



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES  
MATERIALES POLIMÉRICOS

## “SÍNTESIS Y PROPIEDADES DE PERMEACIÓN DE GASES EN MEMBRANAS A BASE DE NANOCOMPUESTOS DE POLINORBORNEN DICARBOXIMIDAS”

**T E S I S**

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

P R E S E N T A:

**M. en C. JORGE ARMANDO CRUZ MORALES**

Director de Tesis:  
Dr. MIKHAIL A. TLENKOPATCHEV  
Instituto de Investigaciones en Materiales

Comité Tutor:

Dr. Serguei Fomine  
Instituto de Investigaciones en Materiales

Dr. Modesto Javier Cruz Gómez  
Facultad de Química



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).

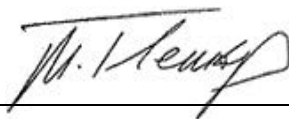
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

## **JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua  
1er Vocal: Dr. Mikhail A. Tlenkopatchev  
2º Vocal: Dra. Lioudmila Fomina  
3er Vocal: M. en C. Carlos Guzmán de las Casas  
Secretario: Dra. Norma Angélica Sánchez Flores

Sitio en donde se desarrolló el tema:

Instituto de Investigaciones en Materiales, Departamento de Polímeros.  
Laboratorio C-105.



---

Dr. Mikhail A. Tlenkopatchev

Tutor



---

M en C. Jorge Armando Cruz Morales

Sustentante

## **Dedico esta tesis**

A mi madre, **Carmen Morales Vilchis**<sup>†</sup>, gracias por tu paciencia, amor, comprensión y consejos, y aunque ya no estas con nosotros siempre te llevo en mi corazón y no me equivoco al decir que fuiste la mejor mamá del mundo. ¡Hasta siempre mami!

A mi padre, **Raúl Cruz Santos**, tú me enseñaste el valor del trabajo, la perseverancia, la responsabilidad, la alegría, la fortaleza, la disciplina y la humildad a través de tus acciones cotidianas, eres el mejor ejemplo que un hijo pueda tener, gracias por tu apoyo.

A mi **Sele**, por hacer mi vida más feliz y a mi nueva gran familia.

A **Erin** por qué me has enseñado lo maravilloso que es ser padre y espero que algún día estés tan orgulloso de tu mí, como yo lo estoy de mis padres.

A mi gran hermano, **Juan Carlos**, por tu apoyo, consejos y opiniones.

A mis amigos: Delia, Alejandro, Omar, José, Paty, Joel, Arlette, Araceli, Alfonso, José Manuel, Daniel, Paula, Mariana, Guillermo, Carlos, Saúl, Efraín, Orlando, Polo, Rodolfo,  
Dariel y Alonso

## **Mi agradecimiento para:**

- Dr. Mikhail A. Tlenkopatchev por la dirección de esta investigación.
- Dra. María del Mar López González por su colaboración en las mediciones de permeabilidad de gases.
- Dr. Rubén Gaviño Ramírez y Dr. Jorge Cárdenas Pérez por su apoyo en el desarrollo de este trabajo.
- Dr. Serguei Fomine y Dr. Modesto Javier Cruz Gómez por sus observaciones como miembros del comité tutor.
- Dr. Joel Vargas Ortega por su colaboración en esta investigación.
  
- Dra. Selena Gutiérrez Flores por su colaboración en esta investigación.
  
- Dra. Delia Soto Castro por su colaboración en esta investigación.
  
- Dra. Araceli Martínez Ponce.
  
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología *CONACyT* por el apoyo otorgado a través de la beca doctoral con número de registro: 172845.
  
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología *CONACyT* por el apoyo otorgado a través del proyecto 214176.
- Al Instituto de Investigaciones en Materiales *IIM* y Facultad de Química *FQ* de la *UNAM* por las facilidades otorgadas.
- Alejandrina Acosta, Gerardo Cedillo, Salvador López Morales, Miguel Ángel Canseco, Adriana Tejeda Cruz, Eliezer Hernández Mecinas, Carlos Flores Morales y Karla Eriseth Reyes Morales por su colaboración en las determinaciones realizadas, fundamentales en el desarrollo de este trabajo.

Los resultados relacionados con esta investigación fueron publicados en los siguientes medios:  
**revistas internacionales:**

1. **Cruz-Morales, J.A.**; Vargas, J.; Santiago, A.A.; Vásques-García, S.R.; Tlenkopatchev, M.A.; de Lys, T.; López-González, M. Synthesis and gas transport properties of new polynorbornene dicarboximides bearing trifluoromethyl isomer moieties. *High Performance Polymers* **2016**, 28(10), 1246.
2. Santiago, A.A.; Vargas, J.; **Cruz-Morales, J.A.**; Tlenkopatchev, M.A.; Gaviño, R.; Malkanduev, Yu. A.; Sivov, N.A. Synthesis of New Polymer Ionomers via Ring-Opening Metathesis Polymerization. *Open Journal of Organic Polymer Materials* **2014**, 4, 84.
3. **Cruz-Morales, J.A.**; Vargas, J.; Santiago, A.A.; Tlenkopatchev, Permeabilidad de Gases en Polinorbornen imidas Hidrogenadas. *Revista Cubana de Química* **2015**, 27 (3), 308.
4. Vargas, J.; Santiago, A.A.; **Cruz-Morales, J.A.**; Tlenkopatchev, M.A.; de Lys, T.; López-González, M.; Riande, E. Gas Transport Properties of Hydrogenated and Fluorinated Polynorbornene Dicarboximides. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2013**, 214 (22), 2607
5. Kozlov, G.; **Cruz-Morales, J.A.**; Vargas, J.; Tlenkopatchev, M.A. The Solubility of Hydrocarbon Gases in Glassy Polymers: Fractal Modeling. *International Journal of Polymer Science* **2013**, 2013, 1.
6. Vargas, J.; Santiago, A.A.; Cruz-Gómez, J.; **Cruz-Morales, J.A.**; Tlenkopatchev, M.A.; Loria-Bastarrachea, M.I.; Santiago-García, J.L.; Aguilar-Vega, M.; Synthesis and Gas Permeation Properties of Ring-Opened Polynorbornene Dicarboximides Bearing 2,2,6,6-tetramethylpiperidyl Moieties. *Journal of Materials Science and Engineering with Advance Technology* **2012**, 5(2), 107.

## Publicaciones en extenso en congresos:

1. Santiago, A. A.; Vásquez-García, S. R.; Vargas, J.; **Cruz-Morales, J. A.**; Tlenkopatchev, M.A.; “Síntesis y propiedades de nuevos nanocompuestos de polinorbornen dicarboximida /arcilla”. Memorias del XXXVII Encuentro de la AMIDIQ; Puerto Vallarta, Jalisco, México. **2016**. ISBN: 978-607-95593-1-1
2. Aranda-Suárez, I.; Santiago, A. A.; Vásquez-García, S. R.; **Cruz-Morales, J. A.**; Tlenkopatchev, M.A.; Vargas, J.; “Síntesis y caracterización de nueva polinorbornen dicarboximida entrecruzada conteniendo al grupo trifluorometil”. Memorias del XXXVII Encuentro de la AMIDIQ; Puerto Vallarta, Jalisco, México. **2016**. ISBN: 978-607-95593-1-1
3. **Cruz-Morales, J. A.**; Vargas, J.; Santiago, A. A.; Tlenkopatchev, M. A.; “Synthesis and gas permeability of hydrogenated fluorine containing polynorbornene dicarboximides”. Memorias del IV Congreso Nacional de Membranas: Ciencia, Tecnología y Aplicaciones; Mérida, **2014**. ISBN: 978-607-02-4392-9
4. **Cruz-Morales, J. A.**; Santiago, A. A.; Tlenkopatchev, M. A.; Sierra, J. M.; Vargas, J.; “Synthesis of new polynorbornene dicarboximides bearing trifluoromethyl moieties”. Memorias del IV Congreso Nacional de Membranas: Ciencia, Tecnología y Aplicaciones; Mérida, **2014**. ISBN: 978-607-02-4392-9
5. **Cruz-Morales, J. A.**; Vargas, J.; Santiago, A. A.; Tlenkopatchev, M. A.; “Síntesis y permeabilidad de gases en polímeros hidrogenados a base de polinorbornen dicarboximidias fluoradas”. Memorias del X Simposio Argentino de Polímeros; Buenos Aires, Argentina. **2013**.

6. Méndez, Y. I.; Hernández, H. M.; Vargas, J.; Sierra, J. M.; Abatal, M.; **Cruz-Morales, J. A.**; Tlenkopatchev M. A.; “Síntesis y caracterización de copoliamidas sulfonadas para la remoción de  $Pb^{2+}$  en soluciones acuosas”. Memorias del XXXIV Encuentro Nacional y III Congreso Internacional de la AMIDIQ; Mazatlán, Sinaloa, México. **2013**. ISBN: 978-607-95593-1-1.
7. Wilson, P. V.; Vargas, J.; Sierra, J. M.; Flores, J. E.; **Cruz-Morales, J. A.**; Tlenkopatchev M. A.; “Síntesis y caracterización de fluoropolímeros aromáticos con propiedades de intercambio protónico”. Memorias del XXXIV Encuentro Nacional y III Congreso Internacional de la AMIDIQ; Mazatlán, Sinaloa, México. **2013**. ISBN: 978-607-95593-1-1.
8. Méndez, Y. I.; Vargas, J.; Sierra, J. M.; Abatal, M.; Santiago, A. A.; **Cruz-Morales, J. A.**; Tlenkopatchev M. A.; “Síntesis y propiedades de complejación de plomo y mercurio de copoliaramidas sulfonadas”. Memorias del III Congreso Nacional de Membranas: Ciencia, Tecnología y Aplicaciones; Zacatecas, México. **2013**. ISBN: 978-607-02-4392-9.
9. Vargas, J.; Sierra, J. M.; Díaz, S. E.; Santiago, A. A.; **Cruz-Morales, J. A.**; Tlenkopatchev, M.A.; “Synthesis and characterization of sulfonated copolyamides bearing fluorinated moieties for proton Exchange membrane”. Memorias del XXII International Materials Research Congress; Cancún, México. **2013**.



## Congresos:

1. **18<sup>th</sup> ICGC 2016:** 18<sup>th</sup> International Conference on Green Chemistry, 9-10 de junio de 2016, San Francisco, California, Estados Unidos, “Synthesis and gas transport properties of polynorbornene dicarboximides bearing trifluoromethyl isomer moieties”. **Cruz-Morales**, J. A.; Vargas, J.; Santiago, A. A.; Tlenkopatchev, M.A. (**presentación oral**)
2. **AMIDIQ 2016:** XXXVII Encuentro Nacional de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química, 3-6 de mayo de 2016. Puerto Vallarta, Jalisco, México. “Síntesis y propiedades de nuevos nanocompuestos de polinorbornen dicarboximida /arcilla”. Santiago, A. A.; Vásquez-García, S. R.; Vargas, J.; **Cruz-Morales, J. A.**; Tlenkopatchev, M.A.; (**cartel**)
3. **AMIDIQ 2016:** XXXVII Encuentro Nacional de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química, 3-6 de mayo de 2016. Puerto Vallarta, Jalisco, México. Aranda- “Síntesis y caracterización de nueva polinorbornen dicarboximida entrecruzada conteniendo al grupo trifluorometil”. Suárez, I.; Santiago, A. A.; Vásquez-García, S. R.; **Cruz-Morales, J. A.**; Tlenkopatchev, M.A.; Vargas, J.; (**cartel**).
4. **CITEMIIN 2015.** 1er Simposio en Ciencia e Innovación Tecnológica de Materiales y su impacto en la industria. CIDESI, Querétaro, México. 9-10 de diciembre de 2015. “Síntesis y permeabilidad de gases en polímeros hidrogenados a base de polinorbornen dicarboximidias fluoradas” **Cruz-Morales, J. A.**; Tlenkopatchev M. A., (**presentación oral**.)
5. **POLYMAT 2015:** International Conference on Polymers and Advanced Materials 2015, 18-22 de octubre de 2015. Huatulco, Oaxaca, México. “Synthesis of new nanopolymers via ring opening metathesis polymerization of norbornene dicarboximides”. Santiago A., Vásquez-García S. R., Vargas J., **Cruz-Morales J. A.**, Tlenkopatchev M. A. (**cartel**).

6. **21 Conferencia de Química 2014.** Santiago de Cuba, Cuba, 3-5 de diciembre de 2014. “Permeabilidad de Gases en Polinorbornen imidas Hidrogenadas”. **Cruz-Morales, J.A.**; Vargas, J.; Santiago, A.A.; Tlenkopatchev, M.A. (**cartel**).
  
7. **SMCyTM 2014:** IV Congreso Nacional de Membranas: Ciencia, Tecnología y Aplicaciones, Mérida, Yucatán, México, 25-27 de junio de 2014. “Synthesis and gas permeability of hydrogenated fluorine containig polynorbornene dicarboximides”. Cruz-Morales J. A., Vargas J., Santiago A. A., Tlenkopatchev M. A. (**presentación oral**).
  
8. **SMCYTM 2014:** IV Congreso Nacional de Membranas: Ciencia, Tecnología y Aplicaciones, Mérida, Yucatán, México, 25-27 de junio de 2014. “Synthesis of new polynorbornene dicarboximides bearing trifluoromethyl moieties”. **Cruz-Morales, J. A.**, Santiago, A. A., Tlenkopatchev M. A., Sierra J. M., Vargas J. (**cartel**).
  
9. **SAP 2013:** X Simposio Argentino de Polímeros; Buenos Aires, Argentina, 28-30 de agosto de 2013. “Síntesis y permeabilidad de gases en polímeros hidrogenados a base de polinorbornen dicarboximidias fluoradas”. **Cruz-Morales J. A.**, Vargas J., Santiago A. A., Tlenkopatchev M. A. (**Cartel**).
  
10. **AMIDIQ 2013:** XXXIV Encuentro Nacional y III Congreso Internacional de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química, 7-10 de mayo de 2013. Puerto de Mazatlán, Sinaloa, México. “Síntesis y caracterización de copoliamidas sulfonadas para la remoción de Pb<sup>2+</sup> en soluciones acuosas”. Méndez Y. I., Hernández H. M., Vargas J., Sierra J. M., Abatal M., **Cruz-Morales J. A.**, Tlenkopatchev M. A. (**cartel**).
  
11. **AMIDIQ 2013:** XXXIV Encuentro Nacional y III Congreso Internacional de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química, 7-10 de mayo de 2013. Puerto de Mazatlán, Sinaloa, México. “Síntesis y caracterización de fluoropolímeros aromáticos con propiedades de intercambio protónico”. Wilson P. V., Vargas J., Sierra J. M., Flores J. E., **Cruz-Morales J. A.**, Tlenkopatchev M. A. (**cartel**).

**12. SMCYTM 2013:** III Congreso Nacional de Membranas: Ciencia, Tecnología y Aplicaciones, 24-26 de junio de 2013. Zacatecas, México. “Síntesis y propiedades de complejación de plomo y mercurio de copoliaramidas sulfonadas”. Méndez Y. I., Vargas J., Sierra J. M., Abatal M., Santiago A. A., **Cruz-Morales J. A.**, Tlenkopatchev M. A. **(cartel)**.

**13. IMRC 2013:** XXII International Materials Research Congress, 11-15 de agosto de 2013. Cancún, México. “Synthesis and characterization of sulfonated copolyamides bearing fluorinated moieties for proton Exchange membrane”. Vargas J., Sierra J. M., Díaz S. E., Santiago A. A., **Cruz-Morales J. A.**, Tlenkopatchev M.A. **(cartel)**.

## INDICE

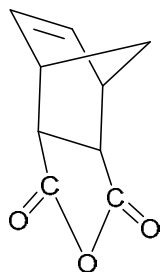
GLOSARIO	I
LISTA DE LAS ESTRUCTURAS MOLECULARES DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS	II
INDICE DE FIGURAS	1
INDICE DE TABLAS	7
ABSTRACT	11
RESUMEN	13
JUSTIFICACIÓN	15
HIPÓTESIS	16
OBJETIVOS	17
CAPÍTULO I. ANTECEDENTES	18
1.1. Generalidades de la reacción de metátesis de olefinas	18
1.2. Membranas de separación de gases	49
1.3. Materiales poliméricos compuestos	86
1.4. Nanocompuestos poliméricos	93
1.5. Nanomateriales	94
1.6. Arcillas	98
1.7. Nanocompuestos polímero-arcilla	102
CAPÍTULO II. ESTRATEGIA SINTÉTICA	109
2.1. Ruta sintética	109
CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL	113
3.1. Síntesis de monómeros	117
3.2. Síntesis de polímeros	132
CAPÍTULO IV. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	148
4.1. Síntesis de monómeros	148
4.2. Síntesis de polímeros	162

4.3. Modificación de polímeros	183
4.4. Síntesis de nanocompuestos poliméricos	187
4.5. Transporte de gases	216
CAPITULO V. CONCLUSIONES	259
CAPITULO VI. PERSPECTIVAS	263
REFERENCIAS	264

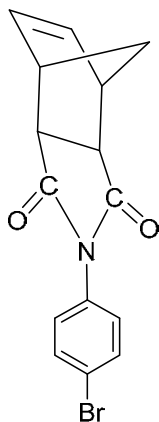
## GLOSARIO

<b>ROMP</b>	Polimerización vía metátesis por apertura de anillo
<b>Ph</b>	Fenil
<b>Cy</b>	Ciclohexil
<b>T<sub>g</sub></b>	Temperatura de transición vítrea
<b>T<sub>d</sub></b>	Temperatura de descomposición
<b>T<sub>f</sub></b>	Temperatura de fusión
<b>P</b>	Coefficiente de permeabilidad
<b>D</b>	Coefficiente de difusión
<b>S</b>	Coefficiente de solubilidad
<b><math>\alpha</math></b>	Coefficiente de permeoselectividad o capacidad de separación
<b><sup>1</sup>H RMN</b>	Resonancia magnética nuclear de protón
<b><sup>13</sup>C RMN</b>	Resonancia magnética nuclear de carbono
<b><sup>19</sup>F RMN</b>	Resonancia magnética nuclear de flúor
<b>FT-IR</b>	Espectroscopía de infrarrojo
<b>CDCl<sub>3</sub></b>	Cloroformo deuterado
<b>DMSO-d<sub>6</sub></b>	Dimetilsulfóxido deuterado
<b>DCM</b>	Diclorometano
<b>TCB</b>	Triclorobenceno
<b>TMS</b>	Tetrametilsilano
<b>GPC</b>	Cromatografía de permeación en gel
<b>M<sub>n</sub></b>	Peso molecular promedio en número
<b>M<sub>w</sub></b>	Peso molecular promedio en peso
<b>M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> (PD)</b>	Distribución de pesos moleculares o índice de polidispersidad
<b>TMA</b>	Análisis termomecánico
<b>TGA</b>	Análisis termogravimétrico
<b><math>\sigma_u</math></b>	Resistencia a la tensión
<b>E</b>	Módulo de Young
<b>FFV</b>	Fracción de volumen libre
<b>SEM</b>	Microscopía electrónica de barrido

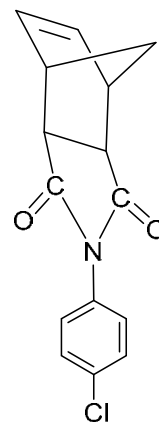
## COMPUESTOS SINTETIZADOS MONÓMEROS



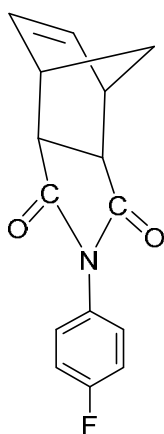
**AND**  
Anhídrido *exo*  
-endo-norbornen-5,6-dicarboximida



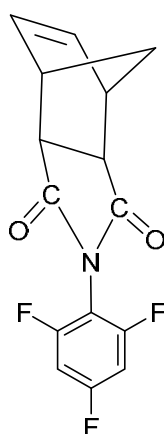
**BrPhNDI**  
*N*-bromofenil-*exo*  
-endo-norbornen-5,6-dicarboximida.



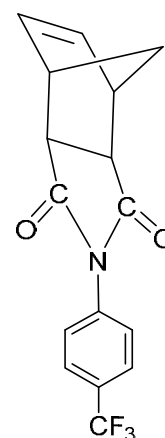
**ClPhNDI**  
*N*-clorofenil-*exo*  
-endo-norbornen-5,6-dicarboximida.



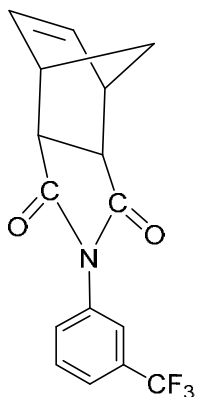
**FPhNDI**  
*N*-fluorofenil-*exo*  
-endo-norbornen-5,6-dicarboximida.



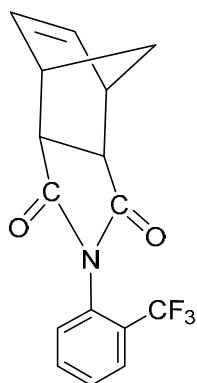
**TFPhNDI**  
*N*-2,4,6-trifluorofenil-*exo*  
-endo-norbornen-5,6-dicarboximida.



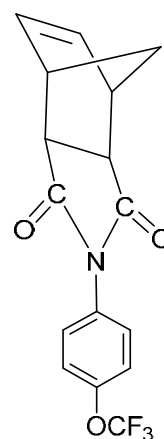
***para*-TFMPPhNDI**  
*N*-4-trifluorometilfenil-*exo*  
-endo-norbornen-5,6-dicarboximida.



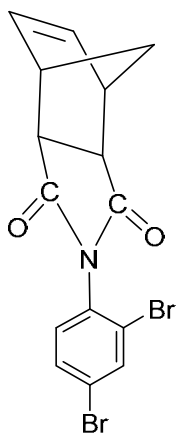
**meta-TFMPPhNDI**  
*N*-3-trifluorometilfenil-*exo*  
*-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida.



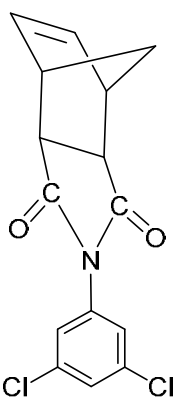
**orto-TFMPPhNDI**  
*N*-2-trifluorometilfenil-*exo*  
*-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida.



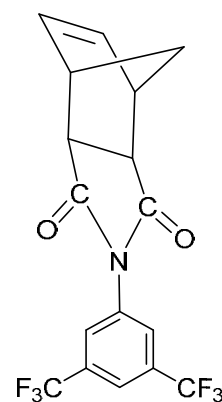
**TFMOPPhNDI**  
*N*-4-trifluorometoxifenil-*exo*  
*-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida.



**DBrPhNDI**  
*N*-2,4-dibromofenil-*exo*  
*-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida.



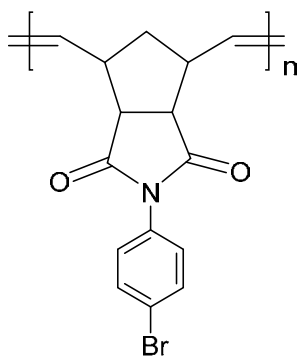
**DCIPhNDI**  
*N*-3,5-diclorofenil-*exo*  
*-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida.



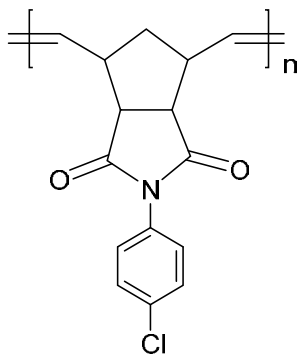
**BTFMPPhNDI**  
*N*-3,5-bis-trifluorometilfenil-*exo*  
*-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida.



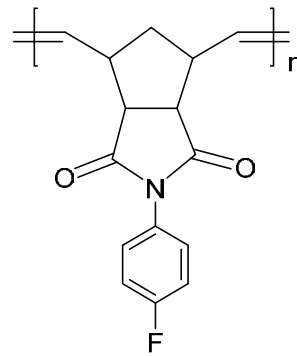
## POLÍMEROS



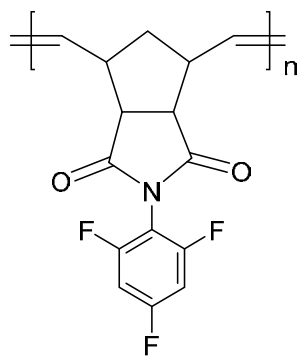
**P-BrPhNDI**  
Poli-(*N*-bromofenil-*exo*-*endo*-norbornen-5,6-dicarboximida).



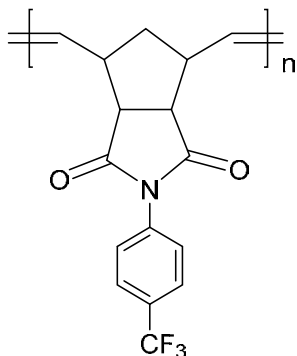
**P-ClPhNDI**  
Poli-(*N*-clorofenil-*exo*-*endo*-norbornen-5,6-dicarboximida).



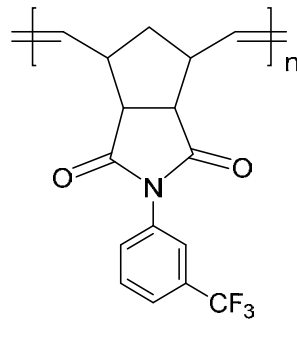
**P-FPhNDI**  
Poli-(*N*-fluorofenil-*exo*-*endo*-norbornen-5,6-dicarboximida).



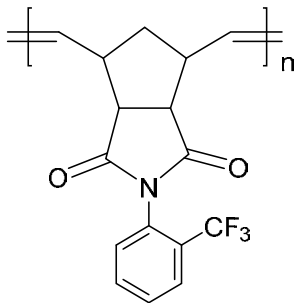
**P-TFPhNDI**  
Poli-(*N*-2,4,6-trifluorofenil-*exo*-*endo*-norbornen-5,6-dicarboximida).



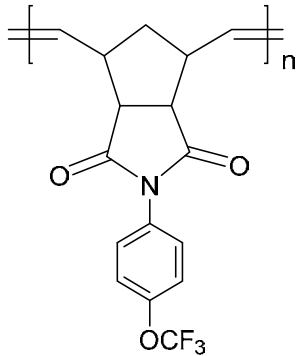
**P-*para*-TFMPPhNDI**  
Poli-(*N*-4-trifluorometilfenil-*exo*-*endo*-norbornen-5,6-dicarboximida).



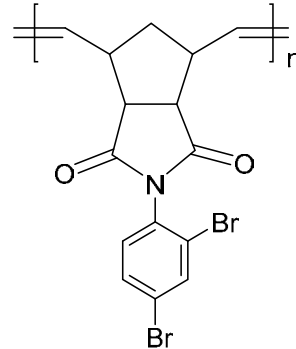
**P-*meta*-TFMPPhNDI**  
Poli-(*N*-3-trifluorometilfenil-*exo*-*endo*-norbornen-5,6-dicarboximida).



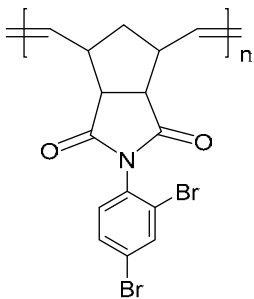
**P-ortho-TFMPPhNDI**  
 Poli-(*N*-2-trifluorometilfenil-*exo*-*endo*-norbornen-5,6-dicarboximida).



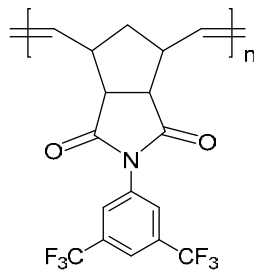
**P-TFMOPPhNDI**  
 Poli-(*N*-4-trifluorometoxifenil-*exo*-*endo*-norbornen-5,6-dicarboximida).



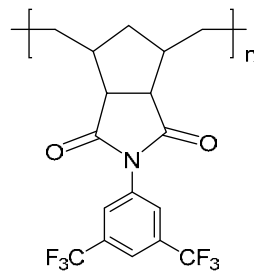
**P-DBrPhNDI**  
 Poli-(*N*-2,4-dibromofenil-*exo*-*endo*-norbornen-5,6-dicarboximida).



**P-DCIPhNDI**  
 Poli-(*N*-3,5-diclorofenil-*exo*-*endo*-norbornen-5,6-dicarboximida).



**P-bis-TFMPPhNDI**  
 Poli-(*N*-3,5-bis-trifluorometilfenil-*exo*-*endo*-norbornen-5,6-dicarboximida).



**P-bis-HTFMPPhNDI**  
 Poli-(*N*-3,5-bis-trifluorometilfenil-*exo*-*endo*-norbornen-5,6-dicarboximida) hidrogenado.

## INDICE DE FIGURAS

Figura	Pag.
1. Reacción de metátesis .....	19
2. Propuestas representativas de complejos intermediarios para el mecanismo de reacción de la metátesis de olefinas (Actualmente no validos) .....	21
3. Mecanismo metal-carbeno actualmente valido para las reacciones de metátesis.....	21
4. Tipos de reacciones de metátesis.....	25
5. Catalizadores homogéneos de primera generación.....	29
6. Síntesis del primer complejo metal carbeno (Fischer).....	30
7. Síntesis del carbeno tipo Schrock.....	31
8. Interacción de orbitales en a) Carbenos tipo Fischer; b)Carbenos tipo Schrock.....	32
9. Catalizadores alquilidenos y alquil-vinilidenos de rutenio.....	35
10.Síntesis de catalizadores alquilidenos y alquil-vinilidenos de rutenio.....	36
11.Complejos alquilidenos de rutenio solubles en agua.....	38
12. a) Catalizador Grubbs-Hoveyda 1ª generación.; b)Catalizador Grubbs-Hoveyda 2ªgeneración.....	39
13. Mecanismo de metátesis por apertura de anillo de una cicloolefina vía metal-ciclobutano.....	40
14.Proceso Hüls-Vestenámero.....	41
15.Proceso Norsorex.....	45
16.Proceso Zeonex.....	45

17. Estructura del Zeonor.....	46
18. Proceso trans-1,5-Polipentenamero.....	46
19. Obtención de polidiciclopentadieno.....	47
20. Compuestos obtenidos usando metátesis olefinica.....	48
21. Representación de los principales mecanismos de separación de gases a través de membranas porosas (flujo convectivo, difusión knudsen y tamizado molecular) y no porosas (solución-difusión).....	54
22. Transporte de gas a través de una membrana densa usando presión como fuerza motriz.....	56
23. Variación sistemática de la estructura en una serie de elastómeros, 1) en cadenas laterales R <sub>1</sub> y R <sub>2</sub> . 2), 3) y 4) en la cadena principal.....	66
24. Estructuras de polinorbornenos fluorados, poli(5,5-difluoro-6,6- bis(trifluorometilnorborneno)) o PDFMNB y poli(5,5,6-trifluoro-6- (heptafluoropropoxinorborneno) o POFNB.....	79
25. Polinorbornendicarboximidias sustituidos con grupos laterales: 1) Adamantilo, 2) ciclohexilo y 3) fenilo.....	82
26. Polímeros usados en la síntesis de matrices, usadas en la síntesis de materiales poliméricos compuestos.....	89
27. Proceso de obtención de una matriz polimérica termoestable mediante el entrecruzamiento (curado) de poliéster con estireno.....	90
28. Polímeros usados en matrices termoplásticas.....	91
29. Estructura de la montmorillonita.....	100
30. Esquema de modificación orgánica de la montmorillonita.....	101
31. Clasificación de los nanocompuestos según su microestructura.....	104
32. Esquema general de síntesis.....	112
33. Equipo de permeación de gases de doble cámara.....	116

34. Reacción Diels-Alder entre el anhídrido maleico (dienófilo) y el ciclopentadieno (dieno).....	148
35. Obtención del anhídrido de norbornen-5,-6- <i>endo-exo</i> -dicarboxílico, formación de estereoisómeros <i>endo</i> , <i>exo</i> .....	149
36.Reacción de retro Diels-Alder del dicitopentadieno.....	150
37.Espectro de <sup>1</sup> H-RMN del isómero <i>exo</i> .....	151
38.Espectro de <sup>13</sup> C-RMN del isómero <i>exo</i> .....	152
39.Espectro de infrarrojo FT-IR del anhídrido.....	153
40. Síntesis de monómeros de norbornendicarboximidias usando diferentes aminas cíclicas.....	156
41. Espectros de <sup>1</sup> H-RMN de: (a) N-fluorofenil- <i>endo-exo</i> -norbornen-5,6-dicarboximida ( <b>FPhNDI</b> ) y (b) N-2,4,6-trifluorofenil- <i>endo-exo</i> -norbornen-5,6-dicarboximida ( <b>TFPhNDI</b> ).....	158
42. Polimerización por metátesis vía apertura de anillo (ROMP) de los monómeros de norbornendicarboximidias sintetizados.....	162
43. Cromatogramas de los polímeros <b>P-BrPhNDI</b> , <b>P-CIPhNDI</b> y <b>P-FPhNDI</b> , en todos los casos se utilizó poliestireno como referencia.....	166
44. Catalizadores de rutenio empleados en las polimerizaciones de los monómeros sintetizados.....	167
45. Espectro <sup>1</sup> H-RMN de (a) monómero de <b>TFMOPhNDI</b> y (b) polímero de <b>TFMOPhNDI</b> obtenidos con el catalizador <b>I</b> .....	171
46. Contenido <i>cis-trans</i> calculado mediante <sup>1</sup> H-NMR de los polímeros: (a) <b>P-BrPhNDI</b> , (b) <b>P-CIPhNDI</b> y (c) <b>P-FPhNDI</b> , polimerizados con el catalizador <b>I</b> .....	172
47. Espectro <sup>1</sup> H-RMN del polímero <b>P-para-TFMPPhNDI</b> empleando: (a)catalizador <b>I</b> , (b) catalizador <b>II</b> y (c) catalizador <b>III</b> .....	173

48. Análisis termomecánico (TMA) de los isómeros: <b>P-orto-TFMPPhNDI</b> , <b>P-meta-TFMPPhNDI</b> y <b>P-para-TFMPPhNDI</b> .....	178
49. Difracción de Rayos X de los polímeros: <b>P-TFMOPhNDI</b> , <b>P-CIPhNDI</b> , <b>P-FPhNDI</b> .....	181
50. Difracción de rayos X del polímero <b>P-DBrPhNDI</b> .....	182
51. Hidrogenación del polímero <b>P-bis-TFMPPhNDI</b> usando el catalizador de Wilkinson.....	184
52. Espectros de <sup>1</sup> H-RMN de: (a) polímero hidrogenado <b>P-bis-HTFMPPhNDI</b> y (b) polímero instaurado <b>P-bis-TFMPPhNDI</b> , este último obtenido usando el catalizador <b>I</b> .....	185
53. Estructura química de la octadecilamina.....	188
54. Patrón de difracción de rayos X de la arcilla pura. M) montmorillonita, CB) cristobalita y C) cuarzo. Valores de distancia expresados en Armstrong Å.....	189
55. FT-IR de la montmorillonita sin modificaciones.....	190
56. Patrón de difracción de rayos X de la arcilla montmorillonita modificada (OMMT), valores de distancia expresados en Armstrong Å.....	192
57. Conformación estructural de la octadecilamina en el vacío (Spartan® ver.08), azul: átomo de nitrógeno, gris: átomos de carbono, gris claro: átomos de hidrogeno.....	193
58. Espectro FT-IR de la arcilla modificada OMMT.....	194
59. Microscopia electrónica de barrido (SEM) de (a) arcilla pura MMT y (b) modificada con octadecilamina OMMT.....	195
60. Patrón de difracción de la arcilla OMMT dispersa en el catalizador <b>I</b> .....	198
61. Microscopia electrónica de barrido SEM, del sistema OMMT- catalizador <b>I</b> , después de 24 horas y 1% en peso de carga de OMMT con relación a 1g de monómero.....	200
62. Esquema general de síntesis de los nanocompuestos poliméricos.....	201

63. Espectros <sup>1</sup> H-RMN de los nanocompuestos poliméricos con 2 % de OMMT (a) <b>P-FPhNDI(2.0)</b> , 1 % de OMMT (b) <b>P-FPhNDI(1.0)</b> , 0.5 % de OMMT (c) <b>P-FPhNDI(0.5)</b> y polímero padre (d) <b>P-FPhNDI</b> .....	204
64. Patrón de difracción de nanocompuestos poliméricos correspondientes a 0.5% ( <b>P-FPhNDI(0.5)</b> ), 1.0% ( <b>P-FPhNDI(1.0)</b> ) y 2% ( <b>P-FPhNDI(2.0)</b> ) de arcilla OMMT usando el polímero <b>P-FPhNDI</b> como matriz polimérica.....	205
65. Patrón de difracción de nanocompuestos poliméricos correspondientes a 0.5% ( <b>P-BrPhNDI(0.5)</b> ), 1.0% ( <b>P-BrPhNDI(1.0)</b> ) y 2% ( <b>P-BrPhNDI(2.0)</b> ) de arcilla OMMT usando el polímero <b>P-BrPhNDI</b> como matriz polimérica.....	206
66. Microscopía electrónica de barrido de las matrices poliméricas <b>P-FPhNDI</b> , <b>P-BrPhNDI</b> , <b>P-TFMOPhNDI</b> y <b>P-BrPhNDI</b> .....	212
67. Microscopía electrónica de barrido (SEM) del polímero <b>P-TFMOPhNDI</b> y sus correspondientes nanocompuestos poliméricos con 0.5%, 1% y 2% de carga de la arcilla montmorillonita.....	213
68. Microscopía electrónica de barrido (SEM) del polímero <b>P-CIPhNDI</b> y sus correspondientes nanocompuestos poliméricos con 0.5%, 1% y 2% de carga de la arcilla montmorillonita.....	214
69. Proceso de Formación de los nanocompuestos poliméricos.....	215
70. Estereoisómeros poliméricos: a) <b>P-orto-TFMPhNDI</b> , b) <b>P-meta-TFMPhNDI</b> y c) <b>P-para-TFMPhNDI</b> .....	224
71. Obtención del polímero <b>P-bis-HTFMPhNDI</b> , mediante la hidrogenación catalítica del polímero saturado <b>P-bis-TFMPhNDI</b> .....	233
72. Comparación de las propiedades de transporte de los nanocompuestos poliméricos <b>P-FPhNDI(0.5)</b> , <b>P-FPhNDI(1.0)</b> , <b>P-FPhNDI(2.0)</b> frente al polímero padre <b>P-FPhNDI</b> .....	241

73. Comparación de las propiedades de transporte de los nanocompuestos poliméricos <b>P-CIPhNDI(0.5)</b> y <b>P-CIPhNDI(2.0)</b> frente al polímero padre <b>P-CIPhNDI</b> .....	244
74. Comparación de las propiedades de transporte de los nanocompuestos poliméricos <b>P-TFMOPhNDI(0.5)</b> , <b>P-TFMOPhNDI(1.0)</b> , <b>P-TFMOPhNDI(2.0)</b> frente al polímero padre <b>P-TFMOPhNDI</b> .....	247
75. Difractogramas correspondientes a los nanocompuestos poliméricos <b>P-bis-TFMPhNDI(0.5)</b> , <b>P-bis-TFMPhNDI(1.0)</b> y <b>P-bis-TFMPhNDI(2.0)</b> correspondientes a los porcentajes de carga 0.5, 1.0 y 2.0 % de montmorillonita.....	252
76. Representación del camino tortuoso.....	254
77. Microscopia electrónica de barrido (SEM) del polímero <b>P-bis-TFMPhNDI</b> y sus correspondientes nanocompuestos poliméricos con 0.5%, 1% y 2% de carga de la arcilla montmorillonita.....	255



## INDICE DE TABLAS

Tabla	Pag.
1. Disolventes recomendados y no recomendados para la reacción de metátesis de olefinas.....	43
2. Coeficientes de permeabilidad $P$ , del polisiloxano con diferentes grupos laterales.....	66
3. Efectos de la variación de la estructura de la cadena principal en elastómeros.....	67
4. Efecto de la introducción del grupo trimetilsilil en las propiedades de transporte de gases.....	69
5. Efecto del tamaño y simetría del sustituyente en la permeabilidad y selectividad del polieacetileno.....	70
6. Propiedades de permeación de la poliimida 6FDA variando los sustituyentes en los fragmentos de diamina.....	71
7. Propiedades de permeación en policarbonatos usando halógenos como grupos sustituyentes.....	72
8. Propiedades físicas, térmicas y de transporte de gases de polisulfonas sustituidas.....	73
9. Efecto del grupo conector en las propiedades físicas y de transporte de gases en poliimidas aromáticas.....	75
10. Introducción de grupos laterales fluorados en polinorbornenos y su efecto en las propiedades físicas y de transporte.....	76
11. Variación de grupos sustituyentes en el polinorborneno y su efecto en las propiedades de transporte (determinadas a temperatura ambiente) .....	77
12. Permeabilidad de diferentes gases en polinorbornenos expresados en [Barrer].....	80

13. Factores de separación de polinorbornenos $\alpha_{P_A/P_B}$ .....	81
14. Coeficientes de permeabilidad expresados en Barrers [Barrer = $1 \times 10^{-10}$ (cm <sup>3</sup> (STP)cm).(cm <sup>2</sup> scmHg) <sup>-1</sup> ] a 30°C, en diferentes gases para polinorbornendicarboximidas con grupos adamantilo, ciclohexilo y fenilo.....	83
15. Coeficientes de difusión $D$ , expresados en 10 <sup>-8</sup> cm <sup>2</sup> /s, determinados a 30°C, para polinorbornendicarboximidas con grupos adamantilo, ciclohexilo y fenilo.....	84
16. Propiedades comparativas de las fibras de refuerzos para matrices poliméricas.....	86
17. Comparación de características generales entre las matrices termofijas y termoplásticas.....	88
18. Clasificación de los nanomateriales según sus dimensiones.....	95
19. Clasificación de los filosilicatos.....	99
20. porcentajes de conversión de los estereoisómeros <i>endo/exo</i> obtenidos con los métodos a) y b).....	154
21. Rendimientos, porcentaje de obtención del isómero <i>exo</i> y temperatura de fusión de los monómeros sintetizados.....	160
22. Resultados y condiciones de reacción para la polimerización vía metátesis por apertura de anillo de los monómeros derivados de norbornendicarboximidas.....	165
23. Propiedades físicas de los polímeros sintetizados.....	176
24. Propiedades físicas y mecánicas de los polímeros <b>P-bis-HTFMPPhNDI</b> (hidrogenado) y <b>P-bis-TFMPPhNDI</b> (no hidrogenado).....	186
25. Tiempos de dispersión y distancia interlaminar de OMMT con el catalizador <b>I</b> valores de distancia obtenidas mediante difracción de rayos X.....	199
26.. Rendimientos y pesos moleculares de los nanocompuestos obtenidos.....	202

27. Propiedades físicas y mecánicas de los nanocompuestos poliméricos sintetizados.....	207
28. Propiedades de transporte: Coeficientes de permeabilidad [Barrer], Difusión [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ] y Solubilidad [ $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3 \text{cmHg}$ ] de diferentes polímeros a 30 °C.....	218
29. Coeficientes de Permeoselectividad, a 30°C, para diferentes pares de gases en membranas <b>P-BrPhNDI</b> , <b>P-CIPhNDI</b> , <b>P-FPhNDI</b> , <b>P-TFMOPhNDI</b> , <b>P-TFPhNDI</b> y <b>P-DCIPhNDI</b> .....	221
30. Valores de selectividades por difusión $\alpha_D$ y solubilidad $\alpha_S$ a 30°C de los polímeros sintetizados.....	224
31. Propiedades de transporte: Coeficientes de permeabilidad [Barrer], Difusión [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ] y Solubilidad [ $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3 \text{cmHg}$ ] de estereoisómeros poliméricos con el grupo $\text{CF}_3$ a 30 °C.....	226
32. Propiedades físicas de los isómeros poliméricos fluorados <b>P-orto-TFMPPhNDI</b> , <b>P-meta-TFMPPhNDI</b> y <b>P-para-TFMPPhNDI</b> y el polímero <b>P-PhNDI</b> .....	228
33. Valores de permeoselectividades en las membranas <b>P-orto-TFMPPhNDI</b> , <b>P-meta-TFMPPhNDI</b> , <b>P-para-TFMPPhNDI</b> y <b>P-PhNDI</b> para diferentes pares de gases.....	230
34. Valores de selectividades por difusión $\alpha_D$ y solubilidad $\alpha_S$ a 30°C de las membranas <b>P-orto-TFMPPhNDI</b> , <b>P-meta-TFMPPhNDI</b> , <b>P-para-TFMPPhNDI</b> y <b>P-PhNDI</b> .....	232
35. Valores de los coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad obtenidos a 30°C para las membranas <b>P-bis-TFMPPhNDI</b> (insaturada) y <b>P-bis-HTFMPPhNDI</b> (saturada).....	234
36. Valores de temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), densidad y fracción de volumen libre ( $FFV$ ), polímeros <b>P-bis-HTFMPPhNDI</b> (saturado) y <b>P-bis-TFMPPhNDI</b> (insaturado).....	235
37. Valores de permeoselectividades en las membranas <b>P-bis-TFMPPhNDI</b> , (insaturado) y <b>P-bis-HTFMPPhNDI</b> (saturado) para diferentes pares de gases.....	236

38. Valores de selectividades por difusión $\alpha_D$ y solubilidad $\alpha_S$ a 30°C de las membranas <b>P-bis-TFMPHNDI</b> , (insaturado) y <b>P-bis-HTFMPHNDI</b> (saturado) para diferentes pares de gases.....	237
39. Valores de los coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad obtenidos a 30°C para la membrana <b>P-FPhNDI</b> y el correspondiente nanocompuesto con cargas de montmorillonita (1.0 y 2.0%).....	239
40. Valores de los coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad obtenidos a 30°C para la membrana <b>P-CIPhNDI</b> y los correspondientes nanocompuestos con cargas de montmorillonita (0.5, 1.0 y 2.0%).....	242
41. Valores de los coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad obtenidos a 30°C para la membrana <b>P-TFMOPhNDI</b> y los correspondientes nanocompuestos con cargas de montmorillonita (0.5, 1.0 y 2.0%).....	245
42. Valores de permeoselectividades en las membranas <b>P-FPhNDI</b> , <b>P-CIPhNDI</b> y <b>P-TFMOPhNDI</b> y sus correspondientes nanocompuestos poliméricos con cargas de 0.5, 1.0 y 2.0% de montmorillonita para diferentes pares de gases.....	249
43. propiedades físicas de los nanocompuestos poliméricos <b>P-bis-TFMPHNDI(0.5)</b> , <b>P-bis-TFMPHNDI(1.0)</b> y <b>P-bis-TFMPHNDI(2.0)</b> ....	251
44. Coeficientes de permeabilidad $P$ , difusión $D$ y solubilidad aparente $S$ determinados a 30 °C correspondientes a los nanocompuestos <b>P-bis-TFMPHNDI(0.5)</b> , <b>P-bis-TFMPHNDI(1.0)</b> y <b>P-bis-TFMPHNDI(2.0)</b> .....	253
45. Valores de permeoselectividades en la membrana <b>P-bis-TFMPHNDI</b> y sus correspondientes nanocompuestos poliméricos con cargas de 0.5, 1.0 y 2.0% de montmorillonita para diferentes pares de gases.....	257

## **ABSTRACT**

The present work reports on the synthesis of norbornene dicarboximide monomers bearing halogen atoms (fluorine, chlorine and bromide) and functional groups (trifluoromethyl and trifluoromethoxy) as a side chain. These monomers were obtained through two different synthetic approaches, “method a” and “method b”, the latter includes a distillation of dicyclopentadiene and it was the most convenient method to produce *exo* isomers, which have less steric hindrance in the catalytic coordination process. All polymerizations were carried out via the ring-opening metathesis polymerization (ROMP) using catalysts based on ruthenium alkylidene and ruthenium vinylidene. The obtained polynorbornene dicarboximides exhibited high glass transitions temperatures ( $T_g = 146 - 227$  °C) and molecular weights in the order of  $10^5$  g/mol and polydispersities in the range of 1.18 to 1.29 for monomers polymerized using ruthenium alkylidene, and 1.10 to 1.21 for those using ruthenium vinylidene catalyst.

Further, the modification on the polymer poli(*N*-3,5-bis(trifluorometilfenil-*endo-exo*-norbornen-5,6-dicarboximida) (**P-bis-TFMPPhNDI**) was conducted hydrogenating the double bonds present in the main chain. The hydrogenated polymer (**P-bis-HTFMPPhNDI**) showed an increase in the thermal stability due to the greater mobility of chain, that generates a superior electronic interaction, increasing the energy necessary for its decomposition. Additionally, it was found that the permeability coefficient in these membranes decreases due the chain packing capacity was raised generating a lower free volume.

Polymeric nanocomposites were obtained using three different percentages (0.5, 1.0 and 2.0 by weight of monomer) of the modified organoclay montmorillonite. The organoclay was incorporated *in situ* into **P-BrPhNDI**, **P-ClPhNDI**, **P-FPhNDI** and **P-TFMOPhNDI** polymer matrices. The obtained nanocomposites increase their thermomechanical properties as the clay content in the matrix increases. The molecular weights obtained are in the range of  $2.65 \times 10^5$  and  $3.01 \times 10^5$  g/mol.

The study of gas transport properties was carried out using hydrogen, nitrogen, oxygen, carbon dioxide, methane, ethylene and propylene in polymer membranes. The results showed that the presence of fluorine atoms in membrane structures increases permeability when compared to chlorine and bromine atoms. In addition, bulky groups such as -OCF<sub>3</sub> promote significant increases in permeability due to the low packing efficiency. On the other hand, experimental values of the transport coefficients were obtained for the stereoisomers **P-ortho-TFMPPhNDI**, **P-meta-TFMPPhNDI**, **P-para-TFMPPhNDI**. The collected data suggest that when the bulky -CF<sub>3</sub> group is attached in the *ortho* and *para* position of the phenyl-substituted polymers increases the permeability of their corresponding membranes as a consequence of the increase of both the gas solubility and diffusion coefficients. Alternatively, the gas permeability coefficients of the *meta*-substituted membranes were found to have one of the largest permselectivity coefficients for separating H<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.

The incorporation of the montmorillonite into the polymer matrix generates important changes in the transport coefficients, since the reinforcing material is exfoliated in a good dispersion inside the matrix, properties such as gas permeability decrease due to the appearance of a tortuous path in the resulting material. This effect increases as the clay content does.

## **RESUMEN**

En la presente investigación es reportada la síntesis de monómeros derivados de norbornendicarboximidias con grupos laterales que contienen átomos flúor, cloro y bromo, además grupos funcionales como trifluorometoxi y trifluorometil. Dichos monómeros fueron obtenidos mediante dos esquemas sintéticos, siendo el “método b”, el cual incluye una destilación del dicitropentadieno, el más conveniente para obtener fácilmente isómeros *exo*, los cuales presentan geometrías menos impedidas al coordinarse con los catalizadores utilizados. Las polimerizaciones respectivas fueron llevadas a cabo usando la polimerización vía metátesis por apertura de anillo (ROMP) utilizando sistemas catalíticos con base en alquilideno de rutenio (comerciales) y vinilideno de rutenio. Los polinorbornendicarboximidias obtenidas exhibieron altas temperaturas de transición vítrea ( $T_g = 146 - 227$  °C) y pesos moleculares del orden de  $10^5$  g/mol, con polidispersidades de entre 1.18 y 1.29 para los catalizadores de alquilideno de rutenio y; de entre 1.10 a 1.21 para los catalizadores de vinilideno de rutenio.

La modificación sobre los dobles enlaces sobre el polímero: poli(*N*-3,5-bis(trifluorometilfenil)-*endo-exo*-norbornen-5,6-dicarboximida) o **P-bis-TFMPPhNDI**, se llevó a cabo mediante hidrogenación catalítica. Dicha modificación, generó un aumento en la estabilidad térmica debido a la mayor movilidad de cadena que genera una mayor interacción electrónica, ocasionando un incremento en la energía necesaria para su descomposición. Adicionalmente, se encontró que el coeficiente de permeabilidad en estas membranas disminuye a causa un incremento en la capacidad de empaquetamiento de cadena generando un menor volumen libre.

La obtención de nanocompuestos poliméricos se efectuó incorporando porcentajes del 0.5, 1.0 y 2.0 en peso de la arcilla montmorillonita organo-modificada, a las matrices poliméricas: **P-BrPhNDI**, **P-ClPhNDI**, **P-FPhNDI** y **P-TFMOPhNDI**. Los nanocompuestos obtenidos mejoran sus propiedades termomecánicas conforme aumenta el contenido de arcilla en las matrices, observándose una mayor ganancia en el porcentaje 2.0 % de montmorillonita. Los pesos

moleculares obtenidos están comprendidos en el intervalo de  $2.65 \times 10^5$  y  $3.01 \times 10^5$  g/mol (usando poliestireno como referencia).

El estudio de las propiedades de transporte se efectuó utilizando los gases: hidrogeno, nitrógeno, oxígeno, dióxido de carbono, metano, etileno y propileno. Los resultados obtenidos mostraron que la presencia de átomos de flúor en las estructuras de las membranas aumenta la permeabilidad en contraste con átomos de cloro y bromo. Adicionalmente, grupos voluminosos como el  $-\text{OCF}_3$  promueven aumentos significativos en la permeabilidad debido a la baja eficiencia de empaquetamiento. Por otro lado, se obtuvieron los valores de los coeficientes de transporte para los estereoisómeros **P-orto-TFMPPhNDI**, **P-meta-TFMPPhNDI**, **P-para-TFMPPhNDI**. Los datos encontrados mostraron que cuando el grupo  $-\text{CF}_3$  se encuentra en las posiciones *orto* y *para* del anillo aromático aumenta el coeficiente de permeabilidad a consecuencia del aumento tanto en el coeficiente de solubilidad como en el de difusión. Alternativamente, cuando dicho grupo se sitúa en la posición *meta* se obtiene el valor más alto de permeoselectividad para el par  $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_6$ .

La incorporación de la montmorillonita a la matriz polimérica genera cambios importantes en los coeficientes de transporte, ya que cuando el material de refuerzo se encuentra exfoliado y con una buena dispersión dentro de dichas matrices, propiedades como la permeabilidad de gases disminuye debido a la aparición de un camino tortuoso en el material resultante, este efecto aumenta a medida que lo hace el contenido de arcilla.



## ***JUSTIFICACIÓN***

En la actualidad, dentro de los procesos industriales en los campos de la siderurgia, minería, petroquímica, medicina e industria alimentaria; el uso o manipulación de sustancias en estado gaseoso conlleva numerosas operaciones unitarias. Así, los gases ocupan un lugar preponderante situándose en algunas corrientes de tales procesos, ya sea como impureza o como producto principal y, en ambos casos es imprescindible realizar una purificación. En este contexto, el uso de membranas ha emergido como una alternativa eficaz y comercialmente atractiva para la separación de mezclas gaseosas.

En términos de tecnologías de separación, las membranas poliméricas presentan un panorama promisorio. La versatilidad de estos materiales hace posible su diseño específico en función de variables como la solubilidad, la resistencia mecánica y la estructura molecular. Teniendo que el uso de las membranas poliméricas es rentable y promueve procesos industriales más eficientes, ya que éstas pueden ser operadas a temperatura ambiente y de forma continua. Además, el uso de estas membranas es catalogado como una tecnología limpia, debido a que el consumo de energía requerido para la separación es mínimo.

Con base en lo anterior, en la presente investigación se obtendrán membranas poliméricas a base de norborneno con grupos imidas, variando sistemáticamente su estructura química, mediante el cambio de grupos pendants en la cadena de polímero, para determinar la variación de la selectividad en función de los átomos contenidos en el esqueleto molecular. Asimismo, se incorporarán materiales cerámicos (arcilla modificada) en la matriz polimérica para la formación de nanocompuestos y se estudiará el efecto que esto tiene en las propiedades mecánicas del material y en la separación de gases.

## ***HIPÓTESIS***

La optimización de los procesos de separación en la industria conlleva el uso de nuevas tecnologías de mayor eficiencia capaces de ahorrar energía y disminuir costos de operación. La separación de gases mediante el uso de membranas poliméricas es un claro ejemplo de la intensificación de procesos industriales ya que dicha tecnología, hace posible el desarrollo de procesos más seguros, con mayores eficiencias y con tamaños de equipo cada vez menores, es por ello que, en la presente investigación se enfocó en la síntesis, caracterización y aplicación de membranas poliméricas a base de polinorbornen dicarboximidas para la separación selectiva de gases tales como hidrógeno de nitrógeno, nitrógeno de oxígeno, bióxido de carbono de metano, entre otros.

Para tal efecto se consideró:

- a) Que la introducción de diferentes grupos laterales en las cadenas poliméricas afectará los coeficientes de transporte mediante el cambio en el volumen libre presente entre las cadenas poliméricas, esperando que aquellos grupos más voluminosos disminuyan la eficiencia de empaquetamiento de cadena.
- b) Que la incorporación de un material de refuerzo de dimensiones nanométricas a las matrices poliméricas mejoré de manera sustancial propiedades como las térmicas y mecánicas, sin detrimento considerable en la permeabilidad de gases a través de las membranas resultantes, alargando con ello el tiempo de vida útil de estos materiales.

Con base en estas hipótesis se establecieron los siguientes objetivos:

## **OBJETIVOS**

### ***General***

- Estudiar las propiedades de permeabilidad de los polímeros derivados de norborneno para la separación selectiva de gases y modificar la estructura de los polímeros mediante la formación de nanocompuestos y la variación de los grupos pendants. Asimismo, analizar sistemáticamente el cambio en las propiedades del producto de dicha modificación.

### ***Particulares***

- Obtener monómeros derivados de norborneno a través de la reacción del anhídrido exo-endo-norbornen-5,6-dicarboxílico con aminas cíclicas y polimerizarlos vía metátesis con apertura de anillo utilizando catalizadores de nueva generación con base en rutenio
- Obtener compuestos nanoestructurados mediante la incorporación de arcilla modificada (montmorillonita) en la reacción de polimerización vía metátesis por apertura de anillo (ROMP).
- Estudiar los efectos de la inclusión de arcilla y realizar un análisis comparativo de las propiedades de separación de gases entre los nanocompuestos obtenidos y los polímeros de norborneno, en forma de película.
- Modificar los polímeros vía reacción de hidrogenación catalítica, utilizando el catalizador de Wilkinson ( $\text{CIRh(PPh}_3)_3$ ). Y estudiar su efecto en las propiedades de permeación.
- Estudiar la variación del grupo pendiente en isómeros de posición y su repercusión en las propiedades de transporte de gases en membranas.

## **CAPITULO I.**

### **ANTECEDENTES.**

#### **1.1 Generalidades de la reacción de metátesis**

El desarrollo de la metátesis de olefinas es una de las herramientas más versátiles en la síntesis orgánica y ciencia de polímeros. En muchos aspectos, esta reacción química ha sido estudiada en múltiples campos de la investigación tales como la química inorgánica, organometálica y química de materiales entre otros, incluso en algunas áreas ha ido más allá de la etapa de investigación, llegando a aplicaciones industriales.

La etimología de la palabra metátesis viene del griego μεταθεσις (metátesis) que significa cambio de posición<sup>[1]</sup>, así, la metátesis de olefinas (término acuñado por Calderon)<sup>[2-4]</sup> es una reacción química en la cual dos dobles enlaces carbono-carbono (olefinas) se intercambian uno con otro, formando nuevos productos olefinicos, este proceso se lleva a cabo en presencia de catalizadores a base de metales de transición donde el paso determinante para la formación de estas nuevas olefinas es la interacción que existe con el complejo metal carbeno en dicho catalizador .

De la misma manera en que sucede el intercambio de iones en una solución que contiene pares iónicos para producir el par más estable (Fig. 1a), dos dobles enlaces de olefina se intercambian para dar dos olefinas simétricas (Fig. 1b) o dos triples enlaces de alquino lo hacen para dar dos alquinos simétricos (Fig. 1c).



Fig. 1. Reacción de metátesis

Una de las características más importantes de la metátesis de olefinas o transalquilidenación es que el número de dobles enlaces se conserva en todo momento ya sea que el intercambio de dobles enlaces se haga de manera productiva (obtención de nuevos productos olefínicos) o de manera no productiva o degenerativa (obtención de los materiales de inicio). Adicionalmente, las reacciones de metátesis catalogadas como termoneutrales representan un verdadero equilibrio en donde el sentido depende de factores cinéticos y termodinámicos.

Gracias al desarrollo de nuevos y más estables catalizadores, no solo a base de metal-alquilidenos sino también de metal-vinilidenos <sup>[5]</sup> la reacción de metátesis olefínica hoy en día es una de las más usadas por toda la comunidad de síntesis orgánica y de química de polímeros ya que permite la obtención de productos de difícil manufactura como son algunos productos en química fina <sup>[6]</sup>, productos naturales, monómeros y polímeros especiales, incluyendo los biodegradables<sup>[7]</sup>. Al acortar rutas de síntesis y proporcionar más fácilmente la obtención de tales productos bajo un esquema catalítico más amigable con el ambiente, la metátesis está a la vanguardia de la “química verde”<sup>[7]</sup>

### 1.1.2 Aspectos históricos

Los primeros indicios de la metátesis olefínica fueron observados en 1931<sup>[8]</sup>. En 1950 químicos industriales observaron esta reacción al intentar encontrar un proceso económicamente atractivo para la producción de polipropileno, seis años más tarde, en 1956, uno de los más brillantes químicos en el grupo de exploración del departamento de petroquímica de DuPont, H.S. Eleuterio, obtuvo a partir de propileno, una mezcla de etileno y 1-buteno, empleando como sistema catalítico molibdeno–aluminio<sup>[9]</sup>. Resultados similares se reportaron en 1960 por Edwin F. Peters y Bernard L. Evering de la Standard Oil Co. Indiana, cuando obtuvieron a partir de propileno una mezcla de etileno y butenos al utilizar óxido de molibdeno sobre alúmina y triisobutil aluminio<sup>[10]</sup>. En 1964 otro caso similar fue reportado cuando R. L. Banks y Grant C. Bailey de la Phillips Petroleum, Oklahoma, describieron que al calentar el propileno hasta 163°C y con una presión de 32 atm en presencia de trióxido de molibdeno soportado en alúmina, se obtenía una mezcla de etileno con butenos como productos. A este proceso le denominaron “desproporciónación” del propileno, dicho termino fue usado en analogía a la reacción de desproporciónación de metales, la cual es un tipo específico de reacción redox en donde una especie es simultáneamente reducida y oxidada para formar dos diferentes productos<sup>[11]</sup>.

En 1967 Nissim Calderon y colaboradores, de la Goodyear Tire & Rubber, Ohio, resolvieron que, los inesperados productos obtenidos de estas reacciones eran consecuencia de la ruptura y reformación de dobles enlaces de olefina. A este proceso le llamaron metátesis olefínica<sup>[12]</sup>. Al mismo tiempo en la Universidad de Ámsterdam J. C. Mol y colaboradores llegaron a las mismas conclusiones después de llevar a cabo reacciones con propileno. Otro aporte significativo del grupo de Calderon fue el descubrimiento de sistemas catalíticos como  $\text{MoCl}_5/\text{EtAl}_3$  y  $\text{WCl}_6/\text{EtAlCl}_2/\text{EtOH}$  del tipo Ziegler, capaces de llevar a cabo la metátesis olefínica.<sup>[13]</sup>

Con el fin de elucidar el mecanismo de reacción involucrado en la metátesis olefínica, Calderon propuso el llamado “mecanismo convencional” el cual consistía en la formación de un complejo intermediario metal-ciclobutano<sup>[4]</sup>, otras ideas mecanísticas fueron aportadas por Roland Petit de

la universidad de Texas, en 1971 el profesor Petit propuso la formación de un complejo tetrametileno en el cual cuatro unidades de metileno se coordinaban a un átomo metálico central<sup>[14]</sup>. Un año más tarde, Robert H. Grubbs en la universidad estatal de Michigan propone un mecanismo basado en el re-arreglo de un intermediario metalciclopentano<sup>[15]</sup> (fig2)

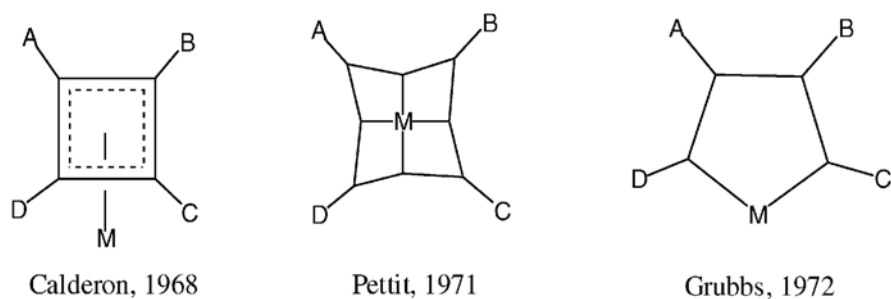


Fig. 2 Propuestas representativas de complejos intermediarios para el mecanismo de reacción de la metátesis de olefinas (Actualmente no validos).

En 1971 Yves Chauvin y su estudiante Jean-Louis Hérisson del French Petroleum Institute propusieron que la metátesis olefínica es iniciada por una especie metal-carbeno, este proceso inicia cuando el metal carbeno reacciona con una olefina para formar un intermediario metalciclobutano, el cual a su vez se rompe para formar una nueva olefina y un nuevo metal carbeno que continuara la propagación. Esta propuesta género que se desecharan los mecanismos sugeridos por Calderon, Petit y Grubbs.

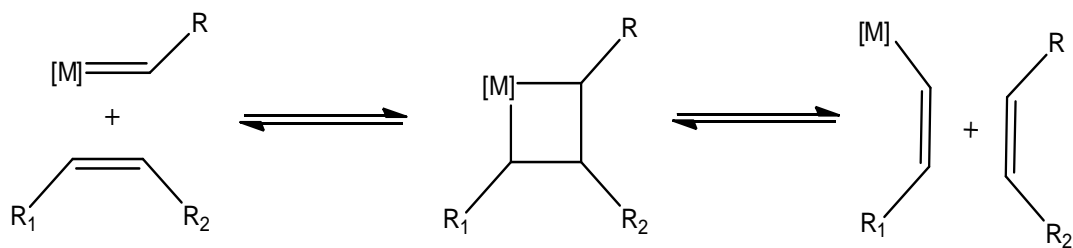


Fig. 3 Mecanismo metal-carbeno actualmente valido para las reacciones de metátesis

Para sustentar la idea de este mecanismo, Chauvin se basó en tres artículos publicados en 1964. El primero, de la autoría de Ernst Otto Fischer de la Universidad de Múnich, en Alemania, develaba un nuevo tipo de enlace metal-carbono mostrado en el metal carbeno del (metilmetoxicarbeno) pentacarbonil tungsteno  $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)$ <sup>[16]</sup>. El segundo artículo, fue publicado por Giulio Natta de la Industrial Chemistry Research Institute en Italia, en dicho artículo se describía una polimerización por apertura de anillo del ciclopenteno con trietilaluminio y hexacloruro de tungsteno<sup>[17]</sup>, y el tercero publicado por Banks y Bailey de la Phillips Petroleum, que hablaba sobre la disproporción del propileno<sup>[11]</sup>. Con estas tres publicaciones que aparentemente no tenían nada en común, Chauvin concluyó que la polimerización del ciclopentano y la disproporción del propileno eran la misma reacción por lo que involucran el mismo intermediario metal carbeno descrito por Fischer.

Sobre esta cuestión y para brindar mayor soporte al mecanismo metal carbeno, Chauvin y Hérisson estudiaron diversas reacciones con olefinas cíclicas y acíclicas, encontrando que los productos principales del ciclopentano y 2-pentano fueron dienos C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub> y C<sub>11</sub> en una proporción de 1:2:1 respectivamente. Estos productos sustentaban la idea del mecanismo propuesto y a su vez, divergían con el mecanismo convencional, el cual predice solo la formación del producto C<sub>10</sub>. Sin embargo, al efectuar la reacción entre el cicloocteno y el 1-penteno, en lugar de formarse los 3 productos esperados prácticamente solo se obtuvo uno, el dieno C<sub>13</sub>, que predecía el mecanismo convencional. Debido a que estos resultados estaban fuera del alcance del mecanismo de Chauvin, J. C. Mol concluye que, la hipótesis de Chauvin no excluye otros mecanismos. A pesar de esta disyuntiva, sucesivas observaciones en laboratorios de todo el mundo sugerían que la clave era el mecanismo metal carbeno.

En 1972 el grupo de investigación del Dr. Boris Aleksandrovich Dolgoplosk del A. V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, en Moscú (URSS), publicó otro artículo estableciendo claramente que el mecanismo involucrado en la reacción de metátesis es el mecanismo metal carbeno<sup>[18]</sup>.



Dos años después, Chauvin mostró que se podía obtener de pequeñas cantidades de propileno a partir de 2-buteno usando hexacloruro de tungsteno y metil litio o tetrametil estaño, en esta reacción uno de los ligandos del tungsteno es reemplazado por un grupo metilo, promoviendo la formación de la especie metal carbeno:  $W=CH_2$ , la cual reacciona vía metátesis con el 2-buteno<sup>[19]</sup>. Posteriormente, en 1975 Grubbs publicó un artículo a favor del mecanismo metal carbeno,<sup>[20]</sup> en dicha contribución usó olefinas etiquetadas isotópicamente con el fin de monitorear el intercambio de grupos en los productos obtenidos.

La prueba contundente a favor del mecanismo metal carbeno fue aportada por el Dr. Thomas J. Katz de Columbia University, en un artículo publicado en 1975, donde reportaba un estudio cinético de la metátesis olefínica y descubrió que en la reacción entre un alqueno cíclico y acíclico era posible obtener uno o tres productos, la preferencia entre uno y otro es regida por la estabilidad de los intermediarios metal carbeno. Esto fundamenta los resultados obtenidos anteriormente por Chauvin, y resolvían la controversia acerca del mecanismo metal carbeno<sup>[21]</sup>. Así mismo, Katz afirmó la importancia del uso de complejos metal carbeno en la reacción de metátesis olefínica, incentivando su síntesis y uso como iniciadores, además predijo que los complejos metal carbino podrían usarse en la metátesis de acetilenos.<sup>[9]</sup>

Un año más tarde, Katz y colaboradores aislaron por primera vez un complejo metal carbeno, el (difencilcarbeno) pentacarboniltungsteno para la metátesis de etilenos sustituidos asimétricamente<sup>[22-23]</sup>, además demostró que las especies metal carbeno son iniciadores de la polimerización de varias olefinas cíclicas<sup>[24]</sup>, tal es el caso de la polimerización del norborneno y ciclobutano con el (metoxifenilcarbeno) pentacarboniltungsteno también obtenido por este grupo de investigación<sup>[25]</sup>.

Años después, Dr. Richard W. Schrock de DuPont Chemicals y Massachusetts Institute of Technology, confirmó la predicción de Katz, al sintetizar complejos metal carbino de tungsteno y emplearlos en la metátesis de acetilenos<sup>[26]</sup>. también encontró que los complejos metal carbeno también pueden ser empleados con éxito en la polimerización de acetilenos. Posteriormente, en 1974 Schrock publicó un artículo sobre complejos de tántalo, los cuales diferían de los de Fischer

por alto número de oxidación del metal. Así, estos complejos son conocidos como complejos tipo Schrock. En 1980 dicho investigador reportó la metátesis del 2-penteno con complejos del tipo  $[P(CH_3)_3](O-tert-C_4H_9)_2(Cl)M=C(H)(tert-C_4H_9)$  donde  $M=Nb$  o  $Ta$ .<sup>[27]</sup>

Finalmente, a partir de 1990 y hasta la fecha, la metátesis olefínica ha tenido un gran desarrollo, gracias al diseño y síntesis de nuevos catalizadores alquilideno y vinilideno de rutenio. Dichos catalizadores han generado grandes avances en la síntesis orgánica, haciendo que los químicos cambien la manera en que conciben la síntesis de nuevas moléculas.

### 1.1.3 Tipos de Reacciones de Metátesis

Debido a su versatilidad la reacción de metátesis ha demostrado ser una poderosa herramienta para la síntesis orgánica, ha sido empleada exitosamente desde la síntesis de moléculas pequeñas a partir de olefinas alifáticas hasta la obtención de polímeros insaturados mediante la polimerización por apertura de anillo, las reacciones de metátesis se pueden clasificar en siete tipos: (1) metátesis cruzada o de intercambio de grupos (CM), (2) polimerización por apertura de anillo (ROMP), (3) metátesis por cierre de anillo (RCM), (4) metátesis por apertura de anillo (ROM), (5) polimerización por metátesis de dienos acíclicos (ADMET) y depolimerización por metátesis intra (6) e intermolecular<sup>[28]</sup>(7).

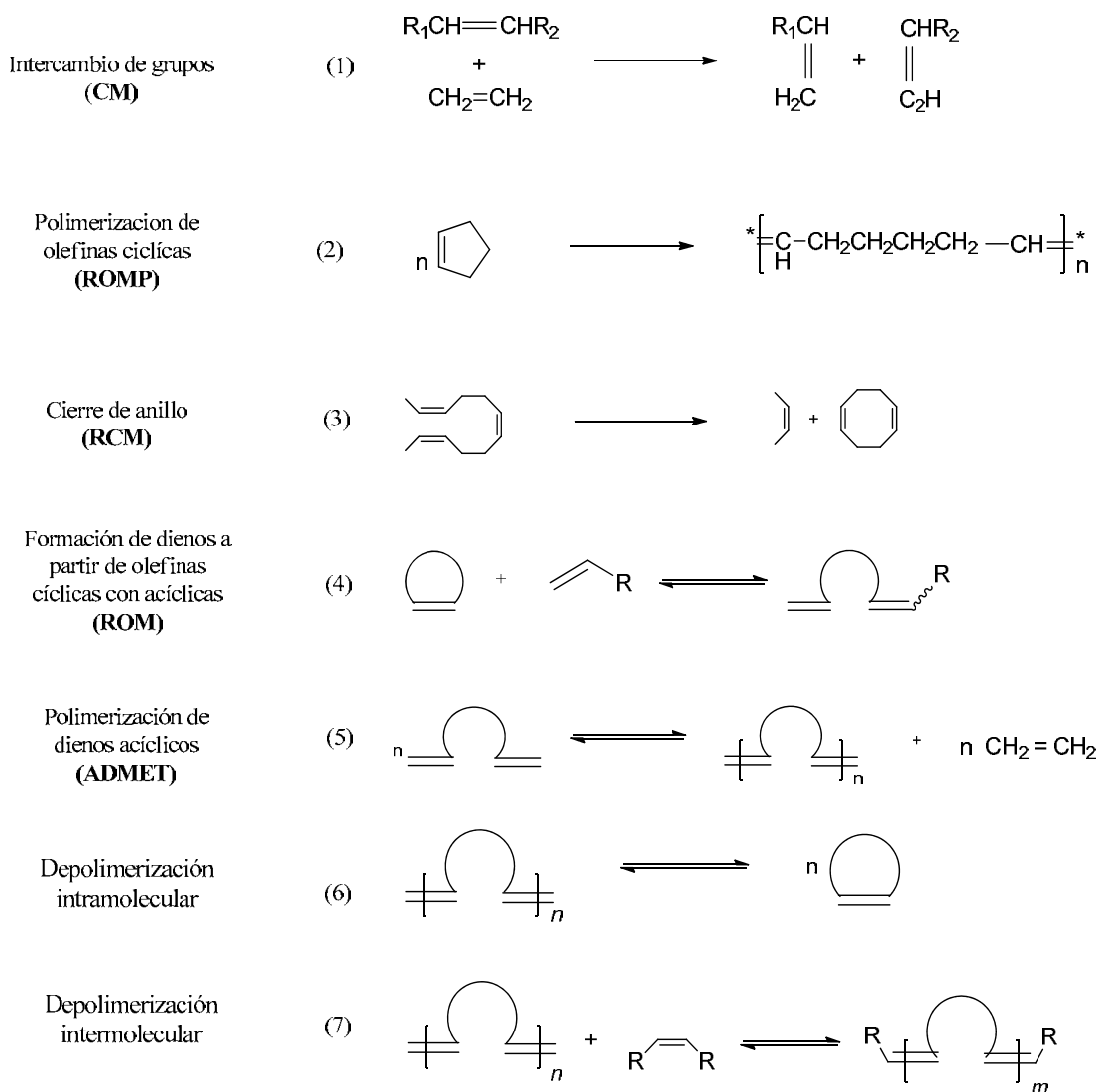


Fig. 4 Tipos de reacciones de metátesis

Estas reacciones son, en la mayoría de los casos reversibles, y cuando se usan sistemas catalíticos adecuados se puede alcanzar el equilibrio en tiempos cortos.

*Metátesis cruzada CM.* Usualmente es una reacción no selectiva. Sin embargo, cuando se lleva a cabo esta reacción entre olefinas terminales y estireno, se obtiene el *trans*- $\beta$ -alquilestireno con una muy alta selectividad <sup>[29]</sup>. La metátesis cruzada se utiliza preferentemente en la síntesis de moléculas pequeñas, una aplicación muy útil de este tipo de reacción es la “desprotección” de

insaturaciones no terminales, el cual se efectúa en presencia de etileno, lo que da como resultado la formación de olefinas terminales, este procedimiento es conocido como *etenolisis*.<sup>[11,29]</sup>

*Polimerización vía metátesis por apertura de anillo ROMP*. Este tipo de polimerización permite la conversión de ciclolefinas en polialquenas con alta estereoselectividad<sup>[11]</sup>. En esta reacción, la tensión del anillo monomérico es de vital importancia ya que el proceso es controlado termodinámicamente al liberar la tensión del mismo, es por eso que moléculas cíclicas como el norborneno, con una tensión de 27.2 Kcal/mol<sup>[30]</sup>, permite una polimerización rápida y eficiente usando una gran variedad de catalizadores. En contraste monómeros cíclicos con relativamente baja tensión en el anillo, como lo es el cicloocteno (7.4 Kcal/mol) son difíciles de polimerizar y solo unos cuantos sistemas catalíticos lo consiguen<sup>[31]</sup>.

*Metátesis por cierre de anillo RCM*. Se emplea primordialmente en la obtención de olefinas cíclicas mediante el uso de  $\alpha,\omega$ -dienos. En este proceso, la formación del anillo resultante está limitada por la tensión del mismo, así olefinas altamente tensionadas como el norborneno, no pueden ser sintetizadas por este tipo de metátesis, en cambio, cicloolefinas de 6 a 8 átomos de carbono y compuestos con varios anillos en su estructura (productos naturales) han sido obtenidos exitosamente<sup>[32-33]</sup>.

*Metátesis por apertura de anillo ROM*. La metátesis por apertura de anillo entre una olefina cíclica y una acíclica permite obtener una gran variedad de dienos. Durante la reacción todas las especies alcanzan el equilibrio,<sup>[34-37]</sup> y dependiendo de las condiciones de reacción la ROM puede evolucionar a la hacia la polimerización vía metátesis por apertura de anillo o hacia la metátesis cruzada.

*Metátesis de dienos acíclicos ADMET*. Este tipo de reacción de metátesis es considerada una reacción de polimerización por etapas (policondensación) la cual está regida por la liberación de un condensado, usualmente etileno<sup>[38-39]</sup>. ADMET se lleva a cabo al reaccionar dos olefinas  $\alpha, \beta$ -insaturadas, las cuales producen polímeros lineales insaturados bien definidos<sup>[40]</sup>. Como en todas

las polimerizaciones por condensación, en la polimerización ADMET solo a altas conversiones del monómero se obtienen pesos moleculares grandes. Así, monómeros como el 1,5-hexadieno y el 1,9-decadieno han sido polimerizados mediante esta vía utilizando el sistema catalítico  $WCl_6/AlEtCl_2$  [41].

*Depolimerización.* Las reacciones de degradación o depolimerización pueden ocurrir en dos rutas, vía intramolecular y vía intermolecular<sup>[1, 42]</sup>, con lo que se puede obtener a partir de un polímero insaturado, un conjunto de oligómeros cíclicos y un conjunto de oligómeros lineales con una, dos o más unidades monoméricas; respectivamente.

La reacción de depolimerización por metátesis vía intramolecular ocurre a bajas concentraciones del polímero en el disolvente y, rápidamente es alcanzado el equilibrio; formándose un conjunto de oligómeros cíclicos. [43-46]

En contraste, la reacción de depolimerización por metátesis vía intermolecular es realizada a altas concentraciones del polímero en el disolvente, en presencia de una olefina lineal la cual actúa como agente de transferencia de cadena (ATC), es decir, la olefina permite controlar la longitud de la cadena oligomérica y, por ende, el peso molecular de los oligómeros; a través de la relación polímero/olefina (pol/ol) empleada en la reacción. [47]

#### **1.1.4 Sistemas Catalíticos de Metátesis.**

A lo largo del desarrollo de la metátesis de olefinas, se han empleado una gran cantidad de sistemas catalíticos con el fin de controlar plenamente los productos obtenidos en sus múltiples tipos de reacciones, para así extender su uso en aplicaciones sintéticas en diferentes campos de la química. Los sistemas catalíticos de mayor importancia en la metátesis olefínica son los compuestos de metales de transición basados en cloruros, óxidos u oxiclорuros de molibdeno, rutenio, tungsteno, renio, osmio, iridio, titanio, vanadio, cromo, cobalto, niobio, rodio, o tántalo. Dichos sistemas pueden contener uno, dos o más componentes y ser de naturaleza homogénea o heterogénea<sup>[48]</sup>.

Algunos ejemplos de sistemas heterogéneos multicomponente son:  $\text{MoO}_3/\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3/\text{Si}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ , en estos sistemas la temperatura de reacción depende del metal utilizado. Por ejemplo, el sistema Co/Mo es activo a  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , mientras que otros sistemas requieren temperaturas mayores a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  para ser catalíticamente activos.

Por otro lado, los sistemas catalíticos homogéneos multicomponentes conocidos como sistemas clásicos, están formados por un compuesto de un metal de transición, un segundo componente llamado cocatalizador y algunas veces es adicionado un tercer compuesto llamado promotor. Los efectos colectivos del cocatalizador y del promotor es aumentar considerablemente la actividad catalítica del compuesto derivado del metal de transición, la cinética involucrada en estos sistemas para alcanzar el máximo de actividad depende en gran medida de la combinación de estos tres componentes. Los cocatalizadores típicamente empleados son compuestos organometálicos (ácidos de Lewis) como:  $\text{EtAlCl}_2$ ,  $\text{R}_3\text{AlCl}_2$ ,  $\text{R}_3\text{Al}$  y  $\text{R}_4\text{Sn}$  (R = fenil Ph, metil Me, etil Et, butil Bu); en tanto que los promotores comúnmente empleados son compuestos que contienen átomos de oxígeno como (ROH, ROR,  $\text{O}_2$ ): oxígeno  $\text{O}_2$ , etanol EtOH, fenol, PhOH, etc.

Otros ejemplos de sistemas multicomponentes clásicos son los basados en sales de metales de transición como el  $\text{WCl}_6/\text{EtOH}/\text{EtAlCl}_2$ ,  $\text{WCl}_6/\text{Et}_2\text{O}/\text{R}_4\text{Sn}$ ,  $\text{MoCl}_2(\text{NO})_2(\text{PR}_3)_2/\text{RAlCl}_2$ ,  $\text{ReCl}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  <sup>[48]</sup> Y  $\text{TiCl}_4/\text{AlR}_3$  <sup>[49]</sup> (Ziegler-Natta) lo cuales son relativamente fácil de obtener, pero a la fecha no está muy bien definido cuál es la especie catalíticamente activa, basados en sales de metales de transición.

El desarrollo de catalizadores de un sólo componente ha sido el mayor avance que se ha dado en la metátesis olefínica, ya que con estos sistemas se obtiene mayor selectividad y eficiencia usando condiciones de reacción más suaves en comparación de los sistemas heterogéneos. Adicionalmente, se observó que en estos sistemas se podía estudiar a fondo la relación estructura-actividad, ya que al tener una estructura bien definida y suprimir la presencia de cocatalizadores (ácidos de Lewis) disminuían las variables al momento de elucidar el mecanismo de la metátesis olefínica.

Un catalizador de metátesis bien definido <sup>[50]</sup> es aquel en donde:

1. El complejo en sí, es en esencia semejante a la especie activa en términos del estado de oxidación del metal y la esfera de coordinación del ligante
2. Es lo suficientemente estable como para ser caracterizado utilizando medios espectroscópicos y análisis de rayos X.
3. La reacción con una olefina produce un nuevo alquilideno persistente (propagación de sitios activos).

Es así que, en el diseño de nuevos catalizadores, diversos grupos de investigación observaron que aquellos basados en metales de *transición tardíos* tales como Ru y Os como son menos activos que los catalizadores a base de los metales de *transición tempranos* (como Mo, W); <sup>[51]</sup> sin embargo, comparando ambos, los metales de *transición tardíos* toleran bastante bien a los grupos funcionales polares, incluso a los compuestos próticos tales como el agua. <sup>[52]</sup>

Teniendo lo anterior como antecedente se desarrolló la primera generación de catalizadores complejo alquilidenos de un solo componente y del tipo homogéneo, y estos tenían como átomo central al molibdeno y tungsteno. Figura 5

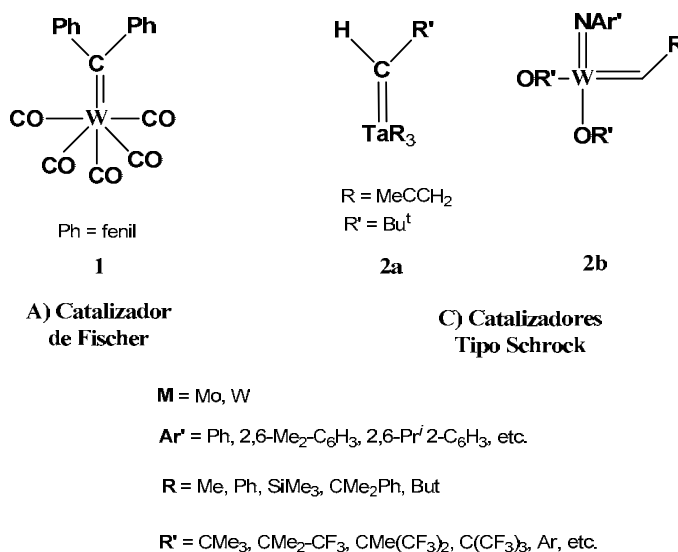


Fig. 5 Catalizadores homogéneos de primera generación

Debido a la naturaleza del carbeno presente en sus estructuras, este tipo catalizadores se clasifican en dos tipos: catalizadores *tipo Schrock* y catalizadores *tipo Fischer*.

### 1.1.4.1 Carbenos

Los carbenos son moléculas con un átomo de carbono neutro dicoordinado, : C(R1)(R2). Generalmente son especies inestables y de vida corta, por lo cual una de las formas de estabilizarlos es coordinarlos a metales de transición <sup>[53]</sup>. El primer carbeno de un metal de transición reportado en la literatura fue sintetizado por Fischer y Maasbol en 1964 <sup>[54]</sup> y se muestra en la Figura 6. Aunque dicho compuesto no exhibió reactividad frente a alquenos, sin duda dio paso a la síntesis de carbenos más activos. De todos los metales de transición, el molibdeno, el tungsteno y el rutenio han sobresalido como elementos claves para la preparación de catalizadores altamente activos y selectivos.

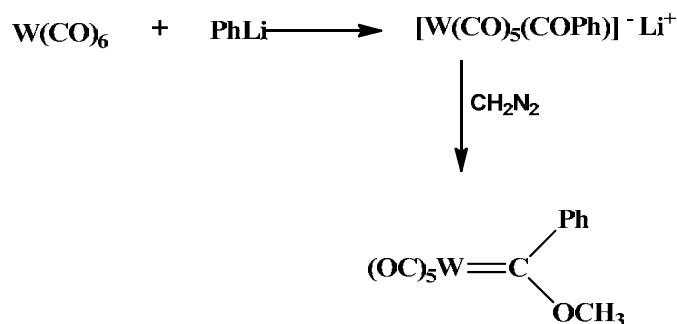


Fig. 6 Síntesis del primer complejo metal carbeno (Fischer)

Los carbenos tipo Fischer presentan un metal, generalmente de los grupos 6-8, en estado de oxidación bajo con ligandos aceptores  $\pi$  y un  $\text{C}\alpha$  (en química de los carbenos, se llama carbono alfa ( $\text{C}\alpha$ ) al carbono unido directamente al metal y suele llamarse también *carbonylo carbénico*.) en estado singlete con sustituyentes donantes  $\pi$  (heteroátomos). En este tipo de carbenos, el  $\text{C}\alpha$  actúa como donante  $\sigma$  al metal y a la vez como aceptor  $\pi$  débil. El esquema de interacción orbital en los carbenos tipo Fischer puede visualizarse dentro del modelo de Dewar-Chatt-Duncanson<sup>[55-56]</sup>, tal y



como se muestra en la Figura 8a. Dicho modelo considera que las interacciones dominantes surgen de la donación  $\sigma$  del ligando al metal, y la retrodonación  $\pi$  del metal al ligando. En conjunto, la densidad electrónica alrededor del  $C\alpha$  es disminuida, dando como resultado una polarización del enlace metal-carbono  $M(\delta^-)=C(\delta^+)$ , lo que da cierto carácter electrofílico al  $C\alpha$  y por tanto será fácilmente atacado por nucleófilos.

En contraste, los carbenos tipo Schrock (carbenos nucleófilos<sup>[57]</sup>) son especies que presentan un enlace de tipo covalente entre un metal con alto estado de oxidación en estado triplete y un  $C\alpha$  también triplete, los ligantes auxiliares unidos a este carbono no son aceptores  $\pi$  y los sustituyentes no son donadores  $\pi$ . figura 7.

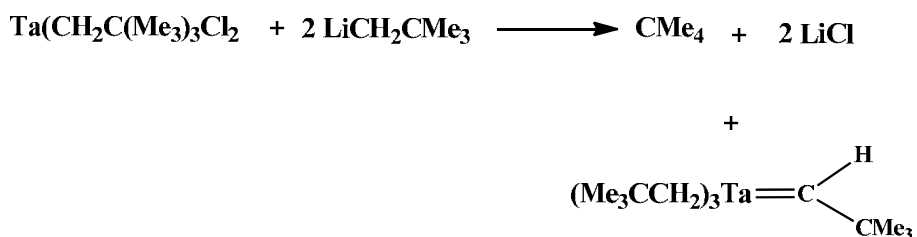


Fig. 7 Síntesis del carbeno tipo Schrock

Cada enlace metal-carbono esta polarizado hacia el carbono,  $M(\delta^+)=C(\delta^-)$ , ya que éste es más electronegativo que el metal. Así pues, en los carbenos tipo Schrock el  $C\alpha$  actúa más como un nucleófilo. La representación de las interacciones orbitales en este tipo de carbenos se muestra en la Figura 8b. A este tipo de complejos se les suele llamar *alquilidenos*, ya que en los carbenos tipo Schrock el  $C\alpha$  está sustituido con grupos alquílicos y no existen interacciones donante-aceptor en el enlace metal carbeno.

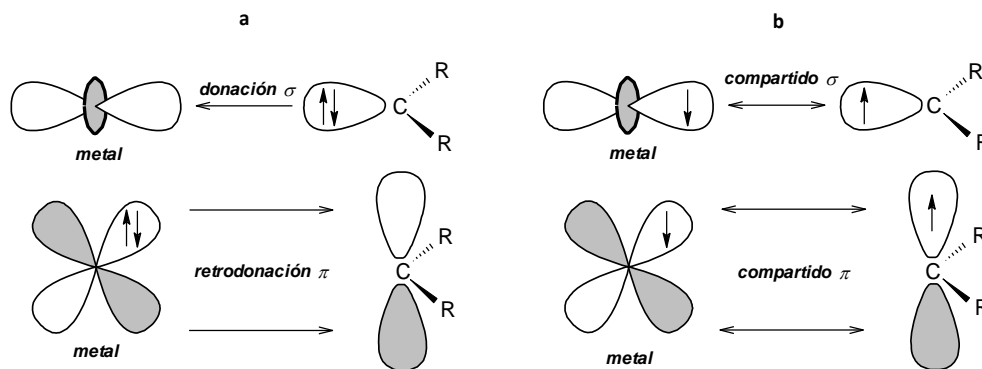


Fig. 8 Interacción de orbitales en a) Carbenos tipo Fischer; b) Carbenos tipo Schrock.

La clasificación de los carbenos como de tipo Fischer o de tipo Schrock, probablemente conceda demasiada atención a sus diferencias y poca importancia a sus semejanzas. Ambos contienen un enlace metal carbono de orden mayor a uno. El carbono del carbeno tiende a aportar electrones, dependiendo del grado de enlace  $\pi$  entre el metal y los sustituyentes del carbono. Algunos complejos de carbenos se encuentran en los extremos de Fischer y de Schrock y en ciertas reacciones se comportan como nucleófilos, mientras que en otras como electrófilos. [58-59]

Entendidas las propiedades generales y los tipos de carbenos existentes, a continuación, se hará una breve revisión de la química de los carbenos usados en metátesis de olefinas.

#### Sistemas catalíticos *tipo Schrock*.

Los catalizadores tipo Schrock a base de Mo y W ayudaron a ampliar el rango de tolerancia a los grupos funcionales y a entender la naturaleza de la transferencia de cadena entre el polímero y la olefina. Se descubrió que los grupos funcionales vecinos desactivan el catalizador, a través de la coordinación o por efectos de polarización y; de esta forma, 2 o más espaciadores metílenos son requeridos entre el doble enlace olefínico y cualquier funcionalidad presente en el agente de transferencia de cadena ATC. [60-61] Particularmente, el catalizador de Schrock a base de Mo (figura 5, 2b) exhibe una alta actividad y permite realizar reacciones con diversas olefinas, la ROMP de

monómeros de alta y baja tensión en el anillo y, reacciones de ciclización de olefinas de lineales (RCM).<sup>[62-63]</sup> Sin embargo, este catalizador presenta algunas limitaciones:

- a-* debido a que su centro metálico presenta una alta afinidad con el oxígeno es extremadamente sensible a la humedad.
- b-* aunque exhibe mayor tolerancia que los sistemas clásicos multicomponentes hacia diversos grupos funcionales, esta tolerancia va de moderada a pobre y el número de sustratos potenciales que pueden ser empleados todavía es reducido.

En general, se ha encontrado que los catalizadores a base de titanio y tungsteno reaccionan preferentemente con cetonas y éteres, por lo que estos catalizadores son preferidos en síntesis orgánicas. A su vez, los catalizadores a base de molibdeno reaccionan con las olefinas, aunque reaccionan fuertemente con aldehídos y otros grupos polares o próticos; como se mencionó anteriormente. En cambio, los catalizadores a base de rutenio reaccionan preferentemente con los dobles enlaces carbono-carbono, por lo que reaccionarán preferentemente con las olefinas y no con los otros grupos funcionales: ácidos, alcoholes, agua, aldehídos, cetonas, ésteres, amidas, etc.<sup>[64]</sup>

El rutenio también ha jugado un papel preponderante en el desarrollo de la metátesis de olefinas. Este es uno de los metales más versátiles de la tabla periódica, aunque en general sus aplicaciones en síntesis orgánica han sido más limitadas comparadas las de metales como el paladio, por ejemplo, dado que su química es más complicada. Aun así, la química del rutenio es muy rica en la cantidad de compuestos que puede formar y sus aplicaciones. La primera evidencia de la participación de compuestos de rutenio en metátesis fue reportada por Giulio Natta y colaboradores en 1965, usando un tricloruro de rutenio para una reacción de polimerización por metátesis de apertura de anillos<sup>[65]</sup>. Este hecho y la propuesta de Chauvin de 1971 condujeron al desarrollo de una familia de catalizadores de rutenio. En 1992 Grubbs *et. al.*, sintetizaron el primer catalizador bien definido a base de rutenio (catalizador **3**, Figura 9)<sup>[66-70]</sup>. Este carbeno fue el primer catalizador de rutenio bien definido y activo en la polimerización de norborneno y en metátesis de dienos. Además, fue el primer catalizador cuya especie activa fue observada durante la polimerización.

A partir de este momento, fueron sintetizados toda una nueva serie de catalizadores a base de este metal (Figura 9).

La serie de catalizadores alquilidenos y alquil-vinilidenos de rutenio mostrados en la figura 9, se caracterizan por ser estables al aire, tener alta selectividad y capacidad para iniciar la metátesis en presencia de agua, alcoholes y ácidos carboxílicos; sin embargo, la mayoría de ellos exhibe menor reactividad que sus homólogos a base de Mo. El catalizador **3** fue sintetizado a partir de sales simples de rutenio empleando 3,3-difenil ciclopropeno como fuente de carbenos (Esquema 10, ruta **a.**) y, polimeriza efectivamente el norborneno en presencia o ausencia de agua o etanol; pero su actividad está limitada a la ROMP de olefinas altamente tensionadas. Sin embargo, ésta situación cambió al realizar un cambio de ligantes trifenilfosfina **Ph**<sub>3</sub> por triciclohexilfosfina **PCy**<sub>3</sub>, es decir, emplear un ligante con un carácter básico, catalizador **4**.<sup>[71]</sup> Así, el catalizador **4** es efectivo en la ROMP de olefinas con alta y baja tensión en el anillo<sup>[72-74]</sup> y fue el primer complejo alquilvinilideno activo en reacciones vía metátesis de olefinas lineales.

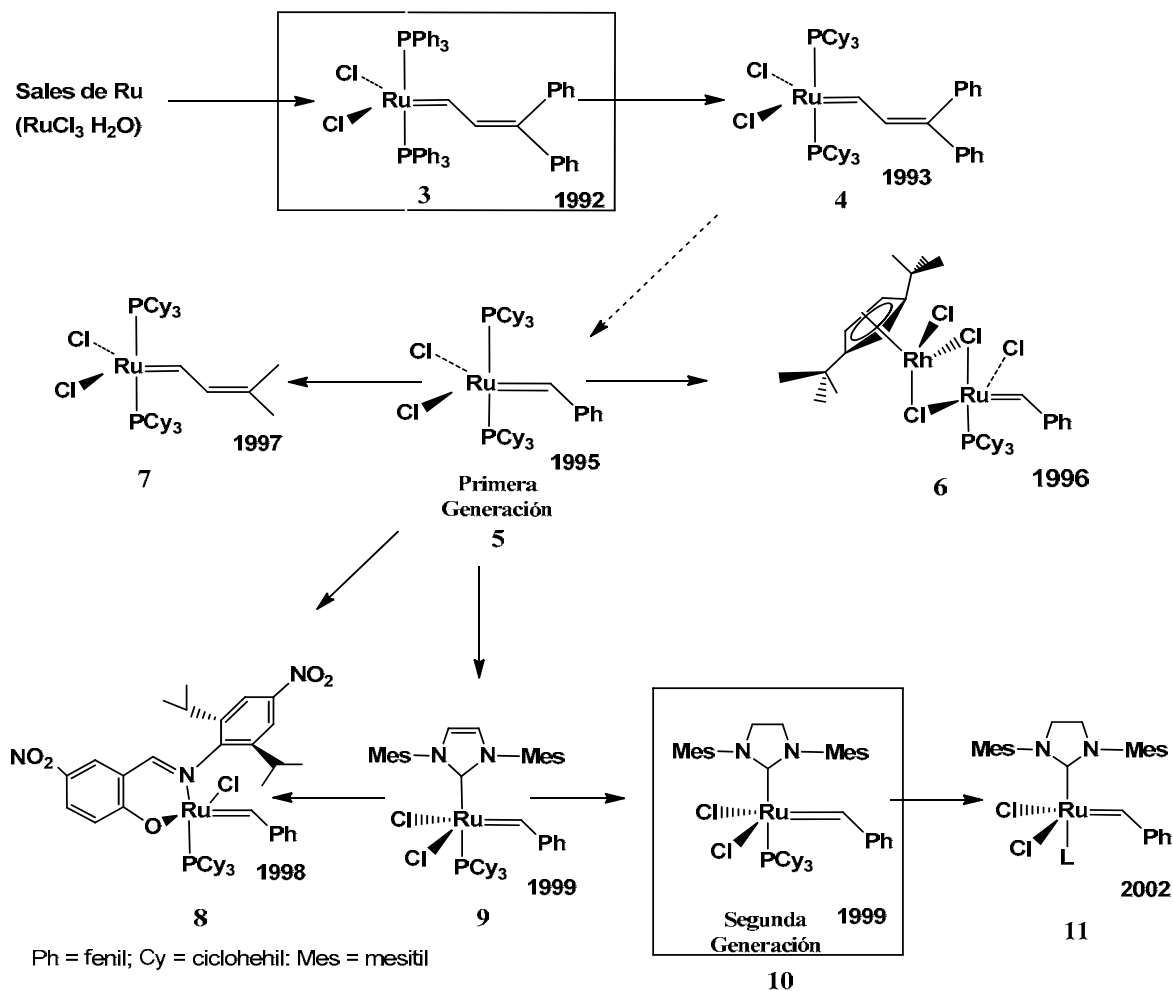


Fig. 9 Catalizadores alquilidenos y alquil-vinilidenos de rutenio.

Por otro lado, una limitante para el uso de los catalizadores **3** y **4** fue su la baja disponibilidad, ocasionada por la dificultad para sintetizar 3,3-difenil ciclopropano; obligando a los investigadores a buscar nuevas rutas de síntesis.

Así, varias rutas de síntesis empleando diversos compuestos como fuente de cabernos fueron investigadas, las más importantes son mostradas en la figura 10. <sup>[75]</sup>

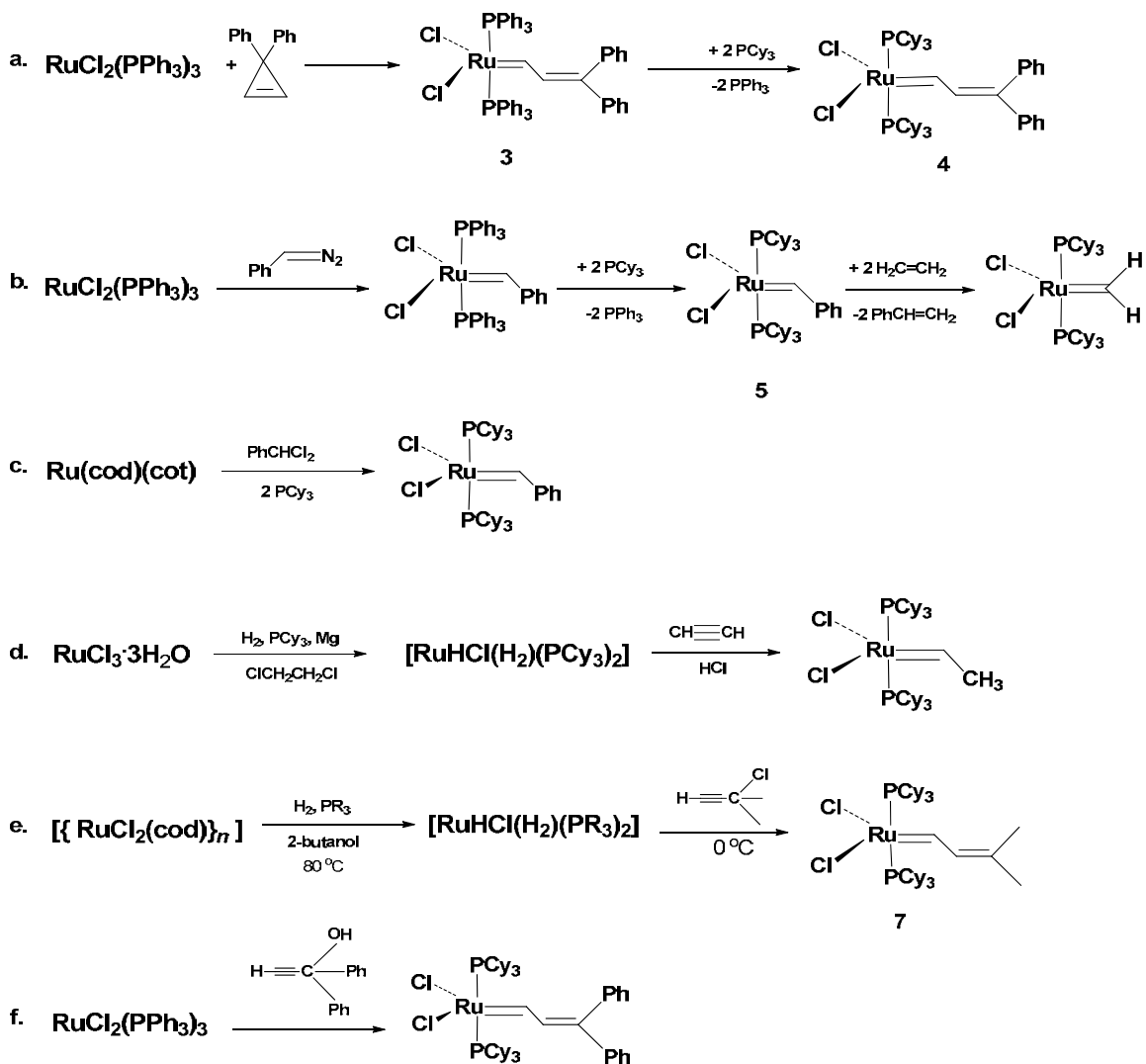


Fig. 10 Síntesis de catalizadores alquilidenos y alquil-vinilidenos de rutenio.

En 1995 fue reportada la síntesis del catalizador **5** conocido como catalizador de Grubbs de la primera generación. La síntesis fue realizada mediante la ruta **b**, (figura 10) empleando fenil diazometano como fuente de carbenos. Esta nueva ruta permitió la síntesis del catalizador **5** a una mayor escala (15kg/semana).<sup>[76]</sup> Sin embargo, surgió un nuevo inconveniente, el uso de diazoalcanos como fuente de carbenos.<sup>[77-79]</sup> Como es sabido los diazocompuestos se caracterizan por su naturaleza peligrosa.<sup>[80]</sup>

El catalizador de Grubbs de la primera generación (catalizador **5**) exhibe una amplia tolerancia a una gran cantidad de grupos funcionales incluyendo ésteres, cetonas, aminas, alcoholes y amidas y, en general, sólo un espaciador metileno es requerido entre el doble enlace olefínico y el grupo funcional. <sup>[72-73, 81-82]</sup> Así, gracias a esta tolerancia puede tenerse una mayor libertad en la elección de la funcionalidad presente el ATC a emplear en la síntesis de oligómeros y polímeros telequéricos.

Por otro lado, partiendo del catalizador de Grubbs de la primera generación (catalizador **5**) fueron sintetizados los catalizadores **6** y **7** y fueron realizados estudios sistemáticos para determinar la influencia de los sustituyentes sobre la actividad catalítica. Dichos trabajos demostraron que de los halógenos (X = Cl, Br, I) el cloro parece ser el sustituyente aniónico óptimo, debido a que el efecto electro-atractor de este grupo es contrarrestado por el efecto electro-donador de las fosfinas. En lo concerniente al ligante fosfina, la tendencia fue a remplazarlo por fosfinas más voluminosas y más básicas. Así, Hermann, *et. al.*, sintetizaron a partir del catalizador **5** un catalizador en el que los dos ligantes fosfinas (PCy<sub>3</sub>) fueron remplazados por dos ligantes N-heterocíclicos (1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno). Sin embargo, comparando su actividad con la de catalizador **5**, no se observaron mejorías, esto se debió a que ambos ligantes N-heterocíclicos se encuentran unidos fuertemente al metal y es difícil su disociación; por lo que se optó por conservar un ligante N-heterocíclico y un ligante más lábil. <sup>[83]</sup> Así, fueron obtenidos los catalizadores **8** – **11**, de los cuales el catalizador **10** es conocido como catalizador de Grubbs de la segunda generación y, ha demostrado ser activo en todo tipo de reacciones de metátesis.

El catalizador de Grubbs de la segunda generación (**10**) además de ser tolerante al oxígeno, la humedad y las impurezas y ser compatible con muchos disolventes y grupos funcionales presentes en monómeros y olefinas, ha demostrado su eficiencia en metátesis de olefinas de alta y baja tensión <sup>[84]</sup> y exhibe una mayor actividad que su homólogo de primera generación, incluso mayor que los catalizadores a base de molibdeno. <sup>[85]</sup> Se ha reportado que éste es más activo para la RCM y ROMP en dos a tres órdenes de magnitud. <sup>[86-87]</sup>

Otro tipo de catalizadores alquilideno de rutenio, sintetizados a partir del catalizador **5**, cambiando los ligantes triciclohexil fosfina por fosfinas con grupos alifáticos voluminosos con sustituyentes sulfonato o amonio (Esquema 8). Estos catalizadores presentan actividad similar al catalizador **6**, pero pueden ser empleados en polimerizaciones vivientes vía ROMP, en agua. <sup>[88]</sup>

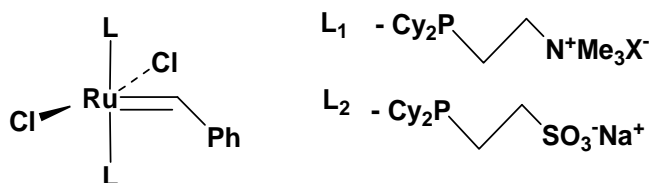


Fig. 11 Complejos alquilidenos de rutenio solubles en agua.

En el año, 1999, el grupo de Amir Hoveyda en el Boston College reportó la síntesis de un nuevo carbeno basado en el catalizador de Grubbs de primera generación, en donde se reemplazó uno de los ligandos fosfina por un ligando estirenil-éter, dando como resultado un metal-carbeno donde el carbeno está sustituido con un ligando tipo benziliden-éter<sup>[89]</sup>, el cual es conocido hoy día como el *catalizador de Grubbs-Hoveyda de primera generación*. (Figura 12a) Este nuevo catalizador mantiene y a veces mejora la actividad y estabilidad del catalizador de Grubbs de primera generación. y da mayor relevancia a uno de los conceptos más importantes de la catálisis homogénea en general: la reciclabilidad. Se ha propuesto que este catalizador puede ser reciclado y recuperado en alta proporción por simple cromatografía de sílica-gel después de la reacción de metátesis en fase homogénea de diversos sustratos. En los experimentos hechos por Hoveyda el catalizador se recuperaba como un sólido homogéneo idéntico al catalizador sintetizado originalmente, y mantenía su actividad catalítica en reacciones subsecuentes. Así pues, ahora no solo es importante alcanzar altos rendimientos en metátesis, sino recuperar el catalizador en aras de lograr procesos más amables con el medio ambiente, dada la toxicidad del rutenio.

Durante el año 2000 el mismo grupo de Hoveyda y el grupo de Blechert, simultáneamente, reportaron la síntesis de un catalizador análogo, pero con un ligando NHC en lugar de la fosfina<sup>[90]</sup>



<sup>91</sup>. A este nuevo carbeno se le ha llamado desde entonces el *catalizador de Grubbs-Hoveyda de segunda generación* (Figura 12b), y ha mostrado una mejor reactividad frente a alquenos deficientes de electrones, tales como acrilonitrilos, alquenos fluorados y otros, así como actividad para formar alquenos trisustituídos. Otras ventajas de este catalizador son su alta estabilidad frente al aire y humedad, y la posibilidad de recuperarlo, al igual que su antecesor de primera generación.

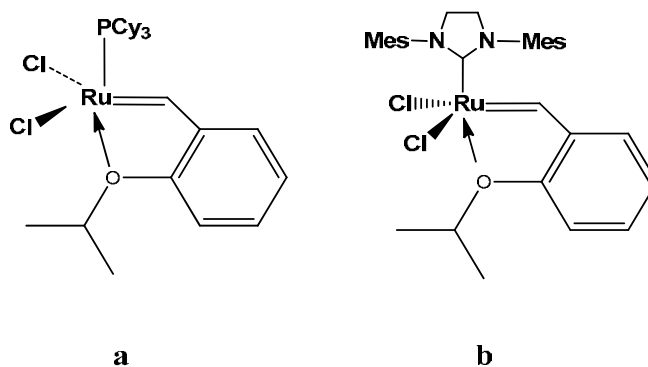


Fig. 12 a) Catalizador Grubbs-Hoveyda 1<sup>a</sup> generación.; b) Catalizador Grubbs-Hoveyda 2<sup>a</sup> generación.

Por otro lado, tanto en nuestro grupo <sup>[92-94]</sup> de investigación, como en un grupo de investigación en Japón; <sup>[95-96]</sup> han sido desarrollados los complejos carbenos vinilidenos de rutenio a través de una novedosa ruta de síntesis, basada en el uso de fenil acetileno y derivados de fenil acetileno como fuente de carbenos. Los complejos carbenos vinilidenos de rutenio han demostrado ser eficientes en la polimerización de derivados de norborneno <sup>[93, 97]</sup> y en la degradación por metátesis vía intra e intermolecular de hule natural. <sup>[92]</sup>

### 1.1.5 Aspectos importantes de la polimerización vía metátesis por apertura de anillo ROMP.

Un ejemplo de polimerización vía metátesis por apertura de anillo (ROMP) se esquematiza en la figura 13, en donde se puede observar detalladamente la etapa de propagación de la reacción. La reacción de metátesis involucra un catalizador del tipo metal-carbeno, identificado como la especie activa del proceso, formado por un metal de transición (W, Ru, V, Cr, Mo, Rh) el cual contiene un sitio vacante para que se efectúe la coordinación de los electrones  $\pi$  del doble enlace de la olefina. Durante la propagación, el doble enlace carbono-carbono del cicloalqueno se coordina al sitio vacante para formar un complejo olefina  $\pi$ -metal, después de esto se lleva a cabo la formación de un intermediario metal-ciclobutano, este intermediario de naturaleza inestable, se rompe para la subsecuente formación de un nuevo carbeno metálico propagante, que garantiza la repetición del proceso [98].

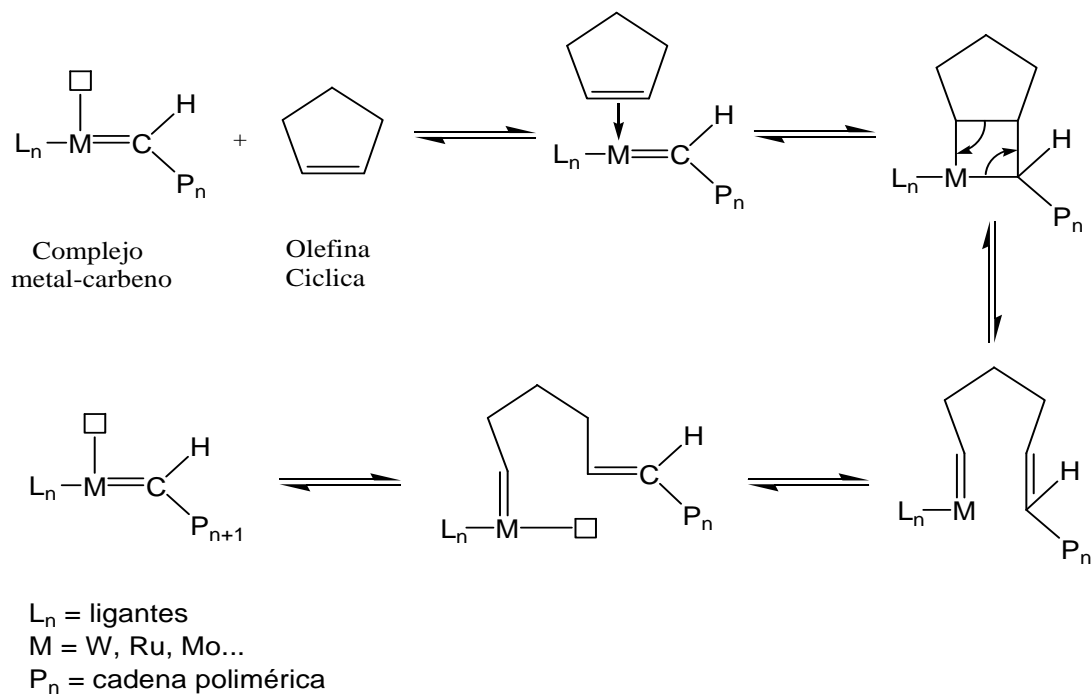


Fig.13 Mecanismo de metátesis por apertura de anillo de una cicloolefina vía metal-ciclobutano

Este proceso de polimerización (ROMP) para alquenos cíclicos tiene las siguientes características:

- a) Este tipo de polimerización es más eficaz en olefinas cíclicas tensionadas, ya que, al liberarse la tensión sobre el anillo, la termodinámica del sistema favorece a los productos de tal forma que monómeros tales como norbornenos<sup>[37,99-100]</sup>, ciclobutenos<sup>[101]</sup>, y barrelenos<sup>[102]</sup> han sido exitosamente polimerizados usando una gran variedad de catalizadores. En contraste, monómeros que poseen relativamente baja tensión como los ciclopentenos son difíciles de polimerizar y solo algunos catalizadores son capaces de realizarlo. En otras palabras, la liberación de la tensión en el anillo del monómero es la mayor fuerza motriz para llevar a cabo la ROMP.
- b) En esta polimerización, factores como la naturaleza química del monómero (por ejemplo el número de átomos en la estructura cíclica) y del catalizador (tipo de metal, ligandos etc.), así como la pureza del disolvente y la presencia de iniciadores, repercuten de manera importante en el transcurso de la reacción, ya que como se mencionó anteriormente, la eficacia en la polimerización está en función de la estructura del monómero, en específico la tensión del anillo. Por otra parte, la concentración del monómero, la temperatura de reacción, el tiempo y la relación de los reactivos son parámetros determinantes que influyen significativamente en la conversión y rendimiento del polímero.
- c) La concentración del monómero es un factor importante ya que gobierna la velocidad de polimerización de la ciclolefina, el peso molecular y el rendimiento del polímero, un parámetro de vital importancia es el de la concentración crítica del monómero<sup>[103]</sup>  $[M]_c$ , la cual se define como la cantidad total de monómero por unidad de volumen que forma productos cíclicos. Si la concentración inicial de monómero  $[M]_0$  es inferior a  $[M]_c$ , solo serán obtenidos oligómeros cíclicos y lineales debido a reacciones de transferencia. Si por el contrario  $[M]_0$  es superior a  $[M]_c$ , entonces será obtenido un polímero lineal de alto peso molecular.

- d) Otro factor importante es la concentración del catalizador, ya que esta determinará el número de centros catalíticos, y, por lo tanto, afectará de manera directa la conversión de monómero a polímero. Un incremento en la concentración del catalizador conduce de manera directa a un incremento en la velocidad de reacción, lo que se traduce finalmente en una disminución del peso molecular.
- e) Termodinámicamente la temperatura es una variable importante en cualquier reacción química, en la ROMP de cicloolefinas el efecto ejercido por este parámetro es fuertemente dependiente del sistema catalítico, el monómero y el disolvente empleados. Cuando la temperatura de reacción se incrementa producirá una disminución del peso molecular como resultado de reacciones secundarias más favorecidas como la transferencia a monómero y reacciones de degradación.
- f) En la ROMP, el producto generalmente consiste de dos partes distintas: una fracción con alto peso molecular (a menudo por arriba de  $10^5$ ) y una fracción de bajo peso molecular (que consiste de una serie de oligómeros cíclicos). Estos datos se han obtenido en las polimerizaciones de cicloolefinas como ciclopenteno <sup>[104-107]</sup>entre otros.
- g) La relación catalizador/monómero que se requiere para alcanzar el equilibrio ó altas conversiones de monómero son extremadamente bajas, del orden de  $10^{-5}$  e inferiores (para los catalizadores de rutenio de segunda generación). Así, la producción simultánea de polímeros de alto peso molecular y oligómeros cíclicos se puede explicar en términos de competencia entre la reacción de propagación (ROMP) y reacciones intramoleculares de acuerdo con el mecanismo vía metal-ciclobutano. Cuando la concentración de monómero es baja, se favorece la formación de oligómeros cíclicos, mientras que a altas concentraciones de monómero se favorece la formación de polímero de alto peso molecular.

Finalmente, en la ROMP el disolvente usado debe ser inerte hacia el catalizador, es decir, no debe desactivarlo, propiciar reacciones secundarias ni mostrar transformación alguna en presencia de ellos, debido a que la humedad, trazas de impurezas y aire puede inhibir el catalizador.

En la siguiente tabla se muestran algunos disolventes recomendados como medio de reacción y otros que se deben de evitar debido a la posible coordinación con el catalizador<sup>[108]</sup>.

Tabla 1. Disolventes recomendados y no recomendados para la reacción de metátesis de olefinas.

Disolventes recomendados (no coordinantes)	Disolventes tolerables (Poco coordinantes)	Disolventes a evitar (fuertemente coordinantes)
Pentano, hexano, heptano	Metanol, alcohol isopropílico	Acetonitrilo
Benceno, tolueno	Acetona	Dimetilsulfóxido (DMSO)
Metil-terbutil éter (MTBE)	Tetrahidrofurano (THF), éter etílico	Dimetilformamida (DMF)
Diclorometano, dicloroetano, clorobenceno	Agua, agua ácida	Piridina
Acetato de etilo, ácido acético, acetato de isopropílico		Aminas libres, agua básica

### 1.1.6 Aplicaciones industriales de la metátesis de olefinas

Desde su descubrimiento la metátesis se ha posicionado como una herramienta poderosa tanto en la química fina de pequeñas moléculas hasta nivel industrial. Especialmente con el desarrollo de los catalizadores de nueva generación, la metátesis se ha extendido a diversos campos de aplicación, a continuación, se hace un breve resumen de ejemplos industriales.

### Proceso HÜLS-VESTENAMERO<sup>[109]</sup>

El polioctenamero, conocido industrialmente bajo el nombre de vestenamero es el producto de la reacción entre el cicloocteno y un catalizador a base de hexacloruro de tungsteno ( $WCl_6$ ). Este polímero ha sido manufacturado desde 1890 por la Chemische Werke Hüls, y actualmente es usado en una gran cantidad de productos dependiendo de su peso molecular, entre las principales aplicaciones está la de agente plastificante y de entrecruzamiento en neumáticos debido a que su viscosidad es inusualmente baja comparada con la de otros elastómeros.

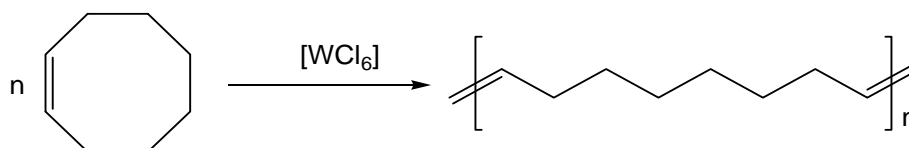


Fig. 14 Proceso Hüls-Vestenamero

### Proceso NORSOREX<sup>[30,109]</sup>

El primer polialquenamero producido a nivel industrial fue el polinorboreneno, manufacturado por la industria francesa Cd Chemie desde 1976 bajo el nombre comercial de norsorex. El polímero se obtiene por ROMP usando un catalizador de tricloruro de rutenio ( $RuCl_3$ ), el polímero resultante se caracteriza por tener un peso molecular alto (arriba de  $3 \times 10^6$ ) y una temperatura vítrea,  $T_g$ , de  $37^\circ C$ . Estas propiedades hacen que sea considerado como un material intermediario entre los elastómeros y los termoplásticos. Su principal aplicación se encuentra en la industria automotriz, aunque es también usado en equipos de oficina y en la actualidad se ha proliferado su uso como agente anticontaminante ya que al tener la habilidad de absorber hidrocarburos comunes puede controlar los derrames de petróleo en mantos acuíferos.

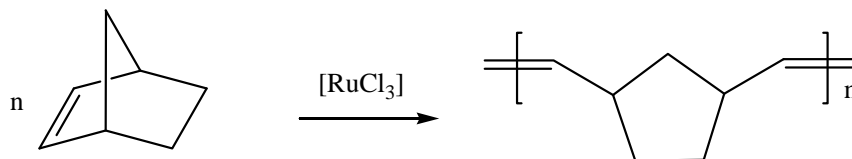


Fig. 15. Proceso Norsorex

*Proceso ZEONEX-ZEONOR* <sup>[30,109]</sup>

El Zeonex es un polímero comercial que ha sido producido desde 1991 por la industria japonesa Nippon Zeon. Este compuesto es sintetizado vía ROMP a partir de monómeros de norborneno y derivados, para posteriormente hidrogenarlo parcial o totalmente, formando polímero amorfo, incoloro y transparente con aplicaciones ópticas tales como prismas en cámaras, lentes y discos compactos.

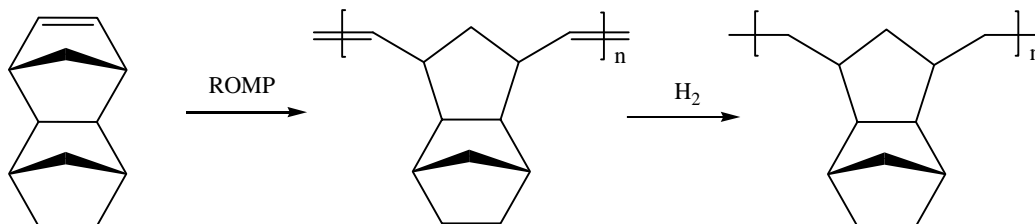


Fig. 16 Proceso Zeonex

Otro polímero también manufacturado por esta industria es el polímero zeonor, este es un copolímero hidrogenado amorfo que se obtiene de manera análoga al zeonex, se comercializa desde 1998 y su uso se ha extendido al campo automotriz y electrónico, la estructura general de este polímero se muestra a continuación:

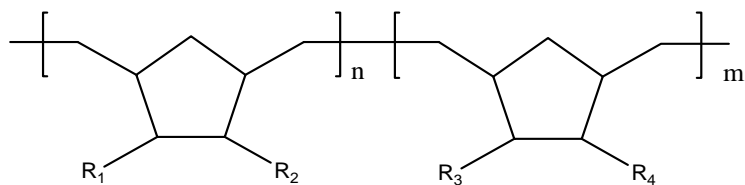


Fig. 17 Estructura del Zeonor

*Proceso POLIPENTANAMERO* <sup>[30,109]</sup>

Otros procesos vía ROMP se desarrollan en Bayer AG (Leverkusen, Alemania) para la producción de *trans* 1,5-Polipentenamero a partir de ciclopenteno (Fig. 8). El polímero es un importante sustituto de hule natural en lo que a la producción de llantas se refiere.

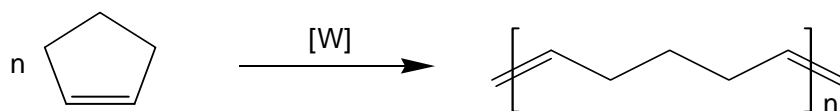


Fig. 18 Proceso *trans*-1,5-Polipentenamero

*Proceso POLI-DICICLOPENTADIENO (PDCP)* <sup>[30,109]</sup>

El polidiciclopentadieno se produce a partir de 1982 por la BF. Goodrich bajo el nombre comercial de Teleno y desde 1984 por la Hércules Inc. con el nombre comercial Metton. Este polialquenamero se caracteriza por poseer un alto módulo y alta resistencia al impacto (un bloque de 1.5 pulgadas puede detener balas de calibre 9mm.) por lo que su campo de aplicación va desde



la industria automotriz hasta la industria militar y últimamente en el sector aeroespacial. Cuando solo sufre la metátesis el anillo del fragmento norborneno se obtiene un polímero lineal, sin embargo, bajo ciertas condiciones es posible que el doble enlace del anillo de ciclopenteno también sufra metátesis, produciendo un polímero ramificado. Éste es un producto duro, rígido y termoestable con el cual pueden fabricarse moldes para diferentes objetos tales como módulos para baños, equipos de jardinería y maquinarias para construcción. También se emplea para fabricar platos de antenas satelitales, componentes de carrocería para vehículos aptos para la nieve y otros objetos que por lo general sean empleados en exteriores

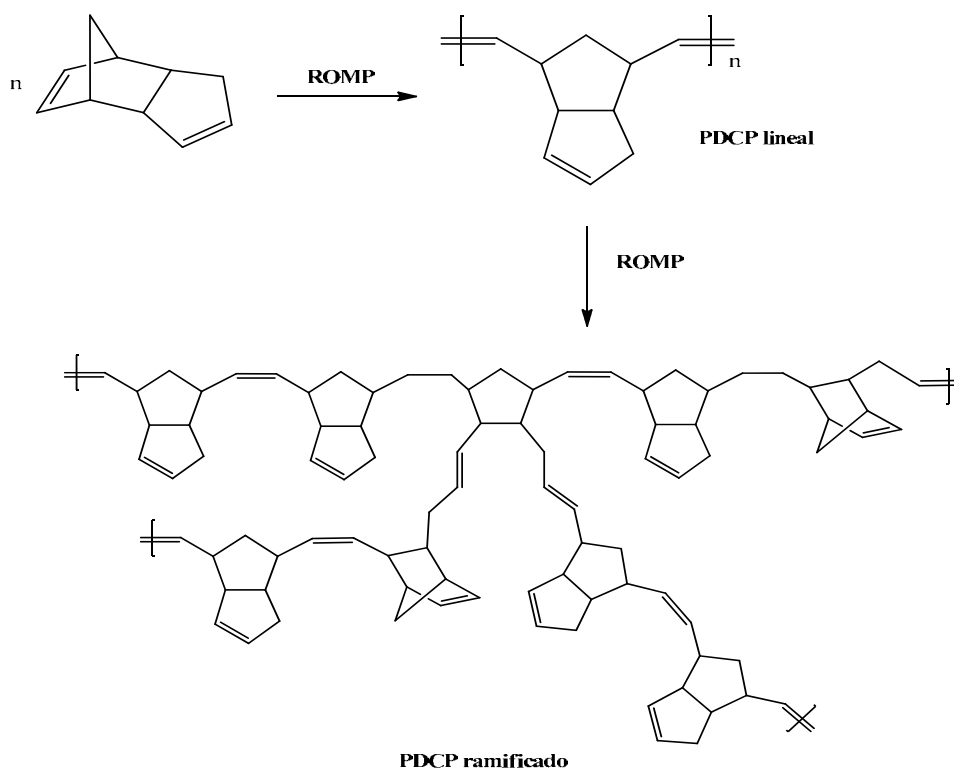


Fig. 19 Obtención de poldiciclopentadieno

### 1.1.7 Química fina

Una de las utilidades de las reacciones de metátesis más explotadas en la actualidad es en la síntesis de moléculas con actividad biológica y con utilidad sintética en la obtención de productos naturales. La síntesis de BILN 2061 (Ciluprevir) es un buen ejemplo de la utilidad de la metátesis de olefinas en química fina. Este producto es el primer inhibidor de la proteasa NS3 del virus de la hepatitis C (HCV) y ha mostrado efecto antiviral en humanos infectados (Figura 20) <sup>[110-113]</sup>. La síntesis se lleva a cabo actualmente en los laboratorios de Boehringer Ingelheim. Otro ejemplo es la síntesis de (+)-8-*epi*-xanthatin, una sesquiterpeno lactona que actúa como inhibidor del crecimiento de la larva de *Drosophila melanogaster* (mosca de la fruta) <sup>[114]</sup> y muestra actividad antimalárica contra *Plasmodium falciparum* <sup>[115]</sup>. También ha mostrado actividad inhibitoria *in vitro* de algunos tumores cultivados en células humanas, tales como A-549 (cáncer de pulmón de células no pequeñas), SK-OV-3 (ovario), SK-MEL-2 (melanoma), XF-498 (sistema nervioso central) y HCT-15 (colon). El último ejemplo es la primera aplicación de la metátesis de eninos a la síntesis total de un producto natural, la (-)-stemoamida, en 1996, por el grupo de Miwako Morien la Universidad Hokkaido <sup>[116-117]</sup>. Éste es un alcaloide policíclico que posee una fuerte actividad insecticida. La síntesis inicia con una reacción de formación de anillo a partir de un enino (molécula con un doble y un triple enlace) precursor, generando una especie dieno bicíclico, que posteriormente se transforma en la (-)-stemoamida.

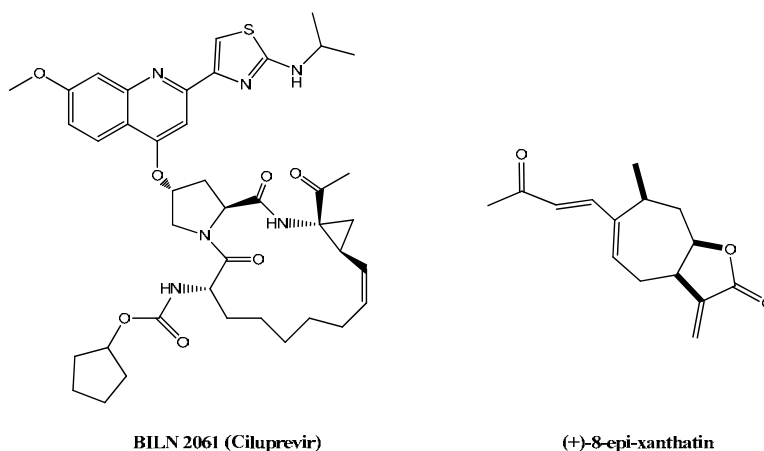


Fig. 20 Compuestos obtenidos usando metátesis olefinica

## 1.2 Membranas de separación de gases

Una membrana es una región material que actúa como barrera entre dos fluidos y que restringe o favorece el movimiento de uno o más componentes de los fluidos a través de ella., el movimiento de estos fluidos siempre está gobernado por una fuerza motriz, por ejemplo, un gradiente de concentración, de presión o de campo eléctrico. En principio, todos los materiales que formen películas suficientemente finas se pueden utilizar como membranas. Esto incluye metales, cristales, cerámicas y polímeros entre otros. El fundamento de la separación dependerá esencialmente de las diferencias en las propiedades físico-químicas de las sustancias implicadas. Algunas de estas propiedades son densidad, solubilidad, volatilidad, geometría molecular, relación carga/masa, entre otras.

Dentro de diversos procesos industriales tales como la extracción y refinación del petróleo, purificación y/o concentración de las corrientes de proceso y embalaje de productos al alto vacío, etc.; se manipulan o se generan productos en estado gaseoso, los cuales representan un reto en términos de tratamiento y purificación. Durante las últimas tres décadas, nuevos hallazgos científicos y avances tecnológicos en la separación de gases basados en el uso de membranas han permitido procesos de separación más sencillos y eficientes, mejorando la relación costo-beneficio.

[118-119]

Típicamente, en un sistema de separación de gases mediante membranas solo se necesitan tres componentes, una bomba que alimente la corriente de gases, el módulo de separación (membranas con configuración geométrica específica) y una bomba de vacío (compresor)<sup>[118]</sup>. El uso de esta tecnología supone menos gastos energéticos, ya que no es requerido ningún cambio de fase para llevar a cabo la separación, como sucede en la captación criogénica del CO<sub>2</sub>.<sup>[120 -121]</sup>

Adicionalmente, el tamaño de los módulos de separación representa una optimización significativa de los espacios utilizados en plantas de proceso y al no presentar partes móviles, su instalación y operación se simplifica enormemente, además dichos módulos no necesitan el agregado de aditivos, por lo que puede ser operada a temperatura ambiente y en forma continua sin necesidad

de ciclos de operación intermitentes como sucede en la separación mediante adsorción con presión (PSA, Pressure Swing Adsorption)<sup>[122]</sup>.

Debido a estas ventajas, esta tecnología de separación ha sido usada con éxito en amplios sectores industriales que van desde la pequeña y mediana escala: separación de hidrógeno, producción de nitrógeno y oxígeno hasta aquellos a gran escala como lo es la purificación del gas natural en la extracción del petróleo <sup>[123-124]</sup>.

### **1.2.1 Datos históricos.**

La permeabilidad a través de membranas, es un proceso que se encuentra presente en gran parte de la naturaleza mediante el transporte de gases y líquidos. Es de tal importancia para los seres vivos, que muchos procesos metabólicos dependen de ello, es por eso que su importancia va más allá de una simple operación unitaria.

Los primeros indicios de la separación de gases usando membranas datan desde hace más de 120 años, pero ha sido solo en las últimas dos décadas donde se ha intensificado su uso como herramienta clave en los procesos de separación. Científicos como John K. Mitchell y Thomas Graham descubrieron que la velocidad a la cual los gases penetraban una membrana es diferente para cada tipo de gas, con lo cual se abrió la posibilidad de utilizar membranas para la separación selectiva de gases <sup>[125-127]</sup>

Uno de los primeros estudios sobre el transporte de gases a través de una membrana fue realizado en 1829 por Tomas Graham, quien observó el proceso de permeación del CO<sub>2</sub> a través de una membrana cuando experimentaba con una vejiga de cerdo <sup>[128]</sup>.

Dos años más tarde, John K Mitchell observó que los gases poseen permeabilidades diferentes al notar que la velocidad en cual se colapsaban los globos inflados con 10 diferentes gases, era distinta, además logro correlacionar de manera correcta la solubilidad y la velocidad de permeación

del CO<sub>2</sub> <sup>[129]</sup>. Por otro lado, en 1855 Adolph Fick establecía una descripción cuantitativa del transporte de masa a través de capas límites, aplicables al transporte de gases en membranas; en la actualidad, estas ecuaciones son conocidas como la primera y segunda ley de Fick de la difusión <sup>[130]</sup>.

En 1866, Graham publicó un artículo que sentaría las bases del transporte de materia a través de membranas <sup>[131]</sup>. En dicho trabajo, se describió por primera vez a una membrana polimérica como un material no poroso en estado de no equilibrio en el cual, el proceso de permeación de un gas sigue un mecanismo de solución-difusión. En la actualidad, este mecanismo representa una herramienta fundamental en el análisis de los fenómenos de transporte de masa a través de membranas poliméricas densas. Graham también demostró que al incrementar la temperatura se incrementaba la permeabilidad del gas y por el contrario la solubilidad de este disminuía y predijo que era posible separar el enriquecimiento de oxígeno mediante el uso de membranas de hule natural.

Posteriormente, en 1879 Sigmund Von Wroblewski cuantificó el modelo de Graham describiendo al coeficiente de permeabilidad como el producto entre los coeficientes de solubilidad y de difusión <sup>[132]</sup>. Por otro lado, en 1909 Martin Knudsen reportaba un caso específico de difusión en materiales porosos (de 2 a 50 nm tamaño de poro). El cual está basado en la colisión de las moléculas del gas que penetra con las paredes de los poros presentes en la estructura de las membranas, a este tipo de difusión se le conoce como difusión Knudsen <sup>[133]</sup>

En 1929 Daynes H. A. reportó el método del tiempo de retardo para evaluar el coeficiente de difusión. En este artículo presentó una expresión matemática usando la segunda ley de Fick de la difusión, el coeficiente se obtiene por extrapolación hacia el régimen permanente. Además, demostró que era imposible evaluar los coeficientes de solubilidad y difusión en un mismo experimento de permeación en estado estacionario <sup>[134]</sup>. Por otro lado, Richard M. Barrer publicó un artículo en 1939 donde demostró que la ecuación de Arrhenius podía aplicarse a la

permeabilidad y difusión de gases en función de la temperatura y por lo tanto existía una energía de activación asociada <sup>[135]</sup>.

En el periodo comprendido entre 1940 a 1950 diversas contribuciones hechas por van Amerongen<sup>[136]</sup>, Stern<sup>[137]</sup> y Meares <sup>[138]</sup> ayudaron a consolidar la teoría moderna de la permeación de gases a través de membranas.

A pesar de todo, no fue sino hasta después de 160 años que la visión de Graham acerca de la separación de gases usando membranas se tornara en una realidad en el sector industrial.

En 1969, Du Pont Company desarrolló el primer módulo comercial constituido por membranas poliméricas a base de fibras de poliéster. Este producto, comercializado bajo el nombre de *Permeasep*, fue diseñado para la separación de H<sub>2</sub> y He de una mezcla de gas natural <sup>[139]</sup>. Al mismo tiempo, en Shiprock, Nuevo México, Union Carbide corp. realizó pruebas a gran escala para recuperar Helio proveniente del gas natural, el cual presenta hasta un 5% de He <sup>[140]</sup>.

En 1977, Monsanto Co. establece el primer módulo comercial en planta de proceso, diseñado para separar H<sub>2</sub> a gran escala. Dicho modulo, desarrollado y manufacturado por ellos mismos bajo el nombre de “Prism”, constaba de polidimetilsiloxano (PDMS) y fibras de polisulfona. Por otra parte, en 1983, empresas como Cynara, Separex y Grace Membranes Systems producían membranas para la separación de CO<sub>2</sub> proveniente del metano en el gas natural <sup>[118]</sup>. En 1985 Dow Chemical Corp. desarrolló “Generon”, un módulo de separación a base de membranas hechas de polisulfonas, capaz de separar nitrógeno con alta pureza (98 - 99%).

En la actualidad, el uso de membranas para la separación de gases ha tenido un gran auge, prueba de ello es el número creciente de literatura científica relacionada al respecto. Además, esta tecnología evoluciona constantemente, lo que asegura su aplicación por las próximas décadas, ya que, en la búsqueda de tecnologías limpias y economías sostenibles, el uso de membranas

impactará significativamente en este aspecto, puesto que su implementación contribuye significativamente a disminuir la huella de carbono de los procesos en los que se utilizan.

## **1.2.2 Membranas Poliméricas**

Dentro de las aplicaciones más prometedoras para los polímeros se encuentra la formación de membranas para purificar y /o separar una sustancia de otra, las membranas hechas a base de materiales poliméricos, constituyen el campo más amplio y desarrollado de este tipo de tecnología de separación, desde el punto de vista de volumen de fabricación, hasta el campo de las aplicaciones posibles <sup>[141]</sup>.

Existen dos grandes divisiones que clasifican a las membranas usadas en la separación de gases, las membranas denominadas *porosas* y las membranas *no porosas* o *densas*.

### **1.2.2.1 Membranas porosas.**

Este tipo de membranas tienen una gran popularidad en una amplia gama de aplicaciones científicas y tecnológicas <sup>[142-144]</sup>. Para este tipo de membranas, es la estructura porosa y no la naturaleza del polímero lo que determina el tipo de transporte y el grado de selectividad ejercido. Los parámetros estructurales más importantes en estos materiales son: la medida, distribución y geometría de los poros. Con base en el tamaño de estos últimos, y de acuerdo con la IUPAC las membranas porosas pueden ser clasificadas en: microporosas si sus poros son menores a 2 nm, mesoporosas si son mayores a 2 nm y menores a 50 nm, y macroporosas si sus poros son mayores a 50 nm.

En este tipo de membranas se pueden identificar diferentes mecanismos de transporte, como el tamizado molecular, flujo convectivo y la difusión Knudsen <sup>[145]</sup>., en este último, y de acuerdo a la teoría cinética de los gases, el camino libre descrito por la molécula que se difunde puede ser comparable o más grande que el tamaño de poro en la membrana, por lo tanto, las colisiones entre las moléculas de gas son menos frecuentes que las colisiones generadas con la pared. De tal manera

que solo las moléculas que posean un tamaño más pequeño en la mezcla gaseosa tendrán el paso libre a través del poro de la membrana.

Por otro lado, el factor de separación en este tipo de difusión está relacionado con el inverso de la raíz cuadrada de los pesos moleculares de los gases a separar, debido a esto la difusión Knudsen puede ser considerada como el mecanismo predominante en el transporte de gases de bajo peso molecular como el nitrógeno y helio. En consecuencia, este tipo de membranas presentan bajas selectividades, lo que hace que disminuya el interés comercial hacia ellas.

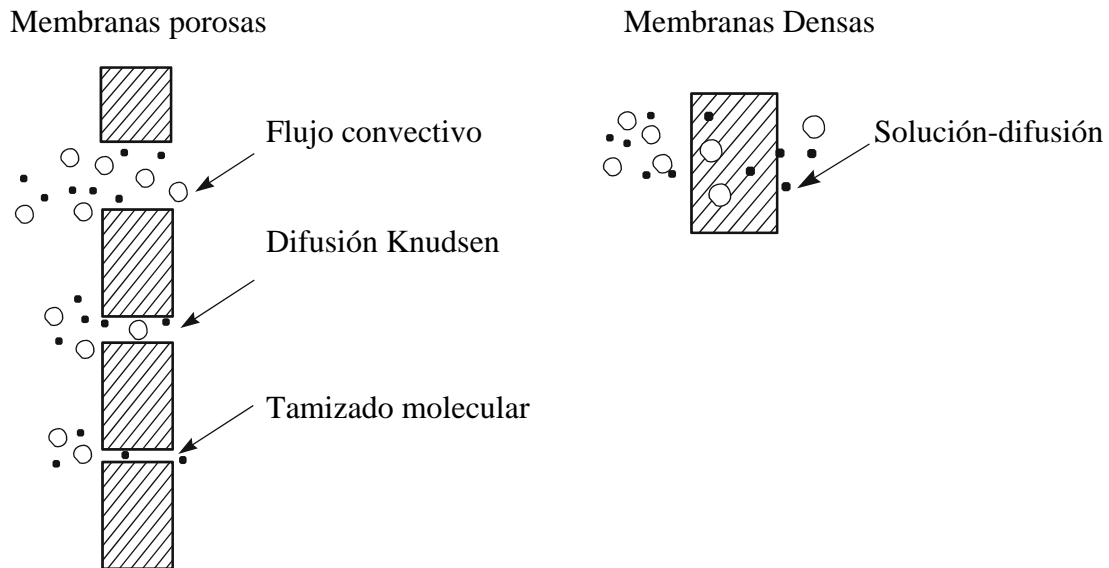


Fig 21 Representación de los principales mecanismos de separación de gases a través de membranas porosas (flujo convectivo, difusión Knudsen y tamizado molecular) y no porosas (solución-difusión).

Generalmente estas membranas se utilizan para procesos de nanofiltración, microfiltración y ultrafiltración [146]



### **1.2.2.2 Membranas No porosas (Densas)**

El carácter no poroso de una membrana se lo otorga el material polimérico del que está hecha ya que en su estructura las cadenas poliméricas impiden que haya dominios (túneles) fijos dentro del material, por el contrario, estos dominios son discontinuos y transitorios consecuencia del movimiento térmico de las cadenas poliméricas. Debido a esto, la naturaleza del polímero es el aspecto fundamental que rige el transporte de gases en este tipo de membranas, ya que propiedades como la solubilidad y difusión dependen fundamentalmente del tipo del material de la membrana, de la naturaleza de los gases en contacto y de las posibles interacciones que pueden tener lugar.

El proceso de transporte de gases en este tipo de membranas está basado en el concepto de Solución-Difusión <sup>[147]</sup>, en este modelo se postula que la permeación de gases en membranas poliméricas no densas se constituye por tres fenómenos físicos, el primero implica la disolución del gas en la matriz polimérica, el segundo la difusión que existe a través de la membrana y el tercero la desorción en la otra cara de la misma. (figura 21)

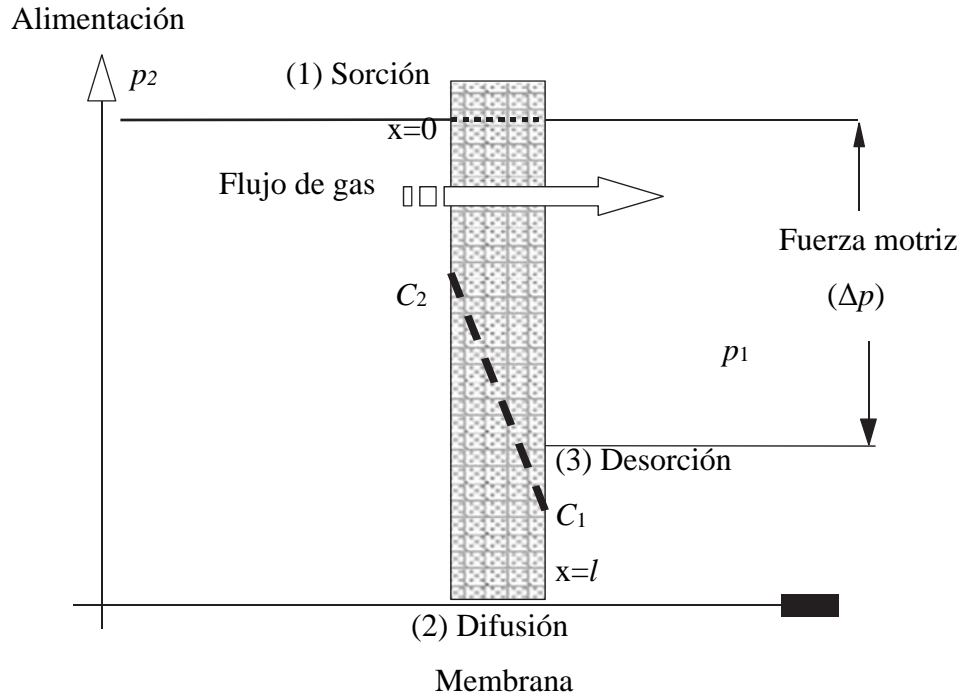


Fig. 22.- Transporte de gas a través de una membrana densa usando presión como fuerza motriz, las moléculas de gas se disuelven en la matriz polimérica, se difunden a través de la membrana y se desorben al otro extremo de esta.  $p_1$ = presión al inicio ( $x=0$ ),  $p_2$ =presión a la salida ( $x=l$ ),  $C_1$ = concentración de gas inicial,  $C_2$ = concentración de gas final, generalmente  $p_2 > p_1$

El modelo de transporte en este tipo de membranas se obtiene usando la primera ley de Fick de la difusión y la relación de permeabilidad de Von Wroblewsky<sup>[123]</sup>:

$$N = \left( \frac{-D_{loc}}{1-w} \right) \left( \frac{dC}{dx} \right)$$

$$N = P \left( \frac{\Delta p}{l} \right)$$

Donde:  $N$ = Flujo de gas

$C$  = Concentración del gas

$x$  = distancia a través de la membrana

$w$  = fracción de masa del gas en el polímero

$D_{loc}$  = Coeficiente de difusión binario del gas en el polímero

$P$  = coeficiente de permeabilidad

Resolviendo la ecuación diferencial a lo largo de toda la membrana (para  $x=0$  y  $x=l$ ), nos queda:

$$N = \frac{1}{l} \int_{C_1}^{C_2} \frac{-D_{loc}}{1-w} dC$$

Donde  $C_1$  y  $C_2$  son las concentraciones de gas a la entrada y la salida de la membrana, las cuales están en equilibrio con las presiones  $p_1$  y  $p_2$  respectivamente.

Definiendo el coeficiente de difusión promedio tenemos:

$$D = \frac{1}{C_2 - C_1} \int_{C_1}^{C_2} \frac{-D_{loc}}{1-w} dC$$

Sustituyendo:

$$N = \frac{C_2 - C_1}{l} D$$

Usando la definición de Von Wroblewsky de la permeabilidad tenemos:

$$P = \frac{C_2 - C_1}{p_2 - p_1} D$$

Debido a que la presión en el punto  $x=0$ , (entrada del gas en la membrana) es más grande que en el punto  $x=l$  (salida del gas en la membrana), la ecuación puede simplificarse despreciando los términos  $p_1$  y  $C_1$ , simplificando:

$$P = \frac{C_2}{p_2} D$$

Recordando que la sorción o solubilidad ( $S$ ) de gases a través de polímeros está definida por la ley de Henry en condiciones isotérmicas:

$$S = \frac{C}{p}$$

Finalmente sustituyendo en la ecuación de permeabilidad:

$$P = SD$$

En este modelo, el coeficiente de permeabilidad depende de dos factores: un término termodinámico, coeficiente de solubilidad  $S$ , el cual caracteriza el número de moléculas gaseosas disueltas en la matriz polimérica y un término cinético, coeficiente de difusión  $D$ , que describe la movilidad de las moléculas de gas a través de la membrana polimérica. Analizando la dependencia de la permeabilidad con la solubilidad y la difusión se puede observar que valores altos de permeabilidad corresponden a valores altos en el coeficiente  $S$ , en el coeficiente  $D$  o en ambos. Esto se ejemplifica en gases como el H y el He, los cuales presentan una alta permeabilidad a consecuencia del alto valor en sus coeficientes de difusión, caso contrario son los gases altamente solubles como el CO<sub>2</sub> en donde su alta permeabilidad es consecuencia del alto valor del coeficiente de solubilidad, y un caso especial, se encuentra presente en gases como el H<sub>2</sub>O en donde ambos coeficientes ( $S$  y  $D$ ) exhiben grandes magnitudes y por lo tanto altos valores en la permeabilidad.

Resolviendo el caso particular de la ecuación de difusión, considerando el estado estacionario y suponiendo el comportamiento ideal de gas a través de la membrana se obtiene<sup>[148]</sup>:

$$P = \frac{273}{76} \cdot \left( \frac{V_1 l}{ATp_2} \right) \cdot \left( \frac{dp_1}{dt} \right)$$

Donde  $V_1$  es el volumen de la cámara de baja presión en  $\text{cm}^3$ ,  $A$  es el área de la membrana en  $\text{cm}^2$ ,  $T$  es la temperatura del proceso en K,  $l$  es el espesor de la membrana en cm y  $dp_1/dt$  es el cambio de presión del gas permeado a través de la membrana por unidad de tiempo, medido en cm Hg/min y los factores numéricos provienen de realizar los cambios de unidades.

En el sistema internacional de unidades el coeficiente de permeabilidad,  $P$ , esta expresado en las siguientes unidades

$$P = \text{mol} \cdot (\text{m}^2 \text{ s Pa})$$

Sin embargo, la unidad más usada para el coeficiente de permeabilidad es el barrer y está definida como:

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

Los valores de permeabilidad de gases usualmente utilizados en membranas poliméricas presentan un intervalo de más de siete ordenes de magnitud desde  $10^{-3}$  a  $10^4$  barrer o más.

### 1.2.2.3 Coeficiente de Difusión:

Como se ha mencionado anteriormente, la difusión de las moléculas gaseosas a través de membranas poliméricas densas está basada en la ley de Fick (ecuación X) y generalmente su coeficiente es determinado en el estado transitorio (2ª ley de Fick) que precede al régimen permanente en un experimento de permeación. A este procedimiento se le conoce comúnmente como el método del tiempo de retardo o time lag<sup>[149]</sup>,  $\theta$ , y este se relaciona con la difusión mediante la ecuación<sup>[150-151]</sup>

$$D = \frac{l^2}{6\theta}$$

Donde

$D$  = Es el coeficiente de difusión o difusividad en  $\text{cm}^2/\text{s}$

$l$  = Espesor de la membrana en  $\text{cm}^2$

$\theta$  = Tiempo de retardo en s.

El coeficiente de difusión depende tanto de las propiedades del gas como son: el tamaño y la geometría molecular, así como propiedades de la matriz polimérica tales como la densidad de empaquetamiento, flexibilidad y relajación de las cadenas poliméricas.

#### **1.2.2.4 Coeficiente de solubilidad**

En polímeros vítreos (donde su  $T$  de operación está por debajo de su  $T_g$ ), se ha observado<sup>[152]</sup> que existe una segunda forma de sorción implicada en el mecanismo básico de solución-difusión. Este es descrito como el modelo dual de sorción<sup>[153]</sup>, el cual conceptualiza al polímero como una matriz continua que contiene microhuecos originado por el estado termodinámico de no equilibrio (característico de los polímeros vítreos). Con base en esto se considera que existen dos modos concurrentes de sorción: uno el cual obedece a la ley de Henry y se da en la fase continua, y otro, que obedece a la ley de Langmiur donde los microhuecos o la fase discontinua actúan como sitios activos que produce la inmovilización de las moléculas penetrantes<sup>[151]</sup>. En la práctica se ha encontrado que el transporte de gases a través de membranas hechas de polietileno lineal de baja densidad se puede interpretar en términos del modelo dual de sorción<sup>[154-155]</sup>. Así la sorción en el modelo dual esta dado como:

$$S = K_D + \frac{bC'_H}{1 + bp}$$

Donde

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

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

$b$  = Constante de afinidad en  $\text{cmHg}^{-1}$

$C'_H$  = Capacidad de sorción de Langmiur en  $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3(\text{polímero})\text{cmHg}$

$p$  = Presión del gas alimentado en la cámara de alta presión en  $\text{cmHg}$

Otra variable de gran importancia es el denominado factor de separación  $\alpha_{AB}^*$  (o selectividad o permeoselectividad) el cual es una característica específica de la separación del gas en la membrana y se define para un sistema de gases binario como:

$$\alpha_{AB}^* = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B}$$

Donde  $y_A$  y  $y_B$  son las fracciones mol de los componentes  $A$  y  $B$  en mezcla gaseosa en la salida (permeado) o lado de baja presión  $x=l$  (Fig. 21) y  $x_A$  y  $x_B$  son las correspondientes fracciones mol a la entrada o lado de alta presión  $x=0$  (Fig. 21). Reescribiendo en la ecuación en términos del flujo del permeado en el estado estacionario y la fracción molar se tiene:

$$\alpha_{AB}^* = \frac{N_A/N_B}{x_A/x_B} = \left(\frac{P_A}{P_B}\right) \left(\frac{p_2 - p_1 \left(\frac{y_A}{x_A}\right)}{p_2 - p_1 \left(\frac{y_B}{x_B}\right)}\right)$$

Donde  $p_2$  y  $p_1$  son las presiones del gas a la entrada y salida de la membrana respectivamente.

Esta expresión pone de manifiesto que el factor de separación de una membrana no solo depende de las propiedades del sistema gas-polímero, sino que también en parámetros del proceso de separación tales como las magnitudes de las presiones de entrada y salida, y la composición de cada corriente de proceso <sup>[156]</sup>. Cuando la presión en la entrada a la membrana es mucho mayor

que en la salida, es decir cuando  $p_2 \gg p_1 y_A/x_A$  y  $p_2 \gg p_1 y_B/x_B$  la ecuación se simplifica y se obtiene el factor de separación ideal:

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B}$$

Donde  $P_A$  y  $P_B$  son los coeficientes de los gases  $A$  y  $B$  respectivamente. Usualmente, al gas más permeable se le designa la letra  $A$ , de tal manera que  $\alpha_{A/B} > 1$ . La selectividad ideal (o factor de separación ideal) de una membrana, se calcula a partir de la comparación del valor de las permeabilidades de dos gases medidos bajo condiciones similares, de tal manera que la selectividad de la membrana  $\alpha_{AB}$  es una relación entre sus permeabilidades individuales y por lo tanto se puede expresar en términos de la difusión y la solubilidad de cada gas, lo que representa las características de la separación del polímero basado en el comportamiento cinético y termodinámico de los gases en su trayecto a través de la matriz polimérica.

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B} = \left(\frac{D_A}{D_B}\right) \cdot \left(\frac{S_A}{S_B}\right)$$

Basado solo en la permeación experimental del gas, la selectividad ideal es utilizada para parametrizar el funcionamiento de la separación de la membrana para cualquier par de gases. Usualmente, para resultados experimentales se requiere estimar la selectividad a través de gases puros.

#### 1.2.2.4 Volumen libre

El volumen total de polímero está dado por la suma del volumen ocupado de van der Waals y el volumen libre. El volumen de van der Waals varía muy poco con la disminución de la temperatura. Sin embargo, el volumen total específico disminuye significativamente cuando se tiene un decremento en la temperatura debido a la disminución de los movimientos rotacionales, torsionales y vibracionales de las cadenas poliméricas, puesto que por debajo de la temperatura de transición vítrea estos movimientos se congelan.



La diferencia entre el volumen específico hipotéticamente extrapolado de polímeros elásticos por arriba de su  $T_g$  y el actual volumen específico de los polímeros amorfos por debajo de su  $T_g$  se conoce como volumen libre no-relajado. El volumen libre de polímero, refleja que tan abierta esta la matriz polimérica. Este volumen libre puede ser determinado por el método de contribución de grupos<sup>[157-158]</sup>.

#### 1.2.2.5 Efectos sobre los coeficientes de transporte

Todos los procesos de transporte de gases a través de membranas están condicionados por el estado físico de esta, ya sea cuando se opera por encima o por debajo de la temperatura de transición vítrea o  $T_g$ , dichos estados pueden ser:

*Viscoelástico*, cuando la temperatura de operación está por encima de la temperatura de transición vítrea.

*Vítreo*, cuando la temperatura de operación está por debajo de la temperatura vítrea.

*Semicristalino*, cuando la matriz polimérica contiene dominios claramente definidos como amorfo o cristalino.

Las membranas de polímeros viscoelásticos tienen propiedades asociadas al libre movimiento de las cadenas poliméricas, este movimiento ocasiona la formación de huecos no permanentes en la estructura, a través de los cuales las moléculas de gas se difunden fácilmente, por lo tanto, la solubilidad más que la difusión es el factor que controla la permeoselectividad en este tipo de membranas<sup>[159]</sup>. En el caso de las membranas semicristalinas, es conocido que las regiones cristalinas en estos materiales son impermeables al transporte de gases por lo que el porcentaje de cristalinidad afecta de manera muy marcada a la permeabilidad.

Por otra parte, los polímeros vítreos que contienen grupos voluminosos en sus estructuras generan cavidades que facilitan la permeabilidad del gas sin comprometer de manera negativa la permeoselectividad. Estos polímeros poseen altas temperaturas de transición vítrea ( $< 200^\circ\text{C}$ ) por lo que se asegura que a la temperatura de operación los procesos de envejecimiento que pudieran afectar el transporte de gases son mínimos., Dentro de los polímeros usados en la separación de

gases se encuentran a los policarbonatos, polisulfonas poliimidadas y polieterimidadas [160-163]. En el estado vítreo, el coeficiente de solubilidad es una función decreciente de la presión, lo cual está determinado por el modelo dual de sorción.

Las características de las moléculas penetrantes de gas también influyen en los valores de los coeficientes de transporte. Como se ha mencionado anteriormente, el coeficiente de solubilidad es un factor termodinámico relacionado con las interacciones específicas entre las moléculas de gas y polímero. Por lo tanto, una alta condensabilidad del gas penetrante, una mayor cantidad de volumen libre e interacciones fuertes entre el gas penetrante y los grupos funcionales de la matriz polimérica darán como resultado un incremento en la magnitud en el coeficiente de solubilidad.

Por otro lado, las diversas propiedades del gas penetrante afectan el coeficiente de difusión de diferentes formas. Partículas de gran tamaño tienen mayor dificultad para moverse, en comparación con las partículas más pequeñas, y por tanto mientras mayor sea el tamaño de la partícula, menor será el coeficiente de difusión. Otra característica importante es la forma del gas, el cual también influye sobre el coeficiente de difusión. En el caso de moléculas lineales como CO<sub>2</sub>, la difusión es mayor que para moléculas esféricas como CH<sub>4</sub>, debido a la habilidad de difundir a través del eje lineal.

Los coeficientes de transporte se ven fuertemente influenciados con la temperatura, los efectos sobre el coeficiente de solubilidad y difusión muestran tendencias opuestas. Normalmente, para la sorción del gas, la solubilidad disminuye con el aumento de T [164] en contraste la difusión aumenta. La dependencia de la solubilidad con la temperatura puede expresarse mediante la relación de Van't Hoff [165]:

$$S = S_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_s}{RT}\right)$$

Donde  $\Delta H_s$  es el calor de sorción y  $S_0$  es el factor pre-exponencial.

Dado que la difusión del gas se considera un proceso térmicamente activado, debido al movimiento molecular del gas a través de la membrana, se puede expresar la dependencia de la temperatura en términos de la relación de Arrhenius <sup>[165]</sup>.

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right)$$

Donde  $E_d$  es la energía de activación del proceso de difusión y  $D_0$  es el factor pre-exponencial. Combinando las ecuaciones de la dependencia con la temperatura de los coeficientes de solubilidad y difusión se obtiene la relación de la permeabilidad <sup>[165]</sup>:

$$P = P_0 \exp\left(\frac{-E_p}{RT}\right)$$

Donde  $E_p$  es la energía de activación del proceso de permeación y su valor es la suma de  $E_d + \Delta H_s$ , la magnitud de  $E_p$  es diferente cuando se está por encima y por debajo de la Tg del polímero.

### 1.2.2.6 Relaciones estructura-propiedades

Dentro de la investigación y desarrollo de las membranas para la separación de gases, se han generado un gran número de datos correspondientes a la permeación, difusión y solución de gases en diferentes tipos de polímeros, tanto elastoméricos como vítreos <sup>[166-168]</sup>. Estudios basados en la modificación sistemática de la estructura polimérica (modificación de grupos pedantes y/o modificaciones en la cadena principal) han dado como resultado correlaciones entre la estructura química de la unidad repetitiva del polímero y los parámetros de transporte de gases.

#### *Polímeros elastoméricos.*

Algunos de los polímeros elastoméricos más estudiados en el transporte de gases son los polisiloxanos con diferentes grupos pendants (figura23) unidos a el átomo de Si. Dichos estudios

han demostrado que cuando el tamaño del grupo lateral se incrementa, la cadena polimérica se vuelve menos flexible, esto también provoca que su temperatura de transición vítrea aumente y su permeabilidad disminuya, como se muestra en la tabla 2

Tabla 2. Coeficientes de permeabilidad  $P$ , del polisiloxano con diferentes grupos laterales <sup>[169]</sup>.

$R_1$	$R_2$	Tg, K	$P, ^1\text{Barrer}$		
			CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	150	4570	1450	8580
CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	153	1520	531	2950
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CF <sub>3</sub>	203	1214	201	584
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	245	226	36	139

$$^1\text{Barrer} = 1 \times 10^{-10} (\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}) \cdot (\text{cm}^2\text{scmHg})$$

Por otro lado, si se modifica la estructura en la cadena principal, variando la flexibilidad de esta y manteniendo los grupos pendants intactos (figura 23), se obtienen cambios dramáticos en la permeabilidad del polímero, los valores son mostrados en la tabla 3

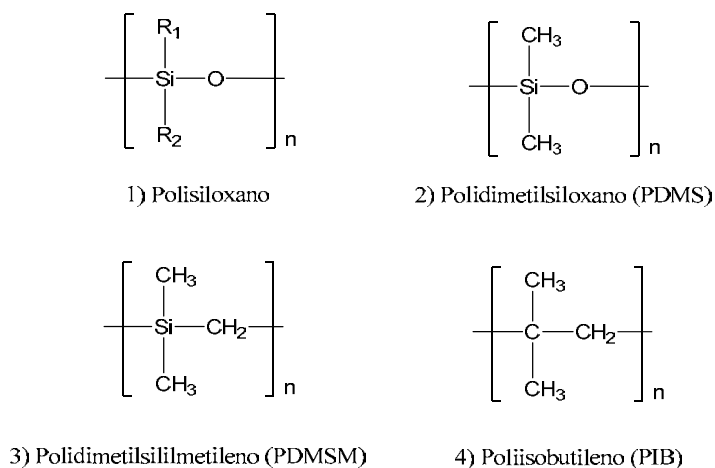


Fig. 23. Variación sistemática de la estructura en una serie de elastómeros, 1) en cadenas laterales  $R_1$  y  $R_2$ . 2), 3) y 4) en la cadena principal

Tabla 3. Efectos de la variación de la estructura de la cadena principal en elastómeros <sup>[171-173]</sup>.

<i>Polímero</i>	Tg, K	<i>P</i> , <sup>1</sup> Barrer			
		H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
PDMS	150	650	600	280	950
PDMSM	181	-	99	40	130
PIB	208	6.4	1.2	0.3	-

$$^1\text{Barrer} = 1 \times 10^{-10} (\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}).(\text{cm}^2\text{scmHg})$$

El cambio sistemático en la cadena principal del polisiloxano pone de manifiesto que se puede correlacionar variables como la flexibilidad del polímero con los valores de permeabilidad, por ejemplo, cuando se reemplaza el átomo de oxígeno en la cadena principal por un grupo metilo, la Tg del polímero aumenta, lo que prueba que la flexibilidad en la cadena disminuye y en consecuencia también la permeabilidad. Este efecto sobre el coeficiente de permeabilidad también se observa para el poliisobuteno, en donde el átomo de silicio se ha sustituido por un átomo de carbono. Con base en lo anterior se puede decir que en los elastómeros la disminución de la flexibilidad disminuye la permeabilidad.

Por otro lado, la introducción del grupo Si-O a las cadenas poliméricas ha demostrado aumentar la permeabilidad mediante el incremento de la flexibilidad aun cuando se introduce dicho grupo en las cadenas pendants, ejemplo de ello es el poliestireno <sup>[174]</sup>. Cuando este polímero se sustituye con más de un grupo que contiene el enlace Si-O como el Si[CH<sub>3</sub>][OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] o Si[CH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], etc. Se exhibe una disminución en la Tg, un aumento importante en la permeabilidad<sup>[162]</sup> y una reducción en sus factores de separación, comparados con su contraparte no sustituida.

### *Poliiolefinas*

Extensos estudios se han llevado a cabo desde la década de los 60's en cuanto a las propiedades de transporte de gases en las poliolefinas. Estos estudios incluyen al polietileno de alta y baja densidad, polipropileno, poli(4-metilpentano) etc. <sup>[164,175-178]</sup> Sin embargo, los polímeros de esta importante categoría son en su mayoría semicristalinos y por lo tanto sus propiedades de transporte dependen principalmente del grado de cristalinidad y de la morfología de sus dominios cristalinos<sup>[179]</sup>.

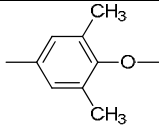
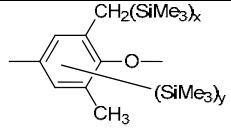
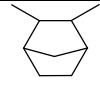
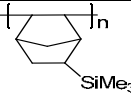
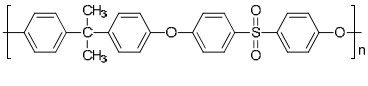
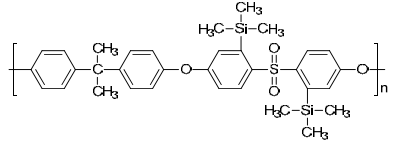
### *Polímeros con altos valores de Tg*

Los polímeros más representativos con esta característica (a veces llamados polímeros vítreos) son las poliimidias, polisulfonas y los policarbonatos. Este tipo de polímeros se caracterizan por una baja flexibilidad o movilidad intrasegmental ya que sus temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) están muy por encima de su temperatura de operación. Adicionalmente, poseen tiempos de relajación largos, a diferencia de los polímeros elastoméricos que manifiestan características opuestas ( $T_g$  menor que la temperatura ambiente). En cuanto a la relación estructura-propiedades, se ha observado que las propiedades de permeación de los polímeros vítreos son más sensibles al cambio estructural de la unidad repetitiva en comparación con los elastómeros. Los valores de permeabilidad exhibidos por estos materiales poliméricos tienen un amplio intervalo de valores que van desde los más pequeños como el observado en la permeación del  $\text{CO}_2$  a través del poliacrilonitrilo  $P(\text{CO}_2) = 0.0003$  Barrer hasta los más altos como es el caso del  $\text{CO}_2$  en el poli(trimetilsililpropino) que presenta una permeabilidad de 27 000 Barrer ( $P(\text{CO}_2) = 27,000$ )<sup>[180]</sup>.

Dentro de los polímeros vítreos, la demostración más sobresaliente del efecto de la estructura sobre la velocidad de permeación se observa al introducir grandes grupos voluminosos ( $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ,  $-\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$  y  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) en las cadenas poliméricas. La tabla 4 se muestra cómo se incrementa el valor del coeficiente de permeabilidad al introducir el grupo trimetilsilil ( $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) en diferentes polímeros vítreos en comparación con sus análogos sin modificar.

Tabla 4. Efecto de la introducción del grupo trimetilsilil en las propiedades de transporte de gases

[175,158,181-183]

Polimero	Polimero modificado	Polimero		Polimero modificado	
		$P(\text{CO}_2)$ , <sup>2</sup> Barrer	$\alpha_{\frac{\text{CO}_2}{\text{CH}_4}}$	$P(\text{CO}_2)$ , <sup>2</sup> Barrer	$\alpha_{\frac{\text{CO}_2}{\text{CH}_4}}$
<sup>1</sup> -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> CH(SiMe <sub>3</sub> )-	12.6	4.4	190	14.6
-CH <sub>2</sub> CH(Ph)-	-CH <sub>2</sub> CH(PhSiMe <sub>3</sub> )-	12.4	15.7	227	6.7
		82	12.8	294	9.8
		33.6	12.9	4350	5.5
		4.92	20	15.8	15

<sup>1</sup>polietileno de baja densidad (0.91 g/cm<sup>3</sup>)

<sup>2</sup>Barrer = 1x10<sup>-10</sup> (cm<sup>3</sup>(STP)cm).(cm<sup>2</sup>scmHg)<sup>-1</sup>

Independientemente de la estructura de la cadena principal en los polímeros de la tabla 4, se observa que la introducción del grupo trimetilsilil (TMS) incrementa sustancialmente el coeficiente de permeabilidad y disminuye en menor medida la selectividad. Diversos estudios en polímeros vítreos indican que el aumento de la permeabilidad al introducir grupos voluminosos como el TMS es consecuencia del incremento en el volumen libre del polímero, esto hace que los coeficientes de difusión y solubilidad también se incrementen, alterando directamente la magnitud de la permeabilidad [175].

Como tendencia general, en los polímeros vítreos si se incrementa el tamaño de los grupos laterales, también se incrementa el volumen libre y con ello la permeabilidad. Estudios sobre acetilenos<sup>[175]</sup> en donde se modificaban sus estructuras con grupos voluminosos demostraron que ciertos sustituyentes con geometrías específicas tenían mayor eficiencia para disminuir el empaquetamiento de cadenas, aumentando el volumen libre y de este modo incrementando la permeabilidad. Además, también se observó que los grupos con mayor simetría en su estructura contribuían a un aumento mayor en la permeabilidad, por ejemplo, el efecto en la permeabilidad del grupo trimetilsilil o TMS (-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) es mayor que el del grupo dimetiletilsilil ((CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), ya que el primero posee una mayor simetría en su estructura. La tabla 5 muestra el efecto del tamaño y simetría del sustituyente en la permeabilidad y selectividad de poliacetilenos<sup>[184]</sup>.

Tabla 5. Efecto del tamaño y simetría del sustituyente en la permeabilidad y selectividad del poliacetileno<sup>[184]</sup>.

$\left[ \begin{array}{c} \text{R} \\ \text{C}=\text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$		
R	$P_{O_2}$ , ( <sup>1</sup> Barrer)	$\alpha_{O_2/N_2}$
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	6000	1.8
Ga(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1800	1.5
(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> )Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	970	2.0
Si(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	860	2.0
(CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	100	2.8

Permeabilidades reportadas a 25 °C

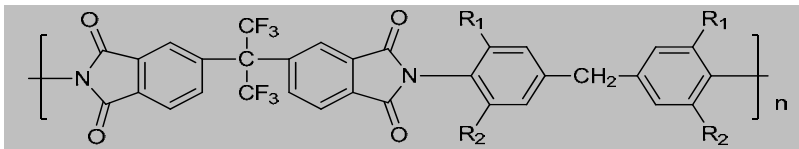
<sup>1</sup>Barrer = 1x10<sup>-10</sup> (cm<sup>3</sup>(STP)cm).(cm<sup>2</sup>scmHg)<sup>-1</sup>



En las últimas dos décadas, un tipo especial de polímeros aromáticos como los poliimidas, policarbonatos y polisulfonas han sido investigado ampliamente para la manufactura de membranas para la separación de gases <sup>[185]</sup>. Trabajos realizados por Hoen<sup>[186-187]</sup>, Koros<sup>[188]</sup>, y Walker<sup>[188]</sup>. Demuestran que este tipo de polímeros exhiben una notable selectividad a gases, así como una alta permeabilidad en comparación con otros polímeros vítreos <sup>[188]</sup>.

El alto contenido de grupos aromáticos en la estructura de estos polímeros tiene como consecuencia una gran capacidad de empaquetamiento. Estudios sobre la modificación de estas estructuras <sup>[189]</sup> sugieren que sustituciones simétricas o asimétricas <sup>[175]</sup> sobre el anillo aromático contenido en la cadena principal generan un incremento sustancial en la permeabilidad <sup>[175]</sup>. En las poliimidas el uso de diversos sustituyentes como el grupo metilo, trifluorometil (-CF<sub>3</sub>), y radicales alquilo tanto ramificados como lineales favorecen el aumento del coeficiente de permeabilidad. La tabla 6 muestra el efecto del sustituyente en el anillo aromático de la poliimina, el valor de permeabilidad y la correlación existente con el volumen total del sustituyente.

Tabla 6 Propiedades de permeación de la poliimida 6FDA variando los sustituyentes en los fragmentos de diamina<sup>[190]</sup>.



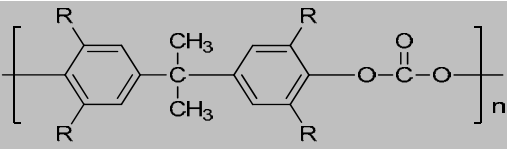
$R_1$	$R_2$	$P(O_2)$ <sup>1</sup> Barrer	$\alpha_{O_2/N_2}$	Vol. del sustituyente, Å <sup>3</sup>
H	H	2.8	5.65	16.5
CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	5.2	5.71	79
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	11.0	4.17	90.8
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	18.4	4.20	158.8
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	47.1	3.76	226.8

$$^1\text{Barrer} = 1 \times 10^{-10} (\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}) \cdot (\text{cm}^2 \text{scmHg})^{-1}$$

Estos datos indican que estas sustituciones decrementan la eficiencia de empaquetamiento de cadena, lo que se traduce en un incremento en el volumen libre y una disminución en la selectividad del material.

Por otro lado, cuando se utilizan halógenos como sustituyentes se ha observado que estos átomos introducen grupos polares adicionales en la cadena del polímero, lo que provoca un aumento significativo en la Tg y reducción en la movilidad de la cadena<sup>[189]</sup>. Esta sustitución también reduce el volumen libre, mejorando la eficiencia de empaquetamiento de cadena lo que provoca una disminución de la permeabilidad. La tabla 7 muestra el efecto de los sustituyentes halogenados sobre la permeabilidad en un policarbonato.

Tabla 7.- Propiedades de permeación en policarbonatos usando halógenos como grupos sustituyentes<sup>[189]</sup>



The chemical structure shows a polycarbonate repeating unit:  $\left[ \text{Ar}_1 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{Ar}_2 - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} \right]_n$ , where Ar<sub>1</sub> and Ar<sub>2</sub> are benzene rings with substituents R at the 2, 4, and 6 positions.

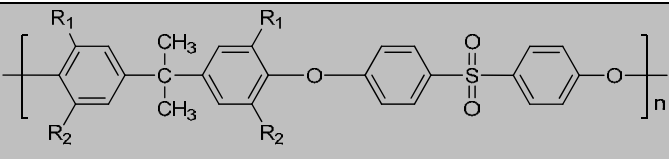
R	Fracción de volumen libre (FFV)	Tg °C	P(CO <sub>2</sub> ) <sup>1</sup> Barrer	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$
H	0.164	150	6.0	23.3
CH <sub>3</sub>	0.180	193	17.6	22.0
Cl	0.179	230	6.7	29.7
Br	0.133	263	4.2	33.6

$$^1\text{Barrer} = 1 \times 10^{-10} (\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}) \cdot (\text{cm}^2 \text{scmHg})^{-1}$$

Además, polímeros como las polisulfonas han sido manufacturadas y usadas en la separación de gases por la empresa Air Products a través de su división Permea, hecho por lo cual existen varios estudios acerca de sus propiedades de permeación<sup>[161, 191-192]</sup> y sus modificaciones estructurales para mejorar sus propiedades de transporte<sup>[193-195]</sup>. La tabla 8 presenta datos de permeabilidad en

las polisulfonas, variando la estructura de manera similar como en las poliimidas y policarbonatos. En este sentido cuando se hace una tetrasustitución con el grupo metilo en los anillos aromáticos de la cadena principal se obtiene el polímero denominado tetrametil polisulfona o TMPSF el cual exhibe propiedades similares a los policarbonatos al hacer esta sustitución, es decir su permeabilidad para el CO<sub>2</sub> se incrementa sustancialmente manteniendo una selectividad CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> esencialmente constante en relación con el polímero no sustituido.

Tabla 8. Propiedades físicas, térmicas y de transporte de gases de polisulfonas sustituidas [193]

					
R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Fracción de volumen libre (FFV)	Tg °C	P(CO <sub>2</sub> ) <sup>1</sup> Barrer	α <sub>O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub></sub>
H	H	0.156	186	5.6	22
CH <sub>3</sub>	H	0.149	180	2.1	30
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	0.171	242	21	22

$$^1\text{Barrer} = 1 \times 10^{-10} (\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}) \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})^{-1}$$

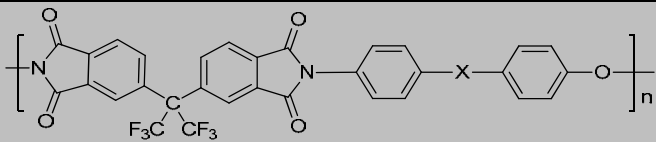
Otro hecho notable, es que la polisulfona tetrasustituida muestra un incremento significativo tanto en la Tg como en la fracción de volumen libre. En otras palabras, al llevar a cabo la tetrasustitución de los metilos de manera simétrica en el anillo aromático, se incrementa la rigidez de la cadena polimérica, así como el volumen libre del polímero. Mientras que el aumento del volumen libre aumenta la permeabilidad, el aumento en la rigidez de cadena disminuye las pérdidas en la selectividad que generalmente acompaña el incremento de volumen libre. En contraste, las disustituciones con este mismo grupo (tabla 8), provocan una disminución significativa en la permeabilidad en el CO<sub>2</sub>, pero un aumento en la selectividad CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> frente al tetrasustituido o TMPSF [192]. Adicionalmente en la polisulfona disustituida o DMPSF, se observa un decremento

en el volumen libre cuando se comparan con su análogo no sustituido, este efecto se atribuye a un mejor empaquetamiento de cadena ocasionado por los grupos metilo presentes en las posiciones *orto* de los anillos aromáticos, los cuales impiden la libre rotación de la cadena polimérica.

### *Grupos conectores*

Otro elemento de diseño en los polímeros con anillos aromáticos en sus cadenas es la manipulación de los grupos conectores. Algunas de las propiedades de transporte se pueden manipular cambiando los grupos conectores dentro de la cadena polimérica, se ha visto que el cambio en estos grupos repercute en la movilidad y en el empaquetamiento, lo que se traduce en cambios macroscópicos que caracterizan el material polimérico, como lo es la Tg y el volumen libre. Los grupos conectores como el oxígeno y el grupo metilo facilitan la torsión y disminuyen la rigidez de la cadena polimérica lo que repercute en la Tg<sup>[196]</sup> haciendo que disminuya su valor. estos efectos colectivos hacen que la difusión de las especies penetrantes aumente. Por otro lado, a pesar de que ciertos grupos voluminosos pueden aumentar la rigidez de cadena y la Tg, también son capaces de introducir volumen libre en la matriz polimérica provocando un aumento en el coeficiente de difusión. En este sentido, se ha observado que la introducción de grupos voluminosos no polares, incrementan tanto la Tg como la difusión. La tabla 9 se ejemplifica el uso de este tipo de grupos conectores y su repercusión en las propiedades físicas y de transporte.

Tabla 9 Efecto del grupo conector en las propiedades físicas y de transporte de gases en poliimidas aromáticas <sup>[188,196]</sup>

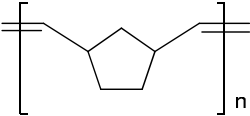
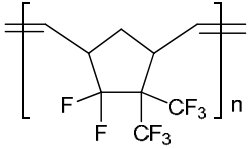
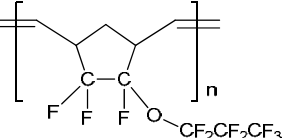
						
X	Tg (°C)	FFV	$P(\text{CO}_2)$ <sup>1</sup> Barrer	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$	$D_{\text{CO}_2} \times 10^8 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right)$	$S_{\text{CO}_2} \left(\frac{\text{cm}^3(\text{STP})}{\text{cm}^2 \text{atm}}\right)$
—O—	304	0.164	23	60.5	3.6	4.89
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{—C—} \\   \\ \text{H} \end{array}$	304	0.160	19.3	44.9	3.7	3.96
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{—C—} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	310	0.168	30	42.9	5.4	4.24
$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\   \\ \text{—C—} \\   \\ \text{CF}_3 \end{array}$	320	0.190	63.9	39.9	10	4.72

<sup>1</sup>Barrer =  $1 \times 10^{-10} (\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}) \cdot (\text{cm}^2 \text{scmHg})^{-1}$

En general el grupo  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2$  ha sido ampliamente utilizado como grupo espaciador en poliimidas y policarbonatos con el fin de disminuir la capacidad de empaquetamiento de cadena incrementando el volumen libre. Sin embargo, cuando se introduce este grupo fluorado como cadena lateral se ha observado que no solo afecta la eficiencia de empaquetamiento, sino que también todas sus propiedades de transporte se ven afectadas <sup>[197]</sup>. En el caso de los polinorbornenos la introducción de átomos de flúor en las cadenas laterales provoca un incremento el coeficiente de permeabilidad ocasionado principalmente por un aumento en el coeficiente de solubilidad debido a que estos átomos generan más sitios activos de Langmiur en la matriz polimérica derivado del gran aumento en la temperatura de transición vítrea. Por otra parte, y en menor medida la difusión también se incrementa dependiendo de la estructura en la cadena lateral y el número de átomos de

carbonos, ya que estos factores alteran de igual manera el volumen libre <sup>[197]</sup> aumentado con ello también el coeficiente de permeabilidad. Tabla 10

Tabla 10. Introducción de grupos laterales fluorados en polinorbornenos y su efecto en las propiedades físicas y de transporte. <sup>[197]</sup>

Estructura	T <sub>g</sub> (°C)	FFV	P(CO <sub>2</sub> ) <sup>1</sup> Barrer	α <sub>CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub></sub>	D <sub>CO<sub>2</sub></sub> x 10 <sup>8</sup> ( $\frac{cm^2}{s}$ )	S <sub>CO<sub>2</sub></sub> ( $\frac{cm^3(STP)}{cm^2 atm}$ )
	31	0.156	15.4	6.3	1.6	0.96
Polinorborneno						
	169	0.165	200	15.4	0.84	24
Poli(5,5-difluoro-6,6-bis(trifluorometilnorborneno))						
	77	0.187	200	11	4.0	5.0
Poli(5,5,6-trifluoro-6-heptafluoropropoxinorborneno)						

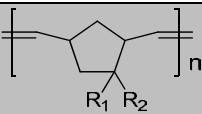
<sup>1</sup>Barrer = 1x10<sup>-10</sup> (cm<sup>3</sup>(STP)cm).(cm<sup>2</sup>scmHg)<sup>-1</sup>

### Polinorbornenos.

Otro tipo de polímeros, atractivos para el transporte de gases son los polinorbornenos y sus compuestos derivados. La relativa facilidad de sus métodos de obtención y modificación han sido uno de los motivos por el cual han sido ampliamente estudiados <sup>[198-199]</sup>. Diversas investigaciones demuestran que los monómeros de norborneno pueden polimerizarse fácilmente vía metátesis por apertura de anillo <sup>[30,200]</sup>, con buenos rendimientos y altos pesos moleculares, además también exhiben buenas propiedades mecánicas<sup>[201]</sup>.

En el campo de las propiedades de transporte, los polinorbornenos sustituidos con diversos grupos como SiCH<sub>3</sub>, CN, CF<sub>3</sub> y halógenos presentan una amplia variedad en sus valores de permeabilidad, algunos de ellos, como los perfluorados y organosilados son de especial interés, por sus altas permeabilidades y buenas selectividades.

Tabla 11.- Variación de grupos sustituyentes en el polinorborneno y su efecto en las propiedades de transporte (determinadas a temperatura ambiente).

							
No.	R1	R	Tg (°C)	P(O <sub>2</sub> ) <sup>1</sup> Barrer	α <sub>CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub></sub>	D <sub>O<sub>2</sub></sub> x 10 <sup>8</sup> <sup>a</sup>	S <sub>O<sub>2</sub></sub> <sup>b</sup>
1	H	H	31; 42	2.8	1.9	1.5	0.19
2	H	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	113	30	4.2	4.2	0.71
3	H	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	24	16	4.3	2.1	0.76
4	H	CH <sub>2</sub> Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-	7.7	4.3	-	-
5	CN	H	140	0.53	6.3	0.70	0.075
6	CN	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	211	7.6	4.6	1.7	0.15
7	CN	CH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	128	11	4.2	1.7	0.65
8	CN	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	120	4.4	4.6	1.2	0.36
9	CN	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	88	15.3	4.4	6.5	0.23
10	CN	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	134	1.7	5.2	1.5	0.11
11	CN	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	108	2.0	5.0	1.0	0.19
12	CN	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	87	2.4	4.6	1.8	0.13
13	H	Cl	-	2.3	2.6	-	-
14	H	CH <sub>2</sub> Cl	-	0.46	1.9	-	-

a: ( $\frac{cm^2}{s}$ ), b: ( $\frac{cm^3(STP)}{cm^2 atm}$ )

<sup>1</sup>Barrer = 1x10<sup>-10</sup> (cm<sup>3</sup>(STP)cm).(cm<sup>2</sup>scmHg)<sup>-1</sup>

En la tabla 11 se muestran los efectos producidos por la estructura del esqueleto y los grupos laterales sobre las propiedades de transporte de gases de polinorbornenos sustituidos con diferentes grupos silil. En dicho polímero, la introducción tanto de grupos voluminosos como el  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  y grupos pequeños de alta polaridad como el CN incrementan de manera importante la Tg del polímero (por arriba de  $100^\circ\text{C}$  con respecto al no sustituido). Sin embargo, cuando se sustituye con grupos de mayor longitud como el  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  se ha encontrado que la Tg disminuye drásticamente hasta un valor de  $24^\circ\text{C}$ , valor aún más bajo que el determinado para el polímero no sustituido (tabla 11 no 1) este fenómeno es debido a efectos de auto plastificación ya que el polímero resultante se comporta como un hule presentando permeabilidades similares a este tipo de polímero <sup>[202-203]</sup>.

Una tendencia similar se presenta en los polímeros sustituidos en R1, manteniendo el grupo CN constante (polímeros 6-12, tabla 11), cuando se incrementa de manera abrupta el tamaño del tamaño del sustituyente R2: grupo silil (polímeros 6-9, tabla 11) o grupo alquil (polímeros 10-12, tabla 11). Se observa una variación importante en la Tg del polímero, la cual alcanza su valor más bajo cuando la longitud del grupo R2 es máxima. Por otro lado, el incremento en los valores del coeficiente de permeabilidad, en la mayoría de los casos, está relacionado con el grupo  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  independientemente del sustituyente presente (R1).

La información presente en la tabla 11 pone de manifiesto que el grupo polar CN actúa de manera contraria al grupo  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ , es decir el grupo nitrilo tiende a disminuir la permeabilidad cuando se compara con el grupo silil, un ejemplo de ello sucede al analizar los polímeros 2 y 6 de la tabla 11, donde se observa la sustitución del átomo de hidrógeno por un grupo nitrilo (CN), este cambio produce una importante disminución en los coeficientes de permeabilidad, solubilidad y difusión, acompañado de un pequeño incremento en la selectividad. Otro caso similar se observa en los polímeros 1 y 5 donde la introducción del nitrilo produce un polímero menos permeable, pero con selectividad sustancialmente más grande.

En este tipo de polímeros, es importante recordar que la medida de la Tg es un indicativo de la rigidez de cadena del polímero y esta a su vez, puede afectar los parámetros de permeación de



dicho polímero <sup>[123]</sup>. Teniendo este antecedente se puede decir que, en el caso, no existe una tendencia general que correlacione la rigidez de cadena (valor de  $T_g$ ) del polinorborneno con la permeabilidad encontrada. Por ejemplo, a pesar de que en ciertos casos el incremento en la rigidez va acompañada de un incremento en la permeabilidad, no siempre se existe este efecto colectivo. En algunos casos, polímeros con grupos relativamente flexibles como los polímeros 3 y 9 de la tabla 11 se caracterizan por un bajo valor de  $T_g$  presentando valores de permeabilidad altos.

Otro tipo interesante de polinorbornenos son aquellos que contienen átomos de flúor en su estructura, la sustitución con este tipo de átomos, como se ha mencionado anteriormente, resulta en un incremento significativo en la permeabilidad para todos los gases. De manera interesante, el alto nivel de permeabilidad obtenido para estos polímeros es típico para polímeros que contienen grupos laterales trimetilsilil como el poli(trimetilsililnorborneno) (polimero2 tabla 11), el poli(óxido de fenileno) sililado<sup>[204-205]</sup> y poliviniltrimetilsilano (PVTMS), este último considerado como un estándar en polímeros vítreos altamente permeable<sup>[204-205]</sup>. Por lo que, este hecho pone de manifiesto que la introducción de grupos laterales que contienen silicón no es la única manera de obtener materiales poliméricos altamente permeables. Algunos de estos polímeros se mostraron en la tabla 10, teniendo la siguiente estructura:

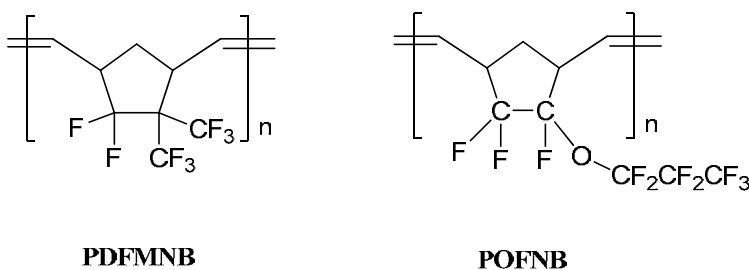
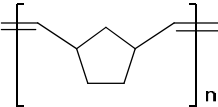
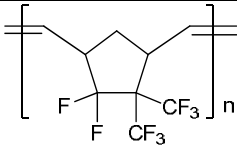
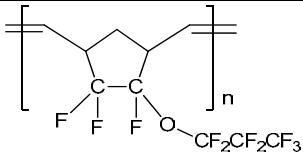
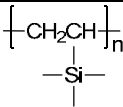


Figura 24. Estructuras de polinorbornenos fluorados, poli(5,5-difluoro-6,6-bis(trifluorometilnorborneno)) o PDFMNB y poli(5,5,6-trifluoro-6-(heptafluoropropoxinorborneno)) o POFNB

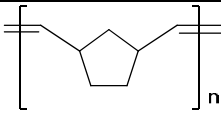
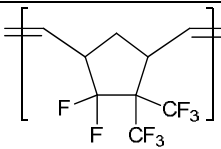
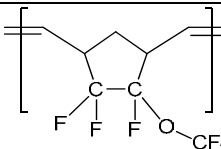
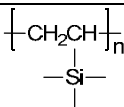
La tabla 12 muestra valores de permeabilidades de diferentes gases en membranas de polinorbornos con sustituyentes fluorados (PDFMNB y PTFMNB) junto con su análogo no sustituido (PNB) y el poliviniltrimetilsilano (PVTMS).

Tabla 12. Permeabilidad de diferentes gases en polinorbornos expresados en [Barrers]  
 $[^1\text{Barrer} = 1 \times 10^{-10} (\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}) \cdot (\text{cm}^2\text{scmHg})^{-1}]^{[197]}$

Polímero	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
 <b>PNB</b>	21	2.8	1.5	15.4	2.5	1.4
 <b>PDFMNB</b>	166	50	177	200	13	6.6
 <b>POFNB</b>	130	55	17	200	18	14
 <b>PVTMS</b>	150	30	8	130	13	7.5

Como se puede observar, la comparación de los polímeros mostrados en la tabla 12, ratifica el aumento de la permeabilidad debido a la introducción del grupo CF<sub>3</sub>, incluso los polímeros sustituidos con este grupo presentan valores más altos que el poli(viniltrimetilsilano) en los gases estudiados. Como se ha mencionado anteriormente, el mecanismo por el cual se genera el aumento en las propiedades de transporte de gases, mediante el uso de este grupo fluorado, es por el aumento del volumen libre en las cadenas poliméricas derivado de una disminución en la eficiencia de empaquetamiento.

Tabla 13. Factores de separación de polinorbornenos  $\alpha_{P_A/P_B}$  <sup>[197]</sup>

Polímero	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>
 <b>PNB</b>	14.4	8.6	1.9	6.3	10
 <b>PDFMNB</b>	9.8	12.7	2.9	15.4	12
 <b>POFNB</b>	7.6	6.5	3.2	11	12
 <b>PVTMS</b>	18	12	4	10	16

En cuanto el factor de separación, la tabla 13, muestra que a pesar del incremento en el coeficiente de permeabilidad la permeoselectividad no presenta gran disminución, inclusive para algunos pares de gases (PDFMNB: H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>) su valor está por encima del reportado para el PVTMS.

Dentro de nuestro grupo de investigación se han efectuado estudios de transporte de gases en membranas preparadas a partir de polímeros derivados de norborneno con grupos dicarboximida y diferentes grupos cíclicos, como el adamantilo, ciclohexilo y fenilo. Figura 25

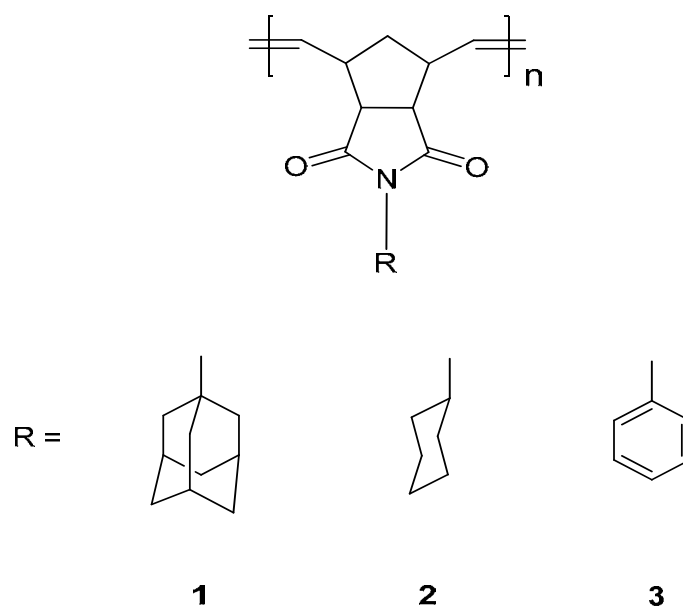
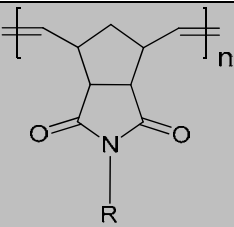


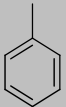


Fig. 25. Polinorbornendicarboximidias sustituidos con grupos laterales: 1) Adamantilo, 2) ciclohexilo y 3) fenilo.

Gracias a esta configuración en sus estructuras, estos polímeros exhiben cadenas rígidas, con temperaturas de transición vítrea por arriba de los 100°C (129 a 233°C), esto le confiere gran termoestabilidad a ambientes industriales.

Las propiedades de transporte de estos polímeros se muestran a continuación en las tablas 14 y 15.

Tabla 14. Coeficientes de permeabilidad expresados en Barrers [ $\text{Barrer} = 1 \times 10^{-10} (\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}) \cdot (\text{cm}^2\text{scmHg})^{-1}$ ] a  $30^\circ\text{C}$ , en diferentes gases para polinorborenndicarboximidias con grupos adamantilo, ciclohexilo y fenilo<sup>[206]</sup>.

			
Gas			
H <sub>2</sub>	12.8	16.1	11.0
O <sub>2</sub>	1.59	2.13	1.44
N <sub>2</sub>	0.50	0.61	0.31
CO	0.51	1.04	0.52
CO <sub>2</sub>	8.39	18.11	11.44
CH <sub>4</sub>	0.58	1.12	0.54
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.07	0.13	0.09
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.48	0.99	0.58

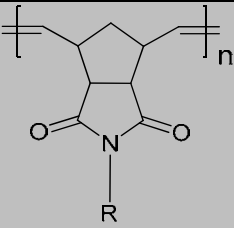


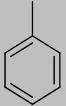
En general, las membranas provenientes de los tres polímeros presentan tendencias similares en el coeficiente de permeabilidad (tabla 14). En los tres casos, gases como el hidrogeno, dióxido de carbono y oxígeno presentan los valores más altos, mientras que los más condensables como el etano y etileno presentan los valores más bajos. Por otro lado, ligeras diferencias se pueden observar en los valores de este coeficiente para el monóxido de carbono y el metano en las membranas con grupos adamantil y fenil, ya que para la membrana correspondiente al grupo ciclohexil se tiene un valor de más del doble para estos gases.

Estos valores muestran la gran dependencia que tiene el coeficiente de permeabilidad con la estructura química de la membrana. De ello se puede decir; que de los tres grupos pendants

estudiados el grupo ciclohexilo disminuye con mayor eficiencia el empaquetamiento de cadena, pues sus coeficientes son mayores en todos los gases estudiados.

En cuanto al coeficiente de difusión, los valores reportados en la tabla 15. Ponen de manifiesto que el hidrogeno tiene el valor más alto, hasta con dos órdenes de magnitud cuando se comprará con los demás gases estudiados. En el caso de este gas, es la difusión la fuerza impulsora que provoca valores altos de permeabilidad, según el modelo de solución-difusión.

Tabla 15. Coeficientes de difusión  $D$ , expresados en  $10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s, determinados a 30°C, para polinorborenndicarboximidias con grupos adamantilo, ciclohexilo y fenilo [206].

			
Gas			
H <sub>2</sub>	160	212	132
O <sub>2</sub>	6.4	10.4	6.3
N <sub>2</sub>	3.3	3.4	2.2
CO	2.0	2.8	1.4
CO <sub>2</sub>	22.4	3.4	1.8
CH <sub>4</sub>	0.9	1.7	0.7
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.7	1.7	0.4
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.8	0.8	0.3

En cuanto a las diferencias observadas, la difusión en la membrana proveniente del polímero con el grupo adamantilo también muestra valores superiores en cuanto a difusión se refiere. Observando que este efecto también es consecuencia de la estructura del material, que como se mencionó antes disminuye el empaquetamiento de cadena en el polímero.

En la presente investigación se probarán diferentes grupos pendants, en el esqueleto de las dicarboximidas para evaluar los efectos de estructura con las propiedades de permeación, se incluirán grupos fluorados para aumentar la permeabilidad de estos polinorbornenos.

Hoy en día, el siguiente paso en el campo de las membranas es mejorar la resistencia de los materiales, sin comprometer la permeabilidad de estas, por lo que se ha vislumbrado la posibilidad de producir membranas a partir de estos dos materiales, es decir membranas compuestas, que exhiban una mejora significativa en sus propiedades mecánicas.

### 1.3 Materiales poliméricos compuestos

Los materiales compuestos provenientes ya sea, del diseño ingenieril o de origen natural, constan de dos o más compuestos constituyentes con significativas diferencias en sus propiedades físicas o químicas, las cuales mediante efectos colectivos confieren notables mejoras en el material resultante. Ejemplos de ello son los materiales de construcción (cementos), materiales orgánicos como los huesos entre otros. El principal objetivo de la fabricación de estos compuestos es obtener materiales muy resistentes y ligeros (baja densidad) <sup>[207]</sup>

Usualmente, los materiales poliméricos compuestos (MPC) constan de dos componentes, una matriz que a menudo son polímeros termofijos como las resinas epóxicas, poliésteres, vinilésteres, polidiciclopentadieno y poliimididas <sup>[208]</sup>. Y un material de refuerzo conocido como fibra, fibras de vidrio, fibras de carbono, polietileno, aramiditas (kevlar, Normex) y otros materiales usados en menor medida, como el papel, madera y asbestos <sup>[209]</sup> tabla 16. Los materiales compuestos resultantes poseen una gran dureza y son muy ligeros, un caso particular, son los compuestos hechos con fibra de carbono, estos materiales pueden ser hasta cinco veces más resistentes que el acero, pero con un peso tan ligero como la madera <sup>[207]</sup>.

Tabla 16. Propiedades comparativas de las fibras de refuerzos para matrices poliméricas.

Propiedad	Vidrio (E)	Carbono (HT)	Aramida (Kevlar 49)
Resistencia a la tensión, ksi (Mpa)	450 (3100)	500 (3450)	525 (3600)
Módulo de tensión, Msi (GPa)	11.0 (76)	33 (228)	19 (131)
Elongación en el punto de ruptura (%)	4.5	1.6	2.8
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	2.54	1.8	1.44



Estos materiales compuestos suelen dividirse en dos categorías: plásticos reforzados y materiales compuestos avanzados, la diferencia entre ellos se basa en las propiedades mecánicas (fuerza y rigidez), sin embargo, no existe una división clara que separe estas dos categorías. Los plásticos reforzados, por lo general consisten en resinas de poliéster mezclados con fibras de vidrio de baja rigidez y tienen relativamente bajos costos de producción. Estos materiales han sido usados por más de 30 años en la fabricación de embarcaciones, laminas corrugadas, tuberías, paneles de automóviles y artículos deportivos. Por otro lado, los materiales compuestos avanzados, presentan mejoras en sus propiedades más allá de los límites de sus análogos los plásticos reforzados, gracias a la combinación de matices y fibras más resistentes tales como las fibras de vidrio continuas de alto desempeño (S-glass), grafito, aramida y otras fibras orgánicas. En consecuencia, estos compuestos son muy atractivos a aplicaciones ingenieriles de alta tecnología en el campo militar y aeroespacial <sup>[210]</sup>

### *Constituyentes de los materiales poliméricos compuestos*

#### *Matrices.*

La función más importante de las matrices poliméricas es permitir que las fibras compartan de manera uniforme las cargas aplicadas al material, por este motivo las matrices presentan mayor flexibilidad, esto tiene como consecuencia una mejor incorporación de la fibra en la matriz ya que esta última rodea de manera uniforme a la fibra con lo que se minimizan defectos (discontinuidades) en la interfase del material compuesto, lo que se traduce en una marcada mejoría de las propiedades mecánicas del material polimérico compuesto.

Las propiedades de las matrices usadas dentro de los materiales poliméricos compuestos a menudo determinan la resistencia de estos, ya que las matrices son consideradas la parte más débil de material resultante. Muchos de los procesos degenerativos están relacionados con las propiedades de la matriz utilizada, estos procesos incluyen daños por impacto, absorción de agua, ataque químico (ambientes corrosivos), deformaciones a altas temperaturas y por exposición a disolventes,

etc. Adicionalmente, las matrices utilizadas se clasifican en dos grandes grupos: termofijos y termoplásticos. Las características generales de estos grupos de matrices se muestran en la tabla 17. Sin embargo, en años recientes se han desarrollado novedosas matrices con base en resinas epoxicas las cuales ofrecen un desempeño sobresaliente con una buena relación costo-beneficio.

Tabla 17. Comparación de características generales entre las matrices termofijas y termoplásticas<sup>[211]</sup>

Tipo de matriz	Temperatura de procesamiento	Tiempo de procesamiento	Temperatura de uso	Resistencia a disolventes	Dureza
Termofijó.....	<b>BAJO</b>	<b>ALTO</b>	<b>ALTO</b>	<b>ALTO</b>	<b>BAJO</b>
Termofijó endurecido.....	↑	↓	↑	↑	↑
Termoplástico levemente entrecruzado.....					
Termoplástico.....	<b>ALTO</b>	<b>BAJO</b>	<b>BAJO</b>	<b>BAJO</b>	<b>ALTO</b>

### *Matrices Termofijas*

Como se ha mencionado anteriormente, los poliésteres, los vinilésteres, resinas epoxicas, bismaleimidias y las poliamidas, Fig. 26. son las matrices termofijas de mayor uso en la manufactura de este tipo de los materiales poliméricos compuestos. Inicialmente, las resinas y polimeros precursores de las matrices por sí mismas no presentan ninguna propiedad de gran utilidad hasta que son entrecruzados mediante un agente entrecruzante, el cual reacciona con los dobles enlaces contenidos en la cadena polimérica. La estructura resultante es una matriz de red tridimensional de

alta estabilidad dimensional y gran resistencia a altas temperaturas. A este proceso de entrecruzamiento se le conoce comúnmente como curado o endurecimiento de la resina fig 27.

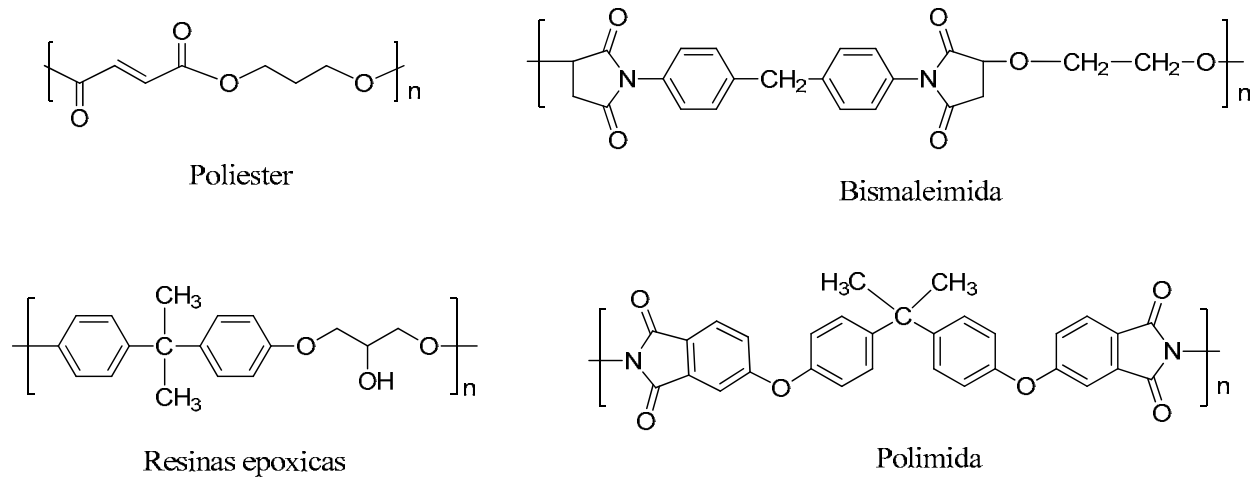


Fig. 26. Polímeros usados en la síntesis de matrices, usadas en la síntesis de materiales poliméricos compuestos <sup>[212-213]</sup>

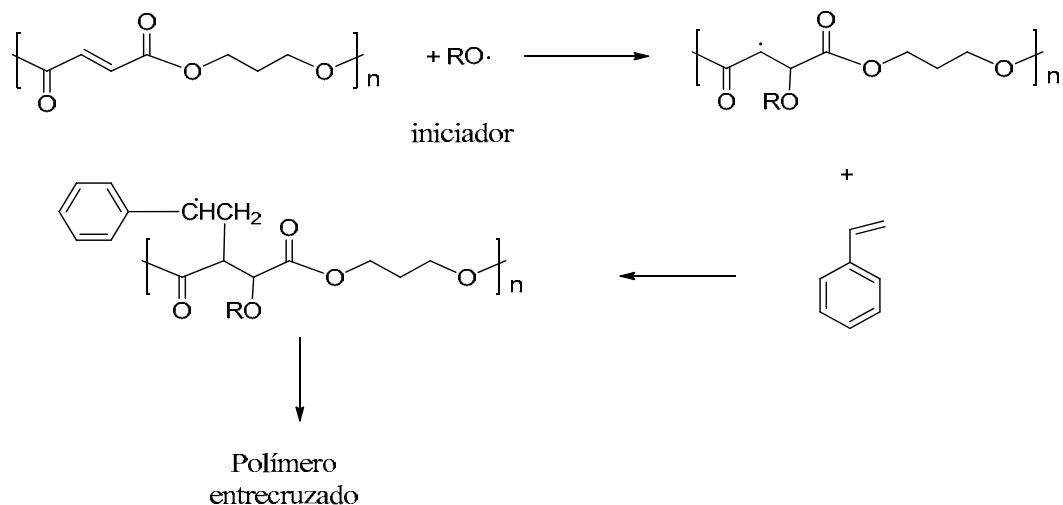


Fig.27 Proceso de obtención de una matriz polimérica termoestable mediante el entrecruzamiento (curado) de poliéster con estireno.

### *Matrices Termoplásticas*

Dentro de las resinas termoplásticas o plásticos de ingeniería, están incluidos polímeros de alto desempeño como las poliamida-imidas, poli (sulfuro de fenileno), poliéter-éter cetona y algunos poliésteres. Fig. 28. Estos polímeros de bajo peso molecular presentan el cambio de fase a temperaturas de entre 260 a 370 °C. Justo a estas temperaturas, las matrices son procesadas a geometrías específicas; y una vez enfriados pueden exhibir fases amorfas o cristalinas, o diferentes porcentajes de cada una, lo que repercute de manera importante en las propiedades mecánicas de la matriz.

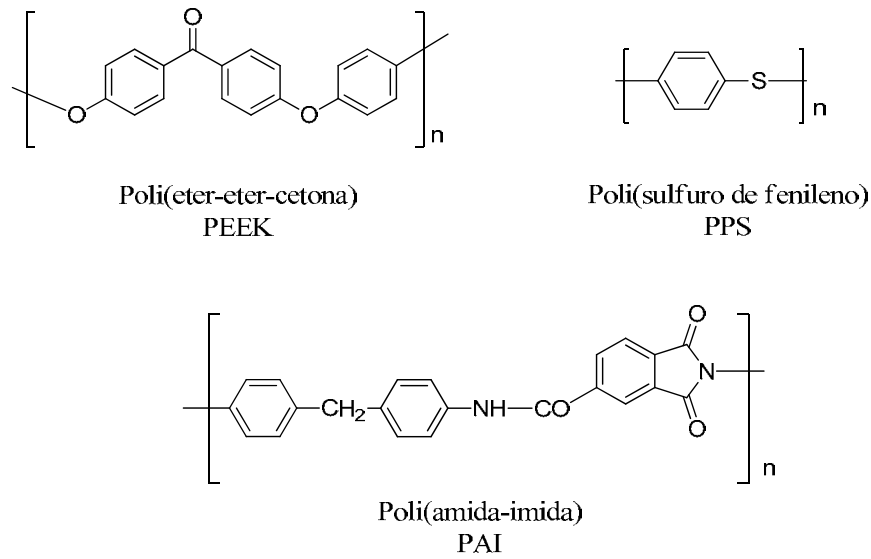


Fig. 28. Polímeros usados en matrices termoplásticas.<sup>[212]</sup>

A diferencia del proceso de curado en las matrices termofijas, el procesamiento de las resinas termoplásticas es un proceso reversible que permite cambiar la geometría de la resina mediante el calentamiento por arriba de su temperatura de fusión. Aunque las matrices termoplásticas presentan una baja resistencia a temperaturas altas y al ataque químico en comparación con las termofijas, estas poseen una mayor resistencia a la fractura y al daño por impacto. Sin embargo, en años recientes se han generado nuevas matrices de polímeros termoplásticos de alto desempeño, como el poli(éter-cetona), el cual contiene una estructura semicristalina, lo que le confiere una excelente resistencia termo-oxidativa. Además, desde el punto de vista de manufacturación existe una gran ventaja, ya que resulta más fácil y rápido calentar y enfriar dicho material que realizar el proceso de curación o entrecruzamiento, por ello las matrices termoplásticas son muy atractivas para la industria automotriz.

### *Fibras de Refuerzo*

Las fibras de refuerzo presentes en los materiales compuestos, son los responsables de su extraordinaria fuerza y resistencia. Las fibras más usadas son la fibra de vidrio, de grafito y de aramida; embebidas dentro de la matriz polimérica, estas fibras representan el 60 % en volumen del total del material polimérico compuesto. Las propiedades mecánicas resultantes de estos refuerzos son comparables, e incluso superiores que algunos materiales metálicos. Un ejemplo de ello, son los materiales poliméricos compuestos de matriz epóxica y refuerzo de grafito, sus propiedades mecánicas están por encima (hasta 3 veces) de aleaciones metálicas.

Por otro lado, las fibras de vidrio, de menor rigidez, presentan una resistencia a la tensión muy competitiva con otras fibras, pero con la ventaja de reducir dramáticamente los costos de producción; gracias a esta combinación la fibra de vidrio se ha posicionado como una de las más usadas en la fabricación de materiales poliméricos compuestos de alto volumen en la industria. Esto contrasta con las aramidas y las fibras de grafito, ya que su uso se extiende solo cuando la aplicación requiere propiedades mecánicas de muy alto rendimiento, como en el caso de aplicaciones aeroespaciales.

### *Interfase*

La interfase de un material polimérico compuesto es la región en la cual son transmitidas las cargas de la matriz y el material de refuerzo, el grado de interacción entre estas dos especies es una variable de diseño, y puede variar desde enlaces químicos muy fuertes (covalente, iónico, metálico, etc.) hasta fuerzas de interacción muy débiles (electrostáticos, London, etc.), dependiendo del tipo de recubrimiento usado aplicado a las fibras de refuerzo.

En general, las uniones químicas generan una mayor rigidez en el material compuesto, pero a su vez, también generan una alta fragilidad debido a fallas cohesivas en los planos frontera de la matriz [214]. En contraste, la presencia de interacciones débiles en la interfase disminuye la rigidez, pero aumentan la dureza del material. Sin embargo, si las interacciones o los enlaces presentes en la

interfase no son lo suficientemente fuertes (al menos de la misma magnitud que aquellas presentes en la matriz polimérica), puede promoverse una ruptura de enlace entre la matriz y el material de refuerzo. Generalmente, para maximizar la resistencia a la fractura de los materiales poliméricos compuestos, cuando se habla de interacciones débiles, se recomienda el uso de recubrimientos (llamados también agentes acoplantes) sobre el material de refuerzo que maximicen la fuerza de interacción con la matriz polimérica. Por ejemplo, si la matriz presenta dominios de carga eléctrica, el recubrimiento del refuerzo deberá proveer una carga de signo opuesto a fin generar una fuerza de adherencia sostenida (atracción electrostática en este caso).<sup>[214]</sup> . En todos los materiales compuestos, la interacción en la interfase de la matriz con el refuerzo juega un rol muy importante en la estabilidad del material compuesto, ya que las propiedades mecánicas, oxidativas de origen ambiental y de resistencia al calor dependen en gran medida de la naturaleza de los enlaces o interacciones presentes en la interfase.

#### **1.4 Nanocompuestos poliméricos**

Como se mencionó anteriormente, los materiales poliméricos a menudo son reforzados con materiales inorgánicos para promover mejoras en sus propiedades termooxidativas. Estos refuerzos, a menudo incluyen fibras de vidrio, fibras de carbono etc., el éxito en el aumento de las propiedades del material compuesto resultante a menudo requiere la incorporación de una gran cantidad del material de refuerzo, lo que en consecuencia reduce la transparencia del material y aumenta el volumen del mismo. cabe mencionar, que cuando se analiza desde el punto de vista de las dimensiones de los componentes, estos materiales poliméricos compuestos a menudo son clasificados como materiales microcompuestos <sup>[215]</sup>.

Por otro lado, los materiales poliméricos compuestos con refuerzos a escala manométrica han sido objeto de un gran número de investigaciones en los últimos años. ya que estos “nanomateriales” ofrecen la oportunidad de explorar nuevos comportamientos y funcionalidades, así como inducir nuevas propiedades <sup>[216-217]</sup> que van más allá de los materiales convencionales. Es así como surge una nueva clase de materiales híbridos llamados polímeros nanocompuestos (o nanocompuestos poliméricos) <sup>[214]</sup>.

Un nanocompuesto polimérico, es en realidad un material compuesto, el cual, es un sistema formado por una mezcla o combinación debidamente dispuesta de dos o más nano (refuerzos), micro o macro (matrices) constituyentes, que difieren en forma y composición química y son esencialmente insolubles entre sí<sup>[218]</sup>. Este sistema generalmente consta de una matriz polimérica, presente en mayor proporción (generalmente de procedencia orgánica) y un nanomaterial de refuerzo o nanopartícula (de naturaleza inorgánica) presente en menor proporción.

Este tipo de materiales compuestos, al igual que sus análogos microestructurados, surgen con el propósito de obtener mejoras significativas en determinadas propiedades, las cuales no pueden ser logradas a partir de la síntesis individual de cada componente. Además, dichas mejoras suelen producirse con la adición de pequeñas cantidades de nanopartículas, típicamente menor al 10%<sup>[219]</sup> en peso, las cuales pueden ser arcillas, nanotubos de carbono, etc. Esto se logra sin alterar una de las características más importantes de los polímeros, que es su densidad, en consecuencia, estos materiales son de gran interés tanto en el campo de la investigación académica como el sector industrial debido a sus potenciales aplicaciones.

## 1.5 Nanomateriales

La palabra “nano” se deriva de la palabra griega nanos, la cual significa enanos. En 1959 el premio nobel de física Richard Feynman fue el primero en mencionar el concepto de materiales de tamaño manométrico en su conferencia “hay mucho espacio en el fondo”<sup>[220]</sup>. Años después en 1974 el profesor Norio Taniguchi de la universidad de ciencias de Tokio acuñó el término *nanotecnología* para describir el proceso de manipular átomos y moléculas para crear nuevos sistemas, materiales y dispositivos. En 1981 el término nanotecnología fue reintroducido en el ámbito científico por Erick Drexler del instituto tecnológico de Massachusetts (MIT). Con la llegada del microscopio de efecto túnel, fue posible observar por primera vez cúmulos de átomos perfectamente definidos, pero no fue hasta 1991 en que IBM demostró que se podía manipular individualmente átomos de xenón utilizando instrumentos de fuerza atómica.<sup>[221]</sup>



El término nanomaterial se aplica a todos aquellos materiales que poseen al menos una de sus dimensiones en la escala nanométrica ( $\leq 100\text{nm}$ ) y cuando esta dimensión es, además, de menor orden que la longitud física crítica, se presentan nuevas propiedades, que en esencia son muy distintas a las del material original. En este cambio están incluidas las propiedades químicas, mecánicas, ópticas, electrónicas y magnéticas entre otras<sup>[222-226]</sup>. Ejemplo de esto es el cambio en el punto de fusión del oro, el cual en condiciones normales tiene un valor de  $1064.18^{\circ}\text{C}$ , pero al disminuir su tamaño de partícula a dos nanómetros esta transición termodinámica se lleva a cabo a  $700^{\circ}\text{C}$ .<sup>6</sup> Este tipo de características han hecho de los nanomateriales objeto de un gran número de investigaciones para su potencial aplicación en sectores que van, desde la sanidad y la salud a la energía, las tecnologías de la información y comunicación, la seguridad, el transporte, entre otras. Actualmente, la investigación está enfocada en el estudio de nanopartículas, materiales nanoestructurados (materiales compuestos o composites), materiales nanoporosos, nanopolvos, nanofibras, fullerenos, nanotubos de carbono, nanohilos, dendrímeros, láminas delgadas y puntos cuánticos (quantum dots)<sup>[227-229]</sup>. La principal ventaja de los nanomateriales es que pueden dar lugar a tecnologías que sustituyan a otras ya existentes, con costos muy inferiores, tanto de materias primas como de producción.

En términos de escala, los nanomateriales se pueden clasificar en tres grupos basándose en las dimensiones que caen dentro de la escala nanométrica<sup>[230]</sup>, la tabla 18 muestra esta clasificación.

Tabla 18. Clasificación de los nanomateriales según sus dimensiones.

Dimensión (x, y, z) en el intervalo de escala nanométrica	Material
1-D	Arcillas (silicatos complejos) y láminas de grafito
2-D	Nanotubos de carbón, filamentos de cobre y fullerenos
3-D (iso-nanodimensional)	Partículas de sílica y otras partículas esféricas

Entre los nanomateriales también son muy importantes los minerales, sobre todo las arcillas, empleadas para reforzar numerosos plásticos; los óxidos metálicos, con innumerables aplicaciones técnicas; los nanotubos de carbono, para aumentar la conductividad de diversos materiales con hojas tubulares extra-fuertes de grafito; los nanocompuestos, que enlazan minerales con polímeros orgánicos; y los cristales (de esta misma dimensión), utilizados tanto en óptica como en electrónica [231].

Dentro de los minerales que pueden formar nanomateriales o fungir como tales, se encuentran el rutilo, la calcita, el carbón, la sílice y las arcillas [232]. Tras una molienda avanzada se obtiene una mejora sustancial en las propiedades de estos minerales, tales como un notable incremento de la superficie activa, un aumento considerable de la dureza, una mejora de las propiedades antidesgaste y anticorrosión y una mejora de la actividad química.

Las principales aplicaciones de los nanomateriales basados en minerales se encuentran en: la conservación de la madera (óxidos de cinc y cobre), antioxidantes, termoplásticos antimicrobianos de larga duración a altas temperaturas, recubrimientos permanentes y resistentes, mejora medioambiental en catálisis, protección en rayos ultravioleta, polímeros conductores, paneles, células energéticas y formación de nanocompuestos poliméricos.

### **1.5.1 Clasificación actual de los nanomateriales**

Actualmente los nanomateriales se clasifican en 4 grandes grupos [233], esta clasificación fue realizada por la agencia de protección al medio ambiente de Estados Unidos a finales de la década de los noventas.

#### ➤ *Nanomateriales basados en carbono*

Estos están hechos principalmente por carbono, en general adoptan formas esféricas, elipsoidales y tubulares. Los nanomateriales de carbono como los fullerenos están

relacionados con las geometrías esférica y elipsoidal, mientras que los cilíndricos son llamados nanotubos. Su principal aplicación está en la electrónica.

➤ *Nanomateriales basados en metales*

Son aquellos formados por oro, plata y óxidos metálicos como el dióxido de titanio. Con ellos se fabrican nanopartículas, y semiconductores cristalinos con un número de átomos bien definido. (quantum dots) <sup>[234]</sup>

➤ *Nanomateriales dendriméricos*

En esencia son polímeros de tamaño y forma bien definida, son construidos por unidades llamadas dendrones, las cuales proveen a estos compuestos de un gran número de grupos funcionales, dichos grupos se pueden manipular para obtener funciones químicas específicas, esta propiedad los hace ideales para la catálisis en reacciones químicas. Por otro lado, al ser compuestos con funcionalidad tridimensional, contienen en su interior cavidades en las cuales se pueden albergar moléculas “huésped” y, gracias a esta característica los dendrímeros han sido usados para la liberación controlada de fármacos en tratamientos contra el cáncer<sup>[235]</sup>.

➤ *Nanomateriales compuestos (nanocompositos)*

Estos materiales son el resultado de combinar nanopartículas con materiales de mayor tamaño. Un ejemplo son los nanocompuestos de polímero y arcilla los cuales se obtienen al combinar ambos materiales, lográndose obtener materiales reforzados de gran estabilidad térmica, química y mecánica <sup>[215]</sup>.

## 1.6 Arcillas

Dentro de los nanomateriales, encontramos a los silicatos laminados o también llamados arcillas. El término *arcilla* hace referencia a un material de origen natural formado a partir de la disgregación de las rocas en la superficie terrestre o próxima a ella como consecuencia de su exposición a los agentes atmosféricos y físico-químicos (meteorización); constituidas esencialmente por minerales, los materiales arcillosos, son filosilicatos hidratados que se presentan en forma cristales muy pequeños (algunos en láminas hexagonales), inferiores a 1 micra. Las arcillas pueden mostrar dos componentes estructurales básicos: uno con forma tetraédrica y otro con forma octaédrica de silicio-oxígeno, dentro de estas estructuras se pueden encontrar cationes metálicos como el aluminio, el magnesio y/o hierro, los cuales son rodeados comúnmente por seis aniones (2 ó 4 oxígenos y 4 ó 2 hidróxidos)<sup>[236]</sup>.

La estructura de las arcillas se ha identificado mediante la difracción de rayos X y se caracteriza por la superposición de láminas u hojas compuestas de capas tetraédricas (denotadas ct) y capas octaédricas (denotadas co). En la red las capas son de tipo ct-co ó ct-co-ct, y entre ellas se pueden colocar los cationes metálicos antes mencionados.

Los filosilicatos (grupo mineral del cual se componen las arcillas) se clasifican fundamentalmente a cuatro grupos: el del caolín, el del talco, el de esméctitas, y el de mica arcillosa (fundamentalmente illita)<sup>[237]</sup> tabla 19

Tabla 19. Clasificación de los filosilicatos.

Nesosilicatos	Granate: $R_3^{2+}, R_2^{3+} (SiO_4)_3$	
	Olivino: $(Mg, Fe)_2 (SiO_4)$	
	Zircón: $ZrSiO_4$	
Sorosilicatos	Melilitas	Akermanita: $Ca_2MgSi_2O_7$
		Gehlenita: $Ca_2Al(SiAl)_2O_7$
	Hemimorfita: $Zn_4(OH)_2 SiO_7 H_2O$	
Ciclosilicatos	Arreglos de tres tetraedros: Benitoita: $BaTiSi_3O_9$	
	Arreglos de seis tetraedros: Berilo: $Be_3Al_3Si_6O_{18}$	
Inosilicatos	Piroxenos: $(SiO_3)_n^{-2}$	
	Anfiboles: $(Si_4O_{11})_n^{-6}$	
	Hormitas: paligorskita, sepiolita	
<b>Filosilicatos</b>	<b>Micas, esméctitas, talco, caollin, etc.</b>	
Tectosilicatos	Feldespatos	
	Feldespatoides	
	Zeolitas	

### 1.6.1 Montmorillonita

El nombre de montmorillonita proviene de la localidad de Montmorillon, Francia, donde fue descubierta por Daour y Salvett en 1847, Permanece al grupo de las esméctitas (subdivisión de la familia de los filosilicatos). La montmorillonita resulta de gran interés en la elaboración de nanocompuestos debido a su gran abundancia y fácil modificación.

Esta arcilla tiene la capacidad de admitir moléculas polares entre sus capas lo que provoca distorsión en su celda unitaria, y a diferencia de sus de los demás filosilicatos (talco, micas, etc.) las unidades de montmorillonita no son neutras ya que existe un intercambio de cationes en su red

estructural, que en consecuencia hace que el material muestre una elevada capacidad de intercambio de cargas eléctricas.

La composición química de la montmorillonita varía de acuerdo a la región de donde es extraída, debido a dichas variaciones se le ha asignado una composición química promedio de cuatro elementos químicos:<sup>[237]</sup>



En términos estructurales la montmorillonita presenta tanto laminas octaédricas y tetraédricas, por lo regular se llevan a cabo sustituciones de  $\text{Mg}^{2+}$  o  $\text{Fe}^{2+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  en las hojas octaédricas, mientras que en las tetraédricas la sustitución es del  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Si}^{4+}$ . Este desbalance de cargas es compensado por cationes de “cambio” situados entre las capas estructurales y en la parte de los bordes del cristal en la red <sup>[237]</sup>. A continuación, se muestra una imagen de la estructura de la montmorillonita.

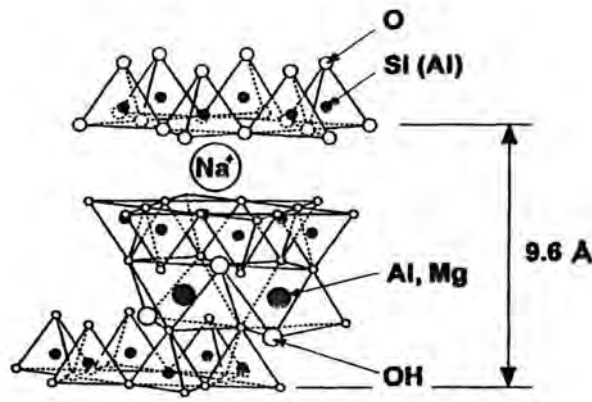


Fig.29. Estructura de la montmorillonita

La montmorillonita se presenta en forma de masas compactas de color variable (gris, blanco, teñido a veces con coloraciones marrones, verdosas o amarillentas), además adquiere alta plasticidad al ser mezclada con agua y gran dureza al calentarla por arriba de los 800°C, su patrón de fractura en el mineral es de trazos semicirculares (patrón concoidal) y su densidad varía de 1.6 a 2.7 g/ml de

acuerdo al grado de hidratación. Los parámetros cristalográficos de su celda unitaria, en condiciones de alto vacío son:  $a= 5.17\text{Å}$ ,  $b= 8.92 - 8.99\text{ Å}$ ,  $c= 10.0 - 10.4\text{ Å}$ ,  $\beta= 100.0 - 100.5^\circ$ . Su sistema cristalino es el monoclinico, su grupo espacial es el C2/m.

En términos de interacción, la fuerza motriz que mantiene unidas las capas en la estructura de la montmorillonita son del tipo electrostático y de van der Waals, lo que hace que la distancia entre capa y capa varíe dependiendo del tamaño del catión presente y de su grado de hidratación, como consecuencia, esta arcilla puede distorsionar de manera importante el espacio interlaminal (exfoliar) presente cuando se solubiliza en medios acuosos. Desafortunadamente, la alta afinidad hidrofílica en su superficie es incompatible con la mayoría de las matrices poliméricas las cuales son de naturaleza hidrofóbica. Sin embargo, los cationes presentes en los espacios interlaminales pueden ser intercambiados con iones orgánicos (p.e. alquilamonio), generando así una montmorillonita orgánicamente modificada (OMMT) [238]

Esta modificación, además de reestructurar la polaridad del sistema, también disminuye la energía en la superficie de las láminas dentro de la arcilla lo que hace que incremente el plano basal o el espacio interlaminal [239]. En la figura 30 se esquematiza la modificación de arcillas con surfactantes catiónicos de alquilamonio; primarios, secundarios, terciarios o cuaternarios, estos compuestos se han usado convencionalmente para este proceso [239].

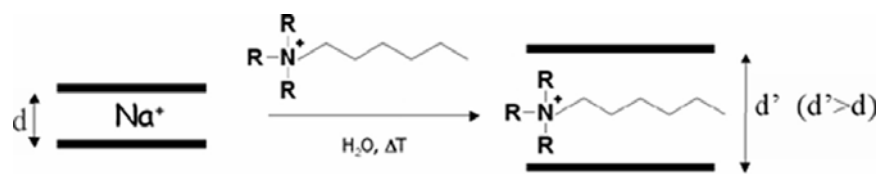


Fig. 30. Esquema de modificación orgánica de la montmorillonita

Gracias a la posibilidad de modificar este tipo de arcilla, los nanocompuestos poliméricos fabricados con este refuerzo, muestran mejoras significativas con respecto a sus análogos

fabricados con óxidos metálicos. Además, estas mejoras engloban tanto propiedades térmicas y mecánicas como químicas y eléctricas; usando bajas concentraciones de arcilla (< 10% en peso) [236].

## **1.7 Nanocompuestos polímero-arcilla**

La incorporación de materiales multicapas a base de silicio (arcillas) a materiales poliméricos se ha hecho por más de medio siglo. En 1950 Carter et al. uso arcillas modificadas (organoarcillas) para el reforzado de elastómeros, [240], Huser and Kollman patentaron complejos de arcilla con compuestos alifáticos insaturados de cuatro a cinco átomos de carbono [241]. Por otro lado, Uskov en 1960 llevo a cabo la polimerización del metil metacrilato en presencia de bentonita. [242] Un año después, Blumstein [243] obtuvo un nanocompuesto polimérico cuando incorporó un monómero vinílico a una arcilla, para después polimerizarlo. En 1963 Greenland demostró que es posible incorporar una arcilla a una matriz polimérica en solución acuosa, el sistema que utilizó para esto fue alcohol polivinílico y montmorillonita en medio polar [244]. En el mismo año, se dieron a conocer estudios sobre la incorporación de organoarcillas a matrices termoplásticas. En dichos estudios, Nahim y Backlund [245] de la Union Oil Co., mostraban la síntesis de materiales nanocompuestos mediante el entrecruzamiento inducido por radiación, la caracterización de estos materiales, mostraba una gran resistencia a un gran número de disolventes aunado con una alta resistencia a la fractura. Aunque en estos estudios no se enfocaban en la intercalación laminar característicos de las arcillas, pusieron de manifiesto el gran potencial de los nanomateriales compuestos. en 1975 Tanihara y Nakawa [246]. realizaron experimentos similares en medios acuosos usando poli(acrilamida) y poli(óxido de etileno) con el fin de captar montmorillonita de aguas contaminadas. Un año más tarde Fujiwara y Sakamoto [247] patentaron un método de obtención para obtener nanomateriales híbridos entre una organoarcilla y una poliamida. De manera similar, un gran número de estudios confirmaron el uso potencial de las arcillas en la síntesis de materiales nanocompuestos de matriz polimérica [244]. sin embargo, no fue sino hasta la década de los noventa cuando las investigaciones realizadas en laboratorios académicos, industriales y militares sobre este tema tuvieron gran auge debido a los trabajos de Toyota inc. en esta área; estos trabajos fueron



llevados a cabo con el fin de obtener propiedades superiores en refacciones y aditamentos. Así, los investigadores de Toyota incorporaron arcilla exfoliada a una matriz polimérica de nylon 6, la ruta de síntesis utilizada fue la generación del nanocompuesto polimérico *in situ*, usando los monómeros correspondientes. El resultado, fue un material polimérico nanocompuesto utilizado como cubierta de la banda de distribución de los motores, y con solo un 4% de arcilla, este material nanocompuesto exhibía un incremento en el módulo de Young del 90% y una resistencia a la fractura del 55% comparado con el polímero puro. <sup>[248-249]</sup> Adicionalmente, también reportaron la síntesis con diferentes matrices con base en resinas epoxicas, poliestireno, poli(metilmacrilato), poliimidaz y hules utilizando el mismo enfoque sintético. Por otra parte, Giannelis <sup>[250-251]</sup> y colaboradores demostraron que la intercalación de las cadenas de la matriz polimérica en las galerías de la organoarcilla puede llevarse a cabo de manera espontánea al calentar el sistema por arriba de la temperatura de transición vítrea o del punto de fusión de la matriz polimérica.

### **1.7.1 Clasificación de los nanocompuestos <sup>[252]</sup>**

La microestructura generada en estos materiales compuestos se debe en gran medida a las interacciones entre la fase polimérica y la fase inorgánica de la arcilla, y dependiendo de cómo sean estas interacciones, podrá clasificarse como *no mezclado*, *intercalado* o *exfoliado*. <sup>[253]</sup> (fig.31)

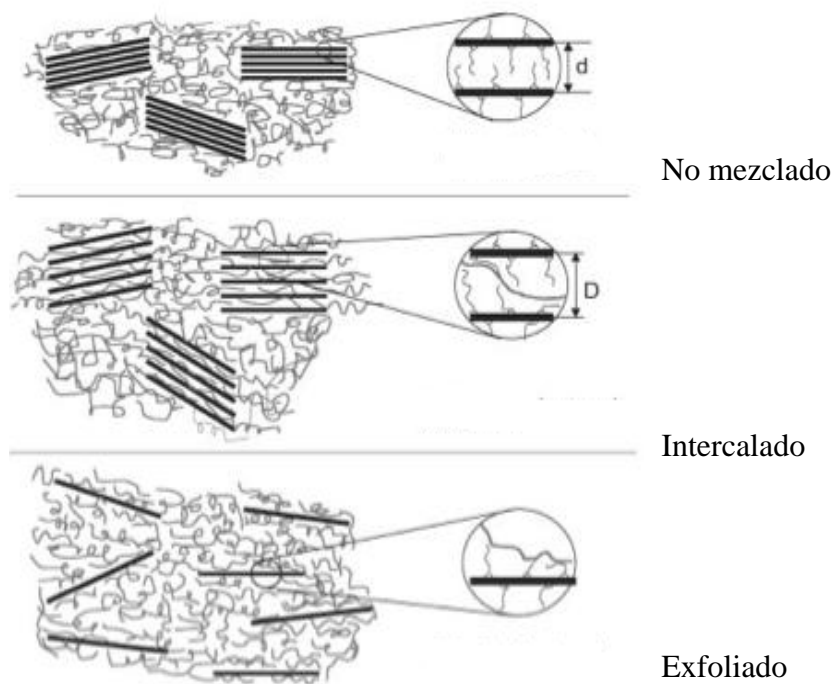


Fig. 31. Clasificación de los nanocompuestos según su microestructura.

### *No mezclado*

En este en este tipo de compuestos, aunque la arcilla se encuentra dispersa sobre la matriz polimérica, no hay presencia del polímero dentro de las láminas de la arcilla, por lo que, en el sentido estricto este material no puede ser considerado un nanocompuesto, sino solamente una mezcla entre arcilla y polímero, dando lugar a una separación de fases. Además, las propiedades del sistema serán muy similares a las de un microcompuesto convencional.

### *Intercalado*

Este tipo de estructuras se forman cuando una o varias cadenas poliméricas extendidas han logrado alojarse entre las láminas de la arcilla, dando lugar a una estructura ordenada en la que se alternan espacios interlaminales en el que se aloja el polímero (parte orgánica) y las láminas propias de la

arcilla de naturaleza inorgánica. La separación causada por esta intercalación es menor de 20-30 Å [254-258]

### *Exfoliado*

La estructura del compuesto se clasifica exfoliado cuando las láminas de la arcilla se encuentran totalmente separadas unas de otras de tal manera que su periodicidad está totalmente perdida. Esto sucede cuando las cadenas poliméricas de la matriz interrumpen la interacción electrostática existente entre las láminas de la arcilla, generando una dispersión individual de las láminas dentro de la matriz. [253, 255, 259]. En este caso, la separación de las láminas de la arcilla alcanza una distancia de separación que va de 80 a 100 Å, o incluso superior [258]. Esta expansión interlaminal es comparable con el radio de giro del polímero, más que con la distancia de cadena extendida, como pasa en los materiales intercalados [259].

La exfoliación o delaminación en los nanocompuestos es de gran interés debido a que este escenario maximiza las interacciones polímero-arcilla, ya que de la superficie laminar de cada partícula está totalmente disponible para las cadenas poliméricas de la matriz. Este hecho promueve el mayor cambio en las propiedades físicas y mecánicas del material [260]. Inclusive, es generalmente aceptado que los sistemas exfoliados poseen mejores propiedades mecánicas que aquellos que solo han alcanzado la intercalación [261-262]. Adicionalmente, la completa dispersión de las láminas de la arcilla en el polímero, optimiza el número de elementos de refuerzo disponibles para distribuir la carga aplicada y con ello la propagación de fracturas. El acoplamiento entre la matriz polimérica y láminas de la arcilla facilita la transferencia de esfuerzos a la fase de esta última, permitiendo el incremento en las propiedades mecánicas. [260, 263].

En términos prácticos, no es fácil conseguir la exfoliación completa de las arcillas y, de hecho, (aunque con pocas excepciones) se ha encontrado que la mayoría de materiales nanocompuestos poliméricos reportados en la literatura presentan nanoestructuras intercaladas o mixtas, es decir, exhiben tanto dominios intercalados y dominios exfoliados. [262]. Esto en gran medida, es debido a la alta anisotropía de las capas de silicato de la arcilla, ya que la geometría rectangular en sus

laminas dificulta la dispersión homogénea en la matriz polimérica, por lo que es muy común observar la formación de agregados, inclusive, cuando se lleva el material por arriba de la temperatura de fusión de la matriz. [264].

### **1.7.2 Métodos de preparación de nanocompuestos**<sup>[265]</sup>.

Actualmente, existen tres metodologías establecidas y probadas para la elaboración de nanocompuestos, las cuales son: el mezclado en fundido, el mezclado en disolución y la polimerización *in situ*, en todos los casos se utilizan arcillas orgánicamente modificadas con la finalidad de promover la “rotura” de la estructura primaria de la arcilla, esto en consecuencia, genera una exfoliación y una dispersión homogénea de las láminas en la matriz polimérica asegurando así la formación de un material compuesto con mejores propiedades mecánicas, entre otras.

A continuación, se explica brevemente cada técnica de preparación de los nanocompuestos polímero-arcilla modificada

#### Intercalación en estado fundido:

Esta técnica consiste en mezclar el silicato laminado (arcilla) con la matriz del polímero en estado fundido. Bajo estas condiciones, si las superficies de las láminas son lo suficientemente compatibles con la matriz polimérica seleccionada, las cadenas poliméricas penetran los espacios entre las láminas hasta que se forma un nanocompuesto intercalado o exfoliado [253, 256, 266]

#### Mezclado en disolución:

En este procedimiento, el compuesto laminar es exfoliado a sus laminas constitutivas mediante el uso de un disolvente en el cual, el polímero es soluble. Como se ha mencionado anteriormente, los silicatos laminales presentan interacciones débiles entre los espacios de las láminas de la arcilla, esto hace es posible que sus laminas puedan ser dispersadas siempre y cuando se use el disolvente

adecuado. Una vez que la arcilla modificada se ha expandido (arcilla hinchada) en el disolvente adecuado, la matriz polimérica se agrega a la disolución, las cadenas poliméricas de esta, promueven la intercalación de las láminas en la matriz. Finalmente, el disolvente es removido por vaporización en atmosfera reducida o por precipitación. Una vez eliminado el disolvente, las láminas de arcilla restituyen su geometría, dispersándose en las cadenas del polímero, lo que conlleva a la formación del nanocompuesto. Bajo este esquema de síntesis, también es posible formar nanocompuestos cuando se efectúa una polimerización por emulsión, aquí el compuesto laminar es dispersado en la fase acuosa del sistema de polimerización.

Una de las principales ventajas de este método es que permiten la formación de nanocompuestos usando matrices poliméricas de baja o incluso nula polaridad. Sin embargo, no es muy atractivo en el sector industrial debido a los problemas asociados con el uso de grandes cantidades de disolventes. [253, 260]

#### Polimerización *in situ*:

La polimerización *in situ* fue el primer método usado para sintetizar nanocompuesto de polímero-arcilla basados en poliamida 6. En este método, la arcilla modificada es hinchada en una disolución de monómero. El cual, al entrar en contacto con el silicato, se alberga entre las láminas de este último. De esta manera, al llevarse a cabo la reacción de polimerización se generan largas cadenas de polímero dentro de las galerías del silicato, y si las velocidades de polimerización dentro y fuera de las galerías de la arcilla son similares, las láminas de esta presentaran exfoliación completa y el nanocompuesto resultante mostrará una estructura altamente desordenada. Típicamente, las reacciones de polimerización llevadas a cabo en este proceso pueden ser iniciadas por calor, radiación, catálisis o por la formación de radicales. [253,256,266]

### Síntesis por molde:

Los silicatos son formados in situ de una disolución acuosa que contiene el polímero y el silicato, dando como resultado la formación de bloques, esta técnica ha sido ampliamente usada para la síntesis de nanocompuestos con bicapas a base de hidróxidos, pero esta menos desarrollada para silicatos laminares. En esta técnica basada en fuerzas de autoensamble, el polímero ayuda a la nucleación y al crecimiento del cristal inorgánico huésped y queda atrapado dentro de las capas mientras crece. <sup>[253 260]</sup>

Si bien el desarrollo de nuevos métodos para la formación de materiales nanocompuestos de matriz polimérica está en constante crecimiento, la mayoría de los procedimientos presentan una primera etapa en donde los silicatos laminares son modificados con surfactantes orgánicos para hacerlos compatibles (en términos de polaridad) con la matriz polimérica. Sin embargo, la formación de nanocompuestos, ya sean intercalados o exfoliados, depende en gran medida de una variedad de factores, entre los cuales está el tipo de polímero, el tipo de silicato laminar, el modificador orgánico y las condiciones de procesamiento <sup>[262, 267]</sup>.

## CAPITULO II

### ESTRATEGIA SINTÉTICA.

La síntesis de los monómeros y polímeros se llevó a cabo a partir de 11 diferentes anilinas aromáticas: 4-bromoanilina, 2,4-dibromanilina, 4-cloroanilina, 3,5-dicloroanilina, 4-fluoroanilina, 2,4,6-trifluoroanilina, 4-(trifluorometoxi) anilina, 2-(trifluorometil) anilina, 3-(trifluorometil)anilina, 4-(trifluorometil) anilina y 3,5-bis(trifluorometil)anilina. Las polimerizaciones se llevaron a cabo usando catalizadores los catalizadores de alquilideno de rutenio, como el catalizador (1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden)dicloro (fenilmetilen)(triciclohexilfosfin) rutenio (IV) o catalizador **I** y el bis(triciclohexilfosfina) bencílideno dicloruro de rutenio (IV) o catalizador **II**. También se utilizó un catalizador con base en vinilideno de rutenio, el dicloro *para*-fluorofenilvinilideno bis(triciclohexilfosfina) rutenio (II) o catalizador **III**.

También se llevó a cabo una hidrogenación catalítica de los dobles enlaces de polímero usando el catalizador  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  o cloruro de tris(trifenilfosfin) Rodio (I) para modificar la estructura de los polímeros.

Los nanocompuestos poliméricos fueron obtenidos usando la arcilla montmorillonita modificada con octadecilamina, esta se incorporó *in situ* durante la polimerización de los monómeros correspondientes para promover la exfoliación de la arcilla dentro de la matriz polimérica, los porcentajes de carga fueron de 0.5 %, 1% y 2% en peso.

#### 2.1 Ruta sintética.

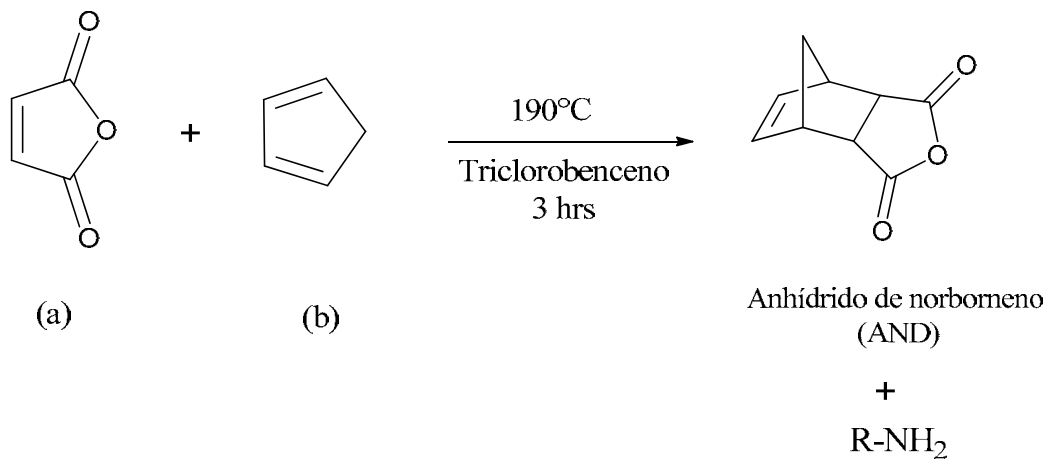
La síntesis de los materiales poliméricos se llevó a cabo mediante una metodología que involucra básicamente cuatro pasos de reacción:

1. *Síntesis de monómeros*
2. *Polimerización vía ROMP*
3. *Modificación de polímeros (hidrogenación)*

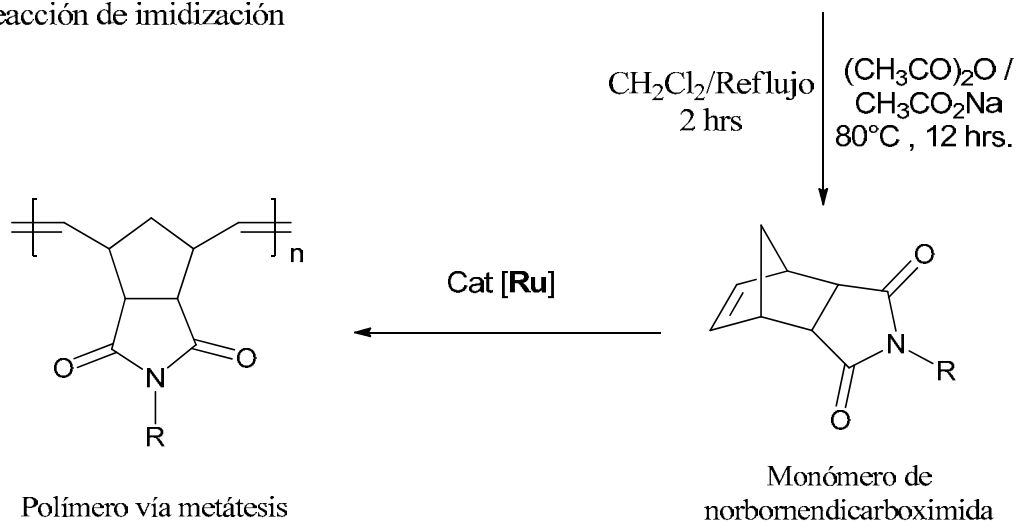
#### 4. Formación de nano compuestos poliméricos

A continuación, se esquematizan las reacciones efectuadas en cada uno de los pasos de síntesis:

##### 1.- Reacción Diels-Alder del anhídrido maleico (a) y el ciclopentadieno (b)

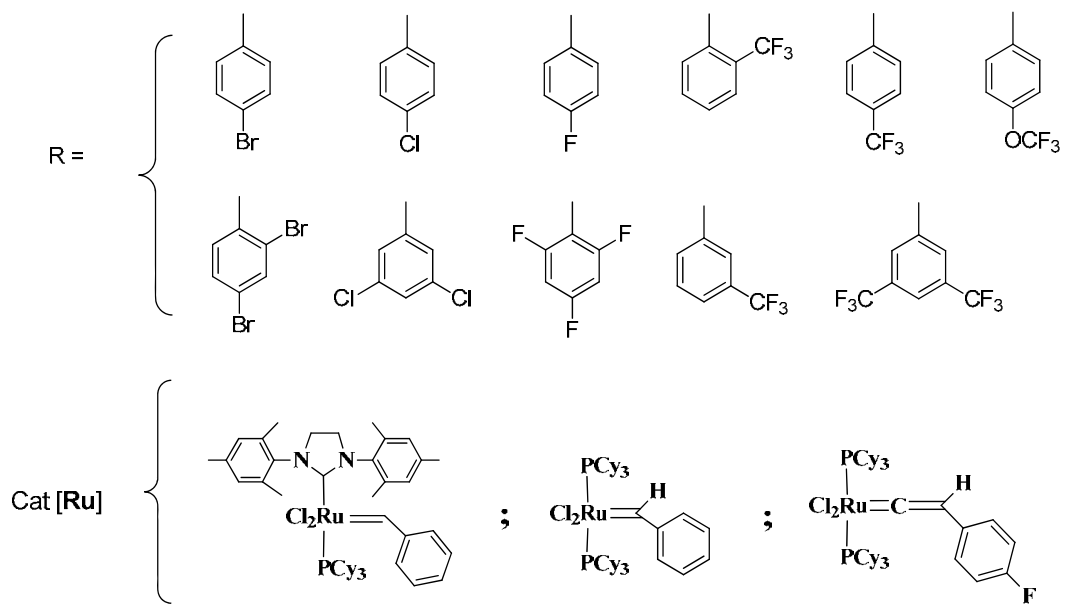


##### 2.- Reacción de imidización

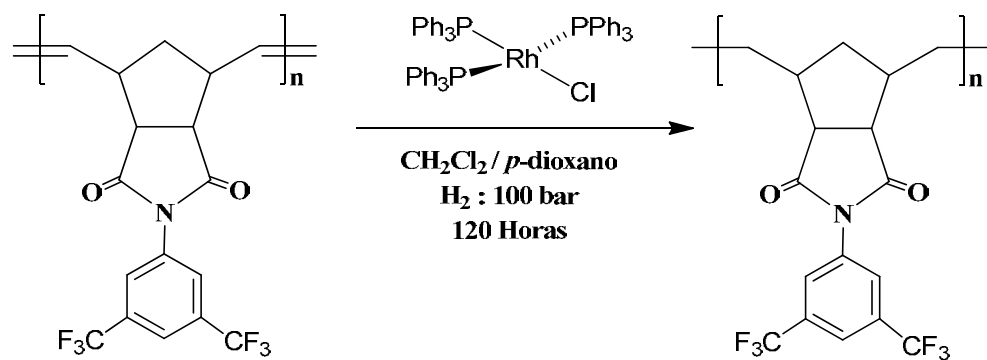


##### 3.- Reacción de polimerización via ROMP





#### 4.- Reacción de hidrogenación catalítica



5.- Formación de nanocompuestos poliméricos.

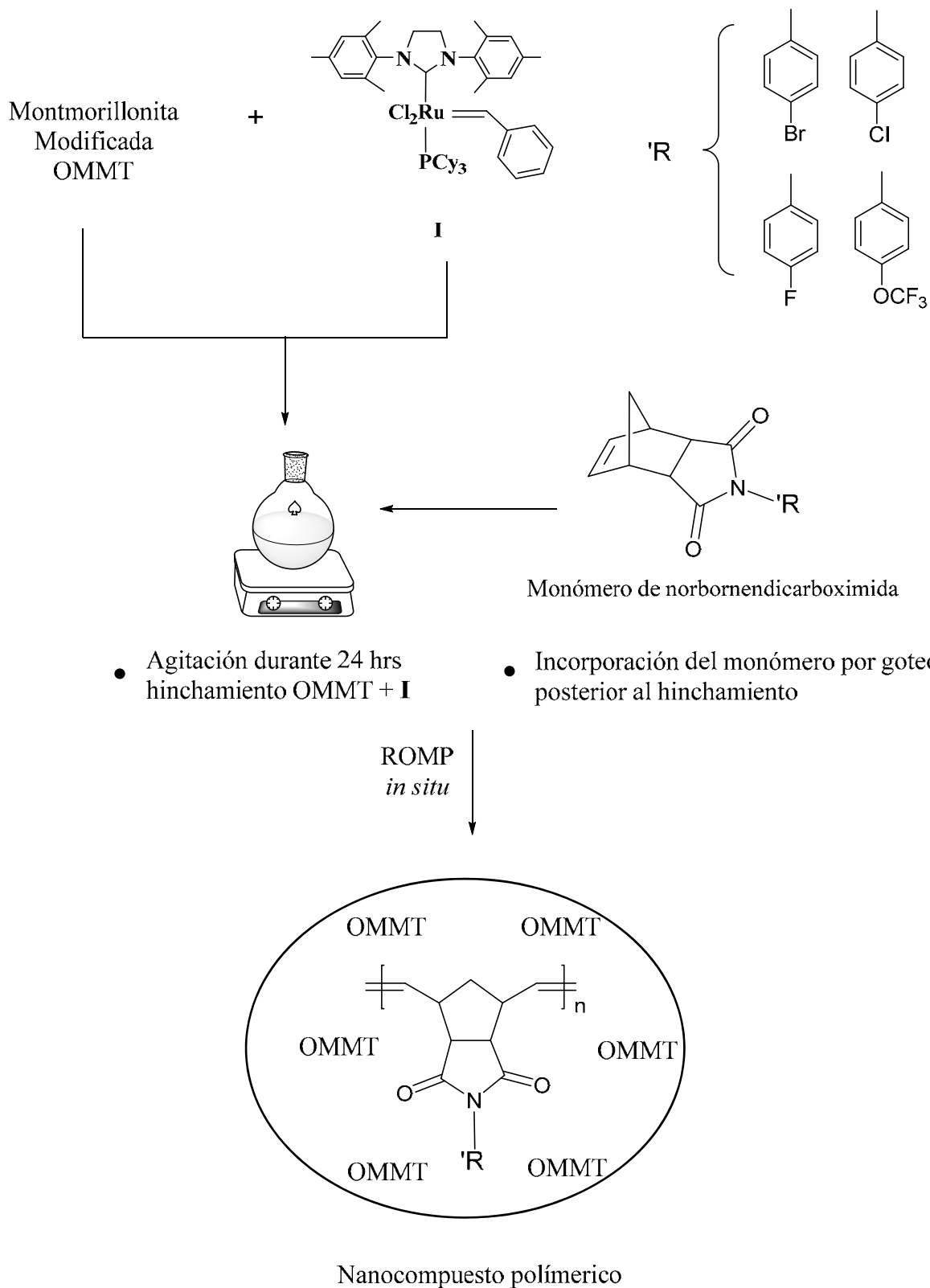


Fig. 32 Esquema general de síntesis

### CAPITULO III.

#### DESARROLLO EXPERIMENTAL.

**Disolventes:** 1-2-diclorometano, *p*-dioxano, tolueno y hexano, todos recibidos de Tecsiquim, fueron secados en presencia de hidruro de calcio, posteriormente se destilaron y finalmente se almacenaron bajo atmósfera de nitrógeno. El cloroformo, 1,2,4-triclorobenceno, metanol, etanol y anhídrido acético, fueron usados tal como recibieron de los proveedores.

**Reactivos:** El ácido clorhídrico, anhídrido maleico, anhídrido acético, dicitopentadieno, acetato de sodio anhidro, 2,5-di-*tert*-butilhidroquinona, tetrahidrofurano HPLC, cloroformo-*d*, diclorometano-*d*, (1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden)dicloro (fenilmetileno)(triciclohexilfosfin) rutenio (IV) (catalizador **I**) y el bis(triciclohexilfosfina) bencilideno dicloruro de rutenio (IV) (catalizador **II**),  $\text{CIRh}(\text{PPh}_3)_3$  y las anilinas: 4-bromoanilina, 2,4-dibromoanilina, 4-cloroanilina, 3,5-dicloroanilina, 4-fluoroanilina, 2,4,6-trifluoroanilina, 4-trifluorometil, 3-trifluorometil, 2-trifluorometil 3,5-bis(trifluorometil)anilina y la 4-trifluorometoxianilina fueron utilizados tal y como se recibieron de Aldrich Chemical Co.

**Equipos:** La caracterización se llevó a cabo usando los siguientes equipos:

- Espectrometría infrarroja FT-IR: Espectrofotómetro Nicolet 6700 FT-IR para muestras líquidas y sólidas [ $\text{cm}^{-1}$ ].
- Resonancia magnética nuclear: Espectrofotómetro Varian Unity Nova 300 MHz, Bruker avance 400 MHz con sonda para líquidos, sólidos y geles, para

núcleos de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  con referencia interna de tetrametilsilano (TMS) [ppm]

- Cromatografía de permeación en gel: GPC Waters 510C, acoplado a viscosímetro Viscostar 4000 Waters, columna de medios orgánicos con eluyente THF equipado con estándares de poliestireno ( $M_n$ ,  $M_w$  y PDI)
- Calorimetría diferencial de barrido (DSC): Universal V4.5A TA Instruments USA con una temperatura inicial de  $-10^\circ\text{C}$ , con una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .
- Análisis termogravimétrico (TGA): DuPont modelo 951 con una cantidad de muestra de entre 2-10 mg a una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  en atmósfera de nitrógeno. Se obtuvieron la temperatura de descomposición  $T_d$  [ $^\circ\text{C}$ ].
- Análisis termomecánico (TMA): TA instrument modelo 2940, con una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  en atmósfera de nitrógeno; las muestras fueron analizadas en películas, cuyos espesores varían entre 0.2-0.4 mm. Se obtuvieron los valores de  $T_g$  [ $^\circ\text{C}$ ].
- Ensayo de tensión: Llevada a cabo bajo la norma ASTM D 1708 usando un equipo Instron modelo 1125 a  $25^\circ\text{C}$  y una velocidad de deformación de 10 mm/min en un equipo. Reporta valores de módulo de Young ( $\sigma$ ) resistencia a la tensión (E) [MPa]
- Punto de fusión: Electrothermal serie IA9000 intervalos de fusión reportados en [ $^\circ\text{C}$ ]
- Espectroscopia de Rayos X: Difractómetro de rayos X Siemens D5000 con lámpara de Cobre  $K\alpha=1.54 \text{ \AA}$ ,  $2-60^\circ$  escala  $2\theta$  a 35 KV.

- Permeabilidad de gases:

Las mediciones de permeabilidad a gases se realizaron a 30°C en un dispositivo experimental constituido por dos cámaras separadas por la membrana. En las dos cámaras se aplicó vacío y se suministró a la cámara de alta presión, un gas almacenado en un tanque con una presión cercana a 10 atm. La cámara de baja presión tiene un volumen de 41.49 cm<sup>3</sup> y la sección activa de permeación de la membrana es 3.46 cm<sup>2</sup> con espesor de 129 μm ± 2μm. La cámara de baja presión tiene de un sensor MKS-722 que registra presiones en el intervalo de 0-0.01315 atm (0-10 Torr). La cámara de alta presión tiene un sensor Geometrics con un intervalo de lectura de 0-10 atm.

Los coeficientes de permeabilidad para gases puros se determinaron con el equipo antes descrito. A partir del mismo experimento y utilizando el método del tiempo de retardo se determinaron los coeficientes de difusión para todos los gases. Los coeficientes de solubilidad aparente se calcularon a partir del cociente entre los coeficientes de permeabilidad y los coeficientes de difusión.

A continuación, se esquematiza el equipo de permeación utilizado en las determinaciones del transporte de gases.

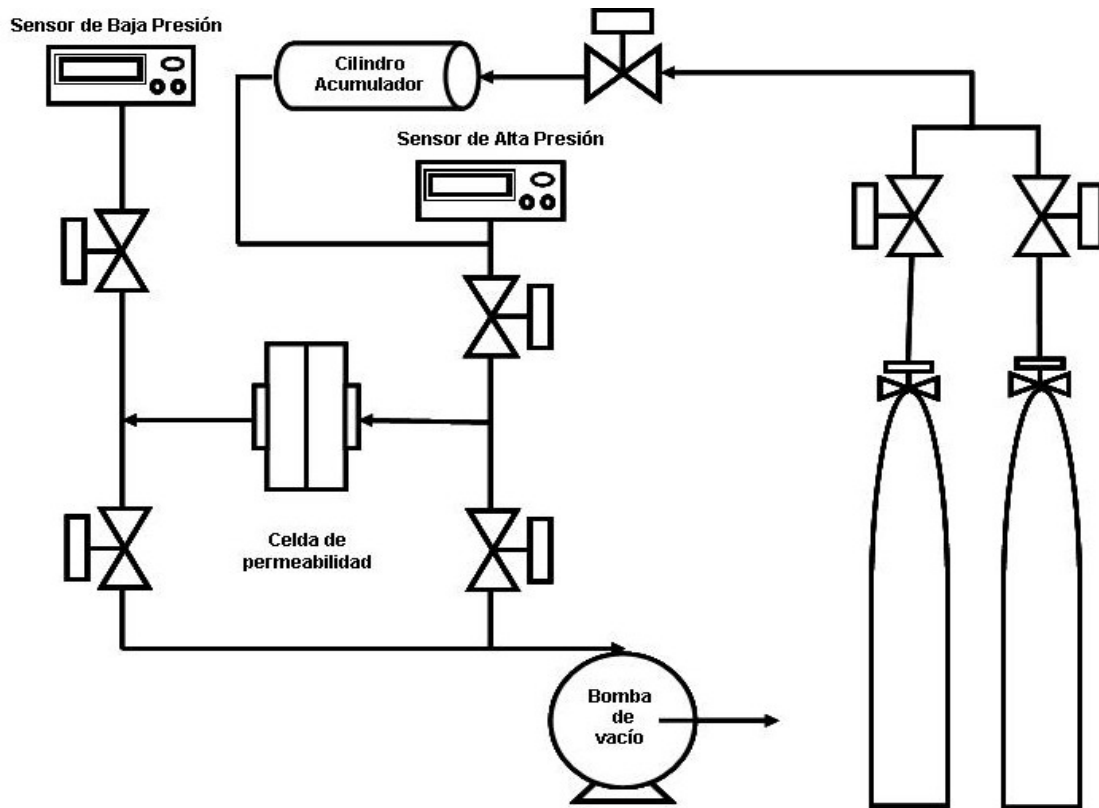
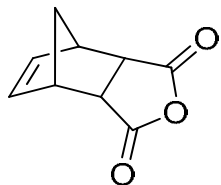


Fig. 33. Equipo de permeación de gases de doble cámara.

### 3.1 Síntesis de monómeros

Anhídrido *endo-exo*-norbornen-5,6-dicarboxílico. **AND**



Método a) En un matraz de 3 bocas se disolvieron 18 g (0.18 mol) de anhídrido maleico en 60mL de 1,2,4-triclorobenceno, posteriormente se calentó la disolución hasta 190°C, a continuación 12 g (0.09 mmol) de dicitopentadieno se adicionaron muy lentamente (goteo por 3 h) a la disolución, una vez completada, la mezcla de reacción se mantuvo en agitación conservando la temperatura inicial durante 3 horas, posteriormente la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se vertió en 250mL de hexano. El sólido filtrado se purifica recristalizando varias veces de tolueno, obteniendo el producto en forma de cristales de color blanco.

Método b) 12g (0.09 mmol) de dicitopentadieno recién destilado fueron adicionados lentamente (3h) mediante goteo a una disolución a 190°C de 18 g (0.18 mol) de anhídrido maleico en 60mL de 1,2,4-triclorobenceno, una vez terminada la adición, la mezcla de reacción se mantuvo en agitación conservando la temperatura durante 3 horas, posteriormente se enfrió a temperatura ambiente y se vertió en 250mL de hexano. El sólido filtrado se purifica recristalizando varias veces de tolueno, obteniendo el producto en forma de cristales de color blanco.

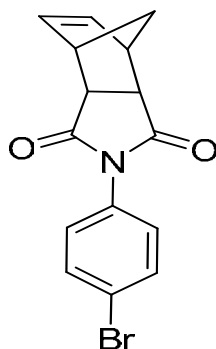
**P. fusión** = 141-142°C (*exo*), 160-165°C (*endo*), Rendimiento: 98 %

**FT-IR (cm<sup>-1</sup>):** 3079 (C=C-H str), 2942 (C-H str), 2875 (C-H str), 1869 (C=O), 1779 (C=O), 1650 (C=C str), 1325, 941, 920, 769.

**<sup>1</sup>H-RMN (300 MHZ, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) = 6.34 (2H, d), 3.45 (2H, t), 3.02 (2H, s), 1.69-1.68 (1H, d), 1.45-1.42 (1H, d).

**<sup>13</sup>C-RMN (75 MHZ, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) = 171.57 (C=O), 137.83 (C=C), 48.67, 46.72, 44.00.

*N*-bromofenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida. **BrPhNDI**



En un matraz de 2 bocas se disolvieron 5.0 g (30.5 mmol) del anhídrido *exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboxílico (AND) en 40 mL de diclorometano, posteriormente se adicionaron lentamente 5.25 g (30.5 mmol) de 4-bromoanilina previamente disueltos en 20 mL de diclorometano. Terminada la adición, la mezcla de reacción se calienta a reflujo y se mantiene en agitación durante 3 h, a continuación, se enfría a temperatura ambiente y se remueve el disolvente a vacío, obteniendo de esto el ácido ámico correspondiente en forma de polvo fino de color blanco con un rendimiento del 98%. A continuación 10.04 g (29.86 mmol) del ácido ámico obtenido se mezclan con 2.46 g (30 mmol) de acetato de sodio anhidro y 20 ml (21.64 g) (210 mmol) de anhídrido acético, la mezcla se mantuvo en agitación constante y de llevo calentó hasta 90 °C durante 8 h. Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente y se vertió en vaso de precipitados con 400 ml de agua-hielo,



agitando durante 2 h. el sólido filtrado se recrystaliza 3 veces de metanol y se seca a vacío a una temperatura de 45°C. El producto monomérico se obtiene en forma de cristales de color blanco.

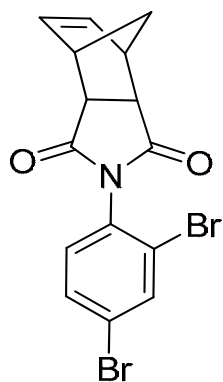
**P. fusión** = 205-207 °C, Rendimiento: 97 %

**FT-IR (cm<sup>-1</sup>):** 3062 (C=C-H arom.), 2969, 2883 (C-H sim. str.), 1772 (C=O), 1700 (C=O), 1556 (C=C str), 1448, 1385 (C-N), 1065 (C-Br), 1022, 1010, 956 (C=C-H deformación).

**<sup>1</sup>H-RMN (300 MHZ, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) 7.67-7.49 (4H, m), 6.34 (2H, s), 3.39 (2H, s), 2.85 (2H, s), 1.63-1.44 (2H, m).

**<sup>13</sup>C-RMN (75 MHZ, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) = 176.59, 137.91, 132.24, 132.16, 130.71, 127.78, 122.36, 47.80, 45.77, 42.93.

*N*-2,4-dibromofenil-*endo-exo*-norbornen-5,6-dicarboximida. **DBrPhNDI**



En un matraz de 2 bocas se disolvieron 5.0 g (30.5 mmol) de anhídrido *exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboxílico (AND) en 40 mL de diclorometano, posteriormente se adicionaron lentamente 7.65 g (30.5 mmol) de la 2,4-dibromoanilina previamente disueltos en 25 mL de diclorometano. Terminada la adición, la mezcla de reacción se calienta a reflujo y se mantiene en agitación durante 3 h, a continuación se enfría a temperatura ambiente y se remueve el disolvente a vacío, obteniendo

de esto el ácido ámico correspondiente en forma de polvo fino de color blanco con un rendimiento del 97%. Así 12.28 g (29.58 mmol) del ácido ámico obtenido se mezclan con 2.46 g (30 mmol) de acetato de sodio anhidro y 20 ml (21.64 g) (210 mmol) de anhídrido acético, la mezcla se mantuvo en agitación constante y se llevó calentó hasta 90 °C durante 8 h. Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente y se vertió en vaso de precipitados con 400 ml de agua-hielo, agitando durante 2 h. el sólido filtrado se recristaliza 3 veces de metanol y se seca a vacío a una temperatura de 45°C. El producto monomérico se obtiene en forma de cristales de color blanco.

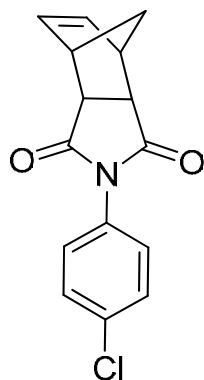
**P. fusión** = 204.1-201.9 °C, Rendimiento: 95 %

**FT-IR (cm<sup>-1</sup>):** 3082 (C=C-H arom.), 2984, 2895 (C-H sim. str.), 1774 (C=O), 1701 (C=O), 1573 (C=C str), 1475, 1385 (C-N), 1048, 1075 (C-Br), 1019, 959, 898 (C=C-H deformación).

**<sup>1</sup>H-RMN (300 MHZ, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) 7.89-7.53 (3H, m), 6.23 (2H, s), 3.54 (2H, s), 3.47 (2H, s), 1.78-1.49 (2H, m).

**<sup>13</sup>C-RMN (75 MHZ, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) = 176.9, 136.91, 133.22, 132.21, 131.69, 123.21, 50.31, 48.12, 38.56.

*N*-clorofenil-*endo-exo*-norbornen-5,6-dicarboximida. **CIPhNDI**



A 5.0 g (30.5 mmol) de anhídrido *exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboxílico (AND) disueltos en 40 mL de diclorometano se le adicionaron lentamente 3.90 g (30.5 mmol) de la 4-cloroanilina previamente disueltos en 20 mL de diclorometano. Terminada la adición, la mezcla de reacción se calienta a reflujo y se mantiene en agitación durante 3 h, a continuación se enfría a temperatura ambiente y se remueve el disolvente a vacío, obteniendo de esto el ácido ámico correspondiente en forma de polvo fino de color levemente morado con un rendimiento del 98%. Así 8.70 g (30.0 mmol) del ácido ámico obtenido se mezclan con 2.46 g (30 mmol) de acetato de sodio anhidro y 20 ml (21.64 g) (210 mmol) de anhídrido acético, la mezcla se mantuvo en agitación constante y se calentó hasta 90 °C durante 8 h. Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente y se vertió en vaso de precipitados con 400 ml de agua-hielo, agitando durante 2 h. el sólido filtrado se recrystaliza 3 veces de metanol y se seca a vacío a una temperatura de 45°C. El producto se obtiene en forma de cristales de color morado claro.

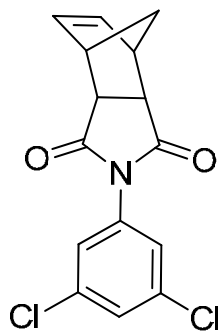
**P. fusión** = 196 -197 °C, Rendimiento: 97 %

**FT-IR (cm<sup>-1</sup>):** 3067 (C=C-H arom.), 2971, 2878 (C-H sim. str.), 1768 (C=O), 1698 (C=O), 1483 (C=C str), 1381, 1283 (C-N), 1078 (C-Cl), 1009, 959, 874 (C=C-H deformación).

**<sup>1</sup>H-RMN (300 MHZ, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) 7.55-7.20 (4H, m), 6.34 (2H, s), 3.39 (2H, s), 2.84 (2H, s), 1.61-1.44 (2H, m).

**<sup>13</sup>C-RMN (75 MHZ, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) 176.10, 137.93, 135.20, 135.08, 134.61, 133.40, 128.69, 124.87, 47.79, 45.87, 42.99.

*N*-3,5-diclorofenil-*endo-exo*-norbornen-5,6-dicarboximida. **DCIPhNDI**



A 5.0 g (30.5 mmol) de anhídrido *exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboxílico (AND) disueltos en 40 mL de diclorometano se le adicionaron lentamente 4.88 g (30.5 mmol) de 3,5-dicloroanilina previamente disueltos en 20 mL de diclorometano. Terminada la adición, la mezcla de reacción se calienta a reflujo y se mantiene en agitación durante 3 h, a continuación se deja enfriar a temperatura ambiente y se remueve el disolvente a vacío, obteniendo de esto el ácido ámico correspondiente en forma de polvo fino de color morado con un rendimiento del 94%. Así 9.45 g (29.0 mmol) del ácido ámico obtenido se mezclan con 2.46 g (30 mmol) de acetato de sodio anhidro y 20 ml (21.64 g) (210 mmol) de anhídrido acético, la mezcla se mantuvo en agitación constante y se calentó hasta 90 °C durante 8 h. Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente y se vertió en vaso de precipitados con 450 ml de agua-hielo, agitando durante 2 h. el

sólido filtrado se recristaliza 3 veces de metanol y se seca a vacío a una temperatura de 45°C. El producto se obtiene en forma de cristales de color morado.

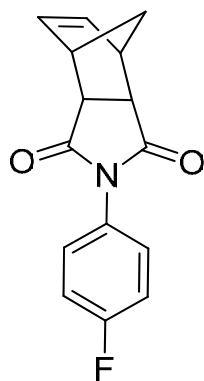
**P. fusión** = 168 - 169 °C, Rendimiento: 93 %

**FT-IR (cm<sup>-1</sup>):** FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3076 (C=C-H arom.), 2981, 2878 (C-H sim. str.), 1779 (C=O), 1703 (C=O), 1441, 1571 (C=C str), 1369, 1324 (C-N), 1078,1108 (C-Cl), 1061, 925, 886 (C=C-H deformación).

**<sup>1</sup>H-RMN (300 MHZ, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) 7.37-7.26 (3H, s), 6.35 (2H, s), 3.42 (2H, s), 2.86 (2H, s), 1.65-1.42 (2H, m).

**<sup>13</sup>C-RMN (75 MHZ, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) 176.10, 137.93, 135.20, 135.08, 133.40, 128.69, 124.87, 47.79, 45.87, 42.99.

*N*-fluorofenil-*endo-exo*-norbornen-5,6-dicarboximida. **FPhNDI**



A 5.0 g (30.5 mmol) de anhídrido *exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboxílico (AND) disueltos en 35 mL de diclorometano se le adicionaron lentamente 3.39 g (30.5 mmol) de 4-fluoroanilina previamente disueltos en 25 mL de diclorometano. Terminada la adición, la mezcla de reacción se

calienta a reflujo y se mantiene en agitación durante 3 h, a continuación, se deja enfriar a temperatura ambiente y se remueve el disolvente a vacío, obteniendo de esto el ácido ámico correspondiente en forma de polvo fino de color blanco con un rendimiento del 98 %. Así 8.4 g (29.90 mmol) del ácido ámico obtenido se mezclan con 2.46 g (30 mmol) de acetato de sodio anhidro y 20 ml (21.64 g) (210 mmol) de anhídrido acético, la mezcla se mantuvo en agitación constante y se calentó hasta 90 °C durante 8 h. Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente y se vertió en vaso de precipitados con 450 ml de agua-hielo, agitando durante 2 h. el sólido filtrado se recristaliza 3 veces de etanol y se seca a vacío a una temperatura de 45°C. El producto se obtiene en forma de cristales de color blanco.

**P. fusión** = 174 - 175 °C, Rendimiento: 97 %

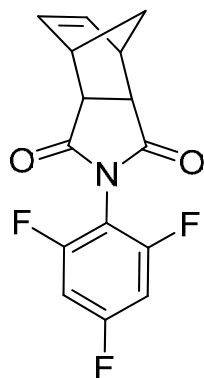
**FT-IR (cm<sup>-1</sup>):** 3065 (C=C-H arom.), 2979, 2879 (C-H sim. str.), 1769 (C=O), 1701 (C=O), 1571 (C=C str), 1382, 1325 (C-N), 1230 (C-F), 1087, 937, 876 (C=C-H deformación).

**<sup>1</sup>H-RMN (300 MHZ, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) 7.32 – 7.06 (4H, m), 6.34 (2H, s), 3.39 (2H, s), 2.84 (2H, s), 1.61-1.45 (2H, m).

**<sup>13</sup>C-RMN (75 MHZ, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) 176.84, 137.85, 128.14, 127.99, 116.20, 115.90, , 47.70, 47.66, 45.68, 42.86.

**<sup>19</sup>F-RMN (300 MHZ, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) -111.12.

*N*-2,4,6-trifluorofenil-*endo-exo*-norbornen-5,6-dicarboximida. **TFPhNDI**



En matraz de 3 bocas se preparó una disolución de 5.0 g (30.5 mmol) de anhídrido *exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboxílico (AND) en diclorometano (40mL). Posteriormente se le adicionaron lentamente 4.50 g (30.5 mmol) de la 2,4,6-trifluoroanilina previamente disueltos en 25 mL de diclorometano. Terminada la adición, la mezcla de reacción se calienta a reflujo y se mantiene en agitación durante 3 h, a continuación, se deja enfriar a temperatura ambiente y se remueve el disolvente a vacío, obteniendo el ácido ámico correspondiente en forma de polvo fino de color blanco con un rendimiento del 95 %. Así 8.4 g (29.0 mmol) del ácido ámico obtenido se mezclan con 2.46 g (30 mmol) de acetato de sodio anhidro y 20 ml (21.64 g) (210 mmol) de anhídrido acético, la mezcla se mantuvo en agitación constante y se calentó hasta 90 °C durante 8 h. Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente y se vertió en vaso de precipitados con 450 ml de agua-hielo, agitando durante 2 h. el sólido filtrado se recristaliza 3 veces de etanol y se seca a vacío a una temperatura de 45°C. El producto se obtiene en forma de cristales de color blanco.

**P. fusión** = 144 - 145 °C, Rendimiento: 83 %

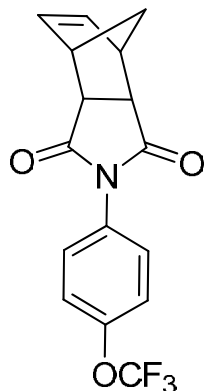
**FT-IR (cm<sup>-1</sup>):** FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3083 (C=C-H arom.), 2999, 2881 (C-H sim. str.), 1775 (C=O), 1711 (C=O), 1514, 1451 (C=C str), 1348, 1328 (C-N), 1194, 1180 (C-F), 1031, 998, 877 (C=C-H deformación).

**<sup>1</sup>H-RMN (300 MHZ, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) 6.90 – 6.75 (2H, m), 6.34 (2H, s), 3.40 (2H, s), 2.92 (2H, s), 1.62 (2H, m).

**<sup>13</sup>C-RMN (75 MHZ, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) 178.12, 163.58, 159.23, 134.45, 108.32, 103.18, 53.45, 48.91. 42.99.

**<sup>19</sup>F-RMN (300 MHZ, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) -103.36, -112.83.

*N*-4-trifluorometoxifenil-*endo-exo*-norbornen-5,6-dicarboximida. **TFMOPhNDI**



En matraz de 3 bocas se preparó una disolución de 5.0 g (30.5 mmol) de anhídrido *exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboxílico (AND) en diclorometano (40mL).posteriormente se le adicionaron lentamente 5.40 g (30.5 mmol) de la 4-trifluorometoxianilina previamente disueltos en 25 mL de diclorometano. Terminada la adición, la mezcla de reacción se calienta a reflujo y se mantiene en agitación durante 3 h, a continuación, se deja enfriar a temperatura ambiente y se remueve el disolvente a vacío, obteniendo el ácido ámico correspondiente en forma de polvo de color blanco con un rendimiento del 98 %. El ácido obtenido 10.20 g (29.9 mmol) se mezcla con 2.46 g (30



mmol) de acetato de sodio anhidro y 20 ml (21.64 g) (210 mmol) de anhídrido acético, la mezcla se mantuvo en agitación constante y se calentó hasta 90 °C durante 8 h. Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente y se vertió en vaso de precipitados con 400 ml de agua-hielo, agitando durante 2 h. el sólido café se filtra y se recristaliza 3 veces de metanol y se seca a vacío a una temperatura de 45°C. El producto se obtiene en forma de cristales de color blanco.

**P. fusión** = 203 - 204 °C, Rendimiento: 98 %

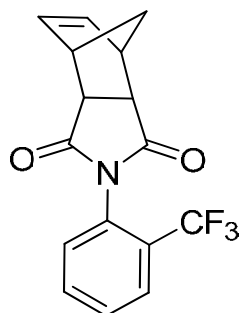
**FT-IR (cm<sup>-1</sup>):** 3075 (C=C-H arom.), 2973, 2889 (C-H sim. str.), 1774 (C=O), 1698 (C=O), 1506 (C=C str), 1391 (C-N), 1268 (C-F), 1156, 1101, 961, 876 (C=C-H deformación).

**<sup>1</sup>H-RMN (300 MHZ, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) 7.37-7.19 (4H, m), 6.35 (2H, s), 3.42 (2H, s), 2.87 (2H, s), 1.65-1.48 (2H, m).

**<sup>13</sup>C-RMN (75 MHZ, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) 176.68, 137.92, 134.56, 130.16, 127.73, 121.55, 47.80, 45.81, 42.93.

**<sup>19</sup>F-RMN (300 MHZ, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) -57.21.

*N*-2-trifluorometilfenil-*endo-exo*-norbornen-5,6-dicarboximida. **orto-TFMPPhNDI**



4.90 g (30.5 mmol) de la 2-trifluorometilanilina disuelta en 20 mL de diclorometano, fueron adicionados lentamente a una disolución de 5.0 g (30.5 mmol) de anhídrido *exo-endo*-norbornen-

5,6-dicarboxílico (AND) en 40mL de diclorometano. Posteriormente, la mezcla de reacción se calienta a reflujo y se mantiene en agitación durante 3 h, a continuación, se deja enfriar a temperatura ambiente y se remueve el disolvente a vacío, obteniendo el ácidoámico correspondiente en forma de polvo de color blanco con un rendimiento del 90 %. El ácido obtenido 8.90 g (27.0 mmol) se mezcla con 2.46 g (30 mmol) de acetato de sodio anhidro y 20 ml (21.64 g) (210 mmol) de anhídrido acético, la mezcla se mantuvo en agitación constante y se calentó hasta 90 °C durante 8 h. Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente y se vertió en vaso de precipitados con 500 ml de agua-hielo, agitando durante 2 h. el sólido se filtra y se recrystaliza 3 veces de etanol y se seca a vacío a una temperatura de 45°C. El producto se obtiene en forma de cristales de color blanco.

**P. fusión** = 208-209 °C, Rendimiento: 89 %

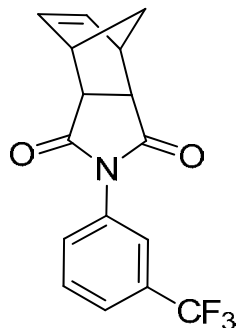
**FT-IR (cm<sup>-1</sup>):** 3072 (C=C-H arom.), 2999, 2973 (C-H sim. str.), 1774 (C=O), 1712 (C=O), 1605, 1499 (C=C str), 1382 (C-N), 1317 (C-F), 1157, 1058, 875 (C=C-H deformación).

**<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) 7.78 (1H, d), 7.66-7.57 (2H, m), 7.18 (1H, t), 6.33 (2H, s), 3.41 (2H, s), 2.93 (1H, s), 2.86 (1H, s), 1.79-1.51 (2H, m).

**<sup>13</sup>C-RMN (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) 176.7, 138.1, 133.1, 130.9, 130.1, 127.4, 48.7, 48.0, 45.4, 43.1, 42.5.

**<sup>19</sup>F-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):** δ -60.3, -60.5.

*N*-3-trifluorometilfenil-*endo-exo*-norbornen-5,6-dicarboximida. **meta-TFMPHNDI**



4.90 g (30.5 mmol) de la 3-trifluorometilnilina disuelta en 20 mL de diclorometano, fueron adicionados lentamente a una disolución de 5.0 g (30.5 mmol) de anhídrido *exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboxílico (AND) en 40mL de diclorometano. Posteriormente, la mezcla de reacción se calienta a reflujo y se mantiene en agitación durante 3 h, a continuación se deja enfriar a temperatura ambiente y se remueve el disolvente a vacío, obteniendo el ácido ámico correspondiente en forma de polvo de color blanco con un rendimiento del 91 %. El ácido obtenido 8.91 g (27.7 mmol) se mezcla con 2.46 g (30 mmol) de acetato de sodio anhidro y 20 ml (21.64 g) (210 mmol) de anhídrido acético, la mezcla se mantuvo en agitación constante y se calentó hasta 90 °C durante 8 h. Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente y se vertió en vaso de precipitados con 500 ml de agua-hielo, agitando durante 2 h. el sólido se filtra y se recrystaliza 3 veces de etanol y se seca a vacío a una temperatura de 45°C. El producto se obtiene en forma de cristales de color blanco.

**P. fusión** = 181 - 185 °C, Rendimiento: 88 %

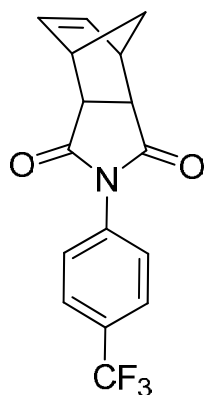
**FT-IR (cm<sup>-1</sup>):** 3076 (C=C-H arom.), 2980, 2889 (C-H sim. str.), 1773 (C=O), 1698 (C=O), 1609, 1492 (C=C str), 1382 (C-N), 1382 (C-F), 1164, 1063, 787 (C=C-H deformación).

**<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) 7.76-7.49 (4H, m), 6.36 (2H, s), 3.41 (2H, s), 2.88 (2H, s), 1.67-1.45 (2H, m).

**<sup>13</sup>C-RMN (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):** δ 176.5, 137.9, 132.2, 129.6, 125.2, 123.3, 47.8, 45.8, 42.9.

**<sup>19</sup>F NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):** δ -61.9.

*N*-3-trifluorometilfenil-*endo-exo*-norbornen-5,6-dicarboximida. *para*-TFMPPhNDI<sup>[268]</sup>



4.90 g (30.5 mmol) de la 4-trifluorometilanilina disuelta en 20 mL de diclorometano, fueron adicionados lentamente a una disolución de 5.0 g (30.5 mmol) de anhídrido *exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboxílico (AND) en 40mL de diclorometano. Posteriormente, la mezcla de reacción se calienta a reflujo y se mantiene en agitación durante 3 h, a continuación, se deja enfriar a temperatura ambiente y se remueve el disolvente a vacío, obteniendo el ácido ámico correspondiente en forma de polvo de color blanco con un rendimiento del 91 %. El ácido obtenido 8.89 g (27.6 mmol) se mezcla con 2.46 g (30 mmol) de acetato de sodio anhidro y 20 ml (21.64 g) (210 mmol) de anhídrido acético, la mezcla se mantuvo en agitación constante y se calentó hasta 90 °C durante 8 h. Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente y se vertió en vaso de

precipitados con 500 ml de agua-hielo, agitando durante 2 h. el sólido se filtra y se recristaliza 3 veces de etanol y se seca a vacío a una temperatura de 45°C. El producto se obtiene en forma de cristales de color blanco.

**P. fusión** = 220 - 221 °C, Rendimiento: 88 %

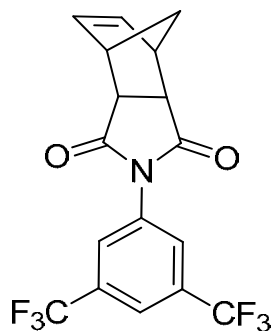
**FT-IR (cm<sup>-1</sup>):** 3081 (C=C-H arom.), 2987, 2887 (C-H sim. str.), 1772 (C=O), 1701 (C=O), 1612, 1517 (C=C str), 1384 (C-N), 1320 (C-F), 1164, 1062, 788 (C=C-H deformación).

**<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 7.74 (2H, d), 7.47 (2H, d), 6.36 (2H, s), 3.41 (2H, s), 2.88 (2H, s), 1.65-1.44 (2H, m).

**<sup>13</sup>C-RMN (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):** δ 176.4, 137.9, 134.5, 126.2, 52.2, 47.8, 45.8, 42.9.

**<sup>19</sup>F-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):** δ -62.0.

*N*-3,5-bis-trifluorometilfenil-*endo-exo*-norbornen-5,6-dicarboximida. **BTFMPPhNDI**<sup>[269]</sup>



A 5.0 g (30.5 mmol) de anhídrido *exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboxílico (AND) disueltos en 35 mL de diclorometano se le adicionaron lentamente 6.98 g (30.5 mmol) de 3,5-bis trifluorometilnilina previamente disueltos en 25 mL de diclorometano. Terminada la adición, la mezcla de reacción se calienta a reflujo y se mantiene en agitación durante 3 h, a continuación, se deja enfriar a temperatura ambiente y se remueve el disolvente a vacío, obteniendo de esto el ácido ámico correspondiente en forma de polvo fino de color blanco con un rendimiento del 96 %. Así

11.51 g (29.28 mmol) del ácido ámico obtenido se mezclan con 2.46 g (30 mmol) de acetato de sodio anhidro y 20 ml (21.64 g) (210 mmol) de anhídrido acético, la mezcla se mantuvo en agitación constante y se calentó hasta 90 °C durante 8 h. Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente y se vertió en vaso de precipitados con 450 ml de agua-hielo, agitando durante 2 h. el sólido filtrado se recristaliza 3 veces de etanol y se seca a vacío a una temperatura de 45°C. El producto se obtiene en forma de cristales de color blanco.

**P. fusión** = 104-107°C, Rendimiento: 97 %

**FT-IR (cm<sup>-1</sup>):** 3081 (C=C-H arom.), 2989, 2890 (C-H sim. str.), 1780 (C=O), 1706 (C=O), 1625, 1468 (C=C str), 1382 (C-N), 1390 (C-F), 1168, 1063, 844 (C=C-H deformación).

**<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) 7.85-7.67 (3H, s), 6.20 (2H, s), 3.53-3.47 (2H, m), 2.29 (2H, s), 1.83-1.64 (2H, m)

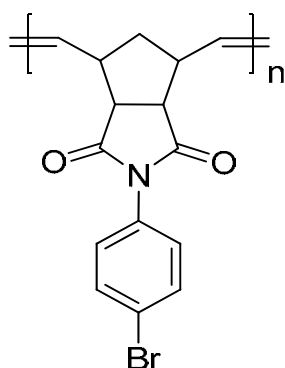
**<sup>13</sup>C-RMN (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) 175.80, 134.76, 132.6-120.9, 52.41, 45.6, 37.6.

**<sup>19</sup>RMN (300MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm): -62.2.

### 3.2 Síntesis de polímeros

Todas las polimerizaciones se llevaron a cabo bajo atmosfera inerte (nitrógeno). En cada caso se especifica la temperatura de acuerdo al catalizador usado. La polimerización es inhibida al adicionar etil vinil éter. El polímero resultante se obtiene al precipitar el crudo de reacción en metanol (con una relación de crudo de reacción/disolvente, 1:6 respectivamente). La purificación se lleva a cabo al disolver el producto en una disolución de cloroformo y ácido clorhídrico [1N] (5-7 gotas de HCl), paso seguido se precipita el polímero en metanol (1:6) y finalmente el polímero filtrado es secado a vacío con una temperatura de 40 °C hasta obtener un peso constante.

Poli-(*N*-bromofenil-*endo-exo*-norbornen-5,6-dicarboximida. **P-BrPhNDI**)



1.0 g (3.14 mmol) de **BrPhNDI** y 0.0027 g (0.0031 mmol) del catalizador **I** fueron disueltos en 4.5 mL de 1,2-diclorometano. La reacción es mantenida en agitación constante y a temperatura ambiente durante dos horas a 40°C, el producto obtenido es un polímero fibroso de color blanco. El producto es soluble en medios orgánicos: diclorometano, cloroformo y dioxano.

Condiciones de polimerización empleando los catalizadores **II** y **III**:

**Cat. II:** 0.0025 g (0.0031 mmol), temperatura 40 °C, tiempo de reacción = 2 h, disolvente: 1,2-diclorometano

**Cat. III:** 0.0026 g (0.0031 mmol), temperatura 80 °C, tiempo de reacción= 12 h, disolvente: Clorobenceno

$T_g = 227.69\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $M_n = 2.76 \times 10^5\text{ g/mol}$ ,  $PDI = 1.18$ , Rendimiento: 92 %,  $T_d = 367.97\text{ }^\circ\text{C}$

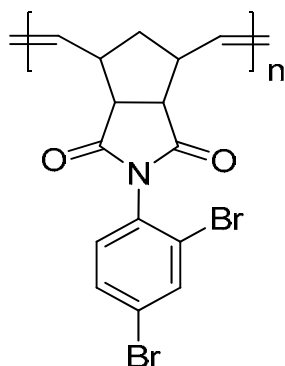
**Densidad** = 1.5428 g/ml

**FT-IR (cm<sup>-1</sup>):** 3042 (C=C-H arom.), 2939, 2884 (C-H sim. str.), 1770 (C=O), 1725 (C=O), 1557 (C=C str), 1448, 1382 (C-N), 1061 (C-Br), 1032, 953.

**<sup>1</sup>H-RMN (300 MHZ, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  (ppm) 7.50-7.29 (4H, m), 5.78 (1H, s, *cis*), 5.60 (1H, s, *trans*), 3.45 (1H, s), 3.01 (2H, s), 2.79 (1H, s), 1.62-1.29 (2H, s).

**<sup>13</sup>C-RMN (75 MHZ, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 177.23, 136.91 (*cis*), 131.99 (*trans*), 131.26, 129.91, 126.38, 122.22, 45.20, 43.17, 40.12.

Síntesis del poli-(*N*-2,4-dibromofenil-*endo-exo*-norbornen-5,6-dicarboximida **P-DiBPhNDI**)



1.0g (2.52 mmol) de **BPhNDI** y 0.0021 g (0.0025 mmol) del catalizador **I** fueron disueltos en 3.4 mL de diclorometano. La reacción es mantenida en agitación constante y a 40 °C de temperatura durante dos horas, el producto obtenido es un polímero fibroso de color blanco soluble en disolventes orgánicos: diclorometano, cloroformo y dioxano.

**Cat. II:** 0.0020 g (0.0025 mmol), temperatura 40 °C, tiempo de reacción = 2 h, disolvente: 1,2-diclorometano

**Cat. III:** 0.0021 g (0.0025 mmol), temperatura 80 °C, tiempo de reacción= 12 h, disolvente: Clorobenceno



$T_g = 196.53\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $M_n = 3.03 \times 10^5\text{ g/mol}$ ,  $PDI = 1.22$ , Rendimiento: 94%,  $T_d = 403.34\text{ }^\circ\text{C}$

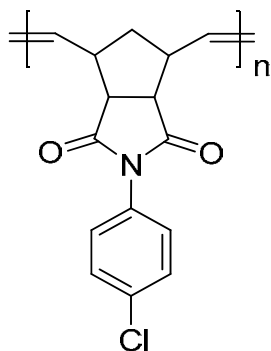
**Densidad** = 1.422 g/ml

**FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3045 (C=C-H arom.), 2980, 2834 (C-H sim. str.), 1780 (C=O), 1710 (C=O), 1564 (C=C str), 1423, 1346 (C-N), 1046, 1075 (C-Br), 1009, 920, 863.

**$^1\text{H-RMN}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) 7.85-7.52 (3H, m), 5.80 (1H, s, *trans*), 5.62 (1H, s, *cis*), 3.50 (2H, s), 3.23 (2H, s), 2.09-1.55 (2H, m).

**$^{13}\text{C-RMN}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 174.2, 134.14 (*cis*), 131.99 (*trans*), 130.43, 125.40, 121.16, 50.10, 49.30, 39.23.

Síntesis del poli(*N*-clorofenil-*endo-exo*-norbornen-5,6-dicarboximida. **P-CIPhNDI**



1.0 g (3.65 mmol) del monómero **CIPhNDI** y 0.0031 g (0.0036 mmol) del catalizador **I** fueron disueltos en 5.2 mL de 1,2-dicloroetano. La polimerización es mantenida en agitación constante y a 40 °C de temperatura durante dos horas, el producto obtenido es un polímero fibroso de color blanco soluble en medios en disolventes orgánicos: dicloroetano, 1,2-diclorometano, cloroformo y dioxano.

**Cat. II:** 0.0030 g (0.0036 mmol), temperatura 40 °C, tiempo de reacción = 2 h, disolvente: 1,2-diclorometano

**Cat. III:** 0.0031 g (0.0036 mmol), temperatura 80 °C, tiempo de reacción= 12 h, disolvente: Clorobenceno.

**T<sub>g</sub>** = 186.97 °C, **M<sub>n</sub>** = 2.78 x 10<sup>5</sup> g/mol, **PDI** = 1.19, Rendimiento: 97 %, **T<sub>d</sub>** = 423.24 °C

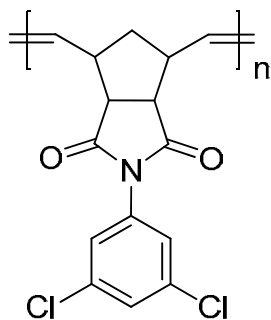
**Densidad** = 1.459 g/ml

**FT-IR (cm<sup>-1</sup>):** 3019 (C=C-H arom.), 2930, 2849 (C-H sim. str.), 1772 (C=O), 1700 (C=O), 1484 (C=C str), 1382, 1281 (C-N), 1074 (C-Cl), 1003, 960, 875.

**<sup>1</sup>H-RMN (300 MHZ, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) 7.34-6.99 (4H, m), 5.70 (1H, s, *trans*), 5.43 (1H, s, *cis*), 3.36 (1H, s), 3.04 (2H, s), 2.77 (1H, s), 2.17- 1.19 (2H, s).

**<sup>13</sup>C-RMN (75 MHZ, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) 176.80, 134.93 (*cis*), 133.44 (*trans*), 130.21, 129.20, 127.89, 50.86, 46.88, 41.49.

Síntesis del poli(*N*-clorofenil-*endo-exo*-norbornen-5,6-dicarboximida. **P-DCIPhNDI**



1.0 g (3.24 mmol) del monómero **DCIPhNDI** y 0.0027 g (0.0032 mmol) del catalizador **I** fueron disueltos en 4.6 mL de 1,2-dicloroetano. La polimerización es mantenida en agitación constante y a 40 °C de temperatura durante dos horas, el producto obtenido es un polímero fibroso de color

blanco soluble en medios en disolventes orgánicos: dicloroetano, 1,2-diclorometano, cloroformo y dioxano.

**Cat. II:** 0.0026 g (0.0032 mmol), temperatura 40 °C, tiempo de reacción = 2 h, disolvente: 1,2-diclorometano

**Cat. III:** 0.0027 g (0.0032 mmol), temperatura 80 °C, tiempo de reacción= 12 h, disolvente: Clorobenceno

**$T_g$**  = 173.00°C,  **$M_n$**  =  $2.89 \times 10^5$  g/mol, **PDI** = 1.20, Rendimiento: 95 %,  **$T_d$**  = 428.00 °C

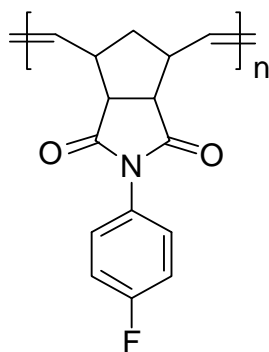
**Densidad** = 1.327 g/ml

**FT-IR (cm<sup>-1</sup>):** 3055 (C=C-H arom.), 2989, 2879 (C-H sim. str.), 1782 (C=O), 1709 (C=O), 1439, 1565 (C=C str), 1370, 1328 (C-N), 1076,1101 (C-Cl), 1040, 922, 830.

**<sup>1</sup>H-RMN (300 MHZ, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  (ppm) 7.41-7.34 (3H, s), 6.05 (1H, s, *trans*), 5.62 (1H, s, *cis*), 3.75 (1H, s), 3.49 (2H, s), 3.13 (1H, s), 2.10-1.51 (2H, m).

**<sup>13</sup>C-RMN (75 MHZ, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  (ppm) 175.10, 135.93 (*cis*), 134.50 (*trans*), 133.83, 129.40, 125.69, 51.46, 46.77, 42.54.

Síntesis del poli(*N*-fluorofenil-*endo-exo*-norbornen-5,6-dicarboximida. **P-FPhNDI**



1.0 g (3.88 mmol) del monómero **FPhNDI** y 0.0033 g (0.0038 mmol) del catalizador **I** fueron disueltos en 5.5 mL de 1,2-dicloroetano. La polimerización es mantenida en agitación constante y 40 °C de temperatura durante dos horas, el producto obtenido es un polímero fibroso de color blanco soluble en dicloroetano, 1,2-diclorometano, cloroformo y dioxano.

**Cat. II:** 0.0032 g (0.0038 mmol), temperatura 40 °C, tiempo de reacción = 2 h, disolvente: 1,2-diclorometano

**Cat. III:** 0.0033 g (0.0038 mmol), temperatura 80 °C, tiempo de reacción= 12 h, disolvente: Clorobenceno.

**T<sub>g</sub>** = 146.95 °C, **M<sub>n</sub>** = 2.75 x 10<sup>5</sup> g/mol, **PDI** = 1.24, Rendimiento: 96%, **T<sub>d</sub>** = 425.00 °C

**Densidad** = 1.233 g/ml

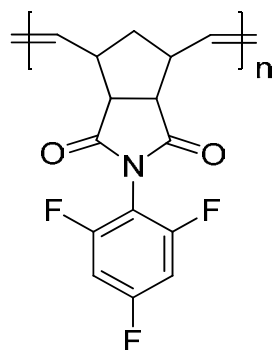
**FT-IR (cm<sup>-1</sup>):** 3016 (C=C-H aromático), 2939, 2859 (C-H str), 1774, (C=O) 1700 (C=O), 1609, 1507 (C=C str), 1379, (C-N), 1229 (C-F), 1155, 957, 818, 733.

**<sup>1</sup>H-RMN (300 MHZ, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) 7.22-6.99 (4H, m), 5.75 (1H, s, *trans*), 5.54 (1H, s, *cis*), 3.45 (1H, s), 3.14 (2H, s), 2.86 (1H, s), 2.05-1.36 (2H m).

**<sup>13</sup>C-RMN (75 MHZ, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) 177.84, 135.80 (*cis*), 127.24 (*trans*), 126.99, 115.80, 114.90, 47.70, 50.16, 46.68, 44.07.

**<sup>19</sup>F-RMN (300 MHZ, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) -111.65.

## Síntesis del poli(*N*-2,4,6-trifluorofenil-*endo-exo*-norbornen-5,6-dicarboximida. **P-TFPhNDI**



1.0 g (3.41 mmol) del monómero **TFPhNDI** y 0.0029 g (0.0034mmol) del catalizador **I** fueron disueltos en 4.9 mL de 1,2-dicloroetano. La polimerización es mantenida en agitación constante y a 40 °C de temperatura durante dos horas, el producto obtenido es un polímero fibroso de color blanco soluble en dicloroetano, 1,2-diclorometano y cloroformo.

**Cat. II:** 0.0028 g (0.0034 mmol), temperatura 40 °C, tiempo de reacción = 2 h, disolvente: 1,2-diclorometano

**Cat. III:** 0.0029 g (0.0031 mmol), temperatura 80 °C, tiempo de reacción= 12 h, disolvente: Clorobenceno

$T_g = 206.32\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $M_n = 2.98 \times 10^5\text{ g/mol}$ ,  $PDI = 1.29$ , Rendimiento: 92 %,  $T_d = 418.81\text{ }^\circ\text{C}$

Densidad = 1.378 g/ml

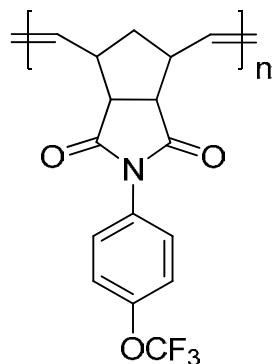
**FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3077 (C=C-H arom.), 2989, 2880 (C-H sim. str.), 1774 (C=O), 1712 (C=O), 1512, 1459 (C=C str), 1356, 1312 (C-N), 1190, 1188 (C-F), 1024, 990, 879.

**$^1\text{H-RMN}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) 6.89-6.69 (2H, m), 5.60 (1H, s, *trans*), 5.58 (1H, s, *cis*), 3.45-2.84 (4H, m), 1.89-1.59 (2H, m).

**$^{13}\text{C-RMN}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) 177.12, 162.12 (*cis*), 158.10 (*cis*), 133.32, 107.11, 101.21, 50.12, 48.21, 41.22.

**$^{19}\text{F-RMN}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) -103.36, -112.83

Síntesis del poli(*N*-trifluorometoxifenil-*endo-exo*-norbornen-5,6-dicarboximida.**P-TFMOPhNDI**)



1.0 g (3.40 mmol) del monómero **TFMOPhNDI** y 0.0029 g (0.0034 mmol) del catalizador **I** fueron disueltos en 5 mL de 1,2-dicloroetano. La polimerización es mantenida en agitación constante y a 40 °C de temperatura durante dos horas, el producto obtenido es un polímero fibroso de color blanco soluble en 1,2-diclorometano y cloroformo.

**Cat. II:** 0.0028 g (0.0034 mmol), temperatura 40 °C, tiempo de reacción = 2 h, disolvente: 1,2-diclorometano

**Cat. III:** 0.0029 g (0.0034 mmol), temperatura 80 °C, tiempo de reacción= 12 h, disolvente: Clorobenceno

$T_g = 213.30\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $M_n = 3.01 \times 10^5\text{ g/mol}$ ,  $PDI = 1.20$ , Rendimiento: 97 %,  $T_d = 415.66\text{ }^\circ\text{C}$

Densidad = 1.499 g/ml

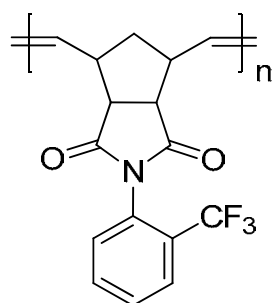
**FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3055 (C=C-H arom.), 2969, 2887 (C-H sim. str.), 1775 (C=O), 1699 (C=O), 1504 (C=C str), 1395 (C-N), 1270 (C-F), 1145, 1099, 965, 826.

**$^1\text{H}$ -RMN (300 MHZ,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) 7.34-7.01 (4H, m), 5.77 (1H, s *trans*), 5.54 (1H, s, *cis*), 3.50-3.10 (3H, m), 2.86 (1H, s), 2.19 (1H, s), 1.63 (1H,s).

**$^{13}\text{C}$ -RMN (75 MHZ,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) 176.83, 148.52 (*cis*), 132.56 (*trans*), 130.14, 127.77, 121.54, 50.84, 46.36, 40.93.

**$^{19}\text{F}$ -RMN (300 MHZ,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) -57.21

Síntesis del poli(*N*-2-trifluorometilfenil-*endo-exo*-norbornen-5,6-dicarboximida) **P-*orto*-TFMPPhNDI**.



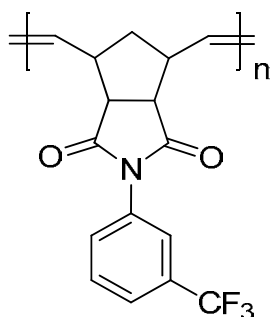
1.0 g (3.2 mmol) del monómero ***orto*-TFMPPhNDI** y 0.0027 g (0.0032 mmol) del catalizador **I** fueron disueltos en 4.5 mL de 1,2-dicloroetano. La reacción se mantuvo en agitación constante a 40 °C de temperatura durante dos horas, el producto obtenido es un polímero fibroso de color blanco soluble en 1,2-diclorometano, cloroformo y dioxano.

**Cat. II:** 0.0026 g (0.0032 mmol), temperatura 40 °C, tiempo de reacción = 2 h, disolvente: 1,2-diclorometano

**Cat. III:** 0.0027 g (0.0032 mmol), temperatura 80 °C, tiempo de reacción= 12 h, disolvente: Clorobenceno.

**$T_g$**  = 232 °C,  **$M_n$**  =  $2.79 \times 10^5$  g/mol, **PDI** = 1.22, Rendimiento: 96 % ,  **$T_d$**  = 417 °C,  
**Densidad** =1.405 g/mL  
**FT-IR (cm<sup>-1</sup>):** 3014 (C=C-H ar. str), 2926, 2857 (C-H sim. str.), 1783 (C=O), 1712 (C=O), 1608, 1500 (C=C str), 1455, 1373 (C-N), 1314 (C-F), 1275, 1158, 1107, 1060, 762 cm<sup>-1</sup>.  
**<sup>1</sup>H-RMN (300 MHZ, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 7.73-7.44 (3H, m), 7.12 (1H, s), 5.73 (1H, s, *trans*), 5.50 (1H, s, *cis*), 3.14 (2H, s), 2.87 (2H, s), 2.16 (1H, s), 1.65 (1H, s).  
**<sup>13</sup>C-RMN (75 MHZ, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  (ppm) 174.5, 136.32 (*cis*), 132.50 (*trans*), 131.45, 130.48, 125.57, 124.98, 48.34, 45.34, 43.34.  
**<sup>19</sup>F NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  -60.0, -60.5

Síntesis del poli(*N*-3-trifluorometilfenil-*endo-exo*-norbornen-5,6-dicarboximida) **P-*meta*-TFMPPhNDI**



1.0 g (3.2 mmol) del monómero *meta*-TFMPPhNDI y 0.0027 g (0.0032 mmol) del catalizador **I** fueron disueltos en 4.5 mL de 1,2-dicloroetano. La reacción se mantuvo en agitación constante a



40 °C de temperatura durante dos horas, el producto obtenido es un polimero fibroso de color blanco soluble en 1,2-diclorometano, cloroformo y dioxano.

**Cat. II:** 0.0026 g (0.0032 mmol), temperatura 40 °C, tiempo de reacción = 2 h, disolvente: 1,2-diclorometano

**Cat. III:** 0.0027 g (0.0032 mmol), temperatura 80 °C, tiempo de reacción= 12 h, disolvente: Clorobenceno.

**Tg** = 180.01 °C, **Mn** =  $2.82 \times 10^5$  g/mol, **PDI** = 1.25, **Rendimiento:** 97 %, **Td** = 415.00 °C, **Densidad** = 1.432 g/ml

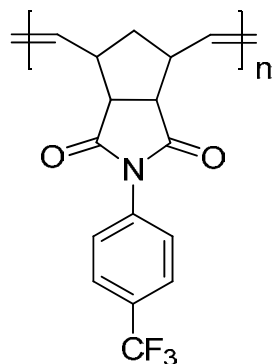
**FT-IR (cm<sup>-1</sup>):** 2949 (C=C-H ar. str), 2861 (C-H sym. str.), 1778 (C=O), 1708 (C=O), 1597, 1494 (C=C str), 1454, 1370 (C-N), 1324 (C-F), 1160, 1118, 1067, 693 cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-RMN (300 MHZ, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) 7.61-7.33 (4H, m), 5.80 (1H, s, *trans*), 5.57 (1H, s, *cis*), 3.19 (2H, s), 2.89 (2H, s), 2.19 (1H, s), 1.63 (1H, s).

**<sup>13</sup>C-RMN (75 MHZ, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) 173.12, 132.33 (*cis*), 130.67 (*trans*), 129.75, 128.21, 125.32, 122.89, 45.12, 43.12, 41.67.

**<sup>19</sup>F NMR (300 MHZ, CDCl<sub>3</sub>, ref. TFA [-77ppm]):** δ (ppm): -61.9.

Síntesis del poli(*N*-4-trifluorometilfenil-*endo-exo*-norbornen-5,6-dicarboximida) **P-*para*-TFMPhNDI**<sup>[267]</sup>



1.0 g (3.2 mmol) del monómero *para*-TFMPhNDI y 0.0027 g (0.0032 mmol) del catalizador **I** fueron disueltos en 4.5 mL de 1,2-dicloroetano. La reacción se mantuvo en agitación constante a 40 °C de temperatura durante dos horas, el producto obtenido es un polímero fibroso de color blanco soluble en 1,2-diclorometano, cloroformo y dioxano.

**Cat. II:** 0.0026 g (0.0032 mmol), temperatura 40 °C, tiempo de reacción = 2 h, disolvente: 1,2-diclorometano

**Cat. III:** 0.0027 g (0.0032 mmol), temperatura 80 °C, tiempo de reacción= 12 h, disolvente: Clorobenceno.

**$T_g$**  = 222.01 °C,  **$M_n$**  =  $2.86 \times 10^5$  g/mol, **PDI** = 1.28, **Rendimiento:** 98 %,  **$T_d$**  = 417.04 °C,

**Densidad** = 1.366 g/ml,

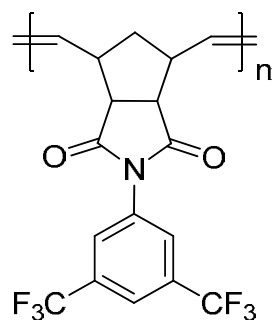
**FT-IR (cm<sup>-1</sup>):** 2955 (C=C-H ar. str), 2859 (C-H sim. str.), 1778 (C=O), 1708 (C=O), 1614, 1519 (C=C str), 1453, 1371 (C-N), 1319 (C-F), 1161, 1108, 1064, 839 cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 7.72-7.25 (4H, m), 5.79 (1H, s, *trans*), 5.54 (1H, s, *cis*), 3.15 (2H, s), 2.86 (2H, s), 2.20 (1H, s), 1.65 (1H, s).

**<sup>13</sup>C-RMN (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 174.12, 133.92 (*cis*), 131.40 (*trans*), 131.23, 139.25, 125.64, 123.11, 49.12, 46.11, 44.21.

**<sup>19</sup>F NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  (ppm): -62.1

Síntesis del poli(*N*-3,5-bis(trifluorometilfenil)-*endo-exo*-norbornen-5,6-dicarboximida) **P-bis-TFMPPhNDI** [269]



1.0 g (2.66 mmol) del monómero **bis-TFMPPhNDI** y 0.0022 g (0.0026 mmol) del catalizador **I** fueron disueltos en 5 mL de 1,2-diclorometano. La reacción se mantuvo en agitación constante y temperatura ambiente durante dos horas, el producto obtenido es un polímero fibroso de color blanco soluble en 1,2-dicloroetano, diclorometano cloroformo y dioxano.

**Cat. II:** 0.0022 g (0.0026 mmol), temperatura 40 °C, tiempo de reacción = 2 h, disolvente: 1,2-diclorometano.

**Cat. III:** 0.0023 g (0.0026 mmol), temperatura 80 °C, tiempo de reacción= 12 h, disolvente: Clorobenceno.

**Tg** = 168.12 °C, **Mn** = 2.89 x10<sup>5</sup> g/mol, **PDI** = 1.20, **Rendimiento:** 98 %, **Td** = 393.11 °C,

**Densidad** = 1.414 g/ml

**FT-IR (cm<sup>-1</sup>):** 3034, 2938 (C–H asim str.), 2879 (C–H sim str), 1775 (C=O), 1733, 1598 (C=C str), 1459, 1365 (C–N), 1295 (C–F), 1165, 790.

**<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) = 7.88–7.69 (3H, m), 5.82 (1H, s, trans), 5.60 (1H, s, cis), 3.47 (1H, s), 3.24 (2H, s), 2.90 (1H, s), 2.23-1.69 (2H, s)

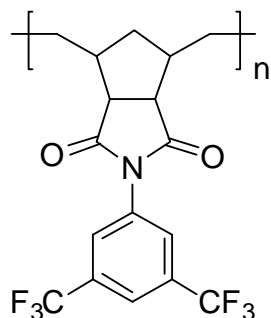
**<sup>13</sup>C-RMN (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) 176.0, 133.0 (*cis*), 132.1 (*trans*), 126.7, 124.5, 122.1, 120.9, 50.9, 46.4, 42.1.

**<sup>19</sup>F NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) -62.0

### 3.3 Modificación de polímeros

#### Hidrogenación

Síntesis de poli(*N*-3,5-bistrifluorometilfenil-*endo-exo*-norbornen-5,6-dicarboximida) hidrogenado **P-bis-HBTFMPhNDI**.



La reacción se llevó a cabo en un reactor PARR provisto de un vaso de aluminio con capacidad de 500mL, propela de agitación y control de temperatura y presión. El avance de reacción fue monitoreado mediante el consumo de hidrogeno y por <sup>1</sup>H-RMN.

En un tubo Schlenk, 0.5 g del polímero **P-BTFMPhNDI** fueron disueltos en 60 mL de una mezcla de disolvente compuesta por diclorometano y dioxano en una relación 1:1, la disolución fue degasificada y posteriormente adicionada al vaso del reactor, el cual fue previamente cargado con 5% en peso del catalizador de Wilkinson bajo atmosfera de nitrógeno. Una vez terminada la adición se agregó hidrogeno hasta una presión de 100 bar manteniendo la mezcla en agitación durante 5 días. A continuación, se evapora el disolvente y se solubiliza en cloroformo para precipitar el producto en metanol.

**T<sub>g</sub>** = 121 °C, **M<sub>n</sub>** = 3.37 x 10<sup>5</sup> g/mol, , **PDI** = 1.56, **Rendimiento**: 96 % , **T<sub>d</sub>** = 472 °C,

**Densidad** = 1.493 g/ml

**FT-IR (cm<sup>-1</sup>)** 2968, 2870 (C–H sim str), 1785 (C=O), 1726, 1480, 1412 (C–N), 1287 (C–F), 1163, 830.

**<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) 7.88–7.69 (3H, m), 3.03, 2.35, 2.22, 1.95, 1.68, 1.28

**<sup>13</sup>C-RMN (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) 176.9 (C=O), 133.2, 132.6, 126.5, 124.5, 121.8, 120.9, 51.5, 44.3.

**<sup>19</sup>F NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) -62

## CAPITULO IV.

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

#### 4.1 Síntesis de monómeros.

El primer paso para la síntesis de todos los monómeros es la obtención del anhídrido de norbornen-5,-6 dicarboxílico o (AND), este compuesto se obtiene de la cicloadición del anhídrido maleico y el ciclopentadieno mediante una reacción de Diels-Alder. En esta reacción la especie conocida como dienófilo, en este caso el anhídrido maleico, provee de dos electrones  $\pi$ , mientras que el dieno o ciclopentadieno aporta cuatro electrones  $\pi$  al medio de reacción. Los productos de adición de esta reacción contienen dos nuevos enlaces sigma y un nuevo enlace  $\pi$ , el cual está situado entre los dos dobles enlaces del dieno inicial, fig.34

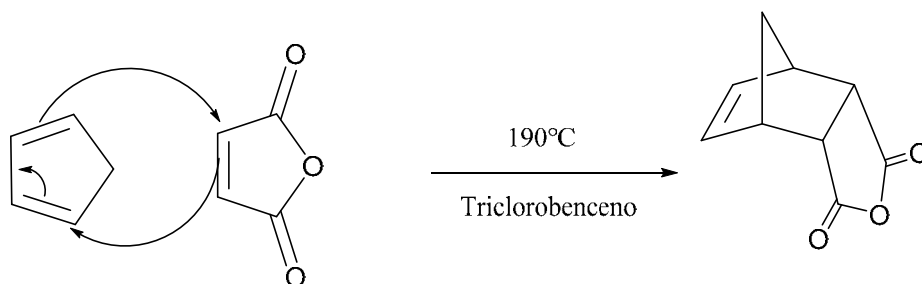


Fig. 34. Reacción Diels-Alder entre el anhídrido maleico (dienófilo) y el ciclopentadieno (dieno)

Por otro lado, se sabe que dependiendo del tipo de acoplamiento entre moléculas se pueden obtener dos estereoisómeros diferentes. El isómero *endo* o el producto cinético de esta reacción, se obtiene a bajas temperaturas y su formación es favorecida aun cuando se presentan impedimentos del tipo estérico entre los carbonos del doble enlace y los oxígenos del grupo cetona. La relativa facilidad de obtención de este isómero se atribuye a su estado de transición inusualmente estable debido al traslape favorable entre los orbitales *p* del dieno y el dienófilo.

El isómero *exo* o el producto termodinámico, solo se obtiene a altas temperaturas. Aunque el isómero *endo* se forma de manera inicial, el isómero *exo* puede ser obtenido de esta cicloadición con relativa facilidad, ya que al poseer menor impedimento estérico se tiene una mayor estabilidad una vez obtenido. Recordando que la reacción de Diels-Alder es un equilibrio reversible y considerando que el producto más estable es menos propenso a esta reversibilidad, la obtención del isómero *exo* en esta reacción es un ejemplo de control entre los productos termodinámico y cinético. fig. 35.

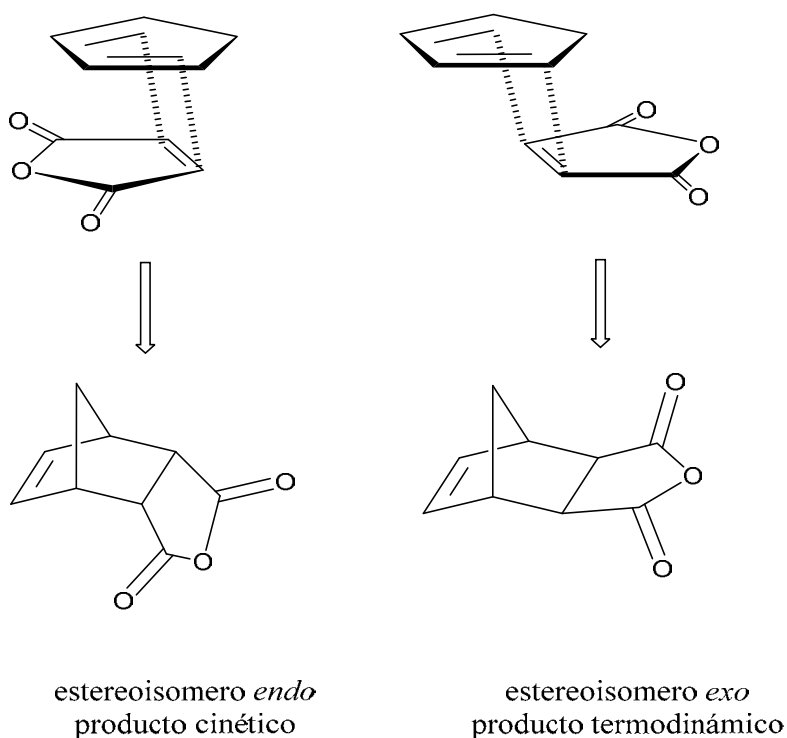


Fig. 35. Obtención del anhídrido de norbornen-5,-6-*endo-exo*-dicarboxílico, formación de estereoisómeros *endo*, *exo*.

En condiciones normales de presión y temperatura, el ciclopentadieno se dimeriza fácilmente hacia dicitriclopentadieno a través de una reacción de Diels-Alder consigo mismo, por esta razón este reactivo se vende en la forma de dímero. Afortunadamente, esta especie puede invertirse llevando a cabo una reacción de retro Diels-Alder elevando la temperatura hasta el punto de ebullición del dicitriclopentadieno con lo que se puede aislar el ciclopentadieno fig. 36

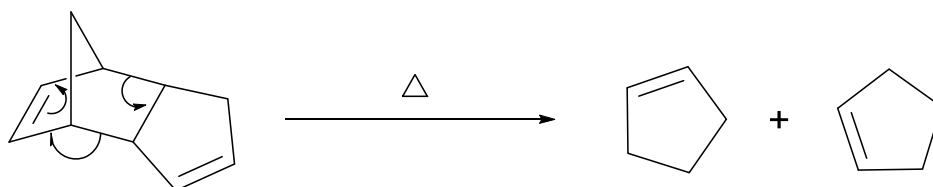


Fig. 36. Reacción de retro Diels-Alder del dicitriclopentadieno

En la presente investigación se probaron dos metodologías para la obtención del anhídrido de norbornen-5,-6 di carboxílico. En la primera, se agrega el dicitriclopentadieno en la mezcla de reacción a 190°C para llevar a cabo *in situ* el “crackeo” del dicitriclopentadieno y la formación del anhídrido. Aunque con esta temperatura se ve favorecido la formación del isómero *exo*, al final con este procedimiento se obtiene una mezcla de estereoisómeros *endo/exo* en una relación 25/75% respectivamente, por lo que se necesitan recristalizaciones sucesivas de etanol para aislar el isómero *exo*. La importancia de dicho estereoisómero radica en que los monómeros preparados a partir de anhídridos con alto contenido *exo* se caracterizan por presentar una alta tensión del anillo y alcanzar altas velocidades de polimerización [270].

Por otro lado, el procedimiento b) (ver sección experimental: síntesis de monómeros) incluye la destilación del dicitriclopentadieno previo a la adición a la mezcla de anhídrido maleico y triclorobenceno, lo que asegura la formación del ciclopentadieno como reactivo de inicio. Además, la adición de éste se efectúa lentamente a 190°C (igual que el método anterior), lo que, en consecuencia, provoca que se favorezca de manera importante la formación del estereoisómero



*exo*, con más de un 96% de obtención, disminuyendo el número de recristalizaciones necesarias para aislar dicha especie, que fueron de 5 necesarias en el método a), a solamente una en el método b).

El contenido del estereoisómero *exo* a partir de la cicloadición se determinó mediante el espectro de resonancia magnética de protón o  $^1\text{H}$ -RMN, para ello, se utilizaron las integraciones de las señales provenientes de los dobles enlaces olefinicos  $\text{C}=\text{C}$  característicos para cada especie, en 6.34 ppm aparece la señal proveniente de la especie *exo*, y en 6.30 ppm la correspondiente a la especie *endo*. Además, también existe una diferencia en las señales correspondientes a los hidrógenos vecinos al doble enlace, estas señales para el isómero *exo* aparecen en 3.45 ppm y 3.02 ppm, mientras que para el *endo* estas señales aparecen en un intervalo más pequeño situados a 3.52 ppm y 3.61 ppm respectivamente. En la figura 32 se observa el espectro de resonancia de hidrógeno del anhídrido *exo*, nótese que solo se observa una señal olefínica bien definida a 6.34 ppm, lo que confirma la obtención del isómero 100% *exo*.

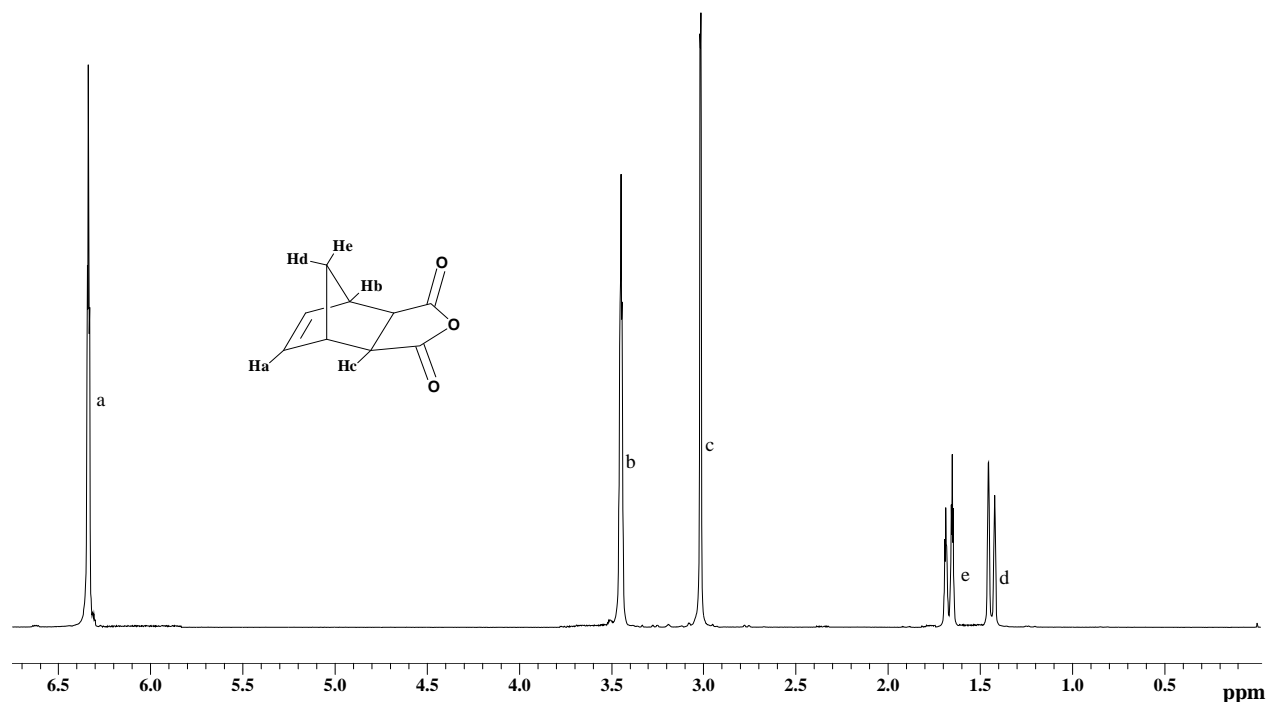


Fig. 37 Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del isómero *exo*

En los espectros de resonancia magnética de carbono  $^{13}\text{C}$ -RMN, se pueden apreciar la señal de los grupos carbonilos ( $\text{C}=\text{O}$ ) a 171.57 ppm, a 137.83 ppm se observa la señal de los carbonos olefinicos ( $\text{C}=\text{C}$ ), a 48.67 ppm se encuentra el carbono “puente” unido a los carbonos vecinos al doble enlace. Finalmente, las señales a 46.75 ppm y 44.00 ppm corresponden a los carbonos restantes, los vecinos a los carbonos de doble enlace y los vecinos a los carbonos de carbonilo respectivamente. la figura 38 muestra el espectro de resonancia de carbono del isómero *exo* con las respectivas asignaciones antes mencionadas.

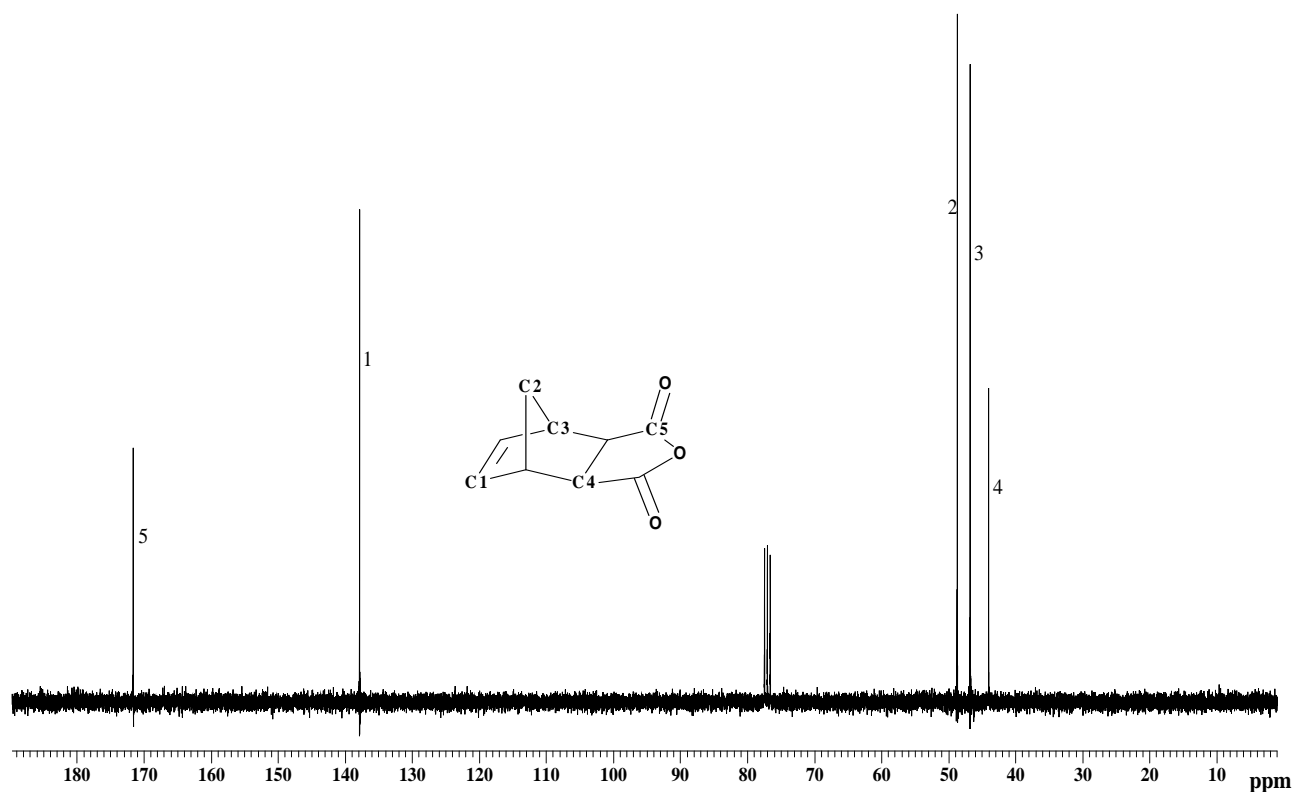


Fig. 38 Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN del isómero *exo*

En la caracterización por espectroscopia de infrarrojo FT-IR, (fig. 39) del anhídrido de norbornen-5,6-dicarboxílico muestra la tensión del enlace C-H en la región de  $2866\text{ cm}^{-1}$  y  $2840\text{ cm}^{-1}$ , mientras que la señal correspondiente a la tensión C-H en los carbonos de la insaturación (doble enlace) se observa a  $2962\text{ cm}^{-1}$  y  $720\text{ cm}^{-1}$ , esta última es característica de la tensión asimétrica entre los carbonos de dicha insaturación H-C=C-H, por último, se observan dos señales intensas correspondientes a la tensión del enlace C=O del grupo carbonilo en  $1778\text{ cm}^{-1}$ .

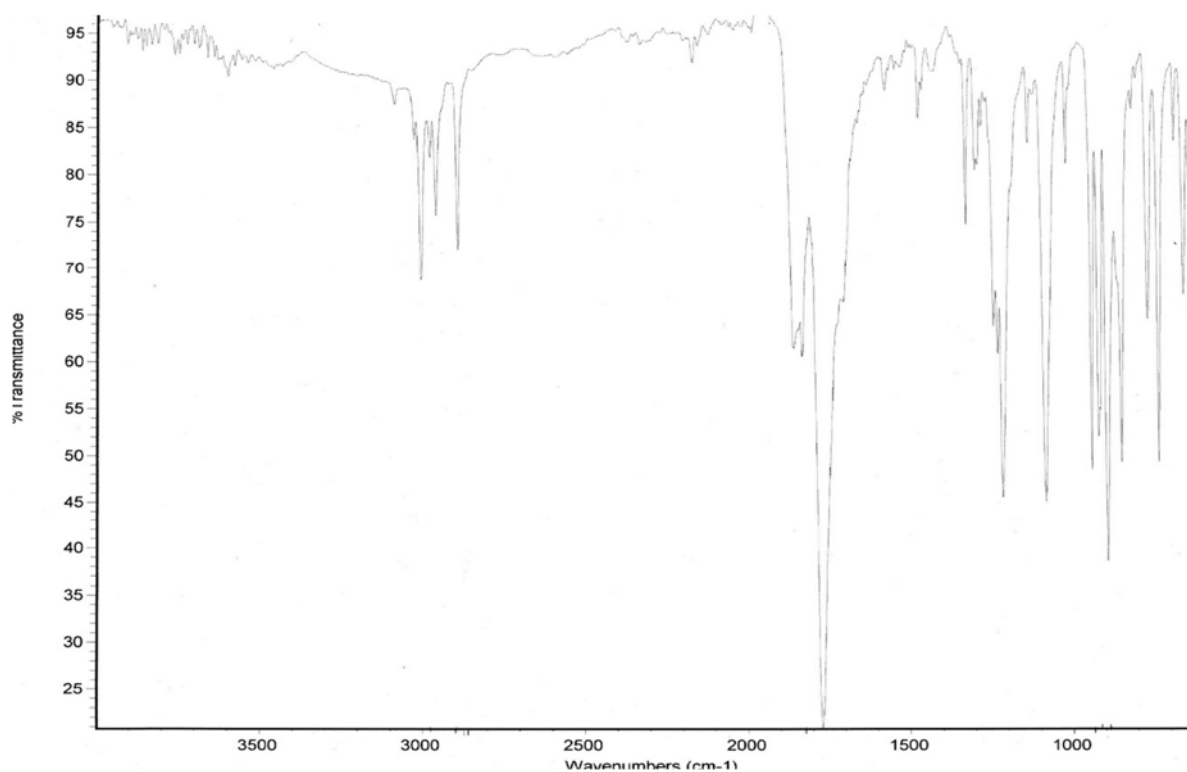
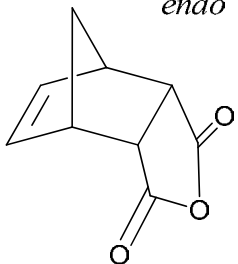
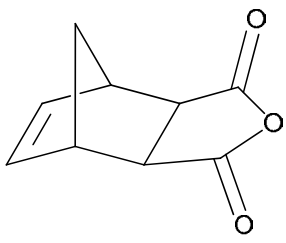


Fig. 39. Espectro de infrarrojo FT-IR del anhídrido.

Como se puede observar en la tabla 20, el resumen comparativo entre los métodos a) y b), para la obtención del anhídrido de norbornen-5,6-dicarboxílico, muestra que el método b) es una buena alternativa de síntesis ya que no solo se obtiene un mayor porcentaje del isómero *exo*, sino que también se disminuye el número de recristalizaciones o pasos de purificación para aislar dicha especie.

Tabla 20, porcentajes de conversión de los estereoisómeros *endo/exo* obtenidos con los métodos a) y b).

Anhídrido de norborneno	Método a) %	Método b) %	$T_f$ (°C)	Número Recristalizaciones
<p style="text-align: center;"><i>endo</i></p> 	25	1	160-165	5
<p style="text-align: center;"><i>exo</i></p> 	75	99	106-108	1

La síntesis de los monómeros fue efectuada a través de la reacción entre el anhídrido de norbornen-3,5-dicarboxílico y las anilinas: 4-bromoanilina, 2,4-dibromoanilina, 4-cloroanilina, 3,5-dicloroanilina, 4-fluoroanilina, 2,4,6-trifluoroanilina, 4-trifluorometoxi(anilina), 2-trifluorometilanilina, 3-trifluorometilanilina, 4-trifluorometilanilina y la 3,5-bistrifluorometilanilina. Con ello se obtuvieron los monómeros correspondientes *N*-bromofenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida (**BrPhNDI**), *N*-2,4-dibromofenil-*endo-exo*-norbornen-5,6-dicarboximida (**DBrPhNDI**), *N*-clorofenil-*endo-exo*-norbornen-5,6-dicarboximida (**CIPhNDI**), *N*-3,5-diclorofenil-*endo-exo*-norbornen-5,6-dicarboximida (**DCIPhNDI**), *N*-fluorofenil-*endo-exo*-norbornen-5,6-dicarboximida (**FPhNDI**), *N*-2,4,6-trifluorofenil-*endo-exo*-norbornen-5,6-dicarboximida (**TFPhNDI**), *N*-trifluorometoxifenil-*endo-exo*-norbornen-5,6-dicarboximida (**TFMOPhNDI**), *N*-2-trifluorometilfenil-*endo-exo*-norbornen-5,6-dicarboximida (*orto*-**TFMPPhNDI**), *N*-3-trifluorometilfenil-*endo-exo*-norbornen-5,6-dicarboximida (*meta*-**TFMPPhNDI**), *N*-3-trifluorometilfenil-*endo-exo*-norbornen-5,6-dicarboximida (*para*-**TFMPPhNDI**) y el *N*-3,5-bistrifluorometilfenil-*endo-exo*-norbornen-5,6-dicarboximida (**BTFMPPhNDI**) respectivamente.

En un primer paso, el anhídrido disuelto en diclorometano, sufre la apertura del ciclo para formar el ácido ámico correspondiente (fig. 40). Posteriormente, en un segundo paso de reacción, el ácido ámico obtenido es deshidratado en presencia de acetato de sodio y anhídrido acético a una temperatura de 80°C, esto provoca la ciclización del compuesto dando como resultado la formación de los monómeros con las aminas correspondientes conteniendo el grupo funcional imida. La purificación se llevó a cabo realizando 4 recristalizaciones sucesivas de metanol, después de secar a vacío, el aspecto físico observado en todos los casos es un sólido cristalino.

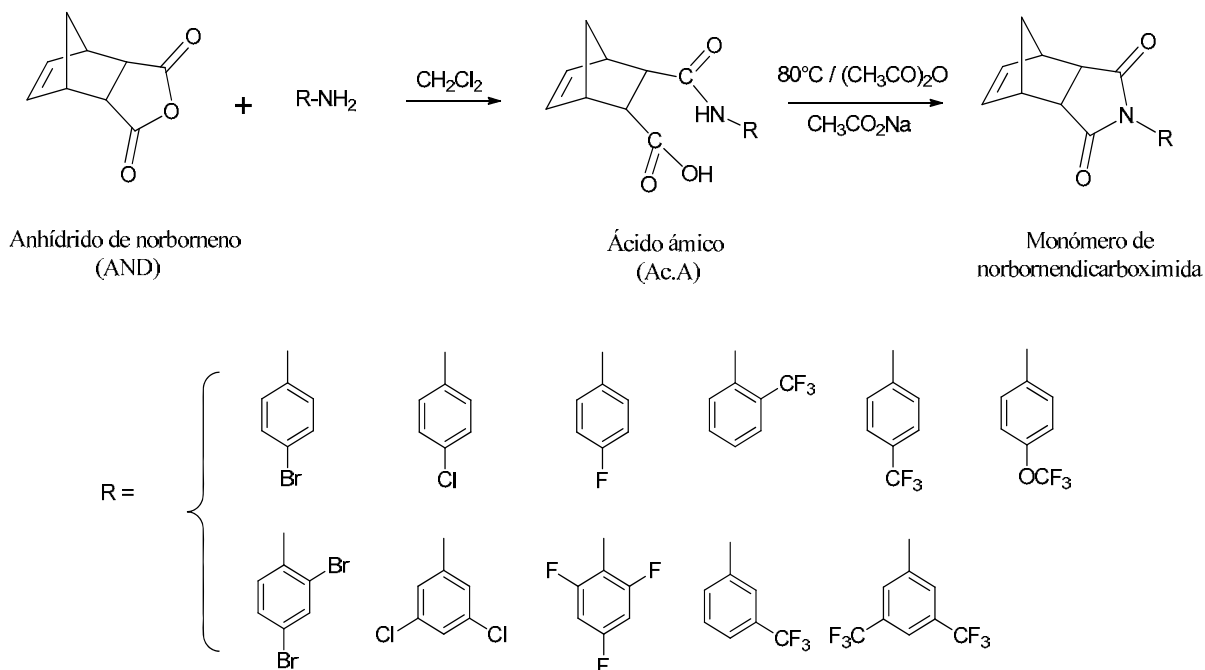


Fig. 40. Síntesis de monómeros de norbornendicarboximidias usando diferentes aminas cíclicas

La verificación de las estructuras de los monómeros obtenidos se llevó a cabo a partir de los espectros obtenidos de las técnicas de FT-IR, <sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C-RMN, <sup>19</sup>F-RMN y análisis elemental. En lo que respecta a la caracterización por infrarrojo, los espectros obtenidos de los monómeros sintetizados presentan en general señales muy similares entre sí. En la región comprendida en 3050 cm<sup>-1</sup> y 2969 cm<sup>-1</sup> se encuentran las señales de vibración correspondientes a los dobles enlaces carbono-carbono H-C=C, muy cercana a esta región, entre 3030 y 3080 se pueden observar las bandas de la vibración del enlace C-H correspondientes al anillo aromático. Las bandas de vibración debidas al grupo carbonilo también son comunes en todos los monómeros, y se observan en el intervalo comprendido entre 1780 y 1690 cm<sup>-1</sup>, cabe mencionar que dichas bandas corresponden tanto a las señales debidas a la vibración simétrica como las antisimétricas, las señales correspondientes a la tensión del enlace C-N aparecen en la región entre 1520 y 1450 cm<sup>-1</sup>. Adicionalmente y de manera particular los monómeros con átomos de bromo como el **BrPhNDI** y **DBrPhNDI** presentan las señales características de la vibración del enlace C-Br en el anillo aromático en 1087cm<sup>-1</sup> y 1048 cm<sup>-1</sup> respectivamente. Los espectros correspondientes a los

monómeros **CIPhNDI** y **DCIPhNDI**, los cuales contienen átomos de cloro en su estructura, presentan señales de vibración del enlace C-Cl en  $1078\text{ cm}^{-1}$  para la especie monosustituida en posición *para* del anillo aromático y en  $1062\text{ cm}^{-1}$  para el monómero disustituido en las posiciones 3, 5 del anillo aromático. Por otro lado, los monómeros fluorados **FPhNDI**, **TFPhNDI**, **TFMOPhNDI**, *orto*-**TFMPhNDI**, *meta*-**TFMPhNDI**, *para*-**TFMPhNDI** y **bis-TFMPhNDI** comparten un conjunto de señales específicas de la vibración en el enlace C-F, dichas señales se observan en el intervalo comprendido entre  $1230\text{ cm}^{-1}$  y  $1350\text{ cm}^{-1}$ .

En cuanto a la caracterización por resonancia magnética, también se observan señales comunes en los monómeros sintetizados. Por ejemplo, en los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN, en la región comprendida entre 6.33 ppm y 6.50 ppm se identifica la señal correspondiente a los protones del doble enlace carbono-carbono (H-C=C-H). Situados a campo bajo, en el intervalo de 7.00 ppm a 7.80 ppm se muestran las señales de los protones correspondientes al anillo aromático, dependiendo del tipo de sustitución las señales se muestran como multipletes que pueden integrar para cuatro hidrógenos, en los monosustituidos (**BrPhNI**, **CIPhNDI**, **FPhNDI**, **TFMOPhNDI**, *orto*-**TFMPhNDI**, *meta*-**TFMPhNDI**, *para*-**TFMPhNDI**), tres hidrógenos en los disustituidos (**DBrPhNDI**, **DCIPhNDI**, **bis-TFMPhNDI**) y dos hidrógenos para el trisustituido en el anillo aromático (**TFPhNDI**). Los dos hidrógenos próximos al doble enlace presentan su desplazamiento en el intervalo comprendido de 3.30 ppm a 3.5 ppm. Mientras que aquellos vecinos a los grupos carbonilo tienen su desplazamiento entre 2.70 ppm y 2.90 ppm. Por último, los dos hidrógenos provenientes del carbono enlazado a los carbonos vecinos tanto al doble enlace como a los carbonos de carbonilo, su desplazamiento se encuentra situado a campo alto, en específico en la región de 1.30 ppm y 1.90 ppm.

La figura 41 compara los espectros  $^1\text{H}$ -RMN del monómero monosustituido **FPhNDI** y el trisustituido **TFPhNDI**, se puede observar las diferencias en las señales del grupo aromático ubicadas en campo bajo (7.00 -7.80 ppm). En la especie monosustituida, estas se muestran como dos multipletes que integran para dos hidrógenos cada uno, mientras que para la trisustituida solo presenta un multiplete debido a que los hidrógenos se encuentran rodeados por los átomos de flúor, lo que genera el mismo ambiente químico y por lo tanto la misma equivalencia.

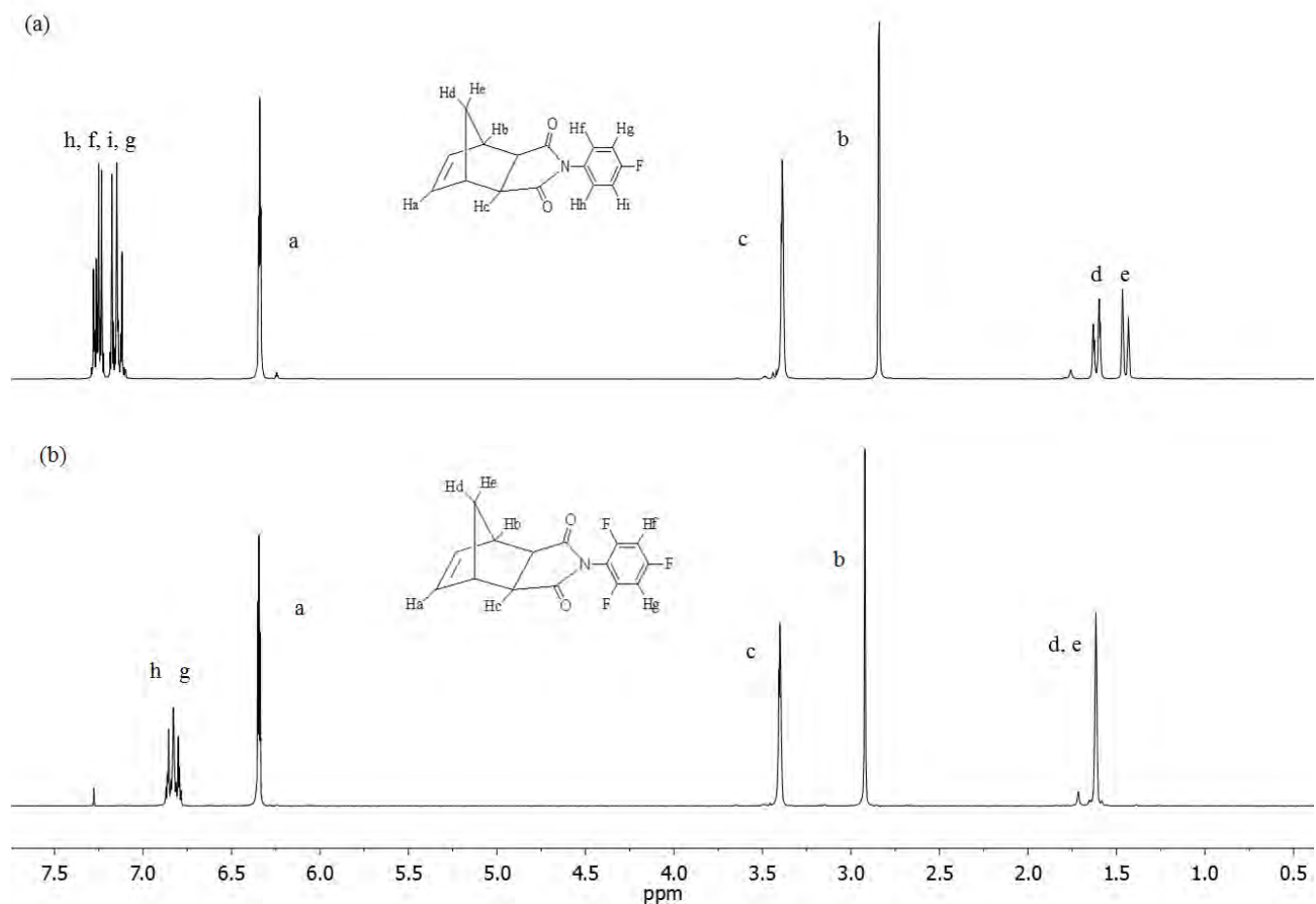


Fig. 41. Espectros de <sup>1</sup>H-RMN de: (a) *N*-fluorofenil-*endo-exo*-norbornen-5,6-dicarboximida (**FPhNDI**) y (b) *N*-2,4,6-trifluorofenil-*endo-exo*-norbornen-5,6-dicarboximida (**TFPhNDI**).

De forma general, en los espectros de <sup>13</sup>C-RMN también se observan señales comunes en todos los monómeros, los carbonos del grupo carbonilo (C=O) muestran su desplazamiento entre 177.00 ppm y 175.50 ppm, entre 137.50 ppm y 134.20 ppm se observa la señal correspondiente a los carbonos del doble enlace (C=C), y finalmente en el intervalo de 55 ppm y 40 ppm aparece un juego de señales correspondientes al esqueleto de norborneno.



En la tabla 21 se muestran los rendimientos, las temperaturas de fusión, así como el porcentaje de obtención de los isómeros *exo* de los monómeros sintetizados.

Tabla 21, Rendimientos, porcentaje de obtención del isómero *exo* y temperatura de fusión de los monómeros sintetizados.

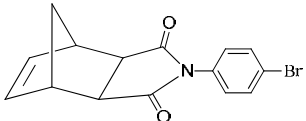
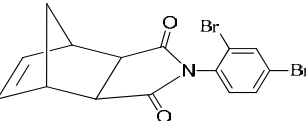
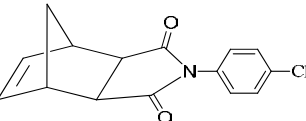
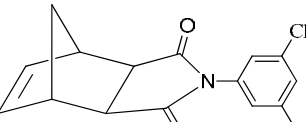
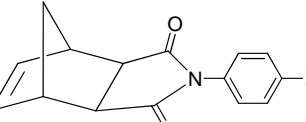
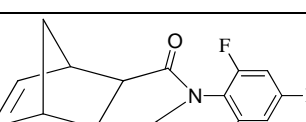
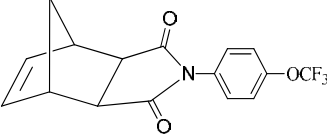
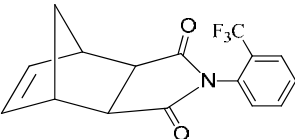
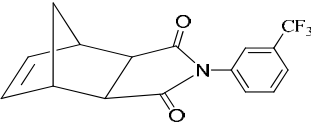
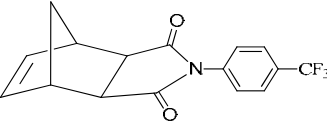
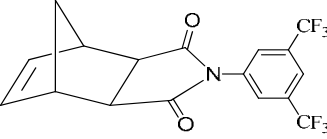
	Monómero	Rendimiento (%)	Isómero <i>exo</i> (%)	$T_f$ (°C)
<b>BrPhNDI</b>		92	99	205-207
<b>DBrPhNDI</b>		89	99	201- 204
<b>ClPhNDI</b>		93	99	196-197
<b>DCIPhNDI</b>		88	98	168-169
<b>FPhNDI</b>		90	99	174-175
<b>TFPhNDI</b>		87	98	144-145

Tabla 21 (cont.). Rendimientos, porcentaje de obtención del isómero *exo* y temperatura de fusión de los monómeros sintetizados.

nombre	Monómero	Rendimiento (%)	Isómero <i>exo</i> (%)	$T_f$ (°C)
<b>TFMOPhNDI</b>		98	99	177-178
<b><i>orto</i>-TFMPhNDI</b>		87	99	208-209
<b><i>meta</i>-TFMPhNDI</b>		88	98	220-221
<b><i>para</i>-TFMPhNDI</b>		86	96	181-183
<b>BTFMPhNDI</b>		80	98	112-113

En la tabla 21 se muestran los resultados de la síntesis de los monómeros obtenidos, el cálculo del porcentaje obtenido del isómero *exo* se determinó mediante  $^1\text{H-RMN}$ , en todos los monómeros la obtención fue superior al 95%, lo cual es debido al método de síntesis "b" utilizado en la obtención del anhídrido precursor de los monómeros. Por otro lado, los rendimientos obtenidos presentan ligeras diferencias entre cada monómero, sin embargo, se puede apreciar cierta correlación entre aquellos monómeros de mayor conversión y la naturaleza de los sustituyentes en el anillo aromático. Por ejemplo, el monómero **TFMOPhNDI** el cual presenta la mayor conversión de todos los monómeros sintetizados, presenta en su estructura el grupo trifluorometoxi ( $-\ddot{\text{O}}\text{CF}_3$ ) el cual es un grupo donador de electrones en el anillo aromático, esto representa una mayor densidad electrónica y en consecuencia se genera un efecto inductivo que favorece la ciclización entre el nitrógeno y el grupo carbonilo en la reacción de imidización, lo que explica su relativamente alta conversión frente a aquellos monómeros que poseen grupos electroattractores en su estructura como es el caso de los monómeros con el grupo ( $-\text{CF}_3$ ).

## 4.2 Síntesis de polímeros.

Los monómeros derivados de norbornen dicarboximidaz fueron polimerizados vía metátesis por apertura de anillo o **ROMP** (por sus siglas en inglés) empleando tres catalizadores, dos de ellos del tipo alquilideno de rutenio, (**I** y **II**) y uno del tipo vinilideno (**III**), en la figura 42, se esquematiza la estructura de los catalizadores antes mencionados.

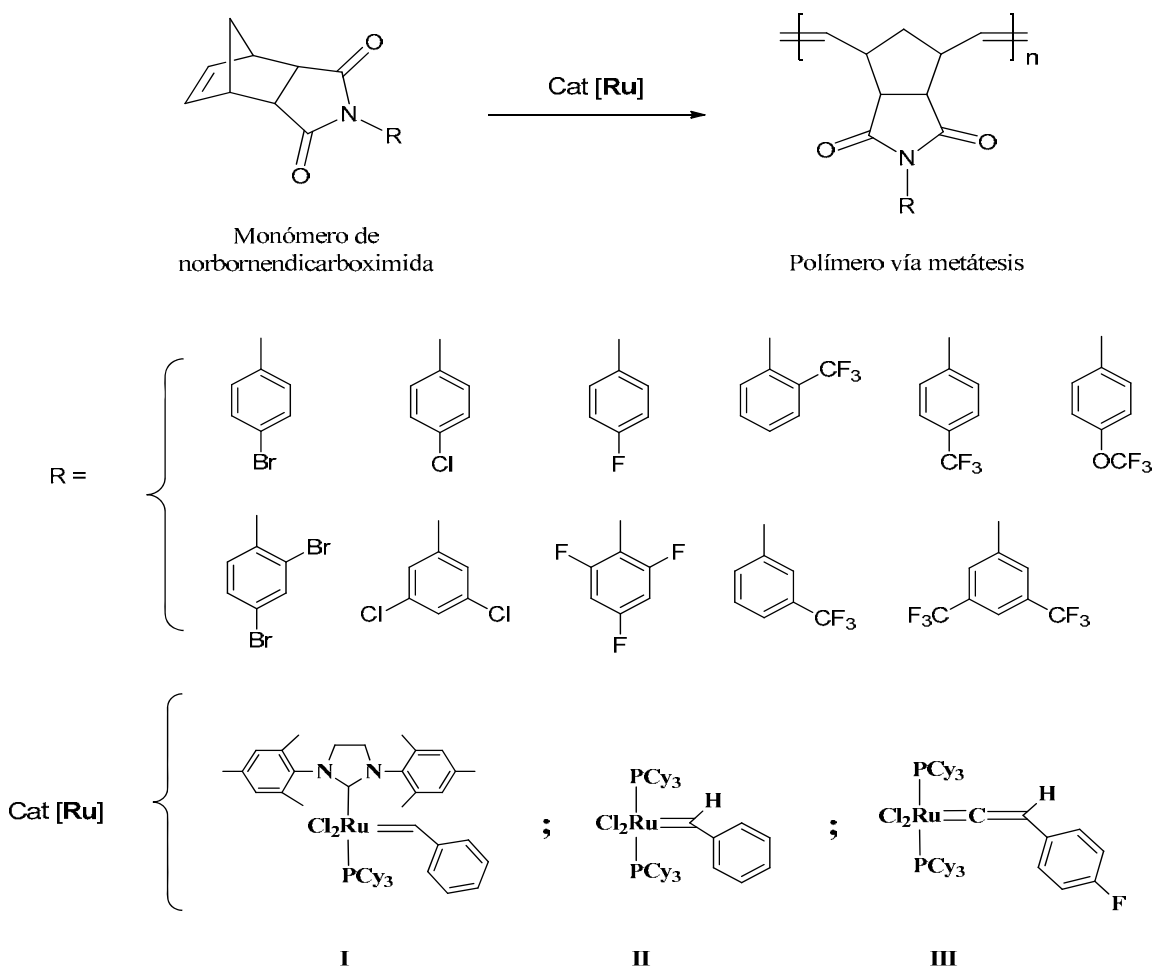


Fig. 42. Polimerización por metátesis vía apertura de anillo (**ROMP**) de los monómeros de norbornendicarboximidaz sintetizados.

La importancia de obtener altos porcentajes de conversión del isómero *exo* en los monómeros sintetizados reside principalmente en la reactividad frente a la ROMP. En estudios recientes se ha demostrado que existen interacciones de tipo estérico en los isómeros *endo-exo* con el centro metálico del catalizador, siendo la especie *endo* la que presenta una mayor interacción generada por su geometría angular presente en el anillo del monómero, esto dificulta la coordinación con el centro activo del metalcarbeno del catalizador lo que afecta negativamente la iniciación de la polimerización.<sup>[271]</sup> Sumado a esto, si en la estructura *endo* existen grupos polares, estos tienen una alta probabilidad de coordinarse al centro activo antes que el doble enlace en su estructura, esto provocaría una inhibición de la reacción de polimerización<sup>[272]</sup>. Por el contrario, cuando los monómeros presentan geometrías *exo*, sus grupos funcionales se encuentran más alejados del doble enlace lo que permite una rápida coordinación de este último con el centro metálico activo, lo que favorece el inicio de la polimerización.

Tabla 22. Resultados y condiciones de reacción para la polimerización vía metátesis por apertura de anillo de los monómeros derivados de norbornendicarboximidas.

No.	Monómero <sup>a</sup>	Cat. <sup>b</sup>	<i>exo</i> (%)	Temp. (°C)	Tiempo (h)	<i>Cis</i> (%) <sup>c</sup>	Rendimiento (%) <sup>e</sup>	$\bar{M}_n \times 10^{-5}$	<i>PDI</i> <sup>f</sup>
1	BrPhNDI	I	99	40	2	51	92	2.76	1.18
2	BrPhNDI	II	99	40	2	26	87	2.52	1.05
3	BrPhNDI	III	99	80 <sup>d</sup>	12	17	89	2.69	1.10
4	DBrPhNDI	I	99	40	2	52	94	3.03	1.22
5	DBrPhNDI	II	99	40	2	22	88	2.54	1.10
6	DBrPhNDI	III	99	80 <sup>d</sup>	12	15	90	2.70	1.16
7	ClPhNDI	I	99	40	2	50	97	2.78	1.19
8	ClPhNDI	II	99	40	2	25	89	2.43	1.09
9	ClPhNDI	III	99	80 <sup>d</sup>	12	18	95	2.74	1.17
10	DCIPhNDI	I	98	40	2	49	95	2.89	1.20
11	DCIPhNDI	II	98	40	2	23	90	2.65	1.03
12	DCIPhNDI	III	98	80 <sup>d</sup>	12	19	93	2.78	1.14
13	FPhNDI	I	99	40	2	49	96	2.75	1.24
14	FPhNDI	II	99	40	2	19	88	2.59	1.11
15	FPhNDI	III	99	80 <sup>d</sup>	12	15	94	2.66	1.20
16	TFPhNDI	I	98	40	2	53	92	2.98	1.29
17	TFPhNDI	II	98	40	2	21	87	2.70	1.08
18	TFPhNDI	III	98	80 <sup>d</sup>	12	15	89	2.88	1.15

Tabla 22.(cont.) Resultados y condiciones de reacción para la polimerización vía metátesis por apertura de anillo de los monómeros derivados de norbornendicarboximidias.

No.	Monómero <sup>a</sup>	Cat. <sup>b</sup>	<i>exo</i> (%)	Temp. (°C)	Tiempo (h)	<i>Cis</i> (%) <sup>c</sup>	Rendimiento (%) <sup>e</sup>	<sup>f</sup> <i>M<sub>n</sub></i> x 10 <sup>-5</sup>	<i>PDI</i> <sup>f</sup>
19	TFMOPhNDI	I	99	40	2	51	97	3.01	1.20
20	TFMOPhNDI	II	99	40	2	25	93	2.64	1.09
21	TFMOPhNDI	III	99	80 <sup>d</sup>	12	16	92	2.83	1.17
22	<i>orto</i> -TFMPhNDI	I	99	40	2	50	96	2.79	1.22
23	<i>orto</i> -TFMPhNDI	II	99	40	2	23	92	2.58	1.14
24	<i>orto</i> -TFMPhNDI	III	99	80 <sup>d</sup>	12	11	94	2.68	1.18
25	<i>meta</i> -TFMPhNDI	I	98	40	2	48	97	2.82	1.25
26	<i>meta</i> -TFMPhNDI	II	98	40	2	18	94	2.62	1.12
27	<i>meta</i> -TFMPhNDI	III	98	80 <sup>d</sup>	12	10	95	2.73	1.19
28	<i>para</i> -TFMPhNDI	I	96	40	2	52	98	2.86	1.28
29	<i>para</i> -TFMPhNDI	II	96	40	2	20	94	2.64	1.11
30	<i>para</i> -TFMPhNDI	III	96	80 <sup>d</sup>	12	10	95	2.74	1.20
31	bis-TFMPhNDI	I	98	40	2	49	98	2.89	1.20
32	bis-TFMPhNDI	II	98	40	2	19	90	2.53	1.04
33	bis-TFMPhNDI	III	98	80 <sup>d</sup>	12	14	91	2.59	1.21

<sup>a</sup>Concentración inicial de monómero [*M<sub>o</sub>*] = 0.7 mol/L, usando 1-2 dicloroetano como disolvente.

<sup>b</sup>Relación molar monómero / catalizador = 1000.

<sup>c</sup>Determinado por <sup>1</sup>H-RMN.

<sup>d</sup>Clorobenceno como disolvente.

<sup>e</sup>Polímeros precipitados en metanol.

<sup>f</sup>Análisis de cromatografía de permeación en Tetrahidrofurano con estándares de poliestireno

En la tabla anterior se observan los resultados de las polimerizaciones de los monómeros obtenidos. Dichas reacciones se llevaron a cabo usando dos tipos de disolventes dependiendo del catalizador usado, el 1,2-dicloroetano se usó para el caso de los catalizadores de alquilideno de rutenio (**I** y **II**) y para el caso de los vinilidenos de rutenio (**III**) se utilizó clorobenceno ya que en los casos donde se utilizó este tipo de catalizador la temperatura de polimerización fue 80°C ( reacciones 3,

6, 9, 12, 15, 18, 21, 24, 27, 30 y 33). En todas las polimerizaciones se utilizó una concentración de [0.7 M] la cual fue optimizada tomando en cuenta que en el caso de monómeros con grupos halogenados si se utilizan concentraciones altas de monómero, los átomos de carácter electroattractor tienen una alta probabilidad de aproximarse a los electrones del doble enlace C=C, esto genera una competencia con el centro metálico activo del catalizador por la densidad electrónica de dicho enlace. Lo que, en consecuencia, dificulta notablemente la coordinación de la cicloolefina con el centro metálico del catalizador, inhibiendo así la polimerización por metátesis<sup>[1]</sup>. La figura 43 muestra los cromatogramas típicos de los polímeros obtenidos.

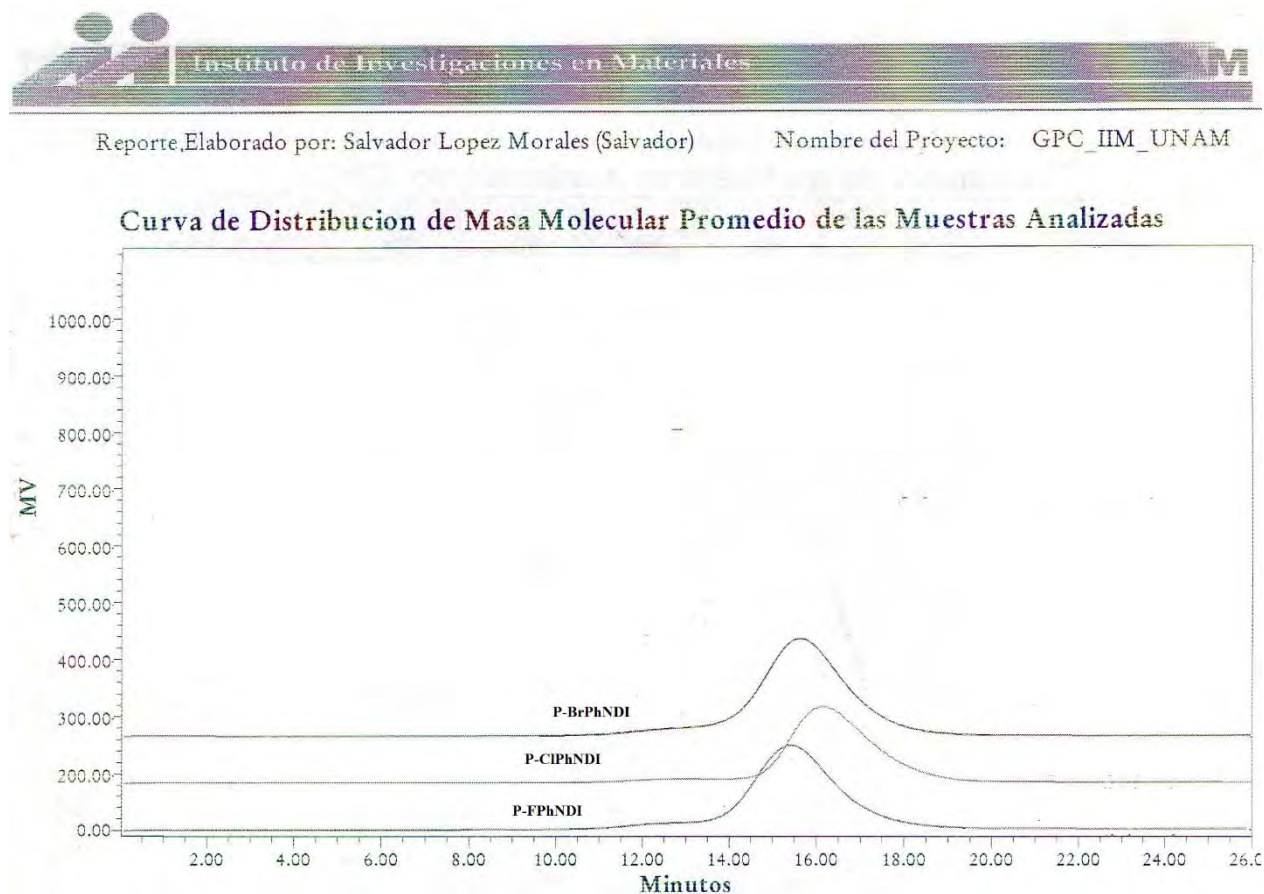


Fig. 43. Cromatogramas de los polímeros **P-BrPhNDI**, **P-CIPhNDI** y **P-FPhNDI**, en todos los casos se utilizó poliestireno como referencia.



El estudio comparativo de las polimerizaciones utilizando los catalizadores **I**, **II**, y **III** pone de manifiesto que existe una marcada diferencia en la reactividad mostrada en cada uno de ellos, lo cual influye significativamente en los resultados que se exhiben en la tabla 22. Cabe recordar que las polimerizaciones vía ROMP, como en otros sistemas de polimerización constan de tres etapas, las cuales están constituidas por una *iniciación*, *propagación* y *terminación*. En el caso particular de la ROMP, la velocidad de *iniciación* no depende de formación de radicales libres como en otros sistemas de polimerización<sup>[273]</sup>, sino en cuestiones mecanísticas de cada sistema catalítico como la velocidad con la que se pierde ligante triciclohexilfosfina (PCy<sub>3</sub>) de los catalizadores usados y su subsecuente coordinación del doble enlace del monómero al centro metal-carbeno<sup>[273]</sup>.

En el caso de los catalizadores de alquilideno (**I** y **II**), existen diferencias estructurales que repercuten en las velocidades de iniciación de cada uno (fig. 44). Por ejemplo, al comparar los ligantes de los catalizadores antes mencionados, se puede observar que el catalizador **I** presenta un solo ligante de triciclohexilfosfina (PCy<sub>3</sub>) y otro del tipo carbeno N-heterocíclico (NHC), el cual también es conocido como carbeno persistente o carbeno de Arduengo<sup>[274-275]</sup>. Este tipo de ligante, el cual no está presente en la estructura del catalizador **II**, no solo genera un mayor impedimento estérico en el catalizador, sino que además confiere una estabilidad superior a la molécula debido a que muestra un carácter más básico que su análogo PCy<sub>3</sub>. Esto en consecuencia, hace que la velocidad con la que se pierde el ligando PCy<sub>3</sub> y por lo tanto, su sustitución por el sustrato olefínico sea lento (de hasta 10 veces aproximadamente) en comparación con el catalizador **II**<sup>[108]</sup>, el cual al poseer dos ligandos PCy<sub>3</sub> tiene una iniciación más rápida.

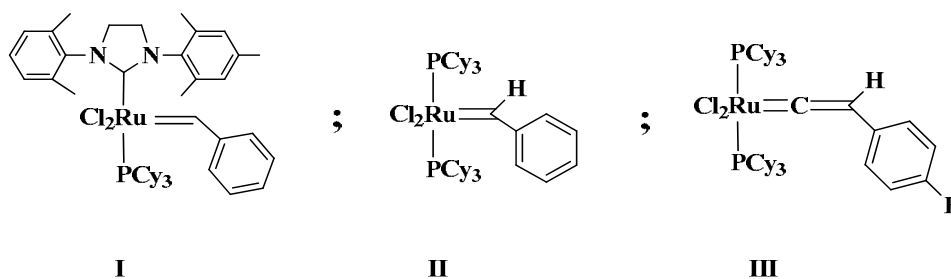


Fig. 44. Catalizadores de rutenio empleados en las polimerizaciones de los monómeros sintetizados.

Por otro lado, se ha observado que la diferencia entre los catalizadores de alquilideno (**I** y **II**) con el catalizador de vinilideno **III** radica en que los sistemas de este tipo presentan una alta energía de activación en el proceso de *iniciación* que conlleva la disociación del ligante de trifenilfosfina. Sin embargo, una vez que es superada dicha energía la velocidad *iniciación* es comparable al catalizador **II**.

En cuanto al paso de *propagación* en estos catalizadores, se ha observado que este presenta una relación directa con la capacidad de coordinación del intermediario con el doble enlace de la ciclolefina. Este intermediario, el cual es generado en el paso anterior mediante disociación del PCy<sub>3</sub>, se coordina con el sustrato olefínica generando sitios activos para el crecimiento de la cadena polimérica. Sin embargo, también puede hacerlo con las fosfinas libres en el medio de reacción con lo cual se regenera la especie catalítica inicial, lo cual disminuye la velocidad de propagación en la polimerización <sup>[276]</sup>. En términos comparativos se ha demostrado que el catalizador **I** presenta una mayor capacidad de coordinación hacia las olefinas y por lo tanto presenta una velocidad de propagación mayor que el catalizador **II**. <sup>[108]</sup>.

Cabe señalar que la polimerización vía metátesis por apertura de anillo es considerada una reacción de polimerización viviente y como tal, la etapa de *terminación* se lleva a cabo cuando el monómero se consume en su totalidad o cuando se desactivan los sitios activos deliberadamente mediante un agente coordinante el cual desactiva selectivamente el metal de transición. En el caso de las reacciones efectuadas con los catalizadores **I**, **II** y **III** la *terminación* se realizó con etil vinil éter.

Teniendo lo anterior como antecedente, se pueden explicar las tendencias de los resultados mostrados en la tabla 22. Por ejemplo, los pesos moleculares obtenidos de las reacciones 1, 4, 7, 10, 13, 16, 19, 22, 25, 28 y 31 efectuadas con el catalizador **I** tiene pesos moleculares de entre 275,000 y 303,000 g/mol, siendo los más altos mostrados en dicha tabla, además la distribución de pesos moleculares *PDI* para estas polimerizaciones se sitúan alrededor de 1.28 y 1.19, las cuales también son sensiblemente superiores en comparación con los obtenidos usando los catalizadores **II** y **III**. Estos hechos se atribuyen al efecto combinado de poseer velocidades de iniciación lenta y propagación rápida que presenta el catalizador **I**, ya que la combinación de estos dos factores

hace que las cadenas poliméricas no crezcan de manera uniforme mientras se lleva a cabo la polimerización. Como consecuencia, se obtiene una distribución de pesos moleculares más amplia y pesos moleculares más grandes, evidencia de ello se observa en los primeros minutos de la polimerización usando el catalizador **I**, ya que la viscosidad del crudo de reacción aumenta de manera abrupta lo cual es indicativo de un aumento en el peso molecular.

En el caso de las reacciones 2, 5, 8, 11, 14, 17, 20, 23, 26, 29 y 32 llevadas a cabo con el catalizador **II** presentan pesos moleculares de entre 240,000 y 270,000 g/mol con una distribución de pesos moleculares cercana a la monodispersidad (1.04 -1.11), lo cual es consistente en polimerizaciones con este tipo de catalizador, ya que el lento paso de propagación en la reacción (a diferencia de aquellas llevadas a cabo con el catalizador **II**) hace que las cadenas poliméricas aumenten de manera más homogénea produciendo así cadenas poliméricas de tamaño similar<sup>[108]</sup>.

Cabe señalar que el uso del catalizador **III** surge como una alternativa a los catalizadores comerciales **I** y **II**. Ya que su actividad representa una marcada tolerancia a grupos funcionales capaces de desactivar a estos últimos. La síntesis de este y otros catalizadores de vinilideno fue reportada por primera vez en el grupo de investigación del Dr. Tlenkopatchev en 2012 <sup>[5]</sup>. Aunque su iniciación requiere superar una mayor energía de activación, este catalizador presenta resultados comparables a aquellos del tipo alquilideno de rutenio (**I** y **II**). Como lo muestran los pesos moleculares de las polimerizaciones 3,6, 9, 12, 15, 18, 21, 24, 27, 30 y 33 las cuales van de 250,000 a 290,000 g/mol. Los cuales están aún más cerca de los valores del catalizador **I** que aquellos obtenidos con el catalizador **II**. Experimentos preliminares llevados a cabo a 40°C y 2hr de reacción con el catalizador **III** no mostraron aumento significativo en la viscosidad de la solución, inclusive al realizar el mismo experimento durante 12 horas la mezcla de reacción solo aumenta ligeramente su viscosidad después de siete horas de reacción. Sin embargo, cuando se lleva a cabo la reacción a 80°C y 12 horas de reacción se observan ligeros cambios en la viscosidad en las primeras horas de reacción y al término de las 12 horas la mezcla de reacción ya presenta una viscosidad muy alta. Lo anterior es explicado por la alta energía de activación que posee el sistema catalítico, lo cual es compensado con el aumento de temperatura (80°C). Como se ha mencionado anteriormente, una vez alcanzada la energía de activación para este catalizador el curso de la reacción es comparable

con los sistemas catalíticos **I** y **II**. Evidencia de ello es la magnitud de los pesos moleculares y la distribución de pesos moleculares que van desde 1.10 a 1.21, por lo cual podría decirse que su velocidad de iniciación para la polimerización se encuentra entre **I** y **II**.

En todos los casos los rendimientos alcanzados fueron superiores al 80%, esto en parte se atribuye al alto contenido del estereoisómero *exo* contenido en todos los monómeros sintetizados. Sin embargo, existen ligeras diferencias por ejemplo los monómeros con grupos bromados presentan los rendimientos más bajos que van desde 88 hasta 94%, seguido de los sustituidos con cloro, que van de 89 a 97%, y finalmente se encuentran los monómeros fluorados que presentaron los rendimientos más altos desde 89 hasta 98%. Esto puede relacionarse con el tamaño del sustituyente y reactividad del átomo en cuestión. La generación de impedimento estérico del átomo mas grande como el bromo presenta dificultades al coordinarse con el centro activo del catalizador situación que no sucede con los átomos de flúor.

De la caracterización mediante resonancia magnética nuclear de hidrógeno se obtuvieron espectros con señales en regiones específicas muy parecidas a los encontrados en los monómeros de inicio, con la diferencia que en la región asignada al doble enlace (entre 5.60 y 6.10 ppm) se observan dos señales, una alrededor de 6.10 y otra cercana a 5.50 ppm, que son debidas a los isómeros *cis-trans* respectivamente. En la región de 6.50 a 7.50 ppm aparecen las señales correspondientes al anillo aromático, de 2.50 a 3.70 ppm las correspondientes a los protones vecinos a los carbonos de los carbonilos y a los dobles enlaces de la cadena y finalmente entre 1.20 ppm y 2.5 se encuentran las señales de los dos protones situados entre los dobles enlaces de la cadena polimérica principal. En general todas las señales en estos espectros de  $^1\text{H}$ -RMN presentan una mayor intensidad que aquellas observadas en los espectros de los monómeros, esto es resultado del crecimiento en el peso molecular generado en los polímeros obtenidos. (Figura 45).

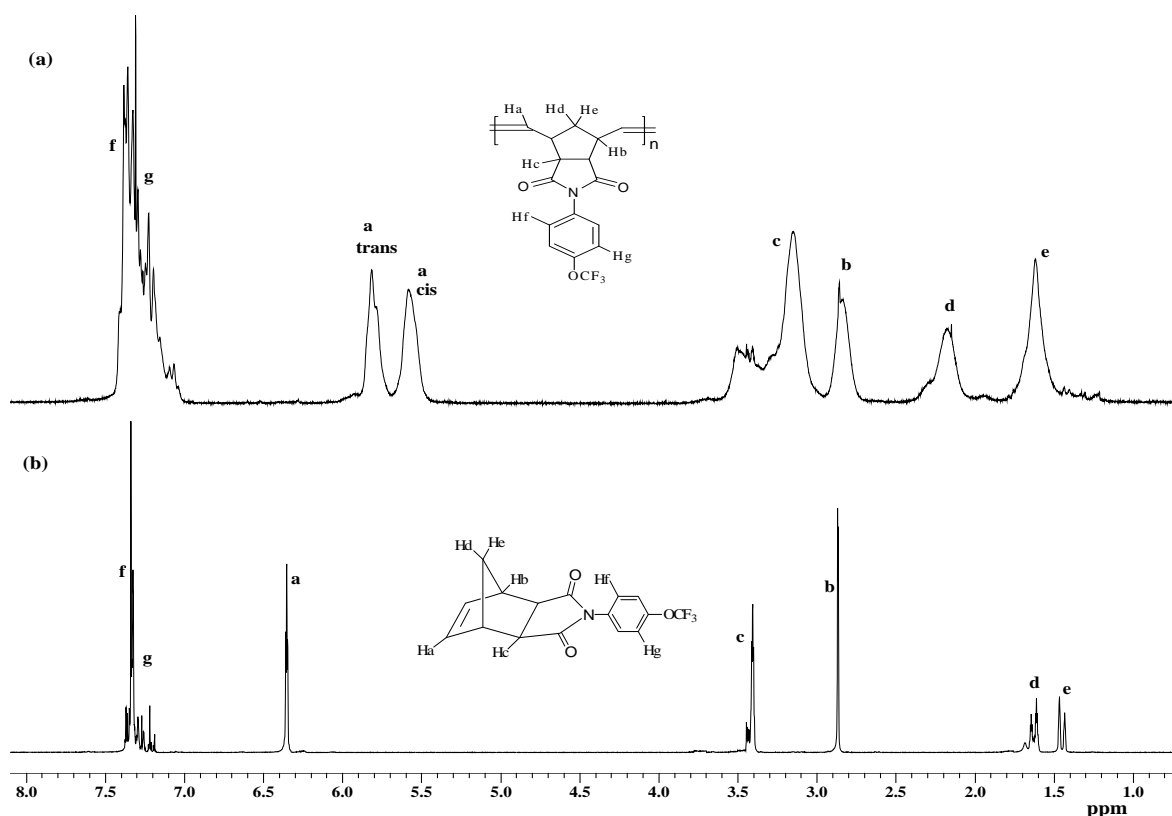


Fig. 45. Espectro  $^1\text{H-RMN}$  de (a) monómero de **TFMOPhNDI** y (b) polímero de **TFMOPhNDI** obtenidos con el catalizador **I**.

Por otro lado, el uso de los tres catalizadores en estas reacciones produce una mezcla en las configuraciones *cis-trans* de los dobles enlaces en las cadenas poliméricas obtenidas, observándose pequeñas diferencias entre cada uno. El contenido de dichas configuraciones se determinó a partir de los espectros de  $^1\text{H-RMN}$ . El contenido de estructura *cis* en los polímeros obtenidos usando el catalizador **I** va del 48 al 53%, para el catalizador **II** los valores de esta estructura van del 18 al 26% y finalmente el contenido de estructura *cis* para el catalizador **III** va del 10 al 18%. En la figura 46 se muestran los espectros  $^1\text{H-RMN}$  de los polímeros **P-BrPhNDI**, **P-ClPhNDI** y **P-FPhNDI** polimerizados usando el catalizador **I** y su contenido *cis-trans*.

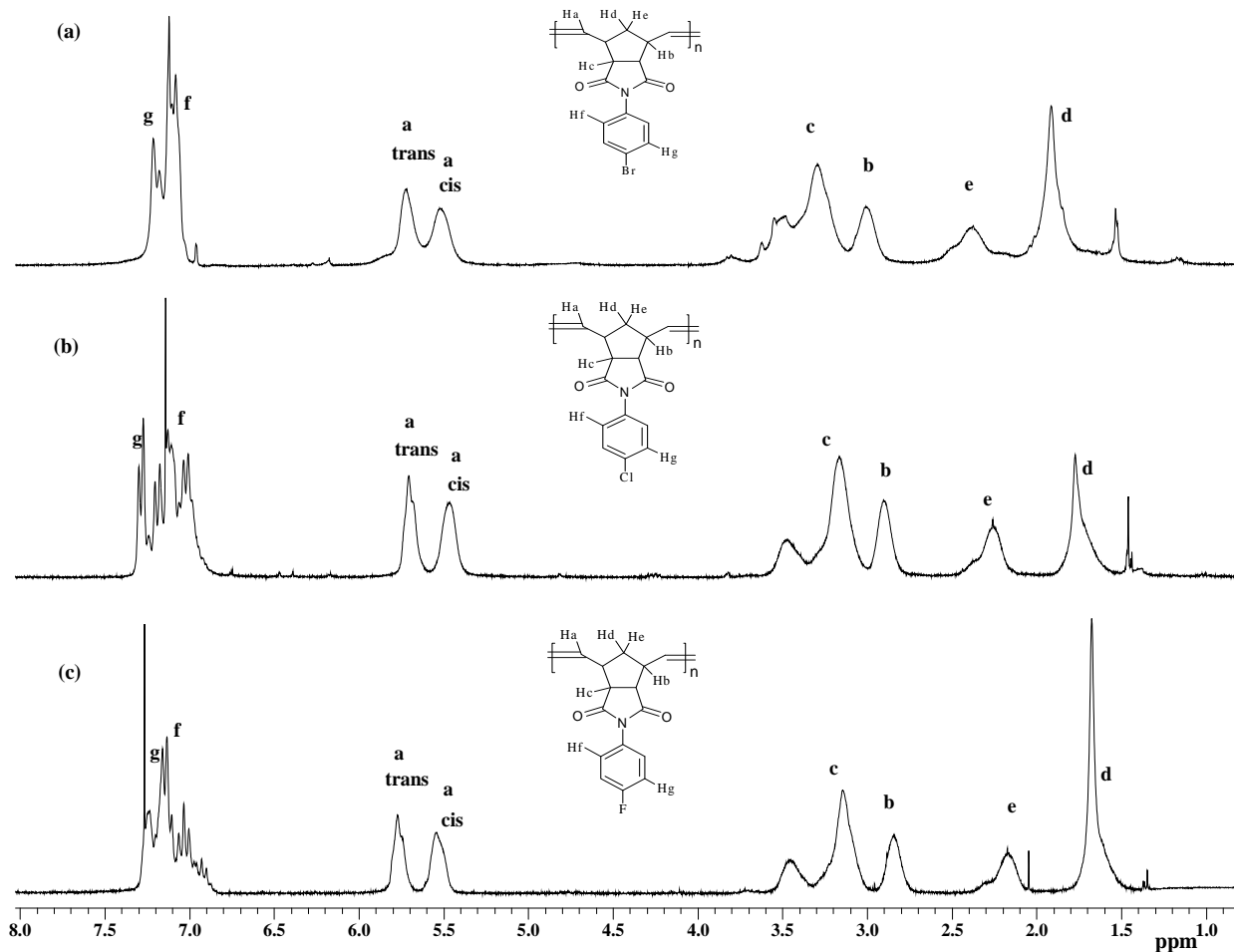


Fig. 46. Contenido *cis-trans* calculado mediante  $^1\text{H-NMR}$  de los polímeros: (a) **P-BrPhNDI**, (b) **P-CIPhNDI** y (c) **P-FPhNDI**, polimerizados con el catalizador **I**.

En la figura 47 se compara el contenido *cis-trans* usando los catalizadores **I**, **II** y **III** en el polímero *para*-**TFMPPhNDI**. Es importante notar la semejanza entre configuraciones estructurales *cis* obtenidas entre el catalizador **II** y **III**.

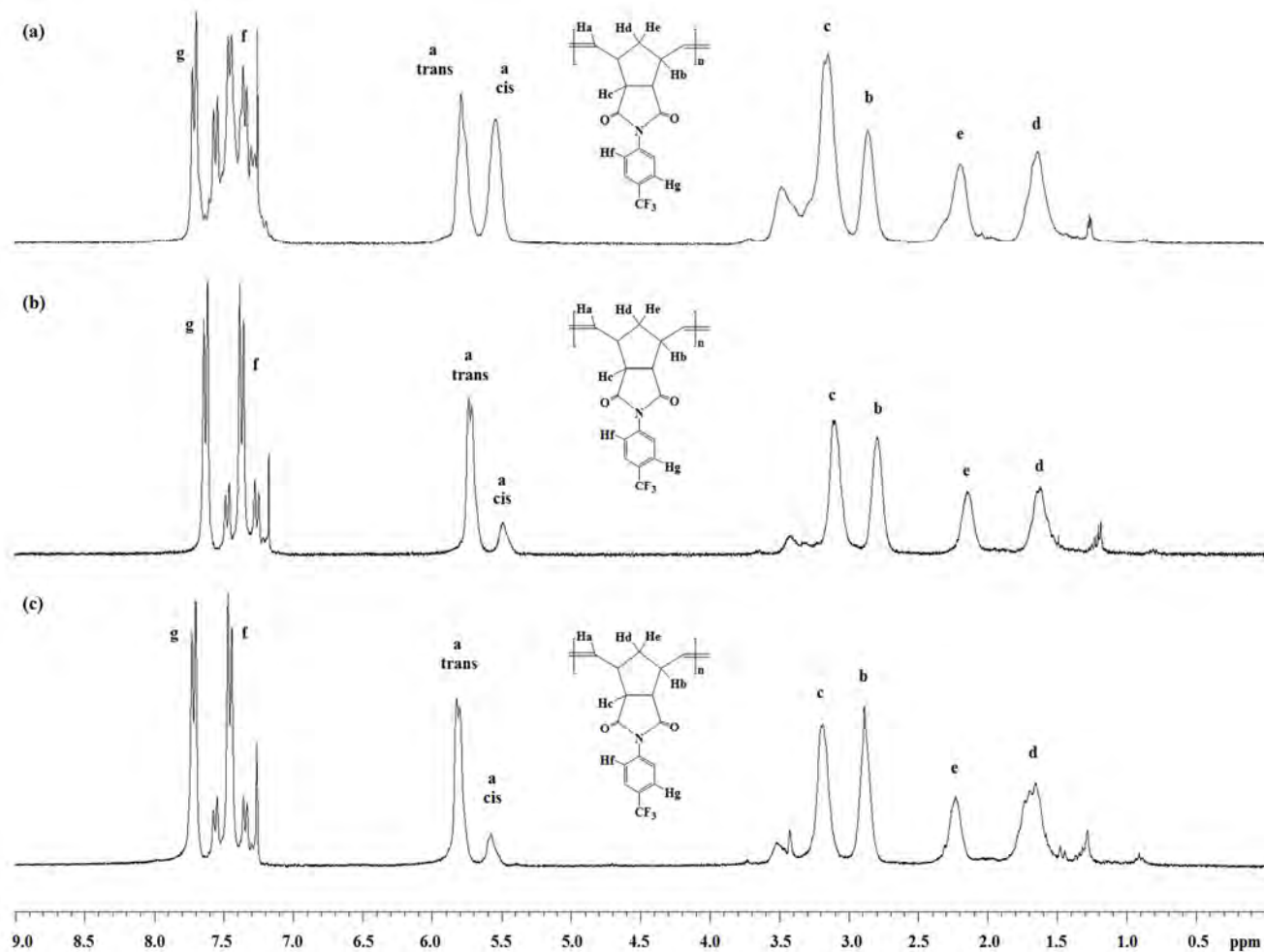


Fig. 47. Espectro  $^1\text{H-RMN}$  del polímero **P-para-TFMPPhNDI** empleando: (a) catalizador **I**, (b) catalizador **II** y (c) catalizador **III**.

El contenido *cis-trans* está gobernado en gran medida por los efectos estéricos de los ligandos presentes en el catalizador, un ligante más grande suministrará mayor impedimento estérico y por lo tanto se favorecerá el contenido *cis* en el polímero resultante. Teniendo esto presente el catalizador **I**, el cual presenta el ligante NHC de mayor tamaño, tendrá mayor contenido *cis* que los catalizadores **II** y **III**, esto se puede observar en la figura 36 donde se muestra dicho contenido en los tres sistemas catalíticos.

Analizando los espectros de resonancia de los polímeros obtenidos se puede afirmar que el intercambio del sustituyente colgante en el grupo imida no afecta la estereoquímica de los dobles enlaces en el polímero obtenido. Adicionalmente, el contenido estructural *cis* de los polímeros obtenidos usando el catalizador con base en vinilideno de rutenio (**III**) es muy parecido a aquellos que fueron obtenidos con los catalizadores de alquilidenos de rutenio **II**. Esto sumado a los resultados del peso molecular, polidispersidad y conversión apuntan a que la actividad del catalizador **III** se sitúa entre **I** y **II** con la siguiente tendencia: catalizador **I** > catalizador **III** > catalizador **II**.

Por otro lado, la tabla 23 muestra los resultados de la caracterización de las propiedades fisicoquímicas y termomecánicas de los polímeros sintetizados. En general las principales diferencias entre estas propiedades son atribuidas principalmente a la sustitución del grupo fenilo con distintos átomos y grupos funcionales.



Tabla 23. Propiedades físicas de los polímeros sintetizados

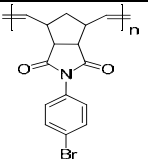
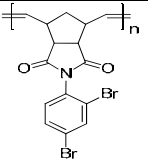
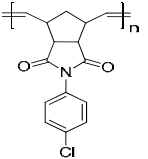
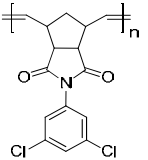
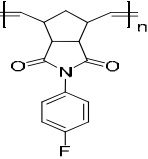
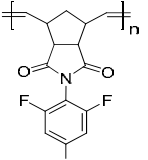
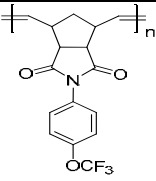
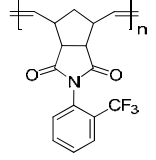
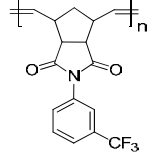
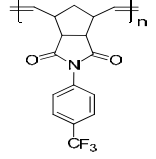
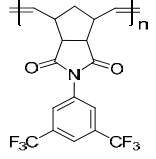
<i>Polímero</i>	<i>T<sub>g</sub> (°C)</i>	<i>T<sub>d</sub> (°C)</i>	<i>E (MPa)</i>	<i>σ<sub>u</sub> (MPa)</i>	<i>ρ (g/cm<sup>3</sup>)</i>
 <p><b>P-BrPhNDI</b></p>	227.69	367.97	1649	43.6	1.5428
 <p><b>P-DBrPhNDI</b></p>	196.53	403.34	1827	40.41	1.422
 <p><b>P-ClPhNDI</b></p>	186.97	423.24	1397	27.2	1.459
 <p><b>P-DCIPhNDI</b></p>	173.73	428.00	1084	28.1	1.327
 <p><b>P-FPhNDI</b></p>	146.95	425.00	1460	49.6	1.233
 <p><b>P-TFPhNDI</b></p>	206.32	418.81	1839	46.1	1.378

Tabla 23 (cont.). Propiedades físicas de los polímeros sintetizados.

<i>Polímero</i>	<i>T<sub>g</sub> (°C)</i>	<i>T<sub>d</sub> (°C)</i>	<i>E (MPa)</i>	<i>σ<sub>u</sub> (MPa)</i>	<i>ρ (g/cm<sup>3</sup>)</i>
 <p><b>P-TFMOPhNDI</b></p>	213.30	415.66	1718	57.4	1.499
 <p><b>P-orto-TFMPPhNDI</b></p>	232.00	417.00	1504	57.1	1.405
 <p><b>P-meta-TFMPPhNDI</b></p>	180.00	415.00	1265	35.5	1.432
 <p><b>P-para-TFMPPhNDI</b></p>	222.01	417.04	1307	48.1	1.366
 <p><b>P-bis-TFMPPhNDI</b></p>	168.12	393.11	1490	59	1.414

De la tabla 23, se puede observar los efectos en el cambio de estructura del grupo pendante (anillo aromático) sobre la temperatura de transición vítrea de cada polímero.

En los polímeros sustituidos con halógenos en el anillo aromático resulta evidente el efecto del tamaño del sustituyente sobre la  $T_g$ . Entre más grande sea el grupo sustituyente más alta es la  $T_g$ . Ejemplo de ello es el polímero **P-BrPhNDI** el cual está sustituido con un átomo de bromo, que posee un radio atómico más grande que los átomos de cloro y flúor, dicho polímero tiene un valor de  $T_g = 227.69$  °C, mientras que el polímero sustituido con un átomo de cloro **P-ClPhNDI** presenta esta transición en  $T_g = 186.97$  °C, finalmente el polímero fluorado **P-FPhNDI** presenta el valor más bajo, con una magnitud de  $T_g = 146.95$  °C.

El hecho que el incremento del tamaño del sustituyente incrementa la  $T_g$ , se atribuye a que la presencia de estos átomos hace que la rigidez del polímero resultante aumente, de tal manera que el movimiento segmental de las cadenas poliméricas se vea limitando, y por lo tanto, será mayor la energía requerida para alterar su estabilidad dimensional.

Por otra parte, al comparar los polímeros **P-BrPhNDI** ( $T_g = 227.69$  °C), **P-ClPhNDI** ( $T_g = 186.97$  °C) y **P-meta-TFMPPhNDI** ( $T_g = 180.00$  °C) con aquellos disustituidos con los mismos átomos o grupos laterales, **P-DBrPhNDI** ( $T_g = 196.53$  °C), **P-DCIPhNDI** ( $T_g = 173.73$  °C) y **P-bis-TFMPPhNDI** ( $T_g = 168.12$  °C) se observa una disminución en los valores de la  $T_g$ , lo cual es debido a la reducción de la eficiencia de empaquetamiento de los anillos aromáticos, lo cual se corrobora al observar las densidades de estos últimos ya que sus densidades son menores a aquellos polímeros con un solo átomo en el anillo aromático. Un mayor número de sustituyentes voluminosos en la estructura polimérica, hace que se presente un mayor impedimento estérico, lo cual reduce la eficiencia de empaquetamiento de los anillos del fenilo originando con ello un mayor volumen libre dentro del material, esto facilita el movimiento segmental de las cadenas de polímero y cuanto mayor es el movimiento segmental, menor es la temperatura a la cual se logra el proceso de relajación del material <sup>[277]</sup>

La serie de isómeros estructurales **P-orto-TFMPPhNDI**, **P-meta-TFMPPhNDI** y **P-para-TFMPPhNDI** con valores de  $T_g$  de 232.00 °C, 180 °C y 222.01 °C, respectivamente, pone de manifiesto la importancia de la capacidad de empaquetamiento y su relación con la posición del sustituyente  $-CF_3$  en el anillo aromático. Como puede observarse, el polímero *orto*-sustituido (**P-**

*orto*-TFMPhNDI) presenta la  $T_g$  más alta en comparación con los sustituidos en *meta* y *para*, lo cual se atribuye a un aumento en el impedimento estérico que limita la rotación del grupo fenilo alrededor del enlace C-N de la imida. La cercanía de los valores de  $T_g$  para los polímeros **P-orto-TFMPhNDI** y **P-para-TFMPhNDI**, (232.00°C, 222.00°C) presentan diferencias con el polímero sustituido en posición *meta* (**P-meta-TFMPhNDI**) de 50°C y 40 °C respectivamente, lo que indica que las sustituciones en las posiciones *orto* y *para* del anillo aromático generan restricciones en el movimiento segmental de las cadenas poliméricas. Por el contrario, la sustitución del grupo  $-CF_3$  en la posición *meta* conduce a la más alta movilidad conformacional de las cadenas, esto a su vez disminuye la  $T_g$  resultando ser la menor de todos los isómeros obtenidos  $T_g = 180.00$  °C. Por consiguiente la tendencia que exhiben estos isómeros en función a sus valores de  $T_g$  es:  $T_g$  (**P-orto-TFMPhNDI**) >  $T_g$  (**P-para-TFMPhNDI**) >  $T_g$  (**P-meta-TFMPhNDI**). La figura 48 muestra el termograma (TMA) de los isómeros correspondientes.

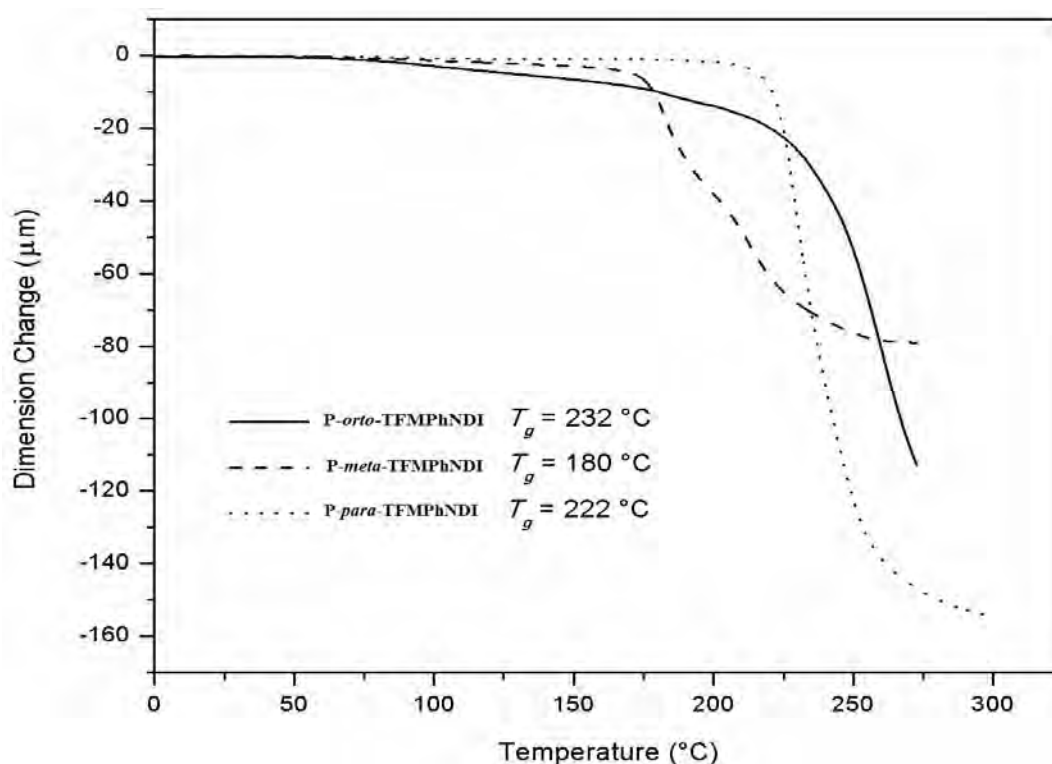


Fig. 48. Análisis termomecánico (TMA) de los isómeros: **P-orto-TFMPhNDI**, **P-meta-TFMPhNDI** y **P-para-TFMPhNDI**.

En el caso del polímero **P-TFMOPhNDI**, sustituido con el grupo triflurometoxi ( $-\text{OCF}_3$ ) en posición *para*, presenta la transición vítrea en  $T_g = 213.30\text{ }^\circ\text{C}$ , la cual es comparable con el polímero **P-*para*-TFMPhNDI** ( $T_g = 222.0^\circ\text{C}$ ). Al parecer, el átomo de oxígeno dentro del grupo triflurometoxi hace que se generen interacciones del tipo electrónico con los dobles enlaces provocando una leve disminución en el empaquetamiento de cadenas, razón por la cual su  $T_g$  es menor que su análogo que contiene el grupo ( $-\text{CF}_3$ ).

Adicionalmente, el valor de  $T_g$  del polímero **P-TFPhNDI** ( $T_g = 206.34\text{ }^\circ\text{C}$ ), demuestra que la trisustitución de átomos de flúor en el anillo aromático lejos de disminuir su capacidad de empaquetamiento, está por el contrario se ve aumentada. La razón de esto, puede ser atribuida a que los átomos de flúor en las posiciones dos, cuatro y seis del anillo aromático presenta mayor probabilidad de generar interacciones tipo puente de hidrogeno con los protones cercanos entre cadenas, esto aumenta la cohesión de la estructura y dificulta la pérdida de rigidez, con lo cual aumenta la  $T_g$  en comparación con su homólogo monosustituido **P-FPhNDI** que presenta un valor menor en la  $T_g = 146.95\text{ }^\circ\text{C}$  [278].

Por otro lado, la evaluación de la estabilidad térmica de los polímeros sintetizados muestra que la temperatura de descomposición ( $T_d$ ), presentan altos valores que van desde  $367.97\text{ }^\circ\text{C}$  para el polímero **P-BrPhNDI**, hasta los  $428.00\text{ }^\circ\text{C}$  correspondiente al polímero **P-DCIPhNDI**. Los polímeros con átomos de flúor tienen valores muy cercanos que van de  $393.00\text{ }^\circ\text{C}$  (**P-bis-TFMPhNDI**) hasta los  $425\text{ }^\circ\text{C}$  (**P-FPhNDI**), en el caso de los estereoisómeros *orto*, *meta* y *para* sustituidos con el grupo  $-\text{CF}_3$  los valores de  $T_d$  tienen un intervalo más estrecho, que van de  $415\text{ }^\circ\text{C}$  a  $417.00\text{ }^\circ\text{C}$ . En términos generales, los polímeros derivados de polinorbornen dicarboximidias sustituidas con grupos halogenados muestran una gran estabilidad térmica, lo que resulta esencial en cuanto a las posibles aplicaciones industriales.

Las propiedades mecánicas fueron llevadas a cabo mediante ensayos de tensión esfuerzo-deformación en películas de los polímeros sintetizados. Los resultados indican que el polímero **P-TFPhNDI** exhibe una de las más altas resistencias a la tensión con un valor de ( $\sigma_u = 46.1\text{ Mpa}$ ), así como el módulo elástico ( $E = 1839\text{ Mpa}$ ). Este hecho sugiere que la presencia de los tres átomos

de flúor en el anillo aromático del polímero restringe la capacidad de alcanzar el proceso de relajación en las cadenas poliméricas. Por el contrario, las propiedades más bajas para estos valores los presentó el polímero disustituido con átomos de cloro, **P-DCIPhNDI** ( $\sigma_u = 28.1$  Mpa y  $E = 1084$  Mpa). Esto apunta a que en este caso la capacidad de adoptar conformaciones diferentes en la cadena del polímero hace que se tenga una disminución tanto en el módulo de elasticidad como en la resistencia a la tensión.

En el caso de los polímeros sustituidos con el grupo  $-CF_3$  se tienen valores intermedios en el intervalo comprendido de 1718 Mpa a 1265 Mpa, para el caso del módulo elástico, y de 57.4 MPa a 35.5 Mpa para la resistencia a la tensión, mostrando el valor más alto el polímero **P-TFMOPhNDI** con un módulo de 1718 MPa y una resistencia a la tensión de 57.4 MPa.

Por otra parte, los patrones de difracción de rayos X para todos los polímeros a excepción del **P-DBrPhNDI**, muestra un patrón de difracción representativo de los materiales amorfos con un pico máximo alrededor de los 20 grados en el eje  $2\theta$ . (Figura 49)

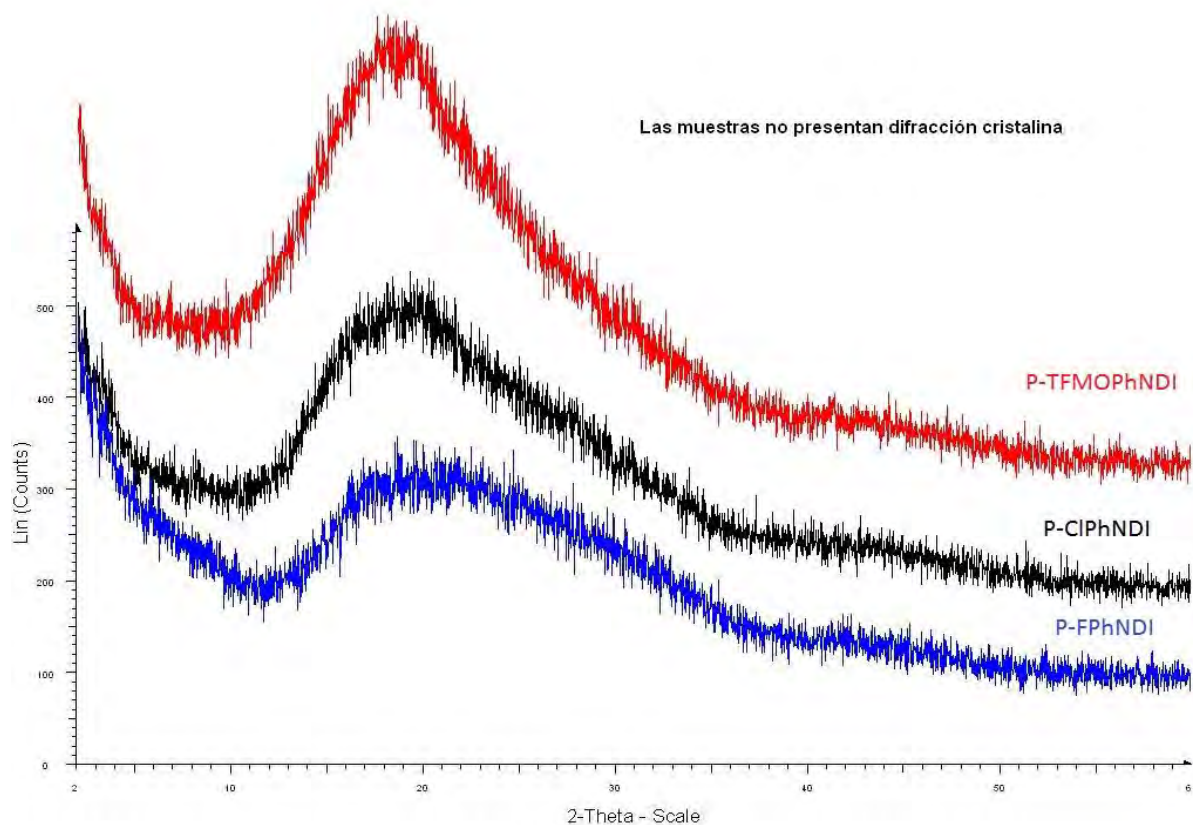


Fig. 49. Difracción de Rayos X de los polímeros: **P-TFMOPhNDI**, **P-CIPhNDI**, **P-FPhNDI**.

Contrariamente a los patrones de difracción anteriores, el polímero dibromado **P-DBrPhNDI** fue el único que presentó picos de difracción adicionales a 2.81, 9.33 y 21.97 grados en la escala  $2\theta$ , esto indica la existencia de dominios cristalinos en la estructura del material debido al empaquetamiento de cadena promovido por los dos átomos de bromo presentes en el anillo aromático del grupo pendante. La figura 50 muestra el patrón de difracción del polímero **P-DBrPhNDI**.

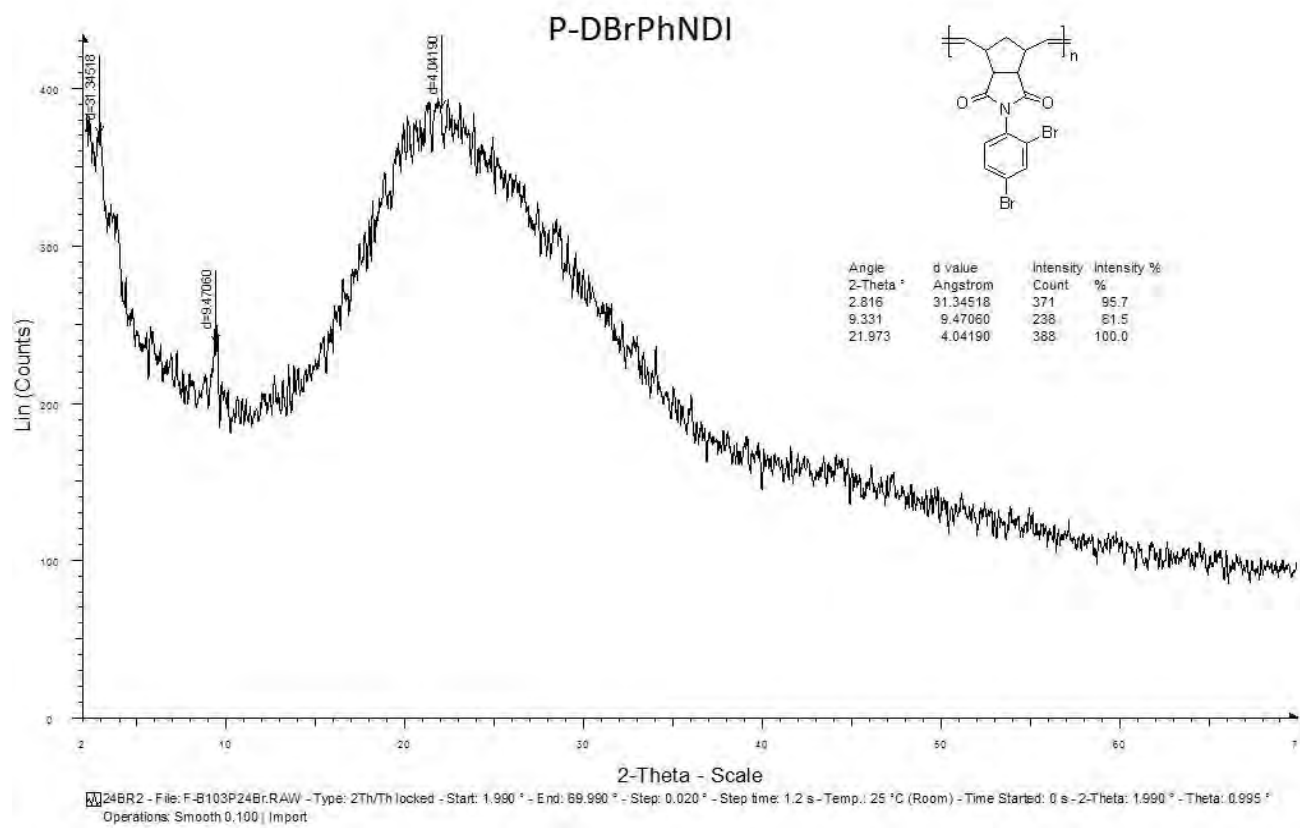


Fig. 50. Difracción de rayos X del polímero **P-DBrPhNDI**.



### 4.3 Modificación de polímeros.

#### *Hidrogenación catalítica*

Con el fin de investigar, el cómo las modificaciones en la estructura afectan las propiedades en las propiedades termo-oxidativas y de transporte de gases en este tipo de polímeros, se efectuó una reducción catalítica sobre las insaturaciones presentes en la cadena principal del polímero.

La modificación de la estructura mediante la hidrogenación, produce en los polímeros, cambios específicos en las propiedades del material resultante, las cuales son muy diferentes a las exhibidas en los materiales de inicio. Lo cual, abre la posibilidad de ser usados en diferentes aplicaciones<sup>[279-281]</sup>. Ejemplos de los cambios exhibidos al llevar a cabo dicha modificación son: el contenido de cristalinidad en las cadenas poliméricas, la temperatura de transición vítrea  $T_g$ , la temperatura de fusión  $T_m$  y descomposición  $T_d$  y la permeabilidad de gases entre otras. La magnitud del incremento o disminución de las propiedades dependerá de la naturaleza química del material de partida<sup>[282]</sup>.

Considerando a la metátesis de olefinas como una poderosa herramienta de síntesis, se han logrado obtener productos poliméricos que representan todo un desafío para los métodos sintéticos convencionales<sup>[283]</sup>. El alto control en la estructura ha permitido que la modificación de estos productos se lleve a cabo con relativa facilidad, un ejemplo de ello es la obtención del polietileno perfectamente lineal, el cual se prepara utilizando metátesis cruzada de olefinas seguido de una hidrogenación catalítica sobre sus dobles enlaces<sup>[284]</sup>.

En la presente investigación, se llevó a cabo la hidrogenación del polímero poli(*N*-3,5-bis(trifluorometilfenil)-*endo-exo*-norbornen-5,6-dicarboximida) **P-bis-TFMPPhNDI** usando el cloruro de tris(trifenilfosfina) de rodio(I) ( $\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3$ ), conocido como el catalizador de Wilkinson. Las condiciones de reacción que permitieron la reducción de los dobles enlaces más allá del 98% fueron: 100 bar de presión de hidrogeno a temperatura ambiente durante cinco días en agitación constante. (Figura 51).

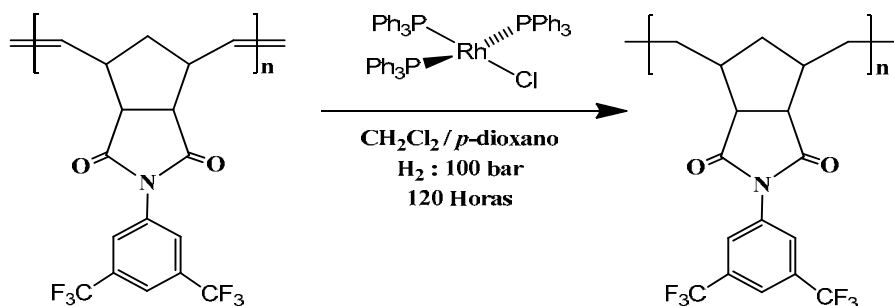


Fig. 51. Hidrogenación del polímero **P-bis-TFMPPhNDI** usando el catalizador de Wilkinson.

El monitoreo del avance de reacción se llevó a cabo mediante el seguimiento de las señales correspondientes a los protones olefínico en  $^1\text{H}$ -RMN. Como se observó en la sección anterior estas señales aparecen en la región de 5 ppm a 6 ppm, el valor del porcentaje de hidrogenación se calcula al integrar las áreas de las señales en esta región comparándolas con las correspondientes a los protones del anillo aromático en la región de 7 ppm a 8 ppm. La reacción termina cuando se alcanza un 99% de hidrogenación ( $t = 120$  horas).

La figura 52 se muestra los espectros de resonancia de  $^1\text{H}$ -RMN del polímero hidrogenado **P-bis-HTFMPPhNDI** y su análogo saturado **P-bis-TFMPPhNDI**, en este espectro se observa que una vez terminada la reacción, las señales pertenecientes a los dobles enlaces *trans* y *cis* del polímero original situadas en 5.82 ppm y 5.60 ppm respectivamente disminuyen drásticamente casi al punto de desaparecer, mientras que a campo alto, en el intervalo de 2.35 ppm a 1.25 ppm se generan nuevas señales correspondientes a los nuevos protones del grupo (-CH<sub>2</sub>-).

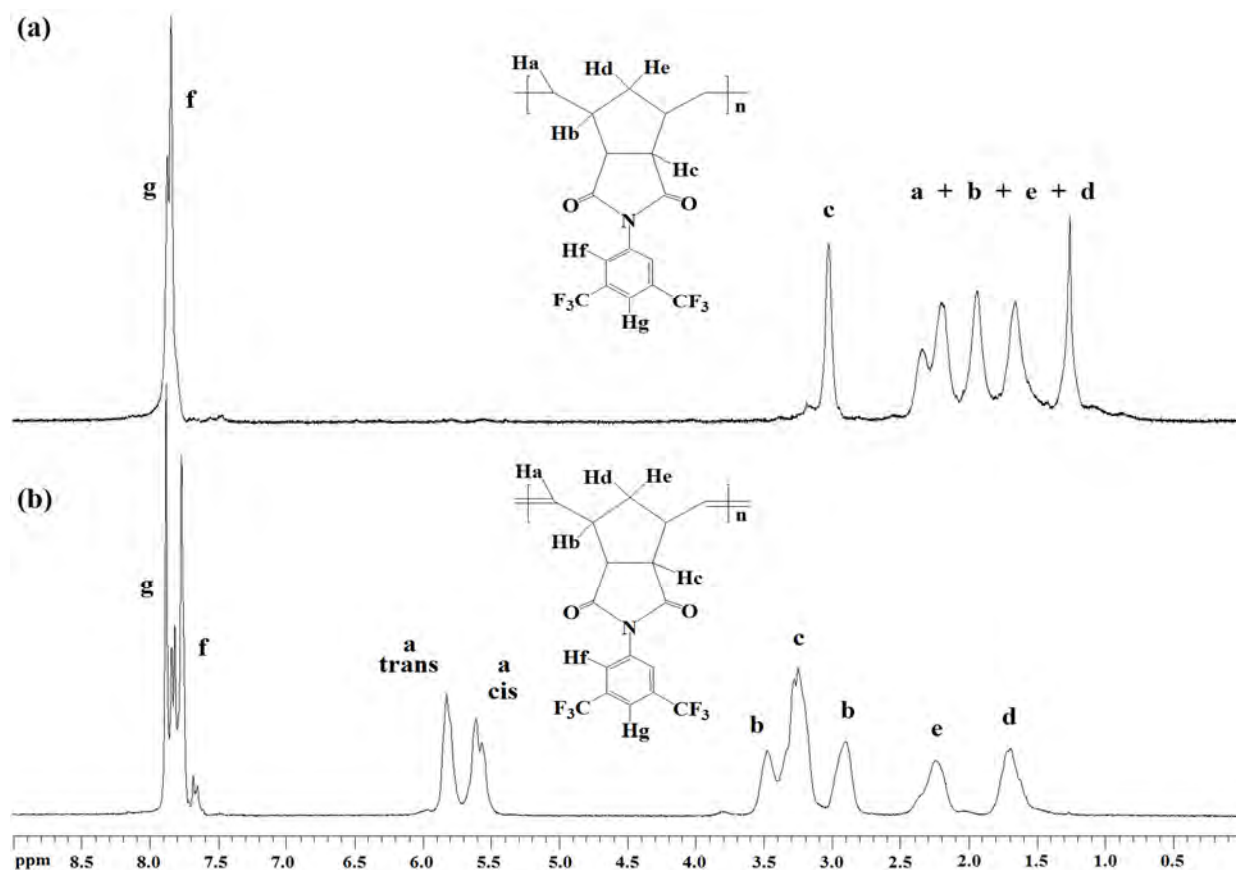
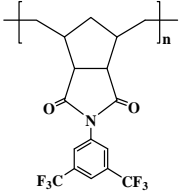
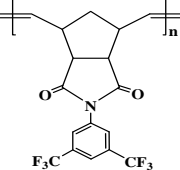


Fig. 52. Espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de: (a) polímero hidrogenado **P-bis-HTFMPPhNDI** y (b) polímero instaurado **P-bis-TFMPPhNDI**, este último obtenido usando el catalizador **I**.

Los efectos producidos sobre las propiedades físicas debido a la hidrogenación de los dobles enlaces en el polímero **P-bis-TFMPPhNDI** son mostrados en la tabla 24. Valores como la temperatura de transición vítrea presentan un decremento marcado que va de 168.12 °C para el polímero insaturado hasta 121.00 °C para el polímero saturado. Esto puede ser atribuido a una mayor movilidad conformacional de cadena, ya que la eliminación de los dobles enlaces hace que la flexibilidad aumente con lo cual también aumenta la movilidad<sup>[285]</sup>. Otro cambio importante se da en la temperatura de descomposición  $T_d$  está en contraste con la  $T_g$ , eleva su magnitud después de llevar a cabo la hidrogenación y su valor aumenta de 393 °C para la especie insaturada, hasta

los 472 °C para el polímero hidrogenado. Esto indica que la hidrogenación sobre las polinorbornen dicarboximidias produce materiales con estabilidad térmica relativamente alta y además este efecto puede ser potencializado por la presencia de los átomos de flúor presentes en el grupo –CF<sub>3</sub> los cuales al existir una mayor movilidad de cadena suponen una mayor interacción electrónica entre ellos aumentando así la energía necesaria para descomponer el material.

Tabla 24 propiedades físicas y mecánicas de los polímeros **P-bis-HTFMPPhNDI** (hidrogenado) y **P-bis-TFMPPhNDI** (no hidrogenado).

<i>Polímero</i>	<i>T<sub>g</sub></i> (°C)	<i>T<sub>d</sub></i> (°C)	<i>E</i> (MPa)	<i>σ</i> (MPa)	<i>ρ</i> (g/cm <sup>3</sup> )	<i>M<sub>n</sub></i> x10 <sup>5</sup> g/mol	<i>PDI</i>	<i>FFV</i>
 <b>P-bis-HTFMPPhNDI</b>	121.00	472	1293	54.7	1.493	3.00	1.56	0.140
 <b>P-bis-TFMPPhNDI</b>	168.12	393	1420	59.1	1.414	2.89	1.20	0.199

Los ensayos de tensión en las películas de los polímeros obtenidos, indican que el polímero hidrogenado disminuye tanto el módulo de Young ( $E = 1293$  MPa) como la resistencia a la tensión ( $\sigma = 54.7$  MPa) comparándolo con el polímero insaturado, esto es debido a que la desaparición de los dobles enlaces aumenta la capacidad de deformación del material lo que concuerda con el aumento en la flexibilidad del esqueleto polimérico.

Por otra parte, al comparar la densidad y la fracción de volumen libre de los polímeros **P-bis-TFMPPhNDI** (insaturado) y **P-bis-HTFMPPhNDI** (saturado) se observa que en este último la densidad aumenta su valor a 1.493 g/ml, mientras que la fracción de volumen libre disminuye de

0.199 (para el polímero insaturado) hasta 0.140 (para la especie saturada). Esto pone en evidencia que el polímero **P-bis-HTFMPPhNDI** tiene una mayor capacidad de empaquetamiento de cadena en consecuencia al aumento en la movilidad conformacional.

Adicionalmente, el análisis de los pesos moleculares obtenidos en el polímero hidrogenado indica que existe un aumento frente a su precursor insaturado, dicho aumento va de 289,000 g/mol para este último hasta 300,000 g/mol, lo cual indica que no existe ninguna degradación en la cadena polimérica al momento de efectuar la etapa de hidrogenación.

Finalmente, la repercusión que tiene esta modificación a las propiedades de transporte de gases se analizará más adelante en la sección de permeabilidad de gases.

#### **4.4 Síntesis de nanocompuestos poliméricos.**

En los últimos años, se ha reportado un importante crecimiento en el desarrollo de nanocompuestos polímero-arcilla debido a su creciente campo de aplicaciones que van desde el ámbito de transporte hasta la electrónica y la construcción<sup>[286]</sup>. La razón por la cual estos materiales compuestos han tenido un gran auge en la ingeniería de los materiales es debido a la mejora exhibida en sus propiedades físicas, mecánicas y térmicas, cuando son comparados frente a los polímeros vírgenes y compositos convencionales<sup>[286]</sup>.

En la presente investigación se sintetizaron nanocompuestos poliméricos usando el catalizador **I**, los monómeros **BrPhNI**, **CIPhNI**, **FPhNI**, y **TFMOPhNI** y la arcilla montmorillonita modificada con octadecilamina.

El primer paso hacia la síntesis de los nanocompuestos poliméricos fue la modificación de la arcilla montmorillonita ya que naturalmente dicha arcilla presenta una polaridad hidrofílica la cual es incompatible para la mayoría de las matrices poliméricas de origen hidrofóbico como sucede con las polinorbondicarboximidias sintetizadas en la presente investigación.

Vale la pena recordar que la compatibilidad entre el material de refuerzo y la matriz polimérica resulta fundamental en la síntesis de nanocompuestos poliméricos con propiedades mejoradas. Ya que cuando se tiene una alta compatibilidad entre las fases (MMT y matriz polimérica) resulta más fácil llegar a la exfoliación o de-laminación de la arcilla, lo cual es de gran interés debido a que este escenario maximiza las interacciones polímero-arcilla, lo que promueve el mayor cambio en las propiedades físicas y mecánicas del material.

En trabajos recientes, se han reportado diferentes compuestos para llevar a cabo la modificación de arcillas para mejorar su compatibilidad frente a matrices poliméricas y aditivos utilizados en promotores de adherencia de asfalto<sup>[287]</sup>, siendo la octadecilamina (figura 53) la que mejores resultados ha exhibido en este campo, debido a la relativa facilidad con que se logra protonar este compuesto es capaz de realizar con alta eficiencia el intercambio de cationes presentes en la arcilla, además su cadena de 18 carbonos altera la distancia interlamina presente y con ello se facilita la exfoliación y su posterior dispersión dentro de la matriz polimérica cuando se lleva a cabo la síntesis de los nanocompuestos.

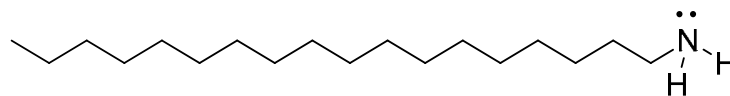


Fig. 53. Estructura química de la octadecilamina

Con el fin de recabar información que demostrara la modificación de la arcilla utilizada se hizo una caracterización de la montmorillonita mediante espectroscopia de infrarrojo y difracción de rayos X con el fin de monitorear el cambio en sus grupos funcionales y sus parámetros de red antes y después de la incorporación de la octadecilamina.

Cabe señalar, que previamente a la caracterización, la arcilla fue secada a 130°C durante tres horas para eliminar cualquier rastro de agua que pudiera interferir en los datos obtenidos. La figura 54 muestra el patrón de difracción de la arcilla montmorillonita sin modificación alguna.

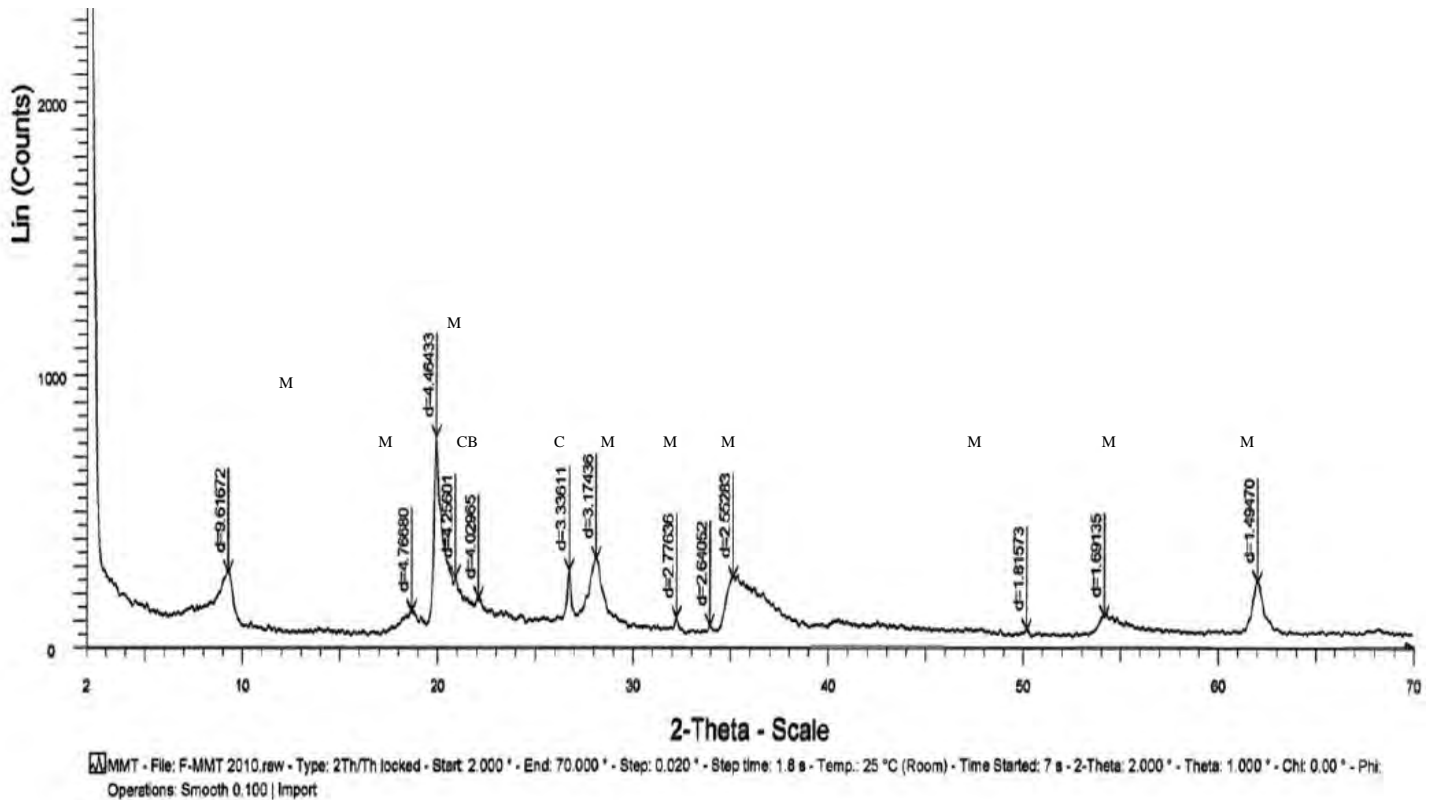


Fig. 54. Patrón de difracción de rayos X de la arcilla pura. M) montmorillonita, CB) cristobalita y C) cuarzo. Valores de distancia expresados en Armstrong Å.

El análisis del espectro de difracción de rayos X (DRX) de la arcilla puso de manifiesto la presencia de dos fases cristalinas adicionales a la montmorillonita, las cuales fueron la cristobalita con un pico situado en  $2\theta = 21$ , y el cuarzo con un pico a  $2\theta = 27$ , esta información se corroboró al comparar los difractogramas de los estándares JCPDS<sup>[288]</sup> correspondientes a la montmorillonita: 43-0688, la cristobalita: 39-1425 y el cuarzo: 46-1045, respectivamente.

Las difracciones características de la montmorillonita se presentan en las regiones:  $2\theta = 9, 50, 54$  y  $62$ . De estas difracciones el correspondiente a  $9.2$  en dicha escala, es asignado a la distancia en el plano  $(0,0,1)$  de la MMT con una magnitud de  $d_{(0,0,1)} = 0.9616 \text{ nm}$  ( $9.61672 \text{ \AA}$ )<sup>[289]</sup> dicho plano, a diferencia de los restantes, no presenta cambios significativos debido a la presencia de hidróxidos y puede ser utilizado para monitorear la distancia interplanar debida a la distorsión producida al reemplazar los iones de sodio por cadenas alifáticas de carbono presentes en la octadecilamina.

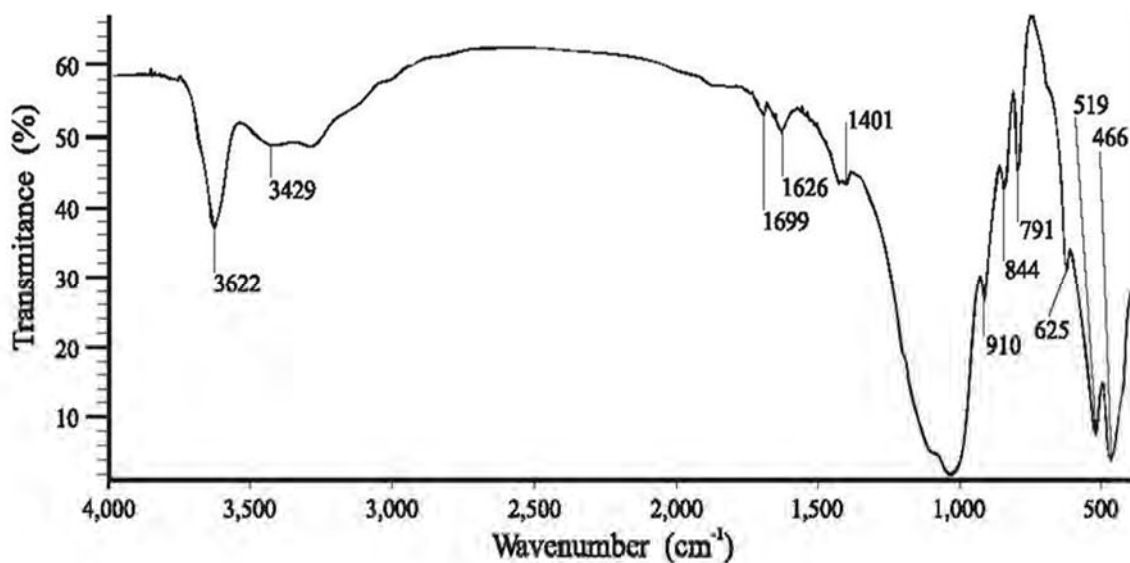


Fig. 55. FT-IR de la montmorillonita sin modificaciones.

La figura 55 muestra el espectro de infrarrojo FT-IR de la arcilla MMT, en la región de  $3650 \text{ cm}^{-1}$  a  $3450 \text{ cm}^{-1}$  se puede observar la banda característica a los grupos hidroxilo, la señal de mayor intensidad situada en  $1038 \text{ cm}^{-1}$  es atribuida a la vibración de alargamiento presentes en los enlaces Si-O. La banda situada en  $791 \text{ cm}^{-1}$  se asigna a la vibración Si-O y es característica de sílice en cualquier forma alotrópica y finalmente en  $519 \text{ cm}^{-1}$  se observa la señal debida a la vibración del enlace Si-O-Al<sup>[288]</sup>.



### *Modificación de la montmorillonita con octadecilamina*

El procedimiento estándar para la modificación de la MMT ha sido reportado con diferentes aminas <sup>[290]</sup>, en este apartado se explica brevemente las etapas que constituyen dicha modificación:

*Hinchamiento.* La arcilla se incorpora en un medio acuoso entre 60°C y 80 °C durante 3 horas bajo agitación constante, esto con el fin de alcanzar la saturación y con ello “modificar” su distancia interplanar lo que hace más asequible el intercambio de iones.

*Protonación de la molécula de intercambio.* La amina, en este caso la octadecilamina se incorpora en medio acuoso entre 60°C y 80°C en agitación constante, a continuación, la mezcla se lleva a PH ácido para protonar a la amina presente en la disolución.

*Intercambio amina-catión.* En este paso la arcilla hinchada se mezcla con la octadecilamina protonada durante 4 horas manteniendo la agitación y la temperatura constante entre 60°C y 80°C.

La cantidad necesaria de amina se calculó con base a los miliequivalentes (meq) de sodio presentes en la montmorillonita la cual tiene un valor de 120 meq/100g<sup>[291]</sup>, además se considera que la amina solo posee un miliequivalente por molécula de octadecilamina; incluso en aquellos casos en los que se tienen aminas primarias, secundarias o terciarias ya que se considera que los sitios de intercambio catiónico están distribuidos en toda la estructura de la arcilla y la probabilidad de que una molécula presente interacciones con más de un sitio de intercambio es muy baja<sup>[290]</sup>.

Una vez incorporada la octadecilamina a la arcilla MMT se obtuvo la correspondiente arcilla montmorillonita “organomodificada” o OMMT, el cambio en la estructura se comprobó mediante la caracterización con las técnicas DRX y FT-IR.

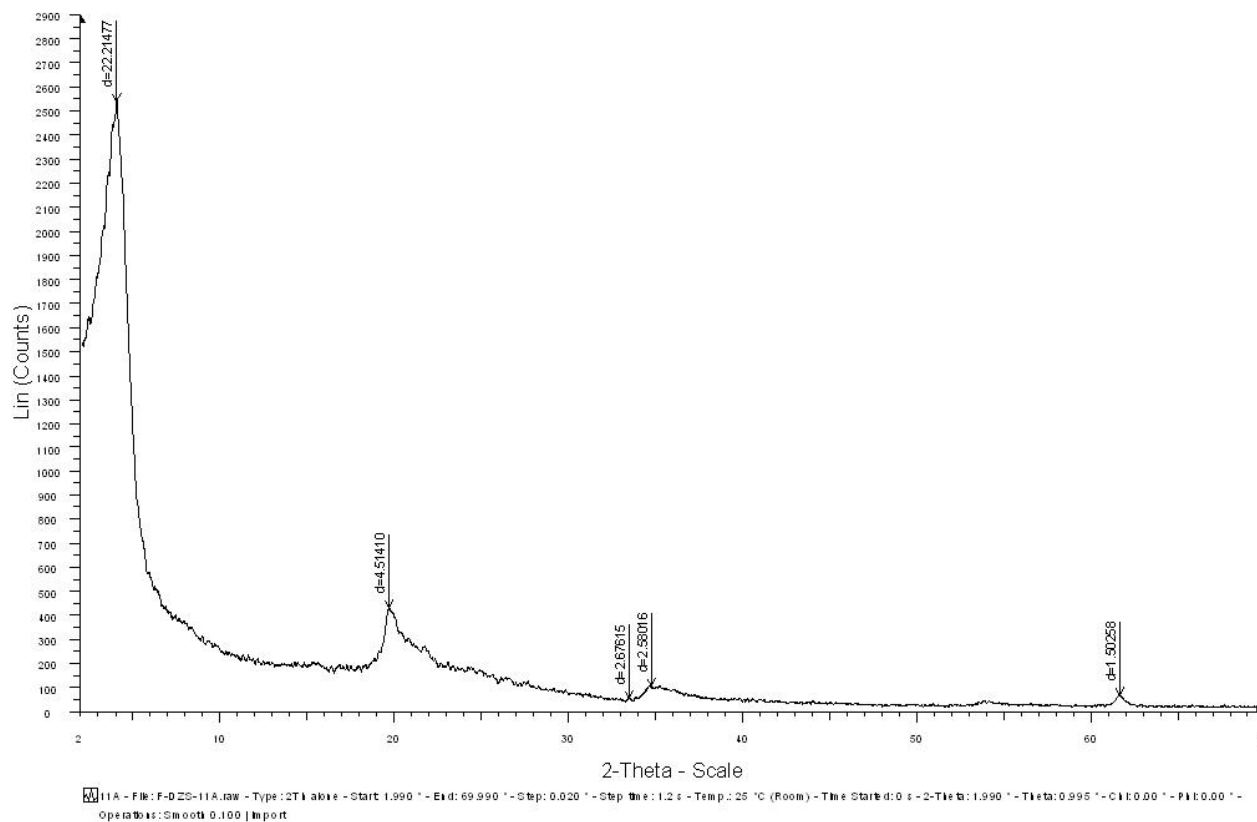


Fig. 56. Patrón de difracción de rayos X de la arcilla montmorillonita modificada (OMMT), valores de distancia expresados en Armstrong Å.

La figura 56 muestra el patrón de difracción de arcilla modificada OMMT, en esta se puede observar el cambio en el máximo de difracción correspondiente al 100% de intensidad que es el pico característico del plano (0,0,1) en la arcilla, dicha señal presenta un aumento en la distancia interplanar que va de  $d_{(0,0,1)} = 0.916$  nm para la especie pura, hasta  $d_{(0,0,1)} = 2.221$  nm (22.214 Å), además también se observa un corrimiento en el eje  $2\theta$  de 9.2 a 3.97 respectivamente. Estos efectos en conjunto comprueban la distorsión entre las de las láminas de la montmorillonita consecuencia del intercambio de cationes por octadecilamina.

Partiendo de la hipótesis de que el ion octadecilamonio se encuentra situado entre el espacio confinado por las láminas de la montmorillonita, es posible estimar una distancia teórica

aproximada entre las láminas de la arcilla después de la modificación, una manera sencilla de realizar el cálculo consiste en obtener la distancia de cadena extendida de los carbonos presentes en la amina, lo cual se obtiene sumando la longitud de enlace carbono-carbono y nitrógeno-carbono totales. Si consideramos que la longitud del enlace C-C es de 1.54 Å y los carbonos presentes en el ion octadecilamonio son de 17 unidades, la longitud total se puede calcular sumando a esto la longitud de enlace N-C, 1.43 Å, que da un total de 27.61 Å, lo cual es comparable con la distancia obtenida en el pico característico de la arcilla MMTO que presenta una magnitud de 22.214 Å (fig. 57), lo cual valida la hipótesis planteada. Cabe señalar que este cálculo sobreestima la distancia interlamina teórica real de la arcilla MMTO ya que no toma en cuenta efectos conformacionales ni ángulos de enlace que en colectivo pueden disminuir la magnitud calculada lo cual se acercaría aún más a la distancia experimental obtenida. <sup>[290-291]</sup> Para corroborar este hecho, se realizó un análisis conformacional de la octadecilamina en el vacío usando el programa Spartan® en su versión 2008, la distancia obtenida de extremo a extremo en la molécula de dicha amina fue de 22.654 Å, la cual está más cercana al valor experimental obtenido. La figura 57 muestra la molécula de octadecilamina después del análisis conformacional.

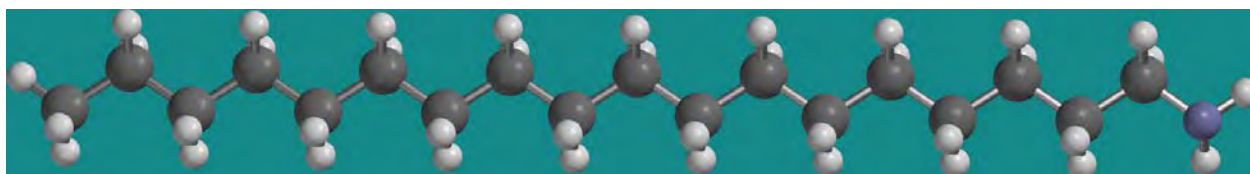


Fig. 57. Conformación estructural de la octadecilamina en el vacío (Spartan® ver.08), azul: átomo de nitrógeno, gris: átomos de carbono, gris claro: átomos de hidrogeno.

Por otro lado, las señales observadas en el difractograma de la arcilla pura (figura 54), en 20, 22 y 27 en la escala 2 $\theta$ , asociadas a las trazas de cuarzo y cristobalita se modifican después de la inclusión de la octadecilamina, como lo muestra la figura 56. Esto puede ser atribuido al aumento de la distancia entre las láminas de la MMT resultado de la distorsión provocada por el grupo amina.

Comparando el espectro FT-IR de la figura 55 con el obtenido para la arcilla modificada OMMT (fig. 58), se puede apreciar en este último, la aparición de nuevas bandas de vibración correspondientes al enlace C-H provenientes de los carbonos de la octadecilamina que se encuentran situadas en  $2922\text{ cm}^{-1}$  y  $2850\text{ cm}^{-1}$ , en la región de  $3700\text{ cm}^{-1}$  y  $3500\text{ cm}^{-1}$  (banda no marcada) se puede observar una banda amplia correspondiente a la vibración de enlace N-H del grupo amino. Además, también se puede observar que la banda situada en el intervalo comprendido entre  $1100\text{ cm}^{-1}$  y  $980\text{ cm}^{-1}$  es común en ambos espectros, ya que esta pertenece a la vibración de enlace Si-O proveniente de la composición química de las láminas en las dos arcillas.

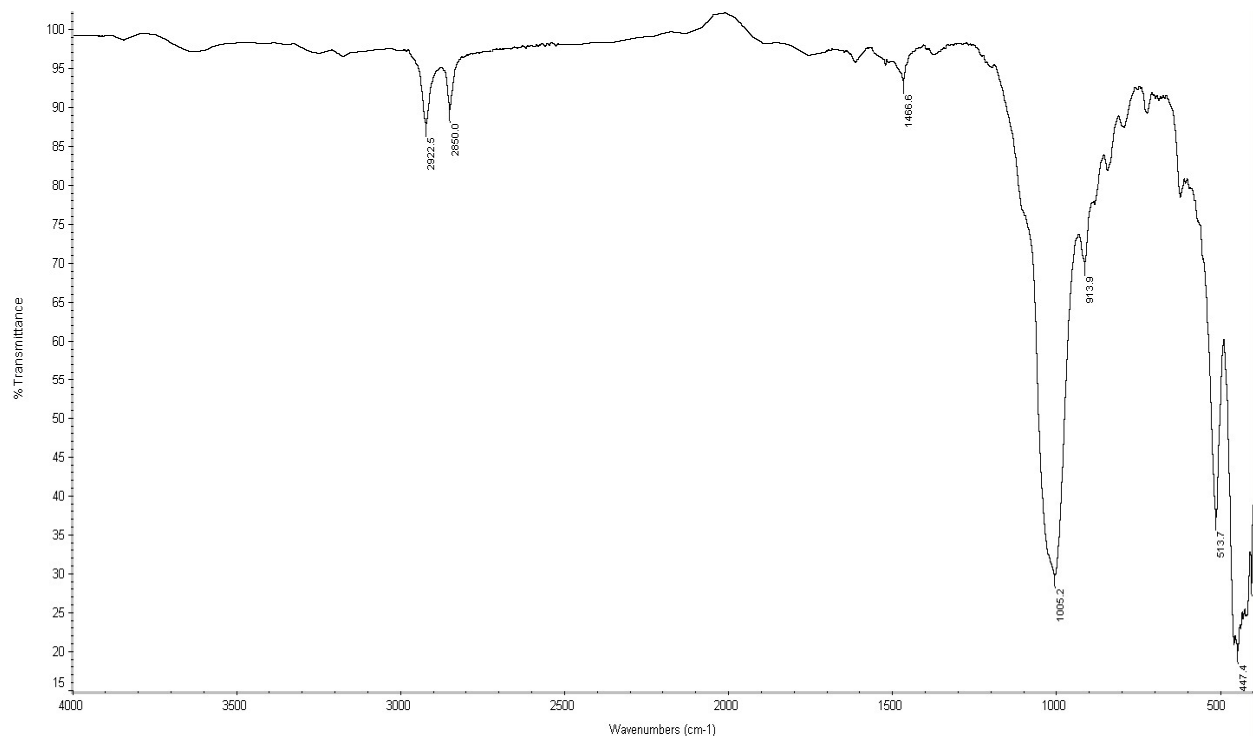


Fig. 58. Espectro FT-IR de la arcilla modificada OMMT.

El análisis de imagen mediante la microscopía electrónica de barrido (SEM) muestra importantes diferencias morfológicas entre la arcilla pura y la modificada con octadecilamina. En la figura 59 se puede observar las imágenes SEM de las arcillas MMT y OMMT, en esta última se pueden observar grupos de láminas segmentadas con forma granular, a diferencia de la arcilla pura donde se aprecian grandes capas planas uniformes. Este efecto en la estructura se puede relacionar a la

pérdida de cristalinidad fomentada por el aumento en la distancia interlaminar resultado de la inclusión de a octadecilamina.

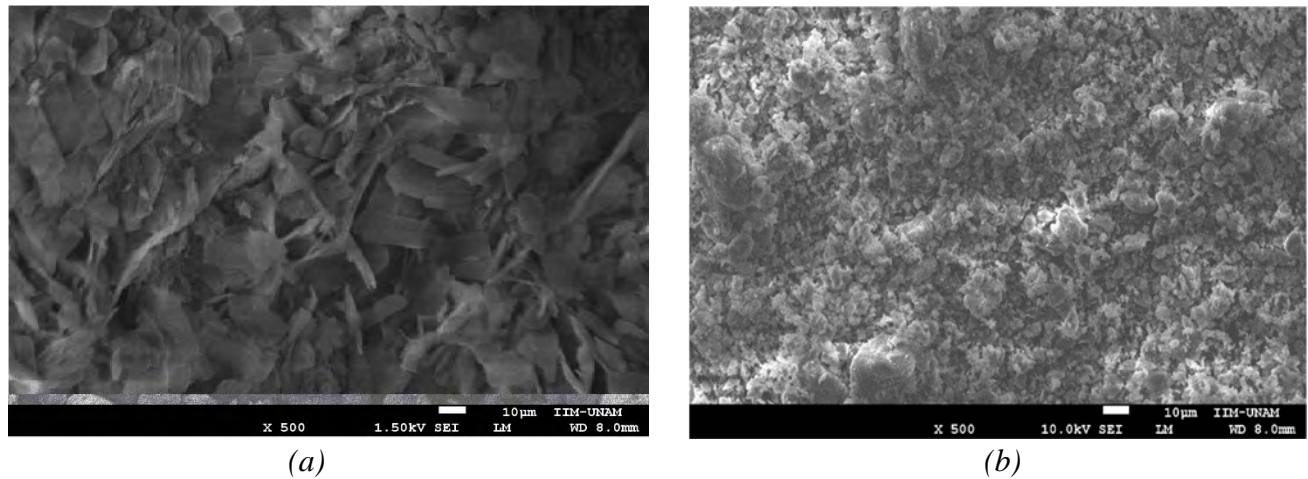


Fig. 59. Microscopia electrónica de barrido (SEM) de (a) arcilla pura MMT y (b) modificada con octadecilamina OMMT.

En términos generales, la información obtenida de la caracterización después del procedimiento de incorporación de la octadecilamina a la arcilla MMT, confirmó la modificación exitosa de esta última y con ello también la obtención de la arcilla órgano-modificada a base de montmorillonita OMMT la cual es un material de refuerzo de polaridad compatible con los polímeros sintetizados. Hecho que aumenta la probabilidad de éxito en la obtención de nanocompuestos poliméricos con propiedades físicas y mecánicas mejoradas.

### *Formación de nanocompuestos poliméricos.*

Una vez concretada la modificación de la montmorillonita, se seleccionaron cuatro polímeros representativos para llevar a cabo la síntesis de los materiales nanocompuestos. Para fines comparativos, estos polímeros fueron seleccionados con los siguientes criterios:

- Solo un grupo o átomo sustituyente en el anillo aromático
- Misma posición del sustituyente en el anillo aromático

Así los monómeros seleccionados para obtener las matrices poliméricas fueron: **BrPhNDI**, **CIPhNDI**, **FPhNDI** y **TFMOPhNDI**.

Por otro lado, la selección de la metodología para llevar a cabo la síntesis de los nanocompuestos poliméricos puso de manifiesto la escasa (o nula) cantidad de reportes científicos para este tipo particular de polímeros. Investigaciones realizadas con polinorbornenos sililados y montmorillonita modificada reportan la síntesis de nanocompuestos intercalados cuando se utiliza el método de fundido<sup>[292]</sup>. Por otro lado, también se ha reportado que con el uso del método *in situ* se pueden obtener nanocompuestos exfoliados cuando se utilizan soportes unidos covalentemente a la superficie de las arcillas<sup>[292-293]</sup>.

Teniendo esto como antecedente se diseñó una metodología para la obtención de nanocompuestos OMMT- Polinorbornendicarboximidias la cual se explica a continuación:

Las cantidades de carga de la arcilla OMMT utilizadas fueron 0.5 %, 1 %, y 2 % en peso con respecto a 1gr de monómero, la cantidad de catalizador usada fue la misma usada en la polimerización de los monómeros sin carga.

*Dispersión de la arcilla OMMT en el catalizador.* Durante esta etapa, se colocó la cantidad seleccionada de la arcilla en un matraz redondo, posteriormente y bajo atmosfera inerte se inyectaron 0.7 ml del catalizador **I** a una concentración de  $1 \times 10^{-5}$  mol/ml,

la mezcla se mantiene en agitación continua durante 24 horas a temperatura ambiente.

*Inyección de monómero polimerización in situ.* Luego de dispersar la arcilla en el catalizador se incorporó a esta mezcla 1g de monómero disuelto en 1,2-diclorometano a una concentración de 0.7 M. Al cabo de unos minutos se observa el inicio de la polimerización del monómero, esta se deja durante seis horas manteniendo la agitación constante.

*Purificación del nanocompuesto polimérico.* Una vez terminada la polimerización, se adicionó 20 mg de etilviniléter al crudo de reacción, posteriormente dicha mezcla se vertió a 250 ml de metanol para precipitar el nanocompuesto obtenido. El producto se obtiene en forma de fibras blancas las cuales se re disuelven en cloroformo y se re precipita en metanol.

El objetivo de dispersar la arcilla en la solución del catalizador fue la de promover el alojamiento de este último en el espacio interlaminar de la arcilla, esto en principio aumentaría la distancia interplanar facilitando la entrada de las moléculas de monómero. Que a su vez, al entrar en contacto con el catalizador inician la reacción de polimerización generando el crecimiento de cadena de polímero dentro del espacio interlaminar y como consecuencia se lleva a cabo la separación total de las láminas de la montmorillonita y la pérdida de su patrón cristalino, con ello se obtendría una exfoliación total y alta dispersión de las láminas en la matriz polimérica, lo cual se ve reflejado en el aumento de las propiedades mecánicas y térmicas de los productos poliméricos.

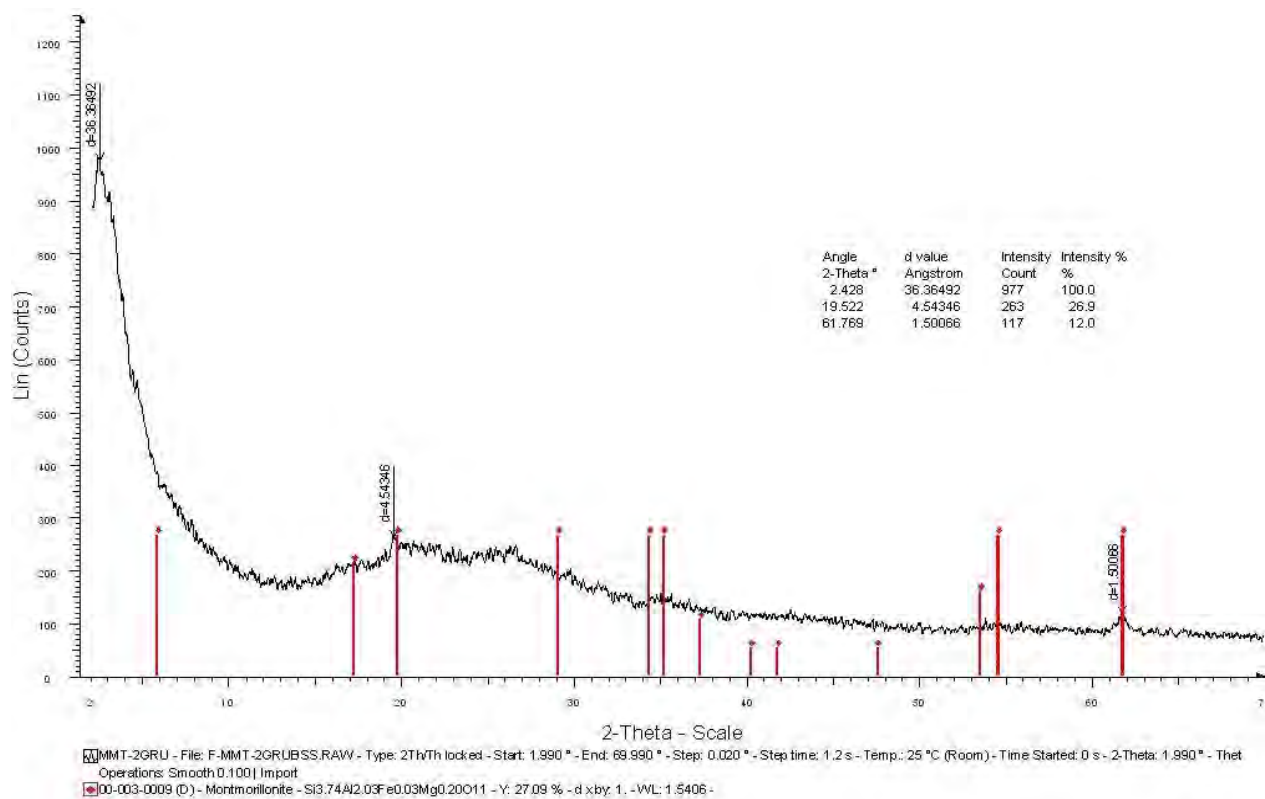


Fig. 60. Patrón de difracción de la arcilla OMMT dispersa en el catalizador I.

La figura 60 muestra el patrón de difracción de rayos X de la arcilla modificada OMMT y el catalizador I después de 24 horas de agitación, en este se puede observar que el pico característico de la distancia interlaminar de la arcilla muestra un incremento de 22.214 Å, (correspondiente a la OMMT sin catalizador) a 36.364 Å. Como se mencionó anteriormente, este incremento en principio facilitará la posterior exfoliación de la arcilla en la matriz polimérica una vez que se lleven a cabo las polimerizaciones *in situ*, ya que al incrementarse la distancia en las láminas de la arcilla las interacciones entre ellas disminuyen dando como resultado que la separación promovida por el crecimiento de cadena de polímero presente menor resistencia lo que permitirá una mejor incorporación del material de refuerzo (OMMT) en los polímeros obtenidos. Adicionalmente se probaron diferentes tiempos de dispersión en el sistema OMMT-Catalizador I, con el fin de obtener



la máxima distancia entre las láminas de la arcilla OMMT, la tabla 25 muestra los resultados obtenidos.

Tabla 25. Tiempos de dispersión y distancia interlaminar de OMMT con el catalizador **I** valores de distancia obtenidas mediante difracción de rayos X.

	t =5 hrs.	t =10 hrs.	t =12 hrs.	T =24 hrs.	t =36 hrs.
OMMT-Cat. <b>I</b> (0.5%) $d_{(001)}$ [=] Å	23.45	27.33	34.23	36.36	36.56
OMMT-Cat. <b>I</b> (1.0%) $d_{(001)}$ [=] Å	24.12	27.89	35.34	36.67	36.69
OMMT-Cat. <b>I</b> (2.0%) $d_{(001)}$ [=] Å	24.10	28.01	36.01	36.89	36.99

La tabla anterior muestra la variación de las distancias interlaminares de la arcilla OMMT cuando es dispersada en el catalizador **I** a diferentes tiempos y porcentajes de arcilla con respecto a 1 g de monómero. Cabe señalar que después de las 24 horas el sistema OMMT-catalizador **I** no presenta cambios significativos con respecto a la distancia obtenida a las 36 horas por lo que se concluyó que el tiempo de dispersión con el cual se obtiene un máximo en la distancia interlaminar es el correspondiente a 24 horas con agitación constante, por lo que en la síntesis de los nanocompuestos poliméricos se utilizó dicho tiempo para asegurar la introducción del catalizador y el aumento de la distancia interlaminar.

Las imágenes obtenidas de la microscopía SEM para el sistema OMMT-Cat. **I** (figura 61), presentan un patrón de imagen muy parecido a la mostrada a en la figura 51 (b), lo cual concuerda con la pérdida progresiva de la cristalinidad en la arcilla OMMT, debido a que en este sistema se vio que la distancia interlaminar aumentaba 14.15 Å, lo que favorece la segmentación de las capas laminales.

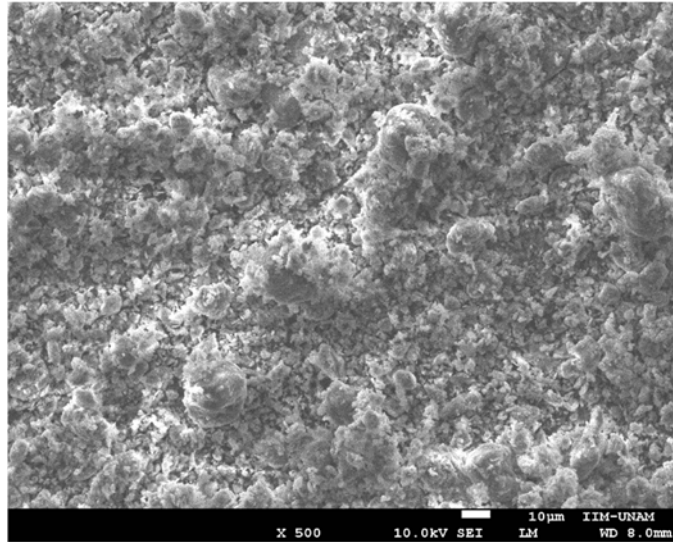


Fig.61. Microscopia electrónica de barrido SEM, del sistema OMMT- catalizador **I**, después de 24 horas y 1% en peso de carga de OMMT con relación a 1g de monómero

#### *Caracterización de nanocompuestos poliméricos.*

Una vez optimizado el tiempo de dispersión del sistema OMMT-catalizador **I**, se llevaron a cabo las polimerizaciones *in situ* de los monómeros seleccionados utilizando la metodología mencionada anteriormente. Los resultados de las polimerizaciones se muestran en la tabla 26, cabe mencionar que todas las polimerizaciones se llevaron a cabo a 40 °C usando el catalizador **I** ya que este presenta la mayor actividad observada durante las polimerizaciones de los monómeros sin carga de arcilla; la relación monómero/catalizador utilizada fue 1000/1 respectivamente y el tiempo de reacción utilizado se fijó en 24 horas. La figura 61 representa el esquema simplificado de síntesis.

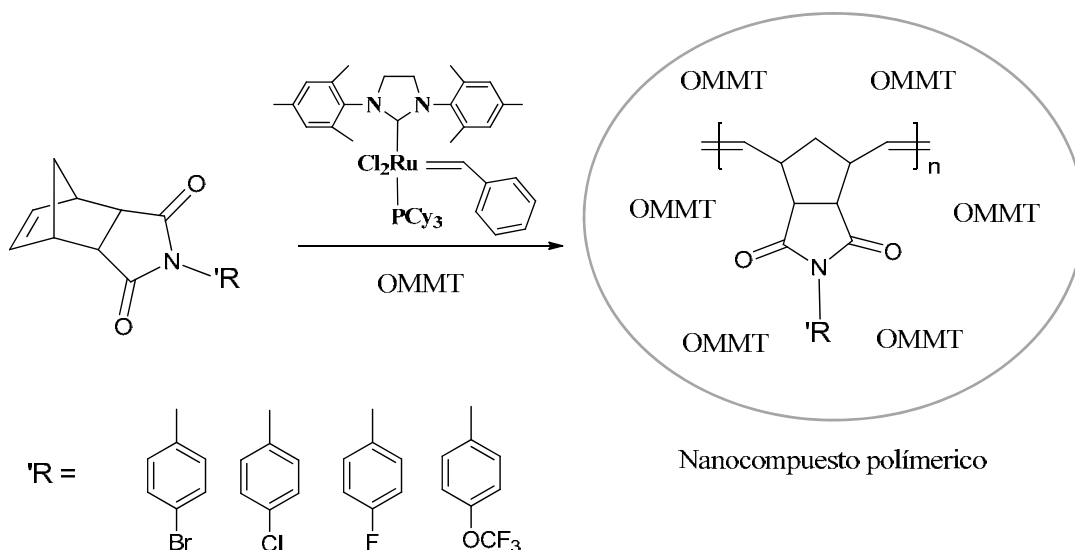


Fig. 62. Esquema general de síntesis de los nanocompuestos poliméricos.

Los resultados mostrados en la tabla 26 exhiben los resultados de las polimerizaciones *in situ* para los porcentajes de carga de 0.5%, 1.0% y 2.0% de arcilla modificada. En cuanto los pesos moleculares, en general se puede observar que no hay cambios significativos en los polímeros obtenidos cuando se comparan con aquellos que no presentan refuerzos de arcilla llamados polímeros padre (reacciones: 1, 5, 9 y 13 de la tabla 26), esto se atribuye a la actividad del catalizador seleccionado, la cual se mantuvo aun con la presencia de los grupos funcionales de la arcilla.

Cabe señalar que en el proceso de polimerización de todos los nanocompuestos obtenidos se observaron diferencias notables en términos de la viscosidad cuando esta se compara con la observada en los polímeros padre, ya que como se mencionó anteriormente el aumento de viscosidad en estos últimos se observa en los primeros minutos de la polimerización, mientras que con los nanocompuestos este efecto se alcanza después de una hora de reacción, lo cual supone una mayor dificultad para el monómero de encontrar un sitio activo del catalizador ya que se presume que el catalizador se encuentra ocluido entre los espacios interlaminares de la arcilla lo

que hace que a las moléculas de monómero les tome más tiempo en llegar a los sitios de coordinación del catalizador y con ello iniciar el proceso de polimerización.

Tabla 26. Rendimientos y pesos moleculares de los nanocompuestos obtenidos.

No. reacción	Polímero <sup>a</sup>	OMMT (%) <sup>b</sup>	<i>Cis</i> (%) <sup>c</sup>	Rendimiento (%)	<sup>d</sup> <i>M<sub>n</sub></i> x10 <sup>-5</sup>	<i>PDI</i> <sup>d</sup>
1	P-BrPhNDI	-	51	92	2.76	1.18
2	P-BrPhND(0.5)	0.5	55	93	2.74	1.19
3	P-BrPhNDI(1.0)	1.0	56	92	2.76	1.19
4	P-BrPhNDI(2.0)	2.0	52	90	2.61	1.20
5	P-ClPhNDI	-	50	97	2.78	1.19
6	P-ClPhNDI(0.5)	0.5	51	95	2.65	1.20
7	P-ClPhNDI(1.0)	1.0	53	95	2.60	1.20
8	P-ClPhNDI(2.0)	2.0	52	93	2.42	1.26
9	P-FPhNDI	-	49	96	2.75	1.24
10	P-FPhNDI(0.5)	0.5	51	96	2.72	1.22
11	P-FPhNDI(1.0)	1.0	50	94	2.74	1.25
12	P-FPhNDI(2.0)	2.0	53	94	2.69	1.28
13	P-TFMOPhNDI	-	51	97	3.01	1.20
14	P-TFMOPhNDI(0.5)	0.5	49	97	2.91	1.22
15	P-TFMOPhNDI(1.0)	1.0	50	94	2.87	1.24
16	P-TFMOPhNDI(2.0)	2.0	51	92	2.70	1.29

<sup>a</sup>Concentración inicial de monómero [*M<sub>o</sub>*] = 0.7 mol/L, usando 1-2 dicloroetano como disolvente.

<sup>b</sup>Porcentaje de OMMT tomando como base 1g de monómero.

<sup>c</sup>Determinado por <sup>1</sup>H-RMN.

<sup>d</sup>Análisis de cromatografía de permeación en Tetrahidrofurano con estándares de poliestireno

Los tiempos necesarios para elevar la viscosidad para los diferentes porcentajes de arcilla utilizada fueron similares. Sin embargo, cuando se utilizó el porcentaje de carga más alto (2%) se observó

una diferencia de 10 minutos en comparación con los porcentajes de OMMT de 0.5 y 1 que mostraron tiempos de 52 y 55 minutos respectivamente.

Los valores de la distribución de pesos moleculares o polidispersidad muestran cierta relación con el contenido de arcilla, en la tabla 26 se muestra que para el 2% de contenido de OMMT presentes en las matrices poliméricas de los nanocompuestos **P-BrPhNDI(2.0)**, **P-ClPhNDI(2.0)**, **P-FPhNDI(2.0)** y **P-TFMOPhNDI(2.0)** se tienen los valores más altos de polidispersidad los cuales fueron: 1.20, 1.26, 1.28 y 1.29 respectivamente. Esto sugiere que el aumento en la cantidad de arcilla OMMT disminuye la probabilidad de las moléculas de monómero de encontrar sitios activos en las cadenas crecientes entre los espacios interlaminares de la arcilla, lo cual sumado al hecho de que algunas de las moléculas de catalizador pueden estar presentes fuera de los espacios interlaminares de la arcilla (mayor disponibilidad); hacen que las cadenas de poliméricas finales presenten una mayor diferencia de tamaños entre si aumentado con ello el valor de la polidispersidad.

Por otra parte el contenido de *cis/trans* de los nanocompuestos sintetizados no presenta diferencias significativas puesto que los valores entre el polímero padre y estos nanocompuestos no superan las cinco unidades en algunos casos; como el polímero **P-BrPhNDI** y el **P-BrPhNDI(2.0)** con porcentajes *cis* de 51 y 52 % respectivamente. Los espectros de <sup>1</sup>H-RMN correspondientes a los nanocompuestos poliméricos tampoco muestran diferencias notables cuando se comparan con sus análogos sin carga.

En cuanto a la caracterización de los nanocompuestos poliméricos mediante <sup>1</sup>H-NMR no se muestra ningún indicio de cambios tanto en la forma y en el desplazamiento de las señales característica de cada matiz polimérica, este comportamiento es generalizado para todos los porcentajes utilizados (0.5 %, 1.0% y 2.0%) en la síntesis de estos compuestos. La figura 63 muestra de manera comparativa los espectros <sup>1</sup>H-NMR del polímero **P-FPhNDI** y los nanocompuestos **P-FPhNDI(0.5)**, **P-FPhNDI(1.0)** y **P-FPhNDI(2.0)**. En estos espectros se observan las señales correspondientes al anillo aromático en el intervalo de 6.8 ppm a 7.3 ppm, los hidrógenos correspondientes a las insaturaciones y que cuantifican las conformaciones *cis* y

*trans* se observan en la región comprendida entre 5.4 ppm y 5.9 ppm, finalmente en el intervalo de 3.5 ppm a 1.4 ppm se aprecian los hidrógenos correspondientes a la parte cíclica próxima a dicarboximida. Como se puede observar no existen indicios de cambios generados por la incorporación de la arcilla OMMT lo cual indica que los porcentajes utilizados no son suficientes como para distinguirse ya que la cantidad de polímero resulta ser muy grande en comparación con la cantidad de arcilla utilizada, además las señales de los hidrógenos pertenecientes a la cadena de la octadecilamina, los cuales tendrían su correspondiente señal a campo alto, podrían no ser observables debido a las señales amplias e intensas de la matriz polimérica presentes en esa región.

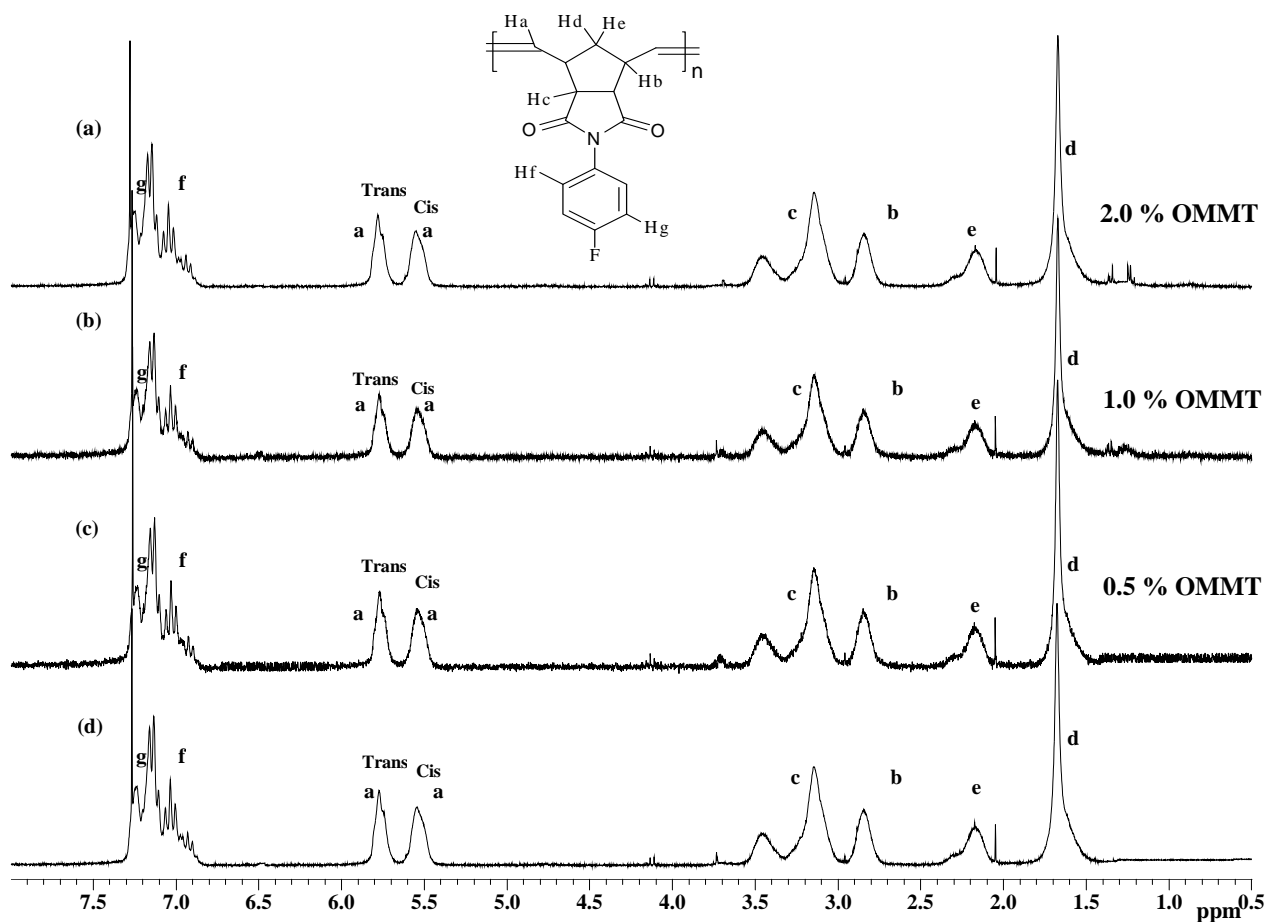


Fig. 63. Espectros  $^1\text{H}$ -RMN de los nanocompuestos poliméricos con 2 % de OMMT (a) **P-FPhNDI(2.0)**, 1 % de OMMT (b) **P-FPhNDI(1.0)**, 0.5 % de OMMT (c) **P-FPhNDI(0.5)** y polímero padre (d) **P-FPhNDI**.

## Difracción de Rayos X

Las figuras 64 y 65 muestran los difractogramas correspondientes a los nanocompuestos poliméricos **P-FPhNDI(2.0)**, **P-FPhNDI(1.0)**, **P-FPhNDI(0.5)**, **P-BrPhNDI(2.0)**, **P-BrPhNDI(1.0)** y **P-BrPhNDI(0.5)**, en ellos se puede observar un comportamiento amorfo en todos los porcentajes de carga en las matrices poliméricas, lo que en principio se puede suponer la exfoliación de la arcilla mediante la pérdida de cristalinidad, ya que el crecimiento de las cadenas poliméricas en los espacios interlaminales aumenta la distancia entre láminas de arcilla a tal grado que se pierde por completo el patrón estructural, sin embargo, existe la posibilidad de que las mediciones a bajas concentraciones de arcilla pueden no ser detectadas debido a la sensibilidad del equipo, por lo que el uso de las demás técnicas de caracterización aportarían más información de nanocompuestos obtenidos.

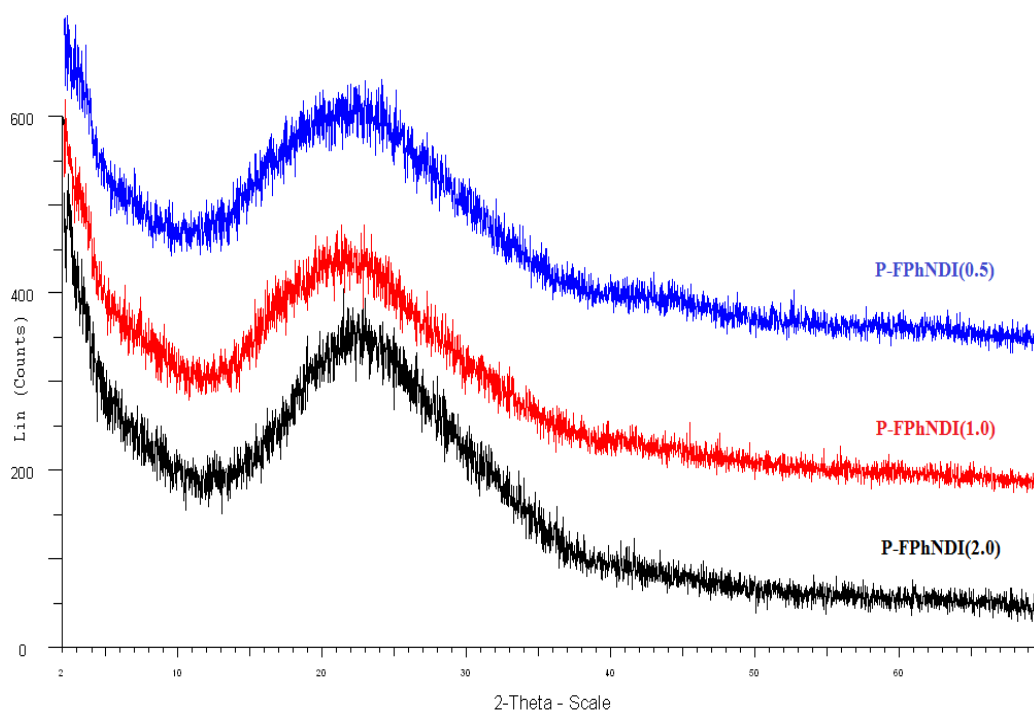


Fig.64. Patrón de difracción de nanocompuestos poliméricos correspondientes a 0.5% (**P-FPhNDI(0.5)**), 1.0% (**P-FPhNDI(1.0)**) y 2% (**P-FPhNDI(2.0)**) de arcilla OMMT usando el polímero **P-FPhNDI** como matriz polimérica.

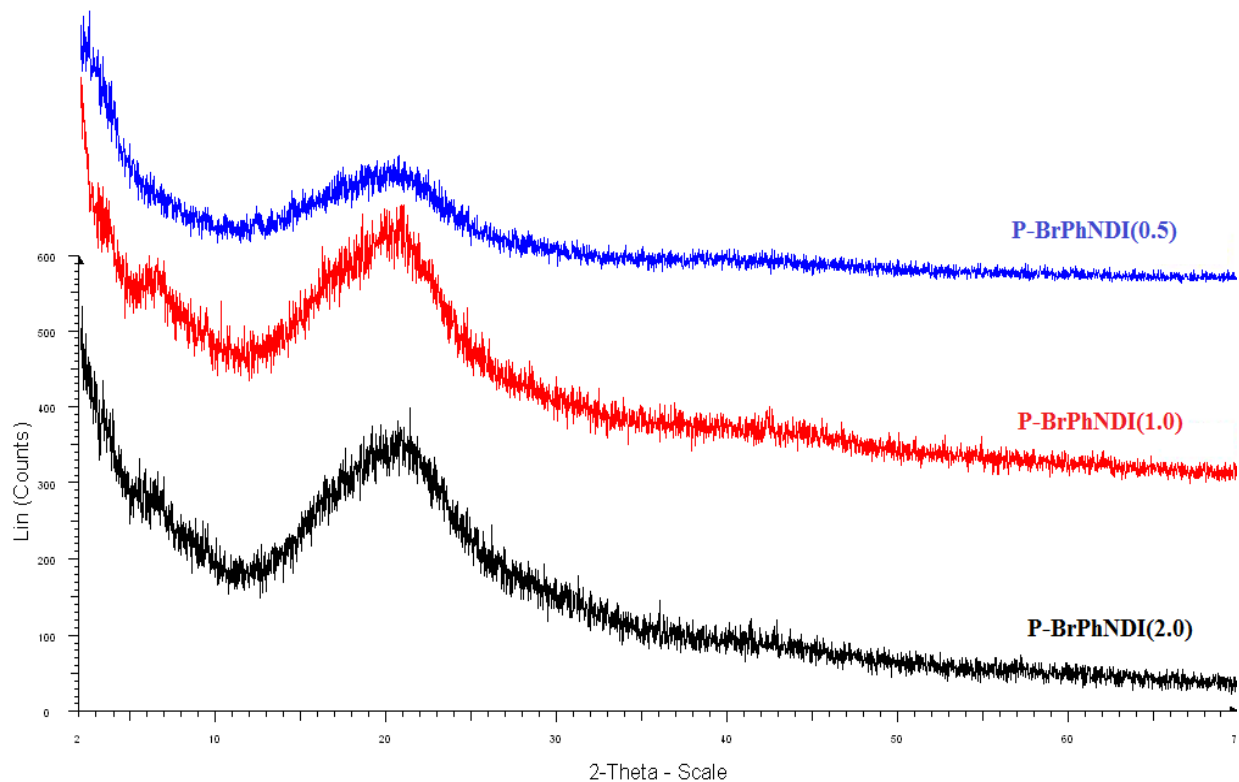


Fig.65. Patrón de difracción de nanocompuestos poliméricos correspondientes a 0.5% (**P-BrPhNDI(0.5)**), 1.0% (**P-BrPhNDI(1.0)**) y 2% (**P-BrPhNDI(2.0)**) de arcilla OMMT usando el polímero **P-BrPhNDI** como matriz polimérica.

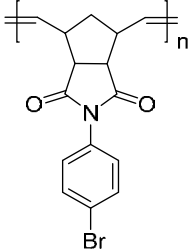
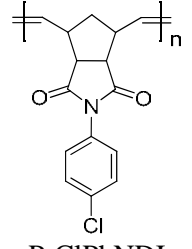
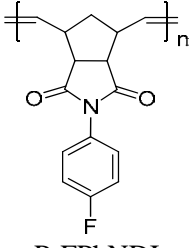
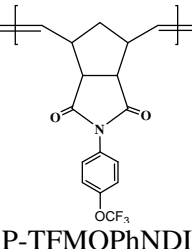
#### *Propiedades Mecánicas de los nanocompuestos poliméricos.*

La caracterización mecánica se llevó a cabo mediante ensayos de tensión en películas hechas con los nanocompuestos poliméricos sintetizados. En general, la incorporación de la arcilla OMMT a las matrices poliméricas tienen un efecto muy marcado en las propiedades mecánicas del material resultante. Es decir, cuando el material de refuerzo, en este caso la OMMT, se encuentra exfoliada y presenta una buena dispersión dentro de la matriz polimérica se promoverá el aumento tanto en el módulo de Young como en la resistencia a la tensión del material resultante, lo cual es debido a que la matriz transmite de manera eficiente la carga aplicada al refuerzo, generando un efecto



colectivo que algunos autores llaman efecto manométrico<sup>[294]</sup> la tabla 27 muestra los valores de los ensayos de tensión realizados en las membranas de los nanocompuestos poliméricos.

Tabla 27. Propiedades físicas y mecánicas de los nanocompuestos poliméricos sintetizados

<i>Polímero</i>		<i>T<sub>g</sub></i> (°C)	<i>T<sub>d</sub></i> (°C)	<i>E</i> (MPa)	<i>σ</i> (MPa)
 P-BrPhNDI	Puro	227.69	367.97	1649	43.6
	P-BrPhNDI(0.5)	235.14	371.10	1721	48.9
	P-BrPhNDI(1.0)	236.44	373.40	1833	50.1
	P-BrPhNDI(2.0)	237.26	375.89	1901	51.2
 P-ClPhNDI	Puro	186.97	423.24	1397	27.2
	P-ClPhNDI(0.5)	189.12	426.45	1421	29.8
	P-ClPhNDI(1.0)	189.9	427.30	1480	30.1
	P-ClPhNDI(2.0)	190.0	424.80	1500	32.5
 P-FPhNDI	Puro	146.95	425.00	1460	49.6
	P-FPhNDI(0.5)	155.14	432.3	1568	51.2
	P-FPhNDI(1.0)	156.33	434.70	1690	58.6
	P-FPhNDI(2.0)	158.90	435.9	1808	60.4
 P-TFMOPhNDI	Puro	213.30	415.66	1718	57.4
	P-TFMOPhNDI(0.5)	222.10	424.16	1856	58.2
	P-TFMOPhNDI(1.0)	223.1	429.60	2025	60.4
	P-TFMOPhNDI(2.0)	223.0	432.10	2160	61.8

Los resultados de las pruebas de tensión ponen de manifiesto que para los polímeros **P-ClPhNDI** y **P-BrPhNDI** con cargas de arcilla del 0.5, 1 y 2% se obtienen aumentos significativos en el

módulo de Young que van desde el 1.7 % (1421 MPa) al 4 % (1721 MPa) respectivamente para el menor porcentaje de carga (0.5%), mientras que para el porcentaje intermedio (1%) la ganancia en este coeficiente fue del 5% (1480 MPa) para el polímero sustituido con átomos de cloro y 11% (1833 MPa) para su análogo sustituido con átomos de bromo, al mismo tiempo, el mayor contenido de arcilla (2%) en la matriz polimérica de este último generó un incremento del 15% (1901 MPa) entretanto la matriz polimérica clorada con este mismo porcentaje de carga de arcilla solo se logró un aumento del 7% (1500 MPa) en dicho modulo.

En el caso de las matrices poliméricas fluoradas **P-FPhNDI** y **P-TFMOPhNDI** reforzadas con arcilla mostraron mejoras significativas cuando se compararon con aquellas que incluyen átomos de cloro y bromo en su estructura (**P-ClPhNDI** y **P-BrPhNDI**). Para el polímero **P-FPhNDI** los valores del módulo de Young obtenidos fueron de 1568, 1690 y 1808 MPa, correspondientes a los porcentajes de carga de 0.5, 1 y 2% de arcilla, esto representa aumentos del 7, 15 y 23% respectivamente cuando se comparan con el valor alcanzado por la matriz polimérica en ausencia de la arcilla. Sin embargo, los valores más altos fueron observados en los polímeros reforzados a partir de la matriz **P-TFMOPhNDI** no solo en el módulo, sino también en la tensión en el punto de rotura. Los valores obtenidos del módulo de Young para los porcentajes de carga de 0.5, 1 y 2 % de arcilla, fueron: 1856, 2025 y 2160 Mpa respectivamente, esto se traduce en incrementos que van desde el 8% hasta 25 % cuando se compara con la matriz polimérica inicial (polímero padre).

El hecho de que en las membranas fluoradas se hayan obtenido mayores mejorías en las propiedades mecánicas puede ser explicado por dos hechos relevantes, la compatibilidad y la procesabilidad de los polímeros para formar membranas. En este sentido, es sabido que las propiedades mecánicas de un material compuesto (refiriéndose a nanocompuestos poliméricos) dependen fuertemente de las propiedades en la interface del par polímero-arcilla <sup>[295]</sup>, cuando se presenta una baja compatibilidad entre estos dos materiales se da como resultado una deficiente transferencia de la carga aplicada desde la matriz polimérica hacia el material inorgánico de refuerzo (arcilla), esto puede generar aumentos discretos en el módulo de Young e incluso, puede llegar a disminuir su valor por debajo del mostrado para el polímero padre, lo cual ocurre cuando el contenido de arcilla se incrementa del tal forma que algunas partículas son propensas a formar

agregados, disminuyendo así las interacciones en la interface y aumentando la incompatibilidad entre los materiales. Por otro lado, respecto a la procesabilidad de las membranas obtenidas de los nanocompuestos poliméricos, se observó que aquellas que contenían átomos de flúor en su estructura (**P-FPhNDI** y **P-TFMOPhNDI**) presentaban mejor estabilidad dimensional, esto, aunado a que en dichos polímeros se obtuvieron las ganancias más altas tanto en el módulo como en el valor de la tensión en el punto de rotura, sugiere que la compatibilidad entre el par polímero-arcilla es máxima en los polímeros fluorados. Teniendo en cuenta los valores obtenidos de los ensayos de tensión (tabla 27) se puede establecer la siguiente tendencia en cuanto a compatibilidad se refiere: **P-TFMOPhNDI** > **P-FPhNDI** > **P-BrPhNDI** > **P-CIPhNDI**. En general, los resultados sugieren que a una mayor cantidad de átomos de flúor en la estructura de este tipo de polinorbondicarboximidias promueve mejores compatibilidades entre la matriz polimérica y la arcilla O-MMT, lo cual maximiza el aumento en las propiedades mecánicas del material compuesto.

#### *Propiedades Térmicas de los nanocompuestos poliméricos.*

En el caso de los nanocompuestos constituidos por arcilla y matriz polimérica existe un gran número de literatura que demuestra que el efecto que tiene la montmorillonita sobre las propiedades térmicas del material resultante depende de varios factores tales como la dispersión de esta última, la fuerza interfacial, el tipo de matriz polimérica, el método de preparación e inclusive los posibles efectos catalíticos inducidos por el tipo de modificador orgánico utilizado en la arcilla. [296]. Variables como la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) normalmente incrementa su valor cuando la incorporación del material de refuerzo presenta buena dispersión dentro del material, tal es el caso de todos los nanocompuestos poliméricos sintetizados, **P-BrPhNDI**, **P-CIPhNDI**, **P-FPhNDI** y **P-TFMOPhNDI** con todos los porcentajes de caga utilizados: 0.5, 1 y 2%. Los resultados correspondientes a estos materiales son mostrados en la tabla 27, estos ponen de manifiesto que los incrementos en las  $T_g$ 's de estos polímeros aumentan a medida que se incrementa el contenido de

arcilla, lo cual se relaciona con la disminución de la movilidad por parte de las cadenas de polímero debido a que estas se intercalan entre las láminas exfoliadas de la arcilla.

Entre los nanocompuestos poliméricos sintetizados, se observa que los mayores aumentos en la temperatura de transición vítrea le corresponden a los polímeros fluorados **P-FPhNDI(0.5)** y **P-TFMOPhNDI(0.5)**, ya que presentan incrementos en sus  $T_g$ 's desde 8.19 hasta 8.8 °C respectivamente cuando se comparan con los valores aportados por los polímeros padre (polímeros sin OMMT). Para el polímero bromado **P-BrPhNDI(0.5)** el incremento en su  $T_g$ , con relación a su análogo puro, fue de 7.5 °C, para el contenido de 0.5% de arcilla, este representa un valor intermedio entre los nanocompuestos poliméricos fluorados y clorados. Ya que este último presenta la menor ganancia con solo 3°C de diferencia a este mismo porcentaje cuando se compara con su respectivo polímero padre.

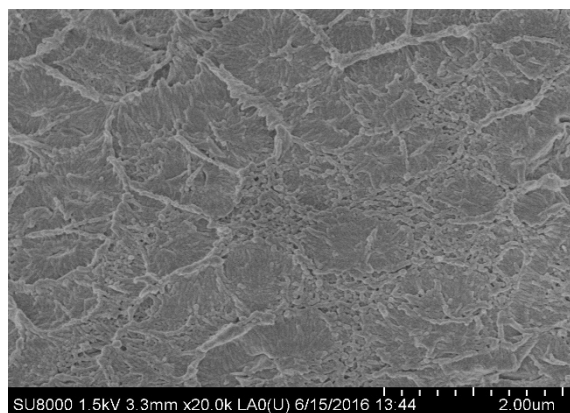
En términos generales el aumento en esta temperatura de transición en todos los porcentajes de carga fue la siguiente: **P-TFMOPhNDI > P-FPhNDI > P-BrPhNDI > P-ClPhNDI**. El aumento observado en las  $T_g$ 's de estos materiales para todos los porcentajes, sugiere que durante la polimerización *in-situ* se generó un aumento abrupto en el espacio interlaminal de la arcilla a consecuencia del crecimiento de las cadenas de polímero mediante la adición sucesiva de moléculas de monómero, lo cual provocó la exfoliación de la arcilla mientras aumentaba el peso molecular de las matrices poliméricas. En este escenario, cierto número de cadenas poliméricas se encuentran confinadas entre una y otra lamina de arcilla lo cual colectivamente previene el movimiento segmental de las cadenas poliméricas provocando que el sistema requiera mayor energía para promover dichos movimientos hecho por el cual las temperaturas de transición vítrea de estos nanocompuestos presentan mayores magnitudes al ser comparados con sus análogos sin cargas de arcilla.

Estos resultados, sumados a los obtenidos de las pruebas mecánicas dan indicios de que los átomos de flúor presentes en la estructura de las cadenas de poliméricas actúan como un compatibilizante entre la matriz polimérica y la arcilla al momento de sintetizar este tipo de nanocompuestos poliméricos.

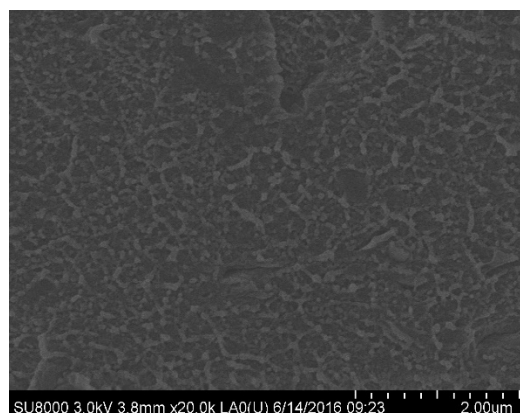
Por otro lado, en todos estos materiales también se observó un incremento en la estabilidad térmica o temperatura de descomposición  $T_d$  (tabla 27), lo cual concuerda con reportes científicos recientes [297-298] donde se indica que la introducción de silicatos como la montmorillonita en matrices poliméricas provoca un aumento en la estabilidad térmica debido a la estructura característica de sus laminas las cuales reducen la conducción de calor, lo cual aunado con una gran interacción (alta compatibilidad) con la matriz polimérica dan como resultado el aumento en dicha propiedad térmica.

#### *Microscopia electrónica de barrido.*

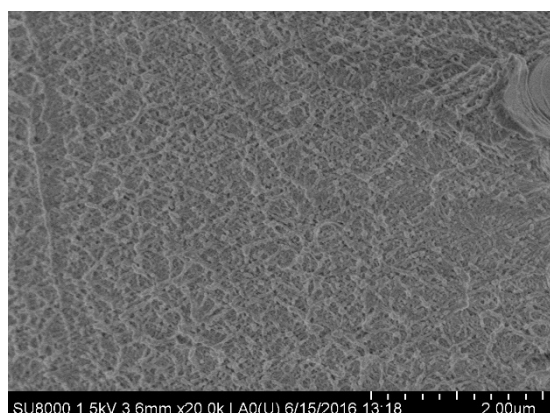
Como parte de la caracterización de los nanocompuestos poliméricos se llevaron a cabo microscopias electrónicas de barrido con el fin de monitorear el cambio en la morfología de las matrices poliméricas debido a la incorporación de la montmorillonita como material de refuerzo. La figura 66 muestra las micrografías de las matrices poliméricas sin contenido de arcilla, en estas se puede apreciar la morfología característica que presenta cada matriz. En la matriz fluorada **P-TFMOPhNDI** se puede observar una arquitectura desigual en su morfología superficial ya que su micrografía presenta un mayor número de protuberancias por unidad de área lo que puede ser atribuido a una movilidad más restringida en la cadena lateral debido al impedimento estérico proveniente del grupo  $\text{OCF}_3$ , un patrón similar se observa en la micrografía del polímero **P-BrPhNDI** debido a que el tamaño del átomo de bromo también puede disminuir la movilidad de cadena. Por otro lado, los polímeros **P-FPhNDI** y **P-ClPhNDI** parecen tener morfologías más lisas y uniformes, lo cual sugiere que estas matrices poseen una mayor flexibilidad de cadena lateral lo cual conduce a una mayor capacidad de estos polímeros a empaquetarse debido a que los átomos de flúor y cloro no producen un aumento en el impedimento estérico debido a que su tamaño es más pequeño cuando se comparan con el grupo  $\text{OCF}_3$  y el Br.



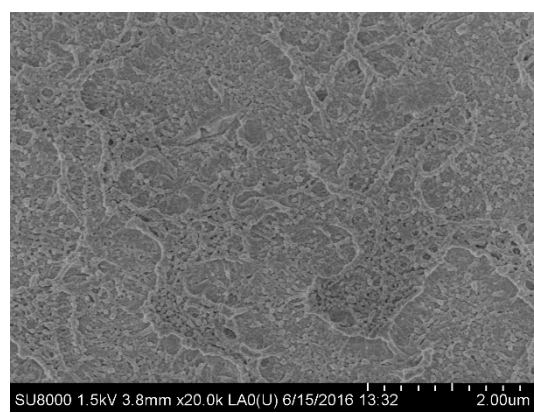
**P-FPhNDI**



**P-BrPhNDI**



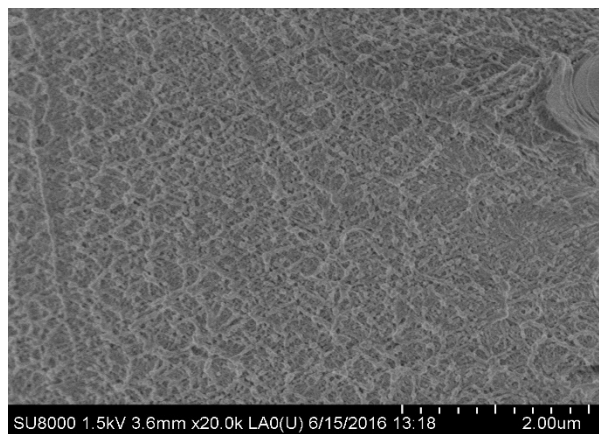
**P-TFMOPhNDI**



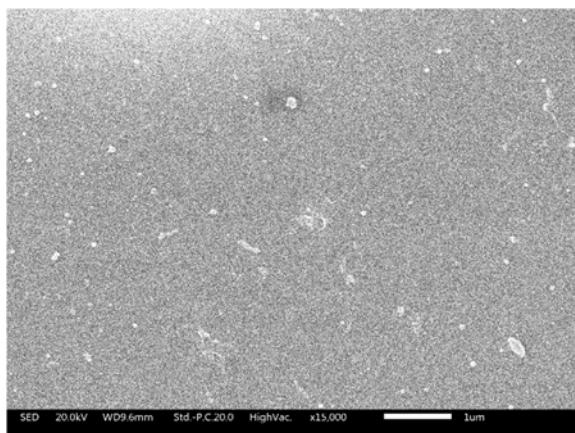
**P-CIPhNDI**

Fig. 66 Microscopía electrónica de barrido de las matrices poliméricas **P-FPhNDI**, **P-BrPhNDI**, **P-TFMOPhNDI** y **P-CIPhNDI**.

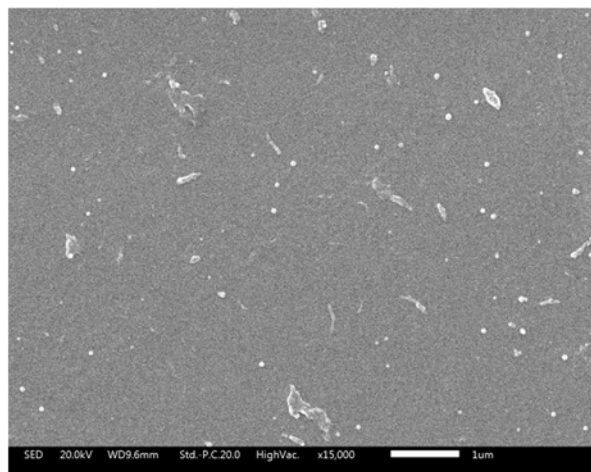
En la figura 67 se muestran las micrografías SEM de los nanocompuestos poliméricos correspondientes al polímero **P-TFMOPhNDI**



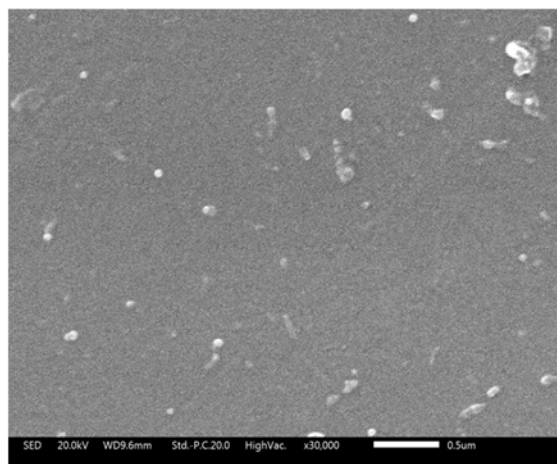
**P-TFMOPhNDI**



**P-TFMOPhNDI(0.5%MMT)**

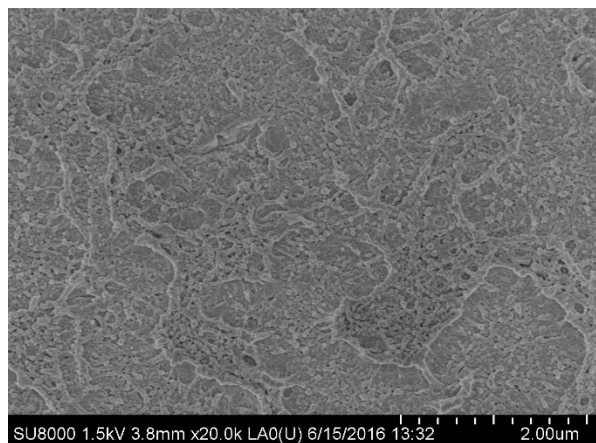


**P-TFMOPhNDI(1%MMT)**

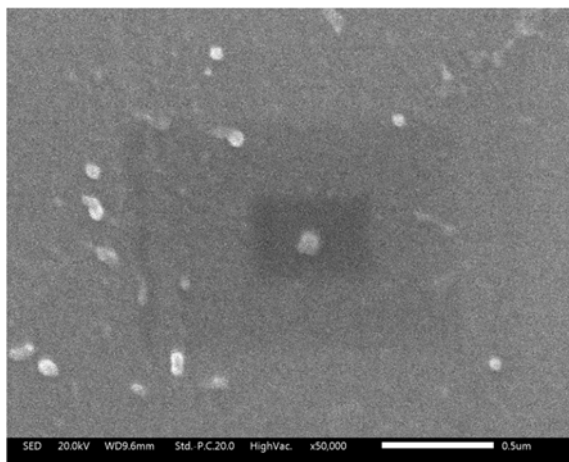


**P-TFMOPhNDI(2%MMT)**

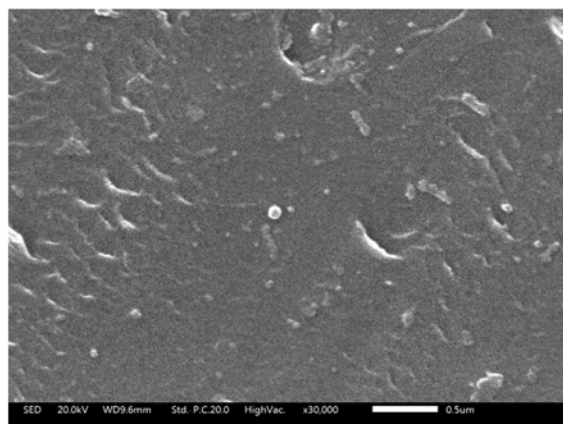
Fig. 67 Microscopía electrónica de barrido (SEM) del polímero **P-TFMOPhNDI** y sus correspondientes nanocompuestos poliméricos con 0.5%, 1% y 2% de carga de la arcilla montmorillonita.



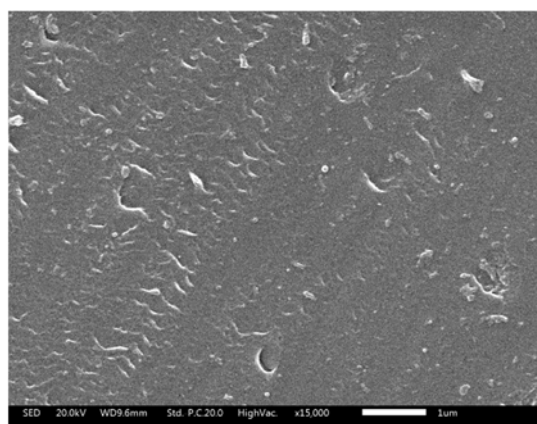
**P-CIPhNDI**



**P-CIPhNDI(0.5%MMT)**



**P-CIPhNDI(1%MMT)**



**P-CIPhNDI(2%MMT)**

Fig.68 Microscopía electrónica de barrido (SEM) del polímero **P-CIPhNDI** y sus correspondientes nanocompuestos poliméricos con 0.5%, 1% y 2% de carga de la arcilla montmorillonita.

Como se muestra en las figuras 67 y 68 al incorporar la arcilla en la matriz polimérica, se promueve un cambio en la morfología, en la cual se puede dilucidar una fase continua asociada a la matriz polimérica, y una fase dispersa ligada al contenido de arcilla. Como se puede observar, para las



micrografías del 0.5%, 1% y 2% muestran dispersiones uniformes lo que, en consecuencia, hace que el material presente grandes mejoras en propiedades termomecánicas, las cuales se comprobaron anteriormente para estos nanocompuestos.

Adicionalmente, en las micrografías también se puede observar que no hay evidencia alguna de la formación de interfaces entre la arcilla y la matriz, ya que de lo contrario se observarían “huecos” entre estos dos, lo que provocaría cierta incompatibilidad y con ello una baja en las propiedades, por lo que se puede ratificar la obtención de materiales exfoliados de la arcilla en la matriz dado que no se observan grandes dominios asociados a simplemente mezclados. Sin embargo, no se descarta la posibilidad de una mezcla del tipo exfoliado-intercalado en la distribución de la matriz polimérica.

Teniendo como antecedente la caracterización termomecánica, difracción de rayos X y microscopia de los nanocompuestos poliméricos y su metodología de síntesis, se puede construir un esquema generalizado de cómo es que sucede la incorporación de la arcilla en las matrices poliméricas en las diferentes etapas de su obtención, la figura 61 ilustra dicho clarificando cada etapa de síntesis:

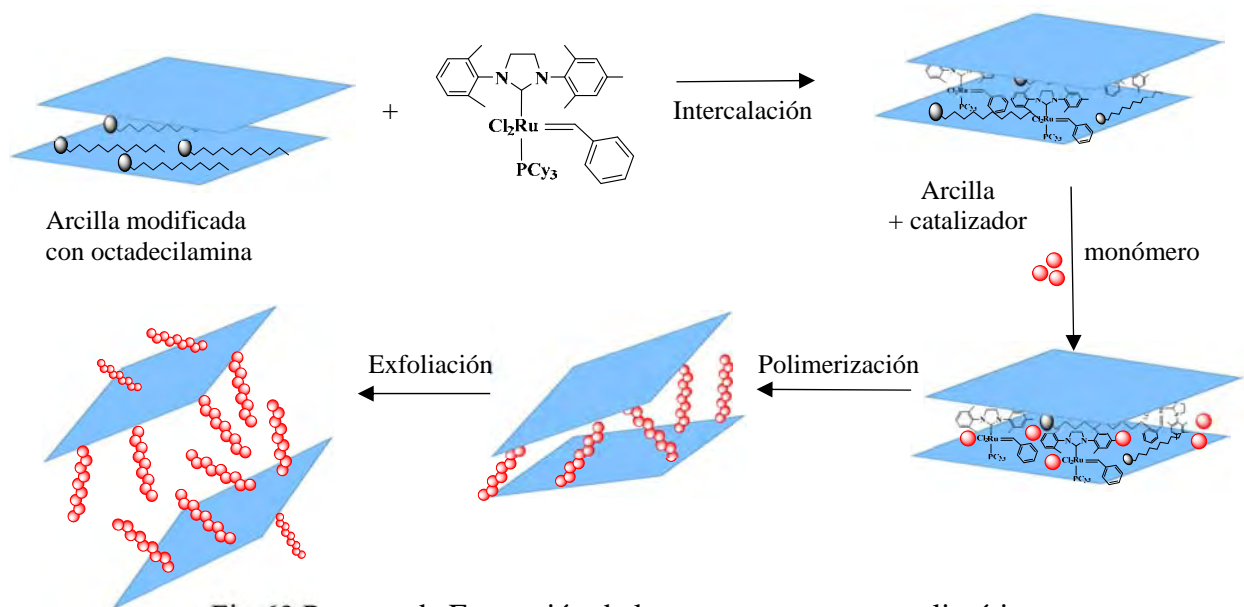


Fig.69 Proceso de Formación de los nanocompuestos poliméricos.

#### 4.5 Transporte de gases.

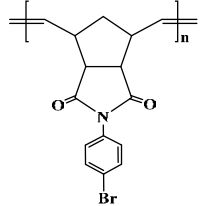
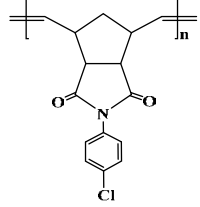
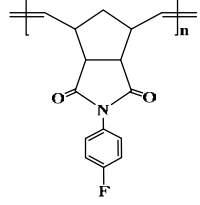
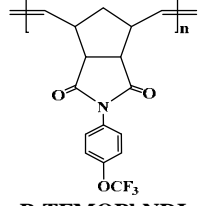
El estudio del transporte de gases en membranas basadas en polinorbornenos funcionalizados con grupos laterales imidas, se llevó a cabo utilizando el método del tiempo de retardo para determinar los coeficientes de difusión y permeabilidad, los gases utilizados experimentalmente fueron: hidrogeno, nitrógeno, oxígeno, dióxido de carbono, metano, etileno y propileno. Todos los experimentos se llevaron a cabo a 30°C y se usó un equipo de doble cámara descrito en la fig. 26. El coeficiente de solubilidad se calculó usando la expresión  $P = SD$ , del modelo de permeabilidad para membranas densas.

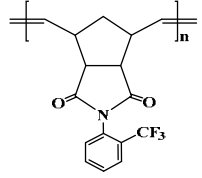
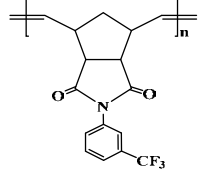
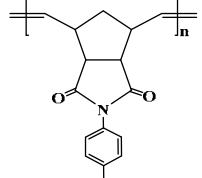
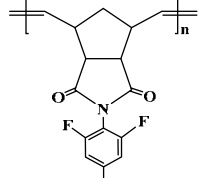
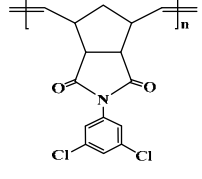
Los valores de los coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad aparente para los gases mencionados, en las membranas **P-BrPhNDI**, **P-ClPhNDI**, **P-DCIPhNDI**, **P-FPhNDI**, **P-TFMOPhNDI**, **P-orto-TFMPhNDI**, **P-meta-TFMPhNDI**, **P-para-TFMPhNDI** y **P-bis-TFMPhNDI** se muestran en la tabla 28.

En términos generales el coeficiente de permeabilidad en estos polímeros sigue la tendencia:  $P(\text{H}_2) > P(\text{CO}_2) > P(\text{O}_2) > P(\text{CH}_4) > P(\text{C}_2\text{H}_4) > P(\text{N}_2) > P(\text{C}_4\text{H}_6)$ . De los materiales estudiados, los polímeros que presentan los valores significativamente más altos en este coeficiente para todos los gases son en primer lugar el polímero **P-orto-TFMPhNDI** seguido de su isómero **P-para-TFMPhNDI** y el polímero **P-TFMOPhNDI**, los altos valores de  $P$  en estas matrices poliméricas se atribuyen a la baja eficiencia de empaquetamiento en la cadena principal proveniente del grupo voluminoso  $-\text{CF}_3$  el cual incrementa la permeabilidad fundamentalmente por el incremento en el coeficiente de difusión consecuencia del aumento en la fracción de volumen libre, y en menor medida al coeficiente de solubilidad, que debido al cambio en la  $T_g$  que supone dicho grupo (ya que este grupo voluminoso aumenta la movilidad de cadena y con ello la temperatura de transición vítrea), se incrementan los sitios activos de Langmuir<sup>[123]</sup> lo que resulta en un incremento en este coeficiente. Resulta interesante observar que los isómeros poliméricos *orto* y *para-TFMPhNDI* presentan permeabilidades altas, por ejemplo para el gas hidrogeno se observan valores de  $P$  de 39.25 y 34.42 Barrers respectivamente. Mientras que su isómero *meta* posee una permeabilidad menor hacia este gas con  $P = 15.10$  Barrers, es decir 60% menos en dicho coeficiente, lo cual

habla de una relación importante de la posición del grupo lateral en la cadena polimérica con las propiedades de transporte de gases, por lo que dicho efecto en el cambio de posición del grupo sustituyente se estudiará a detalle más adelante.

Tabla 28. Propiedades de transporte: Coeficientes de Permeabilidad ( $P$ ) [Barrer], Difusión ( $D$ ) [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ] y Solubilidad ( $S$ ) [ $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3 \text{cmHg}$ ] de diferentes polímeros a 30 °C

<i>Polímero</i>	<i>gas</i>	<i>P</i> ( <i>Barrers</i> <sup>1</sup> )	<i>D x 10<sup>8</sup></i> ( <i>cm<sup>2</sup>/s</i> )	<i>S x 10<sup>3</sup></i> ( <i>cm<sup>3</sup>(STP)/(cm<sup>3</sup>cmHg)</i> )
 <b>P-BrPhNDI</b>	H <sub>2</sub>	9.33	106.01	0.88
	N <sub>2</sub>	0.13	0.47	2.80
	O <sub>2</sub>	0.78	1.99	3.95
	CO <sub>2</sub>	4.95	0.45	109.45
	CH <sub>4</sub>	0.17	0.11	15.67
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.28	0.0263	106.41
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.068	0.00643	104.9
 <b>P-ClPhNDI</b>	H <sub>2</sub>	9.78	133.98	0.73
	N <sub>2</sub>	0.16	0.46	3.50
	O <sub>2</sub>	0.92	1.89	4.89
	CO <sub>2</sub>	5.66	0.44	128.15
	CH <sub>4</sub>	0.19	0.11	17.89
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.33	0.0262	124.77
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.090	0.00735	121.84
 <b>P-FPhNDI</b>	H <sub>2</sub>	12.06	108.12	1.12
	N <sub>2</sub>	0.24	0.56	4.24
	O <sub>2</sub>	1.23	2.34	5.27
	CO <sub>2</sub>	7.88	0.56	140.12
	CH <sub>4</sub>	0.28	0.14	20.26
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.41	0.0406	99.74
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.13	0.00849	151.81
 <b>P-TFMOPhNDI</b>	H <sub>2</sub>	33.6	255.71	1.31
	N <sub>2</sub>	2.18	7.18	3.04
	O <sub>2</sub>	8.19	16.76	4.89
	CO <sub>2</sub>	46.91	5.47	85.80
	CH <sub>4</sub>	2.49	2.11	11.78
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4.08	0.55	73.65
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	2.29	0.18	128.90

 <b>P-orto-TFMPPhNDI</b>	H <sub>2</sub>	39.25	309.39	1.3
	N <sub>2</sub>	1.30	2.83	4.6
	O <sub>2</sub>	5.63	7.84	7.2
	CO <sub>2</sub>	34.61	2.62	132.1
	CH <sub>4</sub>	1.48	0.79	18.7
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2.45	0.19	126.4
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1.08	0.033	322.6
	 <b>P-meta-TFMPPhNDI</b>	H <sub>2</sub>	15.10	145.89
N <sub>2</sub>		0.36	1.37	2.7
O <sub>2</sub>		1.80	3.99	4.5
CO <sub>2</sub>		9.83	0.91	108.5
CH <sub>4</sub>		0.37	0.30	12.3
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		0.55	0.081	67.7
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		0.26	0.014	179.8
 <b>P-para-TFMPPhNDI</b>		H <sub>2</sub>	34.42	252.29
	N <sub>2</sub>	1.47	2.78	5.3
	O <sub>2</sub>	6.17	8.55	7.2
	CO <sub>2</sub>	34.37	2.16	159.5
	CH <sub>4</sub>	1.59	0.75	21.0
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2.40	0.18	133.0
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1.20	0.041	286.9
	 <b>P-TFPhNDI</b>	H <sub>2</sub>	21.96	211.25
N <sub>2</sub>		0.64	1.68	3.82
O <sub>2</sub>		2.97	5.23	5.68
CO <sub>2</sub>		16.67	1.26	132.10
CH <sub>4</sub>		0.66	0.43	15.37
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		1.14	0.14	83.63
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		0.38	0.0394	96.01
 <b>P-DCIPhNDI</b>		H <sub>2</sub>	11.05	157.38
	N <sub>2</sub>	0.27	0.98	2.77
	O <sub>2</sub>	1.12	2.36	4.74
	CO <sub>2</sub>	5.73	0.58	98.85
	CH <sub>4</sub>	0.21	0.28	7.31
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.42	0.0580	71.75
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.22	0.0119	188.21

$$^1\text{Barrer} = 1 \times 10^{-10} (\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}) \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{scmHg})^{-1}$$

En cuanto al coeficiente de difusión  $D$ , (tabla 28) la tendencia general observada para todos los polímeros en los diferentes gases es:  $D(\text{H}_2) \gg D(\text{O}_2) > D(\text{N}_2) > D(\text{CO}_2) > D(\text{CH}_4) > D(\text{C}_2\text{H}_4) > D(\text{C}_4\text{H}_6)$ . Dado que la difusión es afectada tanto por el volumen libre entre cadenas y el diámetro del gas penetrante, se puede deducir que los polímeros que contienen grandes grupos laterales como  $\text{OCF}_3$  y  $\text{CF}_3$ , tendrán los valores más altos ya que disminuyen la eficiencia de

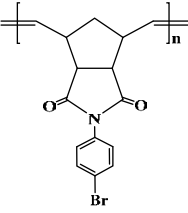
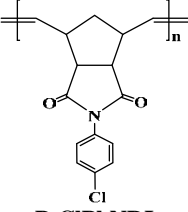
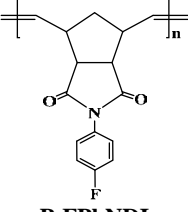
empaquetamiento elevando así su volumen libre. Por otro lado, aquellos polímeros que contienen un mayor número de sustituyentes en el anillo aromático (**P-TFPhNDI**) de la cadena lateral también disminuirán dicha eficiencia, elevando el valor de la difusión del gas, aunque en menor medida cuando se compara con aquellos que contienen el grupo CF<sub>3</sub>.

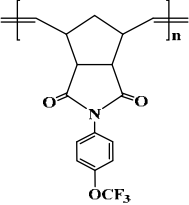
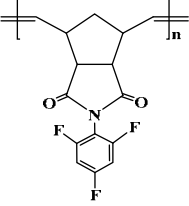
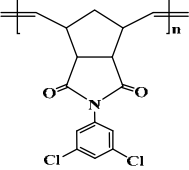
Sin considerar un gas en particular, el orden decreciente de este coeficiente en los polímeros estudiados sigue la siguiente tendencia:  $D(\mathbf{P-TFMOPhNDI}) > D(\mathbf{P-orto-TFMPhNDI}) > D(\mathbf{P-para-TFMPhNDI}) > D(\mathbf{P-TFPhNDI}) > D(\mathbf{P-meta-TFMPhNDI}) > D(\mathbf{P-DCIPhNDI}) > D(\mathbf{P-FPhNDI}) > D(\mathbf{P-BrPhNDI}) > D(\mathbf{P-CIPhNDI})$ . Para los polímeros halogenados con un solo átomo en la cadena lateral (**P-FPhNDI**, **P-BrPhNDI** y **P-CIPhNDI**) se observa que el valor promedio más alto de difusividad se obtiene cuando se incluye el átomo de flúor en dicha estructura. Este hecho es atribuido a la repulsión existente entre las cadenas laterales debido a la alta electronegatividad de dicho átomo, lo que hace que la cadena principal del polímero no pueda empaquetarse de manera eficiente a pesar del tamaño relativamente menor de este sustituyente frente a átomos más grandes como el bromo y cloro.

Por otro lado, en cuanto al coeficiente de solubilidad el hidrogeno en todos los casos exhibe el menor coeficiente observado debido a su diámetro cinético pequeño y por ende su alta difusión, mientras que los valores más altos les corresponden a los gases etileno y propileno, los cuales presentan una mayor interacción con las cadenas poliméricas derivado a sus diámetros cinéticos grandes y sus altas densidades electrónicas provenientes de los dobles enlaces en sus estructuras, los cuales promueven la formación de dipolos tanto con las insaturaciones de la cadena principal de los polímeros así como con los grupos imidas presentes. En el caso de la molécula de CO<sub>2</sub> el par electrónico presente y su momento cuadrupolar favorecen la interacción electrónica con la cadena polimérica manteniendo las orientaciones dipolo-dipolo más eficientes <sup>[206]</sup>, es por ello que los valores de solubilidad aparente de este gas son comparables con aquellos obtenidos para los hidrocarburos gaseosos (etileno y propileno). De manera global el coeficiente de solubilidad obedece la tendencia:  $S(\text{C}_3\text{H}_6) > S(\text{CO}_2) > S(\text{C}_2\text{H}_4) > S(\text{CH}_4) > S(\text{O}_2) > S(\text{N}_2) > S(\text{H}_2)$ .

La medida del rendimiento de las membranas se puede estimarse mediante el coeficiente de permeoselectividad el cual está definido en términos de las permeabilidades de dos gases puros  $\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B}$ . En términos generales el coeficiente de permeoselectividad,  $\alpha_{AB}$ , de un par de gases aumenta a medida que la permeabilidad disminuye, en otras palabras, cuando los valores de permeoselectividad son mayores la membrana es cada vez más eficiente para separar selectivamente un par de gases en particular, ya que la permeabilidad de uno de ellos es cada vez menor. La tabla 29 muestra los valores de permeoselectividad de los polímeros **P-BrPhNDI**, **P-CIPhNDI**, **P-FPhNDI**, **P-TFMOPhNDI**, **P-TFPhNDI** y **P-DCIPhNDI**.

Tabla 29. Coeficientes de Permeoselectividad, a 30°C, para diferentes pares de gases en membranas **P-BrPhNDI**, **P-CIPhNDI**, **P-FPhNDI**, **P-TFMOPhNDI**, **P-TFPhNDI** y **P-DCIPhNDI**.

<b>Polímero</b>	$\alpha_{O_2/N_2}$	$\alpha_{CO_2/CH_4}$	$\alpha_{C_2H_4/C_3H_6}$	$\alpha_{H_2/CH_4}$	$\alpha_{H_2/C_2H_4}$	$\alpha_{H_2/C_3H_6}$
 <b>P-BrPhNDI</b>	6.0	29.1	4.1	54.8	33.3	137.2
 <b>P-CIPhNDI</b>	5.7	29.8	3.7	51.5	29.6	108.7
 <b>P-FPhNDI</b>	5.1	28.1	3.1	43.1	29.4	92.7

 <p><b>P-TFMOPhNDI</b></p>	3.7	18.8	1.78	13.5	8.2	14.7
 <p><b>P-TFPhNDI</b></p>	4.6	25.2	3.0	33.3	19.3	57.8
 <p><b>P-DCIPhNDI</b></p>	4.2	27.3	1.9	52.6	26.3	50.2

En la tabla anterior se puede observar que el polímero **P-BrPhNDI** es la membrana que presenta el más alto desempeño en todos los pares de gases estudiamos. Además, dicha membrana puede ser la más apropiada si se quiere separar hidrogeno de metano, hidrogeno de etileno e hidrogeno de propileno. Las membranas **P-CIPhNDI** y **P-FPhNDI** también exhiben un buen desempeño es cuanto a esta separación se refiere, seguido por las membranas **P-DCIPhNDI** y **P-TFPhNDI**, y en último la membrana **P-TFMOPhNDI** la cual presenta los valores más bajos de selectividad para separación del hidrogeno de hidrocarburos. Dado que los valores de selectividad más altos se encuentran en las membranas mono-halogenadas, resulta importante conocer que proceso es el que gobierna dicha selectividad, por ello, es posible factorizar el modelo de permeoselectividad por el producto de selectividades, una asociada a la selectividad por difusión,  $\alpha_D = \frac{D_A}{D_B}$ , y por otra referente a la selectividad por solubilidad,  $\alpha_S = \frac{S_A}{S_B}$ , como se aprecia en el modelo:

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{D_A}{D_B} \times \frac{S_A}{S_B}$$

con esto se puede determinar numéricamente cuál de estos factores,  $\alpha_D$  o  $\alpha_S$ , contribuye a la separación selectiva de los gases a través de las membranas.

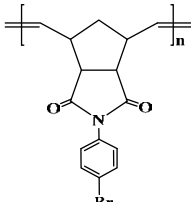
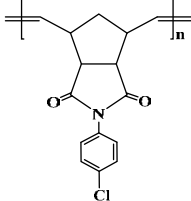
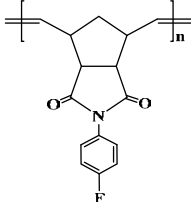
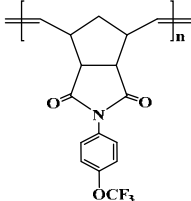
El hecho que para las membranas **P-BrPhNDI**, **P-CIPhNDI**, **P-FPhNDI**, **P-TFMOPhNDI**, **P-TFPhNDI** y **P-DCIPhNDI** los valores de selectividad por difusión para el par de gases  $O_2/N_2$ ,  $\alpha_D (O_2/N_2)$ , sean de 4.20, 4.10, 4.17, 2.33, 3.11 y 2.48 respectivamente, demuestran que el fenómeno de difusión aporta un mayor porcentaje al valor de permeoselectividad en estas membranas, ya que los cocientes de selectividad por solubilidad,  $\alpha_S (O_2/N_2)$ , representan un menor porcentaje como lo demuestran los valores calculados para el mismo par de gases, los cuales son 1.40, 1.39, 1.24, 1.60, 1.48 y 1.71 respectivamente. Esto prueba que, para los pares de gases de baja condensabilidad en estas membranas, es más importante el efecto de empaquetamiento molecular ya este afecta de manera preponderante a la difusión la cual gobierna en mayor proporción el valor de permeoselectividad.

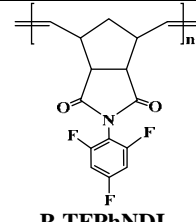
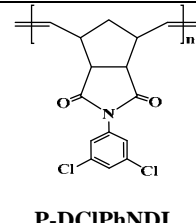
Un caso interesante es cuando se comparan los valores de selectividad por difusión y solubilidad provenientes del par  $CO_2/CH_4$ , en este caso los valores de selectividad por difusión,  $\alpha_D (CO_2/CH_4)$ , para las mismas membranas **P-BrPhNDI**, **P-CIPhNDI**, **P-FPhNDI**, **P-TFMOPhNDI**, **P-TFPhNDI** y **P-DCIPhNDI** son 4.1, 4.0, 4.0, 2.59, 2.93 y 2.07 los cuales son sensiblemente menores que las obtenidas de la selectividad por solubilidad,  $\alpha_S (CO_2/CH_4)$ , que presenta los siguientes datos para este mismo conjunto de membranas: 6.98, 7.16, 6.91, 7.28, 8.59 y 13.52 respectivamente. El hecho de tener valores más grandes de  $\alpha_S (CO_2/CH_4)$  en este par de gases apunta a que es este proceso y no el de difusión el que gobierna la permeoselectividad en estas membranas, lo cual es habitual cuando se habla del dióxido de carbono, ya que dicho gas presenta interacciones electrónicas importantes con las instauraciones y los grupos carboximida de las cadenas poliméricas lo que promueve que el fenómeno de solubilidad aumente.



En cuanto a la selectividad de los pares  $H_2/CH_4$ ,  $H_2/C_2H_4$  y  $H_2/C_3H_6$  resulta evidente que el proceso de difusión en todos los materiales contribuye con una mayor parte en el proceso de permeoselectividad ya que los valores de  $\alpha_D$  resultan ser más grandes que  $\alpha_S$ , en hasta seis ordenes de magnitud como lo indican los valores de la tabla 30.

Tabla 30. Valores de selectividades por difusión ( $\alpha_D$ ) y solubilidad ( $\alpha_S$ ) a 30°C de los polímeros sintetizados

<i>Polímero</i>	<i>Selectividades</i>					
	$O_2/N_2$	$CO_2/CH_4$	$C_2H_4/C_3H_6$	$H_2/CH_4$	$H_2/C_2H_4$	$H_2/C_3H_6$
 <p><b>P-BrPhNDI</b></p>	$\alpha_D = 4.20$ $\alpha_S = 1.14$	$\alpha_D = 4.10$ $\alpha_S = 6.98$	$\alpha_D = 4.09$ $\alpha_S = 1.01$	$\alpha_D = 963.70$ $\alpha_S = 0.0561$	$\alpha_D = 4030$ $\alpha_S = 0.0082$	$\alpha_D = 16486.7$ $\alpha_S = 0.0083$
 <p><b>P-ClPhNDI</b></p>	$\alpha_D = 4.1$ $\alpha_S = 1.39$	$\alpha_D = 4.00$ $\alpha_S = 7.16$	$\alpha_D = 3.56$ $\alpha_S = 1.02$	$\alpha_D = 1218.0$ $\alpha_S = 0.0408$	$\alpha_D = 5113.74$ $\alpha_S = 0.0058$	$\alpha_D = 18228.5$ $\alpha_S = 0.0059$
 <p><b>P-FPhNDI</b></p>	$\alpha_D = 4.17$ $\alpha_S = 1.24$	$\alpha_D = 4.00$ $\alpha_S = 6.91$	$\alpha_D = 4.78$ $\alpha_S = 0.65$	$\alpha_D = 772.28$ $\alpha_S = 0.0552$	$\alpha_D = 2663.05$ $\alpha_S = 0.0112$	$\alpha_D = 12734.9$ $\alpha_S = 0.0073$
 <p><b>P-TFMOPhNDI</b></p>	$\alpha_D = 2.33$ $\alpha_S = 1.60$	$\alpha_D = 2.59$ $\alpha_S = 7.28$	$\alpha_D = 3.05$ $\alpha_S = 0.57$	$\alpha_D = 121.18$ $\alpha_S = 0.11$	$\alpha_D = 464.92$ $\alpha_S = 0.0177$	$\alpha_D = 1420.61$ $\alpha_S = 0.0101$

 <p><b>P-TFPhNDI</b></p>	$\alpha_D = 3.11$ $\alpha_S = 1.48$	$\alpha_D = 2.93$ $\alpha_S = 8.59$	$\alpha_D = 3.55$ $\alpha_S = 0.87$	$\alpha_D = 491.27$ $\alpha_S = 0.0676$	$\alpha_D = 1508.92$ $\alpha_S = 0.0124$	$\alpha_D = 5361.67$ $\alpha_S = 0.0108$
 <p><b>P-DCIPhNDI</b></p>	$\alpha_D = 2.48$ $\alpha_S = 1.71$	$\alpha_D = 2.07$ $\alpha_S = 13.5$	$\alpha_D = 4.87$ $\alpha_S = 0.38$	$\alpha_D = 562.07$ $\alpha_S = 0.0957$	$\alpha_D = 2713.44$ $\alpha_S = 0.0097$	$\alpha_D = 13225.2$ $\alpha_S = 0.0037$

### *Propiedades de transporte en estereoisómeros poliméricos conteniendo el grupo CF<sub>3</sub>*

Como parte de esta investigación se realizó un estudio de permeación de gases en membranas derivadas de polinorbornen dicarboximidias conteniendo el grupo CF<sub>3</sub> en diferentes posiciones del anillo aromático del grupo lateral, (figura 62) esto con la finalidad de revelar la repercusión que tiene el cambio de posición de dicho grupo en los coeficientes tanto permeabilidad, solubilidad y difusión.

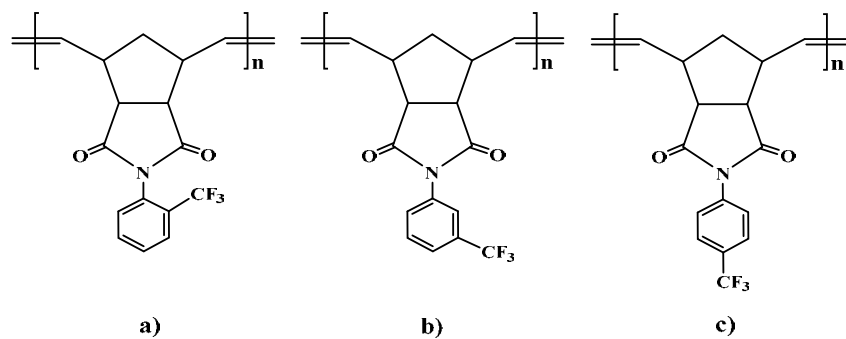
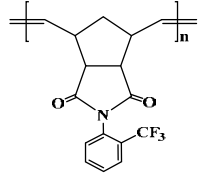
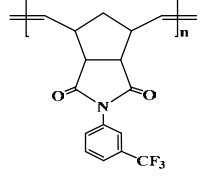
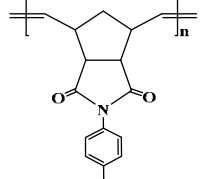
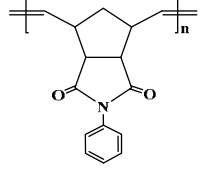


Fig. 70 Estereoisómeros poliméricos: a) **P-orto-TFMPPhNDI**, b) **P-meta-TFMPPhNDI** y c) **P-para-TFMPPhNDI**.

Es sabido que en el campo de la ciencia y tecnología de membranas los isómeros estructurales han sido usados con el fin de mejorar la permeabilidad y selectividad de ciertos gases en membranas poliméricas, lo cual se logra a partir de la manipulación específica del tamaño y distribución de las cavidades presentes en la red polimérica <sup>[123]</sup>. Un ejemplo de ello son las membranas de polibenzoxazol las cuales se obtienen a partir de polihidroxilaminas con espaciadores en diversas posiciones dentro de la cadena principal de polímero. Cuando dicho espaciador se sitúa en posición *para* la permeabilidad de gases exhibe un alto valor combinado con una baja selectividad, lo cual se invierte cuando dicho espaciador se fija en la posición *meta*. Esto pone de manifiesto que la diferencia en la estructura de la cadena polimérica entre los espaciadores situados en *para* y *meta* sugieren un cambio en el empaquetamiento de la cadena, lo que conlleva un cambio en las propiedades de permeación de gases. <sup>[299-300]</sup>.

Los resultados obtenidos de los coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad para los isómeros **P-orto-TFMPPhNDI**, **P-meta-TFMPPhNDI** y **P-para-TFMPPhNDI** se muestran en la tabla 29, para efectos comparativos también se incluyen resultados del polímero **P-PhNDI** el cual no posee el grupo CF<sub>3</sub>.

Tabla 31. Propiedades de transporte: Coeficientes de permeabilidad <sup>1</sup>[Barrer], Difusión [cm<sup>2</sup>/s] y Solubilidad [cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>3</sup> cmHg] de estereoisómeros poliméricos con el grupo CF<sub>3</sub> a 30 °C.

<i>Polímero</i>	<i>gas</i>	<i>P</i> ( <i>Barrers</i> )	<i>D x 10<sup>8</sup></i> ( <i>cm<sup>2</sup>/s</i> )	<i>S x 10<sup>3</sup></i> ( <i>cm<sup>3</sup>(STP)/(cm<sup>3</sup>cmHg)</i> )
 <b>P-orto-TFMPPhNDI</b>	H <sub>2</sub>	39.25	309.39	1.3
	N <sub>2</sub>	1.30	2.83	4.6
	O <sub>2</sub>	5.63	7.84	7.2
	CO <sub>2</sub>	34.61	2.62	132.1
	CH <sub>4</sub>	1.48	0.79	18.7
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2.45	0.19	126.4
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1.08	0.033	322.6
 <b>P-meta-TFMPPhNDI</b>	H <sub>2</sub>	15.10	145.89	1.0
	N <sub>2</sub>	0.36	1.37	2.7
	O <sub>2</sub>	1.80	3.99	4.5
	CO <sub>2</sub>	9.83	0.91	108.5
	CH <sub>4</sub>	0.37	0.30	12.3
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.55	0.081	67.7
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.26	0.014	179.8
 <b>P-para-TFMPPhNDI</b>	H <sub>2</sub>	34.42	252.29	1.4
	N <sub>2</sub>	1.47	2.78	5.3
	O <sub>2</sub>	6.17	8.55	7.2
	CO <sub>2</sub>	34.37	2.16	159.5
	CH <sub>4</sub>	1.59	0.75	21.0
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2.40	0.18	133.0
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1.20	0.041	286.9
 <b>P-PhNDI*</b>	H <sub>2</sub>	11.0	132.0	0.8
	N <sub>2</sub>	0.31	2.23	1.4
	O <sub>2</sub>	1.44	6.30	2.3
	CO <sub>2</sub>	11.44	1.81	63.2
	CH <sub>4</sub>	0.54	0.72	7.5
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.58	0.30	19.3
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	---	---	---

<sup>2</sup>Barrer = 1x10<sup>-10</sup> (cm<sup>3</sup>(STP)cm).(cm<sup>2</sup>scmHg)

\*Datos colectados de <sup>[301]</sup>

En general el coeficiente de permeabilidad para estos isómeros sigue la tendencia:  $P(\text{H}_2) > P(\text{CO}_2) > P(\text{O}_2) > P(\text{C}_2\text{H}_4) > P(\text{CH}_4) > P(\text{N}_2) > P(\text{C}_3\text{H}_6)$ , esta difiere con el coeficiente de difusión el cual disminuye en el orden  $D(\text{H}_2) > D(\text{O}_2) > D(\text{N}_2) > D(\text{CO}_2) > D(\text{CH}_4) > D(\text{C}_2\text{H}_4) > D(\text{C}_3\text{H}_6)$ . En cuanto al coeficiente de solubilidad  $S$ , este fue obtenido directamente de la relación  $P/D$  y los

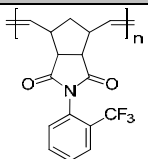
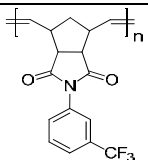
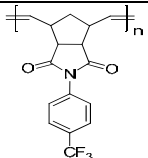
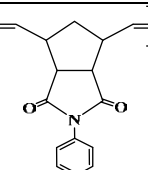
valores más altos corresponden al CO<sub>2</sub> y a los hidrocarburos más condensables como el etileno y propileno, de tal manera que siguen el siguiente orden:  $S(\text{C}_3\text{H}_6) > S(\text{CO}_2) > S(\text{C}_2\text{H}_4) > S(\text{CH}_4) > S(\text{O}_2) > S(\text{N}_2) > S(\text{H}_2)$ .

Como puede observarse en los valores de la tabla anterior, se puede decir que la presencia del grupo CF<sub>3</sub> incrementa el coeficiente de solubilidad en todos los isómeros poliméricos ya que estos presentan valores más grandes frente a las membranas del polímero no fluorado **P-PhNDI** [302], esto, como se mencionó anteriormente, es debido a que este grupo produce más sitios de sorción lo que contribuye a incrementar el valor de la permeabilidad [303]. Adicionalmente, los valores de permeabilidad muestran que cuando el grupo fluorado es sustituido en las posiciones *orto* y *para* del anillo aromático este coeficiente se incrementa sensiblemente ya que los valores de estas membranas (**P-orto-TFMPPhNDI**, y **P-para-TFMPPhNDI**) son dos o tres veces más grandes que las permeabilidades exhibidas por la membrana **P-PhNDI**. Este incremento en la permeabilidad se origina con incrementos tanto en la difusión como en el proceso de sorción del gas. Cabe señalar que en la membrana meta sustituida (**P-meta-TFMPPhNDI**) no solo no se lleva a cabo el aumento colectivo de estos dos coeficientes sino que además en este isómero el valor del coeficiente de difusión es menor en la mayoría de los gases (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) cuando se compara con la membrana no fluorada. Este decremento en dicho coeficiente obedece principalmente a la disminución del volumen libre consecuencia de una gran eficiencia de empaquetamiento por parte de la cadena polimérica la cual se puede asociar a la sustitución del grupo CF<sub>3</sub> en posición *meta* dentro de la estructura polimérica.

Por otro lado, cuando se compara el coeficiente de solubilidad aparente del polímero **P-meta-TFMPPhNDI** con sus análogos **P-orto-TFMPPhNDI** y **P-para-TFMPPhNDI** se observa que los valores obtenidos son considerablemente menores que en estos últimos. Este comportamiento se puede explicar también por la disminución del volumen libre; como es sabido, este tipo de polímeros pertenecen a los llamados polímero vítreos los cuales presentan una distribución de espacios (volumen libre) entre cadenas de polímero los cuales se ven fuertemente influenciados por la capacidad de empaquetamiento de las cadenas promovido por sus grupos laterales, por lo tanto al tener una alta capacidad de empaquetamiento el volumen libre disminuye y aunado que

estos sistemas poliméricos están en un estado de no equilibrio, se puede decir que una menor solubilidad está directamente relacionada con una menor cantidad de volumen libre ya que la cantidad de “huecos” donde se puede llevar a cabo el proceso de sorción disminuye. En la tabla 30 se muestran los valores de la fracción de volumen libre entre otras propiedades físicas para los isómeros poliméricos con grupos fluorados y para el polímero **P-PhNDI**.

Tabla 32 Propiedades físicas de los isómeros poliméricos fluorados **P-orto-TFMPPhNDI**, **P-meta-TFMPPhNDI** y **P-para-TFMPPhNDI** y el polímero **P-PhNDI**.

<i>Polímero</i>	<i>T<sub>g</sub> (°C)</i>	<i>T<sub>d</sub> (°C)</i>	<i>E (MPa)</i>	<i>σ<sub>u</sub> (MPa)</i>	<i>ρ (g/cm<sup>3</sup>)</i>	<i>FFV</i>
 <b>P-orto-TFMPPhNDI</b>	232.00	417.00	1504	57.1	1.405	0.133
 <b>P-meta-TFMPPhNDI</b>	180.00	415.00	1265	35.5	1.432	0.116
 <b>P-para-TFMPPhNDI</b>	222.01	417.04	1307	48.1	1.366	0.157
 <b>P-PhNDI*</b>	222	418	57.0	1560	1.170	0.187

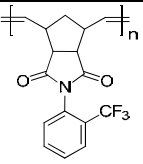
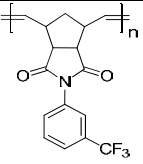
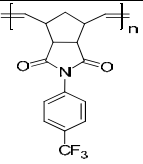
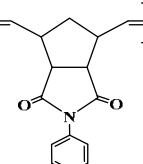
\* Datos colectados de <sup>[301]</sup>

Otra manera de explicar el efecto de la baja solubilidad del polímero **P-meta-TFMPPhNDI**, frente a los polímeros *orto* y *para*, es usando el modelo dual de sorción. Este, considera que los polímeros

en estado vítreo constituyen una fase continua en la cual se encuentran dispersadas microcavidades que representan el volumen libre entre cadenas las cuales se encuentran en un estado de no equilibrio. De este modo, la solubilidad en la fase continua obedece a la ley de Henry, mientras que las microcavidades actúan como sitios activos de Langmuir en los cuales se lleva a cabo el proceso de adsorción y a menudo esta capacidad de sorción de Langmuir es utilizada para correlacionar la cantidad de volumen libre en el estado vítreo. [304] Así, este modelo dual sugiere que la capacidad de sorción de Langmuir del estado vítreo depende de la diferencia entre la temperatura de transición vítrea y la temperatura de operación,  $T_g - T$ , de tal manera que cuando la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , disminuye, el volumen libre en el estado de no equilibrio también disminuye a una temperatura fija,  $T$  [305]. Asimismo, y de acuerdo con este análisis el valor relativamente bajo del coeficiente de solubilidad de la membrana del polímero **P-*meta*-TFMPhNDI** puede ser ocasionado por la cercanía que tiene su valor de  $T_g$  con la temperatura de trabajo  $T$ .

La tabla 33 muestra la comparación de permeoselectividades de diferentes pares de gases en las membranas **P-*orto*-TFMPhNDI**, **P-*meta*-TFMPhNDI**, **P-*para*-TFMPhNDI** y **P-PhNDI**. Como se puede observar el polímero con menor permeabilidad presentada, *meta* sustituido, muestra el mejor factor de separación de todos los isómeros incluyendo la membrana **P-PhNDI**. Por otra parte, se observó que cuando se sustituye el grupo  $CF_3$  en las posiciones *orto* y *para* del anillo aromático del polímero padre se incrementaron los valores en el coeficiente de permeabilidad entre 320 % y 370% para el nitrógeno, lo cual represento un ligero decremento en la permeoselectividad,  $\alpha_{O_2/N_2}$ , de entre el 6% y 9% respectivamente, frente al polímero padre. Inesperadamente, cuando la sustitución se lleva a cabo en la posición *meta* de dicho polímero la membrana resultante (**P-*meta*-TFMPhNDI**) no solo incrementa la permeabilidad hacia el nitrógeno (16%) sino que también incrementa su permeoselectividad hacia el par oxígeno nitrógeno,  $\alpha_{O_2/N_2}$ , cerca del 8%, a diferencia de los demás polímeros sustituidos. Esto resulta interesante ya que como se mencionó anteriormente cuando existe un incremento en el coeficiente de permeabilidad en una membrana por lo general disminuye su permeoselectividad.

Tabla 33. Valores de permeoselectividades en las membranas **P-orto-TFMPPhNDI**, **P-meta-TFMPPhNDI**, **P-para-TFMPPhNDI** y **P-PhNDI** para diferentes pares de gases.

<b>Polímero</b>	$\alpha_{O_2/N_2}$	$\alpha_{CO_2/CH_4}$	$\alpha_{C_2H_4/C_3H_6}$	$\alpha_{H_2/CH_4}$	$\alpha_{H_2/C_2H_4}$	$\alpha_{H_2/C_3H_6}$
 <b>P-orto-TFMPPhNDI</b>	4.3	23.4	2.3	26.5	16.0	36.3
 <b>P-meta-TFMPPhNDI</b>	5.0	26.6	2.1	40.8	27.5	58.1
 <b>P-para-TFMPPhNDI</b>	4.2	21.6	2.0	21.6	14.3	28.7
 <b>P-PhNDI*</b>	4.6	21.2	---	20.4	19.0	---

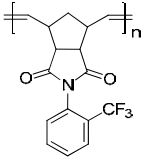
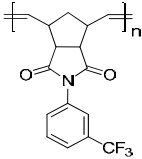
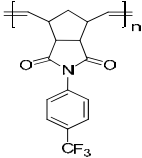
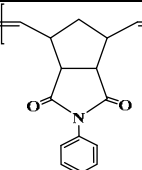
\* Datos colectados de <sup>[299]</sup>.

Adicionalmente, la membrana **P-meta-TFMPPhNDI**, también exhibe los más altos valores de permeoselectividad cuando se separa hidrogeno de hidrocarburos gaseosos de bajo peso molecular como lo son CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. De hecho, estos valores son casi el doble de los valores obtenidos con los otros isómeros estudiados. Lo cual se atribuye a que, en dicho polímero, es la selectividad por difusión,  $\alpha_D$ , la que gobierna el proceso de separación. Por ejemplo, en el caso particular de la separación H<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, se aprecia que la selectividad por difusión presenta un valor de hasta un



70% más grande que el obtenido por la membrana **P-para-TFMPPhNDI**, misma que presenta el valor más grande de permeabilidad para estos dos gases. (Tabla 34) Además, como se observa en la tabla anterior el valor de permeoselectividad para el par de gases H<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, correspondiente a la membrana *meta* sustituida **P-meta-TFMPPhNDI**, representa el valor más grande del factor de separación reportado hasta ahora para polinorbornenos insaturados, mostrando una magnitud de  $\alpha_{(H_2/C_3H_6)} = 58.1$ , lo cual resulta bastante atractivo en el ámbito de operaciones unitarias de escala industrial para la purificación de corrientes gaseosas que contengan hidrogeno. Tomando en cuenta este resultado y analizado las contribuciones de las selectividades individuales mostrados en la tabla 34, se encontró que la selectividad por difusión,  $\alpha_D$ , aporta la mayor contribución en el proceso de separación de este par de gases, presentando un valor de  $\alpha_{D(H_2/C_3H_6)} = 10,357$ , el cual es ocho ordenes de magnitud mayor que el valor de selectividad por solubilidad el cual tiene el valor de,  $\alpha_{S(H_2/C_3H_6)} = 0.0055$ .

Tabla 34. Valores de selectividades por difusión ( $\alpha_D$ ) y solubilidad ( $\alpha_S$ ) a 30°C de las membranas **P-orto-TFMPPhNDI**, **P-meta-TFMPPhNDI**, **P-para-TFMPPhNDI** y **P-PhNDI**.

Polímero	Selectividades					
	$O_2/N_2$	$CO_2/CH_4$	$C_2H_4/C_3H_6$	$H_2/CH_4$	$H_2/C_2H_4$	$H_2/C_3H_6$
 <b>P-orto-TFMPPhNDI</b>	$\alpha_D = 2.77$ $\alpha_S = 1.56$	$\alpha_D = 3.31$ $\alpha_S = 7.06$	$\alpha_D = 5.75$ $\alpha_S = 0.39$	$\alpha_D = 391.6$ $\alpha_S = 0.0695$	$\alpha_D = 1628.3$ $\alpha_S = 0.0010$	$\alpha_D = 9375.45$ $\alpha_S = 0.0040$
 <b>P-meta-TFMPPhNDI</b>	$\alpha_D = 2.91$ $\alpha_S = 1.66$	$\alpha_D = 3.03$ $\alpha_S = 8.82$	$\alpha_D = 5.78$ $\alpha_S = 0.37$	$\alpha_D = 483.3$ $\alpha_S = 0.0813$	$\alpha_D = 1790.12$ $\alpha_S = 0.0147$	$\alpha_D = 10357.1$ $\alpha_S = 0.0055$
 <b>P-para-TFMPPhNDI</b>	$\alpha_D = 3.07$ $\alpha_S = 1.35$	$\alpha_D = 2.88$ $\alpha_S = 7.59$	$\alpha_D = 4.39$ $\alpha_S = 0.46$	$\alpha_D = 336.38$ $\alpha_S = 0.0666$	$\alpha_D = 1401.61$ $\alpha_S = 0.0105$	$\alpha_D = 6154.1$ $\alpha_S = 0.0048$
 <b>P-PhNDI*</b>	$\alpha_D = 2.82$ $\alpha_S = 1.64$	$\alpha_D = 2.51$ $\alpha_S = 8.42$	---	$\alpha_D = 183.33$ $\alpha_S = 0.106$	$\alpha_D = 440.10$ $\alpha_S = 0.0414$	---

\* Datos colectados de <sup>[301]</sup>.

Como ya se ha mencionado anteriormente, la contribución del proceso de solubilidad a la permeabilidad está dada por  $\alpha_S = \frac{S_A}{S_B}$ , donde A y B son los gases a separar. Una revisión de los valores del coeficiente de solubilidad,  $S$ , expuestos en la tabla 31 muestran que este coeficiente contribuye en una mínima parte a la permeoselectividad cuando se incluyen gases condensables. Por ejemplo, si tomamos al etileno como el gas A en la membrana **P-orto-TFMPPhNDI**, y como

el gas B al propileno o dióxido de carbono se obtienen valores menores a la unidad (tabla 34) en  $\alpha_D$ . Sin embargo, cuando B es un gas menos condensable, esta selectividad puede alcanzar valores tan altos como 70, 44 y 17, los cuales corresponden al nitrógeno, oxígeno y metano respectivamente.

### ***Propiedades de transporte de gases en membranas derivados de polinorbornenos hidrogenados.***

Como se comprobó en la sección anterior, cambios estructurales en la cadena lateral de los polímeros a base de polinorbornen dicarboximidias fluoradas representan un cambio significativo en las propiedades de transporte de las membranas hechas de estos materiales. Hallando, que uno de los factores preponderantes que afectan dichas propiedades es la capacidad de empaquetamiento de las cadenas poliméricas y con ello la variación del volumen libre dentro del material. Teniendo esto como antecedente y continuando con este proyecto, se planteó investigar que sucede con los coeficientes de transporte de gases cuando la modificación estructural se lleva a cabo sobre cadena principal del polímero y no sobre el grupo fenilo.

La modificación llevada a cabo se ilustró en la sección 4.3 y consistió en la hidrogenación catalítica del polímero **P-bis-TFMPPhNDI** del cual se obtuvo el polímero insaturado **P-bis-HTFMPPhNDI**. (Figura 71)

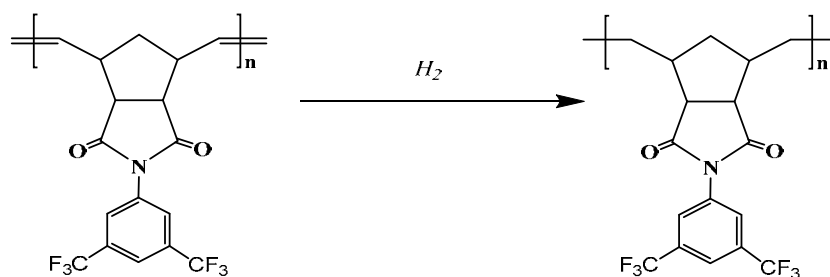
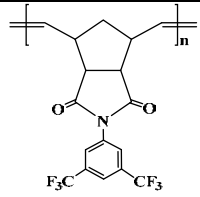
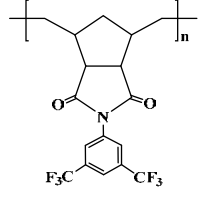


Fig. 71. Obtención del polímero **P-bis-HTFMPPhNDI**, mediante la hidrogenación catalítica del polímero saturado **P-bis-TFMPPhNDI**.

El estudio de transporte de gases para estas membranas se llevó a cabo para los gases hidrógeno, nitrógeno, oxígeno, dióxido de carbono, metano, etileno y propileno, los valores de los coeficientes de permeabilidad,  $P$ , difusión,  $D$ , y solubilidad,  $S$ , de dichos gases fueron obtenidos a 30°C y se muestran en la tabla 35.

Tabla 35. Valores de los coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad obtenidos a 30°C para las membranas **P-bis-TFMPPhNDI** (insaturada) y **P-bis-HTFMPPhNDI** (saturada).

<i>Polímero</i>	<i>gas</i>	<i>P</i> ( <i>Barrers</i> )	<i>D x 10<sup>8</sup></i> ( <i>cm<sup>2</sup>/s</i> )	<i>S x 10<sup>3</sup></i> ( <i>cm<sup>3</sup>(STP)/(cm<sup>3</sup>cmHg)</i> )
 <b>P-bis-TFMPPhNDI*</b>	H <sub>2</sub>	57.4	351.5	1.63
	N <sub>2</sub>	4.20	8.27	5.08
	O <sub>2</sub>	13.5	18.6	7.24
	CO <sub>2</sub>	67.2	4.81	139.7
	CH <sub>4</sub>	4.28	3.29	13.0
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	6.91	0.74	93.0
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	3.79	0.16	239.5
 <b>P-bis-HTFMPPhNDI</b>	H <sub>2</sub>	37.5	47.1	7.98
	N <sub>2</sub>	1.32	4.56	2.90
	O <sub>2</sub>	5.9	11.1	5.33
	CO <sub>2</sub>	26.1	3.14	83.2
	CH <sub>4</sub>	1.24	1.16	10.7
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2.06	0.33	61.6
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1.20	0.05	222.1

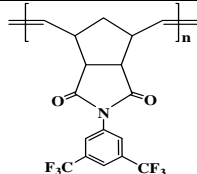
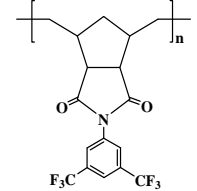
\* Datos colectados de <sup>[301]</sup>.

En términos generales, el coeficiente de permeabilidad sigue la tendencia:  $P(\text{H}_2) > P(\text{CO}_2) > P(\text{O}_2) > P(\text{C}_2\text{H}_4) > P(\text{N}_2) > P(\text{CH}_4) \geq P(\text{C}_3\text{H}_6)$ . La cual se distingue de la mostrada por el coeficiente de difusión, mismo que disminuye como:  $D(\text{H}_2) > D(\text{O}_2) > D(\text{N}_2) > D(\text{CO}_2) > D(\text{CH}_4) > D(\text{C}_2\text{H}_4) > D(\text{C}_3\text{H}_6)$ . Por otra parte, y al igual que con las membranas analizadas anteriormente, el CO<sub>2</sub> y los hidrocarburos más condensables presentan los valores más grandes del coeficiente de solubilidad y su disminución obedece a la tendencia:  $S(\text{C}_3\text{H}_6) > S(\text{CO}_2) > S(\text{C}_2\text{H}_4) > S(\text{CH}_4) > S(\text{O}_2) > S(\text{N}_2) > S(\text{H}_2)$ .

De acuerdo con los resultados mostrados, se puede afirmar que después del paso de hidrogenación, el coeficiente de permeabilidad de los gases en la membrana **P-bis-HTFMPPhNDI** disminuye a

consecuencia de una disminución generalizada tanto en el coeficiente de difusión como en el coeficiente de solubilidad. En este último, dicho efecto es atribuido a la pérdida de densidad electrónica asociada a los dobles enlaces presentes en la cadena principal del polímero, mismos que desaparecen después del proceso de hidrogenación. Por otra parte, el detrimento en el valor del coeficiente de difusión en derivados de polinorbornenos hidrogenados está relacionado con la disminución del volumen libre resultado de una mayor flexibilidad en la cadena principal debido a la pérdida de rigidez al reducir los dobles enlaces, esto promueve una alta capacidad de empaquetamiento, lo cual se comprueba mediante los altos valores en la densidad del material y su disminución en el volumen libre (tabla 36).

Tabla 36, Valores de temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), densidad y fracción de volumen libre ( $FFV$ ), polímeros **P-bis-HTFMPPhNDI** (saturado) y **P-bis-TFMPPhNDI** (insaturado).

<i>Polímero</i>	<i>T<sub>g</sub></i> (°C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	<i>FFV</i> (fracción de volumen libre)
 <p><b>P-bis-TFMPPhNDI</b></p>	168.12	1.414	0.199
 <p><b>P-bis-HTFMPPhNDI</b></p>	121.00	1.493	0.140

Esta disminución en el volumen libre está correlacionado con la dificultad de difusión de las moléculas de gas a través de la membrana del polímero, ya que, si el espacio entre cadenas se ve disminuido el transporte de los gases penetrantes estará limitado.

Sin embargo, existen situaciones en las que dos membranas con un volumen libre similar presentan diferentes valores en sus coeficientes de difusión y, por lo tanto, puede presentarse una baja correlación entre dicho coeficiente y la fracción de volumen libre. Esta cuestión fue examinada por Wang et al. [306] utilizando técnicas de simulación molecular y encontró que no sólo el volumen libre, sino también la distribución de las cavidades dentro de la membrana afecta el proceso de difusión de los gases.

El efecto que tiene la hidrogenación de los dobles enlaces de la cadena principal del polímero sobre la permeoselectividad se muestra en la tabla 37. Como se puede ver, la membrana saturada **P-bis-HTFMPPhNDI**<sup>[285]</sup>, que presentó los valores más bajos en el coeficiente de permeabilidad exhibe los mejores factores de separación para los pares de gases mostrados. En particular, dichos valores se observan en la separación del hidrogeno con los gases más condensables. Por ejemplo, la separación del par H<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> muestra el valor más grande reportado con 31.3. siendo la selectividad por difusión,  $\alpha_D$ , el proceso que más aporta en esta separación (tabla 38),

Tabla 37. Valores de permeoselectividades en las membranas **P-bis-TFMPPhNDI**, (insaturado) y **P-bis-HTFMPPhNDI** (saturado) para diferentes pares de gases.

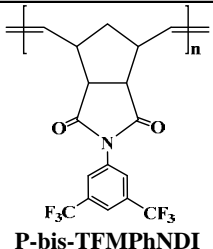
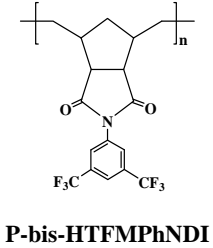
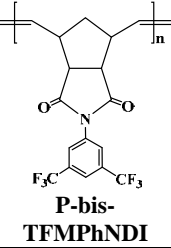
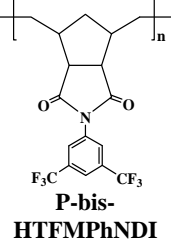
<i>Polímero</i>	$\alpha_{O_2/N_2}$	$\alpha_{CO_2/CH_4}$	$\alpha_{C_2H_4/C_3H_6}$	$\alpha_{H_2/CH_4}$	$\alpha_{H_2/C_2H_4}$	$\alpha_{H_2/C_3H_6}$
 <p><b>P-bis-TFMPPhNDI</b></p>	3.22	15.71	1.82	13.41	8.30	15.14
 <p><b>P-bis-HTFMPPhNDI</b></p>	4.50	21.05	1.71	30.29	18.23	31.30

Tabla 38. Valores de selectividades por difusión ( $\alpha_D$ ) y solubilidad ( $\alpha_S$ ) a 30°C de las membranas **P-bis-TFMPPhNDI**, (insaturado) y **P-bis-HTFMPPhNDI** (saturado) para diferentes pares de gases

<i>Polímero</i>	<i>Selectividades</i>					
	<i>O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub></i>	<i>CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub></i>	<i>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></i>	<i>H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub></i>	<i>H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></i>	<i>H<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></i>
 <p><b>P-bis-TFMPPhNDI</b></p>	$\alpha_D = 2.24$ $\alpha_S = 1.42$	$\alpha_D = 1.46$ $\alpha_S = 10.7$	$\alpha_D = 4.62$ $\alpha_S = 0.38$	$\alpha_D = 106.64$ $\alpha_S = 0.1253$	$\alpha_D = 475.0$ $\alpha_S = 0.0175$	$\alpha_D = 2196.8$ $\alpha_S = 0.0068$
 <p><b>P-bis-HTFMPPhNDI</b></p>	$\alpha_D = 2.43$ $\alpha_S = 1.83$	$\alpha_D = 2.70$ $\alpha_S = 7.77$	$\alpha_D = 6.60$ $\alpha_S = 0.27$	$\alpha_D = 40.60$ $\alpha_S = 0.7457$	$\alpha_D = 142.0$ $\alpha_S = 0.129$	$\alpha_D = 942.0$ $\alpha_S = 0.035$

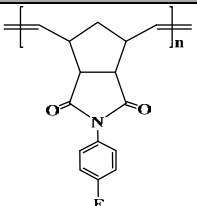
Los datos de la tabla 38 muestran los valores de selectividad por difusión  $\alpha_D$ , y por solubilidad  $\alpha_S$ , para las membranas **P-bis-TFMPPhNDI**, y **P-bis-HTFMPPhNDI**, a excepción del CO<sub>2</sub> todos los pares de gases mostrados presentan altos valores en la selectividad por difusión, lo que indica que es este proceso y no el de solubilidad el que determina la separación de los gases. Además, también se observa que los valores de este coeficiente decrecen una vez realizada la hidrogenación catalítica sobre la cadena principal del polímero, lo cual se atribuye a la disminución del volumen libre consecuencia del aumento en la flexibilidad de las cadenas<sup>[285]</sup>.

### *Propiedades de transporte de gases en membranas hechas a partir de nanocompuestos de polinorbornen imidas*

Como parte importante de esta investigación se determinaron las propiedades de transporte de gases en las membranas **P-CIPhNDI**, **P-FPhNDI** y **P-TFMOPhNDI** reforzadas con partículas manométricas de montmorillonita en una relación de 0.5%, 1.0 y 2.0% en peso con respecto a la cantidad de monómero. Esto con el fin de conocer que sucede con las propiedades de transporte al incluir el material de refuerzo, los gases utilizados, al igual que en la sección anterior, fueron: hidrogeno, nitrógeno, oxígeno, dióxido de carbono, metano, etileno y propileno. Los resultados obtenidos para los coeficientes de permeabilidad, difusión, y solubilidad aparente se muestran en las tablas de la 39, 40 y 41.



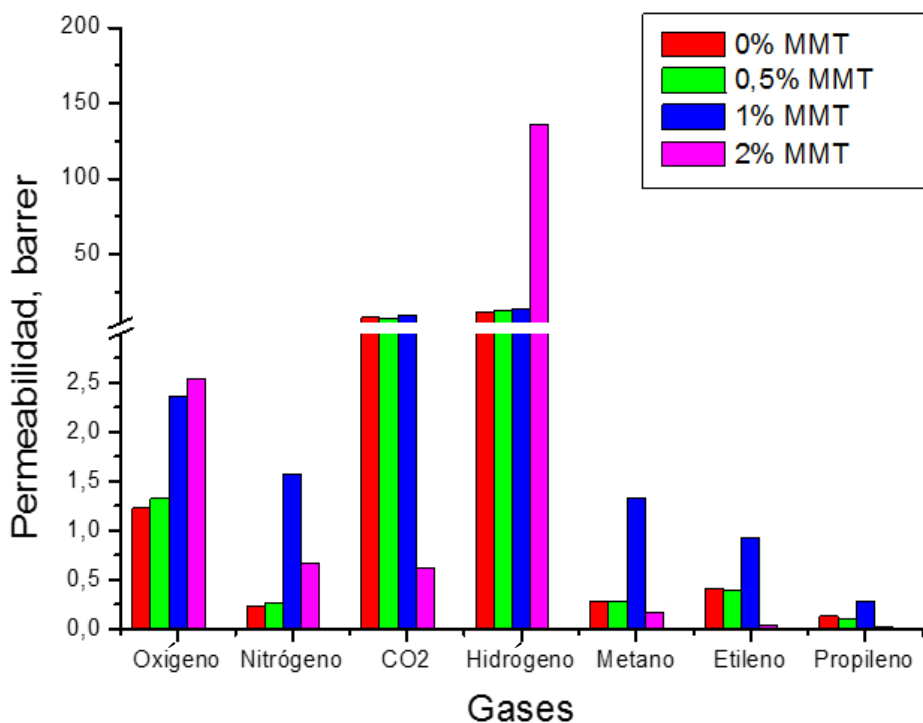
Tabla 39. Valores de los coeficientes de permeabilidad ( $P$ ), difusión, ( $D$ ) y solubilidad ( $S$ ) obtenidos a 30°C para la membrana **P-FPhNDI** y el correspondiente nanocompuesto con cargas de montmorillonita (1.0 y 2.0%).

<b>Polímero</b>	<b>% de carga OMMT</b>	<b>gas</b>	<b><math>P</math> (Barrers)</b>	<b><math>D \times 10^8</math> (<math>\text{cm}^2/\text{s}</math>)</b>	<b><math>S \times 10^3</math> (<math>\text{cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^3\text{cmHg})</math>)</b>
 <b>P-FPhNDI</b>	0	H <sub>2</sub>	12.06	108.12	1.12
		N <sub>2</sub>	0.24	0.56	4.24
		O <sub>2</sub>	1.23	2.34	5.27
		CO <sub>2</sub>	7.88	0.56	140.12
		CH <sub>4</sub>	0.28	0.14	20.26
		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.41	0.0406	99.74
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.13	0.00849	151.81
<b>P-FPhNDI(0.5)</b>	0.5	H <sub>2</sub>	12.08	144.43	0.84
		N <sub>2</sub>	0.26	0.87	2.96
		O <sub>2</sub>	1.33	3.11	4.26
		CO <sub>2</sub>	7.71	0.73	106.07
		CH <sub>4</sub>	0.28	0.23	12.21
		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.40	0.0691	57.67
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.11	0.0166	63.62
<b>P-FPhNDI(1.0)</b>	1	H <sub>2</sub>	13.61	98.17	1.39
		N <sub>2</sub>	1.58	1.00	15.85
		O <sub>2</sub>	2.36	1.23	19.27
		CO <sub>2</sub>	9.19	0.63	145.62
		CH <sub>4</sub>	1.33	0.54	24.7
		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.93	0.11	88.36
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.29	0.0028	100.79
<b>P-FPhNDI(2.0)</b>	2	H <sub>2</sub>	13.28	135.6	0.98
		N <sub>2</sub>	0.29	0.67	4.30
		O <sub>2</sub>	1.40	2.54	5.53
		CO <sub>2</sub>	8.89	0.62	142.41
		CH <sub>4</sub>	0.31	0.16	19.30
		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.46	0.0467	97.33
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.13	0.00636	202.05

los resultados exhibidos en la tabla anterior muestran que en las membranas con carga de arcilla en 0.5, 1.0 y 2.0 se conserva la tendencia del coeficiente de permeabilidad observada en el polímero padre (sin refuerzo de carga) dicha tendencia observada como:  $P(\text{H}_2) > P(\text{CO}_2) > P(\text{O}_2) > P(\text{C}_2\text{H}_4) > P(\text{CH}_4) > P(\text{N}_2) > P(\text{C}_3\text{H}_6)$ . En tanto, para el coeficiente de difusión también se observa que el

gas de mayor magnitud, en todos los casos, es el hidrógeno y a partir de este los valores de difusión decrecen según la tendencia:  $D(\text{H}_2) > D(\text{O}_2) > D(\text{N}_2) > D(\text{CO}_2) > D(\text{CH}_4) > D(\text{C}_2\text{H}_4) > D(\text{C}_3\text{H}_6)$ . Y finalmente en el coeficiente de solubilidad se encontró que la tendencia es:  $S(\text{CO}_2) \geq S(\text{C}_3\text{H}_6) > S(\text{C}_2\text{H}_4) > S(\text{CH}_4) > S(\text{O}_2) > S(\text{N}_2) > S(\text{H}_2)$ .

Como se puede observar en la tabla 39, las membranas con carga de montmorillonita al 0.5% alteran muy poco los coeficientes de permeabilidad con un incremento menor al 2%, esto debido a la poca cantidad de arcilla utilizada. Por otro lado, los porcentajes del 1.0 y 2.0 sugieren un aumento del 5% en las magnitudes de este mismo coeficiente. El hecho de obtener pequeños aumentos en el coeficiente de permeabilidad sugiere la presencia de secciones en donde la arcilla presenta una mayor intercalación (agrupada en dominios) lo cual generan un volumen libre mayor, facilitando el paso del gas a través de la superficie. La figura 72 muestra gráficamente el cambio en el comportamiento de las propiedades de transporte respecto al polímero padre (sin carga de arcilla).



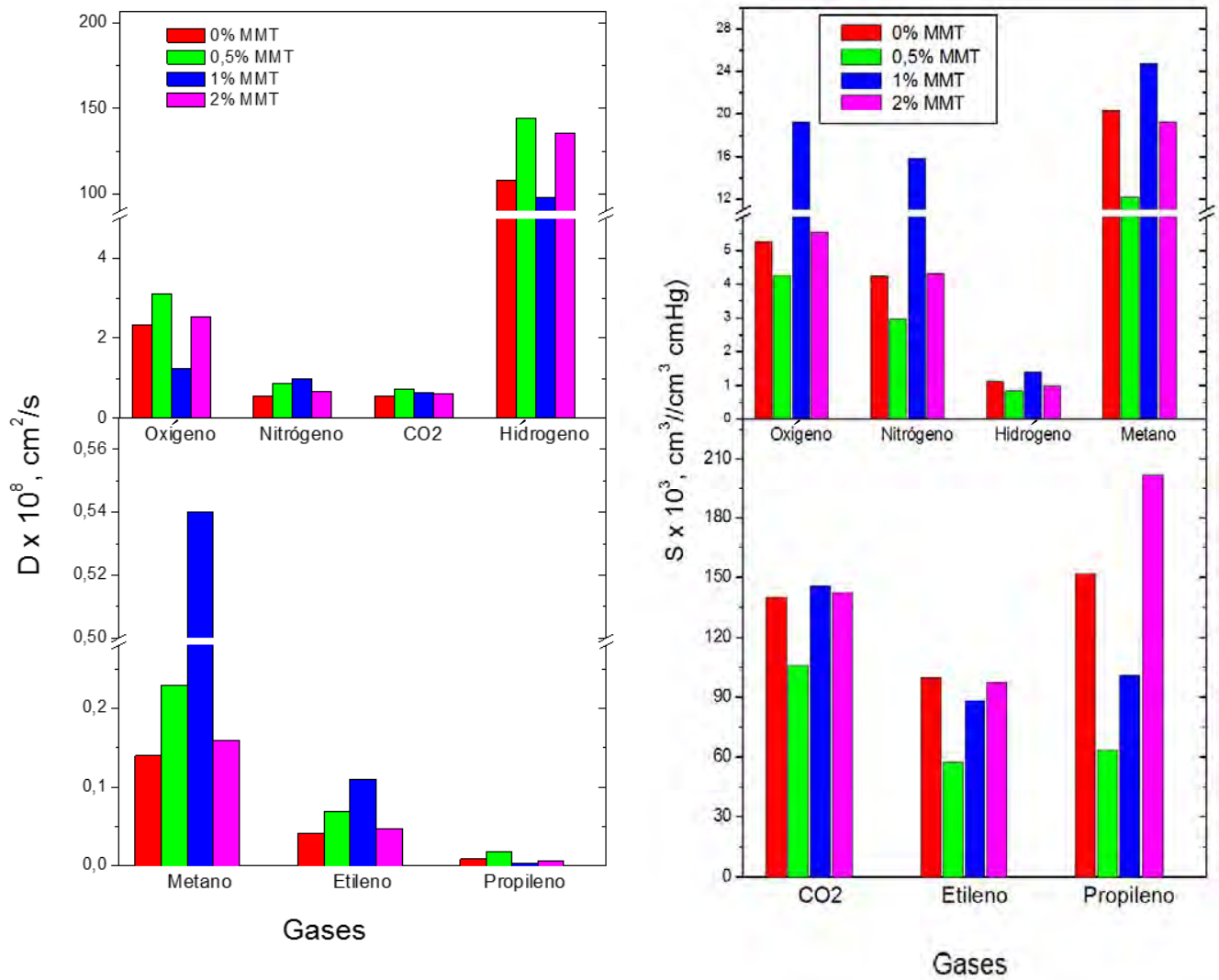
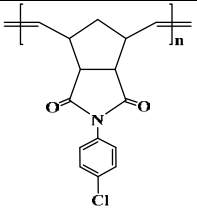


Fig. 72. Comparación de las propiedades de transporte de los nanocompuestos poliméricos **P-FPhNDI(0.5)**, **P-FPhNDI(1.0)**, **P-FPhNDI(2.0)** frente al polímero padre **P-FPhNDI**

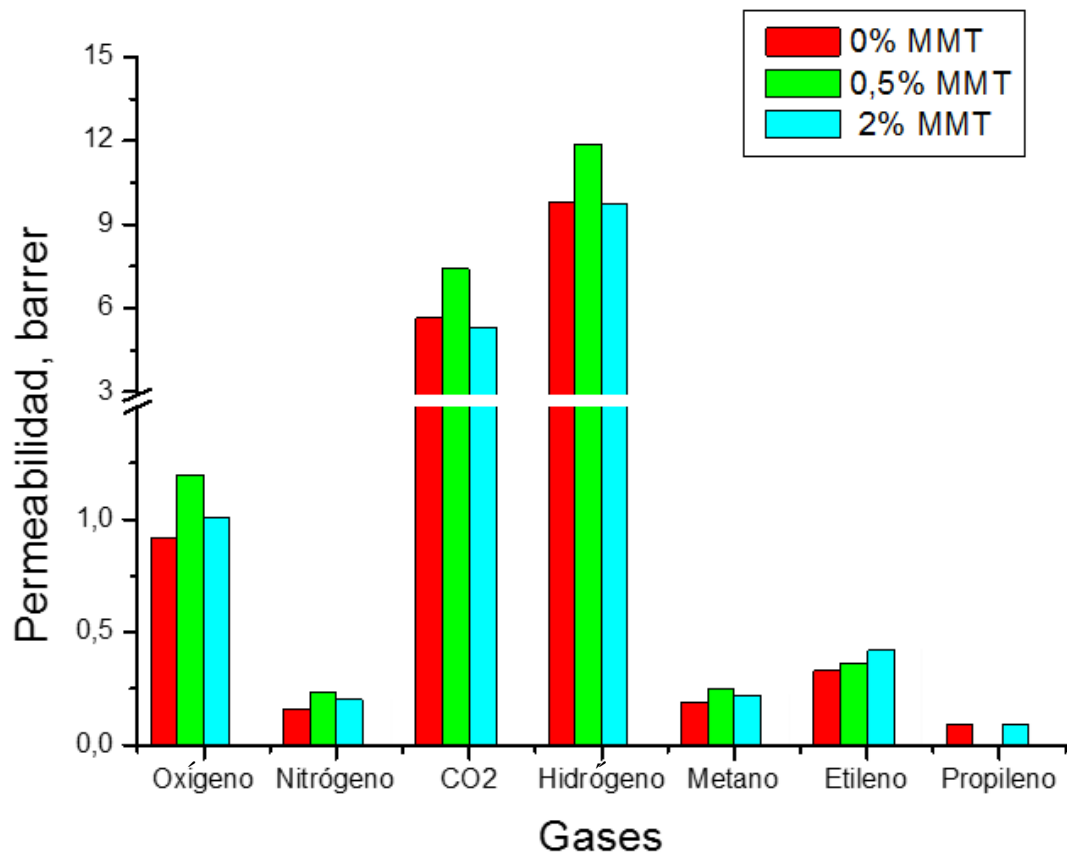
Tabla 40. Valores de los coeficientes de permeabilidad ( $P$ ), difusión ( $D$ ) y solubilidad ( $S$ ) obtenidos a 30°C para la membrana **P-CIPhNDI** y los correspondientes nanocompuestos con cargas de montmorillonita (0.5, 1.0 y 2.0%).

Polímero	% de carga OMMT	gas	$P$ (Barrers)	$D \times 10^8$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	$S \times 10^3$ ( $\text{cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^3\text{cmHg})$ )
 <b>P-CIPhNDI</b>	0	H <sub>2</sub>	9.78	133.98	0.73
		N <sub>2</sub>	0.16	0.46	3.50
		O <sub>2</sub>	0.92	1.89	4.89
		CO <sub>2</sub>	5.66	0.44	128.15
		CH <sub>4</sub>	0.19	0.11	17.89
		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.33	0.0262	124.77
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.090	0.00735	121.84
<b>P-CIPhNDI(0.5)</b>	0.5	H <sub>2</sub>	10.88	163.10	0.69
		N <sub>2</sub>	0.20	0.60	3.34
		O <sub>2</sub>	1.20	2.77	4.34
		CO <sub>2</sub>	7.30	0.61	115.91
		CH <sub>4</sub>	0.25	0.18	11.92
		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.36	0.0581	61.51
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	--	--	--
<b>P-CIPhNDI(2.0)</b>	2	H <sub>2</sub>	9.74	68.08	1.43
		N <sub>2</sub>	0.20	0.42	4.70
		O <sub>2</sub>	1.01	1.60	6.30
		CO <sub>2</sub>	5.32	0.42	126.60
		CH <sub>4</sub>	0.22	0.12	17.86
		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.42	0.0389	106.74
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.088	0.0119	73.60

Consistentemente con las tendencias mostradas para el caso de la tabla 39, los resultados de la tabla 40 muestran tendencias generalizadas en los coeficientes de transporte de gases en sus membranas, sin importar el porcentaje de carga de arcilla, la tendencia en la permeabilidad  $P$  tiene el siguiente orden:  $P(\text{H}_2) > P(\text{CO}_2) > P(\text{O}_2) > P(\text{C}_2\text{H}_4) > P(\text{CH}_4) > P(\text{N}_2) > P(\text{C}_3\text{H}_6)$ , de la misma manera el coeficiente de difusión decrece en el orden:  $D(\text{H}_2) > D(\text{O}_2) > D(\text{N}_2) > D(\text{CO}_2) > D(\text{CH}_4) > D(\text{C}_2\text{H}_4) > D(\text{C}_3\text{H}_6)$ .

En particular, el polímero padre **P-CIPhNDI** presenta una difusión muy baja al etileno y al propileno, por lo cual, no es de extrañar que este último gas no sea observable en algunos nanocompuestos, (0.5% y 1%) sin embargo, en la membrana con 2% de arcilla se logra observar

la permeación de dicho gas, lo cual puede ser atribuido a la distribución de la arcilla en la matriz polimérica.



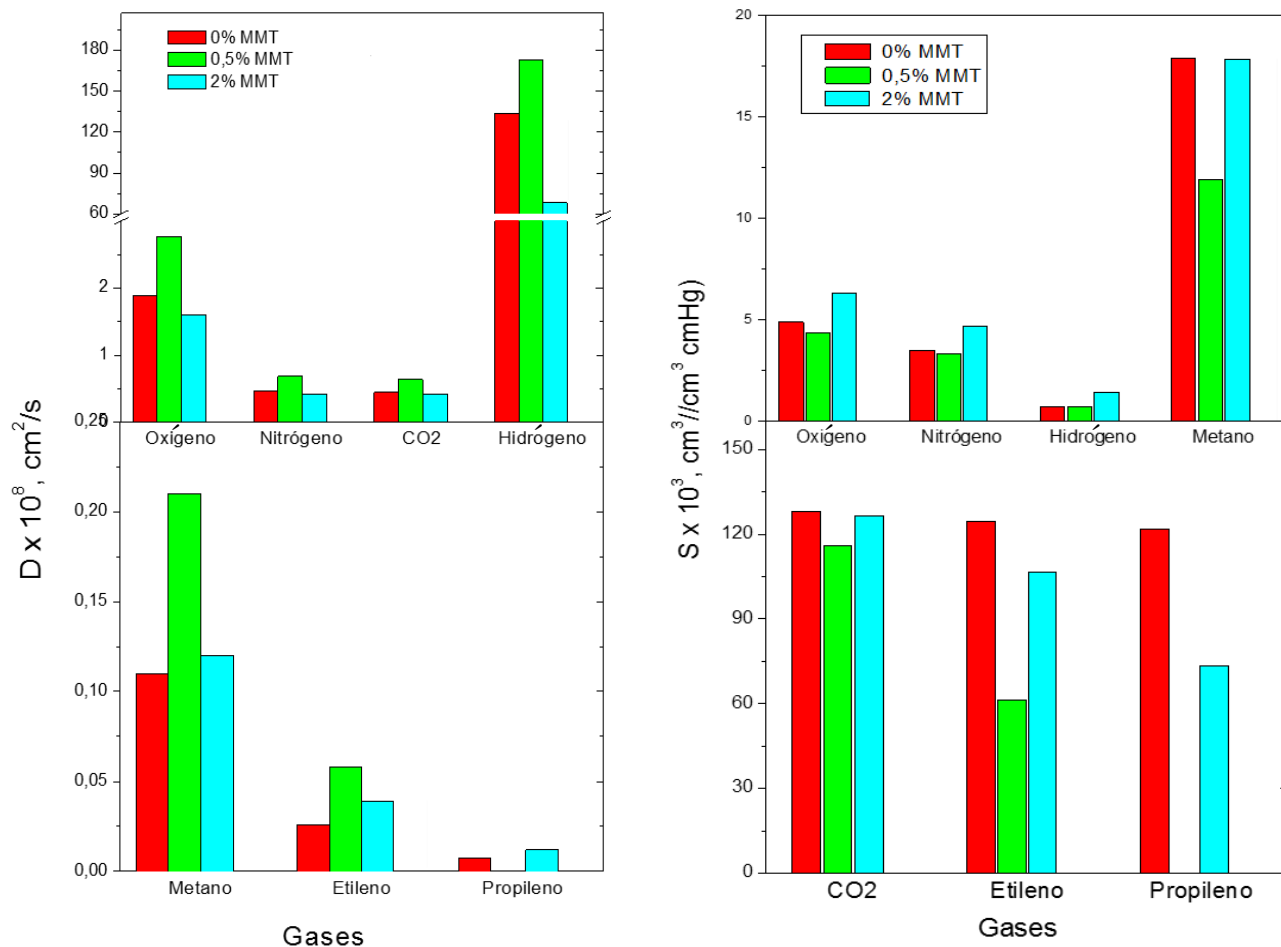
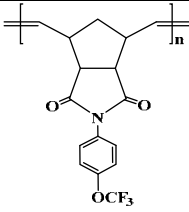


Fig. 73. Comparación de las propiedades de transporte de los nanocompuestos poliméricos **P-CIPhNDI(0.5)** y **P-CIPhNDI(2.0)** frente al polímero padre **P-CIPhNDI**.

En este caso solo se pudieron obtener datos correspondientes a los nanocompuestos **P-CIPhNDI(0.5)** y **P-CIPhNDI(2.0)** de arcilla, en estas también se observa un incremento generalizado en la permeabilidad poniendo de manifiesto la posibilidad de que el material presente una mezcla de dispersiones entre intercalada y exfoliada.

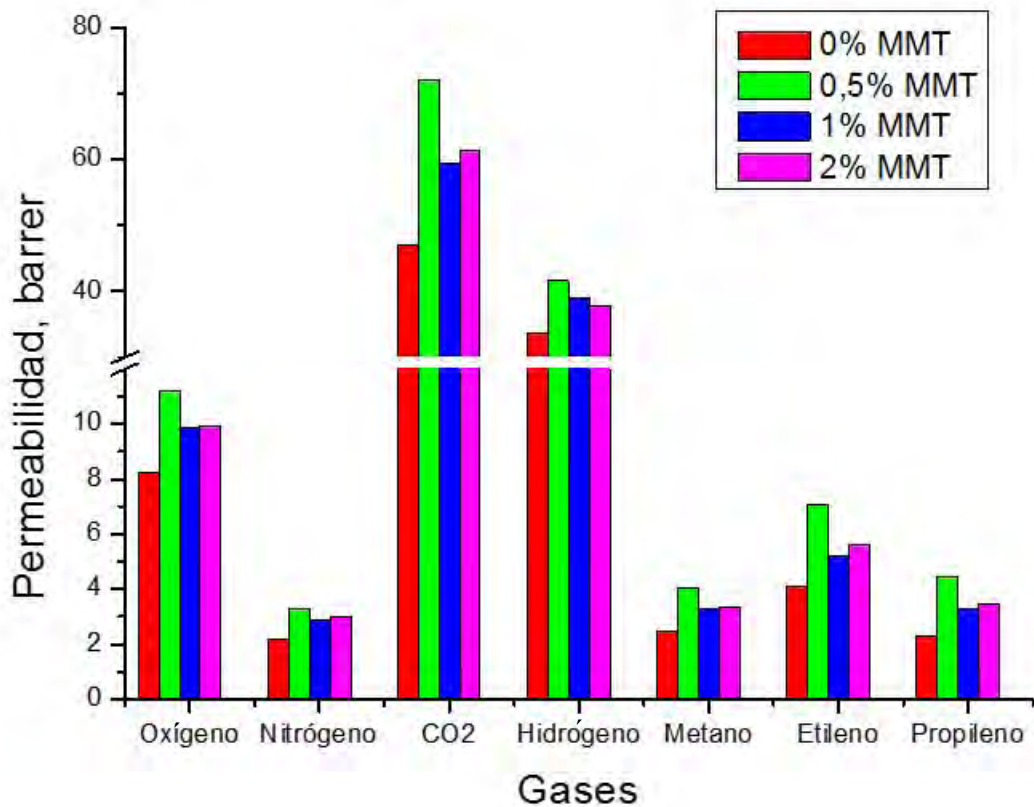
Tabla 41. Valores de los coeficientes de permeabilidad ( $P$ ), difusión ( $D$ ) y solubilidad ( $S$ ) obtenidos a 30°C para la membrana **P-TFMOPhNDI** y los correspondientes nanocompuestos con cargas de montmorillonita (0.5, 1.0 y 2.0%).

Polímero	% de carga OMMT	gas	$P$ (Barrers)	$D \times 10^8$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	$S \times 10^3$ ( $\text{cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^3\text{cmHg})$ )
 <b>P-TFMOPhNDI</b>	0	H <sub>2</sub>	33.6	255.71	1.31
		N <sub>2</sub>	2.18	7.18	3.04
		O <sub>2</sub>	8.19	16.79	4.89
		CO <sub>2</sub>	46.91	5.47	85.80
		CH <sub>4</sub>	2.49	2.11	11.78
		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4.08	0.55	73.65
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	2.29	0.18	128.90
<b>P-TFMOPhNDI(0.5)</b>	0.5	H <sub>2</sub>	41.60	338.63	1.23
		N <sub>2</sub>	3.29	10.08	3.26
		O <sub>2</sub>	11.21	21.81	5.14
		CO <sub>2</sub>	72.11	7.37	97.80
		CH <sub>4</sub>	4.07	3.34	12.18
		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	7.09	1.00	71.19
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	4.46	0.28	159.20
<b>P-TFMOPhNDI(1.0)</b>	1	H <sub>2</sub>	40.01	364.17	1.10
		N <sub>2</sub>	2.99	8.38	3.57
		O <sub>2</sub>	10.31	18.50	5.57
		CO <sub>2</sub>	68.30	6.41	106.49
		CH <sub>4</sub>	3.60	2.61	13.80
		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	6.29	0.85	74.04
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	3.90	0.23	170.50
<b>P-TFMOPhNDI(2.0)</b>	2	H <sub>2</sub>	37.87	301.20	1.26
		N <sub>2</sub>	2.97	8.70	3.41
		O <sub>2</sub>	9.90	16.72	5.92
		CO <sub>2</sub>	61.25	5.73	106.95
		CH <sub>4</sub>	3.34	2.35	14.23
		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	5.64	0.69	81.50
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	3.44	0.18	188.44

De la tabla anterior se observa la tendencia característica en el coeficiente de permeabilidad el cual disminuye como:  $P(\text{CO}_2) > P(\text{H}_2) > P(\text{O}_2) > P(\text{C}_2\text{H}_4) > P(\text{CH}_4) > P(\text{N}_2) > P(\text{C}_3\text{H}_6)$ , y la difusión por otro lado decrece de la siguiente manera:  $D(\text{H}_2) > D(\text{O}_2) > D(\text{N}_2) > D(\text{CO}_2) > D(\text{CH}_4) > D(\text{C}_2\text{H}_4) > D(\text{C}_3\text{H}_6)$ . El aumento en las magnitudes de estos coeficientes cuando se comparan con

sus respectivos análogos **P-FPhNDI** y **P-CIPhNDI** (incluyendo sus respectivos nanocompuesto poliméricos) se debe en gran medida por la voluminosidad del grupo  $\text{OCF}_3$  el cual aumenta el volumen libre y con ello la permeabilidad.

Los nanocompuestos **P-TFMOPhNDI(0.5)**, **P-TFMOPhNDI(1.0)** y **P-TFMOPhNDI(1.0)** presentan valores de permeabilidad superiores en comparación del polímero **P-TFMOPhNDI** sin modificar tal como sucede en el caso de los nanocompuestos a base de **P-FPhNDI**. Este aumento en la permeabilidad está asociado a regiones con cúmulos de arcilla intercaladas donde la interacción polímero arcilla es esencialmente débil. La figura 74 muestra gráficamente el comportamiento en cada gas de los nanocompuestos poliméricos frente al polímero padre.





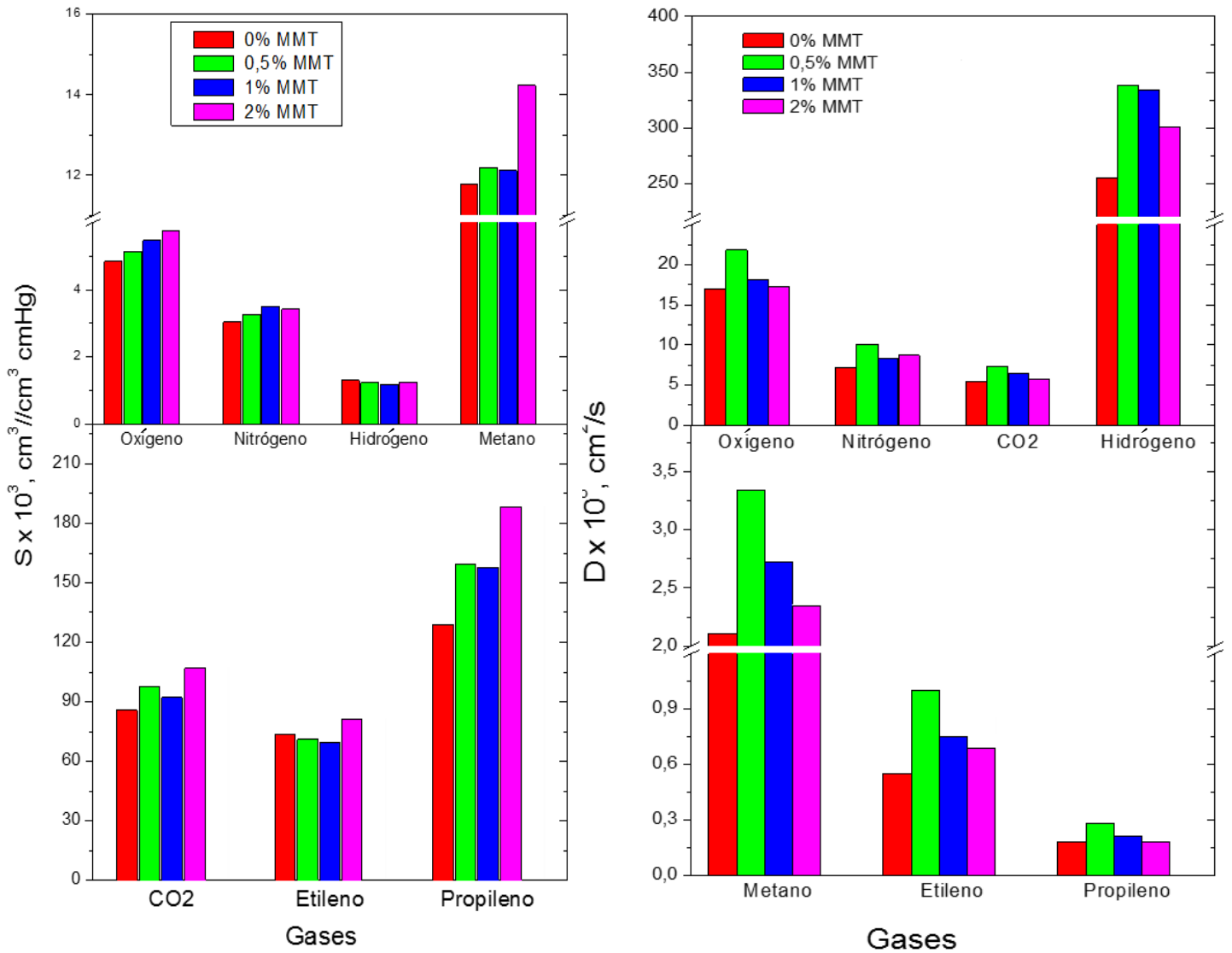


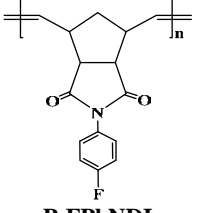
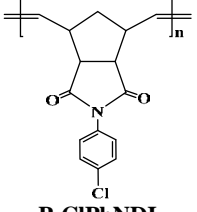
Fig. 74. Comparación de las propiedades de transporte de los nanocompuestos poliméricos **P-TFMOPhNDI(0.5)**, **P-TFMOPhNDI(1.0)**, **P-TFMOPhNDI(2.0)** frente al polímero padre **P-TFMOPhNDI**

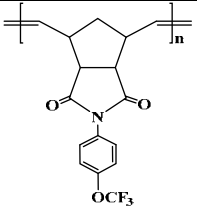
De manera global los valores de los coeficientes de transporte de gases sugieren que las muestras procesadas presentan una mezcla en cuanto a su distribución, es decir hay se presume que pueden

existir tanto zonas exfoliadas como intercaladas las cuales fácilmente pueden llegar a formar dominios en donde las interacciones entre las laminillas pueden generar espacios más grandes entre cadenas con lo que se aumenta la permeabilidad. Inclusive si estos dominios llegaran a ser más grandes se podría presumir una difusión del tipo Knudsen<sup>[307]</sup>.

Las permeoselectividades de los nanocompuestos poliméricos se muestran en la tabla 42.

Tabla 42. Valores de permeoselectividades en las membranas **P-FPhNDI**, **P-CIPhNDI** y **P-TFMOPhNDI** y sus correspondientes nanocompuestos poliméricos con cargas de 0.5, 1.0 y 2.0% de montmorillonita para diferentes pares de gases.

<i>Polímero</i>	$\alpha_{O_2/N_2}$	$\alpha_{CO_2/CH_4}$	$\alpha_{C_2H_4/C_3H_6}$	$\alpha_{H_2/CH_4}$	$\alpha_{H_2/C_2H_4}$	$\alpha_{H_2/C_3H_6}$
 <p><b>P-FPhNDI</b></p>	5.1	28.1	3.1	43.1	29.4	92.7
<b>P-FPhNDI(0.5)</b>	5.1	27.5	3.6	43.1	30.2	109.8
<b>P-FPhNDI(1.0)</b>	1.49	6.90	3.2	10.23	14.63	46.93
<b>P-FPhNDI(2.0)</b>	4.82	28.6	3.5	42.8	28.8	102.1
 <p><b>P-CIPhNDI</b></p>	5.7	29.8	3.7	51.5	29.6	108.7
<b>P-CIPhNDI(0.5)</b>	5.2	29.6	--	47.52	33.0	--
<b>P-CIPhNDI(2.0)</b>	5.0	24.2	4.7	44.2	23.1	110.6

 <p><b>P-TFMOPhNDI</b></p>	3.7	18.8	1.78	13.5	8.2	14.7
<b>P-TFMOPhNDI(0.5)</b>	3.4	17.7	1.6	10.2	5.8	9.3
<b>P-TFMOPhNDI(1.0)</b>	3.5	18.0	1.5	11.5	7.2	11.6
<b>P-TFMOPhNDI(2.0)</b>	3.3	18.3	1.6	11.3	6.7	11.0

De los valores de selectividad calculados para los nanocompuestos derivados del polímero **P-FPhNDI** se puede observar una disminución generalizada en la selectividad, producto del aumento en la permeabilidad. Sin embargo, la membrana nanoestructurada con carga de 0.5% (**P-FPhNDI(0.5)**) de arcilla posee el mejor rendimiento frente a la separación del hidrogeno de otro hidrocarburos como el etileno y propileno. Los nanocompuesto clorados **P-CIPhNDI(0.5)** y **P-CIPhNDI(2.0)** presentan menores selectividades, sin embargo el nanocompuesto con 2 % de arcilla muestra presenta un mejor desempeño al separar hidrogeno de propileno. Finalmente, los nanocompuestos **P-TFMOPhNDI(0.5)**, **P-TFMOPhNDI(1.0)** y **P-TFMOPhNDI(2.0)** presentan valores muy similares entre ellos, mismos que en magnitud son más bajos comparados con los obtenidos provenientes del polímero padre (**P-TFMOPhNDI**). Así, al igual que los nanocompuestos derivados de los polímeros **P-FPhNDI** y **P-CIPhNDI** la disminución en la selectividad es atribuido al incremento de la permeabilidad en las membranas procesadas.

Los resultados de la caracterización de permeabilidad de gases en los nanocompuestos estudiados sugieren que la exfoliación de la arcilla dentro de la matriz polimérica no es del todo completa como lo supone el incremento en la permeabilidad. Ya que diversos reportes indican que cuando se obtiene una exfoliación total dicha propiedad baja y con ello aumenta la propiedad barrera del sistema<sup>[308]</sup>. Como lo demuestra la caracterización mediante rayos X, pruebas mecánicas y propiedades térmicas mostradas en las secciones anteriores de este reporte. Los productos

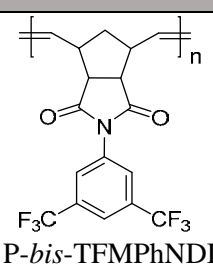
obtenidos poseen cierto grado de exfoliación ya que en todos los casos en ninguna formulación se observó difracciones provenientes de la arcilla en rayos X ni detrimento alguno en los ensayos de tensión ni en la estabilidad térmica. Por el contrario, todas ellas se vieron incrementadas, lo que se traduce en una buena incorporación de la arcilla dentro de la matriz de polímero. Por lo tanto, la información derivada de la caracterización fisicoquímica aunada con la caracterización de transporte de gases en estas membranas nanoestructuradas apuntan que dentro de dichas membranas existen diversas regiones en donde la arcilla se encuentra exfoliada y otras en donde solo esta intercalada como lo indica el aumento en la permeabilidad.

#### *NANOCOMPUESTOS POLIMERICOS DERIVADOS DEL POLIMERO P-bis-TFMPHNDI*

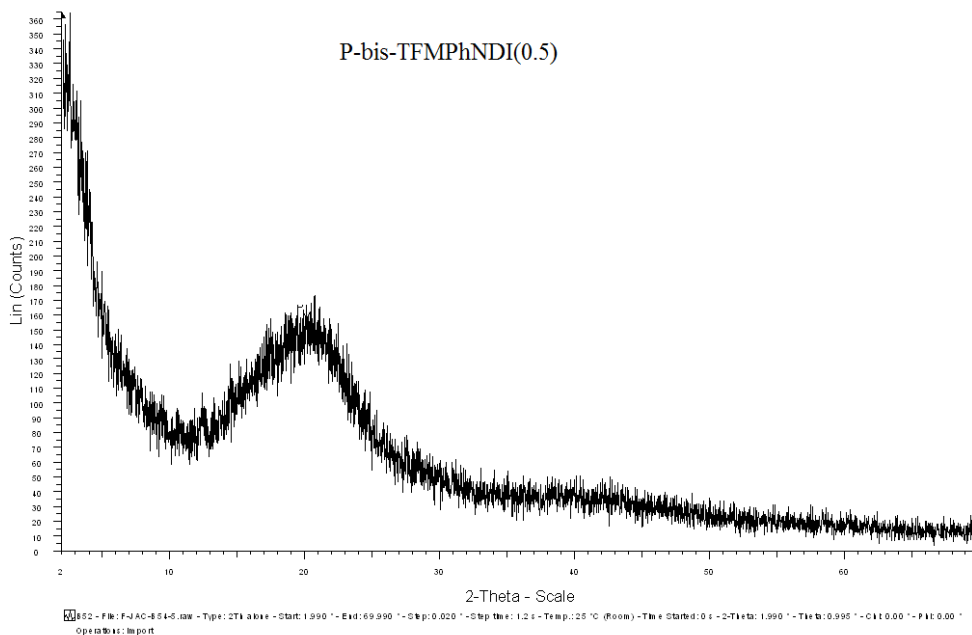
Con la finalidad de corroborar los datos de permeabilidad se realizó la síntesis de una familia de nanocompuestos poliméricos a base del polímero **P-bis-TFMPHNDI**, para ello se siguió la misma ruta sintética utilizada en los anteriores nanocompuestos a base de los polímeros **P-FPhNDI**, **P-CIPhNDI** y **P-TFMOPhNDI**, solo que en este caso se lavó tres veces la mezcla de arcilla/catalizador una vez terminado el periodo de hinchamiento; esta modificación se realizó bajo la especulación de que algunas moléculas de catalizador pudieran no estar incorporadas del todo en la arcilla y en consecuencia dificultar la posterior exfoliación en las polimerizaciones *in situ*, razón por la cual se obtienen mezclas entre intercalado y exfoliado. <sup>[253]</sup> trabajos reportados por Dubois <sup>[253,308]</sup> mostraron que el aumento en las propiedades mecánicas de los compuestos intercalados / exfoliados son bastante similares, es por ello que los valores de permeación de gases pueden ser usados como un posible indicador del contenido de arcilla exfoliada ya que en este ultimo las interacciones en la interfase son más fuertes y recordando que las laminillas se consideran impermeables al paso de los gases por su naturaleza cristalina, se puede decir que la disminución del valor del coeficiente de permeabilidad de gases en estas membranas compuestas indica un mayor grado de exfoliación.

Las caracterizaciones mediante los ensayos de tensión dieron como resultado los datos de la tabla 43.

Tabla 43 propiedades físicas de los nanocompuestos poliméricos **P-bis-TFMPPhNDI(0.5)**, **P-bis-TFMPPhNDI(1.0)** y **P-bis-TFMPPhNDI(2.0)**

<i>Polímero</i>	<i>T<sub>g</sub></i> (°C)	<i>T<sub>d</sub></i> (°C)	<i>E</i> (MPa)	<i>σ</i> (MPa)	
 <p>P-bis-TFMPPhNDI</p>	Puro	168.12	393.11	1490	48.0
	P-bis-TFMPPhNDI(0.5)	197.45	398.10	1819	49.10
	P-bis-TFMPPhNDI(1.0)	198.57	398.40	1933	50.12
	P-bis-TFMPPhNDI(2.0)	199.44	400.89	1981	51.37

Los resultados de la caracterización termomecánica muestran aumentos tanto en la temperatura de transición vítrea como en la temperatura de descomposición, así como en el módulo de Young, estos aumentos se correlacionan con el contenido en la arcilla a medida que este aumenta también lo hacen las propiedades mencionadas. Los aumentos mostrados en la tabla indica la formación exitosa de los nanocompuesto poliméricos.



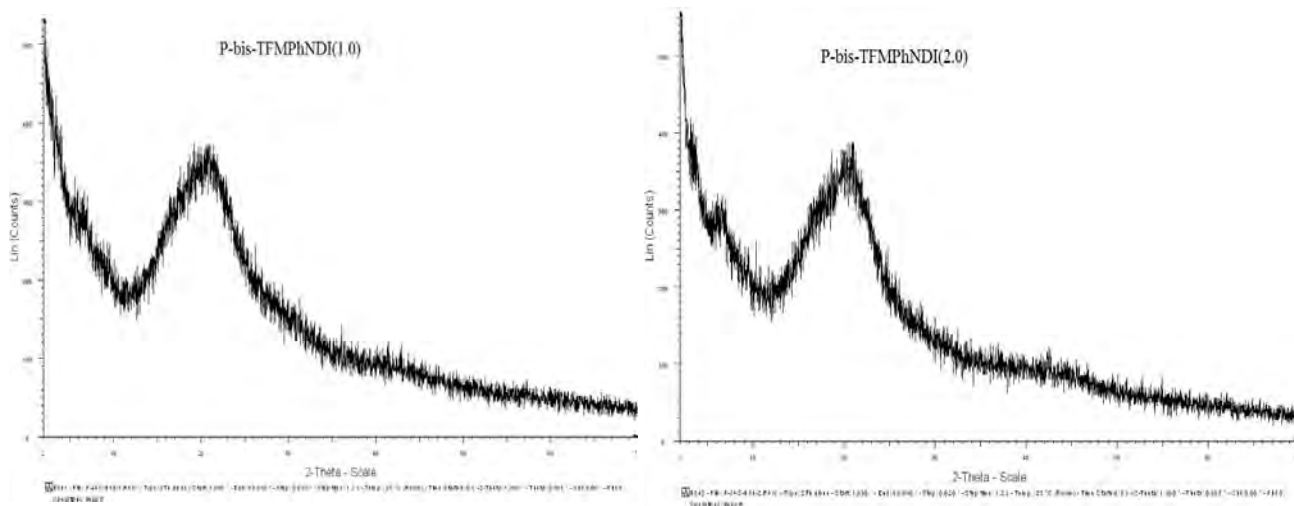
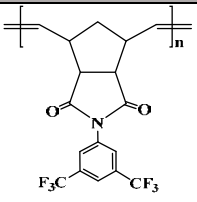


Fig. 75. Difractogramas correspondientes a los nanocompuestos poliméricos **P-bis-TFMPPhNDI(0.5)**, **P-bis-TFMPPhNDI(1.0)** y **P-bis-TFMPPhNDI(2.0)** correspondientes a los porcentajes de carga 0.5, 1.0 y 2.0 % de montmorillonita.

La caracterización por rayos X de los polímeros nanoestructurados no muestran ninguna señal asociada a la montmorillonita, en todos los porcentajes solo se observa el carácter amorfo de la matriz polimérica.

Tabla 44 Coeficientes de permeabilidad ( $P$ ), difusión ( $D$ ) y solubilidad aparente ( $S$ ) determinados a 30 °C correspondientes a los nanocompuestos **P-bis-TFMPPhNDI(0.5)**, **P-bis-TFMPPhNDI(1.0)** y **P-bis-TFMPPhNDI(2.0)**

<b>Polímero</b>	<b>% de carga OMMT</b>	<b>gas</b>	<b><math>P</math> (Barrers)</b>	<b><math>D \times 10^8</math> (<math>cm^2/s</math>)</b>	<b><math>S \times 10^3</math> (<math>cm^3(STP)/(cm^3cmHg)</math>)</b>
 <b>P-bis-TFMPPhNDI</b>	0	H <sub>2</sub>	57.41	351.54	1.63
		N <sub>2</sub>	4.20	8.27	5.08
		O <sub>2</sub>	13.53	18.66	7.24
		CO <sub>2</sub>	67.26	4.81	139.71
		CH <sub>4</sub>	4.28	3.29	13.03
		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	6.91	0.74	93.02
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	3.79	0.16	239.59
		<b>P-bis-TFMPPhNDI(1.0)</b>	0.5	H <sub>2</sub>	52.63
N <sub>2</sub>	3.16			6.07	5.21
O <sub>2</sub>	11.84			17.36	6.82
CO <sub>2</sub>	58.95			4.35	135.49
CH <sub>4</sub>	3.15			1.74	18.08
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	5.30			0.54	98.06
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	2.61			0.16	161.37
<b>P-bis-TFMPPhNDI(1.0)</b>	1	H <sub>2</sub>	49.65	376.54	1.48
		N <sub>2</sub>	2.77	5.77	4.80
		O <sub>2</sub>	10.97	15.62	7.03
		CO <sub>2</sub>	54.23	4.39	123.48
		CH <sub>4</sub>	2.81	1.72	16.35
		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4.79	0.53	98.06
		C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	2.38	0.15	163.12
<b>P-bis-TFMPPhNDI(2.0)</b>	2	H <sub>2</sub>	39.39	236.97	1.66
		N <sub>2</sub>	2.12	4.67	4.53
		O <sub>2</sub>	8.21	13.05	6.29
		CO <sub>2</sub>	37.84	3.20	118.33
		CH <sub>4</sub>	1.98	1.29	15.41
		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3.18	0.38	83.24
		C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	1.55	0.12	133.99

Las propiedades de transporte para estos nanocompuestos poliméricos se muestran en la tabla anterior, de ella se observa que, tanto para el coeficiente de permeabilidad como para el coeficiente de difusión, las magnitudes de estos disminuyen conforme se aumenta el contenido de arcilla, lo cual indica que en estos nanocompuestos el grado de exfoliación es muy alto. Existen diversos

trabajos científicos donde se reporta que la disminución generalizada de permeabilidad está relacionada con un mayor grado de exfoliación <sup>[230]</sup>. Ya que cuando la arcilla se presenta en este estado, sus laminillas presentan un aspecto dimensional más grande y la interacción polímero-arcilla es más alta, todo esto aunado al hecho de que dichas laminas se consideran de naturaleza cristalina y por lo tanto impermeable al gas difundido, estos hechos dificultan el paso del gas al interior de la membrana mejorando las propiedades barrera del material nanocompuesto. Para explicar este efecto Nielsen <sup>[309-311]</sup> propuso el denominado “camino tortuoso” en donde se propone que la difusión de las moléculas de gas se ve afectada por las láminas de arcilla las cuales deben ser rodeadas por las moléculas del gas penetrante reduciendo la difusión a través de la matriz polimérica. además de la solubilidad aparente también se ve disminuida por la interacción polímero-arcilla. la figura 76 esquematiza el camino tortuoso.

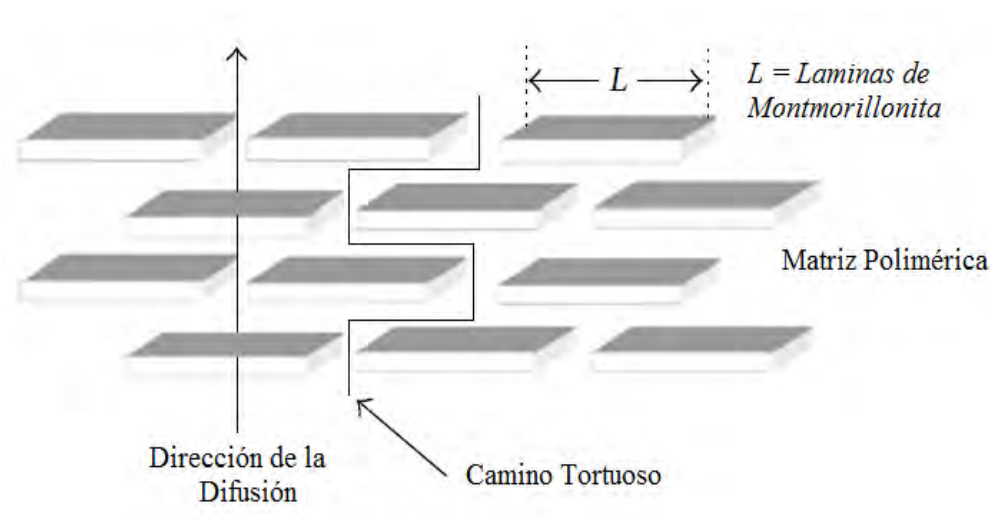
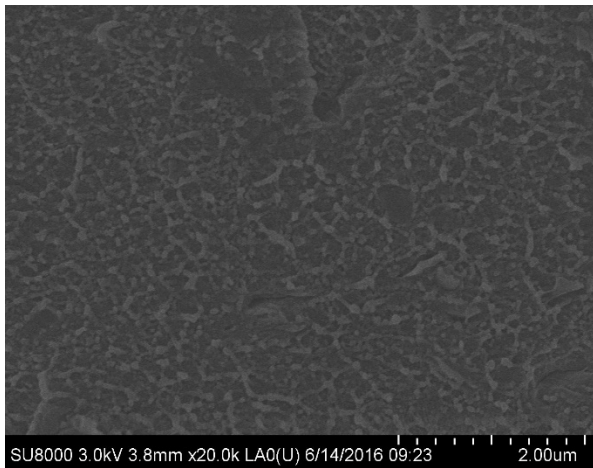
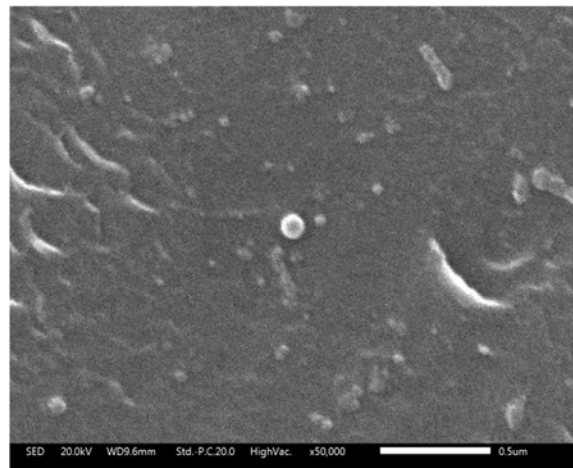


Fig. 76 Representación del camino tortuoso

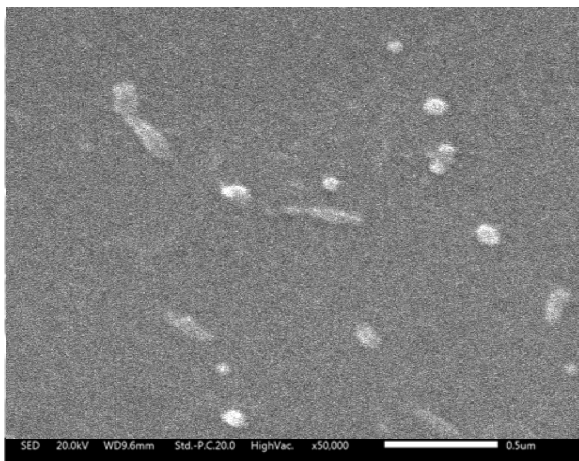




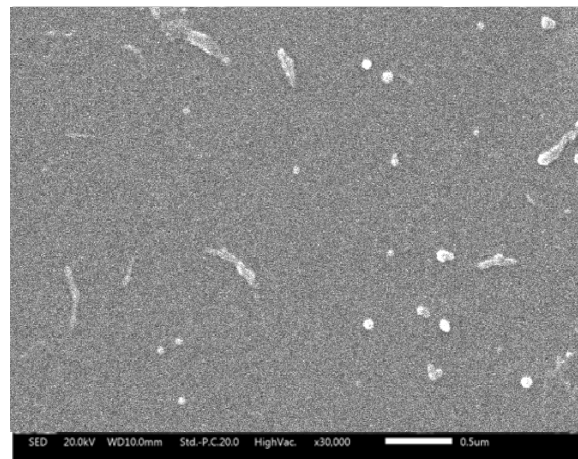
**P-bis-TFMPPhNDI**



**P-bis-TFMPPhNDI(0.5)**



**P-bis-TFMPPhNDI(1.0)**



**P-bis-TFMPPhNDI(2.0)**

Fig. 77. Microscopia electrónica de barrido (SEM) del polímero **P-bis-TFMPPhNDI** y sus correspondientes nanocompuestos poliméricos con 0.5%, 1% y 2% de carga de la arcilla montmorillonita.

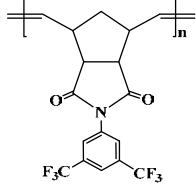
Las microscopias mostradas en la figura 77 exhiben el cambio en la morfología de la matriz poliméricas. En las imágenes correspondientes a los nanocompuestos **P-bis-TFMPPhNDI(0.5)**, **P-bis-TFMPPhNDI(1.0)** y **P-bis-TFMPPhNDI(2.0)** se puede observar la formación de dos fases: una continua correspondiente a la matriz polimérica y otra dispersa asociada a la montmorillonita. La dispersión de la arcilla (gris claro) dentro de la matriz polimérica observada en las micrografías sugiere que las láminas de la arcilla no presentan agrupaciones o cúmulos significativos, esto comprueba un alto grado de exfoliación de la arcilla lo cual permite al mismo tiempo el aumento en las propiedades físicas y la disminución en la permeabilidad de diversos gases.

Comparando los resultados de permeabilidad de gases de los nanocompuestos derivados del polímero **P-bis-TFMPPhNDI** frente a aquellos obtenidos de los polímeros **P-FPhNDI**, **P-CIPhNDI** y **P-TFMOPhNDI** se observa que, en todos los casos, hay una disminución notable de permeabilidad para todos los gases estudiados. Incluso, dichos coeficientes disminuyen aún más con la adición sucesiva de arcilla. De los gases estudiados, el que muestra la mayor disminución en el coeficiente de permeabilidad es el propileno, presentando disminuciones del 31% para la membrana **P-bis-TFMPPhNDI(0.5)**, del 37% para la membrana **P-bis-TFMPPhNDI(1.0)** y un 60% para la membrana **P-bis-TFMPPhNDI(2.0)** de mayor contenido de arcilla, gases como el nitrógeno, metano y etileno mostraron disminuciones de 33%, 26% y 23%, para el menor porcentaje de carga (membrana **P-bis-TFMPPhNDI(0.5)**), mientras que para el porcentaje intermedio (membrana **P-bis-TFMPPhNDI(1.0)**) se obtuvieron disminuciones del 35% para N<sub>2</sub>, 34% para CH<sub>4</sub> y 30% para C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Para la membrana con 2% de carga de arcilla (membrana **P-bis-TFMPPhNDI(2.0)**) se obtuvo un 50% de disminución para el N<sub>2</sub>, 53% para el CH<sub>4</sub> y 54% para el C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. En todos los casos el mayor detrimento obtenido correspondido al 2% de contenido de arcilla, lo cual, aunado a diámetros de mayor tamaño presentes en estos gases, permitieron obtener hasta un 60% de incremento en las propiedades barrera en dicha membrana, estos resultados son comparables con los encontrados por Cui, Kumar y colaboradores, <sup>[307]</sup> lo cuales reportan disminuciones del 68% para membranas de poliimidas y caprolactonas con un 3% de contenido de montmorillonita exfoliada. Si bien, existen varios estudios de matrices poliméricas reforzadas con este tipo particular de arcilla, también es importante hacer notar que en el caso de las polinorbornen

dicarboximidadas no existe a la fecha estudios de permeabilidad en membranas reforzadas con montmorillonita modificada, por lo que la información obtenida en esta investigación resulta de gran importancia en el campo de la separación de gases a través de membranas.

Por otro lado, se verifico que después de modificar el método de obtención se puede obtener un mayor grado de exfoliación de la arcilla dentro de la matriz polimérica, ya que los lavados realizados al sistema arcilla-catalizador antes de agregar el monómero, permitieron remover partículas de catalizador que no pudieron alojarse dentro del espacio interlaminal de la arcilla, esto reduce considerablemente la posibilidad de obtener materiales intercalados al mismo tiempo que aumenta la posibilidad de conseguir una mayor exfoliación dentro de la matriz polimérica ya que se asegura el aumento o distorsión del espacio interlaminal a medida que avanza el proceso de polimerización, esto en consecuencia reduce la permeabilidad de gases a través de sus membranas ya que la difusión de los gases es más difícil debido a la aparición del denominado “camino tortuoso”. La tabla 45 muestra las selectividades para diferentes pares de gases a 30 °C.

Tabla 45. Valores de permeoselectividades en la membrana **P-bis-TFMPPhNDI** y sus correspondientes nanocompuestos poliméricos con cargas de 0.5, 1.0 y 2.0% de montmorillonita para diferentes pares de gases.

<i>Polímero</i>	$\alpha_{O_2/N_2}$	$\alpha_{CO_2/CH_4}$	$\alpha_{C_2H_4/C_3H_6}$	$\alpha_{H_2/CH_4}$	$\alpha_{H_2/C_2H_4}$	$\alpha_{H_2/C_3H_6}$
 <p><b>P-bis-TFMPPhNDI</b></p>	3.22	15.71	1.82	13.41	8.27	15.14
<b>P-bis-TFMPPhNDI(1.0)</b>	3.74	18.71	2.03	16.70	9.93	20.16
<b>P-bis-TFMPPhNDI(1.0)</b>	3.96	19.29	2.08	17.66	10.36	20.86
<b>P-bis-TFMPPhNDI(2.0)</b>	3.87	19.11	2.05	19.89	12.38	25.41

De la tabla anterior se observa que las selectividades presentan como tendencia general un aumento en función del contenido de arcilla. la membrana **P-bis-TFMPPhNDI(2.0)** es la más selectiva del grupo ya que su rendimiento al separar el hidrogeno de los gases condensables ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  y  $\text{C}_3\text{H}_6$ ) se eleva hasta un 170%, lo cual resulta muy interesante ya que recordemos que estas membranas al presentar una mayor resistencia termomecánica, podrían en principio resistir aún más, los ambientes corrosivos presentes en escenarios industriales, tales como la refinación de petróleo, con la ventaja de incrementar su selectividad hacia gases estratégicos como el hidrogeno, lo cual daría una plusvalía mayor a estas membranas al analizar su costo-beneficio.

Se sabe que el desempeño del transporte de gases a través de membranas hechas a partir de nanocompuestos poliméricos está determinado por tres factores<sup>[307-308]</sup>: la naturaleza del material de refuerzo, las propiedades de transporte de la matriz polimérica y la naturaleza de la dispersión del material de refuerzo dentro de la matriz. De ellas, esta última variable representa un mayor peso en los nanocompuestos obtenidos en esta investigación, ya que se demostró que para este tipo de compuestos se pudo cambiar la dispersión de la arcilla (de una mayoritariamente intercalada a otra mayoritariamente exfoliada) y con ello la permeabilidad hacia los gases estudiados, este hecho supone un mayor control es sus propiedades barrera sin detrimento en sus propiedades termomecánicas, lo cual aumenta de manera importante el campo de aplicación para estos nanocompuestos.

## CAPITULO V.

### CONCLUSIONES.

Con el presente estudio fue posible concluir que:

- Se obtuvieron materiales poliméricos a base de polinorbornendicarboximidas de los monómeros correspondientes *N*-bromofenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida (**BrPhNI**), *N*-2,4-dibromofenil-*endo-exo*-norbornen-5,6-dicarboximida (**DBrPhNDI**), *N*-clorofenil-*endo-exo*-norbornen-5,6-dicarboximida (**CIPhNDI**), *N*-3,5-diclorofenil-*endo-exo*-norbornen-5,6-dicarboximida (**DCIPhNDI**), *N*-fluorofenil-*endo-exo*-norbornen-5,6-dicarboximida (**FPhNDI**), *N*-2,4,6-trifluorofenil-*endo-exo*-norbornen-5,6-dicarboximida (**TFPhNDI**), *N*-trifluorometoxifenil-*endo-exo*-norbornen-5,6-dicarboximida (**TFOPhNDI**), *N*-2-trifluorometilfenil-*endo-exo*-norbornen-5,6-dicarboximida (**orto-TFMPPhNDI**), *N*-3-trifluorometilfenil-*endo-exo*-norbornen-5,6-dicarboximida (**meta-TFMPPhNDI**) y *N*-3-trifluorometilfenil-*endo-exo*-norbornen-5,6-dicarboximida (**para-TFMPPhNDI**) vía metátesis por apertura de anillo (ROMP) utilizando catalizadores de alquilideno y vinilideno de los cuales se obtuvieron pesos moleculares *M<sub>n</sub>*, en el intervalo de  $3 \times 10^5$  a  $2.5 \times 10^5$  y polidispersidades de entre 1.05 a 1.25 (utilizando poliestireno como referencia).
- Se realizó un estudio comparativo entre los catalizadores comerciales de alquilideno de rutenio: (1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno)dicloro (fenilmetileno)(triciclohexilfosfin) rutenio (IV) (catalizador **I**), bis(triciclohexilfosfina) bencilideno dicloruro de rutenio (IV) (catalizador **II**) con el catalizador de vinilideno de rutenio bis(triciclohexilfosfina)-*p*-fluorofenilvinilideno dicloruro de rutenio (**II**) (catalizador **III**) sintetizado en nuestro grupo de investigación; el cual generó pesos moleculares *M<sub>n</sub>* que van de  $2.5 \times 10^5$  a  $2.9 \times 10^5$  g/mol, lo cual representó una seria alternativa a los catalizadores comerciales, ya que estos valores de *M<sub>n</sub>* tienen el mismo orden que aquellos obtenidos con **I** y **II**.

- La modificación mediante la hidrogenación del polímero **P-bis-TFMPHNDI** se llevó a cabo de manera exitosa usando el catalizador de Wilkinson ( $\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3$ ) dando como resultado el polímero saturado **P-bis-HTFMPHNDI** el cual exhibe menor temperatura de transición vítrea,  $T_g$  ( $121\text{ }^\circ\text{C}$ ) y módulo de Young ( $1293\text{ MPa}$ ) pero mayor temperatura de descomposición  $T_d$  ( $472\text{ }^\circ\text{C}$ ).
- Se obtuvieron nanocompuestos poliméricos a partir de los polímeros **P-BrPhNDI**, **P-CIPhNDI**, **P-FPhNDI** y **P-TFMOPhNDI** usando los porcentajes 0.5, 1.0 y 2.0% de carga de la arcilla montmorillonita modificada con octadecilamina. Los pesos moleculares obtenidos se presentan en el intervalo de entre  $2.7 \times 10^5$  y  $3.0 \times 10^5$  g/mol. Adicionalmente, se observó que propiedades como la  $T_g$  y  $T_d$  y el módulo de Young (E), aumentan de magnitud a medida que se incrementa el porcentaje de montmorillonita dentro de las matrices poliméricas. Esto junto con la caracterización mediante rayos X y microscopía electrónica de barrido respaldan la hipótesis de que en dichos nanocompuestos la arcilla se encuentran en un estado exfoliado y o intercalado
- Se realizó un estudio de los coeficientes de transporte de las membranas poliméricas **P-BrPhNDI**, **P-CIPhNDI**, **P-DCIPhNDI**, **P-FPhNDI**, **P-TFMOPhNDI**, **P-orto-TFMPHNDI**, **P-meta-TFMPHNDI**, **P-para-TFMPHNDI** y **P-bis-TFMPHNDI**. Del cual se observó que las membranas con grupos fluorados tales como el  $\text{CF}_3$  y  $\text{OCF}_3$  contenidos en el anillo aromático, exhiban los valores más altos en el coeficiente de permeabilidad y difusión, debido al incremento en el volumen libre generado por estos grupos voluminosos. Para las membranas con grupos halogenados en su estructura **P-BrPhNDI**, **P-CIPhNDI** los valores de permeabilidad presentan magnitudes muy similares entre sí, lo que se traduce en capacidades de empaquetamiento de cadena comparables.
- Adicionalmente se realizó un estudio de permeabilidad de gases en las membranas **P-orto-TFMPHNDI**, **P-meta-TFMPHNDI**, **P-para-TFMPHNDI**, de estos estereoisómeros se encontró que las propiedades del polímero son influenciadas por la posición del grupo  $-\text{CF}_3$

en el anillo aromático debido principalmente a efectos estéricos. La sustitución en la posición *orto* incrementa las propiedades termomecánicas del polímero, por el contrario, si dicha sustitución se realiza en la posición *meta* se obtiene el efecto contrario. Por otro lado, al comparar las propiedades de transporte de gas de los polinorbornenos fluorados con las del polímero no sustituido **P-PhNDI** se observa que las membranas sustituidas con el grupo  $\text{CF}_3$  en las posiciones *orto* y *para* aumentan el coeficiente de permeabilidad a consecuencia del aumento tanto en el coeficiente de solubilidad como en el de difusión. En contraste, cuando la sustitución se lleva a cabo en la posición *meta* los valores de permeabilidad son muy similares a los del polímero **P-PhNDI** como consecuencia de la disminución del coeficiente de difusión debido a una menor fracción de volumen libre.

- La hidrogenación catalítica del polímero **P-bis-TFMPHNDI** provocó que propiedades, como la permeoselectividad del polímero resultante **P-bis-HTFMPHNDI** se incrementaran, mientras que los coeficientes de permeabilidad permanecen bajos, esto como consecuencia de la disminución tanto del coeficiente de solubilidad como el de difusión.
- El detrimento en el coeficiente de permeabilidad de las membranas de los nanocompuestos poliméricos **P-BrPhNDI**, **P-ClPhNDI**, **P-FPhNDI** y **P-TFMOPHNDI** en los porcentajes 0.5, 1.0 y 2.0 se atribuyeron a la presencia de una mezcla entre arcilla intercalada y exfoliada. Esto, aunque permitió un aumento en las propiedades térmicas y mecánicas de las membranas, también produjo un aumento en el coeficiente de permeabilidad lo cual es debido a la presencia de moléculas de catalizador no incorporado en los espacios interlaminales de la arcilla en el proceso de hinchamiento, esto dificulta la exfoliación de esta última dentro de la matriz polimérica lo cual favorece la intercalación.
- Los nanocompuestos poliméricos **P-bis-TFMPHNDI(0.5)**, **P-bis-TFMPHNDI(1.0)** y **P-bis-TFMPHNDI(2.0)** fueron obtenidos con una mayor proporción de exfoliación de la montmorillonita dentro de la matriz polimérica, prueba de ello fue el incremento en las propiedades barrera de sus membranas, disminuyendo la permeabilidad a medida que se

incrementa el porcentaje de carga, todo esto sin mostrar detrimento alguno en sus propiedades termomecánicas. Este hecho supone un gran control en la manipulación de la permeabilidad en estos materiales según sus aplicaciones.



## **CAPITULO VI.**

### **PERSPECTIVAS.**

Como consecuencia de este trabajo, queda abierta una nueva etapa de investigación que consistirá en:

- Comprobar la relación la exfoliación de la arcilla mediante la técnica de microscopía de transmisión de electrones para observar la dispersión de la arcilla en interior de la matriz polimérica y no solo en la superficie.
- Obtener las propiedades de transporte de gases de membranas de los nanocompuestos a base de los polímeros **P-BrPhNDI**, **P-CIPhNDI**, **P-FPhNDI** y **P-TFMOPhNDI** las cuales aún se encuentran en proceso.
- Probar el método modificado de obtención de nanocompuestos con alto grado de exfoliación en nuevos polímeros por ROMP y por condensación con el fin de obtener nanocompuestos competitivos con los polímeros comerciales actualmente.

## REFERENCIAS:

1. Ivin, K. J.; Mol, J. C. *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*; Academic Press: California, **1997**, capítulos 1, 15, 16 y 17.
2. Banks, R. L.; Bailey, G. C. *Ind. Chem. Prod. Res. Dev.* **1964**, 3, 170.
3. Brzezinska, K. R.; Schitter, R.; Wagner, K. B. *J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem.* **2000**,38, 1544.
4. Calderon, N.; Chen, H. Y.; Scott, K. W. *Tetrahedron Lett.* **1967**, 34, 3327.
5. Martínez, A; Clark-Tapia, R.; Gutiérrez, S.; et al. *Lett Org Chem* **2014**, 11, 748.
6. Grubbs, R. H.; Chang, S. *Tetrahedron*, **1998**, 54, 4413.
7. Tlenkopatchev, M. A.; Gutiérrez, S. *Química Sostenible. Metátesis de Hules y Aceites Naturales*; Editorial Academia Española, **2013**, capítulos 1, 3 y 5.
8. Astruc, D. *New J. Chem.* **2005**, 29, 42.
9. Rouhi, A. M, *Chemical and Engineering News.* **2002**, 80 (51), 34.
10. Standard Oil co.; Peters, E. F.; Evering, B. L. *Patente US 2963447*, **1960**.
11. Olah, G. A.; Molnar, A. *Hydrocarbon Chemistry*; Wiley-Interscience: New Jersey, **2003**, capítulo 12.
12. Calderon, N.; Ofstead, E. A.; Ward, J. P.; Allen, J.; Scott, K. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90 (15), 4133.
13. Mol, J. C.; Moulijn, J.A.; Boelhouwer, C. *Chem. Commun.* **1968**, 633.
14. Lewandos, G. S.; Pettit, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93 (25), 7087
15. Grubbs, R. H.; Brunck, T. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 2538.

16. Fischer, E. O.; Maasbol, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, 3, 580.
17. Natta, G.; Dall'Asta, G.; Mazzanti, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, 3, 723.
18. Dolgoplosk, B. A.; Makovetsky, K. L.; Tinyakova, E. I. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **1972**, 202, 871.
19. Soufflet, J. P.; Commereuc, D.; Chauvin, Y. *C. R. Acad. Sc. Paris*, **1973**, 276, 169.
20. Grubbs, R. H.; Burk, P. L.; Carr, D. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3265.
21. Katz, T. J.; McGinnis, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 1592.
22. McGinnis, J.; Katz, T. J.; Hurwitz, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 605.
23. Katz, T. J.; McGinnis, J.; Craig, A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 606.
24. Katz, T. J.; Lee, S. J.; Acton, N. *Tetrahedron Lett.* **1976**, 47, 4247.
25. Katz, T. J.; Acton, N. *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 47, 4251.
26. Wengrovius, J. H.; Sancho, J.; Schrock, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 3932.
27. Schrock, R.; Rocklage, S.; Wengrovius, J.; Rupprecht, G.; Fellmann, J. *J. Mol. Catal.* **1980**, 8, 73.
28. Gutiérrez, S. *Degradación de Hules y Desechos Industriales a Base de Hules Vía Metátesis Usando Catalizadores de Nueva Generación*, Tesis Doctoral, Universidad Nacional Autónoma de México, **2011**.
29. Crowe, W.E.; Zhang, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115(23), 10998.
30. Leitgeb, A.; Wappel, J.; Slugovic, C., *Polymer* **2010**, 51 (14), 2927.
31. Patton, P. A.; Lillya, C. P.; McCarthy, T. J. *Macromolecules* **1986**, 19, 1266.
32. Fraser, C.; Grubbs, R. H. *Macromolecules*, **1995**, 28, 7248.

33. Scholl, M.; Grubbs, R. H. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 1425.
34. Tlenkopatchev, M. A.; Martínez, V. S.; Fomine, S. *Tetrahedron* **2002**, 58, 4817.
35. Gutiérrez, S.; Fulgencio, A.; Tlenkopatchev, M. A. *J Chem Thermodyn.* **2006**, 38, 383.
36. Gutiérrez, S.; Martínez, V. S.; Tlenkopatchev, M. A. *J. Chem. Thermodyn.* **2004**, 36, 29.
37. Fomine, S.; Vargas, J.; Tlenkopatchev, M. A. *J Mol Catal A: Chem.* **2005**, 236,156.
38. Zuluaga, F.; Wagener, K. B.; Matloka, P. *Rev. Acad. Colom. Cienc.* **2005**, 39, 290.
39. Wagener, K. B.; Gómez, F. J. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*; Elsevier (Pergamon): Oxford, **2008**, pp. 48-52.
40. Mutlu, H.; Montero de Espinosa, L.; Meier, M. A. R., *Chem. Soc. Rew.* **2011**, 40, 1404.
41. Marmo, J. C.; Wagener, K. B. *Macromolecules* **1993**, 26, 2137.
42. Korshak, Y. V.; Tlenkopatchev, M. A.; Dolgoplosk, B.A.; Avdeikina, E. G.; Kutepov, D. *F. J. Mol. Catal.* **1982**, 15, 207.
43. Kress, J., *J. Mol. Catal.* **1995**, 102, 7.
44. Thorn-Csányi, E.; Hammer, J.; Pflug, K. P.; Zilles, J. U.; *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, 196, 1043.
45. Tlenkopatchev, M. A.; Barcenás, A.; Fomine, S. *Macromol. Theory Simul.* **1999**, 8, 581.
46. Tlenkopatchev, M. A.; Barcenás, A.; Fomine, S. *Macromol. Theory Simul.* **2001**, 10, 44.
47. Gutiérrez, S.; Tlenkopatchev, M. A. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, **2009**, SI (4), 1463-1467.
48. Schuster, M.; Blechert, S. *Angew. Chem. Int. Ed. E8ngl.* **1997**, 36, 2036.

49. Truett, W. L.; Johnson, D. R.; Robinson, M. I.; Montague, B. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2337.
50. Schrock, R. R., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *213* (1), 21.
51. Mühlebach, A.; Bernhard, P.; Bühler, N.; Karlen, T.; Ludi, A.; *J. Mol. Catal.* **1994**, *90*, 143.
52. Novak, B. M.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 960.
53. Pruchnik, F. P., *Organometallic Chemistry of the Transition Elements* Springer Science + Business Media: New York, **1990**, capitulo 5.
54. Fischer, E. O.; Maasböl, A. *Angew. Chem. Int.* **1964**, *3*, 580.
55. Dewar, J. S. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, *18*, 71.
56. Chatt, J.; Duncanson, L. A. *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939.
57. Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796.
58. Schrock, R. R. *Science* **1983**, *219*, 13.
59. Gallop, M. A.; Roper, W. R. *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *25*, 121.
60. Wagener, K. B.; Brzezinska, K. *Macromolecules* **1991**, *24*, 5273.
61. Patton, Jt.; Boncella, J. M.; Wagener, K. B. *Macromolecules* **1992**, *25*, 3862.
62. Bazan, G. C.; Khosravi, E.; Schrock, R. R.; Feast, W. J.; Gibson, V. C.; O'Regan, M. B.; Thomas, J. K.; Davis, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8378.
63. Bazan, G. C.; Oskam, J. H.; Nam Cho, H.; Park, L. Y.; Schorck, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6899.
64. Trnka, T. M.; Grubbs, R. H. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18.
65. Natta, G.; Dall'asta, G.; Porri, L. *Macromol. Chem. Phys.* **1965**, *81*, 253.

66. Grubbs, R. H.; Johnson, L. K. Nguyen, S. T. *Patente* US 5342909, **1994**.
67. Sanford, M. S.; Ulman, M.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 749.
68. Grubbs, R. H. *Tetrahedron* **2004**, 60, 7117.
69. Opstal, T.; Verpoort, F. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, 200, 49.
70. Stüer, W.; Weberndörfer, B.; Wolf, J.; Werner, H. *Dalton Trans.* **2005**, 10, 1796.
71. Bielawski, C. W.; Grubbs, R. H. Ph. D. Thesis, California Institute of Technology, **2003**.
72. Hillmyer, M. A.; Laredo, W. R.; Grubbs, R. H. *Macromolecules* **1995**, 28, 6311.
73. Maughon, B. R.; Grubbs, R. H. *Macromolecules* **1996**, 29, 5765.
74. Dias, E. L.; Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3887.
75. Fürstner, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3012.
76. Schawab, P.; France, M. B.; Ziller, J. W.; Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2039.
77. Maas, G. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 183.
78. Davies, H. M.; Loe, O. *Synthesis* **2004**, 16, 2595.
79. Bazan, G. C.; Schrock, R. R.; O'Regan, M. B. *Organometallics* **1991**, 10, 1062.
80. Baratta, W.; Herrmann, W. A.; Kratzer, R. M.; Rigo, R. *Organometallics* **2000**, 19, 3664.
81. Maughon, B. R.; Grubbs, R. H. *Macromolecules*, **1997**, 30, 3459.
82. Buchowicz, W.; Mol, J. C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 148, 97.
83. Despagnet-Ayoub, E.; Grubbs, R. H. *Organometallics* **2005**, 24, 338.
84. Hejl, A.; Scherman, O. A.; Grubbs, R. H. *Macromolecules* **2005**, 38, 7214.

85. Kawai, T.; Shida, Y.; Yoshida, H.; Abe, J.; Iyoda, T. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, 190, 33.
86. Scholl, D.; Lee, C. W.; Grubbs, R. H. *Org. Lett.* **1999**, 1, 953.
87. Bielawski, C. W.; Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2903.
88. Lynn, D. M.; Mohr, B.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1627.
89. Kingsbury, J. S.; Harrity, J. P. A.; Bonitatebus, P. J.; Jr.; Hoveyda, A. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121(4), 791.
90. Garber, S. B.; Kingsbury, J. S.; Gray, B. L.; Hoveyda, A. H. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, 8168.
91. Gessler, S.; Randl, S.; Blechert, S. *Tetrahedron Letters* **2000**, 41, 9973.
92. Tlenkopatchev, M. A.; Barcenas, A.; Joachin, H. *Degradation of Natural Rubber by Ruthenium Metathesis Catalysts. 5th Pacific polymer conference*, **1997**, 451.
93. Pineda, C. A.; Tlenkopatchev, M. A. TESIS de doctorado, UNAM (México), **2002**.
94. Gonzalez, M. V.; Pineda, C. A.; Canseco, M-A.; Tlenkopatchev, M. A. *Reactive & Functional Polymers* **2001**, 49, 145.
95. Katayama, H.; Ozawa, F. *Chem. Lett.* **1998**, 67, 8.
96. Katayama, H.; Ozawa, F. *Organometallics* **1998**, 17, 5190.
97. Pineda, C. A.; Tlenkopatchev, M. A.; Ogawa, T.; Nakayawa, T. *J. Polymer* **2002**, 34, 49.
98. Hérisson, P. J. L., Chauvin, Y. *Macromol. Chem. Phys.*, **1971**, 141 (1), 161.
99. Bazan, G. C.; Schrock, R. R.; Cho, H. N.; Gibson, V. C. *Macromolecules*, **1991**, 24, 4495.
100. Vargas, J.; Sánchez, C. E.; Tlenkopatchev, M. A. *European Polym. J.*, **2004**, 40, 1325.

101. Perrott, M. G.; Novak, B. M. *Macromolecules*, **1996**, 29, 1817.
102. Conticello, V. P.; Gin, D. L.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 9708.
103. Ivin, K. J. *In Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry* Jenkins A. D. and Ledwith A. Eds. Wiley/Interscience, London **1974** capítulos 3 y 4.
104. Ofstead, E. A.; Calderon, N. *Macromol. Chem. Phys.*, **1972**, 154, 21.
105. Witte, J.; Hoffman, M. *Macromol. Chem. Phys.*, **1972**, 157, 641.
106. Rief, L.; Höcker, H. *Macromol. Rapid Commun.*, **1981**, 2, 183.
107. Wolovsky, R.; Nir, Z. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1975**, 302a.
108. Sanford, M. S.; Love, J.A.; Grubbs, R.H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 6543.
109. Nickel, A., Edgecombe, A.D., *polymer Science: A Comprehensive Reference*, **2012**, 4, 749.
110. Lamarre, D.; Bailey, M.; Bolger, G.; Cameron, D.; Cartier, M.; Faucher, A. M.; Goudreau, N.; Kukolj, G.; Lagace, L.; Pause, A.; Rancourt, J.; Thibeault, D.; Tsantrizos, Y.; Llinas-Brunet, M. *Hepatology* **2002**, 36, 279.
111. Goudreau, N.; Brochu, C.; Cameron, D. R.; Duceppe, J. S.; Faucher, A. M.; Ferland, J. M.; Grand-Maitre, C.; Poirier, M.; Simoneau, B.; Tsantrizos, Y. S. *Journal of Organic Chemistry* **2004**, 69, 6185.
112. Lamarre, D.; Anderson, P. C.; Bailey, M.; Beaulieu, P.; Bolger, G.; Bonneau, P.; Bos, M.; Cameron, D. R.; Cartier, M.; Cordingley, M. G.; Faucher, A. M.; Goudreau, N.; Kawai, S. H.; Kukolj, G.; Lagace, L.; LaPlante, S. R.; Narjes, H.; Poupart, M. A.; Rancourt, J.; Sentjens, R. E.; St George, R.; Simoneau, B.; Steinmann, G.; Thibeault, D.; Tsantrizos, Y. S.; Weldon, S. M.; Yong, C. L.; Llinas-Brunet, M. *Nature* **2003**, 426, 186.



113. Llinas-Brunet, M.; Bailey, M. D.; Bolger, G.; Brochu, C.; Faucher, A. M.; Ferland, J. M.; Garneau, M.; Ghiron, E.; Gorys, V.; Grand-Maitre, C.; Halmos, T.; Lapeyre-Paquette, N.; Liard, F.; Poirier, M.; Rheume, M.; Tsantrizos, Y. S.; Lamarre, D. *Journal of Medicinal Chemistry* **2004**, 47, 1605
114. Kawazu, K.; Nakajima, S.; Ariwa, M. *Experientia* **1979**, 35, 1294.
115. Rojatkar, S. R.; Joshi, S. P.; Nagasampagi, B. A. *Neem and Environment, Vols 1 and 2* **1996**, 199.
116. Kinoshita, A.; Mori, M. *Journal of Organic Chemistry* **1996**, 61, 8356.
117. Kinoshita, A.; Mori, M. *Heterocycles* **1997**, 46, 287.25.
118. Baker, R.W. *Membrane Technology and Applications*. New York: John Wiley & Sons; **2012**. Capítulos 4 y 6.
119. Baker, R.W.; Koros, W.; Cussler, E.L.; Riley, R.L.; Eykamp, W.; Stratmann, H. *Gas Separation in Membrane Separation Systems—Recent Developments and Future Directions*. Park Ridge (NJ):Noyes Data Corporation Press; **1991**. Capítulos 6-8.
120. Hart, A.; Gnanendran, N., *Energy Procedia* **2009**, 1 (1), 697.
121. Tuiniera, M.J.; Annalanda, M.V.S.; Kramerb, G.J.; Kuipersa, J.A.M. *Chemical Engineering Science* **2010**, 65, 114.
122. Sircar, S.; Golden, T.C. *Separation science and technology* **2000**, 35 (5), 667.
123. Yampolskii, Y.; Pinnau, I.; Freeman, B.D. *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*. John Wiley & Sons: (NY), **2006**. Capítulos 1-6
124. Park, H.B.; Lee, Y.M.; Li, N.N.; Fane, A.G.; Winston, W.S.; Matsuura, T. *Advanced Membrane Technology and Applications*. John Wiley & Sons: Honoken (NJ), **2008**. Capítulos 5-7.

125. Mitchell, J.K. *J. Membr. Sci.* **1995**, 100 (1), 11.
126. Mitchell, J.K. *Am. J. Med.* **1830**, 13, 36.
127. Mitchell, J.K. *Am. J. Med. Sci.* **1833**, 25, 100.
128. Graham, T. Q. *J. Sci.* **1829**, 2, 88. (*J. Membr. Sci.* **1995**, 100, 9.)
129. Mitchell, J. K. *Phil. J. Med. Sci.* **1831**, 13, 36. (*J. Membr. Sci.* **1995**, 100, 11).
130. Fick, A. *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, **1855**, 94, 59. (*J. Membr. Sci.* **1995**, 100, 33.)
131. Graham, T. *Philos. Magaz.* **1866**, 32, 401. (*J. Membr. Sci.* **1995**, 100, 27.)
132. Wroblewski, S.V. *Ann. Phys.* **1879**, 8, 29.
133. Knudsen, M. *Annalen der Physik*, **1909**, 28, 75. (*J. Membr. Sci.* **1995**, 100, 23.)
134. Daynes, H.A. *Proc. R. Soc Ser A.* **1920**, 97 (685), 286.
135. Barrer, R. H. *Trans. Faraday Soc.* **1939**, 35, 628.
136. Van Amerongen, G.J. *J Polym Sci* **1950**, 5, 307.
137. Stern, S.A. Industrial applications of membrane processes: the separation of gas mixtures. Membrane Processes for Industry, *Proceedings of the Symposium*. Birmingham (AL): Southern Research Institute; **1966**. 196.
138. Meares, P. *J. Am Chem Soc* **1954**, 76, 3415.
139. Hwang, S.T.; Kammermeyer, K. *Membranes in Separations*. Wiley-Interscience Publication: New York: **1975**. Capítulo 5.
140. Litz, L.M.; Smith, G.E. Union Carbide Research Institute *Report UCRI-701*, **1972**.

141. Drioli, E.; Giorno, L. “Integrated Membrane Operations in Various Industrial Sectors: Case Studies” *Comprehensive Membrane Science and Engineering Vol. 4.* eds Drioli E., Giorno L. Elsevier Science **2010**.
142. Kaji, H.; Ishibashi, T.; Nagamine, K.; Kanzaki, M.; Nishizawa, M. *Biomaterials* **2010**, 31, 6981.
143. Nishikawa, T.; Nishida, J.; Ookura, R.; Nishimura, S.I.; Wada, S.; Karino, T.; Shimomura, M. *Mater. Sci. Eng.* **1999**, 10, 141–146.
144. Nishikawa, T.; Ookura, R.; Nishida, J.; Arai, K.; Hayashi, J.; Kurono, N.; Sawadaishi, T.; Hara, M.; Shimomura, M. *Langmuir* **2002**, 18, 5734.
145. Kaushik, N. *Membranes Separation Processes* Prentice-Hall of India: New Delhi, **2008**. Capítulos 1 y 8.
146. Fell, C. J. D.; “Membrane Separations Technology: Principles and Applications”; Noble, R. A.; Stern, S. A. *Membrane Science and Technology Series*, Elsevier, **1995** 19-35.
147. Yampolskii, Y. *Macromolecules* **2012**, 45 (8), 3298.
148. Zimmerman, C. M.; Koros, W. J. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1999**, 37 (12), 1235.
149. Koros, W.J.; Zimmerman, C.M, “transport and Barrier properties”. Brady, R. F. *Comprehensive desk reference of polymer characterization and analysis*, Oxford university press, Washington, DC, **2003**.
150. Stannet, V.; *J. Membr. Sci.* **1978**, 3, 97.
151. Robeson, L. M., *J. Membr. Sci.* **1991**, 62,165.
152. Coleman, M. R.; Koros, W. J. *Macromolecules* **1997**, 30 (22), 6899.
153. Toi, K.; Oba, K.; Maeda, Y.; Ito, T.; Shirakawa, T.; Ikemoto, I.; Tokuda, T. J. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1986**, 24, 121.

154. Compañ, V.; Andrio, A.; López, M. L.; Alvarez, C.; Riande, E. *Macromolecules* **1997**, 30, 3317.
155. Compañ, V.; López-Lidón, M.; Andrio, A.; Riande, E. *Macromolecules* **1998**, 31, 6984.
156. Coker, D.T.; Freeman, B. D.; Fleming, G. K.; *AIChE J.* **1998**, 44 (6), 1289.
157. Bondi, A. *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Glasses* Wiley-Interscience: NY, **1968**. Capítulo 6
- 158.. Van Krevelen, D. W. *Properties of Polymers, Their correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*, Third Ed, Elsevier: NY, **1990**. Capítulo 7
159. Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press: Ithaca, NY, **1953**.
160. Ohya, H.; Kudryavtsev, V. V., Semenova, S. I. *Poliimide Membranes*, Gordon and Breach Publishers: Tokyo, **1996**.
161. Koros, W. J., Fleming, G. K. *J. Membr. Sci.* **1993**, 83, 1.
162. Stern S. A. *J. Membr. Sci.*, **1994**, 94, 1.
163. Al-Masri, M., Kricheldorf, H. R., Fritsch, D. *Macromolecules*, **1999**, 32, 7853
164. Wu, F.; Li, L.; Xu, Z.; Tan, S.; Zhang, Z. *Transport study of pure and mixed gas through PDMS membrane* Department of Chemical Engineering, Nanjijg University: China, **2005**.
165. Roberson, L.M. *Polymer Science: a comprehensive reference volume 8 polymers for advanced functional materials, part 8.13 polymer membranes*, Elsevier: NY. **2012**.
166. Barrer, R. M.; Skirrow, G. *J. Polym. Sci.* **1948**, 3, 549.
167. Michaels, A. S.; Bixler, H. J. *J. Polym. Sci.* **1961**, 50, 413.
168. Rogers, C. E.; Stannett, V.; Szwarc, M. *J. Polym. Sci.* **1960**, 45, 61.

169. Stern, S. A.; Shah, V. M.; Hardy, B. J. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1987**, 25, 1263.
170. Robb, W. L. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1968**, 146, 119.
171. Alentiev, A.; Economou, I. G.; Finkelshtein, E.; Petrou, J.; Raptis, V. E.; Sanopoulou, M.; Soloviev, S.; Ushakov, N.; Yampolskii, Yu. *Polymer* **2004**, 45, 6933.
172. *Encyclopedia of Polymers*; Soviet Encyclopedia Publishers: Moscow, **1972**; Vol. 1.
173. Bartenev, G. M.; Reitlinger, S. A.; Rubinshtein, B. E. *Russ. J. Phys. Chem.* **1956**, 30, 532.
174. Kawakami, Y.; Sugisaka, T.; Yamashita, Y. *Polym. J.* **1988**, 20, 685.
175. Petropoulos, J. H. 'Mechanisms and theories for sorption and diffusion of gases in polymers', in Paul D. R.; Yampolskii, Y. *Polymeric Gas Separation Membranes*, CRC Press, Boca Raton, FL, USA **1994**.
176. Freeman B. D., *Macromolecules*, **1999**, 32, 375.
177. Breck, D.W. *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, JohnWiley & Sons, Inc. New York, NY, USA. **1974**, 593.
178. Cohen, M.; Turnbull, T. *J. Chem. Phys.* **1959**, 31, 1164.
179. Baker, R. W. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 41, 1393.
180. Wang, X.; Daniels, R.; Baker, R.W. *AIChE J.* **2001**, 47, 1094.
181. Park, J. Y.; Paul, D. R. *J. Membr. Sci.* **1997**, 125, 23.
182. Lin, H.; Freeman, B. D. *J. Membr. Sci.* **2004**, 239, 105.
183. Michaels, A. S.; Bixler, H. J. *J. Polym. Sci.* **1961**, 50, 412.
184. Nagai, K.; Masuda, T.; Nakagawa, T.; Freeman B. D.; Pinnau, I. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, 721.

185. Bernardo, P.; Drioli, E.; Golemme, G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, 48, 4638.
186. Pye, D.G.; Hoehn, H.H.; Panar, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **1976**, 20, 287.
187. Hoehn, H.H. *ACS Symp. Ser.* **1985**, 81, 99.
188. Kim, T.H.; Koros, W.J.; Husk, G.R.; O'Brien, K.C. *J. Membr. Sci.* **1988**, 37, 45.
189. Muruganandam, N.; Koros, W. J.; Paul, D. R. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **1987**, 25, 1999.
190. Langsam, M.; Burgoyne, W. F. *International Congress on Membranes and Membrane Processes, Proceedings of ICOM '90*, Chicago, IL, **1990**; Vol. 1, pp 809.
191. Aitken, C. L.; Koros, W. J.; Paul, D. R. *Macromolecules* **1992**, 25, 3651.
192. Aitken, C. L.; Koros, W. J.; Paul, D. R. *Macromolecules* 1992, 25, 3424.
193. McHattie, J. S.; Koros, W. J.; Paul, D. R. *Polymer*, **1991**, 32, 840.
- 194.. Pixton, M. R.; Paul, D. R. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **1995**, 33, 1353.
195. Aguilar-Vega, M.; Paul, D.R. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **1993**, 31, 1599.
196. Coleman, M. R.; Koros, W. J. *J. Membr. Sci.* **1990**, 50, 285.
197. Yampolskii, Y.; Bessalova, N. B.; Finkel'shtein, E. S.; Bondar, V.; Popov, A. V. *Macromolecules* **1994**, 27, 2872.
198. Tlenkopatchev, M. A.; Fomine, S.; Miranda, E.; Fomina, L.; Ogawa, T. *Polymer J.* **1995**, 27, 1173.
199. Tlenkopatchev, M. A.; Fomine, S.; Fomina, L.; Gaviño, R.; Ogawa, T.; *Polymer J.* **1997**, 29, 622
200. Nickel, A., Edgecombe, A.D., *polymer Science: A Comprehensive Reference*, **2012**, 4, 749.

201. Tlenkopatchev, M.A.; Vargas, J.; López-González, M. M.; Riande, E. *Macromolecules* **2003**, 36 (22), 8483.
202. Finkelshtein, E.; Bespalova, N.; Portnykh, E. et al. *Polym .Sci.* **1993**, 35, 589.
203. Bondar, V.; Kukharskii, Yu.; Yampolskii, Y.; Finkelshtein, E.; Makovetskii, K. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **1993**, 31, 1273.
204. Platé, N.A.; Durgaryan, S.G.; Khotimskii, V.S.; Tlepyakov, V.V.; Yampolskii, Y. *J. Membr. Sci.* **1990**, 52, 289.
205. Perego, G.; Roggero, A.; Sisto, R.; Valentini, C. *J. Membr. Sci.* **1991**, 55, 325
206. Pineda, A.; Tlenkopatchev, M.A.; López-González, M.M.; Riande, E. *Macromolecules* **2002**,35,4677.
207. Mai, Y.W.; Yu, Z.Z.; *Polymer Nanocomposites* CRC Press: Boca Raton Boston, **2006**.
208. Tong L., Mouritz A.P., Bannister M. *3D Fibre Reinforced Polymer Composites*. Elsevier **2002**.
209. Hinton M.J., Soden P.D., Kaddour A.S. *Failure Criteria in Fibre-Reinforced-Polymer Composites: The World-Wide Failure Exercise*. Elsevier **2004**.
210. Stoops R.B. *Manufacturing Requirements of Polymer Matrix Composites*, contractor report for OTA, December **1985**.
211. Darrel R. Tenney, *Advanced Materials and Design* NASA Langley Research Center **1988**.
212. C. Hulubei, C.; Cojocariu, C.; Pecincu, S.; Popescu, F. *J. Macromol. Sci. Part A*, **1997**, 34 (6), 1085.
213. Kadkin, O.; Osajda, K.; Kaszynski, P.; Barber, T.A. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2003**, 41, 1114.

214. Hull, D.; Clyne, T.W.; *An Introduction to Composite Materials* Cambridge University Press: Melbourne, Australia, **1996**.
215. Mittal, V. *Materials*, **2009**, 2, 992.
216. Katz, H.S.; Milewski, J.V. *Handbook of Fillers for Plastics*, 2nd ed.; Van Nostrand: New York, NY, USA, **1987**.
217. Rotheron, R. *Particulate-Filled Polymer Composites*; Longman: Harlow, UK, **1995**.
218. Smith, W. F.; Hashemi, J. *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales*, McGraw Hill, México, **2006**.
219. Kojima, Y.; Usuki, A.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Kurauchi, T. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1993**, 31, 4, 983.
220. Feynman, F.P. *There is Plenty of Room at the Bottom*, Speech to the American Physical Society, Pasadena, **1960**. ([www.zyvex.com/nanotech/Feynman.html](http://www.zyvex.com/nanotech/Feynman.html))
221. Thomas, S.; Zaikov, G.E.; Valsaraj, S.V.; Meera, A.P. *Recent Advances in Polymer Nanocomposites: Synthesis and Characterisation* Taylor & Francis Group: Boca Raton, **2010**.
222. Haruta, M.; et. al., *Catal. Today*, **1997**, 36, 153.
223. Gerberich, W.W.; et. al. *J. Mechan. Phys. Solids*, 2003, 51, 979.
224. Ung, T.; et. al. *Colloids Surf.* **2002**, 202, 119.
225. Aiyer, H.; et. al. *Surf. Sci.* **1994**, 313, 392.
226. Rao, C. N. R.; et. al. *Chem-Eur. J.* **2002**, 8, 28.
227. Rosi, N.L.; Giljohann, D.A.; Thaxton, C.S. *Science*, **2006**, 312, 1027.
228. Yu, R.; Lin, Q.; Leung, S.-F.; Fan, Z. *Nanoenergy*, **2012**, 1, 57.



229. Redl, F. X.; Cho, K. S.; Murray, C. B.; O'Brien, S. *Nature*, **2003**, 423, 968.
230. Paul, D.R.; Robeson, L.M. *Polymer* **2008**, 49 (15), 3187.
231. Lin, G. Y.; et. al. *Adv. Mat. Res.* **2011**, 221, 200.
232. Fakhru'l-Razi, A.; Atieh, M. A.; Girun, N.; Chisah, T. G.; El-Sadig, M. *Compo.Struct.* **2006**, 75, 496.
233. Stone, V.; Dusinska, M.; Handy, R.; Hankin, S.; Hassellöv, M.; Joner, E.; Fernandes, T.F. *Sci. Total Environ.* **2010**, 408, 1745.
234. McCray, W.P. *Nat. Nanotechnol.* **2007**, 2, 259.
235. Soto-Castro, D.; Cruz-Morales, J.A.; Guadarrama, P. *Molecules*, **2010**, 15, 8082.
236. Bennett, R. H., Hulbert, M. H., *Clay Microstructure*, D. Reidel Publishing Company, **1986**.
237. Besoain, E. *Mineralogía de Arcillas de Suelos*, IICA, San José, **1985**
238. Theng, B.K.G. *The Chemistry of Clay-Organic Reactions*; Wiley: New York, NY, USA, **1974**.
239. Osman, M.A.; Ploetze, M.; Suter, U.W. *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 2359.
240. Carter, L.W.; Hendricks, J.G.; Bolley, D.S. *Elastomer reinforced with modified clay* (assigned to National Lead Co.). U. S. Pat. No. 2,531,396, **1950**.
241. Hauser, E.A.; Kollman, R.C.; *Clay complexes with conjugated unsaturated aliphatic compounds*. US Patent No. 2,951,087; **1960**.
242. Uskov, I.A. *Vysokomol Soed* **1960**, 2, 926.
243. Blumstein, A. *Bull Chim Soc* **1961**, 899
244. Greenland, D.J. *J. Colloid Sci.* **1963**, 18, 647.

245. Nahin, P.G.; Backlund, P.S.; *Organoclay–polyolefin compositions* (assigned to Union Oil Co.). United States Patent No. 3,084,117, **2001**.
246. Tanihara, K.; Nakagawa, M. *Nippon Kagaku Kaishi* **1975**, 5, 782.
247. Fujiwara, S.; Sakamoto, T.; *Method for manufacturing a clay/polyamide composite* (assigned to Unichika K. K., Japan). Japanese Kokai Patent Application No. 109,998; **1976**.
248. Yano, K.; Usuki, A.; Okada, A.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1993**, 31, 2493.
249. Kojima, Y.; Fukumori, K.; Usuki, A.; Okada, A.; Kurauchi, T. *J. Mater. Sci. Lett.* **1993**, 12, 889.
250. Vaia, R.A.; Ishii, H.; Giannelis, E.P. *Chem Mater* **1993**, 5, 1694.
251. Mehrotra, V.; Giannelis, E.P. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1990**, 171, 39.
252. Wang, Z.; Pinnavaia, T.J. *Chem. Mater.* **1998**, 10, 3769.
253. Alexandre, M.; Dubois, P. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **2000**, 28, 1.
254. Fornes, T.D.; Yoon, P.J.; Keskkula, H.; Paul, D.R. *Polymer* **2001**, 42, 9929.
255. Chin, I-J.; Thurn-Albrecht, T.; Kim, H-C.; Russell, T.P.; Wang, J. *Polymer* **2001**, 42, 5947.
256. Beyer, G. *Plast Addit Compound* **2002**, 4(10), 22.
257. Kim, C-M.; Lee, D.H.; Hoffmann, B.; Kressler, J.; Stoppelmann, G. *Polymer* **2001**, 42, 1095.
258. Dennis, H.R.; Hunter, D.L.; Chang, D.; Kim, S.; White, J.L.; Cho, J.W. *Polymer* **2001**, 42, 9513.
259. Giannelis, E.P. *Adv Mater* **1996**, 8, 29.
260. Beyer, G. *Plast. Addit. Compound.* **2002**, 4(10), 22.

261. Varlot, K.; Reynaud, E.; Kloppfer, M.H.; Vigier, G.; Varlet, J.; *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2001**, 39, 1360.
262. Chin, I.; Thurn-Albrecht, T.; Kim H C.; Russell, T.P.; Wang, J. *Polymer* **2001**, 42, 5947.
263. Wu, S.H.; Wang, F.Y.; Ma, C.C.M.; Chang, W.C.; Kuo, C.T.; Kuan, H.C.; *Mater Lett* **2001**, 49, 327.
264. Krishnamoorti, R.; Giannelis, E.P. *Macromolecules* **1997**, 30, 4097.
265. Advani, S.G. *Processing and Properties of Nanocomposites*, Word Scientific, London **2007**
266. Solomon, M.J.; Almusallam, A.S.; Seefeldt, K.F.; Somwangthanaroj, A.; Varadan, P.; *Macromolecules* **2001**, 34, 1864.
267. Pavlidou, S.; Papaspyrides, C. D. *Prog. Polym. Sci.* **2008**, 33 (12), 1119.
268. Vargas, J.; Martínez, A.; Santiago, A.A.; Tlenkopatchev, M.A.; Gaviño, R.; Aguilar-Vega, M. *J. Fluorine Chem.* **2009**, 130 (2), 162.
269. Tlenkopatchev, M.A.; Vargas, J.; Almaraz-Girón, M.A.; López-González, M.; Riande, E. *Macromolecules* **2005**, 38 (7), 2696.
270. D.M. Haigh, A.M. Kenwright, E. Khosravi, *Macromolecules* **2005**, 38, 7571.
271. Rule, J.D.; Moore, J.S. *Macromolecules* **2002**, 35, 7878. 145.
272. Nishihara, Y.; Inoue, Y.; Nakayama, Y.; Shiono, T.; Takagi, K. *Macromolecules* **2006**, 39, 7458.
273. Choi, T.; Grubbs, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1743.
274. Hopkinson, M. N.; Richter, C.; Schedler, M.; Glorius, F. *Nature* **2014**, 510, 485.
275. Arduengo, J.; Goerlich, J.R.; Marshall, W.J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11027.

276. Nikovia, C.; Maroudas, A-P.; Goulis, P.; Tzimis, D.; Paraskevopoulou, P.; Marinos, P. *Molecules* **2015**, 20, 15597.
277. Vargas, J.; Colín, E.S.; Tlenkopatchev, M.A. *Eur. Polym. J.* **2004**, 40, 1325.
278. Salán-Ballesteros, M.N. *Tecnología de proceso y transformación de materiales*, Universitat Politècnica de Catalunya: España, **2009**.
279. Watson, M. D.; Wagener, K. B. *Macromolecules* **2000**, 33, 3196.
280. Charvet, R.; Novak, B.M.; *Macromolecules* **2001**, 34, 7680.
281. Lee, L. W.; Register, R. A. *Macromolecules* **2005**, 38, 1216. 73.
- 282.. Feast, W. J.; Gimeno, M.; Khosravi, E. *Polymer* **2003**, 44, 6111.
283. Quiao, J.; Baker, G.J. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1997**, 38, 239.
284. Maeda, T.; Kamimura, S.; Ohishi, T.; Takahara, A.; Otsuka, H. *Polymer* **2014**, 55(24), 6245.
285. Vargas, J.; Santiago, A.A.; Cruz-Morales, J.A.; Tlenkopatchev, M.A.; de Lys, T.; López-González, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, 214(22), 2607.
286. Jesson, D.A.; Watts, J. F. *Polym. Rev.* **2012**, 52, 321.
287. Polacco, G.; Kriz, P.; Filippi, S.; Stastna, J.; Biondi, D.; Zanzott, L. *European Polym. J.* **2008**, 44, 3512.
288. Wu, H.; Xie, H.; He, G.; Guan, Y.; Zhang, Y. *Appl. Clay Sci.* **2016**, 119, 161.
289. Varlot, K.; Reynaud, E.; Kloppfer, M. H.; Vigier, J.; Varlet, J. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2001**, 39, 1360.
290. Arroyo Martínez, P. C. *Promotores de Adherencia para Carpetas Asfálticas*, Reporte de investigación, **2012**.

291. Nanocor Technical Data, *Polymer Grade Montmorillonites*, Report Nanocor Lit. G-105, **2006**.
292. Penaloza, D.P.; Sandberg, D.J.; Giotto, M.V.; Seery, T.A.P. *Polym. Eng. Sci.* **2015**, 55(10), 2349.
293. Zhang, Q.; Li, Q-L.; Xiang, S.; Wang, Y.; Wang, C.; Jiang, W.; Zhou, H.; Yang, Y-W.; Tang, J. *Polymer* **2014**, 55, 6044.
294. Fornes, T.D.; Paul, D.R.; *Polymer* **2003**, 44(17), 4993.
295. Bastani, D.; Esmaeili, N.; Asadollahi, M. *J. Ind. Eng. Chem.* **2013**, 19(2), 373.
296. Leszczynska, A.; Pielichowski, K. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2008**, 93, 677–687
297. Leszczyńska, A.; Njuguna, J.; Pielichowski, K.; Banerjee, J.R. *Thermochim. Acta* **2007**, 453, 75.
298. Leszczyńska, A.; Njuguna, J.; Pielichowski, K.; Banerjee, J.R. *Thermochim. Acta* **2007**, 454, 1.
299. Song, Y.; Jin, Y.; Yang, T.; *High Perform. Polym.* **2012**, 24, 488.
300. Kim, S.; Seong, J.G.; Do, Y.S. *J. Membr. Sci* **2015**, 474, 122.
301. Vargas, J.; Santiago, A.A.; Tlenkopatchev, M.A.; López-González, M.; Riande, E. *J. Membr. Sci.* **2010**, 361, 78.
302. Cruz-Morales, J.A.; Vargas, J.; Santiago, A.A.; Vásquez-García, S. R.; Tlenkopatchev, M.A.; de Lys, T.; López-González, M. *High Perform. Polym.* **2016**, 28 (10), 1246.
303. Constantin, C-P.; Damaceanu, M-D.; Varganici, C.; Wolinska-Grabczyk, A.; Bruma, M. *High Perform. Polym.* **2015**, 27, 526.
304. Eguchi, H.; Kim, D.J.; Koros, W.J. *Polymer*, **2015**, 58, 121.

305. Kanehashi, S.; Nagai, K.; *J. Membr. Sci.* **2005**, 253, 117.
306. Wang, X.-Y.; Lee, K. M.; Lu, Yu.; Stone, M. T.; Sanchez, I. C.; Freeman, B. D. *Polymer* **2004**, 45, 3907.
307. Bitter, J. G. A. *Mechanisms in Membrane Separation Processes* Springer Science: New York, **1991**.
308. Cui, Y.; Kumar, S.; Kona, B. R.; van Houcke, D. *RSC Adv.* **2015**, 5, 63669.
309. Nielsen, L. E. *J. Macromol. Sci. A: Chem.* **1967**, 5, 929-942.
310. Carrera, M.C.; Erdman, E.; Destéfanis, H. A. *J. Chem.* **2013**, 2013, 1.
311. Meera, A.; Selvin, P. *Polym. Compos.* **2012**, 33, 524-531.



# Synthesis and gas transport properties of new polynorbornene dicarboximides bearing trifluoromethyl isomer moieties

High Performance Polymers  
2016, Vol. 28(10) 1246–1262  
© The Author(s) 2016  
Reprints and permission:  
sagepub.co.uk/journalsPermissions.nav  
DOI: 10.1177/0954008315624954  
hip.sagepub.com

Jorge A Cruz-Morales<sup>1</sup>, Joel Vargas<sup>2</sup>, Arlette A Santiago<sup>3</sup>,  
Salomón R Vásquez-García<sup>3</sup>, Mikhail A Tlenkopatchev<sup>1</sup>,  
Tomás de Lys<sup>4</sup> and Mar López-González<sup>4</sup>

## Abstract

This work reports on the synthesis and ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of new structural isomers based on norbornene dicarboximides bearing trifluoromethyl moieties, specifically, *N*-2-trifluoromethylphenyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide (**2a**) and *N*-3-trifluoromethylphenyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide (**2b**) using tricyclohexylphosphine [1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene][benzylidene] ruthenium dichloride (I), bis(tricyclohexylphosphine) benzylidene ruthenium (IV) dichloride (II), and bis(tricyclohexylphosphine) *p*-fluorophenylvinylidene ruthenium (II) dichloride (III). It is observed that the –CF<sub>3</sub> moiety attached to the *ortho* position of the aromatic ring increases the thermal and mechanical properties of the polymer, whereas the *meta* substitution has the opposite effect. A comparative study of gas transport in membranes based on these fluorinated polynorbornenes showed that the –CF<sub>3</sub> *ortho* substitution increases the permeability of the polymer membrane as a consequence of the increase of both the gas solubility and the gas diffusion. In contrast, the gas permeability coefficients of the *meta*-substituted polymer membrane are rather similar to those of the non-fluorinated one attributed to a lower fractional free volume. The *meta*-substituted polymer membrane besides showing the largest permselectivity coefficients of all the isomers studied here was also found to have one of the largest permselectivity coefficients reported to date for separating hydrogen/propylene in glassy polynorbornene dicarboximides.

## Keywords

Structural isomers, ROMP, polynorbornene dicarboximide, gas transport

## Introduction

The ever increasing development of new advanced materials for specific applications has encouraged several studies about the effect of the positional isomers on the optical, electrochemical, and photovoltaic properties of their corresponding polymers, among others.<sup>1–3</sup> In the membrane science and technology field, structural isomers have been used as a suitable approach to produce polymer membranes with enhanced gas permeability and selectivity by adopting specific polymer structures for tuning the cavity sizes and distributions.<sup>4</sup> For instance, thermally rearranged polybenzoxazole membranes derived from polyhydroxylamides bearing a *para* linkage in the backbone skeleton showed relatively high gas permeability values with lower gas permselectivity compared to those membranes with the

<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, CU, Coyoacán, México DF 04510, México.

<sup>2</sup> 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.

<sup>3</sup> Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Michoacán, C.P. 58060, México.

<sup>4</sup> Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP-CSIC), Juan de la Cierva, 3, Madrid 28006, Spain.

### Corresponding authors:

Mikhail A Tlenkopatchev, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, CU, Coyoacán, México DF 04510, México.

Email: tma@unam.mx

Mar López-González, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP-CSIC), Juan de la Cierva, 3, Madrid 28006, Spain.

Email: mar@ictp.csic.es

*meta* linkage, indicating that the difference in the polymer chain structure between *para* and *meta* linkages changed the chain packing.<sup>5,6</sup> Taking into account that the ring-opening metathesis polymerization (ROMP) is a very important tool for synthesizing macromolecular architectures which can undergo further functionalization, fluorine-containing norbornene monomers have been gathering much attention since the functional and high-performance polymers derived from them exhibit suitable thermomechanical and chemical properties that allow potential applications as gas separation membranes.<sup>7–9</sup>

Furthermore, fluorinated norbornene monomers can be easily modified, thus facilitating the way to prepare homologous functionalized series of norbornene isomers. In this regard, the combination study on positional isomeric effect of fluorinated moieties and the gas transport in membranes derived from these ROMP-prepared polymers is of great importance in understanding the relationship between their structure and intrinsic properties. Thus, we recently reported the hydrogenation of high-molecular-weight fluorine-containing polynorbornene dicarboximides by two approaches.<sup>10</sup> A comparative study of gas transport in membranes based on these hydrogenated polynorbornenes as well as in their unsaturated analogues revealed that after the hydrogenation of the backbone double bonds of the polymer, the gas permselectivity of the membranes is enhanced as a consequence of the increase of both the gas diffusivity selectivity and the gas solubility selectivity.

In our quest to elucidate how slight modifications in the chemical structure, such as substitution at the *ortho*, *meta*, and *para* positions of the phenyl ring, affect the gas transport properties of functionalized polynorbornene membranes, in this work, we extended the preceding studies to the synthesis and further ROMP process of new structural isomers based on norbornene dicarboximides bearing aromatic trifluoromethyl moieties, along with the investigation of the gas transport properties in the membranes obtained from these macromolecules. Likewise, the thermomechanical properties, together with the structural and physical properties of the formed polymers, are also studied.

## Experimental part

### Techniques

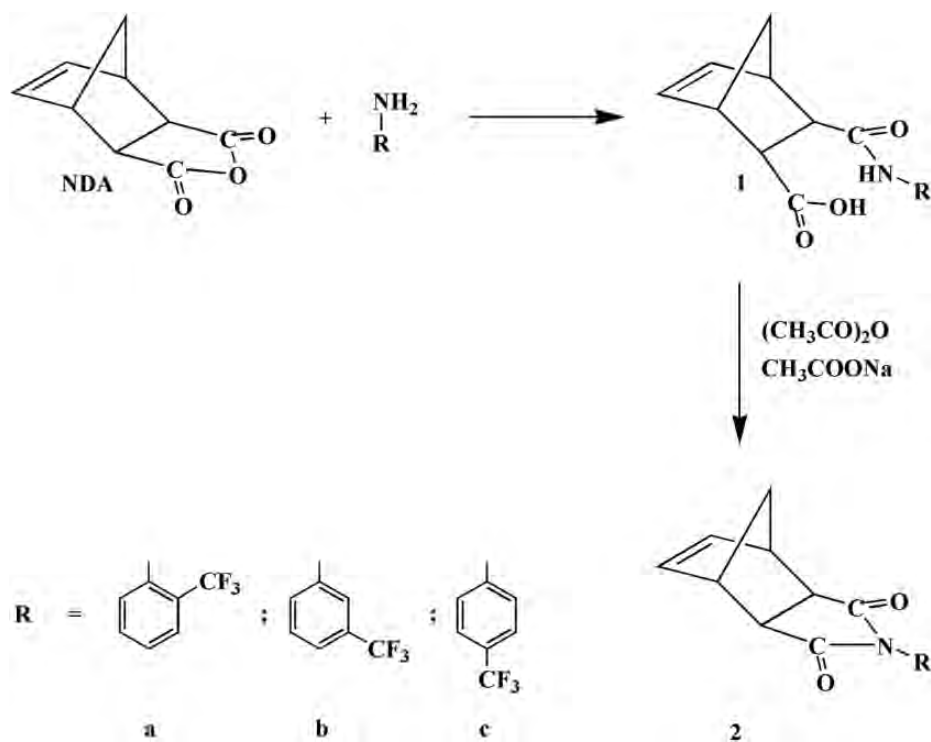
Proton (<sup>1</sup>H), carbon 13 (<sup>13</sup>C), and fluorine 19 (<sup>19</sup>F) nuclear magnetic resonance (NMR) spectra were recorded on a Varian spectrometer (Palo Alto, California, USA) at 300, 75, and 300 MHz, respectively, in deuterated chloroform (CDCl<sub>3</sub>). Tetramethylsilane (TMS) and trifluoroacetic acid (TFA) were used as internal standards, respectively. Glass transition temperatures (*T*<sub>g</sub>s) were determined in a DSC-7 calorimeter (Perkin Elmer Inc., Waltham, Massachusetts, USA) at a scanning rate of 10°C min<sup>-1</sup> under nitrogen (N<sub>2</sub>)

atmosphere. The samples were encapsulated in standard aluminum differential scanning calorimeter (DSC) pans. Each sample was run twice on the temperature range between 30°C and 300°C under N<sub>2</sub> atmosphere. The *T*<sub>g</sub> values were determined graphically from the heat flow temperature curve as the cut point between the line extrapolated from the vitreous area and the bisector of the transition traced by its midpoint, that is, the corresponding temperature to the half of the increase in specific heat in the thermogram. The *T*<sub>g</sub> values obtained were confirmed by Thermomechanical analysis (TMA) from the first heating cycle conducted at a rate of 10°C min<sup>-1</sup> under N<sub>2</sub> atmosphere using a thermomechanical analyzer (model TMA 2940, TA Instruments, New Castle, Delaware, USA). The *T*<sub>g</sub> values were also determined graphically from the dimensional change–temperature curve and assigned by the first inflection point of the trace in the intersection of the tangents drawn at the onset and the end point temperature of this transition. Onset decomposition temperature (*T*<sub>d</sub>) was determined using thermogravimetric analysis (TGA), which was performed at a heating rate of 10°C min<sup>-1</sup> under N<sub>2</sub> atmosphere with a DuPont 2100 instrument. The decomposition temperatures were determined from the weight loss temperature curve in a similar way to the one used for the TMA. Mechanical properties under tension, Young's modulus (*E*) and tensile strength ( $\sigma_u$ ), were measured in an Instron universal mechanical testing machine (model 1125-5500R, Norwood, Massachusetts, USA) using a 50-kg cell at a crosshead speed of 10 mm min<sup>-1</sup> according to the ASTM D1708 standard in film samples of 0.5 mm of thickness at room temperature. Molecular weights and molecular weight distributions were determined with reference to polystyrene standards on a Waters 2695 Alliance gel permeation chromatography (GPC) at 35°C in tetrahydrofuran using a universal column and a flow rate of 0.5 mL min<sup>-1</sup>. Wide-angle X-ray diffraction (WAXD) measurements of the as-cast polymer films were carried out in a Siemens D-5000 diffractometer between 4° and 70° 2 $\theta$  at 35 kV, 25 mA, using copper *K* <sub>$\alpha$</sub>  radiation (1.54 Å). Tapping mode atomic force microscopy (TM-AFM) was performed in air atmosphere using a scanning probe microscope (JSPM-4210, JEOL, Japan), with an NSC12  $\mu$ masch needle (an ultrasharp silicon probe cantilever provided by the company MikroMasch, San Jose, California, USA). The samples were imaged at ambient conditions.

### Reagents

*Exo* (90%)–*endo* (10%) monomer mixture of norbornene-5,6-dicarboxylic anhydride (NDA) was prepared via Diels–Alder condensation of cyclopentadiene and maleic anhydride according to literature.<sup>11</sup> 2-(Trifluoromethyl)aniline, 3-(trifluoromethyl)aniline, and 4-(trifluoromethyl)aniline were purchased from Aldrich Chemical Co. (St Louis, Missouri, USA) and used without further purification.





**Figure 1.** Synthesis of fluorine-containing norbornene dicarboximide structural isomers.

1,2-Dichloroethane, chlorobenzene, and dichloromethane were dried over anhydrous calcium chloride and distilled over calcium hydride. Tricyclohexylphosphine [1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene] [benzylidene] ruthenium dichloride (**I**) and bis(tricyclohexylphosphine) benzylidene ruthenium (IV) dichloride (**II**) were purchased from Aldrich Chemical Co. and used as received. Bis(tricyclohexylphosphine) *p*-fluorophenylvinylidene ruthenium (II) dichloride (**III**) was prepared according to literature.<sup>12</sup>

### Synthesis of monomers

**Synthesis and characterization of monomer N-2-trifluoromethylphenyl-norbornene-5,6-dicarboximide (2a).** NDA (5 g, 30.5 mmol) was dissolved in 50 mL dichloromethane. An amount of 4.9 g (30.4 mmol) of 2-(trifluoromethyl)aniline in 5 mL dichloromethane is added dropwise to the stirred solution of NDA. The reaction was maintained at reflux for 5 h and then cooled to room temperature. The precipitate was recovered by filtration and dried to give 8.8 g of amic acid (**1a**). The obtained amic acid (**1a**; 8.8 g, 27.0 mmol), anhydrous sodium acetate (1.1 g, 13.6 mmol), and acetic anhydride (12.0 g, 117 mmol) were heated at 70–80°C for 12 h and then cooled. The solid which is crystallized out on cooling was filtered, washed several times with cold water, and dried in a vacuum oven at 50°C overnight. A mixture of *exo* (90%) and *endo* (10%) monomers **2a** (Figure 1) was obtained after two

recrystallizations from ethanol: yield = 87%. Melting point (m.p.) = 208–209°C.

Fourier transform infrared (FTIR):  $\nu$  3071 (C=C–H aromatic (ar.) stretching (str.)), 2973 (C–H asymmetric (asym.) str.), 2943, 2877 (C–H symmetric (sym.) str.), 1774 (C=O), 1712 (C=O), 1605, 1500 (C=C str), 1458 (C–H def), 1370 (C–N), 1317 (C–F), 1157, 1058, 875  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  7.78 (1H, d), 7.66–7.57 (2H, m), 7.18 (1H, t), 6.33 (2H, s), 3.41 (2H, s), 2.93 (1H, s), 2.86 (1H, s), 1.79–1.51 (2H, m).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  176.7, 138.1, 133.1, 130.9, 130.1, 127.4, 48.7, 48.0, 45.4, 43.1, 42.5.

<sup>19</sup>F NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  –60.3, –60.5.

**Synthesis and characterization of monomer N-3-trifluoromethylphenyl-norbornene-5,6-dicarboximide (2b).** NDA (5 g, 30.5 mmol) was dissolved in 50 mL dichloromethane. An amount of 4.9 g (30.4 mmol) of 3-(trifluoromethyl)aniline in 5 mL dichloromethane is added dropwise to the stirred solution of NDA. The reaction was maintained at reflux for 2 h and then cooled to room temperature. The precipitate was recovered by filtration and dried to give 9.2 g of amic acid **1b**. The obtained amic acid **1b** (9.2 g, 28.2 mmol), anhydrous sodium acetate (1.1 g, 13.6 mmol), and acetic anhydride (12.0 g, 117 mmol) were heated at 70–80°C for 12 h and then cooled. The solid which is crystallized out on cooling was filtered, washed several times with cold water, and dried in a vacuum oven at 50°C overnight. A mixture of *exo* (90%) and *endo* (10%)

**Table 1.** Polymerization conditions of fluorine-containing norbornene dicarboximides **2a**, **2b**, and **2c**, respectively.

Entry	Monomer	Catalyst <sup>a</sup>	Temperature (°C)	Time (h)	Cis content in polymer (%) <sup>b</sup>	Yield (%) <sup>c</sup>	M <sub>n</sub> (× 10 <sup>-5</sup> ) <sup>d</sup>	MWD <sup>d</sup>
1	<b>2a</b>	<b>I</b>	45	2	50	96	2.79	1.22
2	<b>2a</b>	<b>II</b>	45	2	23	92	2.58	1.14
3	<b>2a</b>	<b>III</b>	80 <sup>e</sup>	12	11	94	2.68	1.18
4	<b>2b</b>	<b>I</b>	45	2	48	97	2.82	1.25
5	<b>2b</b>	<b>II</b>	45	2	18	94	2.62	1.12
6	<b>2b</b>	<b>III</b>	80 <sup>e</sup>	12	10	95	2.73	1.19
7	<b>2c</b>	<b>I</b>	45	2	52	98	2.86	1.28
8	<b>2c</b>	<b>II</b>	45	2	20	94	2.64	1.11
9	<b>2c</b>	<b>III</b>	80 <sup>e</sup>	12	10	95	2.74	1.20

**2a:** *N*-2-trifluoromethylphenyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide; **2b:** *N*-3-trifluoromethylphenyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide; **2c:** *N*-4-trifluoromethylphenyl-norbornene-5,6-dicarboximide; **I:** tricyclohexylphosphine [1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene][benzylidene] ruthenium dichloride; **II:** bis(tricyclohexylphosphine) benzylidene ruthenium (IV) dichloride; **III:** bis(tricyclohexylphosphine) *p*-fluorophenylvinylidene ruthenium (II) dichloride; <sup>1</sup>H NMR: proton nuclear magnetic resonance; GPC: gas permeation chromatography.

<sup>a</sup>Molar ratio of monomer to catalyst = 1000, 1,2-Dichloroethane as solvent, Initial monomer concentration [M<sub>0</sub>] = 0.7 mol L<sup>-1</sup>.

<sup>b</sup>Determined by <sup>1</sup>H NMR.

<sup>c</sup>Methanol insoluble polymer.

<sup>d</sup>GPC analysis in tetrahydrofuran with polystyrene calibration standards.

<sup>e</sup>Chlorobenzene as solvent.

monomers **2b** (Figure 1) was obtained after two recrystallizations from ethanol: yield = 88%. m.p. = 220–221°C.

FTIR:  $\nu$  3093 (C=C–H ar. str), 2980 (C–H asym. str.), 2889 (C–H sym. str.), 1772 (C=O), 1698 (C=O), 1609, 1492 (C=C str), 1453 (C–H def), 1382 (C–N), 1323 (C–F), 1164, 1063, 787 cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  7.76–7.49 (4H, m), 6.36 (2H, s), 3.41 (2H, s), 2.88 (2H, s), 1.67–1.45 (2H, m).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  176.5, 137.9, 132.2, 129.6, 125.2, 123.3, 47.8, 45.8, 42.9.

<sup>19</sup>F NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  –61.9.

**Synthesis and characterization of monomer *N*-4-trifluoromethylphenyl-norbornene-5,6-dicarboximide (**2c**).** NDA (5 g, 30.5 mmol) was dissolved in 50 mL dichloromethane.<sup>13</sup> An amount of 4.9 g (30.4 mmol) of 4-(methyl)aniline in 5 mL of dichloromethane is added dropwise to the stirred solution of NDA. The reaction was maintained at reflux for 2 h and then cooled to room temperature. The precipitate was recovered by filtration and dried to give 9.7 g of amic acid **1c**. The obtained amic acid **1c** (9.7 g, 29.8 mmol), anhydrous sodium acetate (1.1 g, 13.6 mmol), and acetic anhydride (12.0 g, 117 mmol) were heated at 70–80°C for 12 h and then cooled. The solid which is crystallized out on cooling was filtered, washed several times with cold water, and dried in a vacuum oven at 50°C overnight. A mixture of *exo* (90%) and *endo* (10%) monomers **2c** (Figure 1) was obtained after two recrystallizations from ethanol: yield = 91%. m.p. = 181–189°C.

FTIR:  $\nu$  3079 (C=C–H ar. str), 2987 (C–H asym. str.), 2887 (C–H sym. str.), 1772 (C=O), 1702 (C=O), 1612, 1517 (C=C str), 1469 (C–H def), 1384 (C–N), 1320 (C–F), 1164, 1062, 788 cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  7.74 (2H, d), 7.47 (2H, d), 6.36 (2H, s), 3.41 (2H, s), 2.88 (2H, s), 1.65–1.44 (2H, m).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  176.4, 137.9, 134.5, 126.2, 52.2, 47.8, 45.8, 42.9.

<sup>19</sup>F NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  –62.0.

### Metathesis polymerization of monomers

Polymerizations were carried out in glass vials under dry N<sub>2</sub> atmosphere. They were inhibited by adding a small amount of ethyl vinyl ether, and the solutions were poured into an excess of methanol. The polymers were purified by solubilization in chloroform containing a few drops of 1 N hydrochloric acid and precipitation again into methanol. The obtained polymers were dried in a vacuum oven at 40°C to constant weight. The polymerization conditions are collected in Table 1.

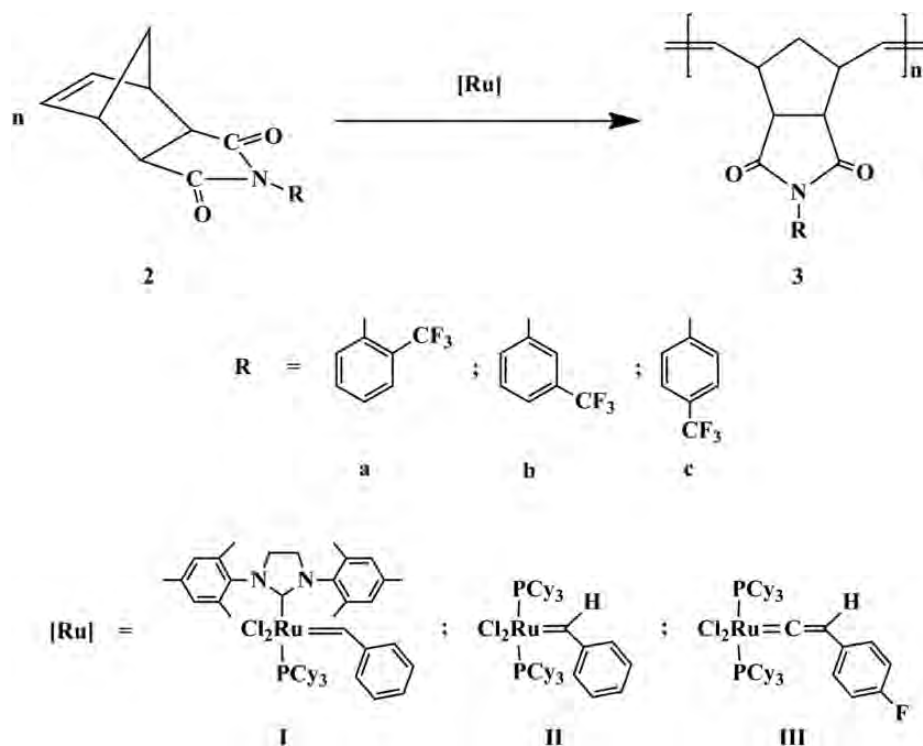
**Polymerization of **2a**.** Monomer **2a** (1.0 g, 3.25 mmol) and catalyst **I** (2.76 × 10<sup>-3</sup> g, 0.0032 mmol) were stirred in 4.6 mL of 1,2-dichloroethane at 45°C for 2 h (Figure 2). The obtained poly(*N*-2-trifluoromethylphenyl-norbornene-5,6-dicarboximide) (**3a**) was soluble in chloroform and dichloroethane.

FTIR (thin film, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  3014 (C=C–H ar. str), 2926, 2857 (C–H sym. str.), 1783 (C=O), 1712 (C=O), 1608, 1500 (C=C str), 1455, 1373 (C–N), 1314 (C–F), 1275, 1158, 1107, 1060, 762 cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  7.73–7.44 (3H, m), 7.12 (1H, s), 5.73 (1H, s, *trans*), 5.50 (1H, s, *cis*), 3.14 (2H, s), 2.87 (2H, s), 2.16 (1H, s), 1.65 (1H, s).

<sup>19</sup>F NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ref. TFA [–77 ppm],  $\delta$ , ppm): –60.0, –60.5.

**Polymerization of **2b**.** Monomer **2b** (1.0 g, 3.25 mmol) and catalyst **I** (2.76 × 10<sup>-3</sup> g, 0.0032 mmol) were stirred in 4.6 mL 1,2-dichloroethane at 45°C for 2 h (Figure 2). The obtained poly(*N*-3-trifluoromethylphenyl-norbornene-5,6-



**Figure 2.** ROMP of norbornene dicarboximide structural isomers bearing trifluoromethyl moieties. ROMP: ring-opening metathesis polymerization.

dicarboximide) (**3b**) was soluble in chloroform and dichloroethane.

FTIR (thin film,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  2949 (C=C–H ar. str), 2861 (C–H sym. str.), 1778 (C=O), 1708 (C=O), 1597, 1494 (C=C str), 1454, 1370 (C–N), 1324 (C–F), 1160, 1118, 1067, 693  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  7.61–7.33 (4H, m), 5.80 (1H, s, *trans*), 5.57 (1H, s, *cis*), 3.19 (2H, s), 2.89 (2H, s), 2.19 (1H, s), 1.63 (1H, s).

$^{19}\text{F}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ref. TFA [–77 ppm],  $\delta$ , ppm): –61.9.

**Polymerization of 2c.** Monomer **2c** (1.0 g, 3.25 mmol) and catalyst **I** ( $2.76 \times 10^{-3}$  g, 0.0032 mmol) were stirred in 4.6 mL 1,2-dichloroethane at 45°C for 2 h (Figure 2).<sup>13</sup> The obtained poly(*N*-4-trifluoromethylphenyl-norbornene-5,6-dicarboximide) (**3c**) was soluble in chloroform and dichloroethane.

FTIR (thin film,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  2955 (C=C–H ar. str), 2859 (C–H sym. str.), 1778 (C=O), 1708 (C=O), 1614, 1519 (C=C str), 1453, 1371 (C–N), 1319 (C–F), 1161, 1108, 1064, 839  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  7.72–7.25 (4 H, m), 5.79 (1H, s, *trans*), 5.54 (1H, s, *cis*), 3.15 (2H, s), 2.86 (2H, s), 2.20 (1H, s), 1.65 (1H, s).

$^{19}\text{F}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ref. TFA [–77 ppm],  $\delta$ , ppm): –62.1.

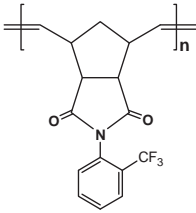
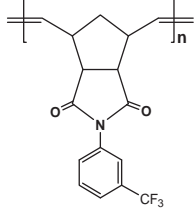
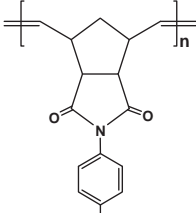
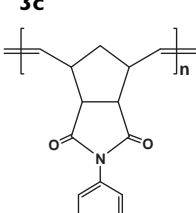
### Membranes preparation and permeation experiments

Membranes were cast from polymer solutions in chloroform at room temperature. The density of the membranes was measured at room temperature by the flotation method using ethanol as liquid. The values of the density are shown in Table 2.

Permeation experiments were carried out in a cell made of two semicells separated by the membrane. After making vacuum in the two semicells, gas at a given pressure is introduced into the high pressure or upstream semicell, which is coupled to a Gometrics (Barcelona, Spain) pressure transducer. The gas flowing across the membrane to the low pressure or downstream semicell is monitored as a function of time with an MKS 628/B pressure transducer via a PC. Permeation cell is kept inside a water thermostat at the temperature of interest. If the volume  $V$  of the downstream semicell is given in cubic centimeter, the area  $A$  of the exposure membrane in square centimeter, its thickness  $l$  in centimeter, and the pressure in centimeter mercury (cm Hg), the permeability coefficient  $P$  of the gases in the membranes in barrer (1 barrer =  $10^{-10} \text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/(\text{cm}^2 \text{s cm Hg})$ ) is given by:

$$P = 3.59 \frac{Vl}{p_0 AT} \lim_{t \rightarrow 0} \left( \frac{dp}{dt} \right) \quad (1)$$

**Table 2.** Physical properties of fluorine-containing polynorbornene dicarboximides obtained using **I**.

Polymer	$T_g$ (°C)	$T_d$ (°C)	$\sigma$ (MPa)	$E$ (MPa)	$\rho$ (g/mL)	FFV	$d_{\text{spacing}}$ (Å)
	232	417	57.1	1504	1.405	0.133	4.00
<b>3a</b>							
	180	415	35.5	1265	1.432	0.116	3.97
<b>3b</b>							
	222	417	48.1	1307	1.366	0.157	4.10
<b>3c</b>							
	222	418	57.0	1560	1.170	0.187	—
<b>PPNDI</b>							

**3a**: poly(*N*-2-trifluoromethylphenyl-*exo*, *endo*-norbornene-5,6-dicarboximide); **3b**: poly(*N*-3-trifluoromethylphenyl-*exo*, *endo*-norbornene-5,6-dicarboximide); **3c**: poly(*N*-4-trifluoromethylphenyl-*exo*, *endo*-norbornene-5,6-dicarboximide)<sup>13</sup>; PPNDI: poly(*N*-phenyl-*exo*-*endo*-norbornene-5,6-dicarboximide)<sup>7</sup>; **I**: tricyclohexylphosphine [1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene][benzylidene] ruthenium dichloride;  $T_g$ : glass transition temperature;  $T_d$ : onset decomposition temperature;  $E$ : Young's modulus;  $\sigma$ : tensile strength.

where  $T$  is the absolute temperature and  $p_0$  and  $p$  are the upstream and downstream gas pressures, respectively. The  $p$  versus  $t$  isotherms present a transitory, followed by a straight line ( $t \rightarrow \infty$ ) corresponding to steady-state conditions. The intersection of the straight line with the abscissa axis of the plot is the time lag  $\theta$ , related to the apparent gas diffusion coefficient by the following equation<sup>14</sup>:

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

The diffusion coefficient ( $D$ ) is currently given in square centimeter per second units. The apparent solubility coefficient ( $S$ ) is given by:

$$S = \frac{P}{D} \quad (3)$$

The usual units of  $S$  are  $\text{cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^3 \text{ cm Hg})$ .

The gas permeation tests were repeated two to three times at the given conditions, and the averages of the coefficients obtained are reported.

## Results and discussion

Monomers **2a**, **2b**, and **2c** were readily prepared in high yields (87–91%). 2-(trifluoromethyl)aniline, 3-(trifluoromethyl)aniline, and 4-(trifluoromethyl)aniline reacted with an *exo* (90%)–*endo* (10%) mixture of norbornene-5,6-dicarboxylic anhydride to the corresponding amic acids, which were cyclized to imides using acetic anhydride as dehydrating agent according to literature (Figure 1).<sup>15,16</sup> <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, and <sup>19</sup>F NMR spectra confirmed the structures of the monomers. The infrared spectra of the structural isomers showed characteristic peaks around 1778 and 1708 cm<sup>-1</sup> (asymmetric and symmetric C=O stretching), 1371 cm<sup>-1</sup> (C–N stretching), 1320 cm<sup>-1</sup> (C–F stretching). Table 1 summarizes the results of the ROMP of monomers **2a**, **2b**, and **2c** using ruthenium (Ru) catalysts **I**, **II**, and **III**. As it is shown, the mixture of *exo* and *endo* monomers reacted for 2 h giving polymer in high yield (97–99%, entries 1, 4, and 7) when catalysts **I** and **II** were employed. On the other hand, high polymer yields were achieved using catalyst **III** when the polymerization reactions were conducted at 80°C for 12 h (Table 1, entries 3, 6, and 9). This behavior can be explained by the fact that the stronger electron-donating ability of vinylidene group in **III** compared to alkylidene one of the first- and second-generation Grubbs catalyst (**II** and **I**, respectively) can reduce the phosphine dissociation energy and will increase the activation energy of the metathesis reaction. The experimental and theoretical studies clearly indicate that for the Grubbs-type Ru alkylidene complexes, the initiation occurs via dissociative substitution of a phosphine ligand with an olefin substrate resulting in a monoligand complex.<sup>17,18</sup> The computational modeling of Ru alkylidene catalysts revealed that the stability of 14-electron monoligand metal carbenes correlates with the charge at Ru atoms.<sup>19</sup> The more the positive charge, the less stable is since 14-electron Ru is an electron-deficient species. The vinylidene group is notably a better donor than alkylidene one, stabilizing the 14-electron complex **III**.

The results obtained by GPC analysis show that the number-average molecular weights ( $M_n$ s) were between 258,000 and 286,000 g mol<sup>-1</sup>. The experimental  $M_n$ s are in agreement with the theoretical ones, however, there are minor differences in the molecular weight of the polymers since the different catalysts lead to different *cis/trans* ratio of the backbone double bonds, and this stereo structure changes the radius of gyration (hydrodynamic volume) at the same molar mass. As shown in Table 1, the molecular weight distribution (MWD) of the polymers **3a**, **3b**, and **3c** obtained using **I** is about  $M_w/M_n = 1.22$ – $1.28$ , which is broader than polymers prepared using **II** ( $M_w/M_n = 1.11$ – $1.14$ ) and **III** ( $M_w/M_n = 1.18$ – $1.20$ ).

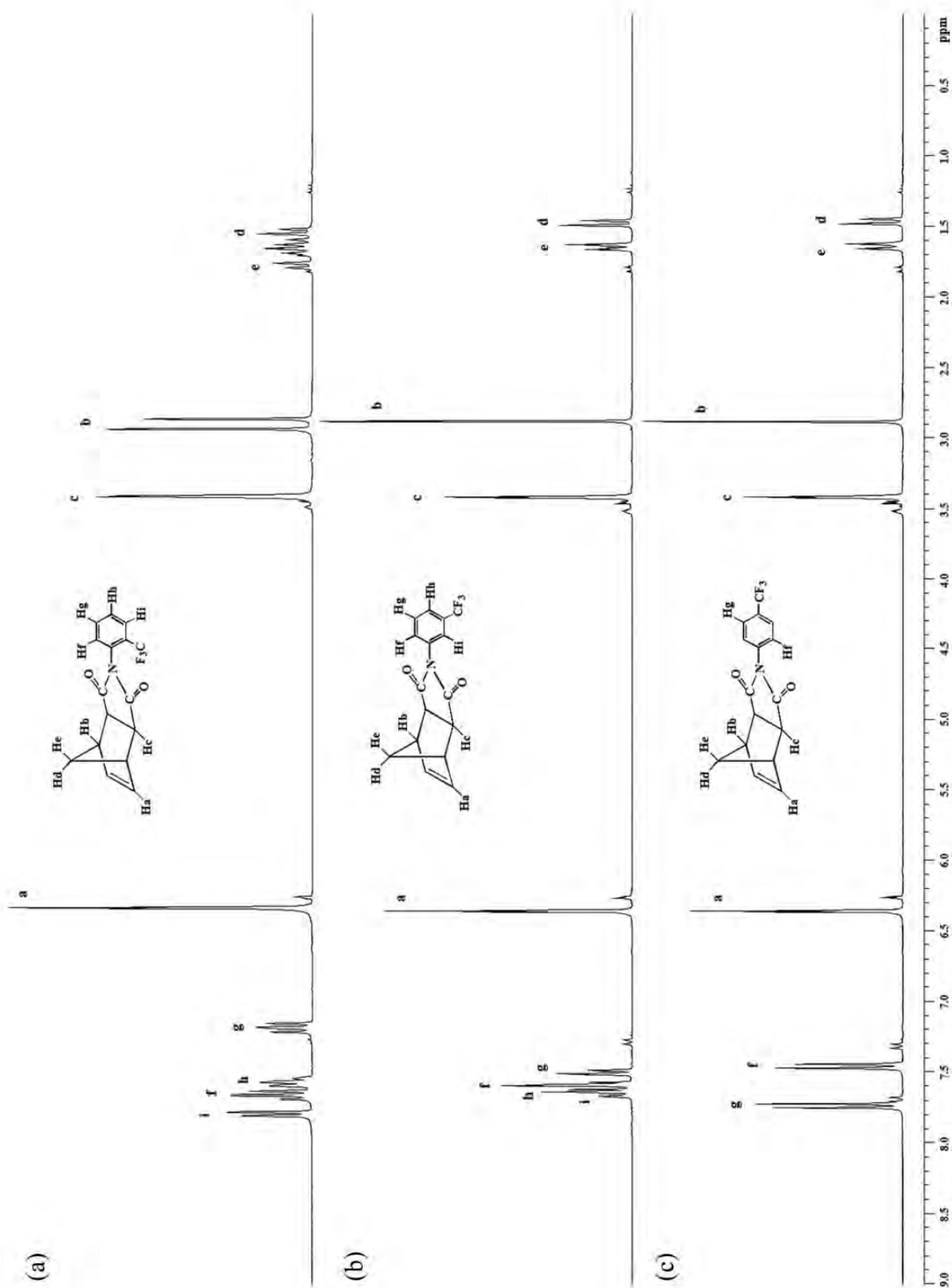
Figures 3 and 4 show the <sup>1</sup>H NMR spectra of the fluorinated structural isomers and their corresponding ROMP-prepared polymers using **I**, respectively. As it is observed,

the <sup>1</sup>H NMR spectra of monomers as well as polymers are quite similar and some slight differences arise in the aromatic proton region due to the position of the fluorinated substituent. In general, the *exo* monomer olefinic signals around  $\delta = 6.36$  are replaced by new signals observed around  $\delta = 5.79$  and  $5.54$ , which correspond to the *trans* and *cis* double bonds of the polymer main chain. It is important to note that the small peaks at 6.25 ppm correspond to the *endo* monomer olefinic signals from which a content of 10% of this isomer was determined. Since <sup>1</sup>H NMR was used to determine the *cis/trans* content in the polymer backbone, from Figure 5, it can be observed that catalyst **I** produced polymers with a mixture of *cis* and *trans* double bonds (48–52% of *cis* structure), whereas catalyst **II** and **III** gave polymers with predominantly *trans* configuration of the double bonds (77–90%).

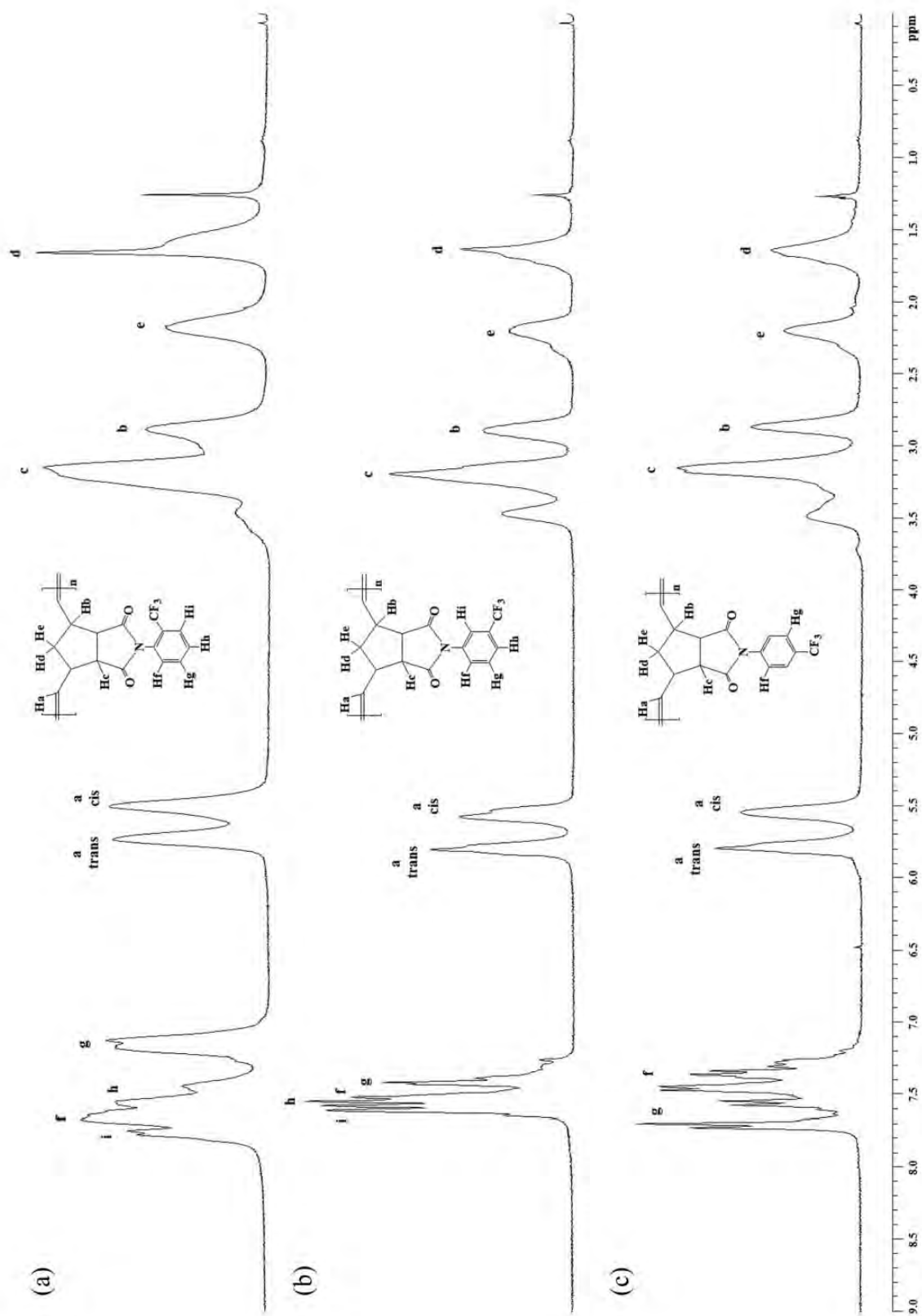
Changing the position of the –CF<sub>3</sub> substituent on the aromatic pendant moiety affects neither the conversion of monomer nor the stereochemistry of the double bonds in the polymer when the same Ru complex is used to polymerize the three fluorinated isomers.

Figure 6 shows the <sup>19</sup>F NMR spectra of the polymers **3a**, **3b**, and **3c** prepared by **I**. According to Figure 6, it is appreciated that the *meta* and *para* substitution of the aromatic ring lead to fluorine atoms in **3b** and **3c** that are magnetically equivalent and their signals appear as one peak, around –61.9 ppm and –62.1 ppm, respectively. However, the *ortho* substitution of the aromatic ring in polymer **3a** leads to two inequivalent fluorine atoms that give rise to two signals which are slightly shifted downfield from the position of the *meta*- and *para*-substituted polymers, around –60.0 ppm and –60.5 ppm, respectively. This signal splitting in the <sup>19</sup>F NMR spectrum of polymer **3a** could be attributed to different chemical environments resulting from the nearness of the –CF<sub>3</sub> group to the imide moiety. It is likely that the bulkiness of the trifluoromethyl group causes that the plane of the aromatic ring be in the plane of symmetry of norbornene generating two preferred and distinct orientations in the *ortho*-substituted phenyl ring that diminish the steric effects. In one orientation, the *ortho* substituent is pointed up, while in the other down. These results are consistent with those reported previously for other polynorbornene derivatives with systematically substituted rings.<sup>20</sup>

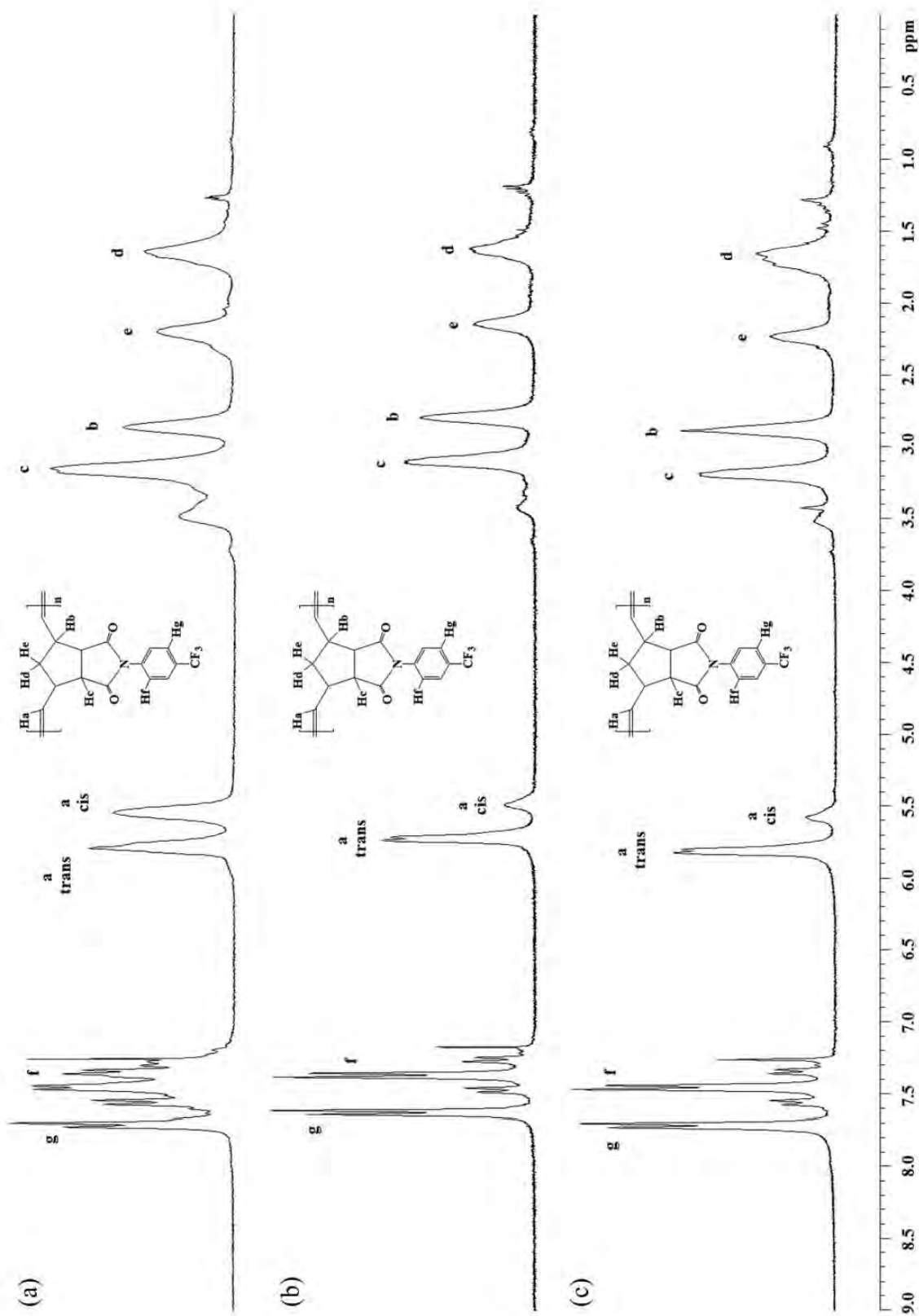
The effect that –CF<sub>3</sub> group position on the pendant phenyl ring in the polynorbornene dicarboximide had on the physical properties of polynorbornenes with similar structures obtained using **I** is compared in Table 2. As it is observed, the *ortho*-substituted polymer **3a** shows the higher glass transition temperature ( $T_g$ ), compared to those of the *meta*- and *para*-substituted polymers, which is attributed to an increased hindered rotation of the phenyl group about the C–N bond. The  $T_g$ s for *ortho*- and *para*-substituted polymers were observed at 232°C and 222°C, nearly 50°C and 40°C more than the *meta*-substituted polymer **3b**,



**Figure 3.** <sup>1</sup>H NMR spectra of (a) monomer **2a**, (b) monomer **2b**, and (c) monomer **2c**. <sup>1</sup>H NMR: proton nuclear magnetic resonance; **2a**: N-2-trifluoromethylphenyl-endo-norbormene-5,6-dicarboximide; **2b**: N-3-trifluoromethylphenyl-exo-endo-norbormene-5,6-dicarboximide; **2c**: N-4-trifluoromethylphenyl-norbormene-5,6-dicarboximide.

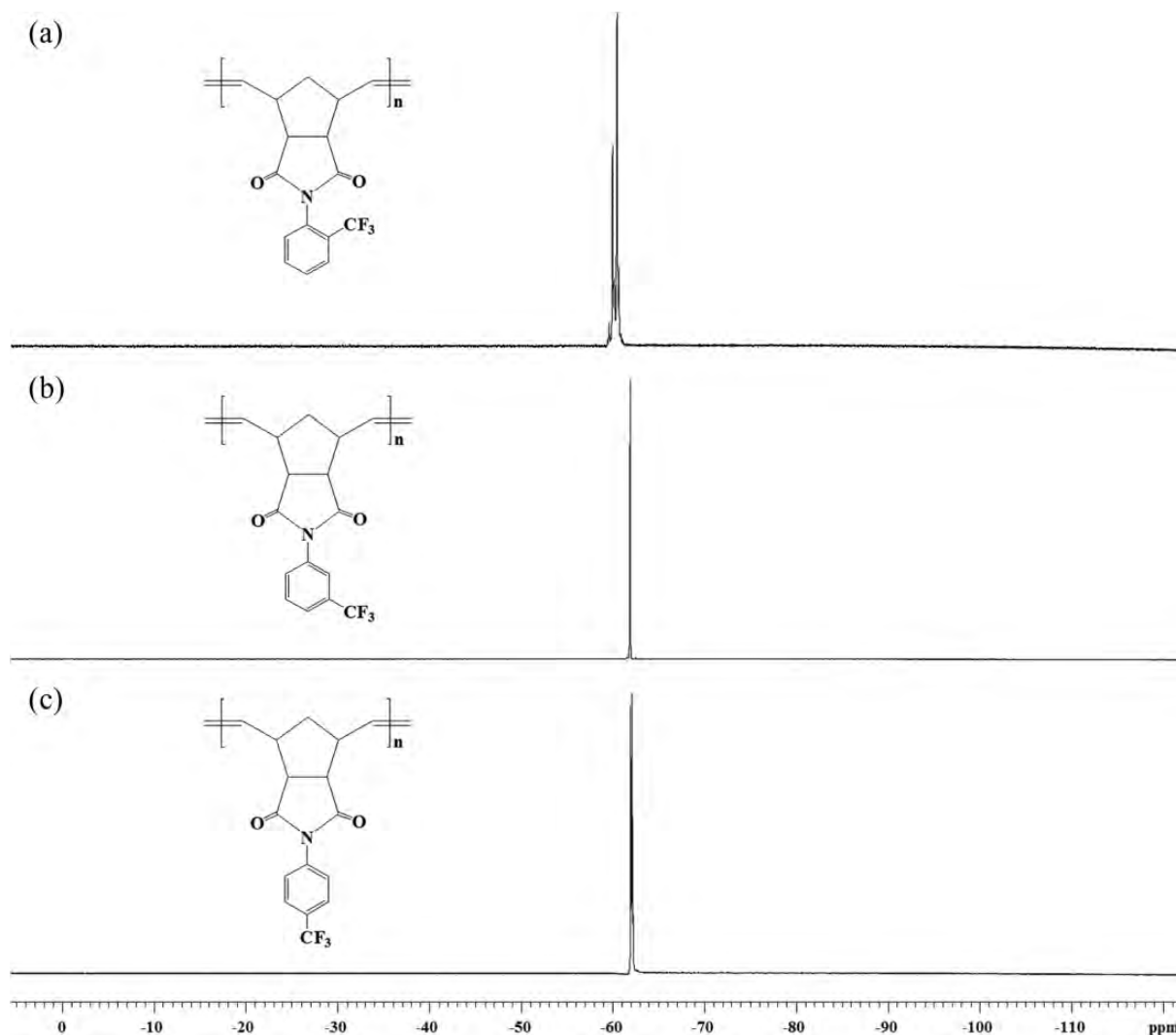


**Figure 4.**  $^1\text{H}$  NMR spectra of (a) polymer **3a**, (b) polymer **3b** and (c) polymer **3c** obtained using **1**.  $^1\text{H}$  NMR: proton nuclear magnetic resonance; **3a**: poly(*N*-2-trifluoromethylphenyl-norbornene-5,6-dicarboximide); **3b**: poly(*N*-3-trifluoromethylphenyl-norbornene-5,6-dicarboximide); **3c**: poly(*N*-4-trifluoromethylphenyl-norbornene-5,6-dicarboximide); **1**: tricyclohexylphosphine [1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene][benzylidene] ruthenium dichloride.



**Figure 5.**  $^1\text{H}$  NMR spectra of polymer **3c** obtained using (a) catalyst **I**, (b) catalyst **II** and (c) catalyst **III**, respectively.  $^1\text{H}$  NMR: proton nuclear magnetic resonance.





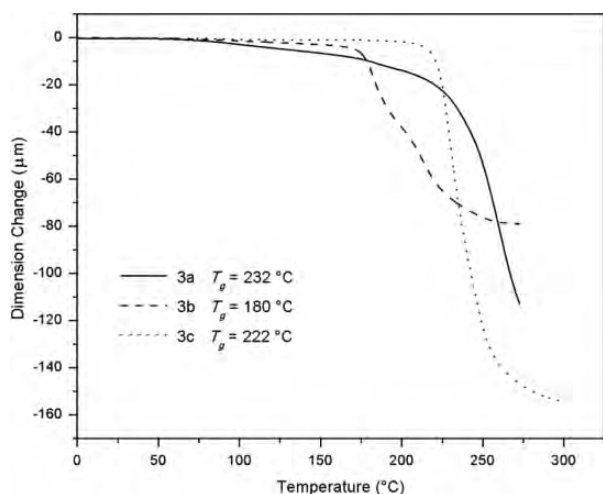
**Figure 6.**  $^{19}\text{F}$  NMR spectra of (a) polymer **3a**, (b) polymer **3b** and (c) polymer **3c** obtained using **1**.  $^{19}\text{F}$  NMR: fluorine 19 nuclear magnetic resonance.

respectively. These results, obtained by DSC and confirmed by TMA (Figure 7), indicate that the *ortho* and *para* substitutions lead to restriction in the segmental motion of the polymer backbones.

On the contrary, the *meta* substitution leads to the highest conformational mobility of the polymer chains which in turn is reflected in the lowest  $T_g$  of all the polymers obtained ( $180^\circ\text{C}$ ), thus it is worth noting that the  $T_g$ s values follow the trend  $T_g(\textit{ortho}\text{-CF}_3) > T_g(\textit{para}\text{-CF}_3) > T_g(\textit{meta}\text{-CF}_3)$ . Moreover, the  $T_g$  for the *para*-substituted polymer **3c** is indistinguishable from that of the unsubstituted polymer poly(*N*-phenyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide) (PPNDI), and the value for the *meta*-substituted polymer **3b** is shifted to lower temperature while that for the *ortho*-substituted polymer **3a** is shifted to higher temperature relative to the parent unsubstituted polymer PPNDI.<sup>7</sup> The trends observed for these trifluoromethyl-substituted polynorbornene dicarboximides are consistent

with those previously reported for *ortho*-, *meta*-, and *para*-substituted polynorbornene derivatives.<sup>20,21</sup> The thermal stability of the polymers was studied by TGA under  $\text{N}_2$  atmosphere. The onset temperature for decomposition of all the polynorbornene dicarboximides studied here are in the range of  $415\text{--}417^\circ\text{C}$ , which indicate that these regioisomers bearing  $-\text{CF}_3$  moieties yield polymers of relatively high thermal stability.

The stress-strain measurements in tension for the films of the synthesized polymers indicate that the *ortho*-substituted polymer **3a** exhibits the higher elastic modulus and tensile strength ( $E = 1504\text{ MPa}$  and  $\sigma_u = 57.1\text{ MPa}$ ) in comparison with the polymers **3b** and **3c**. This fact also suggests that the presence of the bulky  $-\text{CF}_3$  moiety pending at the *ortho* position of the phenyl ring in **3a** restricts the ability to attain the relaxation process. On the other hand, the ability of the polymer chains to adopt different conformations in the backbone of the *meta*-substituted polymer



**Figure 7.** Thermomechanical curves of polymers **3a** (solid line), **3b** (dashed line) and **3c** (dotted line) obtained using **I**.

**3b** was also reflected in a lesser elastic modulus and tensile strength ( $E = 1265$  MPa and  $\sigma_u = 35.5$  MPa) as compared to the other  $\text{CF}_3$ -substituted isomers as well as its parent unsubstituted polymer PPNDI, respectively.

The density ( $\rho$ ) of the membranes was measured at room temperature by the flotation method using ethanol as liquid. Density measurements reported in Table 2 show that the *meta* position of the  $-\text{CF}_3$  substituent on the aromatic pendant moiety of the polynorbornene dicarboximide **3b** promotes chain packaging efficiency, which is reflected in a higher density value and a lower fractional free volume (FFV), as compared to those of the *ortho*- and *para*-substituted polymers. The FFV was calculated by the Bondi group contribution method<sup>22</sup> from the following equation:

$$\text{FFV} = \frac{(V - V_0)}{V}, \quad (4)$$

where  $V$  is the specific volume ( $1/\rho$ ),  $V_0$  is the specific occupied volume which according to Bondi's method can be calculated from the van der Waals volume  $V_w$  as  $V_0 = 1.3 V_w$  estimated using van Krevelen's data.<sup>23</sup>

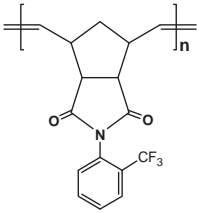
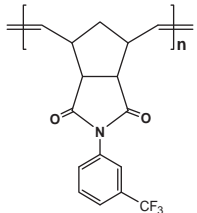
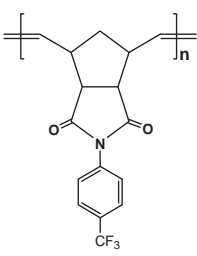
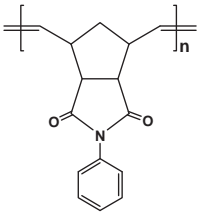
WAXD measurements of the as-cast  $\text{CF}_3$ -substituted polymer films show typical polynorbornene dicarboximide patterns with one broad diffraction peak with a maximum around  $2\theta = 20^\circ$ .<sup>8,24</sup> The latter evidences that all these polymers as cast are amorphous since no crystallinity was detected either by WAXD or in the thermal measurements described previously. A measure of their mean intersegmental distance or chain packing density could be obtained from the  $d$ -spacing value at the angle of maximum reflective intensity in the amorphous trace using Bragg's equation,  $n\lambda = 2d \sin\theta$ .<sup>25</sup> As shown in Table 2, the values of the average  $d$ -spacing correlate fairly good with those of the FFV, which is considered a measure of the  $d$ -spacing parameter.

Values of the permeability ( $P$ ), diffusion ( $D$ ), and apparent solubility coefficients, at  $30^\circ\text{C}$  and 1 atm of pressure, for several gases in the membranes of **3a**, **3b**, and **3c**, obtained using **I**, are shown in Table 3. In the same table and for comparative purposes, the values of these coefficients for the parent unsubstituted PPNDI, reported earlier,<sup>7</sup> are also shown.

In Figure 8, the surface morphologies of (a) *ortho*-substituted polymer **3a**, (b) *meta*-substituted polymer **3b**, and (c) *para*-substituted polymer **3c**, obtained using **I**, are observed by TM-AFM in three dimensions. The surface morphology in (a) shows an uneven architecture characterized by numerous protuberances per unit area that could be attributed to a more restricted side chain mobility that resulted from the steric hindrance of the  $-\text{CF}_3$  groups in *ortho* position, thus preventing the segmental relaxation of the polymer chain and the  $-\text{CF}_3$  groups aggregation. In contrast, polymer **3b** seems to have a smooth and more uniform surface morphology that suggests an increased side chain flexibility leading to a higher ability of this polymer to chain packing, which in turn is reflected in the highest density and therefore the lowest FFV of all the polymers discussed here. Finally, the  $-\text{CF}_3$  substitution in *para* position may strongly increase the ability of the phenyl rings to undergo segmental rotation resulting in a greater tendency for the polymer chains to pack less efficiently. Thus, in (c) a much more disrupted surface morphology is observed, and it could be attributed to a most efficient distortion of the polymer chain packing as a result of the symmetry of the side moiety with the  $-\text{CF}_3$  groups located at the *para* position. That is, placing the  $-\text{CF}_3$  substituent symmetrically on the aromatic ring stiffens the chain backbone and increases the FFV of the polymer. In this regard, **3c** exhibits the lowest density and therefore the highest FFV of all the polymers studied.

In general, the permeability coefficients in the structural isomers follow the trends  $P(\text{H}_2) > P(\text{CO}_2) > P(\text{O}_2) > P(\text{C}_2\text{H}_4) > P(\text{CH}_4) > P(\text{N}_2) > P(\text{C}_3\text{H}_6)$  that differ from those for the diffusion coefficient which decrease in the order  $D(\text{H}_2) > D(\text{O}_2) > D(\text{N}_2) > D(\text{CO}_2) > D(\text{CH}_4) > D(\text{C}_2\text{H}_4) > D(\text{C}_3\text{H}_6)$ . Evidently carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) and the most condensable hydrocarbon gases exhibit the larger apparent solubility coefficients ( $S$ ), obtained from the ratio  $P/D$ , in such a way that  $S(\text{C}_3\text{H}_6) > S(\text{CO}_2) > S(\text{C}_2\text{H}_4) > S(\text{CH}_4) > S(\text{O}_2) > S(\text{N}_2) > S(\text{H}_2)$ . From Table 3, it is seen that the presence of the  $-\text{CF}_3$  group increases the apparent solubility coefficient in all the structural isomers as compared to those in the non-fluorinated PPNDI membrane. It is well-known that the presence of  $-\text{CF}_3$  groups produces more sites for gas sorption, thus contributing to higher permeabilities.<sup>26</sup> Moreover, the  $-\text{CF}_3$  moiety attached to the *ortho* and *para* positions of the phenyl-substituted polymers increases the permeability of the fluorine-containing polynorbornene membranes as reveals the fact that the permeability coefficients of the gases in the fluorinated **3a** and

**Table 3.** Values of the *P*, *D*, and *S* of different gases.<sup>a</sup>

Polymer	Gas	<i>P</i> (barrers)	<i>D</i> × 10 <sup>8</sup> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	<i>S</i> × 10 <sup>3</sup> cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup> cm Hg
 <b>3a</b>	H <sub>2</sub>	39.25	309.39	1.3
	N <sub>2</sub>	1.30	2.83	4.6
	O <sub>2</sub>	5.63	7.84	7.2
	CO <sub>2</sub>	34.61	2.62	132.1
	CH <sub>4</sub>	1.48	0.79	18.7
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2.45	0.19	126.4
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1.08	0.033	322.6
 <b>3b</b>	H <sub>2</sub>	15.10	145.89	1.0
	N <sub>2</sub>	0.36	1.37	2.7
	O <sub>2</sub>	1.80	3.99	4.5
	CO <sub>2</sub>	9.83	0.91	108.5
	CH <sub>4</sub>	0.37	0.30	12.3
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.55	0.081	67.7
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.26	0.014	179.8
 <b>3c</b>	H <sub>2</sub>	34.42	252.29	1.4
	N <sub>2</sub>	1.47	2.78	5.3
	O <sub>2</sub>	6.17	8.55	7.2
	CO <sub>2</sub>	34.37	2.16	159.5
	CH <sub>4</sub>	1.59	0.75	21.0
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2.40	0.18	133.0
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1.20	0.041	286.9
 <b>PPNDI</b>	H <sub>2</sub>	11.0	132.0	0.8
	N <sub>2</sub>	0.31	2.23	1.4
	O <sub>2</sub>	1.44	6.30	2.3
	CO <sub>2</sub>	11.44	1.81	63.2
	CH <sub>4</sub>	0.54	0.72	7.5
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.58	0.30	19.3
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	—	—	—

<sup>a</sup>The reaction is performed at 30°C and 1 atm upstream pressure in membranes of fluorine-containing polynorbornene dicarboximides obtained using **1**.

*P*: permeability; *D*: diffusion; *S*: apparent solubility coefficient; H<sub>2</sub>: hydrogen; N<sub>2</sub>: nitrogen; O<sub>2</sub>: oxygen; CO<sub>2</sub>: carbon dioxide; CH<sub>4</sub>: methane; C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>: ethylene; C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>: propylene; **3a**: poly(*N*-2-trifluoromethylphenyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide); **3b**: poly(*N*-3-trifluoromethylphenyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide); **3c**: poly(*N*-4-trifluoromethylphenyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide)<sup>13</sup>; PPNDI: poly(*N*-phenyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide)<sup>7</sup>; **1**: tricyclohexylphosphine [1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene][benzylidene] ruthenium dichloride.

**3c** membranes are two to three times larger than those in the non-fluorinated PPNDI membrane. This increase in permeability in the fluorinated **3a** and **3c** membranes with

regard to that of the non-fluorinated PPNDI membrane arise from both the diffusive process and the gas sorption step. It is worth noting that the latter effect is not observed when the gas permeability coefficients of the *meta*-substituted **3b** membrane are compared to those of the non-fluorinated one. The results show that gas permeability coefficients in both membranes are rather similar as a consequence of the sharp decline of the gas diffusion coefficients in the **3b** membrane, with values ranging from 36% oxygen (O<sub>2</sub>) to 73% ethylene (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) less than those reported for the PPNDI membrane. The lowering in the diffusion coefficients is mainly due to a lower FFV associated with the higher chain packaging efficiency of this *meta* isomer in comparison with the non-fluorinated as well as the fluorinated polymers, which in turn hinders the diffusion of the gas molecules through the polymer.

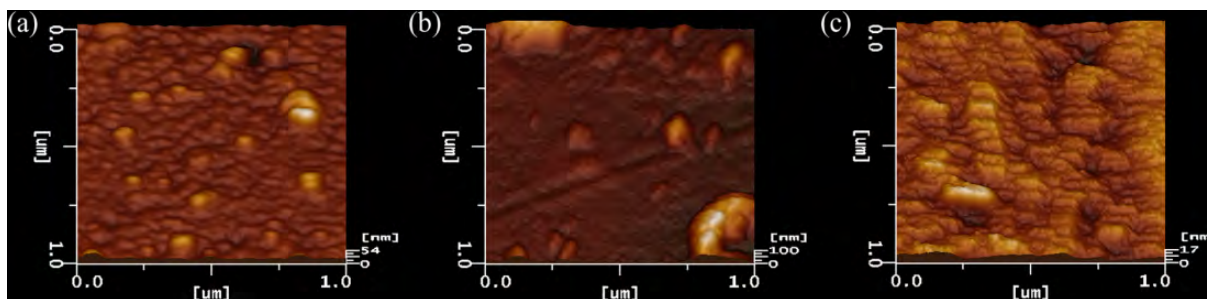
The apparent solubility coefficients in the **3b** membrane are also lower than those reported for the membranes of the isomers **3a** and **3c**. In general, gas solubility in glassy polymers is higher than that in rubbery polymers. As it is known, glassy polymers have nonequilibrium excess free volumes, therefore, lower gas solubility can be attributed directly to the less amount of this additional free volume into which sorption can occur.

The dual-mode model, which assumes the glassy state as formed by a continuous phase where microcavities accounting for the excess volume are dispersed, has traditionally been used to interpret gas sorption in glassy polymers. The solubility in the continuous phase obeys Henry's law, while the microcavities act like Langmuir sites in which adsorption processes take place. This Langmuir sorption capacity is often used to correlate the amount of the nonequilibrium excess free volume in the glassy state.<sup>27</sup> The dual-mode model suggests that the Langmuir sorption capacity of glassy membranes depends on *T<sub>g</sub>* - *T* so that as the polymer *T<sub>g</sub>* decreases, the nonequilibrium excess free volume also decreases at a given temperature *T*.<sup>28</sup> According to this approach, therefore, the relatively low values of *S* found for the **3b** membrane used in this study may be due to the nearness of the *T<sub>g</sub>* of the CF<sub>3</sub> *meta*-substituted polymer to the working temperature.

The effect of the position of the -CF<sub>3</sub> substituent group on the ring in the performance of polynorbornene dicarboximide membranes was also estimated from the permselectivity coefficient or ideal separation factor of gas A over gas B ( $\alpha$ ), a measure of the capacity of a polymer membrane to carry out the separation for a given gas pair mixture, given by the following equation:

$$\alpha \left( \frac{A}{B} \right) = \frac{P(A)}{P(B)} = \frac{D(A)}{D(B)} \times \frac{S(A)}{S(B)}. \quad (5)$$

Equation (5), defined as the ratio of pure gas permeability coefficients *P*(A)/*P*(B), indicates that the discriminative effects taking place in gas transport in membranes may be governed by the diffusive step, the solubility process, or



**Figure 8.** 3-D AFM micrographs ( $1 \times 1 \mu\text{m}$ ) of (a) polymer **3a**, (b) polymer **3b**, and (c) polymer **3c** obtained using **I**. 3-D AFM: three-dimensional atomic force microscopy.

**Table 4.** Permselectivity coefficients, at  $30^\circ\text{C}$ , for different pair of gases in the membranes of **3a**, **3b**, and **3c**, obtained using **I**.

Polymer	$\alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2}$	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$	$\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4/\text{C}_3\text{H}_6}$	$\alpha_{\text{H}_2/\text{CH}_4}$	$\alpha_{\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4}$	$\alpha_{\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_6}$
<b>3a</b>	4.3	23.4	2.3	26.5	16.0	36.3
<b>3b</b>	5.0	26.6	2.1	40.8	27.5	58.1
<b>3c</b>	4.2	21.6	2.0	21.6	14.3	28.7
PPNDI	4.6	21.2	—	20.4	19.0	—

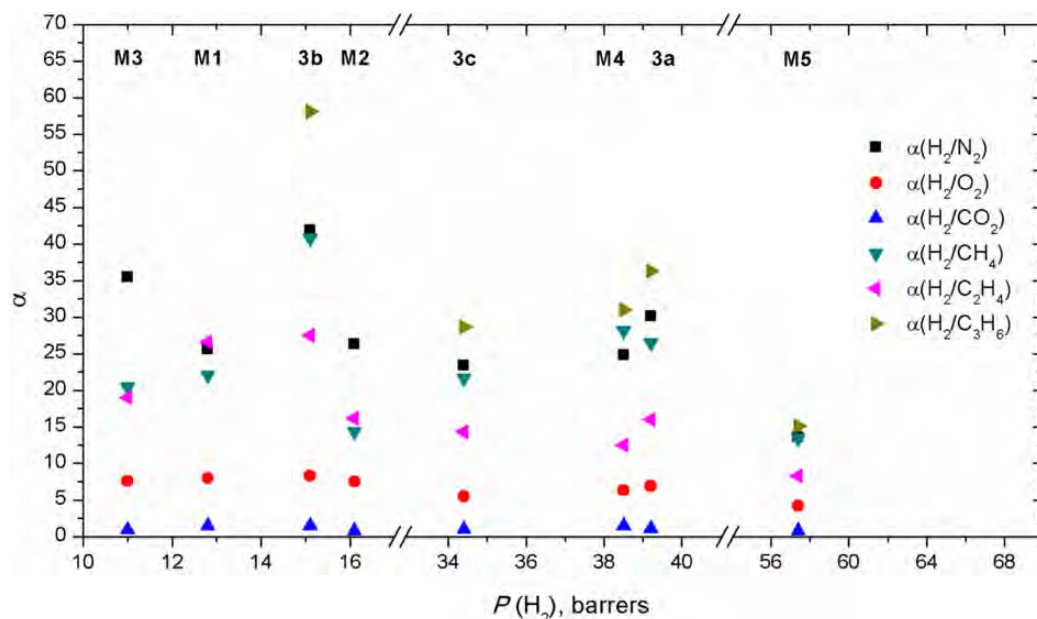
$\text{H}_2$ : hydrogen;  $\text{N}_2$ : nitrogen;  $\text{O}_2$ : oxygen;  $\text{CO}_2$ : carbon dioxide;  $\text{CH}_4$ : methane;  $\text{C}_2\text{H}_4$ : ethylene;  $\text{C}_3\text{H}_6$ : propylene; **3a**: poly(*N*-2-trifluoromethylphenyl-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximide); **3b**: poly(*N*-3-trifluoromethylphenyl-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximide); **3c**: poly(*N*-4-trifluoromethylphenyl-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximide)<sup>13</sup>; PPNDI: poly(*N*-phenyl-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximide)<sup>7</sup>; **I**: tricyclohexylphosphine [1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene][benzylidene] ruthenium dichloride.

both. Then, it is possible to factorize the ideal separation factor in two different contributions: a diffusivity selectivity contribution,  $\alpha_D = D(A)/D(B)$ , and a solubility selectivity contribution,  $\alpha_S = S(A)/S(B)$ . These will allow us to determine which one of the factors,  $\alpha_D$  or  $\alpha_S$  makes the larger contribution to attain the gas pair separation.

The comparison of the permselectivities of different pairs of gases in the membranes of **3a**, **3b**, and **3c**, obtained using **I**, is collected in Table 4. As it is seen, the *meta*-substituted polynorbornene dicarboximide **3b** with the lower gas permeability coefficients shows the best ideal separation factors, a trade-off that is commonly found in glassy polymers. In general, the results show that the lower the permeability, the higher the permselectivity. For example, the *ortho* and *para* substitutions of the phenyl group in the parent polymer PPNDI membrane to yield the **3a** and **3c** membranes increase the permeability coefficient of  $\text{N}_2$  in 320% and 370%, in slight detriment of the permselectivity coefficient  $\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)$  that decreases about 6% and 9%, respectively. Interestingly, the *meta* substitution of the phenyl group in the parent polymer PPNDI membrane to yield the **3b** membrane not only increases the permeability coefficient of  $\text{N}_2$  in 16% but also augments the permselectivity coefficient  $\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)$  nearly 8%, unlike the other substituted polymers. On the other hand, besides exhibiting similar capacities to separate  $\text{O}_2$  from  $\text{N}_2$  as well as  $\text{CO}_2$  from methane ( $\text{CH}_4$ ), in comparison with those of the **3a** and **3c** membranes, the *meta*-substituted **3b** membrane also shows

the highest permselectivity coefficients for separating  $\text{H}_2$  from low-molecular-weight hydrocarbon gases such as  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , and propylene ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ). In fact, these permselectivity coefficients are almost double to those exhibited by the other isomer membranes and are mainly due to an enhancement of the diffusivity selectivity contributions ( $\alpha_D$ ) that in the case of the pair of gases  $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_6$  is raised nearly 70% regarding that  $\alpha_D$  of the more permeable **3c** membrane for the same pair of gases. In this sense, it is worth noting that  $\alpha(\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_6) = 58.1$  for the **3b** membrane is the highest separation factor reported up to now for polynorbornene dicarboximides and the value that best approximate this result ( $\alpha(\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_6) = 42.6$ ) is only obtained by the hydrogenation of the double bonds in this kind of polymers.<sup>10</sup> Furthermore,  $\alpha_D = D(\text{H}_2)/D(\text{C}_3\text{H}_6) = 10,420$ , for the **3b** membrane, since  $\alpha_D \gg \alpha_S$  the diffusivity selectivity makes the larger contribution to attain the gas pair separation. Nevertheless, the low solubility of hydrogen in comparison with that of propylene is responsible for the moderate discriminative properties of the membrane for the separation of hydrogen from propylene.

As mentioned above, the contribution of the solubility process to permselectivity is given by  $\alpha_S = S(A)/S(B)$ , where A and B are the gases to be separated. An inspection of the values in Table 3 shows that solubility is a poor permselectivity factor for condensable gases. For example, taking propylene as A, in the **3a** membrane, the values of  $\alpha_S$  are lower than 3 if B is ethylene and carbon dioxide.



**Figure 9.** Permselectivity of  $H_2$  with respect to  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ , and  $C_3H_6$  as a function of the permeability of  $H_2$  in the membranes: **3a**, **3b**, **3c**, **M1**, **M2**, **M3**, **M4**, and **M5**.  $H_2$ : hydrogen;  $N_2$ : nitrogen;  $O_2$ : oxygen;  $CO_2$ : carbon dioxide;  $CH_4$ : methane;  $C_2H_4$ : ethylene;  $C_3H_6$ : propylene; **3a**: poly(*N*-2-trifluoromethylphenyl-norbornene-5,6-dicarboximide); **3b**: poly(*N*-3-trifluoromethylphenyl-norbornene-5,6-dicarboximide); **3c**: poly(*N*-4-trifluoromethylphenyl-norbornene-5,6-dicarboximide); **M1**: poly(*N*-adamantyl-norbornene-5,6-dicarboximide); **M2**: poly(*N*-cyclohexyl-norbornene-5,6-dicarboximide); **M3**: poly(*N*-phenyl-norbornene-5,6-dicarboximide); **M4**: poly(*N*-pentafluorophenyl-norbornene-5,6-dicarboximide); **M5**: poly(*N*-3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl-norbornene-5,6-dicarboximide).

However, the performance of the selectivity factor is fairly good for the less condensable gases for which  $\alpha_S$  may reach values so high as 70, 44, and 17 for  $N_2$ , oxygen, and methane, respectively.

Membranes are commonly used to separate hydrogen from both gases and hydrocarbons in petrochemical processes. Then, let us compare briefly the gas separation performances of the membranes **3a**, **3b**, and **3c** with other reported ones having similar chemical structure, in particular, poly(*N*-adamantyl-norbornene-5,6-dicarboximide) (**M1**),<sup>29</sup> poly(*N*-cyclohexyl-norbornene-5,6-dicarboximide) (**M2**),<sup>29</sup> poly(*N*-phenyl-norbornene-5,6-dicarboximide) (**M3**),<sup>29</sup> poly(*N*-pentafluorophenyl-norbornene-5,6-dicarboximide) (**M4**),<sup>7</sup> and poly(*N*-3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl-norbornene-5,6-dicarboximide) (**M5**)<sup>7</sup> regarding the permselectivity of hydrogen with respect to  $N_2$ , oxygen, carbon dioxide,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ , and  $C_3H_6$ .

Values of  $\alpha(H_2/N_2)$ ,  $\alpha(H_2/O_2)$ ,  $\alpha(H_2/CO_2)$ ,  $\alpha(H_2/CH_4)$ ,  $\alpha(H_2/C_2H_4)$ , and  $\alpha(H_2/C_3H_6)$  are plotted as a function of the permeability coefficient of hydrogen in Figure 9. A correlation between permselectivity and permeability is not clearly seen. Actually, the rule according to which the higher is the permeability the lower is the permselectivity does not seem to hold for  $\alpha(H_2/N_2)$  and  $\alpha(H_2/CH_4)$  of membrane **3b** when compared with those of the membranes **M3** and **M1**, respectively. In the same sense, the membrane **3c** also displays higher hydrogen permeability and higher

permselectivity for  $\alpha(H_2/CH_4)$  in comparison with the membrane **M2**. Pursuing in this line, the membrane **3a** shows higher hydrogen permeability as well as higher permselectivity for  $\alpha(H_2/C_3H_6)$ ,  $\alpha(H_2/N_2)$ , and  $\alpha(H_2/C_2H_4)$  than the fluorinated membrane **M4**. As it is seen in Figure 9, the fluorinated membrane **M5** shows that the higher the permeability the lower the permselectivity, a trade-off that is commonly found in glassy polymers. The values of  $\alpha(H_2/O_2)$  and  $\alpha(H_2/CO_2)$  are quite similar, and they do not show a clear dependence on the type of membrane. Finally, it is worth noting that membrane **3b** is the most selective to hydrogen with respect to  $C_3H_6$  of all the membranes discussed.

## Conclusions

The synthesis and further ROMP of a series of  $CF_3$ -bearing polynorbornene dicarboximide isomers were successfully carried out yielding new materials with trifluoromethyl groups systematically located at the *ortho*, *meta*, and *para* position of the aromatic ring attached to the dicarboximide side moiety, respectively. Polymer properties are influenced by the position of the  $-CF_3$  group on the ring mainly due to steric effects. Substitution at the *ortho* position increases the thermomechanical properties of the polymer, whereas *meta* substitution has the opposite effect. The gas transport properties of fluorinated polynorbornenes were

compared to those of the parent unsubstituted polymer. It is observed that the  $-CF_3$  group in the *ortho* and *para* positions of the phenyl-substituted polymers increases the permeability of their corresponding membranes as a consequence of the increase of both the gas solubility and the gas diffusion. In contrast, the gas permeability coefficients of the *meta*-substituted membrane are rather similar to those of the non-fluorinated one as a consequence of the decrease of the gas diffusion coefficients attributed to a lower FFV. The *meta*-substituted polymer membrane was also found to have one of the largest permselectivity coefficients reported to date for separating  $H_2/C_3H_6$  in glassy polynorbornene dicarboximides.

### Acknowledgments

We are grateful to Alejandrina Acosta, Gerardo Cedillo Valverde, Damaris Cabrero Palomino, Eliezer Hernández Mecinas, Carlos Flores Morales, Salvador López Morales, and Adriana Tejada Cruz for their assistance in nuclear magnetic resonance, thermal properties, mechanical properties, atomic force microscopy, gas permeation chromatography, and X-ray diffraction measurements, respectively.

### Declaration of Conflicting Interests

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

### Funding

The author(s) disclosed receipt of the following financial support for the research, authorship, and/or publication of this article: Financial support from National Council for Science and Technology of Mexico (CONACyT) (PhD Scholarship to JAC-M is gratefully acknowledged. A. A. Santiago acknowledges CONACyT for a Posdoctoral Fellowship. We thank CONACyT for generous support with contracts 214176 and 239947. Financial support from DGAPA-UNAM PAPIIT through the project IA102115 is gratefully acknowledged. This work was also supported by the MINECO (Spain) through the Project MAT2011-29174-C02-02.

### References

1. Li S, Yuan J, Deng P, et al. Synthesis and photovoltaic properties of new conjugated polymers based on two angular-shaped naphthodifuran isomers and isoindigo. *Sol Energy Mat Sol Cells* 2013; **118**: 22–29.
2. Zhao B, Sun K, Xue F, et al. Isomers of dialkyl diketopyrrolo-pyrrole: electron-deficient units for organic semiconductors. *Org Electron* 2012; **13**: 2516–2524.
3. Zhou CZ, Wanga WL, Linb KK, et al. Poly(naphthylene-nethiophene)s and poly(naphthylenevinylene-phenylenevinylene)s: effect of naphthalene positional isomers on the light emitting properties of their polymers. *Polymer* 2004; **45**: 2271–2279.
4. Yampolskii Y, Pinnau I and Freeman BD. Transport of gases and vapors in glassy and rubbery polymers, Section 1.5 structure / properties relations. In Yampolskii Y (ed) *Materials science of membranes for gas and vapor separation*. England: John Wiley & Sons Ltd, 2006, p. 159. DOI: 10.1002/047002903X, ISBN: 978-0-470-85345-0
5. Song Y, Jin Y, Yang T, et al. Structure–property studies on fluorinated polyimide isomers containing biphenyl moieties. *High Perform Polym* 2012; **24**: 488–494.
6. Kim S, Seong JG, Do YS, et al. Gas sorption and transport in thermally rearranged polybenzoxazole membranes derived from polyhydroxylamides. *J Membr Sci* 2015; **474**: 122–131.
7. Vargas J, Santiago AA, Tlenkopatchev MA, et al. Gas transport in membranes based on polynorbornenes with fluorinated dicarboximide side moieties. *J Membr Sci* 2010; **361**: 78–88.
8. Vargas J, Martínez A, Santiago AA, et al. Synthesis and gas permeability of new polynorbornene dicarboximide with fluorine pendant groups. *Polymer* 2007; **48**: 6546–6553.
9. Yampolskii Y. Polymeric gas separation membranes. *Macromolecules* 2012; **45**: 3298–3311.
10. Vargas J, Santiago AA, Cruz-Morales JA, et al. Gas transport properties of hydrogenated and fluorinated polynorbornene dicarboximides. *Macromol Chem Phys* 2013; **214**: 2607–2615.
11. Vargas J, Santiago AA, Tlenkopatchev MA, et al. Gas transport in polymers prepared via metathesis copolymerization of *exo-N*-phenyl-7-oxanorbornene-5,6-dicarboximide and norbornene. *Macromolecules* 2007; **40**: 563–570.
12. Martínez A, Clark-Tapia R, Gutiérrez S, et al. Synthesis and characterization of new ruthenium vinylidene complexes. *Let Org Chem* 2014; **11**: 748–754.
13. Vargas J, Martínez A, Santiago AA, et al. The effect of fluorine atoms on gas transport properties of new polynorbornene dicarboximides. *J Fluorine Chem* 2009; **130**: 162–168.
14. Barrer RM. Permeation, diffusion and solution of gases in organic polymers. *Trans Faraday Soc* 1939; **35**: 628–643.
15. Santiago AA, Vargas J, Tlenkopatchev MA, et al. Electrochemical performance of membranes based on hydrogenated polynorbornenes functionalized with imide side groups containing sulfonated fluorinated moieties. *J Membr Sci* 2012; **403-404**: 121–128.
16. Santiago AA, Vargas J, Fomine S, et al. Polynorbornene with pentafluorophenyl imide side chain groups: Synthesis and sulfonation *J Polym Sci A: Polym Chem* 2010; **48**: 2925–2933.
17. Sanford MS, Ulman M and Grubbs RH. New insights into the mechanism of ruthenium-catalyzed olefin metathesis reactions. *J Am Chem Soc* 2001; **123**: 749–750.
18. Fomine S, Vargas SM and Tlenkopatchev MA. Molecular modeling of ruthenium alkylidene mediated olefin metathesis reactions. DFT study of reaction pathways *Organometallics* 2003; **22**: 93–99.
19. Fomine S and Tlenkopatchev MA. Metathesis of fluorinated olefins by ruthenium alkylidene catalysts. Fluorine substituent effects on a Ru-carbene (alkylidene) complex stability: a computational study. *Appl Catal, A* 2009; **355**: 148–155.

20. Asrar J. High-temperature metathesis polymers: Structure-property relationships. *Macromolecules* 1994; **27**: 4036–4042.
21. Garbow JR, Goetz J and Asrar J. Polymers of methyl-substituted *n*-phenylnorbornene-5,6-dicarboximide: characterization of structure and dynamics. *Macromolecules* 1998; **31**: 3925–3930.
22. Bondi A. *Physical properties of molecular crystals, liquids and glasses*. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons Ltd, 1968, pp. 370–439.
23. Van Krevelen DW. *Properties of polymers, their correlation with chemical structure; estimation and prediction from additive group contributions*. 4th ed. United Kingdom: Elsevier Science Publishers, 2009, p. 655. ISBN: 978-0-08-054819-7
24. Santiago AA, Vargas J, Cruz-Gómez J, et al. Synthesis and ionic transport of sulfonated ring-opened polynorbornene based copolymers. *Polymer* 2011; **52**: 4208–4220.
25. Charati SG, Houde AY, Kulkarni SS, et al. Transport of gases in aromatic polyesters: Correlation with WAXD studies. *J Polym Sci, B: Polym Phys* 1991; **29**: 921–931.
26. Constantin C-P, Damaceanu M-D, Varganici C, et al. Dielectric and gas transport properties of highly fluorinated polyimides blends. *High Perform Polym* 2015; **27**: 526–538.
27. Eguchi H, Kim DJ and Koros WJ. Chemically cross-linkable polyimide membranes for improved transport plasticization resistance for natural gas separation. *Polymer* 2015; **58**: 121–129.
28. Kanehashi S and Nagai K. Analysis of dual-mode model parameters for gas sorption in glassy polymers. *J Membr Sci* 2005; **253**: 117–138.
29. Contreras AP, Tlenkopatchev MA, López-González MM, et al. Synthesis and gas transport properties of new high glass transition temperature ring-opened polynorbornenes. *Macromolecules* 2002; **35**: 4677–4684.

# Synthesis of New Polymer Ionomers via Ring-Opening Metathesis Polymerization

A. A. Santiago<sup>1</sup>, J. Vargas<sup>2</sup>, Jorge A. Cruz-Morales<sup>1</sup>, M. A. Tlenkopatchev<sup>1</sup>, R. Gaviño<sup>3</sup>, Yu. A. Malkanduev<sup>4</sup>, N. A. Sivov<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Coyoacán, México

<sup>2</sup>Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Carmen, Ciudad del Carmen, México

<sup>3</sup>Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Coyoacán, México

<sup>4</sup>Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, Russian Federation

<sup>5</sup>A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Leninsky Prospect 29, Moscow, Russia

Email: [sivov@ips.ac.ru](mailto:sivov@ips.ac.ru)

Received 29 August 2014; revised 25 September 2014; accepted 20 October 2014

Copyright © 2014 by authors and Scientific Research Publishing Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

---

## Abstract

The *N*-pentafluorophenyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide (2a) and *N*-phenyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide (2b) monomers were synthesized and polymerized via ring-opening metathesis polymerization (ROMP) using bis(tricyclohexylphosphine) benzylidene ruthenium(IV) dichloride (I) and tricyclohexylphosphine [1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene][benzylidene] ruthenium dichloride (II). Both catalysts were used to synthesize random and block high molecular weight copolymers which were further hydrogenated using a Wilkinson's catalyst. Then, the saturated copolymers were modified by reacting with sodium 4-hydroxybenzenesulfonate dihydrate to generate new ionomers with fluoro-sulfonic acid pendant groups.

## Keywords

Polynorbornene Dicarboximide, Ring-Opening Metathesis Polymerization, Ionomers

---

## 1. Introduction

The ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of fluorinated norbornenes using classical metathesis catalysts is well established [1] [2]. Furthermore, the presence of fluorine containing moieties in the polynorbornene dicarboximide structures becomes important for their gas transport properties due to an increase of the interactions between the gases and the polar fluorinated moieties as well as in the free volume which in turns fa-



cilitates the diffusion of the gas molecules through the polymer [3] [4]. The pentafluorophenyl moieties also provide the possibility of further modifications. They are highly reactive towards the nucleophilic aromatic substitutions and multiblock copolymers have been successfully prepared by a polycondensation reaction between fluorinated oligomers and hydroxyl-terminated telechelics [5].

In the present study, norbornene copolymers containing fluorinated dicarboxylic imide side moieties were prepared through ring-opening metathesis polymerization (ROMP) using bis(tricyclohexylphosphine) benzylidene ruthenium(IV) dichloride (**I**) and tricyclohexylphosphine [1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene] [benzylidene] ruthenium dichloride (**II**).

On the other hand, we reported the synthesis and ionic transport performance of a ionic polynorbornene dicarboximide [6] [7], therefore we have envisioned the synthesis of high molecular weight polymers, their homogenous post-hydrogenations and even further sulfonations to obtain new polymeric ionomers.

## 2. Experimental Part

### 2.1. Techniques

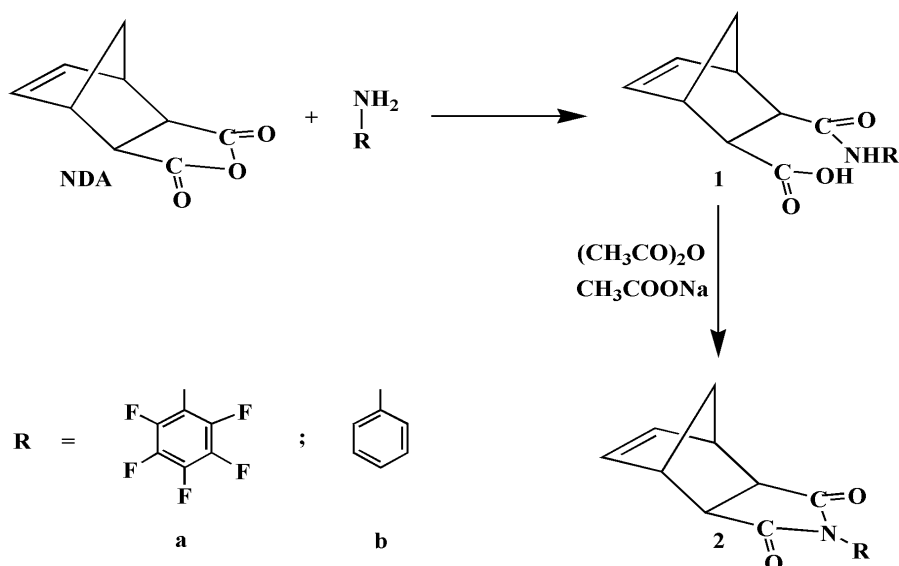
$^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR and  $^{19}\text{F}$  NMR spectra were recorded on a Varian spectrometer at 300, 75 and 300 MHz, respectively, in deuterated chloroform  $\text{CDCl}_3$ , *N,N*-dimethylformamide ( $\text{DMF-}d_7$ ) and dimethylsulfoxide ( $\text{DMSO-}d_6$ ). Tetramethylsilane (TMS) and trifluoroacetic acid (TFA) were used as internal standards, respectively. Glass transition temperatures,  $T_g$ , were determined in a DSC-7 Perkin Elmer Inc., at scanning rate of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  under nitrogen atmosphere. The samples were encapsulated in standard aluminum DSC pans. Each sample was run twice on the temperature range between  $30^\circ\text{C}$  and  $300^\circ\text{C}$  under nitrogen atmosphere. The  $T_g$  values obtained were confirmed by TMA from the first heating cycle conducted at a rate of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  under nitrogen atmosphere with a TA Instruments Thermomechanical Analyzer TMA 2940. Onset of decomposition temperature,  $T_d$ , was determined using thermogravimetric analysis, TGA, which was performed at a heating rate of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  under nitrogen atmosphere with a DuPont 2100 instrument. FT-IR spectra were obtained on a Thermo Nicolet 6700 spectrometer. Molecular weights and molecular weight distributions were determined with reference to polystyrene standards on a Waters 2695 ALLIANCE GPC at  $35^\circ\text{C}$  in tetrahydrofuran using a universal column and a flow rate of  $0.5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . X-ray diffraction measurements of copolymer films as cast were carried out in a Siemens D-5000 diffractometer between 4 and 70 degrees  $2\theta$ , at 35 KV 25 mA, using  $\text{CuK}_\alpha$  radiation ( $1.54\text{ \AA}$ ). Tapping mode atomic force microscopy (TM-AFM) was performed in air using a Scanning Probe Microscope Jeol JSPM-4210 with a NSC12  $\mu\text{masch}$  needle. The samples were imaged at ambient conditions.

### 2.2. Reagents

Norbornene-5,6-dicarboxylic anhydride (**NDA**) was prepared via Diels-Alder condensation of cyclopentadiene and maleic anhydride according to literature [6]. 2,3,4,5,6-Pentafluoroaniline, aniline, phenol and sodium 4-hydroxybenzenesulfonate dihydrate were purchased from Aldrich Chemical Co. and used without further purification. 1,2-Dichloroethane, dichloromethane, *p*-dioxane, toluene and *N,N*-dimethylacetamide were dried over anhydrous calcium chloride and distilled over  $\text{CaH}_2$ . Bis(tricyclohexylphosphine) benzylidene ruthenium(IV) dichloride (**I**) and  $\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3$  were purchased from Aldrich Chemical Co. and used as received.

### 2.3. Synthesis and Characterization of *Exo*(90%)-*Endo*(10%) Monomer Mixture of *N*-Pentafluorophenyl-norbornene-5,6-dicarboximide (**2a**)

Monomer **2a** was synthesized according to the general methodology previously described for the synthesis of aliphatic and aromatic norbornene dicarboximides [8]. Thus, 2,3,4,5,6-pentafluoroaniline reacted with **NDA** to the corresponding amic acid which was cyclized to imide using acetic anhydride as dehydrating agent (**Scheme 1**) **NDA** (5.0 g, 30.5 mmol) was dissolved in 40 mL of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . An amount of 5.58 g (30.5 mmol) of 2,3,4,5,6-pentafluoroaniline in 20 mL of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  was added dropwise to the stirred solution of **NDA**. The mixture was boiled for 3 h and then cooled to room temperature. Solvent removal gave a white solid of amic acid. The obtained amic acid **1a** (10.3 g, 29.7 mmol), anhydrous sodium acetate (2.50 g, 30.47 mmol) and acetic anhydride (21.0 g, 205.7 mmol) were heated at  $80^\circ\text{C}$  for 24 h. The mixture was washed with dilute HCl and extracted into ether. The ether layer was washed with dilute HCl, saturated  $\text{NaHCO}_3$  and  $\text{H}_2\text{O}$ . Solvent was evapo-



**Scheme 1.** Synthesis of *N*-pentafluorophenyl- and *N*-phenyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide, **2a** and **2b**, respectively.

rated and pure monomer **2a** was obtained after twice recrystallization from hexane and dried in a vacuum oven at 50°C overnight: yield = 75%; m.p. = 112°C - 113°C;  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm) = 6.36 (1H, s), 6.25 (1H, s), 3.53 (1H, s), 3.42 (1H, s), 2.96 (2H, s), 1.70 - 1.54 (2H, m);  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 174.7 (C=O), 147.8 - 139.6 (C-F), 137.8 (C=C), 134.4 (C=C), 107.1 (C-N), 52.1, 48.4, 45.8, 45.6, 42.9;  $^{19}\text{F}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ref. TFA [-77 ppm]):  $\delta$  (ppm) = -142.2, -142.4, -150.1, -150.6, -160.1, -160.4; FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3076, 2949 (C-H asym str), 2880 (C-H sym str), 1782 (C=O), 1724 (C=O), 1644 (C=C str), 1519, 1356, 1299 (C-F), 1172, 1157, 984, 793.

#### 2.4. Synthesis and Characterization of *Exo*(90%)-*Endo*(10%) Monomer Mixture *N*-phenyl-norbornene-5,6-dicarboximide (**2b**)

Monomer **2b** was synthesized according to literature (Scheme 1) [8] [9]. **NDA** (5 g, 30.5 mmol) was dissolved in 50 mL of toluene. An amount of 2.8 g (30.1 mmol) of aniline in 10 mL of toluene was added dropwise to the stirred solution of **NDA**. The reaction was maintained at 50°C for 3 h. A precipitate was filtered and dried to give 7.6 g (29.5 mmol) of amic acid **1b**. The amic acid obtained (7.6 g, 29.5 mmol), anhydrous sodium acetate (3.0 g, 36 mmol) and acetic anhydride (21 g, 212 mmol) were heated at 90°C for 6 h and then cooled. The solid crystallized on cooling was filtered, washed several times with water and dried in a vacuum oven at 50°C overnight. Pure monomer **2b** was obtained after twice recrystallization from toluene: yield = 81%; m.p. = 195°C - 196°C;  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm) = 7.49 - 7.25 (5H, m), 6.33 (2H, s), 6.24 (2H, s), 3.38 (2H, s), 2.84 (2H, s), 1.62 - 1.46 (2H, m);  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 176.8 (C=O), 137.8 (C=C), 134.4, 131.7 (C-N), 129.0, 128.4, 126.2, 47.7, 45.7, 42.8; FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3064, 2946 (C-H asym str), 2877 (C-H sym str), 1770 (C=O), 1594 (C=C str), 1454 (C-N), 1382, 1329, 1289, 1188, 975, 799.

#### 2.5. Metathesis Copolymerization of Monomers

Copolymerizations were carried out in glass vials under dry nitrogen atmosphere. They were inhibited by adding a small amount of ethyl vinyl ether and the solutions were poured into an excess of methanol. The copolymers were purified by solubilization in chloroform containing a few drops of 1 N HCl and precipitation into methanol. The obtained copolymers were dried in a vacuum oven at 40°C to constant weight.

##### 2.5.1. Synthesis of Random Poly(*N*-pentafluorophenyl-norbornene-5,6-dicarboximide-*Co*-*N*-phenyl-norbornene-5,6-dicarboximide) (**3**)

Monomer **2a** (0.50 g, 1.51 mmol) and monomer **2b** (0.36 g, 1.51 mmol) were initially dissolved in 4.34 mL of

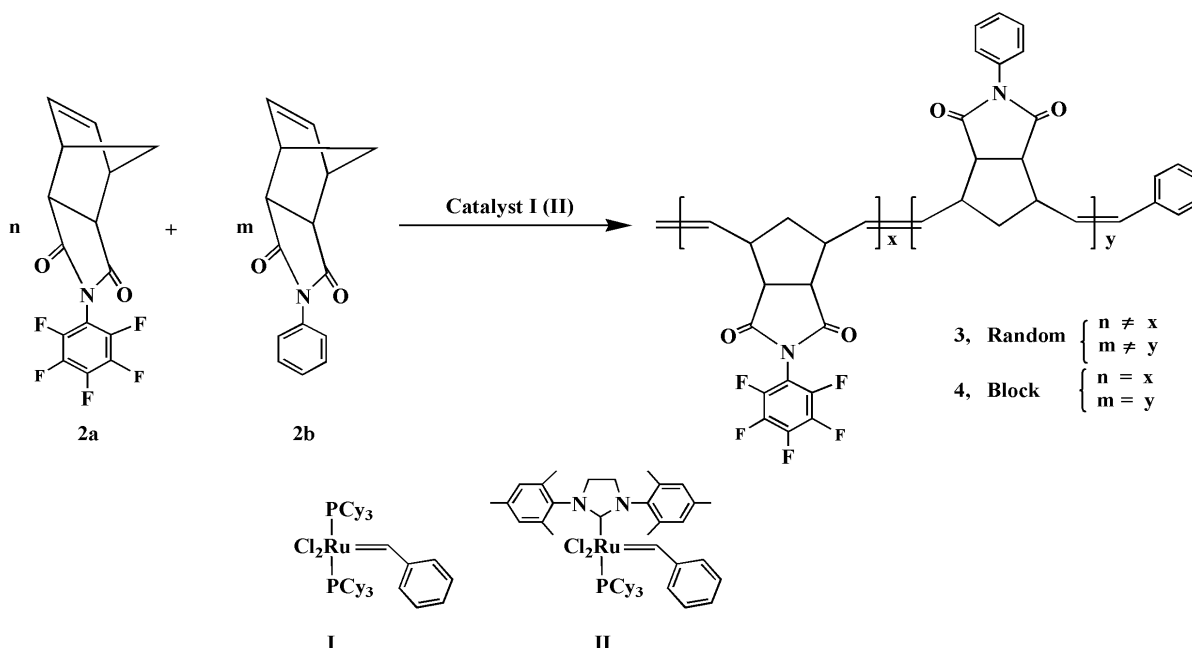
1,2-dichloroethane. Then catalyst **I** ( $2.49 \times 10^{-3}$  g, 0.0030 mmol) was added and the mixture was stirred at 65°C for 2 h (**Scheme 2**). The obtained copolymer **3** was soluble in chloroform and dichloroethane: Incorporation of **2a** in copolymer = 48 mol%;  $M_n = 2.85 \times 10^5$ ;  $M_w/M_n = 1.22$ ;  $T_g = 205^\circ\text{C}$ ;  $T_d = 425^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.45 - 7.23 (5H, m), 5.78 (2H, s, *trans*), 5.56 (2H, s, *cis*), 3.23 - 3.15 (4H, s), 2.87 (4H, s), 2.21 (2H, s), 1.73 (2H, s);  $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 177.0 (C=O), 174.8 (C=O), 145.1-139.6 (C-F), 136.2 (*cis*), 131.7 (*trans*), 129.0, 126.3, 107.2, 50.9, 46.1, 41.6;  $^{19}\text{F NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ref. TFA [-77ppm]):  $\delta$  (ppm) = -142.1, -142.5, -143.1, -150.0, -150.4, -159.7, -160.0; FT-IR (thin film,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3018, 2923 (C-H asym str), 2853 (C-H sym str), 1777 (C=O), 1706 (C=O), 1598 (C=C str), 1514, 1455 (C-N), 1356, 1297 (C-F), 1165, 1139, 1066, 1021, 985, 880, 785, 768, 746, 690.

### 2.5.2. Synthesis of Block Poly(*N*-pentafluorophenyl-norbornene-5,6-dicarboximide-*Co-N*-phenyl-norbornene-5,6-dicarboximide) (**4**)

Monomer **2b** (0.36 g, 1.51 mmol) and catalyst **I** ( $2.49 \times 10^{-3}$  g, 0.0030 mmol) were stirred in 2.17 mL of 1,2-dichloroethane at 65°C for 0.33 h. Then, 0.50 g (1.51 mmol) of monomer **2a** dissolved in 2.17 mL of 1,2-dichloroethane was added to the polymer solution and stirred at 65°C for 0.66 h (**Scheme 2**). The obtained copolymer **4** was soluble in chloroform and dichloroethane: Incorporation of **2a** in copolymer = 32 mol%;  $M_n = 2.60 \times 10^5$ ;  $M_w/M_n = 1.15$ ;  $T_{g1} = 170^\circ\text{C}$ ;  $T_{g2} = 224^\circ\text{C}$ ;  $T_d = 424^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.44 - 7.24 (5H, m), 5.77 (2H, s, *trans*), 5.55 (2H, s, *cis*), 3.25 - 3.14 (4H, s), 2.87 (4H, s), 2.20 (2H, s), 1.68 (2H, s);  $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 177.1 (C=O), 174.7 (C=O), 144.9 - 139.4 (C-F), 132.1 (*cis*), 131.9 (*trans*), 129.0, 126.6, 107.5 (C-N), 50.9, 46.1, 41.7;  $^{19}\text{F NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ref. TFA [-77ppm]):  $\delta$  (ppm) = -142.2, -142.7, -143.2, -150.0, -150.3, -159.7, -160.0, -160.7; FT-IR (thin film,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3022, 2925 (C-H asym str), 2838 (C-H sym str), 1774 (C=O), 1707 (C=O), 1588 (C=C str), 1517, 1455 (C-N), 1360, 1299 (C-F), 1167, 1022, 988, 746, 690.

### 2.6. Hydrogenation of Block poly(*N*-pentafluorophenyl-norbornene-5,6-dicarboximide-*Co-N*-phenyl-norbornene-5,6-dicarboximide) (**5**)

0.5 g of **4** was added to 60 mL of solvent (dichloromethane-*p*-dioxane, 1:1) in a Schlenk tube. The catalyst (5 wt%) was previously introduced into a Parr shaker reactor. The solution was degassed and charged into the reactor under  $\text{N}_2$ . Then hydrogen was added. A 99% of hydrogenation, determined by  $^1\text{H NMR}$ , for **5** was



**Scheme 2.** Synthesis of polynorbornene based copolymers via ROMP.

achieved using a Wilkinson's catalyst,  $\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3$ , at room temperature and 115 bar (Scheme 3). The obtained polymer **5** was soluble in chloroform and dichloromethane.  $T_{g1} = 143^\circ\text{C}$ ;  $T_{g2} = 198^\circ\text{C}$ ;  $T_d = 460^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.48 - 7.23 (5H, m), 3.03 - 2.93 (2H, m), 2.17, 1.89, 1.60, 1.23;  $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 177.9 (C=O), 175.6 (C=O), 144.7-139.1 (C-F), 131.8, 128.9, 128.3, 126.4, 107.4 (C-N), 51.9, 44.0, 42.1, 33.7;  $^{19}\text{F NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ref. TFA [-77ppm]):  $\delta$  (ppm) = -142.2, -143.1, -150.2, -150.3, -159.8, -160.2; FT-IR (thin film,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2923 (C-H asym str), 2846 (C-H sym str), 1779 (C = O), 1706 (C = O), 1517, 1456 (C-N), 1359, 1299, (C-F), 1168, 1036, 988.

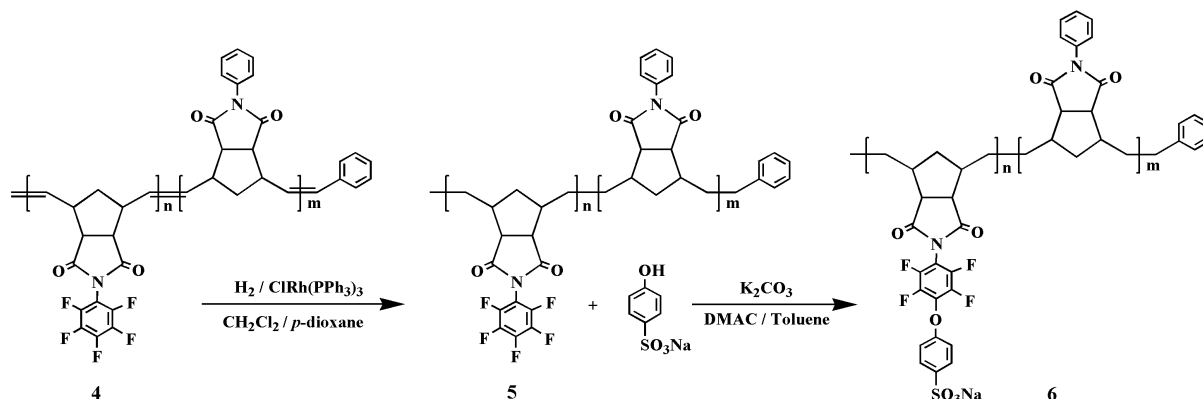
### 2.7. Sulfonation of Hydrogenated block poly(*N*-pentafluorophenyl-norbornene-5,6-dicarboximide-*Co-N*-phenyl-norbornene-5,6-dicarboximide) (**6**)

Hydrogenated poly(*N*-pentafluorophenyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide-*co-N*-phenyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide) (**5**) (1.0 g, 1.74 mmol), sodium 4-hydroxybenzenesulfonate dihydrate (0.61 g, 2.62 mmol) and potassium carbonate (0.44 g, 3.18 mmol) were mixed in a round flask equipped with a Dean-Stark trap and stirred in 22 mL of solvent (*N,N*-dimethylacetamide-toluene, 10:1) at  $120^\circ\text{C}$  for 5 h (Scheme 3). Progressive precipitation overtime was observed. The product was then filtered off, washed several times with distilled water and dried in a vacuum oven at  $40^\circ\text{C}$  overnight. The resulting polymer **6**, a pale-brown powder, was soluble in DMF and DMSO. Yield: 96%;  $T_{g1} = 198^\circ\text{C}$ ;  $T_{g2} = 227^\circ\text{C}$ ;  $T_{d1} = 272^\circ\text{C}$  (sulfonic group loss);  $T_{d2} = 458^\circ\text{C}$  (main chain decomposition);  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{DMF-}d_7$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.81 (2H, m), 7.53 - 7.34 (5H, m), 7.27 (2H, m), 3.65 (2H, s), 3.09, 2.24, 1.90, 1.65, 1.28;  $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 178.2 (C=O), 177.9 (C = O), 127.9 (C-O), 114.9, 107.5 (C-N), 51.6;  $^{19}\text{F NMR}$  (300 MHz,  $\text{DMF-}d_7$ , ref. TFA [-77 ppm]):  $\delta$  (ppm) = -141.9, -142.9, -150.0, -153.1, -160.4; FT-IR (thin film,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3420, 2923 (C-H asym str), 2854 (C-H sym str), 1703 (C=O), 1698 (C=O), 1682, 1505, 1492, 1359, 1291 (C-F), 1165 (-SO<sub>3</sub>H, asym str), 1124, 1033 (-SO<sub>3</sub>H, sym str), 1008, 987, 742, 689, 608.

## 3. Results and Discussion

Monomers **2a** and **2b** were prepared in high yields according to literature [8] [9]. 2,3,4,5,6-Pentafluoroaniline and aniline reacted with **NDA** to the corresponding amic acids which were cyclized to imide using acetic anhydride as dehydrating agent (Scheme 1).  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{19}\text{F}$  NMR spectra as well as elemental analysis confirmed monomers structure and purity.

The high molecular weight copolymers were synthesized via ROMP using bis(tricyclohexylphosphine) benzylidene ruthenium(IV) dichloride (**I**) and tricyclohexylphosphine [1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene] [benzylidene] ruthenium dichloride (**II**) (Scheme 2). Table 1 summarizes the results of the high conversion copolymerizations of **2a** with **2b**. It is observed that catalyst **II** produced random high molecular weight copolymers in the early minutes of reaction in high yield at room temperature with almost complete incorporation of **2a** in the copolymer (Entry 1). On the contrary, catalyst **I** was not able to incorporate monomer **2a** in copolymer in the same time even at  $45^\circ\text{C}$  (Entry 3) and more reaction time was needed for the incorporation of **2a** to take place and it could be detected by  $^1\text{H NMR}$  (Entries 4 and 5). In fact, complete incorpo-



**Scheme 3.** Hydrogenation and further sulfonation of polynorbornene based copolymers bearing pentafluorophenyl moieties.

**Table 1.** General conditions for copolymerization of monomer **2a**.

Entry	Comonomer	Fashion	Catalyst <sup>a</sup>	[M <sub>0</sub> ] (mol/L)	Temperature (°C)	Time (min)	Incorporation of <b>2a</b> in copolymer (%) <sup>b</sup>	Yield (%) <sup>c</sup>	M <sub>n</sub> ×10 <sup>-5f</sup>	MWD <sup>f</sup>
1	<b>2b</b>	Random	<b>II</b>	1.0	25	5	42	91	2.45	1.26
2	<b>2b</b>	Random	<b>II</b>	0.5	25	240	44	97	2.79	1.38
3	<b>2b</b>	Random	<b>I</b>	0.7	45	5	---	14	0.35	1.24
4	<b>2b</b>	Random	<b>I</b>	0.7	45	15	30	65	1.53	1.17
5	<b>2b</b>	Random	<b>I</b>	0.7	45	60	39	81	2.20	1.19
6	<b>2b</b>	Random	<b>I</b>	0.7	65	120	48	97	2.85	1.22
7	<b>2b</b>	Block	<b>I</b>	0.7	65	20 <sup>d</sup> 40 <sup>e</sup>	32	84	2.60	1.15
8	<b>2b</b>	Block	<b>I</b>	0.7	65	20 <sup>d</sup> 60 <sup>e</sup>	41	88	2.73	1.16
9	<b>2b</b>	Block	<b>I</b>	0.7	65	20 <sup>d</sup> 80 <sup>e</sup>	48	96	2.80	1.20

<sup>a</sup>Molar ratio of monomer to catalyst = 1000, 1,2-Dichloroethane as solvent, Mol% of **2a** in the feed = 50; <sup>b</sup>Determined by <sup>1</sup>H NMR; <sup>c</sup>Methanol insoluble polymer; <sup>d</sup>Reaction time for monomer **2b**; <sup>e</sup>Reaction time for monomer **2a**; <sup>f</sup>GPC analysis in tetrahydrofuran with polystyrene calibration standards.

ration of monomer **2a** in copolymer, in high yield and using catalyst **I**, was only achieved by increasing temperature to 65 °C (Entry 6). Block copolymers of **2a** with **2b** were synthesized in high yields using catalyst **I** (Entries 7-9). In the first case, the copolymerizations were conducted at 65 °C and the monomer **2b** was added initially polymerizing completely within 0.33 h (Entries 7-9). Immediately, monomer **2a** was added to the reaction and complete incorporation of **2a** in copolymer was detected after 1.33 h of being added to the growing polymer (Entry 9). **Figure 1** shows the thermomechanical analysis performed on the random and block copolymers synthesized. As expected, a single transition is observed, at 205 °C, and interpreted as the glass transition temperature,  $T_g$ , of the random copolymer **3** whereas two transitions are observed for the block copolymer **4**, at 170 °C and 224 °C, and attributed to the corresponding  $T_g$  of **2a** and **2b** homopolymer regions, respectively. The thermo-oxidative stabilities of block copolymer **4** were enhanced by quantitative hydrogenation according to the methodology previously reported for this kind of polymers (**Scheme 3**) [10].

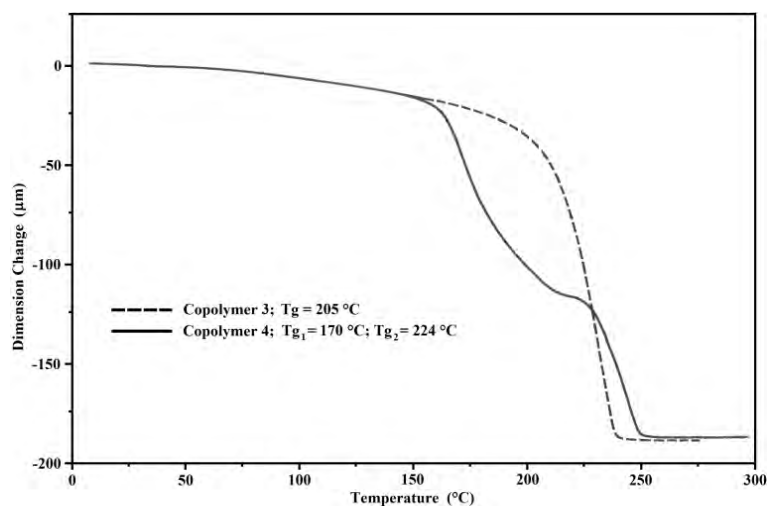
**Figure 2** shows the X-ray diffraction patterns of the as cast random copolymer **3** as well as block copolymer **4** films.

Polymeric ionomer was synthesized by reaction of hydrogenated copolymer **5** with sodium 4-hydroxybenzenesulfonate dehydrate (**Scheme 3**). Ionomer films were cast from sulfonated copolymer solutions in DMF and DMSO, respectively. The films were quite flexible when fully hydrated and became somewhat brittle as they dried out. The substitution reaction was monitored by <sup>19</sup>F NMR and <sup>1</sup>H NMR spectroscopy and the degree of sulfonation was controlled both by the nucleophilic agent amount and the time of reaction. According to **Figure 3**, it is appreciated that as the pentafluorophenyl moiety is sulfonated, the signal corresponding to the fluorine atom in *meta* position of unsulfonated copolymer **5** (b, -160.2 ppm) becomes weak and a new *meta* signal corresponding to those pentafluorophenyl moieties which have already been sulfonated (6) become to grow (d, -153.1 ppm) until a unique *meta* signal is observed at complete sulfonation of copolymer **5** (d, -153.1 ppm).

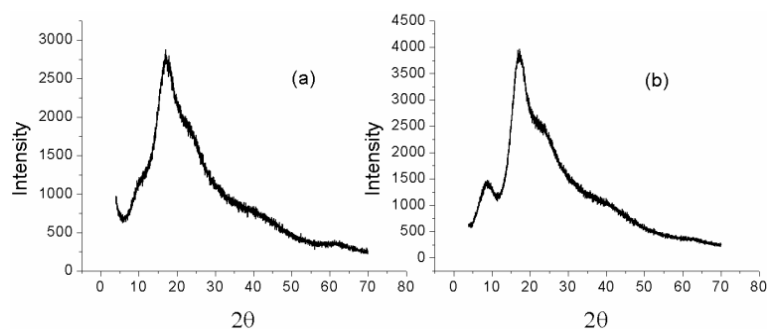
The signal corresponding to the fluorine atom in *para* position (c, -150.1 ppm) decreases until its complete disappearance when a fully sulfonated copolymer is obtained. From this analysis we conclude that only the carbon in *para* position has undergone the nucleophilic aromatic substitution. In addition, FT-IR allowed us to confirm the introduction of sulfonate groups in the copolymers by observing the characteristic bands around 1033 and 1165 cm<sup>-1</sup> assigned to symmetric and asymmetric stretching of sulfonate groups.

## 4. Conclusion

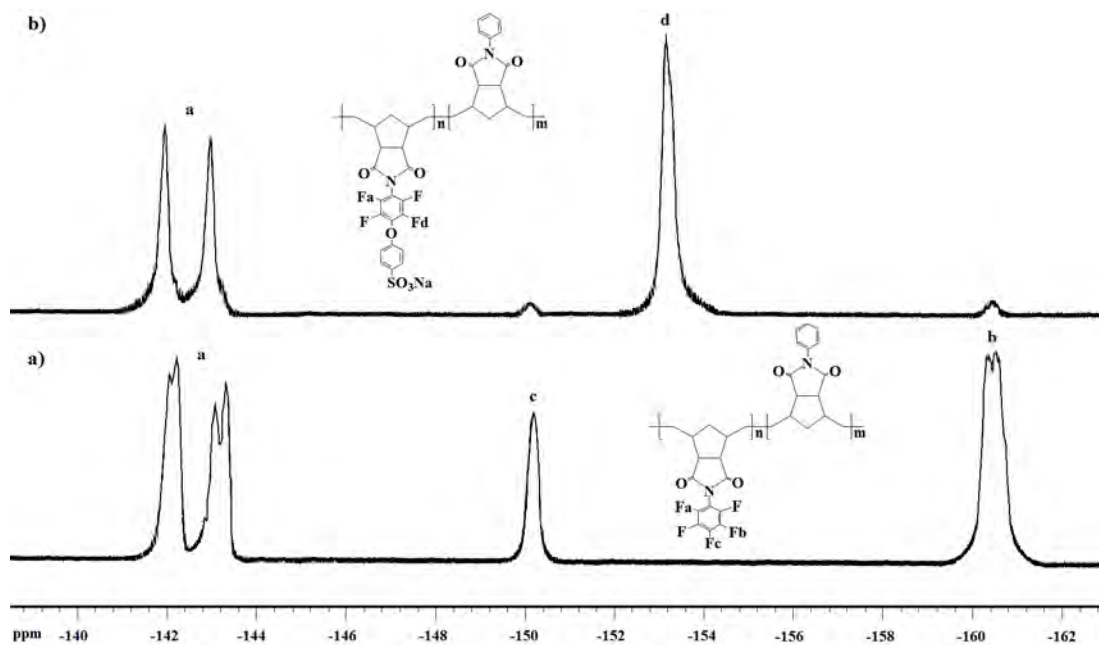
The random and block high molecular weight copolymers of **2a** with **2b** using ruthenium alkylidene catalysts



**Figure 1.** Thermomechanical analysis of random copolymer **3** and block copolymer **4**.



**Figure 2.** X-Ray diffraction patterns of (a) random copolymer **3** and (b) block copolymer **4**.



**Figure 3.**  $^{19}\text{F}$  NMR spectra of a) non-sulfonated copolymer **5** and b) sulfonated copolymer **6**.

were synthesized. The main chains were hydrogenated and the perfluoroaromatic moieties were further sulfonated quantitatively to yield thermally enhanced film forming new polymeric ionomers.

## References

- [1] Blackmore, P.M. and Feast, W.J. (1988) Stereoregular Fluoropolymers: 6. The Ring-Opening Polymerization of N-Pentafluorophenylbicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboximide. *Journal of Fluorine Chemistry*, **40**, 331-347. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-1139\(00\)83072-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-1139(00)83072-9)
- [2] Dragutan, V. and Streck, R. (2000) Catalytic Polymerization of Cycloolefins. Elsevier, Amsterdam.
- [3] Vargas, J., Martínez, A., Santiago, A.A., Tlenkopatchev, M.A., Gaviño, R. and Aguilar-Vega, M.J. (2009) The Effect of Fluorine Atoms on Gas Transport Properties of New Polynorbornene Dicarboximides. *Journal of Fluorine Chemistry*, **130**, 162-168. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfluchem.2008.09.011>
- [4] Vargas, J., Martínez, A., Santiago, A.A., Tlenkopatchev, M.A. and Aguilar-Vega, M. (2007) Synthesis and Gas Permeability of New Polynorbornene Dicarboximide with Fluorine Pendant Groups. *Polymer*, **48**, 6546-6553. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2007.08.064>
- [5] Ghassemi, H., McGrath, J.E. and Zawodzinski Jr., T.A. (2006) Multiblock Sulfonated-Fluorinated Poly(arylene ether)s for a Proton Exchange Membrane Fuel Cell. *Polymer*, **47**, 4132-4139. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2006.02.038>
- [6] Vargas, J., Santiago, A.A., Tlenkopatchev, M.A., Gaviño, R., Laguna, M.F., López-González, M.M. and Riande, E. (2007) Gas Transport and Ionic Transport in Membranes Based on Polynorbornenes with Functionalized Imide Side Groups. *Macromolecules*, **40**, 563-570. <http://dx.doi.org/10.1021/ma062522q>
- [7] Vargas, J., Santiago, A.A., Tlenkopatchev, M.A., Gaviño, R., Laguna, M.F., López-González, M.M. and Riande, E. (2007) Adv. In Tech. of Mat. and Mat. Proc. J., **9**, 135-140.
- [8] Contreras, A.P., Cerda, A.M. and Tlenkopatchev, M.A. (2002) Synthesis of High- $T_g$  Polymers by Ring-Opening Metathesis Polymerization of N-Cycloalkylnorbornene Dicarboximide. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **203**, 1811-1818. [http://dx.doi.org/10.1002/1521-3935\(200208\)203:12<1811::AID-MACP1811>3.0.CO;2-J](http://dx.doi.org/10.1002/1521-3935(200208)203:12<1811::AID-MACP1811>3.0.CO;2-J)
- [9] Asrar, J. (1992) Metathesis Polymerization of N-Phenylnorbornenedicarboximide. *Macromolecules*, **25**, 5150-5156. <http://dx.doi.org/10.1021/ma00046a006>
- [10] Vargas, J., Santiago, A.A., Gaviño, R., Cerda, A.M. and Tlenkopatchev, M.A. (2007) Synthesis and Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP) of New N-Fluoro-Phenylnorbornene Dicarboximides by 2nd Generation Ruthenium Alkylidene Catalysts. *Express Polymer Letters*, **1**, 274- 282. <http://dx.doi.org/10.3144/expresspolymlett.2007.40>
- [11] Woodward, A.E. (1995) Understanding Polymer Morphology. Hanser Publishers, New York.
- [12] Santiago, A.A., Vargas, J., Cruz-Gomez, J., Tlenkopatchev, M.A., Gaviño, R., Laguna, M.F., López-González, M.M. and Riande, E. (2011) Synthesis and Ionic Transport of Sulfonated Ring-Opened Polynorbornene Based Copolymers. *Polymer*, **52**, 4208-4221. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2011.07.030>

## Permeabilidad de gases en polinorborneno imidas hidrogenadas

### *Gas permeability in hydrogenated polynorbornene imides*

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

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

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

Recibido: 18 de julio de 2014

Aprobado: 6 de diciembre de 2014

### Resumen

La presente investigación se enfocó hacia la síntesis de derivados de polinorborneno con grupos fluorados y su uso en la separación de gases. Para esto se llevó a cabo la síntesis del monómero N-3,5-bis(trifluorometil)fenil-7exo-endo-norbornen-5,6-dicarboximida (**1**), el cual se polimerizó vía metátesis por apertura de anillo (ROMP) empleando catalizadores de rutenio-alkilideno. Posteriormente, se efectuó la hidrogenación catalítica del polímero obtenido (**2**), con el fin de realizar un estudio comparativo de las propiedades de permeación de gases en las membranas hechas a base de ambos polímeros, insaturado (**2**) y saturado (**3**). Los gases estudiados fueron: H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. Los resultados sugieren que la hidrogenación de la cadena principal del polímero disminuye el volumen libre y, por lo tanto, hace que el polímero resultante (**3**) muestre una pequeña disminución en la permeabilidad. Esto contrasta con las mejoras significativas en la estabilidad termoxidativa.

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

### Abstract

The present investigation was focused in the synthesis of polynorbornen derivated with fluoride groups, and the use in the separation of gases. It was carried out the synthesis of the monomer N-3,5-bis(trifluoromethyl)phenil-7exo-endo-norbornen-5,6-dicarboximida (**1**), which polymerized via metathesis for ring opening (ROMP) using alkylidene-ruthenium catalysts. Later on, the catalytic hydrogenation of the obtained polymer (**2**) was made with the purpose of carrying out a comparative study of the properties of permeation of gases in the obtained membranes, no saturated (**2**) and saturated (**3**). The studied gases were: H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. The results suggest that the hydrogenation of the main chain of the polymer diminishes the free volume that which causes that the resulting polymer (**3**) shows a small decrease in the permeability. This contrasts with the significant improvements in the thermo-oxidative stability.

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



## Introducción

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

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

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

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

## Métodos

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

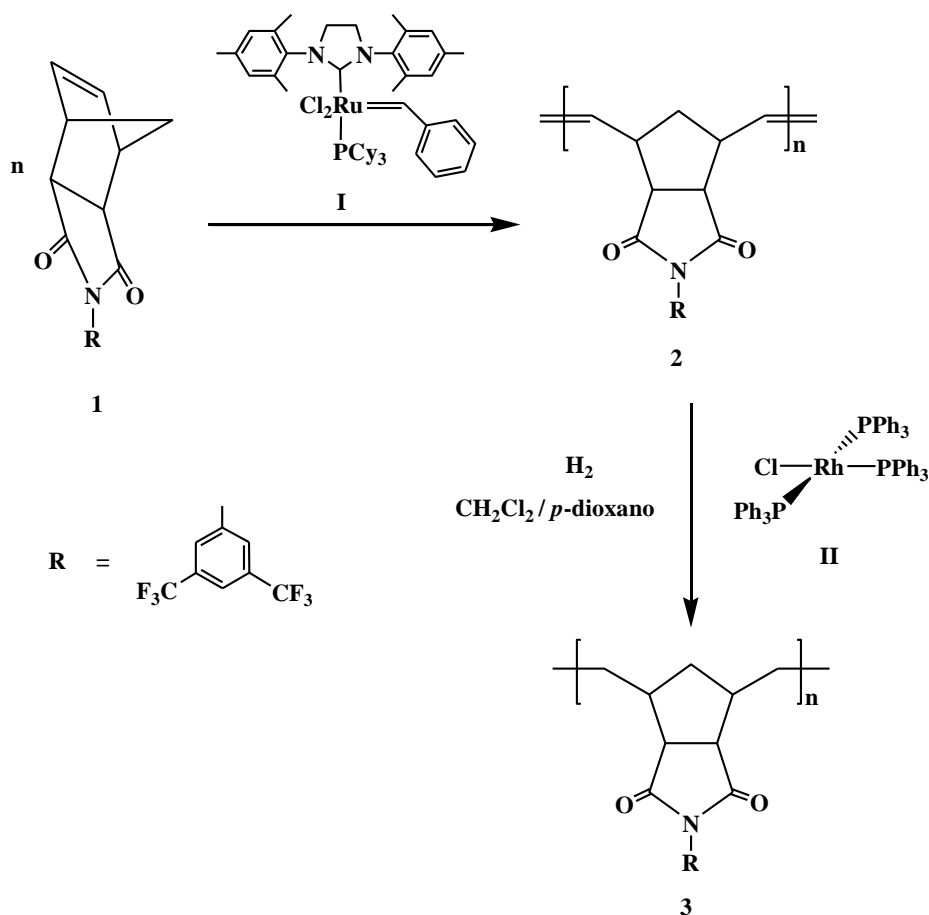
**Obtención del polímero (2) vía ROMP:** Bajo atmosfera inerte ( $N_2$ ), en un matraz redondo se disolvió 1 g (3,04 mmol) del monómero (**2**) en 4,3 mL de 1,2-

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

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

## Resultados y discusión

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



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

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

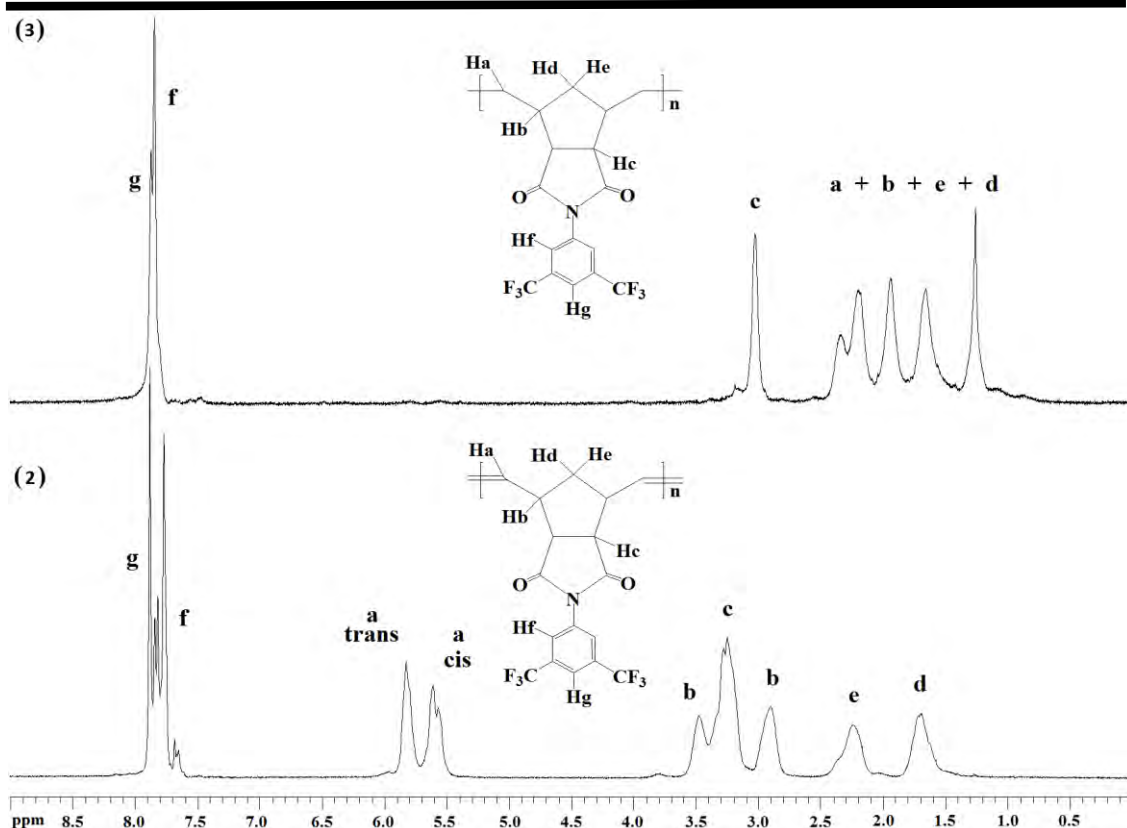


Figura 2. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del polímero hidrogenado (3) y polímero insaturado (2)

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

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

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

En términos generales, el coeficiente de permeabilidad en ambos materiales sigue la tendencia  $P(\text{H}_2) > P(\text{CO}_2) > P(\text{O}_2) > P(\text{C}_2\text{H}_4) > P(\text{N}_2) > P(\text{CH}_4) > P(\text{C}_3\text{H}_6) > P(\text{C}_2\text{H}_6)$ , la cual difiere de manera significativa de los valores del coeficiente de difusión, que disminuyen en el siguiente orden  $D(\text{H}_2) > D(\text{O}_2) > D(\text{N}_2) > D(\text{CO}_2) > D(\text{CH}_4) > D(\text{C}_2\text{H}_4) > D(\text{C}_2\text{H}_6) > D(\text{C}_3\text{H}_6)$ . Por otra parte, resulta evidente que el CO<sub>2</sub> y los hidrocarburos fácilmente condensables muestran los mayores valores del coeficiente de solubilidad, de tal manera que presentan la siguiente tendencia:  $S(\text{C}_3\text{H}_6) > S(\text{CO}_2) > S(\text{C}_2\text{H}_4) > S(\text{C}_2\text{H}_6) > S(\text{CH}_4) > S(\text{O}_2) > S(\text{N}_2) > S(\text{H}_2)$ .

## Conclusiones

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

## Referencias bibliográficas

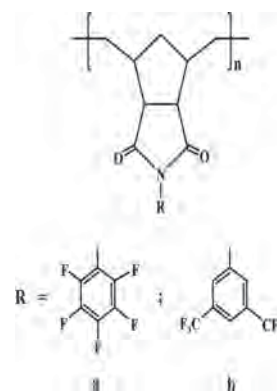
1. YAMPOLSKII, Y.; PINNAU, I.; FREEMAN, B. D.; *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*, England, John Wiley & Sons, 2006.
2. LEITGEB, A.; WAPPEL, J.; SLUGOV, C., "The ROMP Toolbox Upgraded", *Polymer*, 2010, 51(14), 2927-2946.

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

# Gas Transport Properties of Hydrogenated and Fluorinated Polynorbornene Dicarboximides

Joel Vargas, Arlette A. Santiago, Jorge A. Cruz-Morales, Mikhail A. Tlenkopatchev,\* Tomás de Lys, Mar López-González,\* Evaristo Riande

The synthesis and further hydrogenation of fluorinated polynorbornene dicarboximides is reported, using *p*-toluenesulfonyl hydrazide and Wilkinson's catalysts, respectively. Despite improving the resistance to thermo-oxidative degradation, it is observed that the hydrogenation of the backbone double bonds in the polymer also decreases the thermomechanical properties. Afterward, a comparative study of gas transport in membranes based on these hydrogenated polynorbornenes, as well as in their unsaturated analogues, is carried out. The gases studied are hydrogen, oxygen, nitrogen, carbon dioxide, methane, ethane, ethylene, and propylene. After hydrogenation, the gas permselectivity of the membranes is enhanced as a consequence of the decrease of both the gas solubility and the gas diffusion.



## 1. Introduction

Several pieces of research have focused on norbornene since this monomer can be easily modified, thus facilitating the way to prepare a homologous functionalized series of norbornene derivatives that may be subjected to different polymerization reactions yielding materials whose structures and properties depend on the kind of catalyst employed.<sup>[1,2]</sup> In this regard, the ring-opening metathesis polymerization (ROMP) is a unique tool for synthesizing macromolecules that cannot be prepared by conventional methods: it generates unsaturated macromolecular architectures that can undergo further functionalization and also provides well-controlled polymers owing to its living nature.<sup>[3,4]</sup>

Nowadays, substituted polynorbornenes have been gathering much attention as interesting functional and high-performance polymers, especially with respect to their suitable thermomechanical and chemical properties, which allow potential applications not only as gas and ionic separation membranes<sup>[5–9]</sup> but also as optical films and flexible substrates for optoelectronics, among others.<sup>[10]</sup>

In this sense, the presence of fluorine-containing moieties in the polynorbornene dicarboximide structures has shown to be effective to improve gas permeability due to an increase of the interactions between the gases and the polar fluorinated moieties, as well as in the free volume, which in turns facilitates the diffusion of the gas molecules through the polymer.<sup>[11,12]</sup> Recently, sorption studies carried out on membranes of polynorbornene with pentafluorophenyl moieties attached to the dicarboximide side groups showed a significant increase in gas solubility.<sup>[13]</sup>

Taking into account that some commercially available cycloolefin polymers synthesized by ROMP bear saturated backbones, it is highly desired to afford hydrogenated polynorbornene derivatives that exhibit improved thermal and chemical stability for practical applications.<sup>[14]</sup> Hence, the transformation of the rigid double bonds into single bonds would increase the conformational mobility of

J. Vargas, A. A. Santiago, J. A. Cruz-Morales,  
M. A. Tlenkopatchev  
Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad  
Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70–360, CU,  
Coyoacán, México DF 04510, México  
E-mail: tma@unam.mx  
T. de Lys, M. López-González, E. Riande  
Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP-CSIC),  
Juan de la Cierva, 3, Madrid 28006, Spain  
E-mail: mar@ictp.csic.es

polymer chains and new polynorbornene dicarboximides with enhanced gas permselectivity can be obtained. Thus, in order to provide novel materials with tailored properties, the ROMP-prepared polymers can be hydrogenated either by applying the method based on metallic catalysts such as Pd,<sup>[15]</sup> Rh,<sup>[16,17]</sup> or Ir,<sup>[18]</sup> among others, or by applying the *p*-toluenesulfonyl hydrazide (tosyl hydrazide) decomposition method.<sup>[19–21]</sup>

Therefore, this research deals with the synthesis of fluorine-containing polynorbornene dicarboximides via ROMP and their quantitative hydrogenation by employing an optimal method along with the investigation of the gas transport properties in polynorbornene membranes obtained before and after the hydrogenation process. The thermomechanical properties together with the structural and physical properties of the formed polymers are also studied.

## 2. Experimental Section

### 2.1. Techniques

<sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, and <sup>19</sup>F NMR spectra were recorded on a Varian spectrometer at 300, 75, and 300 MHz, respectively, in deuterated chloroform CDCl<sub>3</sub>. Tetramethylsilane (TMS) and trifluoroacetic acid (TFA) were used as internal standards, respectively. The glass transition temperatures, *T*<sub>g</sub>, were determined using a DSC-7 instrument (Perkin–Elmer Inc.) at scanning rate of 10 °C min<sup>-1</sup> under nitrogen atmosphere. The samples were encapsulated in standard aluminum DSC pans. Each sample was run twice on the temperature range between 30 and 300 °C under nitrogen atmosphere. The *T*<sub>g</sub> values obtained were confirmed by TMA from the first heating cycle conducted at a rate of 10 °C min<sup>-1</sup> under nitrogen atmosphere using a TA Instruments TMA 2940 Thermomechanical Analyzer. The onset of decomposition temperature, *T*<sub>d</sub>, was determined using thermogravimetric analysis (TGA), which was performed at a heating rate of 10 °C min<sup>-1</sup> under a nitrogen atmosphere using a DuPont 2100 instrument. The molecular weights and molecular-weight distributions were determined with reference to polystyrene standards on a Waters 2695 ALLIANCE gel-permeation chromatography (GPC) instrument at 35 °C, with tetrahydrofuran (THF), a universal column, and a flow rate of 0.5 mL min<sup>-1</sup>. The mechanical properties under tension, Young's modulus (*E*) and tensile strength ( $\sigma_u$ ), were measured using an Instron 1125–5500R universal mechanical testing machine, with a 50 kg cell at a crosshead speed of 10 mm min<sup>-1</sup>, according to ASTM D1708, with film samples of 0.5 mm of thickness at room temperature. Wide-angle X-ray diffraction (WAXD) measurements of the polymer films as cast were carried out using a Siemens D-5000 diffractometer between  $2\theta = 4^\circ$  and  $70^\circ$ , at 35 kV 25 mA, using Cu K $\alpha$  radiation (1.54 Å).

### 2.2. Reagents

An *exo*(90%)–*endo*(10%) monomer mixture of *N*-pentafluorophenyl-norbornene-5,6-dicarboximide (**1a**) and an *exo*(90%)–*endo*(10%)

monomer mixture of *N*-3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl-norbornene-5,6-dicarboximide (**1b**) were prepared as described previously.<sup>[13,17]</sup> Tripropylamine (<sup>n</sup>Pr<sub>3</sub>N) and 3,5-di-*tert*-4-butylhydroxytoluene (BHT) were purchased from Aldrich Chemical Co., and used without further purification. 1,2-Dichloroethane, chlorobenzene, dichloromethane, and *p*-dioxane were dried over anhydrous calcium chloride and distilled over CaH<sub>2</sub>. Tricyclohexylphosphine [1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene][benzylidene] ruthenium dichloride (**I**), Wilkinson's catalyst, ClRh(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, and *p*-toluenesulfonyl hydrazide (tosyl hydrazide) were purchased from Aldrich Chemical Co., and used as received.

### 2.3. Metathesis Polymerization of Monomers

Polymerizations were carried out in glass vials under dry nitrogen atmosphere. They were inhibited by adding a small amount of ethyl vinyl ether and the solutions were poured into an excess of methanol. The polymers were purified by solubilization in chloroform containing a few drops of 1 N HCl and precipitation into methanol. The obtained polymers were dried in a vacuum oven at 40 °C to constant weight.

#### 2.3.1. Polymerization of **1a**

Monomer **1a** (1.0 g, 3.04 mmol) and catalyst **I** ( $2.58 \times 10^{-3}$  g, 0.0030 mmol) were stirred in 4.3 mL of 1,2-dichloroethane at 45 °C for 2 h (Scheme 1). The obtained poly(*N*-pentafluorophenyl-*exo*(90%)–*endo*(10%)–norbornene-5,6-dicarboximide) (**2a**) was soluble in chloroform and dichloroethane.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 5.78 (1H, s, *trans*), 5.56 (1H, s, *cis*), 3.28 (2H, s), 2.88 (2H, s), 2.24 (1H, s), 1.70 (1H, s). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 174.7, 147.0, 146.1, 141.0, 135.3, 133.3 (*cis*), 131.9 (*trans*), 107.1, 51.4, 46.6, 41.9. <sup>19</sup>F NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ref. TFA (–77 ppm),  $\delta$ ): –142.2, –142.5, –143.2, –150.0, –150.3, –159.8, –160.2, –160.7. FTIR (thin film, cm<sup>-1</sup>): 3002, 2930 (C–H asym str), 2855 (C–H sym str), 1790 (C=O), 1725, 1647 (C=C str), 1513, 1356 (C–N), 1297 (C–F), 1165, 1138, 984, 785, 767, 624.

#### 2.3.2. Polymerization of **1b**

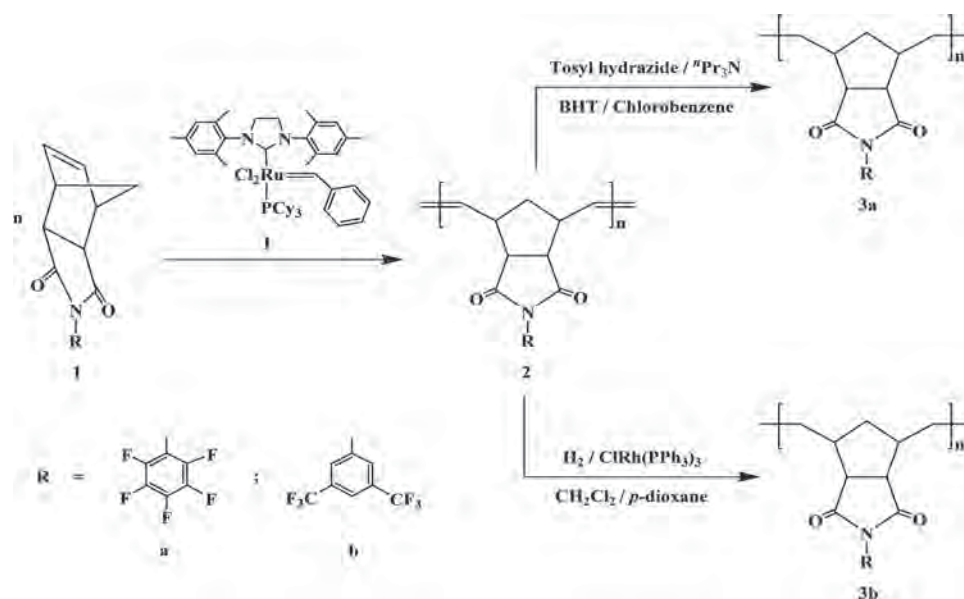
Monomer **1b** (1.0 g, 2.66 mmol) and catalyst **I** ( $2.70 \times 10^{-3}$  g, 0.0023 mmol) were stirred in 3.8 mL of 1,2-dichloroethane at 45 °C for 2 h (Scheme 1). The obtained poly(*N*-3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl-*exo*(90%)–*endo*(10%)–norbornene-5,6-dicarboximide) (**2b**) was soluble in chloroform and dichloroethane.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 7.88–7.69 (3H, m), 5.82 (1H, s, *trans*), 5.60 (1H, s, *cis*), 3.47 (1H, s), 3.24 (2H, s), 2.90 (1H, s), 2.23 (1H, s), 1.69 (1H, s). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 176.0, 133.0 (*cis*), 132.1 (*trans*), 126.7, 124.5, 122.1, 120.9, 50.9, 46.4, 42.1. <sup>19</sup>F NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ref. TFA [–77 ppm],  $\delta$ ): –62.0. FTIR (thin film, cm<sup>-1</sup>): 3034, 2938 (C–H asym str), 2879 (C–H sym str), 1775 (C=O), 1733, 1598 (C=C str), 1459, 1365 (C–N), 1295 (C–F), 1165, 790.

### 2.4. Hydrogenation of **2a**

0.5 g (15.19 mmol) of **2a**, 1.0 g (5.36 mmol) of *p*-toluenesulfonyl hydrazide, 0.76 g (5.30 mmol) of tripropylamine, and 10 mg of 3,5-di-*tert*-4-butylhydroxytoluene were added to 60 mL of chlorobenzene in a round-bottom flask charged with a stir bar. The



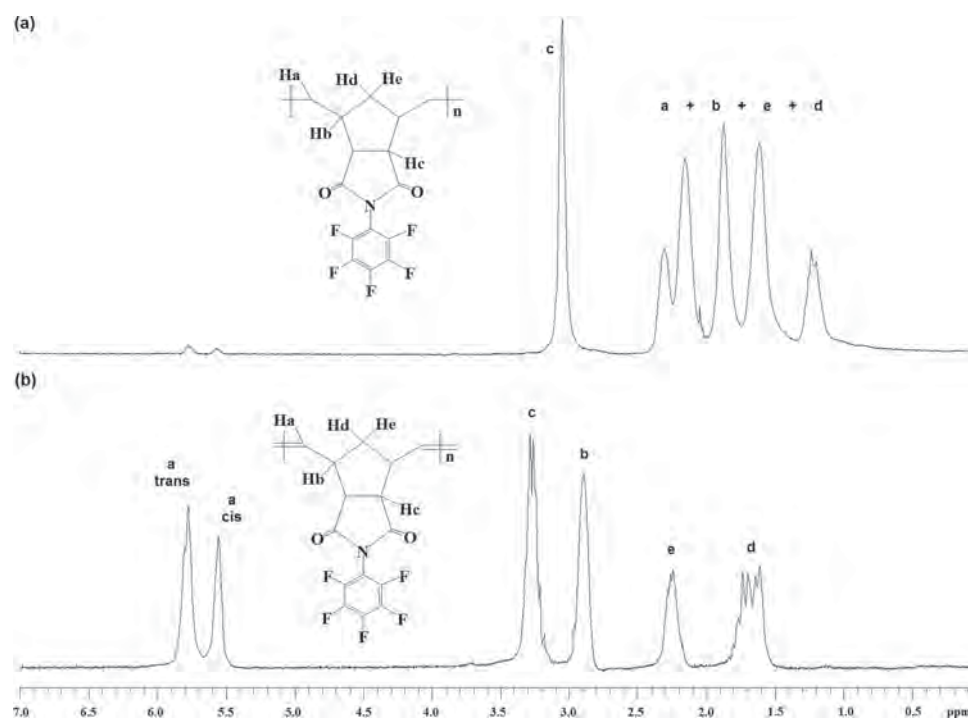


■ Scheme 1. ROMP of norbornene dicarboximides and further hydrogenation of the polymers.

mixture was degassed by pulling high vacuum on the solution for about 60 s. Under a nitrogen atmosphere, the flask was fitted with a reflux condenser, and the reaction was heated to 130 °C for 24 h. The reaction mixture was then cooled to room temperature and precipitated into hot stirring methanol. The product **3a** (Scheme 1) was purified by solubilization in chloroform and precipitation into methanol and finally dried in a vacuum oven at 50 °C overnight. A 97% of hydrogenation for **3a** was determined

by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy (Figure 1). The obtained polymer **3a** was soluble in chloroform and dichloromethane.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 3.06, 2.31, 2.17, 1.88, 1.62, 1.25.  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 175.6 (C=O), 146.1, 144.7, 140.8, 135.8, 132.4, 107.2, 51.9, 44.6, 44.0, 42.2.  $^{19}\text{F}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ref. TFA [-77 ppm],  $\delta$ ): -142.2, -143.1, -150.2, -159.9, -160.2. FTIR (thin film,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2902 (C–H asym str), 2861 (C–H sym str), 1794 (C=O), 1720, 1502, 1460 (C–N), 1367, 1279 (C–F), 1161, 1147, 1000.



■ Figure 1.  $^1\text{H}$  NMR spectra of: a) hydrogenated polymer **3a** and b) its unsaturated analogous polymer **2a**.

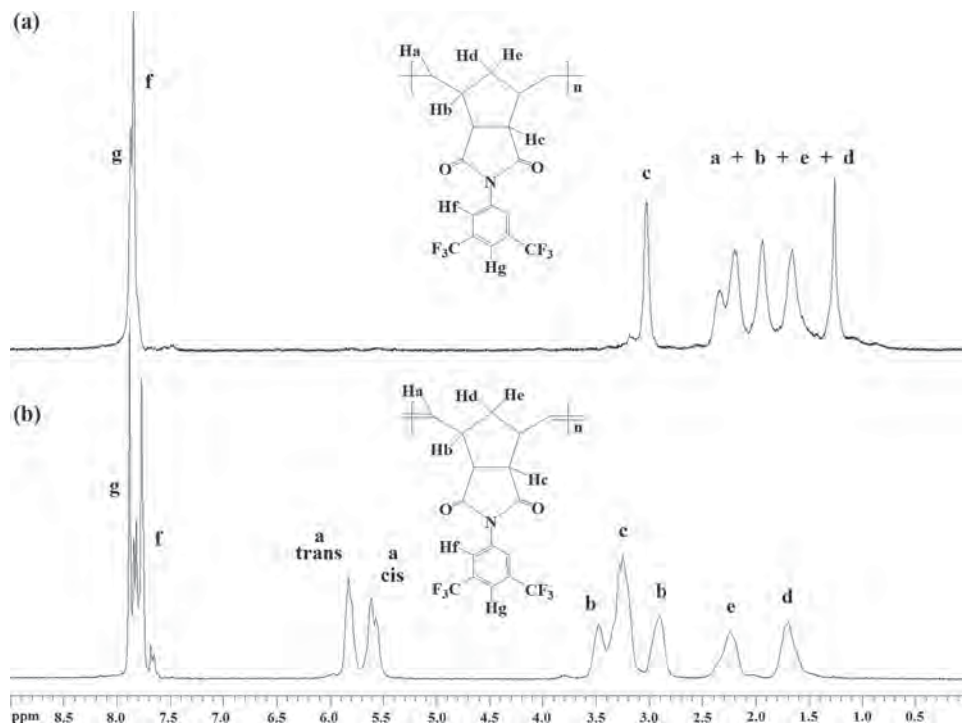


Figure 2.  $^1\text{H}$  NMR spectra of a) hydrogenated polymer **3b** and b) its unsaturated analogous polymer **2b**.

## 2.5. Hydrogenation of 2b

0.5 g of **2b** was added to 60 mL of solvent (dichloromethane-*p*-dioxane 1:1) in a Schlenk tube. The catalyst (5 wt%) was previously introduced into a Parr shaker reactor. The solution was degassed and charged into the reactor under  $\text{N}_2$ . Then, hydrogen was added. A 99% of hydrogenation product **3b**, determined by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy (Figure 2), was achieved using a Wilkinson's catalyst,  $\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3$ , at room temperature and 115 bar (Scheme 1). The obtained polymer **3b** was soluble in chloroform and dichloromethane.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 7.88–7.69 (3H, m), 3.03, 2.35, 2.22, 1.95, 1.68, 1.28.  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 176.9 (C=O), 133.2, 132.6, 126.5, 124.5, 121.8, 120.9, 51.5, 44.3.  $^{19}\text{F}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ref. TFA (–77 ppm),  $\delta$ ): –62.0. FTIR (thin film,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2968, 2870 (C–H sym str), 1785 (C=O), 1726, 1480, 1412 (C–N), 1287 (C–F), 1163, 830.

## 2.6. Membranes Preparation and Permeation Experiments

Membranes were cast from polymer solutions in chloroform at room temperature. The density of the membranes was measured at room temperature by the flotation method using ethanol as liquid. The values of the density are shown in Table 1.

Permeation experiments were carried out in a cell made of two semicells separated by the membrane. After making vacuum in the two semicells, gas at a given pressure is introduced into the high pressure or upstream semicell, which is coupled to a Gometric pressure transducer. The gas flowing across the membrane to the low pressure or downstream semicell is monitored as a function of time with a MKS 628/B pressure transducer via

a PC. The permeation cell is kept inside a water thermostat at the temperature of interest. If the volume  $V$  of the downstream semicell is given in  $\text{cm}^3$ , the area  $A$  of the exposure membrane in  $\text{cm}^2$ , its thickness in cm and the pressure in cm Hg, the permeability coefficient  $P$  of the gases in the membranes in barrer [ $1 \text{ barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP})\text{cm}/(\text{cm}^2 \text{ s cmHg})$ ] is given by:

$$P = 3.59 \frac{Vl}{p_0 AT} \lim_{t \rightarrow \infty} \left( \frac{dp}{dt} \right) \quad (1)$$

where  $T$  is the absolute temperature and  $p_0$  and  $p$  are the upstream and downstream gas pressures, respectively. The  $p$  versus  $t$  isotherms present a transitory followed by a straight line ( $t \rightarrow \infty$ ) corresponding to steady-state conditions. The intersection of the straight line with the abscissa axis of the plot is the time lag  $\theta$ , related to the apparent gas diffusion coefficient by:<sup>[22]</sup>

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

The diffusion coefficient,  $D$ , is currently given in  $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$  units. The apparent solubility coefficient,  $S$ , is given by:

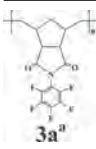
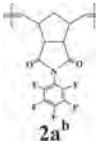
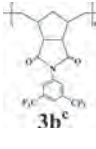
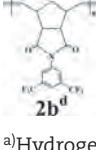
$$S = P/D \quad (3)$$

The usual units of  $S$  are  $\text{cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^3 \text{ cmHg})$ .

## 3. Results and Discussion

Monomers **2a** and **2b** were readily prepared in high yields (87–89%). 2,3,4,5,6-Pentafluoroaniline and

Table 1. Physical properties of saturated and unsaturated polynorbornene dicarboximides.

Polymer	$T_g$ [°C]	$T_d$ [°C]	$E$ [ $\times 10^3$ MPa]	$\sigma$ [MPa]	$\bar{M}_n$ [ $\times 10^5$ g mol $^{-1}$ ]	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$\rho$ [g cm $^{-3}$ ]	FFV	$d$ -spacing [Å]
 <b>3a<sup>a</sup></b>	144	448	1.2	43	3.22	1.87	1.468	0.177	5.353
 <b>2a<sup>b</sup></b>	171	425	1.2	48	3.07	1.62	1.457	0.199	5.368
 <b>3b<sup>c</sup></b>	121	472	1.3	54	3.37	1.56	1.493	0.140	4.381
 <b>2b<sup>d</sup></b>	168	393	1.4	59	3.27	1.22	1.414	0.199	4.464

<sup>a</sup>)Hydrogenated poly(*N*-pentafluorophenyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide); <sup>b</sup>)Poly(*N*-pentafluorophenyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide);<sup>[13]</sup> <sup>c</sup>)Hydrogenated poly(*N*-3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide); <sup>d</sup>)Poly(*N*-3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide).<sup>[13]</sup>

3,5-bis(trifluoromethyl)aniline reacted with an *exo*(90%)–*endo*(10%) mixture of norbornene-5,6-dicarboxylic anhydride to the corresponding amic acids, which were cyclized to imides using acetic anhydride as dehydrating agent according to the literature.<sup>[13,17]</sup> Figure 1 and 2 show the  $^1\text{H}$  NMR spectra of: a) hydrogenated polymer **3a** (**3b**) and b) its unsaturated analogous polymer **2a** (**2b**) of poly(*N*-pentafluorophenyl-) and poly(*N*-bis(trifluoromethyl)phenyl-) derivatives, respectively. The olefinic signals regarding to the *trans* and *cis* double bonds of the polymers are observed at  $\delta = 5.78$  and  $5.56$  ppm (**2a**) and  $\delta = 5.82$  and  $5.60$  ppm (**2b**), respectively. After the hydrogenation step, the signals mentioned above become weak and new signals corresponding to the methylene protons arise in the region of  $\delta = 2.35$ – $1.25$  ppm. The hydrogenation level for polymer **3a** was estimated in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum from the integrated peak area of the olefinic proton region relative to the proton attached to the tertiary carbon appearing at  $\delta = 3.06$  ppm. Likewise, the hydrogenation level for polymer **3b** was determined by integrating the area of the olefinic proton region relative to aromatic proton region ( $\delta = 7.88$ – $7.69$  ppm). A 97% of hydrogenation for polymer **3a** was achieved by using tosyl hydrazide whereas a 99% of hydrogenation for polymer **3b** was achieved by using a Wilkinson's catalyst  $\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3$ .

The effect that the hydrogenation of the backbone double bonds in the polynorbornene dicarboximides

had on the physical properties of polynorbornenes with similar structures is compared in Table 1. The  $T_g$ s for **3a** and **3b** were observed at 144 and 121 °C, nearly 30 and 50 °C less than the corresponding unsaturated polymers **2a** and **2b**, respectively. The latter could be attributed to the highest conformational mobility of the polymer chains in the saturated backbones. The slightly higher  $T_g$  of **3a** in comparison with that of **3b** suggests an increase of rigidity due to the ability of the pentafluorophenyl rings of **3a** to chain packing. The thermal stability of the polymers was studied by TGA under  $\text{N}_2$ . The onset temperature for decomposition of **2a** and **2b** is about 425 and 393 °C that were enhanced by almost 23 and 79 °C after the hydrogenation step, respectively, showing that the hydrogenation of polynorbornene dicarboximides yields materials of relatively high thermal stability that is even heightened in polymers bearing  $\text{CF}_3$  moieties.

The stress–strain measurements in tension for the films of the synthesized saturated polymers indicate that the hydrogenated polymer bearing the larger substituent, **3b**, exhibits higher elastic modulus ( $E = 1300$  MPa) and tensile strength ( $\sigma_u = 54$  MPa) in comparison with the hydrogenated polymer **3a** (1200 and 43 MPa). This fact suggests that the presence of the bulky  $\text{CF}_3$  moieties pending at positions 3 and 5 of the phenyl ring in **3b** restricts the ability to attain the relaxation process. On the other hand, besides lowering the  $T_g$ s, the increase

ability of the polymer chains to adopt different conformations in the saturated backbones of **3a** and **3b** was also reflected in a lesser elastic modulus and tensile strength as compared with their unsaturated analogues **2a** and **2b**, respectively.

The results obtained by GPC analysis show that the number-average molecular weights ( $\bar{M}_n$ ) were between 307 000 and 337 000 g mol<sup>-1</sup>. The experimental  $\bar{M}_n$  are in agreement with the theoretical ones. As shown in Table 1, the molecular weight distribution (MWD) of the hydrogenated polymers **3a** and **3b** is about  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.56\text{--}1.87$ , which is broader than that of the unsaturated polymers **2a** and **2b** ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.22\text{--}1.62$ ).

The GPC analysis performed on the polymers before and after being subjected to the hydrogenation process do not show low-molecular-weight compounds. Moreover, the molecular weights of the hydrogenated polymers are greater than those of their precursors, which indicate that there was not chain degradation or other side reactions during the hydrogenation stage. The presence of by-products after the hydrogenation reaction was neither able to be detected by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy.

The density,  $\rho$ , of the membranes was measured at room temperature by the flotation method using ethanol as liquid. Density measurements, reported in Table 1, show that the hydrogenation of the unsaturated polynorbornene dicarboximides promotes chain-packing efficiency that is reflected in higher density values and lower fractional free volume, FFV, as compared with those of the starting unsaturated analogues. The fractional free volume was calculated by the Bondi group contribution method<sup>[23]</sup> from:

$$\text{FFV} = (V - V_0)/V \quad (4)$$

where  $V$  is the specific volume ( $1/\rho$ ),  $V_0$  is the specific occupied volume that according to Bondi's method can be calculated from the van der Waals volume  $V_w$  as  $V_0 = 1.3 V_w$ , estimated using van Krevelen's data.<sup>[24]</sup>

WAXD measurements of the as-cast hydrogenated and unsaturated polymer films show typical polynorbornene dicarboximide patterns with one broad diffraction peak with a maximum around  $2\theta = 20^\circ$ .<sup>[12,16]</sup> The latter evidences that all these polymers as cast are amorphous since no crystallinity was detected either by WAXD or in the thermal measurements described previously. Because of the short-range order exhibited by amorphous polymers, a maximum is observed in the diffraction patterns and a measure of their mean intersegmental distance or chain-packing density could be obtained from the  $d$ -spacing value at the angle of maximum reflective intensity in the amorphous trace using the Bragg's equation,  $n\lambda = 2d\sin\theta$ .<sup>[25]</sup> A comparison on the average  $d$ -spacing indicates that there is a slightly reduction in this

parameter after the hydrogenation step that correlates fairly good with the decrease in FFV considered a measure of the  $d$ -spacing.

Values of the permeability, diffusion, and apparent solubility coefficients for several gases in the membranes of **3a**, **3b**, **2a**, and **2b**, at 30 °C and 1 atm of pressure, are shown in Table 2. In the same table and for comparative purposes, the values of these coefficients for the hydrogenated (P-HPhNDI) and unsaturated (P-PhNDI) poly(*N*-phenyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide), reported earlier,<sup>[5]</sup> are also shown. It is worth noting that after the hydrogenation step, the permeability coefficients of the gases in the membranes decrease as a consequence of the decrease of both the gas solubility and the gas diffusion. The lowering in the solubility coefficient could be attributed to the loss of the electronic density associated with the backbone double bonds, which vanishes after the saturation of the main chain. On the other hand, the lesser gas diffusion coefficients in the hydrogenated polynorbornenes are related to the lesser FFV, which in turn hinders the diffusion of the gas molecules through the polymer. However, there are situations in which membranes with similar fractional free volume exhibit different diffusivities and thus a lack of correlation between the diffusion coefficient and the FFV may arise. This issue was examined by Wang et al.<sup>[26]</sup> using simulation techniques finding that not only the free volume but also the distribution of cavities affects the diffusive process.

In general, the permeability coefficients follow the trends  $P(\text{H}_2) > P(\text{CO}_2) > P(\text{O}_2) > P(\text{C}_2\text{H}_4) > P(\text{N}_2) > P(\text{CH}_4) \geq P(\text{C}_3\text{H}_6) > P(\text{C}_2\text{H}_6)$  that differ from those for the diffusion coefficient, which decrease in the order  $D(\text{H}_2) > D(\text{O}_2) > D(\text{N}_2) > D(\text{CO}_2) > D(\text{CH}_4) > D(\text{C}_2\text{H}_4) > D(\text{C}_2\text{H}_6) > D(\text{C}_3\text{H}_6)$ . Evidently,  $\text{CO}_2$  and the most condensable hydrocarbon gases exhibit the larger apparent solubility coefficients in such a way that  $S(\text{C}_3\text{H}_6) > S(\text{CO}_2) > S(\text{C}_2\text{H}_4) > S(\text{C}_2\text{H}_6) > S(\text{CH}_4) > S(\text{O}_2) > S(\text{N}_2) > S(\text{H}_2)$ . From Table 2, it is seen that the presence of fluorine atoms in the substituted imide side groups increases the permeability of the hydrogenated polynorbornene membranes as reveals the fact that the permeability coefficients of the gases in the fluorinated **3a** membrane are one to two times larger than those in the non-fluorinated P-HPhNDI membrane. This effect is much more marked when the gas permeability coefficients of the fluorinated **3b** membrane are compared with those of the non-fluorinated one. The results show that gas permeability coefficients in the former membrane are five to ten times larger than those of the latter membrane. The increase in permeability in the hydrogenated and fluorinated **3a** and **3b** membranes with regard to that of the hydrogenated and non-fluorinated P-HPhNDI membrane arise from both the diffusive process and

**Table 2.** Values of the permeability, diffusion, and apparent solubility coefficients of different gases, at 30 °C and 1 atm upstream pressure, in membranes of saturated and unsaturated polynorbornene dicarboximides.

Gas	3a <sup>a)</sup>			2a <sup>b)</sup>		
	<i>P</i> [barrer]	<i>D</i> [× 10 <sup>8</sup> ]	<i>S</i> [× 10 <sup>3</sup> ]	<i>P</i> [barrer]	<i>D</i> [× 10 <sup>8</sup> ]	<i>S</i> [× 10 <sup>3</sup> ]
H <sub>2</sub>	12.8	110.2	1.16	38.5	112.1	3.43
N <sub>2</sub>	0.30	1.53	1.98	1.55	2.51	6.15
O <sub>2</sub>	1.34	4.23	3.16	6.08	7.64	7.96
CO <sub>2</sub>	6.12	0.79	77.3	25.1	1.50	170.6
CH <sub>4</sub>	0.27	0.35	7.72	1.37	0.64	21.3
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.12	0.03	41.4	0.70	0.05	141.9
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.57	0.10	55.8	3.06	0.21	147.3
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.30	0.02	197.2	1.24	0.05	229.5
Gas	3b <sup>c)</sup>			2b <sup>d)</sup>		
H <sub>2</sub>	37.5	47.1	7.98	57.4	351.5	1.63
N <sub>2</sub>	1.32	4.56	2.90	4.20	8.27	5.08
O <sub>2</sub>	5.94	11.1	5.33	13.5	18.6	7.24
CO <sub>2</sub>	26.1	3.14	83.2	67.2	4.81	139.7
CH <sub>4</sub>	1.24	1.16	10.7	4.28	3.29	13.0
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.61	0.11	56.3	2.62	0.32	82.7
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2.06	0.33	61.6	6.91	0.74	93.0
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1.20	0.05	222.1	3.79	0.16	239.5
Gas	P-HPhNDI <sup>e)</sup>			P-PhNDI <sup>f)</sup>		
H <sub>2</sub>	7.22	116.4	0.62	11.0	132.0	0.83
N <sub>2</sub>	0.12	0.94	1.28	0.31	2.23	1.39
O <sub>2</sub>	0.66	3.11	2.12	1.44	6.30	2.29
CO <sub>2</sub>	4.51	0.72	62.6	11.4	1.81	63.2
CH <sub>4</sub>	0.15	0.18	8.33	0.54	0.72	7.50
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	—	—	—	0.09	0.40	2.25
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	—	—	—	0.58	0.30	19.3
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	—	—	—	—	—	—

<sup>a)</sup>Hydrogenated poly(*N*-pentafluorophenyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide); <sup>b)</sup>Poly(*N*-pentafluorophenyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide);<sup>[13]</sup> <sup>c)</sup>Hydrogenated poly(*N*-3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide); <sup>d)</sup>Poly(*N*-3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide);<sup>[13]</sup> <sup>e)</sup>Hydrogenated poly(*N*-phenyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide);<sup>[5]</sup> <sup>f)</sup>Poly(*N*-phenyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide).<sup>[5]</sup>

the gas-sorption step. Furthermore, a comparison between the gas transport properties of the hydrogenated **3a** and **3b** membranes indicates that the more fluorine atoms in the dicarboximide moiety the larger the gas permeability coefficient of the hydrogenated polynorbornene membrane.

The effect of the hydrogenation of the backbone double bonds in the polynorbornene dicarboximide membranes was estimated from the permselectivity coefficient, a measure of the capacity of a polymer membrane to carry out the separation for a given gas pair mixture, given by:

$$\alpha\left(\frac{A}{B}\right) = \frac{P(A)}{P(B)} \quad (5)$$

The comparison of the permselectivities of different pairs of gases in the membranes is collected in Table 3. As it is seen, the hydrogenated polynorbornene dicarboximides with the lower gas permeability coefficients show the best ideal separation factors,  $\alpha$ , defined as the ratio of pure gas permeability coefficients  $P(A)/P(B)$ , a trade-off that is commonly found in glassy polymers.

In general, the results show that the lower the permeability the higher the permselectivity. For example,

Table 3. Permselectivity coefficients for different pair of gases in the membranes, at 30 °C.

Polymer	$\alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2}$	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$	$\alpha_{\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6}$	$\alpha_{\text{H}_2/\text{CH}_4}$	$\alpha_{\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_6}$	$\alpha_{\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4}$	$\alpha_{\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_6}$
<b>3a</b> <sup>a)</sup>	4.42	22.59	4.75	47.38	107.0	22.52	42.94
<b>2a</b> <sup>b)</sup>	3.93	18.42	4.40	28.18	55.39	12.56	31.04
<b>3b</b> <sup>c)</sup>	4.50	21.05	3.37	30.29	61.59	18.23	31.30
<b>2b</b> <sup>d)</sup>	3.22	15.71	2.63	13.41	21.91	8.30	15.14
P-HPhNDI <sup>e)</sup>	5.50	30.06	—	48.13	—	—	—
P-PhNDI <sup>f)</sup>	4.64	21.18	6.44	20.37	122.2	18.96	—

<sup>a)</sup>Hydrogenated poly(*N*-pentafluorophenyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide); <sup>b)</sup>Poly(*N*-pentafluorophenyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide);<sup>[13]</sup> <sup>c)</sup>Hydrogenated poly(*N*-3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide); <sup>d)</sup>Poly(*N*-3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide);<sup>[13]</sup> <sup>e)</sup>Hydrogenated poly(*N*-phenyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide);<sup>[5]</sup> <sup>f)</sup>Poly(*N*-phenyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide).<sup>[5]</sup>

the schematic replacement of the phenyl group in the hydrogenated P-HPhNDI membrane by the bis(trifluoromethyl)phenyl to yield the hydrogenated **3b** membrane increases the permeability coefficient of nitrogen in 1000%, in detriment of the permselectivity coefficient  $\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)$  that decreases about 18%. Similarly, the replacement of the phenyl group in the hydrogenated P-HPhNDI membrane by the perfluorinated phenyl moiety, yielding the hydrogenated **3a** membrane augments the permeability coefficient of nitrogen in the latter membrane in 150%, but decreases  $\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)$  nearly 20%. In fact, the permeability coefficients of the gases in the hydrogenated **3a** membrane are increased 70–150% in comparison with those of the hydrogenated **3b** membrane that are increased 400–1000%. Both hydrogenated **3a** and **3b** membranes exhibit fairly good properties to separate  $\text{CO}_2$  from  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  from  $\text{C}_2\text{H}_6$  as well as  $\text{H}_2$  from low-molecular-weight hydrocarbon gases.

As usual, the temperature dependence of the permeability, diffusion and apparent solubility coefficients follows Arrhenius behavior as the illustrative plots of the natural logarithm of these parameters against the reciprocal of temperature for  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ , and  $\text{C}_3\text{H}_6$  in the hydrogenated **3b** membrane show (see Figure 3). The activation energies associated with the permeability and diffusive steps obtained from the slopes of the corresponding Arrhenius plots are summarized in Table 4. It can be seen that for all gases the activation energy associated with the permeability coefficient of the gases is positive and  $\Delta H_S = E_P - E_D < 0$ . Therefore, the sorption step is an exothermic process that increases with gas condensability.

## 4. Conclusion

The hydrogenation of a series of unsaturated fluorinated ROMP-prepared polynorbornene dicarboximides was

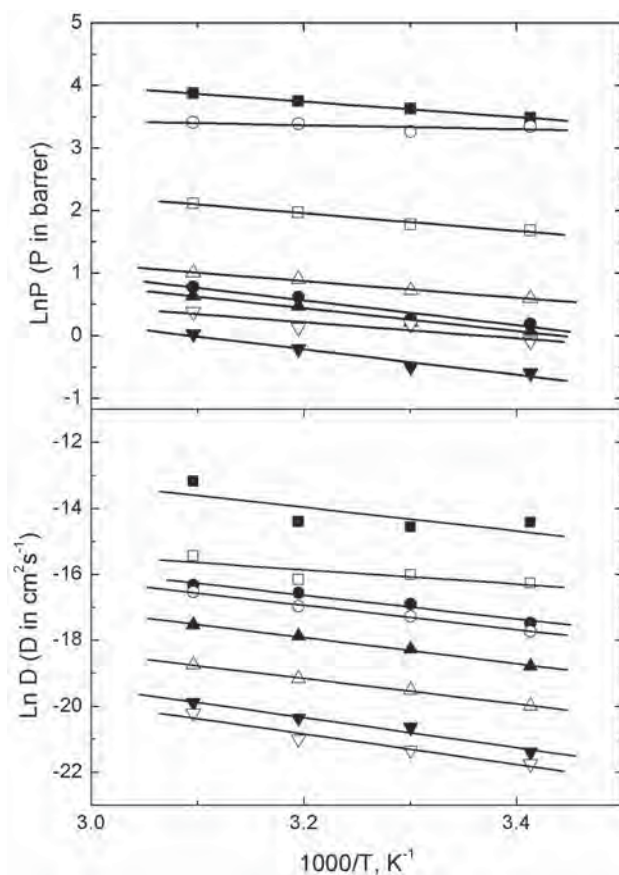


Figure 3. Arrhenius plots for the permeability and diffusion coefficients of hydrogen (■), oxygen (□), nitrogen (●), carbon dioxide (○), methane (▲), ethylene (Δ), ethane (▼), and propylene (▽) in hydrogenated poly(*N*-3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide) (**3b**) membrane.

successfully carried out by applying a Wilkinson's catalyst,  $\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3$ , and *p*-toluenesulfonyl hydrazide, respectively, yielding new saturated materials. The gas-transport properties of hydrogenated polynorbornenes were compared

**Table 4.** Activation energies associated with the permeability ( $E_p$ ) and diffusion ( $E_D$ ) coefficients and apparent sorption heat ( $\Delta H_s$ ) for different gases in hydrogenated poly(*N*-3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide) (**3b**), at 1 bar.

Gas	$E_p$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$E_D$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta H_s$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]
H <sub>2</sub>	+2.47	+7.18	-4.71
N <sub>2</sub>	+3.98	+7.21	-3.23
O <sub>2</sub>	+2.80	+4.32	-1.52
CO <sub>2</sub>	+0.64	+7.35	-6.71
CH <sub>4</sub>	+3.65	+7.91	-4.26
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	+4.08	+9.11	-5.03
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	+2.67	+7.74	-5.07
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	+2.56	+9.28	-6.72

with their unsaturated analogues. It is observed that membranes prepared from hydrogenated polymers show an enhancement of the gas permselectivity, though the permeability remains low as a consequence of the decrease of both the gas solubility and the gas diffusion coefficients.

**Acknowledgements:** The authors thank CONACYT-SEMARNAT for generous support with contract 23432. The authors also thank Alejandrina Acosta, Miguel Ángel Canseco, Alfredo Maciel Cerda, and Adriana Tejada for their assistance with the NMR spectroscopy, thermal properties, mechanical properties, and X-ray diffraction measurements, respectively. This work was also supported by the CICYT through the project MAT2011-29174-C02-02.

Received: June 6, 2013; Revised: July 26, 2013; Published online: September 9, 2013; DOI: 10.1002/macp.201300401

**Keywords:** gas transport; hydrogenation; polynorbornene dicarboximide; ring-opening metathesis polymerization (ROMP)

- [1] F. Blank, C. Janiak, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 827.  
 [2] A. Leitgeb, J. Wappel, C. Slugovc, *Polymer* **2010**, *51*, 2927.

- [3] J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Polym. Sci.: Compr. Ref.* **2012**, *4*, 523.  
 [4] M. A. Tasdelen, M. U. Kahveci, Y. Yagci, *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36*, 455.  
 [5] J. Vargas, A. A. Santiago, M. A. Tlenkopatchev, R. Gaviño, M. F. Laguna, M. López-González, E. Riande, *Macromolecules* **2007**, *40*, 563.  
 [6] A. A. Santiago, J. Vargas, M. A. Tlenkopatchev, M. López-González, E. Riande, *Int. J. Chem. Eng.* **2012**, *2012*, 1.  
 [7] A. A. Santiago, J. Vargas, M. A. Tlenkopatchev, M. López-González, E. Riande, *J. Membr. Sci.* **2012**, *403–404*, 121.  
 [8] E. Sh. Finkelshtein, M. L. Gringolts, N. V. Ushakov, V. G. Lakhtin, S. A. Soloviev, Yu. P. Yampolskii, *Polymer* **2003**, *44*, 2843.  
 [9] E. Sh. Finkelshtein, M. L. Bermeshev, M. L. Gringolts, L. E. Starannikova, Yu. P. Yampolskii, *Russ. Chem. Rev.* **2011**, *80*, 341.  
 [10] K.-H. Yoon, K. O. Kim, M. Schaefer, D. Y. Yoon, *Polymer* **2012**, *53*, 2290.  
 [11] J. Vargas, A. Martínez, A. A. Santiago, M. A. Tlenkopatchev, R. Gaviño, M. Aguilar-Vega, *J. Fluorine Chem.* **2009**, *130*, 162.  
 [12] J. Vargas, A. Martínez, A. A. Santiago, M. A. Tlenkopatchev, M. Aguilar-Vega, *Polymer* **2007**, *48*, 6546.  
 [13] J. Vargas, A. A. Santiago, M. A. Tlenkopatchev, M. López-González, E. Riande, *J. Membr. Sci.* **2010**, *361*, 78.  
 [14] A. Nickel, B. D. Edgecombe, *Polym. Sci.: Compr. Ref.* **2012**, *4*, 749.  
 [15] L.-B. W. Lee, R. A. Register, *Macromolecules* **2005**, *38*, 1216.  
 [16] A. A. Santiago, J. Vargas, J. Cruz-Gómez, M. A. Tlenkopatchev, R. Gaviño, M. López-González, E. Riande, *Polymer* **2011**, *52*, 4208.  
 [17] A. A. Santiago, J. Vargas, S. Fomine, R. Gaviño, M. A. Tlenkopatchev, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 2925.  
 [18] A. Mahittikula, P. Prasassarakicha, G. L. Rempel, *J. Mol. Catal. A* **2009**, *297*, 135.  
 [19] Z. Yang, C. D. Han, *Polymer* **2008**, *49*, 5128.  
 [20] R. Walker, R. M. Conrad, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **2009**, *42*, 599.  
 [21] W. J. Feast, M. Gimeno, E. Khosravi, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *213*, 9.  
 [22] R. M. Barrer, E. K. Rideal, *Trans. Faraday Soc.* **1939**, *35*, 628.  
 [23] A. Bondi, *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses*, Wiley, New York **1968**.  
 [24] D. W. van Krevelen, *Properties of Polymers*, Elsevier, New York **1990**.  
 [25] S. G. Charati, A. Y. Houde, S. S. Kulkarni, M. G. Kulkarni, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1991**, *29*, 921.  
 [26] X.-Y. Wang, K. M. Lee, Y. Lu, M. T. Stone, I. C. Sanchez, B. D. Freeman, *Polymer* **2004**, *45*, 3907.

## Research Article

# The Solubility of Hydrocarbon Gases in Glassy Polymers: Fractal Modeling

Georgii V. Kozlov,<sup>1</sup> Jorge A. Cruz-Morales,<sup>2</sup> Joel Vargas,<sup>2</sup> and Mikhail A. Tlenkopatchev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Kabardino-Balkarian State University, Chernishevsky Street 173, Nalchik 360004, Russia

<sup>2</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, CU, Coyoacán, 04510 México, DF, Mexico

Correspondence should be addressed to Mikhail A. Tlenkopatchev; [tma@unam.mx](mailto:tma@unam.mx)

Received 26 April 2013; Revised 11 August 2013; Accepted 12 August 2013

Academic Editor: Ling-Shu Wan

Copyright © 2013 Georgii V. Kozlov et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

This work describes the fractal modeling of the solubility of *n*-alkanes, *n*-alkenes, methylacetylene, allene, ethylacetylene, and butadiene hydrocarbon gases in glassy poly(vinyltrimethylsilane) (PVTMS). The proposed equation represents satisfactorily the solubility coefficients of the hydrocarbon gases in glassy PVTMS as a function of the fractal dimension of the polymer and the effective diameter of a gas penetrant molecule. It is found that the calculated solubility coefficients have a good correlation with the experimental data. The proposed model can predict the solubility of hydrocarbon gases in glassy polymers.

## 1. Introduction

The separation of oxygen and nitrogen from air for the industrial combustion is carried out using membranes technology [1]. This technology is also used for the removal of hydrogen from mixtures with nitrogen or hydrocarbons in petrochemical processes [1]. Frozenness of polymer chains in the glassy state hinders chains fluctuations that give rise to the formation of channels through which the diffusant can migrate to a neighbor cavity. Here both solubility and diffusion may control gas separation of similar size; however, when the size of the diffusants largely differs, diffusion may be the controlling step. Furthermore glassy polymers with bulky side groups in their structure contain anomalous large cavities; such fact facilitates the gas permeability without adversely affecting the permselectivity. These polymers have in general high glass transition temperatures, and therefore aging processes that might affect the gas transport are not important at the temperatures of work. Polycarbonates, polysulfones, polyimides, and substituted polynorbornenes have attracted much attention for the gas separation [1–6].

It is important to devise methods that permit the prediction of the membrane performance for the gas separation as a function of the chemical structure. In this sense, the fractal

modeling is an important tool for this purpose. Recently, authors proposed the fractal analysis of the gas permeability in semicrystalline polyethylene [7, 8].

Membranes prepared from PVTMS were industrially produced and used in the former Soviet Union and France. Furthermore, this material is known for more than 40 years as a polymer that exhibits a good O<sub>2</sub> permeability and O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity. In this regard, the aim of this study consists in applying fractal analysis to describe the solubility coefficients of the hydrocarbon gases in glassy PVTMS membranes.

## 2. Materials and Methods

In the framework of the fractal model, it is assumed that the solubility of simple gases which are not interacting with polymers proceeds by deposition of gas penetrant molecules on the walls of free volume microvoids (true sorption) [12]. In this case, the general solubility model of a gas in a polymer can be written as [7, 13]

$$S \sim F_g^{D_f/2}, \quad (1)$$

where  $F_g$  is the cross-sectional area for the gas penetrant molecules and  $D_f$  is the dimension of extra energy localization domains for the polymer structure ( $D_f$  is related to the



fractal dimension of the polymer layer) [13]. The value of  $D_f$  can be calculated in the following way.

The relative fraction of the closely packed segments in clusters ( $\varphi_{cl}$ ) is a parameter of order in strict physical sense, and it is related to the glass transition temperature of the polymer ( $T_g$ ) through the following percolation correlation [14, 15]:

$$\varphi_{cl} = 0.03 (T_g - T)^{0.55}, \quad (2)$$

where  $T$  is the temperature at which the parameter is measured ( $T = 293$  K).

The fractal dimension of the polymer structure  $d_f$  can be calculated using [15]

$$d_f = 3 - 6 \left( \frac{\varphi_{cl}}{Cs \cdot S_{cr}} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

where  $d_f$  is the fractal dimension of the supermolecular (supersegmental) structure of the polymer,  $S_{cr}$  is the cross-sectional area of a macromolecule in  $\text{\AA}^2$ , and  $Cs$  is a characteristic ratio which is the index of chain flexibility [16, 17]. The values of  $Cs$  and  $S_{cr}$  can be estimated according to the literature [13, 17, 18]. Finally, the dimension of  $D_f$  can be estimated from [19]

$$D_f = 1 + \frac{1}{(3 - d_f)}. \quad (4)$$

The calculated value of  $D_f$  for the glassy PVTMS is  $D_f = 4.33$ .

For the PVTMS, we have  $T_g = 440$  K,  $T = 293$  K,  $\varphi_{cl} = 0.467$ ,  $d_f = 2.70$ ,  $Cs = 6.7$ , and  $S_{cr} = 22.7$ .

In order to construct an effective model for the solubility coefficient (related to the permeability model of gas transport in polymer membranes [4, 13]), we include the Lennard-Jones characteristic constant force potential ( $\epsilon/k$ ) which describes the interactions between gas-gas molecules as a function of the distance [11]. Thus, the fractal model of the solubility coefficient can be written as

$$S = S_0 (F_g^{ef})^{D_f/2} \left( \frac{\epsilon}{k} \right), \quad (5)$$

where  $S$  is the solubility coefficient of a gas in the polymer ( $\text{cm}^3$  of gas (STP)/ $\text{cm}^3$  of polymer cmHg),  $S_0$  is a constant, and  $(F_g^{ef})$  is the effective square of a cross sectional-area of a gas penetrant molecule. It is worth noting that the values of the solubility coefficients of the hydrocarbon gases are not described by (5) using the known values of maximum ( $d_{max}$ ) and minimum ( $d_{min}$ ) gas diameters [9, 10]. Here we have estimated for the  $C_1$ - $C_4$  hydrocarbon gases the effective diameter values ( $d_{ef}$ ) taking into account the orientation of a gas molecule inside the microvoids in the polymer. The backcalculation of the effective diameter using the values of gas solubility shows the systematic increase of  $d_{ef}/d_{min}$  ratio as the Lennard-Jones characteristic constant force potential ( $\epsilon/k$ ) increases (Figure 1). This correlation can be expressed by

$$\frac{d_{ef}}{d_{min}} = 1 + 1.15 \times 10^{-3} \left( \frac{\epsilon}{k} \right). \quad (6)$$

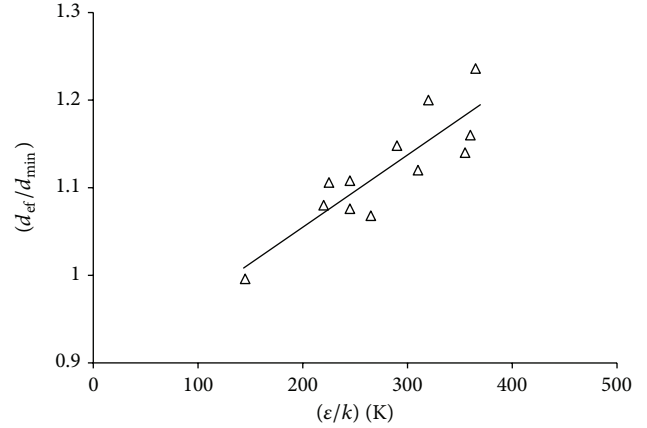


Figure 1: Plot of effective diameter and minimum diameter ratio ( $d_{ef}/d_{min}$ ) of  $C_1$ - $C_4$  hydrocarbon gases against the Lennard-Jones characteristic constant force potential ( $\epsilon/k$ ).

The values of  $(F_g^{ef})$  in (5) are estimated from the effective diameter values ( $d_{ef}$ ) of gas penetrant molecules calculated using (6).

### 3. Results and Discussion

The glassy membranes contain microvoids, which account for the excess volume in the glassy state. The presence of microvoids in glassy polymers is confirmed by numerous experiments [20, 21]. The diameters of these microvoids have the value of several Angstroms and their walls are represented as vibrating centers around equilibrium positions of chain fragments. In other words, microvoids are a consequence of a critical displacement of kinetic units from an equilibrium position [22]. According to this model, solubility of a gas occurs in the continuous phase, whereas the microvoids act as sites where the gas is adsorbed. Successful gas adsorption requires not only an appropriate orientation of the molecules in microvoids but also the radius of the channel to be larger than the radii of the gas penetrant molecules.

The values of the effective diameter and minimum diameter ratio  $d_{ef}/d_{min}$  of a gas penetrant against the Lennard-Jones characteristic constant force potential ( $\epsilon/k$ ) (6) are shown in Figure 1. It is seen that the values of ( $d_{ef}/d_{min}$ ) ratio increase as the Lennard-Jones characteristic constant force potential ( $\epsilon/k$ ) increases. This phenomenon can be explained by the orientation of gas penetrants during the sorption process. The orientation of a gas molecule inside the polymer means the increase of the effective diameter of a gas penetrant molecule. Consequently, the gas solubility coefficient increases as the effective diameter increases according to (5). The physical meaning of a constant  $S_0$  in (5) can be determined from the following condition:

$$(F_g^{ef})^{D_f/2} \left( \frac{\epsilon}{k} \right) = 1. \quad (7)$$

Here we discuss the conditions for the realization of (7). The value of minimum diameter for the gas He is 1.8  $\text{\AA}$ , which

Table 1: Values of diameters and force constants ( $\epsilon/k$ ) of  $C_1$ – $C_4$  hydrocarbon gases for the calculation of a solubility coefficient in PVTMS.

Hydrocarbon	$d$ , Å [9, 10]	$d_{ef}$ , Å [1]	$d_{ef}$ , Å, from (6)	$(\epsilon/k)$ , K [1]
CH <sub>4</sub>	3.3–4.2	3.18 ± 0.14	3.30	154 ± 15.6
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3.7–5.2	3.69 ± 0.08	4.06	250 ± 22
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	4.1–5.8	4.09 ± 0.08	4.76	305 ± 28
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	4.6–6.9	4.40 ± 0.08	5.66	364 ± 35
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3.6–5.5	3.57 ± 0.08	3.82	225 ± 15
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	4.1–5.4	3.86 ± 0.13	4.63	294 ± 32
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	4.5–5.2	4.18	5.36	356
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	3.5–5.7	3.38 ± 0.06	3.70	223 ± 23
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> (m) <sup>a</sup>	4.0–4.8	3.62 ± 0.07	4.62	321 ± 25
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (e) <sup>b</sup>	4.4–5.0	3.81	5.26	360
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> (a) <sup>c</sup>	4.6–4.9	3.64 ± 0.07	5.38	335 ± 14
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (b) <sup>d</sup>	5.0	3.85	5.45	327

<sup>a</sup>m is methylacetylene.

<sup>b</sup>e is ethylacetylene.

<sup>c</sup>a is allene.

<sup>d</sup>b is butadiene.

Table 2: Comparison of calculated ( $S_{cal}$ ) and experimental ( $S_{exp}$ ) values of solubility coefficient of hydrocarbon gases in PVTMS.

Hydrocarbon	$d_{ef}$ , Å, from (6)	$S_{exp} \times 10^{-3a}$ [1]	$S_{cal} \times 10^{-3a}$ , from (6)
CH <sub>4</sub>	3.30	10	15
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4.06	70	109
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	4.76	400	421
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	5.66	1660	1766
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3.82	47	63
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	4.63	310	332
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	5.36	—	1163
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	3.70	33	49
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> (m) <sup>b</sup>	4.62	300	357
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (e) <sup>c</sup>	5.26	—	1022
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> (a) <sup>d</sup>	5.38	315	403
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (b) <sup>e</sup>	5.45	—	981

<sup>a</sup>Units of  $S$ : cm<sup>3</sup> of gas (STP)/(cm<sup>3</sup> of polymer cmHg).

<sup>b</sup>m is methylacetylene.

<sup>c</sup>e is ethylacetylene.

<sup>d</sup>a is allene.

<sup>e</sup>b is butane.

corresponds to  $F_g^{ef} = 2.54 \text{ \AA}$  [23]. The value of  $D_f$  can be alternatively estimated using

$$D_f = 2 \frac{(1 - \nu)}{(1 - 2\nu)}, \quad (8)$$

where  $\nu$  is Poisson's coefficient.

The minimum value of  $\nu$  ( $\nu = -1$ ) in (8) corresponds to  $D_f = 1.33$ . In this case, the criterion for (7) has the condition  $(\epsilon/k) = 0.583 \text{ K}$ . This value about 3 orders of magnitude is lower than the values of  $\epsilon/k$  for the hydrocarbons of  $C_1$ – $C_4$  [19]. This means that the value of  $S_0$  in (5) corresponds to a minimum solubility of a gas molecule where a gas molecular interaction does not count. Thus, the estimated values of  $S_0$  for PVTMS are equal to  $4.0 \times 10^{-8}$ . Table 1 shows the values of diameters and force constants ( $\epsilon/k$ ) of  $C_1$ – $C_4$  hydrocarbons.

As shown in Table 1, the  $d_{ef}$  values of hydrocarbons, calculated by (6), are higher than the  $d_{min}$  values according to [9, 10]. The latter could be attributed to the orientation of the gas penetrant molecules during sorption inside the microvoids in the polymer.

Table 2 shows the experimental  $S_{exp}$  [1] and calculated  $S_{cal}$  results of the solubility coefficients for the hydrocarbon gases in PVTMS. The results indicate that a good concordance between the calculated  $S_{cal}$ , using (5), and experimental  $S_{exp}$  values of the solubility coefficient is observed. A reasonable agreement is also observed for the larger molecules of C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>. The values of the solubility coefficient follow the trend  $S(\text{CH}_4) < S(\text{C}_2\text{H}_2) < S(\text{C}_2\text{H}_4) < S(\text{C}_3\text{H}_4) < S(\text{C}_2\text{H}_6) < S(\text{C}_3\text{H}_6) < S(\text{C}_4\text{H}_{10})$ .

As a powerful tool, the fractal model can also be used to estimate other variables such as permeability and selectivity

in gas transport through polymeric membranes. In this regard, we are trying to obtain the experimental parameters of the fractal model to achieve the theoretical values of the permeability and solubility coefficients in amorphous polymers such as polynorbornene dicarboximides with different pendant groups (phenyl, adamantyl, and cyclohexyl), reported in previous work [24].

#### 4. Conclusions

Equation (5) represents satisfactorily the solubility coefficients for the  $C_1$ – $C_4$  hydrocarbon gases in a glassy PVTMS. According to this equation, the values of the solubility coefficient depend on the size of the gas penetrant molecules, their molecular interactions with the polymer, and fractal dimensions of the polymer. The solubility coefficients increase as the effective diameters of the gases also increase. In all cases, the calculated results are in good agreement with experimental data. The fractal modeling proposed in this study should be useful for the prediction of the gas solubility in glassy polymer membranes.

#### Conflict of Interests

The authors declare that there is no conflict of interests regarding the publication of this paper.

#### Acknowledgments

The authors thank CONACYT-SEMARNAT (Contract 23432) for generous support for this research.

#### References

- [1] R. E. Kesting and A. K. Fritzche, *Polymeric Gas Separation Membranes*, chapter 6, John Wiley & Sons, New York, NY, USA, 2nd edition, 1993.
- [2] H. Ohya, V. V. Kudryavtsev, and S. I. Semenova, *Polyimide Membranes: Applications, Fabrication and Properties*, Kondan-sha, Tokyo, Japan, 1996.
- [3] W. J. Koros and G. K. Fleming, "Membrane-based gas separation," *Journal of Membrane Science*, vol. 83, no. 1, pp. 1–80, 1993.
- [4] D. R. Paul and Y. P. Yampolskii, *Polymeric Gas Separation Membranes*, chapter 4, CRC Press, Boca Raton, Fla, USA, 1994.
- [5] A. Pineda Contreras, M. A. Tlenkopatchev, M. Del Mar López-González, and E. Riande, "Synthesis and gas transport properties of new high glass transition temperature ring-opened polynorbornenes," *Macromolecules*, vol. 35, no. 12, pp. 4677–4684, 2002.
- [6] J. Vargas, A. A. Santiago, M. A. Tlenkopatchev, M. López-González, and E. Riande, "Gas transport in membranes based on polynorbornenes with fluorinated dicarboximide side moieties," *Journal of Membrane Science*, vol. 361, no. 1–2, pp. 78–88, 2010.
- [7] G. V. Kozlov, V. V. Afaunov, N. I. Mashukov, and Y. S. Lipatov, *Fractal and Local Order in Polymeric Materials*, Nova Science, New York, NY, USA, 2001.
- [8] G. V. Kozlov and G. E. Zaikov, "The diffusion of gases in semicrystalline polyethylene and its melt," *Vysokomolekulyarnye Soedineniya B*, vol. 45, no. 7, pp. 1097–1201, 2003 (Russian), English translation *Polymer Science Series B*, vol. 45, pp. 181–187, 2003.
- [9] A. S. Michaels and H. J. Bixler, "Solubility of gases in polyethylene," *Journal of Polymer Science*, vol. 50, pp. 393–412, 1961.
- [10] A. R. Berens and H. B. Hopfenberg, "Diffusion of organic vapors at low concentrations in glassy PVC, polystyrene, and PMMA," *Journal of Membrane Science*, vol. 10, no. 2–3, pp. 283–303, 1982.
- [11] V. V. Teplyakov and S. G. Durgaryan, "On the relation between the parameters of permeability of gases and hydrocarbons in polymers," *Vysokomolekulyarnye Soedineniya A*, vol. 28, pp. 564–572, 1986 (Russian).
- [12] E. Baer, *Engineering Design For Plastic*, chapter 2, Reinhold Publishing, New York, NY, USA, 1963, Khimiya, Moscow, Russia, 1967.
- [13] G. V. Kozlov and G. E. Zaikov, *Fractals Analysis of Gas Transport in Polymers*, chapters 2, 3 and 5, Nova Science, New York, NY, USA, 2008.
- [14] V. I. Novikov and G. V. Kozlov, "Fractal analysis of macromolecules," *Uspekhi Khimii*, vol. 69, pp. 378–397, 2000, English translation *Russian Chemical Reviews*, vol. 69, pp. 347–366, 2000.
- [15] G. V. Kozlov, L. K. Nafadzokova, and G. E. Zaikov, "Fractal model of the free volume of vitreous poly(vinyltrimethylsilane) from data on gas diffusion," *Glass Physics and Chemistry*, vol. 33, no. 5, pp. 481–485, 2007.
- [16] V. P. Budtov, *Physical Chemistry of Polymer Solutions*, Khimiya, Saint-Petersburg, Russia, 1992, (Russian).
- [17] S. M. Aharoni, "On entanglements of flexible and rodlike polymers," *Macromolecules*, vol. 16, no. 11, pp. 1722–1728, 1983.
- [18] S. Wu, "Chain structure and entanglement," *Journal of Polymer Science B*, vol. 27, no. 4, pp. 723–741, 1989.
- [19] A. S. Balankin, *Synergetics of Deformed Solids*, vol. 1, Publishing House of the Ministry of Defense of the USSR Press, Moscow, Russia, 1991, (Russian).
- [20] B. D. Malhotra and R. A. Pethrick, "Positronium annihilation studies of polycarbonate, polyethersulphone and polysulphone," *European Polymer Journal*, vol. 19, no. 6, pp. 457–459, 1983.
- [21] Q. Deng, F. Zandiehnam, and Y. C. Jean, "Free-volume distributions of an epoxy polymer probed by positron annihilation: temperature dependence," *Macromolecules*, vol. 25, no. 3, pp. 1090–1095, 1992.
- [22] D. S. Sanditov and G. V. Kozlov, "On the nature of fluctuation holes in a simplest model of relaxation in amorphous polymers," *Vysokomolekulyarnye Soedineniya A*, vol. 38, pp. 1389–1398, 1996 (Russian), English translation *Polymer Science A*, vol. 38, pp. 919–923, 1996.
- [23] N. I. Nikolaev, *Diffusion in Membranes*, Khimiya, Moscow, Russia, 1980, (Russian).
- [24] M. A. Tlenkopatchev, J. Vargas, M. D. M. López-González, and E. Riande, "Gas transport in polymers prepared via metathesis copolymerization of exo-N-phenyl-7-oxanorbornene-5,6-dicarboximide and norbornene," *Macromolecules*, vol. 36, no. 22, pp. 8483–8488, 2003.

**SYNTHESIS AND GAS PERMEATION PROPERTIES  
OF RING-OPENED POLYNORBORNENE  
DICARBOXIMIDES BEARING  
2,2,6,6-TETRAMETHYLPYPERIDYL  
MOIETIES**

**JOEL VARGAS<sup>1</sup>, ARLETTE A. SANTIAGO<sup>2</sup>, JAVIER CRUZ-GÓMEZ<sup>2</sup>,  
JORGE A. CRUZ-MORALES<sup>3</sup>, MIKHAIL A. TLENKOPATCHEV<sup>3</sup>,  
MARÍA I. LORÍA-BASTARRACHEA<sup>4</sup>, JOSÉ LUIS SANTIAGO-GARCÍA<sup>4</sup>  
and MANUEL AGUILAR-VEGA<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Facultad de Ingeniería  
Universidad Autónoma del Carmen  
Av. Central S/N Esq. con Fracc. Mundo Maya  
C. P. 24115, Ciudad del Carmen  
Campeche  
México

<sup>2</sup>Facultad de Química  
Universidad Nacional Autónoma de México  
CU, Coyoacán  
México DF 04510  
México

<sup>3</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Apartado Postal 70-360  
CU, Coyoacán  
México DF 04510  
México

e-mail: [tma@servidor.unam.mx](mailto:tma@servidor.unam.mx)

Keywords and phrases: gas permeation, polynorbornene dicarboximide, ring-opening metathesis polymerization.

Received March 12, 2012

<sup>4</sup>Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C.  
Unidad de Materiales  
Calle 43 No. 130  
Col. Chuburná de Hidalgo  
C. P. 97200, Mérida, Yuc.  
México

### Abstract

The *N*-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl-norbornene-5,6-dicarboximide (**2a**), *N*-4-hydroxy-phenyl-norbornene-5,6-dicarboximide (**2b**), and *N*-pentafluorophenyl-norbornene-5,6-dicarboximide (**2c**) mixtures of *exo* and *endo* monomers were synthesized and polymerized via ring opening metathesis polymerization (ROMP) using bis(tricyclohexylphosphine) benzylidene ruthenium (IV) dichloride (**I**) and tricyclohexylphosphine [1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene] [benzylidene] ruthenium dichloride (**II**) to produce the corresponding polynorbornene dicarboximides **PTMPiNDI**, **PHPhNDI**, and **PPFPhNDI**, respectively. The transport of five gases He, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, and CH<sub>4</sub> across membranes prepared from these polynorbornenes were determined at 35°C by using a constant volume permeation cell. Gas permeability, diffusion, and solubility coefficients of **PTMPiNDI** classify it as a low permeability polymer for oxygen and carbon dioxide with possibilities of use in packaging applications. It was also found that gas permeation is lower in **PTMPiNDI** due to a lower fractional free volume (FFV), which difficulties the diffusion through it as compared to **PHPhNDI** and **PPFPhNDI** that present more open structures. The permeability coefficients for all gases in the fluorine-containing **PPFPhNDI** membrane are much more larger than those in the non-fluorinated **PHPhNDI** and **PTMPiNDI** membranes. The sorption process and not the diffusive step is responsible for this increase in the permeability of the **PPFPhNDI** membrane. A molecular dynamics simulation of each polynorbornene was performed to estimate the density value. The results are in good agreement with the experimentally measured densities and allow to corroborate FFV determinations.

### 1. Introduction

The use of polymeric materials for preparation of membranes has received widespread attention for the separation of gases and liquids [9]; thus, there is an interest in different polymeric materials that can be used for preparation of membranes. For example, in gas separation processes, the ideal membrane material should show large permeability

to the gases as well as a high selectivity for gas separation. Furthermore, the polymeric material should be easy to process and form films with good mechanical and physical properties [10]. Polynorbornenes with different substituent in the cyclic group have been studied and their gas transport properties reported [2, 4, 7]. In particular, gas permeability for polynorbornene dicarboximide groups with different substituents in the *N*-alkyl or *N*-phenyl norbornene dicarboximide has been reported [5, 8, 11, 14]. The latter materials show good thermal and mechanical properties as well as gas permeabilities and gas separation factors that depend strongly on the substituent nature.

For improving the permeability of membranes based on this type of polymers, fluorocarbon moieties, characterized by having very weak intermolecular attractive forces, have been introduced in the substituted dicarboximide group moieties thus increasing the free volume and raising substantially the permeability of the membranes with the fluorine content at expense of only a slight decrease in permselectivity [15, 16].

Taking into account that, the chemical structure of ring-opened polynorbornenes can be easily modified in order to prepare a series homologous functionalized polymers, in here we report the synthesis of polynorbornenes with lateral imide groups that contain pendant piperidyl, hydroxyphenyl, and pentafluorophenyl moieties, respectively, with the aim of finding out how slight differences in the chemical backbone affect the gas permeability process in membranes. Hence, thermal, mechanical, and gas transport properties of these polynorbornenes were determined and compared to those found for a perfluorinated one measured at the same conditions. Gas transport properties as a function of pressure for the piperidyl-containing polynorbornene are also reported.

## 2. Experimental Section

### 2.1. Techniques

$^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, and  $^{19}\text{F}$  NMR spectra were recorded on a Varian spectrometer at 300, 75, and 300MHz, respectively, in deuterated

chloroform ( $\text{CDCl}_3$ ). Tetramethylsilane (TMS) and trifluoroacetic acid (TFA) were used as internal standards. FT-IR spectra were obtained on a Thermo Nicolet 6700 spectrometer. Glass transition temperature,  $T_g$ , was determined in a DSC-7 Perkin Elmer Inc., at scanning rate of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  under nitrogen atmosphere. The sample was encapsulated in a standard aluminum DSC pan. The sample was run twice in the temperature range  $30^\circ\text{C}$  to  $300^\circ\text{C}$  under a nitrogen atmosphere. Onset of decomposition temperature,  $T_d$ , was determined by using thermogravimetric analysis, TGA, which was performed at a heating rate of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  under a nitrogen atmosphere with a DuPont 2100 instrument. Mechanical properties under tension, elastic modulus ( $E$ ), and stress ( $\sigma$ ), were measured in a universal mechanical testing machine Instron 1125-5500R using a 50Kg cell at a crosshead speed of  $10\text{mm}/\text{min}$  according to the method ASTM D1708 in film samples of  $0.5\text{mm}$  of thickness at room temperature. Molecular weights and molecular weight distributions were determined with reference to polystyrene standards on a Waters 2695 ALLIANCE GPC at  $35^\circ\text{C}$  in tetrahydrofuran using a universal column and a flow rate of  $0.5\text{mL min}^{-1}$ .

Films of poly(*N*-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide), **PTMPiNDI** and poly(*N*-4-hydroxyphenyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide), **PHPhNDI**, were cast from solution of each polymer in chloroform at room temperature and they were left standing overnight in the same solvent atmosphere at room temperature. Films of the perfluorinated poly(*N*-pentafluorophenyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide) **PPFPhNDI**, were cast from chloroform under the same conditions. Later, the films were dried in a vacuum oven at  $80^\circ\text{C}$  to completely eliminate the solvent. The thickness of the films used for the determination of thermal and gas transport properties were between  $0.04\text{mm}$  and  $0.07\text{mm}$ . Density of the polynorbornene dicarboximides was measured by the density gradient column method at  $23^\circ\text{C}$ . The gradient was established using  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  solutions and glass

standards of known density. Dynamic mechanical analysis, damping factors as a function of temperature for **PTMPiNDI**, **PHPhNDI**, and **PPFPhNDI** was performed in a DMA-7 (Perking Elmer Inc.) between 40°C and 300°C at a scanning rate of 5°C/min under nitrogen atmosphere. The test coupons for DMA measurements were cut from the as cast films and they were dried at 100°C under vacuum in the form of strips with dimensions  $15 \times 3 \times 0.04$  to 0.07mm.

Gas transport properties were measured in a permeation cell of the constant volume type as described elsewhere [5]. Gas permeability coefficients,  $P$ , were determined under steady state conditions, using a transient permeation method for pure gases He, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and CO<sub>2</sub> measured at 35°C between 2 and 10atm upstream pressure. From the same transient permeation experiment, the apparent diffusion coefficients,  $D$ , were calculated by using the time lag method for CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and CH<sub>4</sub> under the same conditions. Apparent solubility coefficients,  $S$ , were calculated as the ratio between permeability and apparent diffusion coefficients.

Molecular dynamic simulations for the three polynorbornenes were performed on a HP-Z400 workstation by using Material Studio (version 5.5) software package from Accelrys Inc.. The simulation of densities was carried out by using the DISCOVER package employing the COMPASS force field. The amorphous cell module was employed to fold one polynorbornene chain (with and 20 repeating units) into a periodic unit cell at 298K to generate 10 low density configurations ( $0.02\text{g}/\text{cm}^3$ ). Then, the configuration that had lowest energy was selected to apply an energy minimization using the method of steepest descent followed by the conjugate gradient method. After minimization, the molecular dynamic (MD) simulations were carried out using NVT (600 and 298K) and NPT (1000, 5000, 30000, and 1 bar at 50-ps and 298K) protocol described by Karayiannis et al. [6] in order to obtain an optimized polymer cell. In the last step, a total of 1000-ps NPT MD simulation at 1.0 bar and 298K was performed to check the course of the density.



## 2.2. Reagents

*Exo*(90%)-*endo*(10%) mixture of norbornene-5,6-dicarboxylic anhydride (**NDA**) was prepared via Diels-Alder condensation of cyclopentadiene and maleic anhydride according to literature [13]. 2,2,6,6-tetramethylpiperidylamine, 4-hydroxyaniline, 2,3,4,5,6-pentafluoroaniline, and other chemicals were purchased from Aldrich Chemical Co.. 1,2-dichloroethane and dichloromethane were dried over anhydrous calcium chloride and distilled over CaH<sub>2</sub>. Bis(tricyclohexylphosphine)benzylidene ruthenium (IV) dichloride (**I**) and tricyclohexylphosphine [1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene] [benzylidene] ruthenium dichloride (**II**) were purchased from Aldrich Chemical Co. and used as received.

## 2.3. Synthesis of monomers

### 2.3.1. Synthesis and characterization of *exo*(90%)-*endo*(10%) monomer mixture of *N*-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl-norbornene-5,6-dicarboximide (**2a**)

**NDA** (5.0g, 30.5mmol) was dissolved in 50mL of dichloromethane. An amount of 4.75g (30.4mmol) of 2,2,6,6-tetramethylpiperidylamine in 5mL of dichloromethane was added dropwise to the stirred solution of **NDA**. The reaction was maintained at reflux for 2h and then cooled to room temperature. The precipitate was recovered by filtration and dried to give 9.4g of amic acid **1a**. The obtained amic acid **1a** (9.4g, 29.3mmol), anhydrous sodium acetate (2.0g, 24.3mmol) and acetic anhydride (29.0g, 284.3mmol) were heated at 60-70°C for 24h and then cooled. The solid which is crystallized out on cooling was filtered, washed several times with cold water, and dried in a vacuum oven at 50°C overnight. A mixture of *exo*(90%) and *endo*(10%) monomers **2a** (Scheme 1) was obtained after two recrystallizations from hexane: yield = 89%.

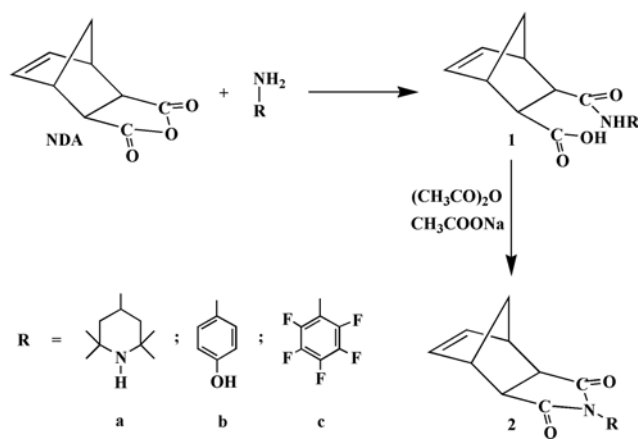
m.p. = 193-195°C.

FT-IR (KBr):  $\nu$  3242 (N-H str), 2968 (C=C-H asym str), 1765 (C=O), 1697 (C=O), 1631 (C=C str), 1474 (C-H), 1389 (C-N), 1319, 1292 (C=C-H), 1207, 1159, 1127, 1090, 1044, 979, 915, 846 (C-C str), 741, 683, 625 $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  6.33 (2H, s), 4.39-4.28 (1H, m), 3.39 (2H, m), 3.22 (2H, m), 2.48 (2H, t), 2.26 (2H, s), 1.75-1.71 (1H, m), 1.58-1.46 (14H, m).

$^{13}\text{C}$  NMR (75MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  177.7, 174.2, 134.3, 57.9, 51.9, 45.5, 45.0, 43.8, 42.7, 33.1, 29.8, 27.8.

Anal. Calcd. (%) for  $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_2$  (302): C, 71.52; H, 8.60; O, 10.59; N, 9.27; Found C, 72.02; H, 8.35; N, 9.64.



**Scheme 1.** Synthesis route of monomers **2a**, **2b**, and **2c**.

### 2.3.2. Synthesis and characterization of *exo*(90%)-*endo*(10%) monomer mixture of *N*-4-hydroxyphenyl-norbornene-5,6-dicarboximide (**2b**)

**NDA** (5.0g, 30.5mmol) was dissolved in 20mL of dichloromethane. An amount of 3.32g (30.4mmol) of 4-hydroxyaniline in 10mL of dichloromethane was added dropwise to the stirred solution of **NDA**. The reaction was maintained at reflux for 2h and then cooled to room temperature. The precipitate was recovered by filtration and dried to give

8.1g of amic acid **1b**. The obtained amic acid **1b** (8.1g, 29.6mmol), anhydrous sodium acetate (1.7g, 20.7mmol) and acetic anhydride (25.0g, 245mmol) were heated at 60-70°C for 12h and then cooled. The solid which is crystallized out on cooling was filtered, washed several times with cold water, and dried in a vacuum oven at 50°C overnight. A mixture of *exo*(90%) and *endo*(10%) monomers **2b** (Scheme 1) was obtained after two recrystallizations from methanol: yield = 92%.

m.p. = 177-179°C.

FT-IR (KBr):  $\nu$  3068 (C=C-H asym str), 2997, 1761 (C=O), 1702 (C=O), 1631 (C=C str), 1510, 1503, 1382 (C-N), 1288 (C=C-H), 1231, 1188, 907cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  7.33-7.16 (4H, m), 6.34 (2H, s), 3.39 (2H, s), 2.85 (2H, s), 2.29 (1H, s), 1.79-1.42 (2H, m).

<sup>13</sup>C NMR (75MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  176.7, 168.8, 150.2, 137.9, 134.5, 129.1, 127.2, 122.1, 52.1, 47.7, 45.7, 42.8.

Anal. Calcd. (%) for C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N (255): C, 70.58; H, 5.09; O, 18.82; N, 5.49; Found C, 71.08; H, 4.97; N, 5.81.

### 2.3.3. Synthesis and characterization of *exo*(90%)-*endo*(10%) monomer mixture of *N*-pentafluorophenyl-norbornene-5,6-dicarboximide (**2c**)

Monomer **2c** was synthesized by reacting 2,3,4,5,6-pentafluoroaniline with **NDA** to the corresponding amic acid, which was cyclized to imide using acetic anhydride as dehydrating agent (Scheme 1) [16]. **NDA** (5.0g, 30.5mmol) was dissolved in 40mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. An amount of 5.58g (30.5mmol) of 2,3,4,5,6-pentafluoroaniline in 20mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> was added dropwise to the stirred solution of **NDA**. The mixture was boiled for 3h and then cooled to room temperature. Solvent removal gave a white solid of amic acid. The obtained amic acid **1c** (10.3g, 29.7mmol), anhydrous sodium acetate (2.50g, 30.47mmol) and acetic anhydride (21.0g, 205.7mmol) were heated at 80°C for 24h. The mixture was washed with

dilute HCl and extracted into ether. The ether layer was washed with dilute HCl, saturated NaHCO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O. Solvent was evaporated and a mixture of *exo*(90%) and *endo*(10%) monomers **2c** was obtained after twice recrystallization from hexane and dried in a vacuum oven at 50°C overnight: yield = 75%.

m.p. = 112-113°C.

FT-IR (KBr):  $\nu$  3076, 2949 (C-H asym str), 2880 (C-H sym str), 1782 (C=O), 1724, 1644 (C=C str), 1519, 1356, 1299 (C-F), 1172, 1157, 984, 793cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 6.36 (1H, s), 6.25 (1H, s), 3.53 (1H, s), 3.42 (1H, s), 2.96 (2H, s), 1.70-1.54 (2H, m).

<sup>13</sup>C NMR (75MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 174.7 (C=O), 147.8-139.6 (C-F), 137.8 (C=C), 134.4 (C=C), 107.1 (C-N), 52.1, 48.4, 45.8, 45.6, 42.9.

<sup>19</sup>F NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>, ref. TFA [-77ppm]):  $\delta$  (ppm) = -142.2, -142.4, -150.1, -150.6, -160.1, -160.4.

#### 2.4. Metathesis polymerization of monomer

Polymerizations were carried out in glass vials under a dry nitrogen atmosphere. They were quenched by adding a small amount of ethyl vinyl ether and the solutions were poured into an excess of methanol. The polymers were purified by solubilization in chloroform and precipitation into methanol containing a few drops of 1N HCl. The obtained polymers were dried in a vacuum oven at 40°C to constant weight.

##### 2.4.1. Polymerization of **2a**

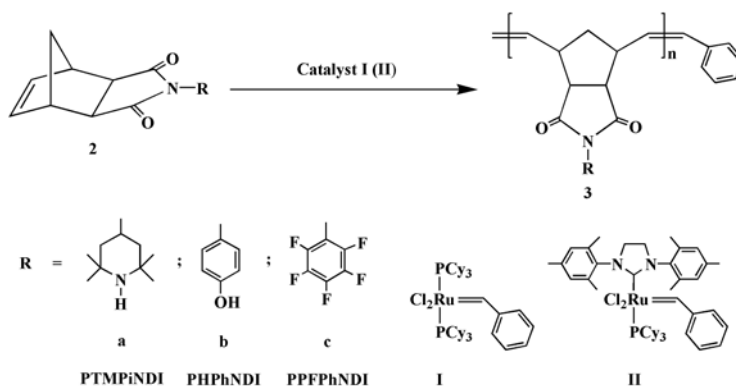
Monomer **2a** (1.0g, 3.31mmol) and catalyst **I** ( $2.72 \times 10^{-3}$ g, 0.0033mmol) were stirred in 3.3mL of 1,2-dichloroethane at 45°C for 2h (Scheme 2). The obtained polymer **3a** (PTMPiNDI) was soluble in chloroform and dichloromethane. The values of the number-average molecular weight ( $M_n$ ), molecular weight distribution (MWD), glass transition

temperature ( $T_g$ ), decomposition temperature ( $T_d$ ), elastic modulus ( $E$ ), and stress in tension ( $\sigma_u$ ) of poly(*N*-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl-*exo*-*endo*-norbornene-5,6-dicarboximide) were, respectively,  $M_n = 235000$ ,  $MWD = 1.18$ ,  $T_g = 151^\circ\text{C}$ ,  $T_d = 415^\circ\text{C}$ ,  $E = 1220\text{MPa}$ ,  $\sigma_u = 45.0\text{MPa}$ .

FT-IR (film):  $\nu$  3241 (N-H str), 2960 (C=C-H asym str), 1769 (C=O), 1698 (C=O), 1628 (C=C str), 1478 (C-H), 1384 (C-N), 1310, 1286 (C=C-H), 1212, 1162, 1129, 1087, 1047, 976, 911, 849 (C-C str), 746, 680,  $622\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$ : 5.69 (1H, s, *trans*), 5.62 (1H, s, *cis*), 4.49 (1H, m), 3.19 (2H, s), 2.95 (2H, m), 2.60 (2H, s), 2.26 (2H, s), 1.90 (1H, s), 1.60-1.26 (14H, m).

$^{13}\text{C}$  NMR (75MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$ : 176.5, 175.8, 174.2, 169.6, 132.0 (*cis*), 129.3 (*trans*), 123.6, 58.0, 53.0, 48.3, 44.1, 43.2, 40.3, 33.3, 29.8, 27.6, 25.3, 24.3, 18.2.



**Scheme 2.** ROMP of norbornene dicarboximides **2a**, **2b**, and **2c**.

#### 2.4.2. Polymerization of **2b**

Monomer **2b** (1.0g, 3.92mmol) and catalyst **II** ( $3.32 \times 10^{-3}\text{g}$ , 0.0039mmol) were stirred in 4.0mL of 1,2-dichloroethane at  $45^\circ\text{C}$  for 2h (Scheme 2). The obtained polymer **3b** (**PPhNDI**) was soluble in chloroform and

dichloromethane. The values of the number-average molecular weight ( $M_n$ ), molecular weight distribution ( $MWD$ ), glass transition temperature ( $T_g$ ), decomposition temperature ( $T_d$ ), elastic modulus ( $E$ ), and stress in tension ( $\sigma_u$ ) of poly(*N*-4-hydroxyphenyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide) were, respectively,  $M_n = 216000$ ,  $MWD = 1.32$ ,  $T_g = 225^\circ\text{C}$ ,  $T_d = 390^\circ\text{C}$ ,  $E = 1400\text{MPa}$ ,  $\sigma_u = 52.0\text{MPa}$ .

FT-IR (film):  $\nu$  3076 (C=C-H asym str), 2992, 1766 (C=O), 1710 (C=O), 1635 (C=C str), 1511, 1498, 1387 (C-N), 1280 (C=C-H), 1237, 1190,  $905\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  7.33-7.02 (4H, m), 5.77 (1H, s, *trans*), 5.52 (1H, s, *cis*), 3.13 (2H, s), 2.84 (2H, s), 2.29 (1H, s), 1.96-1.40 (2H, m).

$^{13}\text{C}$  NMR (75MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  176.9, 168.9, 150.1, 131.7 (*cis*), 129.2 (*trans*), 127.6, 122.0, 50.8, 46.1, 41.8.

#### 2.4.3. Polymerization of **2c**

Monomer **2c** (1.0g, 3.04mmol) and catalyst **I** ( $2.49 \times 10^{-3}\text{g}$ , 0.0030mmol) were stirred in 4.3mL of 1,2-dichloroethane at  $45^\circ\text{C}$  for 2h (Scheme 2). The obtained polymer **3c** was soluble in chloroform and dichloroethane. The values of the number-average molecular weight ( $M_n$ ), molecular weight distribution ( $MWD$ ), glass transition temperature ( $T_g$ ), decomposition temperature ( $T_d$ ), elastic modulus ( $E$ ), and stress in tension ( $\sigma_u$ ) of poly(*N*-pentafluorophenyl-norbornene-5,6-dicarboximide) were, respectively,  $M_n = 307000$ ,  $MWD = 1.62$ ,  $T_g = 193^\circ\text{C}$ ,  $T_d = 425^\circ\text{C}$ ,  $E = 1226\text{MPa}$ ,  $\sigma_u = 48.7\text{MPa}$ .

FT-IR (film):  $\nu$  3002, 2930 (C-H asym str), 2855 (C-H sym str), 1790 (C=O), 1725, 1647 (C=C str), 1513, 1356, 1297 (C-F), 1165, 1138, 984, 785, 767,  $624\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 5.78 (1H, s, *trans*), 5.56 (1H, s, *cis*), 3.28 (2H, s), 2.88 (2H, s), 2.24 (1H, s), 1.70 (1H, s).

$^{13}\text{C}$  NMR (75MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 174.7, 147.0, 146.1, 141.0, 135.3, 133.3 (*cis*), 131.9 (*trans*), 107.1, 51.4, 46.6, 41.9.

$^{19}\text{F}$  NMR (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ref. TFA [-77ppm]):  $\delta$  (ppm) = -142.2, -142.5, -143.2, -150.0, -150.3, -159.8, -160.2, -160.7.

### 3. Results and Discussion

Monomers **2a**, **2b**, and **2c** were prepared in high yields. 2,2,6,6-tetramethylpiperidylamine, 4-hydroxyaniline, and 2,3,4,5,6-pentafluoroaniline reacted with **NDA** to the corresponding amic acids (**1a**, **1b**, and **1c**), which were cyclized to imides by using acetic anhydride as dehydrating agent (Scheme 1).  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , and  $^{19}\text{F}$  NMR spectra as well as elemental analysis confirmed monomer structure and purity. The infrared spectra of monomer showed characteristic peaks at  $1765\text{cm}^{-1}$  and  $1702\text{cm}^{-1}$  (asymmetric and symmetric C=O stretching),  $1382\text{cm}^{-1}$  (C-N stretching). ROMP of **2a**, **2b**, and **2c** using ruthenium catalysts **I** and **II** were carried out in 1,2-dichloroethane at  $45^\circ\text{C}$  (Table 1). Table 1 summarizes the results of the polymerizations of **2a**, **2b**, and **2c**. The monomers reacted in 2h giving polymer in high yield (94-96%, entries 3, 6, and 8). The results obtained by GPC analysis show that the number average molecular weights ( $M_n$ ) were between 95,000 and 307,000. The experimental number average molecular weights are in agreement with the theoretical ones. As shown in Table 1, the molecular weight distribution (*MWD*) of the polymers **3a**, **3b**, and **3c** obtained using **II** is about  $M_w/M_n = 1.32$ -1.62, which is broader than polymers prepared using **I** ( $M_w/M_n = 1.15$ -1.30).

**Table 1.** Polymerization conditions of *N*-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl-*exo*-*endo*-norbornene-5,6-dicarboximide (**2a**), *N*-4-hydroxyphenyl-*exo*-*endo*-norbornene-5,6-dicarboximide (**2b**), and *N*-pentafluorophenyl-*exo*-*endo*-norbornene-5,6-dicarboximide (**2c**)

Entry	Monomer <sup>a</sup>	Catalyst	M/Cat <sup>b</sup>	<i>Cis</i> content in polymer (%) <sup>c</sup>	Yield (%) <sup>d</sup>	$M_n \times 10^{-5e}$	<i>MWD</i> <sup>e</sup>
1	<b>2a</b>	<b>I</b>	500	18	87	1.13	1.22
2	<b>2a</b>	<b>I</b>	1000	17	83	2.35	1.18
3	<b>2a</b>	<b>II</b>	1000	55	94	2.68	1.38
4	<b>2b</b>	<b>I</b>	500	19	91	0.95	1.20
5	<b>2b</b>	<b>I</b>	1000	21	89	2.07	1.15
6	<b>2b</b>	<b>II</b>	1000	52	96	2.16	1.32
7	<b>2c</b>	<b>I</b>	1000	17	85	2.15	1.30
8	<b>2c</b>	<b>II</b>	1000	54	96	3.07	1.62

<sup>a</sup>1,2-Dichloroethane as solvent, Temperature = 45°C, Time = 2h, Initial monomer concentration  $[M_0] = 1.0\text{mol/L}$ .

<sup>b</sup>Molar ratio of monomer to catalyst.

<sup>c</sup>Determined by  $^1\text{H NMR}$ .

<sup>d</sup>Methanol insoluble polymer.

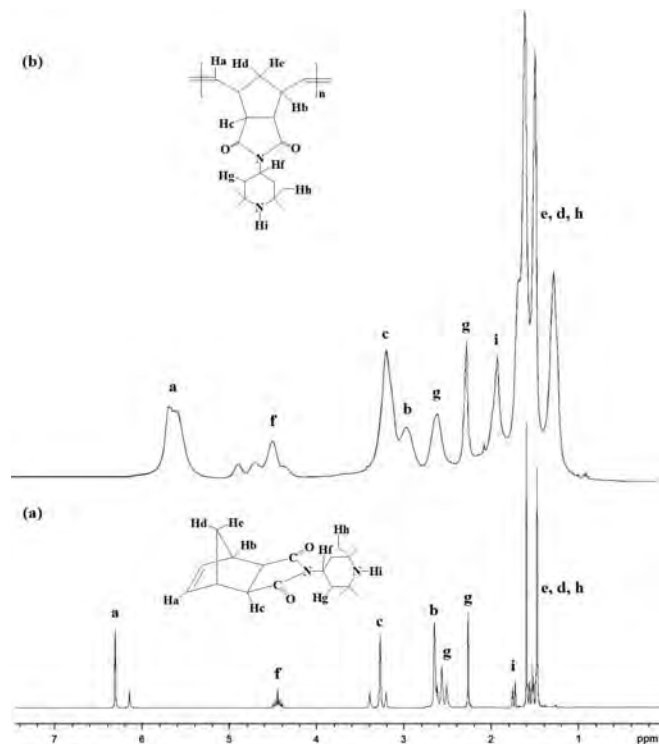
<sup>e</sup>GPC analysis in tetrahydrofuran with polystyrene calibration standards.

Changing the pendant moiety did not affect the stereochemistry of the double bonds in the polymer. Catalyst **I** gave polymers with predominantly *trans* configuration of the double bonds (79-83%), whereas catalyst **II** produced polymers with a mixture of *cis* and *trans* double bonds (52-55% of *cis* structure).

Figure 1 shows the  $^1\text{H NMR}$  spectra of (a) monomer **2a** and (b) polymer **3a** prepared using **II**. The *exo* and *endo* monomer olefinic signals at  $\delta = 6.33\text{-}6.13\text{ppm}$  are replaced by new signals at  $\delta = 5.69\text{-}5.62\text{ppm}$ ,



which correspond, respectively, to the *trans* and *cis* H at the double bonds of the product polymer.

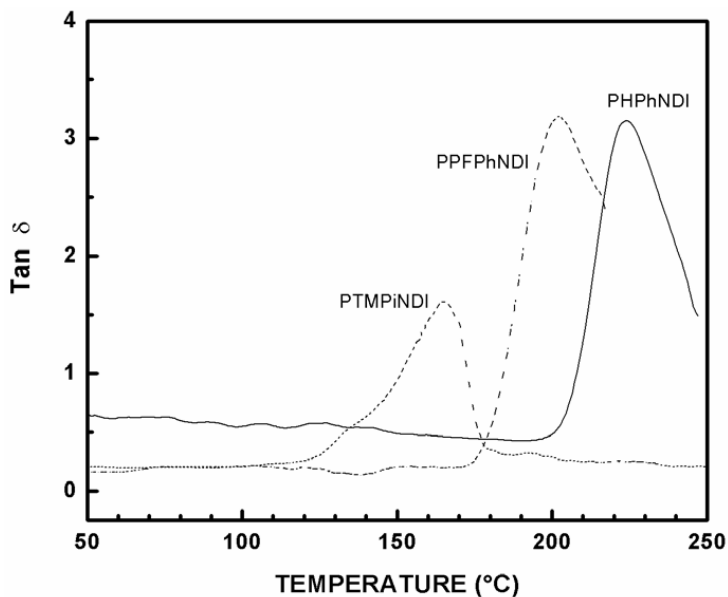


**Figure 1.**  $^1\text{H}$  NMR spectra of (a) monomer **2a** and (b) **PTMPiNDI** prepared using **II**.

The films cast from **PTMPiNDI** and **PHPhNDI** were transparent and once dried they were used to determine the density, thermal, and mechanical properties. The effect that fluorine-containing pendant groups in the polynorbornene dicarboximide (**PPFPhNDI**) had on the physical properties of polynorbornenes with similar structures is compared in Table 2.

Thermal properties indicate that these polynorbornenes **PTMPiNDI** and **PHPhNDI** are rigid amorphous polymers with  $T_g$ 's at 151°C and 225°C as determined by DSC measurements, respectively. The lower  $T_g$  found for

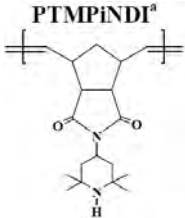
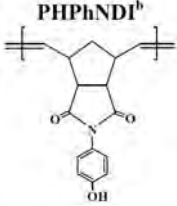
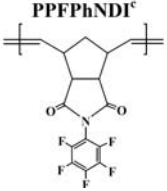
**PTMPiNDI** in comparison with polymer **PHPhNDI** could be attributed to the presence of the bulky  $-\text{CH}_3$  groups pending on the piperidyl ring, which inhibit the ability of the polymer chains for packaging. The non-fluorinated polynorbornene dicarboximide **PHPhNDI** has a higher  $T_g$  than the previously reported poly (*N*-pentafluorophenyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide) **PPFPhNDI** [16]. The lowering of  $T_g$  for the perfluorinated polymer is attributed to a diminished ability to pack of the phenyl ring due to the presence of the fluorine atoms, which decrease the temperature to attain the relaxation process, while **PHPhNDI** could form some interaction with the terminal  $-\text{OH}$  groups, which increases rigidity and therefore  $T_g$ . The thermal stability of the polymers was studied by TGA under  $\text{N}_2$ , the onsets of thermal decomposition,  $T_d$ 's of these polynorbornene dicarboximides are around  $400^\circ\text{C}$  showing the relatively high thermal stability of these kinds of polymers. Density measurements, reported also in Table 2, indicate that the presence of fluorine atoms increases density of the polynorbornene dicarboximide, (**PPFPhNDI**), as compared to the non-fluorine substituted polynorbornene dicarboximides, **PTMPiNDI** and **PHPhNDI**, respectively. Figure 2 shows the damping factors,  $\tan \delta$ , for the three polynorbornene dicarboximides. The  $\alpha$ -transition,  $T_\alpha$ , which is the result of similar molecular motion processes that give rise to the  $T_g$ , for each polynorbornene was taken as the maximum in the transition peak. The results indicate that  $T_\alpha$  is lower for **PTMPiNDI** followed for the one of **PPFPhNDI** and the higher  $T_\alpha$  corresponds to **PHPhNDI**. The indication of a larger  $T_\alpha$  and  $T_g$  for the polynorbornenes with pendant phenyl groups indicates that they possess higher rigidity in their structures, due to the planar phenyl groups, while the piperidyl pending group in **PTMPiNDI** gives more flexibility to the structure.



**Figure 2.** Damping factor,  $\tan \delta$ , from dynamic mechanical analysis as a function of temperature for **PHPhNDI**, **PTMPiNDI**, and **PPFPhNDI**.

Stress-strain measurements in tension for the films of the synthesized polynorbornenes were performed. The experiments were stopped at the maximum stress and indicate that the elastic modulus ( $E = 1400\text{MPa}$ ) as well as the stress ( $\sigma = 52.0\text{MPa}$ ) for the sample **PHPhNDI**, which bears the smallest substituent, are higher than those mechanical properties determined for the sample **PTMPiNDI** ( $E = 1220\text{MPa}$  and  $\sigma = 45.0\text{MPa}$ ). The latter could be attributed to the ability of the phenyl ring in **PHPhNDI** to chain packaging, which results in an increase of rigidity; whereas the contrary effect is observed for **PPFPhNDI**, which exhibits lower mechanical properties ( $E = 1226\text{MPa}$  and  $\sigma = 48.7\text{MPa}$ ) in comparison with the former polymer. The physical properties results are summarized in Table 2.

**Table 2.** Physical properties of polynorbornene dicarboximides

Polynorbornene	$T_g$ (°C)	$T_d$ (°C)	$T_\alpha$ (°C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho^{\text{th}(d)}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$FFV$	$\sigma$ (MPa)	$E$ (MPa)
 <p><b>PTMPiNDI<sup>a</sup></b></p>	151	415	165.8	1.165	1.084	0.1344	45.0	1220
 <p><b>PHPhNDI<sup>b</sup></b></p>	225	390	224.0	1.212	1.219	0.1772	52.0	1400
 <p><b>PPFPhNDI<sup>c</sup></b></p>	193	425	201.6	1.457	1.456	0.1999	48.7	1226

<sup>a</sup>poly(*N*-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide).

<sup>b</sup>poly(*N*-4-hydroxyphenyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide).

<sup>c</sup>poly(*N*-pentafluorophenyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide).

<sup>d</sup>From molecular dynamics simulations.

Gas permeability coefficients,  $P$ , for amorphous polymers are known to be the product of a diffusion and solubility coefficients

$$P = DS. \quad (1)$$

Using a single transient experiment, the permeability coefficient,  $P$ , and the apparent diffusion coefficient,  $D$ , can be determined by the time lag method as described elsewhere [1], where  $D$  is found from the equation

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

where  $l$  is the thickness of the membrane and  $\theta$  is the time lag. This method has the advantage of allowing us to determine  $P$  and  $D$  from one single experiment. The solubility coefficient is then calculated as the ratio of  $P/D$  from Equation (1).

A measure of the capacity of a polymer membrane to separate a gas mixture is given by the ideal separation factor,  $\alpha_B^A$ , which is calculated as the ratio of pure gas permeability coefficients for gas A and B

$$\alpha_B^A = \frac{P_A}{P_B}. \quad (3)$$

Gas permeability coefficients,  $P$ , for pure gases He, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and CO<sub>2</sub> in membranes prepared from **PTMPiNDI** and **PHPhNDI** are given in Table 3 at 35°C and 5atm upstream pressure and compared with those for **PPPhNDI** at the same conditions. Apparent diffusion,  $D$  and solubility coefficients,  $S$ , are given for the three polynorbornenes.

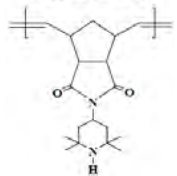
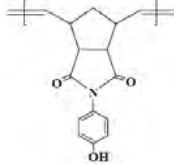
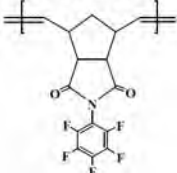
The  $P$  results indicate that **PHPhNDI** presents  $P$  values that are larger than those presented by **PTMPiNDI**, particularly those for the larger kinetic diameter gases O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and CH<sub>4</sub>, which indicates that diffusion of these gases is lower in **PTMPiNDI** as compared to **PHPhNDI**. The result is attributed to a lower free volume between the molecules of **PTMPiNDI** as indicated by the fractional free volume,  $FFV$ , reported in Table 2, where it is calculated from Bondi's group contribution method as indicated by van Krevelen [12] from the following equation:

$$FFV = \frac{(V - V_o)}{V}, \quad (4)$$

where  $V$  is the specific volume ( $1/\rho$ ),  $V_o$  is the specific occupied volume that according to Bondi's method can be calculated from the van der Waals volume,  $V_w$ , as  $V_o = 1.3(V_w)$ .

Table 3 shows that the presence of fluorine atoms in the substituted imide side groups hinders chains packaging increasing the *FFV*, and hence the permeability of the polynorbornene membranes increases, as revealed by the fact that the permeability coefficients for all gases in the **PPFPhNDI** membrane are two to four times larger than those in the non fluorinated **PHPhNDI** membrane, and fourteen to thirty times larger than those in the non fluorinated **PTMPiNDI** membrane. The difference is particularly large for the gases with the higher kinetic diameter ( $N_2$  and  $CH_4$ ). However, the sorption process and not the diffusive step is responsible for this increase in the permeability of the **PPFPhNDI** membrane.

**Table 3.** Gas transport properties of fluorinated and non fluorinated polynorbornene dicarboximides at 35°C and 5atm upstream pressure

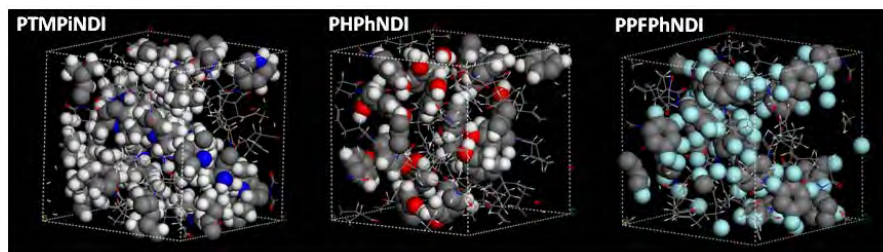
Polynorbornene	$P(\text{Barrer})$					$D \times 10^8 \left( \frac{\text{cm}^2}{\text{S}} \right)$				$S \times 10^3 \left( \frac{\text{cm}^3 \text{STP}}{\text{cm}^3 \text{cmHg}} \right)$			
	He	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
<p><b>PTMPiNDI<sup>a</sup></b></p> 	12.4	0.43	1.79	0.058	0.046	11.1	2.6	1.9	0.88	0.38	6.6	0.30	0.52
<p><b>PHPhNDI<sup>b</sup></b></p> 	15.5	1.71	10.3	0.32	0.35	29.6	10.5	7.98	2.54	0.57	9.80	0.40	1.38
<p><b>PPFPhNDI<sup>c</sup></b></p> 	63.5	8.98	46.8	3.0	2.69	182.9	29.7	24.4	8.81	0.49	15.7	1.23	3.05

<sup>a</sup>poly(*N*-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide).

<sup>b</sup>poly(*N*-4-hydroxyphenyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide).

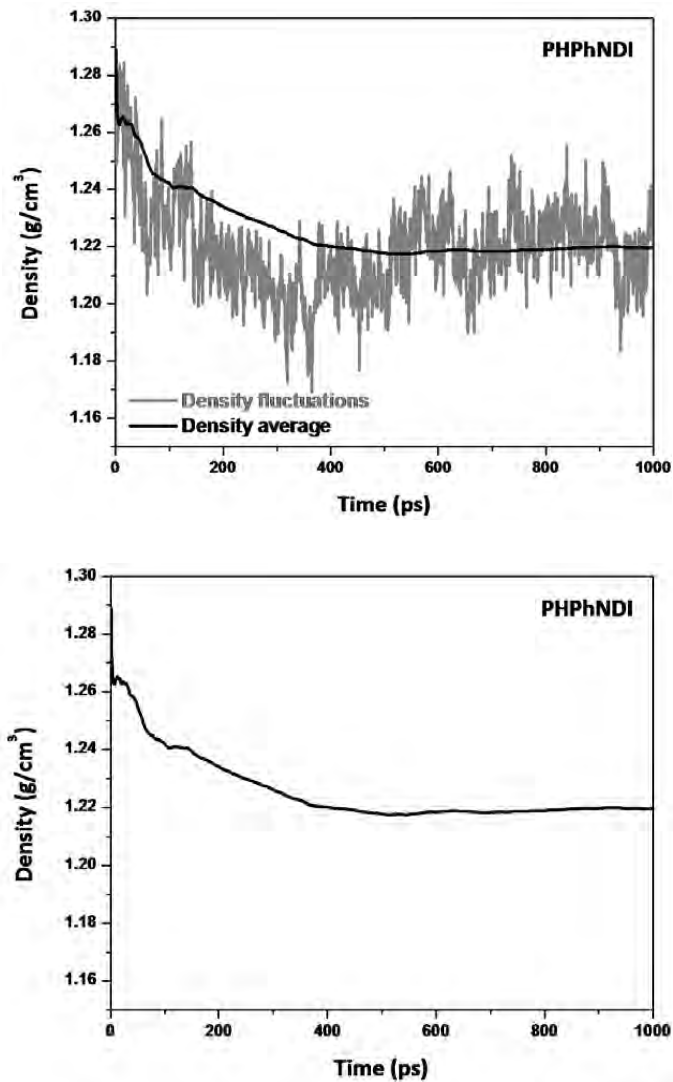
<sup>c</sup>poly(*N*-pentafluorophenyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide).

On the other hand, it is surprising in a sense that a polynorbornene with the substitutions of four bulky methyl groups in the piperidyl moiety presents lower *FFV* than the one that bears a phenyl ring with an  $-OH$  pending from the phenyl in *para* position which, according to the results, opens further the *FFV*. A molecular dynamics simulation with a model bearing 20 repeating units of each polynorbornene is given in Figure 3. We performed a density calculation using the COMPASS force field and a NPT ensemble for the final density at room temperature (298K) and atmospheric pressure. The results indicate a very good agreement with the experimentally measured densities as reported in Table 2 as  $\rho^{\text{th}}$  the density values are close to the second significant figure with those found by density gradient column. In Figure 4, a graph of the predicted density and the equilibration time during the NPT molecular dynamics step indicates that the average density value is reached in  $4 \times 10^5$  ps for **PHPhNDI** with very small variation after this time.



**Figure 3.** Polynorbornene structures in three-dimensional periodic cells after full equilibration using molecular dynamics simulation.



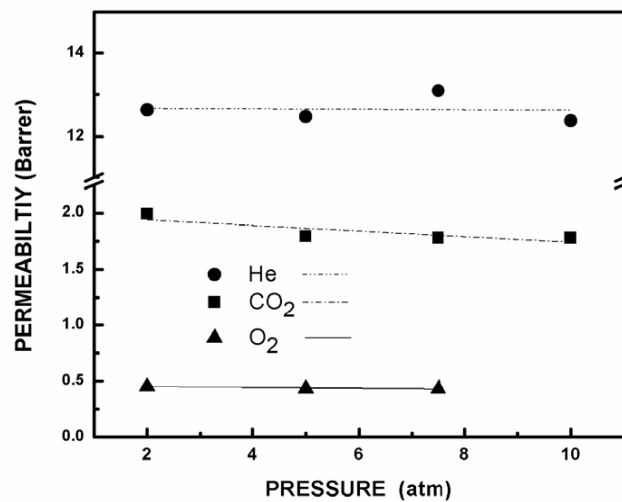


**Figure 4.** Predicted density equilibration versus NPT molecular dynamic time for polynorbornene **PPhNDI**.

The results in Figure 3 agrees with the fact that the structure of **PTMPiNDI** has lower *FFV* due to the volume occupied by methyl groups that come in closer contact to methyl groups in the adjacent unit. The structure also indicates that the planar structure,  $\pi$  bonds, of the phenyl ring helps to open the volume between adjacent units, while the *sp*

hybridization on the piperidyl moiety contributes to a lower *FFV* and difficulties the permeation of the gas through it. It is also important to notice that *P* coefficients for **PTMPiNDI** are low for O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and CH<sub>4</sub>, which situate this polynorbornene as a low permeability polymer just one order of magnitude over the range of polyethylene terephthalate, PET, [1], and some aromatic polyamides [3] that are important in packaging and food storage.

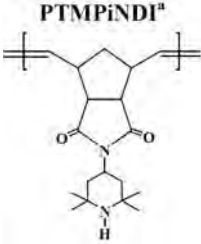
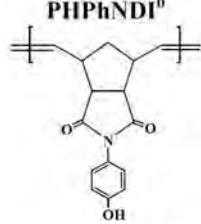
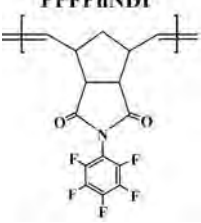
Taking into account the possibility of using **PTMPiNDI** in packaging applications, Figure 5 shows the behaviour of *P* between 2 and 10atm for this polymer. The results indicate that *P* remains constant for the interval measured for He, CO<sub>2</sub>, and O<sub>2</sub>. *P* values for N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>, not shown in the graph, are quite low and they are close to the base line of the permeation cell. As a result, the last two gases presented long times to establish steady state permeation, > 24h, which in the case of nitrogen and methane are just above the base line in order of magnitude, around  $9 \times 10^{-3}$  Barrer.



**Figure 5.** Permeability coefficients as a function of pressure for **PTMPiNDI**.

Ideal gas separation factors,  $\alpha$ , for the industrially important gas pairs  $O_2/N_2$ ,  $CO_2/CH_4$ , and  $CO_2/N_2$  are given in Table 4 for **PTMPiNDI**, **PPhNDI**, and **PPFPhNDI**. The results indicate that **PTMPiNDI**, which presents the lowest  $P$ , shows the largest separation factors for all gas pairs, in contrast, the **PPFPhNDI** membrane exhibits the highest  $P$ , but the lowest  $\alpha$  for the gas pairs of all the polymers compared here. This is a common trade off observed in glassy polymers since as the gas permeability coefficient increases the ideal separation factor decreases. While separation factor for the pair  $O_2/N_2$  is attractive because, it is above the average for the gas pairs for **PTMPiNDI** the low permeability coefficients could make it unattractive for actual use in membranes separation, but could find use in packaging applications.

**Table 4.** Ideal gas separation factors of fluorinated and non fluorinated polynorbornene dicarboximides at 35°C and 5atm upstream pressure

Polynorbornene	$\alpha_B^A = \frac{P_A}{P_B}$		
	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>
<p><b>PTMPiNDI<sup>a</sup></b></p> 	7.4	38.9	30.8
<p><b>PHPhNDI<sup>b</sup></b></p> 	5.3	29.4	32.1
<p><b>PPFPPhNDI<sup>c</sup></b></p> 	2.99	17.3	15.6

<sup>a</sup>poly(*N*-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide).

<sup>b</sup>poly(*N*-4-hydroxyphenyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide).

<sup>c</sup>poly(*N*-pentafluorophenyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide).

#### 4. Conclusion

*Exo*(90%)-*endo*(10%) monomer mixtures of **2a**, **2b**, and **2c** were synthesized and polymerized via ROMP using well defined ruthenium alkylidene catalysts **I** and **II**. The former catalyst produced polymers with

predominantly *trans* configuration of the double bonds, whereas the latter catalyst gave polymers with a mixture of *cis* and *trans* double bonds. All the polynorbornenes are amorphous polymers with glass transitions temperatures above 150°C and good thermal stability up to at least 350°C as well as similar mechanical properties. Pure gas permeability, diffusion, and solubility coefficients determined by transient measurements in a constant volume cell for He, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and CH<sub>4</sub> show that the polynorbornene **PTMPiNDI** presents gas transport properties that classify it as a low gas permeability polymer with possibilities of use in packaging applications. It was also found that gas permeation is lower in this polynorbornene due to a lower fractional free volume, which difficulties the diffusion through it as compared to **PHPhNDI** that presents a more open structure. The presence of fluorine atoms in the phenyl substituted dicarboximide side group as in the case of **PPFPhNDI** is more effective to increase gas permeability than the presence of bulky moieties such as the piperidyl group.

### Acknowledgement

Financial support from National Council for Science and Technology of Mexico (CONACYT) (PhD Scholarship to A.A.S.) is gratefully acknowledged. We thank CONACYT-SEMARNAT and ICyTDF for generous support with contracts 23432 and 4312. We are grateful to Alejandrina Acosta, Salvador López Morales, Miguel Ángel Canseco and Ernesto Sánchez Colín for their assistance in NMR, GPC, thermal, and mechanical properties, respectively.

### References

- [1] H. J. Bixler and O. J. Sweeting, *The Science and Technology of Polymer Films*, Vol. II, Chapter 1, Wiley-Interscience, New York, 1971.
- [2] V. I. Bondar, Y. M. Kukharskii, Y. P. Yampol'skii, E. Sh. Finkelshtein and K. L. Makovetskii, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 31 (1993), 1273.
- [3] C. Carrera-Figueiras and M. Aguilar-Vega, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 45 (2007), 20-83.

- [4] A. P. Contreras, M. A. Tlenkopatchev, T. Ogawa and T. Nakagawa, *Polym. J.* 34 (2002), 49.
- [5] K. Díaz, J. Vargas, L. F. del Castillo, M. A. Tlenkopatchev and M. Aguilar-Vega, *Macromol. Chem. Phys.* 35 (2005), 2316.
- [6] N. C. Karayiannis, V. G. Mavrantzas and D. N. Theodorou, *Macromolecules* 37 (2004), 2978.
- [7] Y. Kawakami, H. Toda, M. Higashino and Y. Yamashita, *Polym. J.* 4 (1988), 285.
- [8] A. Pineda, M. A. Tlenkopatchev, M. M. López-González and E. Riande, *Macromolecules* 35 (2002), 4677.
- [9] S. A. Stern, *J. Membrane Sci.* 94 (1994), 1.
- [10] P. Tiemblo, J. Guzman, E. Riande, C. Mijangos and H. Reinecke, *Macromolecules* 35 (2002), 420.
- [11] M. A. Tlenkopatchev, J. Vargas, M. M. López-González and E. Riande, *Macromolecules* 36 (2003), 8483.
- [12] V. W. van Krevelen and P. J. Hofytzer, *Properties of Polymers*, Elsevier, Amsterdam, 1976.
- [13] J. Vargas, A. A. Santiago, M. A. Tlenkopatchev, R. Gaviño, M. F. Laguna, M. M. López-González and E. Riande, *Macromolecules* 40 (2007), 563.
- [14] J. Vargas, A. Martínez, A. A. Santiago, M. A. Tlenkopatchev and M. Aguilar-Vega, *Polymer* 48 (2007) 6546.
- [15] J. Vargas, A. Martínez, A. A. Santiago, M. A. Tlenkopatchev, R. Gaviño and M. Aguilar-Vega, *J. Fluor. Chem.* 130 (2009), 162.
- [16] J. Vargas, A. A. Santiago, M. A. Tlenkopatchev, M. M. López-González and E. Riande, *J. Membrane Sci.* 361 (2010), 78.

