



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

UNIDAD MORELIA

**“SÍNTESIS Y PERMEABILIDAD DE GASES EN POLINORBORNEN  
IMIDAS ENTRECruzADAS CONTENIENDO GRUPOS FLUORADOS”**

**T E S I S**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

**I.Q. IVETTE ARANDA SUÁREZ**

TUTOR PRINCIPAL

Dr. JOEL VARGAS ORTEGA

Instituto de Investigaciones en Materiales

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

Dr. MIKHAIL A. TLENKOPATCHEV  
Instituto de Investigaciones en Materiales

Dr. JOSÉ LUIS SANTIAGO GARCÍA  
Centro de Investigación Científica de  
Yucatán (CICY)

**Ciudad Universitaria, CDMX**

**ENERO 2018**



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.

## DEDICATORIA

Para mi mamá y papá del corazón, Rosario Soria Hernández<sup>†</sup> y Paulino Suárez Quiroz. Gracias por guiarme en el camino y enseñarme que la felicidad está en las cosas más simples de la vida cuando las vives con las personas que amas.

Para mi mamá Adelina Suárez Soria y mis hermanos Cristal Esmeralda Aranda Suárez, Christian Jazmín Aranda Suárez y Luis Ángel Arias Suárez, gracias por sus consejos y porras. Siempre estaremos en el momento en que alguno necesite algo, tal vez una regañada o el bullying de los demás. Los quiero.

## **AGRADECIMIENTOS**

Les agradezco infinitamente a todos los que formaron parte de este proyecto, a mis amigos y compañeros en la ciencia, los Ingenieros Químicos Madai Tinoco, Magdalena León y Carlos Corona, al Ingeniero en Materiales Antonio Raya. Gracias por su ayuda, su apoyo en los momentos de estrés, por las bromas y risas y todo el bullying. Pero ya saben así es esto de la investigación.

A la Dra. C. Vianey Paz, gracias por darme ánimos en los momentos difíciles y hacerme ver las cosas siempre en perspectiva.

A mis amigos los ingenieros Erik Robles y Rogelio Tena, aunque el final de esta aventura no es en el mismo momento para los tres, si lo iniciamos juntos en aquellos gloriosos días de cursos llenos de estrés, bromas y desveladas. Nos vemos para la próxima.

Finalmente, solo me queda decir:

*Creo en mi...*

*¡Soy Orgullosamente Nicolaita!*

## AGRADECIMIENTOS

- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología **CONACyT**, por la beca otorgada con número de becario 586152 para la realización de los estudios de Maestría.
- Al Fondo Sectorial de Investigación para la Educación SEP-CONACYT por el financiamiento otorgado a través del proyecto 239947 – Incorporación de Materias Primas Renovables en el Desarrollo de Nuevos Polielectrolitos para Celdas de Combustible Tipo PEM.
- Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM IA101817 Desarrollo de nuevos poli(líquidos iónicos) vía ROMP para la captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>.
- Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM IA101317 Desarrollo de nuevos materiales poliméricos vía ROMP para la separación/recuperación de gases industriales.
- A la Coordinación de Estudios de Posgrado, **CEP**, a través de su Programa de Apoyo a los Estudios de Posgrado en la UNAM, por el apoyo otorgado para la realización de una estancia de investigación en el Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (ICTP-CSIC) en Madrid, España.
- Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, Campus Morelia y Campus Ciudad Universitaria, por las facilidades otorgadas para realizar esta investigación en sus laboratorios de síntesis y caracterización de materiales.

## **AGRADECIMIENTOS**

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

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

1. **Ivette Aranda-Suárez**, Arlette A. Santiago, M. Mar López-González, Joel Vargas. "Synthesis of new crosslinked polynorbornene dicarboximide bearing trifluoromethyl moieties". Fifth International Symposium Frontiers in Polymer Science. Sevilla España, 17-19 de Mayo, **2017**, 144 (cartel).
2. **Ivette Aranda-Suárez**, Arlette A. Santiago, Mercedes Gabriela Téllez Arias, Joel Vargas. "Synthesis of New Crosslinked Fluorine-containing Polynorbornene dicarboximide". XV Simposio Latinoamericano de Polímeros. Cancún Quintana Roo, 23-27 de Octubre, **2016**, 167 (oral).
3. **Ivette Aranda-Suárez**, Arlette A. Santiago, Salomón R Vásquez-García, Jorge A. Cruz-Morales, Mikhail A. Tlenkopatchev, Joel Vargas. "Síntesis y caracterización de nueva polinorbornén dicarboximida entrecruzada conteniendo al grupo trifluorometil". XXXVI Encuentro Nacional de la AMIDIQ. Puerto Vallarta, Jalisco, 3-6 de Mayo, **2016**, 38 (cartel).
4. **Ivette Aranda-Suárez**, Arlette A. Santiago, Salomón R Vásquez-García, Jorge A. Cruz-Morales, Mikhail A. Tlenkopatchev, Joel Vargas. "Synthesis of new crosslinked polynorbornene dicarboximide bearing trifluoromethyl moieties". 5° Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas (SMCYTM). Ciudad de México, 15-17 de Junio, **2015**, C-17 (cartel).

# CONTENIDO

I. GLOSARIO.....	1
II. RESUMEN.....	3
III. ÍNDICE DE FIGURAS.....	5
IV. ÍNDICE DE TABLAS.....	7
V. LISTA DE COMPUESTOS SINTETIZADOS.....	8
JUSTIFICACIÓN.....	13
OBJETIVOS.....	15
HIPÓTESIS.....	16
1. GENERALIDADES.....	17
1.1 Metátesis de Olefinas.....	17
1.2 Polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP).....	19
1.3 Polímeros Fluorados.....	25
1.4 Transporte de gases en membranas poliméricas.....	27
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	33
2.1 Reactivos.....	33
2.2 Síntesis del Anhídrido Norbornén-5,6-dicarboxílico NDA.....	34
2.3 Síntesis de monómeros.....	35
2.3.1 Síntesis del monómero N,N'-(5-trifluorometil-m-fenil)-1,3-bis(norbornen-5,6-dicarboximida) (2a).....	35
2.3.2 Síntesis del monómero N, N'-[hexafluoroisopropiliden-di(fenoxi-p-fenil)]-4,4'-bis(norbornen-5,6-dicarboximida) (2b).....	35
2.3.3 Síntesis del monómero N, N'-[9- fluoreniliden]-4,4'-bis(norbornen-5,6-dicarboximida) (2c).....	36
2.3.4 Síntesis del monómero N-3-trifluorometilfenil-norbornen-5,6-dicarboximida (2d). 38	38
2.3.5 Síntesis del monómero N-3,5-bis(trifluorometil)fenil-norbornen-5,6-dicarboximida (2e).....	38
2.3.6 Síntesis del monómero N-4-tritilfenil-norbornen-5,6-dicarboximida (2f). .....	39
2.4 Síntesis de polímeros entrecruzados.....	41
2.4.1 Polímeros entrecruzados con relación molar de 1:200.....	41
2.4.1.1 Síntesis de Poli(2a2d/1:200).....	41
2.4.1.2 Síntesis de Poli(2b2d/1:200).....	42
2.4.1.3 Síntesis de Poli(2c2d/1:200).....	43



2.4.2	Polímeros entrecruzados con relación molar de 10:200.....	45
2.4.2.1	Síntesis de Poli(2b2d/10:200). .....	45
2.4.2.2	Síntesis de Poli(2b2e/10:200). .....	47
2.4.2.3	Síntesis de Poli(2b2f/10:200). .....	49
2.5	Síntesis del nuevo polímero poli(N-4-tritilfenil-norbornen-5,6-dicarboximida) (3f). 51	
2.6	Preparación de membranas poliméricas .....	52
2.7	Métodos de caracterización .....	52
3.	DISCUSIÓN Y RESULTADOS.....	57
3.1	Caracterización de monómeros .....	57
3.2	Caracterización de polímeros .....	62
3.3	Propiedades de permeabilidad de gases .....	93
3.3.1	Efecto de los diferentes agentes de entrecruzamiento sobre la permeabilidad de gases de los polímeros entrecruzados con relación molar 1:200. ....	93
3.3.2	Efecto de la cantidad de agente de entrecruzamiento sobre la permeabilidad de gases de los polímeros entrecruzados.....	100
3.3.3	Efecto de la presión en la permeabilidad de gases de la membrana entrecruzada poli(2b2d/10:200). .....	107
3.3.4	Permeabilidad de gases para la membrana Poli(N-4-tritilfenil-norbornen-5,6- dicarboximida) (3f).....	111
3.3.5	Experimentos de sorción de CO <sub>2</sub> para la membrana entrecruzada poli(2b2e/10:200).....	115
4.	CONCLUSIONES.....	119
5.	Referencias Bibliográficas.....	122

## I. GLOSARIO

$\alpha$	Coeficiente de permeoselectividad
$\alpha_D$	Contribución de la selectividad por Difusión
$\alpha_S$	Contribución de la selectividad por Solubilidad
Å	Armstrongs
AFM	Microscopía de Fuerza Atómica
$\rho$	Densidad
$\theta$	Tiempo de retardo
$E$	Módulo de Young
$b$	Constante de afinidad de las microcavidades
$C_D$	Sorción tipo Henry
$C_H$	Sorción tipo Langmuir
$C'_H$	Constante de la capacidad de saturación de las microcavidades
$CDCl_3$	Cloroformo deuterado
$D$	Coeficiente de Difusión
$D_c$	Diámetro cinético
$\sigma$	Resistencia a la tensión
FT-IR	Espectroscopía de Infrarrojo
FFV	Fracción de volumen libre
$P$	Coeficiente de permeabilidad
PALS	Espectroscopía de vida media de aniquilación de positrones
$M_n$	Peso molecular promedio
$M_w/M_n$	Distribución de peso molecular promedio
ROMP	Polimerización vía metátesis con apertura de anillo
RMN- $^1H$	Resonancia magnética nuclear de protón
RMN- $^{13}C$	Resonancia magnética nuclear de carbono
RMN- $^{19}F$	Resonancia magnética nuclear de flúor
$S$	Coeficiente de solubilidad

T <sub>g</sub>	Temperatura de transición vítrea
T <sub>d</sub>	Temperatura de descomposición
T <sub>f</sub>	Temperatura de fusión
TMA	Análisis termomecánico
TGA	Análisis termogravimétrico
TMS	Tetrametilsilano
TFA	Ácido trifluoroacético
2a	<i>N,N</i> -(5-trifluorometil- <i>m</i> -fenilen)-1,3-bis(norbornen-5,6-dicarboximida)
2b	<i>N, N'</i> -[hexafluoroisopropiliden-di(fenoxi- <i>p</i> -fenilen)]-4,4'-bis(norbornen-5,6-dicarboximida)
2c	<i>N, N'</i> -[9- fluoreniliden]-4,4'-bis(norbornen-5,6-dicarboximida)
2d	<i>N</i> -3-trifluorometilfenil-norbornen-5,6-dicarboximida
2e	<i>N</i> -3,5-bis(trifluorometil)fenil-norbornen-5,6-dicarboximida
2f	<i>N</i> -4-tritilfenil-norbornen-5,6-dicarboximida
3f	Poli( <i>N</i> -4-tritilfenil-norbornen-5,6-dicarboximida)

## II. RESUMEN

En el presente estudio son reportadas la síntesis y caracterización de los nuevos monómeros *N,N'*-(5-trifluorometil-*m*-fenileno)-1,3-bis(norbornen-5,6-dicarboximida) (**2a**), *N,N'*-[hexafluoroisopropilideno-di(fenoxi-*p*-fenileno)]-4,4'-bis(norbornen-5,6-dicarboximida) (**2b**), *N,N'*-[9-fluorenilideno]-4,4'-bis(norbornen-5,6-dicarboximida) (**2c**) y *N*-4-tritilfenil-norbornen-5,6-dicarboximida (**2f**).

A continuación, fueron efectuadas las síntesis de polímeros entrecruzados vía ROMP a partir de los monómeros **2a**, **2b** y **2c** con el monómero *N*-3-trifluorometilfenil-norbornen-5,6-dicarboximida (**2d**) a una relación molar de 1:200, respectivamente. Asimismo, fueron realizadas reacciones de entrecruzamiento químico del monómero **2b** con los monómeros **2d**, *N*-3,5-bis(trifluorometil)fenil-exo-endo-norbornene-5,6-dicarboximida **2e** y **2f** a una relación molar del 10:200, respectivamente. Adicionalmente, fue sintetizado el nuevo polímero poli(*N*-4-tritilfenil-norbornen-5,6-dicarboximida) (**3f**) a partir de la polimerización vía ROMP del monómero **2f**.

Las polimerizaciones fueron efectuadas utilizando el catalizador de Grubbs de segunda generación y la olefina *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno como agente de transferencia de cadena. Los nuevos monómeros y polímeros fueron caracterizados mediante espectroscopía de infrarrojo (FT-IR), resonancia magnética nuclear (<sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C-RMN, <sup>19</sup>F-RMN), difracción de Rayos X, análisis termomecánico (TMA), análisis termogravimétrico (TGA) y ensayos mecánicos de esfuerzo-deformación bajo tensión, entre otros. Los polímeros obtenidos presentaron temperaturas de transición vítrea elevadas, en el rango de 180-270 °C, así como valores del módulo de Young en el rango de 1000 a 2400 MPa, entre otras propiedades.

A continuación, son reportadas las propiedades de transporte de los gases H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> en las nuevas membranas poliméricas entrecruzadas y comparadas con aquellas previamente reportadas para el polímero lineal **3d**. El método que se emplea para medir experimentalmente los coeficientes de permeabilidad (*P*) y difusión (*D*) es el tiempo de retardo,  $\theta$ . Los resultados obtenidos

son discutidos en términos del agente entrecruzante y del grado de entrecruzamiento de los polímeros, indicando mayores coeficientes de permeabilidad para las membranas entrecruzadas. Asimismo, son reportadas las propiedades de transporte de gases del nuevo polímero **3f**, el cual exhibe un sustituyente altamente aromático, y comparadas con aquellas que exhibe el polímero poli(N-fenil-exo-endo-norbornen-5,6-dicarboximida) (**PPNDI**) previamente reportado en la literatura.

Finalmente, son presentados los experimentos de sorción del gas CO<sub>2</sub> a partir de los cuales se determinaron los parámetros del modelo dual  $k_D$ ,  $C_H$  y  $b$  a 30 y 60 °C, respectivamente, en la membrana del polímero entrecruzado obtenido a partir de la ROMP de los monómeros **2b** y **2e**. Los resultados obtenidos fueron comparados con los previamente reportados para el polímero lineal **3e** indicando una mayor contribución a la sorción de la fase continua del polímero generada por la acción del agente de entrecruzamiento químico **2b**.

### III. ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Reacciones de metátesis: (a) ROMP, (b) RCM, (c) CM.....	18
Figura 2. Reacción de polimerización por metátesis con apertura de anillo.....	20
Figura 3. Mecanismo de la ROMP de cicloolefinas. ....	21
Figura 4. Catalizador de Grubbs de (a) 1 <sup>a</sup> generación y (b) 2 <sup>a</sup> generación. Cy: ciclohexil. 24	
Figura 5. Monómeros fluorados sometidos a ROMP.....	25
Figura 6. Síntesis del anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico, NDA. ....	34
Figura 7. Vía de síntesis de los monómeros 2a, 2b y 2c, respectivamente.....	37
Figura 8. Vía de síntesis de los monómeros 2d, 2e y 2f. ....	40
Figura 9. Síntesis de los polímeros entrecruzados vía ROMP a partir los monómeros 2a, 2b y 2c con 2d, respectivamente. ....	44
Figura 10. Síntesis del polímero entrecruzado poli(2b2d/10:200) vía ROMP a partir del monómero 2b con 2d. ....	46
Figura 11. Síntesis del polímero entrecruzado poli(2b2e/10:200) vía ROMP a partir del monómero 2b con 2e. ....	48
Figura 12. Síntesis del polímero entrecruzado poli(2b2f/10:200) vía ROMP a partir del monómero 2b con 2f. ....	50
Figura 13. Síntesis del polímero 3f vía ROMP. ....	52
Figura 14. Diagrama del equipo experimental para las mediciones de permeación.....	55
Figura 15. Diagrama del equipo experimental para las mediciones de sorción.....	56
Figura 16. Espectro de FT-IR de 2a. ....	58
Figura 17. Espectro de <sup>1</sup> H-RMN de 2a. ....	59
Figura 18. Espectro de <sup>13</sup> C-RMN de 2a. ....	60
Figura 19. Espectro de <sup>19</sup> F-RMN de 2a. ....	61
Figura 20. Película quebradiza del polímero poli(2a/20:2) a partir de CHCl <sub>3</sub> (Entrada 2). .	64
Figura 21. Polímero virgen poli(2a2d/1:200) (Entrada 4) obtenido a partir de su precipitación en metanol. ....	64
Figura 22. Película del polímero poli(2a2d/1:200) a partir de CHCl <sub>3</sub> (Entrada 4). ....	65
Figura 23. Producto insoluble del polímero poli(2a2d/100:200) (Entrada 8). ....	65
Figura 24. Espectro de <sup>1</sup> H RMN de (a) monómero 2a y (b) polímero poli(2a2d/1:200). ....	68
Figura 25. Espectro de <sup>1</sup> H RMN de (a) monómero 2b y (b) polímero poli(2b2d/1:200). ....	69
Figura 26. Espectro de <sup>1</sup> H RMN de (a) monómero 2c y (b) polímero poli(2c2d/1:200). ....	70
Figura 27. Espectro de <sup>1</sup> H RMN del polímero poli(2b2d/10:200). ....	71
Figura 28. Espectro de <sup>1</sup> H RMN del polímero poli(2b2e/10:200). ....	72
Figura 29. Espectro de <sup>1</sup> H RMN del polímero poli(2b2f/10:200). ....	73
Figura 30. Espectro de <sup>1</sup> H RMN de (a) monómero 2f y (b) polímero 3f. ....	74
Figura 31. TMA del polímero entrecruzado poli(2b2d/1:200). ....	75
Figura 32. TGA de los polímeros entrecruzados con relación molar 1:200 y su correspondiente polímero lineal 3d. ....	76
Figura 33. TMA de los polímeros entrecruzados poli(2b2d/1:200) y poli(2b2d/10:200) y su correspondiente polímero lineal 3d. ....	77
Figura 34. TGA de los polímeros entrecruzados poli(2b2d/10:200), poli(2b2e/10:200) y poli(2b2f/10:200), respectivamente. ....	79

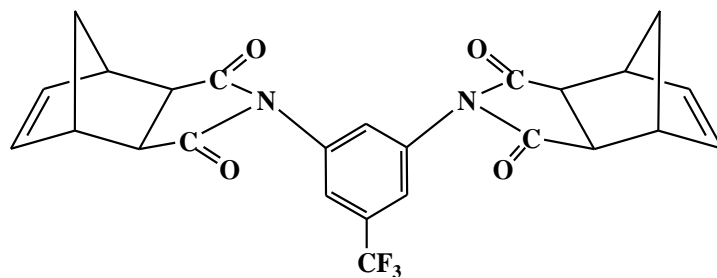
Figura 35. TGA de los polímeros entrecruzados poli(2b2d/1:200) y poli(2b2d/10:200) así como de su correspondiente polímero lineal 3d, respectivamente. ....	80
Figura 36. TMA del polímero entrecruzado poli(2b2f/10:200) y su correspondiente polímero lineal 3f. ....	81
Figura 37. Patrón de difracción de Rayos X del polímero lineal 3d. ....	85
Figura 38. Patrón de difracción de Rayos X del polímero entrecruzado poli(2a2d/1:200). ....	85
Figura 39. Patrón de difracción de Rayos X del polímero entrecruzado poli(2b2d/1:200). ....	86
Figura 40. Patrón de difracción de Rayos X del polímero entrecruzado poli(2c2d/1:200). ....	86
Figura 41. Micrografías de AFM en 3-D (a) polímero lineal 3d, (b) polímero entrecruzado poli(2a2d/1:200), (c) polímero entrecruzado poli(2b2d/1:200) y (d) polímero entrecruzado poli(2c2d/1:200), respectivamente.....	90
Figura 42. Curvas de distribución de peso molecular promedio de (a) polímero entrecruzado poli(2b2d/1:200), (b) polímero entrecruzado poli(2b2d/10:200) y (c) polímero lineal 3f, respectivamente. ....	92
Figura 43. Estructura química del polímero entrecruzado poli(2a2b/1:200). ....	93
Figura 44. Estructura química del polímero entrecruzado poli(2b2d/1:200). ....	93
Figura 45. Estructura química del polímero entrecruzado poli(2c2d/1:200). ....	94
Figura 46. Estructura química de los polímeros entrecruzados poli(2b2d/1:200) y poli(2b2d/10:200).....	100
Figura 47. Factor de separación de hidrógeno con respecto a otros gases, B, como una función de los coeficientes de permeabilidad de B. ....	105
Figura 48. Factor de separación de hidrógeno con respecto al CO <sub>2</sub> como una función de los coeficientes de permeabilidad del CO <sub>2</sub> . ....	106
Figura 49. Estructura química del polímero entrecruzado poli(2b2d/10:200). ....	107
Figura 50. Permeabilidad de los gases más condensables en la membrana entrecruzada poli(2b2d/10:200) con respecto a la presión de entrada del gas. ....	110
Figura 51. Estructura química del polímero entrecruzado poli(2b2e/10:200). ....	115
Figura 52. Estructura química del polímero lineal 3e, [84]. ....	115
Figura 53. Variación de la concentración de CO <sub>2</sub> con la presión a 30 °C (círculos) y 60 °C (cuadrados) en las membranas de poli(2b2e/10:200) (negro) y 3e (rojo). ....	116

#### IV. ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Reactivos usados en la síntesis de polinorbornén dicarboximidas.....	33
Tabla 2. Rendimiento y temperatura de fusión de los nuevos monómeros.....	57
Tabla 3. Polimerización del nuevo monómero 2a empleando ATC. ....	63
Tabla 4. Propiedades térmicas y mecánicas de los polímeros entrecruzados y polímeros lineales.....	84
Tabla 5. Densidades y Fracción de Volumen Libre de los polímeros.....	88
Tabla 6. Coeficientes de Permeabilidad, Difusión y Solubilidad a 30 °C y 1 atm para las membranas con relación molar 1:200.....	96
Tabla 7. Valores de permeoselectividad de las membranas con relación molar 1:200 y 3d. ....	98
Tabla 8. Factores de separación de O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> y CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> de los nuevos polímeros entrecruzados con relación molar 1:200 como una función de los coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad, respectivamente. ....	99
Tabla 9. Coeficientes de Permeabilidad, Difusión y Solubilidad a 30 °C y 1 atm para las membranas con relación 10:200.....	102
Tabla 10. Efecto del grado de entrecruzamiento en la permeoselectividad de las membranas.....	103
Tabla 11. Factores de separación de O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> y CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> de poli(2b2d/10:200), poli(2b2d/1:200) y 3d como una función de los coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad, respectivamente. ....	104
Tabla 12. Coeficientes de Permeabilidad, Difusión y Solubilidad a 30 °C y 1, 3, 6 y 9 atm para la membrana poli(2b2d/10:200). ....	108
Tabla 13. Coeficientes de Permeabilidad, Difusión y Solubilidad a 30 °C y 1 atm para las membranas 3f y PPNDI.....	112
Tabla 14. Valores de permeoselectividad de la nueva membrana Poli(N-4-tritilfenil-norbornen-5,6-dicarboximida) (3f). ....	113
Tabla 15. Factores de separación de O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> y CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> de poli(N-4-tritilfenil-norbornen-5,6-dicarboximida) 3f como una función de los coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad, respectivamente. ....	114
Tabla 16. Valores de los parámetros del modelo dual a 30 y 60 °C, para la sorción de CO <sub>2</sub> en las membranas poli(2b2e/10:200) y 3e. ....	117
Tabla 17. Valores del coeficiente de Solubilidad a 30 y 60 °C, para las membranas poli(2b2e/10:200) y 3e.....	118

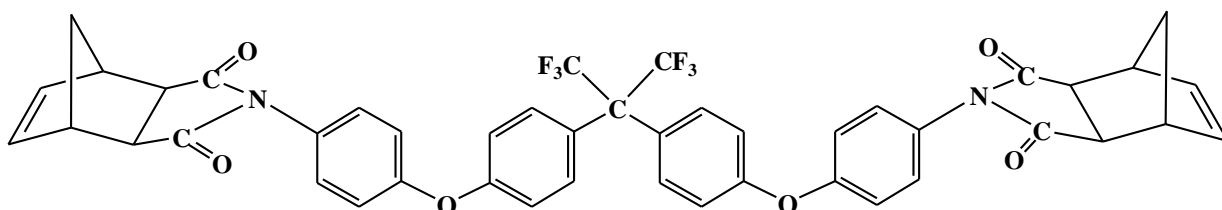


## V. LISTA DE COMPUESTOS SINTETIZADOS



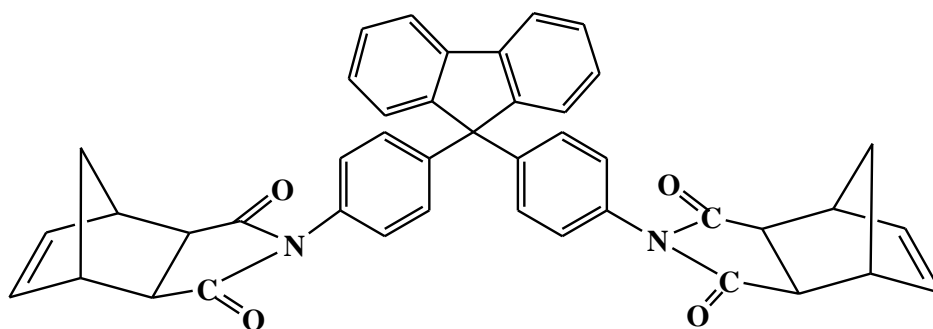
**2a**

*N, N'*-(5-trifluorometil-*m*-fenilen)-1,3-bis(norbornen-5,6-dicarboximida)



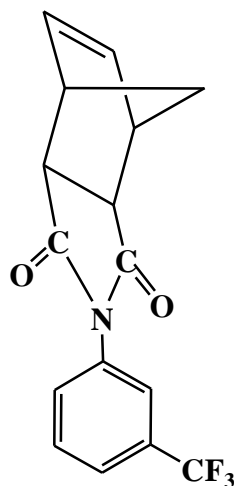
**2b**

*N, N'*-[hexafluoroisopropiliden-di(fenoxi-*p*-fenilen)]-4,4'-bis(norbornen-5,6-dicarboximida)



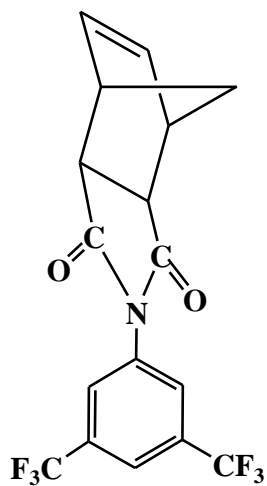
**2c**

*N, N'*-[9-fluoreniliden]-4,4'-bis(norbornen-5,6-dicarboximida)



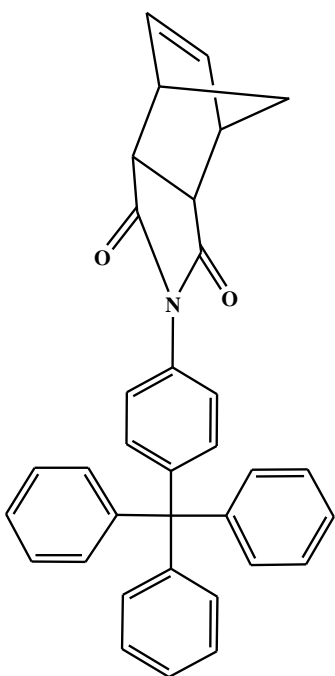
**2d**

*N*-3-trifluorometilfenil-norbornen-5,6-dicarboximida



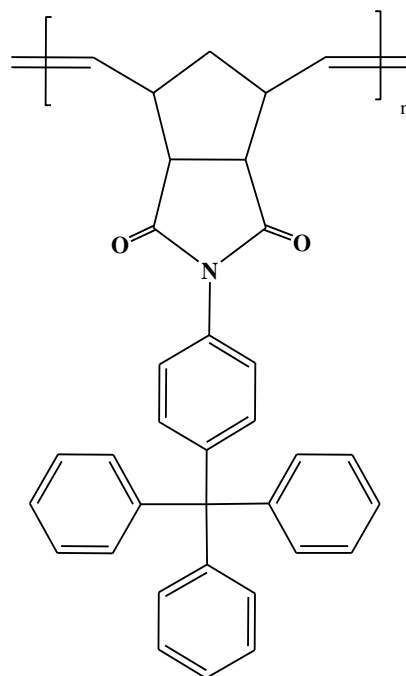
**2e**

*N*-3,5-bis(trifluorometil)fenil-norbornen-5,6-dicarboximida



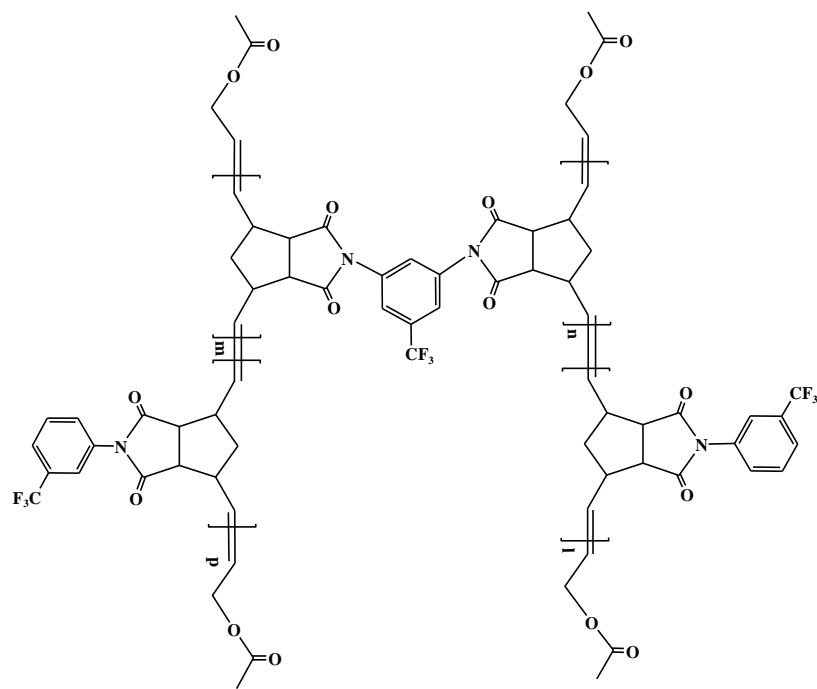
**2f**

*N*-4-tritilfenil-norbornen-5,6-dicarboximida)

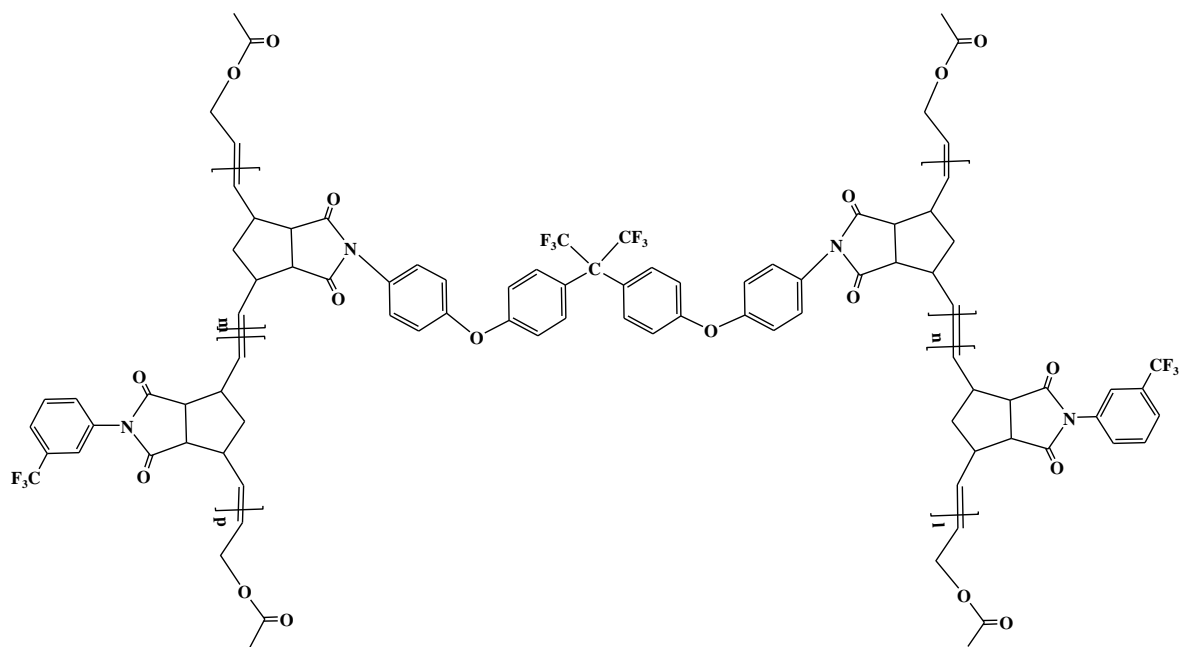


**3f**

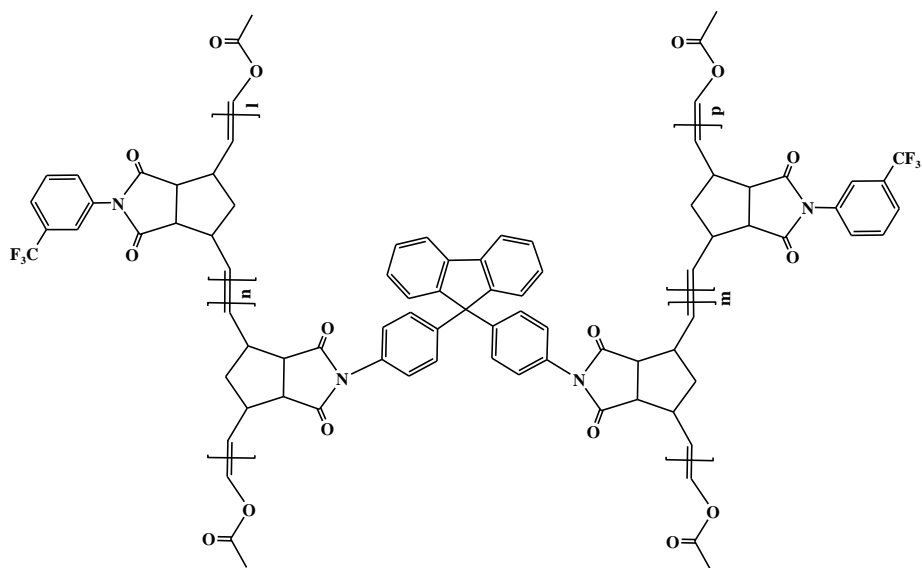
Poli (*N*-4-tritilfenil-norbornen-5,6-dicarboximida)



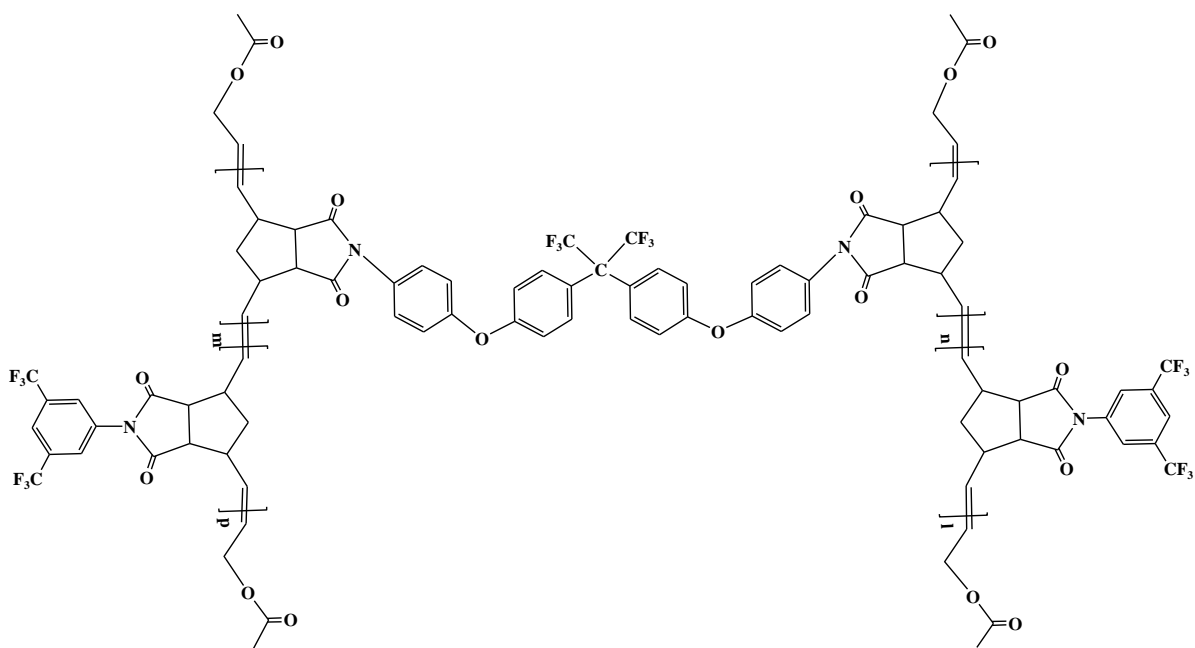
**Poli(2a2d/1:200)**



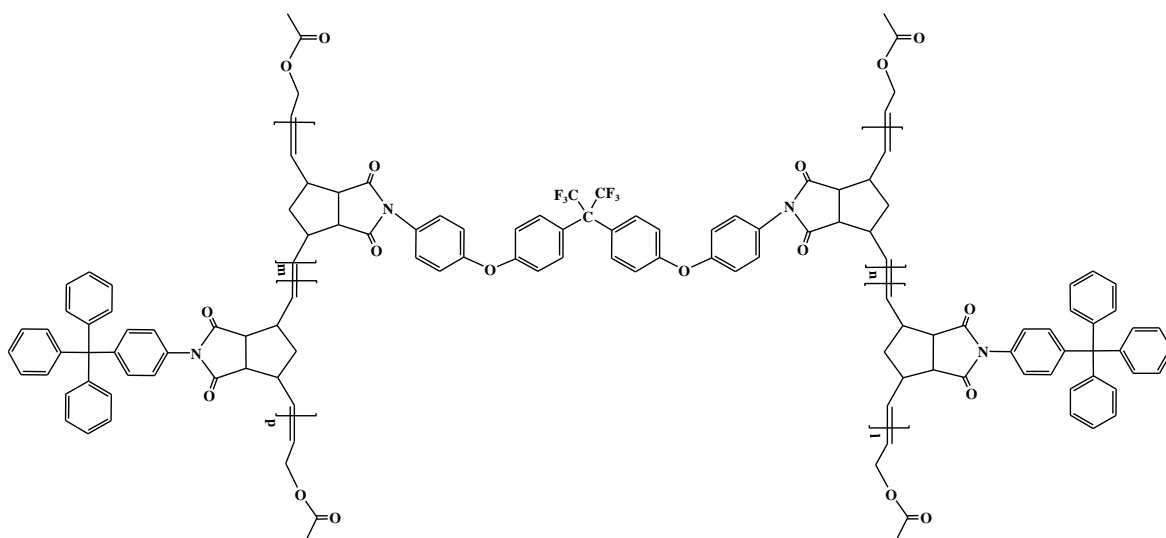
**Poli(2b2d/1:200) y Poli(2b2d/10:200)**



**Poli(2c2d/1:200)**



**Poli(2b2e/10:200)**



**Poli(2b2f/10:200)**

## JUSTIFICACIÓN

Los polímeros se han vuelto un instrumento vital en la vida diaria, un gran número de objetos que empleamos están elaborados a partir de ellos. A partir de 1940 el desarrollo de la tecnología de polímeros ha sido rápido, sustituyendo, en varias aplicaciones a otros materiales.

Desde el descubrimiento de la metátesis de olefinas a mediados de la década de 1950, ha habido un gran interés en el uso de esta reacción. Una variación de la misma, la polimerización por apertura de anillo (ROMP) ha surgido como un método particularmente importante para la síntesis de polímeros con tamaños y formas ajustables. Los avances en la investigación de esta reacción son atribuidos al desarrollo de nuevos catalizadores bien definidos con base en metales de transición (Mo, W, Ru) que son muy activos en presencia de diversos grupos funcionales. Compuestos cíclicos como el norborneno pueden ser modificados para obtener monómeros con funcionalidades específicas. Se han realizado investigaciones en el desarrollo de materiales derivados de norborneno que presentan propiedades interesantes para distintas aplicaciones, entre ellas la separación de gases.

La necesidad de obtener gases de alta pureza como materia prima ha fomentado el desarrollo de nuevas membranas que tengan buenas propiedades para dicha aplicación. Continuamente aparecen nuevas estructuras de polímeros, pero pocos ofrecen un balance de características adecuado. Se ha encontrado que los mejores materiales para la obtención de membranas para la separación de gases son las poliimidias aromáticas, que se ha convertido en una familia de polímeros de gran interés. Estos polímeros presentan excelentes propiedades térmicas y mecánicas, una buena resistencia a agentes químicos y capacidad de formar películas poliméricas. Asimismo, en investigaciones recientes se ha estudiado las propiedades de transporte de gases en polinorbornenos lineales preparados vía ROMP con grupos imida laterales que poseen diferentes sustituyentes. Particularmente se ha observado que la presencia de grupos fluorados en el esqueleto de estas dicarboximidias mejora las propiedades de transporte de gases

en las membranas, debido a la interacción entre los gases y los grupos fluorados de naturaleza polar.

Por otro lado, investigaciones recientes han demostrado que las membranas para transporte de gases incrementan sus propiedades cuando sus cadenas son entrecruzadas químicamente, presentando una mejoría en la resistencia al fenómeno de la plastificación. Asimismo, se ha visto que la ROMP puede ser empleada eficazmente para la síntesis de polímeros utilizando agentes de transferencia de cadena.

Por lo tanto, en el presente trabajo se estudia a la ROMP como una nueva alternativa de entrecruzamiento químico controlado para obtener nuevas membranas polinorbonén dicarboximidás fluoradas y su aplicación en separación de gases.

## OBJETIVOS

### Objetivo general

- Determinar los coeficientes de permeabilidad de gases en membranas poliméricas preparadas a partir de polinorbornen dicarboximidias fluoradas con entrecruzamiento químico efectuado vía polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP).

### Objetivos particulares

- Sintetizar nuevos monómeros derivados de norborneno a partir de la reacción del anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico con 5-(trifluorometil)-1,3-fenilendiamina, 4,4'-(hexafluoroisopropiliden) bis(*p*-fenilenoxi)dianilina, 4,4'-(9-fluoreniliden)dianilina y 4-tritilanilina, respectivamente.
- Obtener vía ROMP las polinorbornén dicarboximidias entrecruzadas utilizando un catalizador de nueva generación con base en rutenio (Grubbs de 2ª generación) y *cis*-1,4-diacetoxy-2-buteno como agente de transferencia de cadena (ATC).
- Caracterizar los nuevos monómeros y polímeros sintetizados mediante la espectroscopía de infrarrojo (FT-IR), resonancia magnética nuclear ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ -RMN), análisis termogravimétrico (TGA) y análisis termomecánico (TMA) entre otros.
- Determinar los coeficientes de permeabilidad ( $P$ ), difusión ( $D$ ) y solubilidad ( $S$ ) de los gases  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  en las membranas poliméricas entrecruzadas mediante la técnica del tiempo de retardo.
- Determinar los parámetros del modelo dual  $k_D$ ,  $C_H$  y  $b$  a partir de experimentos de sorción de  $\text{CO}_2$  efectuados a diferentes temperaturas.



## **HIPÓTESIS**

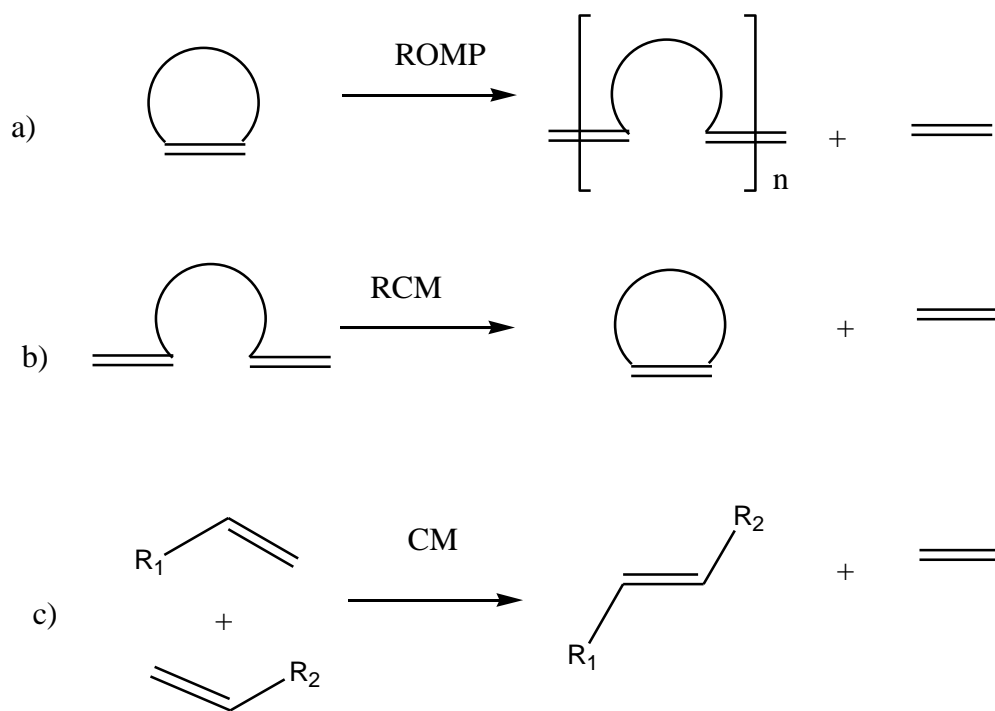
Se espera que el entrecruzamiento químico controlado de un polímero fluorado, reduzca la movilidad segmental de las cadenas poliméricas, incrementando las propiedades térmicas, mecánicas y químicas de la macromolécula reticulada resultante, sin afectar negativamente la solubilidad del nuevo material en disolventes orgánicos comunes, tales como el cloroformo y el dicloroetano; a partir de los cuales, serán obtenidas membranas poliméricas para su estudio en la permeabilidad de gases. En este sentido, se espera que la membrana polimérica reticulada exhiba una mayor resistencia a la plastificación que genera el contacto con gases industriales tales como el dióxido de carbono, metano, etileno y propileno.

## 1. GENERALIDADES

### 1.1 Metátesis de Olefinas

En la actualidad la metátesis de olefinas se ha convertido en una reacción química muy importante y bastante útil. Prueba de su relevancia ha sido la concesión del premio Nobel de química en 2005 a tres de sus más fuertes investigadores Yves Chauvin, Robert H. Grubbs y Richard R. Schrock [1-4]. El primero como el autor del mecanismo que es aceptado actualmente para dicha reacción mientras que los otros dos han contribuido en el desarrollo de catalizadores cada vez más activos, selectivos y eficientes. En 1957, *Dupont* patentaba la formación de nuevos polímeros insaturados a partir de norborneno empleando óxido de molibdeno soportado en alúmina ( $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) combinado con hidruro de litio y aluminio ( $\text{LiAlH}_4$ ). Mientras que los químicos industriales en *Phillips Petroleum* demostraban la formación de 2-buteno y etileno a partir de propileno cuando era calentado con óxido de molibdeno soportado en alúmina, a lo que se le denominó “reacción de desproporción” [5,6]. Diez años más tarde en 1967 Calderón y su grupo en *Goodyear Tire and Rubber* habían desarrollado un sistema catalítico soluble que no sólo podía inducir polimerización vía apertura de anillo, sino también convertir propileno en etileno y 2-buteno. Las observaciones de Calderón establecieron que la reacción reportada por *Dupont* y la “reacción de desproporción” eran similares, proponiendo por primera vez el uso de la palabra metátesis para describir ambos procesos [7,8]. En 1971, Yves Chauvin y colaboradores del *Institut Francais du Pétrole* tomando en cuenta lo reportado por E. O. Fisher, R. L. Banks y G. C. Bailey [9-11], publicaron su propuesta sobre el mecanismo de reacción de la metátesis que hasta la actualidad es el más aceptado. El mecanismo postula que la reacción ocurre vía un intermediario metal-ciclobutano a partir de una cicloadición [2+2] entre el doble enlace carbono-carbono de una olefina o cicloolefina y un complejo metal-carbeno, seguido por una retro-cicloadición [12], Grupos como el de Grubbs y Schrock contribuyeron a apoyar dicho mecanismo con evidencias experimentales [13-15].

Se conocen diferentes tipos de reacciones en la metátesis de olefinas; en la Figura 1 se hace referencia a las más sobresalientes. En ésta se indica a) La polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP, Ring-Opening Metathesis Polymerization) de monómeros que contienen anillos tensionados e insaturados, la fuerza motriz de la ROMP es la liberación de la tensión del anillo y fue una de las primeras aplicaciones comerciales de la metátesis olefínica. (b) La metátesis con formación de anillo (RCM, Ring-Closing Metathesis) ampliamente usada en síntesis orgánica, en la que a partir de una molécula se obtienen dos moléculas de producto. (c) La metátesis cruzada (CM, Cross Metathesis) en la que únicamente son intercambiados los sustituyentes localizados en los átomos de los dobles enlaces carbono-carbono.

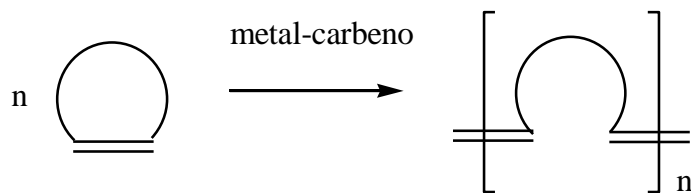


**Figura 1.** Reacciones de metátesis: (a) ROMP, (b) RCM, (c) CM.

Inicialmente, el alcance de la reacción había sido bastante limitado por la pobre tolerancia del catalizador a algunos grupos funcionales. Uno de los momentos más importantes fue en 1976, cuando Katz y colaboradores sintetizaron un metal-carbeno de wolframio bien definido [16,17]. Por su parte el grupo de Schrock en la década de los noventa sintetizaba los primeros catalizadores basados en molibdeno, sin embargo, presentaban gran sensibilidad al agua y la humedad [18]. Afortunadamente, durante los últimos 15 años grandes avances en la preparación de complejos bien definidos metal-carbeno de W, Mo y Ru dieron origen a catalizadores muy activos con una alta tolerancia a varias clases de grupos funcionales [19,20]. Con el desarrollo de catalizadores más eficientes, las reacciones de metátesis de olefinas han destacado como una poderosa herramienta en la síntesis orgánica y química de polímeros, permitiendo entre otras la síntesis de compuestos cíclicos, monómeros, polímeros especiales, etc. [21-23].

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

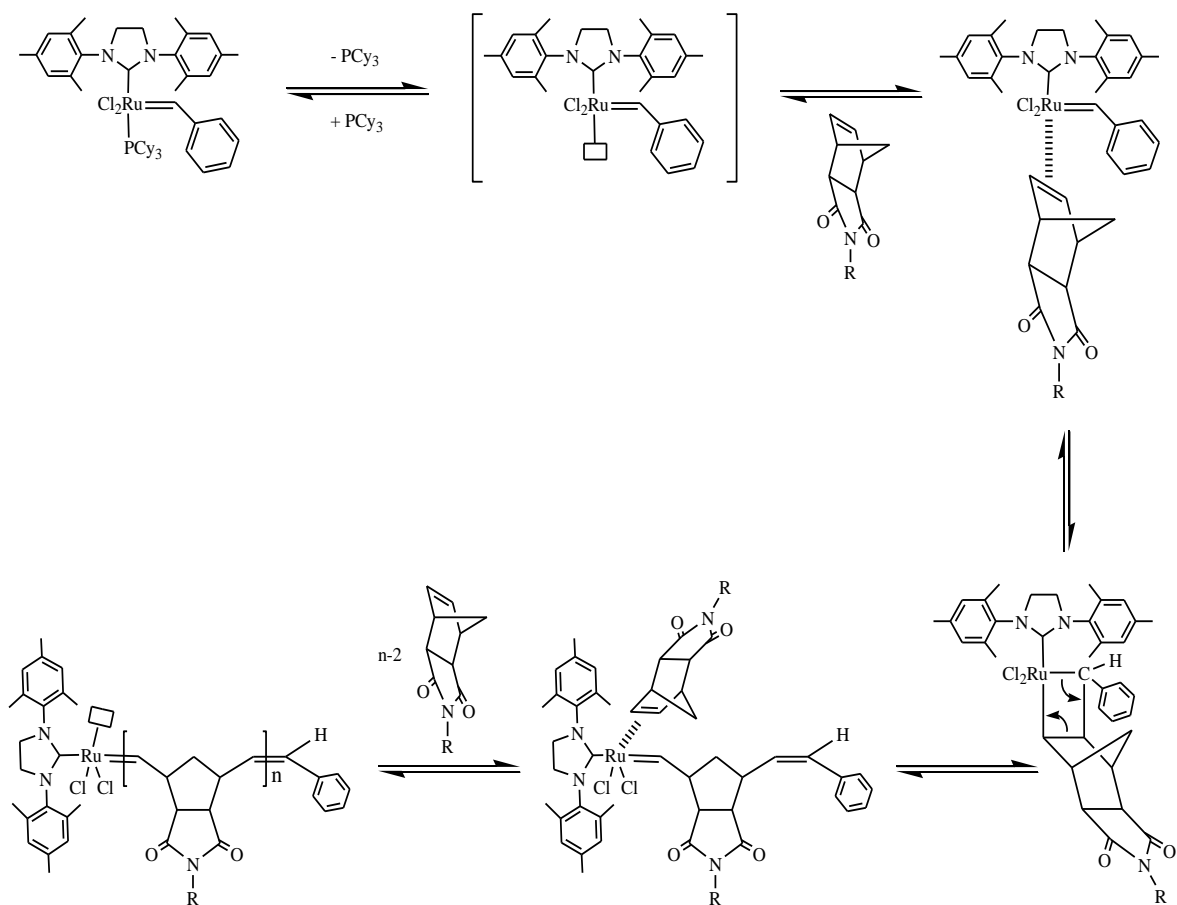
Desde el descubrimiento de la metátesis de olefinas a mediados de la década de 1950, ha habido mucho interés en utilizar esta reacción para sintetizar materiales macromoleculares. Recientemente se ha prestado atención a la polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP), una variación de la reacción de metátesis de olefinas, que ha emergido como un método fuerte para sintetizar polímeros, permitiendo la incorporación directa de grupos funcionales a partir del monómero [24]. La ROMP es un proceso de cadena creciente donde olefinas cíclicas son convertidas a un material polimérico lineal de alto peso molecular (Figura 2). Es una técnica particularmente poderosa para la síntesis de polímeros con tamaños, formas y funciones ajustables.



**Figura 2.** Reacción de polimerización por metátesis con apertura de anillo.

El mecanismo de la polimerización de cicloolefinas vía metátesis por apertura de anillo está en función al mecanismo propuesto por Chauvin [12] y se basa en lo siguiente:

La iniciación comienza cuando el complejo metal-carbeno se coordina a la cicloolefina. Posteriormente, se lleva a cabo la cicloadición [2+2] que forma un intermediario metal-ciclobutano de cuatro miembros, iniciándose así, una cadena de polímero creciente. En la propagación, el intermediario experimenta una reacción de ciclorreversión que produce un nuevo metal-alquilideno. A pesar de que el complejo resultante ha aumentado en tamaño durante la propagación (debido al monómero incorporado), su reactividad hacia las cicloolefinas es similar a la iniciación, por lo tanto, etapas análogas se repiten durante la etapa de propagación. La polimerización finaliza cuando todo el monómero es consumido (Figura 3) [25]. Las reacciones ROMP se les denominan de tipo viviente, y normalmente concluyen con la adición de un reactivo especial cuya función es desactivar al metal de transición durante la terminación de la cadena polimérica creciente.



**Figura 3.** Mecanismo de la ROMP de cicloolefinas.

La *polimerización viviente* se define como aquella *sin terminación*, esta polimerización origina materiales poliméricos con distribuciones de pesos moleculares muy estrechas, que se cuantifican generalmente mediante la determinación del índice de polidispersidad de la muestra (IPD). Las polimerizaciones vivientes permiten obtener polímeros de baja polidispersidad, debido a que el orden de magnitud en la velocidad de propagación es mayor que la velocidad de iniciación [26]. El peso molecular es directamente proporcional a la conversión del monómero puesto que todos los extremos de la cadena están creciendo esencialmente a la misma velocidad. En general, las condiciones más favorables para que una reacción de ROMP se lleve a cabo con éxito es utilizar la mayor concentración de monómero a la temperatura más baja posible.

Un gran número de investigaciones se han dedicado al desarrollo de catalizadores tolerantes a los grupos funcionales y bien definidos. Los primeros catalizadores activos en la ROMP de cicloolefinas fueron revelados por Eleuterio en 1957. Desde este descubrimiento, nuevas investigaciones han sido desarrolladas dentro de las últimas tres décadas. Natta, Michelotti, Dall'Asta, Banks, Rinehart y otros investigadores de todo el mundo descubrieron diferentes sistemas catalíticos basados en una amplia gama de metales de transición [27-30]. Por su parte, Dall'Asta y Carella reportaron que los sistemas catalíticos homogéneos de  $WCl_6$ ,  $WBr_6$  y  $WOCl_4$  eran activos para la polimerización, obteniendo polialquenameros por reacción de varias cicloolefinas como ciclobuteno y ciclopenteno, con un bajo rendimiento. Oshika y Tabuchi usaron  $WCl_6$  y  $MoCl_5$  en la reacción de polimerización de norborneno, observando la formación de oligómeros. Estudios detallados sobre el rendimiento de muchos de estos catalizadores en ROMP se pueden encontrar en informes de Rooney, Ivin, Feast, y otros [31-35].

Uno de los primeros informes de un catalizador bien definido que fue capaz de mediar ROMP fue de Katz en 1976. Katz reportó una serie de complejos de tungsteno  $(CO)_5W=CPhR$  ( $1, R=Ph$  o  $OCH_3$ ) previamente preparados por Casey y Fisher [36,37], que catalizaban la polimerización de una variedad de olefinas cíclicas, incluyendo ciclobuteno, ciclohepteno, cicloocteno y norborneno sin necesidad de ningún cocatalizador, presentando un bajo control del peso molecular y un alto índice de polidispersidad.

Posteriormente, el grupo de Schrock sintetizó y caracterizó complejos alquilidenos de niobio y tantalio, pero ninguno catalizó la metátesis de olefinas [38-40]. No fue hasta 1980, que tuvieron éxito al producir toda una familia de complejos de molibdeno y tungsteno que son activos para la metátesis, cuyos miembros más eficientes se reportaron en 1990. [41-43].

En un sistema catalítico, los grupos funcionales en el sustrato o disolvente (incluyendo oxígeno y agua) pueden interferir con la actividad catalítica, por ejemplo, uniéndose competitivamente al centro del metal activo y desactivar al catalizador. Por lo que, para mejorar la tolerancia del grupo funcional se debe desarrollar un catalizador que reaccione preferentemente con olefinas. La llegada de los

catalizadores de un solo componente permitió definir la relación entre estructura y reactividad con las olefinas en función del centro metálico, esto es de izquierda a derecha y de abajo hacia arriba en la tabla periódica. Se observó que el rutenio reacciona preferentemente con dobles enlaces carbono-carbono sobre la mayoría de las otras especies. Debido a esta tendencia, es posible aumentar la tolerancia del grupo funcional de un catalizador de metátesis de olefinas centrándose en un metal de transición posterior, tal como rutenio [25].

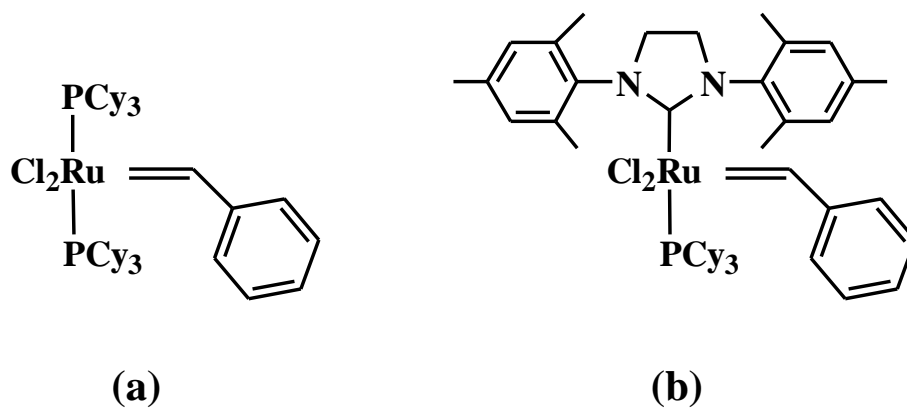
La primera evidencia de la participación de compuestos de rutenio en metátesis fue reportada por Natta y colaboradores en 1965, usando  $\text{RuCl}_3$  para una reacción de ROMP [44]. Este hecho sumado a la propuesta de Chauvin condujeron al desarrollo de los catalizadores diseñados por Grubbs. En 1992, Grubbs reportó el primer catalizador a base de rutenio bien definido que promovía la ROMP de olefinas,  $[\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)(=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2)]$  ( $\text{R} = \text{Ph}$  o  $\text{Cy}$ ) demostrando que estos complejos eran eficientes para estas reacciones de polimerización y otras reacciones de metátesis [45]. Tres años más tarde apareció y se comercializó el complejo  $(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{CHC}_6\text{H}_5)$  ( $\text{Cy} =$  ciclohexilo), llamado “catalizador de Grubbs de primera generación”. Todavía hoy es el más utilizado por su estabilidad al aire y su compatibilidad con una gran variedad de grupos funcionales, a excepción de las aminas y los nitrilos en medio básico.

Hoy en día los catalizadores utilizados para las reacciones de metátesis de olefinas incluyen los basados en Rutenio (desarrollado principalmente por Grubbs), Tungsteno y Molibdeno (desarrollado principalmente por el grupo Schrock). Los catalizadores que resultan ser más tolerantes a grupos funcionales polares e impurezas son los catalizadores de Grubbs, lo que ha ampliado la ROMP a un conjunto más diverso de monómeros con alta reactividad química tales como las olefinas bicíclicas de norborneno, norbornadieno y sus derivados [46]. En particular, los polímeros derivados de norborneno con sustituyentes fluorados exhiben excelentes propiedades de transporte de gases que los convierten en materiales con aplicaciones interesantes para la industria del gas y del petróleo [47-49].

Desde el primer informe de la ROMP de monómeros fluorados en 1979 se han logrado avances considerables en la precisión y el control de tal síntesis mediante



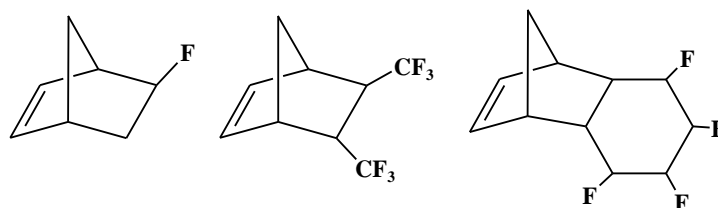
la introducción de iniciadores bien definidos [53]. En un principio los sistemas iniciadores de ROMP eran inestables y mal definidos, obtenidos generalmente como el producto de la reacción de un haluro de metal de transición como hexacloruro de tungsteno o pentacloruro de molibdeno y un agente de dilación tal como un haluro de alquilaluminio o un compuesto de alquil o aril [54, 55]. El resultado de la polimerización fue pobremente caracterizado y no se tenía control en el peso molecular ni en la polidispersidad. Posteriormente se demostró que con el uso de iniciadores de centro metálico del tipo introducido por Schrock se mejoraba de manera importante la precisión y control de la polimerización [56]. Actualmente el uso de los catalizadores comerciales basados en rutenio conocidos comúnmente como catalizadores de Grubbs de 1ª y 2ª generación (Figura 4) ofrecen ventajas significativas como baja polidispersidad, alta tolerancia funcional y alto rendimiento para la síntesis de polímeros [57].



**Figura 4.** Catalizador de Grubbs de (a) 1ª generación y (b) 2ª generación. Cy: ciclohexil.

### 1.3 Polímeros Fluorados.

Las olefinas cíclicas con grupos funcionales constituyen una clase especial de monómeros para la polimerización de metátesis con apertura de anillo. Una gran parte de este grupo de cicloolefinas tiene una estructura similar al norborneno. Los polímeros fluorados con buenas propiedades mecánicas y físicas pueden obtenerse convenientemente vía ROMP y encontrar interesantes aplicaciones prácticas. Es importante mencionar que el átomo de flúor puede estar localizado directamente en el esqueleto bicíclico o en el sustituyente unido (Figura 5). Algunos monómeros tienen los átomos de flúor en ambas posiciones. Se ha empleado una serie de norbornenos y olefinas cíclicas sustituidos con flúor como monómeros en esta reacción [50-52].



**Figura 5.** Monómeros fluorados sometidos a ROMP.

Polímeros fluorados de policarbonatos, poliimididas y polinorbornén-dicarboxiimididas han sido sintetizados y algunos de ellos comercializados. Los investigadores de la compañía DuPont prepararon polietileno lineal que portaba un grupo terminal perfluorodecilo mediante ROMP del ciclododeceno en presencia de una olefina acíclica parcialmente fluorada que actuaba como agente de transferencia de cadena, seguido por la reducción del doble enlace en el esqueleto. El sistema iniciador fue  $WCl_6/SnBu_4$ . Esta reacción de metátesis es un proceso bien conocido que ha sido ampliamente estudiado por esta compañía americana. Por otro lado, Koshravi y su grupo informaron que se obtuvieron polímeros fluorados (con polidispersidad estrecha) por ROMP con los iniciadores alquilidenos de Schrock (especialmente complejos de tungsteno y molibdeno) [24].

Una de las aplicaciones más recientes, es la utilización de membranas poliméricas densas para separar mezclas de gases e hidrocarburos. Las poliimididas aromáticas son materiales con un excelente balance de propiedades mecánicas, químicas y térmicas que permiten su uso en el transporte de gases. Una buena estrategia para obtener materiales útiles para la separación de gases es la introducción de grupos voluminosos en la cadena como el  $-CF_3$ , lo que dificulta el empaquetamiento de las mismas además de que brinda un aumento en el volumen libre [58]. En otras investigaciones los resultados indican que la presencia de átomos de flúor, por ejemplo, en la estructura química de los polinorbornenos, mejora la permeabilidad del gas a través de las membranas obtenidas a partir de ellos, gracias al aumento de las interacciones entre los gases y los grupos flúor polares, así como el volumen libre que facilita la difusión del gas a través de la membrana [59].

Aunque en la actualidad existen diversos materiales poliméricos para separar gases, éstos siguen presentando inconvenientes debido a la tendencia que tienen a experimentar el proceso de plastificación. Esto es cuando son sometidos a presiones altas en presencia de gases altamente condensables como  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$  y  $C_3H_6$ . La plastificación es el proceso por el cual se produce un aumento en el volumen libre del polímero y la movilidad segmental de las cadenas al interactuar con dichos gases, en consecuencia, aumenta la permeabilidad mientras que disminuye su selectividad lo que provoca una disminución drástica de sus propiedades para la separación de gases. La susceptibilidad a la plastificación provoca una disminución en el rendimiento de los materiales en aplicaciones a nivel industrial, ejemplo de ello es el gas natural, el cual está formado principalmente de  $CH_4$ , pero además contiene fracciones de otros gases como etano, butano y  $CO_2$  los cuales tienen una gran capacidad de plastificar las membranas [60-63].

Para combatir este fenómeno existe un método que consiste en el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas lo que reduce su movilidad segmental e incrementa la rigidez de la membrana. Dicho método puede utilizar diferentes enfoques: entrecruzamiento térmico, por irradiación ultravioleta (UV), por formación de redes de semiinterpenetración, entrecruzamiento químico, entre otras. En este sentido, se han desarrollado membranas poliméricas entrecruzadas químicamente para la

separación de CO<sub>2</sub> / CH<sub>4</sub>, mostrando un buen equilibrio de selectividad, permeabilidad y propiedades mecánicas [64, 65]. Asimismo, en trabajos recientes se ha utilizado eficazmente el *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno como un agente de transferencia de cadena para la síntesis del polibutadieno telequérico y de polinorborneno con grupos terminales acetoxi vía polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP) [66-68].

Por lo tanto, en esta investigación se propone utilizar la polimerización por metátesis con apertura de anillo como una herramienta eficaz para el entrecruzamiento químico controlado en la preparación de polímeros funcionalizados utilizando como agente de transferencia de cadena el *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno.

#### **1.4 Transporte de gases en membranas poliméricas.**

Una membrana se define como una barrera que separa dos fases impidiendo su íntimo contacto y restringiendo el movimiento de moléculas a través de ella de forma selectiva. Las propiedades de una membrana polimérica van a depender fundamentalmente de la naturaleza física y química del polímero, la cual determinará su interacción con los componentes a separar, y el método de preparación de la membrana, que determinará su estructura [69].

Atendiendo al mecanismo de separación podemos clasificarlas de la siguiente forma [70]:

- Membranas porosas. Tienen una distribución de diámetros de poro de 0.001 mm-10 mm. El mecanismo de separación está controlado por las propiedades dinámicas del fluido a través de los poros.
- Membranas densas. El paso de las sustancias sigue el modelo de solución-difusión, en el que los componentes de la solución se disuelven en la membrana y posteriormente se difunden a través de ella. La solubilidad es un parámetro muy importante.

- Membranas de intercambio iónico. La separación es consecuencia de la carga de la membrana, siendo excluidos aquellos componentes cuya carga sea la misma que la de la membrana.

La aplicación industrial en procesos de separación de gases basados en membranas ha crecido considerablemente en los últimos años. Actualmente, las membranas de separación de gases son ampliamente utilizadas en la industria para:

- Separación de hidrógeno, por ejemplo, la separación de hidrógeno / nitrógeno en plantas de amoníaco y separaciones de hidrógeno / hidrocarburos en aplicaciones petroquímicas.
- La separación de nitrógeno del aire.
- Eliminación de CO<sub>2</sub> y agua del gas natural.
- Eliminación de vapor orgánico a partir de corrientes de aire o nitrógeno.

Los primeros estudios sobre el transporte de gases en membranas poliméricas fueron en base a polímeros naturales. Las primeras observaciones fueron de Thomas Graham en 1829, al experimentar con una vejiga de cerdo húmeda inflándola hasta el punto de reventar al colocarla en atmósfera de dióxido de carbono [71]. En 1831 un estudio sistemático de los índices de permeación para diez presiones diferentes de gases a través de caucho natural fue informado por Mitchell [72, 73]. Sin embargo, la publicación más notable fue en 1866, por Graham, quien postuló que el mecanismo de transporte del gas a través de las membranas consta de tres procesos: disolución del gas en una cara de la membrana, difusión del gas en el interior de la membrana, y evaporación del gas en la cara opuesta de ésta [74]. Esta publicación sentó las bases para la ciencia y tecnología de membranas de hoy en día.

Para membranas poliméricas densas, el mecanismo de transporte se describe por el modelo de solución-difusión, que postula que la permeación ocurre a través de los siguientes pasos: sorción, difusión y desorción. La sorción del gas involucra la disolución del mismo en la superficie de la membrana desde la fase gas en el lado de alta presión, una vez en la superficie el gas disuelto difunde a través de la

membrana, siendo la etapa controlante de la velocidad de proceso, porque el gas debe esperar que las cadenas poliméricas hagan un hueco con el tamaño suficiente para que éste realice un salto, así, una vez que las moléculas del gas realizan una serie de estos saltos llegan a la otra superficie de la membrana donde se produce la desorción. Los tres parámetros fundamentales en este mecanismo que describen la capacidad de una membrana para transportar son: el coeficiente de permeabilidad (P), correspondiente al flujo del gas a través de la membrana, normalizada por el espesor y el gradiente de presión. El segundo es el coeficiente de Difusión (D), que describe la facilidad con que un gas puede migrar a través de la membrana. El último es el coeficiente de solubilidad (S), que describe termodinámicamente la cantidad de un gas que puede ser retenido por la membrana a una temperatura y presión dada [75]. Estos tres coeficientes son agrupados en lo que se conoce como propiedades de transporte, P, para polímeros amorfos es aceptado como el resultado del producto del coeficiente de difusión, D y el coeficiente de solubilidad, S, (Ecuación 1):

$$P = D * S \quad \text{Ecuación 1.}$$

El proceso de difusión de gases a través de las membranas es debido a un gradiente de concentración a través de éstas, por lo que es un fenómeno bien descrito por la ley de Fick (Ecuación 2).

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Ecuación 2.}$$

Donde:

$J$  es el flujo del gas.

$D$  es la constante de proporcionalidad o coeficiente de difusión del gas.

$C$  concentración del gas.

$x$  distancia a lo largo de la membrana.

La permeación de gases a través de la membrana es determinada en condiciones de estado no estacionario. A partir de un solo experimento se pueden obtener los

coeficientes de permeabilidad y difusión aparente, este método es conocido como la técnica del tiempo de retardo o “time lag”, que indica la cantidad de gas permeado que pasa a través de la membrana en un tiempo dado. Tanto  $P$  y  $D$  se pueden evaluar con esta técnica, (Ecuaciones 3 y 4) mientras que  $S$  se deduce de la ecuación (1) [76]. El coeficiente de permeabilidad ( $P$ ) se puede obtener a partir de (Ecuación 3):

$$P = 3.59 \left( \frac{Vl}{ATp} \right) \frac{dp}{dt} \quad \text{Ecuación 3.}$$

Donde:

$V$  = el volumen de la cámara de baja presión.

$A$  = el área efectiva de la membrana.

$p$  = la presión de gas que se introduce en la cámara de alta presión.

$\frac{dp}{dt}$  = la pendiente de la parte lineal de la curva presión-tiempo.

$T$  = la temperatura absoluta y los factores numéricos provienen al realizar cambios de unidades.

Para determinar el coeficiente de difusión ( $D$ ) se utiliza (Ecuación 4):

$$D = \frac{l^2}{6\theta} \quad \text{Ecuación 4.}$$

Donde:

$l$  = espesor de la membrana

$\theta$  = tiempo de retardo

Los coeficientes de transporte, se expresan en las siguientes unidades:

$P$ , en Barrers (1 Barrer =  $10^{-10}$  cm<sup>3</sup> (STP)/cm s cmHg)

$D$  en cm<sup>2</sup> /s

$S$  en cm<sup>3</sup> (STP) /cm<sup>3</sup> cmHg.

Por otra parte, el modelo dual de sorción, es comúnmente usado para caracterizar la sorción en polímeros amorfos por debajo de su  $T_g$ . Este consiste en una

combinación de la ley de Henry y la sorción tipo Langmuir. De hecho, la absorción combinada de Henry y Langmuir fue propuesta por Matthes en 1944 para el agua en celulosa [77]. Posteriormente, la sorción con el modelo dual de los gases en polímeros vítreos fue discutida por Meares en 1954 y más detalladamente en 1958 [78]. Meares concluyó que los polímeros vítreos contienen microcavidades que inmovilizan parte de las moléculas del gas disuelto en el polímero. Independientemente, Barrer y Slater, en 1958, llegaron a conclusiones similares para sorción de hidrocarburos en estado vítreo, formulando que la sorción era una combinación de solución simple (Ley de Henry) y una isoterma de Langmuir [79]. Finalmente, el concepto del modelo dual de sorción fue claramente demostrado por Michaels, Vieth y Barrie en 1963 [80]. En 1965, Vieth y Sladek establecieron el modelo para la difusión en polímeros vítreos [81].

El modelo dual de sorción considera que dentro de la matriz polimérica densa homogénea existen microcavidades. El comportamiento del proceso de sorción depende entonces del lugar en donde la molécula de gas penetrante sea sorbida. En la parte densa homogénea de la membrana, se asume un proceso de disolución simple definido por la ley de Henry (Ecuación 5). Mientras que en las microcavidades el proceso de sorción obedece a una adsorción tipo Langmuir (Ecuación 6). La información disponible indica que cuanto menor es la temperatura de trabajo mayor es el valor de  $C_H$ , lo que sugiere que la concentración de gas en los sitios de Langmuir con una temperatura de trabajo menor a la temperatura de transición vítrea está asociada con la fracción de exceso de volumen. Siempre que ambas temperaturas sean similares, la condensabilidad del gas en la estructura de la membrana se rige por los sitios de Langmuir.

$$C_D = k_D p \quad \text{Ecuación 5.}$$

$$C_H = \frac{C'_H b}{1 + b p} p \quad \text{Ecuación 6.}$$



La concentración total del gas en el polímero está dada por la suma de la concentración del gas en la matriz polimérica resultado de una disolución normal y la concentración del gas dentro de las microcavidades (Ecuación 7).

$$C = C_D + C_H = k_D p + \frac{C'_H b}{1 + b p} p = k_D + \frac{C'_H b}{1 + b p} \quad \text{Ecuación 7.}$$

Donde:

$C$  es la concentración total del gas en el polímero.

$C_D$  y  $C_H$  concentraciones de moléculas del gas disueltas en la membrana en modo de Henry y Langmuir, respectivamente.

$k_D$  es el coeficiente de solubilidad de la ley de Henry.

$b$  es la constante de afinidad de las microcavidades.

$C'_H$  es una constante que representa la capacidad de saturación de las microcavidades.

$p$  es la presión del gas en la cámara de alta presión.

Finalmente, el coeficiente de solubilidad de la membrana polimérica, obedece a (Ecuación 8):


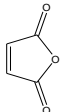

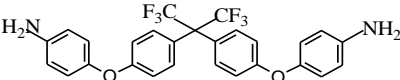
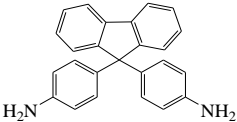
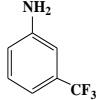
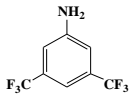
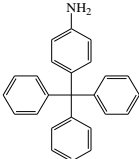
$$S = k_D + \frac{C'_H b}{1 + b p} \quad \text{Ecuación 8.}$$

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Reactivos

En la Tabla 1 se muestran los reactivos que fueron adquiridos del proveedor Sigma-Aldrich Co. Los cuales se usaron tal y como se recibieron.

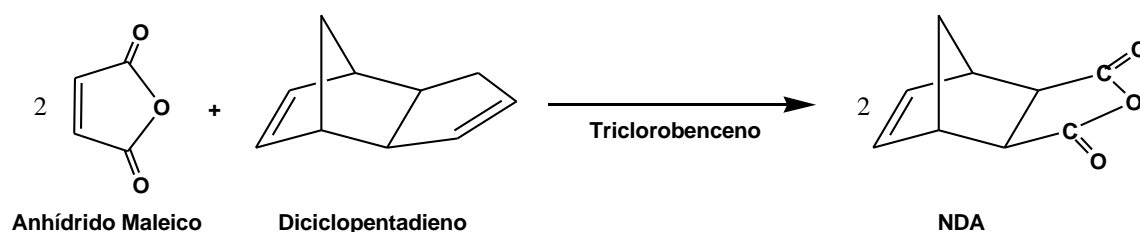
**Tabla 1.** Reactivos usados en la síntesis de polinorbornén dicarboximidas.

<i>Entrada</i>	<i>Nombre del reactivo</i>	<i>Código</i>	<i>Estructura Química</i>
1	Diciclopentadieno	454338	
2	Anhídrido maleico	M188	
3	5-(Trifluorometil)-1,3-fenilendiamina	159506	
4	4,4'-(Hexafluoroisopropiliden) bis(p-fenilenoxi)dianilina	386669	
5	4,4'-(9-Fluoreniliden) dianilina	437913	
6	3-(Trifluorometil)anilina	A41801	
7	3,5-Bis(trifluorometil)anilina	193135	
8	4-Tritilanilina	159506	

El 1,2-dicloroetano adquirido de J. T. Baker, fue secado con CaH<sub>2</sub> y posteriormente destilado. El anhídrido acético, el cloroformo, el tolueno, el hexano, el etanol, el 1, 2, 3-triclorobenceno y el 1, 2-diclorometano todos de J. T. Baker fueron utilizados sin purificación alguna. El catalizador de Grubbs de 2<sup>a</sup>, el *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno y el acetato de sodio anhidro y adquiridos de Sigma-Aldrich Co. se usaron tal y como se recibieron.

## 2.2 Síntesis del Anhídrido Norbornén-5,6-dicarboxílico NDA

El **NDA** se sintetizó de acuerdo al procedimiento reportado en la literatura [82]. Se preparó mediante la reacción de Diels-Alder entre el dicitropentadieno y el anhídrido maleico. Se disolvieron 18 g (0.18 mol) de anhídrido maleico en 60 mL de triclorobenceno calentando a 220 °C. Posteriormente se añadieron gota a gota 12 g (0.09 mol) de dicitropentadieno a la solución de anhídrido maleico y se mantuvo en agitación durante 3 h. Enseguida la mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se precipitó en 200 mL de hexano. El precipitado se filtró con vacío, se lavó varias veces con hexano y se dejó secar. El producto se recrystalizó 3 veces a partir de tolueno y se secó con vacío durante 24 horas a temperatura ambiente (Figura 6).



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

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

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

**$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):**  $\delta$  6.33 (2H, t), 6.31 (2H, t), 3.51 (2H, m), 3.0 (2H, s), 1.69-1.65 (1H, m), 1.46-1.43 (1H, d).

**$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):**  $\delta$  171.5 (C=O), 138.0 (C=C), 48.8, 46.9, 44.1.

## 2.3 Síntesis de monómeros.

### 2.3.1 Síntesis del monómero *N,N'*-(5-trifluorometil-*m*-fenilen)-1,3-bis(norbornen-5,6-dicarboximida) (**2a**).

La síntesis del monómero **2a** se llevó a cabo disolviendo 1 g (0.006 mol) de **NDA** y 0.5378 g (0.003 mol) de 5-(trifluorometil)-1-3-fenilendiamida en 20 mL de cloruro de metileno. La mezcla de reacción se calentó a 60-70 °C y se mantuvo con agitación durante 2 h. El ácido ámico obtenido **1a** se disolvió en 20 mL de anhídrido acético y se adicionaron 2 g de acetato de sodio anhidro. La mezcla se calentó a 60-70 °C, se mantuvo con agitación por 12 h y posteriormente se enfrió a temperatura ambiente. El producto se recristalizó en etanol y se secó bajo vacío. El monómero puro **2a** fue de color blanco (Figura 7).

**Rendimiento= 91%. Punto de fusión= 190-192 °C.**

**FTIR:**  $\nu$  3068 (C=C-H str.), 2985 (C-H asym str.), 2875 (C-H sym str.), 1776 (C=O), 1704 (C=O), 1605, 1458 (C=C str), 1399 (C-H def), 1351 (C-N), 1322 (C-F), 1168, 883, 784  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):**  $\delta$  7.66 (2H, s), 7.62 (1H, s), 6.34 (4H, s), 3.40 (4H, s), 2.85 (4H, s), 1.64-1.60 (2H, d), 1.45-1.42 (2H, d).

**$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):**  $\delta$  175.9, 137.9, 132.9, 132.0, 131.6, 126.6, 122.5, 47.7, 45.8, 43.0

**$^{19}\text{F}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):**  $\delta$  -61.8

### 2.3.2 Síntesis del monómero *N, N'*-[hexafluoroisopropiliden-di(*p*-fenilen)]-4,4'-bis(norbornen-5,6-dicarboximida) (**2b**).

La síntesis del monómero **2b** se llevó a cabo disolviendo 1 g (0.006 mol) de **NDA** y 1.5806 g (0.003 mol) de 4,4'-(hexafluoroisopropiliden)bis(*p*-fenilenoxi)dianilina en 20 mL de cloruro de metileno. La mezcla de reacción se calentó a 60-70 °C y se mantuvo

con agitación durante 2 h. El ácido ámico **1b** obtenido se disolvió en 20 mL de anhídrido acético con 2 g de acetato de sodio anhidro. La mezcla se calentó a 60-70 °C, se mantuvo con agitación por 12 h y posteriormente se enfrió a temperatura ambiente. El producto se recrystalizó en etanol y se secó bajo vacío. El monómero puro **2b** fue de color blanco (Figura 7).

**Rendimiento= 86%. Punto de fusión= 219-221 °C.**

**FTIR:**  $\nu$  3058 (C=C-H str.), 2962 (C-H asym str.), 2879 (C-H sym str.), 1773 (C=O), 1712 (C=O), 1693, 1502 (C=C str), 1451 (C-H def), 1390 (C-N), 1325 (C-F), 1283 1157, 787, 671  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):**  $\delta$  7.38-7.35 (4H, d), 7.29-7.26 (4H, d), 7.14-7.11 (4H, d), 7.02-7.00 (4H, d), 6.34 (4H, s), 3.39 (4H, s), 2.84 (4H, s), 1.63-1.59 (2H, d), 1.48-1.44 (2H, d).

**$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):**  $\delta$  176.9, 157.3, 156.0, 137.8, 131.7, 127.9, 119.8, 118.0, 47.7, 45.7, 42.8.

**$^{19}\text{F}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):**  $\delta$  -63.9.

### 2.3.3 Síntesis del monómero *N, N'*-[9-fluoreniliden]-4,4'-bis(norbornen-5,6-dicarboximida) (**2c**).

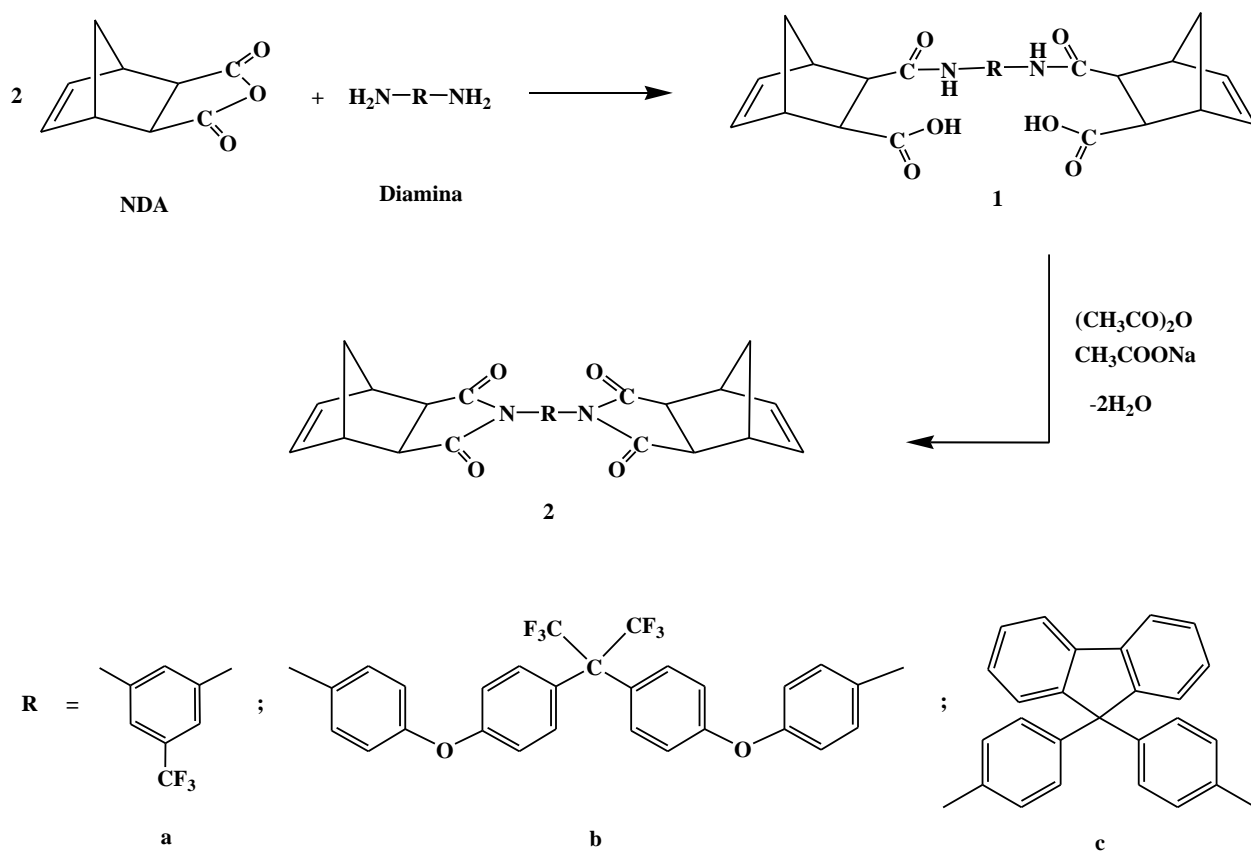
La síntesis del monómero **2c** se llevó a cabo disolviendo 1 g (0.006 mol) de **NDA** y 1.0623 g (0.003 mol) de 4,4'-(9-fluoreniliden) dianilina en 20 mL de coluro de metileno. La mezcla de reacción se calentó a 60-70 °C y se mantuvo con agitación durante 2 h. El ácido ámico **1c** obtenido se disolvió en 20 mL de anhídrido acético con 2 g de acetato de sodio anhidro. La mezcla se calentó a 60-70 °C, se mantuvo con agitación por 12 h y posteriormente se enfrió a temperatura ambiente. El producto se recrystalizó en etanol y se secó bajo vacío. El monómero puro **2c** fue de color blanco (Figura 7).

**Rendimiento= 60%. Punto de fusión= >250°C.**

**FTIR:**  $\nu$  3063 (C=C-H str.), 2978 (C-H asym str.), 2879 (C-H sym str.), 1771 (C=O), 1698 (C=O), 1506 (C=C str), 1448 (C-H def), 1357 (C-N), 1167, 874, 745  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):**  $\delta$  7.76-7.73 (2H, d), 7.37-7.25 (12H, m), 7.14-7.11 (4H, d), 6.28 (4H, s), 3.35 (4H, s), 2.79 (4H, s), 1.57-1.39 (4H, m).

**$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):**  $\delta$  176.8, 149.9, 145.7, 139.9, 137.8, 134.4, 130.3, 128.7, 126.8, 125.8, 120.1, 64.8, 47.6, 45.6, 42.7.



**Figura 7.** Vía de síntesis de los monómeros **2a**, **2b** y **2c**, respectivamente.

### 2.3.4 Síntesis del monómero *N*-3-trifluorometilfenil-norbornen-5,6-dicarboximida (**2d**).

Se sintetizó de acuerdo al procedimiento reportado en la literatura [83]. Se disolvieron 1 g (0.006 mol) de **NDA** en 13 mL de cloruro de metileno y se adicionaron 0.9824 g (0.006 mol) de 3-(trifluorometil)anilina disueltos en 5 mL de cloruro de metileno. La mezcla de reacción se calentó a 50 °C y se mantuvo con agitación por un periodo de 2 h. El ácido ámico obtenido **1d** se disolvió en 20 mL de anhídrido acético con 2 g de acetato de sodio anhidro. La mezcla se calentó a 60-70 °C y se mantuvo en agitación por 12 h, luego se enfrió a temperatura ambiente. El producto final se recristalizó en etanol y se secó bajo vacío. El monómero obtenido **2d** fue de color blanco (Figura 8).

**Rendimiento= 90%. Punto de fusión= 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  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):**  $\delta$  7.38-7.35 (4H, d), 7.29-7.26 (4H, d), 7.14-7.11 (4H, d), 7.02-7.00 (4H, d), 6.34 (4H, s), 3.39 (4H, s), 2.84 (4H, s), 1.63-1.59 (2H, d), 1.48-1.44 (2H, d).

**$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):**  $\delta$  176.9, 157.3, 156.0, 137.8, 131.7, 127.9, 119.8, 118.0, 47.7, 45.7, 42.8.

**$^{19}\text{F}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):**  $\delta$  -63.3.

### 2.3.5 Síntesis del monómero *N*-3,5-bis(trifluorometil)fenil-norbornen-5,6-dicarboximida (**2e**).

Se sintetizó de acuerdo al procedimiento reportado en la literatura [84]. Se disolvieron 1 g (0.006 mol) de **NDA** en 13 mL de cloruro de metileno y fueron adicionados 1.3970 g (0.006 mol) de 3,5-bis(trifluorometil)anilina disueltos en 5 mL de cloruro de metileno. La mezcla de reacción se calentó a 50 °C y se mantuvo con

agitación por un periodo de 2 h. El ácido ámico obtenido **1f** se disolvió en 20 mL de anhídrido acético con 2 g de acetato de sodio anhidro. La mezcla se calentó a 60-70 °C y se mantuvo en agitación por 12 h, luego se enfrió a temperatura ambiente. El producto final se recristalizó en hexano y se secó bajo vacío. El monómero obtenido **2f** fue de color blanco (Figura 8).

**Rendimiento= 87%. Punto de fusión= 216-218 °C**

**FTIR:**  $\nu$  3064(C=C-H ar. str.), 2946 (C-H asym. str.), 2877 (C-H sym. str.), 1710 (C=O), 1594 (C=C str.), 1454 (C-H def), 1382 (C=C- def.), 1329 (C-H def.), 1289 (C-H def.), 1188 (C-N str.), 975 (C-C) skel.), 799  $\text{cm}^{-1}$  (C=C-H def.).

**$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):**  $\delta$  7.86-7.69 (3H, m), 6.31 (2H, t), 6.21 (2H, t), 3.55-3.47 (2H, m), 2.82 (2H, t), 1.85-1.60 (2H, m).

**$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):**  $\delta$  175.80, 134.76, 126.67, 124.54, 122.09, 52.41, 45.92, 45.65.

**$^{19}\text{F}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):**  $\delta$  -65.3.

### 2.3.6 Síntesis del monómero *N*-4-tritilfenil-norbornen-5,6-dicarboximida (**2f**).

La síntesis del monómero **2f** se llevó a cabo disolviendo 1 g (0.006 mol) de **NDA** y 2.0437 g (0.006 mol) de 4-tritilanilina se disuelven en 70 mL de cloruro de metileno. La mezcla de reacción se calentó a 50 °C y se mantiene con agitación por un periodo de 24 h. El ácido ámico obtenido **1g** se disolvió en 20 mL de anhídrido acético con 2 g de acetato de sodio anhidro. La mezcla se calentó a 60-70 °C y se mantuvo en agitación por 72 h, luego se enfrió a temperatura ambiente. El producto final se recristalizó en etanol y se secó bajo vacío. El monómero obtenido **2f** fue de color blanco (Figura 8).

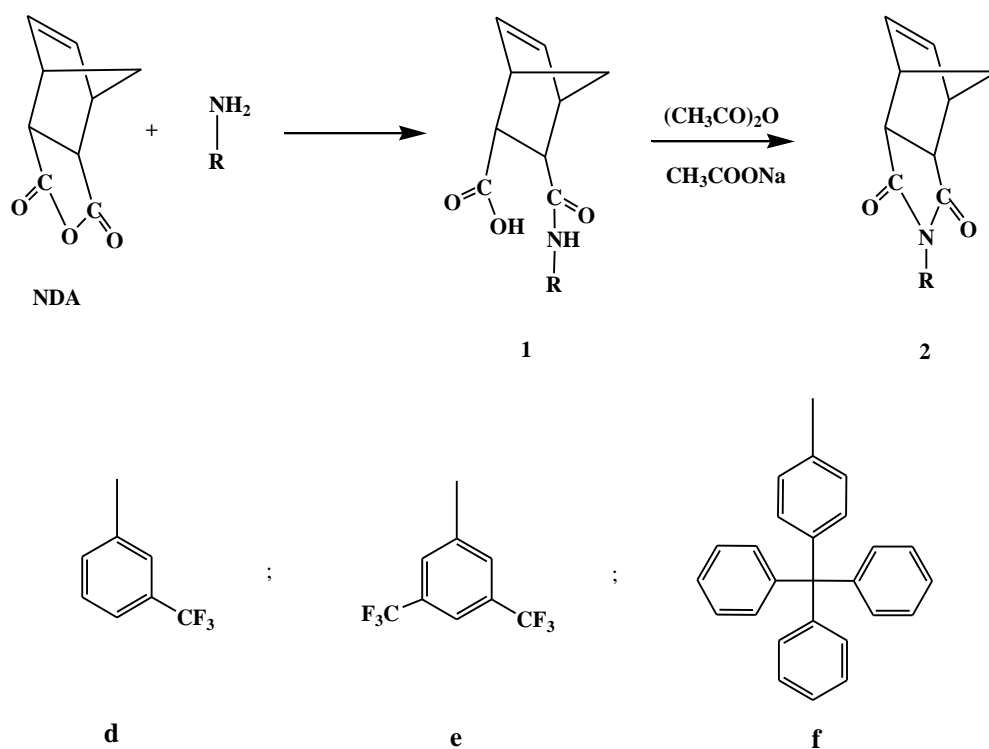
**Rendimiento= 69%. Punto de fusión= >250°C**



**FTIR:**  $\nu$  3050(C=C-H ar. str.), 2991 (C-H asym. str.), 2873 (C-H sym. str.), 1774 (C=O), 1705 (C=O), 1592, 1490 (C=C str.), 1440 (C-H def), 1384 (C-N), 1324, 1292, 1187, 1020, 788  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):**  $\delta$  7.33-7.16 (19H, m), 6.29 (2H, t), 6.21 (2H, s), 3.36 (2H, s), 2.8 (2H, s), 1.57-1.42 (2H, m).

**$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):**  $\delta$  176.87, 147.00, 146.15, 137.81, 131.59, 130.93, 129.45, 127.43, 125.92, 124.89, 64.67, 47.64, 45.71, 42.79.



**Figura 8.** Vía de síntesis de los monómeros **2d**, **2e** y **2f**.

## 2.4 Síntesis de polímeros entrecruzados.

La polimerización se efectuó en un matraz con atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente y se utilizó como catalizador el [1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno](PCy<sub>3</sub>) Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh (**I**) (Figura 5b). Se utilizó como agente de transferencia de cadena (ATC) la olefina *cis*-1,4-diacetoxy-2-buteno. La polimerización se terminó al verter la mezcla de reacción en un vaso de precipitados que contenía metanol en exceso y 3 gotas de ácido clorhídrico concentrado. El producto se purificó por disolución en cloroformo y su posterior precipitación en metanol. Finalmente, el polímero se obtuvo por filtración y fue secado bajo vacío a 40 °C hasta alcanzar un peso constante.

### 2.4.1 Polímeros entrecruzados con relación molar de 1:200.

#### 2.4.1.1 Síntesis de Poli(2a2d/1:200).

En un matraz con atmósfera de nitrógeno se disolvieron  $1.52 \times 10^{-3}$  g ( $3.2530 \times 10^{-3}$  mmol) de monómero **2a**, 0.2 g (0.6506 mmol) de monómero **2d** y  $2.25 \times 10^{-4}$  g ( $1.3077 \times 10^{-3}$  mmol) de ATC en 15 mL de 1,2-dicloroetano. La disolución se mantuvo con agitación a 45 °C. Posteriormente, se agregaron  $5.56 \times 10^{-4}$  g ( $6.5517 \times 10^{-4}$  mmol) del catalizador **I**. Después de 24 h de reacción, el polímero se precipitó en un vaso de precipitados con 50 mL de metanol. Finalmente, se filtró y se secó bajo vacío. El polímero obtenido fue de color blanco (Figura 9).

**FT-IR (película, cm<sup>-1</sup>):**  $\nu$  2955 (C=C-H ar. str), 2928, 2860 (C-H sym. str.), 1778 (C=O), 1708 (C=O), 1597, 1494 (C=C str), 1454, 1370 (C-N), 1324 (C-F), 1159, 1118, 1067, 693 cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):** δ 7.66-7.41 (aromáticos), 6.36 (*trans*), 6.28 (*cis*), 5.75 (*trans*), 5.58 (*cis*), 4.57 (CH<sub>2</sub>), 3.41 (CH), 3.20 (CH), 2.87 (CH), 2.21 (CH<sub>2</sub>), 2.06 (CH<sub>3</sub>), 1.66 (CH<sub>2</sub>).

**<sup>19</sup>F NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ref. TFA [-77ppm], δ, ppm):** -61.8.

#### 2.4.1.2 Síntesis de Poli(2b2d/1:200).

En un matraz con atmósfera de nitrógeno se disolvieron 2.63x10<sup>-3</sup> g (3.2530x10<sup>-3</sup> mmol) de monómero **2b**, 0.2 g (0.6506 mmol) de monómero **2d** y 2.25x10<sup>-4</sup> g (1.3077x10<sup>-3</sup> mmol) de ATC en 15 mL de 1,2-dicloroetano. La disolución se mantuvo con agitación a 45 °C. Posteriormente, se agregaron 5.56x10<sup>-4</sup> g (6.5517x10<sup>-4</sup> mmol) del catalizador I. Después de 24 h de reacción, el polímero se precipitó en un vaso de precipitados con 50 mL de metanol. Finalmente, se filtró y se secó bajo vacío. El polímero obtenido fue de color blanco (Figura 9).

**FT-IR (película, cm<sup>-1</sup>):** ν 2948 (C=C-H ar. str), 2931, 2861 (C-H sym. str.), 1778 (C=O), 1708 (C=O), 1597, 1494 (C=C str), 1453, 1367 (C-N), 1324 (C-F), 1161, 1117, 1066, 692 cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):** δ 7.63-7.00 (aromáticos), 6.38 (*trans*), 6.29 (*cis*), 5.82 (*trans*), 5.59 (*cis*), 4.59 (CH<sub>2</sub>), 3.49 (CH), 3.22 (CH), 2.90 (CH), 2.20 (CH<sub>2</sub>), 2.09 (CH<sub>3</sub>), 1.69 (CH<sub>2</sub>).

**<sup>19</sup>F NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ref. TFA [-77ppm], δ, ppm):** -65.03, -66.45

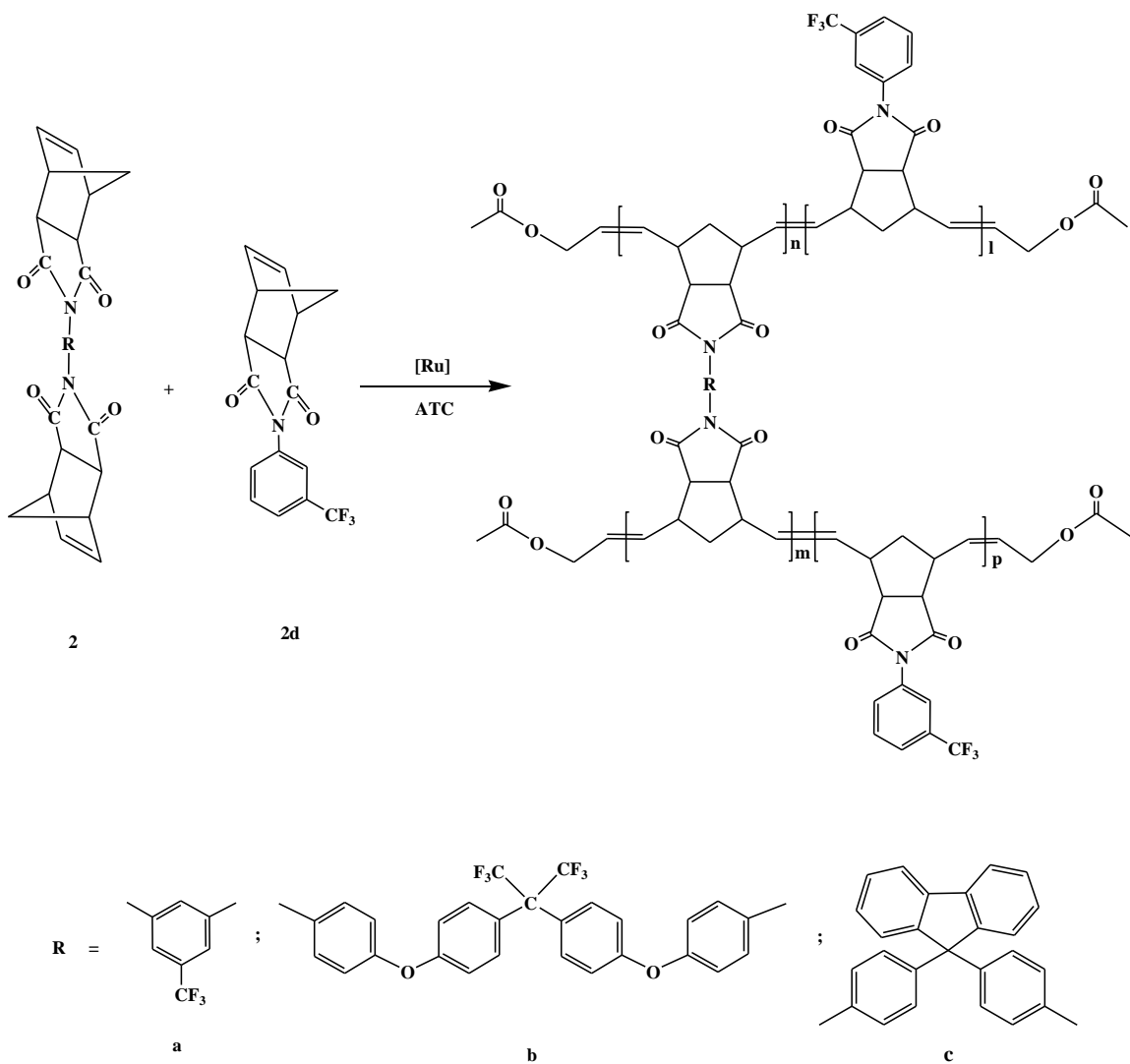
### 2.4.1.3 Síntesis de Poli(2c2d/1:200).

En un matraz con atmósfera de nitrógeno se disolvieron  $2.08 \times 10^{-3}$  g ( $3.2530 \times 10^{-3}$  mmol) de monómero **2c**, 0.2 g (0.6506 mmol) de monómero **2d** y  $2.25 \times 10^{-4}$  g ( $1.3077 \times 10^{-3}$  mmol) de ATC en 5 mL de 1,2-dicloroetano. La disolución se mantuvo con agitación a 45 °C. Posteriormente, se agregaron  $5.56 \times 10^{-4}$  g ( $6.5517 \times 10^{-4}$  mmol) del catalizador I. Después de 24 h de reacción, el polímero se precipitó en un vaso de precipitados con 50 mL de metanol. Finalmente, se filtró y se secó bajo vacío. El polímero obtenido fue de color blanco (Figura 9).

**FT-IR (película,  $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu$  2957 (C=C-H ar. str), 2931, 2863 (C-H sym. str.), 1777 (C=O), 1706 (C=O), 1597, 1494 (C=C str), 1453, 1369 (C-N), 1324 (C-F), 1160, 1117, 1067, 693  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):**  $\delta$  7.63-7.13 (aromáticos), 6.37 (*trans*), 6.28 (*cis*), 5.82 (*trans*), 5.60 (*cis*), 4.59 ( $\text{CH}_2$ ), 3.49 (CH), 3.21 (CH), 2.9 (CH), 2.24 ( $\text{CH}_2$ ), 2.09 ( $\text{CH}_3$ ), 1.66 ( $\text{CH}_2$ ).

**$^{19}\text{F}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ref. TFA [-77ppm],  $\delta$ , ppm):** -65.05.



**Figura 9.** Síntesis de los polímeros entrecruzados vía ROMP a partir los monómeros **2a**, **2b** y **2c** con **2d**, respectivamente.

## 2.4.2 Polímeros entrecruzados con relación molar de 10:200.

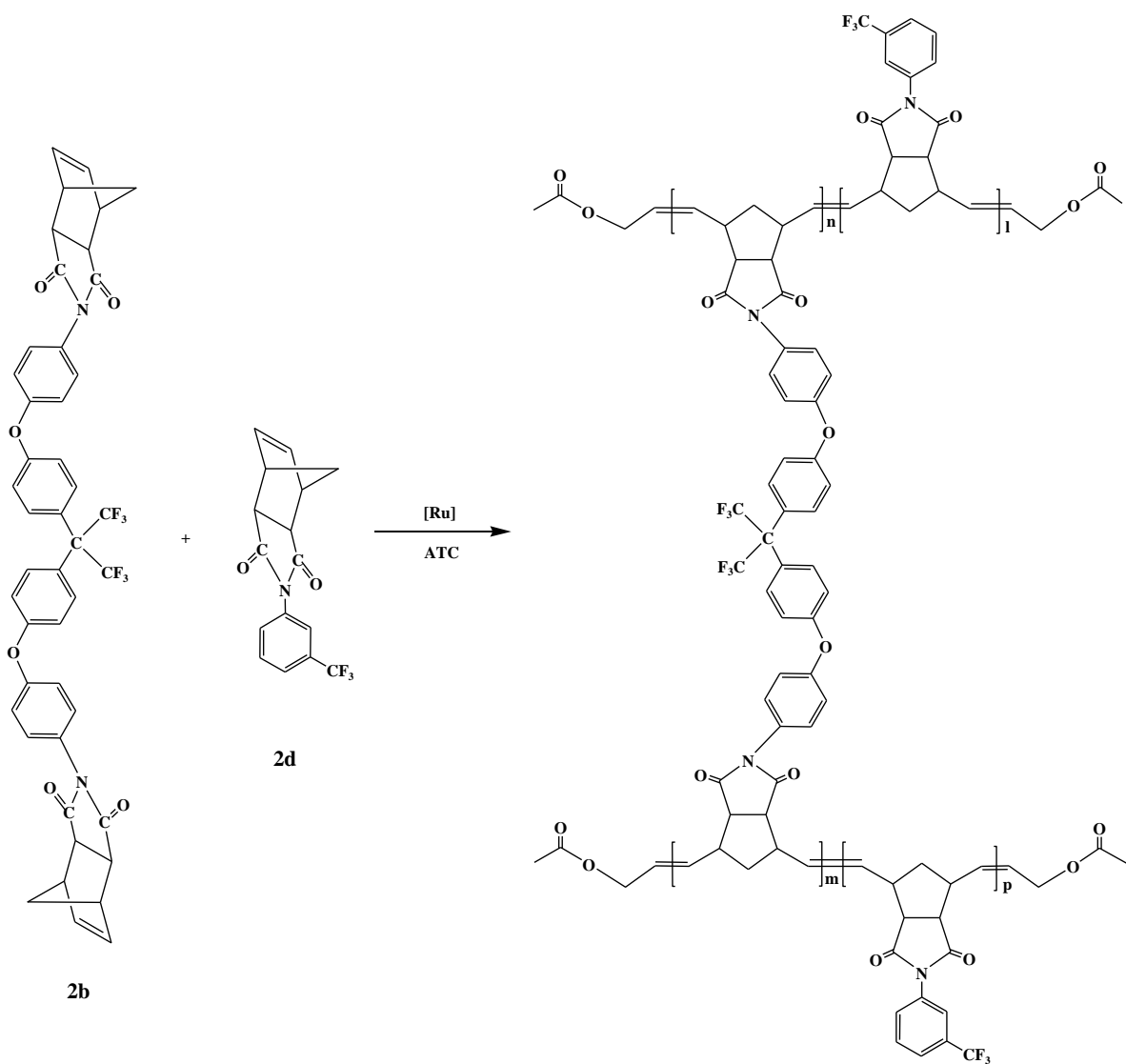
### 2.4.2.1 Síntesis de Poli(2b2d/10:200).

En un matraz con atmósfera de nitrógeno se disolvieron 0.0263 g (0.0324 mmol) de monómero **2b**, 0.2 g (0.6509 mmol) de monómero **2d** y  $1.96 \times 10^{-3}$  g (0.0113 mmol) de ATC en 5 mL de 1,2-dicloroetano. La disolución se mantuvo con agitación a temperatura ambiente. Posteriormente, se agregaron  $5.89 \times 10^{-4}$  g ( $6.9484 \times 10^{-4}$  mmol) del catalizador **I**. Después de 24 h de reacción, el polímero se precipitó en un vaso de precipitados con 50 mL de metanol. Finalmente, se filtró y se secó bajo vacío. El polímero obtenido fue de color blanco (Figura 10).

**FT-IR (película,  $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu$  2946 (C=C-H ar. str), 2927, 2858 (C-H sym. str.), 1778 (C=O), 1705 (C=O), 1598, 1494 (C=C str), 1454, 1370 (C-N), 1325 (C-F), 1244 (C-O), 1160, 1119, 1067, 693  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):**  $\delta$  7.64-7.02 (aromáticos), 6.37 (*trans*), 6.29 (*cis*), 5.83 (*trans*), 5.59 (*cis*), 4.59 ( $\text{CH}_2$ ), 3.49 (CH), 3.22 (CH), 2.89 (CH), 2.23 ( $\text{CH}_2$ ), 2.08 ( $\text{CH}_3$ ), 1.68 ( $\text{CH}_2$ ).

**$^{19}\text{F NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ref. TFA [-77ppm],  $\delta$ , ppm):** -65.04, -66.44.



**Figura 10.** Síntesis del polímero entrecruzado **poli(2b2d/10:200)** vía ROMP a partir del monómero **2b** con **2d**.

#### 2.4.2.2 Síntesis de Poli(2b2e/10:200).

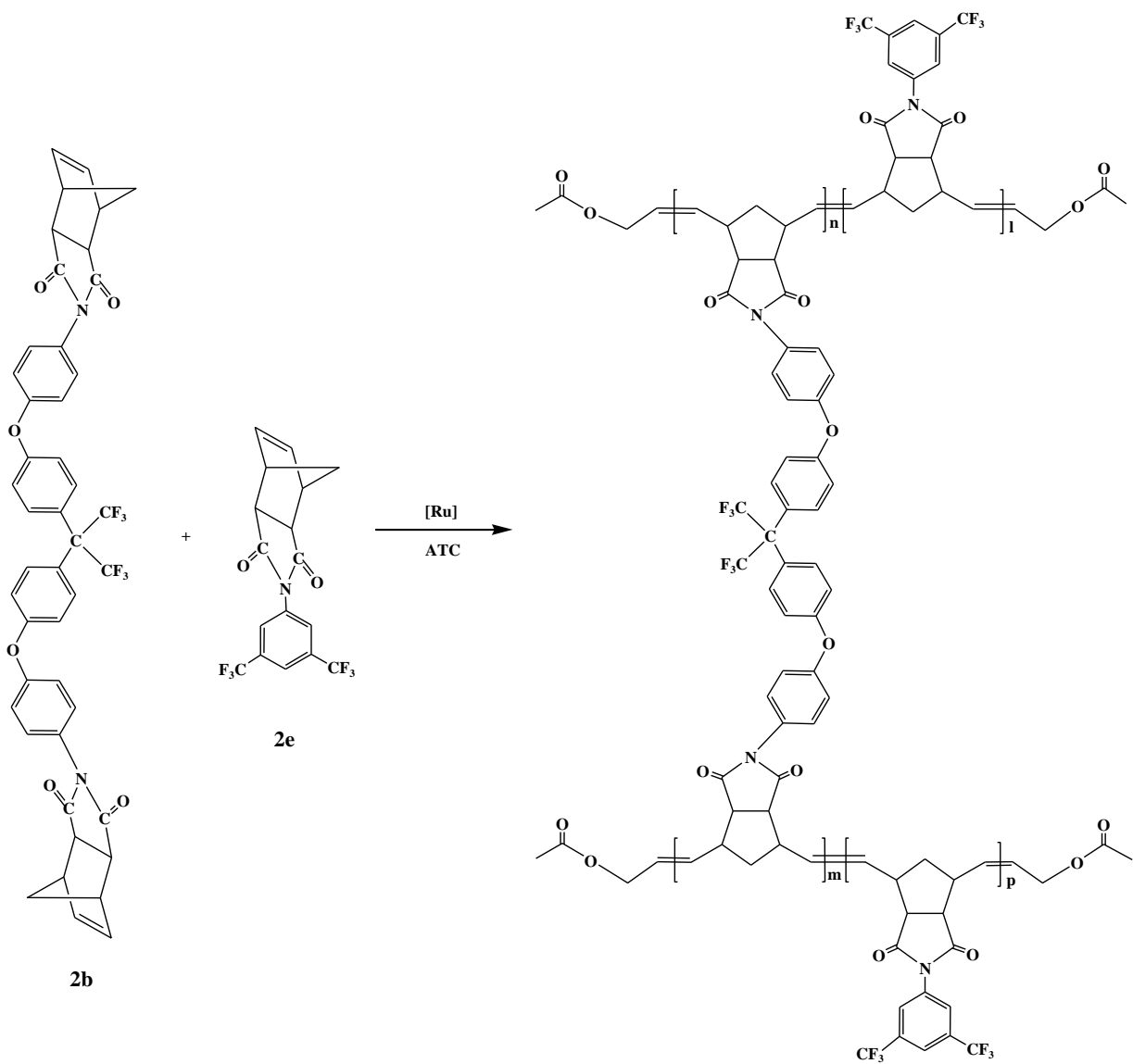
En un matraz con atmósfera de nitrógeno se disolvieron 0.0216 g (0.0264 mmol) de monómero **2b**, 0.2 g (0.5329 mmol) de monómero **2e** y  $1.60 \times 10^{-3}$  g (0.0093 mmol) de ATC en 5 mL de 1,2-dicloroetano. La disolución se mantuvo con agitación a temperatura ambiente. Posteriormente, se agregaron  $4.82 \times 10^{-4}$  g ( $5.6892 \times 10^{-4}$  mmol) del catalizador **I**. Después de 24 h de reacción, el polímero se precipitó en un vaso de precipitados con 50 mL de metanol. Finalmente, se filtró y se secó bajo vacío. El polímero obtenido fue de color blanco (Figura 11).

**FT-IR (película,  $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu$  2960 (C=C-H ar. str), 2928, 2864 (C-H sym. str.), 1783 (C=O), 1713 (C=O), 1627, 1504 (C=C str), 1470, 1385 (C-N), 1275 (C-F), 1244 (C-O), 1164, 1124, 967, 891, 682  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):**  $\delta$  7.90-7.02 (aromáticos), 6.36 (*trans*), 6.26 (*cis*), 5.84 (*trans*), 5.63 (*cis*), 4.60 ( $\text{CH}_2$ ), 3.50 (CH), 3.26 (CH), 2.92 (CH), 2.26 ( $\text{CH}_2$ ), 2.09 ( $\text{CH}_3$ ), 1.63 ( $\text{CH}_2$ ).

**$^{19}\text{F}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ref. TFA [-77ppm],  $\delta$ , ppm):** -65.35, -65.64, -66.52.





**Figura 11.** Síntesis del polímero entrecruzado **poli(2b2e/10:200)** vía ROMP a partir del monómero **2b** con **2e**.

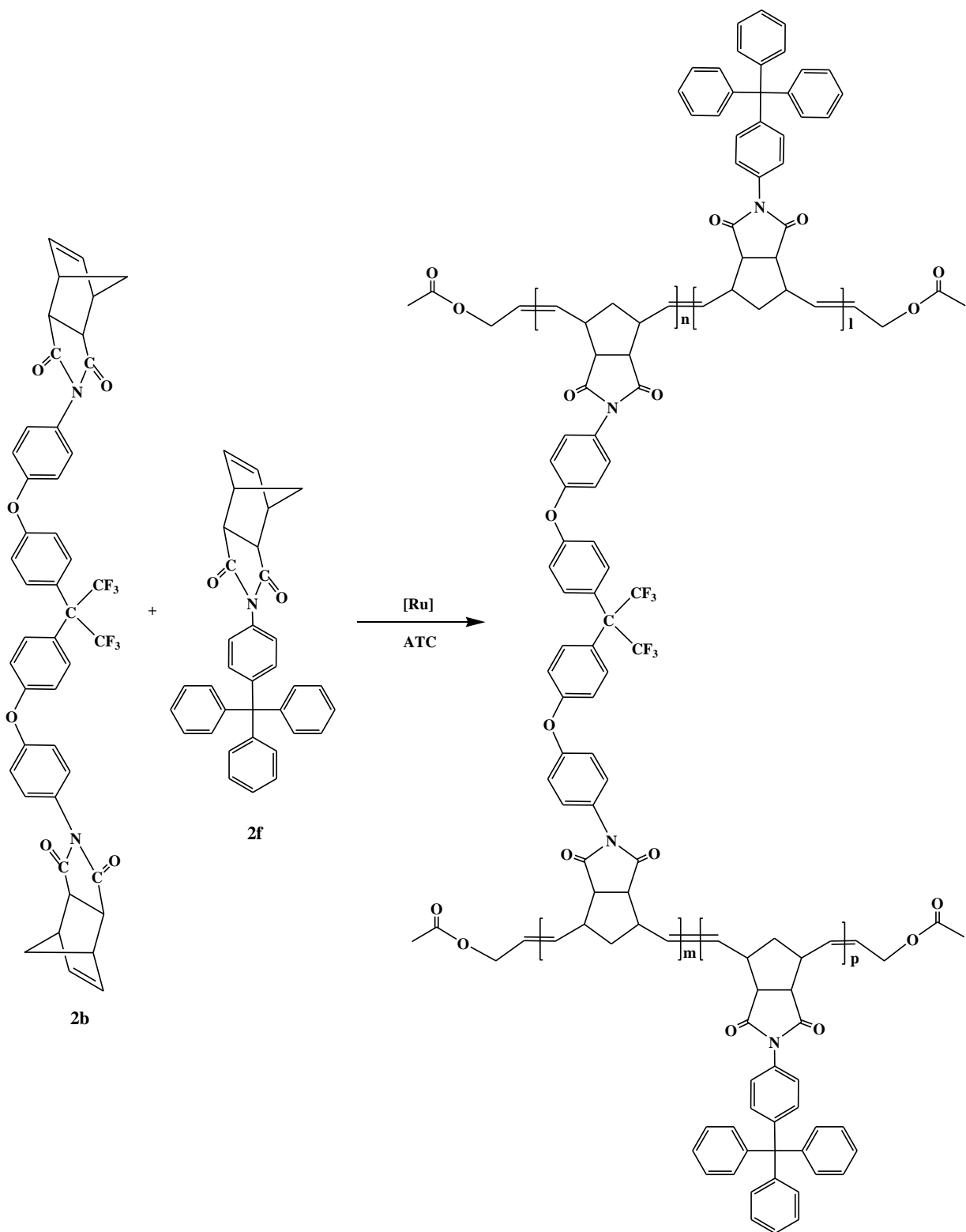
### 2.4.2.3 Síntesis de Poli(2b2f/10:200).

En un matraz con atmósfera de nitrógeno se disolvieron 0.0168 g (0.0207 mmol) de monómero **2b**, 0.2 g (0.4152 mmol) de monómero **2f** y  $1.25 \times 10^{-3}$  g (0.0072 mmol) de ATC en 5 mL de 1,2-dicloroetano. La disolución se mantuvo con agitación a temperatura ambiente. Posteriormente, se agregaron  $3.76 \times 10^{-4}$  g ( $4.4332 \times 10^{-4}$  mmol) del catalizador **I**. Después de 24 h de reacción, el polímero se precipitó en un vaso de precipitados con 50 mL de metanol. Finalmente, se filtró y se secó bajo vacío. El polímero obtenido fue de color blanco (Figura 12).

**FT-IR (película,  $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu$  3053 (C=C-H ar. str), 2922, 2856 (C-H sym. str.), 1777 (C=O), 1707 (C=O), 1595, 1502 (C=C str), 1443, 1369(C-N), 1314 (C-F), 1242 (C-O), 1168, 967, 828, 744, 698, 628  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):**  $\delta$  7.32-7.00 (aromáticos), 6.37 (*trans*), 6.26 (*cis*), 5.80 (*trans*), 5.60 (*cis*), 4.60 ( $\text{CH}_2$ ), 3.53 (CH), 3.16 (CH), 2.82 (CH), 2.19 ( $\text{CH}_2$ ), 2.08 ( $\text{CH}_3$ ), 1.59 ( $\text{CH}_2$ ).

**$^{19}\text{F}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ref. TFA [-77ppm],  $\delta$ , ppm):** -66.29.



**Figura 12.** Síntesis del polímero entrecruzado **poli(2b2f/10:200)** vía ROMP a partir del monómero **2b** con **2f**.

## 2.5 Síntesis del nuevo polímero poli(*N*-4-tritilfenil-norbornen-5,6-dicarboximida) (**3f**).

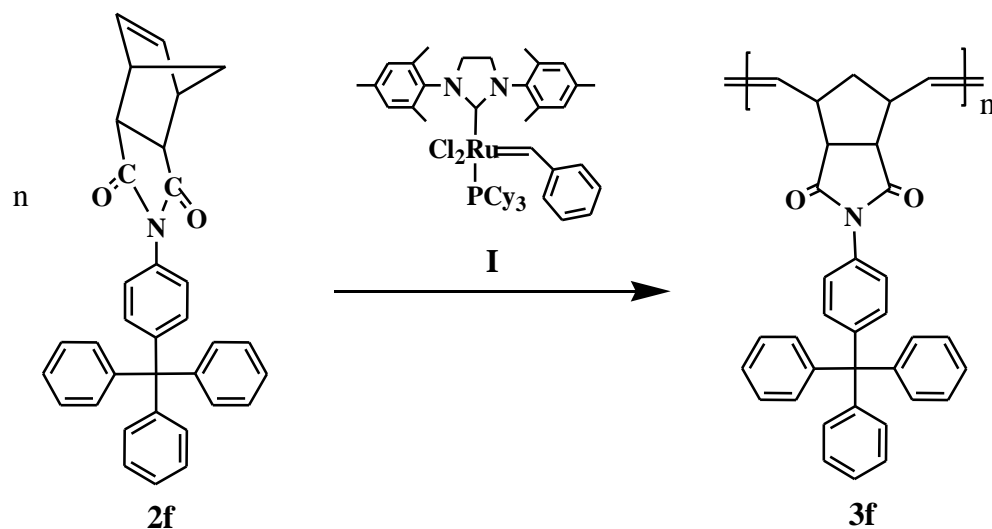
La polimerización se efectuó en un matraz con atmósfera de nitrógeno y se utilizó como catalizador el [1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno](PCy<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh (**I**). La polimerización se terminó al verter la mezcla de reacción en un vaso de precipitados que contiene metanol en exceso y 3 gotas de ácido clorhídrico concentrado. El producto se purificó por disolución en cloroformo y su posterior precipitación en metanol. Finalmente, el polímero se obtuvo por filtración y fue secado con vacío a 40 °C hasta alcanzar un peso constante.

En un matraz con atmósfera de nitrógeno, se disolvieron 0.2 g (0.4152 mmol) de monómero **2f** en 3 ml de 1,2-dicloroetano. La disolución se mantuvo con agitación a 45 °C. Posteriormente se agregaron 3.53x10<sup>-4</sup> g (1.7765x10<sup>-4</sup> mmol) de catalizador **I**. Después de 2 horas de reacción, el polímero se precipitó en un vaso de precipitados con 50 ml de metanol. Finalmente se filtró y se secó bajo vacío. El polímero obtenido **3f**, con un 99% de rendimiento, fue de color blanco (Figura 13).

**FT-IR (película, cm<sup>-1</sup>):**  $\nu$  2926 (C=C-H ar. str), 2852 (C-H sym. str.), 1772 (C=O), 1708 (C=O), 1506, 1489 (C=C str), 1443, 1367 (C-N), 1166, 964, 744, 697, 627 cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):**  $\delta$  7.26-7.15 (aromáticos), 5.80 (*trans*), 5.59 (*cis*), 3.15 (CH), 2.83 (CH), 2.18 (CH<sub>2</sub>), 1.61 (CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):**  $\delta$  178.6 (C=O), 146.2 (C=C), 131.6, 131.0, 127.5, 125.9, 117.8, 64.7, 57.5, 54.6, 53.2.



**Figura 13.** Síntesis del polímero **3f** vía ROMP.

## 2.6 Preparación de membranas poliméricas

Primeramente, se disolvieron 0.5 g de polímero en 20 mL de cloroformo a temperatura ambiente. La disolución se filtró y se adicionó a una caja Petri, la cual fue cubierta para que el disolvente se evaporara lentamente hasta la formación de la película. El producto final fue una película transparente que se secó con vacío a 45 °C durante 1 h.

## 2.7 Métodos de caracterización

- Espectroscopía de infrarrojo.

Con la espectroscopía de infrarrojo se confirmaron los grupos funcionales de los nuevos monómeros y polímeros sintetizados. Los análisis de los monómeros se efectuaron en polvo mientras que los análisis de los polímeros se efectuaron en películas. Las mediciones se realizaron empleando un espectrofotómetro FT-IR Nicolet modelo 510P.

- Resonancia Magnética Nuclear.

La estructura química de los nuevos monómeros y polímeros sintetizados fue confirmada mediante resonancia magnética nuclear. Para ello, se disolvieron las muestras en cloroformo deuterado,  $\text{CDCl}_3$ , a una concentración típica de 0.1 g/mL. El tetrametilsilano (TMS) se utilizó como estándar en los análisis de  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN mientras que el ácido trifluoroacético fue utilizado como estándar en los análisis de  $^{19}\text{F}$ -RMN los cuales fueron efectuados a 300, 75 y 300 MHz, respectivamente, en un equipo Varian modelo Unity 300.

- Análisis Termomecánico.

Las determinaciones de las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) se llevaron a cabo mediante análisis termomecánico (TMA) utilizando el equipo TMA2940 de TA Instruments. Los experimentos se efectuaron a una velocidad de 10 °C/min bajo una atmósfera de nitrógeno.

- Análisis Termogravimétrico.

Las temperaturas de descomposición de los polímeros ( $T_d$ ) se determinaron mediante un análisis termogravimétrico (TGA), los cuales fueron efectuados a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min bajo una atmósfera de nitrógeno utilizando un instrumento DuPont2100.

- Módulo de Young y Resistencia a la Tensión.

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

- Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

Los pesos moleculares y las distribuciones del peso molecular se determinaron por cromatografía de permeación en gel, con un equipo Waters Modelo 2695 Alliance en tetrahidrofurano como agente eluyente a 35°C utilizando una columna universal y tiempo de elución de 0.5 ml min<sup>-1</sup>. Se utilizaron estándares de poliestireno como referencia.

- Difracción de Rayos X.

La difracción de Rayos X se efectuó en un difractómetro Siemens D-5000 entre 4 y 70 grados de la escala de 2 $\theta$ , a 35 kV y 25 mA, utilizando radiación de cobre K $\alpha$  = 1.54 Å. La muestra se analizó en películas de 5 cm de diámetro y 1.0 mm de espesor obtenidas a partir de disoluciones de polímero en cloroformo.

- Densidades de los polímeros sintetizados.

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

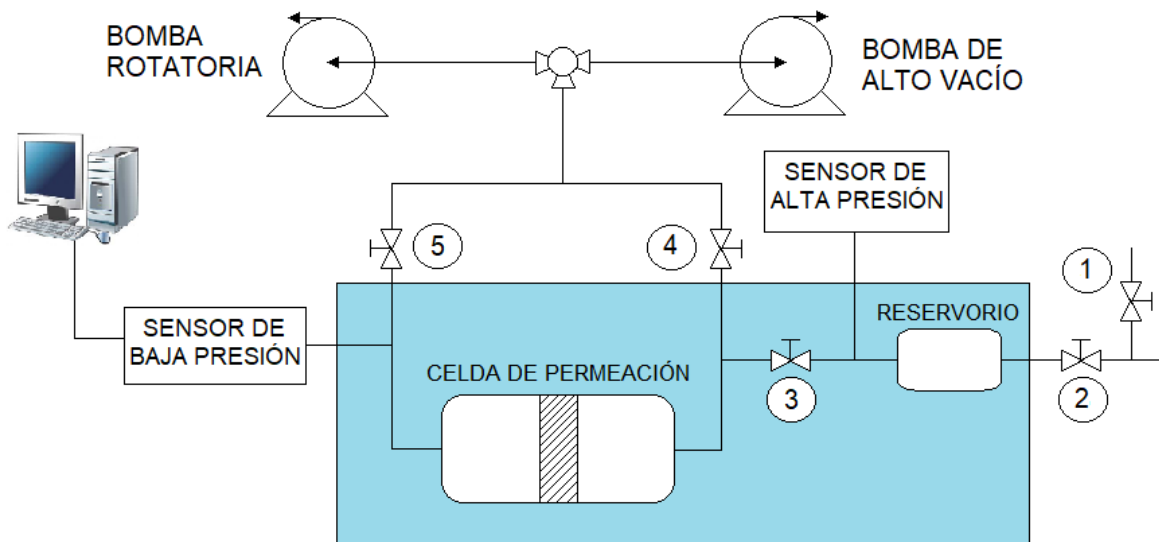
- Microscopía de Fuerza Atómica.

Se realizó microscopía de fuerza atómica de modo intermitente, en atmósfera de aire utilizando un microscopio de sonda de barrido (JSPM-4210, JEOL, Japan) con una aguja  $\mu$ masch NSC12 (un cantiléver de sonda ultrafina de silicio provisto por la compañía MikroMash, San José, California, EE. UU. Las muestras se corrieron en condiciones ambientales.

- Mediciones de permeación.

Se empleó un dispositivo consistente en una celda de acero inoxidable, en el interior de la misma se encuentra la membrana objeto del experimento, sumergida en un baño de agua a temperatura constante (Figura 14). El gas se introduce abriendo la válvula 2 hasta que el sensor de presión alcance el valor deseado, con la válvula 3 cerrada para evitar el paso del gas a la membrana y manteniendo las válvulas 4 y 5 abiertas para seguir haciendo vacío en la célula de permeación. El gas se mantiene

durante unos minutos en el reservorio para que alcance la temperatura del experimento. Posteriormente, se cierran las válvulas 4 y 5 y se abre la 3 para que el gas pase a la celda de permeación. Tomando como cero el tiempo en el cual la válvula 3 se abre, el sensor de presión conectado a la cámara de baja presión envía los datos de presión registrados a la computadora. El sistema se mantiene a vacío y se controlan las pérdidas mediante ensayos previos.



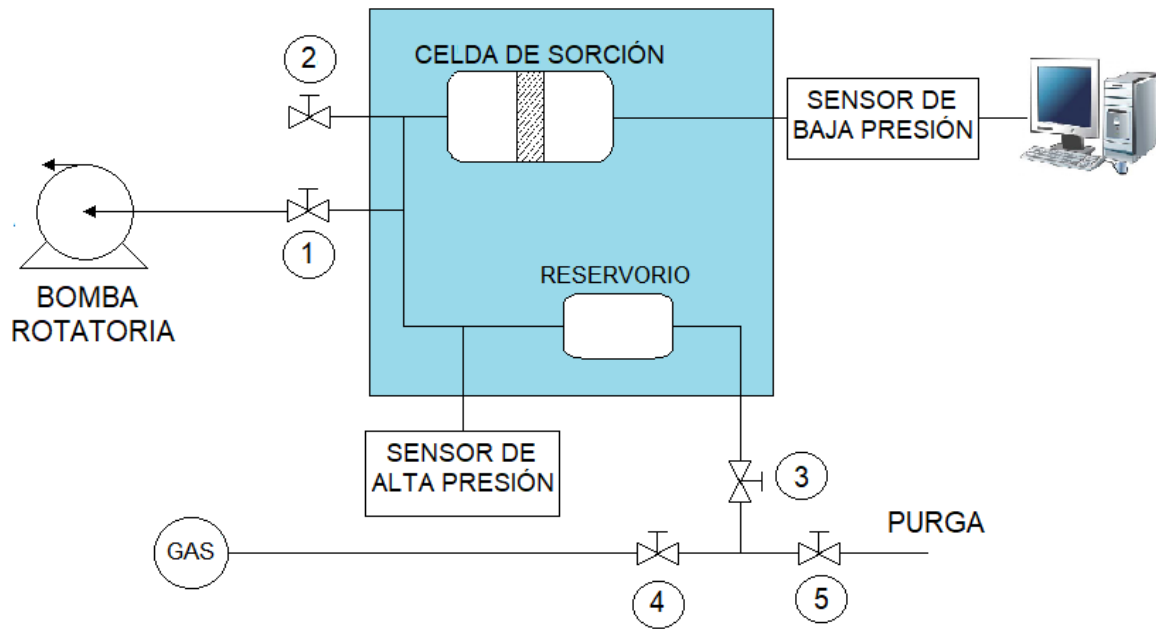
**Figura 14.** Diagrama del equipo experimental para las mediciones de permeación.

- Mediciones de sorción.

Se empleó un dispositivo consistente en una celda de acero inoxidable, en el interior de la misma se encuentra la membrana objeto del experimento, sumergida en un baño de agua a la temperatura de interés, el dispositivo está equipado con sensores de presión (Figura 15). El gas es introducido al reservorio primeramente abriendo la válvula 4 y posteriormente la 3 para regular la entrada del gas, hasta que el sensor de presión alcance el valor deseado, con las válvulas 1 y 2 cerradas para evitar el paso del gas al interior de la celda. El gas se mantiene unos minutos en el reservorio para que alcance la temperatura del experimento. Posteriormente se abre y cierra rápidamente la válvula 2 para que el gas entre en la celda. La disminución de la presión del gas en la cámara de sorción se registró en la computadora a través de



un indicador de presión. Una vez que la presión era constante, se introdujo una cantidad adicional de gas en la cámara de sorción y después se permitió volver al equilibrio, y así sucesivamente.



**Figura 15.** Diagrama del equipo experimental para las mediciones de sorción.

### 3. DISCUSIÓN Y RESULTADOS

#### 3.1 Caracterización de monómeros

La síntesis de los monómeros es efectuada mediante la reacción entre el **NDA** y la diamina correspondiente para obtener el ácido ámico, **AA**, mismo que es posteriormente deshidratado, para lo cual se utiliza acetato de sodio anhidro y anhídrido acético obteniendo la imida cíclica. Luego de la purificación de los monómeros por recristalización, se determinó el rendimiento en peso y el punto de fusión de los nuevos monómeros sintetizados **2a**, **2b**, **2c** y **2f**, los resultados se muestran en la Tabla 2 (Entradas 1-4).

**Tabla 2.** Rendimiento y temperatura de fusión de los nuevos monómeros.

<b>Entrada</b>	<b>Monómero</b>	<b>Rendimiento en peso (%)</b>	<b>T<sub>fusión</sub> °C</b>
1	<b>2a</b>	91	190-192
2	<b>2b</b>	86	219-221
3	<b>2c</b>	60	>250
4	<b>2f</b>	69	>250

Los monómeros fueron caracterizados a partir de los espectros de FT-IR, <sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C-RMN y <sup>19</sup>F-RMN, respectivamente. Se observan en los espectros de infrarrojo de los monómeros las siguientes señales:

En 3068 cm<sup>-1</sup>, 3058 cm<sup>-1</sup>, 3063 cm<sup>-1</sup> y 3050 cm<sup>-1</sup> las señales correspondientes a la tensión del protón unido al doble enlace carbono-carbono (H-C=C) para los monómeros **2a**, **2b**, **2c** y **2f**, respetivamente. Las bandas de absorción características de los grupos carbonilos (C=O) para **2a** se encuentran en 1776 cm<sup>-1</sup> y 1704 cm<sup>-1</sup>, para **2b** en 1773 cm<sup>-1</sup> y 1712 cm<sup>-1</sup>, para **2c** en 1771 cm<sup>-1</sup> y 1698 cm<sup>-1</sup> y finalmente para **2f** se localizan en 1774 cm<sup>-1</sup> y 1705 cm<sup>-1</sup>.

Las señales correspondientes a la tensión antisimétrica y simétrica del grupo C-H son observadas en 2985  $\text{cm}^{-1}$  y 2875  $\text{cm}^{-1}$  para el monómero **2a**, en 2962  $\text{cm}^{-1}$  y 2879  $\text{cm}^{-1}$  para el monómero **2b**, en 2978  $\text{cm}^{-1}$  y 2879  $\text{cm}^{-1}$  para el monómero **2c** y en 2991  $\text{cm}^{-1}$  y 2873  $\text{cm}^{-1}$  para el monómero **2f**.

La tensión del grupo C=C se localiza en 1458  $\text{cm}^{-1}$ , 1502  $\text{cm}^{-1}$ , 1506  $\text{cm}^{-1}$  y 1592  $\text{cm}^{-1}$  para los monómeros **2a**, **2b**, **2c** y **2f**, respetivamente. Adicionalmente, la tensión del grupo C-N para el monómero **2a** se puede observar en 1351  $\text{cm}^{-1}$ , para **2b** en 1390  $\text{cm}^{-1}$ , para **2c** en 1357  $\text{cm}^{-1}$  y para **2f** en 1384  $\text{cm}^{-1}$ . La tensión del carbono cuaternario para el monómero **2f** se observa en 1187  $\text{cm}^{-1}$ . Finalmente, la tensión del grupo C-F se observa en 1322  $\text{cm}^{-1}$  y 1325  $\text{cm}^{-1}$  para los monómeros **2a** y **2b** respectivamente, en la Figura 16 se observa el espectro de infrarrojo del monómero **2a**.

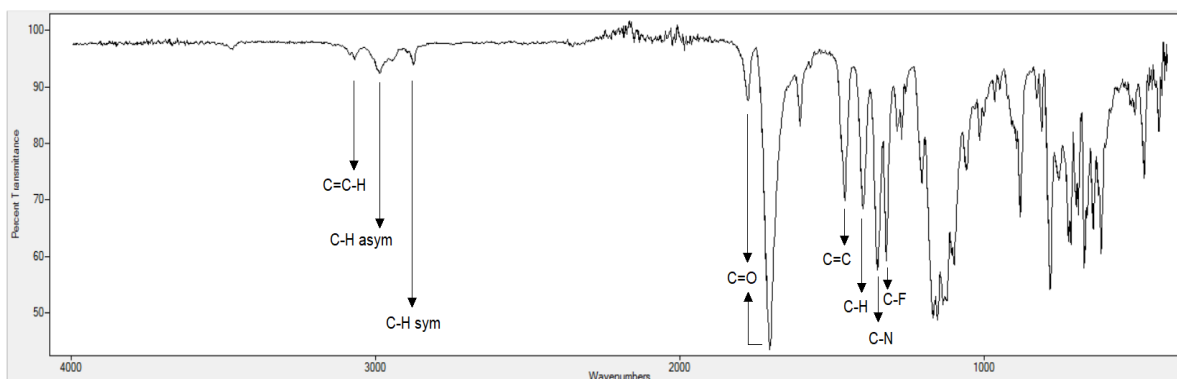
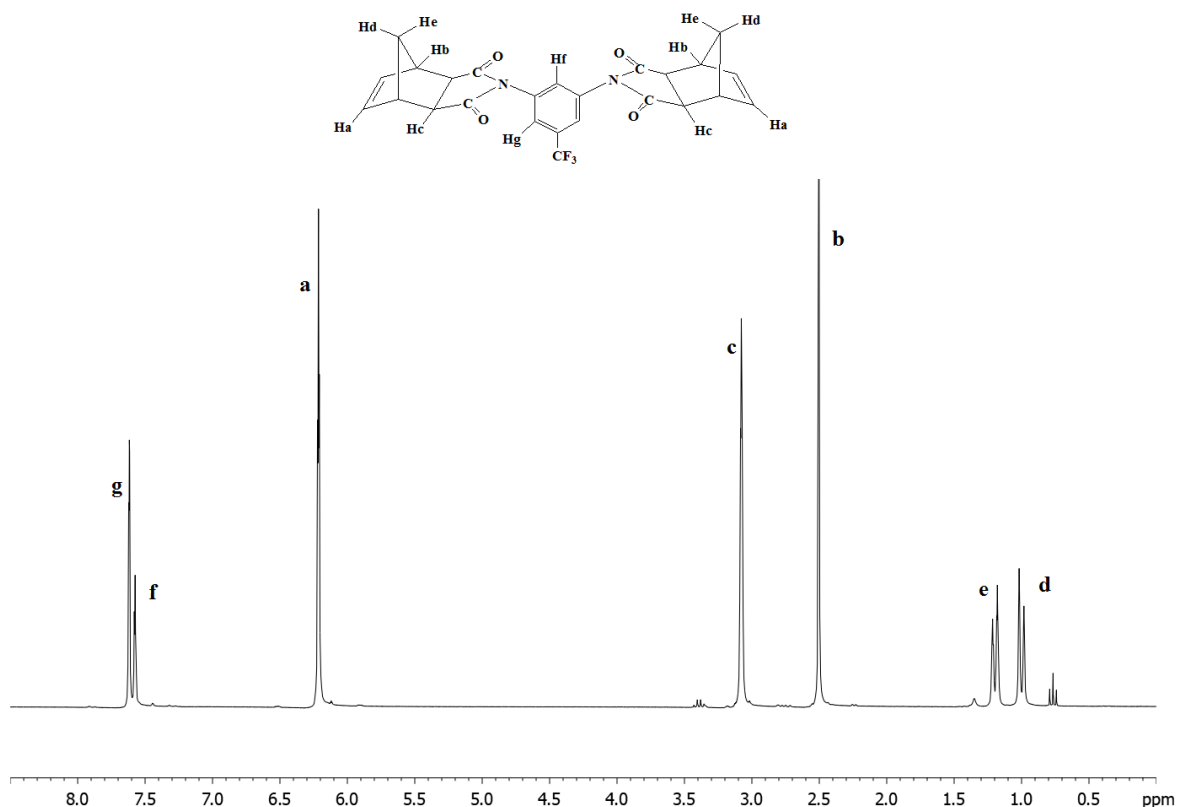


Figura 16. Espectro de FT-IR de **2a**.

La estructura química de los nuevos monómeros sintetizados es confirmada a partir de los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN,  $^{13}\text{C}$ -RMN y  $^{19}\text{F}$ -RMN. En los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN las señales correspondientes a los protones del doble enlace carbono-carbono existentes en cada una de las moléculas de los monómeros son observadas en 6.34, 6.34, 6.28 y 6.29 ppm para los monómeros **2a**, **2b**, **2c** y **2f** respectivamente. Los protones aromáticos se observan en la región de 7.66-7.62 ppm para el monómero **2a**, de 7.38-7.00 para el monómero **2b**, de 7.76-7.11 ppm para el

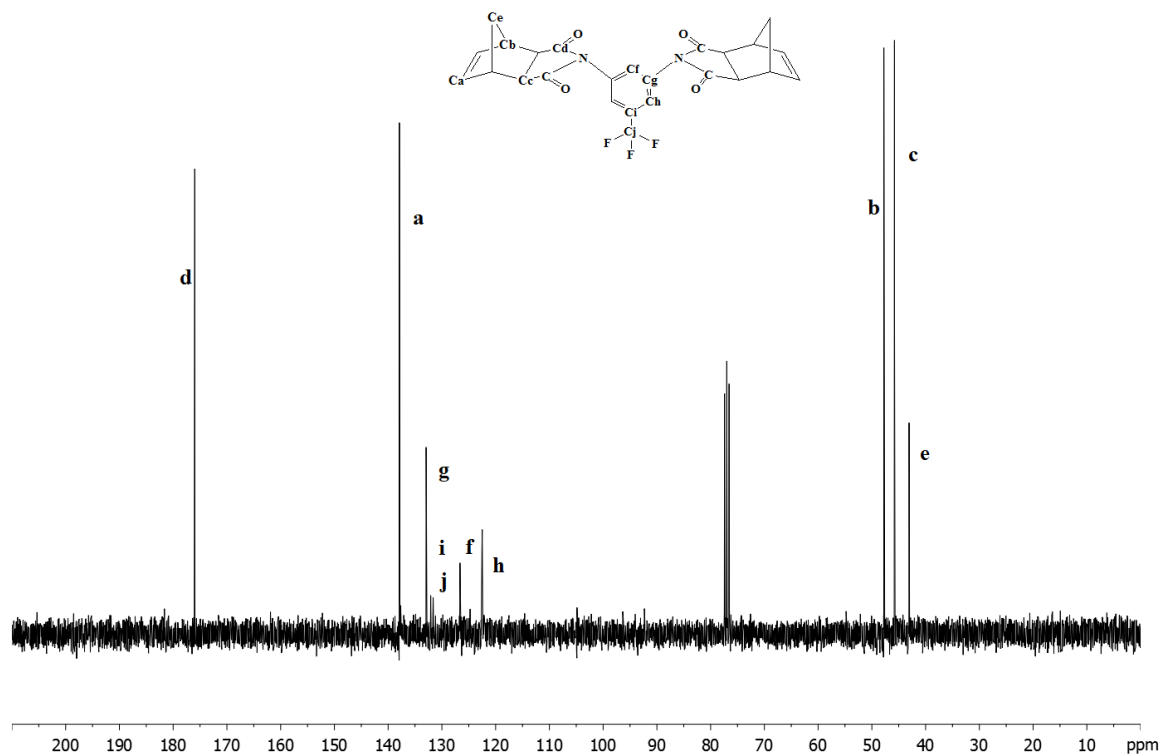
monómero **2c** y finalmente de 7.33-7.16 ppm para el monómero **2f**. Mientras que los protones del grupo  $-CH_2-$  se localizan entre 1.64-1.42 ppm para **2a**, 1.63-1.44 ppm para **2b**, 1.57-1.39 para **2c** y por último entre 1.57-1.42 ppm para el monómero **2f**. Como ejemplo, en la Figura 17 se presenta el espectro de  $^1H$ -RMN del monómero **2a**.



**Figura 17.** Espectro de  $^1H$ -RMN de **2a**.

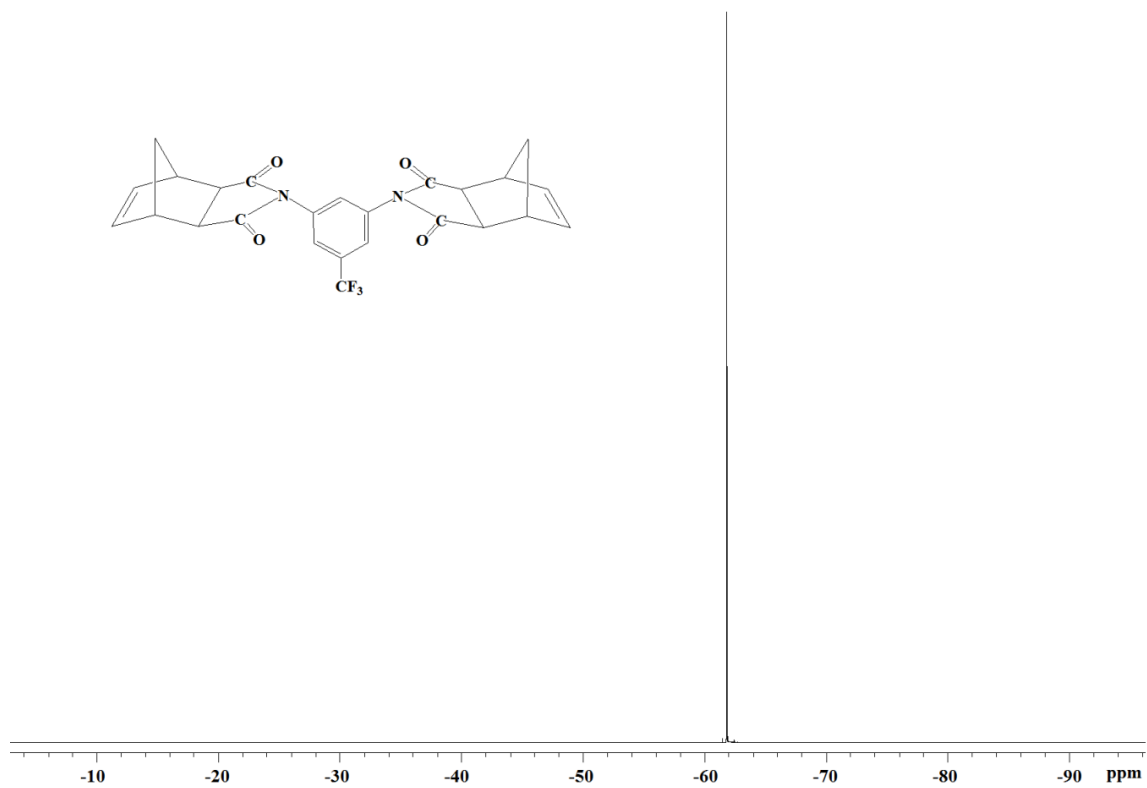
En los espectros de  $^{13}C$ -RMN también pueden observarse tanto la señal del grupo carbonilo como la del doble enlace en 175.9 ppm y 137.9 ppm correspondientes al monómero **2a**, para el monómero **2b** se localizan en 176.9 ppm y 137.8 ppm, para el monómero **2c**, las señales se encuentran en 176.8 ppm y 139.9 ppm, mientras que para el monómero **2f** se localizan en 176.8 y 137.8 ppm. Mientras que las señales pertenecientes al doble enlace se encuentran en 137.9, 137.8, 137.8 y

137.8 para los monómeros **2a**, **2b**, **2c** y **2f**, respectivamente. En la Figura 18 se presenta el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de **2a**.



**Figura 18.** Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de **2a**.

Finalmente, en los espectros de  $^{19}\text{F}$ -RMN se observa una señal correspondiente a los átomos de flúor equivalentes contenidos en los grupos  $-\text{CF}_3$ , esta señal se localiza en -61.8 y -63.3 ppm para los monómeros **2a** y **2b**, respetivamente. En la Figura 19 se presenta el espectro de  $^{19}\text{F}$ -RMN de **2a**.



**Figura 19.** Espectro de  $^{19}\text{F}$ -RMN de **2a**.

### 3.2 Caracterización de polímeros

Las nuevas polinorbornen imidas entrecruzadas fueron obtenidas vía metátesis con apertura de anillo utilizando el catalizador de Grubbs de segunda generación mostrado en la Figura 4. Las polimerizaciones se efectuaron a diferentes concentraciones de monómeros y diferentes relaciones molares de monómeros y agente de transferencia de cadena (ATC). Los resultados de las polimerizaciones efectuadas para el monómero **2a** en 1, 2 -dicloroetano se presentan en la Tabla 3.

Las polimerizaciones correspondientes a las entradas 1, 2 y 3 son el resultado de la polimerización del monómero puro **2a** y el ATC con diferentes relaciones molares. No fue posible la obtención de una película mecánicamente estable pues los productos resultantes fueron insolubles o formaban películas quebradizas como la que se muestra en la Figura 20. Posteriormente se procedió a las polimerizaciones entrecruzadas (Entradas 4-9). Para el monómero **2a** se utilizaron 3 relaciones molares del monómero **2d** (1:200, 10:200 y 100:200). Mientras que las relaciones molares de los monómeros con el ATC fueron 500:1, 250:1 y 60:1.

Con las relaciones 1:200 y 10:200 (Entradas 4 y 7) se obtuvieron polímeros solubles que al precipitar en metanol permitían observar la formación de fibras (Figura 21). A partir de estos polímeros fueron preparadas películas transparentes que al tacto mostraron ser resistentes y permitieron llevar a cabo su caracterización (Figura 22). Finalmente, los polímeros obtenidos con la relación 100:200 (Entradas 8 y 9) al poseer la mayor concentración del monómero **2a** exhibieron un entrecruzamiento químico muy elevado que provocó la precipitación de las macromoléculas del medio de reacción generando productos insolubles (Figura 23).

**Tabla 3.** Polimerización del nuevo monómero **2a** empleando ATC.

Entrada	Monómero	Monómero: <b>2d</b> (Mol) <sup>a</sup>	M <sub>TOT</sub> <sup>b</sup> :ATC	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Observaciones
1	<b>2a</b>	1:0	1:2	45	24	Producto soluble. No forma película.
2	<b>2a</b>	1:0	20:2	45	24	Polímero soluble. Película quebradiza.
3	<b>2a</b>	1:0	200:2	25	6	Sólido blanco y gel insolubles.
4	<b>2a</b>	1:200	500:1	45	24	Polímero soluble. Forma película muy resistente.
5	<b>2a</b>	10:200	500:1	25	24	Polímero insoluble. No forma película
6	<b>2a</b>	10:200	250:1	25	24	Sólido blanco y gel insolubles.
7	<b>2a</b>	10:200	60:1	25	24	Polímero soluble. Forma película
8	<b>2a</b>	100:200	500:1	25	6	Gel insoluble.
9	<b>2a</b>	100:200	60:1	25	24	Polímero insoluble. No forma película.

<sup>a</sup> Relación molar de monómeros/catalizador = 1000.

<sup>b</sup> M<sub>TOT</sub> es la suma del número de moles de **2d** con el número de moles de **2a**, respectivamente.





**Figura 20.** Película quebradiza del polímero **poli(2a/20:2)** a partir de  $\text{CHCl}_3$  (Entrada 2).



**Figura 21.** Polímero virgen **poli(2a2d/1:200)** (Entrada 4) obtenido a partir de su precipitación en metanol.



**Figura 22.** Película del polímero **poli(2a2d/1:200)** a partir de  $\text{CHCl}_3$  (Entrada 4).



**Figura 23.** Producto insoluble del polímero **poli(2a2d/100:200)** (Entrada 8).

A partir de los espectros de Infrarrojo de los polímeros entrecruzados sintetizados, se pueden comprobar la presencia de los grupos carbonilos (C=O) alrededor de  $1778\text{ cm}^{-1}$  y  $1708\text{ cm}^{-1}$ . La señal correspondiente a la tensión simétrica del grupo C-H es observada en  $2860\text{ cm}^{-1}$ . La tensión aromática del grupo C=C-H se encuentra en el rango de  $2955\text{ cm}^{-1}$ . La tensión del grupo C=C y los grupos C-N y C-F se observan en  $1494\text{ cm}^{-1}$ ,  $1371\text{ cm}^{-1}$  y  $1324\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

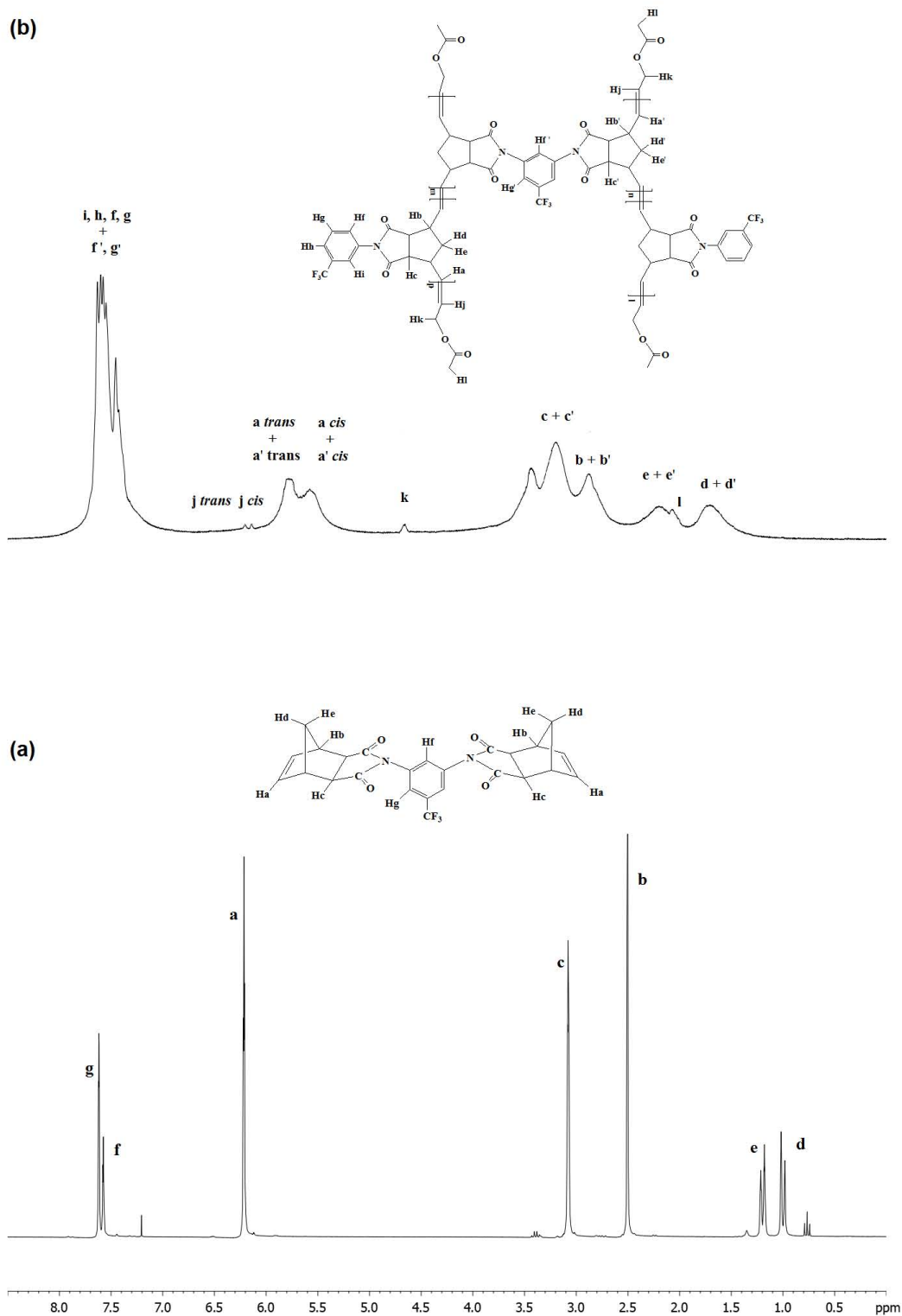
La incorporación molar propuesta de los monómeros en los polímeros entrecruzados es corroborada por  $^{19}\text{F}$  RMN mediante la integración del área de la señal que corresponde a los átomos de flúor del grupo hexafluoropropoxi (-66 ppm) con respecto a la integración del área de la señal del grupo trifluorometil  $-\text{CF}_3$  (-65 ppm). Eventualmente la  $^1\text{H}$  RMN y la  $^{13}\text{C}$  RMN también pueden ser utilizados para corroborar la relación molar propuesta. Después de la polimerización la señal de los protones del doble enlace de los monómeros (alrededor de 6.3 ppm) se desvanece y aparecen dos nuevas señales olefínicas en la región de 5-6 ppm que corresponden a los protones hacia el interior de la macromolécula con configuración *trans* y *cis*, respectivamente. Alrededor de 4.5 ppm se observa otra señal olefínica que corresponde a los protones de los dobles enlaces carbono-carbono terminales, que son aquellos que colindan con los grupos acetoxi terminales, esto es para los polímeros entrecruzados ya que en el polímero **3f**, dicha señal no aparece. En la región de 7-8 ppm se encuentran los protones aromáticos, mientras que cerca de 2 ppm se observa una señal que corresponde a los protones de los grupos metilos. Por otra parte, en los espectros de  $^{19}\text{F}$  RMN se observan las señales correspondientes a los átomos de flúor equivalentes contenidos en los grupos  $-\text{CF}_3$ . Estas señales se localizan en la región de -61 a -66 ppm y son muy similares a los observados para los correspondientes monómeros fluorados.

La Figura 24 muestra el espectro de  $^1\text{H}$  RMN de: (a) el monómero **2a** y (b) el polímero entrecruzado **poli(2a2d/1:200)**. Se puede observar que la señal olefínica del monómero en  $\delta = 6.34$  ppm es reemplazada por nuevas señales en  $\delta = 5.75$  y  $5.58$  ppm, correspondientes a los dobles enlaces *trans* y *cis* del polímero,

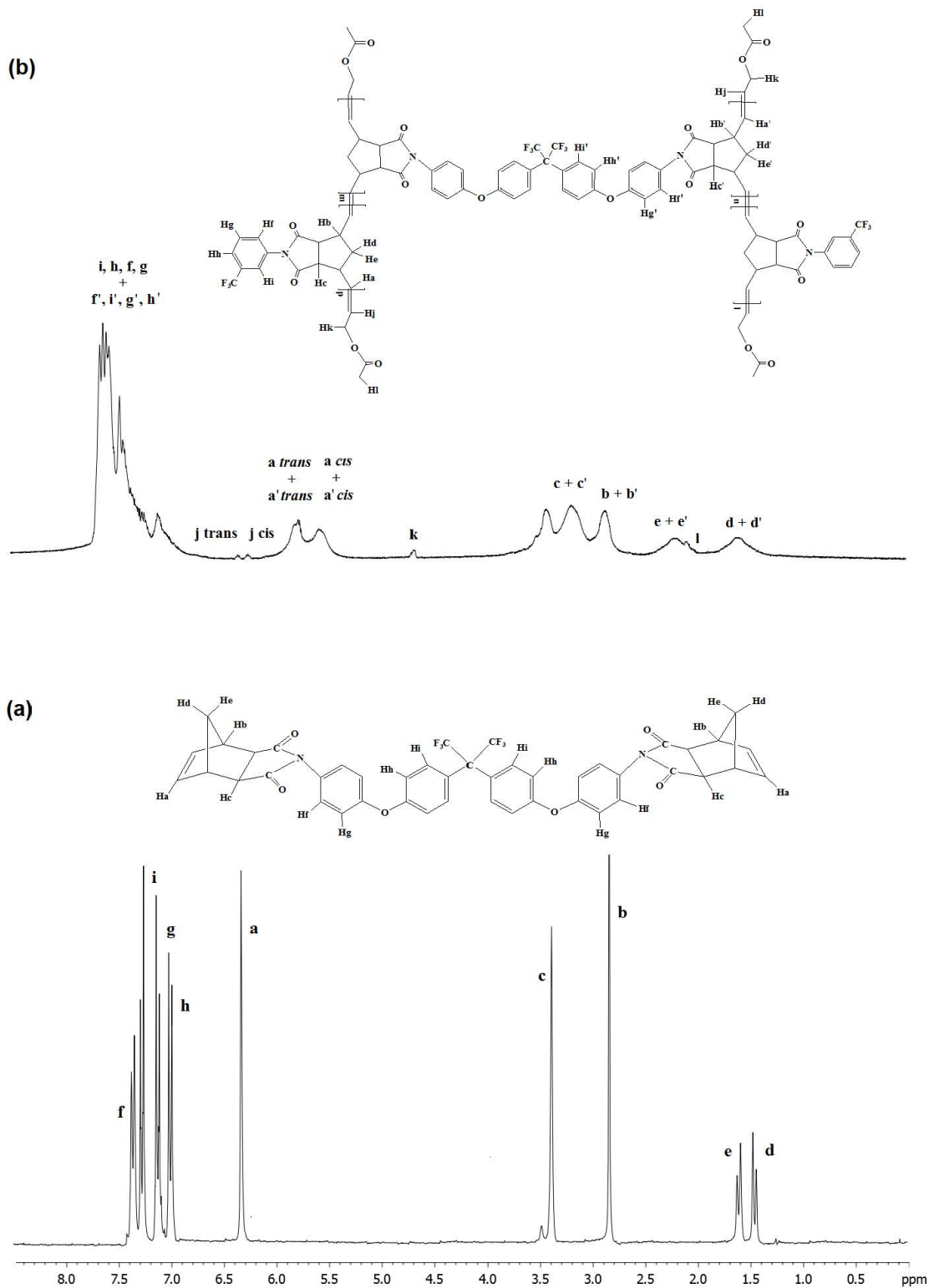
respectivamente. La señal correspondiente a los protones de los dobles enlaces carbono-carbono terminales se observa en 4.57 ppm, mientras que la señal de los grupos metilo está en 2.06 ppm.

La Figura 25 muestra el espectro de  $^1\text{H}$  RMN de: (a) el monómero **2b** y (b) el polímero entrecruzado **poli(2b2d/1:200)**. Se puede observar que la señal olefínica del monómero en  $\delta = 6.34$  ppm es reemplazada por nuevas señales en  $\delta = 5.75$  y 5.57 ppm, correspondientes a los dobles enlaces *trans* y *cis* del polímero, respectivamente. La señal correspondiente a los protones de los dobles enlaces carbono-carbono terminales se observa en 4.56 ppm, mientras que la señal de los grupos metilo está en 2.07 ppm.

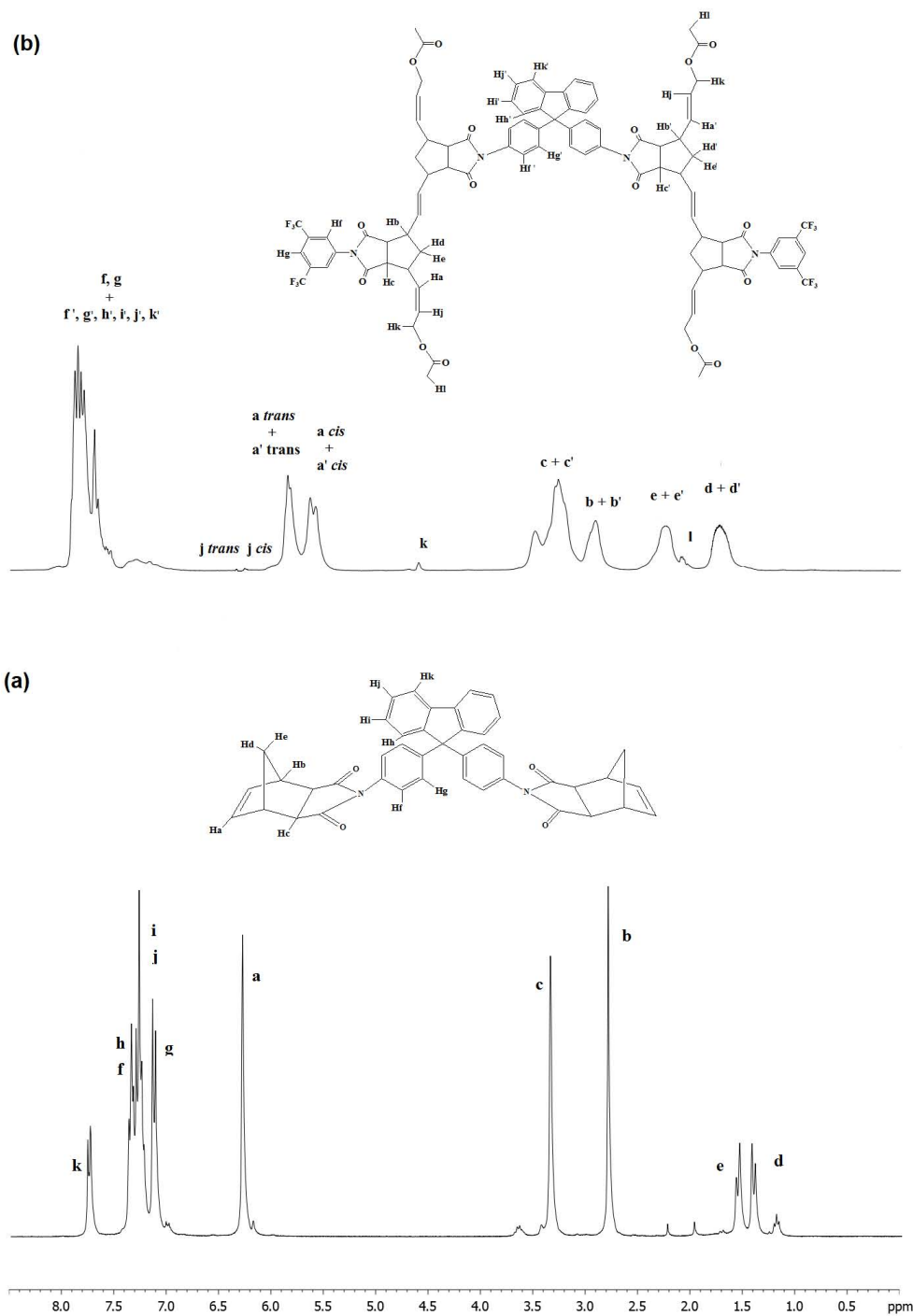
La Figura 26 muestra el espectro de  $^1\text{H}$  RMN de: (a) el monómero **2c** y (b) el polímero entrecruzado **poli(2c2d/1:200)**. Se puede observar que la señal olefínica del monómero en  $\delta = 6.34$  ppm es reemplazada por nuevas señales en  $\delta = 5.82$  y 5.60 ppm, correspondientes a los dobles enlaces *trans* y *cis* del polímero, respectivamente. La señal correspondiente a los protones de los dobles enlaces carbono-carbono terminales se observa en 4.59 ppm, mientras que la señal de los grupos metilo está en 2.09 ppm.



**Figura 24.** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de (a) monómero **2a** y (b) polímero **poly(2a2d/1:200)**.

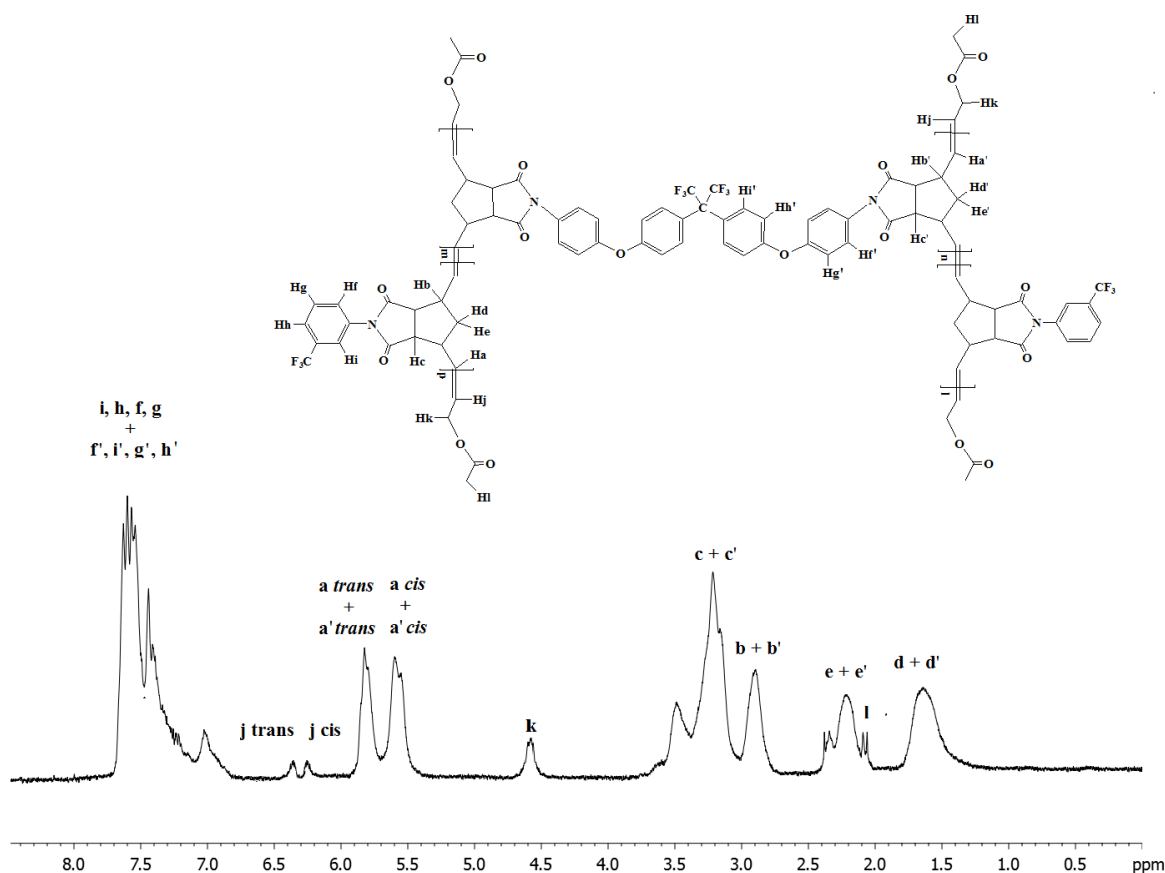


**Figura 25.** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de (a) monómero **2b** y (b) polímero **poly(2b2d/1:200)**.



**Figura 26.** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de (a) monómero **2c** y (b) polímero **poli(2c2d/1:200)**.

La Figura 27 muestra el espectro de  $^1\text{H}$  RMN del polímero entrecruzado **poli(2b2d/10:200)**. Se puede observar que la señal olefínica del monómero en  $\delta=6.34$  ppm es reemplazada por nuevas señales en  $\delta=5.83$  y  $5.60$  ppm, correspondientes a los dobles enlaces *trans* y *cis* del polímero, respectivamente. La señal correspondiente a los protones de los dobles enlaces carbono-carbono terminales se observa en  $4.58$  ppm, mientras que la señal de los grupos metilo está en  $2.09$  ppm.

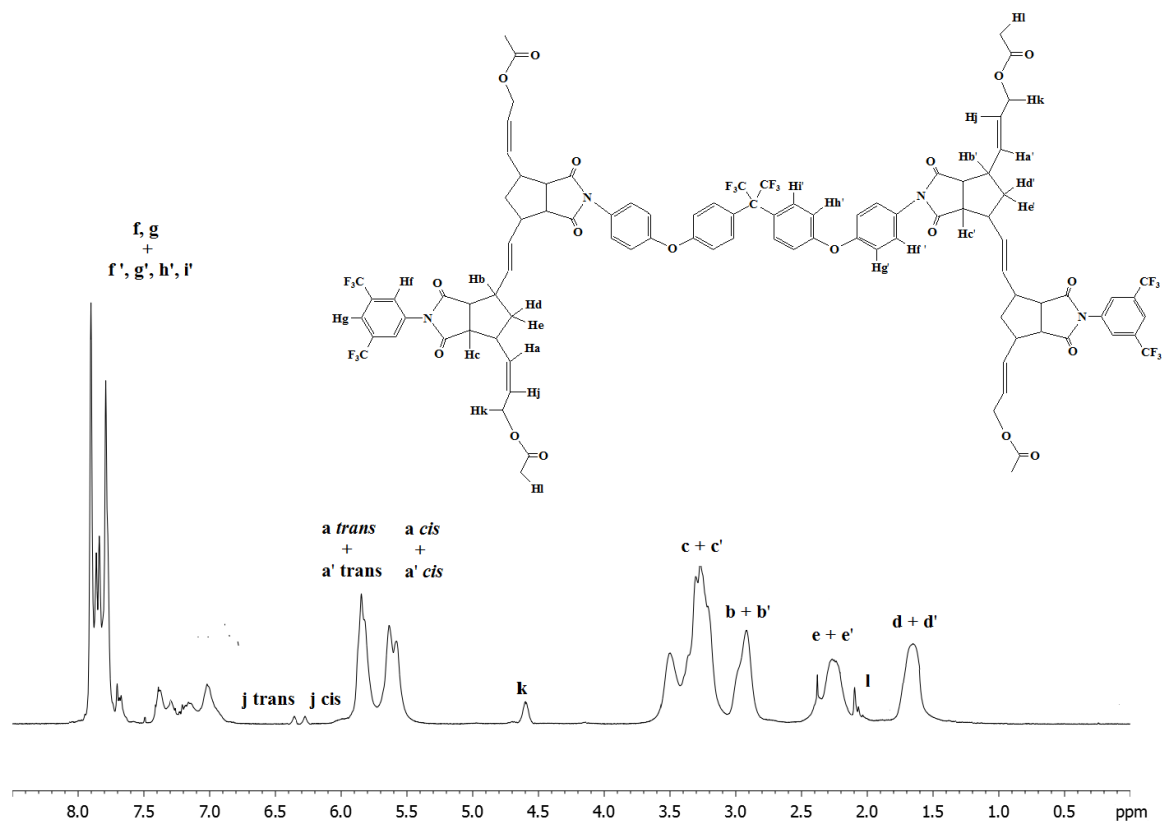


**Figura 27.** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del polímero **poli(2b2d/10:200)**.

La Figura 28 muestra el espectro de  $^1\text{H}$  RMN del polímero entrecruzado **poli(2b2e/10:200)**. Se puede observar que la señal olefínica del monómero en  $\delta=6.34$  ppm es reemplazada por nuevas señales en  $\delta=5.84$  y  $5.63$  ppm,

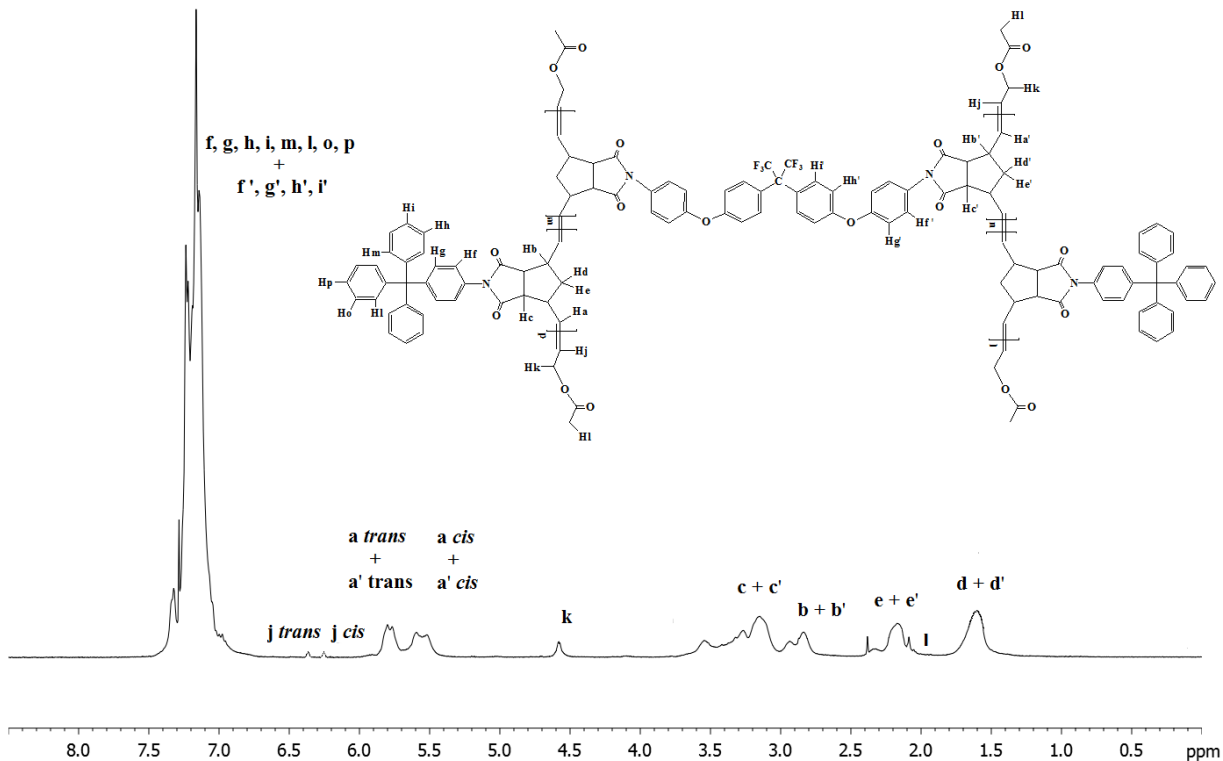


correspondientes a los dobles enlaces *trans* y *cis* del polímero, respectivamente. La señal correspondiente a los protones de los dobles enlaces carbono-carbono terminales se observa en 4.60 ppm, mientras que la señal de los grupos metilo está en 2.09 ppm.



**Figura 28.** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del polímero **poli(2b2e/10:200)**.

La Figura 29 muestra el espectro de  $^1\text{H}$  RMN del polímero **poli(2b2f/10:200)**. Se puede observar que la señal olefinica del monómero en  $\delta = 6.34$  ppm es reemplazada por nuevas señales en  $\delta = 5.80$  y  $5.60$  ppm, correspondientes a los dobles enlaces *trans* y *cis* del polímero, respectivamente. La señal correspondiente a los protones de los dobles enlaces carbono-carbono terminales se observa en 4.60 ppm, mientras que la señal de los grupos metilo está en 2.08 ppm.



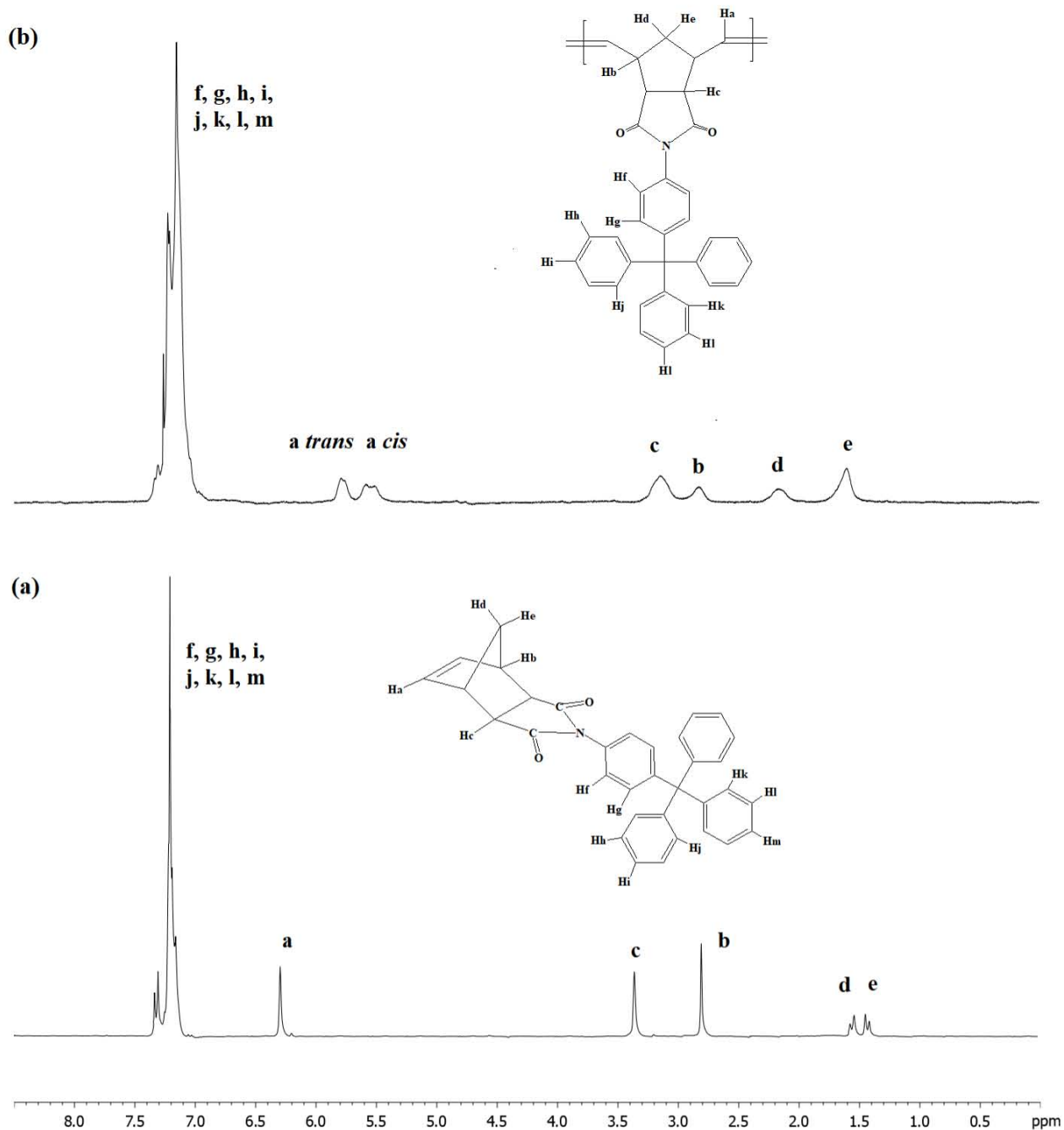
**Figura 29.** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del polímero **poli(2b2f/10:200)**.

Asimismo, el nuevo monómero **2f**, también fue exitosamente polimerizado vía metátesis con apertura de anillo (ROMP) utilizando el catalizador de Grubbs de segunda generación mostrado en la Figura 4, obteniendo el polímero lineal **3f**.

Del mismo modo se comprobó la presencia de los grupos funcionales característicos para el polímero lineal **3f**, dando los siguientes valores: la presencia de los grupos carbonilos ( $\text{C}=\text{O}$ ) alrededor de  $1772\text{ cm}^{-1}$  y  $1704\text{ cm}^{-1}$ . La señal correspondiente a la tensión simétrica del grupo  $\text{C}-\text{H}$  es observada en  $2852\text{ cm}^{-1}$ . La tensión aromática del grupo  $\text{C}=\text{C}-\text{H}$  se encuentra en el rango de  $2926\text{ cm}^{-1}$ . La tensión del grupo  $\text{C}=\text{C}$  y  $\text{C}-\text{N}$  se observan en  $1489\text{ cm}^{-1}$  y  $1367\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

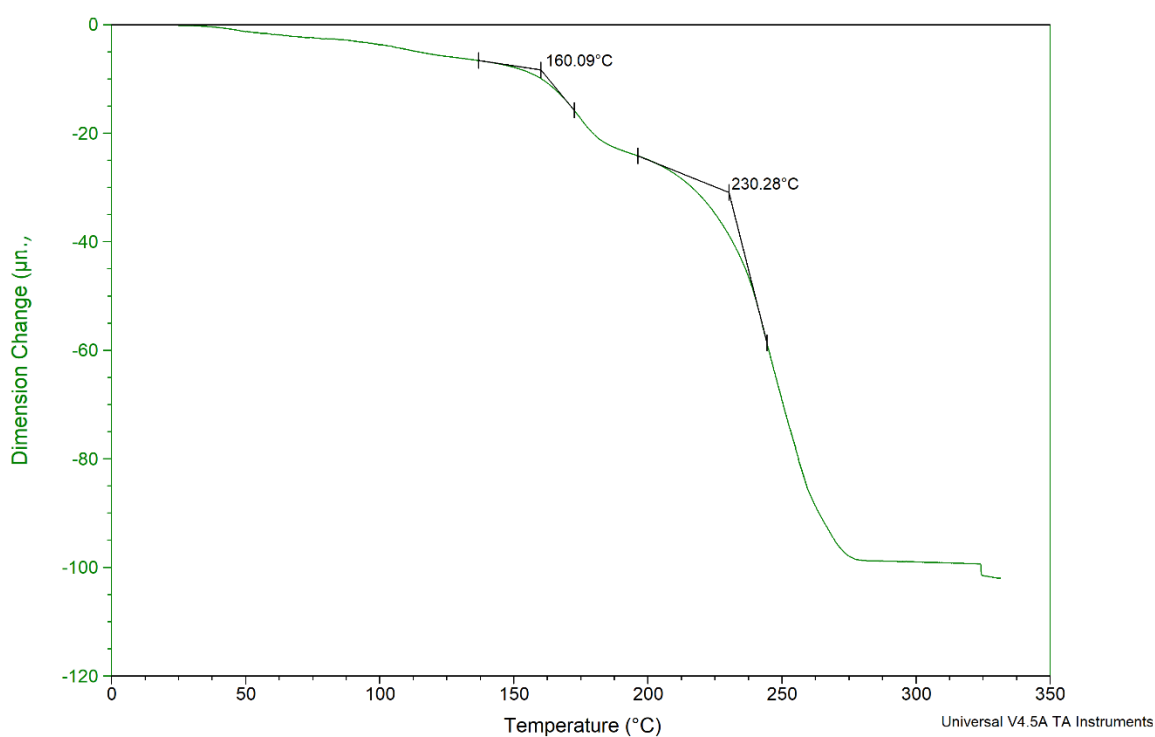
La Figura 30 muestra el espectro de  $^1\text{H}$  RMN de: (a) el monómero **2f** y (b) el polímero **3f**. Se puede observar que la señal olefínica del monómero en  $\delta = 6.29\text{ ppm}$  es reemplazada por nuevas señales en  $\delta = 5.78$  y  $5.59\text{ ppm}$ , correspondientes a los

dobles enlaces *trans* y *cis* del polímero, respectivamente. Las señales correspondientes a los grupos -CH<sub>2</sub>- están en 2.18 y 1.61 ppm.



**Figura 30.** Espectro de <sup>1</sup>H RMN de (a) monómero **2f** y (b) polímero **3f**.

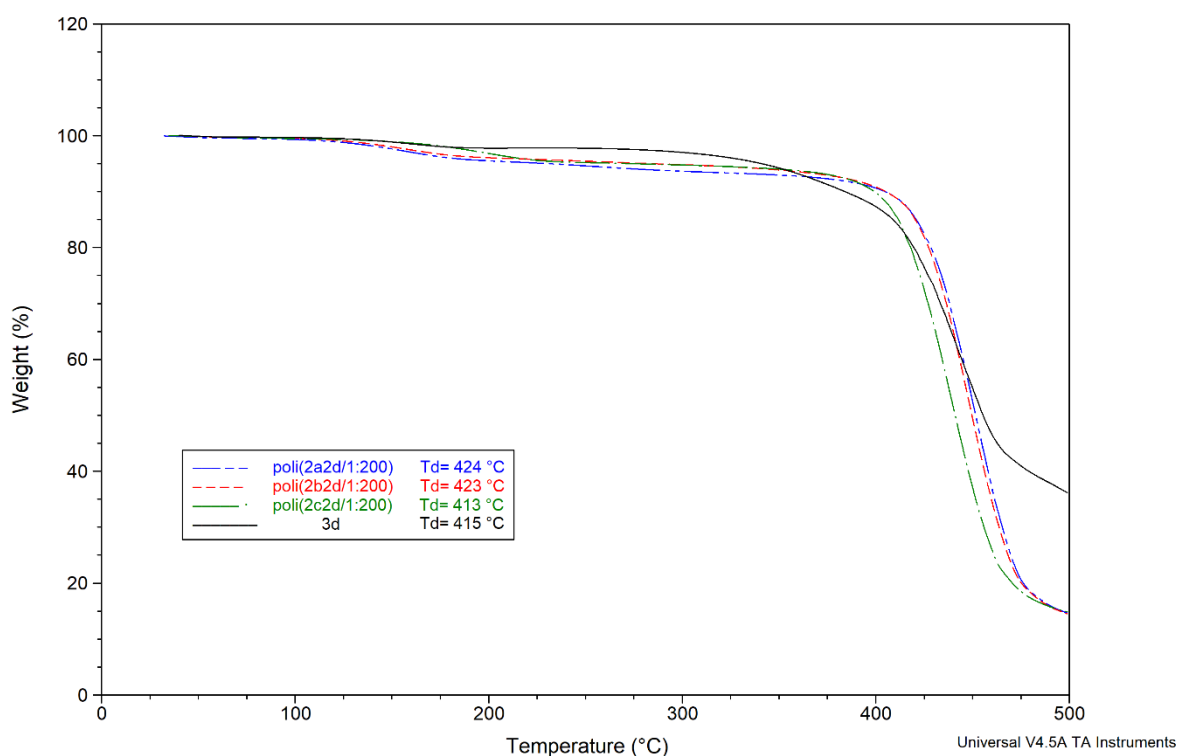
Se realizó el análisis termomecánico (TMA) de los polímeros sintetizados con relación molar de 1:200, se observa que los materiales presentan dos  $T_g$ 's, la primera se encuentra alrededor de 160-168 °C correspondiente a las regiones sin entrecruzamiento químico mientras que la segunda está alrededor de 230-256 °C que se atribuye a las regiones donde hay un incremento en la restricción segmental de las cadenas poliméricas como resultado del entrecruzamiento químico. La Figura 31 muestra una imagen típica de análisis termomecánico para uno de estos copolímeros.



**Figura 31.** TMA del polímero entrecruzado **poli(2b2d/1:200)**.

La estabilidad térmica de los polímeros se estudió a partir del análisis termogravimétrico. Los polímeros entrecruzados sintetizados a partir del monómero **2d** utilizando a los monómeros **2a** y **2b** como agentes de entrecruzamiento con una relación molar 1:200 presentaron una temperatura de descomposición de 424 °C y 423 °C, respectivamente, se observa un incremento en comparación con la  $T_d$  del polímero lineal **3d** (415 °C). Mientras que cuando el monómero **2c** fue utilizado como

agente de entrecruzamiento, el polímero resultante no presentó una variación considerable en la  $T_d$  con respecto a la del polímero lineal **3d**. La Figura 32, muestra la tendencia de la  $T_d$  observada en los polímeros sintetizados, se observa que el valor más alto corresponde al polímero sintetizado a partir del agente de entrecruzamiento **2a**. Para propósitos de comparación también se presenta el termograma del polímero lineal **3d**. Se puede observar a partir de esta figura que las diferencias en el valor de  $T_d$  no son significativas, por lo que la introducción del agente de entrecruzamiento no tiene un efecto considerable en esta propiedad.

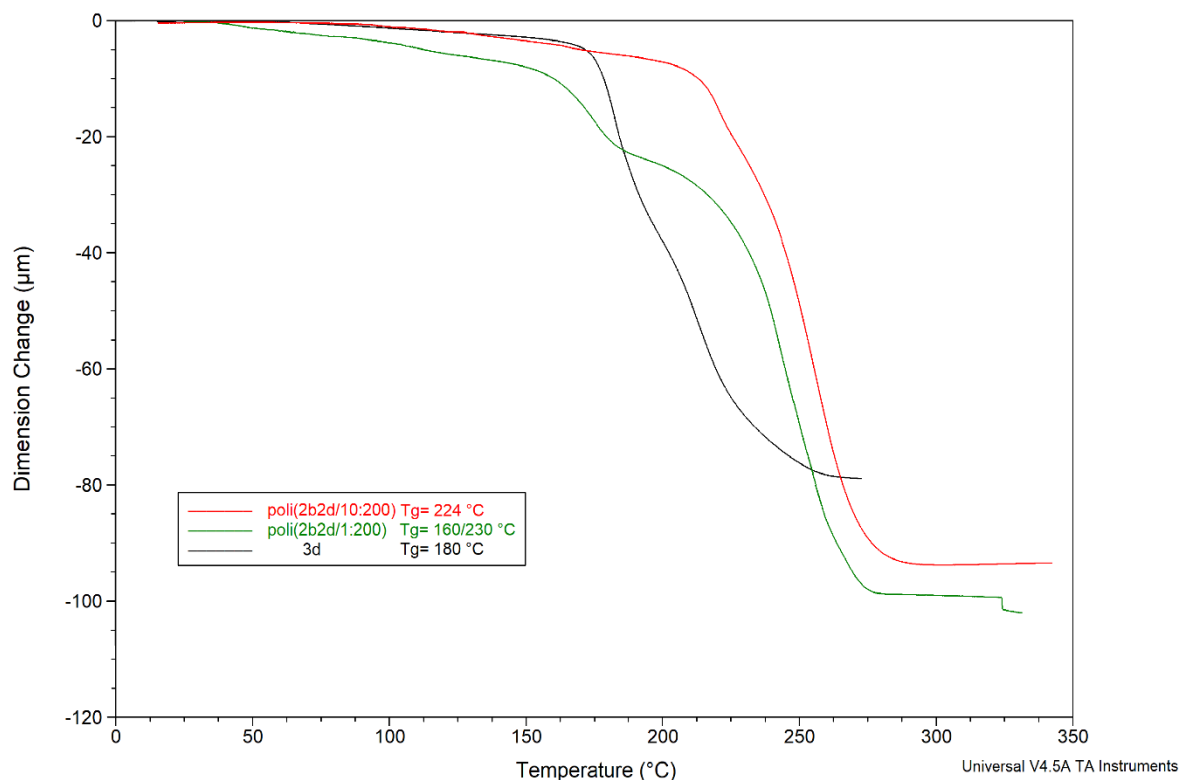


**Figura 32.** TGA de los polímeros entrecruzados con relación molar 1:200 y su correspondiente polímero lineal **3d**.

Los análisis termomecánicos (TMA) de los polímeros sintetizados a partir de los monómeros **2d**, **2e** y **2f**, utilizando en todos ellos al monómero **2b** como agente de entrecruzamiento en una relación molar 10:200 exhiben una sola temperatura de transición vítrea de 224, 180 y 276 °C para los polímeros entrecruzados poli(2b2d/10:200), poli(2b2e/10:200) y poli(2b2f/10:200), respectivamente. El

cambio más significativo lo presentó **poli(2b2d/10:200)** con un aumento de 40 °C, puede ser atribuido a la presencia de más grupos -CF<sub>3</sub>- dentro de la estructura química que disminuye la movilidad segmental de las cadenas poliméricas exhibiendo una  $T_g$  más elevada en comparación con el polímero lineal **3d** (180°C). Mientras que para **poli(2b2e/10:200)** el incremento en el valor de la  $T_g$  (180 °C) fue de 12 °C en comparación con el polímero lineal **3e** (168 °C). Finalmente, para **poli(2b2f/10:200)** el valor fue de 278 °C, incrementó 10 °C en comparación con el polímero lineal **3f** (268 °C).

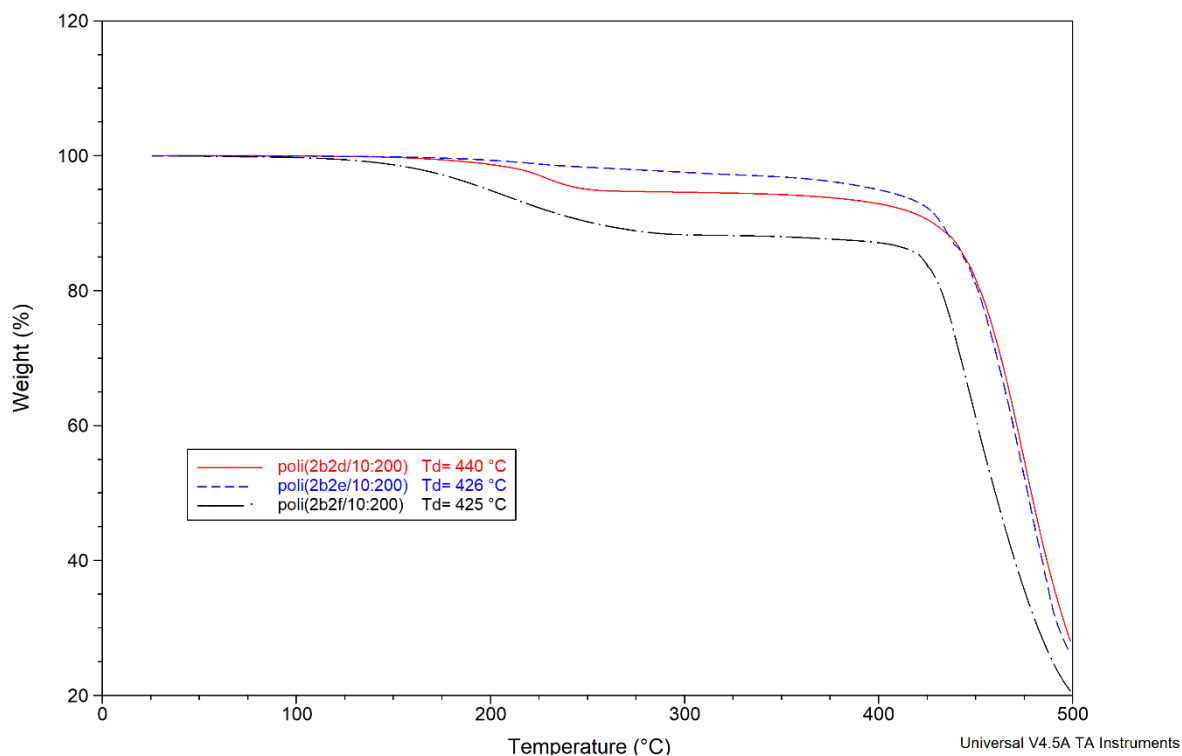
La Figura 33 compara el valor de la  $T_g$  del polímero lineal **3d** y los polímeros entrecruzados **poli(2b2d/1:200)** y **poli(2b2d/10:200)**. Se observa que el polímero con la menor cantidad de agente de entrecruzamiento exhibe dos  $T_g$ 's mientras que el polímero con más grado de entrecruzamiento solo muestra una  $T_g$ .



**Figura 33.** TMA de los polímeros entrecruzados **poli(2b2d/1:200)** y **poli(2b2d/10:200)** y su correspondiente polímero lineal **3d**.

El análisis termogravimétrico (TGA) muestra los valores de la  $T_d$  para **poli(2b2d/10:200)**, **poli(2b2e/10:200)** y **poli(2b2f/10:200)**, en 440 °C, 426 °C y 425 °C, respectivamente. Se observa que el valor de la  $T_d$  para el polímero entrecruzado **poli(2b2d/10:200)** es más alto, comparándolo con el polímero lineal **3d** (415 °C), con un incremento de 25 °C. Mientras que para **poli(2b2e/10:200)** el incremento es de 30 °C, respecto al polímero lineal **3e** (393 °C). Por otro lado, el valor de la  $T_d$  para el polímero entrecruzado **poli(2b2f/10:200)** disminuye 23 °C en comparación al polímero lineal **3f**. Este comportamiento es explicado por las características que presentan los polímeros que contienen enlaces aromáticos de carbono en la cadena principal [88]: La estabilidad térmica aumenta con el número relativo de grupos aromáticos en la cadena principal por unidad de repetición de la cadena del polímero y la pirólisis tiende a comenzar con la escisión de los enlaces más débiles en los grupos puente entre los anillos aromáticos. Lo anterior indica que el polímero **3f** tiene una excelente estabilidad térmica por la presencia de los anillos aromáticos en la unidad repetitiva pertenecientes al grupo tritil, mientras que en el polímero **poli(2b2f/10:200)** la presencia de los enlaces éter de la estructura química en el agente de entrecruzamiento **2b**, disminuyen su estabilidad térmica.

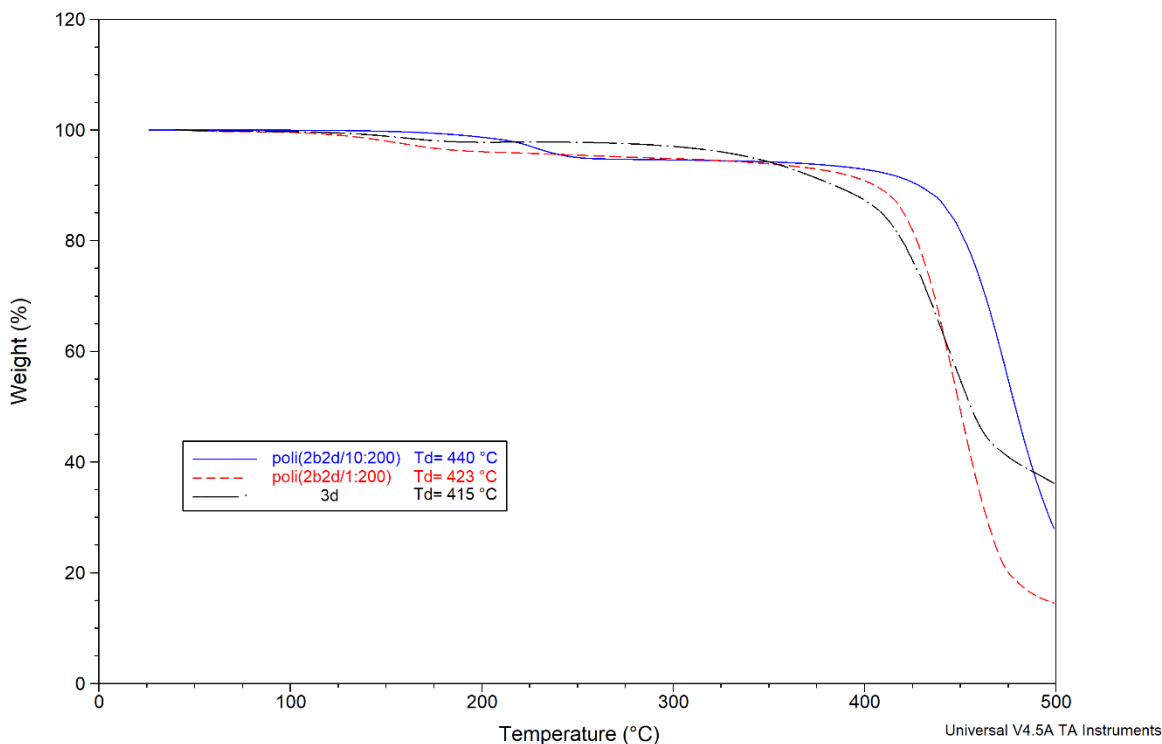
En la Figura 34 se muestran las temperaturas de descomposición de los 3 polímeros entrecruzados. Los materiales poliméricos altamente aromáticos tienden a empaquetarse muy bien, generando una rigidez estructural que se manifiesta en una temperatura de descomposición más elevada. Por el contrario, si estos materiales pierden esa rigidez estructural como resultado de la incorporación de moléculas voluminosas que generen mayor *FFV*, la temperatura de descomposición disminuye. Este comportamiento ha sido observado en otras investigaciones.



**Figura 34.** TGA de los polímeros entrecruzados **poli(2b2d/10:200)**, **poli(2b2e/10:200)** y **poli(2b2f/10:200)**, respectivamente.

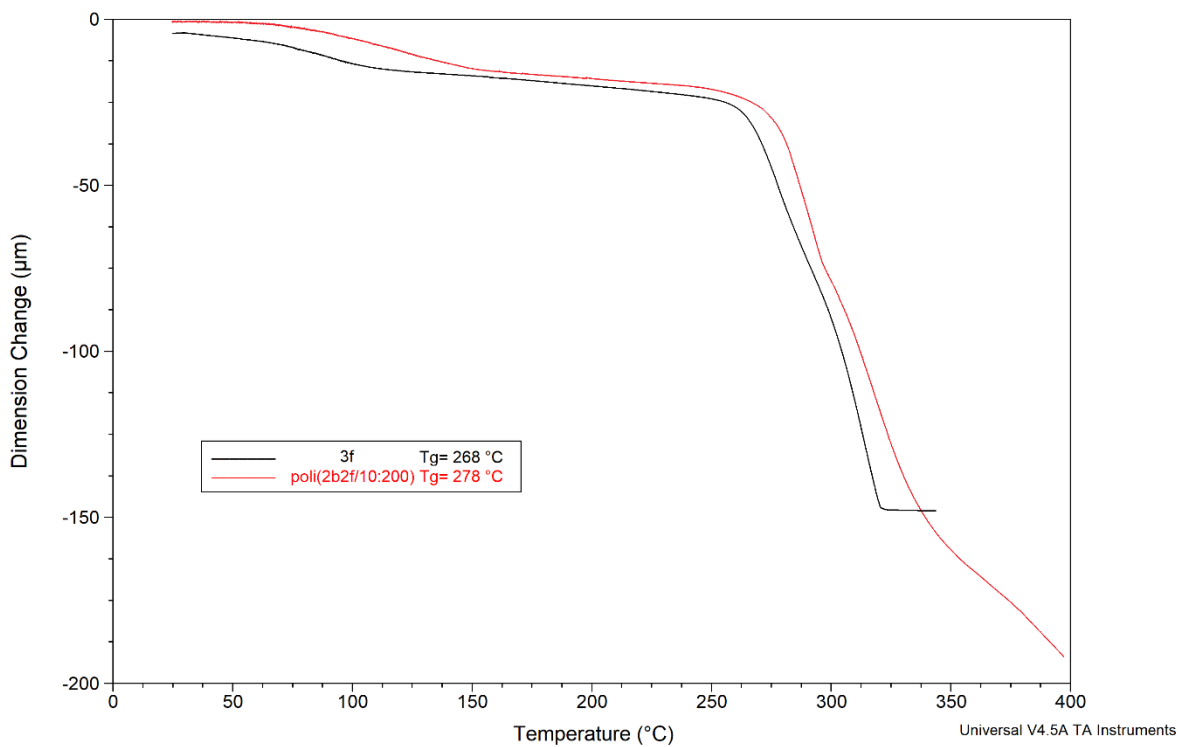
En la Figura 35 se compara la  $T_d$  del polímero lineal **3d** con los polímeros entrecruzados **poli(2b2d/1:200)** y **poli(2b2d/10:200)**, con valores de 415 °C, 423 °C y 440 °C, respectivamente. Se observa que conforme aumenta el grado de entrecruzamiento el valor de la temperatura de descomposición también se incrementa.





**Figura 35.** TGA de los polímeros entrecruzados **poli(2b2d/1:200)** y **poli(2b2d/10:200)** así como de su correspondiente polímero lineal **3d**, respectivamente.

Por otro lado, en el análisis termomecánico (TMA) efectuado en el polímero lineal **3f**, se observa una sola temperatura de transición vítrea  $T_g$  alrededor de 268 °C, la cual es inferior en comparación con la exhibida por su polímero entrecruzado **poli(2b2f/10:200)** ( $T_g = 278$  °C). Lo anterior se atribuye no solo a la presencia de los anillos aromáticos del grupo tritil sino también a los grupos  $-CF_3$ - los cuales en conjunto restringen la movilidad segmental de las cadenas poliméricas. En la Figura 36 se presenta el análisis termomecánico del polímero entrecruzado **poli(2b2f/10:200)** y del polímero lineal **3f**.



**Figura 36.** TMA del polímero entrecruzado **poli(2b2f/10:200)** y su correspondiente polímero lineal **3f**.

Finalmente, se determinó la temperatura de descomposición  $T_d$  del polímero lineal **3f**, se puede observar que es un material con una alta estabilidad térmica dando un valor de  $T_d$  de 448 °C, mayor en comparación con el copolímero **poli(2b2f/10:200)**, que presentó una  $T_d$  igual a 425 °C.

Se realizaron mediciones de esfuerzo-deformación bajo tensión para las películas de los nuevos polímeros entrecruzados con relación molar 1:200, **poli(2a2d/1:200)**, **poli(2b2d/1:200)** y **poli(2c2d/1:200)**. Los resultados indicaron que **poli(2c2d/1:200)** exhibe la mayor resistencia a la tensión (58.7 Mpa) y módulo de Young (2469 Mpa). Por otro lado, **poli(2b2d/1:200)** mostró las propiedades mecánicas más bajas con una resistencia a la tensión de 45 Mpa y un módulo de Young de 1614 Mpa. Los valores intermedios los presenta **Poli(2a2d/1:200)** ( $\sigma=55.6$  Mpa y  $E=1918$  Mpa).

Los resultados indicaron que la introducción del agente de entrecruzamiento **2c** tiene un efecto mucho más favorable en comparación con la introducción de los agentes de entrecruzamiento **2a** y **2b**. Lo anterior puede ser atribuido a la estructura de los anillos aromáticos que componen a **2c**, lo que provoca una mayor restricción del movimiento de las cadenas poliméricas. Las propiedades mecánicas más bajas de **poli(2b2d/1:200)**, pueden atribuirse a la longitud del agente de entrecruzamiento **2b**, además de la presencia de enlaces éter en su estructura, lo que le proporcionan mayor flexibilidad en el punto de entrecruzamiento químico.

En la Tabla 4 se muestran los valores de las propiedades térmicas y mecánicas de todos los polímeros entrecruzados sintetizados, así como la distancia de separación promedio entre cadenas poliméricas determinada por rayos X. Además, también se llevaron a cabo las mediciones para el polímero lineal **3f** que en comparación con los otros polímeros lineales exhibe propiedades mecánicas más bajas. Los valores de los polímeros lineales **3d** y **3e** fueron tomados de la literatura [49, 83]. No se lograron hacer ensayos mecánicos para las membranas 10:200 debido a su elevada rigidez.

La difracción de Rayos X indica que los polímeros no presentan algún grado de cristalinidad y esta técnica ha sido utilizada eficazmente en diversas investigaciones para estimar el valor promedio de la distancia de separación entre cadenas de materiales poliméricos amorfos mediante la aplicación de la ley de Bragg,  $n\lambda=2d\sin\theta$  [89]. La Figura 37 muestra el difractograma de Rayos X del polímero lineal **3d**. Este patrón de difracción típico de un material amorfo muestra un máximo de intensidad de  $21.6^\circ$  en la escala  $2\theta$  a partir del cual se estimó una distancia de separación promedio entre cadenas poliméricas,  $d$ , con valor de  $3.97 \text{ \AA}$  (Tabla 4, Entrada 7). Al comparar la distancia entre cadenas con los valores que reflejan los difractogramas de **poli(2a2d/1:200)**, **poli(2b2d/1:200)** y **poli(2c2d/1:200)** (Figuras 38-40), el tamaño de los agentes de entrecruzamiento se ve reflejado en una mayor distancia promedio de separación entre las cadenas poliméricas del polímero resultante. En este sentido, los polímeros entrecruzados **poli(2b2d/1:200)** (Entrada 2) y **poli(2c2d/1:200)** (Entrada 3) que poseen los agentes de entrecruzamiento químico más voluminosos, es decir a los monómeros **2b** y **2c**, respectivamente, presentan las mayores distancias promedio de separación entre cadenas poliméricas.

Como se observa en la Tabla 4, la distancia de separación entre cadenas poliméricas tiene un valor más alto para **poli(2b2d/10:200)** de  $5.34 \text{ \AA}$  (Entrada 4), en comparación a **poli(2b2d/1:200)** con un valor de  $4.91 \text{ \AA}$  (Entrada 2), lo que indica que al aumentar la concentración del agente de entrecruzamiento también aumentó la distancia de separación entre cadenas poliméricas. En cualquier caso, una mayor separación entre cadenas poliméricas conduce a un mayor volumen libre del polímero, por lo tanto, hay una mayor disponibilidad de la membrana para el transporte de gases.

Finalmente, podemos observar también en la Tabla 4 la distancia de separación entre cadenas poliméricas para el polímero lineal **3f**,  $4.58 \text{ \AA}$  (Entrada 9), la cual se ve incrementada cuando se utiliza al monómero **2b** como agente de

entrecruzamiento para el polímero **poli(2b2f/10:200)** con un valor de 4.64 Å (Entrada 9).

**Tabla 4.** Propiedades térmicas y mecánicas de los polímeros entrecruzados y polímeros lineales.

<b>Entrada</b>	<b>Polímero</b>	$T_g^1$ (°C)	$T_d^2$ (°C)	$\sigma^3$ (MPa)	$E^4$ (MPa)	$d_{intercadena}^5$ (Å)
1	<b>2a2d /1:200</b>	168/238	424	55.6	1918	4.34
2	<b>2b2d /1:200</b>	160/230	423	45.0	1614	4.91
3	<b>2c2d/ 1:200</b>	163/256	413	58.7	2469	4.95
4	<b>2b2d/ 10:200</b>	224	440	-	-	5.34
5	<b>2b2e /10:200</b>	180	426	-	-	4.36
6	<b>2b2f /10:200</b>	278	425	-	-	4.64
7	<b>3d<sup>6</sup></b>	180	415	35.5	1265	3.97
8	<b>3e<sup>6</sup></b>	168	393	59	1400	4.46
9	<b>3f</b>	268	448	26	1004	4.58

<sup>1</sup>Temperatura de transición vítrea determinada por TMA.

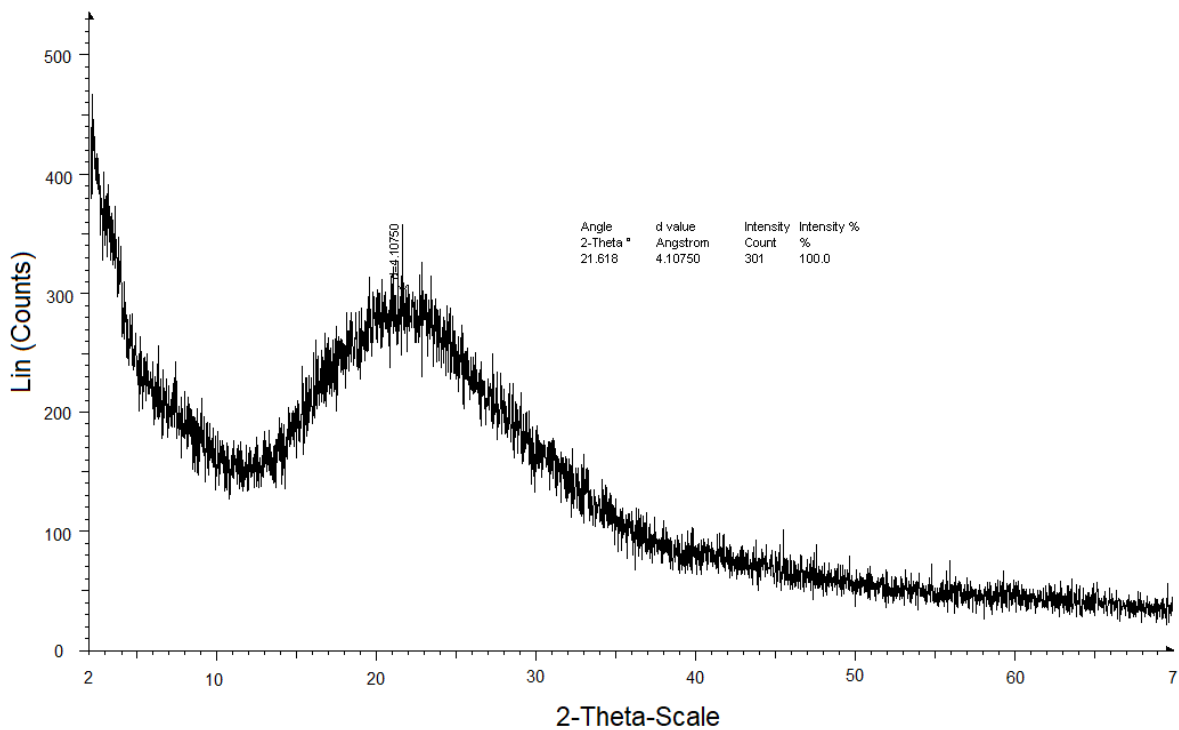
<sup>2</sup>Temperatura de descomposición determinada por TGA.

<sup>3</sup>Resistencia a la tensión obtenida por ensayos mecánicos de esfuerzo-deformación.

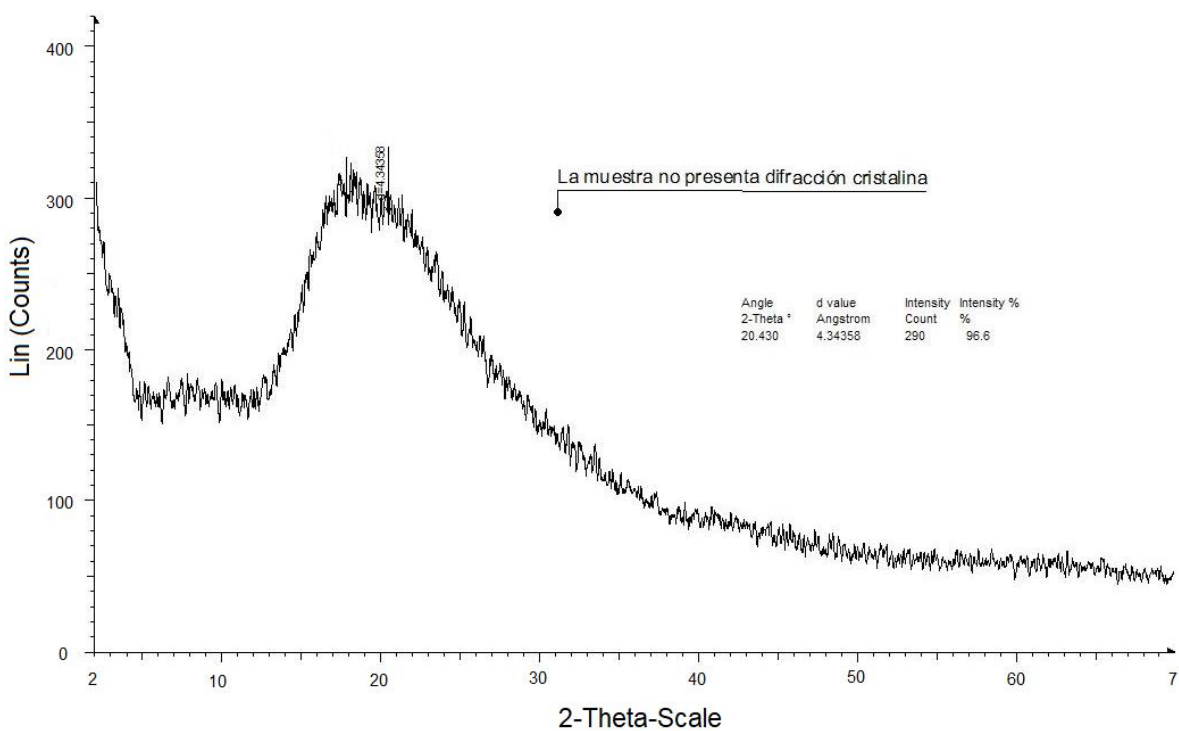
<sup>4</sup>Módulo de Young obtenido por ensayos mecánicos de esfuerzo-deformación.

<sup>5</sup>Distancia de separación promedio entre cadenas poliméricas determinada por rayos x.

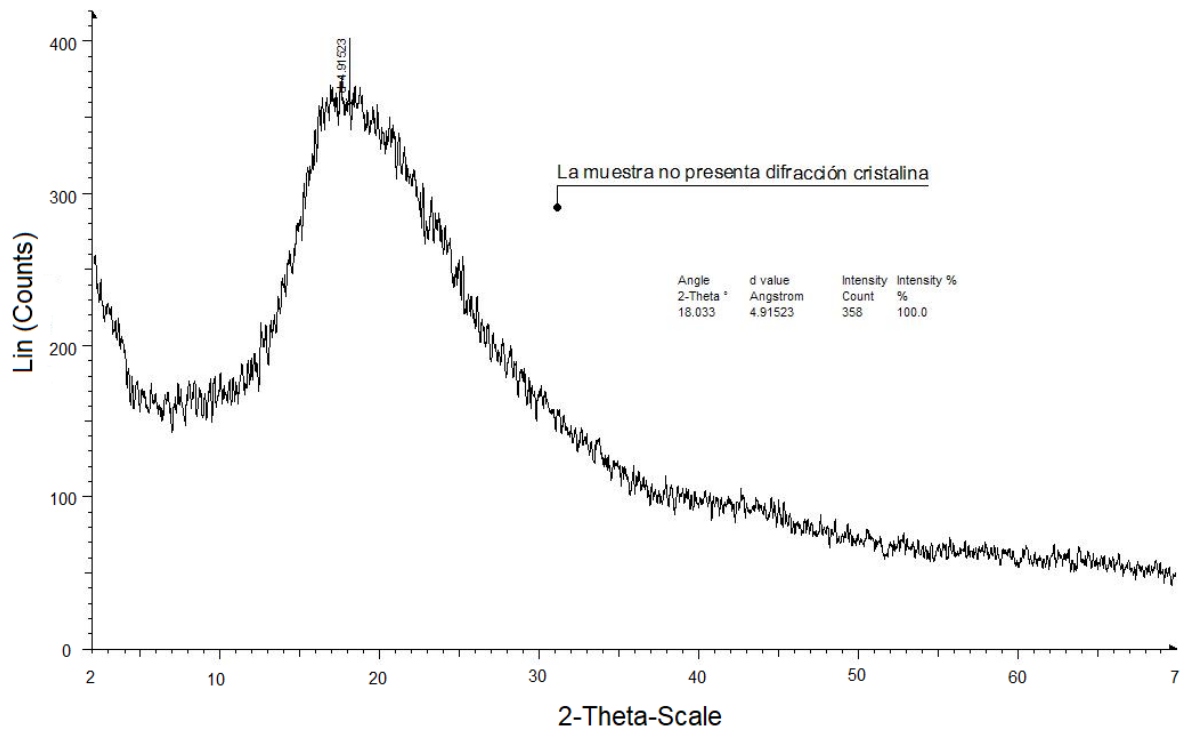
<sup>6</sup>Datos tomados de las referencias [49, 83].



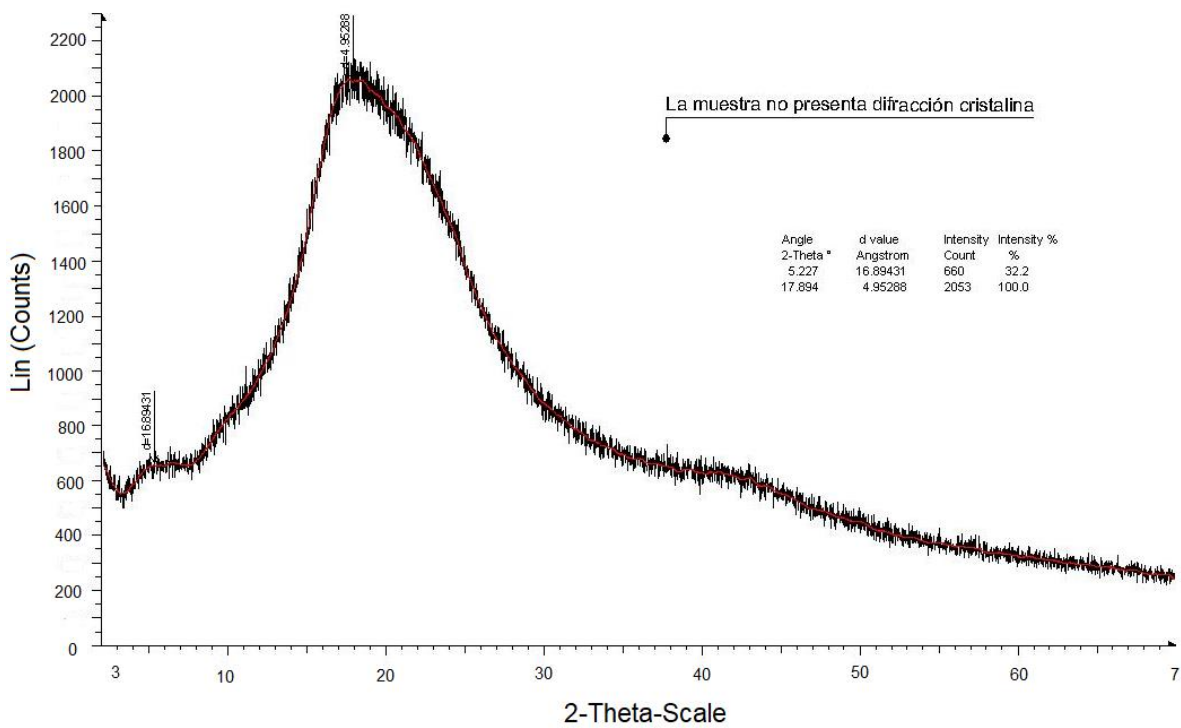
**Figura 37.** Patrón de difracción de Rayos X del polímero lineal **3d**.



**Figura 38.** Patrón de difracción de Rayos X del polímero entrecruzado **poli(2a2d/1:200)**.



**Figura 39.** Patrón de difracción de Rayos X del polímero entrecruzado **poli(2b2d/1:200)**.



**Figura 40.** Patrón de difracción de Rayos X del polímero entrecruzado **poli(2c2d/1:200)**.

Las densidades de los nuevos materiales poliméricos son presentadas en la Tabla 5. Estos valores se determinaron a una temperatura de 25 °C en una balanza Sartorius con kit de densidad utilizando como medio etanol. Para los polímeros entrecruzados **poli(2a2d/1:200)**, **poli(2b2d/1:200)** y **poli(2c2d/1:200)** (Entradas 1-3), se observan valores más bajos en las densidades en comparación con la densidad del polímero lineal **3d** (Entrada 7) indicando que la introducción de los agentes de entrecruzamiento, incluso en pequeñas cantidades, genera una restricción en el empaquetamiento de las cadenas poliméricas de las macromoléculas entrecruzadas resultando en una menor densidad del material.

Al comparar los valores de las densidades obtenidos para los polímeros entrecruzados **poli(2b2d/1:200)** y **poli(2b2d/10:200)** (Entradas 2 y 4), con el valor de la densidad del polímero lineal **3d** (Entrada 7) se observa que a medida que se incrementa la cantidad de agente de entrecruzamiento, 10 veces más, la densidad del polímero resultante disminuye en comparación con la densidad del polímero lineal. En este sentido, también, se observa que el valor de la densidad para el polímero entrecruzado **poli(2b2f/10:200)** (Entrada 6) es más bajo en comparación con el valor de la densidad del polímero lineal **3f** (Entrada 9). Finalmente, el valor de la densidad del polímero entrecruzado **poli(2b2e/10:200)** (Entrada 5) no presenta un cambio significativo en comparación con la densidad del polímero lineal **3e** (Entrada 8) sin embargo el polímero entrecruzado si presenta una disminución en la fracción del volumen libre (*FFV* por sus siglas en inglés) la cual puede ser atribuida a la existencia de una mayor cantidad de átomos voluminosos de flúor por unidad de volumen proveniente del grupo hexafluoropropoxi del agente de entrecruzamiento. Un estudio más detallado involucrando la técnica PALS (Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy) es necesario para clarificar este resultado aparentemente anómalo.

Adicionalmente para propósitos de comparación con el polímero lineal **3f** (Entrada 9) se presenta la información del polímero lineal poli(N-fenil-norbornen-5,6-dicarboximida) (**PPNDI**, Entrada 10), el cual tiene como grupo colgante a un solo anillo aromático. Se puede observar que el polímero **3f** exhibe una densidad mayor que la del polímero **PPNDI** lo cual a su vez se ve reflejado en una menor *FFV* para



el polímero **3f**. Lo anterior se atribuye a la presencia del grupo colgante del polímero **3f**, el cual está constituido por anillos aromáticos que se empaquetan de manera más eficiente en comparación con un solo anillo aromático que contiene el polímero **PPNDI**. Como resultado de las diferentes eficiencias de empaquetamiento de los grupos aromáticos colgantes en ambos materiales poliméricos, la *FFV* del polímero **3f** es apenas la mitad del valor de la *FFV* del polímero **PPNDI**.

La disminución, en general del valor de la densidad para las membranas se ve reflejado en un aumento de la fracción del volumen libre, *FFV*. Esta última fue calculada por el método de contribución de grupos de Bondi y para los polímeros entrecruzados se utilizó adicionalmente el procedimiento reportado en la literatura [85, 86]. Los valores de los polímeros **3d**, **3e** y **PPNDI** fueron tomados de la literatura [49, 83].

**Tabla 5.** Densidades y Fracción de Volumen Libre de los polímeros.

<b>Entrada</b>	<b>Polímero</b>	<b><math>\rho</math></b> (g/cm <sup>3</sup> )	<b>FFV</b>
1	<b>2a2d /1:200</b>	1.372	0.153
2	<b>2b2d /1:200</b>	1.363	0.159
3	<b>2c2d/ 1:200</b>	1.355	0.162
4	<b>2b2d/ 10:200</b>	1.352	0.163
5	<b>2b2e /10:200</b>	1.418	0.187
6	<b>2b2f /10:200</b>	1.233	0.122
7	<b>3d<sup>1</sup></b>	1.432	0.116
8	<b>3e<sup>2</sup></b>	1.414	0.199
9	<b>3f</b>	1.257	0.09
10	<b>PPNDI<sup>1</sup></b>	1.170	0.180

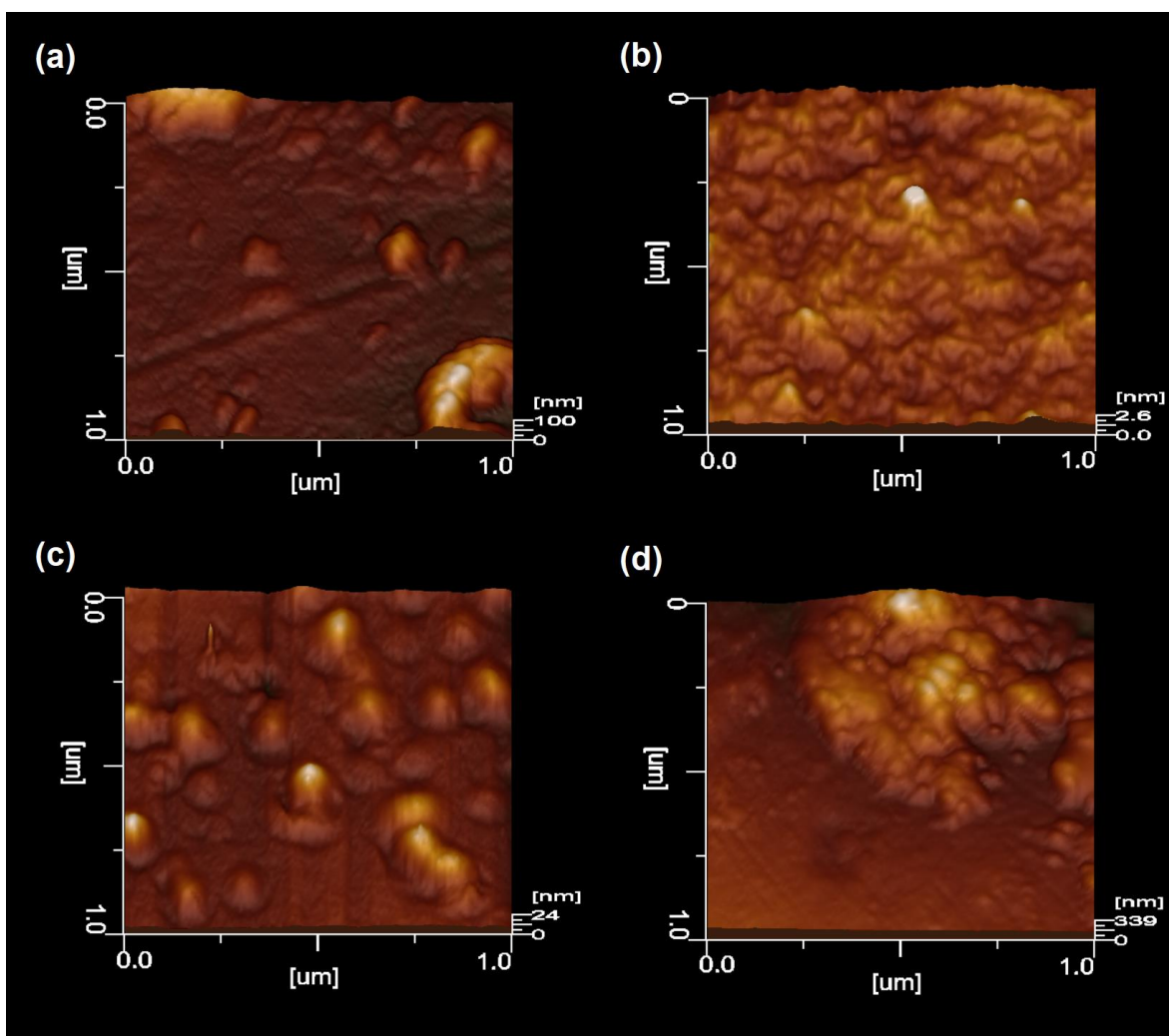
<sup>1</sup>Los datos fueron tomados de la referencia [83].

<sup>2</sup>Los datos fueron tomados de la referencia [49].

En la Figura 41, se observan las morfologías superficiales en tres dimensiones obtenidas por AFM en modo intermitente de (a) polímero lineal **3d**, (b) polímero entrecruzado **poli(2a2d/1:200)**, (c) polímero entrecruzado **poli(2b2d/1:200)** y (d) polímero entrecruzado **poli(2c2d/1:200)**. En (a) el polímero lineal **3d**, mostró una morfología superficial lisa y uniforme que sugiere una buena flexibilidad de la cadena principal y de los sustituyentes laterales lo que conduce a una mayor capacidad de empaquetamiento de las cadenas poliméricas. En contraste, en (b) la introducción del agente de entrecruzamiento más pequeño **2a** con los sustituyentes nitrogenados en la posición *meta*, con respecto a sí mismos, reduce considerablemente la capacidad de rotación del anillo aromático en el agente de entrecruzamiento incrementando fuertemente la rigidez estructural del polímero y dando como resultado una morfología superficial altamente perturbada que podría atribuirse a una distorsión del empaquetamiento de las cadenas poliméricas generada por el tamaño y simetría del agente de entrecruzamiento **2a**.

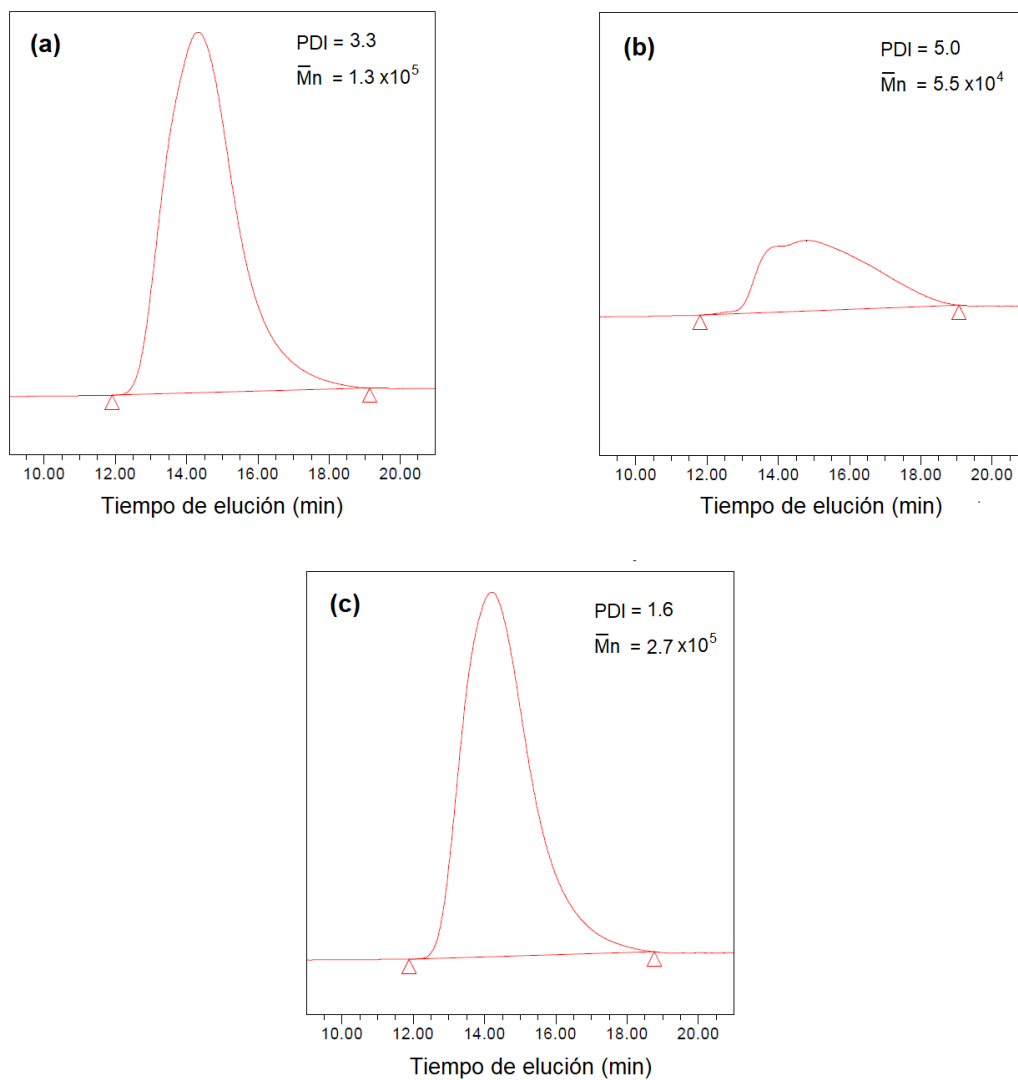
Por otra parte, en (c) se observa una morfología caracterizada por numerosas protuberancias dispersas homogéneamente e interconectadas con superficies lisas que se pueden atribuir a una movilidad menos restringidas de las cadenas poliméricas en las regiones donde está presente el agente de entrecruzamiento **2b** (en comparación con la restricción de la movilidad que genera la introducción de los otros agentes de entrecruzamiento). Este agente exhibe, por sí mismo, la mayor flexibilidad de todos los agentes de entrecruzamiento sintetizados en este estudio debido a que presenta enlaces éter que favorecen rotación de los anillos aromáticos presentes en su estructura química. Lo anterior conduce a una arquitectura polimérica menos rígida que favorece en unas regiones la relajación de agregados ricos en átomos de flúor (protuberancias) provenientes de los grupos trifluorometil y hexafluoropropoxi, respectivamente. Finalmente, en (d) se observa una morfología superficial caracterizada por grandes conglomerados que pueden ser atribuidos a una mayor presencia del agente de entrecruzamiento **2c** en esas regiones. Este agente tiene al grupo fluoreno en su estructura química el cual puede estar orientado en un plano perpendicular al plano que forma la norbornen dicarboximida en el monómero **2c**. Lo anterior favorecería a una distorsión mucho más eficiente del

empaquetamiento de las cadenas poliméricas y al mismo tiempo a un mayor empaquetamiento de los anillos aromáticos de grupos fluorenos adyacentes que darían origen a los conglomerados que se observan en la Figura 41 (d). Como resultado, el polímero entrecruzado **poli(2c2d/1:200)** exhibe la densidad más baja y la *FFV* más alta de todos los materiales entrecruzados con relación molar 1:200.



**Figura 41.** Micrograffías de AFM en 3-D (a) polímero lineal **3d**, (b) polímero entrecruzado **poli(2a2d/1:200)**, (c) polímero entrecruzado **poli(2b2d/1:200)** y (d) polímero entrecruzado **poli(2c2d/1:200)**, respectivamente.

Todas las polimerizaciones fueron efectuadas utilizando el catalizador de Grubbs de segunda generación con base en rutenio. Para el polímero **poli(2b2d/1:200)** se utilizó una relación molar de 1 a 200 de los monómeros **2b** y **2d**, respectivamente, a su vez la suma de las moles de **2b** y **2d** guarda una relación molar de 500 a 1 con respecto a las moles del ATC, finalmente la suma total de las moles de **2b**, **2d** y el ATC tiene una relación molar monómeros/catalizador de 1000. Similarmente, para el polímero **poli(2b2d/10:200)** se utilizó una relación molar de 10 a 200 de los monómeros **2b** y **2d**, respectivamente, a su vez la suma de las moles de **2b** y **2d** guarda una relación molar de 60 a 1 con el ATC, finalmente la suma total de los moles de **2b**, **2d** y el ATC tiene una relación molar monómeros/catalizador de 1000. Finalmente, el polímero lineal **3f** guarda una relación monómeros/catalizador de 1000. En la Figura 42, se muestran el peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) y las curvas de distribución de peso molecular promedio ( $M_w/M_n$ ) obtenidas por GPC para los polímeros entrecruzados **poli(2b2b/1:200)** y **poli(2b2b/10:200)**.  $M_w/M_n$  más amplio y un  $M_n$  con un orden de magnitud inferior ( $M_w/M_n=5.0$  y  $M_n=5.5 \times 10^4$  g/mol) en comparación con su polímero análogo con menor grado de entrecruzamiento. Lo anterior es atribuido a que al aumentar la cantidad de agente de entrecruzamiento **2b** también es necesario incrementar la cantidad de ATC para no afectar la solubilidad del polímero resultante lo cual conduce a la formación de cadenas poliméricas más cortas provocando que el peso molecular disminuya y que la distribución de peso molecular aumente. Finalmente, la polimerización del monómero **2f**, utilizando una relación monómero/catalizador de 1000 y en ausencia de agente de entrecruzamiento y ATC, condujo a la obtención del polímero lineal **3f** con un alto rendimiento (99%), un elevado peso molecular ( $2.7 \times 10^5$  g/mol) y una  $M_w/M_n$  cercana a la unidad (1.6) (Figura 42), los cuales son considerados resultados típicos en las polimerizaciones de olefinas bicíclicas vía ROMP [83]. Cabe mencionar que los pesos moleculares obtenidos tanto para los polímeros entrecruzados como para el polímero lineal concuerdan con los pesos moleculares teóricos.

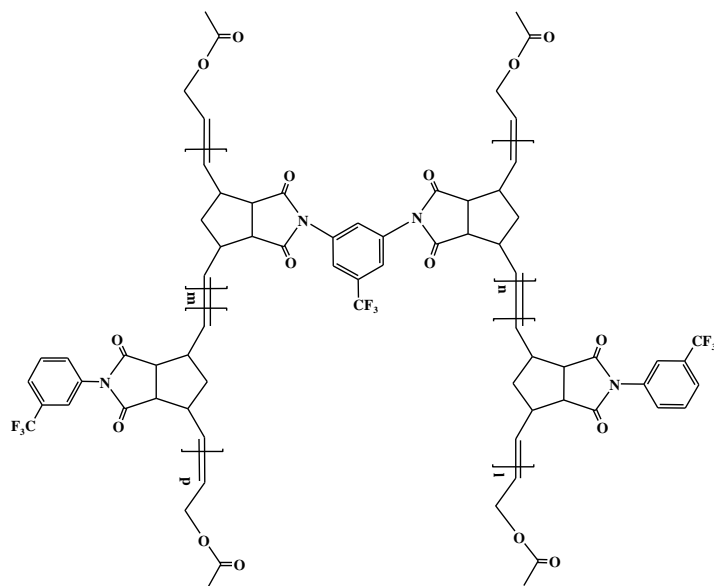


**Figura 42.** Curvas de distribución de peso molecular promedio de (a) polímero entrecruzado **poli(2b2d/1:200)**, (b) polímero entrecruzado **poli(2b2d/10:200)** y (c) polímero lineal **3f**, respectivamente.

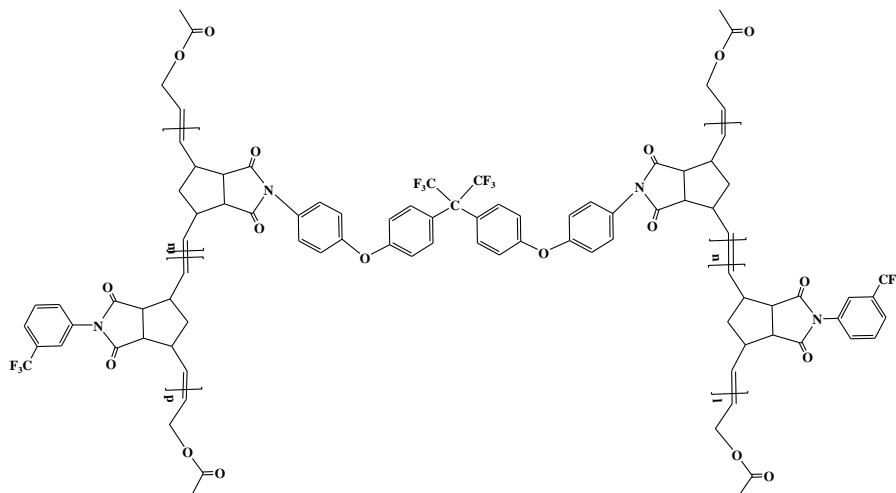
### 3.3 Propiedades de permeabilidad de gases

#### 3.3.1 Efecto de los diferentes agentes de entrecruzamiento sobre la permeabilidad de gases de los polímeros entrecruzados con relación molar 1:200.

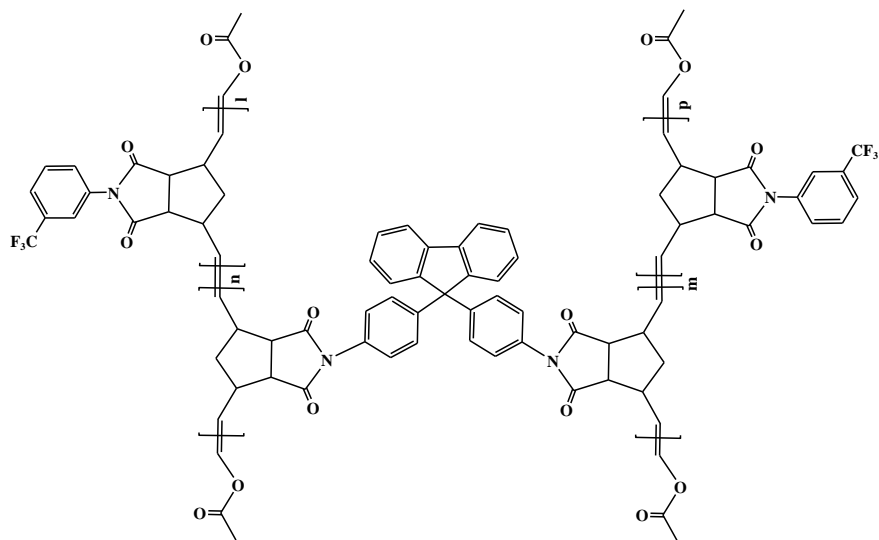
En las Figuras 43-45 se presentan las estructuras químicas de los polímeros discutidos en esta sección.



**Figura 43.** Estructura química del polímero entrecruzado **poli(2a2b/1:200)**.



**Figura 44.** Estructura química del polímero entrecruzado **poli(2b2d/1:200)**.



**Figura 45.** Estructura química del polímero entrecruzado **poli(2c2d/1:200)**.

Se determinaron los coeficientes de permeabilidad experimentalmente usando la técnica del tiempo de retardo, así como los coeficientes de Difusión y Solubilidad a partir de la relación entre P y D para los gases H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> a una temperatura de 30 °C y presión de 1 atm. En la Tabla 6, se presentan las propiedades de transporte de los polímeros entrecruzados **poli(2a2d/1:200)**, **poli(2b2d/1:200)** y **poli(2c2d/1:200)** y para propósitos de comparación también se presentan los valores del polímero lineal **3d**. Para todos los materiales la tendencia de los coeficientes de permeabilidad sigue este orden  $P(\text{H}_2) > P(\text{CO}_2) > P(\text{O}_2) > P(\text{C}_2\text{H}_4) > P(\text{CH}_4) > P(\text{N}_2) > P(\text{C}_3\text{H}_6)$ . Los resultados indican que la introducción de todos los agentes de entrecruzamiento **2a**, **2b** y **2c** incrementan los valores del coeficiente de permeabilidad de los gases con respecto a los valores para el polímero lineal **3d**.

El coeficiente de difusión es afectado por el tamaño de la partícula del gas penetrante, en ese sentido las partículas de gran tamaño tienen mayor dificultad para moverse que las partículas más pequeñas, por lo tanto, las moléculas con un diámetro cinético más grande tienen más bajos coeficientes de difusión (H<sub>2</sub>= 2.89 Å, N<sub>2</sub>= 3.64 Å, O<sub>2</sub>= 3.46 Å, CO<sub>2</sub>= 3.30 Å, CH<sub>4</sub>= 3.80 Å, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>= 3.90 Å y C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>= 3.80 Å). Los resultados para los coeficientes de difusión de los gases de todos los

materiales presentan la tendencia  $D(\text{H}_2) > D(\text{O}_2) > D(\text{N}_2) > D(\text{CO}_2) > D(\text{CH}_4) > D(\text{C}_2\text{H}_4) > D(\text{C}_3\text{H}_6)$ . Se puede observar que el  $\text{H}_2$  tiene el mayor coeficiente de difusión expresado en  $10^8 \text{ cm}^2/\text{s}$  con valores de 231.0, 133.7 y 197.2 para las membranas **poli(2a2d/1:200)**, **poli(2b2d/1:200)** y **poli(2c2d/1:200)**, respectivamente. Mientras que el propileno es el gas con el coeficiente más bajo con valores de  $2.58 \times 10^{-2}$ ,  $1.69 \times 10^{-2}$  y  $2.18 \times 10^{-2}$ , respectivamente. Los valores del coeficiente de solubilidad fueron determinados en relación al coeficiente de permeabilidad y difusión, ( $P=D \cdot S$ ).

El hidrógeno presenta el coeficiente de solubilidad más bajo, los valores de este coeficiente expresado en  $10^3 \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^3\text{cmHg})$  son 0.76, 1.22 y 0.89 para las membranas **poli(2a2d/1:200)**, **poli(2b2d/1:200)** y **poli(2c2d/1:200)**, respectivamente. Por el contrario, el propileno es el gas que presenta el coeficiente de solubilidad más elevado, los valores para este gas en el mismo orden y unidades indicadas anteriormente son 120.08, 150.39 y 146.30, respectivamente. Las tendencias para los coeficientes de solubilidad de los gases para todos los materiales siguen esta tendencia  $S(\text{C}_3\text{H}_6) > S(\text{CO}_2) > S(\text{C}_2\text{H}_4) > S(\text{CH}_4) > S(\text{O}_2) > S(\text{N}_2) > S(\text{H}_2)$ .

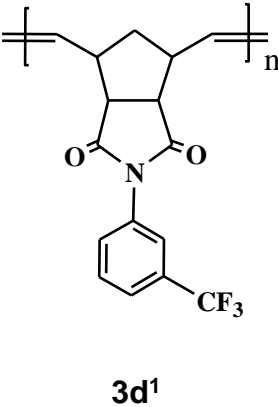
Los resultados de la Tabla 6 sugieren que los aumentos de los coeficientes de permeabilidad tienen una relación estrecha con la difusión. Este comportamiento indica que, gracias al aumento del volumen libre, causado por una disminución en el empaquetamiento de las cadenas debido a la incorporación del agente de entrecruzamiento **2c** en el polímero entrecruzado **poli(2c2d/1:200)**, conduce a un aumento en el coeficiente de difusión y por tanto a un aumento en los coeficientes de permeabilidad de la membrana.



**Tabla 6.** Coeficientes de Permeabilidad, Difusión y Solubilidad a 30 °C y 1 atm para las membranas con relación molar 1:200.

Polímero	Gas	P	D × 10 <sup>8</sup>	S × 10 <sup>3</sup>
		barrer	cm <sup>2</sup> /s	cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> cmHg
<b>Poli(2a2d/1:200)</b>	H <sub>2</sub>	17.57	231.0	0.76
	N <sub>2</sub>	0.46	1.28	3.60
	O <sub>2</sub>	2.22	4.11	5.40
	CO <sub>2</sub>	10.06	1.16	96.08
	CH <sub>4</sub>	0.47	0.26	17.94
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.65	8.72e-2	74.67
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.30	2.58e-2	120.08
<b>Poli(2b2d/1:200)</b>	Gas	P	D × 10 <sup>8</sup>	S × 10 <sup>3</sup>
		barrer	cm <sup>2</sup> /s	cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> cmHg
	H <sub>2</sub>	16.36	133.73	1.22
	N <sub>2</sub>	0.51	1.46	3.46
	O <sub>2</sub>	2.08	3.68	5.65
	CO <sub>2</sub>	10.67	0.92	115.58
	CH <sub>4</sub>	0.43	0.31	13.87
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.64	7.89e-2	81.23
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.25	1.69e-2	150.39	
<b>Poli(2c2d/1:200)</b>	Gas	P	D × 10 <sup>8</sup>	S × 10 <sup>3</sup>
		barrer	cm <sup>2</sup> /s	cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> cmHg
	H <sub>2</sub>	17.70	197.26	0.89
	N <sub>2</sub>	0.45	1.35	3.38
	O <sub>2</sub>	2.24	4.53	4.94
	CO <sub>2</sub>	11.99	0.99	120.79
	CH <sub>4</sub>	0.47	0.32	14.66
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.73	9.38e-2	78.40
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.31	2.18Ee-2	146.3	

Continuación de la Tabla 6.

 <b>3d<sup>1</sup></b>	Gas	P	D × 10 <sup>8</sup>	S × 10 <sup>3</sup>
		barrer	cm <sup>2</sup> /s	cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> cmHg
	H <sub>2</sub>	15.10	145.89	1.0
	N <sub>2</sub>	0.36	1.37	2.7
	O <sub>2</sub>	1.77	3.47	5.1
	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	8.19 × 10 <sup>-2</sup>	67.7
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.26	1.44 × 10 <sup>-2</sup>	179.8

<sup>1</sup>poli(N-3-trifluorometilfenil-norbornen-5,6-dicarboximida) (**3d**) referencia [83].

Como ha sido mencionado anteriormente, las membranas poliméricas son utilizadas en la industria para la separación de gases, por ejemplo, en la separación de hidrógeno de hidrocarburos o la separación de nitrógeno del aire. Para determinar la capacidad de una membrana para llevar a cabo la separación de una mezcla de gases se utiliza el factor ideal de separación o coeficiente de permeoselectividad definido como:

$$\alpha_B^A = \frac{P_A}{P_B} = \frac{D_A}{D_B} \frac{S_A}{S_B} \quad \text{Ecuación 9.}$$

A medida que el coeficiente de permeabilidad de uno de los gases es cada vez menor el valor de permeoselectividad aumenta lo que indica que la membrana es cada vez mejor para separar selectivamente un par de gases en particular. En la Tabla 7 se presentan las permeoselectividades de algunas parejas de gases industrialmente importantes y a medida de comparación se agregan los valores del polímero lineal **3d**.

**Tabla 7.** Valores de permeoselectividad de las membranas con relación molar **1:200** y **3d**.

Entrada	Polímero	$\alpha_{O_2/N_2}$	$\alpha_{CO_2/CH_4}$	$\alpha_{H_2/CO_2}$	$\alpha_{H_2/CH_4}$	$\alpha_{H_2/etileno}$	$\alpha_{H_2/propileno}$
1	<b>Poli(2a2d/1:200)</b>	4.8	21.4	1.7	37.3	27.0	58.5
2	<b>Poli(2b2d/1:200)</b>	4.2	24.8	1.5	38.0	25.6	65.4
3	<b>Poli(2c2d/1:200)</b>	4.9	25.5	1.4	37.6	24.2	57.0
4	<b>3d</b>	4.9	26.6	1.5	40.8	27.5	58.1

Se observa que la membrana entrecruzada **poli(2c2d/1:200)** (Entrada 3), presenta un valor de permeoselectividad igual (4.9) al polímero lineal **3d** (Entrada 4) para la mezcla de gases  $O_2/N_2$ , además de que este mismo material resultó tener el valor más alto para la pareja de gases  $CO_2/CH_4$  (25.5) comparándolo con los otros polímeros entrecruzados. Mientras que la membrana entrecruzada **poli(2a2d/1:200)** (Entrada 1), resultó ser el mejor material para la pareja de gases  $H_2/CO_2$  con el valor más alto de permeoselectividad (1.7) y también es el mejor para la mezcla de gases  $H_2/etileno$  en comparación a los otros dos polímeros entrecruzados. Finalmente, la membrana entrecruzada **poli(2b2d/1:200)** (Entrada 2), mostró ser la más apropiada para la separación de  $H_2/propileno$  con el valor de permeoselectividad más alto (65.4).

De acuerdo con la Ecuación 9, se puede calcular la contribución que tienen la selectividad por difusión y la selectividad por solubilidad lo que permite determinar qué factor es el que hace la mayor aportación para lograr la separación del par de gases. En este sentido, en la Tabla 8 se puede observar que los valores de  $\alpha_{N_2}^{O_2}$  para **poli(2a2d/1:200)**, **poli(2b2d/1:200)** y **poli(2c2d/1:200)** son 4.8, 4.2 y 4.9, respectivamente. Por un lado, tenemos que para el mismo par de gases los valores para la selectividad por difusión  $\alpha_{D_{N_2}}^{O_2}$  son 3.2, 2.5 y 3.3, respectivamente. Mientras que los valores para la selectividad por solubilidad  $\alpha_{S_{N_2}}^{O_2}$  son 1.5, 1.6 y 1.4, respectivamente (Tabla 8). Lo anterior sugiere que la difusión es el factor predominante para la permeoselectividad de las membranas.

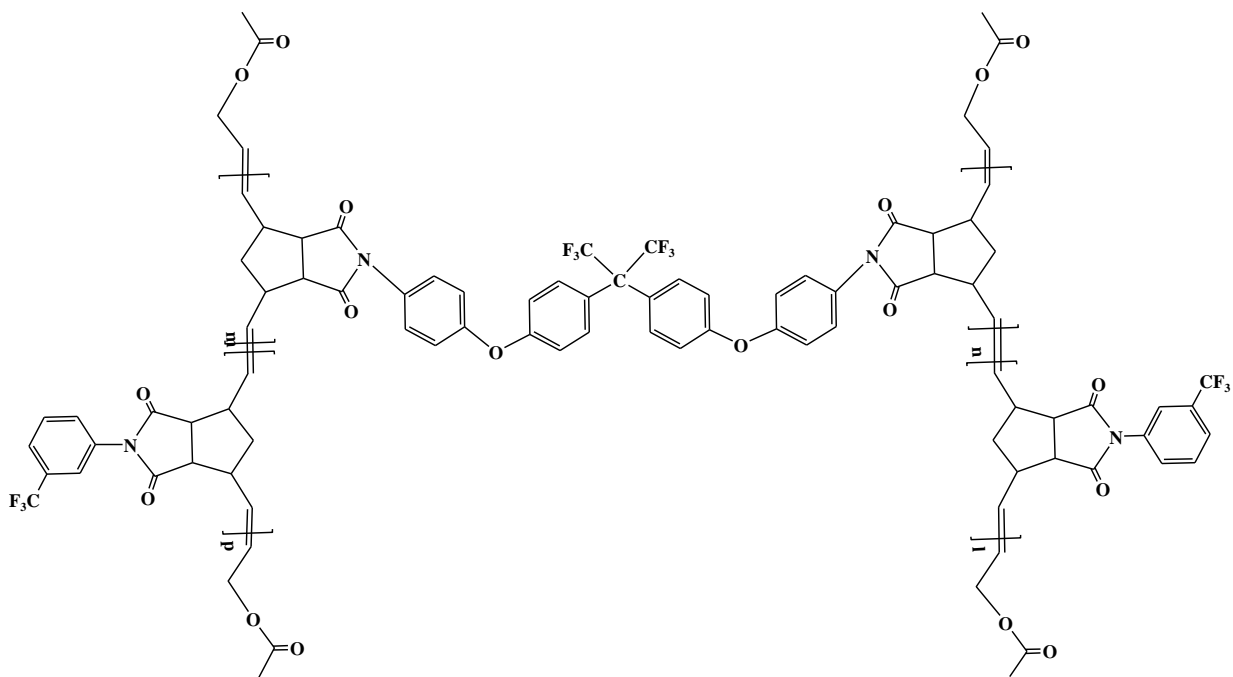
Por otra parte, los valores de  $\alpha_{CH_4}^{CO_2}$  indican que la permeoselectividad está mayormente influenciada por la solubilidad que, por la difusión, teniendo valores de  $\alpha_{S_{CH_4}}^{CO_2}$  para **poli(2a2d/1:200)**, **poli(2b2d/1:200)** y **poli(2c2d/1:200)** de 5.3, 8.3 y 8.8, respectivamente. Mientras que los valores para  $\alpha_{D_{CH_4}}^{CO_2}$  son de 4.4, 2.9 y 3.0, respectivamente.

**Tabla 8.** Factores de separación de O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> de los nuevos polímeros entrecruzados con relación molar 1:200 como una función de los coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad, respectivamente.

Polímero	$\alpha_{P_{PB}}^{PA}$		$\alpha_{D_{DB}}^{DA}$		$\alpha_{S_{SB}}^{SA}$	
	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>
<b>Poli(2a2d/1:200)</b>	4.8	21.4	3.2	4.4	1.5	5.3
<b>Poli(2b2d/1:200)</b>	4.2	24.8	2.5	2.9	1.6	8.3
<b>Poli(2c2d/1:200)</b>	4.9	25.5	3.3	3.0	1.4	8.8

### 3.3.2 Efecto de la cantidad de agente de entrecruzamiento sobre la permeabilidad de gases de los polímeros entrecruzados.

En la Figura 46 se presenta la estructura de los polímeros discutidos en esta sección.



**Figura 46.** Estructura química de los polímeros entrecruzados **poli(2b2d/1:200)** y **poli(2b2d/10:200)**.

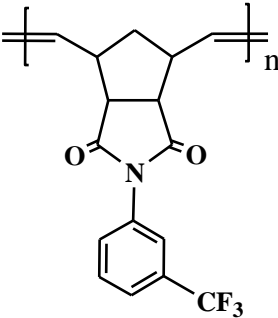
En este trabajo también se reportan los coeficientes de transporte para los gases H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> a una temperatura de 30 °C y presión de 1 atm para la membrana **poli(2b2d/10:200)**, la cual tiene una cantidad 10 veces mayor de agente de entrecruzamiento **2b**, en comparación con la membrana **poli(2b2d/1:200)**. En la Tabla 9, se presentan las propiedades de transporte de **poli(2b2d/10:200)**, y para propósitos de comparación también se presentan los valores de **poli(2b2d/1:200)** así como los valores del polímero lineal **3d**. Para **poli(2b2d/10:200)** la tendencia de los coeficientes de permeabilidad sigue este orden  $P(\text{H}_2) > P(\text{CO}_2) > P(\text{O}_2) > P(\text{C}_2\text{H}_4) > P(\text{CH}_4) > P(\text{N}_2)$ , los últimos 2 gases comparten el mismo valor en la permeabilidad. El H<sub>2</sub> es el gas con el coeficiente de permeabilidad más alto, mientras que el CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub> comparten el valor más bajo. Se observa que a medida que se

incrementa la cantidad de agente de entrecruzamiento en el polímero también se incrementan los coeficientes de permeabilidad de todos los gases en comparación con los valores que presentan el polímero con bajo grado de entrecruzamiento **poli(2b2d/1:200)** así como el polímero lineal **3d**.

Los resultados para los coeficientes de difusión de los gases para **poli(2b2d/10:200)** presentan la tendencia  $D(\text{H}_2) > D(\text{O}_2) > D(\text{N}_2) > D(\text{CO}_2) > D(\text{CH}_4) > D(\text{C}_2\text{H}_4)$  que es la misma tendencia observada para **poli(2b2d/1:200)**. Se puede observar que el  $\text{H}_2$  tiene el mayor coeficiente de difusión expresado en  $10^8 \text{ cm}^2/\text{s}$  con valor de 193.5. Mientras que el etileno es el gas con el coeficiente más bajo con valor de  $8.26 \times 10^{-2}$ . Se observa un incremento en los valores de los coeficientes de difusión de los gases en la membrana **poli(2b2d/10:200)** en comparación a la membrana **poli(2b2d/1:200)** lo que en consecuencia afecta favorablemente a los valores de permeabilidad. Este comportamiento indica que, debido al aumento del grado de entrecruzamiento del monómero **2b**, también aumentó la fracción de volumen libre, esto puede ser atribuido a la presencia de una mayor cantidad del grupo voluminoso  $-\text{CF}_3$  lo que a su vez disminuye el empaquetamiento de las cadenas poliméricas, todo esto conduce a un aumento en el coeficiente de difusión y por tanto a un aumento en los coeficientes de permeabilidad de la membrana en comparación con los valores de **poli(2b2d/1:200)** y del polímero lineal **3d**.

Los valores del coeficiente de solubilidad fueron determinados en relación al coeficiente de permeabilidad y difusión, ( $P=D \cdot S$ ). El hidrógeno presenta el coeficiente de solubilidad más bajo, el valor de este coeficiente expresado en  $10^3 \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^3\text{cmHg})$  es de 0.97. Por el contrario, el  $\text{CO}_2$  es el gas que presenta el coeficiente de solubilidad más elevado, el valor para este gas en el mismo orden y unidades indicadas anteriormente es de 122.4. Las tendencias para los coeficientes de solubilidad de los gases para todos los materiales siguen esta tendencia  $S(\text{CO}_2) > S(\text{C}_2\text{H}_4) > S(\text{CH}_4) > S(\text{O}_2) > S(\text{N}_2) > S(\text{H}_2)$ .

**Tabla 9.** Coeficientes de Permeabilidad, Difusión y Solubilidad a 30 °C y 1 atm para las membranas con relación 10:200.

Polímero	Gas	P	D × 10 <sup>8</sup>	S × 10 <sup>3</sup>
		barrer	cm <sup>2</sup> /s	cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> cmHg
Poli(2b2d/10:200)	H <sub>2</sub>	18.90	193.52	0.97
	N <sub>2</sub>	0.52	1.32	3.94
	O <sub>2</sub>	2.42	4.31	5.62
	CO <sub>2</sub>	11.97	0.97	122.44
	CH <sub>4</sub>	0.52	0.39	13.19
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.72	8.26e-2	87.55
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	-	-	-
Poli(2b2d/1:200)	Gas	P	D × 10 <sup>8</sup>	S × 10 <sup>3</sup>
		barrer	cm <sup>2</sup> /s	cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> cmHg
	H <sub>2</sub>	16.36	133.73	1.22
	N <sub>2</sub>	0.51	1.46	3.46
	O <sub>2</sub>	2.08	3.68	5.65
	CO <sub>2</sub>	10.67	0.92	115.58
	CH <sub>4</sub>	0.43	0.31	13.87
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.64	7.89e-2	81.23
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.25	1.69e-2	150.39	
 <b>3d<sup>1</sup></b>	Gas	P	D × 10 <sup>8</sup>	S × 10 <sup>3</sup>
		barrer	cm <sup>2</sup> /s	cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> cmHg
	H <sub>2</sub>	15.10	145.89	1.0
	N <sub>2</sub>	0.36	1.37	2.7
	O <sub>2</sub>	1.77	3.47	5.1
	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	8.19 × 10 <sup>-2</sup>	67.7
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.26	1.44 × 10 <sup>-2</sup>	179.8	

<sup>1</sup>poli(N-3-trifluorometilfenil-norbornen-5,6-dicarboximida) (**3d**) referencia [83].

Siguiendo la Ecuación 9, se calculan las permeoselectividades para algunas parejas de gases importantes para la membrana **poli(2b2d/10:200)** y se compara con los valores obtenidos para **poli(2b2d/1:200)** y el polímero lineal **3d** (Tabla 10). Se observa que los valores de permeoselectividades disminuyen en comparación al polímero lineal **3d** y al polímero con menor cantidad de entrecruzamiento, sin embargo, para la pareja de gases H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> las tres membranas muestran el mismo valor de permeoselectividad (1.5), mientras que para la pareja de gases H<sub>2</sub>/etileno  $\alpha$  tiene un valor más elevado que el polímero entrecruzado **poli(2b2d/1:200)** lo que significa que es más permeable y a su vez más selectivo.

**Tabla 10.** Efecto del grado de entrecruzamiento en la permeoselectividad de las membranas.

Polímero	$\alpha_{O_2/N_2}$	$\alpha_{CO_2/CH_4}$	$\alpha_{H_2/CO_2}$	$\alpha_{H_2/CH_4}$	$\alpha_{H_2/etileno}$
<b>Poli(2b2d/10:200)</b>	4.6	23.0	1.5	36.3	26.2
<b>poli(2b2d/1:200)</b>	4.0	24.8	1.5	38.0	25.6
<b>3d</b>	4.9	26.6	1.5	40.8	27.5

Posteriormente se calcula la contribución la selectividad por difusión y de la selectividad por solubilidad para determinar el factor dominante para la separación de gases en dos parejas de gases industrialmente importantes. Se obtiene el valor de  $\alpha_{N_2}^{O_2}$  para **poli(2b2d/10:200)** que es de 3.2. Para el mismo par de gases tenemos que para la selectividad por difusión  $\alpha_{D_{N_2}}^{O_2}$  el valor es de 3.2. Mientras que el valor para la selectividad por solubilidad  $\alpha_{S_{N_2}}^{O_2}$  es de 1.4, los valores se indican en la Tabla 11 y para compararlos también están presentes los valores para **poli(2b2d/1:200)** y para el polímero lineal **3d**. Los resultados indican que la difusión es el factor predominante para la permeoselectividad de la membrana.

Se indica por otra parte el valor de  $\alpha_{CH_4}^{CO_2}$  que es 23.0, mientras que el valor de la selectividad por difusión  $\alpha_{D_{N_2}}^{O_2}$  es de 2.4 y el valor de la selectividad por solubilidad

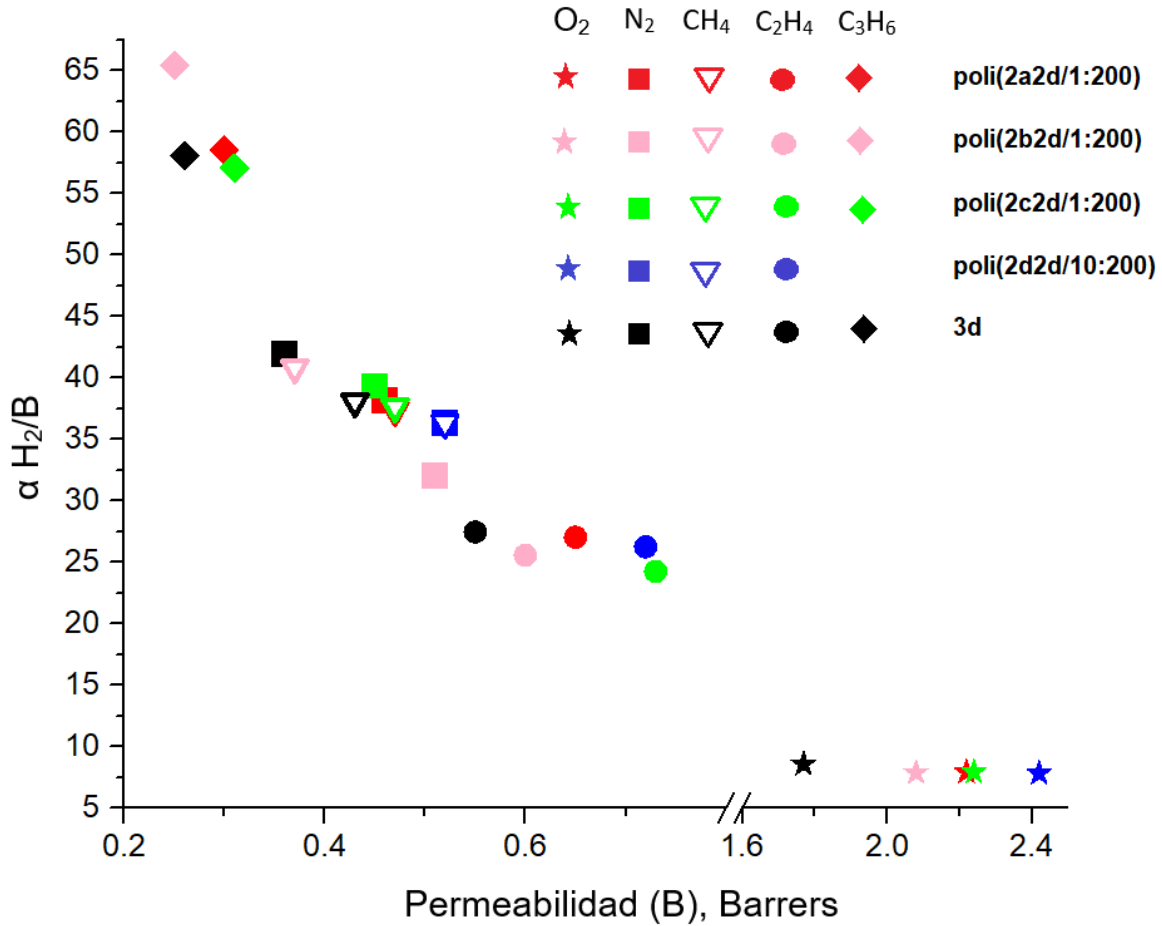


$\alpha_{S_{N_2}}^{O_2}$  es 9.2. Lo que indica que el incremento en la permeoselectividad es debido a la solubilidad.

**Tabla 11.** Factores de separación de O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> de **poli(2b2d/10:200)**, **poli(2b2d/1:200)** y **3d** como una función de los coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad, respectivamente.

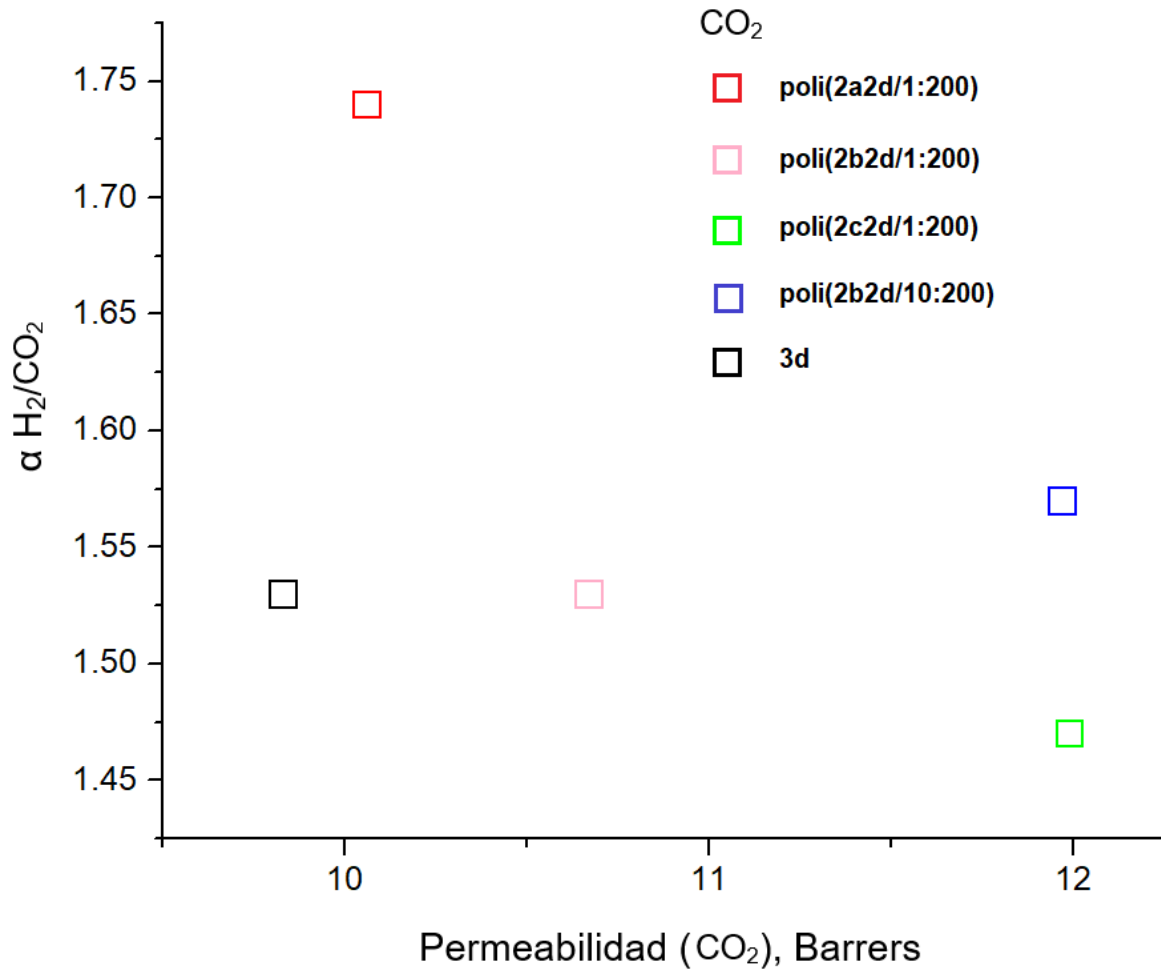
Polímero	$\alpha_{P_{P_B}}^{P_A}$		$\alpha_{D_{D_B}}^{D_A}$		$\alpha_{S_{S_B}}^{S_A}$	
	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>
<b>Poli(2b2d/10:200)</b>	4.6	23.0	3.2	2.4	1.4	9.2
<b>Poli(2b2d/1:200)</b>	4.0	24.8	2.5	2.9	1.6	8.3
<b>3d</b>	4.9	26.6	2.5	3.0	1.8	8.8

Como se mencionó anteriormente a mayores valores de coeficiente de permeoselectividad la membrana es más apropiada para separar selectivamente un par de gases en particular. En la Figura 47 se muestra el factor de separación de hidrógeno con respecto a O<sub>2</sub> (estrellas), N<sub>2</sub> (cuadrados), CH<sub>4</sub> (triángulos), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (círculos), C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (rombos) como una función de los coeficientes de permeabilidad de estos gases. Por ejemplo, se observa que la membrana (a) **poli(2a2d/1:200)** es la más apropiada para separar hidrógeno de propileno; mientras que la membrana (b) **poli(2b2d/1:200)** es la indicada para separar hidrógeno de oxígeno; la membrana (c) **poli(2c2d/1:200)** es la mejor para separar hidrógeno de nitrógeno. Finalmente, la membrana (d) **poli(2b2d/10:200)** es la más apropiada para separar hidrógeno de metano y también hidrógeno de etileno.



**Figura 47.** Factor de separación de hidrógeno con respecto a otros gases, B, como una función de los coeficientes de permeabilidad de B.

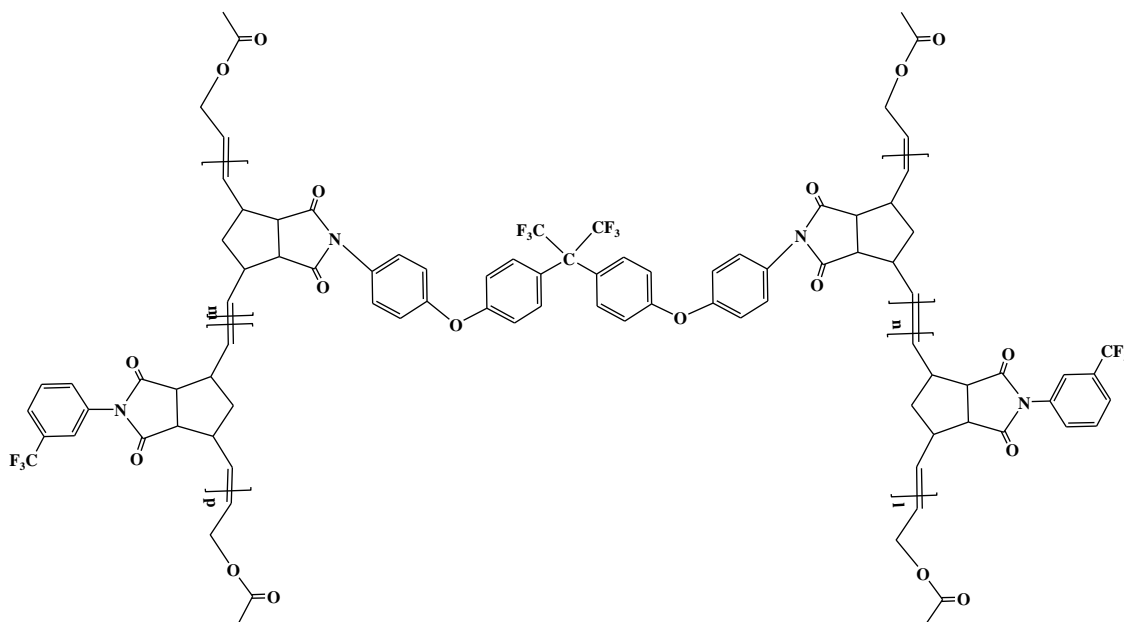
En la Figura 48 se muestra el factor de separación del hidrógeno con respecto al CO<sub>2</sub> como una función del coeficiente de permeabilidad de este gas. Se observa que las membranas entrecruzadas (a) **poli(2a2d/1:200)**, (b) **poli(2b2d/1:200)** y (c) **poli(2c2d/1:200)**, son más permeables y a su vez más selectivas para separar la mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, en comparación al polímero lineal **3d**. Pero los resultados indican que la membrana **poli(2b2d/10:200)** es la mejor al ser mucho más permeable y más selectiva.



**Figura 48.** Factor de separación de hidrógeno con respecto al CO<sub>2</sub> como una función de los coeficientes de permeabilidad del CO<sub>2</sub>.

### 3.3.3 Efecto de la presión en la permeabilidad de gases de la membrana entrecruzada poli(2b2d/10:200).

En la Figura 49 se presenta la estructura química del polímero discutido en esta sección.



**Figura 49.** Estructura química del polímero entrecruzado **poli(2b2d/10:200)**.

En este trabajo se determinaron los coeficientes de permeabilidad para los gases H<sub>2</sub>, 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> a una temperatura de 30 °C y presiones de 1, 3, 6 y 9 atm. Bajo las mismas condiciones experimentales se obtuvieron los coeficientes de difusión y mediante la relación de  $P = D * S$  se obtuvieron los coeficientes de solubilidad aparente. En la Tabla 12 se presentan las propiedades de transporte del **poli(2b2d/10:200)**. Los coeficientes fueron medidos con el fin de obtener información acerca del comportamiento de la membrana ante el fenómeno de la plastificación cuando es sometida a diferentes presiones.

La plastificación es un fenómeno indeseable de las membranas poliméricas para la separación de gases que se presenta cuando son sometidas a corrientes gaseosas agresivas tales como el CO<sub>2</sub>. La plastificación ocurre cuando el CO<sub>2</sub> adsorbido

incrementa la movilidad segmental del polímero lo cual a su vez incrementa el coeficiente de permeabilidad del CO<sub>2</sub>.

**Tabla 12.** Coeficientes de Permeabilidad, Difusión y Solubilidad a 30 °C y 1, 3, 6 y 9 atm para la membrana **poli(2b2d/10:200)**.

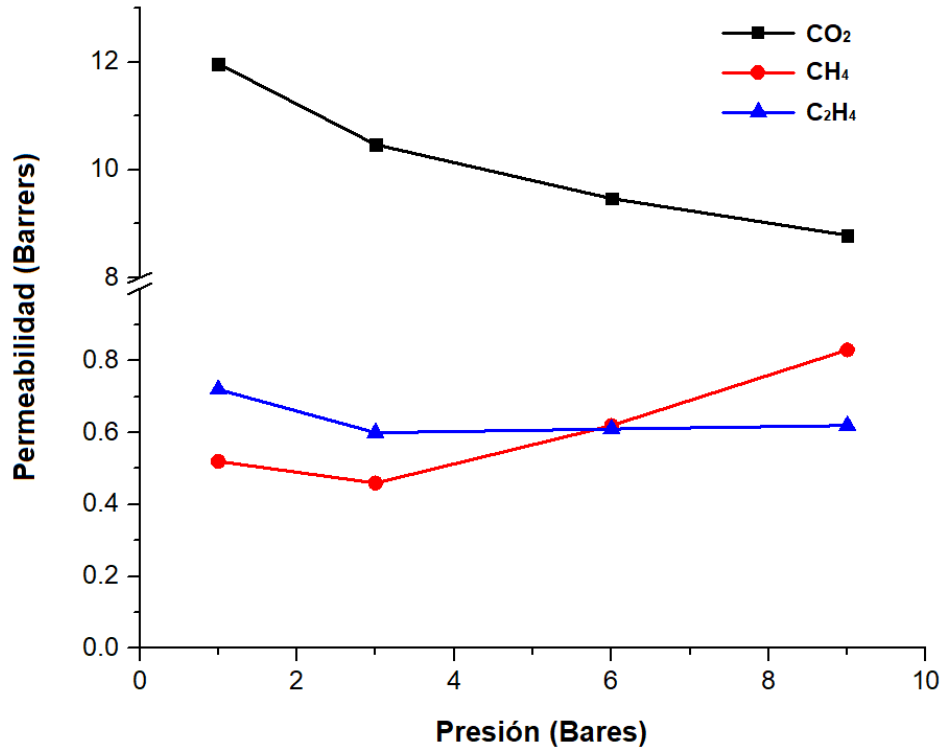
<b>Gas</b>	<b>Presión</b>	<b>P</b> barrer	<b>D × 10<sup>8</sup></b> cm <sup>2</sup> /s	<b>S × 10<sup>3</sup></b> cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> cmHg
<b>H<sub>2</sub></b>	1.0	18.90	102.7	1.85
	3.0	18.60	147.81	1.25
	6.0	19.16	159.68	1.18
	9.0	19.58	170.74	1.14
<b>N<sub>2</sub></b>	1.0	0.52	1.32	3.94
	3.0	0.47	1.15	4.11
	6.0	0.50	1.23	4.09
	9.0	0.68	1.66	4.14
<b>O<sub>2</sub></b>	1.0	2.42	4.31	5.62
	3.0	2.27	3.85	5.89
	6.0	2.37	4.52	5.24
	9.0	2.56	5.20	4.92
<b>CO<sub>2</sub></b>	1.0	11.97	0.97	122.44
	3.0	10.47	1.20	86.99
	6.0	9.47	1.46	64.65
	9.0	8.79	1.74	50.53
<b>Metano</b>	1.0	0.52	0.39	13.19
	3.0	0.46	0.31	14.93
	6.0	0.62	0.47	13.05
	9.0	0.83	0.81	10.30
<b>Etileno</b>	1.0	0.72	8.26e-2	87.55
	3.0	0.60	9.83e-2	60.77
	6.0	0.61	16.52e-2	37.31
	9.0	0.62	22.91e-2	27.20

En este sentido, en la Figura 50 se observa que el CO<sub>2</sub> presenta una disminución gradual del coeficiente de permeabilidad en el rango de presiones estudiada la cual es atribuida a un incremento del coeficiente de difusión que es balanceado por una disminución constante del coeficiente de solubilidad. Este resultado indica que la resistencia a la plastificación de la membrana **poli(2b2d/10:200)** ha sido mejorada mediante el entrecruzamiento vía ROMP. Este efecto del entrecruzamiento en los coeficientes de permeabilidad de CO<sub>2</sub> a presiones elevadas también ha sido observado por otros grupos de investigación utilizando diferentes agentes de entrecruzamiento para modificar membranas [65].

Asimismo, se observa que el C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, uno de los gases más condensables, presenta un coeficiente de permeación prácticamente constante en el rango de presión estudiado (1-9 atm) con tendencias similares en referencia a los coeficientes de difusión y solubilidad que presenta el CO<sub>2</sub>. Esto significa que la membrana entrecruzada en cuestión también exhibe una mejoría en la resistencia a la plastificación generada por este gas.

En contraste, el CH<sub>4</sub> exhibe un impacto significativo en la plastificación de la membrana polimérica por arriba de las 6 atm, a partir de esta presión se observa un incremento del valor de permeabilidad y de difusión que puede ser atribuido a una generación adicional de volumen libre en la matriz polimérica. Un estudio más detallado en un mayor rango de presiones es necesario para clarificar este resultado aparentemente anómalo.

En términos generales en la Tabla 12 también se observa que para los gases H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> cuando la membrana es sometida a presión de 3 atm, hay una disminución de los valores de permeabilidad y difusión en comparación a los valores obtenidos a la presión de 1 atm, posteriormente conforme aumenta la presión de entrada del gas los coeficientes de permeabilidad también aumentan, lo anterior sugiere que la membrana sufre un reacondicionamiento en las cadenas poliméricas al someterse a presiones superiores a 9 atm. Este reacondicionamiento de la membrana polimérica puede ser atribuido a los experimentos de permeación del CH<sub>4</sub>.



**Figura 50.** Permeabilidad de los gases más condensables en la membrana entrecruzada **poli(2b2d/10:200)** con respecto a la presión de entrada del gas.

### 3.3.4 Permeabilidad de gases para la membrana Poli(*N*-4-tritilfenil-norbornen-5,6-dicarboximida) (**3f**).

En la Tabla 13 se presentan las propiedades de permeabilidad para los gases H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> a una temperatura de 30 °C y presión de 1 atm para la nueva membrana de poli(*N*-4-Tritilfenil-norbornen-5,6-dicarboximida) (**3f**). Para propósitos de comparación de las propiedades de permeabilidad se presentan los datos del polímero poli(*N*-phenyl-exo-endo-norbornene-5,6-dicarboximida) (**PPNDI**). Se puede observar que los valores de los coeficientes de permeabilidad a través de la membrana **3f** disminuyen en este orden  $P(\text{H}_2) > P(\text{CO}_2) > P(\text{O}_2) > P(\text{C}_2\text{H}_4) > P(\text{CH}_4) > P(\text{N}_2)$ . Mientras que para **PPNDI**, solo cambian de lugar en la tendencia el H<sub>2</sub> y el CO<sub>2</sub>. Los valores de los coeficientes de permeabilidad de todos los gases son menores para la membrana **3f**.

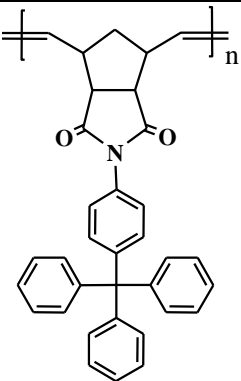
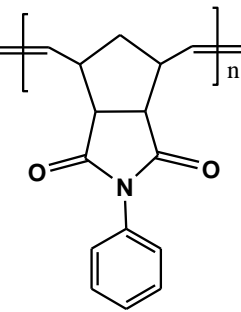
Los coeficientes de difusión de los gases presentan la tendencia  $D(\text{H}_2) > D(\text{O}_2) > D(\text{N}_2) > D(\text{CO}_2) > D(\text{CH}_4) > D(\text{C}_2\text{H}_4)$  para ambos polímeros. Se puede observar que los coeficientes de difusión en la nueva membrana polimérica **3f** son menores comparados con los valores del polímero **PPNDI**, debido a que la fracción de volumen libre, *FFV*, en esta nueva membrana polimérica **3f** tiene un valor de 0.09 que es la mitad del valor correspondiente al polímero **PPNDI** (Tabla 5, Entrada 10), atribuido a un empaquetamiento muy eficiente debido a los anillos aromáticos del grupo colgante tritil y por lo tanto los gases disponen de un espacio menor para efectuar la difusión y como la difusión afecta la permeabilidad, los valores de esta última también se ven reducidos.

Con respecto al coeficiente de solubilidad aparente (*S*), ambos polímeros presentan la tendencia  $S(\text{CO}_2) > S(\text{C}_2\text{H}_4) > S(\text{CH}_4) > S(\text{O}_2) > S(\text{N}_2) > S(\text{H}_2)$ . Se observa que el hidrógeno exhibe el coeficiente de solubilidad más bajo mientras que el CO<sub>2</sub> presenta el coeficiente de solubilidad más alto. Los resultados indican que los valores de los coeficientes de solubilidad en el polímero **3f** son mayores que en el polímero **PPNDI** lo que puede ser atribuido a la mayor densidad electrónica de los anillos aromáticos del grupo tritil, la cual favorece la interacción del polímero con



las moléculas gaseosas. Se intentó medir la permeabilidad de gases del polímero entrecruzado **poli(2b2f/10:200)**, desafortunadamente la membrana obtenida no era resistente a la presión del gas en el experimento de permeación por lo que solo se reportan los resultados para el polímero lineal **3f**.

**Tabla 13.** Coeficientes de Permeabilidad, Difusión y Solubilidad a 30 °C y 1 atm para las membranas **3f** y **PPNDI**.

Polímero	Gas	P	D × 10 <sup>8</sup>	S × 10 <sup>3</sup>
		barrer	cm <sup>2</sup> /s	cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> cmHg
 <p><b>3f<sup>1</sup></b></p>	H <sub>2</sub>	12.2	95.23	1.28
	N <sub>2</sub>	0.18	0.45	4.08
	O <sub>2</sub>	1.12	1.66	6.78
	CO <sub>2</sub>	6.53	0.44	148.12
	CH <sub>4</sub>	0.24	0.10	23.60
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.34	2.59e-2	132.87
 <p><b>PPNDI<sup>2</sup></b></p>	<b>Gas</b>	<b>P</b>	<b>D × 10<sup>8</sup></b>	<b>S × 10<sup>3</sup></b>
		barrer	cm <sup>2</sup> /s	cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> cmHg
	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	

<sup>1</sup> Poli(*N*-4-Tritilfenil-norbornen-5,6-dicarboximida).

<sup>2</sup> Poli(*N*-fenil-exo-endo-norbornen-5,6-dicarboximida), referencia [83].

Se calcularon los coeficientes de permeoselectividad de algunas parejas de gases importantes, en la Tabla 14 se observan los valores obtenidos, en todas las parejas de gases la membrana **3f**, supera los valores para la membrana **PPNDI**, de hecho, para el par de gases H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>/etileno el valor de  $\alpha$  es el doble que para **PPNDI**.

**Tabla 14.** Valores de permeoselectividad de la nueva membrana Poli(N-4-tritilfenil-norbornen-5,6-dicarboximida) (**3f**).

Muestra	$\alpha_{O_2/N_2}$	$\alpha_{CO_2/CH_4}$	$\alpha_{H_2/CH_4}$	$\alpha_{H_2/CH_4}$	$\alpha_{H_2/etileno}$
<b>3f</b> <sup>1</sup>	6.2	27.2	1.8	50.8	35.8
<b>PPNDI</b> <sup>2</sup>	4.6	21.2	0.9	20.3	18.9

<sup>1</sup> Poli(N-4-tritilfenil-norbornen-5,6-dicarboximida).

<sup>2</sup> Poli(N-fenil-exo-endo-norbornen-5,6-dicarboximida), referencia [83].

Posteriormente se calcula la contribución de la selectividad por difusión y de la selectividad por solubilidad para determinar el factor que hace la mayor contribución para la separación de gases (Tabla 15). Se obtiene el valor de  $\alpha_{N_2}^{O_2}$  para **3f** que es de 6.2, mientras que para **PPNDI** es de 4.6. Para el mismo par de gases tenemos que para la selectividad por difusión  $\alpha_{D_{N_2}}^{O_2}$  el valor para **3f** y **PPNDI**, es de 3.6 y 2.8, respectivamente. Mientras que el valor para la selectividad por solubilidad  $\alpha_{S_{N_2}}^{O_2}$  para ambos polímeros es de 1.6, los valores se indican en la Tabla 15. Los resultados indican que la difusión es el factor predominante para la permeoselectividad de la membrana, en este par de gases. Lo cual es atribuido a la disminución del coeficiente de difusión a causa del buen empaquetamiento de las cadenas poliméricas.

Se toma una pareja de gases con alta condensabilidad para obtener el valor de  $\alpha_{CH_4}^{CO_2}$  que es 27.2 y 21.1 para **3f** y **PPNDI**, respectivamente. Mientras que el valor de la selectividad por difusión  $\alpha_{D_{N_2}}^{O_2}$  es de 4.4 para **3f** y 2.5 para **PPNDI**; el valor de la selectividad por solubilidad  $\alpha_{S_{N_2}}^{O_2}$  es 6.2 para **3f** y de 8.4 para **PPNDI**. Lo anterior indica que el incremento en la permeoselectividad es debido a la solubilidad para este par de gases.

**Tabla 15.** Factores de separación de O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> de poli(N-4-tritilfenil-norbornen-5,6-dicarboximida) **3f** como una función de los coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad, respectivamente.

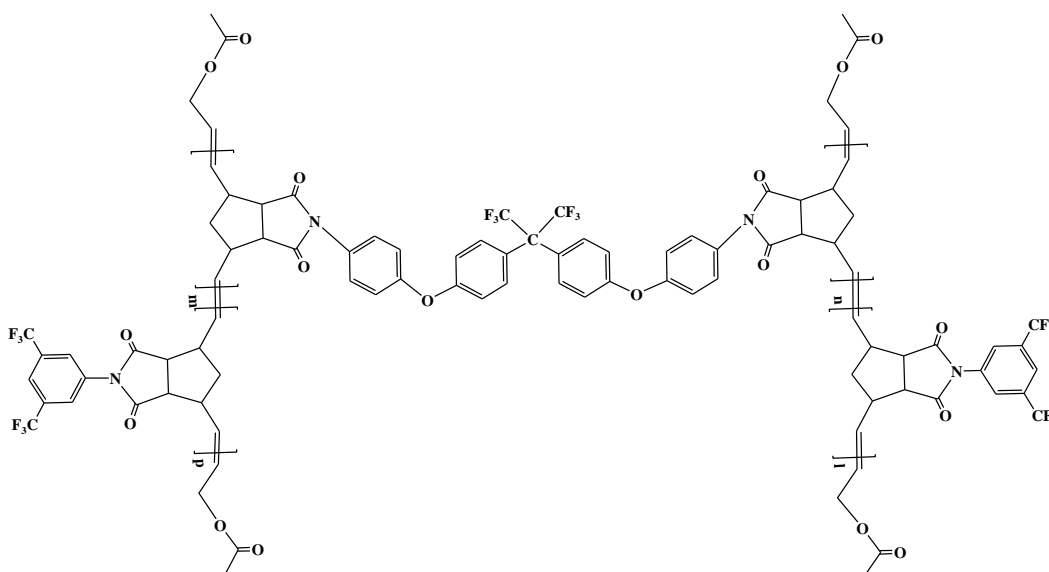
Polímero	$\alpha_{P_{P_B}}^{P_A}$		$\alpha_{D_{D_B}}^{D_A}$		$\alpha_{S_{S_B}}^{S_A}$	
	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>
<b>3f</b> <sup>1</sup>	6.2	27.2	3.6	4.4	1.6	6.2
<b>PPNDI</b> <sup>2</sup>	4.6	21.1	2.8	2.5	1.6	8.4

<sup>1</sup> Poli(N-4-Tritilfenil-norbornen-5,6-dicarboximida).

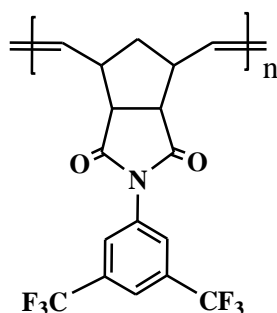
<sup>2</sup> Poli(N-fenil-exo-endo-norbornen-5,6-dicarboximida), referencia [83].

### 3.3.5 Experimentos de sorción de CO<sub>2</sub> para la membrana entrecruzada poli(2b2e/10:200).

En las Figuras 51 y 52 se presentan las estructuras químicas de los polímeros discutidos en esta sección.



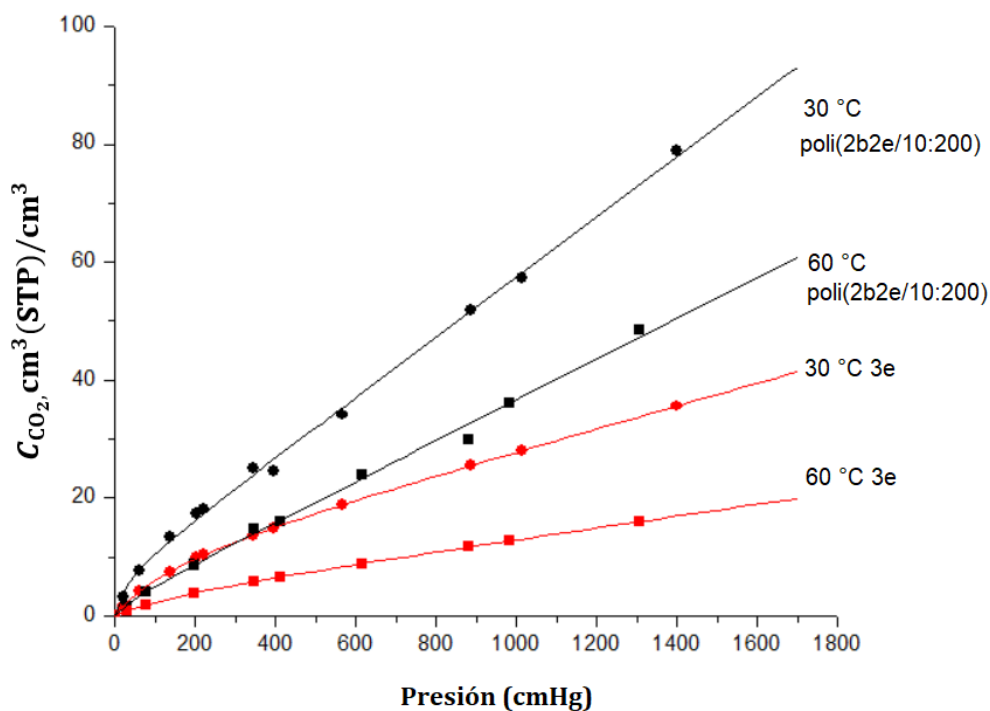
**Figura 51.** Estructura química del polímero entrecruzado poli(2b2e/10:200).



**Figura 52.** Estructura química del polímero lineal 3e, [84].

Usualmente en las membranas vítreas el coeficiente de solubilidad obedece al modelo dual de sorción, el cual asume que la membrana está constituida de una fase continua en la cual se encuentran dispersas microcavidades o sitios de Langmuir que aportan un exceso de volumen. En la fase continua la solubilidad obedece a la ley de Henry mientras que en los sitios de Langmuir los procesos de

adsorción gobiernan la solubilidad. Para determinar el efecto del entrecruzamiento en el coeficiente de solubilidad ( $S$ ) de los polímeros se llevaron a cabo las mediciones de sorción de  $\text{CO}_2$  a 30 y 60 °C en un rango de presión de 0.5-15 atm en la membrana entrecruzada **poli(2b2e/10:200)**. La Figura 53 muestra los resultados de la dependencia de la concentración con respecto a la presión, a dos temperaturas, en este caso y para propósitos de comparación también es ilustrada esta dependencia en la membrana **3e** previamente reportada [84].



**Figura 53.** Variación de la concentración de  $\text{CO}_2$  con la presión a 30 °C (círculos) y 60 °C (cuadrados) en las membranas de **poli(2b2e/10:200)** (negro) y **3e** (rojo).

En la Tabla 16 se presentan los valores de los parámetros del modelo dual determinados para la membrana entrecruzada **poli(2b2e/10:200)**. Para propósitos de comparación también son presentados los valores del polímero lineal **3e**, previamente reportado [84].

**Tabla 16.** Valores de los parámetros del modelo dual a 30 y 60 °C, para la sorción de CO<sub>2</sub> en las membranas **poli(2b2e/10:200)** y **3e**.

Membrana	Temperatura (°C)	$10^3 * k_D, \text{cm}^3$ (STP)/(cm <sup>3</sup> cmHg)	$C'_H, \text{cm}^3$ (STP)/cm <sup>3</sup>	$10^3 * b$ (cmHg) <sup>-1</sup>
<b>Poli(2b2e/10:200)</b>	30	50.85	6.8	37.9
	60	32.6	2.7	17.6
<b>3e<sup>1</sup></b>	30	18.8	10.2	6.9
	60	9.8	3.6	5.7

<sup>1</sup>Poli(*N*-3,5-bis(trifluorometil)fenil-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximida), referencia [84].

Se observa que los coeficientes  $k_D$  (coeficiente de solubilidad del gas en la fase continua),  $C'_H$  (concentración del gas en los sitios de Langmuir) y  $b$  (parámetro de interacción gas-polímero) disminuyen a medida que la temperatura de medición aumenta en ambos polímeros. Los valores de los parámetros  $k_D$  y  $b$  para el polímero entrecruzado **poli(2b2e/10:200)** a las dos temperaturas de medición son aproximadamente tres veces mayor en comparación al polímero lineal **3e**. Lo anterior indica que la introducción del agente de entrecruzamiento **2b** incide fuertemente en la sorción del gas en la fase continua y puede ser atribuida a la presencia de los 6 átomos de flúor que favorecen la interacción del gas con la matriz polimérica. Por el contrario, los valores de  $C'_H$  son menores para la membrana del polímero **poli(2b2e/10:200)** a las dos temperaturas de medición lo cual está fuertemente relacionado con la fracción de volumen libre,  $FFV$ , de ambos polímeros. En la Tabla 5 se puede observar que el polímero lineal **3e** exhibe un  $FFV$  igual a 0.199 mientras que la introducción del agente de entrecruzamiento **2b** en este polímero reduce la fracción de volumen libre a 0.187. Lo anterior es corroborado por la reducción en la distancia promedio de separación entre cadenas poliméricas, determinada por rayos X, que disminuye de 4.46 a 4.36 Å.

De acuerdo con la ecuación 8, se calcularon los coeficientes de solubilidad para las membranas, los cuales se muestran en la Tabla 17.

**Tabla 17.** Valores del coeficiente de Solubilidad a 30 y 60 °C, para las membranas **poli(2b2e/10:200)** y **3e**.

<b>Membrana</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Coeficiente de Solubilidad Sx10<sup>3</sup></b>
<b>Poli(2b2e/10:200)</b>	30	117.91
	60	53.08
<b>3e<sup>1</sup></b>	30	65.17
	60	24.17

<sup>1</sup>Poli(*N*-3,5-bis(trifluorometil)fenil-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximida), referencia [84].

Los resultados expresados en términos del coeficiente de solubilidad (S) indicaron que la introducción del agente de entrecruzamiento es eficaz para mejorar sustancialmente esta propiedad de transporte como lo refleja el hecho de que el coeficiente S para el polímero entrecruzado es prácticamente dos veces mayor que el exhibido por el polímero lineal **3e** a ambas temperaturas.

#### 4. CONCLUSIONES

- Fueron sintetizados nuevos monómeros norbornen dicarboximidas a partir de diaminas aromáticas fluoradas y no fluoradas, los cuales fueron utilizados eficazmente como agentes de entrecruzamiento mediante la polimerización vía metátesis con apertura de anillo (ROMP) utilizando el catalizador de Grubbs de segunda generación y el *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno como agente de transferencia de cadena, obteniendo materiales con una conversión completa. Los polímeros con grado de entrecruzamiento controlado fueron solubles en disolventes orgánicos comunes y formaron películas transparentes.
- Los materiales poliméricos entrecruzados con relación molar 1:200 **poli(2a2d/1:200)**, **poli(2b2d/1:200)** y **poli(2c2d/1:200)** presentaron dos temperaturas de transición vítrea, la primera en un rango de 160-168 °C y la segunda alrededor de 230-256 °C que fueron atribuidas a la región lineal y a la región entrecruzada del polímero, respectivamente. Por otra parte, los materiales poliméricos entrecruzados con relación molar 10:200 **poli(2b2d/10:200)**, **poli(2b2e/10:200)** y **poli(2b2f/10:200)** exhiben una sola  $T_g$  de 224 °C, 180 °C y 278 °C, respectivamente, la cual fue atribuida a un incremento de las regiones rígidas en las cadenas poliméricas debido al mayor grado de entrecruzamiento que exhiben estos materiales.
- Los resultados de permeabilidad de los gases H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> para las membranas **poli(2a2d/1:200)**, **poli(2b2d/1:200)**, **poli(2c2d/1:200)** a 30 °C y 1 atm indican que un bajo grado de entrecruzamiento, con una relación molar 1:200, es suficiente para que los coeficientes de permeabilidad de los gases en estas membranas sean incrementados en comparación con los coeficientes de permeabilidad que exhibe la membrana del polímero lineal **3d**. Asimismo, los resultados de permeación de la membrana **poli(2b2d/10:200)** indican que un mayor grado



de entrecruzamiento, con una relación molar 10:200, favorece a la permeabilidad de los gases lo cual se ve reflejado en mayores coeficientes de permeabilidad y de difusión. Lo anterior es atribuido a un incremento del *FFV* generado por la incorporación cada vez mayor del agente de entrecruzamiento que tiende a incrementar la distancia de separación promedio entre cadenas poliméricas.

- Los resultados de permeación de CO<sub>2</sub> a diferentes presiones (1, 3, 6 y 9 atm) en la membrana **poli(2b2d/10:200)** a 30 °C presentan una disminución gradual del valor del coeficiente de permeabilidad (*P*) a medida que aumenta la presión de entrada del gas. Este comportamiento típico indica que el entrecruzamiento químico vía ROMP efectuado en este estudio es una técnica eficaz para mejorar la resistencia a la plastificación de la membrana polimérica generada por el CO<sub>2</sub>. Una tendencia similar presenta el coeficiente de permeabilidad del gas C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> lo que sugiere que la membrana también exhibe una mejoría en la resistencia a la plastificación generada por este gas.
- Los experimentos de permeación de los gases O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> en la membrana poli(*N*-4-tritilfenil-norbornen-5,6-dicarboximida) (**3f**) a 30 °C y 1 atm muestran una disminución de los coeficientes de permeabilidad y de difusión comparados con aquellos coeficientes que exhibe la membrana poli(*N*-fenil-norbornen-5,6-dicarboximida) (**PPNDI**), previamente reportados. Lo anterior es atribuido a una mayor eficiencia en el empaquetamiento de las cadenas poliméricas del polímero **3f** que se ve reflejada en una fracción de volumen libre, *FFV*, de 0.09 que representa la mitad del valor de *FFV* correspondiente al polímero **PPNDI**.
- Los resultados de sorción efectuados a 30 °C y 60 °C en la membrana del polímero entrecruzado **poli(2b2e/10:200)** revelan que la introducción del agente de entrecruzamiento **2b** incide fuertemente en la sorción del gas en la fase continua y puede ser atribuida a la presencia de los 6 átomos de flúor

que favorecen la interacción del gas con la matriz polimérica lo que a su vez genera un incremento de los parámetros del modelo dual  $k_D$  y  $b$  de aproximadamente el tripe del valor de los parámetros que exhibe el polímero lineal **3e**. Asimismo, la introducción del agente de entrecruzamiento **2b** en este polímero reduce la  $FFV$  lo cual incide en un valor menor del parámetro  $C'_H$  en comparación con el valor de este parámetro determinado para el polímero lineal **3e**.

## 5. Referencias Bibliográficas

1. E. Carmona, J. de la Mata, T. R. Belderrain, *An. Quím.* **2005**, 104 (4), 70-77.
2. R. H. Grubbs, *Angew Chem Int Ed Engl* **2006**, 45, 3760.
3. R. R. Schrock, *Angew Chem Int Ed Engl* **2006**, 45, 3748.
4. Y. Chauvin, *Angew Chem Int Ed Engl* **2006**, 45, 3740.
5. R. L. Banks and G. C. Bailey, *Int. Eng. Prod. Dev.*, **1964**, 3, 170.
6. H. S. Eleuterio, *J Mol Catal*, **1991**, 65, 55.
7. N. Calderon, H. Y. Chen, K. W. Scott, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 3327-3329.
8. N. Calderon, E. A. Ofstead, J. P. Ward, W. A. Judy, K. W. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 4133-4140.
9. E. O. Fischer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1964**, 580.
10. G. Natta, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1964**, 3, 723
11. R. L. Banks and G. C. Bailey, *Int. Eng. Prod. Dev.*, **1964**.
12. T. J. Katz, J. McGinnis, Metathesis Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1592-1594.
13. R. Schrock, Rocklage, J. Wengrovius, G. Rupprecht, J. Fellmann, *Journal of Molecular Catalysis* **1980**, 8, 73.
14. R. H. Grubbs, P. L. Burk, D. D. Carr, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3265-3267.
15. R. H. Grubbs, D. D. Carr, C. Hoppin, P. L. Burk, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 3478-3483.
16. J. McGinnis, T. J. Katz, S. Hurwitz, *J. Am Chem Soc.* **1976**, 98, 605-606.
17. T. J. Katz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3010-3019.
18. R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Reagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3875-3886.
19. R. H. Grubbs, S. Chang; *Tetrahedron.* **1998**, 54 (18), 4413-4450.
20. M. Tina, R. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 34, 29.
21. R. H. Grubbs, *Tetrahedron* 60, **2004**, 7117-7140.
22. O. M. Singh. *Journal of Scientific & Industrial Research.* **2006**, 65, 957.
23. J. Prunet, L. Grimaud. *Olefin metathesis.* Academic Press: New York, **2005**.

24. V. Dragutan, R. Streck. Catalytic polymerization of cycloolefins. Elsevier: Amsterdam, **2000**.
25. C. W. Bielawski, R. H. Grubbs. Living ring-opening metathesis polymerization, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 1-29.
26. L. j. Gold., *J Chem. Phys.* **1958**; 28, 91-99.
27. G. Dall'Asta, G. Mazzanti, G. Natta, L. Porri, *Makromol Chem*, **1962**, 56, 224–7.
28. G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, G. Motroni, *Makromol Chem*, **1963**, 49, 163–79.
29. G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, *Angew Chem Int Ed Engl*, **1964**, 3, 723–9.
30. F. W. Michelotti, W. P. Keaveney, *J Polym Sci*, **1965**, A3, 895–905.
31. K. J. Ivin, D. T. Laverty, J. J. Rooney, *Makromol Chem*, **1977**, 178, 1545–60.
32. W. J. Feast, B. Wilson, *Polymer* **1979**, 20, 1182–3.
33. K. J. Ivin, G. Lapienis, J. J. Rooney, *J Chem Soc Chem Commun*, **1979**, 1068–70.
34. W. J. Feast, B. Wilson, *J Mol Catal*, **1980**, 8, 277–96.
35. W. J. Feast, L. A. H. Shahada, *Polymer*, **1986**, 27, 1289–95.
36. E. O. Fischer, A. Maasboöl, *Angew Chem*, **1964**, 76, 645.
37. C. P. Casey, T. J. Burkhardt, *J Am Chem Soc*, **1974**, 96, 7808–9.
38. R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 6796.
39. R. R. Schrock, *Science*, **1983**, 219, 13.
40. R. R. Schrock, S. M. Rocklage, J. H. Wengrovius, G. Rupprecht and J. Feldmann, *J. Mol. Catal.*, **1980**, 8, 73.
41. R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare and M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 3875.
42. J. B. Alexander, D. S. La, D. R. Cefalo, A. H. Hoveyda and R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 4041.
43. X. Teng, D. R. Cefalo, R. R. Schrock and A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 10779.
44. G. Natta, G. Dallasta, L. Porri, *Makromolekulare Chemie* **1965**, 81, 253.

45. M. B. France, R. H. Grubbs, V. McGrath and R. A. Paciello, *Macromolecules*, **1993**, 26, 4742.
46. Yu. P. Yampol'skii, N. B. Bespalova, E. Sh. Finkel'shtein, V. I. Bondar, A. V. Popov. *Macromolecules* **2005**, 38, 2696.
47. J. Vargas, A. Martínez, A. A. Santiago, M. A. Tlenkopatchev, R. Gaviño, M. Aguilar-Vega. *Journal of Fluorine Chemistry* **2009**, 130, 162-168.
48. J. Vargas, A. A. Santiago, M. A. Tlenkopatchev, M. López-González, E. Riande. *Journal of Membrane Science* **2010**, 361, 78-88.
49. J. Vargas, A. A. Santiago, J. A. Cruz-Morales, M. A. Tlenkopatchev, T. de Lys, M. López-González, E. Riande. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2013**, 214, 2607-2615.
50. A. B. Alimunar, J.H. Edwards, W.J. Feast, B. Wilson, *Polymer*, **1986**, 27, 1281.
51. P. M. Blackmore, W. J. Feast, *J. Mol. Catal.* **1986**, 36, 145-152.
52. P. M. Blackmore, W. J. Feast, *Polymer* **1986**, 27, 1296–303.
53. G. R. Davies, W. J. Feast, V. C. Gibson, H. V. St A. Hubbard, K. J. Ivin, A. M. Kenwright, E. Khosravi, E. L. Marshall, J. P. Mitchell, I. M. Ward, B. Wilson, *Makromol. Chem.*, **1993**, 66, 289-296.
54. M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs. *Tetrahedron letters* **1999**, 40 (12), 2247-2250.
55. B. Wilson and W. J. Feast, *Polymer* **1979**, 20, 1182.
56. B. Wilson and W. J. Feast, *J. Mol. Catal.*, **1980**, 8, 277.
57. P.M. Blackmore, W. J. Feast and P. C. Paylor, *British Polymer J.*, **1987**, 19, 205.
58. Y. Liu, Y. Zhang, S. Guan, L. Li and Z. Jiang, *Polymer*, **2008**, 49, 5439.
59. M. A. Tlenkopatchev, J. Vargas, M. A. Almaráz-Girón, M. M. López-González, E. Riande. *Macromolecules* **2005**, 38, 2696.
60. R. W. Baker and K. Lokhandwala, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**, 47, 2109.
61. J. D. Wind, D. R. Paul and W. J. Koros, *J. Membr. Sci.*, **2004**, 228, 227.
62. C. Zhoua, T. S. Chung, Y. Liu, R. Wang, Y. Liu and S. H. Goha, *J. Membr. Sci.*, **2003**, 225, 125.

63. J. Xia, T.-S. Chung, P. Li, N. R. Horn and D. R. Paul, *Polymer*, 53, 2099 (2012).
64. Y. Liu, R. Wang, T. Chung, *Journal of Membrane Science*, **2001**, 189, 231-239.
65. H. Eguchi, D. J. Kim, W. J. Koros, *Polymer*, **2015**, 58, 121-129.
66. M. A. Hillmyer, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *Macromolecules*, **1997**, 30, 718-721.
67. S. Fomine, J. Vargas, M. A. Tlenkopatchev, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2006**, 691, 3343-3348.
68. S. Fomine, S. Gutierrez, M. A. Tlenkopatchev, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2009**, 694, 3287-3296.
69. Chabert, B., Saint-Yrieix, A., Serpinet, J., Valentin, N., Vial, J., "Physicochimie des polymères et surfaces par chromatographie en phase gazeuse", en *Technique et Documentation Derminol*, J. (Coord.), Paris, Francia (1981).
70. Mulder, M. "Basic Principles of Membranes Technology", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda (**1991**).
71. P. Meares, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 3415.
72. J. K. Mitchell, *Roy. Inst. J.*, **1831**, 2, 101.
73. J. K. Mitchell, *Roy. Inst. J.*, **1831**, 2, 307.
74. W. R. Vieth and K. J. Sladek, *J. Colloid Sci.*, **1965**, 20, 1014.
75. Jansen J, Macchione M, Raharjo R, Freeman B, Drioli E. (2006) "Pure and mixed gas transport properties of novel asymmetric poly(ether ether ketone) membranes with different morphologies", *Research Institute on Membrane Technology*, Italy, 462-463.
76. K. Díaz, J. Vargas, L. F. Del Castillo, M. A. Tlenkopatchev, M. Aguilar-Vega, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2005**, 206, 2316-2322.
77. A. Matthes, *Kolloid Z.*, 108, **1944**, 79.
78. P. Meares, *Trans. Farad. Soc.*, **1958**, 54, 40.
79. R. M. Barrer, J.A. Barrie, and J. Slater, *J. Poly. Sci.*, **1958**, 27, 177.
80. A. S. Michaels, W.R. Vieth, and J.A. Barrie, *J. Appl. Phys.*, **1963**, 34, 1.
81. W. R. Vieth and K.J. Sladek, *J. Colloid Sci.*, **1965**, 20, 1014.
82. M. A. Tlenkopatchev, J. Vargas, *Macromolecules*, **2003**, 36, 8483-8488.

83. J. A. Cruz-Morales, J. Vargas, A. A. Santiago, S. R. Vázquez-García, M. A. Tlenkopatchev, T. de Lys, M. López-González, *High Performance Polymers*, **2016**, 28(10)1246.
84. M. A. Tlenkopatchev, J. Vargas, M. A. Almaraz-Girón, *Macromolecules*, **2005**, 38, 2696-2703.
85. Van Krevelen, D. W. te Nijehuis, K., (2009) *Properties of Polymers*, Fourth Edition: Their Correlation with Chemical Structure. Elsevier Science.
86. M. I. Loría-Bastarrachea, M. Aguilar-Vega, *Journal of Membrane Science*, **2013**, 443, 36-44.
87. B. Kraftschik, W. J. Koros, *J Membr Sci*, **2013**, 428, 608.
88. P. Patel, T. R. Hull, R. W. McCabe, D. Flath, J. Grasmeder, M. Percy, *Polymer Degradation and Stability*, **2005**, 95, 709-718.
89. S. G. Charati, A. Y. Houde, S. S. Kulkarni, M. G. Kulkarni, *J. Polym. Sci.*, Part B: Polym. Phys. 1991, 29, 921.