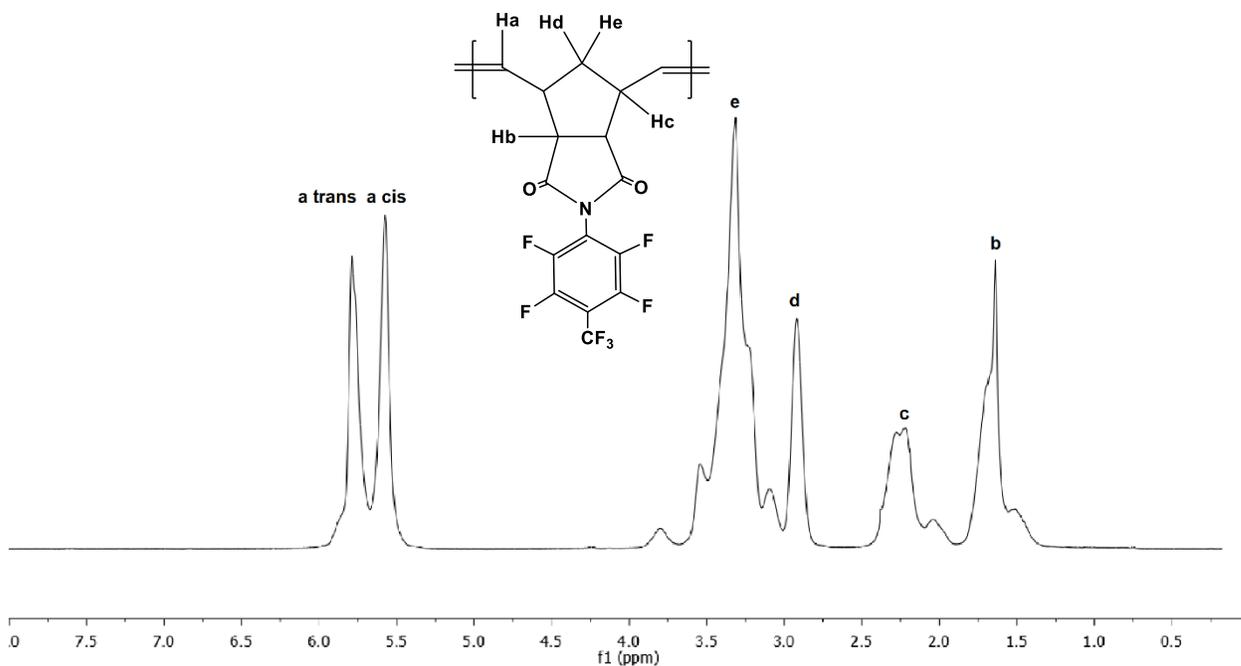


Figura 41. Espectro de ^1H -RMN del polímero **3f**.

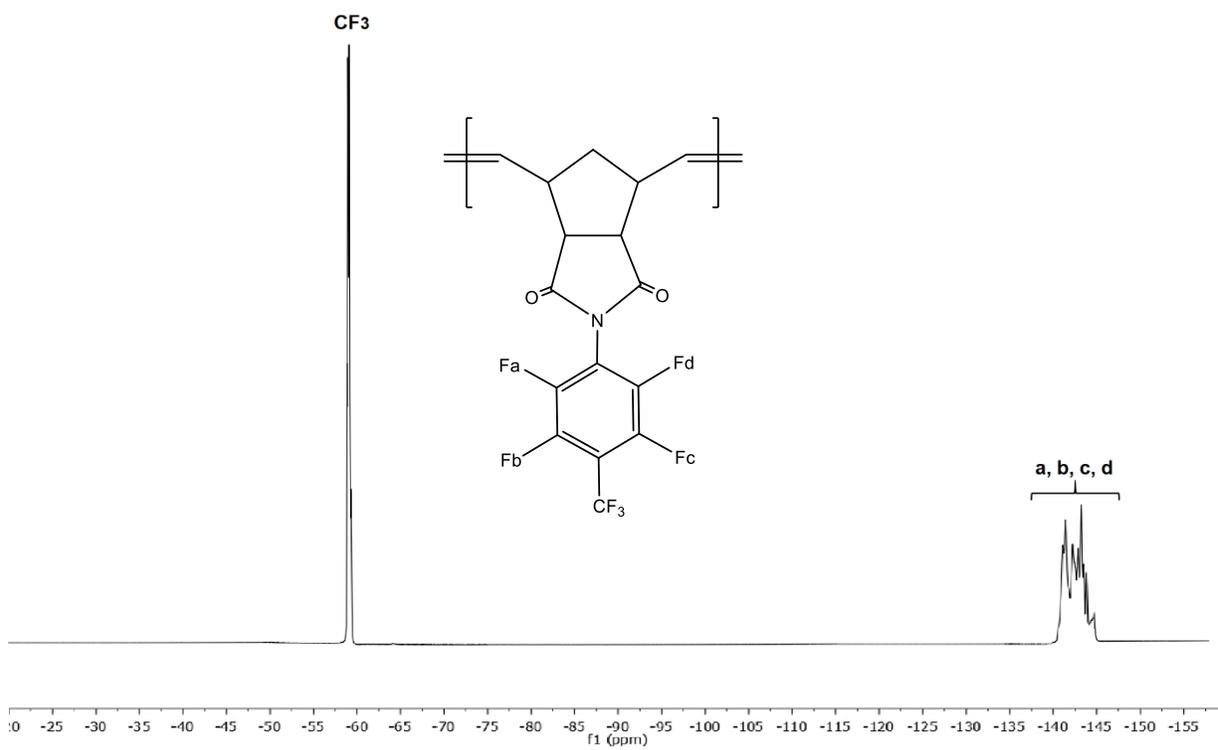


Figura 42. Espectro de ^{19}F -RMN del polímero **3f**.

Las **Figuras 43-48** muestran la T_g de los nuevos polímeros sintetizados, la cual fue determinada mediante análisis termomecánico (TMA). Los polímeros **3a**, **3b** y **3c** exhiben una T_g de 194 °C, 186°C y 227°C, respectivamente. Estos polímeros presentan grupos colgantes denominados aromáticos policíclicos, los cuales muestran distintas configuraciones. La T_g del polímero **3c** exhibe un incremento de 40°C aproximadamente en comparación con los polímeros **3a** y **3b**, esta diferencia puede ser atribuida a que la geometría del grupo aromático policíclico naftil ofrece una mayor restricción al movimiento de las cadenas poliméricas, exhibiendo así una mayor T_g (**Tabla 4**). Por otra parte, en los polímeros **3d** y **3e** es observada una T_g de 258°C y 234°C, respectivamente. El polímero **3d** al exhibir más grupos aromáticos en su esqueleto presenta un movimiento segmental de las cadenas poliméricas más restringido y por lo tanto se presenta un incremento de 24 °C en la temperatura de transición vítrea en comparación con la T_g del polímero **3e** (**Tabla 4**). Finalmente, debido a que el grupo fenil, en el polímero **3f**, presenta una sustitución tanto de un grupo $-CF_3$ en posición *para* como de cuatro átomos de flúor, este polímero exhibe una T_g de 216 °C la cual es mayor que la T_g del poli(*N*-pentafluorofenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida) ($T_g = 171$ °C), reportado previamente [74] (**Tabla 5**). Lo anterior es atribuido a una mayor restricción del movimiento de las cadenas poliméricas en la arquitectura macromolecular del polímero **3f** provocada por la presencia del grupo $-CF_3$.

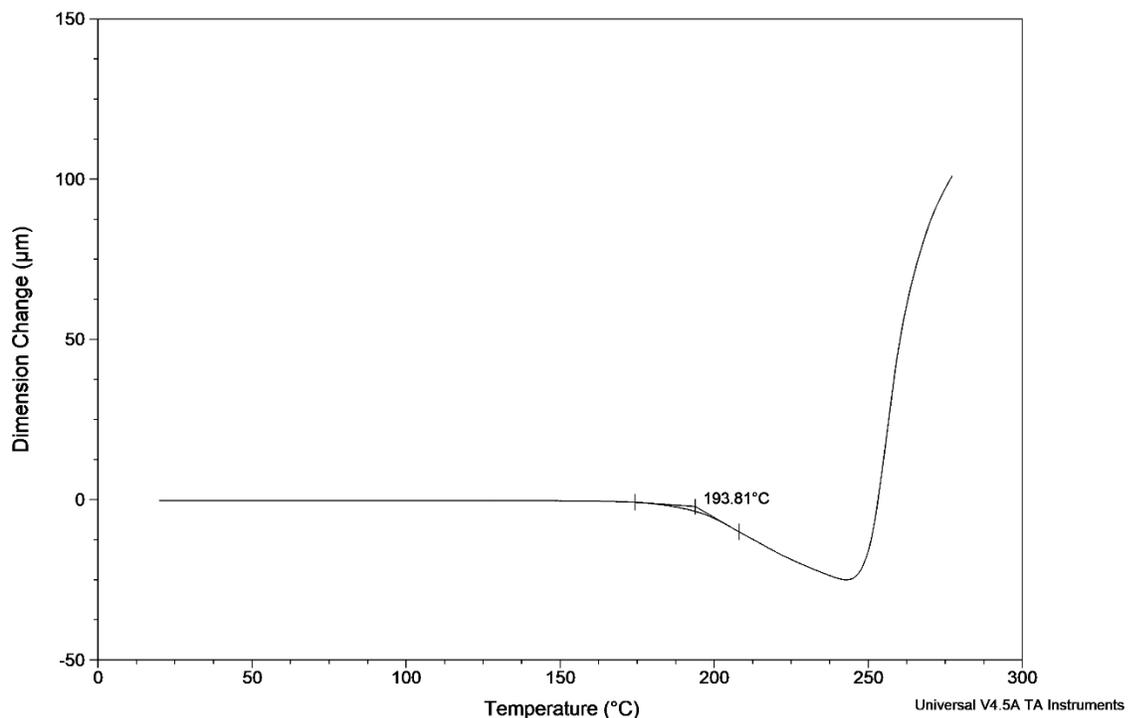


Figura 43. TMA del polímero **3a**.

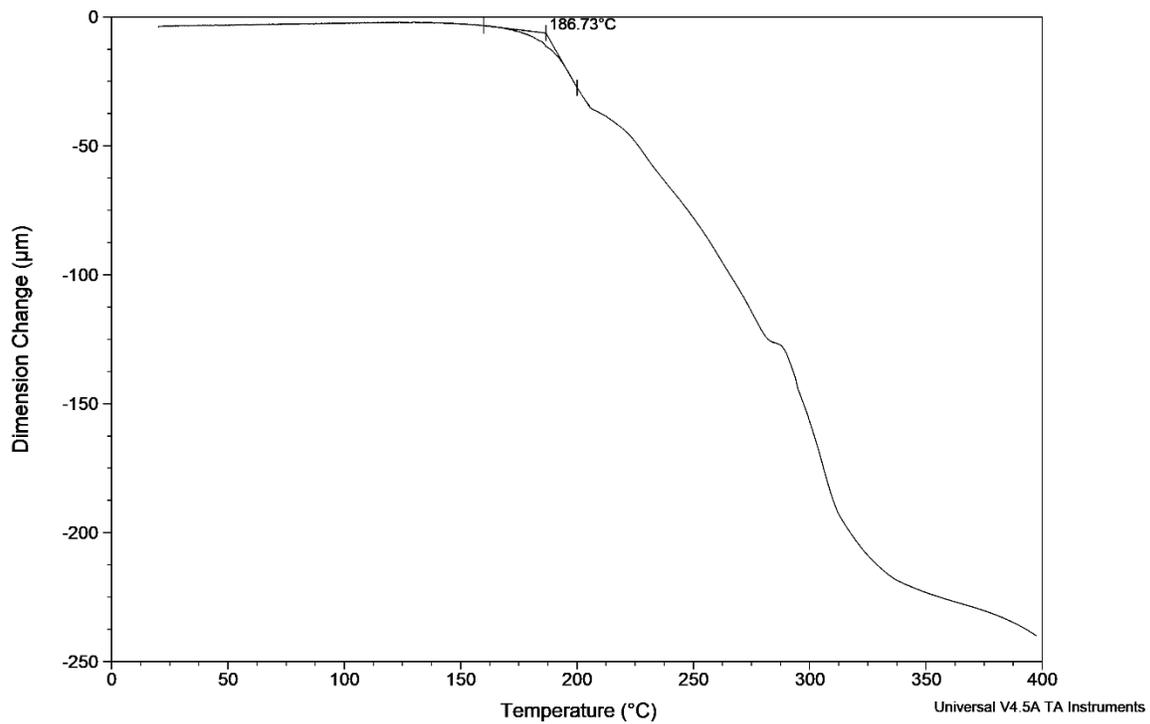


Figura 44. TMA del polímero **3b**.

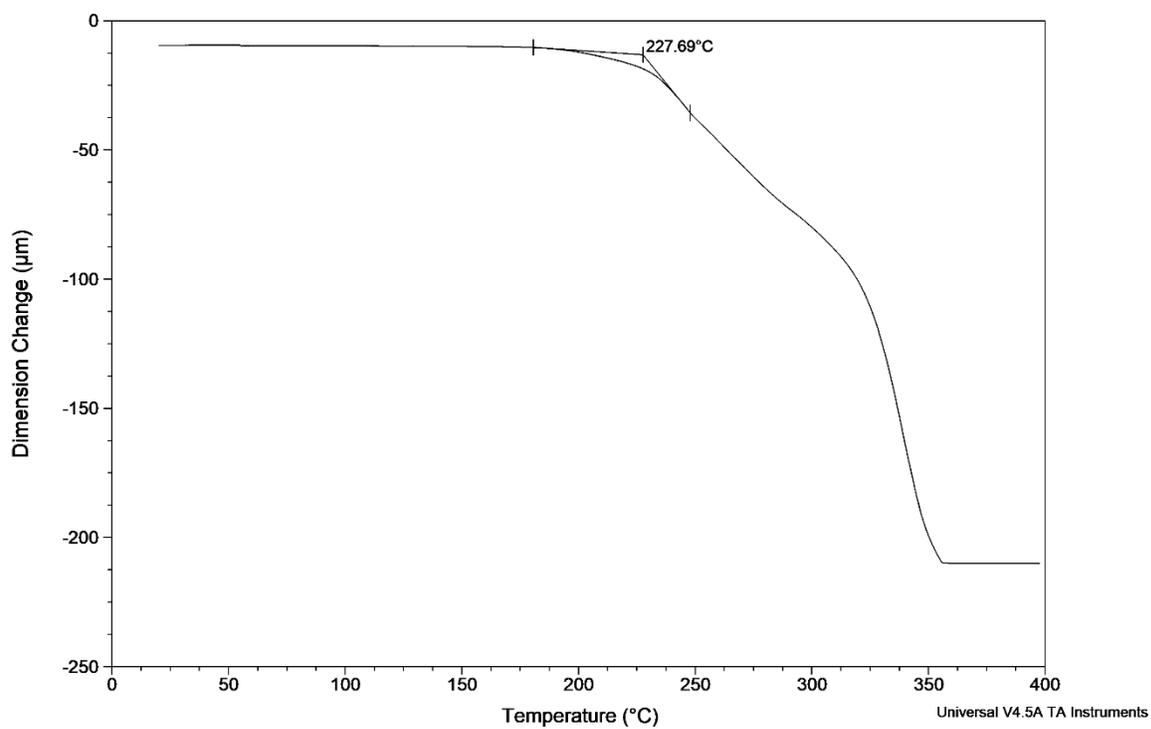


Figura 45. TMA del polímero **3c**.

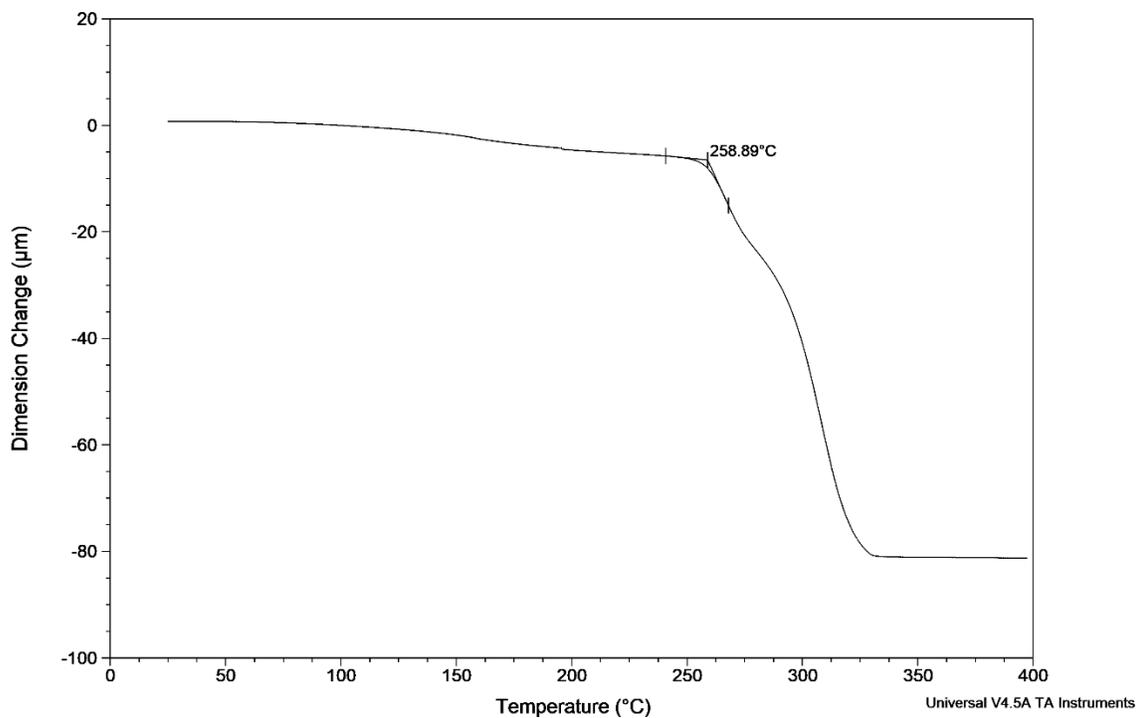


Figura 46. TMA del polímero **3d**.

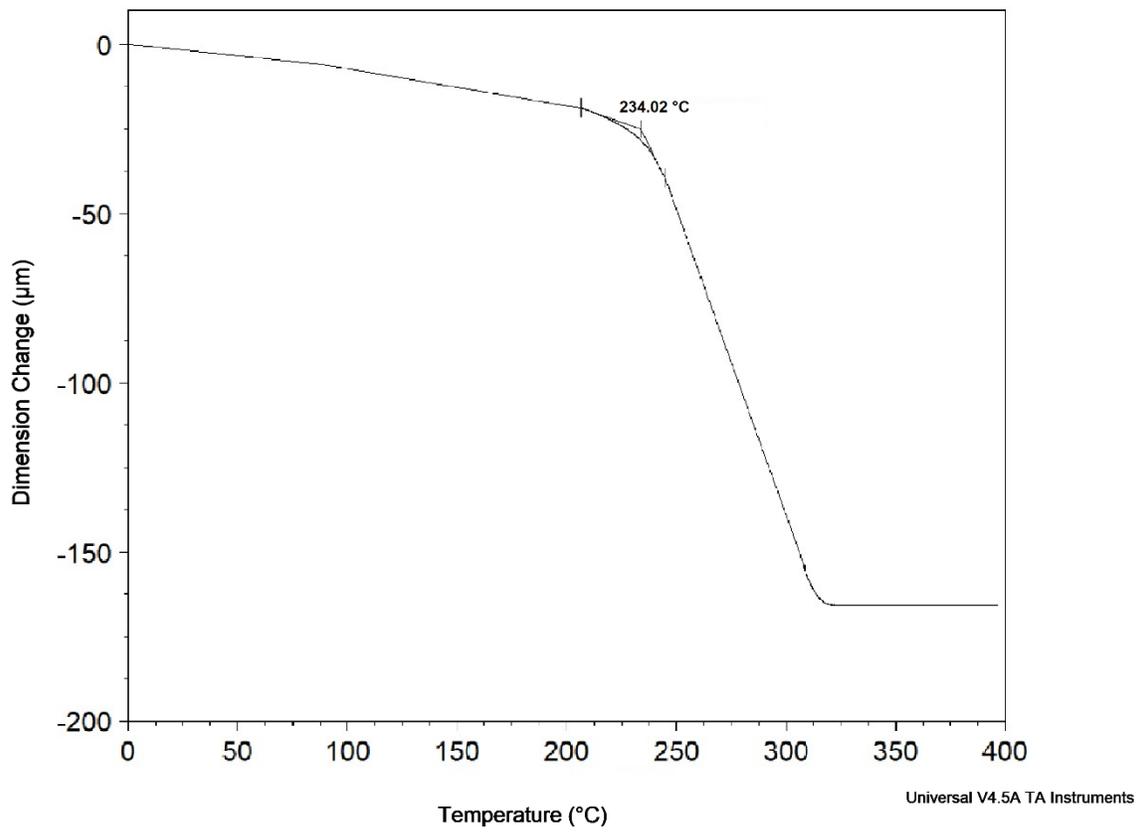


Figura 47. TMA del polímero 3e.

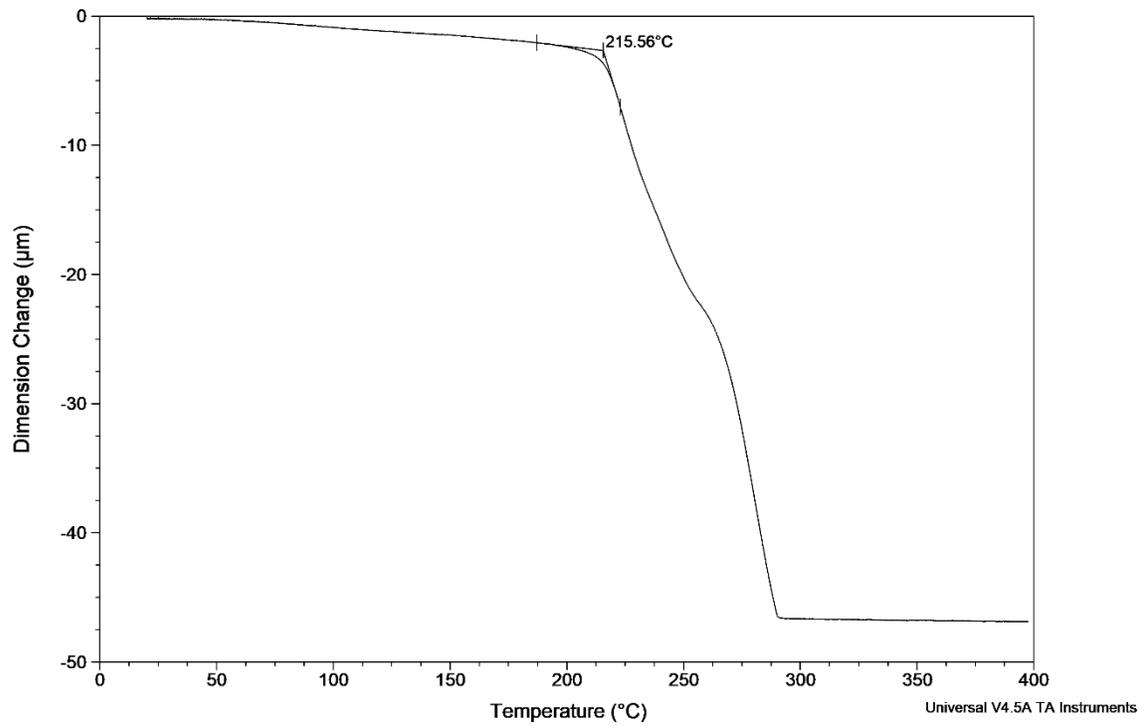


Figura 48. TMA del polímero 3f.

La estabilidad térmica de los polímeros fue estudiada por TGA bajo atmósfera de nitrógeno. Los termogramas de los polímeros sintetizados **3a**, **3b**, **3c**, **3d**, **3e** y **3f** son mostrados en las **Figuras 49-54**, es observado que estos materiales exhiben una gran estabilidad térmica debido a que presentan temperaturas de descomposición (T_d) \geq 400 °C. En particular, la T_d de estos materiales es de 447°C, 400°C, 439°C, 433°C, 429°C y 424°C, respectivamente (**Tabla 4**). Es bien sabido que la incorporación de átomos de flúor en polímeros mejora la estabilidad térmica debida a la diferencia en las energías de enlace de C–F y C–H (116 y 97 kcal / mol, respectivamente), lo que hace que los átomos de flúor sean menos extraíbles de los carbonos, grupo trifluorometil, en comparación con los átomos de hidrógeno [81]. En este sentido, el polímero **3f** presenta un mayor T_d que los polímeros poli(*N*-fenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida) ($T_d = 418$ °C) y poli(*N*-4-trifluorometilfenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida) ($T_d = 417$ °C) reportados previamente en la literatura [74, 75] (**Tabla 5**). Por otra parte, la estabilidad térmica también aumenta con el número relativo de grupos aromáticos (debido a su alta energía de resonancia) por unidad de repetición de la cadena principal de polímero [82] por lo tanto los materiales **3a**, **3b** y **3d** exhiben la mayor estabilidad térmica de todos los polímeros sintetizados en este estudio.

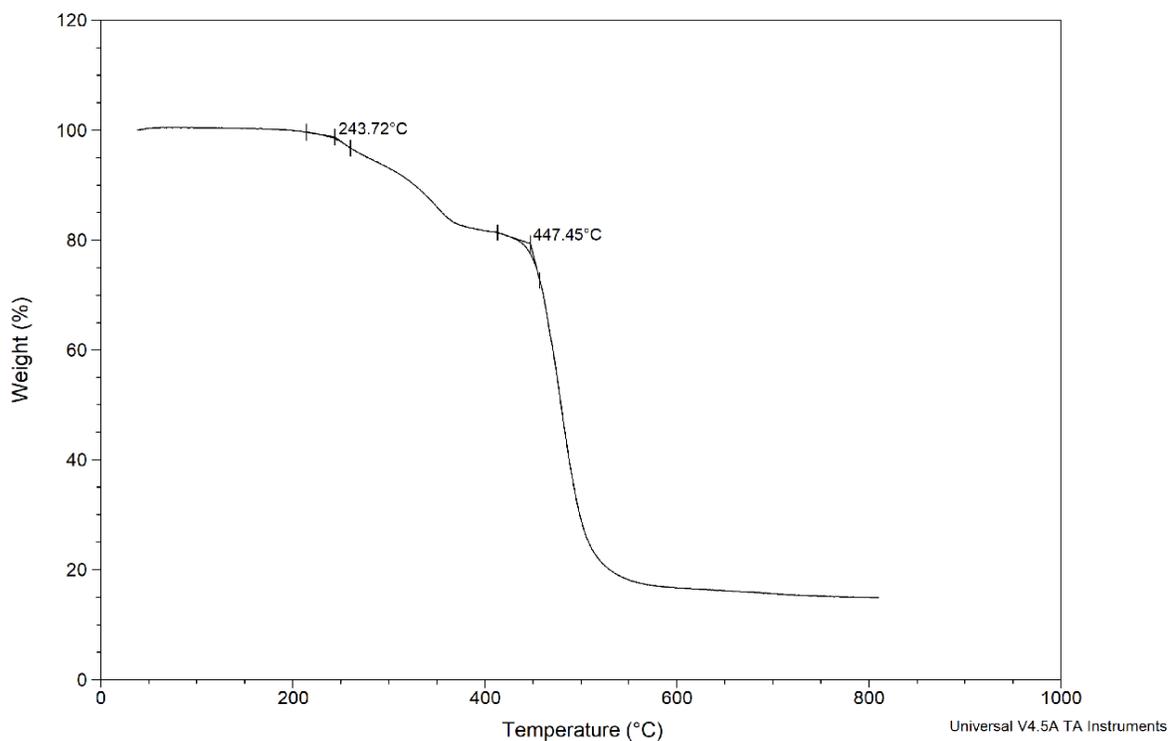


Figura 49. TGA del polímero 3a.

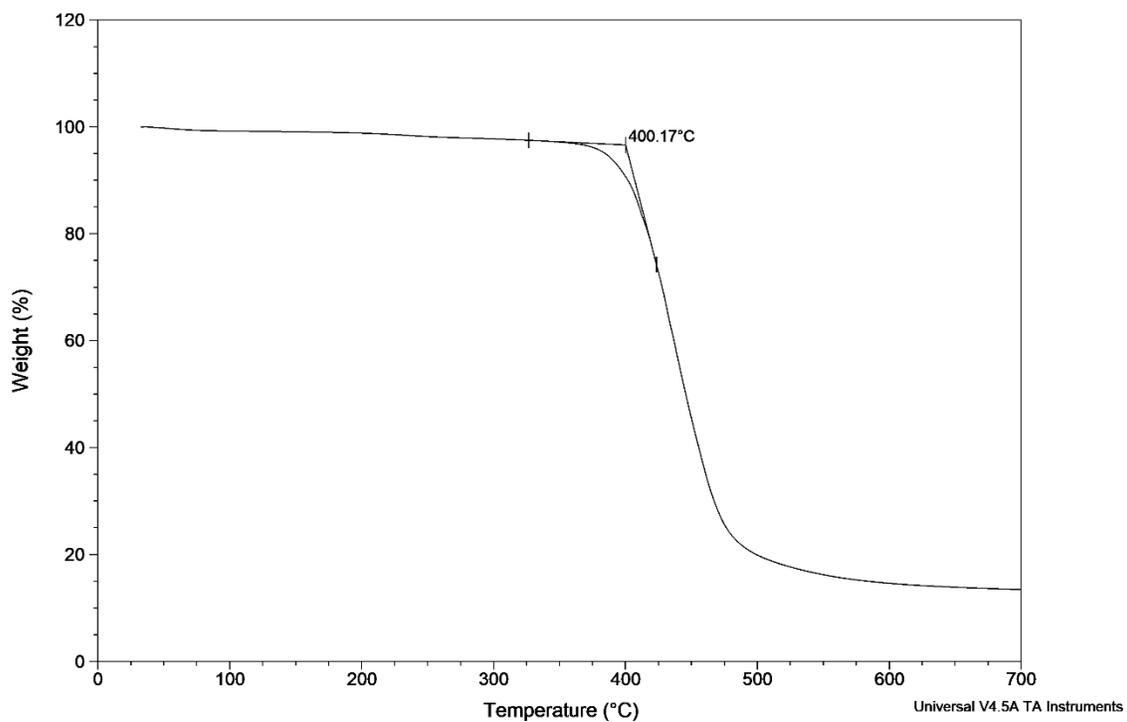


Figura 50. TGA del polímero 3b.

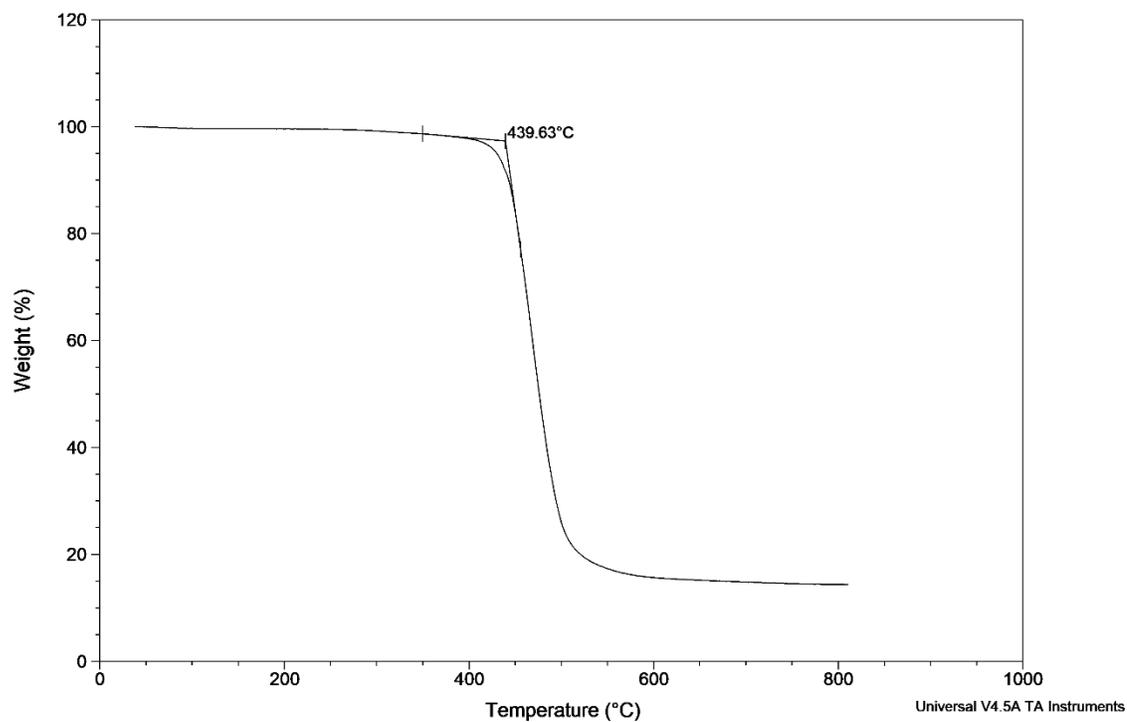


Figura 51. TGA del polímero 3c.

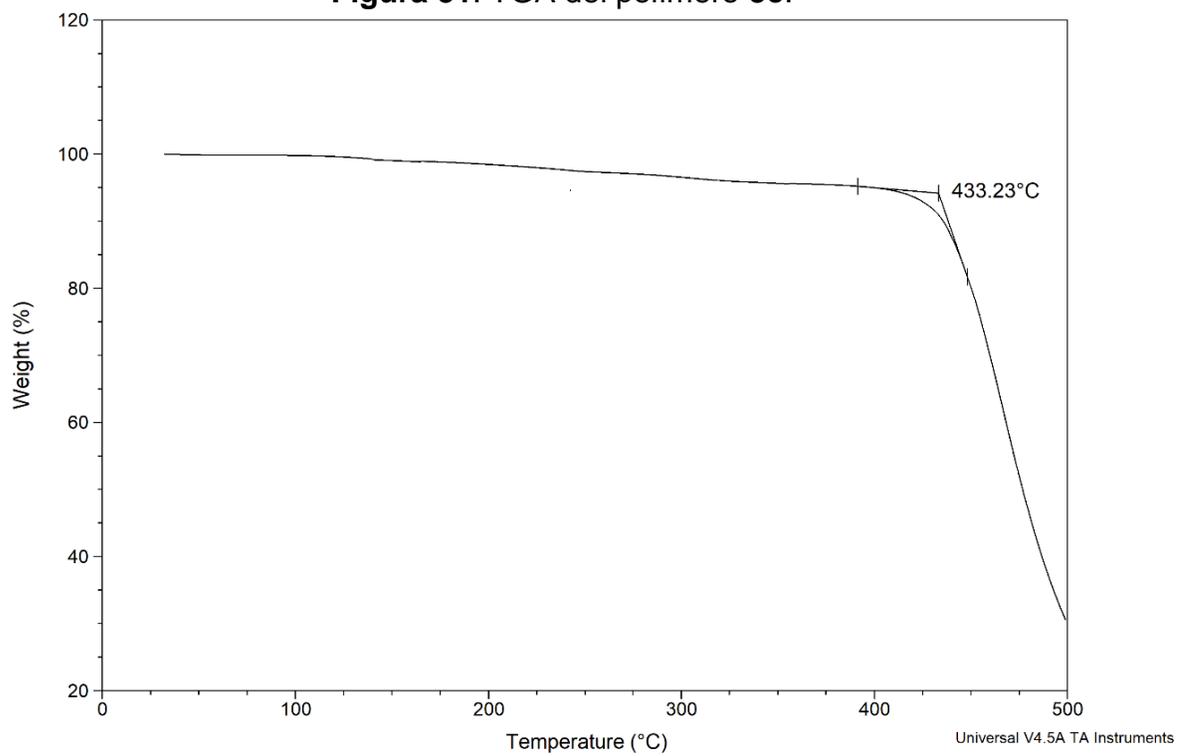


Figura 52. TGA del polímero 3d.

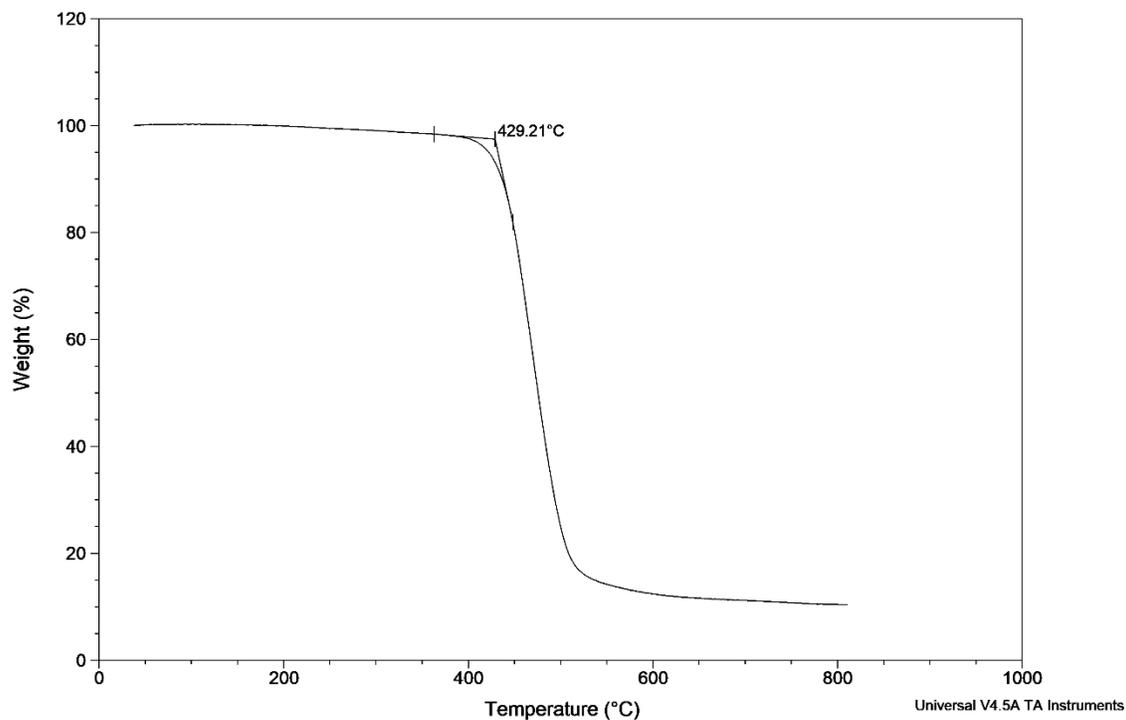


Figura 53. TGA del polímero 3e.

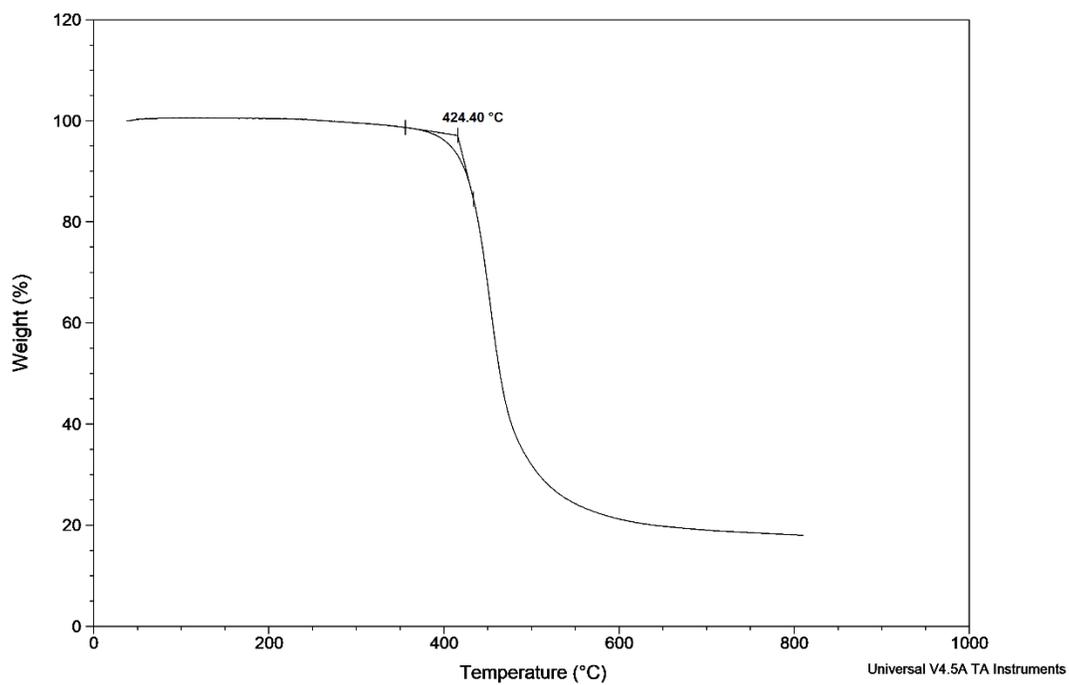


Figura 54. TGA del polímero 3f.

Fueron realizadas pruebas mecánicas de esfuerzo-deformación bajo tensión en las membranas de los nuevos polímeros **3a**, **3b**, **3c**, **3d**, **3e** y **3d**, las cuales son mostradas en la **Tabla 4**. Los resultados de la resistencia a la tensión son (σ_u) 63.4, 36.9, 54.5, 47.3, 67.7 y 43.2 *MPa*, el Módulo de Young (*E*) presentado es 2301, 1533, 2598, 2149, 2050 y 2004 *MPa*, respectivamente. Siendo los polímeros **3a**, **3c** y **3e** los materiales que presentan las propiedades mecánicas más altas, lo cual indica que estos materiales presentan mejor resistencia a la deformación elástica y por consiguiente son más rígidos. Los nuevos polímeros sintetizados fueron analizados por difracción de Rayos X. Esta técnica ha sido utilizada eficazmente para estimar el valor promedio de la distancia de separación entre cadenas en materiales poliméricos amorfos mediante la aplicación de la ley de Bragg, $n\lambda = 2d\text{sen}\theta$ [63].

Los difractogramas de Rayos X de las nuevas polinorboren dicarboximidias aromáticas presentados en las **Figuras 55-60** no mostraron algún grado de cristalinidad y exhibieron un patrón de difracción típico de un material amorfo con máximos de intensidad en la región de 22.5-16.5° en la escala de 2 θ respectivamente, a partir de los cuales se estimó la distancia de separación promedio entre cadenas poliméricas, *d*, dando valores de 3.91, 4.97, 5.40, 5.20, 3.94 y 5.37 Å, respectivamente.

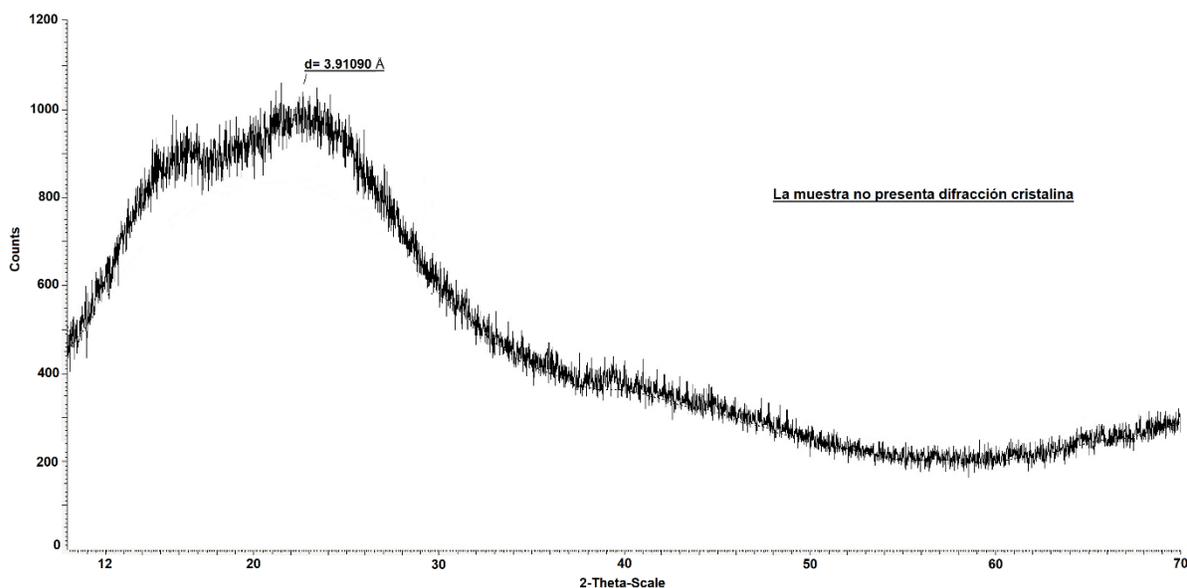


Figura 55. Patrón de difracción de Rayos X del polímero **3a**.

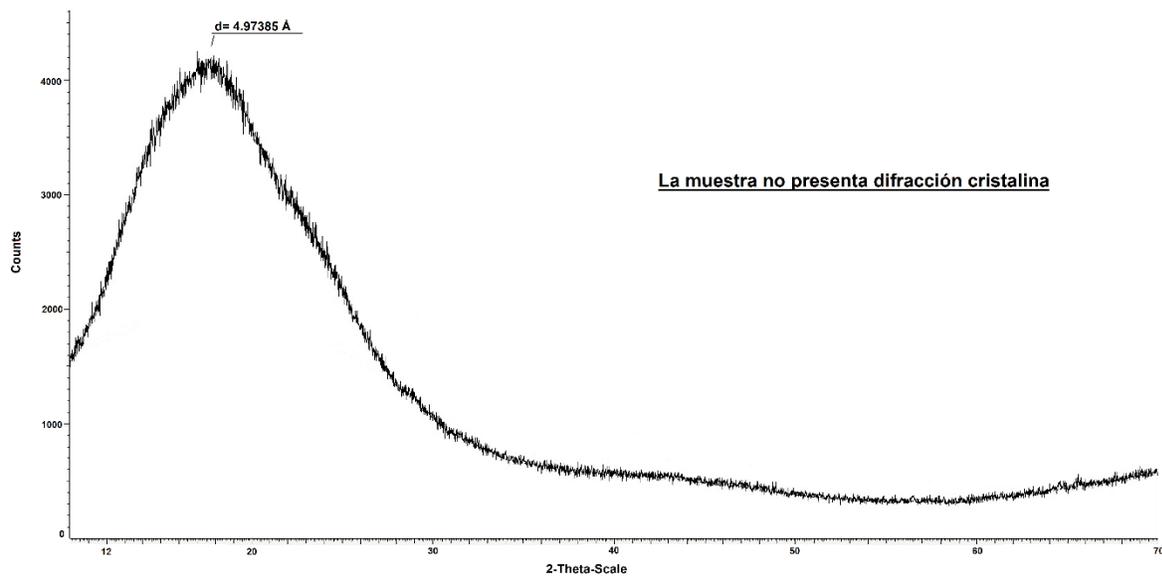


Figura 56. Patrón de difracción de Rayos X del polímero **3b**.

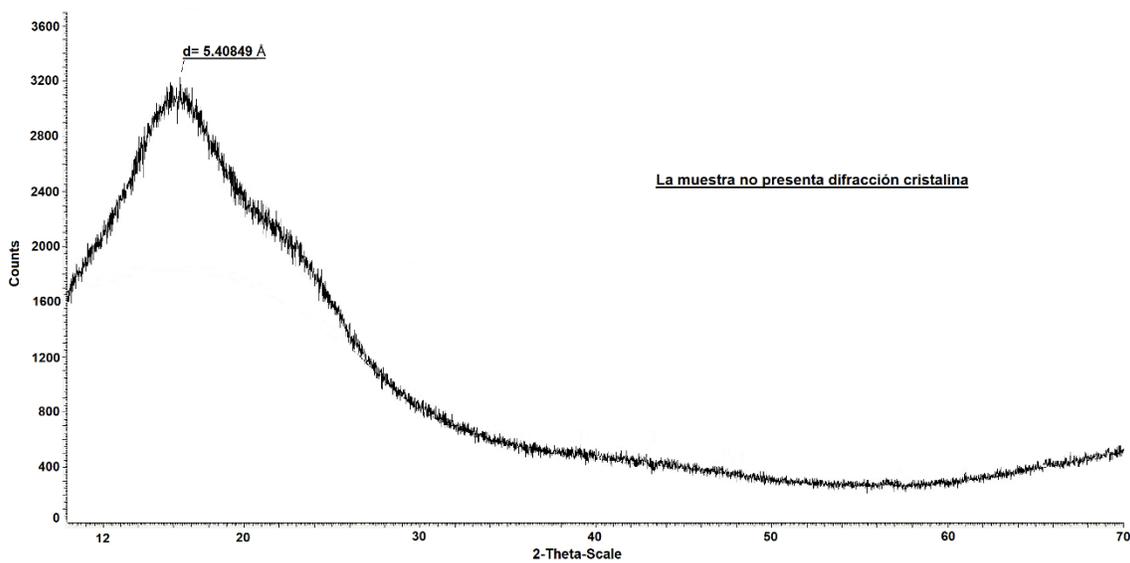


Figura 57. Patrón de difracción de Rayos X del polímero **3c**.

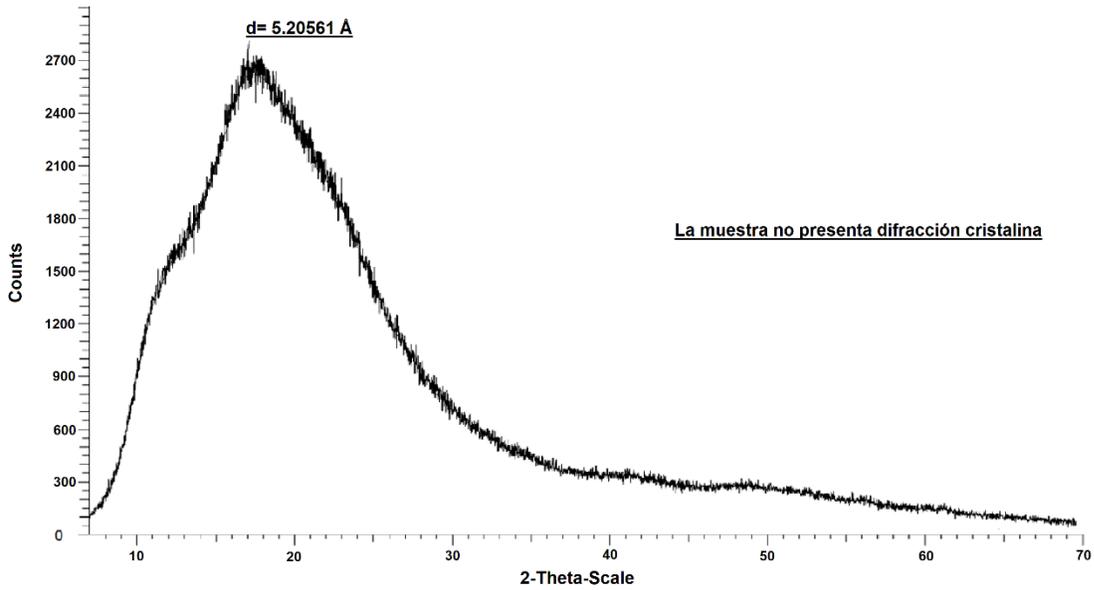


Figura 58. Patrón de difracción de Rayos X del polímero **3d**.

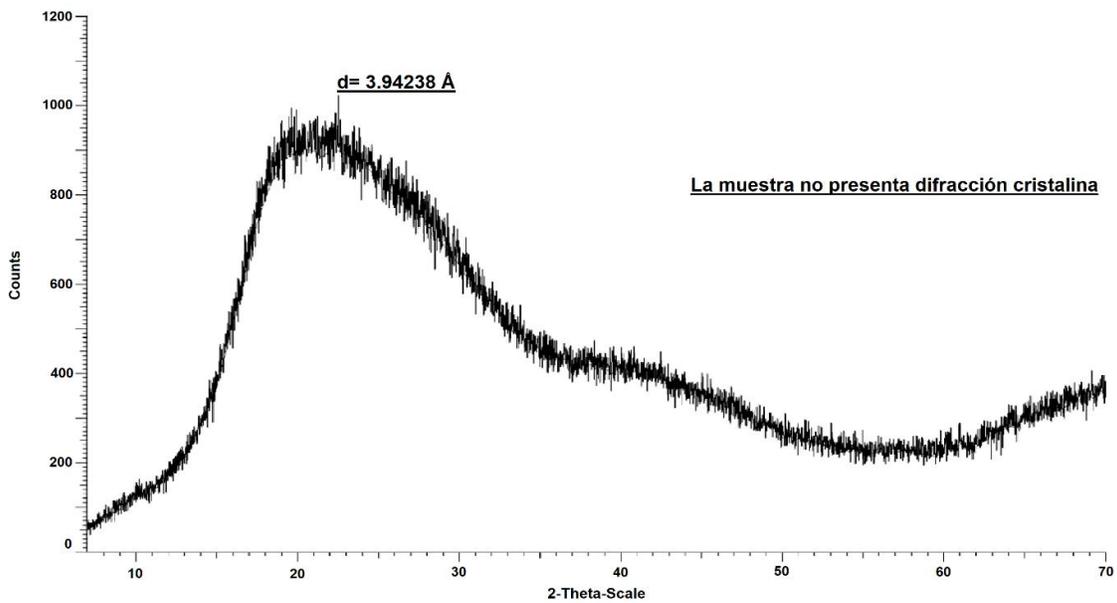


Figura 59. Patrón de difracción de Rayos X del polímero **3e**.

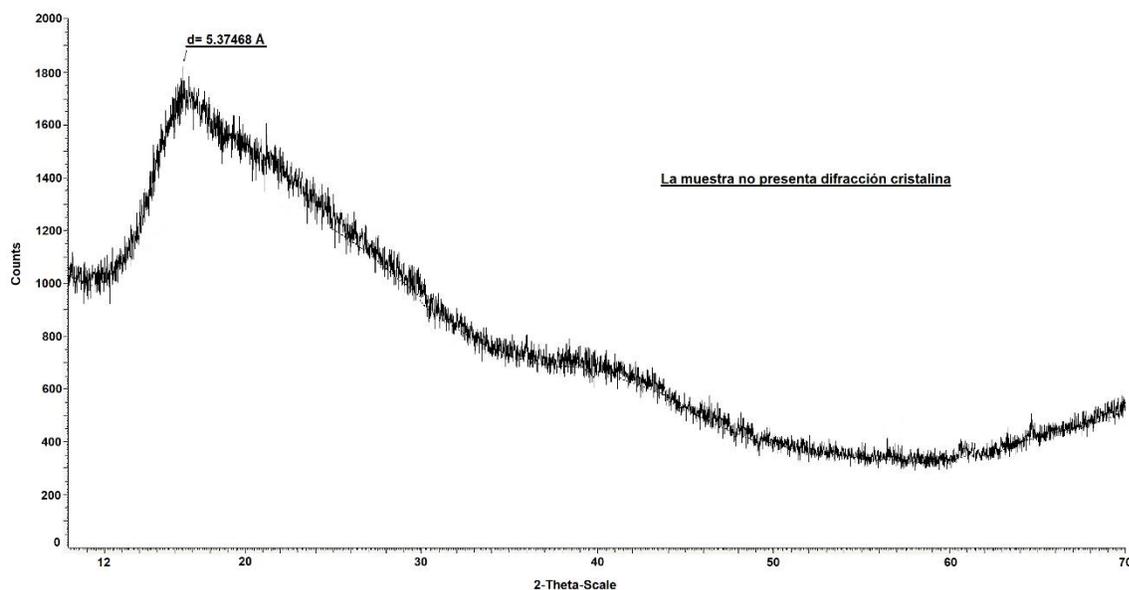


Figura 60. Patrón de difracción de Rayos X del polímero **3f**.

En la **Figura 61**, se observan las morfologías superficiales en tres dimensiones obtenidas por AFM en modo intermitente de (a) polímero **3a**, (b) polímero **3b**, (c) polímero **3c**, (d) polímero **3d**, (e) polímero **3e** y (f) polímero **3f**. En (a) el polímero **3a**, mostró una morfología superficial muy irregular con grandes conglomerados que puede ser atribuida a la baja eficiencia de empaquetamiento generada por las perturbaciones que los diferentes isómeros del grupo pirenil ejercen en las cadenas poliméricas. En (b) el polímero **3b** exhibe una morfología superficial con protuberancias interconectadas por zonas lisas que podrían atribuirse a una mayor flexibilidad de la cadena principal y de los sustituyentes laterales lo que conduce a una mayor capacidad de empaquetamiento de las cadenas poliméricas. Por otra parte, en (c) se observa una morfología caracterizada por numerosas protuberancias dispersas homogéneamente cuyo origen se pueden atribuir a una movilidad más restringida de las cadenas poliméricas provocada por los diferentes isómeros del grupo naftil que conforman el esqueleto polimérico. En (d) el polímero **3d** exhibe una morfología superficial con protuberancias interconectadas por zonas lisas de mayor dimensión, en comparación con las observadas para el polímero **3b**, y que puede ser atribuida a la mayor capacidad de empaquetamiento que exhibe el sustituyente lateral aromático conformado por cuatro anillos bencénicos. En (e) el polímero **3e** exhibe una morfología superficial conformada por protuberancias y valles

irregulares que puede ser atribuida a la mayor rotación que los dos anillos aromáticos presentan alrededor del enlace sencillo que los une y que a su vez restringe su empaquetamiento. Finalmente, en (f) el polímero **3f** presenta una morfología superficial caracterizada por protuberancias y valles irregulares que puede ser atribuida a una mayor presencia de agregados ricos en átomos de flúor en la superficie.

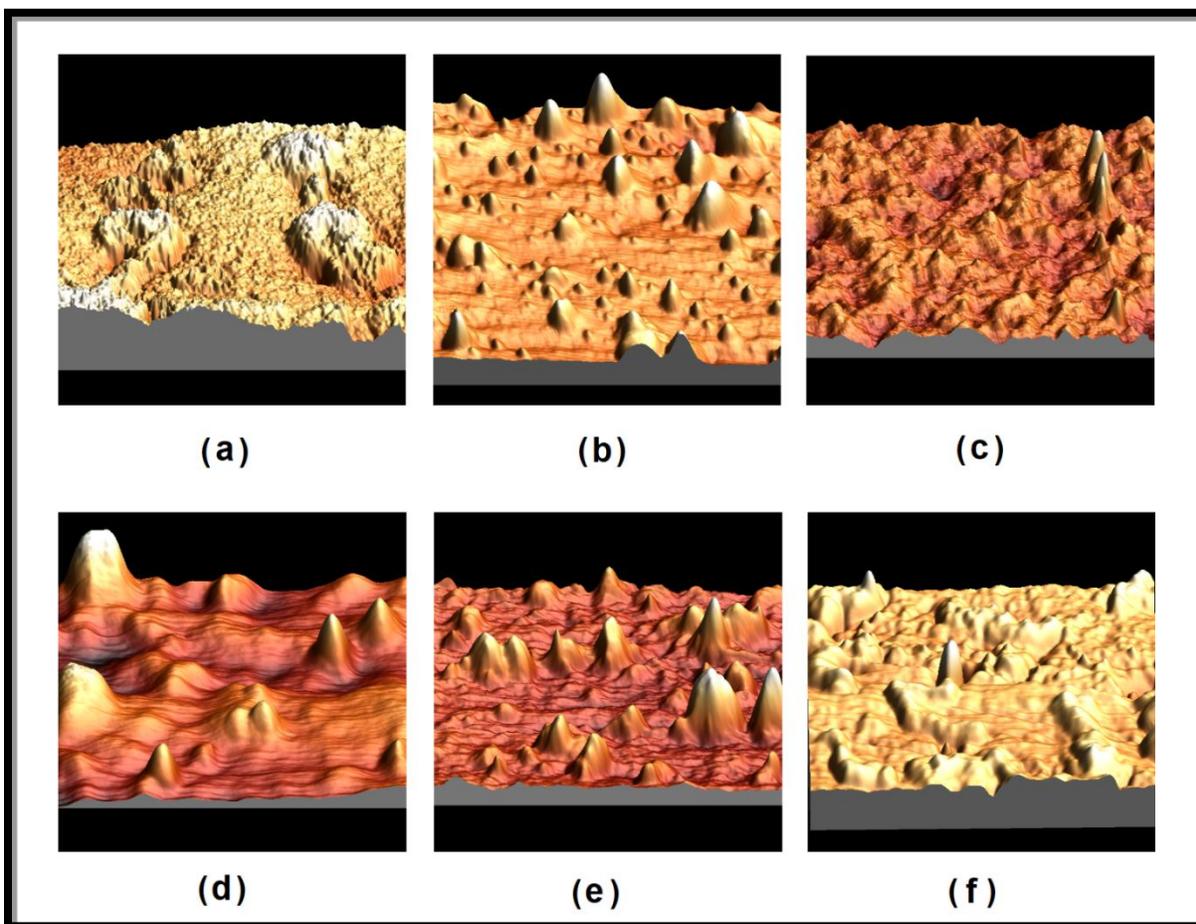
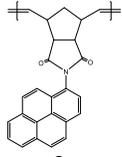
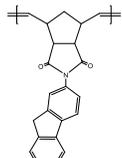
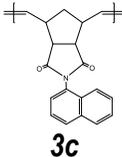
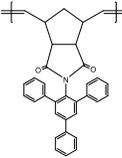
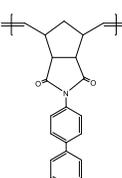
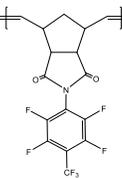


Figura 61. Micrografía ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$) de AFM en 3-D (a) Polímero 3a, (b) Polímero 3b, (c) Polímero 3c, (d) Polímero 3d, (e) Polímero 3e y (f) Polímero 3f, respectivamente.

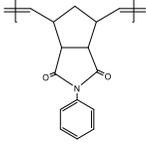
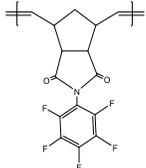
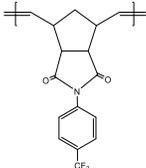
Las densidades de las membranas de los polímeros fueron determinadas a una temperatura de 25 °C en una balanza Sartorius con kit de densidad utilizando etanol como medio. La densidad de los polímeros es presentada en la **Tabla 6**, donde el polímero **3f** exhibe el mayor valor de la densidad; este resultado es atribuido a la presencia de átomos y grupos voluminosos tales como los cuatro átomos de flúor localizados en las posiciones 2, 3, 5 y 6 así como el grupo $-CF_3$ localizado en la posición *para* del sustituyente fenilo. En general el aumento del valor de la densidad para las membranas se ve reflejado en una disminución de la fracción de volumen libre, *FFV*, la cual fue calculada por el método de contribución de grupos de Bondi [78] obteniéndose valores en el intervalo de 0.120–0.179 para las nuevas polinorbornén dicarboximidas aromáticas del presente estudio (**Tabla 6**). En la **Tabla 4** se muestra un compendio con los valores de las propiedades térmicas y mecánicas de todos los nuevos polímeros sintetizados en el presente estudio y que fueron descritas con anterioridad. Asimismo, con propósitos de comparación se presenta la **Tabla 5** la cual compila las propiedades termo-mecánicas de algunas polinorbornén dicarboximidas anteriormente publicadas.

Tabla 4. Propiedades mecánicas y térmicas de las polinorbornén dicarboximidias sintetizadas en este estudio.

Polímero	T_g^a (°C)	T_d^b (°C)	σ^c (MPa)	E^d (MPa)
 <p>3a</p>	194	447	63.4	2301
 <p>3b</p>	186	400	36.9	1533
 <p>3c</p>	227	439	54.5	2598
 <p>3d</p>	258	433	47.3	2149
 <p>3e</p>	234	429	67.7	2050
 <p>3f</p>	216	424	43.2	2004

^aTemperatura de transición vítrea determinada por TMA, ^bTemperatura de descomposición determinada por TGA, ^cMódulo de Young obtenido por ensayos mecánicos de esfuerzo-deformación, ^dResistencia a la tensión obtenida por ensayos mecánicos de esfuerzo-deformación.

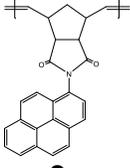
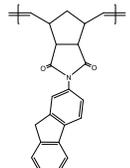
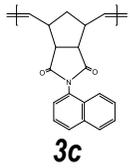
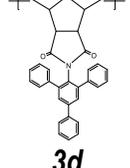
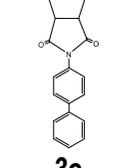
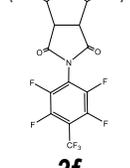
Tabla 5. Propiedades mecánicas y térmicas de las polinorborenán dicarboximidadas reportadas en la literatura.

Polímero	T_g^a (°C)	T_d^b (°C)	σ^c (MPa)	E^d (MPa)
 PPNDI^e	222	418	57.0	1560
 P5FPNDI^e	171	425	48.0	1200
 PFPNDI^f	222	417	48.1	1307

^aTemperatura de transición vítrea determinada por TMA, ^bTemperatura de descomposición determinada por TGA, ^cMódulo de Young obtenido por ensayos mecánicos de esfuerzo-deformación, ^dResistencia a la tensión obtenida por ensayos mecánicos de esfuerzo-deformación, ^eDatos tomados de la referencia [74], ^f Datos tomados de la referencia [75].

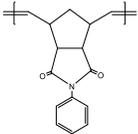
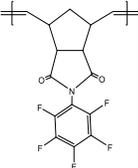
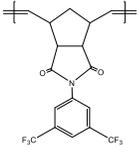
En la **Tabla 6** se muestra un compendio con los valores de las propiedades físicas (densidad, fracción de volumen libre y distancia de separación promedio entre cadenas poliméricas) de todos los nuevos polímeros sintetizados en el presente estudio y que fueron descritas con anterioridad. Asimismo, con propósitos de comparación se presenta la **Tabla 7** la cual compila las propiedades físicas de algunas polinorborenán dicarboximidadas anteriormente publicadas.

Tabla 6. Propiedades físicas de las polinorbornén dicarboximidas sintetizadas en este estudio.

Polímero	ρ^a (g/cm ³)	FFV^b	d^c (Å)
 <p>3a</p>	1.33	0.128	3.91
 <p>3b</p>	1.22	0.159	4.97
 <p>3c</p>	1.30	0.151	5.48
 <p>3d</p>	1.21	0.127	5.20
 <p>3e</p>	1.24	0.120	3.94
 <p>3f</p>	1.52	0.179	5.37

^a Densidad determinada por el método de flotación, ^b Fracción de volumen libre calculada por el método de contribución de Bondi, ^c Distancia de separación promedio entre cadenas poliméricas determinada por rayos x.

Tabla 7 Propiedades físicas de las polinorbornén dicarboximidas reportadas en la literatura.

Polímero	ρ^a (g/cm³)	FFV^b	d^c (Å)
 PPNDI^d	1.170	0.187	4.99
 P5FPNDI^d	1.45	0.199	5.36
 PB3FMPNDI^e	1.41	0.199	4.46

^a Densidad determinada por el método de flotación, ^b Fracción de volumen libre calculada por el método de contribución de Bondi, ^c Distancia de separación promedio entre cadenas poliméricas determinada por rayos x, ^d Datos tomados de la referencia [74], ^e Datos tomados de la referencia [79].

A continuación, en las **Figuras 62-63** son presentados los esquemas de las síntesis llevadas a cabo para la obtención de todos los productos finales con las respectivas imágenes fotográficas de los monómeros, polímeros en forma de fibras y sus correspondientes membranas.

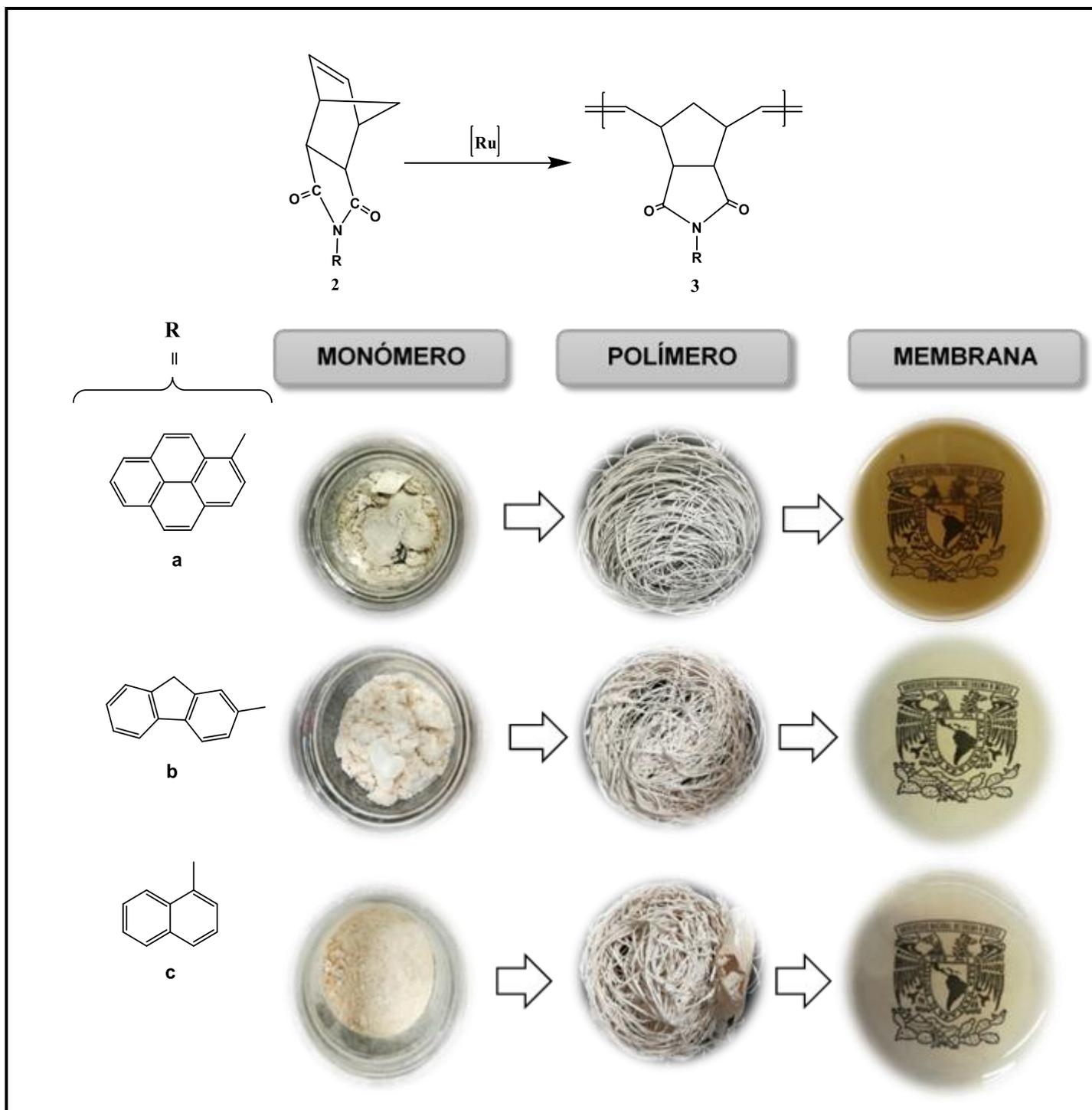


Figura 62. Esquema de síntesis de las polinorbornén dicarboximidias sintetizadas **3a**, **3b** y **3c** e imágenes fotográficas de monómero, polímero y membrana, respectivamente.

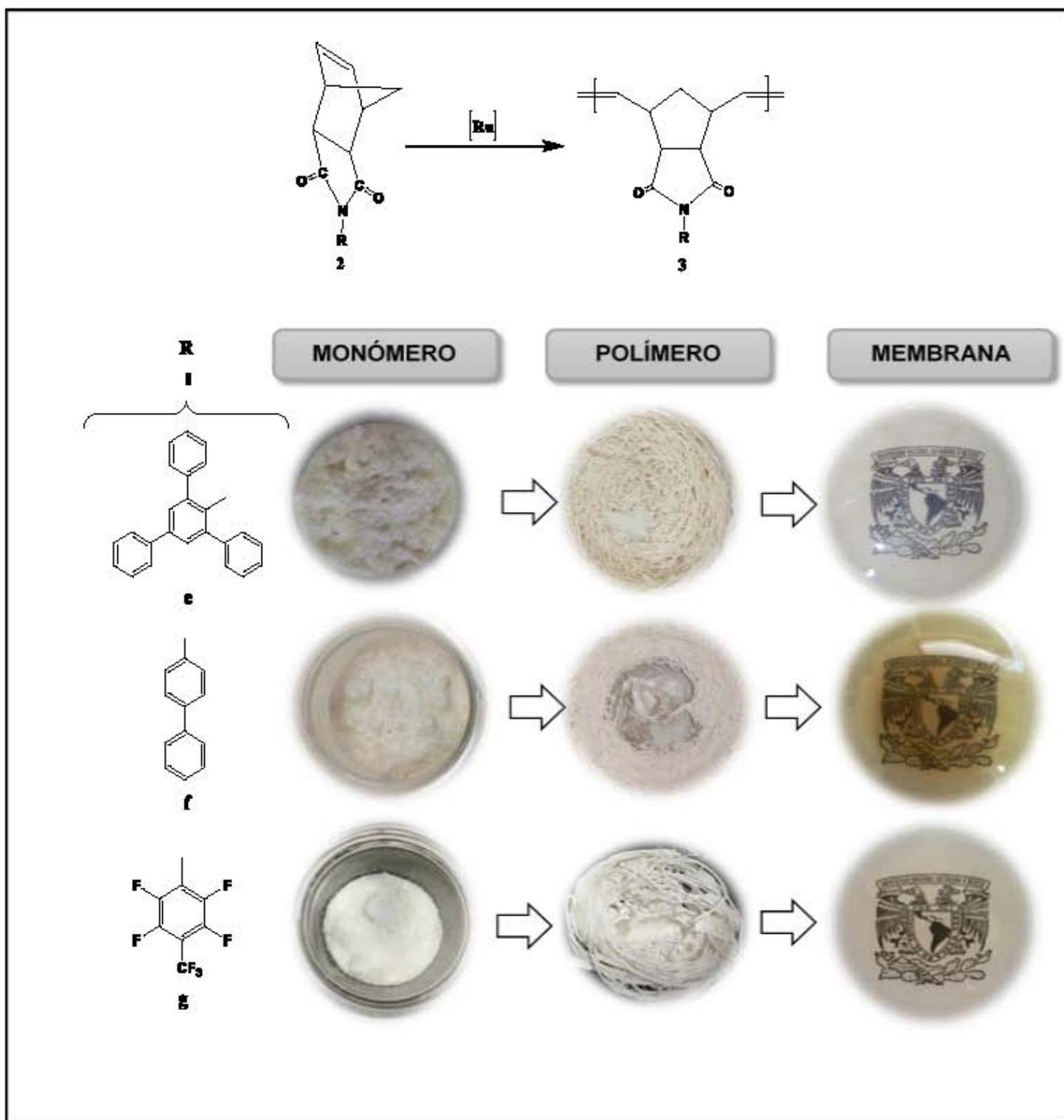


Figura 63. Esquema de síntesis de las polinorbornén dicarboximidaz sintetizadas **3d**, **3e** y **3f** e imágenes fotográficas de monómero, polímero y membrana, respectivamente.

3.3 Propiedades de transporte de gases.

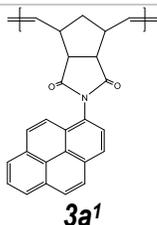
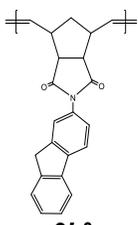
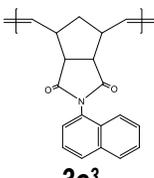
3.3.1 Transporte de gases en las polinorbornén dicarboximidias con sustituyentes aromáticos policíclicos.

Fueron determinados los coeficientes de permeabilidad y difusión experimentalmente para las membranas **3a**, **3b** y **3c**, para ello fue usada la técnica del tiempo de retardo. A continuación, fueron calculados a partir de la relación entre P y D el coeficiente de Solubilidad aparente, S , mostrado en la **Tabla 8**, para los gases H_2 , N_2 , O_2 , CO_2 , CH_4 a una temperatura de $30^\circ C$ y una presión de 1atm. En la **Tabla 8** se puede observar que en general los coeficientes de permeabilidad presentan la siguiente tendencia $P(H_2) > P(CO_2) > P(O_2) > P(N_2) \geq P(CH_4)$.

En general, los coeficientes de difusión de los gases presentan la tendencia $D(H_2) > D(O_2) > D(N_2) \geq D(CO_2) > D(CH_4)$ para las polinorbornén dicarboximidias aromáticas policíclicas sintetizadas (**3a**, **3d** y **3c**). A partir de la **Tabla 8**, fue mostrado que la presencia del grupo naftil como sustituyente lateral en las polinorbornén dicarboximidias favorece la permeabilidad de H_2 , O_2 y CO_2 , mientras que la permeabilidad del N_2 y del CH_4 es favorecida con la presencia del grupo fluoreno y del grupo pireno, respectivamente. Lo anterior puede ser atribuido a un empaquetamiento menos efectivo del grupo naftil, con respecto a los grupos fluorenil y pirenil, que se ve reflejado en una mayor fracción de volumen libre (**Tabla 6**).

Con relación al coeficiente de solubilidad aparente (S), el polímero **3a** presenta la tendencia $S(CO_2) > S(CH_4) > S(O_2) > S(N_2) > S(H_2)$, mientras que los polímeros **3b** y **3c** exhiben la tendencia $S(CO_2) > S(CH_4) > S(N_2) > S(O_2) > S(H_2)$. Se observa que el hidrógeno exhibe el coeficiente de solubilidad más bajo mientras que el CO_2 presenta el coeficiente de solubilidad más alto. Los valores de los coeficientes de permeabilidad de los gases puros en las nuevas polinorbornén dicarboximidias aromáticas policíclicas **3a** (pirenil), **3b** (fluorenil) y **3c** (naftil) clasifican a estos materiales como polímeros de baja permeabilidad para oxígeno y dióxido de carbono con posibilidades de uso en aplicaciones de envasado, es decir, son polímeros con propiedades de barrera de gas.

Tabla 8. Coeficientes de Permeabilidad (*P*), Difusión (*D*) y Solubilidad (*S*) aparente a 30°C y 1atm, de polímeros aromáticos policíclicos.

Polímero	Gas	<i>P</i> barrer	<i>D</i> x 10⁸ cm²/s	<i>S</i> x 10³ cm³(STP)/cm³cmHg
 3a¹	H ₂	4.47	90.88	0.49
	N ₂	0.11	0.48	2.3
	O ₂	0.36	1.26	2.9
	CO ₂	1.54	0.3	50.5
	CH ₄	0.12	0.24	4.5
 3b²	H ₂	5.23	46	1.14
	N ₂	0.22	0.14	15.64
	O ₂	0.36	0.26	13.60
	CO ₂	0.91	9.47e-2	95.58
	CH ₄	0.09	4.36e-2	21.47
 3c³	H ₂	6.97	69.02	1.03
	N ₂	0.07	0.12	5.46
	O ₂	0.37	0.68	5.31
	CO ₂	1.69	0.13	122.31
	CH ₄	0.03	2e-2	12.59

¹Poli(*N*-1-pirenil-norbornén-5,6-dicarboximida), ²Poli(*N*-2-fluorenil-norbornén-5,6-dicarboximida), ³Poli(*N*-1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida).

3.3.2 Transporte de gases en las polinorbornén dicarboximidias con sustituyentes aromáticos y fluorados.

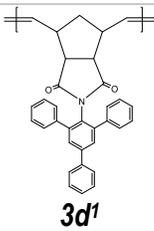
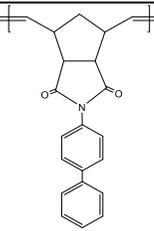
Fueron determinados los coeficientes de permeabilidad y difusión experimentalmente para las membranas **3d**, **3e** y **3f**, para ello fue usada la técnica del tiempo de retardo. A continuación, fueron calculados a partir de la relación entre P y D los coeficientes de Solubilidad aparente, S , mostrados en la **Tabla 9**, para los gases H_2 , N_2 , O_2 , CO_2 , CH_4 a una temperatura de $30^\circ C$ y una presión de 1atm. Los coeficientes de permeabilidad presentan la tendencia $P(H_2) > P(CO_2) > P(O_2) > P(CH_4) > P(N_2)$, la cual fue adoptada por **3d** y **3e**, mientras que la tendencia presentada por la membrana del polímero **3f** exhibe el orden $P(CO_2) > P(H_2) > P(O_2) > P(N_2) > P(CH_4)$, lo anterior fue atribuido a la presencia de átomos de flúor en la matriz polimérica, los cuales incrementan considerablemente la afinidad por las moléculas de CO_2 [74,79].

Los coeficientes de difusión de los gases en los polímeros **3d** y **3e** presentan la tendencia $D(H_2) > D(O_2) > D(CO_2) > D(N_2) > D(CH_4)$, mientras que para el polímero **3f** la tendencia exhibe el orden $D(H_2) > D(O_2) > D(N_2) > D(CO_2) > D(CH_4)$. Se puede observar que los coeficientes de difusión en las nuevas membranas poliméricas **3d** y **3e** son menores comparados con los valores del polímero **3f**, debido a que la fracción de volumen libre, FFV , en estas membranas poliméricas fue menor al valor correspondiente del polímero **3f** (**Tabla 6**), atribuido a un empaquetamiento más eficiente debido a la geometría de los anillos aromáticos del grupo colgante trifenil y bifenil y por lo tanto los gases disponen de un espacio menor para efectuar la difusión y como la difusión afecta la permeabilidad. Los valores de esta última también se ven reducidos, mientras que, como era de esperarse para el polímero **3f**, los coeficientes de difusión aumentaron lo cual sugiere que la presencia de los átomos de flúor disminuye la eficiencia de empaquetamiento de las cadenas poliméricas y por consiguiente incrementa el volumen libre disponible para la difusión de las moléculas de gas.

La tendencia presente en los coeficientes de solubilidad aparente (S), para los polímeros **3d**, **3e** y **3f** muestra el siguiente orden $S(CO_2) > S(CH_4) > S(O_2) > S(N_2) > S(H_2)$. Fue observado que el hidrógeno exhibe el coeficiente de solubilidad más bajo mientras que el CO_2 presenta el coeficiente de solubilidad más alto lo cual puede ser atribuido a la presencia de los grupos polares imida que interactúan más eficazmente con los gases

condensables tales como el CO₂ y CH₄. Los resultados indican que los valores de los coeficientes de solubilidad en el polímero **3f** en general son mayores que los obtenidos para los polímeros **3d** y **3e** lo que fue atribuido a los átomos de flúor, favoreciendo la interacción del polímero con las moléculas gaseosas.

Tabla 9. Coeficientes de Permeabilidad (*P*), Difusión (*D*) y Solubilidad aparente (*S*) a 30°C y 1atm, de polímeros aromáticos y fluorados.

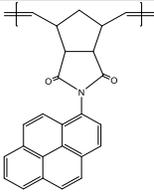
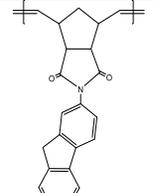
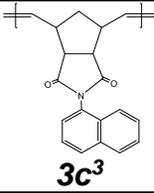
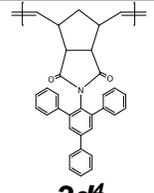
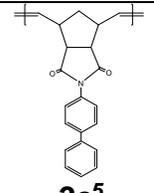
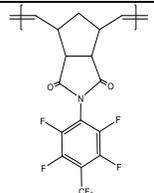
Polímero	Gas	<i>P</i> barrer	<i>D</i> x 10⁸ cm²/s	<i>S</i> x 10³ cm³(STP)/cm³cmHg
 3d¹	H ₂	23.28	200.41	1.16
	N ₂	0.60	1.40	4.31
	O ₂	3.02	4.48	6.74
	CO ₂	19.15	1.72	111.30
	CH ₄	0.86	0.36	24.08
 3e²	H ₂	11.57	128.11	0.90
	N ₂	0.32	0.81	4.01
	O ₂	1.46	2.69	5.42
	CO ₂	9.90	0.84	117.58
	CH ₄	0.39	0.25	15.89
 3f³	H ₂	61.80	413	1.49
	N ₂	4.36	7.32	5.96
	O ₂	14.62	20.90	6.98
	CO ₂	69.16	4.97	139.12
	CH ₄	3.85	2.22	17.39

¹Poli(*N*-2,4,6-(trifenil)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida), ²Poli(*N*-bifenil-norbornén-5,6-dicarboximida), ³Poli(*N*-2,3,5,6-tetrafluoro-4-trifluoremetil-fenil-norbornén-5,6-dicarboximida).

3.3.3 Permeoselectividad de gases en las nuevas polinorbornén dicarboximidias aromáticas.

El coeficiente de permeoselectividad está definido en términos de los coeficientes de permeabilidad de los gases. Normalmente, el coeficiente de permeoselectividad, α_B^A , de un par de gases aumenta a medida que la permeabilidad de los gases disminuye. En la **Tabla 10** son mostrados los coeficientes de permeoselectividad ideales de los polímeros **3a**, **3b**, **3c**, **3d**, **3e** y **3f** para diversos pares de gases (O_2/N_2 , CO_2/CH_4 , H_2/CO_2 y H_2/CH_4). La membrana generada con el polímero **3b**, exhibe la mejor permeoselectividad para la pareja de gases $\alpha_{CO_2}^{H_2}$ con un valor de 5.7, mientras que la polinorbornén dicarboximida policíclica con naftil como sustituyente, **3c**, presentó mejores valores de permeoselectividad en tres de las cuatro parejas reportadas $\alpha_{N_2}^{O_2} = 5.2$, $\alpha_{CH_4}^{CO_2} = 56.3$ y $\alpha_{CH_4}^{H_2} = 232.3$, siendo el valor correspondiente a la mezcla de gases $\alpha_{CH_4}^{H_2}$ el más alto reportado hasta la fecha en la literatura para las polinorbornén dicarboximidias vítreas. Los coeficientes de permeoselectividad de los polímeros **3d** y **3e** presentan valores semejantes para las cuatro parejas de gases $\alpha_{N_2}^{O_2} = 5.0, 4.5$, $\alpha_{CH_4}^{CO_2} = 22.2, 25.3$, $\alpha_{CO_2}^{H_2} = 1.2, 1.1$ y $\alpha_{CH_4}^{H_2} = 27.0, 29.6$, respectivamente. Finalmente, fue la membrana preparada a partir de la polinorbornén dicarboximida aromática **3f** la que exhibe los menores coeficientes de permeoselectividad para separar gases, lo cual fue atribuido a que presenta los mayores coeficientes de permeabilidad para todos los gases estudiados (H_2 , N_2 , O_2 , CO_2 , CH_4). Lo anterior es una tendencia común en los polímeros vítreos en los que a mayor permeabilidad de gas menor es la permeoselectividad. Adicionalmente, la membrana del polímero **3f** presenta el valor más bajo para la mezcla de gases $\alpha_{CO_2}^{H_2}$ (0.8) lo que fue atribuido a la presencia de una gran cantidad de átomos de flúor los cuales benefician la interacción del polímero con las moléculas gaseosas del CO_2 .

Tabla 10. Valores de permeoselectividad ideal para diversas mezclas de gases.

Polímero	α_{O_2/N_2}	α_{CO_2/CH_4}	α_{H_2/CO_2}	α_{H_2/CH_4}
 <p>3a¹</p>	3.2	12.8	2.9	37.2
 <p>3b²</p>	1.6	10.1	5.7	58.1
 <p>3c³</p>	5.2	56.3	4.1	232.3
 <p>3d⁴</p>	5.0	22.2	1.2	27.0
 <p>3e⁵</p>	4.5	25.3	1.1	29.6
 <p>3f⁶</p>	3.3	17.9	0.8	16

¹Poli(*N*-1-pirenil-norbornén-5,6-dicarboximida), ²Poli(*N*-2-fluorenil-norbornén-5,6-dicarboximida), ³Poli(*N*-1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida), ⁴Poli(*N*-2,4,6-(trifenil)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida), ⁵Poli(*N*-bifenil-norbornén-5,6-dicarboximida), ⁶Poli(*N*-2,3,5,6-tetrafluoro-4-trifluoremetil-fenil-norbornén-5,6-dicarboximida).

3.3.4 Sorción de CO₂ en la membrana poli(*N*-2,3,5,6-tetrafluoro-4-trifluorometilfenil-norbornén-5,6-dicarboximida) **3f**.

La estructura química de la polinorbornén dicarboximida aromática **3f** es mostrada en la **Figura 64**, sobre la cual se centra la discusión.

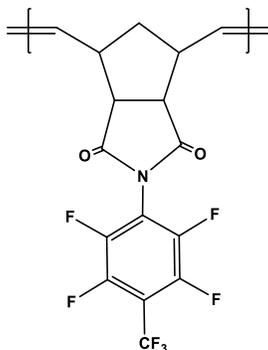


Figura 64. Estructura química de la polinorbornén dicarboximida fluorada **3f** sintetizada en este estudio.

Fueron estudiadas las características de sorción para el gas condensable CO₂ en la membrana **3f**, las mediciones de sorción del CO₂ fueron realizadas a 30 y 60 °C en un intervalo de presión de 0.5-15 atm en la membrana densa. Generalmente, en las membranas vítreas, el coeficiente de la solubilidad obedece al modelo dual de sorción, el cual asume que la membrana se compone de una fase continua en la cual se encuentran dispersas microcavidades de Langmuir C'_H sitios que representan el exceso de volumen. En la fase continua la solubilidad obedece a la ley de Henry k_D mientras que en los sitios de Langmuir C'_H los procesos de adsorción gobiernan la solubilidad, el parámetro de afinidad entre el gas y la membrana está definido por b . Fueron determinados los coeficientes de solubilidad (S) del polímero **3f**, en la **Figura 66** se muestra los resultados de la dependencia de la concentración con respecto a la presión, a dos temperaturas (30 y 60 °C), en este caso y para propósitos de comparación también es ilustrada esta dependencia en las membranas **PB3FMPNDI** y **P5FMPNDI** previamente reportadas (**Figura 65**) [74, 79].

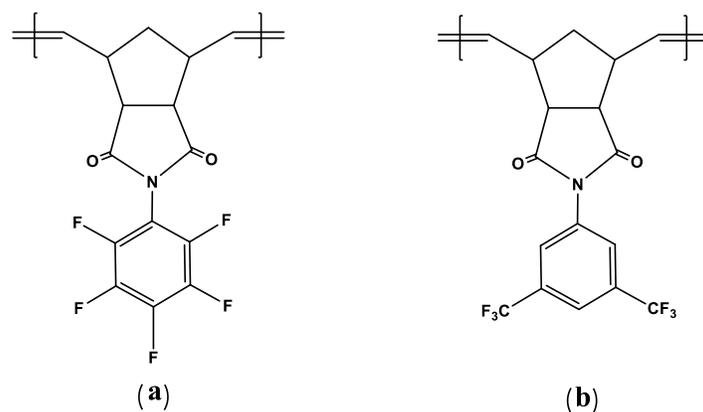


Figura 65. Estructura química de polinorbón dicarboximidaz fluoradas reportadas en la literatura (a) [74], (b) [79].

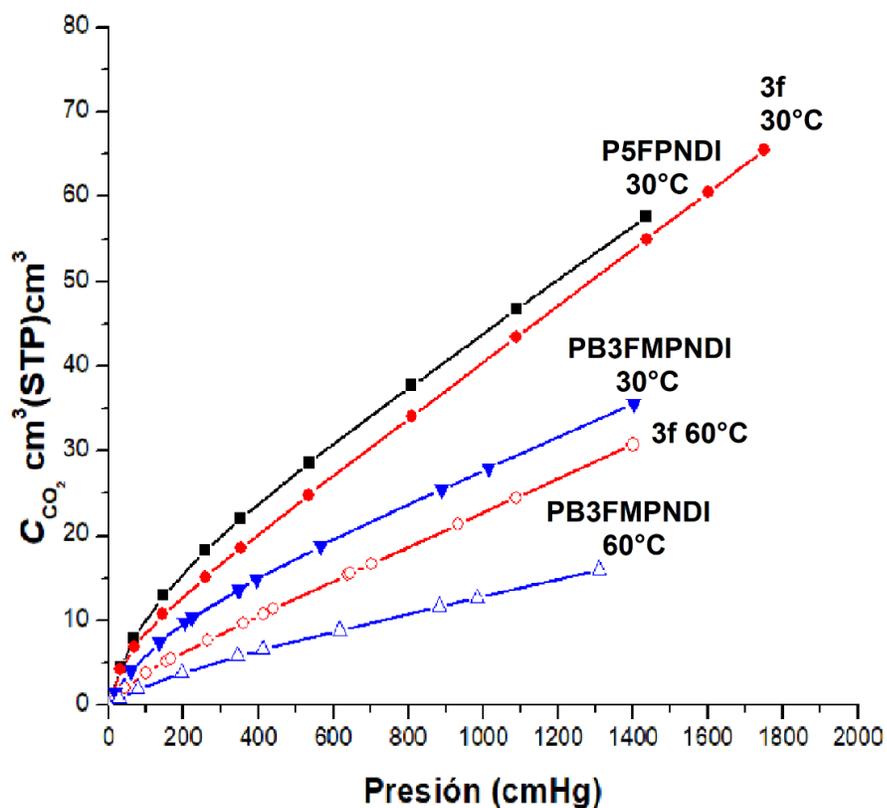


Figura 66. Variación de la concentración de CO₂ con la presión a 30°C (Símbolo lleno) y 60°C (Símbolo sin rellenar) en las membranas de **P5FPNDI** (negro), **3f** (rojo) y **PB3FMPNDI** (azul).

En la **Tabla 11** se presentan los valores de los parámetros del modelo dual determinados para la membrana **3f**. Para propósitos de comparación también son presentados los valores del polímero **PB3FMPNDI** y **F5FPNDI**, previamente reportado [84].

Tabla 11. Valores de la constante de solubilidad de Henry, k_D , concentración del gas en los sitios de Langmuir, C'_H y del parámetro de afinidad, b , en las membranas de **3f**, **PB3FMPNDI** y **F5FPNDI**, respectivamente.

Membrana	Temperatura (°C)	$10^3 \times k_D, \text{cm}^3 \text{ (STP)/(cm}^3\text{cmHg)}$	$C'_H, \text{cm}^3 \text{ (STP)/cm}^3$	$10^3 \times b \text{ (cmHg)}$
3f	30	33.1	7.7	21.4
	60	19.9	2.9	15.5
PB3FMPNDI^a	30	18.8	10.2	6.9
	60	9.8	3.6	5.7
P5FPNDI^b	30	30.8	14.3	9.8

^a Referencia [79], ^b Referencia [74].

Los coeficientes k_D (coeficiente de solubilidad del gas en la fase continua), C'_H (concentración del gas en los sitios de Langmuir) y b (parámetro de interacción gas-polímero) disminuyen a medida que la temperatura de medición aumenta en todos los polímeros. Los valores de los parámetros k_D para el polímero fluorado **3f** a las dos temperaturas de medición son generalmente el doble en comparación al polímero **PB3FMPNDI**, con respecto al polímero **P5FPNDI** el valor de k_D es semejante a los 30°C. El parámetro b del polímero fluorado **3f** a las dos temperaturas es tres veces mayor que los valores del polímero **PB3FMPNDI**, con relación al polímero **P5FPNDI** el valor es duplicado a la temperatura de 30°C. Lo anterior corrobora que la presencia de átomos flúor en el polímero **3f** incide fuertemente en la sorción del gas en la fase continua de Henry k_D y por lo tanto favorece la interacción del gas con la matriz polimérica. Por el contrario, los valores de C'_H son menores para la membrana del polímero **3f** a las dos temperaturas de medición lo cual está fuertemente relacionado con la fracción de volumen libre, FFV , de los polímeros. Los valores de FFV exhibidos para los polímeros

3f, **PB3FMPNDI** y **P5FPNDI** son 0.179, 0.199 y 0.199, respectivamente. De acuerdo con la ecuación 3, se calcularon los coeficientes de solubilidad para las membranas, los cuales se muestran en la **Tabla 12**.

$$S = K_D \frac{b C'_H}{1 + bp} \quad (3)$$

Tabla 12. Valores del coeficiente de Solubilidad para las membranas de **3f**, **PB3FMPNDI** y **F5FPNDI**.

Entrada	Membrana	Temperatura (°C)	Coficiente de Solubilidad S x 10³
1	3f	30	96.1
2	3f	60	40.6
3	PB3FMPNDI^a	30	65.1
4	PB3FMPNDI^a	60	24.1
5	P5FPNDI^b	30	111.6

^a Referencia [79], ^b Referencia [74].

Los resultados expresados en términos del coeficiente de solubilidad (S) indicaron que la presencia de más átomos de flúor favorece sustancialmente esta propiedad de transporte en ambas temperaturas (Entradas 1-4). Además, la disminución en el grado de hibridación del átomo de carbono en los enlaces C–F aparentemente provoca un aumento de la solubilidad de los gases en las membranas fluoradas (Entrada 5). Lo anterior puede ser observado en la membrana **P5FPNDI** cuya sustitución del átomo de flúor en posición *para* y con hibridación sp² del carbono al que está unido exhibe un coeficiente de solubilidad mayor al de la membrana **3f** cuyos átomos de flúor en el grupo –CF₃ en posición *para* están unidos a un carbono con hibridación sp³. Un estudio más profundo con diferentes sustituyentes fluorados e hibridaciones del átomo de carbono es necesario para clarificar este tema.

4. CONCLUSIONES.

1. Fueron sintetizados exitosamente seis nuevos monómeros a partir de aminas altamente aromáticas, *N*-1-pirenil-norbornén-5,6-dicarboximida (**2a**), *N*-2-fluorenil-norbornén-5,6-dicarboximida (**2b**), *N*-1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida (**2c**), *N*-2,4,6-(trifenil)fenil-norbornén-5,6dicarboximida (**2d**), *N*-bifenil-norbornén-5,6-dicarboximida (**2e**) y *N*-2,3,5,6-tetrafluoro-4-trifluorometil-fenil-norbornén-5,6-dicarboximida (**2f**), los cuales fueron polimerizados eficazmente vía metátesis con apertura de anillo (ROMP) utilizando el catalizador de Grubbs de segunda generación, obteniendo materiales con una conversión completa.
2. Las estructuras químicas de los nuevos monómeros y polímeros sintetizados fueron confirmadas mediante las técnicas de FT-IR, ¹H-RMN, ¹³C-RMN y ¹⁹F-RMN, las cuales evidenciaron la presencia de los grupos aromáticos, imida y carbonilo. Asimismo, fueron determinadas por ¹H-RMN diversas señales monoméricas atribuidas a cuatro distintas isomerías (*endo* 1, *endo* 2, *exo* 1 y *exo* 2) para los monómeros **2a**, **2b** y **2c**, sintetizados a partir de aminas aromáticas policíclicas. Con base en esta técnica espectroscópica se sugiere que la isomería predominante en los monómeros corresponde a la *exo* 2 debido a que presenta el menor impedimento estérico.
3. Los valores de la temperatura de transición vítrea, T_g , exhibida por los polímeros sintetizados se encuentran dentro del intervalo 185-258 °C mientras que los valores de la temperatura de descomposición, T_d , son en promedio de 428 °C. Asimismo, la resistencia a la tensión, σ_u , presenta valores en el intervalo de 36.9-67.7 MPa y Módulos de Young, E , que van de 1533 a 2598 MPa. Por lo tanto, las nuevas polinorbornén dicarboximidias aromáticas presentan propiedades termo-mecánicas atractivas para ser aplicadas como membranas poliméricas densas no porosas en procesos de separación de gases.

4. Los coeficientes de permeabilidad de las nuevas polinorbornén dicarboximidias sintetizadas presentan de forma general la tendencia $P(\text{H}_2) > P(\text{CO}_2) > P(\text{O}_2) > P(\text{N}_2) \geq P(\text{CH}_4)$, a excepción del polímero **3f**, el cual exhibe el orden $P(\text{CO}_2) > P(\text{H}_2) > P(\text{O}_2) > P(\text{N}_2) > P(\text{CH}_4)$, lo anterior fue atribuido a la presencia de átomos de flúor en la matriz polimérica de la polinorbornén dicarboximida fluorada **3f**, los cuales incrementan considerablemente la afinidad por las moléculas de CO_2 , como consecuencia los átomos de flúor exhiben una deficiencia de empaquetamiento de las cadenas poliméricas y por consiguiente incrementan de manera sustancial los coeficientes de permeabilidad y difusión.
5. La membrana de la polinorbornén dicarboximida policíclica con el grupo naftil como sustituyente, **3c**, presentó el mejor valor de permeoselectividad (232.3) para la pareja de gases $\alpha_{\text{CH}_4}^{\text{H}_2}$, siendo este el valor el más alto reportado hasta la fecha en la literatura para las polinorbornén dicarboximidias vítreas. Lo anterior es atribuido a que este material polimérico presenta el coeficiente de permeabilidad del CH_4 más bajo de todos los polímeros sintetizados en el presente estudio ($P = 0.03$ barrer). Los valores de los coeficientes de permeabilidad de los gases puros en las nuevas polinorbornén dicarboximidias aromáticas policíclicas **3a** (pirenil), **3b** (fluorenil) y **3c** (naftil) clasifican a estos materiales como polímeros de baja permeabilidad para oxígeno y dióxido de carbono con posibilidades de uso en aplicaciones de envasado, es decir, son polímeros con propiedades de barrera de gas.
6. Los coeficientes de solubilidad (S) del CO_2 para el polímero **3f** determinados mediante experimentos de sorción, a 30 y 60 °C en un intervalo de presión de 0.5-15 atm, indican que la presencia de átomos flúor en el polímero **3f** incide fuertemente en la sorción del gas en la fase continua de Henry, k_D , y por lo tanto favorece la interacción del gas con la matriz polimérica. Por el contrario, los valores de C'_H son menores para la membrana del polímero **3f** a las dos temperaturas de medición lo cual está fuertemente relacionado con la fracción de volumen libre del polímero ($FFV = 0.179$). Adicionalmente, la disminución en el grado de hibridación del átomo de carbono en los enlaces C–F aparentemente provoca un aumento de la solubilidad de los gases en las membranas fluoradas.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. C. P. C. Bradshaw, E. J. Howman, L. Turner, *Journal of Catalysis*. **1967**, 7, 269-276.
2. V. Schneider, P. K. Frolich, *Industrial and Engineering Chemistry*. **1931**, 23, 1405.
3. R. L. Banks, G. C. Bailey, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*. **1964**, 3, 170.
4. N. Calderon, H. Y. Chen, K. W. Scott. *Tetrahedron lett.* **1967**, 3327.
5. N. Calderon. *Accounts of chemical Research*. **1972**, 5, 127.
6. Ivin, K. J, Mol, J. C., *Olefin metathesis and metathesis polymerization*. Academic Press: London, **1997**.
7. R. H. Grubbs, *Angew Chem Int Ed Engl.* **2006**, 45 ,3760.
8. R. R. Schrock, *Angew Chem Int Ed Engl.* **2006**, 45 ,3748.
9. Y. Chauvin, *Angew Chem Int Ed Engl.* **2006**, 45 ,3740.
10. E. Carmona, J. de la Mata, T. R. Belderrain, *An Quím.* **2005**, 104 (4), 70-77.
11. H. Clavier, K. Grela, A. Kirschning, M. Mauduit, S. P. Nalon. *Angewandte Chemie-International Edition*, **2007**, 46, 6786.
12. C. W. Bielawski, R. H. Grubbs. *Living ring-opening metathesis polymerization*, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 1-29.
13. E. O. Fischer, A. Maasbol. *Angewandte Chemie-International Edition*, **1964**, 3, 580-581.
14. J. L. Herisson, Y. Chauvin. *Makromol Chem*, **1971**, 141, 161-176.
15. A. Toshiki, K.-I. Shiohera, E. Oikawa. *Makromol Chem*, **1992**, 13, 565-570.
16. J.S. Moore, C.B. Gorman, R.H. Grubbs. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 1704-1712.
17. R. ME Schitter, D. Jocham, R. Saf, C. Mirtl, F. Stelzer, K. Hummel. *Journal of Molecular A: Chemical*, **1998**, 133, 75-82.
18. R. Walker, R.M. Conraf, R.H. Grubbs. *Macromolecules*, **2009**, 42, 599-605.
19. A. Leitgeb, J. Wappel, C. Slugovc. *Polymer*, **2010**, 51, 2927-2946.
20. K. B. Wagener, J. M. Boncella , J. G. Nel. *Macromolecules*, **1991**, 24, 2649-2657.

21. S. E. Lehman, K. B. Wagener. *Handbook of metathesis*. New York: Wiley-VCH, **2003**, 283–353.
22. T. W. Baughman, K. B. Wagener. *Advances in polymer science*. Darmstadt: Springer, **2005**, 1–42.
23. N. Calderon, E. A. Ofstead, W. A. Judy. *Angew Chem Int Ed Engl.*, **1976**, 15, 401-409.
24. S. W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Golden, G. R. Haugen, H.E. O'Neal, A. S. Rodgers, R. Shaw, R. Walsh. *Chem Rev*, **1969**, 69, 279 – 324.
25. M. Szwarc. *Nature*, **1956**, 178, 1168 – 1169.
26. T. R. Darling, T. P. Davis, M. Fryd, A. A. Gridnec, D.M. Haddleton, S. D. Ittel, R. Matherson, G. Moad, E. Rizzardo. *J Polym Sci A: Polym Chem*, **2000**, 38, 1706 – 1708.
27. P. J. Flory. *J Am Chem Soc*, **1940**, 62, 1561 – 1565.
28. O. W. Webster. *Science*, 1991, 251, 887 – 893.
29. Y. Chen, M. M. Abdellatif, K. Nomura. *Tetrahedron*, **2018**, 74, 619-643.
30. R. Madan, A. Srivastav, R. C. Anand, I. K. Varma. *Progress in Polymer Science*, **1998**, 23, 621-663.
31. G. C. Bazan, R. R. Schrock, H. N. Cho, V. C. Gibson. *Macromolecules*, **1991**, 24, 4495-4502.
32. J. Asrar. *Macromolecules*, **1992**, 25, 5150-5156.
33. J. Asrar, J. B. Hurlbut. *J Appl Polym Sci*, 1993, 50, 1727-1732.
34. J. Asrar. *Macromolecules*, **1994**, 27, 4036-4042.
35. L. Shahada, H. Alarab. *J Appl Polym Sci Appl Polym Symp*, **1994**, 55, 173-183.
36. A. P. Contreras, A. M. Cerda, M. A. Tlenkopatchev. *Macromol Chem Phys*, **2002**, 203, 1811-1818.
37. K. J. Ivin. *Olefin Metathesis*, Academic Press, London, **1997**.
38. R. R. Schrock. *Tetrahedron*, **1999**, 55, 8141-8153.
39. G. Dall'Asta, G. Mazzanti, G. Natta, L. Porri. *Makromol Chem*, **1962**, 56, 224-227.
40. W.J. Feast, B. Wilson. *Polymer*, **1979**, 20, 1182-1183.
41. R. H. Grubbs, W. Tumas. *Science*, **1989**, 243, 907-915.
42. D. A. Staus, R. H. Grubbs. *Organometallics*, **1982**, 1, 1658-1661.

43. C. P. Casey, T. J. Burkhardt. *J Am Chem Soc*, **1974**, 96, 7808-7809.
44. F. N. Tebbe, G. W. Parshall, D. W. Ovenall. *J Am Chem Soc*, **1979**, 101, 5074-5075.
45. R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan. *J Am Chem Soc*, **1990**, 112, 3875-3886.
46. R. H. Grubbs, *Pure Appl. Chem*, **1994**, A31, 1829.
47. S. C. Glander, U. Frenzel, O. Nuyken, W. C. Schattenmann, W. A. Herrmann. *Designed Monomers and Polymers*, **1999**, 2:1, 69-77.
48. M. Weck, P. Schwab, R. H. Grubbs. *Macromolecules*, **1996**, 29, 1789-1793.
49. C. W. Bielawski, R. H. Grubbs. *Angew Chem Int Ed*, **2000**, 39, 2903-2906.
50. T. A. Saleh, V. K. Gupta. *Nanomaterial and Polymer Membranes*, Elsevier, **2016**.
51. M. Ulbricht. *Polymer*, **2006**, 47, 2217.
52. T. Graham. *Philos. Mag.*, **1866**, 32, 401.
53. R. M. Barrer. *Diffusion In and Through Solids*, Cambridge University Press, London, **1951**.
54. G. J. van Amerongen. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1950**, 5, 307.
55. S. A. Stern. *Industrial applications of membrane processes: the separation of gas mixtures*, *Membrane Processes for Industry*, Southern Research Institute, Birmingham, AL, pp. 196 –217, **1966**.
56. P. Meares. *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 3415.
57. J. M. S. Henis, M. K. Tripodi. *Sep. Sci. Technol.*, **1980**, 15, 1059.
58. R. W. Baker. *Membrane Technology and Applications*, John Wiley & Sons, **2012**.
59. I.-W. Kim, K. J. Lee, J. Y. Jho, H. C. Park, J. Won, Y. S. Kang, M. D. Guiver, G. P. Robertson, Y. Dai. *Macromolecules*, **2001**, 34 (9), 2908-2913.
60. R. L. Burns, W. J. Koros, *Macromolecules*, **2003**, 36 (7), 2374-2381.
61. P. M. Budd, N. B. McKeown, D. Fritsch. *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15 (20), 1977.
62. M. Alders C. von Bargaen A. König M. Wessling. *Journal of Membrane Science*, **2019**, 576, 171-181.
63. V. Stannet, *J. Membrane Sci.*, **1978**, 3, 97.
64. R. E. Kesting, A. K. Fritzche. *Polymeric gas separation membranes*. Wiley-Interscience: New York, **1993**.

65. M. A. Tlenkopatchev, J. Vargas, M. López-González, E. Riande. *Macromolecules*, **2003**, 36, 8483-8488.
66. L. M. Robeson, *J. Membrane Sci.*, **1991**, 62, 165.
67. K. Matsumoto, P Xu. *J. Membrane Sci.*, **1993**, 81, 23.
68. S. A. Stern, Y. Liu, W. A. Feld. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **1991**, 31, 939.
69. T. Zhu, X. Yang, X. He, Y. Zheng, J. Luo. *High Performance Polymers*, **2017**, 30(7), 821-832.
70. W. F. Yong, T. Chung, M. Weber, C. Maletzko. *Journal of Membrane Science*, **2018**, 552, 305-314.
71. A. Pineda Contreras, M. A. Tlenkopatchev, T. Ogawa, and T. Nakagawa. *Polymer Journal*, **2002**, 34, 49-53.
72. Yu. P. Yampolskii, N. B. Beshpalova, E. Sh. Finkelshtein, V. I. Bondar and A. V. Popov, *Macromolecules*, **1994**, 27, 2872.
73. YP. Yampolskii, ES. Finkelshtein, KL. Makovetskii, Bondar VI, VP. Shantarovich. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1996**, 62, 349.
74. J. Vargas, A. A. Santiago, M. A. Tlenkopatchev, Mar López-González, E. Riande. *Journal of Membrane Science*, **2010**, 361, 78-88.
75. J. A. Cruz-Morales, J. Vargas, A. A. Santiago, S. R. Vásquez-García, M. A. Tlenkopatchev, T. de Lys, Mar López-González. *High Performance Polymers*, **2016**, 28 (10), 1246-1262.
76. M. A. Tlenkopatchev, J. Vargas, *Macromolecules*, **2003**, 36, 8483-8488.
77. J. Vargas, A. A. Santiago, J. A. Cruz-Morales, M. A. Tlenkopatchev, T. de Lys, M. López-González, E. Riande. *Macromol Chem. Phys*, **2013**, 214, 2607-2615.
78. D. W. Van Krevelen, K. te Nijenhuis. *Properties of polymers*, Elsevier: Amsterdam, **2009**.
79. M. A. Tlenkopatchev, J. Vargas, M. A. Almaraz-Girón, M. López-González, E. Riande. *Macromolecules*, **2005**, 38, 2696-2703.
80. S. G. Charati, A. Y. Houde, S. S. Kulkarni, M. G. Kulkarni. *J. Polym. Sci., Part. B: Polym. Phys.* **1991**, 29, 921-931.
81. S. Ray, R. P. Cooney. in *Handbook of Environmental Degradation of Materials* (Ed: M. Kutz), Elsevier, Waltham, MA **2012**, Ch. 7.

82. P. Patel, T. R. Hull, R. W. McCabe, D. Flath, J. Grasmeder, M. Percy. *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *95*, 709.
83. J. Vargas, A. Martínez, A. A. Santiago, M. A. Tlenkopatchev, M. Aguilar-Vega. *Polymer*, **2007**, *48*, 6546-6553.
84. J. Vargas, A. Martínez, A. A. Santiago, M. A. Tlenkopatchev. *Macromolecules*, **2007**, *40*, 563-570.
85. Van Krevelen, D. W. te Nijehuis, K., (2009) *Properties of Polymers*, Fourth Edition: Their Correlation with Chemical Structure. Elsevier Science.
86. Kraftschik, W. J. Koros. *J Membr Sci*, **2013**, *428*, 608.