



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE
HIDALGO**



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVAS POLINORBORNÉN
DICARBOXIMIDAS CONTENIENDO AL GRUPO
TRIFENILMETANO**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA
MAGDALENA LEON SANABRIA**

**ASESOR
DR. SALOMÓN RAMIRO VÁSQUEZ GARCÍA**

**COASESOR
DR. JOEL VARGAS ORTEGA**

MORELIA, MICHOACÁN, AGOSTO 2017

AGRADECIMIENTOS

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM IA101817 Desarrollo de nuevos poli(líquidos iónicos) vía ROMP para la captura y almacenamiento de CO₂.

Al Fondo Sectorial de Investigación para la Educación SEP-CONACYT por el financiamiento otorgado a través del proyecto 239947 – Incorporación de Materias Primas Renovables en el Desarrollo de Nuevos Polielectrolitos para Celdas de Combustible Tipo PEM.

A la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo donde me formé académicamente.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, Campus Morelia y Campus Ciudad Universitaria, por las facilidades otorgadas para realizar esta investigación en sus laboratorios de síntesis y caracterización de materiales.

Agradezco especialmente a Alejandrina Acosta, Gerardo Cedillo Valverde, Karla Eriseth Reyes Morales, Adriana Tejeda Cruz y Eliezer Hernández Mecinas por su colaboración en las determinaciones de caracterización por RMN, Análisis Térmicos, Rayos X y ensayos mecánicos, respectivamente, realizadas en la UNAM durante el desarrollo de esta investigación.

AGRADECIMIENTOS

A mis **padres** quienes me concedieron el don de la vida y desde entonces se han preocupado por mí, les agradezco infinitamente por ello. Sin su esfuerzo y trabajo yo no estaría donde estoy el día de hoy.

A mis **hermanos**, mis primeros compañeros en el camino de vida.

A toda mi **familia**, porque directa o indirectamente me han apoyado para que pudiera cumplir a totalidad este objetivo.

Rubén gracias porque siempre me darne ánimos y contagiarme con tu inmensa paciencia y alegría.

A mis **amigos y compañeros de clase**, con los cuales viví este proceso plagado de momentos de alegría, desesperación, diversión, concentración, estrés, etc., desde el curso de inducción hasta la última clase. **Madaí** te agradezco especialmente por haberme considerado a la hora de elegir una compañera de tesis.

A los poliesclavos del laboratorio de polímeros del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM: **Ivette, Madaí, Carlos, Toño, Onchi, Ricardo, Isabel, Karen, Karla, Morelia y María** por ser un excelente equipo de trabajo. En especial a **Ivette** por explicarme todo sobre el laboratorio pudiendo ocupar ese tiempo en hacer más polimerizaciones.

A los **maestros** de la vida y de la escuela. Gracias por mostrarme una de las cosas más valiosas del universo: el conocimiento.

Al **Dr. Joel Vargas** por recibirme en su grupo de investigación, compartir su amplio conocimiento sobre el tema de polímeros y orientarme en la redacción de esta tesis.

Al **Dr. Salomón Vásquez** y mis sinodales la **M.D.H. Betzaida López y el M.C. Arnulfo Marín** por sus valiosas aportaciones durante la revisión de esta tesis.

¡Cuántas coincidencias deben ocurrir en el universo para que suceda el encuentro de dos o más personas... Gracias a todos por acompañarme en este día tan especial!

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVAS POLINORBORNÉN
DICARBOXIMIDAS CONTENIENDO AL GRUPO
TRIFENILMETANO**

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	ii
GLOSARIO DE ABREVIATURAS	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	viii
ÍNDICE DE ESQUEMAS	ix
ÍNDICE DE TABLAS	ix
LISTA DE COMPUESTOS SINTETIZADOS	x
RESUMEN	xi
ABSTRACT	xii
CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN	1
1.1. JUSTIFICACIÓN	2
1.2. OBJETIVOS	3
1.2.1 Objetivo General.....	3
1.2.2 Objetivos específicos.....	3
1.3. HIPÓTESIS	4
CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO	5
2.1 POLÍMEROS	6
2.1.1 Polímeros sintéticos.....	7
2.1.2 Metátesis de olefinas.....	9
2.1.3 Membranas para la separación de gases.....	15
2.1.4 Algunos polímeros de interés en la separación de gases con membranas..	17
CAPÍTULO III METODOLOGÍA	18
3.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL	19
3.1.1 Reactivos.....	19
3.1.2 Síntesis del Anhídrido de Norbornén-5,6-dicarboxílico NDA.....	22
3.1.3 Síntesis de monómeros.....	22
3.1.3.1 Síntesis del Monómero 2a.....	22
3.1.3.2 Síntesis de la Trityl Maleimida 1b.....	23
3.1.3.3 Síntesis del Monómero 2b.....	24
3.1.4 Síntesis de polímeros.....	24
3.1.4.1 Polimerización de 2a.....	25

3.1.4.2	Polimerización de 2b	25
3.1.5	Preparación de Membranas Poliméricas	26
3.1.6	Fracción de volumen libre (FFV).....	26
3.1.7	Mediciones.....	26
CAPÍTULO IV	RESULTADOS	28
4.1	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	29
4.1.1	Caracterización espectroscópica	29
4.1.2	Caracterización termomecánica.....	38
4.1.3	Caracterización por Rayos X	40
4.1.4	Permeabilidad de gases.....	41
CAPÍTULO V	CONCLUSIONES	45
5.1	CONCLUSIONES	46
5.2	SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS	47
5.3	SUGERENCIAS PARA LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN	47
	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	48
	ANEXOS	52
	Cálculo de FFV.....	52

GLOSARIO DE ABREVIATURAS

Å	<i>Armstrong</i>
σ	<i>Resistencia a la tensión</i>
°C	<i>Grados Celsius</i>
¹³ C-RMN	<i>Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de carbono</i>
1b	<i>Trityl maleimida</i>
¹ H-RMN	<i>Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón</i>
2a	<i>N-4-(trifenil)fenil-exo-endo-norbornene-5,6-dicarboximida</i>
2b	<i>exo-N-4-(trifenil)fenil-7-oxanorbornene-5,6-dicarboximida</i>
3a	<i>poli(N-4-(trifenil)fenil-exo-endo-norbornene-5,6-dicarboximida)</i>
3b	<i>poli(exo-N-4-(trifenil)fenil-7-oxanorbornene-5,6-dicarboximida)</i>
AA	<i>Ácido ámico</i>
CDCl ₃	<i>Cloroformo deuterado</i>
CM	<i>Metátesis cruzada</i>
cmHg	<i>centímetros de mercurio</i>
D	<i>Coeficiente de difusión</i>
d _{intercadena}	<i>Distancia promedio de separación entre cadenas poliméricas</i>
E	<i>Módulo de Young</i>
FFV	<i>Fracción de volumen libre</i>
FT-IR	<i>Espectroscopía de infrarrojo</i>
g	<i>gramos</i>
I	<i>Catalizador [1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno](PCy₃)Cl₂Ru=CHPh</i>
kV	<i>kilovatio</i>
mA	<i>miliampere</i>
MHz	<i>megahercio</i>
min	<i>minutos</i>
ml	<i>mililitros</i>
mm	<i>milimetro</i>
mmol	<i>milimol</i>
MPa	<i>megapascales</i>
NDA	<i>anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico</i>
P	<i>Coeficiente de permeabilidad</i>
ppm	<i>partes por millón</i>
PPNDI	<i>poli(N-fenil-exo-endo-norbornen-5,6-dicarboximida)</i>
RCM	<i>Metátesis con cierre de anillo</i>
ROMP	<i>Polimerización vía metátesis por apertura de anillo</i>
S	<i>Coeficiente de permeoselectividad</i>
s	<i>segundo</i>
STP	<i>Presión y temperatura estándar</i>

T _d	Temperatura de descomposición
T _g	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
TMA	Análisis termomecánico
TMS	Tetrametilsilano

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Pelota de Caucho. Museo de Antropología e Historia.....	6
Figura 2. Edward Nairne (1726-1806) Óptico inglés y fabricante de instrumentos científicos.	7
Figura 3. Herman Staudinger (1881-1965) Químico y profesor universitario alemán..	8
Figura 4. Representación de los tipos de cadenas de polímeros. Los círculos blancos representan un tipo de monómero y los negros otro tipo.	9
Figura 5. Síntesis del anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico, NDA.....	22
Figura 6. Síntesis del monómero 2a.....	23
Figura 7. Síntesis de Trityl Maleimida 1b.	24
Figura 8. Síntesis del Monómero 2b.....	24
Figura 9. ROMP de los nuevos monómeros 2a y 2b, respectivamente.....	25
Figura 10. Preparación de las membranas poliméricas.	26
Figura 11. Espectro de FT-IR del monómero 2a.	29
Figura 12. Espectro de FT-IR del polímero 3a.	30
Figura 13. Espectro de FT-IR del monómero Trityl Maleimida 1b.	30
Figura 14. Espectro de ¹ H-RMN del monómero 2a.	31
Figura 15. Espectro de ¹³ C-RMN del monómero 2a.....	31
Figura 16. Fotografía del monómero 2a.	32
Figura 17. Espectro de ¹ H-RMN del polímero 3a.	32
Figura 18. Espectro de ¹³ C-RMN del polímero 3a.....	33
Figura 19. Fotografía del polímero virgen 3a.....	33
Figura 20. Fotografía de la membrana del polímero 3a.	34
Figura 21. Espectro de ¹ H-RMN del monómero Trityl Maleimida 1b.	34
Figura 22. Espectro de ¹³ C-RMN del monómero Trityl Maleimida 1b.....	35
Figura 23. Fotografía de Tritylmaleimida 1b, previo a la reacción de Diels-Alder.....	35
Figura 24. Fotografía del monómero 2b.	36
Figura 25. Espectro de ¹ H-RMN del monómero 2b.	36
Figura 26. Espectro de ¹ H-RMN del polímero 3b.	37
Figura 27. Fotografía del polímero virgen 3b.....	37
Figura 28. Fotografía de la membrana del polímero 3b.	38
Figura 29. TGA del polímero 3a.	39
Figura 30. TMA de polímero 3a.....	40

Figura 31. Patrón de difracción de Rayos X del polímero 3a.	40
Figura 32. Estructura química del polímero 3a.	52

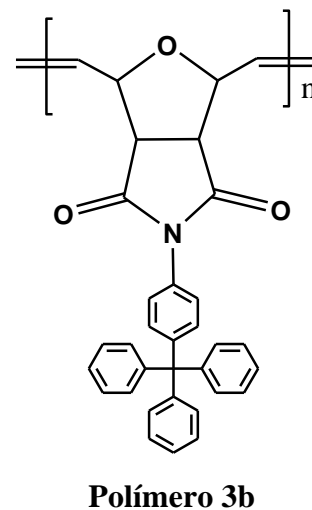
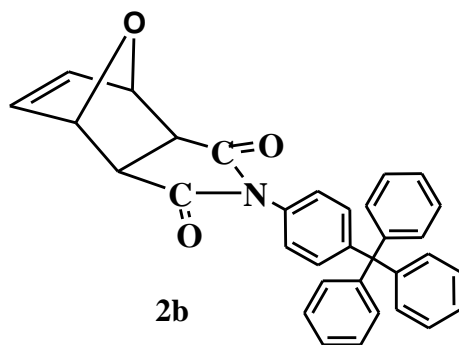
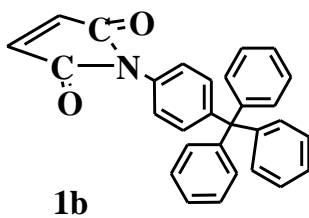
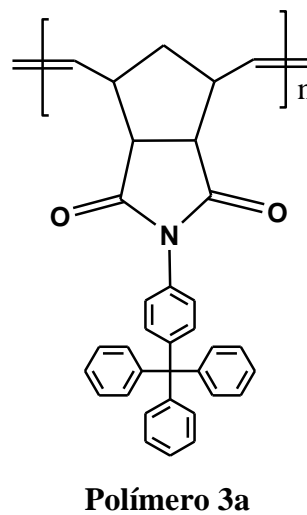
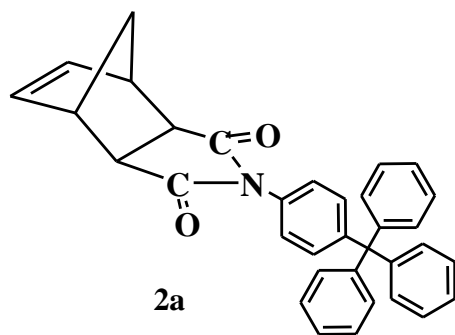
ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Clasificación de los polímeros sintéticos de acuerdo al arreglo de monómeros.	8
Esquema 2. Reacciones principales de la metátesis de olefinas.	10
Esquema 3. Mecanismo de polimerización vía ROMP.	11
Esquema 4. Estructura química del polinorborneno.	13
Esquema 5. Estructura química del polioctenamero.	13
Esquema 6. Estructura química del polidiciclopentadieno.	14
Esquema 7. Estructura química del Zeonex®.	14
Esquema 8. Clasificación de las membranas.	15

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Reactivos usados en la síntesis de nuevas polinorbornén dicarboximidas.	19
Tabla 2. Disolventes usados en la síntesis de las nuevas polinorbornén dicarboximidas.	20
Tabla 3. Temperatura de fusión de los nuevos monómeros.	29
Tabla 4. Propiedades térmicas y mecánicas del polímero 3a.	38
Tabla 5. Valores de los coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad aparente de diferentes gases a 30 °C en la nueva membrana poli(N-4-(trifenilmetil) fenil-exo-endo-norbornene-5,6-dicarboximida) (3a) y la membrana poli(N-fenil-exo-endo-norbornene-5,6-dicarboximida) (PPNDI).	42
Tabla 6. Valores de densidad (ρ) y fracción de volumen libre (FFV) de las membranas poli(N-4-(trifenilmetil)fenil-exo-endo-norbornene-5,6-dicarboximida) (3a) y poli(N-fenil-exo-endo-norbornene-5,6-dicarboximida) (PPNDI).	43
Tabla 7. Coeficientes de permeoselectividad a 30°C para diferentes pares de gases.	44
Tabla 8. Contribuciones de grupos en cantidades molares aditivas. ^a	52

LISTA DE COMPUESTOS SINTETIZADOS



RESUMEN

Síntesis y caracterización de nuevas polinorbornén dicarboximidias conteniendo al grupo trifenilmetano.

Magdalena Leon Sanabria

Agosto 2017

Licenciatura en Ingeniería Química

Asesores:

Dr. Salomón Ramiro Vásquez García

Dr. Joel Vargas Ortega

Este trabajo comprende la síntesis y polimerización vía metátesis por apertura de anillo (ROMP) de los dos nuevos monómeros *N*-4-(trifenilmetil)fenil-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximida, **2a**, y *exo-N*-4-(trifenilmetil)fenil-7-oxanorbornene-5,6-dicarboximida, **2b**.

El monómero **2a** fue sintetizado mediante la reacción entre el anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico (NDA) y la 4-tritylanilina. El monómero **2b** fue sintetizado con la reacción entre anhídrido maleico y la 4-Tritylanilina seguida de una reacción de Diels-Alder con furano. El NDA fue obtenido en el laboratorio mediante una reacción de Diels Alder entre el dicitlopentadieno y el anhídrido maleico siguiendo una metodología de síntesis previamente reportada. Posteriormente, cada monómero fue polimerizado vía ROMP utilizando el catalizador de Grubbs de 2ª generación con base en rutenio.

Dichos monómeros y sus correspondientes polímeros fueron caracterizados mediante espectroscopía de infrarrojo (FT-IR), resonancia magnética nuclear de protón y de carbono (¹H-RMN, ¹³C-RMN), difracción de Rayos X, análisis termo-mecánico (TMA), análisis termo-gravimétrico (TGA) y ensayos mecánicos de esfuerzo-deformación bajo tensión, entre otros.

Adicionalmente, se realizaron experimentos de permeabilidad para los gases H₂, N₂ y O₂ en membranas poliméricas densas preparadas a partir del poli(*N*-4-(trifenilmetil)fenil-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximida), **3a**. Estos experimentos fueron efectuados en el Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas en la ciudad de Madrid, España.

POLÍMERO POLINORBORNENO TRIFENILMETANO PERMEABILIDAD GASES

ABSTRACT

Synthesis and characterization of novel polynorbornene dicarboximides containing the triphenylmethane group.

This work comprises the synthesis and polymerization by ring-opening metathesis (ROMP) of the new N-4- (triphenylmethyl) phenyl-exo-endo-norbornene-5,6-dicarboximide, 2a and exo-N-4- (Triphenylmethyl) phenyl-7-oxanorbornene-5,6-dicarboximide, 2b.

Monomer 2a was synthesized by the reaction between norbornene-5,6-dicarboxylic anhydride (NDA) and 4-tritylaniline. Monomer 2b was synthesized with the reaction between maleic anhydride and 4-Triptylaniline followed by a Diels-Alder reaction with furan. NDA was obtained in the laboratory by a Diels Alder reaction between dicyclopentadiene and maleic anhydride following a previously reported synthesis methodology. Subsequently, each monomer was polymerized via ROMP using the 2nd generation Grubbs catalyst based on ruthenium.

These monomers and their polymers were characterized by infrared spectroscopy (FT-IR), proton and carbon nuclear magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$), X-ray diffraction, thermomechanical analysis (TMA), thermogravimetric analysis (TGA) and mechanical stress-strain tests, among others.

Additionally, permeability experiments were performed for H_2 , N_2 and O_2 gases on dense polymer membranes prepared from poly (N-4- (triphenylmethyl) phenyl-exo-endo-norbornene-5,6-dicarboximide), 3a. These experiments were carried out at the Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP) of Consejo Superior de Investigaciones Científicas in the city of Madrid, Spain.

CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN

1.1. JUSTIFICACIÓN

En los tiempos actuales, los polímeros forman gran parte de nuestra vida cotidiana haciéndola más fácil y cómoda. Si bien, no es algo inédito el uso de polímeros por parte del género humano, sí lo es la invención de materiales que satisfagan las demandas de la sociedad moderna en la que vive. Los polímeros sintéticos paulatinamente han ido reemplazando exitosamente a los materiales usados desde la antigüedad como piedras, madera, vidrio, metales, etc., que exhiben propiedades limitadas. Hoy en día gracias al avance tecnológico existen diversas técnicas en que puede sintetizarse un polímero y la polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP) representa una herramienta novedosa que permite obtener materiales que no pueden ser preparados por métodos convencionales.

Diversas investigaciones sobre metátesis de olefinas se han enfocado en el desarrollo de estructuras poliméricas que contienen grupos imida en las posiciones laterales con diferentes sustituyentes los cuales afectan considerablemente las propiedades mecánicas, térmicas y de transporte de gases del material. En este sentido, las polinorbornén dicarboximidas exhiben propiedades termo-mecánicas y de transporte de gases que pueden ser controladas variando sistemáticamente la estructura química de la macromolécula. Lo anterior hace que las membranas obtenidas a partir de estos materiales sean muy atractivas para su aplicación en la industria del gas y del petróleo. Por ejemplo, la separación de gases a partir de membranas poliméricas se ha convertido en un negocio muy exitoso de varios millones de dólares anuales gracias a las ventajas que representan en los procesos y a la reducción de costos de operación para las empresas. Por lo tanto, en el presente estudio se plantea la obtención de nuevas polinorbornén dicarboximidas conteniendo al grupo trifenilmetano con el propósito de incrementar significativamente la selectividad de las membranas poliméricas para aplicaciones en la separación de gases.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo General

Sintetizar y caracterizar nuevas polinorbornén dicarboximidas conteniendo al grupo trifenilmetano.

1.2.2 Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar los nuevos monómeros *N*-4-(trifenilmetil)fenil-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximida (**2a**) y *exo-N*-4-(trifenilmetil)fenil-7-oxanorbornene-5,6-dicarboximida (**2b**) a partir de la reacción de la tritylanilina con anhídrido de norborneno (**NDA**) y con anhídrido maleico, respectivamente.
- ✓ Polimerizar vía metátesis con apertura de anillo (ROMP) los nuevos monómeros norbornén dicarboximidas **2a** y **2b** utilizando el catalizador de Grubbs de 2ª generación con base en rutenio (**I**).
- ✓ Caracterizar los nuevos monómeros y polímeros sintetizados mediante espectroscopía de infrarrojo (FT-IR), resonancia magnética nuclear de protón y carbono 13 (¹H, ¹³C-RMN), rayos X, análisis termo-gravimétrico (TGA) y análisis termo-mecánico (TMA), entre otros.
- ✓ Determinar los coeficientes de permeabilidad, solubilidad y difusión de hidrógeno, nitrógeno y oxígeno, a 30 °C y 1 bar de presión, en las membranas poliméricas preparadas a partir de las nuevas polinorbornén dicarboximidas.

1.3. HIPÓTESIS

Se espera que la introducción del grupo trifenilmetano pueda inducir favorablemente en las propiedades térmicas y mecánicas de los nuevos polímeros debido a una mayor capacidad de empaquetamiento de las cadenas poliméricas. Asimismo, se espera que esta mayor capacidad de empaquetamiento de las cadenas poliméricas pueda disminuir la fracción de volumen libre (FFV) y la permeabilidad a gases lo que a su vez pueda verse reflejado en una mayor selectividad a gases en las membranas poliméricas preparadas a partir de los nuevos materiales, en comparación con membranas de polímeros con estructuras químicas similares conteniendo una menor cantidad de grupos aromáticos.

CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO

2.1 POLÍMEROS

La palabra polímero proviene del griego *poli* que significa mucho y *meros* que significa partes, en conjunto se define como molécula de gran tamaño o macromolécula [1]. Los polímeros han existido desde los orígenes de la vida en la Tierra, en la madera de los árboles, en las pieles y pelo de los animales e inclusive en las cadenas de ADN que componen a todos los seres vivos. El hombre actual y también sus predecesores aprovecharon este tipo de materiales poliméricos para cubrir necesidades vitales como vivienda, vestido, alimento, protección y también otras necesidades menos vitales como el entretenimiento, ejemplo de ello ocurrió en algunas civilizaciones antiguas mesoamericanas.

En la edad antigua los primeros pobladores confeccionaban su vestuario y calzado a partir de pieles de animales o algodón, erigían sus viviendas, cazaban presas y se defendían de enemigos con herramientas hechas de la madera de los árboles.

Para su diversión, principalmente en el sur de México se tiene el registro de que se coagulaba el látex obtenido de perforar la corteza de ciertos árboles para la fabricación de una pelota de caucho, como se ve en la **Figura 1**, utilizada para el juego de pelota



Figura 1. Pelota de Caucho. Museo de Antropología e Historia.

hace aproximadamente 1600 años a. de C. [2].

Años más tarde se siguieron encontrando usos para los polímeros naturales, por ejemplo, aproximadamente en 1770 Joseph Priest halló que el caucho natural servía para borrar las marcas del lápiz, y lo llamó goma de la india, puesto que provenía de las Indias. Sin embargo, fue

un ingeniero llamado Edward Nairne (**Figura 2**) quién se adjudicó el descubrimiento y lo comercializó como artículo de lujo en el mismo año [2].

El ritmo de desarrollo de los polímeros fue lento hasta mediados del siglo XX porque realmente se conocía muy poco de ellos, cuando se entendió su verdadera naturaleza comenzó el auténtico progreso de los polímeros [3].

En este despertar de desarrollo en el área de polímeros la mayoría de científicos dirigieron sus estudios a la creación de polímeros sintéticos que imitaran o mejoraran las características de los polímeros naturales existentes con mayor importancia en el mercado, ejemplos de ello son la seda que fue sustituida por el nylon y el caucho natural reemplazado por el caucho sintético durante la segunda guerra mundial [4].

En consecuencia, hoy en día al hablar de polímeros nos referimos a polímeros sintéticos porque los polímeros nuevos han reemplazado satisfactoriamente materiales poliméricos naturales y también han cubierto nuevas necesidades.

En menos de 150 años, el ser humano ha creado polímeros de los cuales estamos hoy enteramente rodeados. Cada año se producen en el mundo alrededor de 125 millones de toneladas de polímeros sintéticos, lo que da trabajo a gran cantidad de personas en la producción y el desarrollo de gran diversidad de polímeros sintéticos [5].

2.1.1 Polímeros sintéticos

Los polímeros sintéticos cambiaron el mundo que hasta hace pocos años conocíamos, debido al esfuerzo de los científicos por entender sus propiedades y comportamiento se han podido explotar al máximo sus propiedades.

El primer polímero sintético fue fabricado por el químico americano Leo Baekeland en 1907, y lo llamó baquelita. Era un material resultado del calentamiento entre el fenol y formaldehído que hasta el día de hoy funciona como aislante eléctrico.

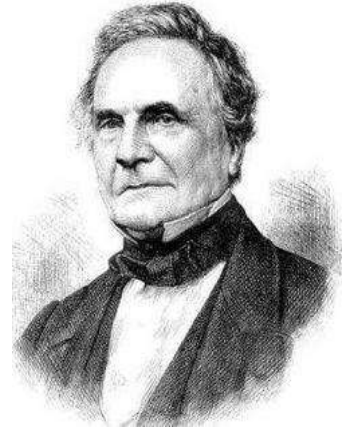


Figura 2. *Edward Nairne (1726-1806) Óptico inglés y fabricante de instrumentos científicos.*

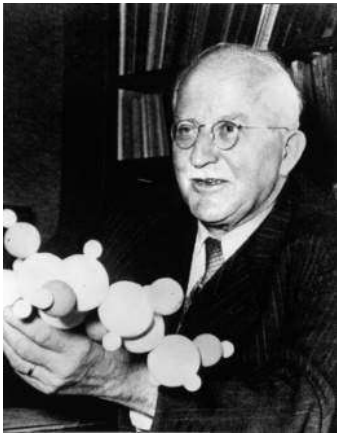
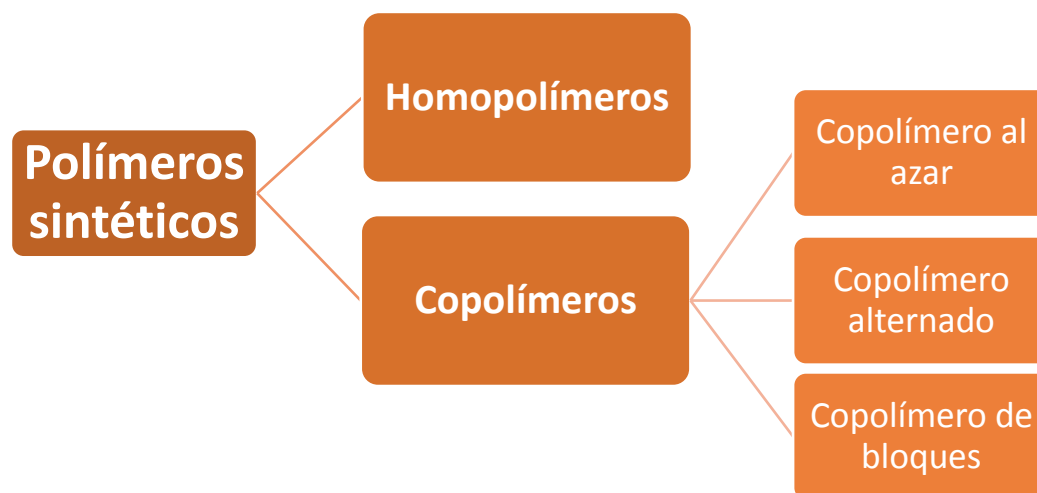


Figura 3. Herman Staudinger (1881-1965) Químico y profesor universitario alemán.

No fue hasta aproximadamente 1920 que se comprendió verdaderamente la estructura química que conformaba los polímeros. El químico alemán Herman Staudinger (**Figura 3**) fue quien propuso que estaban compuestos de la repetición de pequeñas unidades llamadas monómeros. Staudinger recibió el premio Nobel por su contribución a la química de los polímeros [6].

Los polímeros sintéticos pueden clasificarse de acuerdo a la diversidad de monómeros que lo forman (**Esquema 1**).

Los homopolímeros son polímeros sintéticos que están formados por una sola especie de unidad repetitiva monómero, como ocurre en las dos nuevas polinorboren dicarboximidias que se sintetizaron en esta tesis, mientras que los copolímeros se conforman de una o más especies de monómeros.



Esquema 1. Clasificación de los polímeros sintéticos de acuerdo al arreglo de monómeros.

A su vez los copolímeros se clasifican de acuerdo a la forma en que están acomodados los monómeros; al azar, alternados o por bloques (**Figura 4**).

HOMOPOLÍMEROS



COPOLÍMEROS

- AL AZAR



- ALTERNADO



- BLOQUES



Figura 4. Representación de los tipos de cadenas de polímeros. Los círculos blancos representan un tipo de monómero y los negros otro tipo.

En los copolímeros al azar las dos o más unidades monoméricas están distribuidas aleatoriamente a lo largo de la cadena [7].

En los copolímeros alternados las dos unidades monoméricas se van alternando en las posiciones de la cadena [7].

Los copolímeros de bloque presentan unidades monoméricas que se encuentran separadas en largas secciones de la cadena principal, cada una de estas secciones de la cadena polimérica principal, llamadas bloques, se ve como si fuera una especie de homopolímero [7].

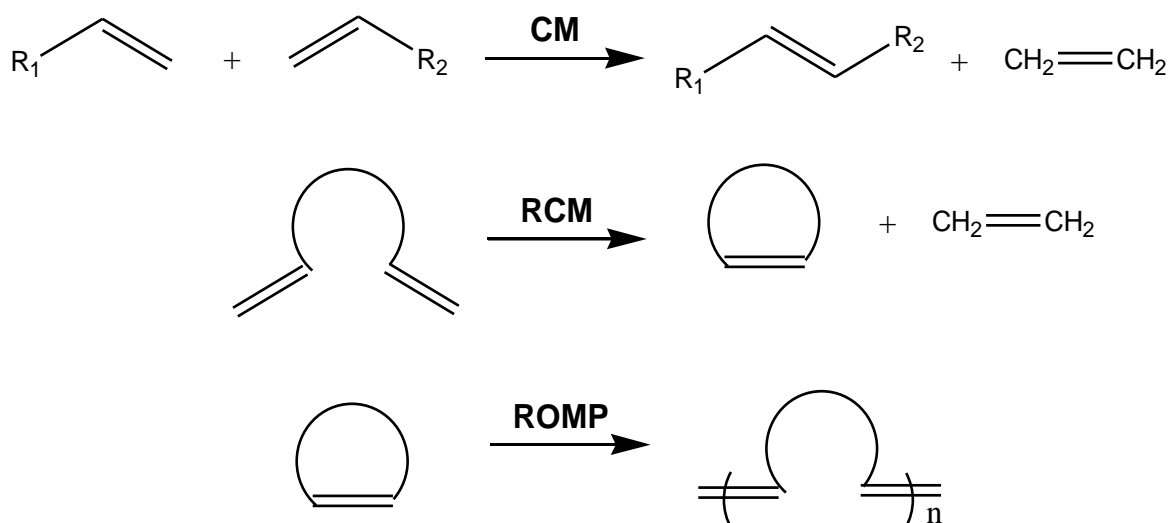
Cada una de las conformaciones anteriores poseen distintas propiedades químicas, el reto del ingeniero es saber cómo organizar los monómeros de manera tal que luzcan las propiedades químicas deseadas.

2.1.2 Metátesis de olefinas

Los inicios de la metátesis de olefinas se remontan a la década de 1957 cuando Dupont [8] observó por primera vez, que cuando se pasaba una corriente de propileno a través de un catalizador de óxido de molibdeno soportado sobre alúmina, se obtenía como gas de salida, una mezcla de propileno, eteno y 1-buteno además del polímero deseado. Fue desconocido cómo funcionaba la metátesis de olefinas hasta 1971 cuando Yves Chauvin propuso que la metátesis de olefinas está iniciada por un carbeno metálico que reacciona con ésta para formar un intermediario metal-ciclobutano que posteriormente se rompe para formar una nueva olefina y un nuevo carbeno metálico [9].

La metátesis de olefinas o transalquilidenación es un proceso en el que ocurre un intercambio de grupos alquilidenos entre dos alquenos substituidos a través de una cicloaddición [2+2] [10] y que resulta en 3 reacciones que son las más representativas;

metátesis cruzada (CM), metátesis por cierre de anillo (RCM) y polimerización vía metátesis por apertura de anillo (ROMP), a continuación se muestran las reacciones de metátesis de olefinas (**Esquema 2**).



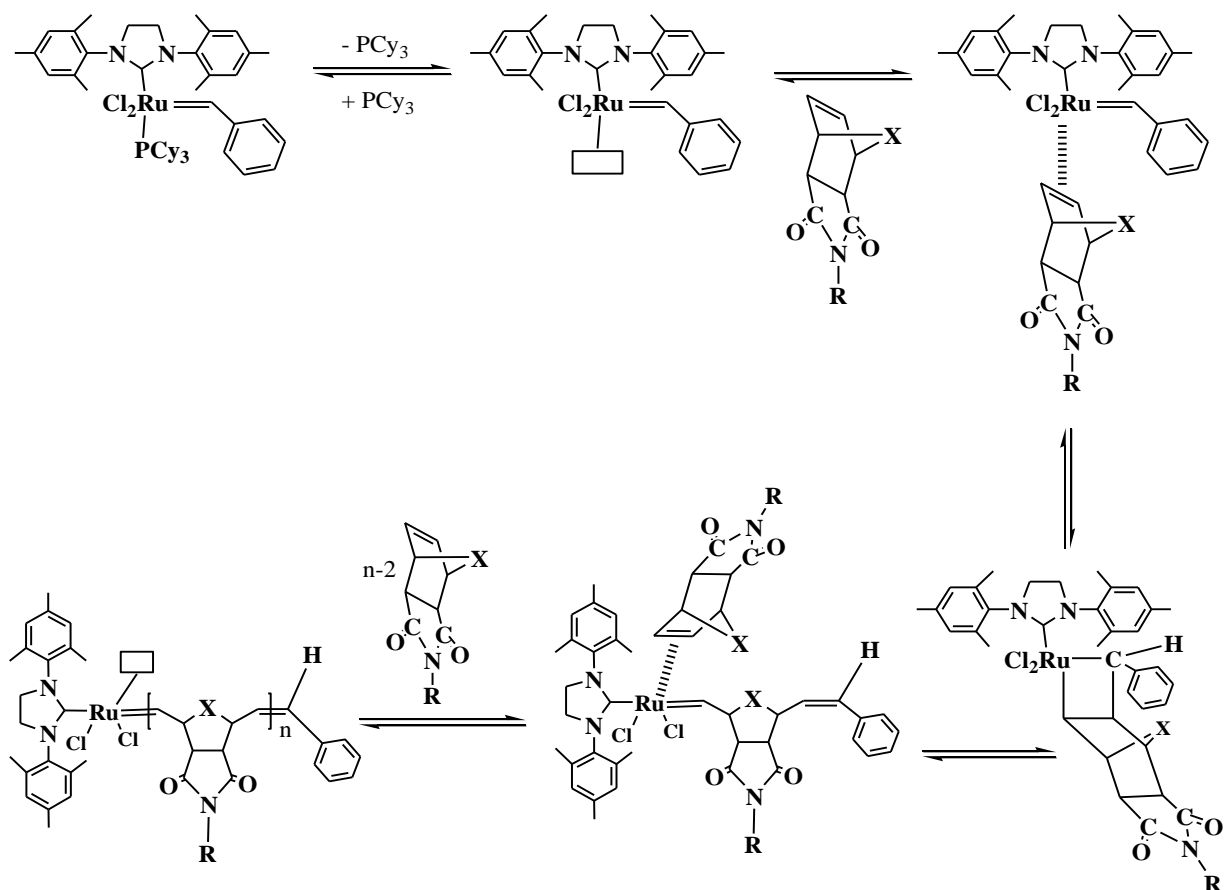
Esquema 2. Reacciones principales de la metátesis de olefinas.

Metátesis cruzada (CM). Es el intercambio intermolecular de fragmentos alquilidénicos (o carbenos) entre dos olefinas a través de un complejo metal-carbeno. Este método se utiliza con olefinas cíclicas terminales para la síntesis de alquenos [11]. La metátesis cruzada ofrece una buena alternativa por su alta tolerancia a diversos grupos funcionales [8].

Metátesis con cierre de Anillo (RCM). Es el método más utilizado para dar lugar a productos cíclicos con un tamaño variable [11].

Polimerización vía metátesis por apertura de anillo (ROMP). La polimerización por metátesis con apertura de anillo es un proceso en el que un alquilideno activado con un metal de transición y olefinas cíclicas, ya sean mono-, bi- o multiciclo se someten a una apertura de anillo y se unen de forma coordinada para formar una cadena de polímero. Este proceso de apertura ocurre en el sitio más estable del monómero, es decir el doble enlace [11]. Compuestos como norbornenos y ciclobutenos se han

polimerizado utilizando diferentes catalizadores con el método ROMP exitosamente [12].



Esquema 3. Mecanismo de polimerización vía ROMP.

El mecanismo general para ROMP (**Esquema 3**), basado en la propuesta original de Chauvin se describe a continuación:

INICIACIÓN. Empieza con la coordinación de un complejo metal carbeno y una olefina cíclica. Enseguida ocurre la cicloadición [2+2] que forma un intermediario metal ciclo-butano de cuatro miembros dando origen a una cadena de polímero creciente [13].

PROPAGACIÓN. El intermediario experimenta una reacción de ciclorreversión que produce un nuevo metal-alkilideno. A pesar de que el complejo resultante ha aumentado sus dimensiones en esta etapa (debido al monómero que se le unió), su

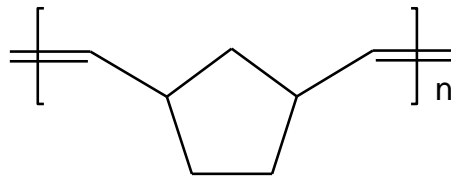
reactividad hacia las olefinas cíclicas se parece a la iniciación, por lo tanto, etapas semejantes se repiten mientras termina la etapa de propagación [14].

TERMINACIÓN. La polimerización termina una vez que se ha agotado el monómero [14].

El gran atributo que posee la polimerización vía metátesis por apertura de anillo es que permite la posibilidad de controlar el tamaño, forma y funcionalidad del polímero siendo cautelosos en la elección del catalizador [15]. ROMP es desde sus inicios una atractiva vía de polimerización porque concede la formación de cadenas lineales de polímero con monómeros económicamente asequibles o con monómeros costosos cuyas propiedades compensan su alto precio [16].

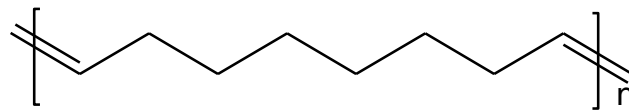
La ROMP es una técnica que emigró del laboratorio a la industria petroquímica, de oleo-olefinas, y polímeros [16]. Particularmente en la industria de polímeros estos son algunos de los que se comercializaron primero:

Norsorex. El polinorborneno (**Esquema 4**) de nombre comercial Norsorex[®] se comercializó en Francia en 1976 y después en Estados Unidos y Japón en el año de 1978 por la compañía CdF-Chimie. Se obtiene por la ROMP de 2-norborneno, el cual es un producto de Diels Alder entre dicitlopentadieno y etanol que da un polímero 90% *trans* con un muy alto peso molecular ($> 3 \times 10^6$ g/mol) y una temperatura de transición vítrea (T_g) de 37 °C. Es usualmente utilizado para amortiguar vibraciones para juntas de baja dureza, rodillos y topes, además posee una alta afinidad hacia los hidrocarburos líquidos, absorbiendo hasta 10 veces su propio peso en minutos [13] y [16].



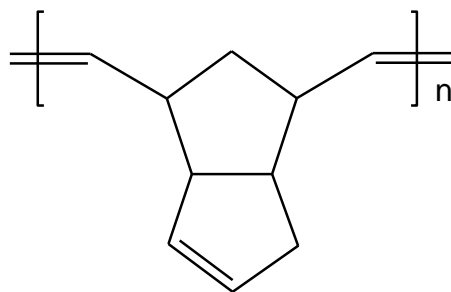
Esquema 4. Estructura química del polinorborneno.

Vestenamer. El polioctenamero (se ha producido desde 1980 por Degussa-Hüls bajo el nombre de Vestenamer[®], se usa principalmente para revestimiento de tela, recubrimiento de rodillos, producción de neumáticos y de compuestos libres de plastificantes. Polimerizado en hexano como disolvente en presencia de un catalizador a base de WCl_6 aporta un rendimiento casi del 100% posee una gran resistencia al esfuerzo y baja temperatura de transición vítrea [13], [16] y [18].



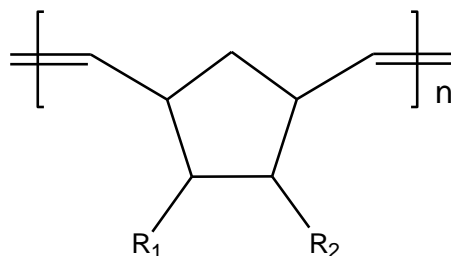
Esquema 5. Estructura química del polioctenamero.

Metton. El polidiciclopentadieno (**Esquema 6**) es producido por la empresa Hércules en Estados Unidos y usado en reacciones de moldeo por inyección en la industria automotriz, en vehículos para la nieve, equipo industrial y agrícola, artículos para la marina y la industria aeroespacial. Es de importancia en el mercado gracias a sus propiedades de termoestabilidad, alta resistencia al impacto y dureza [13] y [15].



Esquema 6. Estructura química del polidiciclopentadieno.

Zeonex. Nippon Zeon introdujo al mercado en 1998 Zeonex®. Se sintetiza vía ROMP a partir de derivados de norborneno que después es hidrogenado dando como resultado un polímero incoloro, transparente y amorfo con aplicaciones especiales en el área de electrónica, automóviles y ópticos. Entre sus propiedades destacan la baja absorción de agua y resistencia al calor [16].



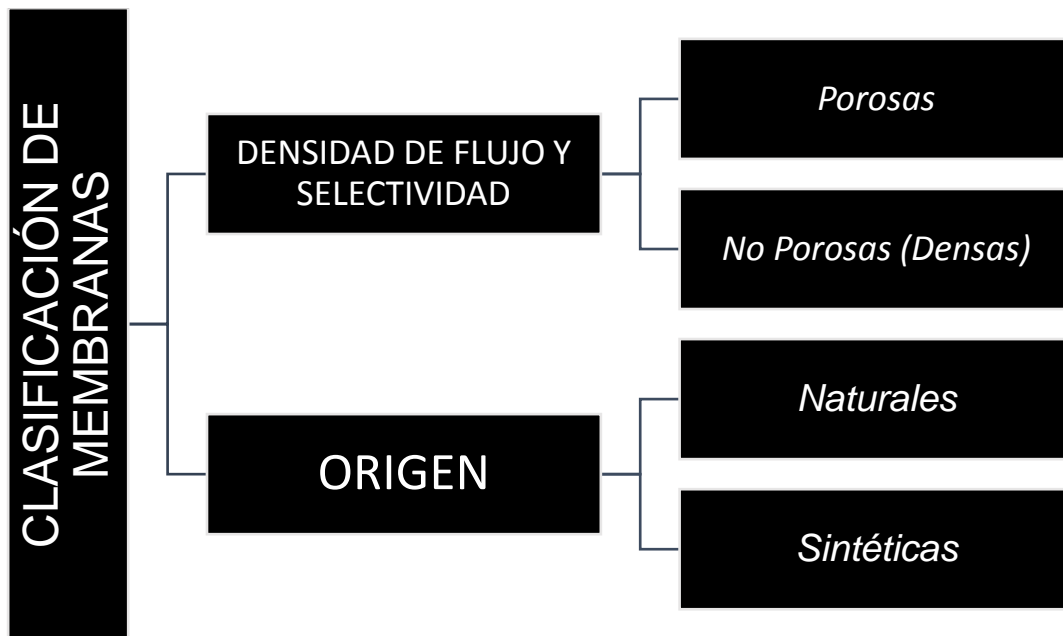
Esquema 7. Estructura química del Zeonex®.

Membranas

Una membrana es una barrera selectiva que separa dos especies químicamente diferentes a consecuencia de una fuerza motriz [10]. Las membranas pueden clasificarse de acuerdo a su morfología en naturales y sintéticas o de acuerdo a la densidad de flujo y selectividad en porosas y densas (**Esquema 8**).

Porosas. Su funcionamiento depende del tamaño de molécula de la sustancia que se vaya a separar y del tamaño de poro de la membrana.

No porosas. Funcionan dependiendo de la afinidad que exista entre la sustancia a separar y la configuración molecular de la membrana.



Esquema 8. Clasificación de las membranas.

Dentro de las membranas sintéticas no porosas están las membranas poliméricas y son el tipo de membranas de las cuales existe un vasto campo de desarrollo, asimismo una gran variedad de formas y estructuras.

Las membranas poliméricas poseen la capacidad de que el investigador tenga cierto control sobre la configuración molecular y, en consecuencia, sobre la selectividad y permeabilidad de la membrana. Además, pueden adoptar con facilidad diferentes formas físicas [19].

Es muy grande la cantidad de materiales poliméricos que se investigan hoy en día, cada membrana posee ciertas características que inciden en la permeabilidad y selectividad de la membrana, y es importante tener en cuenta que las membranas poliméricas generalmente presentan la restricción de que a medida que se incrementa su selectividad, disminuye la permeabilidad y viceversa [20].

2.1.3 Membranas para la separación de gases

Alrededor del año 1830 John Kearsly Mitchell descubrió que los gases pueden atravesar membranas poliméricas naturales [21]. Años más tarde Sir Thomas Graham en 1866 repitió el experimento de J.K Mitchell y obtuvo las primeras mediciones del

flujo de permeación de gases [22]. A pesar de que el descubrimiento fuera hace poco menos de 200 años, el desarrollo de las membranas separadoras de gases ocurrió recientemente, después de la aparición de la primera membrana comercial para dicho propósito.

Monsanto fue la compañía que se adelantó y desarrolló exitosamente la primera membrana comercial para la separación de gases Prism™ [23] en la década de 1980, teniendo la ventaja de probarla a escala piloto en sus propias plantas antes de su lanzamiento [24].

El objetivo de esta membrana fue el de separar hidrógeno de amoníaco en una corriente de purga [25]. El éxito demostrado por Monsanto inspiró a otras industrias como Cynara, Separex y Grace Membrane Systems a producir membranas que separaran el dióxido de carbono del metano en las corrientes de gas natural [24].

En la actualidad utilizar membranas poliméricas sintéticas para la separación de gases es una nueva forma de disminuir costos energéticos, porque a diferencia de los métodos convencionales de separación, los cuales se basan en el calentamiento y posterior enfriamiento de la especie que se pretende excluir, las membranas no necesitan de una fuerza motriz térmica para que cumplan su función. Además, esta nueva tecnología provoca la reducción en el tamaño de equipo. Las ventajas que poco a poco se han sumado con el pasar de los años y con el avance en el campo de membranas han causado que operaciones de separación bien conocidas y estudiadas como la destilación, estén siendo paulatinamente sustituidas por membranas poliméricas. [26] y [27].

Dentro de los Estados Unidos de América aproximadamente el 22% del total de la energía de cada industria se utiliza para operaciones de separación. Más de 40,000 columnas de destilación son usadas para la separación de diferentes combinaciones de especies, frente a esta situación las membranas representan una opción favorable al no requerir de energía térmica para separarlas. Actualmente se utilizan membranas industriales para la eliminación de gas ácido, enriquecimiento de nitrógeno, recuperación de gas de purga de amoníaco, gas de refinería y deshidratación [28].

La venta de membranas para la separación de gases a inicios de este siglo ya era un negocio de \$150 millones de dólares/año con predicciones para 2020 de que crezca hasta \$760 millones de dólares/año [29] debido a las ventajas que representa su uso como que no involucran cambios de fase o aditivos químicos, son sencillas de operar y de fácil escalamiento [30].

2.1.4 Algunos polímeros de interés en la separación de gases con membranas

En la década de 1980 el polinorborneno fue uno de las innovaciones más interesantes. Los polinorbornenos son polímeros obtenidos vía ROMP, que se caracterizan por presentar una alta temperatura de transición vítrea y buenas propiedades dieléctricas. Estudios previos demuestran que a medida que aumenta la longitud del grupo colgante unido al norborneno, también lo hace la selectividad del polímero [30], [31] y [32].

Los polinorbornenos y sus derivados atrajeron la atención del sector industrial por su uso en la recuperación de derrames de petróleo y también por funcionar como barrera contra vibraciones. Las características de estos derivados varían de acuerdo a su aplicación y en general exhiben alta resistencia al impacto, resistencia a la tracción, buen moldeo y buena formación de películas [32] y [33].

Las poliimididas son polímeros que al igual que los polinorbornenos poseen propiedades muy valoradas comercialmente como una buena resistencia a la fricción y al desgaste, además presentan buenas propiedades mecánicas, físicas y eléctricas a altas temperaturas [34]. Además de lo anterior, se ha demostrado que las poliimididas aromáticas con sustituyentes voluminosos guardan excelentes propiedades para separar gases por su balance permeabilidad-selectividad. Tienen un alto punto de fusión, temperatura de transición vítrea alta y son también térmicamente estables [35].

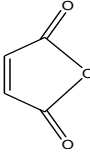
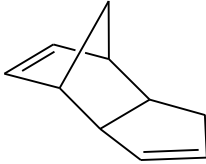
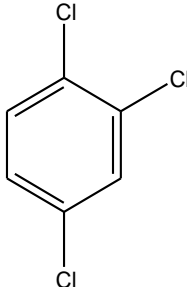
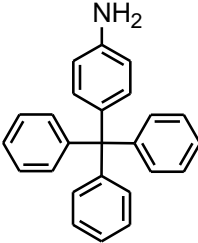
CAPÍTULO III METODOLOGÍA

3.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1.1 Reactivos

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

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

Nombre	Fórmula química	Estructura química
Anhídrido Maleico	$C_4H_2O_3$	
Diciclopentadieno	$C_{10}H_{12}$	
1,2,4-Triclorobenceno	$C_6H_3Cl_3$	
4-Tritylanilina	$C_{25}H_{21}N$	

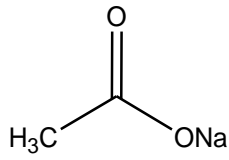
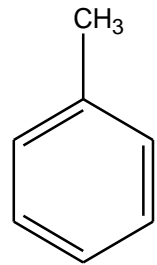
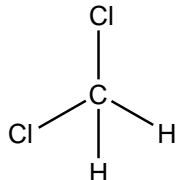
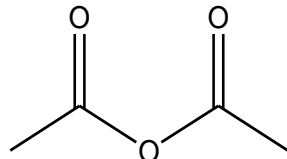
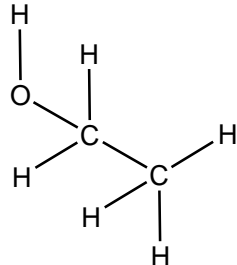
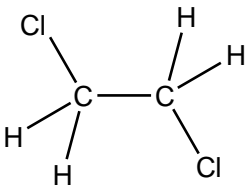
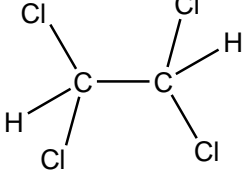
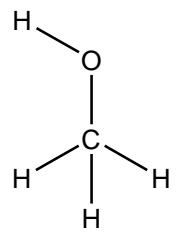
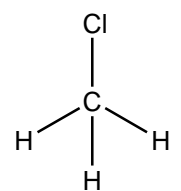
Acetato de sodio anhidro	$C_2H_3NaO_2$	
--------------------------	---------------	---

Tabla 2. Disolventes usados en la síntesis de las nuevas polinorbornén dicarboximidas.

Nombre	Fórmula química	Estructura química
Tolueno	C_7H_8	
Cloruro de metileno	CH_2Cl_2	
Anhídrido acético	$C_4H_6O_3$	
Etanol	CH_3CH_2OH	

1,2-Dicloroetano*	$C_2H_4Cl_2$	
1,1,2,2-Tetracloroetano	$C_2H_4Cl_4$	
Metanol	CH_3OH	
Cloroformo	$CHCl_3$	

*Fue secado con CaH_2 y posteriormente destilado.

3.1.2 Síntesis del Anhídrido de Norbornén-5,6-dicarboxílico NDA

El **NDA** se prepara mediante la reacción de Diels Alder entre el dicitropentadieno y el anhídrido maleico. Se disuelven 18 g (0.1800 mol) de anhídrido maleico en 60 ml de triclorobenceno calentado a 220 °C. Posteriormente se añaden gota a gota 12 g (0.09 mol) de dicitropentadieno a la solución de anhídrido maleico y se mantiene con agitación durante 3 horas. Enseguida la mezcla se enfría a temperatura ambiente y se precipita en 200 ml de hexano. El precipitado se filtra con vacío, se lava varias veces con hexano y se deja secar. Se recrystaliza 3 veces a partir del tolueno y se obtiene el producto (**Figura 5**).

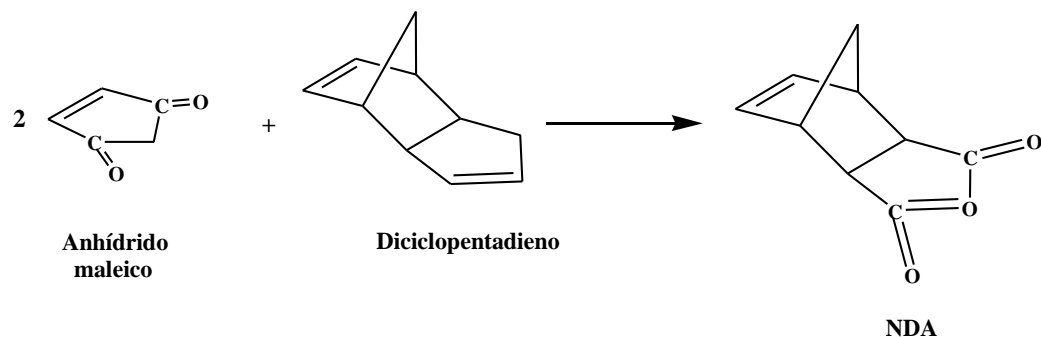


Figura 5. Síntesis del anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico, NDA.

3.1.3 Síntesis de monómeros

En la literatura científica referente a la ROMP de monómeros derivados de norborneno se toma como base de cálculo 1.0 g de la amina y se efectúa la correspondiente estequiometría de los anhídridos requeridos para la síntesis.

3.1.3.1 Síntesis del Monómero 2a

Se disuelven 0.49 g (0.002 mol) de **NDA** y 1 g (0.0020 mol) de 4-Tritylanilina en 70 ml de cloruro de metileno. La mezcla de reacción se calienta a 40 – 50 °C y se mantiene con agitación durante 24 horas. El ácido ámico obtenido **1a** se disuelve en 20 ml de anhídrido acético y se adicionan 2 g de acetato de sodio anhidro. La mezcla se calienta

a 60-70°C y se mantiene con agitación por 3 días y posteriormente se enfría a temperatura ambiente. El producto se recrystaliza en etanol. El monómero puro **2a** es de color blanco (**Figura 6**).

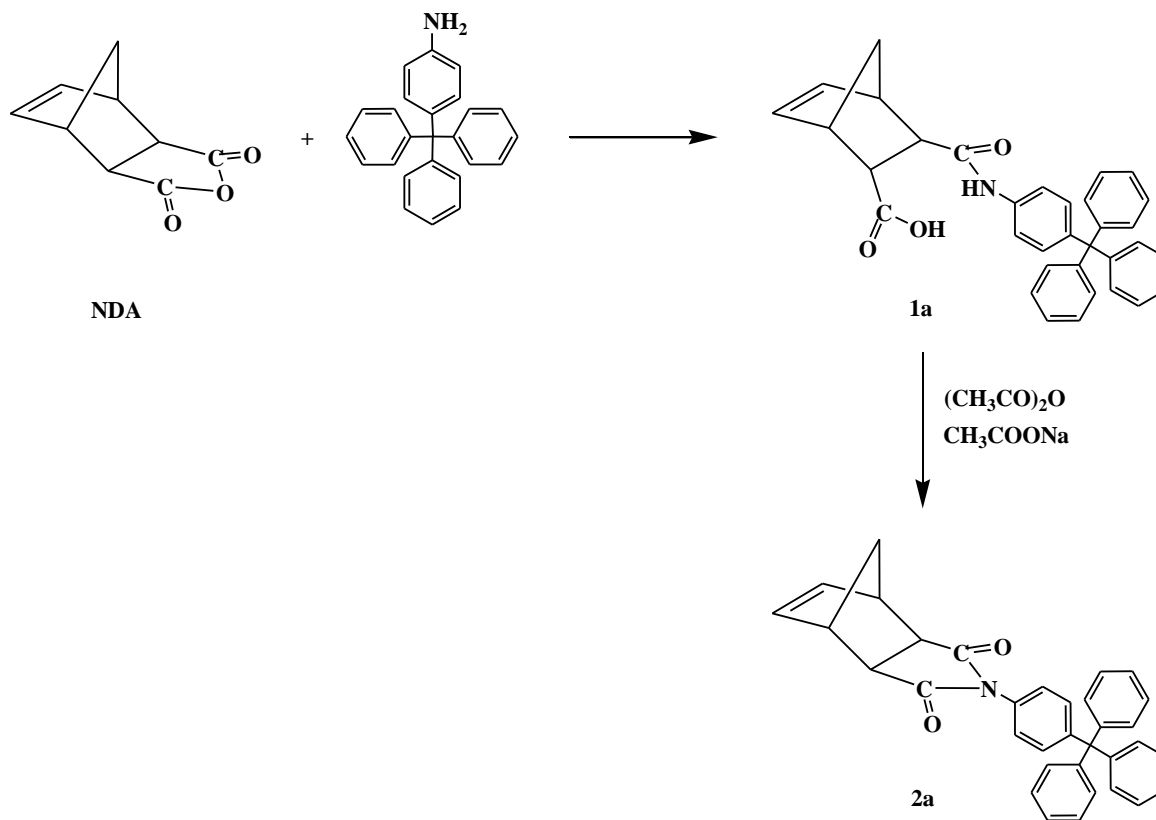


Figura 6. Síntesis del monómero **2a**.

3.1.3.2 Síntesis de la Trityl Maleimida **1b**

Se disuelven 0.29 g (0.2957 mol) de anhídrido maleico y 1 g (0.0020 mol) de 4-Tritylanilina en 60 ml de cloruro de metileno. La mezcla de reacción se calienta a 40 – 50 °C y se mantiene con agitación durante 24 horas. El ácido ámico obtenido **AA** se disuelve en 20 ml de anhídrido acético y se adicionan 2 g de acetato de sodio anhidro. La mezcla se calienta a 60-70 °C y se mantiene con agitación por 3 días y posteriormente se enfría a temperatura ambiente. Finalmente, el producto obtenido se recrystaliza en etanol. La trityl maleimida pura obtenida **1b** es de color amarillo.

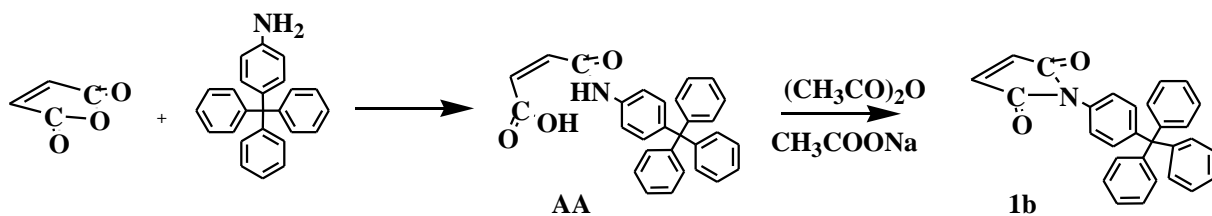


Figura 7. Síntesis de Trityl Maleimida **1b**.

3.1.3.3 Síntesis del Monómero **2b**

A 1 g (0.0024 mol) de trityl maleimida **1b** son adicionados 0.52 ml de furano y 20 ml de éter. La mezcla de reacción se mantiene con agitación durante 1 semana a temperatura ambiente. A continuación, el producto es recristalizado dos veces en hexano. El monómero puro **2b** es de color blanco (**Figura 8**).

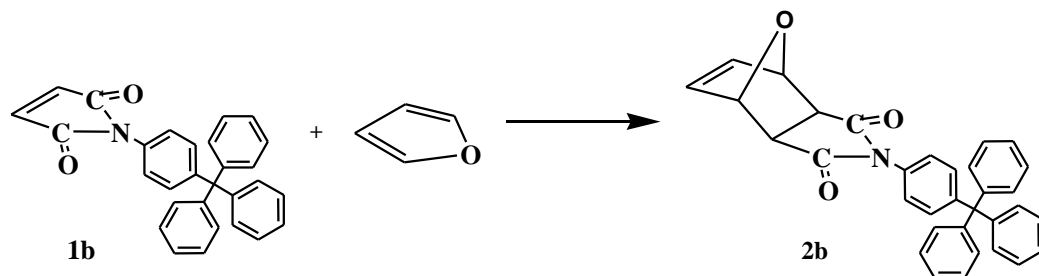


Figura 8. Síntesis del Monómero **2b**.

3.1.4 Síntesis de polímeros

La polimerización se efectúa en un matraz con atmósfera de nitrógeno y se utiliza como catalizador el [1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno](PCy₃)Cl₂Ru=CHPh (**I**). La polimerización se inhibe al verter a la mezcla de reacción en un vaso de precipitado que contiene metanol en exceso y 3 gotas de ácido clorhídrico concentrado. El producto se purifica por disolución en cloroformo y su

posterior precipitación en metanol. Finalmente, el polímero se obtiene por filtración y es secado con vacío a 40 °C hasta alcanzar un peso constante.

3.1.4.1 Polimerización de 2a

En un matraz con atmosfera de nitrógeno, se disuelven 0.2 g (0.4152 mmol) de monómero **2a** en 3 ml de 1,2-dicloroetano. La disolución se mantiene con agitación a 45 °C. Posteriormente se agregan 3.5399×10^{-4} g (1.7765×10^{-4} mmol) de catalizador **I**. Después de 2 horas de reacción, el polímero se precipita en un vaso de precipitado con 50 ml de metanol. Finalmente, se filtra y se seca bajo vacío. El polímero obtenido **3a**, con un 99% de rendimiento, es de color blanco (**Figura 9**).

3.1.4.2 Polimerización de 2b

En un matraz con atmósfera de nitrógeno se disuelven 0.2 g (0.4182 mmol) de monómero **2b** en 4 ml de 1,1,2,2-tetracloroetano. La disolución se mantiene con agitación a 45 °C. Posteriormente se agregan 3.5308×10^{-4} g (4.1589×10^{-4} mmol) de catalizador **I**. Después de 2 horas de reacción, el polímero se precipita en un vaso de precipitado con 50 ml de metanol. Finalmente, se filtra y se seca bajo vacío. El polímero obtenido **3b**, con un 5% de rendimiento, es de color blanco (**Figura 9**).

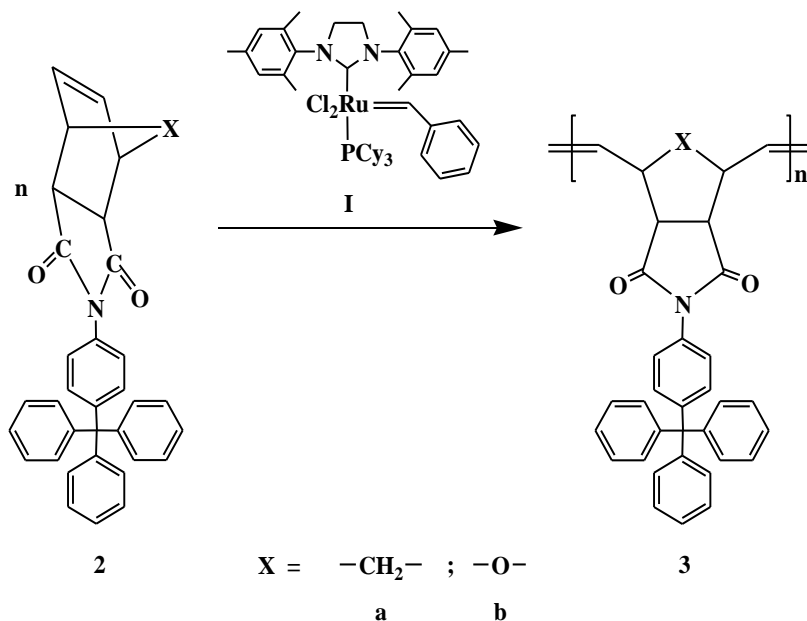


Figura 9. ROMP de los nuevos monómeros **2a** y **2b**, respectivamente.

3.1.5 Preparación de Membranas Poliméricas

Son disueltos 0.2 g de polímero en 13 ml de cloroformo a temperatura ambiente. La disolución se filtra con un filtro para jeringa y se adiciona a una caja Petri, la cual es cubierta para que el disolvente se evapore lentamente hasta la formación de la película. El producto final es una película transparente que se seca a vacío durante 2 horas.

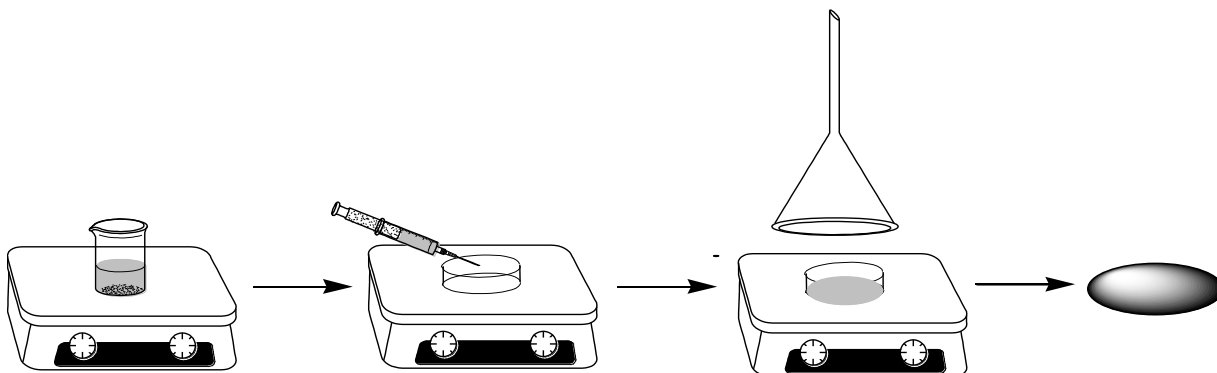


Figura 10. Preparación de las membranas poliméricas.

3.1.6 Fracción de volumen libre (FFV)

La fracción de volumen libre fue calculada por el método de contribución de grupo de Bondi de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$FFV = \frac{V - V_0}{V}$$

Donde V y V_0 son, respectivamente, el volumen específico ($1/\rho$) y el volumen ocupado específico. V_0 puede ser calculado a partir del volumen de van der Waals (V_w) como $V_0 = 1.2 V_w$ utilizando los datos publicados en el libro de van Krevelen (**Anexo 1**) [36].

3.1.7 Mediciones

Con la espectroscopía de infrarrojo se confirmaron los grupos funcionales de los nuevos monómeros y polímeros sintetizados. Los análisis de los monómeros se efectuaron en polvo mientras que los análisis de los polímeros se efectuaron en

películas. Las mediciones se realizaron empleando un espectrofotómetro FT-IR Nicolet modelo 510P.

La estructura química de los nuevos monómeros y polímeros sintetizados fue confirmada mediante resonancia magnética nuclear. Para ello, se disolvieron las muestras en cloroformo deuterado, 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 los cuales fueron efectuados a 300 y 75 MHz, respectivamente, en un equipo Varian modelo Unity 300.

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

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

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

La difracción de rayos X se llevó a cabo en un difractómetro Siemens D-5000 entre 4 y 70 grados de la escala de 2θ , a 35 kV y 25. mA, usando radiación de cobre $K\alpha = 1.54 \text{ \AA}$. La muestra se analizó en películas de 5 cm de diámetro y 1.0 mm de espesor obtenidas a partir de disoluciones de polímero en cloroformo.

La densidad de las muestras fue medida a temperatura ambiente por el método de flotación en una balanza analítica Sartorius modelo Quintix 124-1s usando etanol como líquido. Las medidas de densidad fueron repetidas 3 veces a las condiciones dadas, y el promedio de los valores obtenidos es el reportado.

CAPÍTULO IV RESULTADOS

4.1 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la **Tabla 3** son observados los rendimientos en porcentaje en peso y puntos de fusión de los nuevos monómeros sintetizados. La estructura química y pureza de los mismos es determinada a partir de los espectros de FT-IR, ^1H -RMN y ^{13}C -RMN, respectivamente.

Tabla 3. Temperatura de fusión de los nuevos monómeros.

Compuesto sintetizado	Rendimiento en peso (%)	T fusión ($^{\circ}\text{C}$)
2a	69	>240
1b	62	238-240
2b	61	>240

4.1.1 Caracterización espectroscópica

De la **Figura 11 a la 13** se muestran los espectros de infrarrojo de los monómeros y polímeros sintetizados, con base en ellos fueron confirmados los grupos funcionales de las estructuras propuestas. Estos espectros son muy similares entre sí y en ellos se observan las bandas de absorción características de los grupos carbonilos ($\text{C}=\text{O}$) alrededor de 1704 cm^{-1} y 1720 cm^{-1} . Las señales correspondientes a la tensión del grupo $\text{C}-\text{H}$ son observadas en 2991 cm^{-1} y 2926 cm^{-1} . La tensión del grupo $\text{C}=\text{C}$ se encuentra entre 1595 cm^{-1} y 1592 cm^{-1} , el grupo $\text{C}-\text{N}$ muestra la señal entre 1396 cm^{-1} y 1367 cm^{-1} . La tensión del carbono cuaternario se observa entre 1187 cm^{-1} y 1147 cm^{-1} .

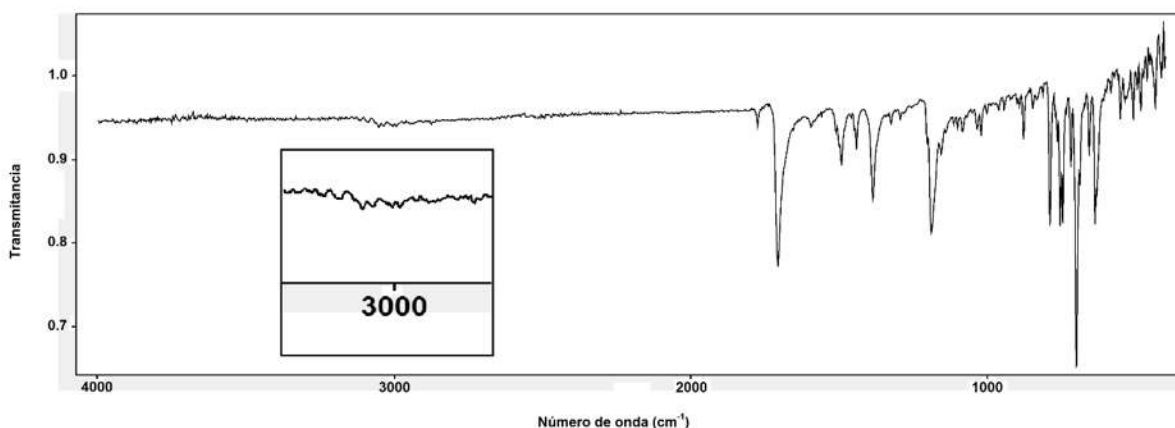


Figura 11. Espectro de FT-IR del monómero **2a**.

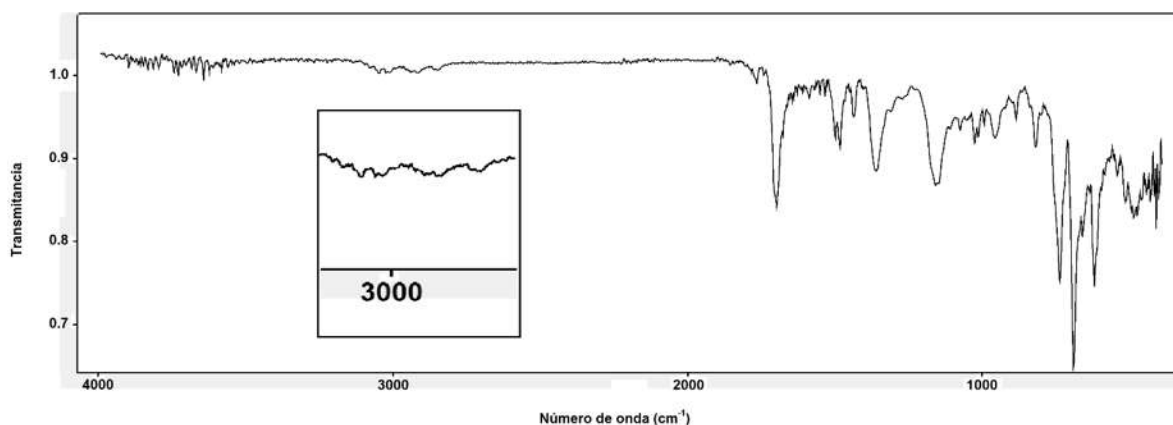


Figura 12. Espectro de FT-IR del polímero **3a**.

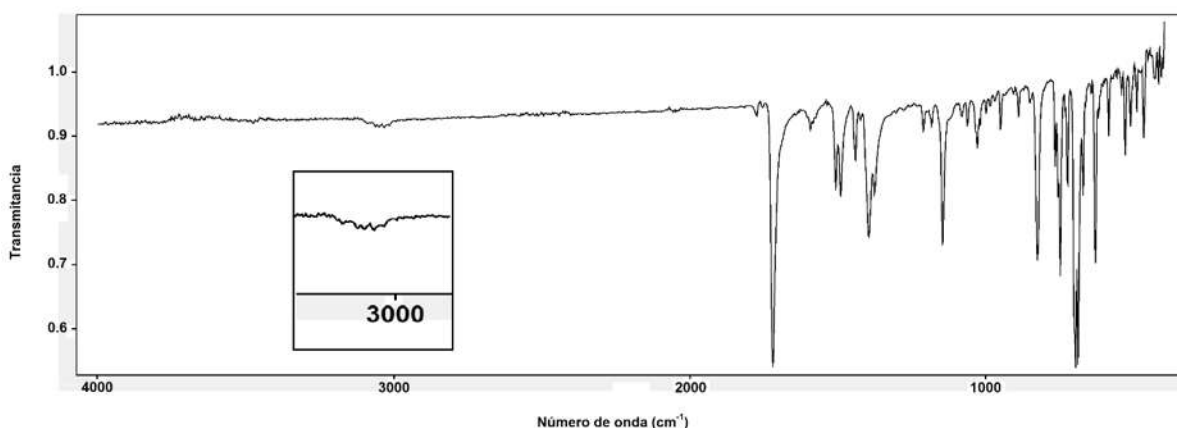


Figura 13. Espectro de FT-IR del monómero *Trytil Maleimida 1b*.

La estructura química de los nuevos monómeros y polímeros sintetizados es determinada a partir de los espectros de ^1H y ^{13}C (entre **Figuras 14** y **26**). En los espectros de ^1H -RMN las señales correspondientes a los protones del doble enlace carbono-carbono existentes en cada una de las moléculas de monómeros son observadas entre 5.7 - 6.9 ppm, los protones aromáticos se observan en la región de 7-7.5 ppm, mientras que los protones metilénicos se localizan entre 1.4 - 2.5 ppm. En el espectro de ^{13}C -RMN también pueden observarse tanto la señal del grupo carbonilo como la del doble enlace en 170 - 180 ppm y 140 - 150 ppm, respectivamente.

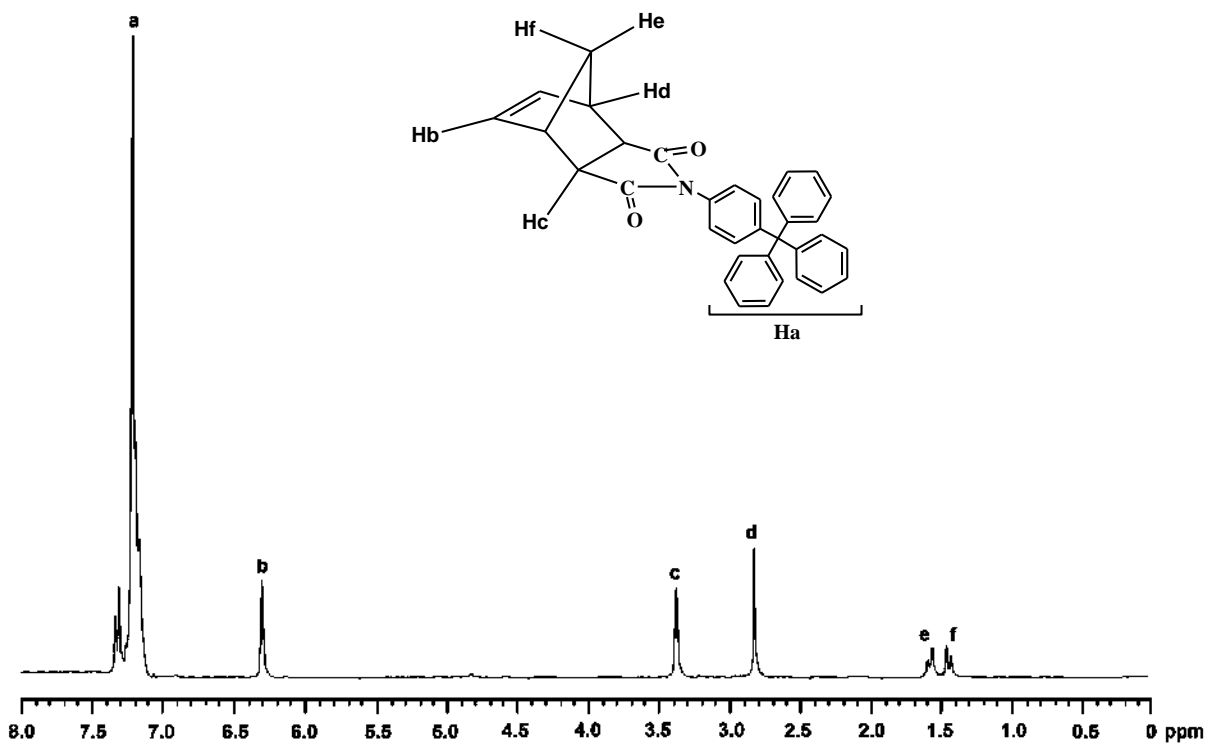


Figura 14. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ del monómero **2a**.

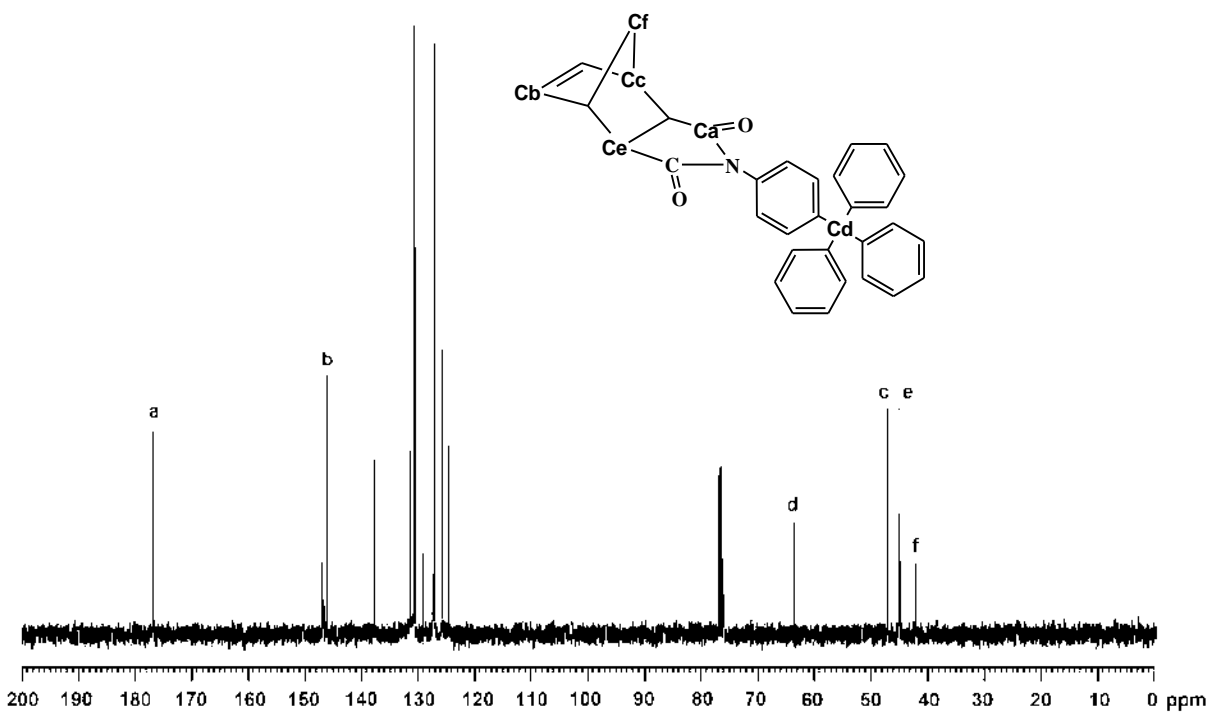


Figura 15. Espectro de $^{13}\text{C-RMN}$ del monómero **2a**.

Una vez que se llevó a cabo la reacción de síntesis anteriormente descrita en la sección 3.1 se obtuvo el monómero **2a**, el cual es de color blanco y se muestra en la **Figura 16**.



Figura 16. Fotografía del monómero **2a**.

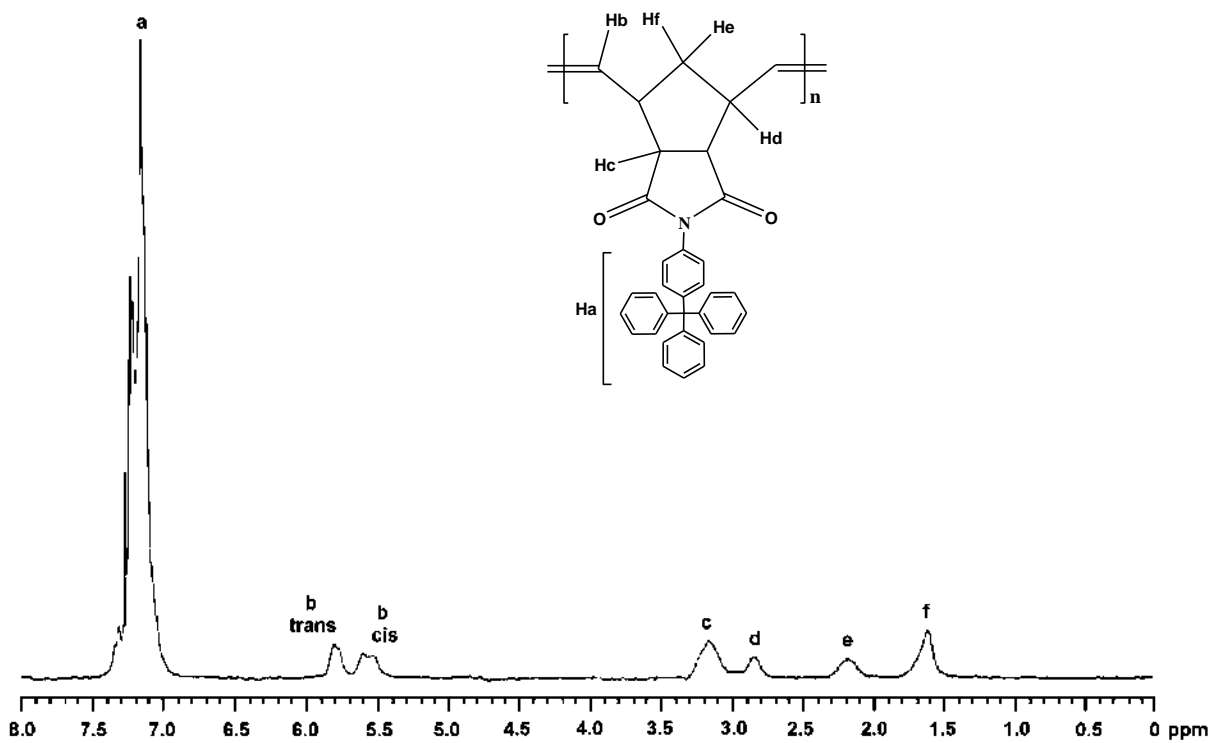


Figura 17. Espectro de ¹H-RMN del polímero **3a**.

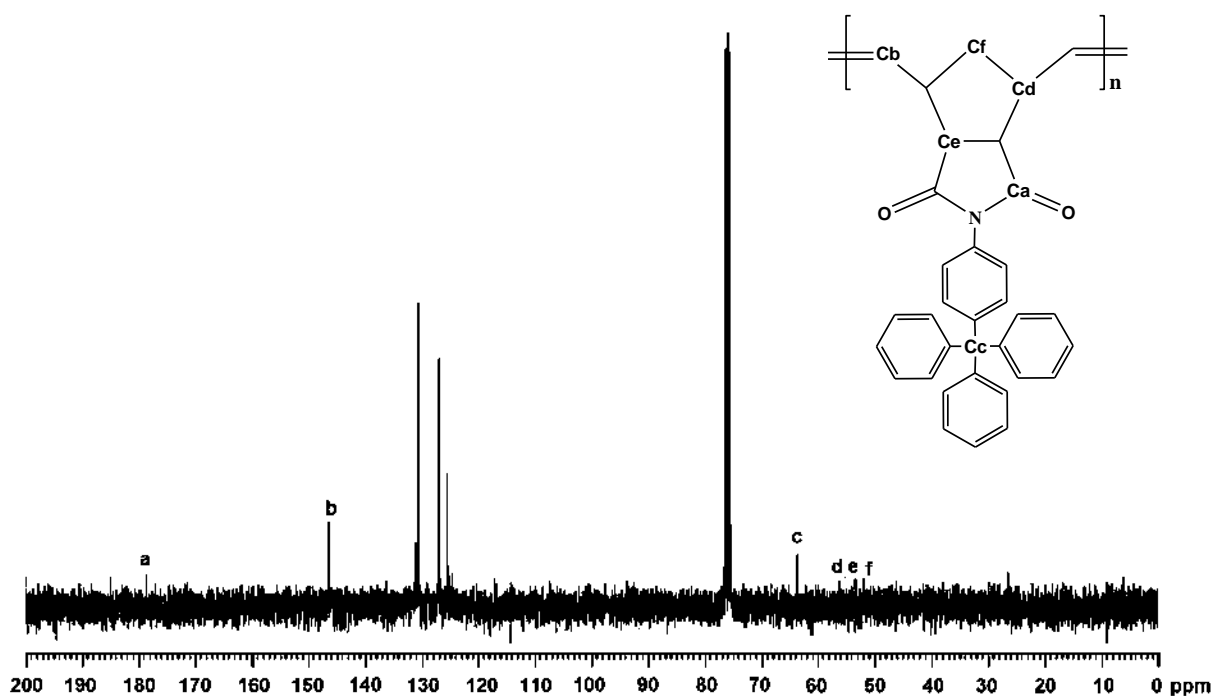


Figura 18. Espectro de ^{13}C -RMN del polímero **3a**.

A partir de la polimerización vía ROMP del monómero **2a** se obtuvo el polímero virgen **3a** el cual es de color blanco y aspecto fibroso. El polímero **3a** se muestra en la **Figura 19**, con este polímero virgen **3a** se preparó la membrana polimérica que se muestra en la **Figura 20**.



Figura 19. Fotografía del polímero virgen **3a**.



Figura 20. Fotografía de la membrana del polímero **3a**.

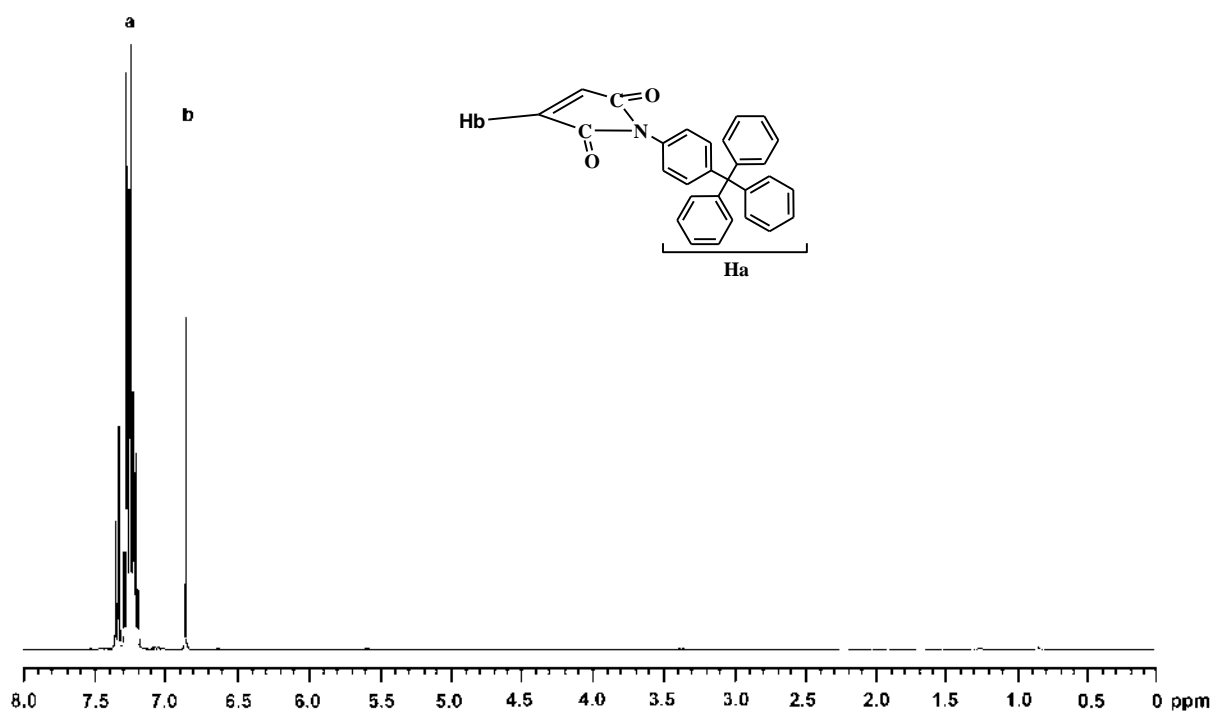


Figura 21. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ del monómero Trytil Maleimida **1b**.

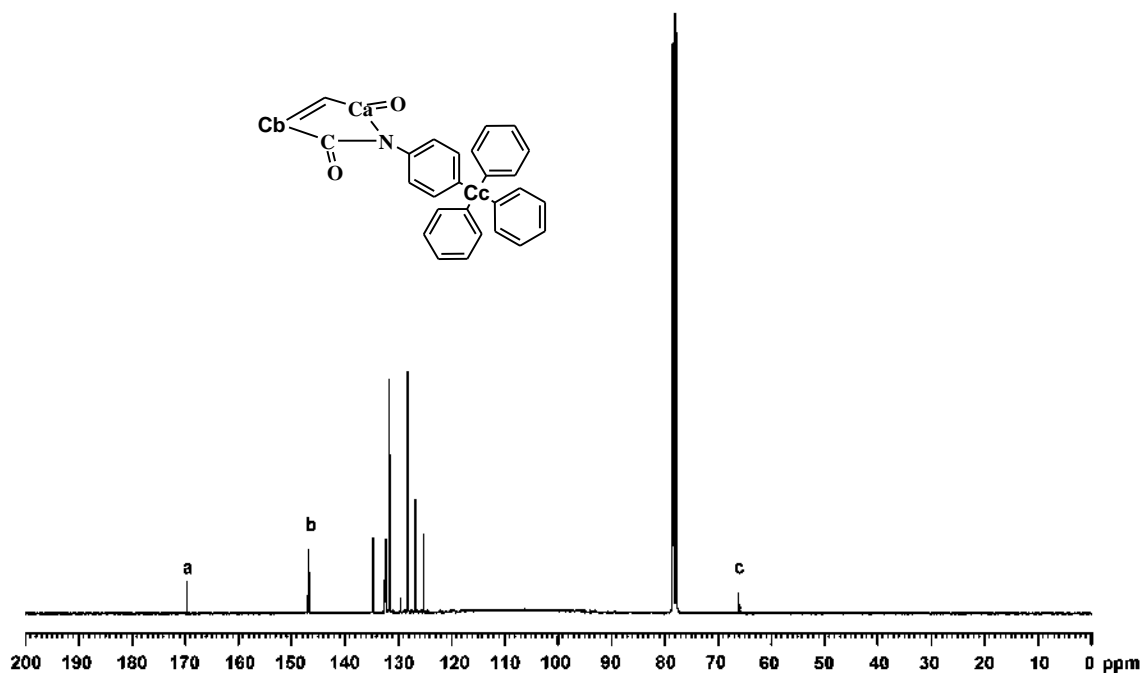


Figura 22. Espectro de ^{13}C -RMN del monómero Trytil Maleimida **1b**.

Para obtener el monómero **2b**, se lleva a cabo una reacción Diels-Alder en la que interviene el reactivo Trytil Maleimida **1b**, un compuesto de color ligeramente amarillo mostrado en la **Figura 23**. Conforme procede la reacción de Diels-Alder se observa un precipitado de color blanco que es recristalizado de hexano para dar el monómero **2b** que se observa en la **Figura 24**.



Figura 23. Fotografía de Trytilmaleimida **1b**, previo a la reacción de Diels-Alder.



Figura 24. Fotografía del monómero **2b**.

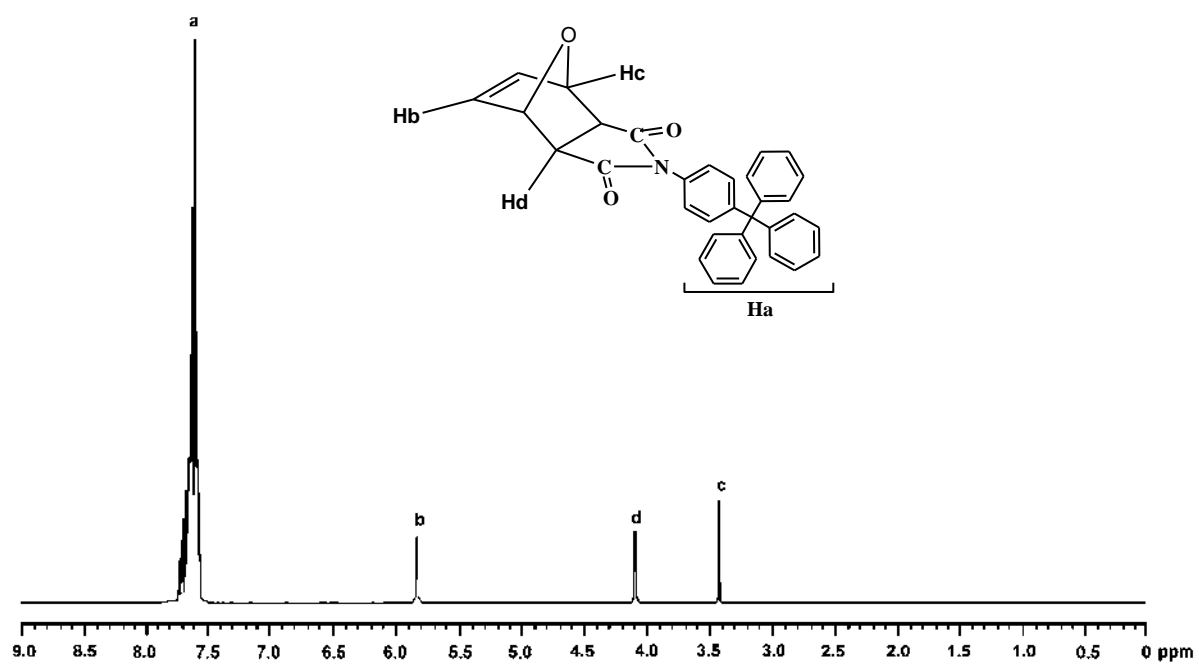


Figura 25. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ del monómero **2b**.

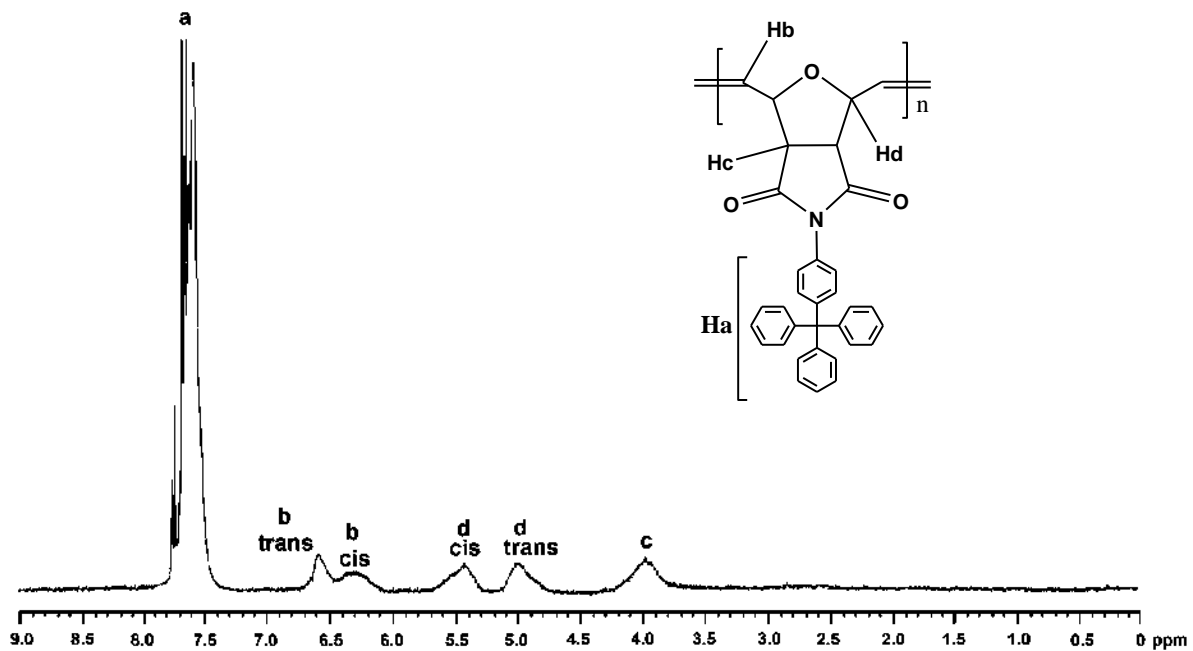


Figura 26. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ del polímero **3b**.

Una vez ocurrida la polimerización vía ROMP del monómero **2b** se obtuvo el polímero **3b** que se muestra en la **Figura 27**. Cuando el polímero en solución es precipitado en metanol se observan fibras de color blanco las cuales al ser secadas y manipuladas adquieren un aspecto granular fino. A partir de este polímero virgen **3b** se preparó la membrana polimérica que se muestra en la **Figura 28**, la cual no era resistente al tacto y generalmente se rompía durante su proceso de obtención.



Figura 27. Fotografía del polímero virgen **3b**.



Figura 28. Fotografía de la membrana del polímero **3b**.

En la **Tabla 4** se pueden observar las propiedades térmicas y mecánicas del polímero **3a**. Para propósitos de comparación también son presentados los datos del polímero poli(N-fenil-exo-endo-norbornene-5,6-dicarboximida) (PPNDI) [37].

4.1.2 Caracterización termomecánica

Tabla 4. Propiedades térmicas y mecánicas del polímero **3a**.

Polímero	T_g^1 (°C)	T_d^2 (°C)	σ^3 (MPa)	E^4 (MPa)	$d_{intercadena}^5$ (Å)
3a	268	464	26	1004	4.58
PPNDI⁶	202	415	60	1573	3.80

¹ Temperatura de transición vítrea determinada por TMA.

² Temperatura de descomposición determinada por TGA.

³ Resistencia a la tensión obtenida por ensayos mecánicos de esfuerzo-deformación.

⁴ Módulo de Young obtenido por ensayos mecánicos de esfuerzo-deformación.

⁵ Distancia de separación promedio entre cadenas poliméricas determinada por rayos X.

⁶ Datos tomados de la referencia [37].

Se realizaron ensayos mecánicos de esfuerzo-determinación bajo tensión para la película del polímero sintetizado y los resultados son presentados en la **Tabla 4**. En ella se puede observar que la resistencia a la tensión, σ , y el módulo de Young, E , del polímero **3a** es de 26 MPa y de 1004 MPa, respectivamente.

Primeramente, mediante el análisis termogravimétrico (TGA) podemos determinar la temperatura de descomposición, T_d . En el caso del polímero **3a** se observa que se trata de un polímero con una elevada estabilidad térmica debido a que su T_d es de 464 °C (**Figura 29**).

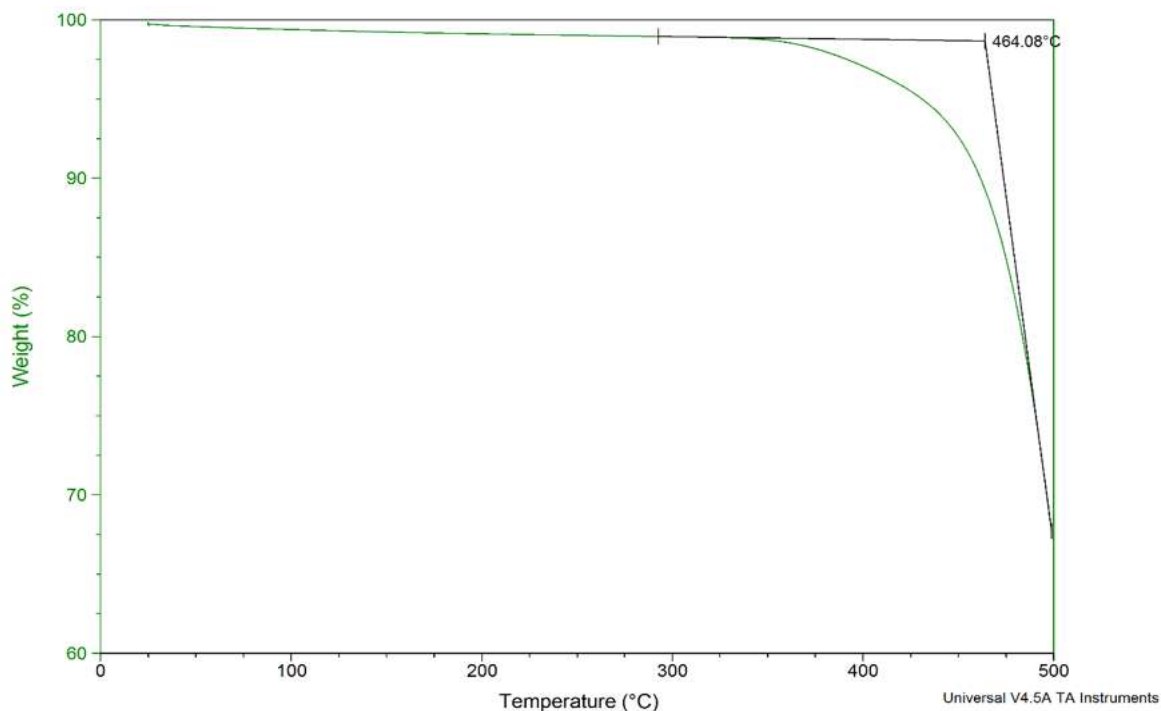


Figura 29. TGA del polímero **3a**.

Asimismo, en el análisis termomecánico (TMA) se observa que el polímero **3a** exhibe una temperatura de transición vítrea, T_g , alrededor de 268 °C lo cual lo convierte en un material adecuado para aplicaciones a altas temperaturas tales como la separación de gases con membranas poliméricas (**Figura 30**).

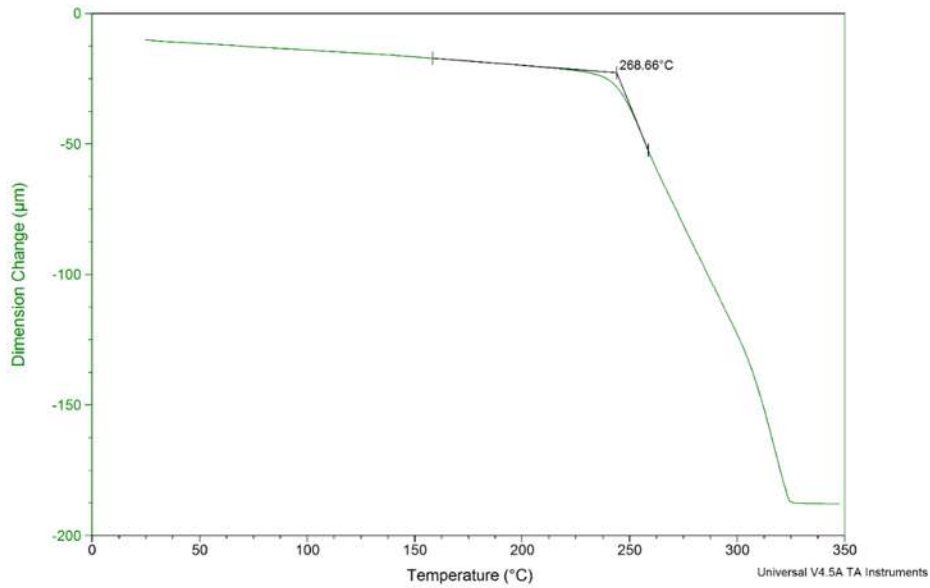


Figura 30. TMA de polímero **3a**.

4.1.3 Caracterización por Rayos X

La **Figura 31** muestra el difractograma de Rayos X del polímero **3a**. Este es un patrón de difracción típico de un material amorfo que exhibe un máximo de intensidad de 19.3° en la escala de 2θ . Utilizando la expresión de la ley de Bragg, $n\lambda=2d\text{sen}\theta$, obtenemos una distancia promedio de separación entre cadenas poliméricas, d , con valor de 4.58 \AA .

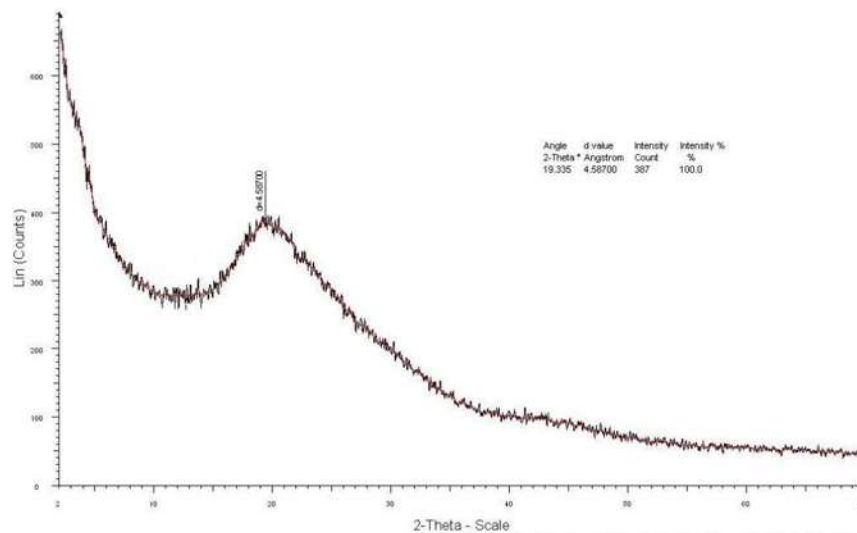


Figura 31. Patrón de difracción de Rayos X del polímero **3a**.

Los monómeros **2a** y **2b** son el resultado de un conjunto de procesos y operaciones específicos para cada monómero, dichos procedimientos fueron exitosos ya que se obtuvieron los monómeros en cantidades suficientes y con la pureza requerida para la sucesiva etapa de polimerización.

La polimerización del monómero **2a** se llevó a cabo satisfactoriamente obteniendo el polímero **3a** de manera cuantitativa, con lo cual se consiguieron preparar varias membranas para diversas caracterizaciones entre las cuales se encuentra el análisis de permeabilidad para tres gases diferentes en el Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas en la ciudad de Madrid, España.

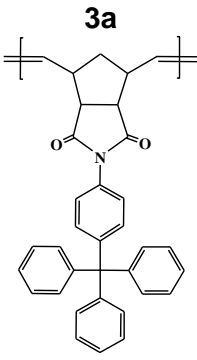
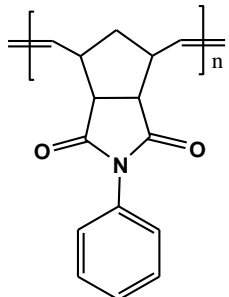
En lo referente a la polimerización del monómero **2b**, la polimerización no procedió de manera favorable y sólo se logró conseguir una cantidad de polímero **3b** apenas suficiente para la ^1H RMN, debido a ello no fue posible la elaboración de membranas poliméricas adecuadas para una caracterización completa del material. Es probable que el fenómeno que dificulta la polimerización ocurra debido a la formación de un complejo entre la cadena polimérica en crecimiento y el centro metálico del catalizador que conlleva a la formación de oligómeros cíclicos en lugar de cadenas lineales impidiendo de esta manera la obtención de un polímero con alto rendimiento. Una investigación más profunda es necesaria para clarificar esta situación.

4.1.4 Permeabilidad de gases

El método del tiempo de retardo, θ , donde θ es el tiempo invertido hasta lograr el régimen estacionario medido experimentalmente en las membranas, permite determinar el coeficiente de difusión, D , y el coeficiente de permeabilidad, P , de los gases que se permean a través de una membrana polimérica densa. El coeficiente de solubilidad, S , se obtiene a partir de los coeficientes de difusión y permeabilidad utilizando la relación $P=DS$. En la **Tabla 5** se presentan las propiedades de permeabilidad de hidrógeno, nitrógeno y oxígeno a 30°C a través de la nueva

membrana de poli(*N*-4-(trifenilmetil)fenil-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximida) (**3a**). Para propósitos de comparación de las propiedades de permeabilidad se presentan los datos del polímero poli(*N*-fenil-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximida) (PPNDI) [37].

Tabla 5. Valores de los coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad aparente de diferentes gases a 30 °C en la nueva membrana poli(*N*-4-(trifenilmetil) fenil-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximida) (**3a**) y la membrana poli(*N*-fenil-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximida) (PPNDI).

Membrana	Gas	Permeabilidad (barrer)	Difusión $\times 10^8$ (cm^2/s)	Solubilidad $\times 10^3$ (cm^3 (STP)/ (cm^3 cm Hg))	Diámetro cinético del gas ^b (Å)
<p>3a</p> 	H ₂	12.2	95.23	1.28	2.89
	N ₂	0.18	0.52	3.50	3.64
	O ₂	1.12	1.66	6.78	3.46
<p>PPNDI^a</p> 	H ₂	11.0	132	0.83	2.89
	N ₂	0.31	2.23	1.39	3.64
	O ₂	1.44	6.30	2.29	3.46

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

^a Datos tomados de la referencia [37].

^b Datos tomados de la referencia [38].

Se puede observar que los valores de los coeficientes de permeabilidad a través de la membrana **3a** disminuyen a medida que incrementa el diámetro cinético de los gases en el orden $P(\text{H}_2) > P(\text{O}_2) > P(\text{N}_2)$. En términos generales la nueva membrana polimérica **3a** presenta valores más bajos de permeabilidad, en comparación con la membrana PPNDI. Los coeficientes de difusión de los gases presentan la tendencia $D(\text{H}_2) > D(\text{O}_2) > D(\text{N}_2)$. Se puede observar que los coeficientes de difusión en la nueva membrana polimérica **3a** son menores comparados con aquellos que presenta la membrana polimérica PPNDI debido a que la fracción de volumen libre, *FFV*, en esta nueva membrana polimérica **3a** es menor (**Tabla 6**) y por lo tanto los gases disponen de un espacio menor para efectuar la difusión. Esta menor *FFV* en el polímero **3a** es atribuida a un empaquetamiento más eficiente de los anillos aromáticos que exhibe el grupo colgante trifenilmetano en el polímero **3a** en comparación con el grupo colgante fenil que exhibe el polímero PPNDI. Con respecto al coeficiente de solubilidad aparente (*S*), éste presenta la tendencia $S(\text{O}_2) > S(\text{N}_2) > S(\text{H}_2)$, el cual está directamente relacionado con la condensabilidad del gas, es decir, con la mayor interacción entre el gas y la matriz polimérica. En este sentido, el hidrógeno exhibe el coeficiente de solubilidad más bajo y, por el contrario, el oxígeno presenta el coeficiente de solubilidad más alto en ambas membranas.

Tabla 6. Valores de densidad (ρ) y fracción de volumen libre (*FFV*) de las membranas poli(*N*-4-(trifenilmetil)fenil-exo-endo-norbornene-5,6-dicarboximida) (**3a**) y poli(*N*-fenil-exo-endo-norbornene-5,6-dicarboximida) (PPNDI).

Membrana	ρ (g/cm ³)	FFV
3a	1.25	0.09
PPNDI^a	1.17	0.18

^a Datos tomados de la referencia [37].

En la **Tabla 6** se muestra la densidad del nuevo polímero **3a** determinada por el método de flotación, así como la *FFV* calculada por el método de Bondi descrito en el **Anexo 1**. Podemos observar que para la membrana polimérica **3a** los valores de difusión son menores al igual que los de la permeabilidad con respecto de la membrana de **PPNDI**,

se deduce entonces que la fracción de volumen libre tiene un gran impacto sobre la difusión al grado que este coeficiente domina el transporte de los gases en la membrana polimérica **3a**.

Finalmente, en la **Tabla 7** se presentan los coeficientes de permeoselectividad, α , a 30 °C para diferentes pares de gases. Este coeficiente se define como la relación del coeficiente de permeabilidad del gas más permeable P_A con respecto al coeficiente de permeabilidad del gas menos permeable P_B , de manera que $\alpha_{A/B}=P_A/P_B$. Se puede observar que la nueva membrana **3a** en comparación con la membrana PPNDI es mucho más eficiente para separar el hidrógeno del nitrógeno, así como el oxígeno del nitrógeno, respectivamente.

Tabla 7. Coeficientes de permeoselectividad a 30°C para diferentes pares de gases.

<i>Polímero</i>	α_{H_2/N_2}	α_{O_2/N_2}
3a	67.7	6.2
PPNDI^a	35.4	4.6

^a Datos tomados de la referencia [37].

CAPÍTULO V CONCLUSIONES

5.1 CONCLUSIONES

Fueron sintetizados satisfactoriamente los nuevos monómeros *N*-4-(trifenilmetil)fenil-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximida, **2a**, y *exo-N*-4-(trifenilmetil)fenil-7-oxanorbornene-5,6-dicarboximida, **2b** de acuerdo con las metodologías de síntesis propuestas, obteniendo rendimientos de entre 60 y 70%.

El nuevo monómero **2a** fue exitosamente polimerizado vía metátesis con apertura de anillo (ROMP) utilizando el catalizador de Grubbs de 2ª generación con base en rutenio y obteniendo el polímero **3a** con una conversión del 99%. El nuevo monómero **2b** también fue polimerizado vía ROMP utilizando el catalizador de Grubbs de 2ª generación con base rutenio obteniendo el polímero **3b** con una conversión del 5%. Esta baja conversión puede ser atribuida a un complejo formado por la cadena polimérica en crecimiento y el centro metálico del catalizador. Una investigación más profunda es necesaria para clarificar este fenómeno.

La estructura química de los nuevos monómeros y polímeros sintetizados fue confirmada satisfactoriamente mediante la espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) y la resonancia magnética nuclear (¹H-RMN y ¹³C-RMN). Los análisis termo-mecánicos realizados indican que el nuevo polímero **3a** es térmicamente muy estable ($T_g = 268^\circ\text{C}$ y $T_d = 464^\circ\text{C}$) y puede ser utilizado en procesos de separación de gases con membranas a alta temperatura.

Los experimentos de permeabilidad de gases indican que el grupo trifenilmetano le confiere una mayor selectividad a gases al polímero **3a**, como lo revela el hecho de que la selectividad del hidrógeno con respecto al nitrógeno es casi el doble del valor exhibido por la membrana polimérica PPNDI para el mismo par de gases. Lo anterior es atribuido a una mejor capacidad de empaquetamiento de los grupos aromáticos de la membrana polimérica **3a** lo que a su vez provoca una disminución de la fracción de volumen libre.

5.2 SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS

Para trabajos futuros se recomienda realizar el escalamiento de las reacciones de síntesis de monómeros y polímeros que lograron sintetizarse con éxito, así como la preparación de las membranas a nivel de planta piloto.

5.3 SUGERENCIAS PARA LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

Para el siguiente paso de la investigación se recomienda analizar cómo incidirá en las propiedades de intercambio iónico de la membrana polimérica **3a** un procedimiento de adición de grupos sulfónicos al sustituyente aromático colgante trifenilmetano. Se ha observado que los polímeros sulfonados exhiben buenas propiedades para el intercambio protónico en celdas de combustible, así como para la captura de iones de metales pesados como el Hg^{2+} y el Pb^{2+} en disoluciones acuosas.

Adicionalmente, con base en los resultados obtenidos en esta investigación, se propone también realizar un estudio más profundo relacionado con el bajo rendimiento en la reacción de polimerización vía ROMP del polímero **3b**.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1]. Seymour, R., Carraher, C., (1998). *Introducción a la Química de los Polímeros*. Barcelona. España: Editorial Reverté S.A.
- [2]. Katime, I., Katime, O., Katime, D., *Introducción a la Química de los materiales polímeros: Síntesis y caracterización*. Universidad del País Vasco. 2010.
- [3]. Ebewele, R., *Polymer science and technology*. Estados Unidos: CRC Press.
- [4]. Allinger, N., Cava, M., De Jongh, D., Johnson, C., Lebel, N., Stevens, C., (1984) *Química Orgánica*. España: Editorial Reverté S. A.
- [5]. Wade, L.G., (2004) *Química Orgánica*. Madrid: Pearson Education S.A.
- [6]. Programa Apqua. *Los plásticos en nuestra sociedad: guía del alumno*. Editorial Reverté S.A.
- [7]. Callister, W.D., (2007) *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales 2*. Barcelona, España: Editorial Reverté, S.A.
- [8]. Nevado, C., (2008) La reacción de metátesis como herramienta fundamental en la síntesis total de productos naturales complejos. *Anales de la Real Sociedad Española de Química*. 104(1). 15-22
- [9]. García, G., Herrera, K., Grillasca, I., Acosta, A., (2006). *Desarrollo del método de metátesis en síntesis orgánica*. Universidad Nacional Autónoma de México.

- [10]. Vargas, J., (2008) *Síntesis y aplicación de polímeros de nuevos derivados de norbornileno en la separación de gases (Tesis doctoral)*. Universidad Nacional Autónoma de México. México, D.F.
- [11]. Jiménez, L., (2004) *Nuevo método de síntesis de Pterocarpanos (Tesis doctoral)*. Universidad de Almería. Almería.
- [12]. Gutiérrez, S., *Degradación de hules y desechos industriales a base de hules vía metátesis usando catalizadores de nueva generación (Tesis postdoctoral)*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- [13]. Aranda I., (2015) *Síntesis y caracterización de nuevas polinorbornen dicarboximidias entrecruzadas conteniendo al grupo trifluorometil*. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. 82 pag.
- [14]. Grubbs, R., Bielawski, C.,(2006) Living ring-opening metathesis polymerization. *Progress in Polymer Science*. 32, 1-29.
- [15]. Santiago, A.A.,(2006) *Síntesis de nuevos derivados de norbornen dicarboxiimidias con grupos fluorados y su polimerización por metátesis con apertura de anillo utilizando catalizadores de rutenio (Tesis Maestría)*. Universidad Nacional Autónoma de México. 96 pag
- [16]. Mol J.C, (2004), *Industrial applications of olefin metathesis*. Journal of Molecular Catalysis A-Chemical.213, 39-45.
- [17]. Kricheldorf, H., Nuyken, O., Swift, G., *Handbook of polymer synthesis*. Nueva York: Marcel Dekker.
- [18]. Vasile, C., *Handbook of polyolefins*. Nueva York: Marcel Dekker
- [19]. Escobar, K.F., (2007). *Estudio de membranas poliolefínicas para separación de mezclas de gases (Tesis Licenciatura)*. Universidad de Chile. 54 pag.

- [20]. Bernardo, P., Drioli, E., Golemme, G., (2009) Membrane Gas Separation: A review/state of the art. *Industrial & Engineering Chemical Research*. 48(10), 4638-4663.
- [21]. Frane, A.G., Ho, W.S., Matsura, T., Li N.N., *Advanced Membrane Technology and Applications*. Wiley
- [22]. Yampol'skii, Y.P., Paul, D.R., *Polymeric gas separation membranes*. Estados Unidos: CRC Press.
- [23]. Naylor, T.deV., (1996) *Polymer Membranes-Materials, Structures and Separation Performance*. United Kingdom: Rapra Review Reports
- [24]. Baker, R.W., (2012) *Membrane Technology and Applications*, Estados Unidos: John Wiley & Sons. Ltd. Publication.
- [25]. Yampolskii, Y., Finkelshtein, E., (2017) *Membrane Materials for Gas and Vapor Separation: Synthesis and Application of Silicon-Containing Polymers*. United Kingdom: John Wiley & Sons, Inc.
- [26]. García, B., *Determinación de los coeficientes de solubilidad, difusión y permeabilidad de gases en polímeros mediante la técnica de decaimiento de la presión* (Tesis Maestría). Universidad Iberoamericana. 93 pag.
- [27]. Nath, K., (2008). *Membrane Separation Processes*. New Delhi: Prentice Hall of India
- [28]. Sanders, D.F., Smith, Z.P., Guo, R., Robenson, L.M., McGrath, J.E., Paul, D.R., Freeman, B.D., (2013). Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review. *Polymer*. 54(18),4729-4761.
- [29]. Baker R.W. (2002), *Future directions of membrane gas separation technology*. Journal of Industrial & Engineering Chemistry. 41. 1393-1411.

- [30]. Fauzi A., Chandra K., Matsuura T., *Gas separation Membranes: Polymeric and Inorganic*. Editorial Springer.
- [31]. Tekin, T., Pitwon, R., Hakansson, A., Pleros, N., *Optical Interconnects for Data Centers*. Book Aid International: India.
- [32]. Woo, H.G., Li, Hong., *Advanced Functional Materials*. Hangzhou: Springer.
- [33]. Vasile, C., (2000) *Handbook of polyolefins*. United States of America: Marcel Dekker.
- [34]. Kalpakjian, S., Schmid, S.R., (2002), *Manufactura, ingeniería y tecnología*. México: Pearson Educación.
- [35]. Giménez, E., Cabedo, L., Lagarón, J.M., (Eds.), (2008), *Nuevos Retos en Materiales Poliméricos*, Congreso de Jóvenes Investigadores en Polímeros.
- [36]. Van Krevelen, D.W., te Nijehuis, K., (2009) *Properties of Polymers, Fourth Edition: Their Correlation with Chemical Structure*. Elsevier Science.
- [37]. 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. 78-88.
- [38]. Yampolskii, Y., Pinnau, I., Freeman, B., (2006), *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*. Gran Bretaña: John Wiley & Sons Inc.

ANEXOS

Cálculo de FFV.

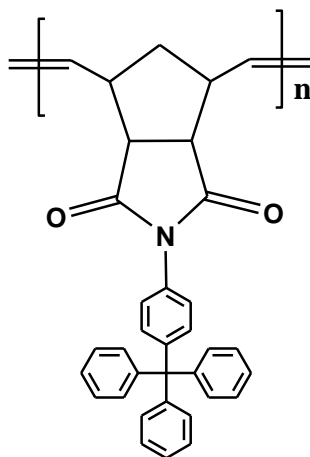
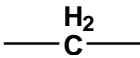
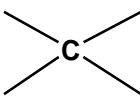



Figura 32. Estructura química del polímero **3a**.

Densidad = 1.2571 g/mol

Tabla 8. Contribuciones de grupos en cantidades molares aditivas.^a

ESTRUCTURA	M g/mol	V _w cm ³ /mol	No _i (Cantidad)
	77.10	45.84	4
	14.01	4.33	1
	28.01	11.7	2
	13.02	6.8	4
	13.02	8.47	2

	14.03	10.23	1
	12.01	3.3	1
	1.008	3.44	1

^a Datos tomados de la referencia [36].

El peso molecular de la unidad repetitiva constitucional se puede estimar de la siguiente manera:

$$PM = \sum M_i * N_{oi}$$

$$PM = 77.10 * 4 + 14.01 + 28.01 * 2 + 13.02 * 4 + 13.02 * 2 + 14.03 + 12.01 - 1.008 \\ = 481 \text{ g/mol}$$

El volumen de van der Waals se puede estimar de la siguiente forma:

$$V_W = \sum V_{Wi} N_{oi}$$

$$V_W = 45.84 * 4 + 4.33 + 11.7 * 2 + 6.8 * 4 + 8.47 * 2 + 10.23 + 3.3 - 3.44 \\ = 265.32 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

El volumen ocupado V_0 se estima de la siguiente manera:

$$V_0 = 1.3 V_W = 1.3 * 265.32 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} = 344.916 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$V_T = \frac{1}{\rho} * PM = \frac{1}{1.2571 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} * 481 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 382.626 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

$$FFV = \frac{V_T - V_0}{V_T} = \frac{382.626 - 344.916}{382.626} = 0.0985$$