



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

“SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y PERMEABILIDAD DE
GASES DE COPOLINORBORNÉN DICARBOXIMIDAS CON
SUBSTITUYENTES PERFLUORADOS”

TESIS

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA: I.Q. Brian Omar Marín Méndez

DIRECTOR

Dr. Salomón Ramiro Vásquez García

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA
QUÍMICA, UMSNH

CODIRECTOR

Dr. Joel Vargas Ortega

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM, UNIDAD
MORELIA

MORELIA, MICHOACÁN, MÉXICO, AGOSTO 2024



Asunto: Impresión de Tesis.

M.P.P. Venecia Azereet Medina Ortiz.
Jefe del Departamento de Titulación de la
U.M.S.N.H.

Por este medio nos dirigimos a usted de la manera más atenta para notificarle, que después de haberle dado seguimiento al desarrollo de la tesis: "SÍNTESIS, CARATERIZACIÓN Y PERMEABILIDAD DE GASES DE COPOLINORBORNÉN DICARBOXIMIDAS CON SUBSTITUYENTES PERFLUORADOS", después de haber revisado el manuscrito que presentó el alumno **Brian Omar Marín Méndez**, con matrícula **1341678H**, concluimos que cumple con los requisitos académicos y con lo establecido en el Reglamento General de Estudios de Posgrado para el desarrollo de su Tesis.

Por lo anterior este Comité Tutorial da el aval para su impresión final.

Director de Tesis: Dr. Salomón Ramiro Vázquez García 02001420

Codirector: Dr. Joel Vargas Ortega 18010038

Vocales:


Dra. Mercedes Guzmán Téllez Arias 08006555


Dr. José Apolinar Cortés 82033374


Dr. Roberto Guerra González 97003158

Atentamente.
Morelia, Michoacán a 08 de julio de 2024


Dra. Ma. del Carmen Chávez Parga
Coordinador del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química.



CP./mcpa.

DEPARTAMENTO DE POSGRADO

AGRADECIMIENTOS

A mis padres Barbara Méndez Salgado y Wilfrido Marín Gutiérrez, por su apoyo incondicional a lo largo de mi trayectoria estudiantil así como en mi formación personal, todo lo que soy es gracias a ustedes.

A mis hermanos María Fernanda y Oscar Ivan, por su compañía a lo largo de mi vida, su cariño y apoyo en las adversidades y su presencia en los momentos de alegría, son parte fundamental en mi vida.

A mi gran amigo Victor Osvaldo, por siempre estar para mí, por todas las experiencias vividas a lo largo de nuestra formación profesional, por todos los buenos y malos momentos que hemos compartido en estos años de amistad, eres como un hermano para mí.

A mis amigos y compañeros de maestría Wendolyne Morroy, Alitzel Solís, Gemma Vargas, Carlos Cruz y Roberto Alejandre, por compartir conmigo este proceso, por la grande amistad que formamos y espero conservar.

A Mafer, por el cariño y apoyo que me brindo cuando lo necesite y por ser una parte importante en mi vida actual.

A mis amigos Valeria, Lupita, Perla, Sofí, Edwin, Frizek, Rafa, Jesús y Daniel, por todos los buenos momentos que hemos vivido.

A mis compañeros de laboratorio Julieta, Diana, Karen, Carlos, Jhonatan, Alejandro, Rogelio y David, por su apoyo en las dificultades durante el proceso de investigación, así como por la amistad que formamos a lo largo de mi estancia en el laboratorio.

A mis profesores del posgrado de la Facultad de Ingeniería Química, por todo el conocimiento brindado por su guía y consejos a lo largo de este proceso.

AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES

Al Dr. Dr. Salomón Ramiro Vásquez García por la dirección de esta investigación. Por las atenciones y apoyo brindado. Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

Al Dr. Joel Vargas Ortega por la codirección de esta investigación. Mi más grande agradecimiento por todo el apoyo brindado durante el proceso de 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. Mercedes Gabriela Téllez Arias, por ser parte del comité tutorial, por sus contribuciones, así como todo el apoyo brindado durante el proceso de investigación.

Al Dr. José Apolinar Cortés, por ser miembro del comité tutorial, así como por sus contribuciones para la mejora del proyecto durante el proceso de investigación.

Al Dr. Roberto Guerra González, por ser miembro del comité tutorial, así como por sus contribuciones para la mejora del proyecto durante el proceso de investigación.

A la Dra. María del Mar López González, por el apoyo y hospitalidad durante la estancia realizada en Madrid España. Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (ICTP-CSIC).

A la Dra, Isabel Quijadapor su hospitalidad y el apoyo brindado durante mi estancia en España. Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (ICTP-CSIC).

Agradezco especialmente a Gerardo Cedillo Valverde y Karla Eriseth Reyes Morales por su colaboración en las determinaciones de caracterización por RMN y análisis térmicos, respectivamente, realizadas en la UNAM durante el desarrollo de esta investigación.

AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnología (CONAHCyT), por la beca otorgada con el número de becario 1245671 para la realización de los estudios de Maestría.

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM IN108022. Síntesis y caracterización de nuevas polinorbornén dicarboximidas con grupos tiol y sulfonilo para la captura de iones metálicos pesados.

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.

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por brindarme la oportunidad de continuar con mi formación académica a través de mis estudios de posgrado. Agradezco a la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química por aceptarme en el programa de estudios de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química.

Al Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP-CSIC) Madrid España, por la estancia realizada en sus instalaciones, por las facilidades otorgadas en el uso de sus laboratorios para las mediciones realizadas.

I. GLOSARIO

Sigla	Descripción
α	Coeficiente de permeoselectividad.
Å	Ångstrom.
C'H	Sorción tipo Langmuir.
Θ	Tiempo de retardo.
B	Constante de afinidad de las microcavidades.
kD	Constante de Henry.
D	Coeficiente de Difusión.
P	Coeficiente de Permeabilidad.
S	Coeficiente de Solubilidad.
CDCl ₃	Cloroformo deuterado.
D	Distancia de separación promedio entre cadenas poliméricas.
P	Densidad.
E	Módulo de Young.
Σu	Resistencia a la tensión.
FT-IR	Espectroscopía de Infrarrojo.
HFPh50	Poli(N-4-(heptadecafluorooctil)fenil-exo-endo-norbornén-5,6-dicarboximida-co-N-fenil-exo-endo-norbornén-5,6-dicarboximida) relación 1:1 molar.
HFPh75	Poli(N-4-(heptadecafluorooctil)fenil-exo-endo-norbornén-5,6-dicarboximida-co-N-fenil-exo-endo-norbornén-5,6-dicarboximida) relación 3:1 molar.
HFB50	Poli(N-4-(heptadecafluorooctil)fenil-exo-endo-norbornén-5,6-dicarboximida-co-N-3,5-Bis(trifluorometil)fenil-exo-endo-norbornén-5,6-dicarboximida).
HFPF50	Poli(N-4-(heptadecafluorooctil)fenil-exo-endo-norbornén-5,6-dicarboximida-co-N-pentafluorofenil-exo-endo-norbornén-5,6-dicarboximida).
ROMP	Polimerización por metátesis con apertura de anillo.
¹ H-RMN	Resonancia magnética nuclear de protón.
¹³ C-RMN	Resonancia magnética nuclear de carbono.
¹⁹ F-RMN	Resonancia magnética nuclear de flúor.
T_d	Temperatura de descomposición.
$T_{\text{fusión}}$	Temperatura de fusión.
T_g	Temperatura de transición vítrea.
TGA	Análisis termogravimétrico.
TMA	Análisis termomecánico.
DSC	Calorimetría diferencial de barrido.

CONTENIDO

I. GLOSARIO	5
II. ÍNDICE DE FIGURAS	8
III. ÍNDICE DE ESQUEMAS.....	10
IV. ÍNDICE DE TABLAS.....	10
V. RESUMEN	11
VI. ABSTRACT	12
LISTADO DE COMPUESTOS SINTETIZADOS	13
INTRODUCCIÓN.....	14
JUSTIFICACIÓN.....	17
OBJETIVOS.....	18
Objetivo general	18
Objetivos específicos.....	18
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	19
HIPÓTESIS	20
CAPITULO I.....	21
GENERALIDADES.....	21
1.1 Metátesis de Olefinas.....	21
1.2 Polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP).....	21
1.3 Sistemas catalíticos funcionales para ROMP	25
1.4 Membranas de separación de gases	26
1.5 Polinorbornenos y su permeabilidad de gases	27
CAPITULO II.....	42
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	42
2.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	42
2.2 REACTIVOS.....	45
2.3 SÍNTESIS DE MATERIALES	47
2.3.1 Obtención del reactivo (NDA)	47
2.3.2 Obtención de monómeros de mezcla.....	47
2.3.3 Síntesis del monómero <i>N</i> -4-(heptadecafluorooctil)fenil- <i>exo-endo</i> -norbornén-5,6-dicarboximida.....	48
2.4 SÍNTESIS DE LOS COPOLÍMEROS	49
2.4.1 Síntesis del Copolímero (HFPh50).....	49

2.4.2 Síntesis del Copolímero (HFPh75).....	50
2.4.3 Síntesis del Copolímero (HFB50)	50
2.4.4 Síntesis del Copolímero (HFPP50)	51
2.5 PREPARACIÓN DE MEMBRANAS	52
CAPITULO III	53
RESULTADOS Y DISCUSIONES	53
3.1 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES.....	53
3.1.1 Caracterización del monómero.....	53
3.1.2 Caracterización de los copolímeros.....	57
3.2 PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE GASES.	81
3.3 PERMEOSELECTIVIDAD	84
CONCLUSIONES.....	90
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	91

II. ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura química del Polinorborneno.	15
Figura 2. Estructura química de la poliimida.	15
Figura 3. Catalizadores basados en Ru utilizados en la metátesis de olefinas.	25
Figura 4. Variación de las concentraciones de (a) propano, (b) dióxido de carbono y (c) etano en poli(exo-endo-N-3,5-bis(trifluorometil)fenilnorborneno-5,6-dicarboximida) con presión, a 30 °C (Mikhail Tlenkopatchev, et al., 2005).	33
Figura 5. Comportamiento de la sorción de oxígeno en poli(exo-endo-N-3,5-bis(trifluorometil)fenilnorborneno-5,6-dicarboximida), a (·) 2, () 15, (▲) 30 y (●) 45 °C (Mikhail Tlenkopatchev, et al., 2005).	33
Figura 6. Diagrama del dispositivo empleado en las mediciones de permeación.	44
Figura 7. Preparación de membranas de los copolímeros sintetizados.	52
Figura 8. Monómero N-4-(heptadecafluorooctil)fenil-exo-endo-norbornén-5,6-dicarboximida.	53
Figura 9. Espectro ¹ H-RMN del monómero N-4-(heptadecafluorooctil)fenil-exo-endo-norbornén-5,6-dicarboximida.	54
Figura 10. Espectro de ¹³ C-RMN del monómero N-4-(heptadecafluorooctil)fenil- exo-endo-norbornén-5,6-dicarboximida.	55
Figura 11. Espectro de ¹⁹ F-RMN del monómero N-4-(heptadecafluorooctil)fenil- exo-endo-norbornén-5,6-dicarboximida.	55
Figura 13. Copolímero HFPh50.	57
Figura 14. Copolímero HFPh75.	57
Figura 15. Copolímero HFB50.	57
Figura 16. Copolímero HFPF50.	57
Figura 17. Espectro ¹ H-RMN del Copolímero HFPh50.	58
Figura 18. Espectro de ¹³ C-RMN del Copolímero HFPh50.	59
Figura 19. Espectro de ¹⁹ F -RMN del Copolímero HFPh50.	59
Figura 20. Espectro ¹ H-RMN del Copolímero HFPh75.	60
Figura 21. Espectro de ¹³ C-RMN del HFPh75.	61
Figura 22. Espectro de ¹⁹ F -RMN del HFPh75.	61
Figura 23. Espectro ¹ H-RMN del Copolímero HFB50.	62
Figura 24. Espectro ¹³ C-RMN del Copolímero HFB50.	63
Figura 25. Espectro ¹⁹ F-RMN del Copolímero HFB5.	63
Figura 26. Espectro ¹ H-RMN del Copolímero HFPF50.	64
Figura 28. Espectro ¹⁹ F-RMN del Copolímero (HFPF50).	65
Figura 33. Comparación de los espectros de FTIR de los nuevos copolímeros.	67
Figura 34. TGA del copolímero HFPh50; temperatura de descomposición.	68
Figura 35. TGA del copolímero HFPh75; temperatura de descomposición.	68
Figura 36. TGA del copolímero HFB50; temperatura de descomposición.	69
Figura 37. TGA del copolímero HFPF50; temperatura de descomposición.	69
Figura 38. Análisis TGA de copolímeros de norborneno; Temperatura de descomposición.	70

Figura 39. Análisis DTG de copolímeros de norborneno; Temperatura de descomposición	70
Figura 40. TMA del HFPh50, mostrando T_g	71
Figura 41. DSC del HFPh50, mostrando T_g	71
Figura 42. TMA del HFPh75, mostrando T_g	72
Figura 43. DSC del HFPh75, mostrando T_g	72
Figura 44. TMA del HFB50, mostrando T_g	73
Figura 45. DSC del HFB50, mostrando T_g	73
Figura 46. TMA del HFPF50, mostrando T_g	74
Figura 47. DSC del HFPF50, mostrando T_g	74
Figura 48. Patrón de difracción de rayos X de HFPh50.....	75

III. ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Mecanismo de reacción de ROMP.	23
Esquema 2. Ruta de síntesis del anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico (NDA).....	47
Esquema 3. Ruta de síntesis de los monómeros.	48
Esquema 4. Reacción de síntesis de monómero N-4-(heptadecafluorooctil)fenil-exo- endonorbornén-5,6-dicarboximida.	49
Esquema 5. Reacción de síntesis de los copolímeros.....	52

IV. ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Resultados de las distintas rutas de polimerización empleadas.....	31
Tabla 2. Propiedades de los polímeros de PPNDI, P5FPNDI, PB3FMPNDI, P5FPNDI y copolímero aleatorio (50/50 M) P5FPNDI/PPNDI (Vargas, J., et al, 2010).	34
Tabla 3. Valores de la permeabilidad, difusión y coeficiente de solubilidad aparente de diferentes gases, a 30 °C, en membranas de PPNDI, P5FPNDI, y PB3FMPNDI (Vargas, J., et al, 2010).	36
Tabla 4. Valores de los coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad aparente de diferentes gases, a 30 °C y 1 atm de presión aguas arriba, en membranas de dicarboximidas de polinorborneno saturadas e insaturadas (Vargas, J., et al., 2013).	38
Tabla 6. Reactivos químicos empleados en las síntesis de los materiales propuestos. Todos ellos fueron adquiridos del proveedor Sigma-Aldrich Co. y utilizados tal y como fueron recibidos.	45
Tabla 7. Reactivos químicos empleados en las síntesis de los materiales propuestos. Todos ellos fueron adquiridos del proveedor Sigma-Aldrich Co. y utilizados tal y como fueron recibidos.	46
Tabla 8. Propiedades mecánicas de los nuevos copolinorbornén dicarboximidas.	79
Tabla 9. Propiedades térmicas y físicas de los nuevos copolinorbornén dicarboximidas. ..	80
Tabla 10. Coeficientes de permeabilidad (P), difusión (D) y solubilidad aparente (S) a 30°C y 1 atm de los copolímeros.	85
Tabla 13. Valores de permeoselectividad ideal para diversas mezclas de gases.....	88
Tabla 14. Valores de permeoselectividad ideal para diversas mezclas de gases.....	89

V. RESUMEN

En el presente trabajo se reporta la síntesis de un nuevo monómero derivado de norborneno con grupos voluminosos perfluorados específicamente el *N*-4-(heptadecafluorooctil)fenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida, el cual se copolimerizó con tres monómeros previamente reportados, el *N*-fenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida (relación 1:1 y 3:1 molar), el *N*-3,5-bis(trifluorometil)fenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida (relación 1:1 molar) y el *N*-pentafluorofenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida (relación 1:1 molar), mediante polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP), utilizando el catalizador de segunda generación de Grubbs basado en rutenio. Los copolímeros sintetizados se caracterizaron mediante espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier (FT-IR), resonancia magnética nuclear (^1H -RMN, ^{13}C -RMN, ^{19}F -RMN), difracción de Rayos X, calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termomecánico (TMA) análisis termogravimétrico (TGA), pruebas mecánicas, entre otros. Los copolímeros presentaron temperaturas de descomposición en un rango de 444–451 °C y temperaturas de transición vítrea entre 168–204 °C. Los espectros de infrarrojo y resonancia magnética nuclear confirmaron la presencia de los grupos funcionales propuestos para cada uno de los copolímeros, incluyendo grupos aromáticos, imida, carbonilo y grupos fluorados. Además, el análisis de rayos X reveló la estructura amorfa de los copolímeros. Así mismo, se determinaron experimentalmente los coeficientes de permeabilidad (P), difusión (D) y solubilidad aparente (S) en membranas densas no porosas preparadas a partir de cada uno de los cuatro copolímeros, por medio de la técnica tiempo de retardo (θ) a 30 °C y 1 bar, utilizando los gases H_2 , N_2 , O_2 , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 y C_3H_6 , para evaluar las propiedades de transporte a través de la membrana.

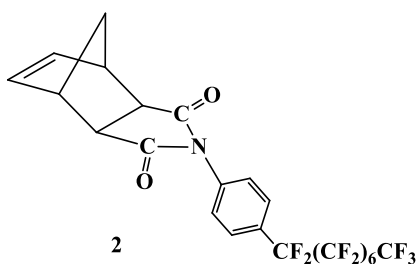
Palabras Clave: Polimerización por metátesis de apertura de anillo, norbornén, permeabilidad, difusión, solubilidad aparente.

VI. ABSTRACT

In the present work, the synthesis of a novel norbornene-derived monomer containing perfluorinated bulky groups, specifically N-4-(heptadecafluorooctyl)phenyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide. Is reported, wich was copolymerized with three previously reported monomers, *N*-phenyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide (1:1 and 3:1 molar), *N*-3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide (1:1 molar), and *N*-pentafluorophenyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide (1:1 molar), via ring-opening metathesis polymerization (ROMP) using the second-generation Grubbs catalyst base don ruthenium. The synthesized copolymers were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), nuclear magnetic resonance (^1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{19}F -NMR), X-ray diffraction, differential scanning calorimetry (DSC), thermomechanical analysis (TMA), thermogravimetric analysis (TGA), mechanical testing, among others. The copolymers presented decomposition temperatures in a range between 444-451 °C and glass transition temperatures in a range of 168-204 °C. The infrared and nuclear magnetic resonance spectra confirmed the presence of the functional groups of the proposed structure of each of the copolymers, including aromatic, imide, carbonyl and fluorinated groups, among others. Additionally, X-ray analysis revealed the amorphous structure of the copolymers. Moreover, permeability (P), diffusion (D), and apparent solubility (S) coefficients in dense non-porous membranes prepared from each of the four copolymers were experimentally obtained, using the delay time technique (θ) at 30 °C and 1 bar, utilizing the gases H_2 , N_2 , O_2 , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 and C_3H_6 , to evaluate the transport properties through the membrane.

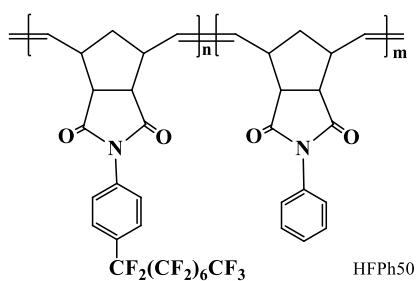
Keywords: Ring opening metathesis polymerisation, norbornene, permeability, difussion, apparent solubility.

LISTADO DE COMPUESTOS SINTETIZADOS



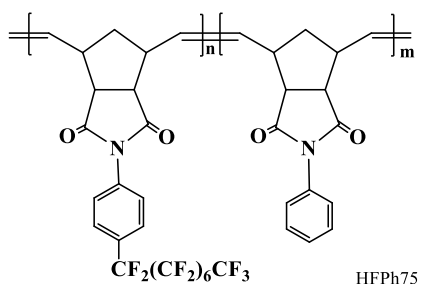
Monómero

N-4-(heptadecafluorooctil)fenil-*exo*-*endo*-norbornén-5,6-dicarboximida.



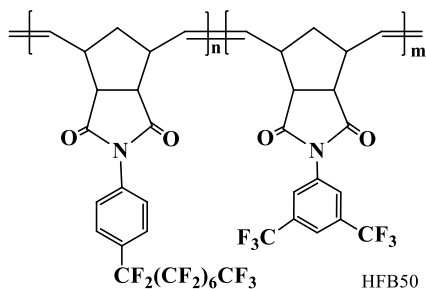
HFPh50

Poli(*N*-4-(heptadecafluorooctil)fenil-*exo*-*endo*-norbornén-5,6-dicarboximida-co-*N*-fenil-*exo*-*endo*-norbornén-5,6-dicarboximida) 1:1 mol



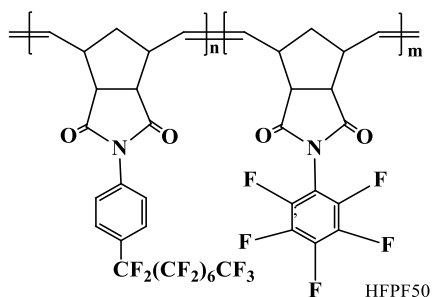
HFPh75

Poli(*N*-4-(heptadecafluorooctil)fenil-*exo*-*endo*-norbornén-5,6-dicarboximida-co-*N*-fenil-*exo*-*endo*-norbornén-5,6-dicarboximida) 3:1 mol



HFB50

Poli(*N*-4-(heptadecafluorooctil)fenil-*exo*-*endo*-norbornén-5,6-dicarboximida-co-*N*-3,5-Bis(trifluorometil)fenil-*exo*-*endo*-norbornén-5,6-dicarboximida)



HFPF50

Poli(*N*-4-(heptadecafluorooctil)fenil-*exo*-*endo*-norbornén-5,6-dicarboximida-co-*N*-pentafluorofenil-*exo*-*endo*-norbornén-5,6-dicarboximida)

INTRODUCCIÓN

La síntesis y caracterización de un nuevo material es de gran importancia en la búsqueda de soluciones a los desafíos que enfrenta la humanidad. La síntesis implica la creación de un compuesto mientras la caracterización se refiere al estudio de las propiedades morfológicas y funcionales de compuestos específicos.

En términos generales los polímeros son macromoléculas formadas por la unión de un gran número de moléculas mucho más pequeñas denominadas monómeros. Las reacciones que propician esta unión se conocen como polimerizaciones y se clasifican, en función de su estructura en polímeros de condensación y de adición. Según el mecanismo de polimerización, se divide en polimerización en cadena y por etapas.

Los polímeros de condensación se forman mediante la unión de monómeros polifuncionales mediante diversas reacciones de condensación eliminando una molécula pequeña, como el agua. A diferencia de estos, los polímeros de adición se forman sin la pérdida de una molécula pequeña y la unidad repetitiva de un polímero de adición comparte la misma composición que el monómero (O dian, G. 2004).

Los polímeros están formados por unidades estructurales únicas que se repiten. Cuando hay dos o más unidades estructurales, se usa el término “copolímero”. Los copolímeros pueden ser lineales o ramificados. Si la repetición de las unidades estructurales es regular y alterna, se clasifica como copolímero alterno, mientras la ausencia de tal regularidad lo convierte en un copolímero aleatorio. Además existen copolímeros de bloque, estos son copolímeros formados por bloques del mismo tipo de monómero unidos a bloques de otro tipo de monómero, por enlaces covalentes (Ravve, A. 2000).

Los polinorbornenos son de especial interés debido a sus destacadas propiedades físicas. Pueden obtenerse con diversas estructuras y propiedades mediante métodos de polimerización como: a) vinílica, b) ROMP (Ring Opening Metathesis Polymerization), c) radicalaria o catiónica (Sánchez Pérez, 2013).

El Polinorborneno (**Figura 1**) es un polímero amorfo con alta estabilidad térmica, transparencia óptica y una baja constante dieléctrica. Además tiene la capacidad de absorber cantidades significativas de petróleo, hasta el 400% de su propio peso, lo que lo convierte en una opción para contramedidas en la contaminación por petróleo. También se utiliza para la producción de artículos de caucho con excelentes propiedades de amortiguación, especialmente en aplicaciones automotrices y de construcción (Konrad, s.f.).

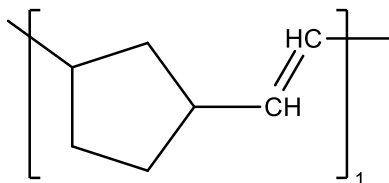


Figura 1. Estructura química del Polinorborneno.

La poliimida (*PI*) (**Figura 2**) es un polímero derivado de monómeros de imida, siendo el polímero de ftalimida más importante. Estas poliimidas son ampliamente utilizadas por su estabilidad térmica, resistencia química y excelentes propiedades mecánicas. Las poliimidas termo-endurecibles exhiben un distintivo color naranja/amarillo. Aunque no se pueden fundir ni moldear por inyección y, por lo tanto, tiene algunas limitaciones para un diseño y una productividad complicados. Las *PI* tienen un grupo imida, $-R-N=(CO)_2-R_0-$, en la cadena principal. Los polímeros eran los productos de reacción de componentes que comprenden un componente de dianhídrido aromático, un componente de diamina aromática y un componente de protección terminal. Debido a una variedad de posibles grupos R y R_0 , presentan T_g 's en el rango de 180–420 °C (mexpolimeros. s. f.).

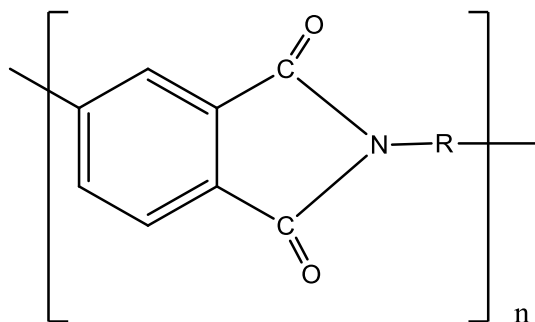


Figura 2. Estructura química de la poliimida.

Los compuestos perfluorados (PFCs) son un grupo de productos químicos que no se encuentran naturalmente en el medio ambiente y se han utilizado desde la década de los 50. La estructura de estos productos está constituida por una cadena de carbonos rodeados por átomos de flúor y un grupo ácido o amida situado en el extremo de la cadena de carbonos; son compuestos muy estables, hidrófobos y oleófobos (Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, 2009). Estas propiedades únicas han dado lugar a su amplio uso, por ejemplo, en formulaciones protectoras de cartón, alfombras y productos de cuero, en la industria textil como repelente al agua y la grasa. Los PFCs se han utilizado también en las espumas contra incendios y en la producción de recubrimientos antiadherentes en utensilios de cocina y algunas prendas de vestir (DRAFT, 2011).

Los PFCs con mayor volumen de producción son el sulfonato de perfluorooctano (PFOS) y el ácido perfluorooctanoico (PFOA); seguidos de éstos, con una cantidad menor de producción, se encuentran el sulfonato de perfluorohexano (PFHxS) y el ácido perfluorononanoico (PFNA). Sólo en Estados Unidos la producción reportada de PFOS y PFOA en 2002 fue de 6,804 kg y 226,796 kg, respectivamente (DRAFT, 2011).

Los precursores de los PFCs son alcoholes fluoroteloméricos (FTOHs), cuyos volúmenes de fabricación han sido estimados en 11,000-14,000 ton, después de 2002, originando una producción global de 44,000-80,000 ton para los ácidos carboxílicos perfluorados (PFCA) (entre 1951-2004) y de 96,000 ton de fluoruro de perfluorooctano sulfonilo (PFOSF) (entre 1970 y 2002), respectivamente (Zhao *et al.*, 2012).

JUSTIFICACIÓN.

En los últimos años, se ha intensificado la investigación de nuevas tecnologías para desarrollar membranas poliméricas óptimas para la separación de gases. Estas membranas tienen diversas aplicaciones, destacando su uso en la industria petrolera para recuperar subproductos gaseosos y reducir las emisiones a la atmósfera, lo que conlleva beneficios económicos y ambientales. Además, con los recientes problemas médicos causados por nuevas enfermedades, como la pandemia generada por el COVID-19, que ha aumentado la demanda de tanques de oxígeno para el tratamiento de algunos síntomas que genera este virus, debido a esto, las tecnologías que generan membranas poliméricas han ganado interés en la sociedad. Estas membranas tienen aplicaciones en la industria farmacéutica y metalúrgica, donde se emplean para enriquecer oxígeno mediante la separación de nitrógeno y oxígeno presentes en el aire. Asimismo, se utilizan, en la producción y purificación de hidrógeno, así como en la recuperación de óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre a partir de atmósferas contaminadas. Otra aplicación importante, basada en los problemas a futuro de la humanidad con el uso de nuevos biocombustibles es la recuperación de metano del biogás.

OBJETIVOS.

Objetivo general

Determinar los coeficientes de transporte de gases (permeabilidad, difusión y solubilidad) en membranas poliméricas densas preparadas a partir de copolipolinorbornén dicarboximidas con sustituyentes perfluorados, sintetizadas vía polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP).

Objetivos específicos.

- Sintetizar un nuevo monómero norbornén dicarboximida a partir de la reacción del anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico (NDA) con la amina 4-(heptadecafluorooctil)anilina.
- Copolimerizar vía ROMP el nuevo monómero aromático norbornén dicarboximida con sustituyentes perfluorados, en mezclas con los monómeros *N*-fenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida, *N*-3,5-Bis(trifluorometil)fenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida y *N*-pentafluorofenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida respectivamente, utilizando el catalizador de Grubbs de 2^a generación con base en Rutenio.
- Caracterizar el nuevo monómero y copolímeros mediante espectroscopía de infrarrojo (FT-IR), resonancia magnética nuclear (¹H-RMN, ¹³C-RMN, ¹⁹F-RMN), análisis termomecánico (TMA), análisis termogravimétrico (TGA), difracción de rayos X (XRD) y ensayos mecánicos, entre otros.
- Determinar los coeficientes de permeabilidad (P), difusión (D) y solubilidad aparente (S) utilizando el método de tiempo retardo de los gases H₂, N₂, O₂, CO₂, CH₄, C₂H₄ y C₃H₆ en las membranas poliméricas.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La problemática radica en la generación de nuevos materiales con mejores propiedades de permeabilidad y selectividad de gases de beneficio social, ambiental y energético. Así, se busca la síntesis y caracterización de membranas poliméricas a partir del monómero anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico (NDA) y la amina 4-(heptadecafluorooctil)anilina para copolimerizaciones con los monómeros *N*-fenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida, *N*-3,5-bis(trifluorometil)fenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida y *N*-pentafluorofenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida, obteniendo copolinorbornén dicarboximinas con sustituyentes perfluorados, adecuados para la separación de gases. La polimerización se realiza por metátesis con apertura de anillo (ROMP), técnica poco estudiada que usa menor cantidad de disolventes y permite la obtención de estructuras poliméricas que no pueden ser sintetizadas por métodos convencionales.

HIPÓTESIS

El enfoque de este proyecto es la síntesis, caracterización y aplicación de nuevos copolinorbornén dicarboximidas con substituyentes perfluorados como membranas poliméricas densas para estudiar la permeabilidad de gases como H_2 , N_2 , O_2 , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 y C_3H_6 .

La Investigación considera que:

La introducción de grupos voluminosos perfluorados incrementará la distancia entre cadenas poliméricas y el volumen libre disponible para la difusión (D) de las moléculas gaseosas, que a su vez será reflejada en un incremento de la permeabilidad del gas (P).

La introducción de un gran número de átomos de flúor incidirá fuertemente en la sorción del gas por la matriz polimérica, lo que favorecerá la solubilidad (S) de las moléculas gaseosas, que a su vez será reflejada en un incremento de la permeabilidad del gas (P).

Considerando que $P = D * S$, serán elucidados los efectos ejercidos por las modificaciones de los substituyentes prefluorados laterales en las propiedades de transporte de gases (permeabilidad, P, difusión, D, y solubilidad, S) de las polinorbornén dicarboximidas.

CAPITULO I

GENERALIDADES

1.1 Metátesis de Olefinas

La metátesis de olefinas son procesos catalíticos que se relacionan directamente con el estudio de la síntesis de polímeros partiendo de olefinas cíclicas, como son los cicloalquenos. En 1950, químicos pertenecientes a las empresas principales, como son: DuPont, Standard Oil y Phillips Petroleum (H. S. Eleuterio *et al.*, 1950) reportaron la escisión catalítica de propeno y posterior recombinación para producir etileno y 2-butenos usando molibdeno soportado en alúmina (R. L. Banks *et al.*, 1964).

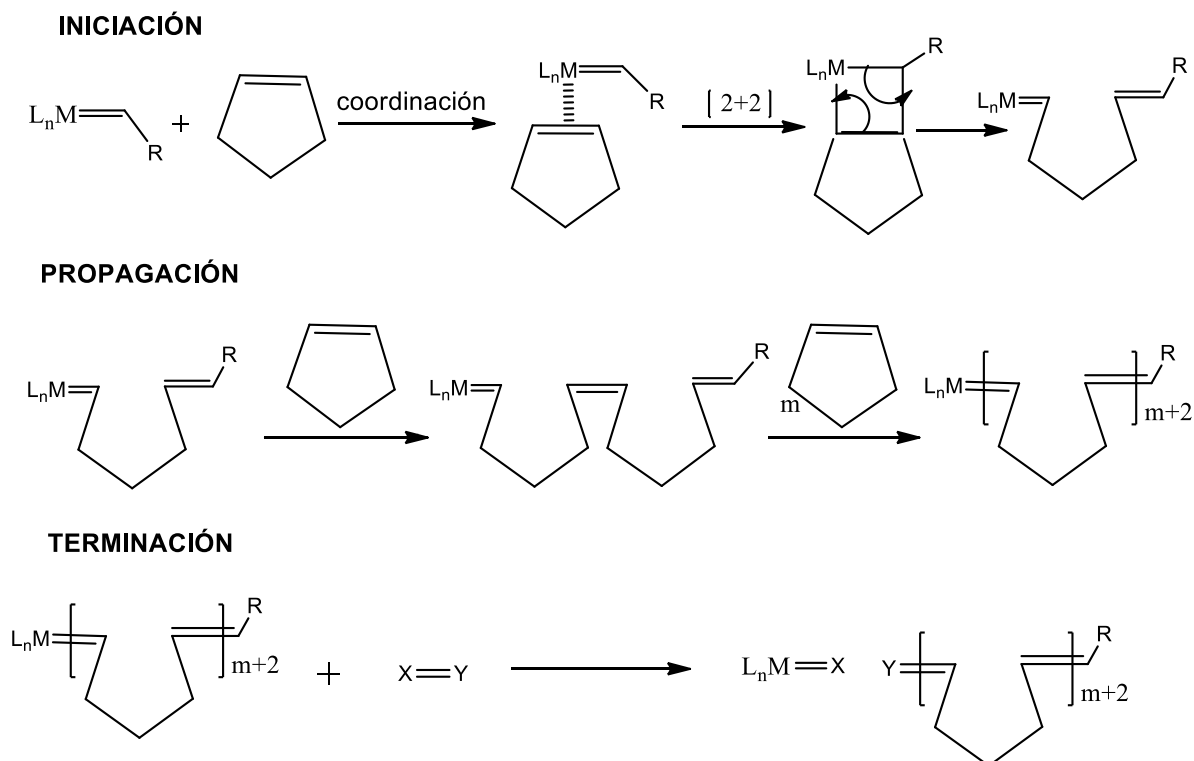
En 1967 es otorgado por Nissim Calderón y colaboradores el término “Metátesis de Olefinas”, donde se reconoce que las reacciones de polimerización de cicloalquenos y la escisión-recombinación de olefinas acíclicas catalizadas por óxidos de metales soportados eran la misma reacción (N. Calderón *et al.*, 1967). El primer mecanismo para la polimerización de metátesis de olefina se propuso en 1967. Este mecanismo se basó en un intercambio por pares de fragmentos de alquilideno entre dos olefinas, con un complejo intermedio (Banks y Bailey, 1964). En 1971, Chauvin y Herisson propusieron un nuevo mecanismo para explicar la distribución del producto entre las olefinas cíclicas y acíclicas (J. L. Herisson, *et al.*, 1971).

1.2 Polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP)

La polimerización vía metátesis con apertura de anillo (ROMP) es una poderosa herramienta en la química fina de macromoléculas de especiales características, que no pueden ser obtenidas mediante métodos convencionales. La principal característica de los materiales polimerizados vía ROMP es la de poseer arquitecturas macromoleculares con insaturaciones en la cadena principal, lo que abre la posibilidad de modificar su naturaleza química (Matyjaszewski *et al.*, 2012). Ejemplo de ello son las polinorbornén dicarboximidas, las cuales han demostrado ser polímeros versátiles, mostrando buenas propiedades químicas, ópticas y termomecánicas, lo que permite la potencial aplicación no solo en membranas de separación de gases, sino también en membranas de intercambio iónico en celdas de combustible (Vargas J. *et al.*, 2007).

En los últimos años se ha dado un desarrollo en tecnología de membranas con el fin de obtener nuevos materiales poliméricos con propiedades óptimas para la separación de gases (Yampolskii *et al.*, 2006). Compuestos cíclicos como el norborneno pueden ser fácilmente modificados para obtener monómeros con funcionalidades específicas capaces de reaccionar por diversos métodos de polimerización, dando como resultado materiales cuyas estructuras y propiedades dependen primordialmente del tipo de catalizador usado (Leitgeb *et al.*, 2010).

El mecanismo de la polimerización (**Esquema 1**) se basa en la metátesis de olefinas, un proceso único de intercambio de doble enlace carbono-carbono mediado por un metal de transición. Como resultado, cualquier insaturación asociada con el monómero se conserva a medida que se convierte en polímero. Esta es una característica importante que distingue a la ROMP de las polimerizaciones de adición de olefinas típicas (N. Calderon *et al.* 1976). El mecanismo de reacción inicia con la coordinación de un complejo de alquilideno de metal de transición con una olefina cíclica. Para proseguir con una cicloadición $[2 + 2]$ la cual proporciona un intermedio de metal-ciclobutano de cuatro miembros que forma el comienzo de una cadena de polímero en crecimiento. Este intermediario experimenta una reacción de ciclorreversión para producir un nuevo alquilideno metálico. Debido a 1 monómero incorporado el complejo resultante sufre un aumento de tamaño pero su reactividad hacia las olefinas cíclicas es similar al complejo inicial. Por lo anterior, se repiten pasos durante la etapa de propagación hasta que cesa la polimerización, esto se logra al consumir todo el monómero, y se alcanza un equilibrio de reacción o se termina la reacción. Las reacciones vía ROMP viviente generalmente se inhiben deliberadamente mediante la adición de un reactivo especializado (J. L. Herisson, *et al.*, 1971).



Esquema 1. Mecanismo de reacción de ROMP.

El norborneno y sus derivados son monómeros ampliamente usados en ROMP. La alta tensión del anillo de aproximadamente 27.2 kcal / mol, permite una polimerización eficiente y los sustituyentes en el norborneno evitan la metátesis secundaria de la columna vertebral del polímero. Los monómeros con una cepa de anillo más baja, como el cicloocteno (7.4 kcal/mol) aún pueden polimerizarse, pero la transferencia de cadena desde la metátesis secundaria de la columna vertebral del polímero sin obstáculos ocurre durante la ROMP, lo que hace que ésta y otras clases de monómeros relacionados sean menos atractivas (P.R. Schleyer, *et al.*, 1970).

Un buen escaparate de la versatilidad de la ROMP en la preparación de polímeros altamente funcionalizados son los polinorbornenos que llevan restos radicales. Tales polímeros encuentran aplicación como materiales activos de cátodo en baterías de radicales orgánicos. Masuda *et al.*, revelaron la síntesis de varios norbornenos y homopolímeros basados en 7-oxanorborneno con 2,2,5,5-tetrametil-1-pirrolidiniloxi- (PROXYL), (P.R. Schleyer, *et al.*, 1970), y 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxy (TEMPO) mitades como sus cadenas

laterales. Los monómeros relacionados también se emplearon en la síntesis de copolímeros de bloque y su química cruzada se estudió en detalle (T. Katsumata, *et al.*, 2006). Los monómeros relacionados también se emplearon en la síntesis de copolímeros de bloque y su química cruzada se estudió en detalle (W.H. Binder *et al.*, 2009).

Ejemplos de grupos reactivos para la funcionalización posterior a la polimerización comprenden las funcionalidades aldehído, cetona y maleimida (S.K. Yang *et al.*, 2009) o α -cloroacetamida (E.M. Kolonko *et al.*, 2009).

Con esta última estrategia se prepararon polímeros que promueven la internalización celular y se utilizó un sustrato relacionado para preparar complejos de gadolinio polimerizables, que se utilizan como agentes de contraste para imágenes de resonancia magnética. Finalmente, se deben mencionar tipos muy especiales de homopolímeros. Los llamados escalofanes poliméricos consisten en múltiples capas de ciclofanos (formados antes de la polimerización) que luego se unen a través de al menos dos ataduras polimerizables por unidad de ciclofano utilizando ROMP (E.M. Kolonko *et al.*, 2009) (S.L. Mangold *et al.*, 2008) (J.K. Pontrello *et al.*, 2005) (E.M. Kolonko *et al.*, 2008).

Además, los materiales basados en ROMP encontraron su aplicación en el sector de la electrónica orgánica. Para la aplicación de celdas solares, se prepararon nuevos materiales donante-aceptor mediante copolimerización aleatoria de monómeros portadores de ftalocianina (Pc) y fullereno (C-60). Como lo demuestran los experimentos de enfriamiento por fluorescencia, los copolímeros exhibieron una transferencia de electrones fotoinducida favorable, que fue confirmada por espectroscopía de absorción transitoria (A.De la Escosura *et al.* 2006).

Un trabajo relacionado investigó nanocables hechos de copolímeros de bloque derivados de ROMP de zinc-porfirina y norbornenos con C-60 (R.Charvet *et al.* 2009). Los sistemas huésped-huésped también se utilizaron como material emisor de luz en dispositivos orgánicos emisores de luz (OLED) y ROMP se utilizó para copolimerizar complejos metálicos fosforescentes basados en platino (II) (J.Y. *et al.* 2007) o iridio (III) con materiales conductores de agujeros adecuadamente seleccionados (A. Kimyonok *et al.* 2007).

El desarrollo de materiales de baja constante dieléctrica es necesario para satisfacer las demandas de la industria microelectrónica. Se está desarrollando una familia de materiales derivados del polinorborneno como dieléctricos entre niveles. Estos materiales están funcionalizados para brindar una excelente adhesión, un buen alargamiento a la rotura y una baja tensión mientras mantienen su baja constante dieléctrica (N.R. Arnoleda *et al.*, 1997).

1.3 Sistemas catalíticos funcionales para ROMP

En 1992, Grubbs informó de la síntesis del complejo de rutenio vinilalquilideno. Esta nueva generación de catalizadores de metátesis (**Figura 3**) presenta una alta estabilidad hacia el aire, el agua y los ácidos. Por lo anterior, desde hace algún tiempo la metátesis de las olefinas funcionalizadas ha sido un objetivo en catálisis de metales de transición. Debido a su alta reactividad y la tolerancia a los grupos funcionales, los catalizadores basados en rutenio pueden ser ventajosos en comparación con el titanio, complejos de tungsteno o el molibdeno. Unos de los ejemplos de compatibilidad a los grupos funcionales es la polimerización de norbornenos sustituidos. La capacidad de los catalizadores de Ru para reaccionar con olefinas terminales proporciona un método conveniente para su funcionalización (R. H. Grubbs, 1994).

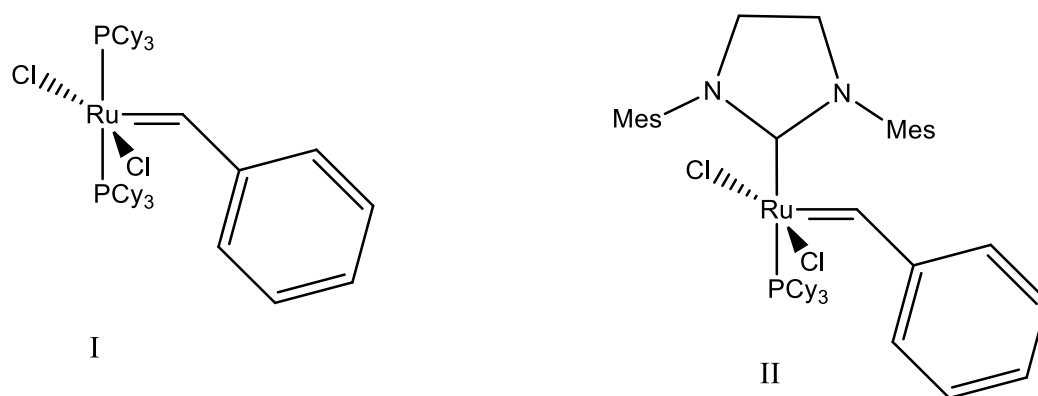


Figura 3. Catalizadores basados en Ru utilizados en la metátesis de olefinas.

1.4 Membranas de separación de gases

En los últimos 30 años la separación de gases se ha convertido en una aplicación industrial importante de la tecnología de membrana, pero el estudio de la permeación de gases a través de membranas tiene una historia extensa. Fue Thomas Graham quien, durante un período de 20 años, midió las tasas de permeación de todos los gases conocidos en ese momento, a través de cada diafragma disponible (T. Graham, 1866).

Esto trajo como consecuencia que Graham realizara la primera descripción del modelo de solución-difusión. Tanto la teoría cinética de los gases de Maxwell como la ley de difusión de Graham fueron utilizadas por primera vez, como parte del proyecto de Manhattan entre los años 1943-1945. En la década de 1940 a 1950, Barrer (R. M. Barrer, 1951), Van Amerongen (G. J. van Amerongen 1950), Meares Stern (S. A. Stern, 1966) entre otros, sentaron las bases de la teoría moderna de la permeación de gas (solución-difusión). Este modelo de permeación de gas que desarrollaron sigue siendo el modelo más aceptado actualmente.

En 2021 se realizó un análisis tecnoeconómico de la separación oxígeno-nitrógeno para el enriquecimiento de oxígeno mediante tecnología de membranas. El oxígeno enriquecido es un producto con gran valor y tiene una variedad de aplicaciones en la industria, como por ejemplo en el procesamiento químico (Industria metalúrgica), la agricultura, la petroquímica (producción y refinación de petróleo) o la producción de energía, entre otras. De la misma manera, el nitrógeno enriquecido tiene aplicaciones en procesos como los que utilizan gas inerte, agente criogénico o diluyentes de combustión, entre otras (Adhikari, B. B., *et al.*, 2021).

Para el análisis tecnoeconómico, se establecieron varios parámetros como variables, incluyendo el número de módulos de membrana, el material que forma el módulo, el aire de entrada (presión, temperatura, humedad relativa, volumen de partículas), las horas de operación por año, el flujo transmembrana de O₂, presión de permeado, presión de retención, temperatura de permeado, temperatura de retención, espesor efectivo de la membrana, propiedades de la bomba de compresión (material, eficiencia, presión de suministro), propiedades de la bomba de vacío (material, eficiencia, presión de vacío) y la membrana en

sí (costo, instalación del sistema, O₂/N₂ permeabilidad, O₂/N₂ selectividad, flujo transmembrana, material del módulo) (Adhikari, B. B., *et al.*, 2021).

Los resultados del análisis llegan a la conclusión que la separación de gases basada en membranas poliméricas puede ser una tecnología prometedora para el enriquecimiento de oxígeno dependiendo de la aplicación. Aparte del 30% al 40% de O₂ enriquecido. Las ventajas de los sistemas de membranas poliméricas incluyen el suministro de gas bajo demanda y un formato modular escalable. Por otro lado, las membranas con mayor selectividad tienden a tener menor permeabilidad y viceversa (Adhikari, B. B., *et al.*, 2021).

Para el aspecto tecnoeconómico de la separación de oxígeno/nitrógeno basada en membranas poliméricas y la mejora específica en el rendimiento de las membranas, se ha caracterizado la importancia de cada parámetro en el análisis de costos generales. El aumento de las selectividades afecta a la pureza del producto gaseoso. Pero para una pureza conocida, por ejemplo, un 90% de oxígeno, la mejor manera de lograr esa pureza es usar una membrana que tenga una alta permeabilidad y una razonable selectividad de O₂/N₂, en una configuración de varias etapas (Adhikari, B. B., *et al.*, 2021).

1.5 Polinorbornenos y su permeabilidad de gases

La permeabilidad (P) de gases en membranas poliméricas de polinorbornenos está regida por el modelo solución (S) difusión (D) en el que factores como la selectividad inciden en la sorción de gases lo que beneficia tanto a la difusión como a la solubilidad, dicho modelo está representado por la ecuación:

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

Donde las unidades en las cuales se presenta P son:

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

Hablar sobre permeabilidad es referirse a un fenómeno de transporte. Los fenómenos de transporte están basados en tres leyes las cuales son:

Ley de Fick, utilizada para comprender el comportamiento de un fluido, donde el parámetro principal es la viscosidad absoluta o dinámica (μ).

Ley de Fourier, utilizada para comprender los procesos de transferencia de calor, donde su parámetro principal es la conductividad térmica (κ).

Ley de Fick, utilizada para comprender los procesos de difusión, donde su parámetro principal es el coeficiente de difusión (D).

El coeficiente de difusión en las membranas poliméricas depende del tamaño del gas, a mayor tamaño menor coeficiente, esto debido a que entre más grandes las moléculas del gas interactúan más con los segmentos de las cadenas poliméricas. El coeficiente de difusión es importante en la permeabilidad de gases y está dado en la Ley de Fick por medio de la ecuación:

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

Donde para el caso de gases en su paso por membranas poliméricas:

J = Flujo del gas (mol/cm² s).

D = Coeficiente de difusión (cm²/s).

c = Concentración de gas (mol/cm³).

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

La ecuación de Langmuir, o ecuación de adsorción de Langmuir, es aquella igualdad que relaciona la adsorción que presentan determinadas moléculas cuando se encuentran en una superficie en estado sólido, con las concentraciones, o presiones de gas del medio que se sitúa a una temperatura constante.

$$\theta = \frac{\alpha \times P}{1 + \alpha \times P} \quad (3)$$

Donde:

θ = Fracción o espacio de superficie de cobertura en el proceso.

α = constante de adsorción de Langmuir.

P = presión del gas.

La ley de Henry fue formulada en 1803 por William Henry y dice que un cambio de presión no influye de forma apreciable en la solubilidad de sólidos o líquidos o de líquidos en líquidos; sin embargo, la de los gases en los disolventes aumenta cuando se incrementa la presión parcial de los gases. La solubilidad de un gas depende de la presión y la temperatura (Valencia, I. 2019).

$$C_{gas} = kP_{gas} \quad (4)$$

P_{gas} = La presión del gas que se encuentra en contacto con la disolución.

k = Constante para un gas específico y un disolvente a una temperatura específica.

C_{gas} = La concentración del gas disuelto.

La ley de Henry y la ecuación de Langmuir se relacionan en el modelo dual de sorción el cual establece que dentro de la matriz polimérica densa homogénea existen microcavidades, por lo tanto, es importante conocer si la sorción se lleva a cabo en la parte densa de la membrana (Henry) o en las microcavidades (Langmuir) (R. E. Kesting, *et. al.*, 1993) (Tlenkopatchev, M. A., *et. al.*, 2003).

$$S = K_D \frac{bC'_H}{1+bp} \quad (5)$$

Donde

S = Coeficiente de solubilidad [cm³(STP)] / [cm³ cmHg]

K_D = Constante de la Ley de Henry [cm³(STP)]/[cm³(polímero)cmHg]

b = Constante de afinidad [cmHg⁻¹]

C'_H = Capacidad de sorción de Langmuir [cm³(STP)/cm³(polímero)]

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

La permeoselectividad α^A_B es considerada como una característica importante en la separación de gases, ya que un polímero con alta permeabilidad y selectividad, junto con excelentes propiedades físicas y mecánicas, se considera como el material idóneo para la separación de gases (Ecuación 6).

$$\alpha_B^A = \frac{P_A}{P_B} \quad (6)$$

Donde:

α_B^A = Permeoselectividad (adimensional).

P_A = Coeficiente de Permeabilidad del gas A (barrer).

P_B = Coeficiente de Permeabilidad del gas B (barrer).

En 1992 fue reportada la síntesis del monómero *exo-N*-fenilnorborneno-5,6-dicarboximida, mediante la disolución del anhídrido exonorborneno-5,6-dicarboxílico en tolueno para la reacción con anilina posteriormente fue realizada una reacción de deshidratación con acetato de sodio anhidro. Posteriormente, el producto fue precipitado en agua, y el sólido obtenido fue filtrado y purificado, mediante recristalización. Finalmente fueron realizadas tres polymerizaciones distintas para el monómero y fueron comparadas las propiedades del material obtenido (Tabla 1) con cada una de las distintas rutas de polymerización (Asrar, J., 1992).

Utilizando alquilo de aluminio WCW. En una disolución del monomero en 1,2-dicloroetano a la que se le agrega una solución de hexacloruro de tungsteno/acetato 0.5 M en tolueno seguido de cloruro de dietilaluminio 2.05 M en heptano. El polímero precipitó en metanol (Asrar, J., 1992).

Utilizando Mes-W(CO)₃/Et₂AlCl donde (Mes = mesitileno). Se mezcla Mes-W(CO)₃ con epóxido de norborneno y clorobenceno seguido se agrega Et₂AlCl a esa solución de catalizador preparada se le agrega el monómero ocurre la reacción de polymerización y se precipita en metanol obteniendo el polímero (Asrar, J., 1992).

Utilizando catalizadores de metales nobles. En una solución al 1 % del catalizador (RuCl₃·3H₂O, IrCl₃·SHgO, OsCl₃) se elabora en una mezcla de etanol y clorobenceno (1/1 etanol/clorobenceno), a la disolución se le agrega el monómero, ocurre la reacción y el resultado es precipitado en metanol obteniendo el polímero (Asrar, J., 1992).

Tabla 1. Resultados de las distintas rutas de polimerización empleadas.

Catalizador	Trans/cis	T _g (DSC), °C	tan δ _{max}
RuCl₃·3H₂O	100/0	240	263
OsCl₃	93/7	240	263
Mes-W(CO)₃	52/48	225	
WCl₆/alquilo de aluminio	60/40	225	240
WCl₆/(CH₃)₄Sn	62/37		

En 2002 se realizó la polimerización por metátesis de apertura de anillo (ROMP) de los monómeros *N*-(1-adamantil)-*exo*-norborneno-5,6-dicarboximida (AdNDI) y *N*-ciclohexil-*exo*-norborneno-5,6-dicarboximida (ChNDI) utilizando catalizadores bien definidos de vinilideno rutenio (II) Cl₂(PR₃)₂Ru=C=CH(*t*-Bu) (R = Ph y Cy). El homopolímero poli-AdNDI mostro una T_g de 271 °C mientras que el poli-ChNDI mostro una T_g de 129 °C. A su vez se realizó la copolimerización de estos monómeros con norboneno (NB) respectivamente (Contreras, A. P., *et al.*, 2002).

El monómero (AdNDI) se sintetizo en una disolución en tolueno de una mezcla de *exo*-NDA con adamantilamina mientras que el monómero (ChNDI) se sintetizó en una disolución en tolueno de la mezcla entre *exo*-NDA y ciclohexilamina ambos monómeros son recrystalizados varias veces para su purificación. Las polimerizaciones se realizaron en viales de vidrio y atmósfera de nitrógeno, se realizó una mezcla del iniciador de vinilideno rutenio (II) con cada uno de los monómeros, respectivamente. Esto en una disolución en 1,2-dicloroetano, dando como resultado el homopolímero poli-AdNDI y el homopolímero poli-ChNDI (Contreras A. P., *et al.*, 2002).

Para las copolimerizaciones con NB, se mezcló cada monómero con NB en 1,2-dicloroetano y se añadió el iniciador de vinilideno rutenio (II) (Contreras A. P., *et al.*, 2002).

En 2005 se sintetizó el de (*N*-3,5-bis(trifluorometil)fenil-*exo-endo*-norborneno-5,6-dicarboximida), y se realizó la polimerización por metátesis de apertura de anillo (ROMP) de este monómero para producir poli(*N*-3,5-bis(trifluorometil)fenil-*exo-endo*-norborneno-5,6-dicarboximida) la T_g que presenta el polímero es de 162 °C. Se midieron coeficientes de

solubilidad de diferentes gases en membranas preparadas mediante la evaporación lenta del disolvente en la disolución polimérica. La interpretación de los resultados de sorción fue obtenida por medio del modelo dual de Henry y Langmuir. La sorción de gas en la fase amorfa continua fue interpretado en términos de la teoría de Flory–Huggins (Mikhail Tlenkopatchev, *et al.*, 2005).

La síntesis del monómero *N*-3,5-bis(trifluorometil)fenil-*exo-endo*-norborneno-5,6-dicarboximida (FPhNDI) se da mediante la reacción del reactivo NDA con la 3,5-bis(trifluorometil)anilina en una disolución en tolueno, se realizaron recristalizaciones para purificar el monómero (Mikhail Tlenkopatchev, *et al.*, 2005).

La polimerización se realizó en viales de vidrio bajo atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente. Se disolvió el monómero en 1,2-dicloroetano con un iniciador para este caso, 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno) (PCy₃)Cl₂RuCHPh, para una posterior precipitación en metanol en exceso, el polímero obtenido poli(*exo-endo-N*-3,5-bis(trifluorometil)fenilnorborneno-5,6-dicarboximida) (PNFBN) fue soluble en cloroformo, tolueno y diclorometano (Mikhail Tlenkopatchev, *et al.*, 2005).

Las mediciones de sorción muestran isothermas que ilustran la dependencia de la presión de la concentración de propileno, etileno y metano en películas de PNFBN a varias temperaturas. Las curvas presentan el patrón típico de sorción de gases en polímeros vítreos, es decir, las isothermas son cóncavas con respecto al eje de abscisas. Patrones similares se observan en las isothermas que representan la dependencia de la presión de la concentración de dióxido de carbono, etano y propano (**Figura 4**). También se muestra el comportamiento de la sorción de oxígeno (**Figura 6**). Para comparación, las isothermas que muestran la concentración de estos gases, a 30 °C se muestran en función de la presión (Mikhail Tlenkopatchev, *et al.*, 2005).

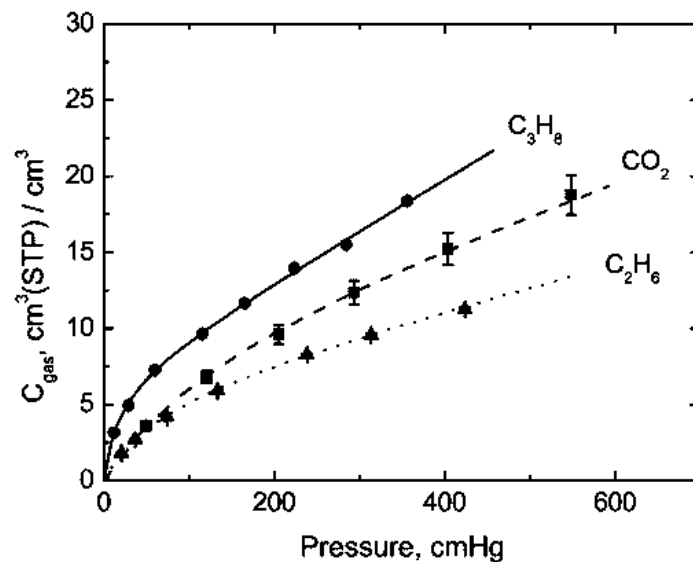


Figura 4. Variación de las concentraciones de (a) propano, (b) dióxido de carbono y (c) etano en poli(exo-endo-N-3,5-bis(trifluorometil)fenilnorborneno-5,6-dicarboximida) con presión, a 30 °C (Mikhail Tlenkopatchev, et al., 2005).

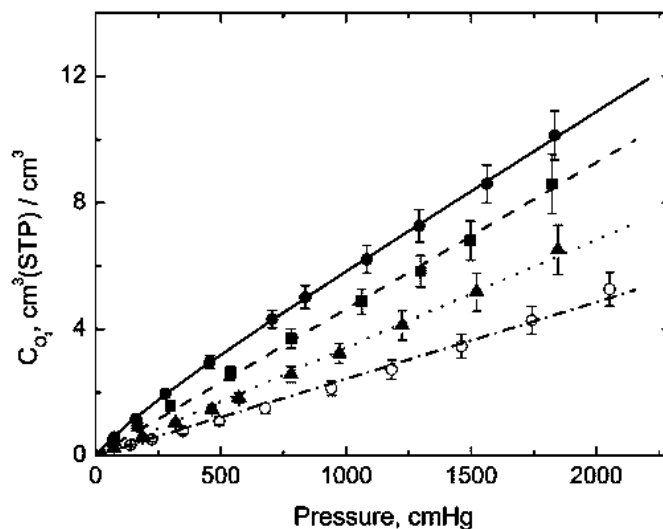


Figura 5. Comportamiento de la sorción de oxígeno en poli(exo-endo-N-3,5-bis(trifluorometil)fenilnorborneno-5,6-dicarboximida), a (•) 2, (○) 15, (▲) 30 y (■) 45 °C (Mikhail Tlenkopatchev, et al., 2005).

En 2010 se sintetizaron mediante la reacción de NDA con 2,3,4,5,6-pentafluoroanilina se obtienen dos ácidos ámicos que tratados posteriormente con acetato de sodio anhidro/anhídrido acético producen, respectivamente, el monómero N-pentafluorofenil-exo-endo-norborneno 5,6-dicarboximida (5FPNDI). De la misma forma se obtuvo N-3,5-bis(trifluorometil)fenil-exo-endo-norborneno-5,6-dicarboximida (B3FMPNDI) y N-fenil-exo-endo-norborneno-5,6-dicarboximida (PPNDI). Posteriormente, se llevó a cabo una polimerización vía ROMP, a la polimerización se le añadió éter de etilo vinílico al medio de reacción que se vertió en metanol, se solubilizó con cloroformo que contenía unas gotas de HCl 1 N y se precipitó de nuevo en metanol. Los polímeros se prepararon en forma de membranas las cuales resultan de disoluciones de los distintos polímeros en cloroformo y dimetilformamida a temperatura ambiente (Vargas, J., *et al*, 2010).

Se determinaron las temperaturas de transición vítrea (T_g) en un DSC-7 Perkin Elmer Inc., a una velocidad de barrido de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno. Las muestras se encapsularon en bandejas DSC de aluminio estándar. Cada muestra se ejecutó en el rango de temperatura entre 30 °C y 300 °C. Los pesos moleculares y las distribuciones de peso molecular (**Tabla 2**), se determinaron con referencia a los patrones de poliestireno en un GPC Waters 2695 ALLIANCE a 35 °C en tetrahidrofurano (Vargas, J., *et al*, 2010).

Tabla 2. Propiedades de los polímeros de PPNDI, P5FPNDI, PB3FMPNDI, P5FPNDI y copolímero aleatorio (50/50 M) P5FPNDI/PPNDI (Vargas, J., *et al*, 2010).

Membrana	^a M _N ^x 10 ⁵ , g/mol	^b M _w /M _N	^c T _g °C	^d ρ, g/cm ³	^e v _f , cm ³ /g	^f FFV
PPNDI	2.10	1.30	222	1.170	0.160	0.187
P5FPNDI	3.07	1.62	171	1.457	0.136	0.199
PB3FMPNDI	3.27	1.22	168	1.414	0.141	0.199
P5FPNDI	2.97	1.44	187	1.557	0.114	0.178
P5FPNDI/PPNDI	3.10	1.67	205	1.376	0.116	0.159

^aNúmero peso molecular medio Mn, ^bíndice de heterodispersidad Mw/Mn, ^ctemperatura de transición vítrea T_g, ^ddensidad ρ, ^evolumen libre v_f y ^fFFV de volumen libre fraccionario.

Los experimentos para obtener la permeación (**Tabla 3**) se llevó a cabo en una célula formada por dos semicélulas separadas por la membrana. El Volumen (V) de la semicélula se expresa en cm³, el área (A) de la membrana de exposición en cm² su espesor l en cm y la presión en cm Hg, el coeficiente de permeabilidad P de los gases en las membranas en barrer [1 barrer = 1010 cm³ (STP) cm/(cm² s cm Hg)], viene dada por (Vargas, J., *et al*, 2010) :

$$P = 3.59 \frac{Vl}{p_0 A T} \lim_{t \rightarrow 0} \left(\frac{dp}{dt} \right) \quad (7)$$

Dónde: T es la temperatura absoluta, p₀ y p son, las presiones de gas aguas arriba y aguas abajo, respectivamente. Las isothermas p vs t presentan una línea transitoria seguida de una línea recta (t → ∞) correspondiente a condiciones de estado estacionario. La intersección de la línea recta con el eje de abscisas de la gráfica es el tiempo de retardo θ, relacionado con el coeficiente de difusión aparente de gas por (Vargas, J., *et al*, 2010).

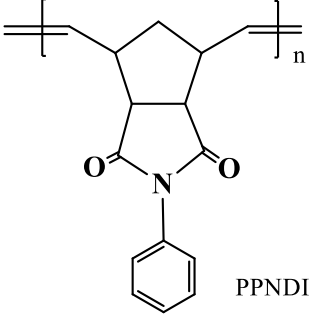
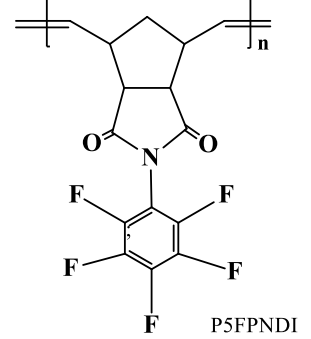
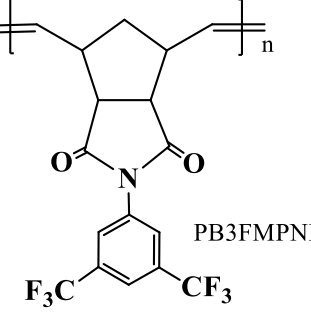
$$D = \frac{l^2}{6\theta} \quad (8)$$

El coeficiente de difusión se da actualmente en D en cm²/s unidades. El coeficiente de solubilidad aparente, S, viene dado por:

$$S = \frac{P}{D} \quad (9)$$

Las unidades usuales de S son cm² (STP) / (cm³ cm Hg) (Vargas, J., *et al*, 2010).

Tabla 3. Valores de la permeabilidad, difusión y coeficiente de solubilidad aparente de diferentes gases, a 30 °C, en membranas de PPNDI, P5FPNDI, y PB3FMPNDI (Vargas, J., et al, 2010).

Polímero	Gas	^a P, barrer	^b D x 10 ⁸ , cm ² /s	^c S x 10 ³ , cm ³ (STP)/(cm ³ cm Hg)
 PPNDI	H ₂	11.0	132.0	0.83
	N ₂	0.31	2.23	1.39
	O ₂	1.44	6.30	2.29
	CO ₂	11.44	1.81	63.20
	CH ₄	0.54	0.72	7.50
	C ₂ H ₆	0.09	0.40	2.25
	C ₂ H ₄	0.58	0.30	19.33
	C ₃ H ₆	—	—	—
 P5FPNDI	H ₂	38.50	112.14	3.43
	N ₂	1.55	2.51	6.15
	O ₂	6.08	7.64	7.96
	CO ₂	25.17	1.50	170.64
	CH ₄	1.37	0.64	21.37
	C ₂ H ₆	0.70	0.05	141.99
	C ₂ H ₄	3.06	0.21	147.30
	C ₃ H ₆	1.24	0.05	229.53
 PB3FMPNDI	H ₂	57.41	351.54	1.63
	N ₂	4.20	8.27	5.08
	O ₂	13.53	18.66	7.24
	CO ₂	67.26	4.81	139.71
	CH ₄	4.28	3.29	13.03
	C ₂ H ₆	2.62	0.32	82.72
	C ₂ H ₄	6.91	0.74	93.02
	C ₃ H ₆	3.79	0.16	239.59

^aPermeabilidad (P, barrer), ^bDifusión (D x 10⁸, cm²/s), ^cSolubilidad (S x 10³, cm³(STP)/(cm³ cm Hg)).

En 2013 se reportó la síntesis y posterior hidrogenación de dicarboximidas fluoradas de polinorborneno, utilizando p-toluenosulfonil hidrazida y catalizadores de Wilkinson, respectivamente. Se preparó una mezcla de monómeros *exo*(90%)-*endo*(10%) de *N*-pentafluorofenil-norborneno-5,6-dicarboximida y una mezcla de monómeros *exo*(90%)-*endo*(10%) de *N*-3,5-bis(trifluorometil)fenil-norborneno-5,6-dicarboximida (Vargas, J., *et al.*, 2013) , debido a estudios de sorción realizados en membranas de polinorborneno con restos de pentafluorofenilo unidos a los grupos laterales de dicarboximida que mostraron un aumento significativo en la solubilidad en ciertos gases (Vargas, J., *et al.*, 2010).

Se realizaron las polimerizaciones de los monómeros *N*-pentafluorofenil-norborneno-5,6-dicarboximida y *N*-3,5-bis(trifluorometil)fenil-norborneno-5,6-dicarboximida en mezclas con el catalizador [1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno][dicloruro de bencilideno] rutenio (I) respectivamente ambas polimerizaciones ocurrieron en disoluciones con 1,2-dicloroetano dando como resultado la poli(*N*-pentafluorofenil-*exo*(90%)-*endo*(10%)-norborneno-5,6-dicarboximida) y la poli(*N*-3,5-bis(trifluorometil)fenil-*exo*(90%)-*endo*(10%)-norborneno-5,6-dicarboximida) polímeros solubles en cloroformo y dicloroetano (Vargas, J., *et al.*, 2013).

Para la hidrogenación de la poli(*N*-pentafluorofenil-*exo*(90%)-*endo*(10%)-norborneno-5,6-dicarboximida) se realizó una mezcla del polímero con p-toluenosulfonil hidrazida, tripropilamina y 3,5-di-*terc*-4-butilhidroxitolueno en una disolución en clorobenceno. En el caso de la poli(*N*-3,5-bis(trifluorometil)fenil-*exo*(90%)-*endo*(10%)-norborneno-5,6-dicarboximida) se realizó una mezcla del polímero con catalizador de Wilkinson en una disolución en diclorometano-*p*-dioxano, los polímeros hidrogenados se prepararon en forma de membrana para las mediciones de permeación (**Tabla 4**) (Vargas, J., *et al.*, 2013).

Tabla 4. Valores de los coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad aparente de diferentes gases, a 30 °C y 1 atm de presión aguas arriba, en membranas de dicarboximidas de polinorborneno saturadas e insaturadas (Vargas, J., et al., 2013).

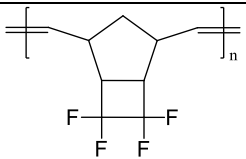
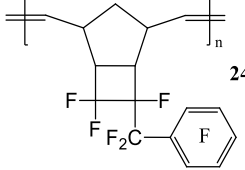
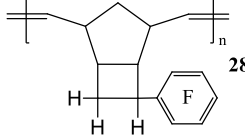
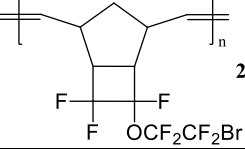
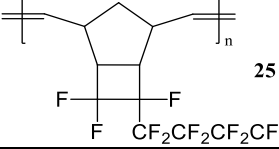
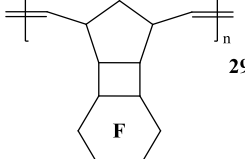
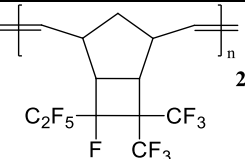
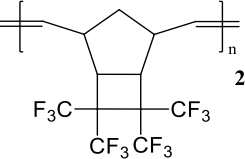
Gas	3 bis ^{a)}			2 bis ^{b)}		
	P[barrer]	D [x10 ⁸]	S [x10 ³]	P[barrer]	D [x10 ⁸]	S [x10 ³]
H₂	12.80	110.2	1.16	38.50	112.10	3.43
N₂	0.30	1.53	1.98	1.55	2.51	6.15
O₂	1.34	4.23	3.16	6.08	7.64	7.96
CO₂	6.12	0.79	77.30	25.10	1.50	170.60
CH₄	0.27	0.35	7.72	1.37	0.64	21.30
C₂H₆	0.12	0.03	41.40	0.70	0.05	141.90
C₂H₄	0.57	0.10	55.80	3.06	0.21	147.30
C₃H₆	0.30	0.02	197.20	1.24	0.05	229.50
Gas	3b ^{c)}			2b ^{d)}		
H₂	37.50	47.10	7.98	57.40	351.50	1.63
N₂	1.32	4.56	2.90	4.20	8.27	5.08
O₂	5.94	11.10	5.33	13.50	18.60	7.24
CO₂	26.10	3.14	83.20	67.20	4.81	139.70
CH₄	1.24	1.16	10.70	4.28	3.29	13.00
C₂H₆	0.61	0.11	56.30	2.62	0.32	82.70
C₂H₄	2.06	0.33	61.60	6.91	0.74	93.00
C₃H₆	1.20	0.05	222.10	3.79	0.16	239.50
Gas	P-HPbNDI ^{e)}			P-PhNDI ^{f)}		
H₂	7.22	116.40	0.62	11.00	132	0.83
N₂	0.12	0.94	1.28	0.31	2.23	1.39
O₂	0.66	3.11	2.12	1.44	6.30	2.29
CO₂	4.51	0.72	62.60	11.40	1.81	63.20
CH₄	0.15	0.18	8.33	0.54	0.72	7.50
C₂H₆	-	-	-	0.09	0.40	2.25
C₂H₄	-	-	-	0.58	0.30	19.30
C₃H₆	-	-	-	-	-	-

^{a)}poli(N-pentafluorofenil-exo(90%)-endo(10%)-norborneno-5,6-dicarboximida), ^{b)}poli(N-3,5-bis(trifluorometil)fenil-exo(90%)-endo(10%)-norborneno-5,6-dicarboximida), ^{c)}p-toluenosulfonil hidrazida, tripropilamina y ^{d)}3,5-di-terc-4-butilhidroxitolueno

En 2018 se sintetizaron exo-triciclononenos altamente reactivos que contienen flúor a través de la reacción de cicloadición $[2 + 2 + 2]$, posteriormente se prepararon politriciclononenos con una polimerización vía ROMP utilizando el catalizador de primera generación de Grubbs. La polimerización se realizó en una disolución de una mezcla de disolventes C_6F_6 y CH_2Cl_2). Los polímeros formaron películas incoloras, transparentes y robustas a partir de sus disoluciones (G.O. Karpov, *et al.*, 2018). Los valores de permeación reportados para los gases He, H_2 , N_2 , O_2 , CO_2 y CH_4 , son presentados en la **Tabla 5** (G.O. Karpov, *et al.*, 2018).

En el campo de la tecnología de membranas para separación de gases, la reticulación es un enfoque importante para ajustar las propiedades de transporte de gas y, en particular, para mejorar la resistencia a la plastificación inducida por gases de las membranas poliméricas. Algunos gases condensables como el H_2S y C_xH_y , entre otros, puede provocar plastificación; sin embargo, el CO_2 ha centrado la atención de muchos investigadores, ya que este gas se encuentra en varios procesos industriales de separación de gases. El fenómeno de plastificación tiene lugar cuando las membranas poliméricas se exponen a alta presión y el CO_2 absorbido en el polímero es lo suficientemente alto como para aumentar la movilidad segmentaria y a su vez el volumen libre. Debido al exceso de hinchazón de las cadenas poliméricas, se observa un proceso de aflojamiento de los enredos densamente empaquetados, y la permeabilidad del gas se acelera con un aumento de la presión de alimentación, lo que resulta en una pérdida de selectividad de la membrana. Para superar este problema y mejorar la resistencia a la plastificación, se han desarrollado membranas poliméricas reticuladas térmica y químicamente mediante diferentes métodos (Yampolskii, Y., 2006) (Kraftschik & Koros, 2013) (Eguchi et al., 2015).

Tabla 5. Valores de permeación que se reportaron para los gases He, H₂, N₂, O₂, CO₂, CH₄ en los politríciclononenos.

Polymer	^a T _g (°C)	^b P (barrer)					
		He	H ₂	N ₂	O ₂	CO ₂	CH ₄
 27	107	29	20	1.1	4.1	16	0.9
 24	107	55	34	2.3	7.0	26	1.9
 28	107	44	41	2.3	8.2	33	3.5
 23	106	76	66	5.1	17	96	5.3
 25	86	280	175	24	57	210	16
 29	154	195	137	14	42	184	12
 22	150	262	203	24	68	277	20
 21	199	510	700	60	180	730	46

^aTemperatura de transición Vitrea (T_g), ^bPermeabilidad (P, barrer)

En 2019 Aranda-Suárez I. y colaboradores realizaron la síntesis de un monómero bifuncional de norbornen dicarboximida basado en 4,4'-(hexafluoroisopropilideno)bis(p-fenilenoxi)dianilina y su aplicación como agente de reticulación en la polimerización por metátesis de apertura de anillo (ROMP) con *N*-3-trifluorometilfenil-*exo,endo*-norborneno-5,6-dicarboximida (*mCF*₃) empleando el catalizador de 2^a generación (I) de Grubbs y *cis*-1,4-diacetoxi-2-butenol como agente de transferencia de cadena (CTA) para producir una serie de polímeros solubles de cadenas no lineales altamente ramificadas con un grado creciente de reticulación. Donde se encontró que cuanto mayor es la cantidad de agente reticulante en el polímero, mayores son los coeficientes de permeabilidad de gas en la membrana de polinorborneno reticulado. Se encontró que la membrana del polímero con una relación 1:200 tenía uno de los mejores coeficientes de permeoselectividad reportados hasta la fecha en la separación de H₂/C₃H₆ en dicarboximidatos de polinorborneno vítreo. Las membranas reticuladas de HFDA-*mCF*₃ no mostraron ningún signo de CO₂-Plastificación inducida hasta la presión aguas arriba de 14 atm (Aranda-Suárez, I., *et. al.*, 2019).

CAPITULO II

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Este capítulo detalla la metodología para la síntesis del monómero *N*-4-(heptadecafluorooctil)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida así como de los copolimeros de (heptadecafluorooctil)fenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximidas con substituyentes perfluorados, poli(*N*-4-(heptadecafluorooctil)fenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida-co-*N*-fenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida) (HFPh50) 1:1 molar, poli(*N*-4-(heptadecafluorooctil)fenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida-co-*N*-fenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida) (HFPh75) 3:1 molar, poli(*N*-4-(heptadecafluorooctil)fenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida)-co-*N*-3,5-Bis(trifluorometil)fenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida (HFB50) 1:1 molar y poli(*N*-4-(heptadecafluorooctil)fenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida)-co-*N*-pentafluorofenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida) (HFPF50) 1:1 molar. Además de los materiales utilizados y las técnicas de caracterización.

2.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR). Los grupos funcionales del monómero sintetizado así como los de los monómeros de mezcla y de su respectiva copolimerización sintetizada se confirmaron mediante espectroscopia de infrarrojo. En forma de polvo para el monómero y de membrana para el polímero. El equipo utilizado para las mediciones fue un espectrofotómetro FT-IR Nicolet modelo iS10 con accesorio ATR (Attenuated Total Reflectance).

Resonancia Magnética Nuclear (^1H -RMN, ^{13}C -RMN, ^{19}F -RMN). Las estructuras químicas del nuevo monómero y copolímeros sintetizados se confirmaron mediante resonancia magnética nuclear. Para realizar las mediciones, se disolvieron las muestras en cloroformo deuterado (CDCl_3) a una concentración típica de 0.1 g/mL. El tetrametilsilano (TMS) se utilizó como estándar en los análisis de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN mientras que el hexafluorobenceno se utilizó como estándar en los análisis de ^{19}F -RMN los cuales se efectuaron en un equipo modelo Bruker Avance III HD a 400, 100 y 376 MHz.

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

Análisis térmico. La temperatura de transición vítrea (T_g) del polímero se determinó mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) utilizando un equipo SENSYS evo DSC. El experimento se efectuó a una velocidad de 10°C/min bajo una atmósfera de nitrógeno.

Análisis termo gravimétrico. La temperatura de descomposición (T_d) de los copolímeros se determinó mediante un análisis termo gravimétrico (TGA) a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, en un intervalo de 30-600 °C, bajo una atmósfera de nitrógeno utilizando un equipo TA Instruments Thermogravimetric Analyzer TGA Q5500.

Difracción de rayos X. La difracción de rayos X se efectuó en un difractómetro Bruker D2-Phaser 2nd Generation entre 7 y 70 grados de la escala de 2θ , a 30 kV y 10 mA, utilizando radiación de cobre $k\alpha = 1.54 \text{ \AA}$. La muestra fue analizada en películas de 5 cm de diámetro y 1.0 mm de espesor aproximadamente.

Densidad de los copolímeros. Las densidades de los copolímeros se determinaron mediante el método de flotación en una balanza analítica Sartorius modelo Quintix 124-1s, a temperatura ambiente usando isooctano como medio líquido. Las medidas de densidad fueron repetidas 5 veces a las condiciones dadas, y el promedio de los valores obtenidos es el reportado.

Módulo de Young y Resistencia a la Tensión. Los valores de la resistencia a la tensión, σ_u , y el módulo de Young, E , fueron determinados mediante ensayos mecánicos de tensión de acuerdo con la norma ASTM D1708. Las mediciones fueron realizadas a 25 °C y a una velocidad de deformación de 10 mm/min en un equipo de pruebas mecánicas universal Instron modelo 3366R.

Microdureza. Los valores del módulo de Vickers, HV, fueron determinados mediante un ensayo Vickers, las mediciones fueron realizadas en un equipo Leitz Miniload 2, utilizando una carga de 1.961 N.

Mediciones de permeación. Las mediciones de permeabilidad de gases se realizaron a 30 °C en un dispositivo experimental constituido por dos cámaras separadas por la membrana. En las dos cámaras se aplicó vacío y posteriormente fue suministrado a la cámara de alta presión, un gas almacenado en un tanque con una presión cercana a 10 atm. La cámara de baja presión presenta un volumen definido y la sección activa de permeación de la membrana manifestaba un área específica con espesores de 100 μm . En la cámara de baja presión fueron registradas presiones en el intervalo de 0-10 Torr. La cámara de alta presión posee un sensor que mide intervalos de 0-10 atm. En la **Figura 6** fue mostrado el equipo antes descrito. Utilizando los datos del equipo y el método de tiempo de retardo fueron determinaron los coeficientes de transporte de gases (difusión D, permeabilidad P y solubilidad aparente S).

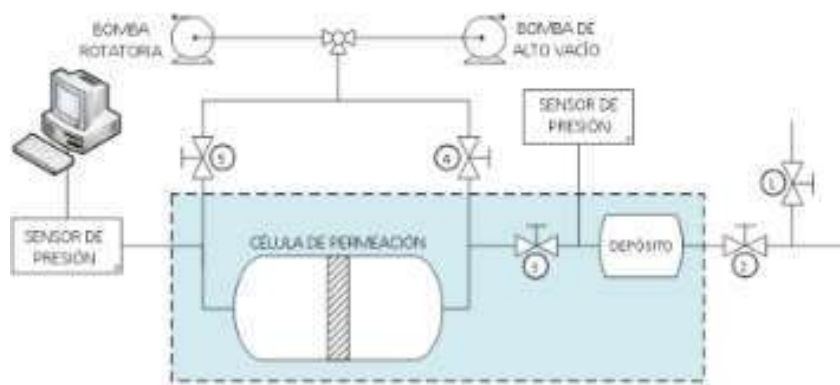


Figura 6. Diagrama del dispositivo empleado en las mediciones de permeación.

2.2 REACTIVOS

Tabla 6. Reactivos químicos empleados en las síntesis de los materiales propuestos. Todos ellos fueron adquiridos del proveedor Sigma-Aldrich Co. y utilizados tal y como fueron recibidos.

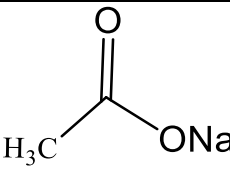
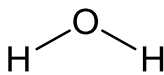
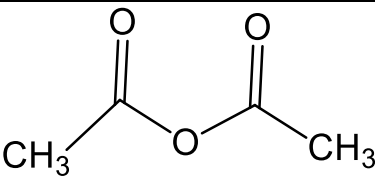
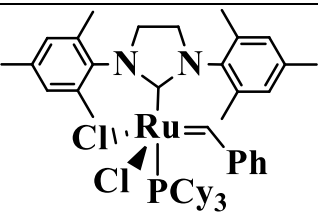
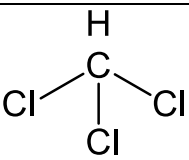
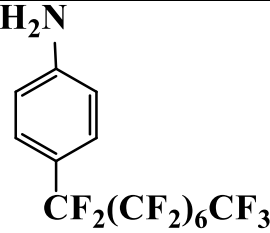
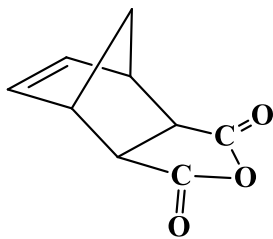
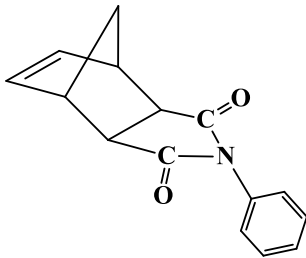
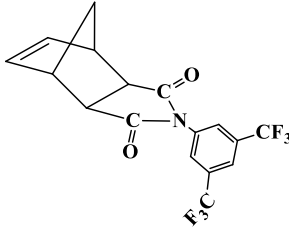
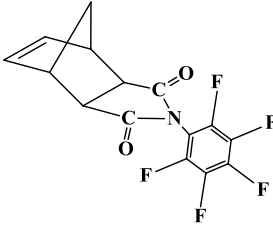
Reactivo	Formula	Estructura
Ácido Clorhídrico	HCl	H-Cl
Acetato de sodio anhidro	C ₂ H ₃ NaO ₂	
Agua	H ₂ O	
Anhídrido acético	C ₄ H ₆ O ₃	
Catalizador de segunda generación de Grubbs	C ₁₈ H ₁₃ N ₄ NaO ₇ S	
Cloroformo	CH ₃ Cl ₃	
4-(heptadecafluorooctil)anilina	C ₁₄ H ₆ F ₁₇ N	

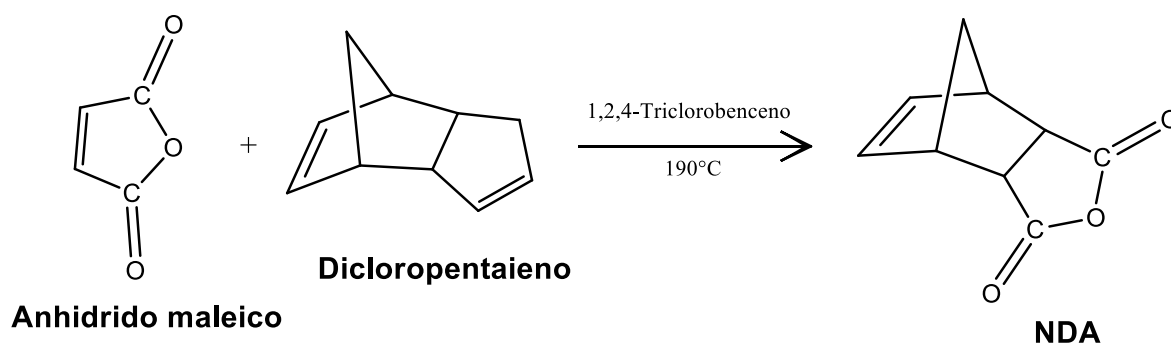
Tabla 7. Reactivos químicos empleados en las síntesis de los materiales propuestos. Todos ellos fueron adquiridos del proveedor Sigma-Aldrich Co. y utilizados tal y como fueron recibidos.

Reactivo	Formula	Estructura
Diclorometano	CH_2Cl_2	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$
Metanol	CH_3OH	CH_3-OH
anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico (NDA)	$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$	
<i>N</i> -fenil- <i>exo-endo</i> -norbornen-5,6-dicarboximida	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2$	
<i>N</i> -3,5-Bis(trifluorometil)fenil- <i>exo-endo</i> -norbornen-5,6-dicarboximida	$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{F}_6$	
<i>N</i> -pentafluorofenil- <i>exo-endo</i> -norborneno-5,6-dicarboximida	$\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_2\text{F}_5$	

2.3 SÍNTESIS DE MATERIALES

2.3.1 Obtención del reactivo (NDA)

Se disuelven 18.0 g (0.18 mol) de anhídrido maleico en 60 mL de triclorobenceno. La solución es calentada a 190 °C y a continuación se añaden lentamente 12.0 g (0.09 mol) de dicitropentadieno. La mezcla se mantiene con agitación a 190 °C durante 3 horas, luego se enfría a temperatura ambiente y se vierte en un vaso de precipitados con 200 mL de hexano. El sólido obtenido se lava varias veces con hexano, se filtra y se recrystaliza 3 veces en tolueno, Finalmente se seca a 50 °C al vacío durante 12 horas (**Esquema 2**). El producto obtenido son cristales blancos.



Esquema 2. Ruta de síntesis del anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico (NDA).

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

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

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

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

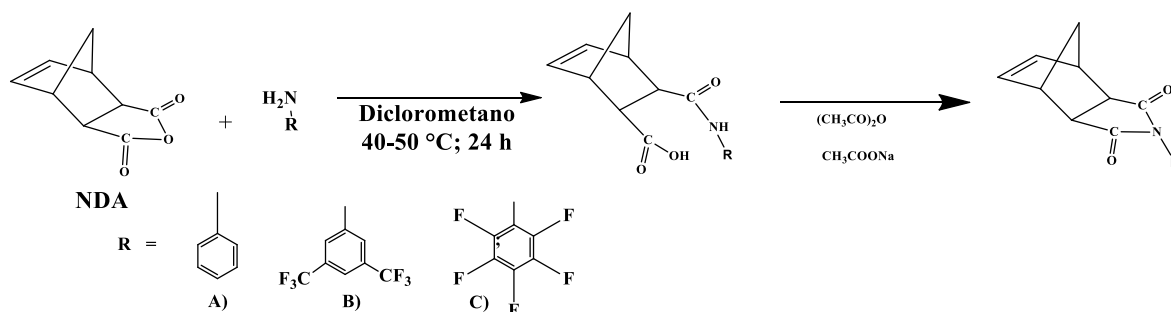
(Peñaloza Vargas, 2019).

2.3.2 Obtención de monómeros de mezcla

Mediante la reacción de NDA con 2,3,4,5,6-pentafluoroanilina se obtienen dos ácidos ácidos que, tratados con acetato de sodio anhidro/anhídrido acético, producen los monómeros *N*-pentafluorofenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida (5FPNDI), *N*-3,5-bis(trifluorometil)fenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida (B3FMPNDI) y el *N*-fenil-

exo-endo-norbornén-5,6-dicarboximida (PPNDI). A continuación se detalla los pasos para la síntesis de *N* pentafluorofenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida.

Se mezclaron 5.58 g (30,5 mmol) de 2,3,4,5,6-pentafluoroanilina y 20 ml de diclorometano con 5,0 g (30,5 mmol) de NDA disuelto en 40 mL de diclorometano. Después de 3 h de reflujo, se enfrió la mezcla a temperatura ambiente y el precipitado se filtró y se secó para dar 10,3 g (29,7 mmol) de ácidoámico. Una mezcla de ácidoámico (10,3 g, 29,7 mmol), acetato de sodio anhidro (2,50 g, 30,47 mmol) y anhídrido acético se calentó a 80 °C durante 24 h. Después de enfriar, la mezcla se lavó con HCl diluido y se extrajo en éter. La capa de éter se lavó con HCl diluido, NaHCO₃ saturado y H₂O (**Esquema 3**). Después de evaporar el solvente, se recrystalizó dos veces en hexano y se secó en un horno de vacío a 50 °C durante la noche obteniendo el (5FPNDI) (Vargas, J., *et al*, 2010).



Esquema 3. Ruta de síntesis de los monómeros.

Para 5FPNDI: **Rendimiento** = 75%. **Punto de fusión** = 112-113°C.

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3076, 2949 (C–H asym str), 2880 (C–H sym str), 1782 (C=O), 1724, 1644 (C=C str), 1519, 1356, 1299 (C–F), 1172, 1157, 984, 793;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃), δ (ppm) = 6.36 (1H, s), 6.25 (1H, s), 3.53 (1H, s), 3.42 (1H, s), 2.96 (2H, s), 1.70–1.54 (2H, m);

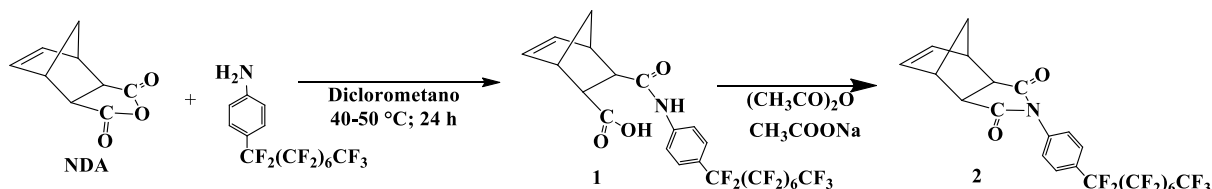
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃); δ (ppm) = 174.7 (C=O), 147.8–139.6 (C–F), 137.8 (C=C), 134.4 (C=C), 107.1 (C–N), 52.1, 48.4, 45.8, 45.6, 42.9;

¹⁹F NMR (300 MHz, CDCl₃, ref. TFA [–77 ppm]); δ (ppm) = –142.2, –142.4, –150.1, –150.6, –160.1, –160.4, (Vargas, J., *et al.*, 2010).

2.3.3 Síntesis del monómero *N*-4-(heptadecafluorooctil)fenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida

Se disuelven 0.5 g (0.0097 mol) de 4-(heptadecafluorooctil)anilina y 0.160 g (0.0097 mol) de NDA en 30 mL de diclorometano. La solución es calentada a 55 °C en agitación constante durante 24 h. La reacción nos da como producto un ácidoámico que es disuelto en 30 mL

de anhídrido acético y se le adiciona 0.5 g de acetato de sodio anhidro. La mezcla es calentada a 65°C y es mantenida en agitación por 24 h (**Esquema 4**). Al paso de las 24 h se deja enfriar la mezcla para proceder a realizar una precipitación de ésta en agua helada. El producto es filtrado y es recrystalizado 3 veces en etanol. Una vez obtenidos los cristales es filtrado y es secado a 50°C con vacío durante 24 h.



Esquema 4. Reacción de síntesis de monómero *N*-4-(heptadecafluorooctil)fenil-*exo*-*endo*norbornén-5,6-dicarboximida.

Rendimiento = 40%. Punto de fusión = 181.2 – 183 °C

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3070 (C=H), 2987 (C-H asym str), 2885 (C-H sym str), 1777 y 1708 (C=O), 1519 (C=C str), 1389 (C-N), 1190, 1157, 984, 793 (C-F)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃), δ (ppm) = 7.35 (1H, s), 6.39 (1H, s), 6.27 (1H, s), 3.42 (1H, s), 2.88 (2H, s), 1.64–1.46 (2H, m);

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 176 (C=O), 139 (C-F), 134(C=C), 128 (C=C), 126(C=C), 77 (C—N); 52, 46, 43 (C—C)

¹⁹F NMR (300 MHz, CDCl₃, ref. TFA [-77 ppm]): δ (ppm) = -81, -110, -124 y -128.

2.4 SÍNTESIS DE LOS COPOLÍMEROS

2.4.1 Síntesis del Copolímero (HFPh50)

Se disuelven 0.1466 g (0.000223 mol) de *N*-4-(heptadecafluorooctil)fenil-*exo*-*endo*norbornén-5,6-dicarboximida y 0.05337 g (0.000223 mol) de *N*-fenil-*exo*-*endo*norbornen-5,6-dicarboximida en 2 mL de Cloroformo con un 98% de pureza en un matraz con atmósfera de nitrógeno. La polimerización se efectúa usando el catalizador de segunda generación de Grubbs a temperatura de 40 °C con una agitación constante durante 2 h. Transcurrido ese tiempo se procede a inhibir la polimerización vertiendo la mezcla en un vaso de precipitado que contiene metanol en exceso (30 mL) y 3 gotas de ácido clorhídrico concentrado. El producto se purifica por una disolución en 5 mL de cloroformo y una posterior precipitación en metanol en exceso (**Esquema 5**). El producto obtenido (**Figura 13**) es un polímero en

forma de fibrosa color blanco y la membrana fabricada es de coloración semi transparente con tonos café y mide 5cm de diámetro.

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3070 (C=C-H), 2987 (C-H asym str), 2885 (C-H sym str), 1777 y 1708 (C=O), 1519 (C=C str), 1389 (C-N), 1190, 1157, 984, 793 (C-F);

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3), δ (ppm) = 7.90 (1H, s), 7.50 (1H, s), 5.83 (1H, s), 5.69 (1H, s), 3.29 (2H, s), 2.91 (2H, s), 1.70–1.60 (2H, m);

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 177 (C=O), 131 (C-F), 135(C=C), 126 (C=C), 124 (C-N); 125–127 (C-C);

^{19}F NMR (300 MHz, CDCl_3 , ref. TFA [-77 ppm]): δ (ppm) = -81, -110, -121 y -126.

2.4.2 Síntesis del Copolímero (HFPh75)

Se disuelven 0.1783 g (0.0002712 mol) de *N*-4-(heptadecafluorooctil)fenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida y 0.0216 g (0.000065 mol) de *N*-fenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida en 2 mL de Cloroformo con un 98% de pureza en un matraz con atmósfera de nitrógeno. La polimerización se efectúa usando el catalizador de segunda generación de Grubbs a temperatura de 40°C con una agitación constante durante 2 h. Transcurrido ese tiempo se procede a inhibir la polimerización vertiendo la mezcla en un vaso de precipitado que contiene metanol en exceso (30 mL) y 3 gotas de ácido clorhídrico concentrado. El producto se purifica por una disolución en 5 mL de cloroformo y una posterior precipitación en metanol en exceso. El producto obtenido (**Figura 14**) es un polímero en forma de fibrosa color blanco y la membrana fabricada es de coloración semi transparente con tonos café mas tenue que la membrana del polímero HFPh50 y mide 5cm de diámetro.

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3070 (C=C-H), 2987 (C-H asym str), 2885 (C-H sym str), 1777 y 1708 (C=O), 1519 (C=C str), 1389 (C-N), 1190, 1157, 984, 793 (C-F);

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3), δ (ppm) = 7.60 (1H, s), 7.47 (1H, s), 5.80 (1H, s), 5.50 (1H, s), 3.20 (2H, s), 2.90 (2H, s), 2.20–1.70 (2H, m);

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 135 (C=O), 127 (C-F), 129(C=C), 126 (C=C), 51 (C-N); 118–115 (C-C);

^{19}F NMR (300 MHz, CDCl_3 , ref. TFA [-77 ppm]): δ (ppm) = -81, -110, -122 y -126.

2.4.3 Síntesis del Copolímero (HFB50)

Se disuelven 0.1273 g (0.000193 mol) de *N*-4-(heptadecafluorooctil)fenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida y 0.0726 g (0.000193 mol) de *N*-3,5-Bis(trifluorometil)fenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida en 2 mL de Cloroformo con un 98% de pureza en un matraz con atmósfera de nitrógeno. La polimerización se efectúa usando el catalizador de

segunda generación de Grubbs a temperatura de 40°C con una agitación constante durante 2 h. Transcurrido ese tiempo se procede a inhibir la polimerización vertiendo la mezcla en un vaso de precipitado que contiene metanol en exceso (30 mL) y 3 gotas de ácido clorhídrico concentrado. El producto se purifica por una disolución en 5 mL de cloroformo y una posterior precipitación en metanol en exceso. El producto obtenido (**Figura 15**) es un polímero en forma de fibrosa color blanco y la membrana fabricada es de coloración semi transparente con tonos café similar al polímero HFPh50 y mide 5cm de diámetro.

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3070 (C=C-H), 2987 (C-H asym str), 2885 (C-H sym str), 1777 y 1708 (C=O), 1519 (C=C str), 1389 (C-N), 1190, 1157, 984, 793 (C-F)

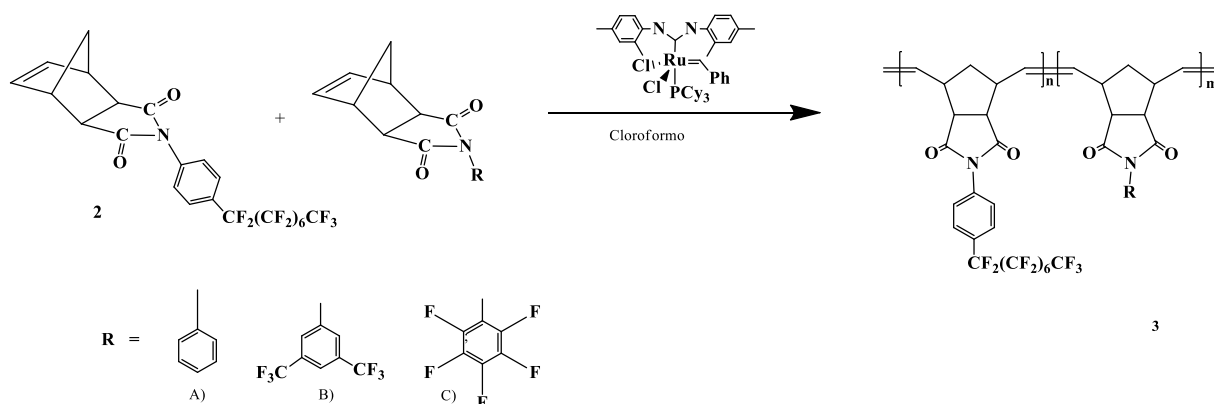
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃), δ (ppm) = 7.80 (1H, s), 7.50 (1H, s), 5.80 (1H, s), 5.60 (1H, s), 3.20 (2H, s), 2.90 (2H, s), 2.25–1.63 (2H, m);

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 176 (C=O), 127 (C-F), 133(C=C), 126 (C=C), 52 (C-N); 121–118 (C-C)

¹⁹F NMR (300 MHz, CDCl₃, ref. TFA [-77 ppm]): δ (ppm) = -81, -110, -122 y -126.

2.4.4 Síntesis del Copolímero (HFPF50)

Se disuelven 0.1333 g (0.000202 mol) de *N*-4-(heptadecafluorooctil)fenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida y 0.0667 g (0.000202 mol) de *N*-pentafluorofenil-*exo-endo*-norborneno-5,6-dicarboximida en 2 mL de cloroformo con un 98% de pureza en un matraz con atmósfera de nitrógeno. La polimerización se efectúa usando el catalizador de segunda generación de Grubbs a temperatura de 40 °C con agitación constante durante 2 h. Transcurrido ese tiempo se procede a inhibir la polimerización vertiendo la mezcla en un vaso de precipitado que contiene metanol en exceso (30 mL) y 3 gotas de ácido clorhídrico concentrado. El producto se purifica disolviéndolo en 5 mL de cloroformo y una posterior precipitación en metanol en exceso. El producto obtenido (**Figura 16**) es un polímero en forma de fibrosa color blanco y la membrana fabricada es de coloración semi transparente con tonos café similar al polímero HFPh50 y mide 5cm de diámetro.



Esquema 5. Reacción de síntesis de los copolímeros.

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3070 (C–H), 2987 (C–H asym str), 2885 (C–H sym str), 1777 y 1708 (C=O), 1519 (C=C str), 1389 (C–N), 1190, 1157, 984, 793 (C–F)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3), δ (ppm) = 7.70 (1H, s), 7.50 (1H, s), 5.79 (1H, s), 5.58 (1H, s), 3.20 (2H, s), 2.90 (2H, s), 2.25–1.63 (2H, m);

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 176 (C=O), 127 (C–F), 135 (C=C), 126 (C=C), 51 (C–N); 118–107 (C–C)

^{19}F NMR (300 MHz, CDCl_3 , ref. TFA [-77 ppm]): δ (ppm) = -81 , -110 , -122 y -126 .

2.5 PREPARACIÓN DE MEMBRANAS

Se disuelven 0.2 g de los copolímeros HFPh50, HFPh75, HFB50 y HFPF50 en 15 mL de cloroformo respectivamente. Las disoluciones se filtran y se adicionan en cajas petri, las cuales son cubiertas para que el disolvente se evapore lentamente (método casting) hasta formar las películas (**Figura 7**). El producto final son películas translúcida con tonalidades color café.

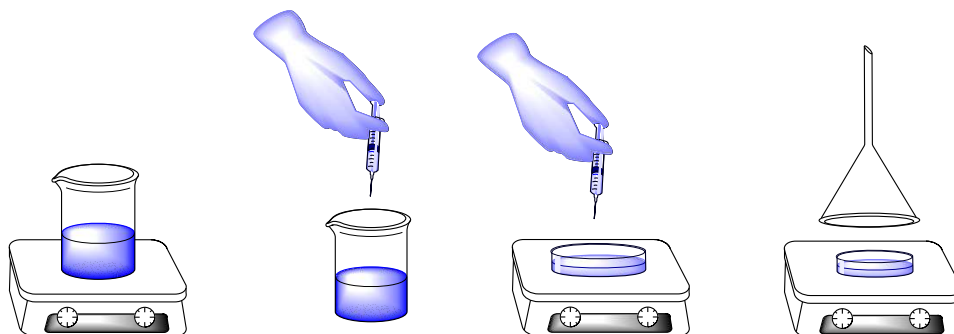


Figura 7. Preparación de membranas de los copolímeros sintetizados.

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES.

3.1.1 Caracterización del monómero

El monómero sintetizado de la reacción entre la 4-(heptadecafluorooctil)anilina y el reactivo NDA se muestra en la **Figura 8**. Se observa que está en forma de cristales blancos.

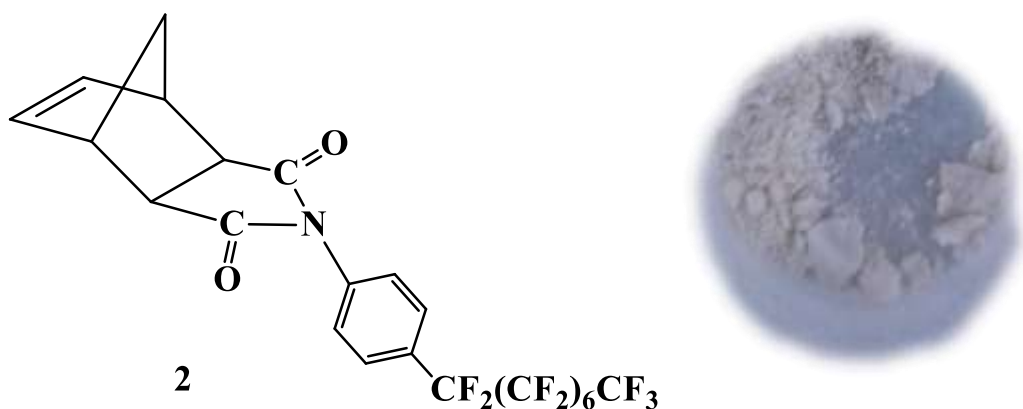


Figura 8. Monómero *N*-4-(heptadecafluorooctil)fenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida.

Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

El espectro de ^1H -RMN del monómero *N*-4-(heptadecafluorooctil)fenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida (**Figura 9**) muestra la señal de los protones aromáticos (f, g) en la región 7.55 - 7.35 ppm; la señal correspondiente al protón del doble enlace carbono-carbono (H-C=C) se observa en la región de 6.39 y 6.27 ppm (a), las señales asignadas a los protones cercanos al carbonilo (b) se ubican en 3.42 ppm; la señal asignada a los protones cercanos al puente (c) se encuentra en 2.88 ppm y las señales asignadas a los protones del grupo $-\text{CH}_2-$ (d, e) se asignaron en 1.64 y 1.46 ppm.

El espectro de ^{13}C -RMN (**Figura 10**) del monómero *N*-4-(heptadecafluorooctil)fenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida se observa la señal del carbono del grupo carbonilo

(C=O) en 176 ppm (a), mientras que la señal perteneciente al carbono del doble enlace (C=C) se observa en 134 ppm (b), las señales pertenecientes a los carbonos del grupo aromático (f) se observan en 128 ppm, la señal del carbono dado entre la unión del grupo aromático con la cadena de carbonos fluorada (g) se observa en 126 ppm, las señales pertenecientes a los carbonos con enlaces flúor (h) se observan en 139 ppm, las señales pertenecientes a los enlaces (C-H) cercanos al puente (d, e) se observan en 46 y 43 ppm, las señales asignadas al enlace (C-N) (c) 52 ppm.

En el espectro de ^{19}F -RMN (**Figura 11**) del monómero *N*-4-(heptadecafluorooctil)fenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida se observa las señales de los enlaces (C-F) en -81, -110, -124 y -128 ppm.

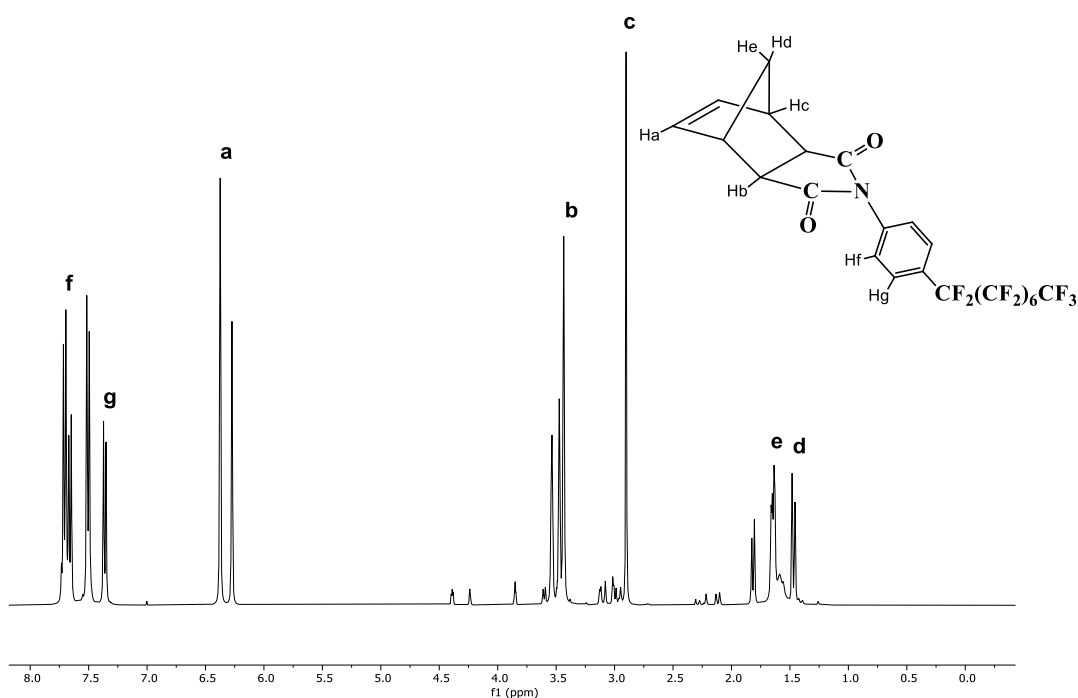


Figura 9. Espectro ^1H -RMN del monómero *N*-4-(heptadecafluorooctil)fenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida.

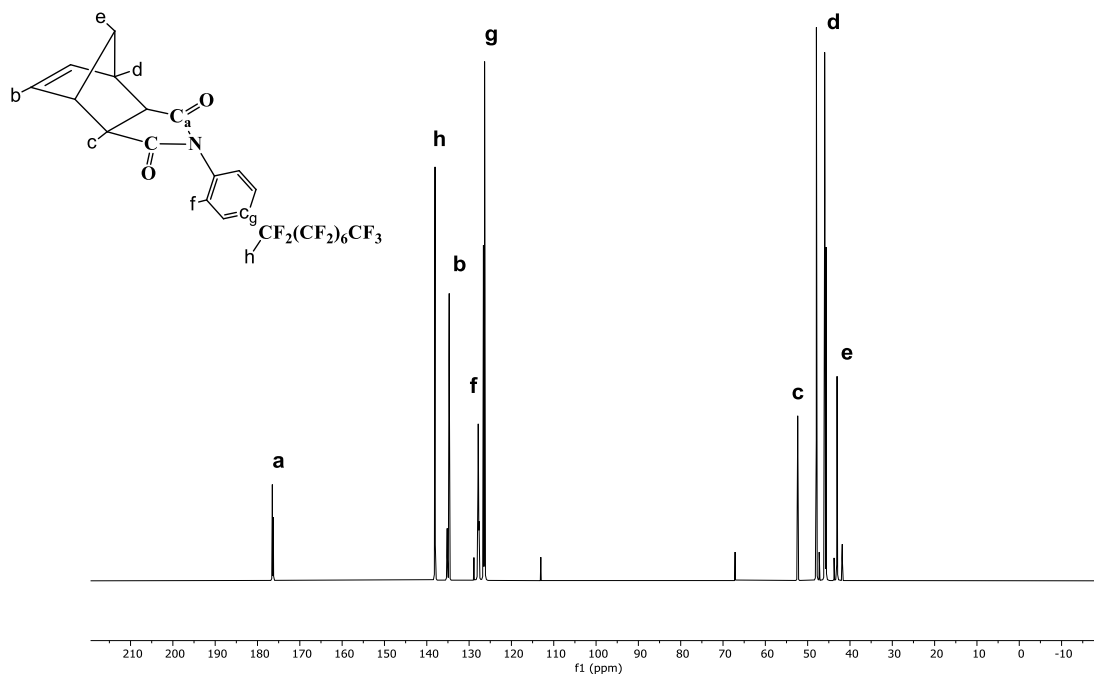


Figura 10. Espectro de ¹³C-RMN del monómero *N*-4-(heptafluorooctil)fenil-exo-endo-norbornén-5,6-dicarboximida.

jaor-mon4hepta.6.fid

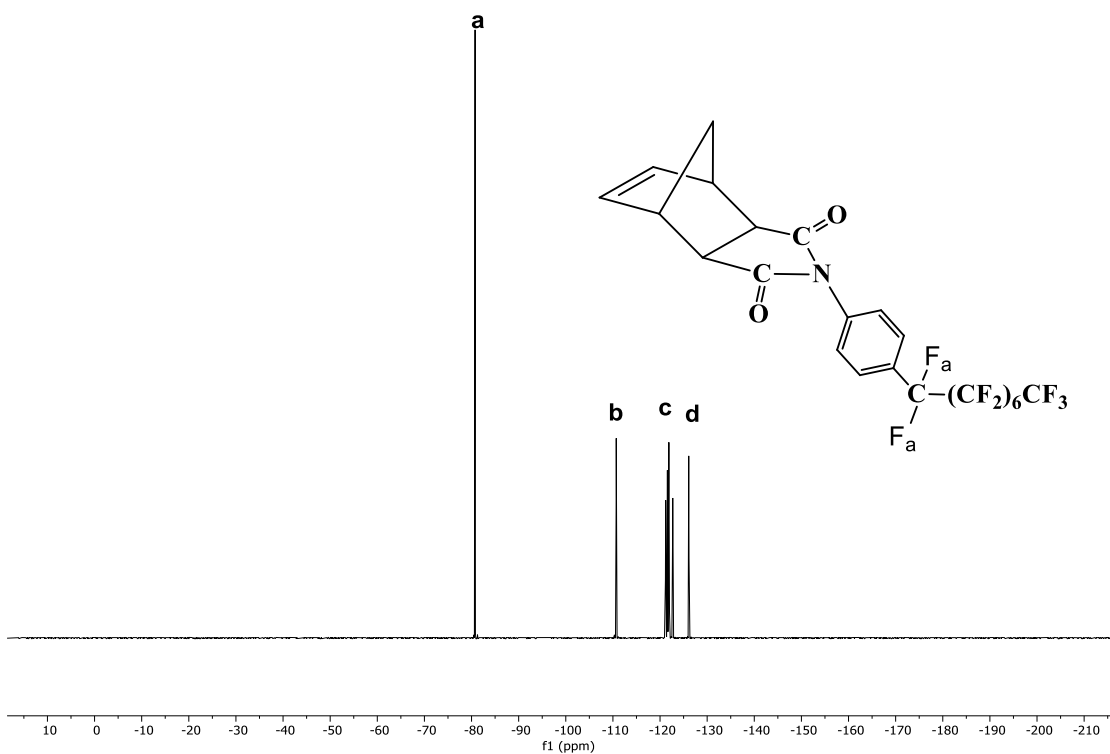


Figura 11. Espectro de ¹⁹F-RMN del monómero *N*-4-(heptafluorooctil)fenil-exo-endo-norbornén-5,6-dicarboximida.

Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

En el espectro de infrarrojo del monómero *N*-4-(heptadecafluorooctil)fenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida (**Figura 12**), se observan las señales en 3070 cm^{-1} a la tensión de hidrógeno unido al doble enlace ($-\text{C}=\text{C}-$). Las señales de la tensión antisimétrica y simétrica del grupo (C-H) se ubican en 2987 cm^{-1} . Las bandas de absorción por vibración antisimétrica y simétrica de los grupos carbonilo (C=O) fueron asignadas en 1777 y 1708 cm^{-1} . La tensión del grupo (C=C) aparece en 1519 cm^{-1} y la del grupo (C-N) en 1389 cm^{-1} . Finalmente, la tensión del grupo (C-F) se observadas en 1190 cm^{-1} .

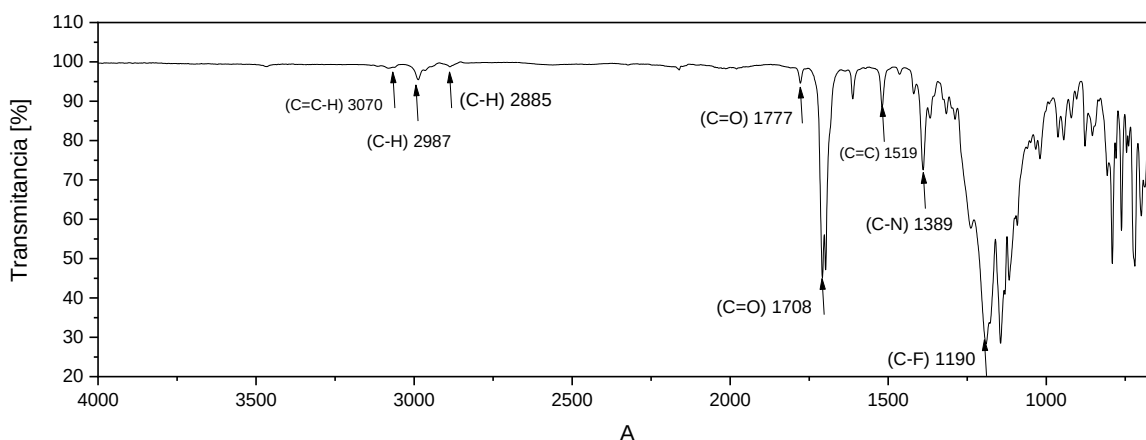


Figura 12. Espectro de FTIR del monómero *N*-4-(heptadecafluorooctil)fenil-*exo-endo*-norbornén-5,6-dicarboximida.

3.1.2 Caracterización de los copolímeros

Los copolímeros presentados son en forma de fibras color blanco, tienen aspectos similares debido a la similitud entre sus estructuras. Las membranas resultantes son transparentes con tono café variando la intensidad de este con respecto al copolímero de procedencia.



Figura 13. Copolímero HFPh50.



Figura 14. Copolímero HFPh75.



Figura 15. Copolímero HFB50.



Figura 16. Copolímero HFPF50.

Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

El espectro de ^1H -RMN del polímero HFPh50 (**Figura 17.**) muestra la señal de los protones aromáticos(f, g) en la región 7.9 - 7.5 ppm; la señal del protón del doble enlace carbono-carbono ($\text{H-C}=\text{C}$) trans y cis del copolímero (a) se observa en la región de 5.83-5.69 ppm, las señales de los protones del anillo de ciclopentano (b, c) se encuentran en 3.24 y 2.91 ppm y las señales asignadas a los protones del grupo $-\text{CH}_2-$ (d, e) se ubicaron en 1.70 y 1.6 ppm. En el espectro de ^{13}C -RMN (**Figura 18**) del polímero HFPh50 se observa la señal del carbono del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) en 177 ppm (a), mientras que la señal perteneciente al carbono del doble enlace ($\text{C}=\text{C}$) se observa en 135 ppm (b), las señales pertenecientes a los carbonos del grupo aromático (f) se observan en 126 ppm, las señales pertenecientes a los carbonos con enlaces flúor (g) se observan en 131 ppm, las señales pertenecientes a los enlaces (C-H) del ciclopentano (d, e) se observan en 125 y 126 ppm, las señales asignadas al enlace (C-N) (c) 124 ppm. En el espectro de ^{19}F -RMN (**Figura 19**) del polímero HFPh50 se observan las señales del enlace (C-F) en -81 , -110 , -121 , -126 ppm.

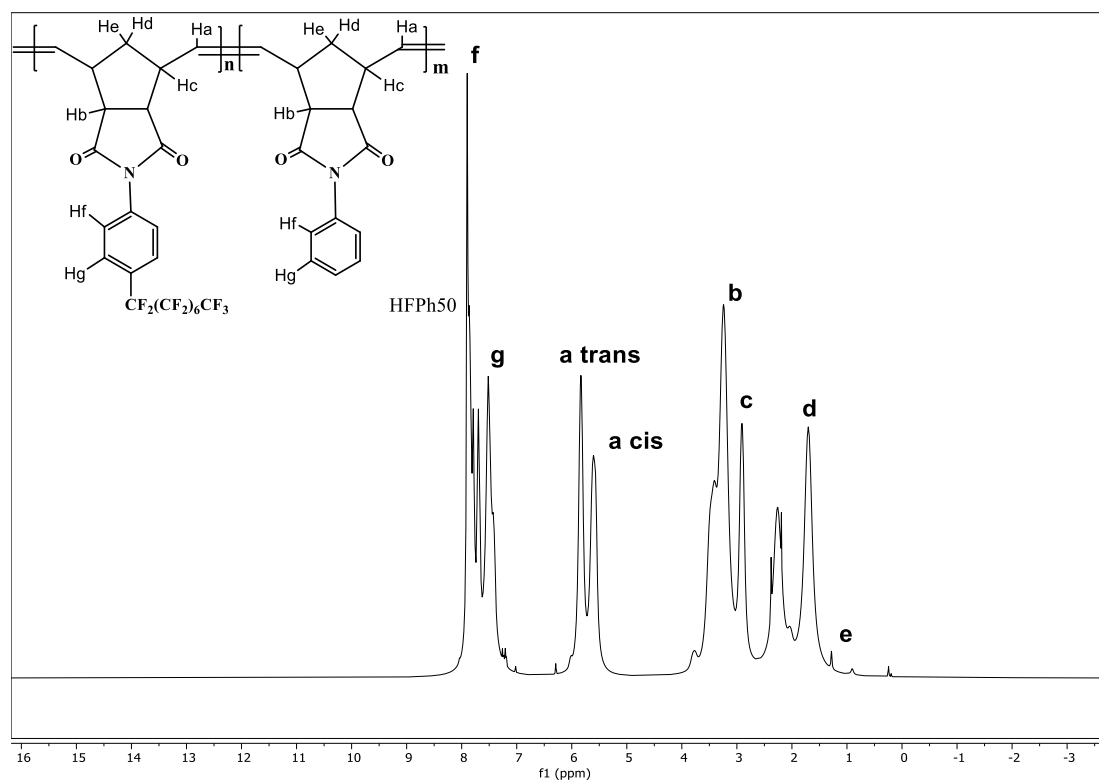
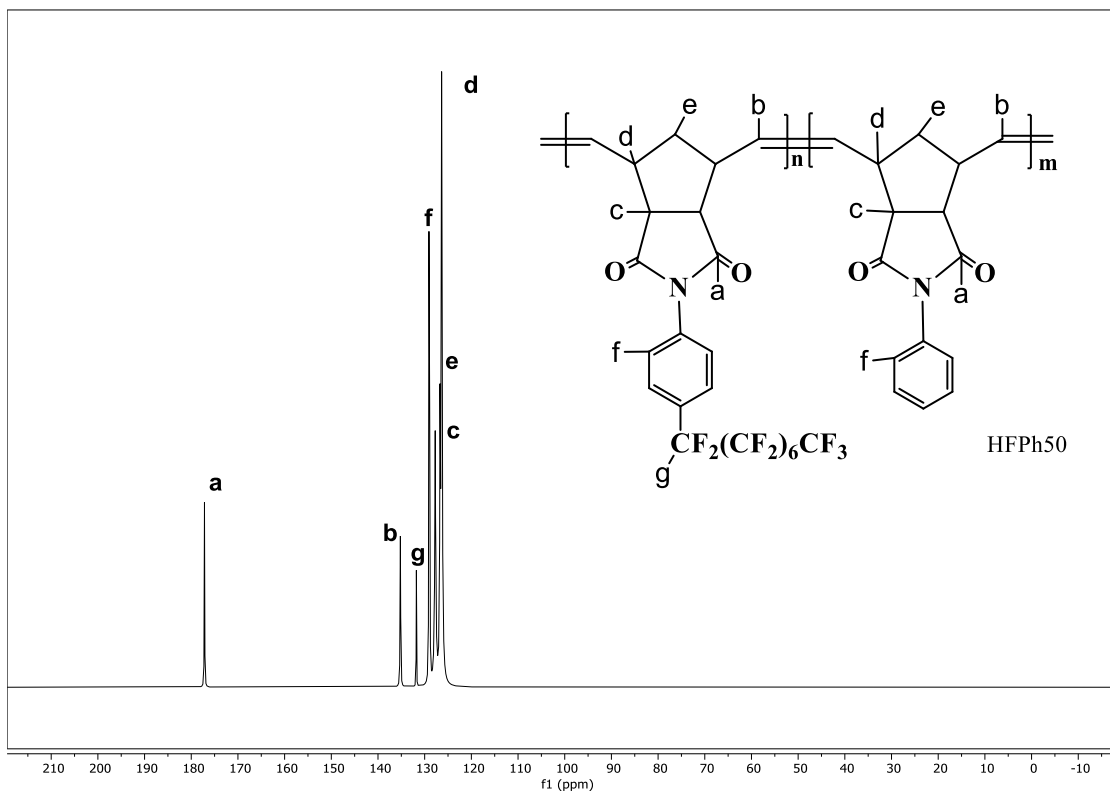


Figura 17. Espectro ^1H -RMN del Copolímero HFPh50.



El espectro de ^1H -RMN del polímero HFPh75 (**Figura 20.**) muestra la señal de los protones aromáticos (f, g) en la región 7.6 - 7.47 ppm. La señal del protón del doble enlace carbono-carbono ($\text{C}=\text{C}$) trans y cis del copolímero (a) aparece en 5.82-5.57 ppm, mientras las señales de los protones del anillo de ciclopentano (b, c) se encuentra en 3.18 y 2.88 ppm. Los protones del grupo $-\text{CH}_2-$ (d, e) se asignan en 2.23 y 1.67 ppm. En el espectro de ^{13}C -RMN (**Figura 21**) del polímero HFP75 se observa la señal del carbono del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) en 135 ppm (a), el carbono del doble enlace ($\text{C}=\text{C}$) se observa en 129 ppm (b), los carbonos del grupo aromático (f) a 126 ppm, y el carbono de la unión entre el grupo aromático y la cadena de carbonos fluorada (g) a 127 ppm. Los carbonos ciclopentano (d, e) en 118 y 115 ppm, y el enlace ($\text{C}-\text{N}$) (c) a 51 ppm. En el espectro de ^{19}F -RMN (**Figura 22**) las señales del enlace $\text{C}-\text{F}$ en -81 , -110 , -122 , -126 ppm.

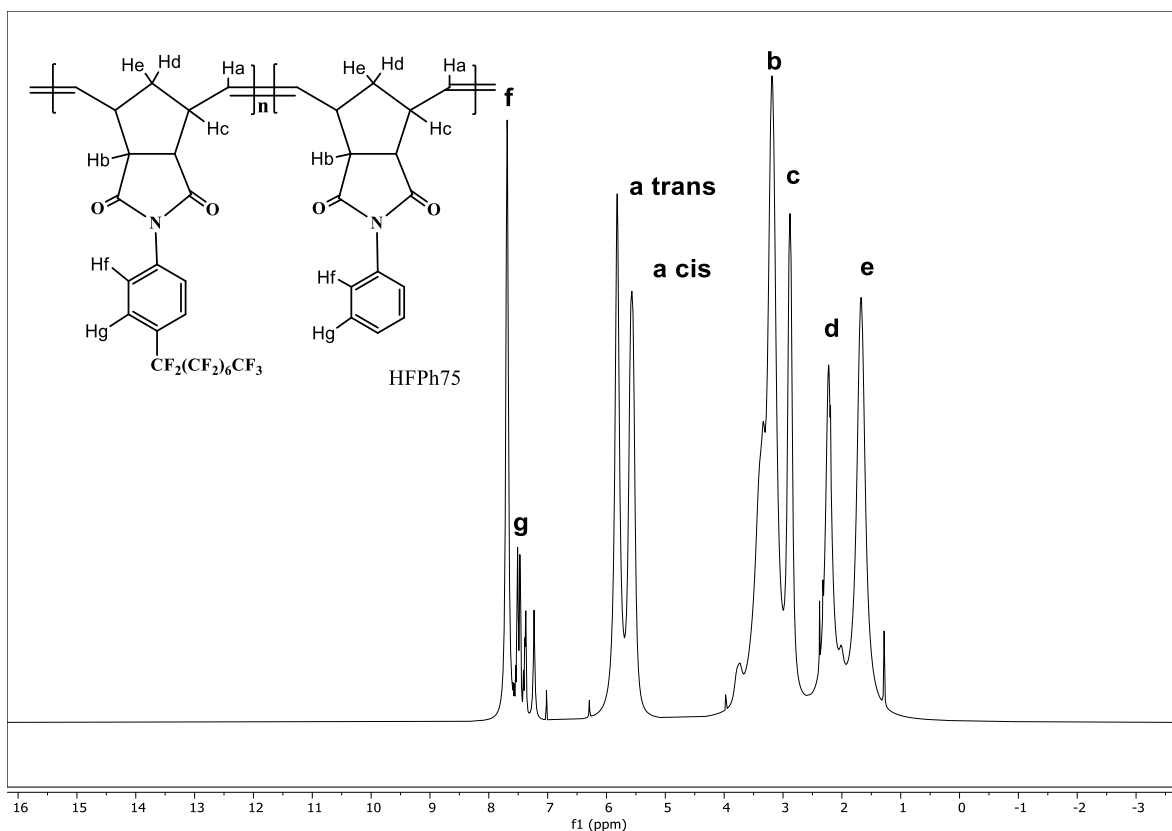


Figura 20. Espectro ^1H -RMN del Copolímero HFPh75.

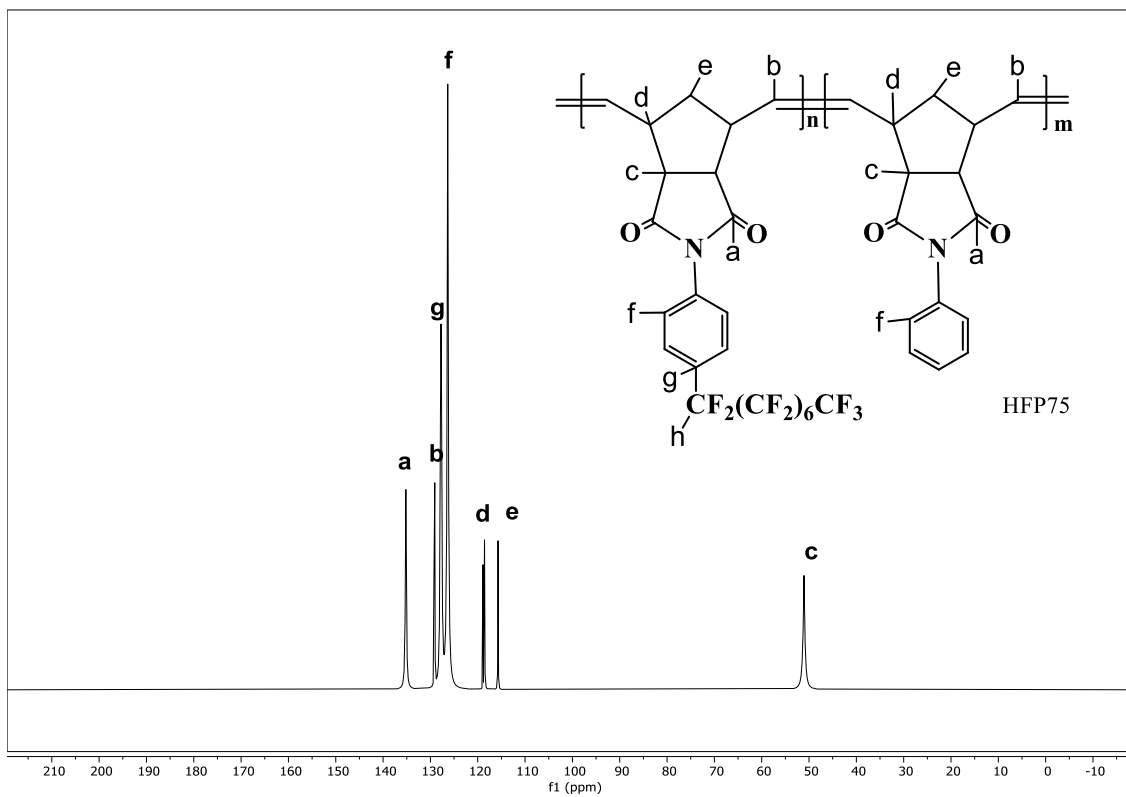


Figura 21. Espectro de ^{13}C -RMN del HFPh75.

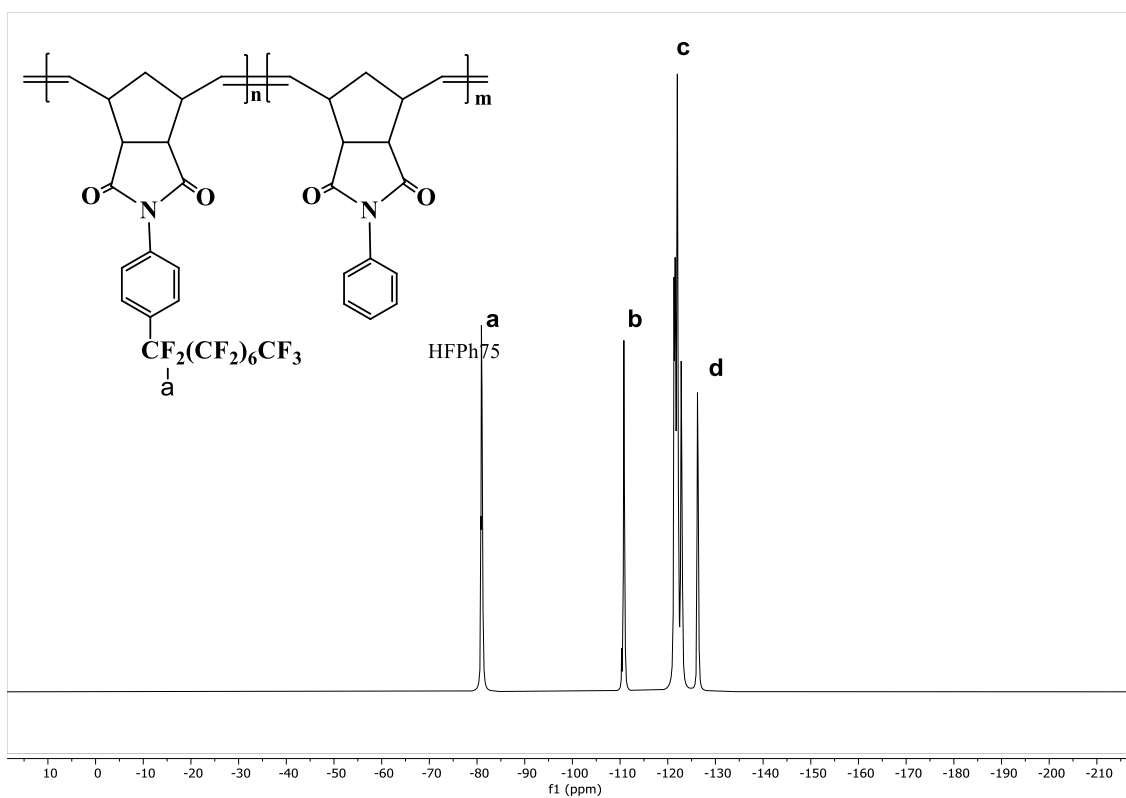


Figura 22. Espectro de ^{19}F -RMN del HFPh75.

El espectro de ^1H -RMN del polímero HFB50 (**Figura 23.**) muestra la señal de los protones aromáticos(f, g) en la región 7.8 y 7.5 ppm; la señal que correspondiente al protón del doble enlace Carbono-Carbono (H-C=C) trans y cis del copolímero (a) se observa en la región de 5.82 y 5.6 ppm respectivamente, las señales correspondientes a los protones del anillo de ciclopentano (b, c) se encuentra en 3.2 y 2.9 ppm y las señales asignadas a los protones del grupo -CH₂- (d, e) se asignaron en 2.2 y 1.7 ppm. En el espectro de ^{13}C -RMN (**Figura 24**) del polímero HFB50 se observa la señal del carbono del grupo carbonilo (C=O) en 176 ppm (a), mientras que la señal perteneciente al carbono del doble enlace (C=C) se observa en 133 ppm (b), las señales pertenecientes a los carbonos del grupo aromático (f) se observan en 126 ppm, la señal del carbono dado entre la unión del grupo aromático con la cadena de carbonos fluorada (g) se observa en 127 ppm, las señales pertenecientes a los enlaces (C-H) del ciclopentano (d, e) se observan en 121 y 118 ppm, las señales asignadas al enlace (C-N) (c) 52 ppm. En el espectro de ^{19}F -RMN (**Figura 25**) del polímero HFB50 se observan las señales (e, a, b, c y d) del enlace (C-F) en -62, -81, -110, -122, -126 ppm.

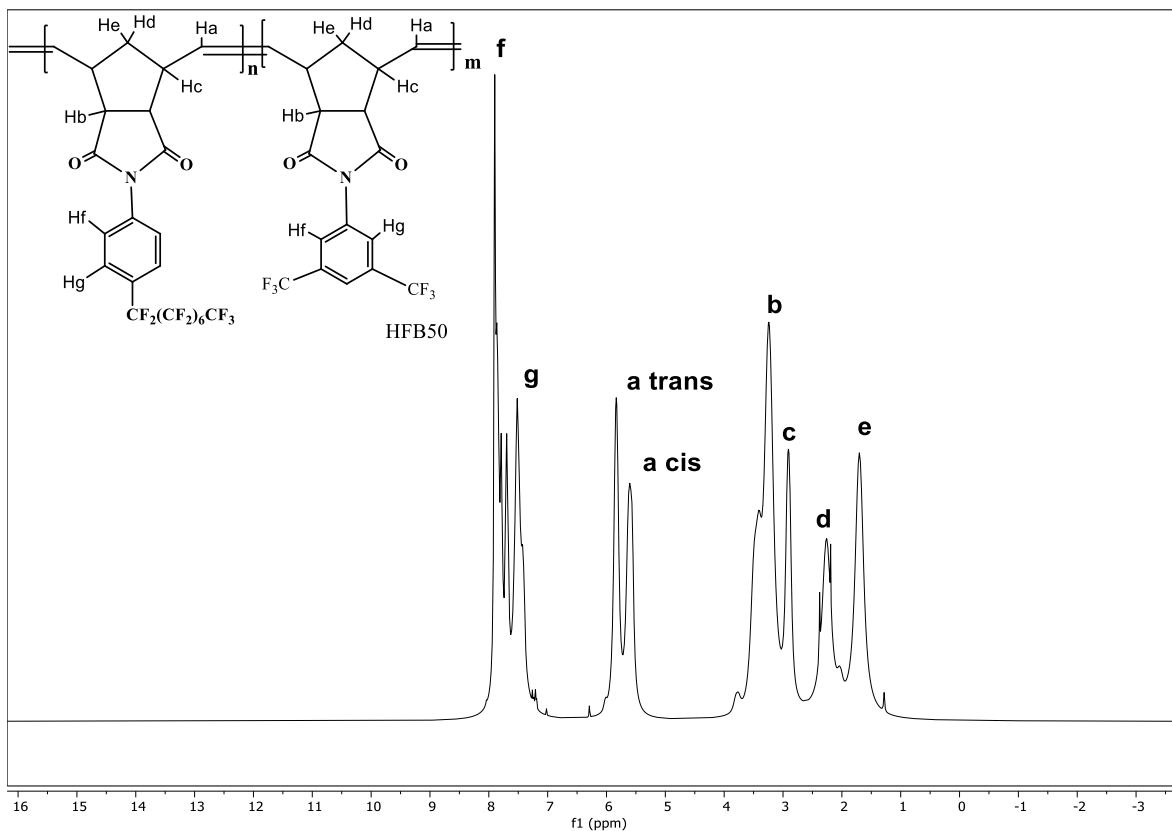


Figura 23. Espectro ^1H -RMN del Copolímero HFB50.

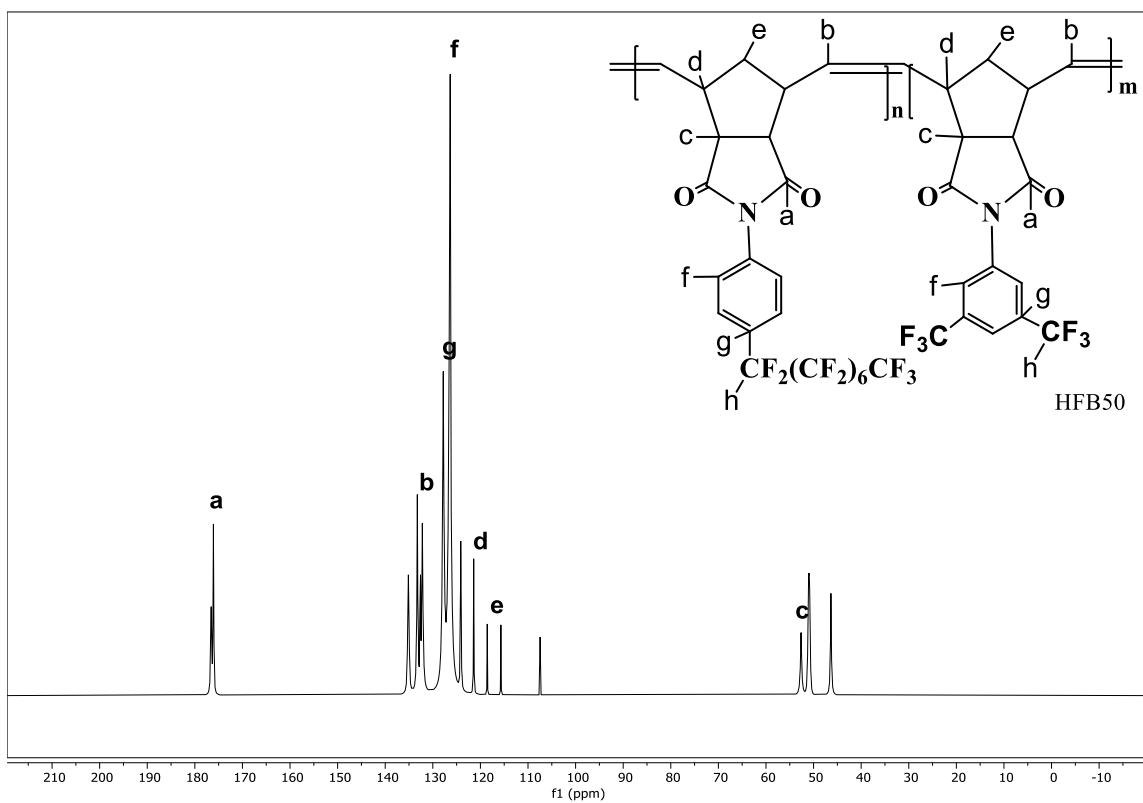


Figura 24. Espectro ^{13}C -RMN del Copolímero HFB50.

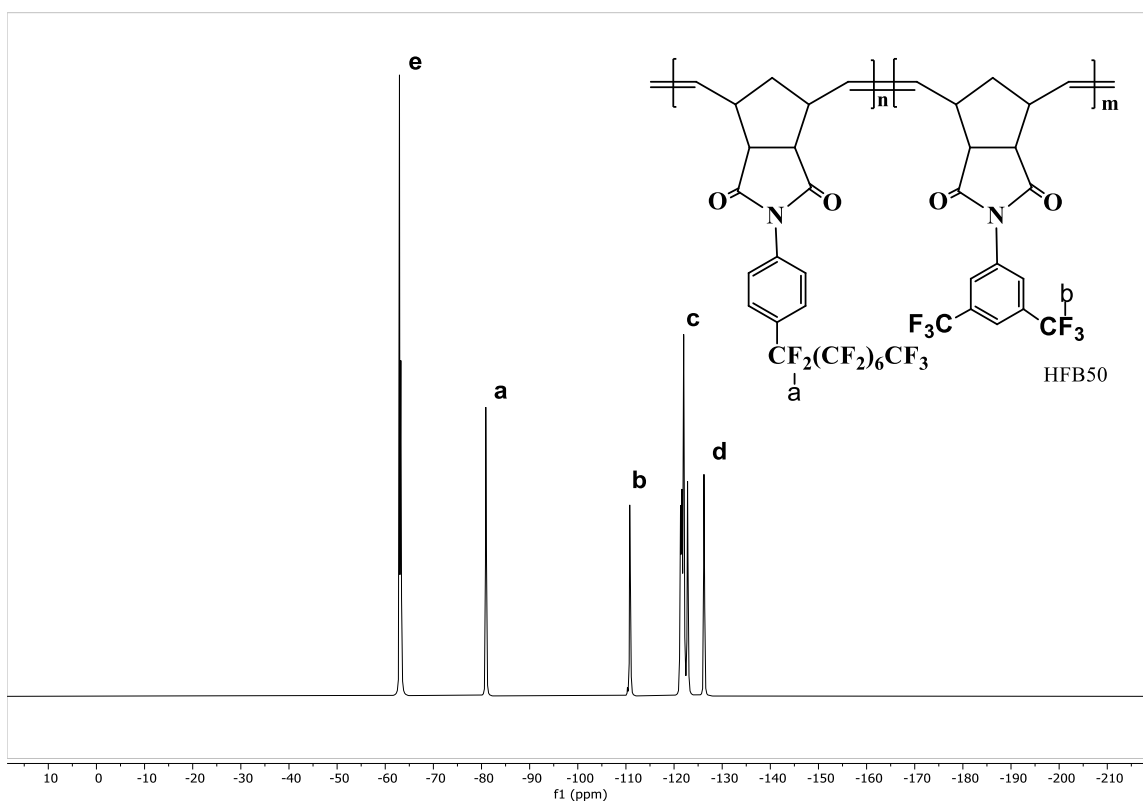


Figura 25. Espectro ^{19}F -RMN del Copolímero HFB5.

El espectro de ^1H -RMN del polímero HFPF50 (**Figura 26.**) muestra la señal de los protones aromáticos(g, f) en la región 7.7 y 7.5 ppm; la señal del protón del doble enlace carbono-carbono ($\text{C}=\text{C}$) trans y cis del copolímero (a) se observa en la región de 5.79 y 5.58 ppm respectivamente, las señales de los protones del anillo de ciclopentano (b, c) en 3.21 y 2.9 ppm y las señales asignadas a los protones del grupo $-\text{CH}_2-$ (d, e) en 2.25 y 1.63 ppm. En el espectro de ^{13}C -RMN (**Figura 27**) del polímero HFPF50 se observa la señal del carbono del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) en 176 ppm (a), mientras que la señal perteneciente al carbono del doble enlace ($\text{C}=\text{C}$) se observa en 135 ppm (b), las señales pertenecientes a los carbonos del grupo aromático (f) se observan en 126 ppm, la señal del carbono dado entre la unión del grupo aromático con la cadena de carbonos fluorada (g) se observa en 127 ppm, las señales pertenecientes a los enlaces ($\text{C}-\text{H}$) del ciclopentano (d, e) se observan en 118 y 107 ppm, las señales asignadas al enlace ($\text{C}-\text{N}$) (c) 51 ppm. En el espectro de ^{19}F -RMN (**Figura 28**) del polímero (HFPF50) se observa la señal del enlace ($\text{C}-\text{F}$) en -81 , -110 , -122 y -126 ppm.

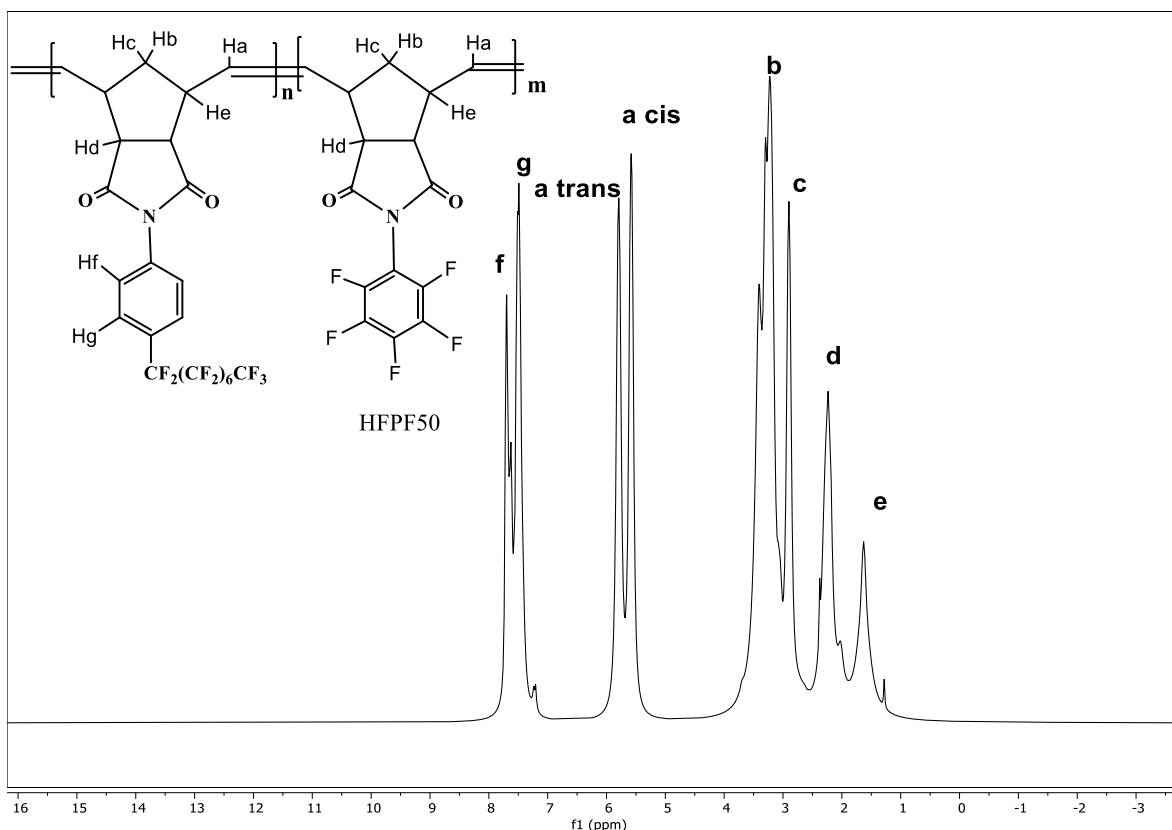


Figura 26. Espectro ^1H -RMN del Copolímero HFPF50.

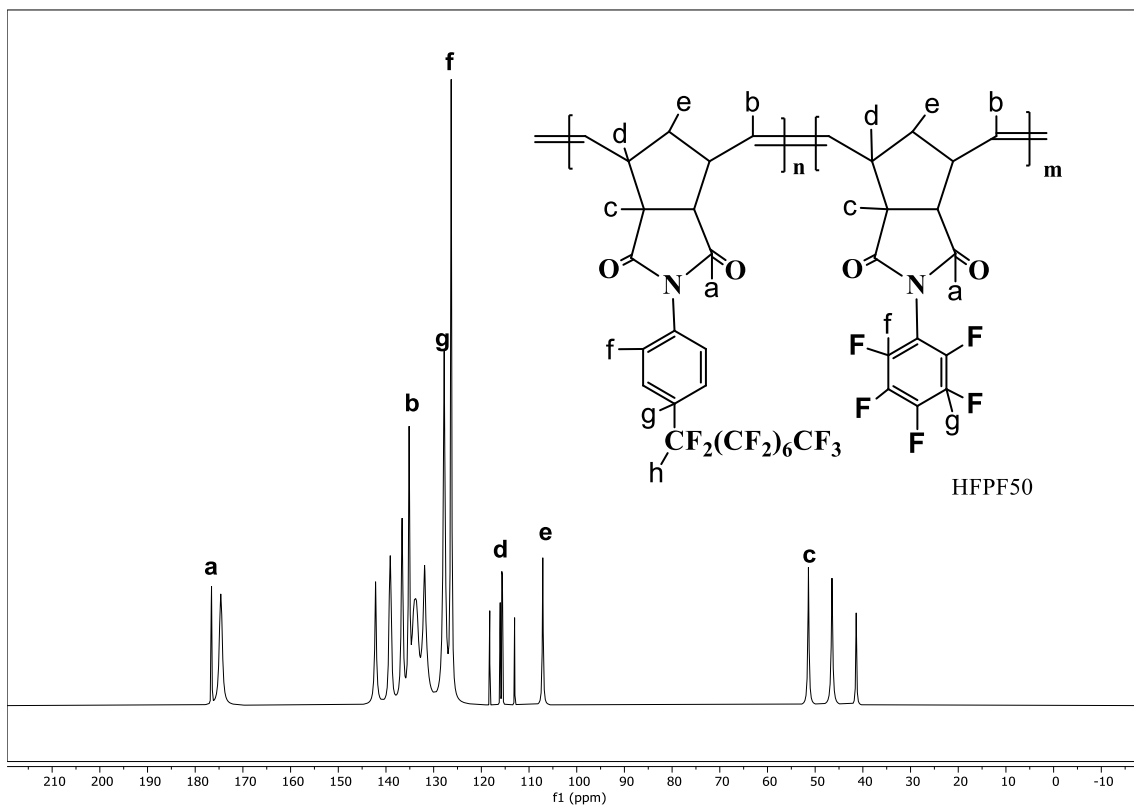


Figura 27. Espectro ^{13}C -RMN del Copolímero HFPF50.

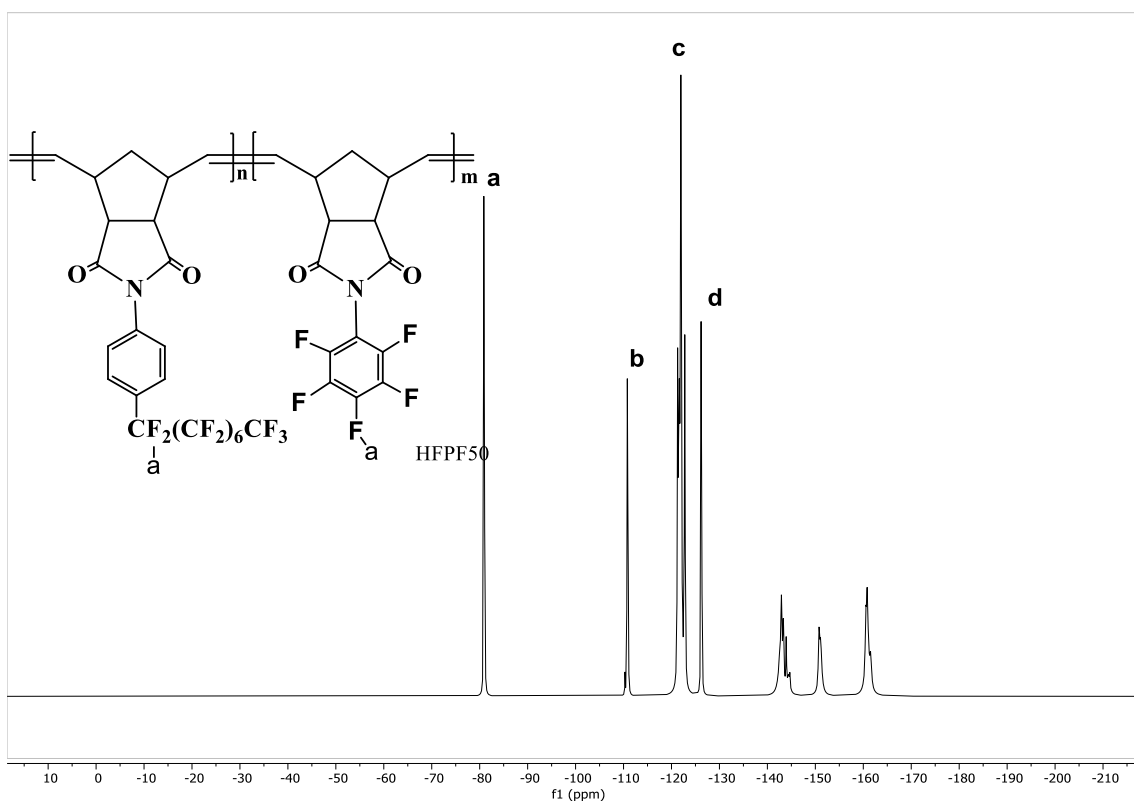


Figura 28. Espectro ^{19}F -RMN del Copolímero (HFPF50).

Espectroscopía de infrarrojo (FTIR).

Los espectros de infrarrojo de los copolímeros sintetizados fueron muy similares a los de los monómeros. Se localizaron señales cerca de 3070 cm^{-1} que corresponden a la tensión del hidrógeno unido al doble enlace --C=C-- . Las señales de la tensión antisimétrica y simétrica del grupo C–H se observaron en la zona de 2980 cm^{-1} . Las bandas de absorción por vibración antisimétrica y simétrica de los grupos carbonilo (C=O) se ubicaron en 1770 y 1710 cm^{-1} . La tensión del grupo --C=C-- fue localizada en la zona de 1520 cm^{-1} . La tensión del grupo C–N se observó 1390 cm^{-1} y la señal del grupo C–F en 1190 cm^{-1} (**Figuras 29, 30, 31, 32 y 33**).

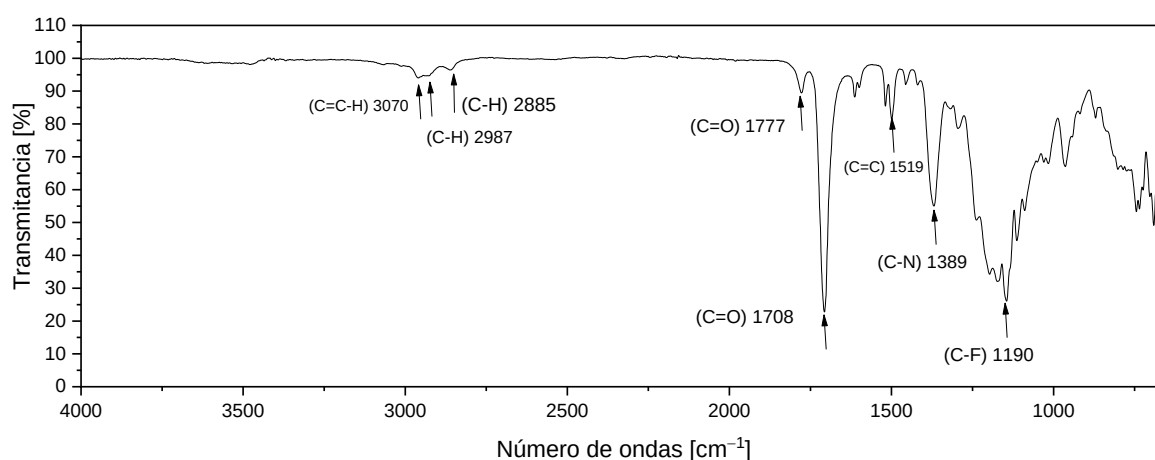


Figura 29. Espectro de FTIR del copolímero HFPh50.

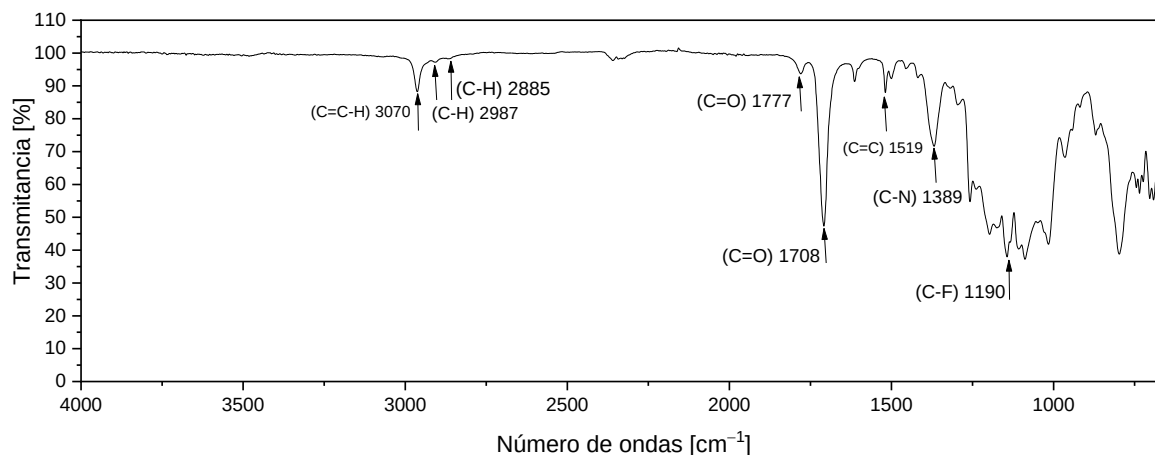


Figura 30. Espectro de FTIR del copolímero HFPh75.

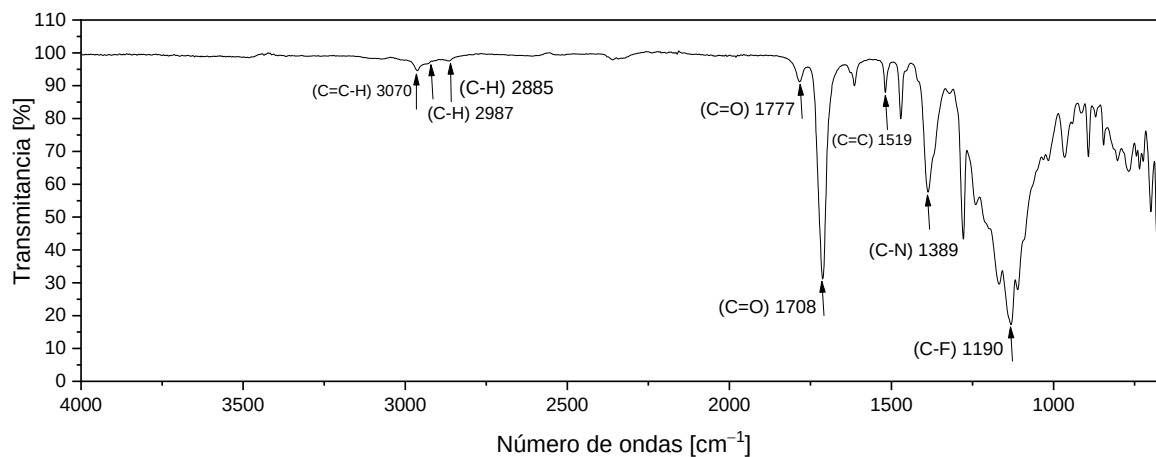


Figura 31. Espectro de FTIR del copolímero HFB50.

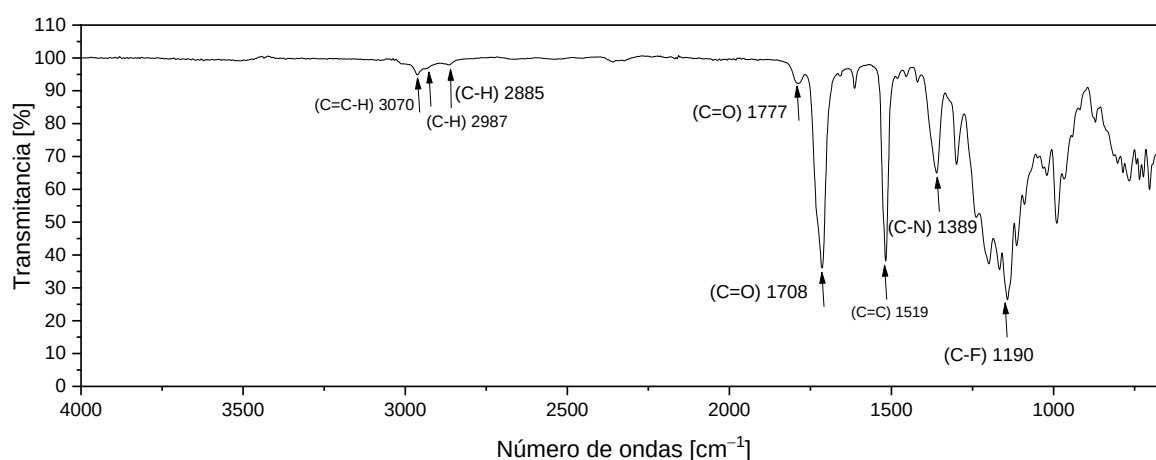


Figura 32. Espectro de FTIR del copolímero HFPh50.

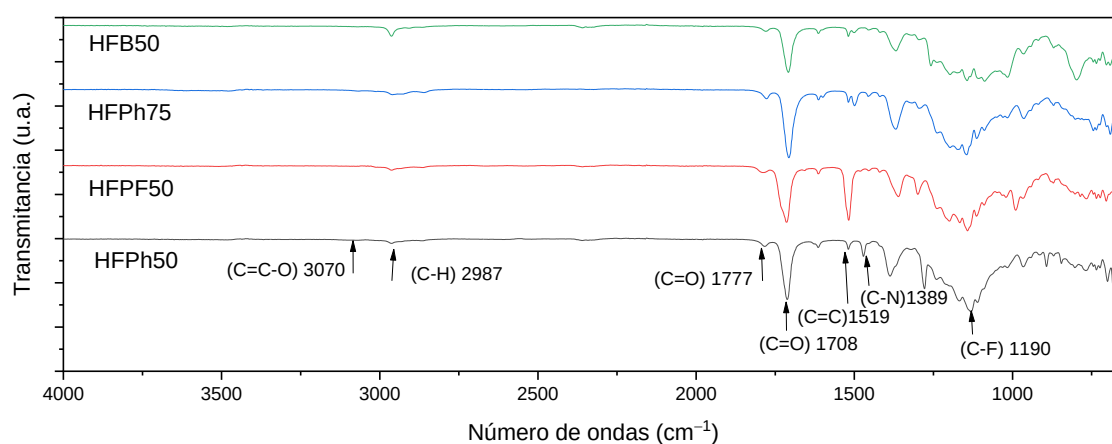


Figura 33. Comparación de los espectros de FTIR de los nuevos copolímeros.

Análisis termo gravimétrico.

La estabilidad térmica de los copolímeros se estudió por análisis termo-gravimétrico (TGA) bajo atmósfera de nitrógeno. Los termogramas se muestran en las **Figuras 34, 35, 36, 37**, y su comparación en la **Figura 38** con las derivadas en la **Figura 39**. La máxima temperatura de descomposición (T_d) fue de 451 °C para HFPh75, 448 °C para HFPh50 y 444 °C para HFB50 y HFPh50.

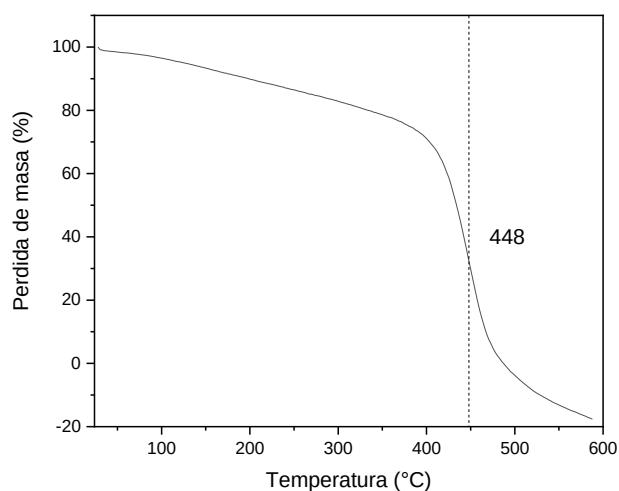


Figura 34. TGA del copolímero HFPh50; temperatura de descomposición.

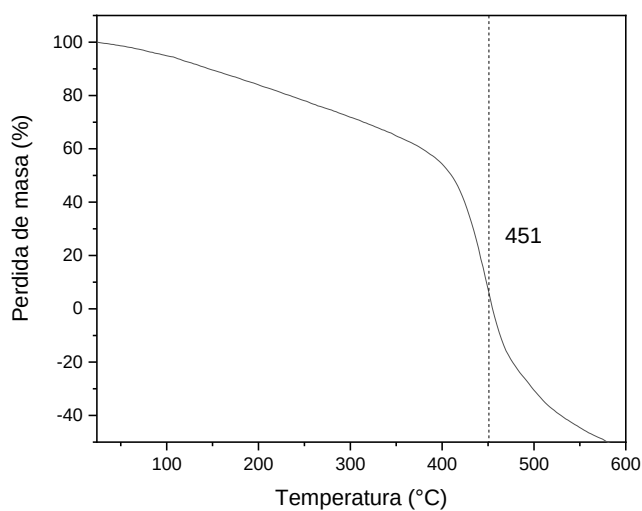


Figura 35. TGA del copolímero HFPh75; temperatura de descomposición.

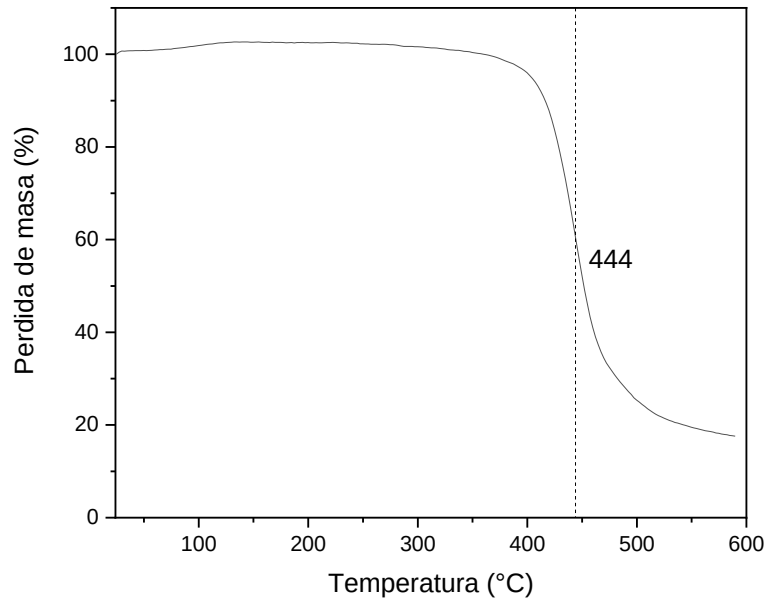


Figura 36. TGA del copolímero HFB50; temperatura de descomposición.

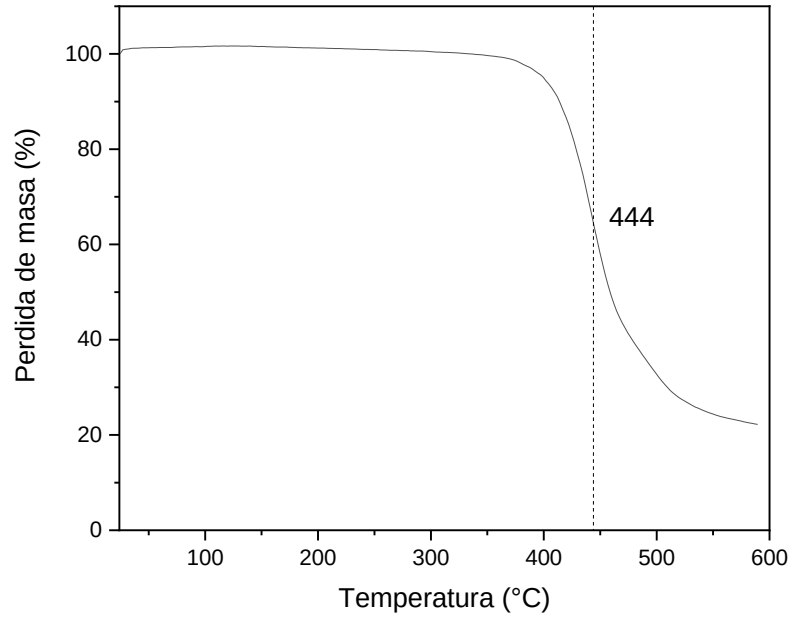


Figura 37. TGA del copolímero HFPF50; temperatura de descomposición.

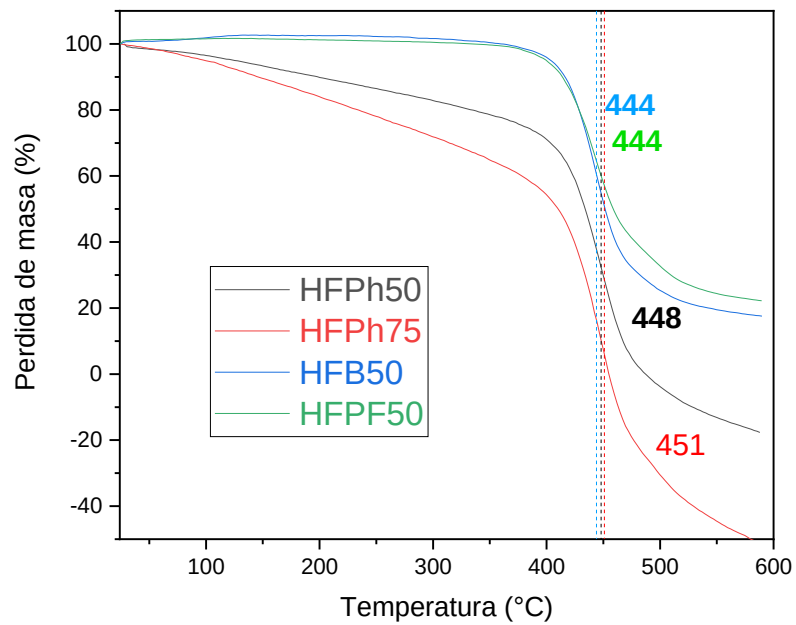


Figura 38. Análisis TGA de copolímeros de norborneno; Temperatura de descomposición.

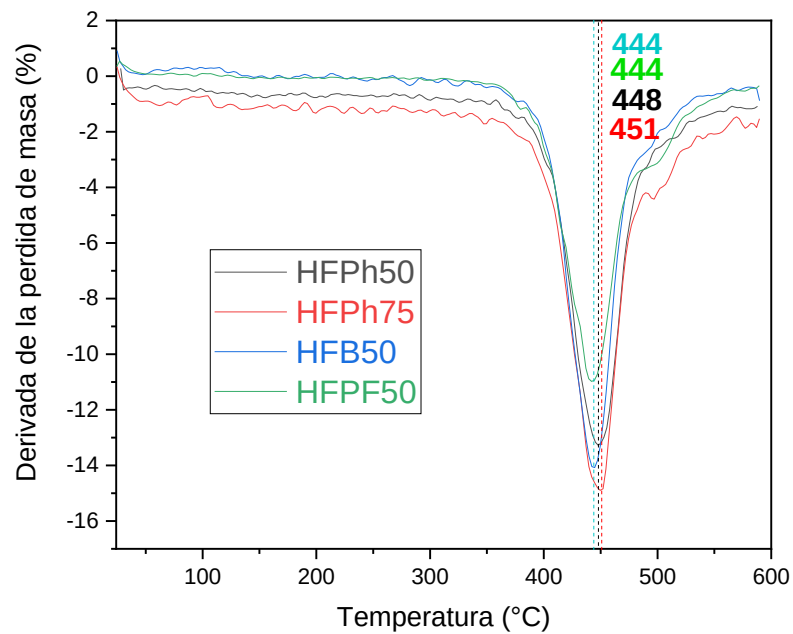


Figura 39. Análisis DTG de copolímeros de norborneno; Temperatura de descomposición.

Análisis térmico

La temperatura de transición vítrea (T_g) de los nuevos copolímeros se determinó por análisis termo mecánico (TMA) y se confirmó con calorimetría diferencial de barrido (DSC). Los resultados se muestran en las **Figuras 40 a 47**. El copolímero HFPh50 exhibe una T_g de 196 °C, HFPh75 de 204.7 °C, HFB50 de 168.4 °C y HFPh50 de 174.4 °C.

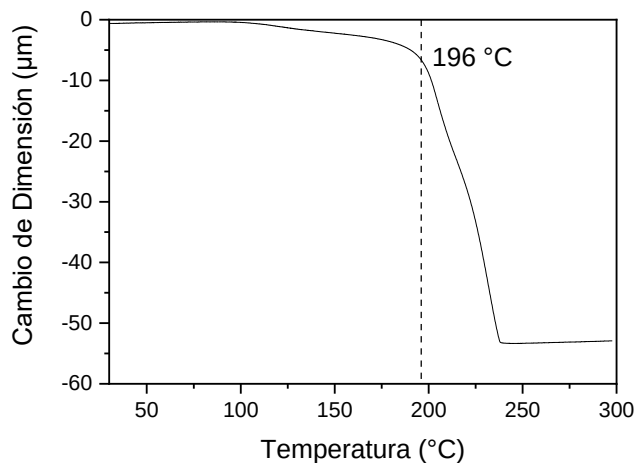


Figura 40. TMA del HFPh50, mostrando T_g .

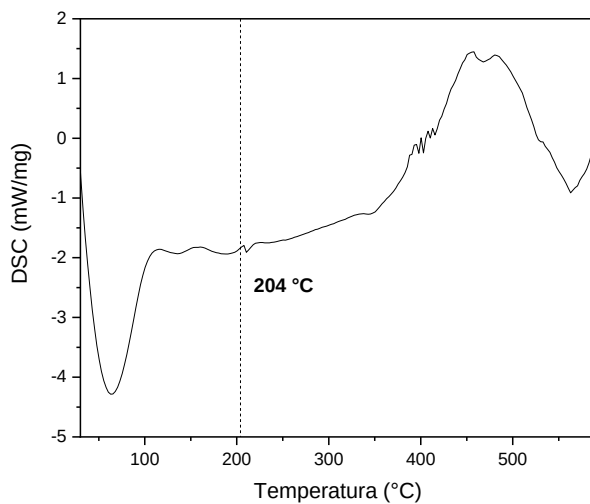


Figura 41. DSC del HFPh50, mostrando T_g .

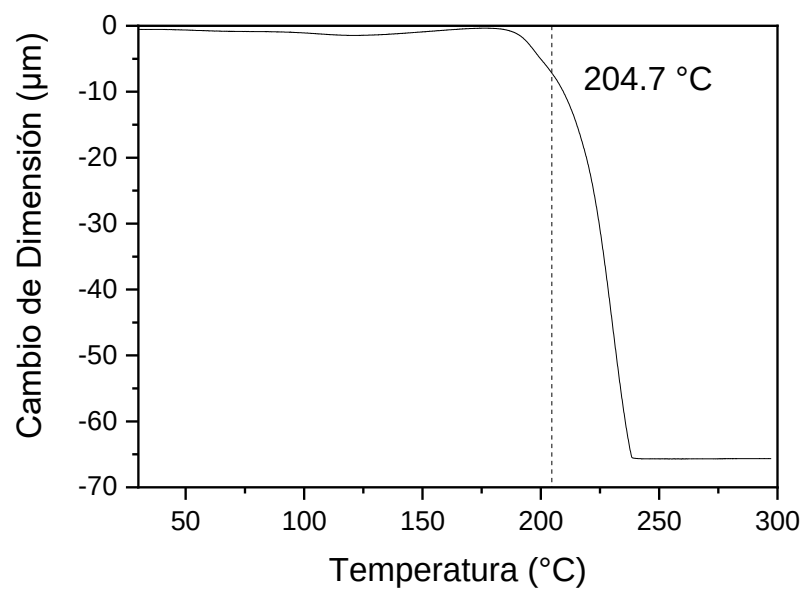


Figura 42. TMA del HFPh75, mostrando T_g .

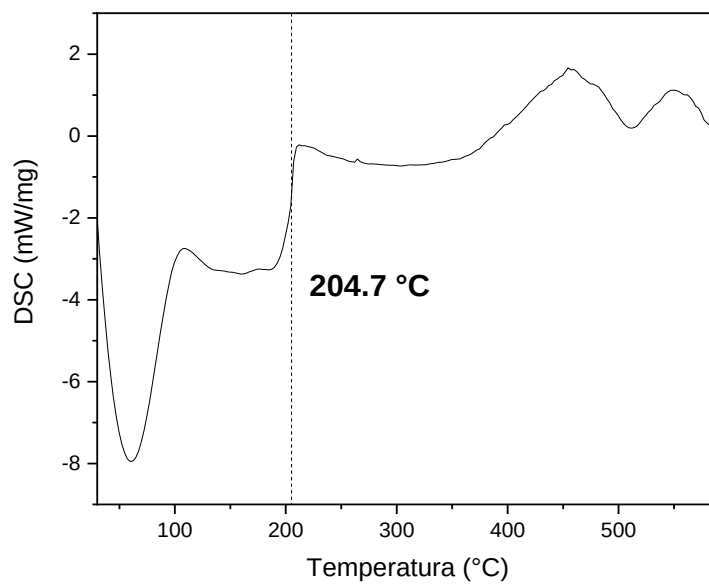


Figura 43. DSC del HFPh75, mostrando T_g .

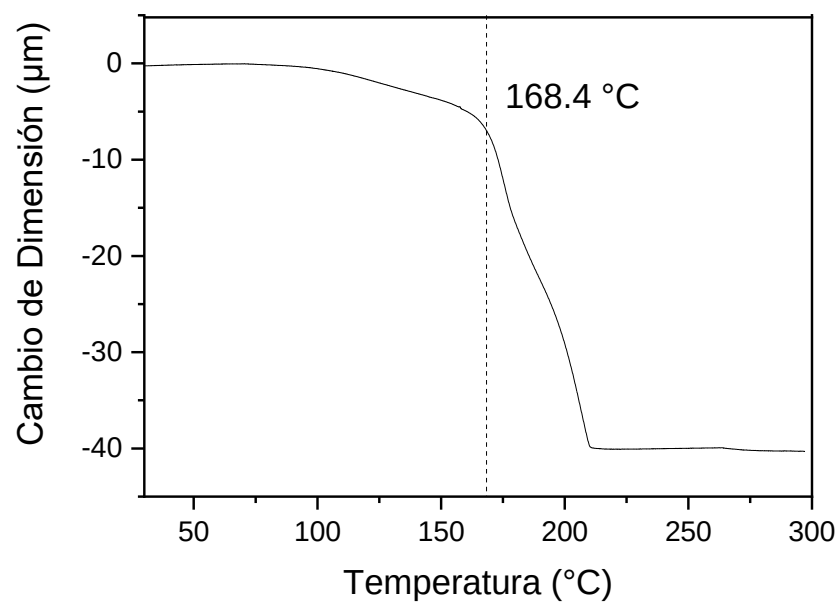


Figura 44. TMA del HFB50, mostrando T_g .

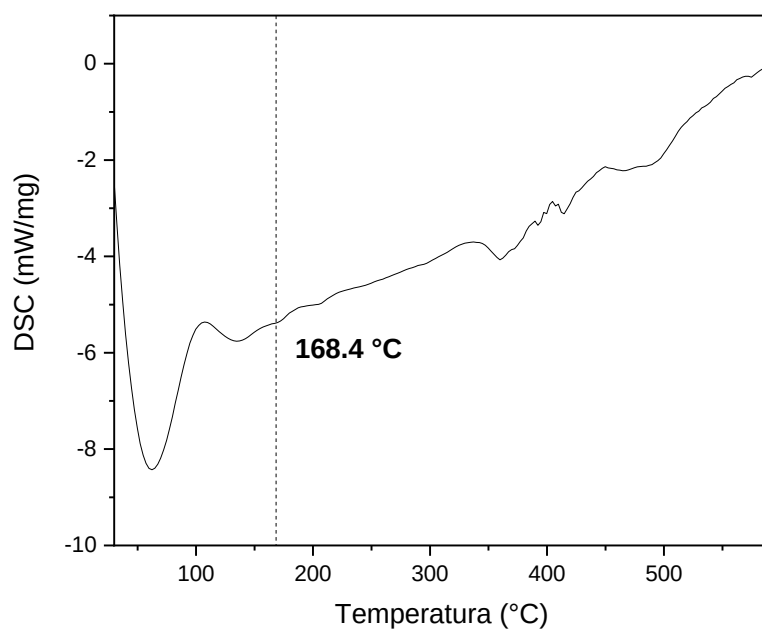


Figura 45. DSC del HFB50, mostrando T_g .

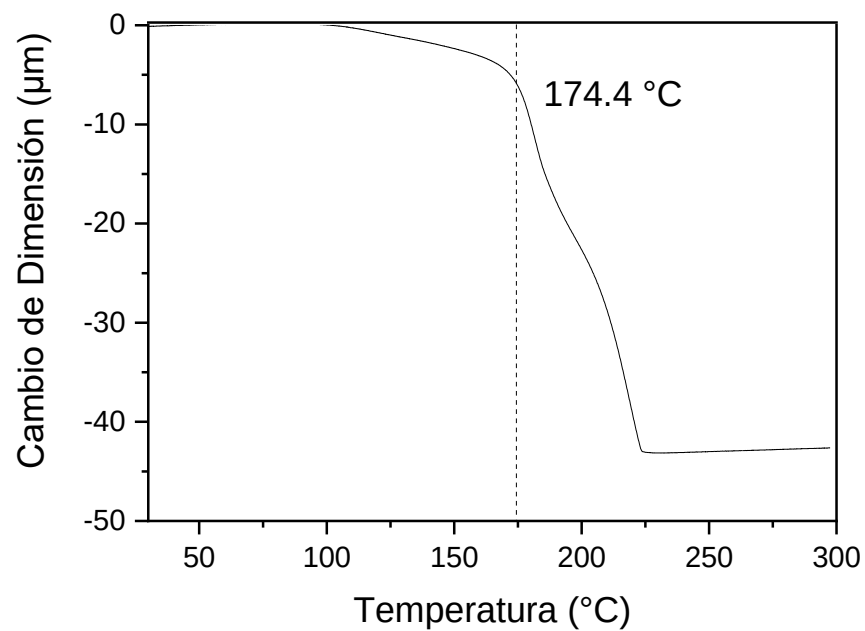


Figura 46. TMA del HFPP50, mostrando T_g .

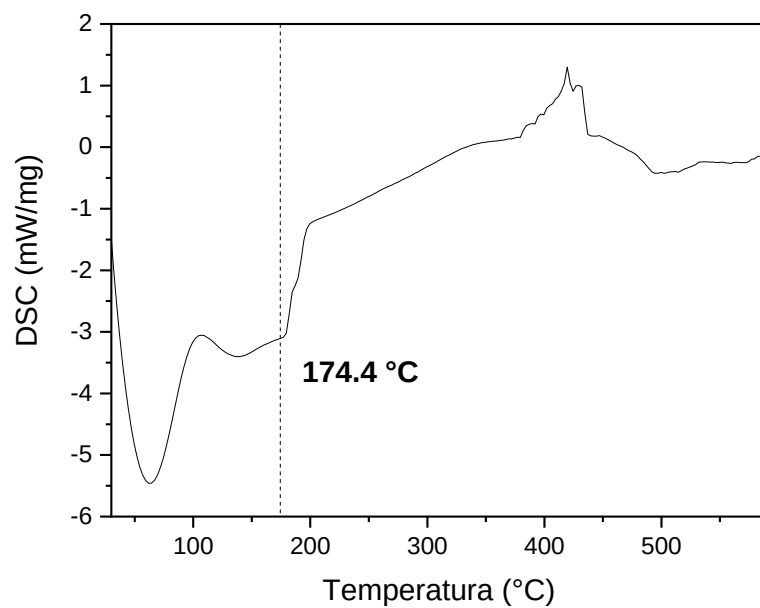


Figura 47. DSC del HFPP50, mostrando T_g .

Análisis de difracción de rayos X

En el análisis de difracción de rayos X (DRX) de los nuevos copolímeros se estimó la distancia de separación entre cadenas en materiales poliméricos amorfos mediante la ley de Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$). Los difractogramas de los copolímeros HFPh50, HFPh75, HFB50 y HFPF50 observados en las **Figuras 48, 49, 50 y 51**, no presentan cristalinidad mostrando un patrón típico de difracción para un material amorfo. La distancia de separación (d) se calculó a partir de los picos de intensidad en 16.89° , 16.74° , 17.52° y 16.84° en 2θ para los polímeros HFPh50, HFPh75, HFB50 y HFPF50 respectivamente. Los valores obtenidos son, $5.24 \text{ \AA}$ para HFPh50, $5.28 \text{ \AA}$ para HFPh75, $5.046 \text{ \AA}$ para HFB50 y $5.24 \text{ \AA}$ para HFPF50.

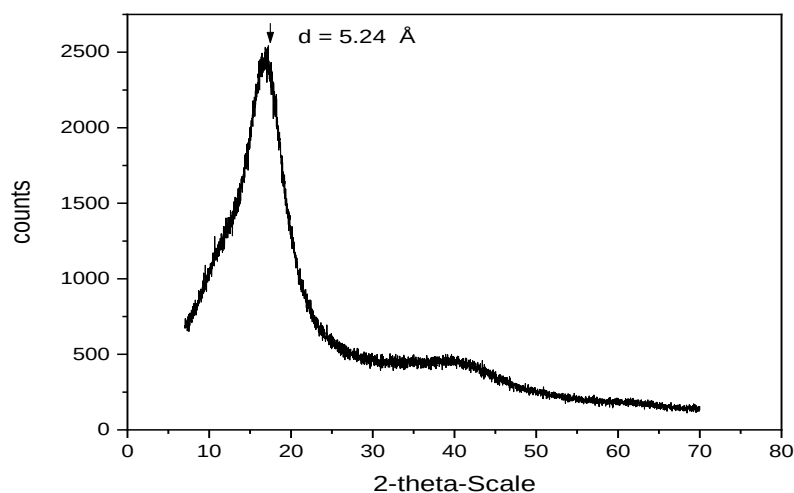


Figura 48. Patrón de difracción de rayos X de HFPh50.

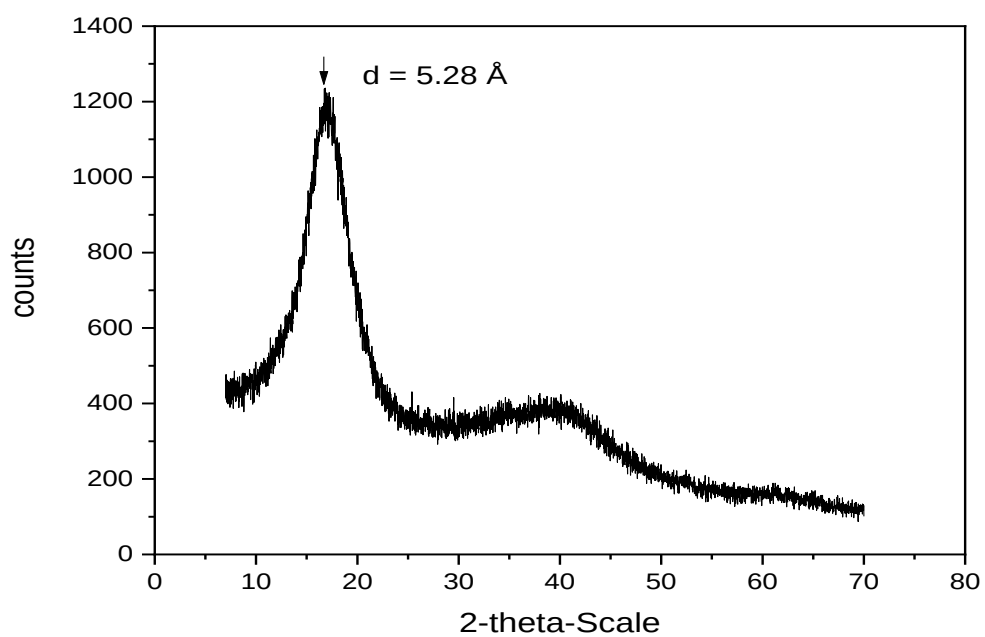


Figura 49. Patrón de difracción de rayos X de HFPb75.

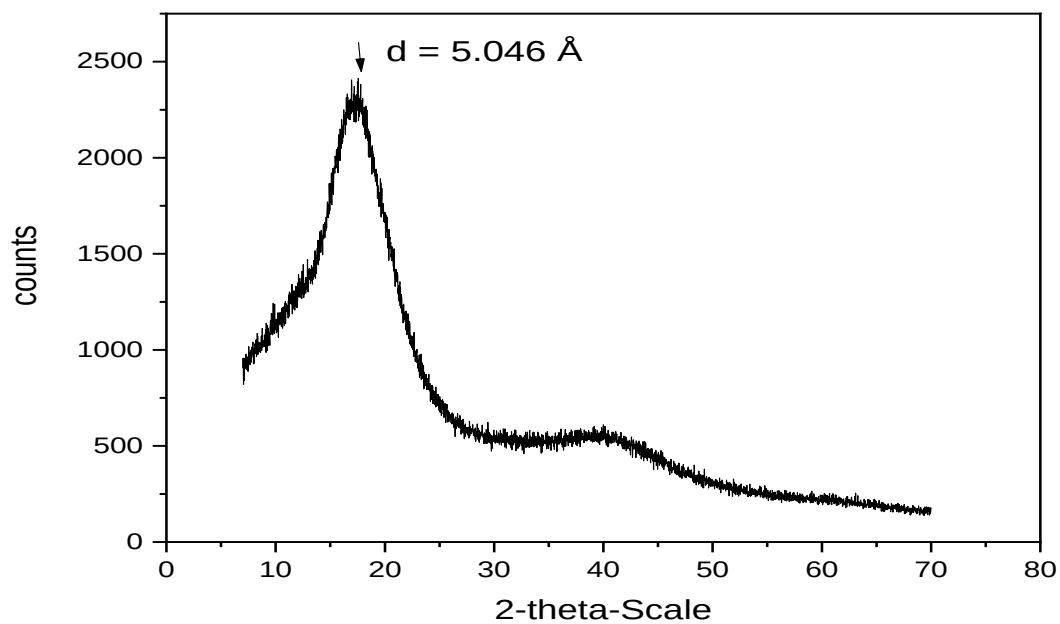


Figura50. Patrón de difracción de rayos X de HFB50.

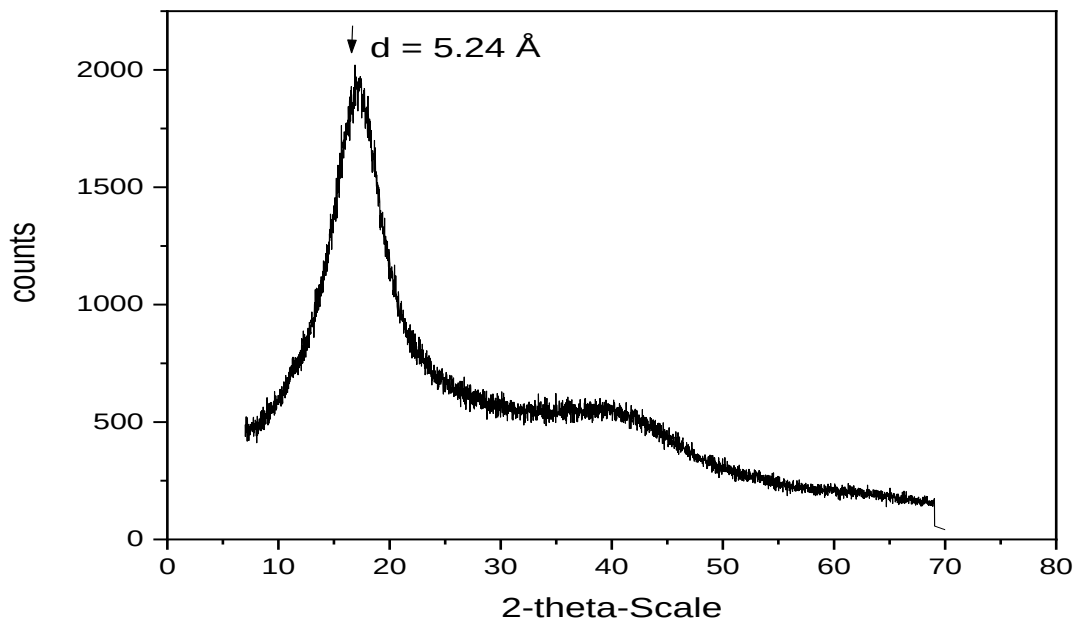


Figura 51. Patrón de difracción de rayos X de HFPF50.

Densidad.

Las densidades de los nuevos copolímeros fueron determinadas a una temperatura de entre 25 °C en una balanza Sartorius con un kit de densidad utilizando isooctano como medio. La densidad de los copolímeros es presentada en la **tabla 9**, donde se puede observar que el copolímero de mayor densidad es el HFPF50 atribuido a que es el copolímero con mayor cantidad de átomos de flúor en su estructura presentes en los voluminosos grupos perfluorados del monómero sintetizado en el presente trabajo en conjunto con los átomos flúor unidos a el anillo del monómero con el cual fue copolimerizado. Así mismo se puede apreciar que el copolímero de menor densidad es el HFPh50 debido a que este presenta menor cantidad de átomos de flúor en su estructura.

Propiedades Mecánicas.

El Módulo de Young (E) y la resistencia a la tensión (σ) de los nuevos polímeros fue determinado mediante ensayos mecánicos de esfuerzo-deformación en un equipo de pruebas mecánicas universal Instron modelo 3366E-R, las mediciones se realizaron a 25 °C utilizando una celda de 100 kN a una velocidad de deformación de 10 mm/min. Los datos obtenidos son presentados en la **tabla 8**, donde se puede observar que el copolímero HFPh50 tiene mayor resistencia a la tensión y el copolímero HFB50 menor resistencia, esto es atribuido a la presencia de grupos voluminosos perfluorados en la estructura química del copolímero, los cuales provocan mayor volumen libre dentro de la membrana lo que es reflejado en mayor distancia entre la unión en las cadenas que conforman al copolímero haciéndolo más frágil y menos flexible. Por lo que a mayor volumen libre disponible menor es la resistencia a la tensión del polímero.

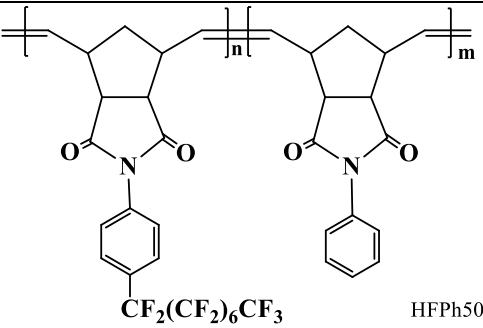
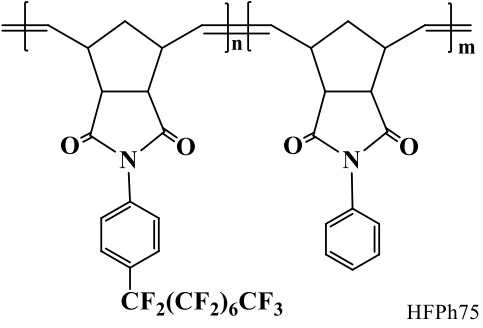
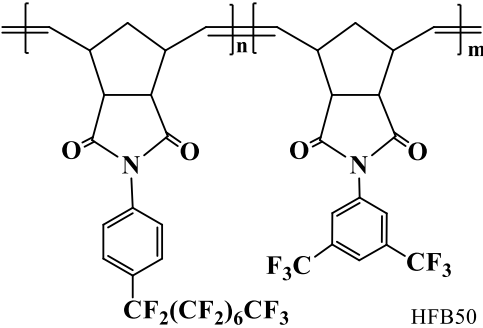
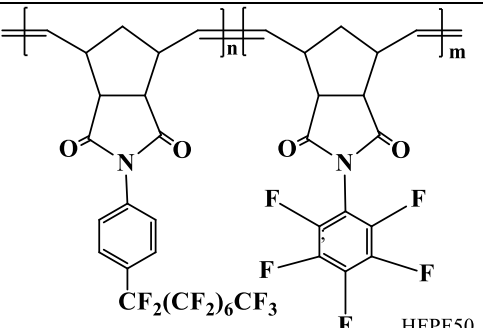
Microdureza.

El Módulo de Vickers (HV) de los nuevos monómeros fue determinado mediante un ensayo de dureza Vickers el cual consiste en medir la resistencia de un material a ser penetrado, Esto por medio de una pieza en forma de pirámide regular de base cuadrada en la que el ángulo formado por dos caras opuestas es de 136° el cual se hace incidir perpendicularmente sobre la superficie de la membrana bajo la acción de una carga constante de 1.961 N y una velocidad controlada dejando una huella de entre de la cual se extraen las medidas del diámetro (d) en milímetros y se obtiene el módulo por medio de la Fórmula.

$$HV(MPa) = \frac{2\text{sen}68^\circ F(N)}{d(mm)^2}$$

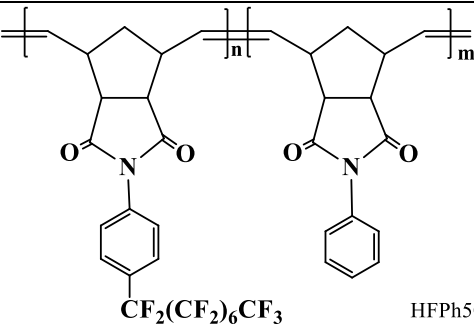
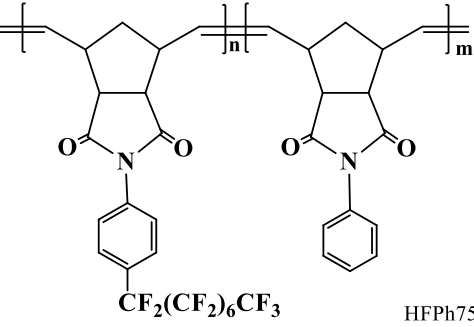
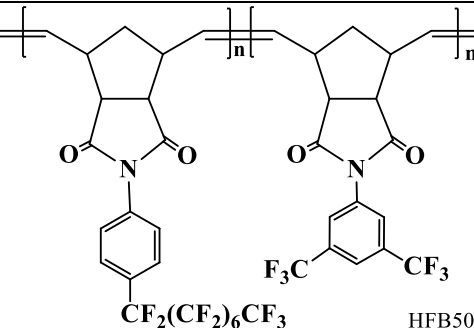
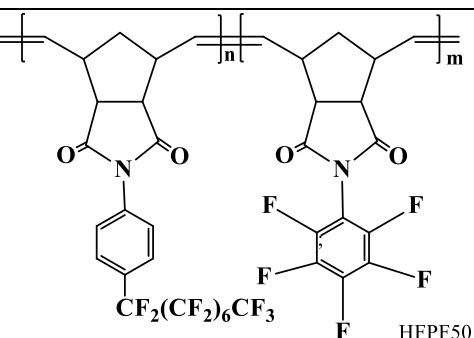
Los valores obtenidos del módulo HV son presentados en la **tabla 8**, donde se puede apreciar que el copolímero que presenta mayor dureza es el HFPh75 y el de menor dureza el HFB50.

Tabla 8. Propiedades mecánicas de los nuevos copolinorbornén dicarboximidas.

Polímero	^a σ (MPa)	^b E (MPa)	^c HV (MPa)
 CF₂(CF₂)₆CF₃ HFPh50	48.95	951.58	106.66
 CF₂(CF₂)₆CF₃ HFPh75	47.59	875.02	290.63
 CF₂(CF₂)₆CF₃ HFB50	43.93	838.59	129.06
 CF₂(CF₂)₆CF₃ HFPF50	45.52	884.82	105.30

^aMódulo de Young determinado por ensayos mecánicos de esfuerzo-deformación, ^bResistencia a la tensión determinada por ensayos mecánicos de esfuerzo-deformación, ^cMódulo de Vickers determinado por ensayo Vickers de microdureza.

Tabla 9. Propiedades térmicas y físicas de los nuevos copolínorbornén dicarboximidas.

Polímero	^a T _g (°C)	^b T _d (°C)	^c ρ (g/cm ³)	^d d (Å)
 CF₂(CF₂)₆CF₃ HFPh50	196	448	1.48	5.24
 CF₂(CF₂)₆CF₃ HFPh75	204.70	451	1.54	5.28
 CF₂(CF₂)₆CF₃ HFB50	168.40	444	1.56	5.04
 CF₂(CF₂)₆CF₃ HPPF50	174.40	444	1.57	5.24

^aTemperatura de transición vítrea determinada por (TMA), ^bTemperatura de descomposición determinada por (TGA),

^cDensidad determinada mediante balanza Sartorius con un kit de densidad, ^dDistancia promedio de separación de las cadenas del polímero.

3.2 PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE GASES.

Se determinaron los coeficientes de permeabilidad (P) y difusión (D) (**Tabla 10**) utilizando un dispositivo experimental constituido por dos cámaras separadas por la membrana a 30 °C y 1 atm. Se aplicó vacío al sistema y luego se suministró un gas, que se almacenó en una cámara para igualar la temperatura. Tras unos minutos se da el paso del gas a las cédulas donde se encuentra la membrana y se comenzaron las mediciones mediante la técnica tiempo de retardo que consiste en medir el tiempo que el gas tarda en propagarse a través de los huecos discontinuos de la membrana. Este proceso de difusión de gases obedece la ley de Fick.

Tenemos que:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (10)$$

Debido a que se trata de Difusión a través de una superficie plana. La constante de proporcionalidad D (coeficiente de difusión), en sistemas homogéneos se ajusta a la segunda Ley de Fick:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D \partial^2 c}{\partial x^2} \quad (11)$$

La variación de presión en la cámara de baja con respecto al tiempo se representa en forma de curvas y se hace la suposición que la concentración del gas es constante en función del tiempo. Por lo que se puede suponer que D es constante.

Por lo tanto. La primera integración de la Ley de Fick es:

$$J = -D \frac{c_b - c_a}{L} \quad (12)$$

Suponiendo que la concentración sigue la Ley de Henry tenemos que:

$$c = p^s$$

Por lo tanto:

$$J = -D_s \frac{p_b - p_a}{L} = -p \frac{p_b - p_a}{L}$$

Donde los subíndices a y b se refieren a la cámara de alta y de baja respectivamente.

Considerando que las medidas experimentales se realizan de forma que $p_a \gg p_b$, la integración de la segunda ley de Fick es:

$$p(t) = 0.2786 \frac{p_0 ALST}{V} \left[\frac{Dt}{L^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{L^2}\right) \right] \quad (13)$$

Donde:

$p(t)$ y p_0 = Las presiones en la cámara de alta y baja respectivamente (mmHg).

A = área efectiva de la membrana (cm^2).

L = Espesor de la membrana (cm).

S = coeficiente de solubilidad (cm^3 (STP) (cm^3cmHg)).

T = Temperatura absoluta (K).

V = volumen de la cámara de baja (cm^3).

D = Coeficiente de difusión (cm^2/s).

Cuando $t \rightarrow \infty$, la extrapolación de la recta del estado estacionario corta el eje x en un punto denominado tiempo de retardo. Lo que se relaciona con el coeficiente de difusión mediante la expresión:

$$D = \frac{L^2}{6\theta} \quad (14)$$

En estas condiciones, el coeficiente de permeabilidad puede obtenerse a partir de la pendiente de la recta de acuerdo a la ecuación:

$$p(t) = 0.2786 \frac{p_0 ALST}{V} \left[\frac{Dt}{L^2} - \frac{1}{6} \right] \quad (15)$$

Donde P se expresa en barrer:

$$1 \text{ barrer} = \frac{10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ cm}}{\text{cm}^2 \text{ scmHg}} \quad (16)$$

La relación entre los coeficientes de Difusión y Permeabilidad definen el coeficiente de Solubilidad aparente en cm^3 (STP) / cm^3cmHg .

$$S = \frac{P}{D} \quad (17)$$

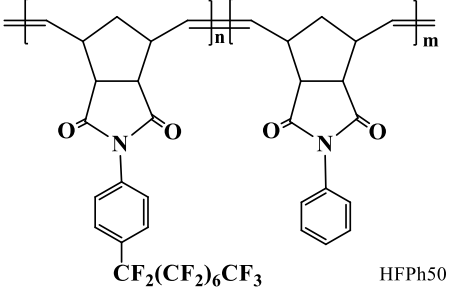
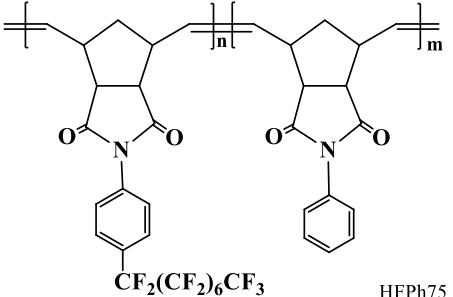
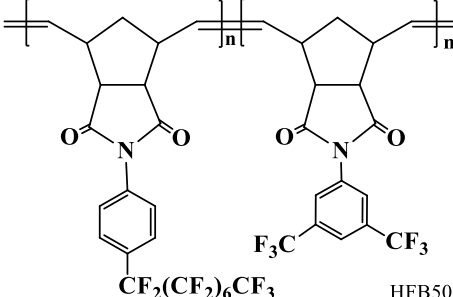
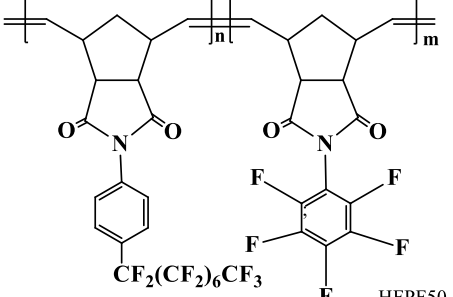
Por lo tanto en la **tabla 10** se puede observar los valores de los coeficientes de Permeabilidad, Difusión y Solubilidad aparente para los gases H₂, N₂, O₂, CO₂, CH₄, C₂H₄ y C₃H₆, obtenidos mediante las mediciones experimentales, en la que podemos apreciar que los coeficientes de Permeabilidad presentan la tendencia, **P**(CO₂) > **P**(H₂) > **P**(O₂) > **P**(C₂H₄) > **P**(C₃H₆) > **P**(N₂) > **P**(CH₄). Los coeficientes de Difusión presentan la tendencia **D**(H₂) > **D**(O₂) > **D**(N₂) > **D**(CO₂) > **D**(CH₄) > **D**(C₂H₄) > **D**(C₃H₆). Por último los coeficientes de Solubilidad aparente presentan la tendencia, **S**(C₃H₆) > **S**(CO₂) > **S**(C₂H₄) > **S**(CH₄) > **S**(O₂) > **S**(N₂) > **S**(H₂).

La permeabilidad de los copolímeros sintetizados en comparación con los polímeros reportados en el artículo, “Gas transport in membranes based on polynorbornenes with fluorinated dicarboximide side moieties” (J. Vargas, *et. al.*, 2010), muestran un aumento promedio en la Permeabilidad de los gases de 84.86% del copolímero HFPh50 en comparación con el polímero PPNDI, de 87.34% del HFPh75 con el polímero PPNDI, de 13.42% del copolímero HFB50 con el polímero PB3FMPNDI y de 57.56% del copolímero HFPh50 con el polímero P5FPNDI (**Tabla 11 y 12**). Esto se debe a un aumento en la difusión de gases atribuible a la presencia de grupos voluminosos perfluorados que incrementan el volumen libre disponible para el flujo de gases a través de los túneles discontinuos presentes en las membranas. Además, la introducción de numerosos átomos de flúor en la estructura, presentan un aumento en la solubilidad aparente de los gases, como se observa al comparar los copolímeros HFPh50 y HFPh75 con el polímero PPNDI.

3.3 PERMEOSELECTIVIDAD

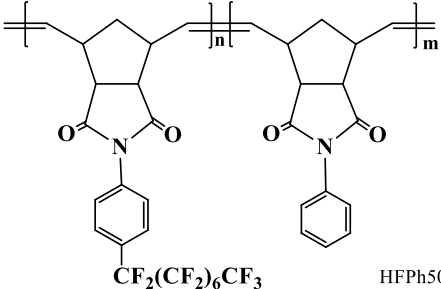
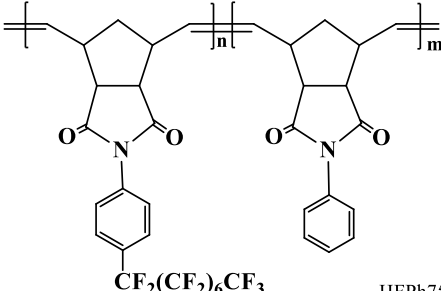
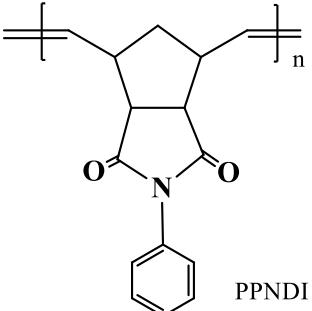
El coeficiente de permeoselectividad (α^A_B) depende de los coeficientes de permeabilidad, y se calcula a partir de la diferencia de coeficientes de permeabilidad (**Tabla 13 y 14**). A medida que aumenta el coeficiente de permeabilidad en los gases comparados, el coeficiente de permeoselectividad disminuye, ya que la diferencia de coeficientes es menor. Las **tablas 11 y 12** muestran los coeficientes de permeo selectividad para diferentes pares de gases (O_2/N_2 , CO_2/CH_4 , CO_2/N_2 , H_2/CH_4 , H_2/C_2H_4 , H_2/C_3H_6). Para las mezclas O_2/N_2 , CO_2/CH_4 y CO_2/N_2 (**Tabla 13**) el copolímero HFPh50 presenta los mayores valores de permeoselectividad con 3.21, 15.41, 15.53, lo que se debe a la mayor diferencia entre los coeficientes de permeabilidad para la mezcla de gases en esta membrana. Esto indica que a menor coeficiente de permeabilidad mayor coeficiente de permeoselectividad. En contraste para las mezclas H_2/CH_4 , H_2/C_2H_4 y H_2/C_3H_6 (**Tabla 14**) el copolímero que presenta mejores coeficientes de permeoselectividad es el HFPP50 a pesar de no ser el copolímero con menores valores de permeabilidad esto se debe a la afinidad que existe entre los hidrocarburos y los voluminosos grupos flúor que influyen en la selectividad de estos gases.

Tabla 10. Coeficientes de permeabilidad (P), difusión (D) y solubilidad aparente (S) a 30°C y 1 atm de los copolímeros.

Copolímero	Gas	^a P (barrer)	^b D x 10 ⁻⁸ (cm ² /s)	^c S x 10 ⁻³ (STP)/(cm ³ cmHg)
 CF₂(CF₂)₆CF₃ HFPPh50	H ₂ N ₂ O ₂ CO ₂ CH ₄ C ₂ H ₄ C ₃ H ₆	41.43 3.79 12.17 58.86 3.82 5.42 4.26	404.19 11.21 23.69 6.97 3.43 0.89 0.27	1.02 3.38 5.13 84.39 11.14 60.86 154.60
 CF₂(CF₂)₆CF₃ HFPPh75	H ₂ N ₂ O ₂ CO ₂ CH ₄ C ₂ H ₄ C ₃ H ₆	46.06 5.16 15.59 67.1 5.00 6.49 5.84	490.38 19.54 37.08 11.05 6.08 1.47 0.47	0.93 2.64 4.20 60.72 8.21 44.11 121.98
 CF₂(CF₂)₆CF₃ HFB50	H ₂ N ₂ O ₂ CO ₂ CH ₄ C ₂ H ₄ C ₃ H ₆	53.48 5.46 17.10 73.96 5.08 6.97 5.55	103.43 16.32 34.27 10.38 5.27 1.41 0.43	4.10 3.34 4.98 71.23 9.63 49.3 128.80
 CF₂(CF₂)₆CF₃ HFPF50	H ₂ N ₂ O ₂ CO ₂ CH ₄ C ₂ H ₄ C ₃ H ₆	50.44 4.79 14.64 64.66 4.21 6.23 4.72	632.44 19.54 29.06 8.08 4.21 1.11 0.33	0.79 2.45 5.03 80.01 10.01 55.81 142.48

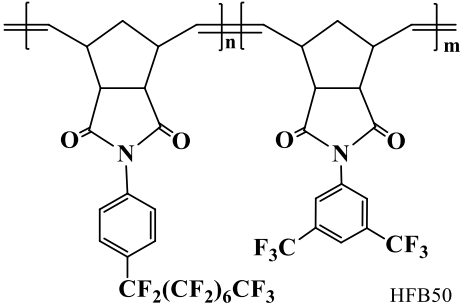
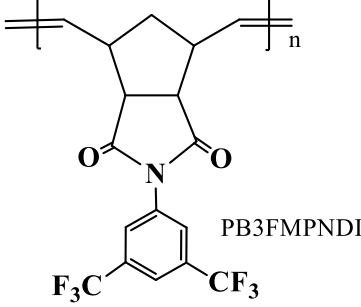
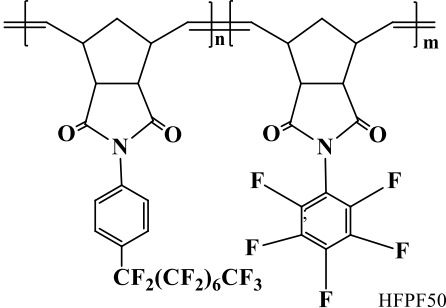
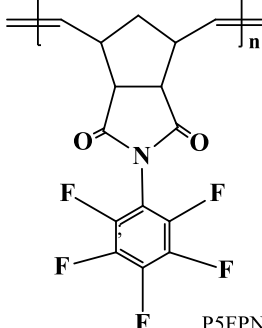
^aPermeabilidad (P, barrer), ^bDifusión (D, x 10⁻⁸ (cm²/s)), ^cSolubilidad aparente (^cS x 10⁻³ (STP)/(cm³cmHg))

Tabla 11. Comparativa de los coeficientes de permeabilidad (P), difusión (D) y solubilidad aparente (S).

Copolímero	gas	^a P (barrer)	^b D x 10 ⁻⁸ (cm ² /s)	^c S x 10 ⁻³ (STP)/(cm ³ cmHg)
 CF₂(CF₂)₆CF₃ HFPPh50	H ₂ N ₂ O ₂ CO ₂ CH ₄ C ₂ H ₄ C ₃ H ₆	41.43 3.79 12.17 58.86 3.82 5.42 4.26	404.19 11.21 23.69 6.97 3.43 0.89 0.27	1.02 3.38 5.13 84.39 11.14 60.86 154.60
 CF₂(CF₂)₆CF₃ HFPPh75	H ₂ N ₂ O ₂ CO ₂ CH ₄ C ₂ H ₄ C ₃ H ₆	46.06 5.16 15.59 67.1 5.00 6.49 5.84	490.38 19.54 37.08 11.05 6.08 1.47 0.47	0.93 2.64 4.20 60.72 8.21 44.11 121.98
 PPNDI	H ₂ N ₂ O ₂ CO ₂ CH ₄ C ₂ H ₆ C ₂ H ₄ C ₃ H ₆	11.0 0.31 1.44 11.44 0.54 0.09 0.58 —	132.0 2.23 6.30 1.81 0.72 0.40 0.30 —	0.83 1.39 2.29 63.20 7.50 2.25 19.33 —

^aPermeabilidad (P, barrer), ^bDifusión (D, x 10⁻⁸ (cm²/s)), ^cSolubilidad aparente (^cS x 10⁻³ (STP)/(cm³cmHg))

Tabla 12. Comparativa de los coeficientes de permeabilidad (P), difusión (D) y solubilidad aparente (S)

Copolímero	gas	^a P (barrer)	^b D x 10 ⁻⁸ (cm ² /s)	^c S x 10 ⁻³ (STP)/(cm ³ cmHg)
 HFB50	H ₂ N ₂ O ₂ CO ₂ CH ₄ C ₂ H ₄ C ₃ H ₆	53.48 5.46 17.10 73.96 5.08 6.97 5.55	103.43 16.32 34.27 10.38 5.27 1.41 0.43	4.10 3.34 4.98 71.23 9.63 49.3 128.80
 PB3FMPNDI	H ₂ N ₂ O ₂ CO ₂ CH ₄ C ₂ H ₆ C ₂ H ₄ C ₃ H ₆	57.41 4.20 13.53 67.26 4.28 2.62 6.91 3.79	351.54 8.27 18.66 4.81 3.29 0.32 0.74 0.16	1.63 5.08 7.24 139.71 13.03 82.72 93.02 239.59
 HFPP50	H ₂ N ₂ O ₂ CO ₂ CH ₄ C ₂ H ₄ C ₃ H ₆	50.44 4.79 14.64 64.66 4.21 6.23 4.72	632.44 19.54 29.06 8.08 4.21 1.11 0.33	0.79 2.45 5.03 80.01 10.01 55.81 142.48
 P5FPNDI	H ₂ N ₂ O ₂ CO ₂ CH ₄ C ₂ H ₆ C ₂ H ₄ C ₃ H ₆	38.50 1.55 6.08 25.17 1.37 0.70 3.06 1.24	112.14 2.51 7.64 1.50 0.64 0.05 0.21 0.05	3.43 6.15 7.96 170.64 21.37 141.99 147.30 229.53

^aPermeabilidad (P, barrer), ^bDifusión (D, x 10⁻⁸ (cm²/s)), ^cSolubilidad aparente (S x 10⁻³ (STP)/(cm³cmHg))

Tabla 13. Valores de permeoselectividad ideal para diversas mezclas de gases.

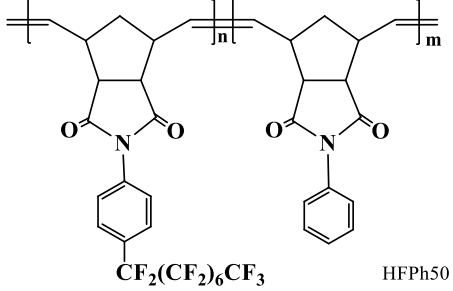
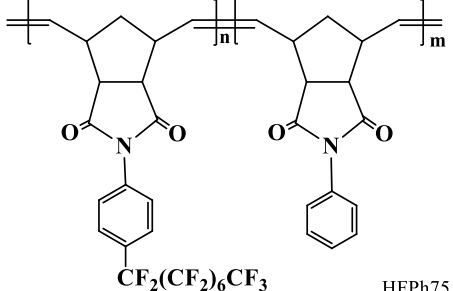
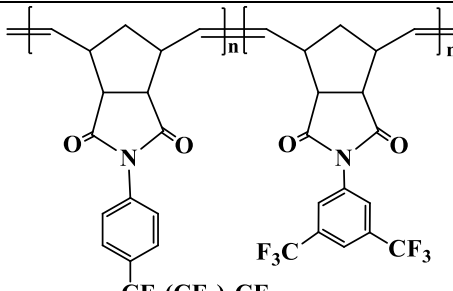
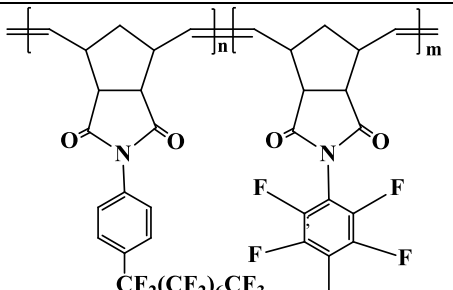
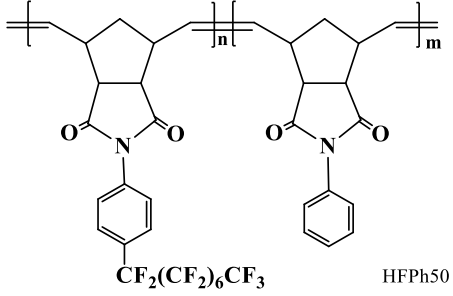
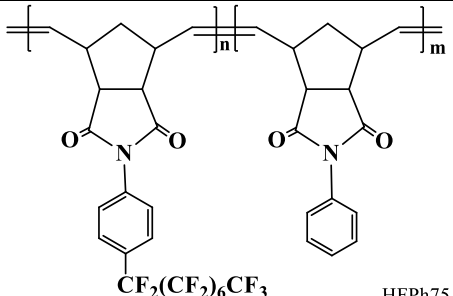
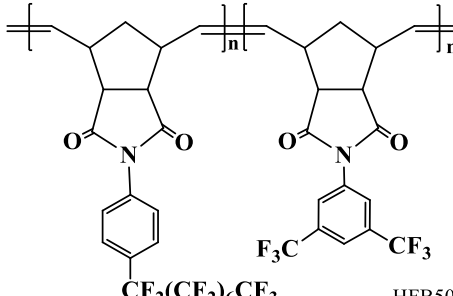
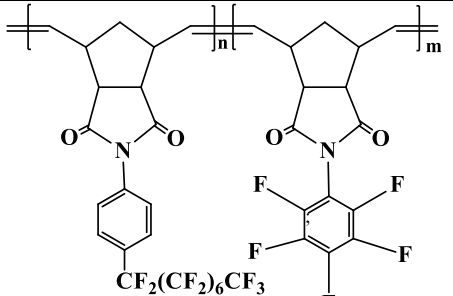
Copolímero	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂
 CF₂(CF₂)₆CF₃ HFPh50	3.21	15.41	15.53
 CF₂(CF₂)₆CF₃ HFPh75	3.02	13.42	13.00
 CF₂(CF₂)₆CF₃ HFB50	3.13	14.56	13.55
 CF₂(CF₂)₆CF₃ HFPF50	3.06	15.36	13.50

Tabla 14. Valores de permeoselectividad ideal para diversas mezclas de gases.

Copolímero	H ₂ /CH ₄	H ₂ /C ₂ H ₄	H ₂ /C ₃ H ₆
 CF₂(CF₂)₆CF₃ HFPPh50	10.85	7.64	9.73
 CF₂(CF₂)₆CF₃ HFPPh75	9.21	7.10	7.89
 CF₂(CF₂)₆CF₃ HFB50	10.53	7.67	9.64
 CF₂(CF₂)₆CF₃ HFPP50	11.98	8.10	10.69

CONCLUSIONES

- 1.- Un nuevo monómero norbornén dicarboximida se sintetizó de manera exitosa a partir del anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico (NDA) y la 4-(heptadecafluorooctil)anilina. Posteriormente se copolimerizó eficazmente en mezclas al 1:1 y 3:1 molar con *N*-fenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida y 1:1 molar con *N*-3,5-Bis(trifluorometil)fenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida y *N*-pentafluorofenil-*exo-endo*-norborneno-5,6-dicarboximida, usando el catalizador de Grubbs de 2^a generación con base en rutenio mediante la técnica de polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP).
- 2.- Las estructuras y grupos funcionales del nuevo monómero y copolímeros sintetizados se confirmaron mediante FT-IR, ¹H-RMN, ¹³C-RMN y ¹⁹F-RMN, evidenciando la presencia de los grupos aromáticos, imida, carbonilo y flúor. Los copolímeros sintetizados son térmicamente estables con una *T_g* de 196, 204.7, 168.40 y 174.4 °C para HFPh50, HFPh75, HFB50 y HFPF50 respectivamente y *T_d* de 448, 451, 444 y 444 °C. Los copolímeros fueron disueltos en cloroformo para realizar las membranas densas con las cuales fueron realizadas las caracterizaciones.
- 3.- Mediante análisis de rayos X, se obtuvo la distancia promedio entre cadenas en los nuevos copolínorbornenos, 5.24, 5.28, 5.04, 5.24 Å, para HFPh50, HFPh75, HFB50 y HFPF50 respectivamente, confirmando una estructura completamente amorfa. Los ensayos mecánicos mostraron una resistencia a la tensión (σ) máxima de 48.95 Mpa para HFPh50 y mínima de 43.93 Mpa para HFB50, con valores del Módulo de Young (*E*) entre 809–951 Mpa.
- 4.- Los voluminosos grupos Flúor dentro de la estructura de los copolímeros incrementaron el volumen libre disponible en las membranas, aumentando la difusión de los gases H₂, O₂, N₂, CO₂, CH₄, C₂H₄ y C₃H₆ con respecto a los homopolímeros, PPNDI, PB3FMPNDI y P5FPNDI. Además la presencia de estos grupos favoreció la sorción y aumento la solubilidad aparente, como se observó en el copolímero HFPh50, en comparación con el homopolímero poli(*N*-fenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida). Esto resultó en un aumento de la permeabilidad de los gases, destacando el copolímero HFB50 con el mayor coeficiente de permeabilidad para CO₂ (73.96). El copolímero HFPh50 mostró los mejores coeficientes de permeoselectividad para las mezclas de gases presentadas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

A.De la Escosura, M.V.Martinez Diaz, T.Torres, R.H.Grubbs, D.M.Guldi, H.Neugebauer, et al. Chem Asian J, 1 (2006), pp. 148-154.

Adhikari, B. B., Orme, C. J., Klaehn, J. R., & Stewart, F. F. (2021). Technoeconomic analysis of oxygen-nitrogen separation for oxygen enrichment using membranes. Separation and Purification Technology, 268, 118703. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118703>

A.Kimyonok, B. Domercq, A. Haldi, J.Y. Cho, J.R. Carlise, X.Y. Wang, et al. (2007). Chem Mater, 19, pp. 5602-5608

Aranda-Suárez, I., Corona-García, C., Santiago, A. A., López Morales, S., Abatal, M., López-González, M. & Vargas, J. (2019). Synthesis and Gas Permeability of Chemically Cross-Linked Polynorbornene Dicarboximides Bearing Fluorinated Moieties. Macromolecular Chemistry and Physics, 220(9), 1800481. <https://doi.org/10.1002/macp.201800481>

Asrar, J. (1992). Metathesis Polymerization of N-phenylnorbornenedicarboximide. Macromolecules, 25(20), 5150-5156. <https://doi.org/10.1021/ma00046a006>

Contreras, A. P., Cerda, A. M., & Tlenkopatchev, M. A. (2002). Synthesis of high-TG polymers by ring-opening metathesis polymerization of n-cycloalkylnorbornene dicarboximide. Macromolecular Chemistry and Physics, 203(12), 1811-1818. [https://doi.org/10.1002/1521-3935\(200208\)203:12](https://doi.org/10.1002/1521-3935(200208)203:12)

Cruz-Morales, J. A., Vargas, J., Santiago, A. A., Vásquez-García, S. R., Tlenkopatchev, M. A., de Lys, T. & López-González, M. (2016). Synthesis and gas transport properties of new polynorbornene dicarboximides bearing trifluoromethyl isomer moieties. High Performance Polymers, 28(10), 1246-1262. <https://doi.org/10.1177/0954008315624954>

Cruz Morales, J. C. M., Vargas, J. V., Santiago, A. A. S., Tlenkopatchev, M. A. T. & Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México. (2015). Gas permeability in hydrogenated polynorbornene imides. Revista Cubana de Química, 27(3),

2224-5421. http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2224-54212015000300009.

DRAFT. (2011). Indicator for Third Edition of America's Children and the Environment. Recuperado de www.epa.gov/ace/ace3drafts/

Eguchi, H., Kim, D. J., & Koros, W. J. (2015). Chemically cross-linkable polyimide membranes for improved transport plasticization resistance for natural gas separation. *Polymer*, 58, 121-129. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.12.064>

E.M. Kolonko, J.K. Pontrello, S.L. Mangold, L.L. Kiessling, (2009). *J Am Chem Soc*, 131.

E.M. Kolonko, L.L. Kiessling, (2008). *J Am Chem Soc*, 130 (2008), pp. 5626-5627.

G. J. van Amerongen. *J. Appl.*, (1950). *Polym. Sci.*, 5, 307. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386118308012>)

Keywords: Tricyclononene; Metathesis; Polynorbornene; Polytricyclononene; Membrane gas separation; High performance polymer membranes

J.K. Pontrello, M.J. Allen, E.S. Underbakke, L.L. Kiessling, (2005). *J Am Chem Soc*, 127, pp. 14536-14537.

J. L. Herisson, Y. Chauvin, (1971). *Makromol Chem*, pp. 141, 161-176

J.Y. et al. (2007). *Organometálicos*, 26, pp. 4816-4829.

Karpov, G. O., Бермешев, М. В., Borisov, I. L., Sterlin, S. R., Tyutyunov, A. A., Yevlampieva, N. P., Bulgakov, B. A., Volkov, V. V., & Финкельштейн, Е. III. (2018). Metathesis-type poly-exo-tricyclononenes with fluoroorganic side substituents: synthesis and gas-transport properties. *Polymer*, 153, 626-636. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.08.055>

Kaur, R., Gautam, R., Cherukuvada, S. & Guru Row, T. N. (2015). Do carboximide–carboxylic acid combinations form co-crystals? The role of hydroxyl substitution on the formation of co-crystals and eutectics. *IUCrJ*, 2(3), 341-351. <https://doi.org/10.1107/s2052252515002651>

Konrad, D. A. (s.f.). Polynorbornen (PNB). Obtenido de Mecadi: https://www.mecadi.com/en/literature_tools/encyclopedia/categories/elastomer_thermoset/polynorbornene_pnb/

Kraftschik, B. E., & Koros, W. J. (2013). Cross-Linkable Polyimide Membranes for Improved Plasticization Resistance and Permselectivity in Sour Gas Separations. *Macromolecules*, 46(17), 6908-6921. <https://doi.org/10.1021/ma401542j>

LEITGEB, A.; WAPPEL, J.; SLUGOV, C., (2010), "The ROMP Toolbox Upgraded", *Polymer*, 51(14), pp. 2927-2946.

Leitgeb, A., Wappel, J. & Slugovc, C. (2010). The ROMP toolbox upgraded. *Polymer*, 51(14), 2927-2946. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.05.002>.

MATYJASZEWSKI, K.; MÖLLER, M. (ed.), (2012). "Architectures of Polymers Synthesized using ROMP", en MOERDYK, J. P.; BIELAWSKI, C. W. (ed.), *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, vol. 4: Ring-Opening Polymerization and Special Polymerization Processes, Elsevier B.V., pp. 523-550

Mexpolimeros. (s. f.). Poliimidas (PI, PEI o PAI). Recuperado 30 de diciembre de 2022, de <https://www.mexpolimeros.com/super/poli%C3%ADmida.html>

N. Calderon, E. A. Ofstead, W. A. Judy. (1976). *Angew Chem Int Ed Engl.*, 15, pp. 401-409.

N. Calderon, H. Y. Chen, K. W. Scott, (1967). *Tetrahedron lett.*

N.R. Arboleda, P.A. Kohl, S.A. Bidstrup-Allen, R.A. Shick, B.L. Goodall, S. Jayaraman (1997). *Actas de la Conferencia Internacional sobre Módulos Multichip, IMAPS e IEEE*, 2-4 de abril, pp. 224-227

Odian, G. (2004). *Principles of Polymerization* (4th Revised ed.). Wiley-Interscience.

Sánchez Pérez, E. (2013). Funcionalización de polinorbornenos vinílicos mediante reacciones de acoplamiento CC catalizadas por paladio. Universidad de Valladolid, Facultad de Ciencias.

P.R. Schleyer, J.E. Williams, K.R. Blanchard, *J Am Chem Soc*, (1970). 92, pp. 2377-2386.

- Peñaloza Vargas, K. A. P. V. (2019). Síntesis y propiedades de transporte de gases de nuevas polinorbornén dicarboximidas conteniendo substituyentes aromáticos [Tesis de Maestría]. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Ravve, A. (2000). Principles of Polymer chemistry. En Springer eBooks. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4227-8>
- R.Charvet, S.Acharya, J.P.Hill, M.Akada, M.Liao, S.Seki, et al. (2009). J Am Chem Soc, 131, pp. 18030-18031.
- R. E. Kesting, A. K. Fritzche (1993). Polymeric gas separation membranes. Wiley-Interscience: New York
- R. H. Grubbs, (1994), Pure Appl. Chem, A31, 1829.
- R. L. Banks, G. C. Bailey, (1964). Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development. pp. 3, 170.
- R. M. Barrer, (1951). Diffusion In and Through Solids, Cambridge University Press, London.
- S.K. Yang, M. Weck, (2008). Macromolecules, 41.
- S.K. Yang, M. Weck, (2009). Soft Matter, 5.
- S.L. Mangold, R.T. Carpenter, L.L. Kiessling, (2008). Org Lett, 10, pp. 2997-3000.
- S. A. Stern , (1966). Industrial applications of membrane processes: the separation of gas mixtures, Membrane Processes for Industry, Southern Research Institute, Birmingham, AL, pp. 196 –217.
- T. Graham., (1866), Philos. Mag. 32, 401.
- T. Katsumata, M. Satoh, J. Wada, M. Shiotsuki, F. Sanda, T. Masuda (2006). Macromol Rapid Commun, 27, pp. 1206-1211.
- Tlenkopatchev, M. A., Vargas, J., Almaraz-Giron, M. A., López-González, M., & Riande, E. (2005). Gas sorption in new fluorine containing polynorbornenes with imide side chain groups. Macromolecules, 38(7), 2696-2703. <https://doi.org/10.1021/ma0480751>

Tlenkopatchev, M. A., Vargas, J., López-González, M., & Riande, E. (2003). Gas Transport in Polymers Prepared via Metathesis Copolymerization of exo-N-Phenyl-7-oxanorbornene-5,6-dicarboximide and Norbornene. *Macromolecules*, 36(22), 8483-8488. <https://doi.org/10.1021/ma030285a>

Valencia, I. (2019). Ley de solubilidad de Henry. Unidades de Apoyo para el Aprendizajeem>. CUAED/FES Iztacala-UNAM. <https://uapa.cuaieed.unam.mx/sites/default/files/minisite/static/8d27553f-ce35-44f7-82cd-ff4289cd3200/Contenido/index.html>

VARGAS, J. et al., (2007), "Gas transport and ionic transport in membranes based on polynorbornenes with functionalized imide side groups", *Macromolecules*, 40(3), pp. 563-570.

Vargas, J., Santiago, A. A., Tlenkopatchev, M. A., López-González, M. & Riande, E. (2010). Gas transport in membranes based on polynorbornenes with fluorinated dicarboximide side moieties. *Journal of Membrane Science*, 361(1-2), 78-88. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.06.007>.

Vargas, J., Santiago, A. A., Cruz-Morales, J. A., Tlenkopatchev, M. A., de Lys, T., López-González, M. & Riande, E. (2013). Gas Transport Properties of Hydrogenated and Fluorinated Polynorbornene Dicarboximides. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 214(22), 2607-2615. <https://doi.org/10.1002/macp.201300401>.

W.H. Binder, B. Pulamagatta, O. Kir, S. Kurzhals, H. Barqawi, S. Tanner, (2009). *Macromoléculas*, 42, pp.9457-9466

Yampolskii, Y., Pinnau, I., & Freeman, B. D. (2006). *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*. En Wiley eBooks. <https://doi.org/10.1002/047002903x>

Zhao, Z., Xie, Z., Möller, A., Sturm, R., Tang, J., Zhang, G. y Ebinghaus, R. (2012). Distribution and long-range transport of polyfluoroalkyl substances in the Arctic, Atlantic Ocean and Antarctic coast. *Environ Pollut*, 170, 71-77. doi: 10.1016/j.envpol.2012.06.004.

NOMBRE DEL TRABAJO

Síntesis, caracterización y permeabilidad de gases de Copolinorbornén Dicarboxi midas con substituyen

AUTOR

Brian Omar Marín Méndez

RECuento DE PALABRAS

19132 Words

RECuento DE CARACTERES

105510 Characters

RECuento DE PÁGINAS

95 Pages

TAMAÑO DEL ARCHIVO

2.5MB

FECHA DE ENTREGA

Aug 9, 2024 8:01 AM GMT-6

FECHA DEL INFORME

Aug 9, 2024 8:04 AM GMT-6

● **34% de similitud general**

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para cada base de datos.

- 31% Base de datos de Internet
- Base de datos de Crossref
- 0% Base de datos de trabajos entregados
- 25% Base de datos de publicaciones
- Base de datos de contenido publicado de Crossref