



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO
EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**NUEVOS POLÍMEROS OBTENIDOS A PARTIR DE
FLUOROCETONAS Y ANILLOS AROMÁTICOS**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTORA EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. MARÍA TERESA GUZMÁN GUTIÉRREZ



TUTOR: Dr. MIKHAIL ZOLOTUKHIN AÑO: 2011



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Dr. Vladimir Basiuk Endokimenko

SECRETARIO: Dr. Eduardo Vivaldo Lima

VOCAL: Dra. Lioudmila Fomina

VOCAL: Dr. Francisco Alberto Ruiz Treviño

VOCAL: Dr. Marcos Martinez García

Sitio donde se realizó la tesis:

**INSTITUTO DE MATERIALES EN MATERIALES, UNAM
DEPARTAMENTO DE SÍNTESIS DE POLÍMEROS**

Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, C.P. 04510, Del. Coyoacán, México, D.F.



Agradecimientos

Al Dr. Mikhail Zolotukhin por todo su apoyo, guía y amistad brindada durante la realización de este proyecto.

Al CONACYT por la beca otorgada durante la realización de la tesis.

A mi comité tutelar: Dr. Vladimir Basiuk Endokimenko y Dr. Serguei Fomine por su guía y comentarios a lo largo de este proyecto.

A mi jurado: Dra. Lioudmila Fomina, Dr. Eduardo Vivaldo Lima, Dr. Alberto Ruíz Treviño y Dr. Marcos Martínez García por las observaciones hechas en la revisión del presente trabajo.

Al Q. I. Gerardo Cedillo Valverde por los análisis de RMN, al I.Q. Esteban Fregoso y Q. Miguel Ángel Canseco por las determinaciones de DSC y TGA y al M en C. Salvador López Morales por su colaboración en la realización de los estudios de GPC.

Al M. en C. Jorge Cárdenas y M. en C. Isabel Chávez del Instituto de Química por facilitar los espectros de RMN.

Al Dr. Alberto Ruiz Treviño y al M. en C. Humberto Ríos de la Universidad Iberoamericana por su ayuda en las mediciones de los coeficientes de permeabilidad de gases y densidad de los polímeros.

Al posgrado en Ciencias Químicas por brindarme el apoyo económico para la asistencia al congreso Polycondensation realizado en septiembre del 2010 en la ciudad de Kerkrade, Holanda.



Dedicatorias

Este trabajo esta dedicado a mis papas, ya que con su paciencia y comprensión me acompañaron durante todo este proceso, ademas que sin su ayuda no estaría hasta aqui, cada paso lo damos juntos y asi seguira, este triunfo es de ustedes.

A mi hermano Juan Luis ya que sin su inigualable ayuda y su infinita paciencia, ademas de su extraordinaria compañía todo este trabajo no seria el mismo, gracias por todas las experiencias y momentos vividos en este periodo.

A la familia Guzmán Rios por acompañarme durante este tiempo, por sus palabras de aliento, a mis sobrinos que con su cariño y ternura hicieron mas feliz mi trabajo, espero que todo esto sea una motivación en su formación profesional.

A Daniel por que sin ti no hubiera logrado llegar hasta aqui, por tu apoyo incondicional, por tu amor y tu compañía aun en los momentos mas difíciles, este trabajo lo logramos juntos y es un gran trabajo de equipo.

A todas las personas que con su amistad y sus palabras de aliento diarias ayudaron a seguir adelante, a los que me motivaron día a día: Penélope, Mara, Ribia, Mary, Alfredo y Victor.



Artículos publicados

Guzmán-Gutiérrez M. T., Zolotukhin M. G., Fritsch D., Ruiz-Treviño F. A., Cedillo G., Fregoso-Israel E., Ortiz-Estrada C., Chavez J., Kudla C., **Synthesis and gas transport properties of new aromatic 3F polymers**, J. of Membram Sci., Vol. 323, pp 379-385, (2008).

Velasco V. M., Zolotukhin M. G., **Guzmán-Gutiérrez M. T.**, López-Morales S., Fomine S., Carreón-Castro M. P., Salmón M. and Scherf U., **Novel aromatic polymers with pentafluorophenyl pendent groups**, Macromolecules, Vol. 41, pp 8504-8512, (2008).

Guzmán-Gutiérrez M.T., Romero-Nieto D., Zolotukhin M. G., Gutiérrez-Hernández M. C., López-Morales S., Fomine S., Kricheldorf H. and Wilks E. S., **A dramatic enhancement of superacid-catalyzed polyhydroxyalkylation reactions**, Macromolecules, Vol. 44, pp 194-202.



Resumen

La creciente demanda de tecnología moderna y producción de los materiales, así como la economía y restricciones ambientales hacen de la investigación en el área de la química de polímeros una parte esencial y necesaria de nuestra vida. Estos aspectos se relacionan en gran medida con el problema de desarrollo de métodos de síntesis simples, versátiles, eficaces y baratos para polímeros funcionales y de alto procesamiento.

La reacción de condensación de anillos aromáticos con cetonas catalizada por ácidos, también llamada hidroxialquilación, es ampliamente usada en síntesis orgánica y tiene aplicaciones importantes a nivel industrial.

En el presente proyecto se desarrolló la metodología científica para lograr la síntesis regioselectiva de polímeros a partir de flurocetonas e hidrocarburos aromáticos. La ruta de reacción consiste en la condensación catalizada por superácidos de éstos con anillos aromáticos desactivados.

Todos los polímeros sintetizados son solubles en disolventes orgánicos típicos y tienen la capacidad de formar películas flexibles y resistentes, una característica esencial para ser considerados como candidatos para ser utilizados como membranas para separar gases de importancia industrial. Se encontró que sus Tg van desde 122 °C hasta por arriba de 400 °C, mientras que sus temperaturas de descomposición van desde 259 °C hasta 529 °C. Además, por primera vez se obtuvo un polímero con ultra alto peso molecular (Ultra High Molecular Weight Polymer) en la policondensación de la trifluoroacetona (1) con bifenilo (a) ($M_w=1.072 \times 10^6$; $M_n=0.613 \times 10^6$).

Se descubrió un gran efecto no estequiométrico en reacciones de policondensación. Las reacciones con exceso de compuestos carbonilo dan como resultado polímeros con muy alto peso molecular en corto tiempo.

Por último, se midieron los coeficientes de permeabilidad, para al menos 16 polímeros, de los gases He, H₂, O₂, N₂, CH₄ y CO₂, encontrándose que sus membranas tienen propiedades muy prometedoras como un medio de separación o purificación de gases, ya que la combinación de permeabilidad y selectividad para los pares de gases H₂/CH₄, O₂/N₂ y CO₂/CH₄ están en el mismo orden de magnitud que aquellas combinaciones que presentan las membranas comerciales como polisulfona (PSF) o policarbonato (PC).



Abstract

The growing demand of modern technology and materials production, the economy and environmental restrictions do to the researching in the chemistry of polymers an essential and necessary part of our lives. Largely it relates with the problem of development of methods of simple synthesis, versatile, effective and cheap for functional polymers and high processing.

The condensation reaction of the aromatic rings with ketones catalized by acids, also called hidroxyalquilation, is widely used in organic synthesis and has important applications to industrial level.

In this project was developed the scientific methodology to get the regioselective synthesis of polymers from fluoroketones and aromatic hydrocarbons. The reaction route is the catalyzed condensation by superacids of the fluoroketones with deactivated aromatic rings.

The whole synthesized polymers are soluble in typical organic solvents and have the capacity of create flexible and strength films. It found that the T_g could vary from 122°C to above 400°C and the decomposition temperature from 259°C to 529°C. Also the fist time was obtained a polymer with ultra high molecular weight in the polycondesation of the trifluoroketone (**1**) with biphenil (**a**) ($M_w=1.072 \times 10^6$; $M_n=0.613 \times 10^6$).

It was discovered a big non-estequiometric effect in reactions of polycondensation. The reactions with excess of carbonyl composites results polymers with very high molecular weight in a short period of time.

Finally, it were measured coefficients of permeability, for at least 16 polymers, from the gases He, H₂, O₂, N₂, CH₄ and CO₂, finding that its membranes have properties very promising as a separation way of purification of gases, as the combination of permeability and selectivity for gas pairs H₂/CH₄, O₂/N₂ y CO₂/CH₄ are in the same order of magnitude that the combinations that present the commercial membranes like the polysulfone (PSF) or polycarbonate (PC).



ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	ix
ABSTRACT	xi
TABLA DE CONTENIDO	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xviii
ÍNDICE DE TABLAS	xix
1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 Actualidad de los polímeros	1
1.2 Fluoropolímeros	2
1.2.1 Síntesis de monómeros	5
1.2.2 Síntesis de Polímeros	8
1.3 Reacción de Hidroxialquilación Superelectrofilica	12
1.4 Aplicaciones de los polímeros	15
1.4.1 Propiedades de transporte de gases	16
1.5 Objetivos	16
1.5.1 Objetivo General	16
1.5.2 Objetivos Particulares	16
2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	18
2.1 Purificación de Monómeros	18
2.1.1 Síntesis de 1,1,1-trifluoroacetona con bifenilo (1a)	20
2.1.2 Síntesis de 1,1,1-trifluoroacetona con 4,4 - difenoxibenzofe- nona (1f)	21
2.1.3 Síntesis de trifluorobutanona con bifenilo (3a)	23
2.1.4 Síntesis de 3-Br-trifluoroacetona con bifenilo (4a)	23
2.1.5 Síntesis de 2,2,2-trifluoroacetofenona con bifenilo (5a)	23
2.1.6 Síntesis de octafluoroacetofenona con terfenilo (8b)	24
2.2 Técnicas de caracterización de polímeros	24
2.2.1 Pruebas de solubilidad de polímeros	24

2.2.2	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H , ^{13}C y ^{19}F (NMR)	24
2.2.3	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)	25
2.2.4	Determinación de viscosidad	25
2.2.5	Determinación de Pesos Moleculares	26
2.2.6	Formación de membranas	26
2.2.7	Difracción de Rayos X	27
2.2.8	Determinación de Densidad	27
2.2.9	Medidas de Fracción de Volumen Libre (FFV)	28
2.3	Análisis Térmico	29
2.3.1	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	29
2.3.2	Análisis Termogravimétrico (TGA)	29
2.4	Evaluación de aplicaciones de los polímeros	29
2.4.1	Separación de Gases	29
2.4.2	Estudio de las propiedades mecánicas	30
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
3.1	Síntesis y caracterización de polímeros	31
3.1.1	Policondensación de polímeros basados en trifluoroacetona con diferentes compuestos aromáticos	31
3.1.1.1	Efecto de la concentración de catalizador en el peso molecular	32
3.1.1.2	Caracterización de polímeros de trifluoroacetona con bifenilo	33
3.1.2	Policondensación de polímeros basados en trifluoroacetona con 4,4-difenoxibenzofenona	37
3.1.2.1	Efecto del tipo de disolvente en el medio de reacción	38
3.1.2.2	Efecto de la relación molar inicial de los monómeros	39
3.1.3	Policondensación de polímeros basados en trifluorobutanona con diferentes compuestos aromáticos	46
3.1.3.1	Caracterización de polímeros de trifluorobutanona con bifenilo	47
3.1.4	Policondensación de polímeros basados en 3-Br-trifluoroacetona con diferentes compuestos aromáticos	49
3.1.4.1	Caracterización de polímeros de 3-Br-trifluoroacetona con bifenilo	50
3.1.5	Policondensación de polímeros basados en trifluoroacetofenona con diferentes compuestos aromáticos	52
3.1.5.1	Efecto de la relación molar de los monómeros	53

ÍNDICE GENERAL

3.1.5.2	Caracterización de polímeros de trifluoroacetofenona con bifenilo	53
3.1.6	Policondensación de polímeros derivados de trifluoroacetofenona con diferentes compuestos aromáticos	56
3.1.6.1	Reacciones no estequiométricas de octafluoroacetofenona	57
3.1.6.2	Caracterización de polímeros derivados de la trifluoroacetofenona con diferentes compuestos aromáticos	57
3.2	Modificación química de polímeros	60
3.2.1	Modificación química de polímeros in-situ	61
3.2.2	Modificación química de polímeros post funcionalización	62
3.2.2.1	Caracterización de polímeros de modificación química vía post-funcionalización	63
3.3	Propiedades de los polímeros	64
3.3.1	Solubilidad	64
3.3.2	Pesos Moleculares	66
3.3.3	Propiedades físicas de los polímeros	67
3.3.4	Análisis Térmico	70
3.3.5	Propiedades Mecánicas	71
3.4	Aplicaciones de los polímeros	72
3.4.1	Propiedades de separación de gases	72
4	CONCLUSIONES	77
	REFERENCIAS	79
A	Metodos de Purificación	84
A.1	Metodología para la síntesis de Polímeros	87
B	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear	88
C	Análisis de Infrarrojo por trasformada de Fourier	93
D	Estudio de la difracción de rayos X	103
E	Propiedades Térmicas	111
F	PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE GASES	127
G	PUBLICACIONES	128

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1	Polímeros fluorados comercialmente disponibles	3
1.2	Polímeros perfluorados comerciales	4
1.3	Polímeros parcialmente fluorados.	4
1.4	Polifluorosilano	5
1.5	Reacción de Balz-Schiemann para obtener fluorobenceno.	6
1.6	1,2,4,5-Tetraflurobenceno.	6
1.7	Fluorobencenos: (a) hexafluorobenceno, (b) octafluorotolueno.	7
1.8	Síntesis para la obtención de los perfluoroaquilos.	7
1.9	Esquema de trifluorometilación.	8
1.10	Acoplamiento de Ullmann para la obtención del decafluorobifenilo.	8
1.11	Acoplamiento electroreductivo.	8
1.12	Diaminas aromáticas con sustituyentes de flúor en anillos bencénicos.	9
1.13	(a)Poliimida fluorada 6FDA y (b) poliimida alifática.	10
1.14	Síntesis del poliéter fluorado	10
1.15	Poliéter sulfona aromática	11
1.16	Esquema de síntesis para poliéter cetonas.	11
1.17	Reacción de hidroxialquilación	13
1.18	Reacción de hidroxialquilación de la trifluoroacetofenona con bifenilo.	13
1.19	Compuestos carbonílicos:	14
1.20	Compuestos aromáticos: (a) Bifenilo, (b) Bifenil éter, (c) Terfenilo, (d) Fluoreno, (e) Xantano, (f) Difenoxibenzonona, (g) 1,3- Fenilenobis(4-fenoxifenil)metanona y (h) 1,4- Fenilenobis(4-fenoxifenil)metanona.	15
2.1	Viscosímetro tipo Ubbelohde	25
2.2	Diagrama de Columna de densidad Variable	28
3.1	Esquema de síntesis del polímero 1a	31
3.2	Espectro de RMN de ^1H del polímero 1a en CDCl_3	33
3.3	Espectro de RMN de ^{13}C del polímero 1a en CDCl_3	34
3.4	Espectro de RMN de ^{19}F del polímero 1a en CDCl_3	34
3.5	Espectro de FT-IR para el polímero 1a	35
3.6	Esquema de síntesis del polímero 1f	38
3.7	Relación entre la cantidad molar del monómero con respecto a la viscosidad inherente de los polímeros	40

ÍNDICE DE FIGURAS

3.8	Espectro de RMN de ^1H del polímero 1f en CDCl_3	41
3.9	Espectro de RMN de ^{13}C del polímero 1f en CDCl_3	41
3.10	Espectro de RMN de ^{19}F del polímero 1f en CDCl_3	41
3.11	Reacciones simultaneas de formación de cadenas lineales y cíclicas	43
3.12	Espectro de MALDI-TOF para polímeros con relación equimolar .	43
3.13	Espectro de MALDI-TOF para polímeros con relación molar no estequiométrica	44
3.14	Unidades repetitivas para macrociclos (<i>M</i>) y polímeros lineales (<i>L</i>)	44
3.15	Mecanismo de reacción propuesto	45
3.16	Esquema de síntesis del polímero 3a	46
3.17	Espectro de RMN de ^1H del polímero 3a en CDCl_3	47
3.18	Espectro de RMN de ^{13}C del polímero 3a en CDCl_3	47
3.19	Espectro de RMN de ^{19}F del polímero 3a en CDCl_3	48
3.20	Espectro de FT-IR para el polímero 3a	48
3.21	Esquema de síntesis del polímero 4a	49
3.22	Espectro de RMN de ^1H del polímero 4a en CDCl_3	50
3.23	Espectro de RMN de ^{13}C del polímero 4a en CDCl_3	50
3.24	Espectro de RMN de ^{19}F del polímero 4a en CDCl_3	51
3.25	Espectro de FT-IR para el polímero 4a	51
3.26	Esquema de síntesis del polímero 5a	52
3.27	Espectro de RMN de ^1H del polímero 5a en CDCl_3	54
3.28	Espectro de RMN de ^{13}C del polímero 5a en CDCl_3	54
3.29	Espectro de RMN de ^{19}F del polímero 5a en CDCl_3	55
3.30	Espectro de FT-IR para el polímero 4a	55
3.31	Esquema de síntesis de la octafluoroacetofenona con terfenilo 8c .	57
3.32	Espectro de RMN de ^1H del polímero 8c en CDCl_3	58
3.33	Espectro de RMN de ^{13}C del polímero 8c en CDCl_3	58
3.34	Espectro de RMN de ^{19}F del polímero 8c en CDCl_3	59
3.35	Espectro de FT-IR para el polímero 8c	59
3.36	Esquema de la modificación química in-situ de la trifluoroacetofenona	61
3.37	Esquema de la modificación química post-funcionalización del pentafluorobenzaldehído	62
3.38	Espectro de RMN de ^1H del polímero base en comparación con modificados en solución de CDCl_3	63
3.39	Espectro de FT-IR para los polímeros modificados	64
3.40	Difractograma del polímero 1a	68
3.41	Difractograma del polímero 6a	69
3.42	Gráfica de esfuerzo-deformación del polímero 1a	72
A.1	Esquema de filtración	84
A.2	Destilación a presión normal	85
A.3	Destilación a presión ambiente con atmósfera inerte	86
A.4	Dispositivo de Reacción	87

ÍNDICE DE TABLAS

2.1	Fluorocetonas comerciales	19
2.2	Compuestos Aromáticos	19
2.3	Catalizadores y Disolventes	20
2.4	Condiciones de reacción de la 1,1,1-trifluoroacetona con compuestos aromáticos	21
2.5	Disolventes Orgánicos	22
2.6	Relación molar para el estudio estequiométrico	23
3.1	Influencia de la relación molar de catalizador con respecto a la concentración inicial molar de monómero	32
3.2	Polímeros obtenidos a partir de trifluoroacetona con diferentes compuestos aromáticos	36
3.3	Condiciones iniciales de reacción de policondensación y propiedades de hexafluoroacetona con bifenilo y <i>p</i> -terfenilo	37
3.4	Efecto del uso diferentes disolventes en el medio de reacción en el peso molecular del polímero	38
3.5	Efecto de la relación de alimentación en la policondensación de trifluoroacetona con 4,4'-difenoxibenzofenona	42
3.6	Polímeros obtenidos a partir de trifluoroacetona con diferentes compuestos aromáticos	49
3.7	Polímeros obtenidos a partir de 3-Br-trifluoroacetona con diferentes compuestos aromáticos	52
3.8	Efecto no estequiométrico en polímeros basados en trifluoroacetofenona	53
3.9	Polímeros obtenidos a partir de trifluoroacetofenona con diferentes compuestos aromáticos	56
3.10	Reacciones octafluoroacetofenona con terfenilo	57
3.11	Polímeros obtenidos a partir de derivados de trifluoroacetofenona con diferentes compuestos aromáticos	60
3.12	Solubilidad cualitativa de los polímeros a partir de trifluoroacetona y sus derivados con diferentes compuestos aromáticos en diferentes disolventes	65

ÍNDICE DE TABLAS

3.13 Solubilidad cualitativa de los polímeros a partir de trifluoroacetofenona y sus derivados con diferentes compuestos aromáticos en diferentes disolventes	66
3.14 Pesos moleculares de los polímeros basados en trifluoroacetona y sus derivados	66
3.15 Pesos moleculares de los polímeros basados en trifluoroacetofenona y sus derivados	67
3.16 Propiedades físicas de ρ , FFV y d para los polímeros basados en trifluoroacetona	68
3.17 Propiedades físicas de ρ , FFV y d para los polímeros basados en trifluoroacetofenona y sus derivados	69
3.18 Análisis térmico para los polímeros basados en trifluoroacetona y sus derivados	70
3.19 Análisis térmico para los polímeros basados en trifluoroacetofenona y sus derivados	71
3.20 Coeficientes de permeabilidad de gases medidos a 35 °C y 2 atm de presión, para los polímeros basados en trifluoroacetofenona y sus derivados, y factores de separación ideales	73
3.21 Coeficientes de difusividad y coeficientes de solubilidad para membranas poliméricas basadas en trifluoroacetofenona y sus derivados	75

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Actualidad de los polímeros

Los polímeros son moléculas muy grandes que contienen cientos o miles de átomos. Los polímeros se han utilizado desde la prehistoria y se han sintetizado desde el siglo pasado. Los polímeros naturales son fundamentales en todos los procesos de la vida. Nuestra sociedad tecnológica es por completo dependientes de los polímeros sintéticos [1].

Los polímeros son moléculas constituidas mediante la unión de un gran número de moléculas pequeñas llamadas monómeros. Estos se distinguen por tener un peso molecular grande, que abarca desde miles hasta millones de gramos y por estar formados por muchas unidades que se repiten. La palabra polímero se deriva del griego polí (muchas) y meros (partes), también se utiliza el termino de macromoléculas. Las reacciones mediante las cuales se producen se denominan reacciones de polimerización [2].

Los polímeros o macromoléculas se manifiestan en casi todos los aspectos de nuestra vida diaria. La continua demanda de materiales poliméricos con una combinación única de propiedades ha llevado a un esfuerzo y un crecimiento en la investigación. Cada propiedad desarrollada para cada material abre las puertas para nuevas aplicaciones, tecnologías e innovaciones que pueden incrementar la eficiencia y calidad de vida del usuario final [3].

En las últimas décadas el uso de nuevos materiales ha evolucionado de acuerdo con las nuevas aplicaciones que se les da, así como en la reducción de problemas ambientales como es el daño causado por la producción industrial de polímeros, desechos que generan y en la reducción de costos. Todo esto originó que se busquen nuevas rutas de síntesis, así como desarrollar la mejora en sus propiedades, de acuerdo con la modificación de su estructura.

Esta continua demanda de nuevos materiales poliméricos con una única combinación de propiedades ha llevado a la investigación en el estudio de la in-

corporación y/o modificación de la estructura del material. Este avance nos ha llevado al estudio de los fluoropolímeros, en los cuales se tienen incorporaciones del átomo de flúor (F) o la incorporación de grupos $-\text{CF}_3$ en la cadena principal y estos presentan propiedades químicas y físicas únicas, además de un alto desempeño que no se observa en otros polímeros orgánicos[2, 4-5].

1.2 Fluoropolímeros

Los fluoropolímeros se definen como polímeros que consiste de uniones de carbono (C) y flúor (F), algunas veces éstos son referidos como perfluoropolímeros, los cuales se distinguen por su contenido de flúor con los que son parcialmente fluorados. En los últimos 25 años se ha tenido la introducción de nuevos fluoropolímeros, los cuales han ampliado considerablemente sus propiedades y con ello tener mayores alcances en sus aplicaciones [6].

La incorporación de átomos de flúor en polímeros orgánicos les proporciona alta estabilidad térmica, alta estabilidad química, bajo coeficiente de fricción, baja adhesión, repelentes al agua y aceite, incrementa la solubilidad, les confiere bajo índice de refracción, considerable aislante eléctrico así como propiedades criogénicas [7-9]. Todo esto debido a la excelente combinación de sus propiedades químicas, físicas y mecánicas, las cuales permiten que los fluoropolímeros puedan usarse en diferentes campos de aplicación, tales como materiales aeroespaciales, electrónica, materiales ópticos y en los últimos 10 años se han encontrado propiedades únicas empleándolos como membranas para separación de gases [10], materiales biocompatibles y piezoeléctricos. La aplicación de los fluoropolímeros siempre explora una o mas de sus propiedades que los distingue de otros polímeros [11,12].

Desde una perspectiva histórica, los fluoropolímeros comenzaron a desarrollarse para ser empleados en la milicia. Un ejemplo es el Politetrafluoroetileno (PTFE), creado por Du Pont en 1943, el cual fue usado para la separación de isótopos de uranio para la construcción de la primera bomba atómica. Otro fluoropolímero con propiedades muy prometedoras fue el polifluoropropeno empleado por la milicia alemana en la industria aeroespacial. Además de aplicarlos en alta tecnología militar, a los fluoropolímeros los vemos a diario en nuestras vidas en numerosas y diversas maneras. Uno ejemplo de esto son los materiales para ropa deportiva hechos de fibras de PTFE o algunos polímeros fluorados de ésteres acrílicos empleados como recubrimientos repelentes al agua y aceite. Otro tipo son los fluoroelastómeros, los cuales se usan como tuberías y recubrimientos en sistemas de combustión para automóviles debido a que tienen resistencia al metanol y baja permeabilidad [13].

Otra aplicación de los polímeros fluorados que hoy en día se esta expandi-

endo rápidamente en el mercado, es para la fabricación de cables aislantes, los cuales son usados para la transmisión de datos de alta velocidad como es el internet y las comunicaciones ópticas, así como lubricante para discos duros y relojes como el Rolex, debido a que es un mecanismo muy delicado. En el área de la construcción también son ampliamente usados como recubrimientos en edificios ya que proveen una larga durabilidad como aislantes térmicos, debido a que éstos no presentan resquebrajamiento después de 25 años de exposición. Además, por su baja energía de superficie, no permiten la adherencia de polvo y son resistentes al manchado, dando una ventaja como el auto limpiado con simple agua de lluvia. Otra aplicación en esta área es como recubrimiento con PTFE para membranas de tejido de fibra de vidrio empleada en aeropuertos, estadios y otras estructuras. Este tejido arquitectónico es apoyado por cables o la presión de aire y ésto da formas a estructuras innovadoras también conocidas como cubiertas ligeras, en éstas ofrece excelente resistencia a la intemperie, como es la exposición de luz UV, rayos solares, además de ser seguros por su resistencia a la flama y resistentes al agua y aceite los que les permite ser autolimpiables [14].

La familia de los fluoropolímeros continúa en desarrollo desde la relación de estructura-propiedad teniendo como reto mejorar su procesabilidad, desempeño y costo de producción.

En la actualidad existen 2 familias de fluoropolímeros. La primer familia se caracteriza por las ruta de síntesis y éstas puede ser mediante radicales libres y apertura de anillo; dentro de esta clase se encuentran los fluoroelastómeros orgánicos o también llamados fluorocarbono elastómeros. Éstos son mas comunes y se caracterizan por tener enlaces carbono-carbono en la cadena principal. Dentro de estos polímeros también existe una clasificación de acuerdo al tipo de monómero usado y estos son los basados en fluoruro de vinilidieno (VF_2) y los basados en tetrafluoretileno (TFE) [15]. El desarrollo de cada uno de estos polímeros es totalmente diferente. Dentro de éstos se encuentran polímeros ramificados como el copolímero etileno-propileno fluorado (FEP), el cual puede ser derivado del PTFE. Las unidades repetitivas se muestran en la fig. 1.1 [16]:

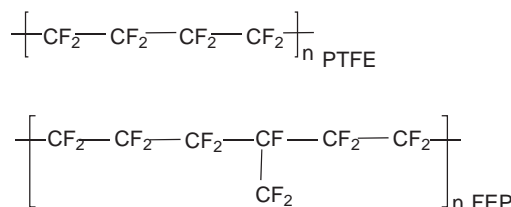


Fig. 1.1: Polímeros fluorados comercialmente disponibles

También dentro de esta clasificación se encuentran otros polímeros comer-

ciales que contienen oxígeno (O) y cloro (Cl) en la estructura del polímero; a éstos se les da el nombre de polímeros perfluoroalcoxi (PFA) y policlorotrifluoroetileno (PCTFE) [17]. Sus estructuras, respectivamente, se muestran en la fig. 1.2.

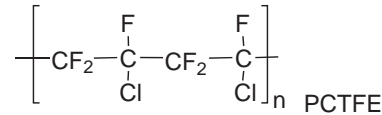
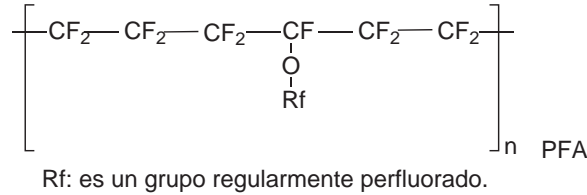


Fig. 1.2: Polímeros perfluorados comerciales

Donde: R_f, es un grupo regularmente perfluorado (consiste en carbono y flúor)

Estos polímeros también se conocen como perfluoropolímeros debido a que están completamente sustituidos con átomos de flúor. Pero existe otra clase de polímeros parcialmente fluorados; en estas macromoléculas se encuentran moléculas de H y F sustituidas en la cadena principal. Un ejemplo de ellos incluye al fluoruro de polivinilo, fluoruro de polivilidieno y los copolímeros etileno - tetrafluoroetileno y etileno - cloro trifluoro etileno. Las unidades repetitivas se presentan a continuación en la fig. 1.3 [18].

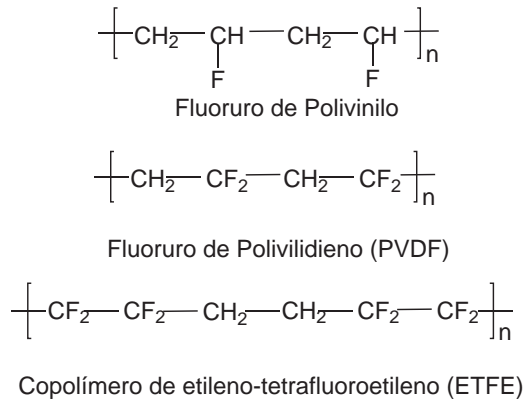


Fig. 1.3: Polímeros parcialmente fluorados.

Existen diferencias entre los fluoropolímeros parcialmente fluorados y los perfluoropolímeros en cuanto a sus propiedades y su procesabilidad. Los perfluo-

ropolímeros son térmicamente más estables pero físicamente menos resistentes.

La segunda familia de fluoropolímeros es aquella en que el tipo de reacción es por policondensación. A partir de este tipo de reacciones se pueden obtener fluoropolímeros alifáticos, fluoropolímeros alifático-aromáticos y fluoropolímeros aromáticos [19], donde estos últimos son el tema de investigación del presente trabajo, debido a que han presentado propiedades remarcables y únicas.

A continuación se presenta un estudio general de algunas estructuras básicas de fluoropolímeros aromáticos que ya se encuentran desarrollados y comercialmente disponibles. Por ejemplo, las poliimididas, que son polímeros de alta estabilidad térmica. Otra clase de polímeros son los fluoroelastómeros, que están diseñados para aplicarse en ambientes hostiles, ya que se caracterizan por su alta estabilidad térmica y su alta resistencia al contacto con sustancias químicas agresivas; estos mismos materiales están clasificados en fluoroelastómeros orgánicos e inorgánicos [20]. Los fluoroelastómeros inorgánicos pueden ser fluorosiliconas, fluorofosfacenos y fluoroacrilatos, los cuales se caracterizan por tener elementos inorgánicos en la unidad repetitiva, así como grupos colgantes con átomos o moléculas de flúor [21]. Un ejemplo se observa en la fig. 1.4 [16].

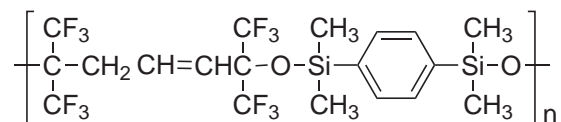


Fig. 1.4: Polifluorosilano

Las propiedades más importantes de esta clase de polímeros son la retención de sus propiedades mecánicas a altas temperaturas, y una excepcionalmente baja temperatura de flexión [16, 22-27].

La gran desventaja de los fluoropolímeros es la disponibilidad de los monómeros ya que no son fáciles de sintetizar además de ser muy costosos. A continuación se presentan una descripción de los monómeros.

1.2.1 Síntesis de monómeros

Los monómeros empleados para la formación de fluoropolímeros aromáticos proporcionan propiedades especiales y muchas veces esto justifica sus costos tan elevados. Estos monómeros han ido evolucionando en su mecanismo de síntesis, ya que por más de 100 años se han buscado mejores rutas para obtener mejores rendimientos.

Uno de los monómeros fluoroaromáticos más comunes es el fluorobenceno, el cual se produce ya sea a escala laboratorio o escala industrial mediante la diazonización de anilinas sustituidas con nitrato de sodio u otro agente nitrante en presencia de fluoruro de hidrogeno anhidro. Esta se lleva a cabo con una descomposición in situ del fluoruro de diaril diazonio. Un avance significativo en este tipo de reacciones es que la incorporación de piridina, aminas terciarias y fluoruro de amonio permite altas temperaturas de descomposición ($>50^{\circ}\text{C}$), a bajas presiones y con un mínimo de pérdidas de fluoruro de hidrogeno [28, 29].

Otro tipo de reacción es la de Balz-Schiemann. Esta consiste en descomponer térmicamente el fluoroborato de diazonio para dar fluorobenceno, nitrógeno y trifluoruro de boro, con rendimientos aproximados del 75-77%. El esquema de reacción se muestra en la fig. 1.5.

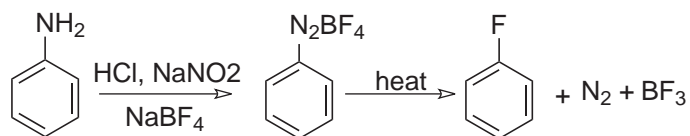


Fig. 1.5: Reacción de Balz-Schiemann para obtener fluorobenceno.

Una forma subsecuente para introducir más átomos de flúor es por la reacción antes mencionada, a través de la nitración, reducción y diazonización para un total de hasta cuatro átomos de flúor. Un ejemplo se muestra en la fig. 1.6.

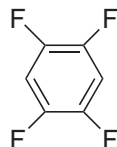


Fig. 1.6: 1,2,4,5-Tetrafluorobenceno.

El proceso Balz-Schiemann es empleado para sintetizar fluoroaromaticos *o*- y *p*- difluorobencenos, los cuales no son tan fáciles de obtener mediante la ruta estándar de diazonización de anilina con fluoruro de hidrogeno, llamada ruta Halex.

La primer ruta comercial para obtener monómeros aromáticos perfluorados tales como, hexafluorobenceno y octafluorotolueno, entre otros se basa en un proceso de etapas múltiples llamado saturación-rearomatización. La primera etapa consiste en la fluoración del benceno con un metal de valencia oxidativa como puede ser el trifluoruro de cobalto para dar hexa-, penta- y tetra fluorobencenos. En la fig. 1.7 se muestran las moléculas de diferentes fluorobencenos [30,31].

Las modificaciones en este proceso incluyen el uso de fluoruros complejos metálicos, como es el tetrafluorocobalto de potasio (III). Se han encontrado recientemente agentes fluorados más selectivos con características relacionadas con los tratamientos sucesivos para el hexaclorobenceno con hierro a 300°C. Ahora, el proceso Halex es más empleado para la obtención de aromáticos perfluorados que el método de saturación-rearomatización.

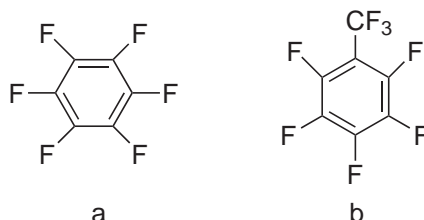


Fig. 1.7: Fluorobencenos: (a) hexafluorobenceno, (b) octafluorotolueno.

Otro tipo de monómeros son aquellos denominados perfluoroalquilos. Las técnicas de obtención de estos compuestos aromáticos desprovistos de grupos electroattractores es mediante la reacción de un arilo en presencia de tetracloruro de carbono y fluoruro de hidrógeno, el cual da una alta selectividad [32]. El esquema de reacción se muestra en la fig. 1.8.

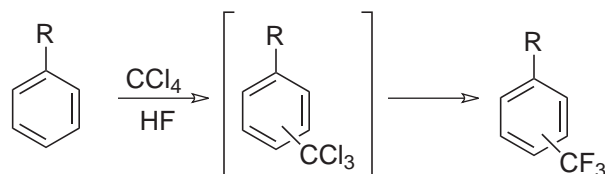


Fig. 1.8: Síntesis para la obtención de los perfluoroalquilos.

La perfluoroalquilación aromática puede tener efectos para la fluoración de alifáticos por diferentes técnicas. Una de ellas es mediante la asistencia de cobre acoplado con halogenuros de arilo para dar ioduros de perfluoroalquilos (CF₃I) o derivados del difluorometano, como puede ser el CF₂Br₂ (reactivo de Burton). Otra técnica es empleando electroquímica; en esta se usa CF₃Br y cobre como ánodo de sacrificio. Esta técnica también puede llamarse trifluorometilación. En general consiste en reaccionar halogenuros de alquilo en presencia de perfluorocarboxilatos como pueden ser CF₃COONa, CF₃SO₂Na y ésteres tales como, CF₂ClCOOCH₃ o FSO₂CF₂COOCH₃. El esquema de reacción se muestra en la fig. 1.9.

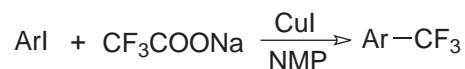


Fig. 1.9: Esquema de trifluorometilación.

Uno de los monómeros fluorados frecuentemente empleado para la producción de poliéter cetonas, poliéteres o poliésteres es el decafluorobifenilo. Esta reacción se conoce como acoplamiento de Ullmann y puede llevarse a cabo con bromo-, cloro- o iodopentafluorobenceno, en presencia de cobre [33]. El mecanismo de reacción se muestra en la fig. 1.10. Este producto presenta alta estabilidad térmica [34].

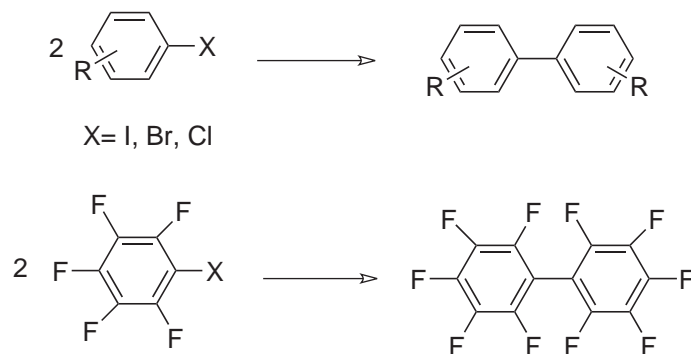


Fig. 1.10: Acoplamiento de Ullmann para la obtención del decafluorobifenilo.

Otros tipos de monómeros fluorados son aquellos que contiene grupos trifluoro en su estructura y el mecanismo que se sigue para la obtención de éstos es mediante el acoplamiento electro reductivo de benzotrifluoro con acetona en presencia de aluminio o magnesio como ánodo, dióxido de carbono y N,N, dimetilformamida. Esta ruta de síntesis provee derivados de ArCF_3^- , como se muestra en la fig. 1.11 [35].

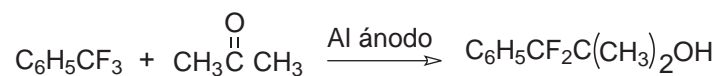


Fig. 1.11: Acoplamiento electroreductivo.

1.2.2 Síntesis de Polímeros

Durante las últimas décadas se ha estudiado la ruta de síntesis de diferentes clases de polímeros que contienen flúor en su estructura [36]. Tal es el caso como las poliimidas. Estos son polímeros de alta temperatura, los cuales son extensamente usados en la industria electrónica como intercambiadores dieléctricos en circuitos integrados y como películas delgadas para empaques eléctricos. La incorporación

del átomo de flúor en las poliimidas se ha hecho por policondensación. Usualmente esa síntesis se lleva a cabo con dianhidridos aromáticos y diaminas aromáticas; una de éstas contienen a los grupos 6F. A continuación se muestra en la fig. 1.12 Una serie de poliimidas fluoradas de 6FDA (hexafluoro isopropilidieno anhidrido diftalico) con varias diaminas aromáticas que contienen sustituyentes de flúor o de anillos bencénicos [37,38].

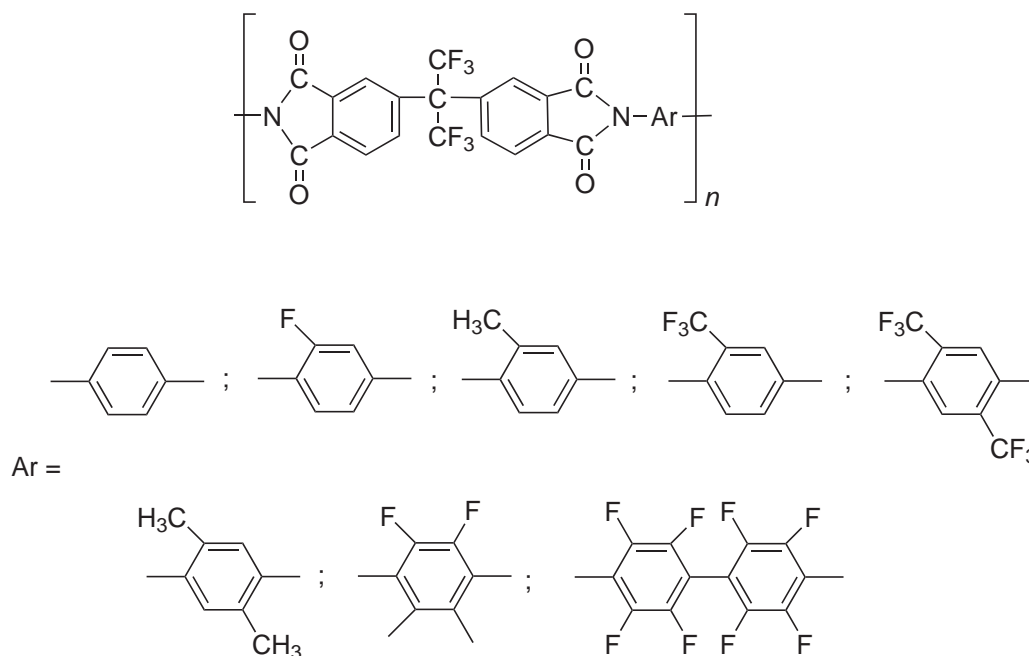


Fig. 1.12: Diaminas aromáticas con sustituyentes de flúor en anillos bencénicos.

Este tipo de polímeros presentan T_g 's en un rango de 358 a 379 °C y una temperatura de descomposición de 506 a 588 °C. Además de poseer una extraordinaria estabilidad termooxidativa son polímeros duros y, dependiendo de la diamina ya sea primaria, secundaria o terciaria que se utilice, se tienen polímeros incoloros, transparentes, resistentes a la radiación UV, así como resistencia a la humedad. Otro ejemplo de poliimidas fluoradas puede ser la sintetizada por Hughes Aircraft Co., la cual tiene la propiedad de transmitir radiación solar sin degradación aparente; su estructura se muestra en la fig. 1.13 [39,40]:

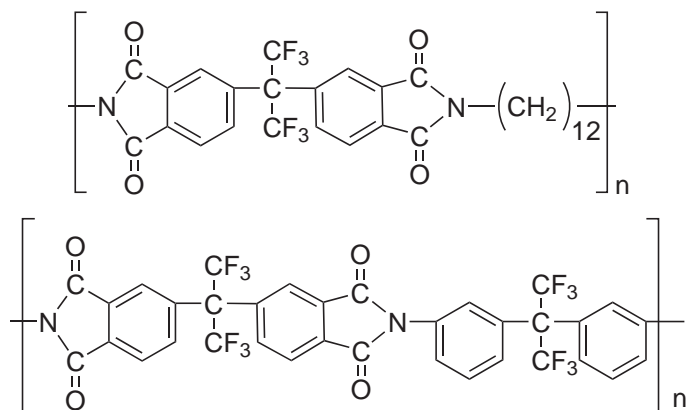


Fig. 1.13: (a)Poliimida fluorada 6FDA y (b) poliimida alifática.

También se tienen poliimidas de 6FDA y diaminas alifáticas, las cuales exhiben bajas temperaturas de procesamiento y bajo hinchamiento por humedad; son útiles como adhesivos [41].

Los poliéteres fluorados fueron sintetizados por sustitución nucleofílica aromática de compuestos aromáticos altamente fluorados, tales como hexafluorobenceno o decafluorobifenilo con bisfenol A. En general, muchos de estos poliéteres presentan buenas propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas mientras mantienen un alto grado de procesabilidad. La reacción de síntesis se lleva a cabo en presencia de dimetilacetamida con carbonato de potasio (K₂CO₃), como se muestra en la siguiente fig. 1.14 [42-44]:

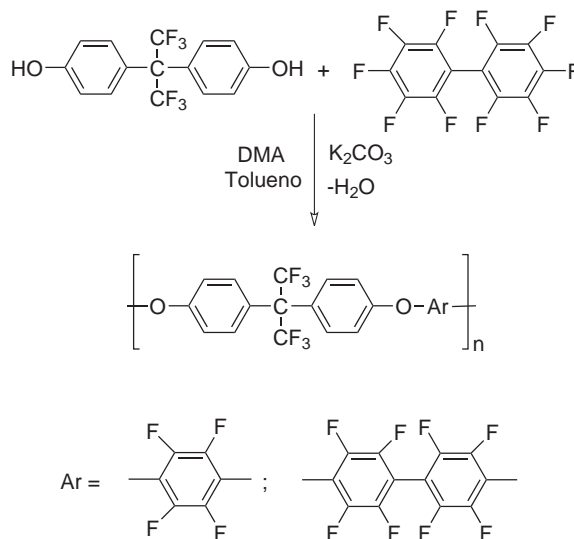


Fig. 1.14: Síntesis del poliéter fluorado

Este polímero es soluble en disolventes orgánicos comunes y tiene la característica de ser traslucido y formar películas flexibles, además de tener valores de T_g de 180 °C y de temperatura de descomposición de 460 a 500 °C, bajas constantes dieléctricas, así como buenas propiedades mecánicas. Otro tipo de poliéster que contiene o-nitrobenzilo en la cadena polimérica se obtiene a partir de hexafluorobisfenol A y 2 nitro- α,α' -dibroxileno, y se caracteriza por tener buena solubilidad, además de tener baja descomposición con irradiación de UV, siendo útiles como materiales fotosensibles [45].

Los poliéter sulfonas aromáticas derivadas de hexafluoroacetona fueron preparadas por policondensación en solución de una sal de metales diaquilo y de fenol dihidrico con un sustituyente electroattractor, tal como una sulfona en presencia de un disolvente aprótico dipolar anhidro a alta temperatura [46]. La unidad repetitiva se muestra en la fig. 1.15[47].

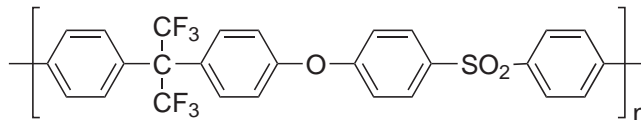


Fig. 1.15: Poliéter sulfona aromática

Es un polímero amorfo, rígido y un termoplástico resistente con un valor de T_g de 205 °C; tiene alta estabilidad térmica, buenas propiedades eléctricas, así como buena solubilidad en disolventes orgánicos. Éstos se emplean en la tecnología de separación de gases con excelentes propiedades de permeabilidad y selectividad.

Otro tipo de polímeros son los poliéter cetonas. Este tipo de polímeros se obtiene por sustitución nucleofílica aromática con hexafluorobisfenol A o bisfenol A, como se muestran en la fig. 1.16 [48].

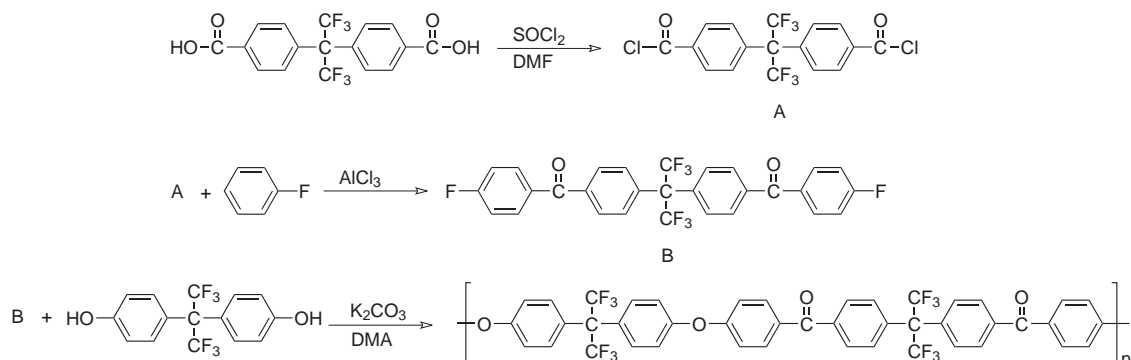


Fig. 1.16: Esquema de síntesis para poliéter cetonas.

Los polímeros resultantes presentan solubilidad en los disolventes orgánicos comunes, alta estabilidad térmica (485-553 °C) y T_g 's de 180 °C, además de bajas constantes dieléctricas. Una característica de los poliéter cetonas fluorados es que se emplean como capas transportadoras y generadoras de carga de fotoconductores; estas capas proporcionan mayor durabilidad y rendimiento [49].

En general se ha visto que los polímeros fluorados poseen propiedades que los hacen muy atractivos en su estudio, tales como alta estabilidad térmica, alta estabilidad química, bajo coeficiente de fricción, baja adhesión, repelencia al agua y aceite, incremento de solubilidad, bajo índice de refracción, considerable aislante eléctrico, entre otras. Sin embargo, para la síntesis de estos polímeros fluorados es necesario sintetizar también los monómeros, lo cual resulta muy complejo, debido al tipo de reacción que se necesita realizar, como es el uso de multietapas, con intermediarios, catalizadores difíciles de eliminar, originando mayores costos y bajos rendimientos. Es por ello que se busca sintetizar polímeros fluorados aromáticos lineales con estructuras más sencillas, empleando nuevas reacciones de síntesis.

1.3 Reacción de Hidroxialquilación Superelectrofilica

El desarrollo de nuevas reacciones de formación de polímeros sigue siendo un reto prometedor en la química de los polímeros, en la cual se tienen dos direcciones diferentes. La primera consiste en nuevas reacciones de los grupos funcionales: la segunda comprende el aumento del potencial sintético de reacciones ya conocidas, empleando nuevos catalizadores y/o nuevos monómeros. Se relaciona en gran medida con el problema de desarrollo de métodos de síntesis simples, versátiles, eficaces y baratos para polímeros funcionales [50].

La reacción de condensación de anillos aromáticos con cetonas catalizada por ácidos, también llamada hidroxialquilación, es ampliamente usada en síntesis orgánica y tiene aplicaciones importantes a nivel industrial [51-52]. La hidroxialquilación es una reacción de sustitución electrofílica aromática, del tipo Friedel-Crafts que procede a través de intermediarios electrofílicos y es catalizada por ácidos de Lewis o ácidos protónicos como puede ser el H_2SO_4 [53]. (fig. 1.17)

1.3 Reacción de Hidroxialquilación Superelectrofilica

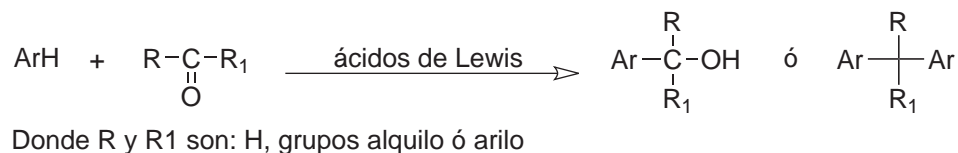


Fig. 1.17: Reacción de hidroxialquilación

Ejemplos de lo anterior son la producción de resinas epóxicas a gran escala a partir de bisfenol A y la condensación de acetona y fenol, catalizada por ácido sulfúrico, para generar policarbonatos. En esta área ha habido un progreso muy notable en los últimos años (sobre todo en lo que respecta a la química de carbocationes), debido a la investigación intensiva desarrollada por el Dr. G. A. Olah, lo que lo hizo acreedor al premio Nóbel de química en 1994, por su formulación del concepto de superelectrofilicidad, con lo que explicó la gran reactividad de estos intermediarios en las reacciones de sustitución electrofílica, vía formación de superelectrófilos, como los dicaciones [54].

Se ha demostrado que una forma efectiva de generar superelectrófilos, es usando un medio de reacción altamente ácido o superácido como el ácido metansulfónico o trifluorometansulfónico, los cuales, han sido definidos como ácidos más fuertes que el ácido sulfúrico (superácidos). La aplicación de los superácidos como catalizadores, tanto en la reacción de Friedel-Crafts como en hidroxialquilaciones ha sido muy exitosa [55].

Recientemente se reportó la formación de polímeros lineales de alto peso molecular por condensación de trifluoroacetofenona con bifenilo en la presencia de ácido trifluorometansulfónico, la cual es muy importante debido a que con ello se demostró la aplicabilidad de la reacción de hidroxialquilación en síntesis de polímeros, donde una especie poco reactiva como el bifenilo es susceptible de sufrir una condensación directa con la trifluoroacetofenona [56]. (Fig. 1.18).

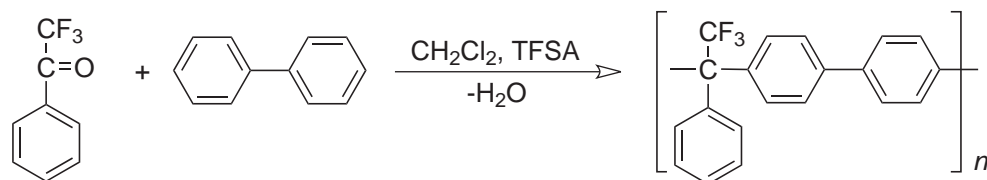


Fig. 1.18: Reacción de hidroxialquilación de la trifluoroacetofenona con bifenilo.

Si a la química del grupo carbonilo se introduce ahora el concepto de super-electrofilicidad o catálisis superácida, para la condensación de compuestos carbónicos con anillos aromáticos tanto activados como desactivados, se tiene entonces

1.3 Reacción de Hidroxialquilación Superelectrofilica

una nueva y muy prometedora área de investigación en química de polímeros.

En el presente proyecto se desarrolló la metodología científica para lograr la síntesis regioselectiva de polímeros a partir de cetonas e hidrocarburos aromáticos. La ruta de reacción consiste en la condensación de éstos con anillos aromáticos desactivados, catalizada por superácidos. También se investigó las propiedades físicas y químicas de los nuevos polímeros sintetizados, para su posterior evaluación y aplicación.

En principio se tiene gran cantidad de compuestos mono-carbonilo, como las cetonas que pueden usarse para la síntesis de polímeros. Las fluorcetonas de estudio son: (fig. 1.19).

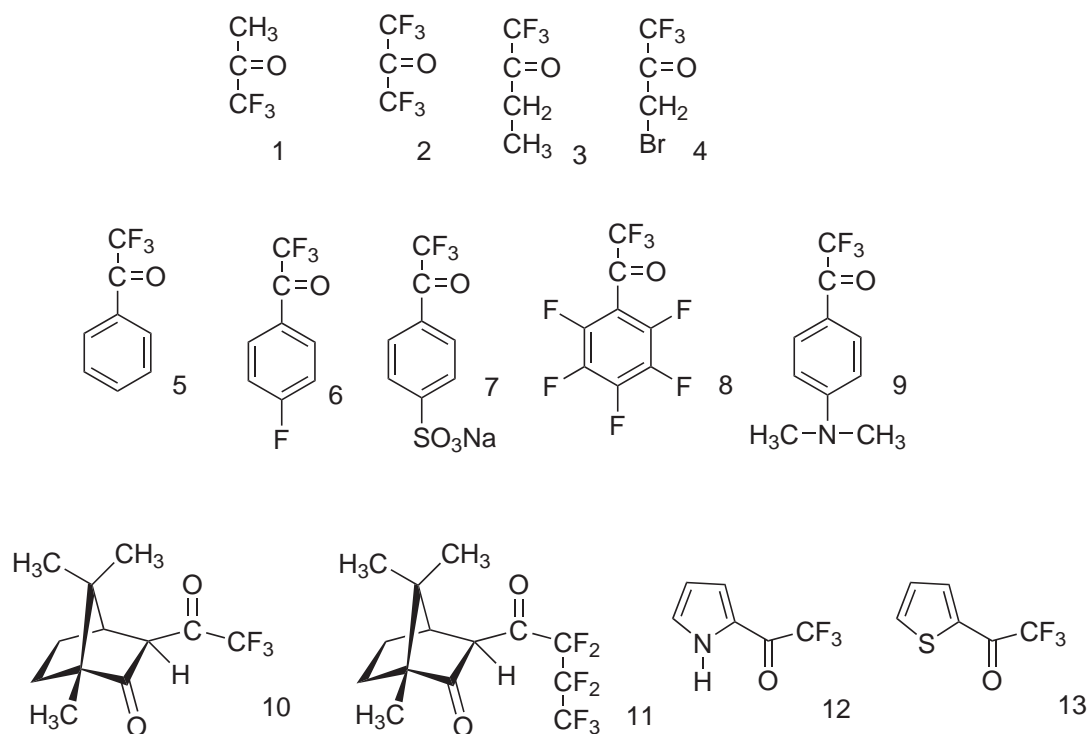


Fig. 1.19: Compuestos carbonílicos:

(1) 1,1,1-Trifluoroacetona, (2) Hexafluoroacetona, (3) 1,1,1-Trifluoro-2-butanona, (4) 3-Bromo-1,1,1-trifluoroacetona, (5) 2,2,2-Trifluoroacetofenona, (6) 2,2,2,4 - Tetrafluoroacetofenona, (7) 2,2,2,4-Sulfonato de sodio trifluoroacetofenona, (8) Octafluoroacetofenona, (9) Dimetilamino trifluoroacetona, (10) 3-(Trifluoroacetyl)-D-camphor, (11) 3- (Heptafluorobutiril) -D-camphor, (12) Trifluoroacetyl pirrol, (13) Trifluoroacetyl tiofeno.

Los compuestos aromáticos que se emplearon son los siguientes **a-h**: (fig. 1.20)

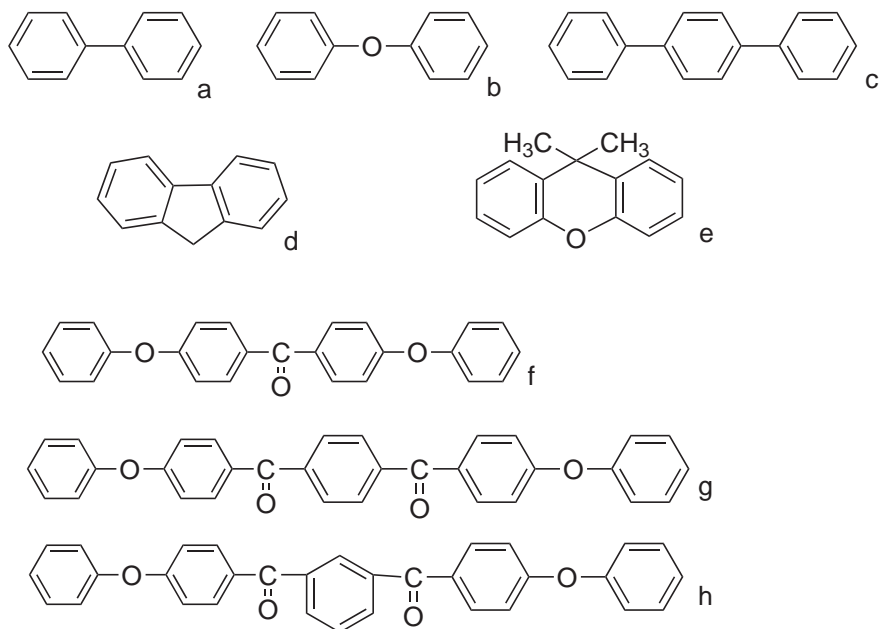


Fig. 1.20: Compuestos aromáticos: (a)Bifenilo, (b)Bifenil éter, (c)Terfenilo, (d)Fluoreno, (e)Xantano, (f)Difenoxibenzonona, (g)1,3- Fenilenobis(4-fenoxifenil)metanona y (h)1,4- Fenilenobis(4-fenoxifenil)metanona.

Los resultados obtenidos serán útiles para determinar el potencial de reacción de estos monómeros y su posterior aplicación en otros compuestos carbonílicos aromáticos y heterocíclicos. Se espera que los polímeros así obtenidos poseerán propiedades muy prometedoras para aplicaciones avanzadas. Todas las materias primas están comercialmente disponibles.

1.4 Aplicaciones de los polímeros

La síntesis de polihidroalquilación superelectrofilica permite la formación de polímeros con alto contenido de grupos aromáticos sin la presencia de grupos flexibles (éteres) en la cadena principal. Lo anterior provee de características únicas a este tipo de polímeros tales como: altas temperaturas de descomposición, altos valores de T_g , y solubilidad en la mayoría de los disolventes orgánicos. Los valores de peso molecular obtenidos permiten obtener membranas flexibles y resistentes. De acuerdo con sus propiedades se observa que estos polímeros son excelentes candidatos para ser empleados en nuevas tecnologías, tales como la separación de gases y las propiedades dieléctricas.

1.4.1 Propiedades de transporte de gases

En los últimos años, el uso de membranas sintéticas ha tenido un crecimiento importante dentro de las industrias química, alimenticia, farmacéutica y en el tratamiento de aguas residuales. Se usan membranas hechas a partir de una gran variedad de polímeros en procesos tales como: microfiltración, ultrafiltración, ósmosis inversa, y separación de gases y líquidos[28, 29].

El uso específico de membranas poliméricas en la separación de gases ha surgido como una alternativa tecnológica importante para reemplazar algunos métodos de separación tradicionales, como destilación criogénica, condensación, adsorción en aminas y procesos PSA (pressure swing adsorption)[30]. La ventaja de esta tecnología es que no requiere un cambio de fase gas-líquido, involucrando un consumo de energía, razón por la cual se le ha denominado "Tecnología Limpia"[31].

Estudios previos revelan que generalmente los polímeros con alta permeabilidad tienen baja selectividad y viceversa, y en general, ésta combinación de propiedades de permeabilidad y selectividad depende, en muchos casos, de la estructura química de la unidad repetitiva del polímero. La relación entre la estructura polimérica y las propiedades de transporte no está completamente entendida, así que a pesar del gran número de estudios reportados en la literatura, la evaluación de las propiedades de transporte de gases en nuevos polímeros sigue siendo muy atractiva no solamente para fines académico/científicos, si no también, para satisfacer mercados futuros de esta tecnología.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo General

El objetivo general es el estudio de la reacción de polihidroalquilación de fluorocetonas con anillos aromáticos en presencia de superácidos para lograr una alta selectividad química en la formación de polímeros. Así como, la investigación de algunas de sus propiedades de los polímeros obtenidos para evaluar la aplicación de los mismos.

1.5.2 Objetivos Particulares

- Investigar y analizar los datos de la literatura sobre reacciones de hidroalquilación superelectrofílica.
- Investigar el efecto de las condiciones de reacción en la síntesis de polímeros,

en el peso molecular y su índice de polidispersidad de compuestos carbonílicos con anillos aromáticos.

- Investigar la estructura y las propiedades de los polímeros obtenidos evaluando sus posibles áreas de aplicación, como membranas para separación de gases.
- Formular un concepto general para la síntesis de polímeros basados en reacciones de hidroxialquilación superelectrofílica.

La realización de este proyecto simplificará significativamente el proceso de obtención de fluoropolímeros, debido al uso de fluorocetonas como monómeros en la reacción directa con compuestos aromáticos. Se obtendrá y caracterizarán nuevos polímeros fluorados.

CAPÍTULO 2

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental detalla las diversas metodologías llevadas a cabo en el presente trabajo de investigación.

Entre las diferentes metodologías se encuentra la purificación de monómeros, disolventes y catalizadores, los cuales se reportan en el anexo A1. Posteriormente se sintetizaron y purificaron los diversos polímeros.

Finalmente se realizó la caracterización mediante diferentes técnicas como son: pruebas de solubilidad, resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{13}C y ^{19}F (RMN), espectroscopia de infrarrojo con transformadas de Fourier (FT-IR), difracción de rayos X, calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), densidad de los polímeros y fracción de volumen libre, viscosidad inherente y pesos moleculares. Además, se realizaron estudios para diferentes aplicaciones para los diferentes polímeros como son: propiedades mecánicas, propiedades de transporte de gases y propiedades dieléctricas .

2.1 Purificación de Monómeros

Los diferentes monómeros, disolventes y catalizadores empleados se encuentran comercialmente disponibles.

En la tabla 2.1 se presentan las fluorocetonas, en la tabla 2.2 se presentan los diferentes compuestos aromáticos y en la tabla 2.3 se presentan los disolventes y catalizadores. En cada tabla se presenta el nombre, fórmula química, pureza, método de purificación y sus propiedades físicas. Las diferentes fluorocetonas, así como los compuestos aromáticos y los catalizadores se adquirieron de Aldrich. Los disolventes como el etanol, metanol entre otros son de la marca J.T. Baker.

2.1 Purificación de Monómeros

Tabla 2.1: Fluorocetonas comerciales

Nombre	Fórmula	Método de Purificación	Pureza %	Propiedades Físicas		
				PM (g/mol)	ρ (g/mL)	T_{eb} °C
1,1,1-Trifluoroacetona	CH ₃ COCF ₃	Destilación	97	112.05	1.252	22
Hexafluoroacetona	(CF ₃) ₂ CO	Destilación	97	166.02	1.65	-26
1,1,1-Trifluoro-2-butanona	CF ₃ COC ₂ H ₅	Destilación	95	126.08	0.929	50
3-Bromo-1,1,1-Trifluoroacetona	CF ₃ COCH ₂ Br	Destilación	95	190.95	1.839	87
2,2,2-Trifluoroacetofenona	CF ₃ COC ₆ H ₅	Destilación	99	174.12	1.24	165
2,2,2,4-Tetrafluoroacetofenona	FC ₆ H ₄ COCF ₃	Recristalización	99	192.11	1.37	66
3-Trifluoroacetil-D-camphor	C ₁₂ H ₁₅ F ₃ O ₂	Destilación	98	248.24	1.172	100
3-Heptafluorobutiril champhor		Destilación				
Octafluoroacetofenona	CF ₃ COC ₆ F ₅	Destilación		264.08	1.609	

Tabla 2.2: Compuestos Aromáticos

Nombre	Fórmula	Método de Purificación	Pureza %	Propiedades Físicas		
				PM (g/mol)	ρ (g/mL)	T_{eb} °C
Bifenilo	C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	Destilación a vacío	97	112.05	1.252	22
p-Terfenilo	C ₆ H ₅ C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	Recristalización	97	166.02	1.65	-26
Bifenil éter	C ₆ H ₅ OC ₆ H ₅	Recristalización	95	126.08	0.929	50
Fluoreno	C ₁₃ H ₁₀	Recristalización	95	190.95	1.839	87
9,9-Dimetil Xantano	C ₁₅ H ₁₄ O	Recristalización	99	174.12	1.24	165
Difenoxibenzofenona		Recristalización	99	192.11	1.37	66
1,4-Bis(4-fenoxibenzil) benceno		Recristalización	98	248.24	1.172	100
1,3-Bis(4-fenoxibenzil) benceno		Recristalización				

2.1 Purificación de Monómeros

Tabla 2.3: Catalizadores y Disolventes

Nombre	Fórmula	Método de Purificación	Pureza %	Propiedades Físicas		
				PM (g/mol)	T _{eb} °C	T _f °C
Ácido Trifluorometanosulfúrico	CF ₃ SO ₃ H	Destilación	99	150.8	167	—
Ácido Metanosulfónico	CH ₃ SO ₃ H	Destilación	99.5	96.11	167	17
Ácido Trifluoroacético	CF ₃ COOH	Destilación	99	114.02	72	-15.4
1-metil-2-pirrolidona	C ₅ H ₉ NO	Destilación a vacío	99.5	99.13	202	-24
N-Dimetilformamida	HCON(CH ₃) ₂	Destilación	100	73.1	153	-61
Etanol	C ₂ H ₅ OH	—	85	46.07	78.4	-114
Metanol	CH ₃ OH	—	85	32.04	64.7	-97
2-propanol	CH ₃ CH(OH)CH ₃	—	99	60	82.4	-88
Cloroformo	CHCl ₃	Destilación	99	119.3	61	-63
Diclorometano	CH ₂ Cl ₂	Destilación	99	84.9	40	-96
Acetona	CH ₃ (CO)CH ₃	Destilación	99	58.04	56.3	-95
Tolueno	C ₆ H ₅ CH ₃	—	98	92.14	110.8	-95

La purificación de los monómeros es importante para garantizar que no contengan impurezas que puedan contaminar las reacciones y así obtener menores rendimientos.

2.1.1 Síntesis de 1,1,1-trifluoroacetona con bifenilo (1a)

La síntesis se llevó a cabo en un matraz Erlenmeyer de 10 mL con agitación magnética y enfriando con hielo el medio de reacción. Se adicionaron 0.504 g (4.49 mmol) de trifluoroacetona con 0.6936 g (4.49 mmol) de bifenilo, agregando 3.3 mL de disolvente (CH₂Cl₂) y 3.5 mL de ácido trifluorometanosulfónico (TFSA), como catalizador.

Se observó que esta reacción presenta dos fases, una solución traslucida y una masa color café. Después de 25 horas de reacción se termina la reacción precipitando el producto en metanol y se observó una masa color blanca compacta y resistente. Este polímero se lava a reflujo con metanol caliente por 24 horas.

Una vez seco el producto en estufa de convección natural por 24 horas a 80°C se disuelve en CHCl₃ y se realiza nuevamente el proceso de lavado y secado.

Las diferentes condiciones de reacción a partir de la 1,1,1-trifluoroacetona con los diferentes compuestos aromáticos se presentan a continuación en la tabla 2.4.

2.1 Purificación de Monómeros

Tabla 2.4: Condiciones de reacción de la 1,1,1-trifluoroacetona con compuestos aromáticos

Acrónimo	Cantidad de Monómero			Medio de Reacción		
	Trifluoroacetona g(mmol)	Reactivo aromático g(mmol)	mL	CH ₂ Cl ₂ mL	TFSA mol/L	C _M
1a	0.504 (4.49)	Bifenilo	0.693 (4.49)	3.3	3.5	0.66
1b	1.428 (13.1)	Bifenil éter	2.231 (13.1)	6	1.75	0.95
1c	0.097 (0.869)	p-Terfenilo	0.2 (0.869)	3	2	0.17
1d	0.150 (1.338)	Fluoreno	0.185 (1.338)	2.7	1	0.3
1e	0.301 (2.690)	Xantano	0.566 (2.690)	2.2	1.4	0.75
1f	0.313 (2.797)	DFBN	1.027 (2.797)	—	5	0.56
1g	0.325 (2.904)	Monómero iso	0.853 (2.904)	—	5	0.56
1h	0.349 (3.122)	Monómero Tere	0.917 (3.122)	—	3.1	0.63
1a,b	0.732 (6.538)	Bifenilo p-Terfenilo	0.504 (3.269) 0.752 (3.269)	6.2	4.2	0.63

Estudio de la influencia de la acidez del medio de reacción

Para el estudio de la influencia de la acidez del medio se fijaron los parámetros de tiempo en 30 horas de reacción, temperatura ambiente y cantidad de disolvente en 3.3 mL. La variación TFSA es de 3.5 mL hasta 0.5 mL.

Otra modificación en este estudio es la variación de la cantidad de disolvente conforme se varia la cantidad de TFSA de 3.5 a 0.5 mL, manteniendo constante la concentración molar de 0.76 mol/L, volumen total de 6.8 mL y manteniendo un tiempo constante de 24h.

2.1.2 Síntesis de 1,1,1-trifluoroacetona con 4,4 - difenoxibenzofenona (1f)

La síntesis se llevó a cabo de acuerdo con el dispositivo de reacción presentado en la fig. A.1 del anexo 1. En esta reacción se adicionaron 0.313 g (2.79 mmol) de trifluoroacetona con 1.023 g (2.79 mmol) de Difenoxibenzofenona y 5 mL de ácido trifluorometanosulfónico (TFSA), como catalizador.

Se observó en esta reacción una solución viscosa traslucida color rojo intenso. Después de 8 horas de reacción se termina la reacción precipitando el producto

en metanol y se observa una fibra color blanca quebradiza. Este polímero se lava a reflujo con metanol caliente por 24 horas.

Una vez seco el producto en estufa de convección natural por 24 horas a 80°C, se disuelve en CHCl_3 y se realiza nuevamente el proceso de lavado y secado. Posteriormente se empaqueta para su análisis.

Estudio del uso de diferentes disolventes en el medio de reacción

Estas reacciones se llevaron a cabo con el mismo procedimiento descrito para la obtención del polímero **1f**, con la diferencia de la incorporación de diferentes disolventes al medio de reacción. Los parámetros de reacción que se mantienen constantes son la concentración molar de 0.8 mol/L y el tiempo de reacción de 24 horas. En la tabla 2.5 se presenta los diferentes disolventes empleados.

Tabla 2.5: Disolventes Orgánicos

Disolvente
CH_2Cl_2
Hexano
1-Cloropropano
1,2-Dicloropropano
Dicloroetano
Tetracloroetano

Estudio del efecto no estequiométrico en las reacciones de síntesis

En estas reacciones se estudió el efecto de la relación no estequiométrica entre los reactivos. Se estudió la cinética de reacción para observar el comportamiento de cada una de las síntesis.

En la tabla 2.6 se presentan las diferentes relaciones estudiadas. Todas las reacciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente, con 5 mL de TFSA, un tiempo de reacción de 8 horas y una concentración de 0.54 mol/L.

Tabla 2.6: Relación molar para el estudio estequiométrico

Relación Molar
Trifluoroacetona : Difenoxibenzofenona
1:1
1.5:1
1.2:1
1.4:1
1.6:1
1.8:1
2:1
1:2

2.1.3 Síntesis de trifluorobutanona con bifenilo (3a)

La síntesis se llevó a cabo con el mismo procedimiento antes descrito. En esta reacción se adicionaron 0.792 g (6.28 mmol) de trifluorobutanona con 0.968 g (6.28 mmol) de bifenilo agregando 5.3 mL de disolvente (CH_2Cl_2) y 2.9 mL de ácido trifluorometanosulfónico (TFSA), con concentración molar de 0.76 mol/L y a temperatura ambiente. Esta reacción es una emulsión de coloración negra y una masa viscosa, después de 10 horas de reacción se termina la reacción precipitando el producto en etanol y se observa una fibra color amarilla compacta y resistente, este polímero se lava a reflujo con metanol caliente por 24 horas. El procedimiento de secado fue usando estufa de convección natural por 24 horas a 80°C posteriormente se disuelve en CHCl_3 y se realiza nuevamente el proceso de lavado y secado.

2.1.4 Síntesis de 3-Br-trifluoroacetona con bifenilo (4a)

La reacción se llevó a cabo adicionando 1.191g (6.24 mmol) de 3-Br - trifluoroacetona con 0.962g (6.28 mmol) de bifenilo agregando 3.8 mL de disolvente (CH_2Cl_2) y 2.2 mL de ácido trifluorometanosulfónico (TFSA), con concentración molar de 0.78 mol/L y a temperatura ambiente. La reacción es una suspensión viscosa de color violeta. Después de 24 horas se termina la reacción precipitando el producto en metanol y se observa una fibra blanca no muy resistente. Este polímero se lava a reflujo con metanol caliente por 24 horas. El procedimiento de secado es el mismo que para los polímeros antes mencionados.

2.1.5 Síntesis de 2,2,2-trifluoroacetofenona con bifenilo (5a)

La síntesis se llevó a cabo de acuerdo al procedimiento antes descrito. Para esta reacción se adicionaron 0.4769 g (2.739 mmol) de trifluoroacetofenona con 0.4223 g (2.739 mmol) de bifenilo agregando 1.9 mL de CH_2Cl_2 como disolvente

2.2 Técnicas de caracterización de polímeros

y 2.1 mL TFSA como catalizador. La concentración molar para esta reacción de 0.68 mol/L y se llevó a cabo a temperatura ambiente. La reacción es una solución de color verde intenso conteniendo una masa viscosa. Después de 4 días se termina la reacción precipitando el producto en metanol. El producto es una fibra blanca semejante a algodón. El polímero se lavó a reflujo con metanol caliente por 24 horas. Finalmente, en el procedimiento de secado se usa una estufa de convección natural por 24 horas, a 80°C. Posteriormente se disuelve en CHCl_3 y se realiza nuevamente el proceso de lavado y secado.

2.1.6 Síntesis de octafluoroacetofenona con terfenilo (8b)

La reacción se lleva a cabo adicionando 1.2643 g (4.78 mmol) de Octafluoroacetofenona con 1.102 g (4.78 mmol) de terfenilo agregando 3.9 mL de disolvente (CH_2Cl_2) y 4.5 mL de ácido trifluorometanosulfónico (TFSA), con concentración molar de 0.54 mol/L, y a temperatura ambiente. La mezcla de reacción es una solución viscosa de color verde, con dos fases. Después de 28 días de reacción se tiene una masa verde compacta y se termina precipitando el producto en metanol, observando una masa blanca muy resistente. Este polímero se lavó a reflujo con metanol caliente por 24 horas. El procedimiento de secado es el mismo que para los polímeros antes mencionados.

2.2 Técnicas de caracterización de polímeros

Los polímeros se caracterizaron mediante diferentes técnicas, las cuales se describen a continuación.

2.2.1 Pruebas de solubilidad de polímeros

Para cada uno de los polímeros se tomó 0.001 g de polímero y se solubilizó en 1 mL de los siguientes disolventes: CHCl_3 (cloroformo), TCE (tetracloroetano), H_2SO_4 (ácido sulfúrico), THF (tetrahidrofurano), DMF (dimetilformanida), NMP (1-metil-2-pirrolidona), DMSO (dimetilsulfoxido), dioxano, ácido dicloroacético y ciclohexanona esperando su disolución y posteriormente calentando los que no se disolvieron.

2.2.2 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H , ^{13}C y ^{19}F (NMR)

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear se basa en la absorción de energía de una frecuencia determinada provocando cambios de orientación del spin nuclear en presencia de un campo magnético fuerte. Esta interacción se ve

influenciada por los núcleos vecinos por lo que esta técnica permite obtener información sobre la estructura y geometría de la molécula.

La estructura de los polímeros obtenidos se comprobó mediante la espectroscopia de resonancia magnética nuclear para los experimentos de ^1H , ^{13}C , ^{19}F y DEPT. Los experimentos se realizaron en un Bruker Avance de 400 MHz. Las soluciones de estudio se prepararon con una cantidad de 0.07 g de polímero en 1 mL de Cloroformo deuterado (CDCl_3).

2.2.3 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)

El análisis infrarrojo es una técnica que es parte del campo de estudio de la espectroscopia molecular.

Los grupos funcionales de los polímeros obtenidos se confirmaron por espectrometría de infrarrojo. Todos los espectros se determinaron en un intervalo de 600 a 3500 cm^{-1} a temperatura ambiente, en un espectrómetro FT-IR Nicolet IS10 Thermo Scientific. Las muestras se processaron mediante la técnica de reflectancia total atenuada (ATR, Attenuated Total Reflection). Los polímeros se prepararon en forma de pastillas para su estudio.

2.2.4 Determinación de viscosidad

La viscosidad inherente, también llamada índice de viscosidad relativa, se determinó usando un viscosímetro del tipo Ubbelohde, el cual se muestra en la figura 2.1.

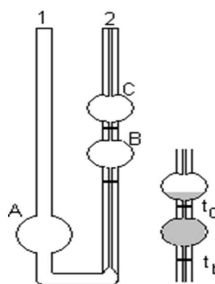


Fig. 2.1: Viscosímetro tipo Ubbelohde

2.2 Técnicas de caracterización de polímeros

Las medidas de viscosidad se llevaron a cabo utilizando disoluciones de cada polímero preparadas con 0.02 g de polímero y 10 mL NMP. Se sumerge viscosímetro en un baño con agua a temperatura constante de 25 °C. Se midió el tiempo de caída de la solución con ayuda de un cronómetro manual. Inicialmente se midió el tiempo de flujo de la NMP pura a través del viscosímetro y posteriormente el de las disoluciones.

La viscosidad inherente se obtuvo a partir de la siguiente expresión

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \left(\frac{t}{t_0} \right)}{C}$$

Donde:

η_{inh} = Viscosidad inherente (dL/g)

C = Concentración de la solución (g/dL)

t = Tiempo que tarda la solución en pasar por el bulbo B(s)

t_0 = Tiempo que tarda en pasar el disolvente puro por el bulbo B(s)

2.2.5 Determinación de Pesos Moleculares

La medición de los pesos moleculares se realizó mediante el método de cromatografía de permeación en gel (GPC) usando la técnica de SEC-MALLS (cromatografía de exclusión de tamaño acoplada a un sistema multiangular de luz láser). Para este análisis se prepararon soluciones con concentraciones de 2 mg/mL en tetrahidrofurano (THF) y dimetilformamida (DMF). Para el cálculo del índice de refracción con respecto a la concentración (dn/dC) se prepararon soluciones con un intervalo de concentración de 0.2-4 mg/mL. Las mediciones se llevaron a cabo a 25 °C utilizando un sistema de cromatografía marca Waters Alliance 2695 acoplado a un fotómetro multiangular de dispersión de luz de rayo láser modelo DAWN EOS.

2.2.6 Formación de membranas

Para obtener las membranas poliméricas en forma densa se utilizó la técnica de disolución-evaporación (casting). En este caso el polímero se disolvió en cloroformo (5% al 10% en peso). Posteriormente, para evaporar rápidamente el disolvente y lograr espesores uniformes, la solución se distribuyó sobre un sustrato de

vidrio utilizando anillos de vidrio que delimitan el área y así controlar el espesor. El dispositivo se dejó cubierto hasta evaporación, para evitar contaminación por polvo del ambiente, dejando un espacio pequeño donde pudiera salir el disolvente evaporado. Las películas se secaron en estufa de convección natural a 60°C por 24 horas, después en estufa de vacío incrementando la temperatura gradualmente desde 50 °C por día hasta a llegar a 150 °C, donde permanecieron 2 días para asegurar la total remoción de solvente residual.

2.2.7 Difracción de Rayos X

La técnica de difracción de rayos X en general se utiliza para obtener información estructural de los polímeros para determinar si son polímeros amorfos, semicristalinos o cristalinos. En este caso se tienen polímeros amorfos, lo cual se traducen en difractogramas que están constituidos por una banda ancha que abarca un gran intervalo de ángulo, 2θ , y cuya altura (intensidad) máxima, proporciona un aproximado de la distancia intermolecular entre dos cadenas poliméricas o "d-spacing", la cual es calculada a partir de la ecuación de Bragg; [57]

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Donde:

2θ = ángulo formado por el rayo incidente y el difractado

λ = longitud de onda de radiación

n = orden de difracción

Los difractogramas se obtuvieron empleando el equipo Siemens D500 con un difractómetro Ni-Cu y una fuente de poder de 25 mA y 34 kV. Los parámetros para el experimento son: longitud de onda de 1.54 Å, 2 a 55° 2θ y velocidad de escaneo de 1.2 °/s.

2.2.8 Determinación de Densidad

La densidad fue determinada introduciendo pequeñas partes de membranas poliméricas dentro de una columna de densidad variable, la cual es un tubo de vidrio graduado que contiene una solución degaseada de Cloruro de Zinc, cuya concentración varía a lo largo de la columna de manera lineal y para esto se usan esferas de vidrio de densidad conocida para la calibración de la columna. Todo esto se encuentra en baño maría a 30 °C. El esquema de la columna se observa en la figura 2.2.

Dispositivo:

- 1) Columna de vidrio graduada
- 2) Baño de agua a 30 °C
- 3) Termostato
- 4) Disolución de ZnCl₂ (baja densidad g/mL)
- 5) Disolución de ZnCl₂ (alta densidad g/mL)
- 6) Soporte de los matracos
- 7) Conexión para vaciado de las Soluciones

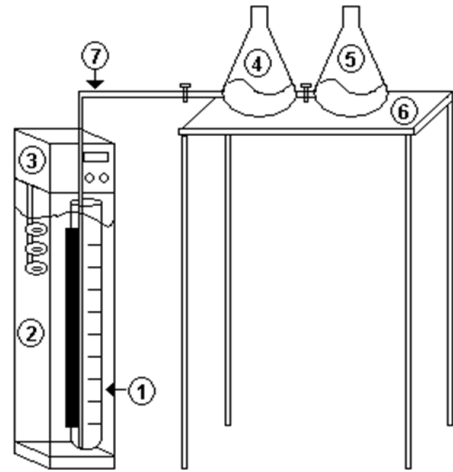


Fig. 2.2: Diagrama de Columna de densidad Variable

2.2.9 Medidas de Fracción de Volumen Libre (FFV)

El volumen libre es el espacio libre existente en el polímero debido al espacio entre sus cadenas. El volumen libre de un polímero V_L influye en sus propiedades de impacto, viscoelasticidad, envejecimiento y penetración de los solventes.

Se usan los valores de densidad de cada polímero para obtener el volumen específico, V , que es el inverso de la densidad a 30 °C. La fracción de volumen libre de un polímero a una temperatura T se define como [57,58]:

$$FFV_T = \frac{V(T) - V(0)}{V(T)}$$

Donde:

$V(T)$ = Es el volumen específico del compuesto a temperatura T

$V(0)$ = Es el volumen ocupado en ausencia de movimientos térmicos, a $T = 0K$

El volumen ocupado puede ser calculado a partir del volumen de Van der Waals, V_W , el cual puede ser calculado por el método de contribución de grupos o método de Bondi.

2.3 Análisis Térmico

2.3.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica que se emplea para estudiar las transiciones térmicas. En este caso se midió el flujo de calor desde y hacia la muestra producida en función del tiempo o de la temperatura, detectando cualquier cambio físico o cualquier reacción química acompañado por un cambio en la energía.

El análisis se llevó a cabo con 5 mg de muestra de polímero en fibra. Consiste en realizar dos calentamientos continuos de 40 °C a 400 °C, con una rampa de 10 °C/min. En el primero no se recoge ningún dato, en el segundo calentamiento se toma el promedio del cambio de pendiente. Este valor es la temperatura de transición vítrea del polímero correspondiente. Se empleó un calorímetro diferencial de barrido 2910 de TA Instruments.

2.3.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

La termogravimetría es un método dinámico en el que se registra continuamente el peso perdido de una muestra en función de la temperatura, a velocidad constante o como función del tiempo de calentamiento, a temperatura constante. Este método, además de proporcionar más información de pérdidas de peso por aumento en la temperatura, detecta las temperaturas a las que se desprenden las sustancias volátiles retenidas y puedan ser cuantificadas.

El equipo empleado para este análisis es el TGA Q500 de la marca TA Instrument. La rampa de temperatura que se usó para el análisis fue de 10 °C/min, calentando hasta una temperatura de 800 °C, usando 10 mg de muestra en atmósfera de aire y nitrógeno. Ello nos permite obtener la temperatura de descomposición de cada uno de los polímeros.

2.4 Evaluación de aplicaciones de los polímeros

2.4.1 Separación de Gases

El uso específico de membranas poliméricas en los procesos de transporte ha surgido como una importante alternativa tecnológica para reemplazar algunos métodos de separación tradicionales, involucrando un mínimo de energía y como tal es objeto de un enorme interés en países industrializados.

Las evaluaciones se llevaron a cabo en una celda de permeación estandar, diseñada y armada bajo el método de permeación barométrica, ubicada en el lab-

2.4 Evaluación de aplicaciones de los polímeros

oratorio de materiales poliméricos de la Universidad Iberoamericana (ciudad de México) y en una celda de permeación ubicada en el GKSS Research Centre (Alemania).

Los experimentos se determinaron para un cierto gas puro a 35 °C y con presión de alimentación del gas de 2 atm. El aumento de presión en la región permeada por la membrana durante el experimento fue seguido por un transductor de presión absoluta, Baratrón MKS tipo 672B. Los gases usados (He, H₂, O₂, N₂, CH₄ y CO₂) fueron de ultra alta pureza y se midieron en ese orden. Los primeros cuatro en función de su radio cinético y el CO₂ al final, ya que al ser un gas altamente condensable puede provocar la plastificación de la membrana polimérica.

2.4.2 Estudio de las propiedades mecánicas

Para este análisis se empleó el equipo DMA Q800 de la marca TA instrument. El análisis dinámico comprende el análisis de las fuerzas, desplazamientos, velocidades y aceleraciones que aparecen en una estructura o mecanismo como resultado de los desplazamientos y deformaciones que aparecen en la estructura [59,60].

Las dimensiones de la muestra a analizar se establecieron de acuerdo a las normas ASTM para películas delgadas. Las probetas de análisis fueron de 5 cm de largo, 50 μm de espesor y 0.5 cm de ancho.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Síntesis y caracterización de polímeros

Los monómeros empleados para la síntesis de los polímeros se encuentran disponibles comercialmente. Los polímeros obtenidos aun no se encuentran reportados en la literatura y para cada síntesis se buscó optimizar las condiciones de reacción. A continuación se presentan las síntesis y evaluaciones de propiedades tales como solubilidad, peso molecular, índice de polidispersidad, temperatura de transición vítrea, entre otras para las diferentes reacciones de fluorocetonas con compuestos aromáticos.

3.1.1 Policondensación de polímeros basados en trifluoroacetona con diferentes compuestos aromáticos

La reacción de la trifluoroacetona con bifenilo (fig. 3.1) se eligió como reacción modelo para buscar las condiciones óptimas de reacción y así aplicarlas en las reacciones con los diferentes compuestos aromáticos.

En estas reacciones se estudiaron diferentes factores, tales como acidez, concentración inicial molar de monómeros y tiempo de reacción.

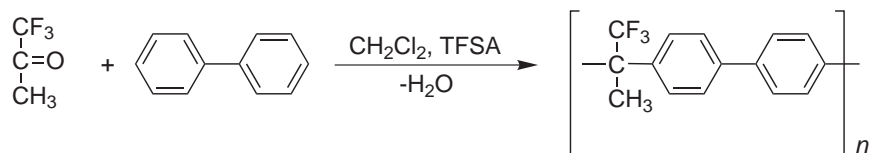


Fig. 3.1: Esquema de síntesis del polímero **1a**

La reacción se llevó a cabo agregando los monómeros en el siguiente orden: en un matraz Erlenmeyer se agrega primero la trifluoroacetona y posteriormente se agrega el bifenilo en una relación equimolar. Se sumerge el matraz

3.1 Síntesis y caracterización de polímeros

en un baño de hielo y agua con una temperatura aproximada de 4°C. Se vierte diclorometano como disolvente hasta disolución completa del bifenilo (se observa una solución traslúcida). Se inicia la agitación magnética y se adiciona el ácido trifluorometanosulfónico (TFSA) como catalizador. En este momento inicia la reacción y el medio de reacción se torna de color mamey muy intenso. Conforme avanza el tiempo el color cambia a café y aumenta la viscosidad. Después de 3 horas de reacción se observa la formación de 2 fases, una de ellas es un líquido traslúcido y la otra es una masa compacta color café con apariencia similar a un gel. La reacción finaliza después de 25 horas y termina al vertir la mezcla en metanol. La masa color café cambia a una fibra blanca. El polímero se lava a reflujo con metanol caliente durante un día y posteriormente se deja secar. Una vez completamente seco se disuelve en cloroformo y se reprecipita en metanol, obteniendo fibras con apariencia de algodón. Se realiza nuevamente el lavado con metanol caliente y finalmente se seca en un horno de convección normal y se empaqueta para análisis posterior.

Para las síntesis de los polímeros se llevaron a cabo estudios a diferentes temperaturas. Se observó que a temperaturas elevadas se obtienen productos entrecruzados y coloridos, por lo que se eligió la temperatura ambiente como óptima para este tipo de reacciones.

3.1.1.1 Efecto de la concentración de catalizador en el peso molecular

El estudio de la influencia de la acidez en el medio de reacción tenía el propósito de dar mayor control en las condiciones de reacción y sobre el producto obtenido. Los parámetros analizados en la síntesis de la trifluoroacetona con bifenilo fueron tiempo de reacción, concentración inicial molar de monómeros, cantidad de disolvente y cantidad de catalizador. En la tabla 3.1 se presentan los resultados de los polímeros obtenidos a 24 horas de reacción y concentración molar de 0.76 mol/L.

Tabla 3.1: Influencia de la relación molar de catalizador con respecto a la concentración inicial molar de monómero

No. de experimento	TFSA/1a (mol/mol)	η dL g ⁻¹
1	8.0	0.17
2	6.9	Gel
3	4.0	1.28
4	3.3	1.95
5	2.2	0.30

Se observa en la tabla 3.1 que con grandes cantidades de TFSA se obtienen bajos valores de viscosidad (o formación gel) lo que hace suponer que a mayor

3.1 Síntesis y caracterización de polímeros

acidez no hay control en la reacción. Cuando las reacciones se llevan a cabo en condiciones como son los experimentos 3 y 4 se obtienen polímeros lineales de alto peso molecular. Por último, para el experimento 5 se observa que la cantidad de catalizador no es suficiente para obtener polímero de alto peso molecular.

Después de que se encontraron las condiciones óptimas de reacción para obtener polímeros de alto peso molecular se caracterizaron los materiales para conocer su estructura, así como sus propiedades.

3.1.1.2 Caracterización de polímeros de trifluoroacetona con bifenilo

El análisis de la estructura química de polímeros obtenidos por sustitución electrofílica aromática es muy importante, debido a que este tipo de reacciones pueden dar una mezcla de isómeros. Por esta razón se estudio la estructura de cada polímero mediante los experimentos de RMN de ^1H , ^{13}C , ^{19}F y DEPT.

En la fig. 3.2 se muestra el espectro de RMN ^1H del polímero **1a**. En él se observan dos dobletes que corresponden a los protones del fragmento proveniente del bifenilo (protones 5 y 6). Con respecto a los hidrógenos del grupo metilo existe un singulete en 2 ppm. Cabe mencionar que estas señales bien definidas indican buena selectividad y, por lo mismo, la ausencia de sustituciones en 5 ó 6, aún cuando la teoría establece que puede suceder.

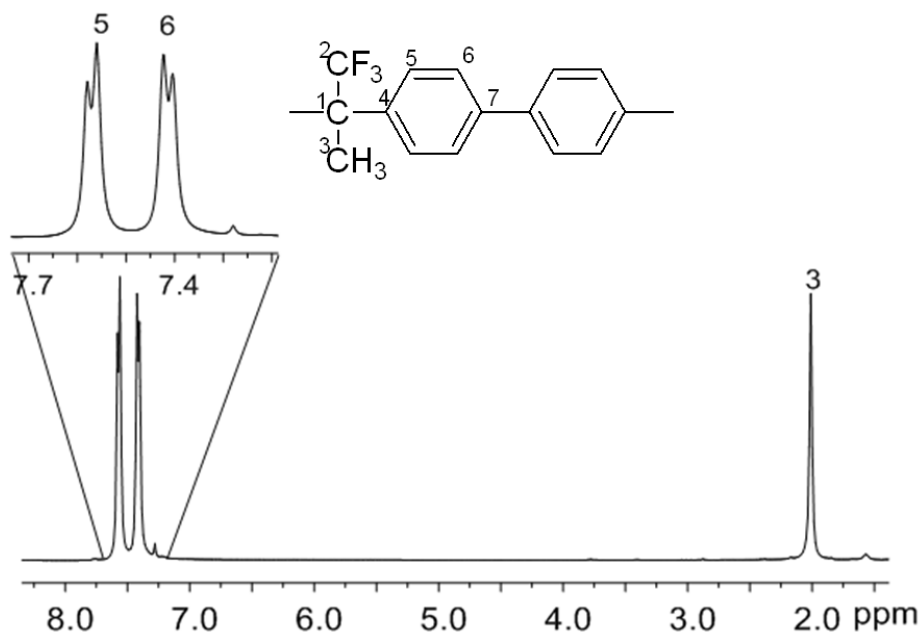


Fig. 3.2: Espectro de RMN de ^1H del polímero **1a** en CDCl_3

3.1 Síntesis y caracterización de polímeros

El espectro de RMN ^{13}C (fig. 3.3) presenta 7 señales de los 7 carbonos que corresponderían a la estructura del polímero propuesta, con una sustitución tipo "para" en el fragmento aromático de la cadena principal.

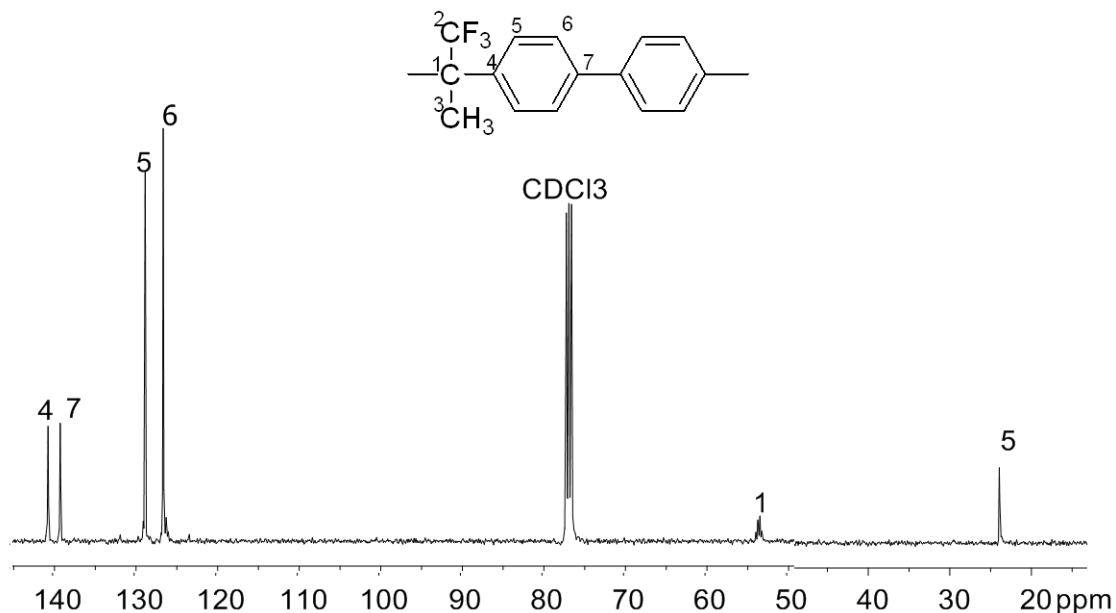


Fig. 3.3: Espectro de RMN de ^{13}C del polímero **1a** en CDCl_3

El espectro de RMN ^{19}F (fig. 3.4) presenta una sola señal que corresponde al átomo de flúor del trifluorometilo, con la cual se comprueba la estructura del polímero.

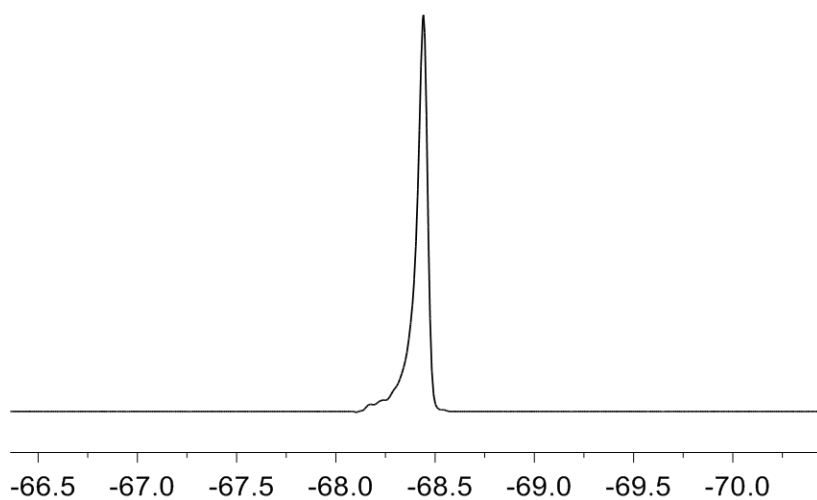


Fig. 3.4: Espectro de RMN de ^{19}F del polímero **1a** en CDCl_3

En espectro de IR del polímero **1a** (fig. 3.5) hay dos bandas que corresponden a la frecuencia de estiramiento de la interacción $\text{C}=\text{C}$ aromático a 1497 cm^{-1} ,

3.1 Síntesis y caracterización de polímeros

bandas cuya frecuencia de estiramiento correspondiente a las interacciones C-H de tipo aromático en 3000 cm^{-1} a 2800 cm^{-1} , también deformaciones de C-H en 807 cm^{-1} , y finalmente las señales correspondientes a la interacción C-F en 1140 cm^{-1} .

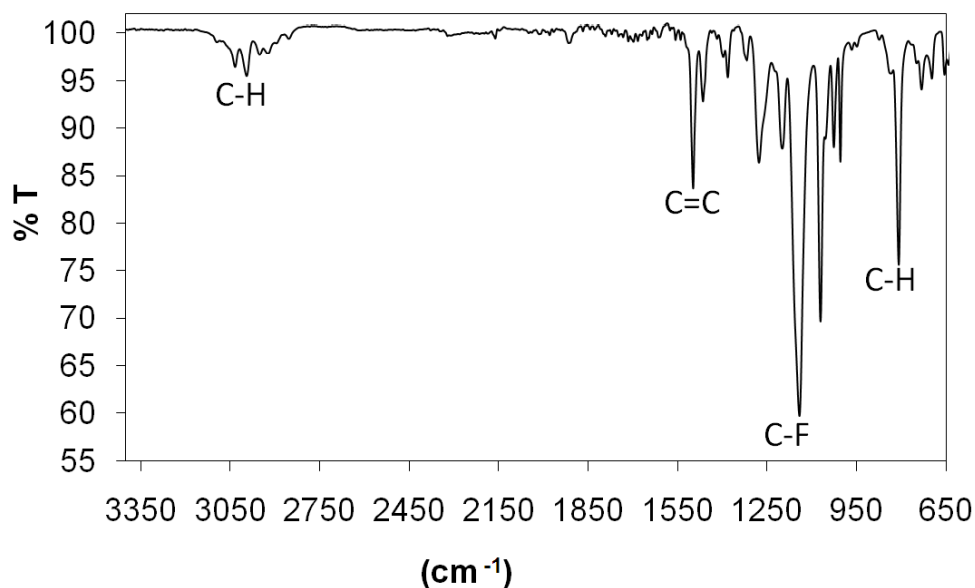


Fig. 3.5: Espectro de FT-IR para el polímero **1a**

En cada una de las diferentes reacciones de síntesis de trifluoroacetona con los diferentes compuestos aromáticos se siguió una metodología base descrita para los polímeros con trifluoroacetona y bifenilo. Para cada una de las diferentes reacciones se emplearon sus respectivas condiciones óptimas de reacción.

Los polímeros obtenidos basados en trifluoroacetona y sus derivados son: 1a, 1b, 1c, 1(a,c), 1d, 1e, 1f, 1g y 1h, para los cuales sus condiciones de reacción se reportan en la tabla 3.2.

3.1 Síntesis y caracterización de polímeros

Tabla 3.2: Polímeros obtenidos a partir de trifluoroacetona con diferentes compuestos aromáticos

Acrónimo	Estructura	Cm (mol/L)	TFSA/polímero (mol/mol)	$t_{reaccin}$ (h)	Y^a %	η_{inh} (dl g ⁻¹)
1a		0.68	8.8	25	87	2.57
1b		0.95	1.5	48	88	0.57
1c		0.36	12.6	23	80	—
1(a,c)		0.63	7.3	24	95	2.58
1d		0.3	6.7	8	92	0.22
1e		0.6	1.2	30	80	0.76
1f		0.56	11	8	96	0.26
1g		0.70	16	27	82	0.38
1h		0.84	13	31	84	0.44

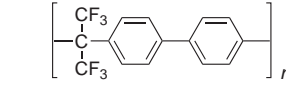
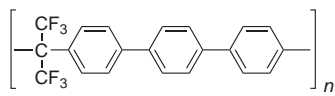
a Y: Rendimiento teórico = [(No. de moles)_{exp}/(No. de moles)_{terico}]*100

Las condiciones óptimas de reacción para la mayoría de los polímeros (por ejemplo, **1a**, **1e** y **1f**), dan altos pesos moleculares, con excelentes rendimientos. Para el polímero **1c** se observa claramente la formación de polímero pero éste no es soluble en ningún disolvente orgánico.

Se presentan a continuación las condiciones de reacción para el polímero basado en hexafluoroacetona con compuestos aromáticos como bifenilo y *p*-terfenilo. El procedimiento de síntesis es el mismo que para los polímeros de trifluoroacetona, descrito anteriormente.

3.1 Síntesis y caracterización de polímeros

Tabla 3.3: Condiciones iniciales de reacción de policondensación y propiedades de hexafluoroacetona con bifenilo y *p*-terfenilo

Acrónimo	Estructura	Cm (mol/L)	TFSA/polímero (mol/mol)	$t_{reaccin}$ (h)	Y^a %	η_{inh} (dl g ⁻¹)
2a		0.96	6.1	13	76	0.147
2c		0.96	6.0	2	—	insoluble

a Rendimiento teórico = $[(\text{No. de moles})_{exp}/(\text{No. de moles})_{terico}] * 100$

La reacción del polímero de hexafluoroacetona con bifenilo resulta en un polímero con valores bajos de peso molecular y para el polímero con *p*-terfenilo se observa formación de oligómeros. Esto puede deberse a la alta energía de protonación que tiene la hexafluoroacetona, lo que no permite que la reacción se lleve a cabo.

La mayoría de los polímeros resultantes tiene apariencia de fibras blancas. Algunos tienen la apariencia de polvos de color blanco, en cuyo caso son completamente solubles en disolventes orgánicos. Los polímeros en forma de fibra forman membranas transparentes y flexibles.

3.1.2 Policondensación de polímeros basados en trifluoroacetona con 4,4'-difenoxibenzofenona

De acuerdo con la tabla 3.2 se observó que las reacciones de trifluoroacetona con bifenilo 1a son más eficientes que las reacciones con 4,4'-difenoxibenzofenona o con bis(4'-fenoxibenzoil)benzofenona. Este resultado no es congruente con la teoría y práctica de reacciones de sustitución electrofílica aromática, donde se sabe que los compuestos que contienen grupos fenoxi (bifenil éter, 4,4'-difenoxibenzofenona) son más reactivos que bifenilo en reacciones con diferentes electrófilos.

Para resolver esta contradicción se estudió más detalladamente la reacción de trifluoroacetona con difenoxibenzofenona.

Esta es una reacción que se lleva a cabo en solución homogénea, en comparación con la reacción de trifluoroacetona con bifenilo, la cual se lleva a cabo en solución heterogénea.

A partir de esta síntesis, se estudió la influencia del tipo de disolvente en el medio de reacción. El esquema de síntesis se muestra en la fig. 3.6

3.1 Síntesis y caracterización de polímeros

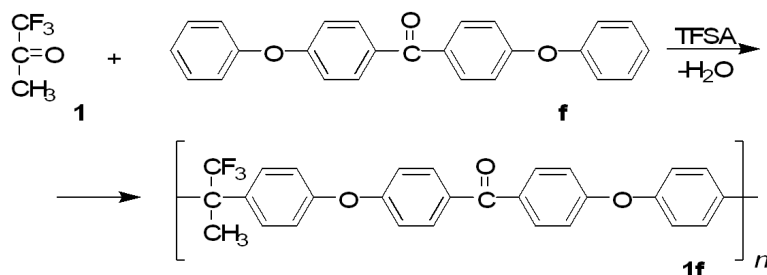


Fig. 3.6: Esquema de síntesis del polímero **1f**

La síntesis se llevó a cabo en un matraz Erlenmeyer, al que se agrega primero la trifluoroacetona y posteriormente se agrega la 4,4-difenoxibenzofenona, de acuerdo con la relación molar en estudio. El procedimiento de síntesis se sigue de la misma forma antes mencionada: En este momento inicia la reacción, teniendo una solución homogénea de color naranja. Conforme avanza el tiempo el color se intensifica. La reacción finaliza después de 8 horas. Después de precipitar, lavar y secar se tiene una fibra blanca. Para este polímero se tiene un rendimiento de 96%.

3.1.2.1 Efecto del tipo de disolvente en el medio de reacción

Es importante saber el tipo de disolvente a emplear en las diferentes policondensaciones. Se busca siempre el disolvente más amigable con el medio ambiente, que permita ser removido fácilmente del producto y además favorezca la formación de polímero. En la tabla 3.4 se observan los diferentes disolventes analizados, la relación molar del catalizador por la concentración molar de monómeros, así como la variación en el valor de la viscosidad.

Tabla 3.4: Efecto del uso diferentes disolventes en el medio de reacción en el peso molecular del polímero

No. de (experimento)	Disolvente (mL)	TFSA/ 1f (mol/mol)	η_{inh} (dl g ⁻¹)
1	TFA 0.5	12	0.33
2	CH ₂ Cl ₂ 1.4	11	0.71
3	CH ₂ Cl ₂ /Hexanos 2.5:1 (vol)	7.2	0.28
4	CH ₂ Cl ₂ /Hexanos 1:2.5 (vol)	6.9	0.20
5	1-cloropropano 2.5	5.3	0.15
6	1,2-dicloropropano 2.5	7.7	0.28
7	Tetracloroetano 1.25	5.4	0.33
8	Dicloroetano 1.25	5.3	0.29
9	Dicloropropano/Hexanos 2:1 (vol)	5.1	0.36
10	—	11.0	0.26

Para todas las síntesis se estableció un tiempo aproximado de 24 horas de reacción. A partir de este estudio se observó que las síntesis empleando diclorometano como disolvente en mezcla con TFSA propician la formación de mejores polímeros, obteniendo valores altos de viscosidad y, por consiguiente, de mayor peso molecular. Por otro lado se observa que si sólo se emplea TFSA sin disolvente se tienen buenos valores de viscosidad, por lo que se trabajó para estas reacciones en ausencia de disolvente. Además, se observó que se tiene una solución homogénea.

De acuerdo con los resultados obtenidos en el estudio de diferentes disolventes, se observó que no existe aumento considerable en los valores de viscosidad. Con ésto se demuestra que la naturaleza del disolvente no es la razón principal para baja reactividad de los monómeros, lo que llevó a estudiar como siguiente paso el efecto de la relación molar de los monómeros.

3.1.2.2 Efecto de la relación molar inicial de los monómeros

La teoría clásica de la polimerización por crecimiento en etapas se basa en dos conceptos. El primero es la hipótesis de la igualdad de reactividad de ambos grupos funcionales en un reactivo bifuncional. También supone que en cualquier etapa de la polimerización todos los grupos funcionales son igualmente reactivos, independientemente del tamaño de la molécula a la que están unidos (y que no se produce ciclación intramolecular). El segundo concepto es que el desequilibrio en la proporción estequiométrica de monómeros disminuye el grado de polimerización. El mayor peso molecular del polímero lineal se obtiene con la cantidad exactamente estequiométrica de los monómeros [2,61-67].

Endo estudió la polimerización de 2,2- dicloro-1,3- benzodioxol y 4,4'- isopropilidenodifenol y reportó aumento en la velocidad de la segunda reacción, respecto a la primera cuando están presentes dos grupos funcionales en el mismo átomo [67]. No obstante lo interesante de su estudio fue el comprobar que el grado de polimerización es mayor cuando es mayor el desequilibrio estequiométrico de los monómeros bifuncionales, los cuales aumentan la segunda condensación de los grupos funcionales restantes.

Es importante mencionar que también se observó un efecto positivo del desequilibrio estequiométrico en la policondensación de diclorobenceno con sulfuro de sodio, así como en las reacciones de bromuro de metileno con sales de bisfenol y 4,4'-tiobis(bencenotiol) [68]. En todos estos casos uno de los monómeros tiene los grupos funcionales unidos al mismo átomo. Sorprendentemente, estas observaciones no han tenido mayor desarrollo.

3.1 Síntesis y caracterización de polímeros

La polihidroxialquilación superelectrofilica catalizada por superácidos es otro tipo de síntesis con dos reacciones consecutivas, donde las dos reacciones pueden tener diferentes velocidades.

Por todo esto se evaluó el efecto de tener en exceso la cantidad del compuesto carbonilo en la reacción de trifluoroacetona con 4,4-difenoxibenzofenona, el cual es el polímero **1f**. El estudio del cambio de la relación molar en medio superácido con respecto a la viscosidad (η_{inh}) de los polímeros en balance no estequiométrico se ilustra en la fig. 3.7

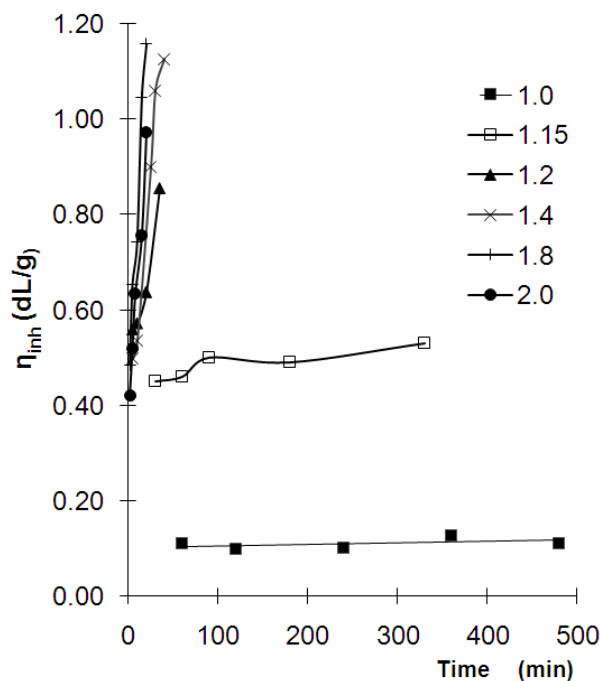


Fig. 3.7: Relación entre la cantidad molar del monómero con respecto a la viscosidad inherente de los polímeros

Se observa en la fig. 3.7 un aumento considerable en la viscosidad a partir del 15% en exceso. Además, se observa un incremento dramático en el peso molecular del polímero, así como un aumento en la rapidez de reacción, ya que se completa en pocos minutos. Este fenómeno es llamado aceleración no estequiométrica.

Los polímeros obtenidos, ya sea en relación molar estequiométrica, como no estequiométrica se caracterizaron para conocer tanto su estructura como sus diferentes propiedades y el cambio entre ellas.

Los estudios estructurales de los polímeros se llevaron a cabo usando NMR para ^1H , ^{13}C y ^{19}F . Las fig. 3.8, fig. 3.9 y fig. 3.10 muestran los correspondientes espectros para el polímero **1f** con exceso de 20%.

3.1 Síntesis y caracterización de polímeros

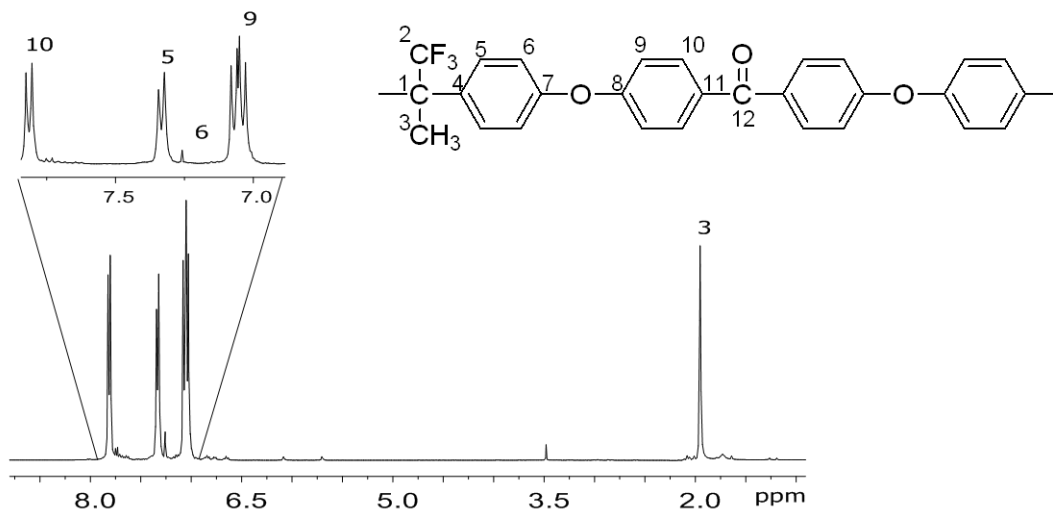


Fig. 3.8: Espectro de RMN de ^1H del polímero **1f** en CDCl_3

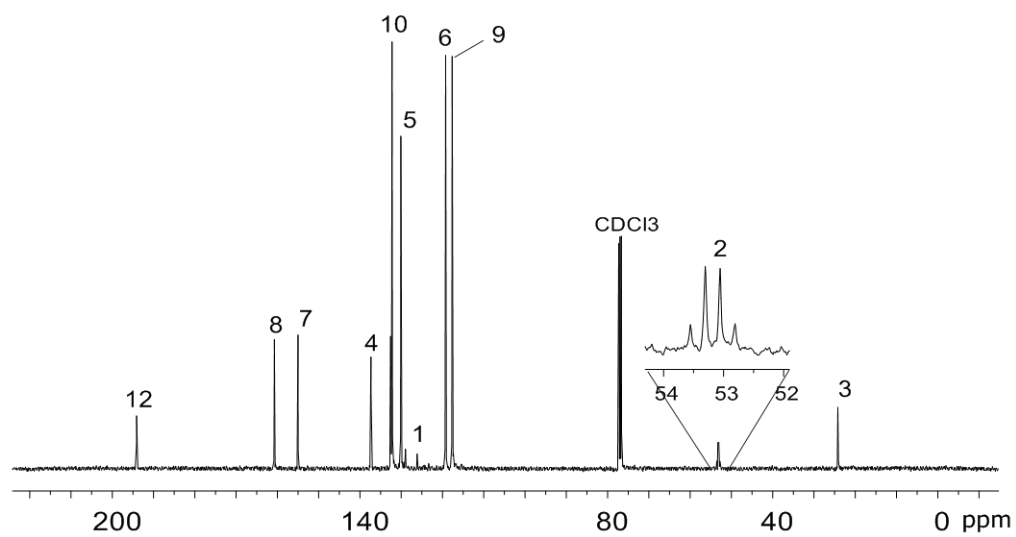


Fig. 3.9: Espectro de RMN de ^{13}C del polímero **1f** en CDCl_3

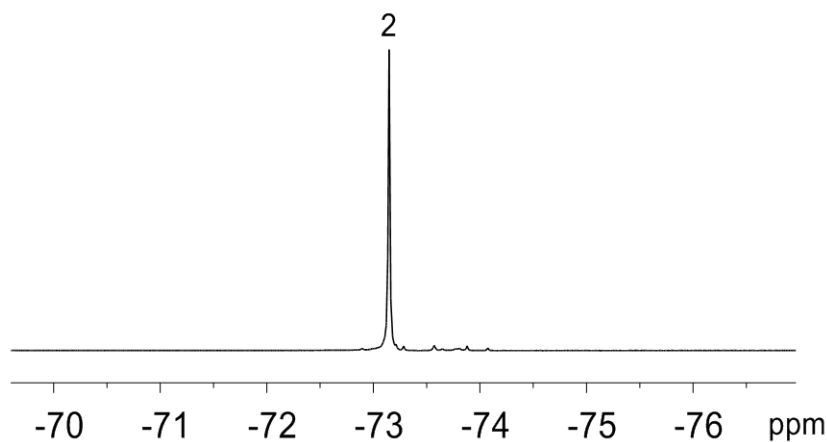


Fig. 3.10: Espectro de RMN de ^{19}F del polímero **1f** en CDCl_3

3.1 Síntesis y caracterización de polímeros

Se analizaron por NMR tanto los polímeros con balance equimolar como aquellos con relación no estequiometría donde. Se observó que los espectros obtenidos eran idénticos. Los espectros de RMN también revelaron que los fragmentos fenileno están *para*-sustituídos en la cadena principal del polímero. Sin embargo, hay pequeños multipletes alrededor de las señales importantes. Esto puede deberse a la existencia de subproductos en la reacción con fragmentos de difenil éter.

Se determinaron a su vez los valores de viscosidad de los diferentes polímeros. En este caso se realizó un análisis comparativo, como se muestra en la 3.5.

Tabla 3.5: Efecto de la relación de alimentación en la policondensación de trifluoroacetona con 4,4'-difenoxibenzofenona

1:f (mol/mol)	Tiempo de reacción (min)	η_{inh} dL g ⁻¹	$M_n * 10^4$ g/mol	$M_w * 10^4$ g/mol	Mw/Mn
1:1	60	0.22	1.843	1.112	1.66
1:1	360	0.27	15.82	8.040	1.96
1.2:1	5	0.56	25.09	12.63	1.98
1.2:1	35	0.86	36.26	12.77	2.84
1.4:1	5	0.49	17.79	8.04	2.21
1.4:1	30	1.06	61.70	16.27	3.79
1.8:1	5	0.65	18.15	5.71	3.17
1.8:1	20	1.16	117.50	25.32	4.65

Los resultados obtenidos de los diferentes valores indican claramente que los polímeros bajo condiciones no estequiométricas tienen mayor peso molecular en menor tiempo de reacción. Tal como se puede ver en la tabla, el peso molecular y la polidispersidad del polímero resultante se incrementan al incrementar el efecto no estequiométrico. La alta polidispersidad obtenida con exceso de la trifluoroacetona ocurre debido a las reacciones laterales que se generan. Los rendimientos de los polímeros obtenidos fueron entre (96-97%). Por lo tanto, ni la pureza ni la descomposición podrían ser la razón de la policondensación más eficaz. Si esto es correcto, es importante realizar el análisis mecanístico de las policondensaciones.

Durante los últimos 10 años, H. Kricheldorf y colaboradores han demostrado que en la policondensación estequiométrica de monómeros lineales controlada cinéticamente, la formación de compuestos macrocíclicos compite con la propagación en cualquier concentración y en cualquier etapa de la policondensación. Por esta razón es importante tomar en cuenta que la policondensación de dos monómeros que contienen grupos funcionales AA y BB pueden formar dos tipos de cadenas poliméricas simultáneas, como se muestra en la fig. 3.11 [69].

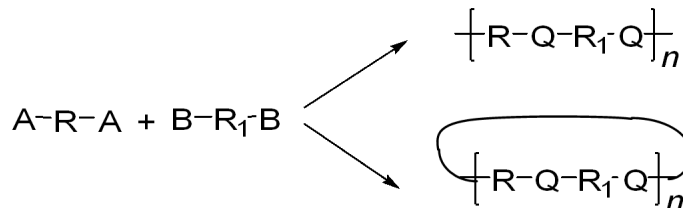


Fig. 3.11: Reacciones simultaneas de formación de cadenas lineales y cíclicas

Además, cualquier optimización de las condiciones de reacción para dar alto peso molecular también aumenta la formación de macrociclos, a expensas de todas las cadenas lineales. Es evidente que la eliminación de los macrociclos da lugar a polímeros de muy alto peso molecular. Esto podría contribuir a la eficiencia de policondensaciones no estequiométricas. Un método muy eficiente para determinar la presencia de macrociclos es la espectroscopia de masas MALDI-TOF por sus siglas en ingles (Matrix-assisted laser desorption ionization, time of flight).

Se muestran en la fig. 3.12 y fig. 3.13 dos espectros MALDI-TOF para el polímero con relación equimolar, así como para el polímero con relación no estequiométrica, respectivamente.

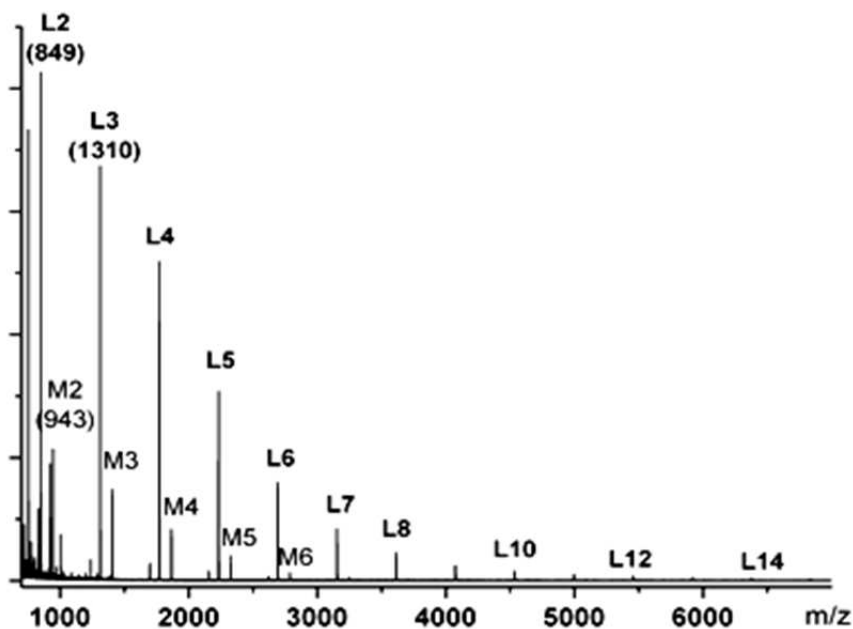


Fig. 3.12: Espectro de MALDI-TOF para polímeros con relación equimolar

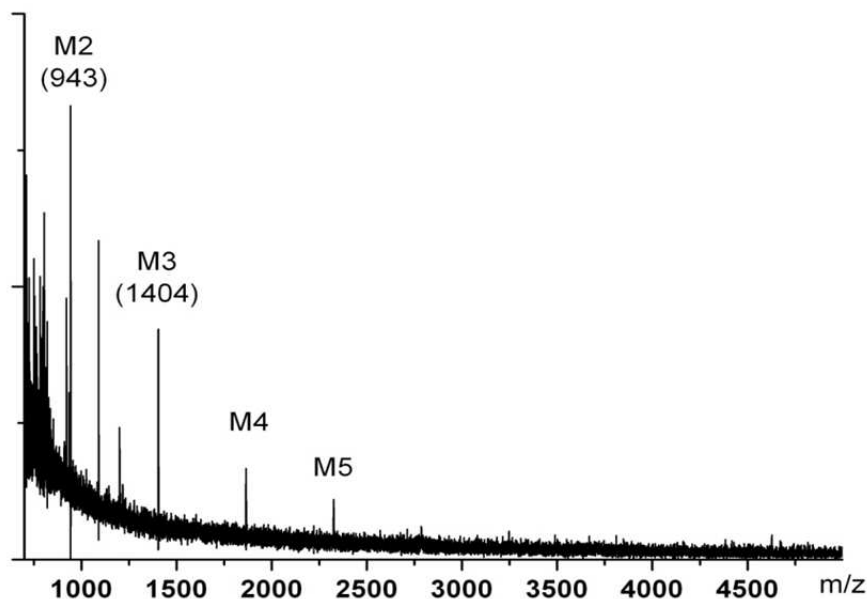


Fig. 3.13: Espectro de MALDI-TOF para polímeros con relación molar no estequiométrica

El análisis de estos espectros muestra la existencia de dos tipos de estructuras: macrociclos y cadenas lineales con unidades repetitivas, como se muestra en la fig. 3.14.

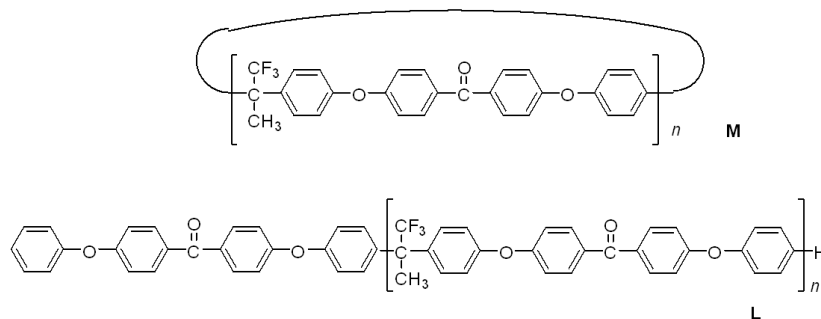


Fig. 3.14: Unidades repetitivas para macrociclos (M) y polímeros lineales (L)

Para el polímero con relación equimolar se observa que hay mayor cantidad de macrociclos y compuestos lineales con grupos terminales aromáticos. En comparación al espectro de la relación no estequiométrica, se puede suponer que es debido a la disminución en la formación de macrociclos y se generan cadenas lineales más grandes que por la naturaleza del análisis no permite ser observadas.

En el caso de las reacciones con relación molar estequiométrica, el tener un aumento en la formación de macrociclos genera pesos moleculares bajos en comparación con las reacciones con efecto de relación molar no estequiométrica, las cuales presentan un aumento considerable en sus valores de peso molecular.

3.1 Síntesis y caracterización de polímeros

De acuerdo con el comportamiento observado para este tipo de polímeros se propone el posible mecanismo de reacción. Este tipo de reacción se considera que se lleva a cabo por dos reacciones consecutivas antes mencionadas las cuales se presentan en el esquema de la fig. 3.15.

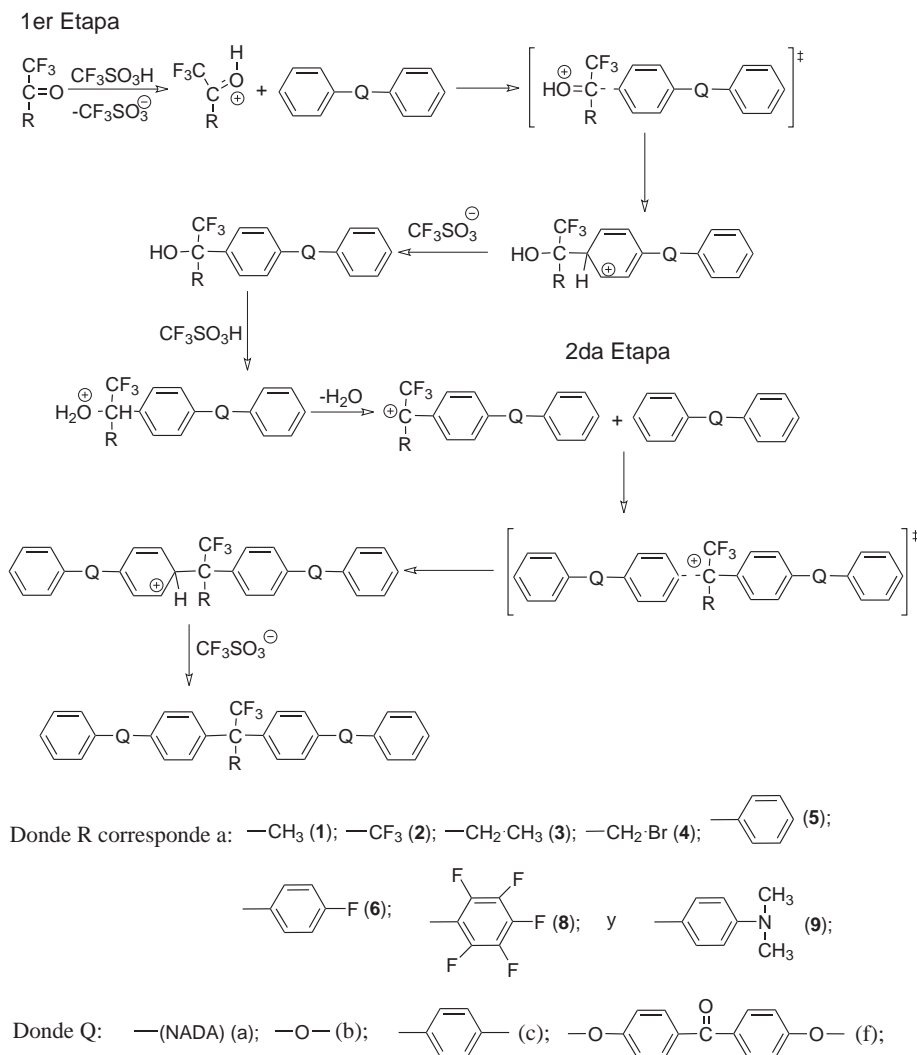


Fig. 3.15: Mecanismo de reacción propuesto

Para poder explicar el efecto no estequiométrico se trabajó en colaboración con el grupo teórico del Dr. Serguei Fomine, para entender el comportamiento de moléculas carbonílicas en reacciones de policondensación. Se exploró el efecto de la estabilidad y reactividad de monoprotanación en medio superácido (TFSA) así como la identificación de la especie intermedia que participa en la reacción de sustitución electrofílica aromática de los derivados de la molécula de trifluoroacetona con hidrocarburos aromáticos no activados.

3.1 Síntesis y caracterización de polímeros

Los cálculos se realizaron con el nivel de teoría PBE0/aug-cc-pvtz//PBE0/6-31+G** en fase gas y fase solución, catalizadas por ácido triflorometanosulfónico (TFSA), teniendo como objetivo entender su comportamiento bajo condiciones de polimerización superelectrofílica.

Los cálculos se basan en un modelo teórico creado por el grupo de investigación del Dr. Fomine [70] el cual consiste en la reproducción de pKa de los diferentes ácidos. Este estudio fue realizado dentro del marco de la Teoría de Funcionales de Densidad (DFT por sus siglas en inglés). La combinación de la Teoría de Funcionales de Densidad (DFT) con modelos de solvatación ha demostrado ser una herramienta fiable para calcular el pKa de los ácidos carboxílicos.

Los cálculos teóricos demostraron que en las reacciones de trifluoroacetona con hidrocarburos aromáticos no activados las energías de Gibbs de activación (Ga) de la primera etapa de reacción son más grandes que la segunda etapa de reacción. Por lo tanto, la primera etapa es más lenta que la segunda y esto permite que se lleve a cabo la policondensación no estequiométrica y recibir polímeros con alto peso molecular usando monómeros de baja reactividad.

3.1.3 Policondensación de polímeros basados en trifluorobutanona con diferentes compuestos aromáticos

La reacción de trifluorobutanona con bifenilo (fig. 3.16) se elige como reacción modelo para describir las condiciones óptimas de reacción empleadas en las reacciones con los diferentes compuestos aromáticos.

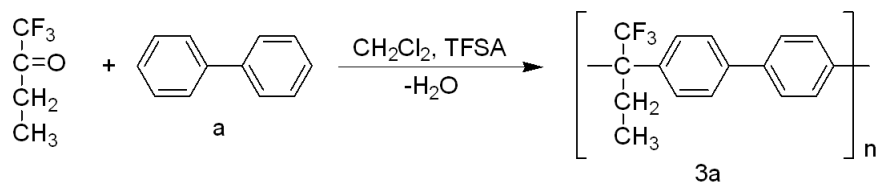


Fig. 3.16: Esquema de síntesis del polímero **3a**

La reacción se llevó a cabo siguiendo el procedimiento antes mencionado. Una vez iniciada la reacción se forma una emulsión de color rosado. Conforme avanza el tiempo, el color cambia a negro y aumenta la viscosidad. Después de 10 minutos de reacción se observa la formación de 2 fases; una de ellas es un líquido translúcido y la otra es una masa compacta negra. La reacción finaliza después de 10 horas. La masa negra cambia a una fibra blanca. El polímero resultante se trata de forma similar al procedimiento descrito con anterioridad. Para este polímero se tiene un rendimiento de 98%.

3.1.3.1 Caracterización de polímeros de trifluorobutanona con bifenilo

La estructura de los polímeros sintetizados se estudió por RMN de ^1H , ^{13}C , ^{19}F y DEPT. En la fig. 3.17 se muestra el espectro de RMN ^1H del polímero **3a**. En él se observan dos dobletes que corresponden a los protones del fragmento proveniente del bifenilo (protones 6 y 7). Con respecto a los hidrógenos del grupo CH_2 - existe un doblete en 2.5 ppm, y para los protones del CH_3 - se observan en 0.9 ppm. Cabe mencionar que estas señales bien definidas indican una buena selectividad.

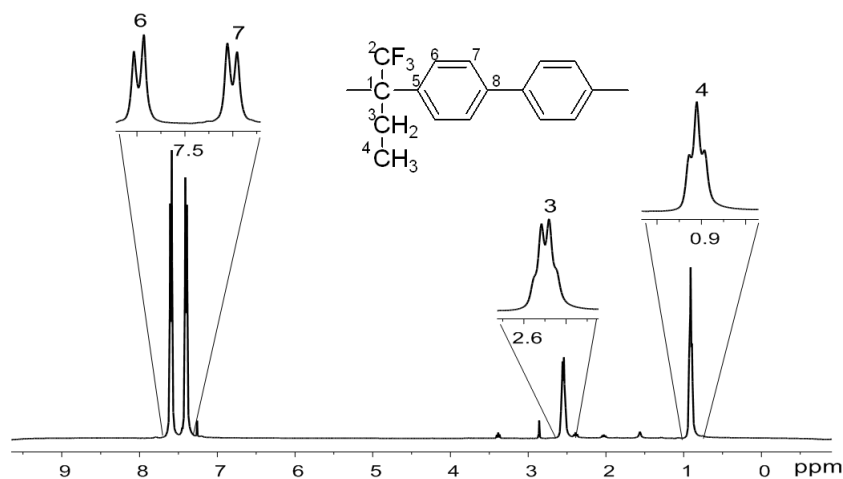


Fig. 3.17: Espectro de RMN de ^1H del polímero **3a** en CDCl_3

El espectro de RMN ^{13}C (fig. 3.18) presenta 8 señales de los 8 carbonos que corresponderían a la estructura del polímero propuesta, con una sustitución tipo "para" en el fragmento aromático de la cadena principal.

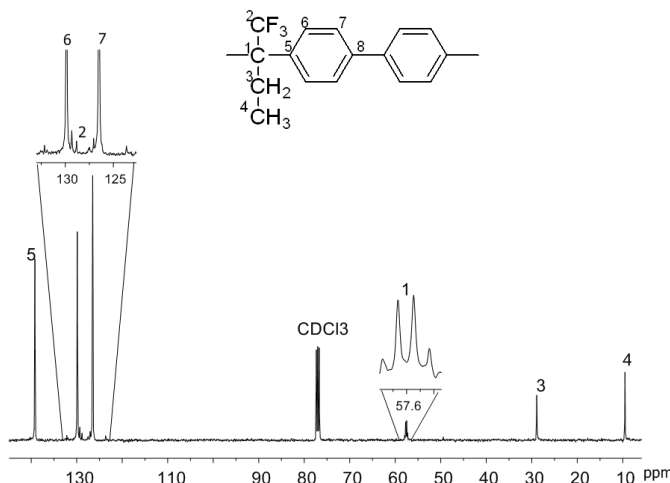


Fig. 3.18: Espectro de RMN de ^{13}C del polímero **3a** en CDCl_3

3.1 Síntesis y caracterización de polímeros

El espectro de RMN ^{19}F (fig. 3.19) presenta una sola señal que corresponde al átomo de flúor del CF_3 -, con la cual se comprueba la estructura del polímero.

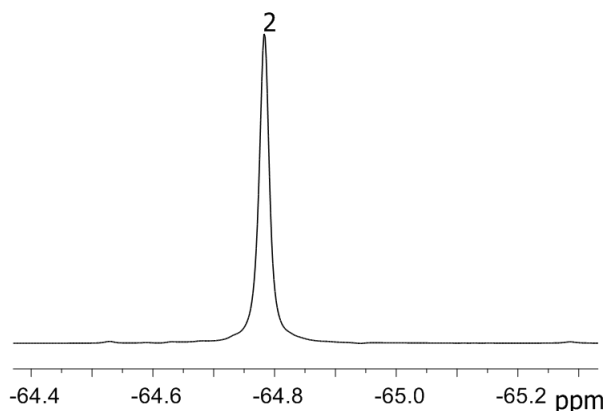


Fig. 3.19: Espectro de RMN de ^{19}F del polímero **3a** en CDCl_3

En espectro de IR del polímero **3a** (fig. 3.20) hay bandas que corresponden a la frecuencia de estiramiento de la interacción C-H aromático entre 3000 cm^{-1} a 2879 cm^{-1} y 810 cm^{-1} , una banda cuya frecuencia de estiramiento correspondiente a las interacciones C=C de tipo aromático en 1496 cm^{-1} y finalmente la señal correspondiente a la interacción C-F en 1139 cm^{-1} .

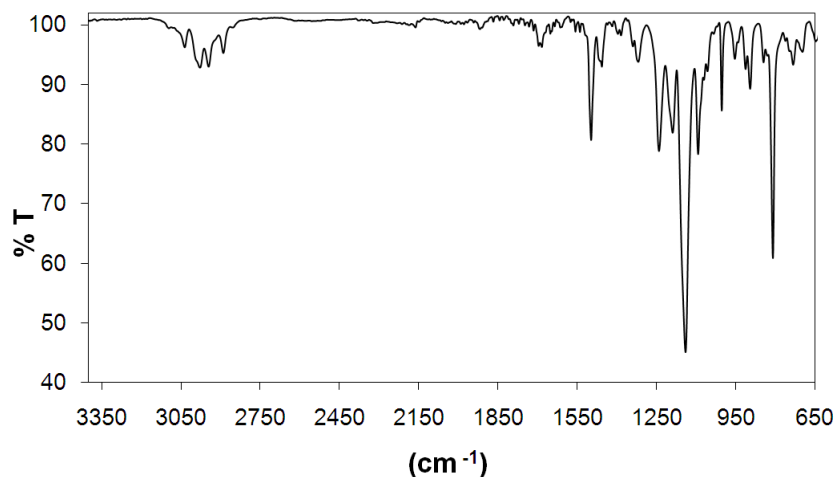


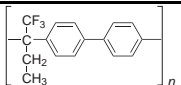
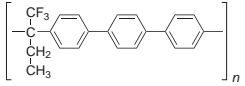
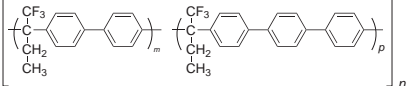
Fig. 3.20: Espectro de FT-IR para el polímero **3a**

Se siguió una metodología base descrita para los polímeros con trifluorobutanona y bifenilo. Para cada una de las diferentes reacciones se emplearon sus condiciones óptimas de reacción.

Los polímeros obtenidos basados en trifluorobutanona y sus derivados son **3a**, **3c** y **3(a,c)**, para los cuales sus condiciones de reacción se reportan en la tabla 3.6.

3.1 Síntesis y caracterización de polímeros

Tabla 3.6: Polímeros obtenidos a partir de trifluoroacetona con diferentes compuestos aromáticos

Acrónimo	Estructura	Cm (mol/L)	TFSA/polímero (mol/mol)	$t_{reaccin}$ (h)	Y ^a %	η_{inh} (dl g ⁻¹)
3a		0.76	4.5	10	98	0.48
3c		0.44	6.1	3	99	1.65
3(a,c)		0.76	5.3	4	99	0.67

a Y: Rendimiento teórico = $[(\text{No. de moles})_{exp}/(\text{No. de moles})_{terico}] * 100$

Los polímeros resultantes tienen apariencia de fibras amarillas, las cuales son completamente solubles en disolventes orgánicos y forman membranas transparentes y flexibles.

3.1.4 Policondensación de polímeros basados en 3-Br-trifluoroacetona con diferentes compuestos aromáticos

La reacción de 3-Br-trifluoroacetona con bifenilo (fig. 3.21) se estudia como reacción modelo para encontrar las condiciones óptimas de reacción, las cuales son empleadas en las reacciones con los diferentes compuestos aromáticos.

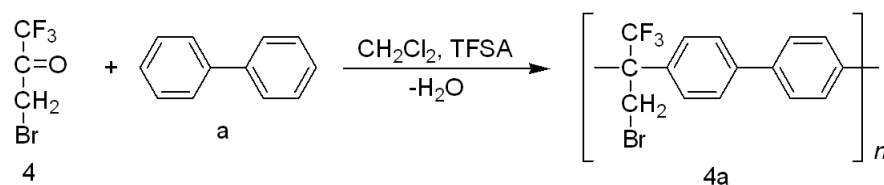


Fig. 3.21: Esquema de síntesis del polímero 4a

La reacción se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento descrito con anterioridad. La reacción forma una suspensión de color rosado. Conforme avanza el tiempo el color cambia a café y aumenta la viscosidad. La reacción finaliza después de 30 horas. La suspensión muy viscosa cambia a una fibra blanca. El producto final se procesa de la misma forma que los polímeros antes mencionados. Para éste polímero se tiene un rendimiento de 90%.

3.1.4.1 Caracterización de polímeros de 3-Br-trifluoroacetona con bifenilo

La estructura de los polímeros sintetizados se estudió por RMN de ^1H , ^{13}C , ^{19}F y DEPT.

En la fig. 3.22 se muestra el espectro de RMN ^1H del polímero **4a**. En él se observan dos dobletes que corresponden a los protones del fragmento proveniente del bifenilo (protones 5 y 6). Con respecto a los hidrógenos del grupo CH_2 - existe un singulete en 4.2 ppm. Cabe mencionar que estas señales bien definidas indican una buena selectividad.

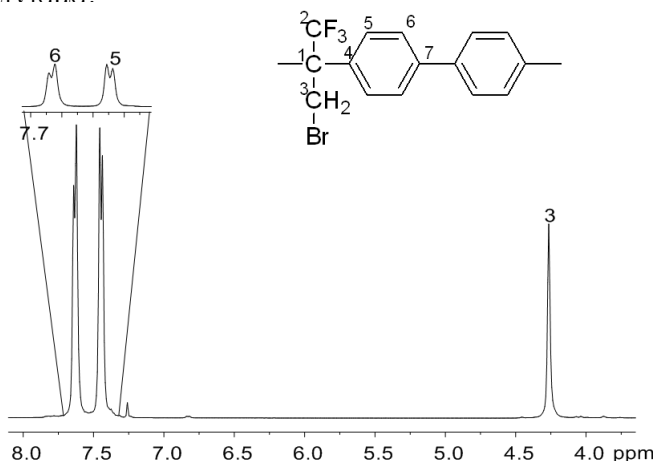


Fig. 3.22: Espectro de RMN de ^1H del polímero **4a** en CDCl_3

El espectro de RMN ^{13}C (fig. 3.23) presenta las señales de los 7 carbonos que corresponden a la estructura propuesta del polímero, con una sustitución tipo "para" en el fragmento aromático de la cadena principal.

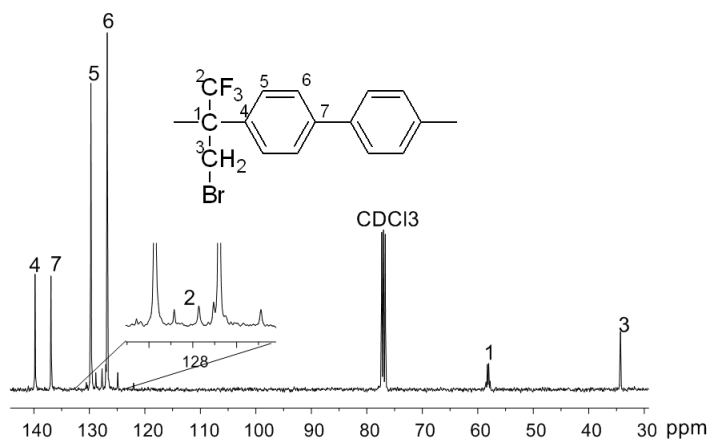


Fig. 3.23: Espectro de RMN de ^{13}C del polímero **4a** en CDCl_3

El espectro de RMN ^{19}F (fig. 3.24) presenta la señal que corresponde al átomo de flúor del CF_3 -.

3.1 Síntesis y caracterización de polímeros

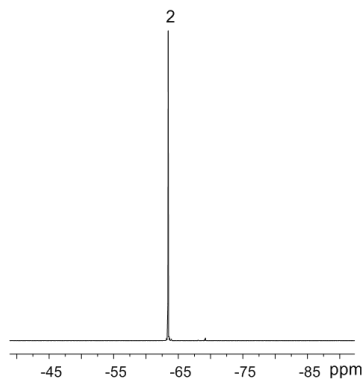


Fig. 3.24: Espectro de RMN de ^{19}F del polímero **4a** en CDCl_3

En espectro de IR del polímero **4a** (fig. 3.25) hay bandas que corresponden a la frecuencia de estiramiento de la interacción C-H aromático en 3028 cm^{-1} y 809 cm^{-1} , una banda cuya frecuencia de estiramiento correspondiente a las interacciones C=C de tipo aromático en 1497 cm^{-1} , una banda correspondiente a C-Br en 950 cm^{-1} y finalmente la señal correspondiente a la interacción C-F de 1144 cm^{-1} .

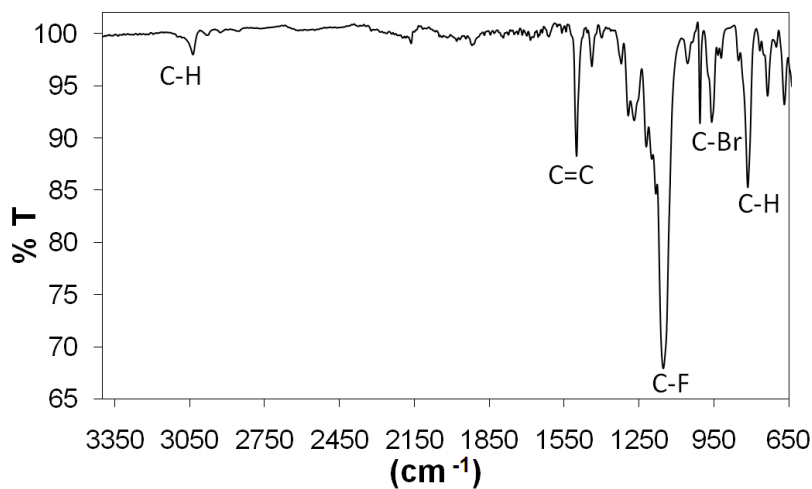


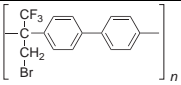
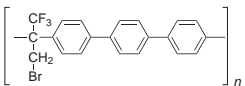
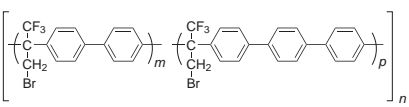
Fig. 3.25: Espectro de FT-IR para el polímero **4a**

Se siguió una metodología base descrita para los polímeros con trifluorobutanona y bifenilo. Para cada una de las diferentes reacciones se emplearon sus condiciones óptimas de reacción.

Los polímeros obtenidos basados en 3-Br-trifluorobutanona y sus derivados son: **4a**, **4c** y **4(a,c)**, para los cuales sus condiciones de reacción se reportan en la tabla 3.7.

3.1 Síntesis y caracterización de polímeros

Tabla 3.7: Polímeros obtenidos a partir de 3-Br-trifluoroacetona con diferentes compuestos aromáticos

Acrónimo	Estructura	Cm (mol/L)	TFSA/polímero (mol/mol)	$t_{reaccin}$ (h)	Y ^a %	η_{inh} (dl g ⁻¹)
4a		0.78	5.5	31	90	0.46
4c		0.45	6.1	8	89	0.90
4(a,c)		0.65	6.9	24	90	0.42

a Y: Rendimiento teórico = $[(\text{No. de moles})_{exp}/(\text{No. de moles})_{terico}] * 100$

Los polímeros resultantes tienen apariencia de fibras blancas, las cuales son completamente solubles en disolventes orgánicos y forman membranas transparentes.

3.1.5 Policondensación de polímeros basados en trifluoroacetofenona con diferentes compuestos aromáticos

La reacción de la trifluoroacetofenona con bifenilo (fig. 3.26) también es considerada como reacción modelo para sintetizar polímeros de fluorocetonas con diferentes sustituyentes.

Para estas reacciones se estudió la influencia del tiempo de reacción, así como el efecto no estequiométrico.

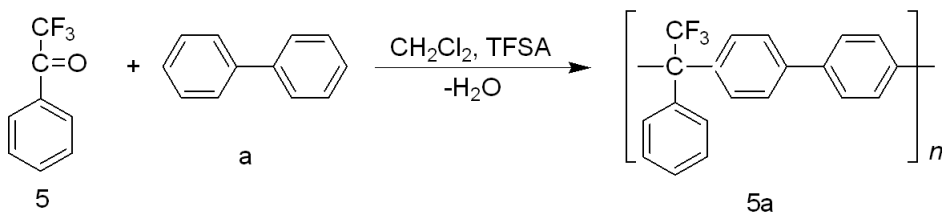


Fig. 3.26: Esquema de síntesis del polímero 5a

La síntesis se lleva a cabo en un matraz Erlenmeyer, el procedimiento se sigue de la misma forma que para los polímeros antes mencionados. El medio de reacción se caracteriza por ser de color verde. Conforme transcurre el tiempo de reacción se forma una emulsión donde se tiene una masa verde muy intensa y una solución traslúcida. La reacción finaliza después de 4 días y se termina vertiendo

3.1 Síntesis y caracterización de polímeros

la mezcla reaccionante en metanol. La masa color verde cambia a una fibra blanca muy resistente. El polímero se trata de la misma forma descrita anteriormente. Para esta síntesis se tiene un 98% de rendimiento.

Los diferentes experimentos demostraron que las reacciones de trifluoroacetona con bifenilo transcurren lentamente y los polímeros con mayor peso molecular se obtienen después de 4 o 5 días de reacción, lo que llevó a considerar el efecto no estequiométrico para estas reacciones.

3.1.5.1 Efecto de la relación molar de los monómeros

En la tabla 3.8 se muestran los resultados de las reacciones de trifluoroacetofenona con bifenil éter y bifenilo, sintetizados bajo condiciones estequiométricas y no estequiométricas.

Tabla 3.8: Efecto no estequiométrico en polímeros basados en trifluoroacetofenona

Compuesto carbonilo	Compuesto aromático	Relación molar (mol/mol)	Tiempo de reacción	η_{inh} dL g ⁻¹
Trifluoroacetofenona	Bifenileter	1.0	3 h	0.14
		1.4	3 h	0.60
Trifluoroacetofenona	Bifenilo	1.0	24 h	0.59
		1.4	7.5 h	1.20

Se observó que de forma similar con las reacciones de trifluoroacetona, las reacciones no estequiométricas de trifluoroacetofenona presentan una significativa aceleración del proceso de polimerización, lo cual origina reacciones más eficientes.

A partir de estos resultados se caracterizaron y evaluaron las diferentes propiedades los diferentes polímeros.

3.1.5.2 Caracterización de polímeros de trifluoroacetofenona con bifenilo

El análisis estructural para los polímeros basados en trifluoroacetofenona con diferentes compuestos aromáticos se realizó mediante RMN de ¹H, ¹³C y ¹⁹F.

En la fig. 3.27 se muestra el espectro de RMN ¹H del polímero **5a**, en él se observan cuatro dobletes que corresponden a los protones del fragmento proveniente del bifenilo y el fenilo (protones 4, 5, 6, 8 y 9). Cabe mencionar que estas señales bien definidas indican buena selectividad, sin sustituciones en los anillos aromáticos, produciendo así polímeros lineales.

3.1 Síntesis y caracterización de polímeros

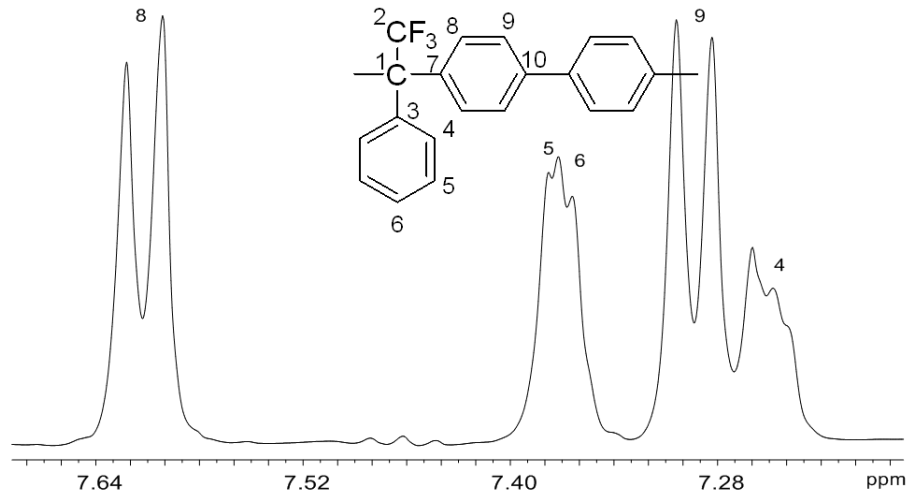


Fig. 3.27: Espectro de RMN de ^1H del polímero **5a** en CDCl_3

El espectro de RMN ^{13}C (fig. 3.28) presenta las señales de los 10 carbonos que corresponden a la estructura del polímero propuesta, con una sustitución tipo "*para*" en el fragmento aromático de la cadena principal.

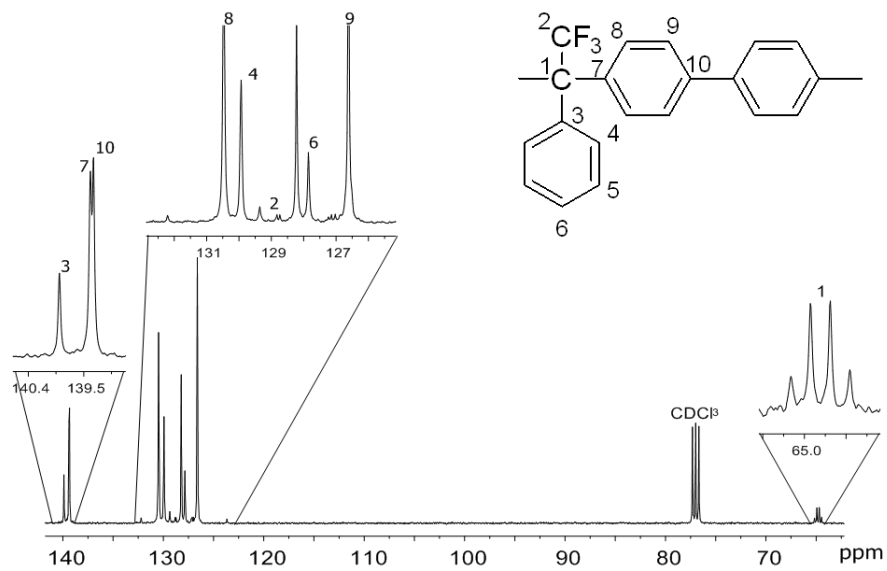


Fig. 3.28: Espectro de RMN de ^{13}C del polímero **5a** en CDCl_3

El espectro de RMN ^{19}F (fig. 3.29) presenta la señal que corresponde al átomo de flúor del CF_3 .

3.1 Síntesis y caracterización de polímeros

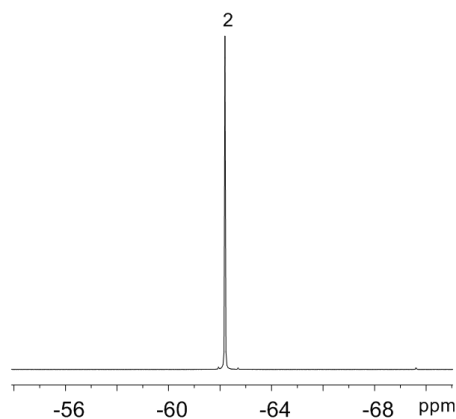


Fig. 3.29: Espectro de RMN de ^{19}F del polímero **5a** en CDCl_3

En espectro de IR del polímero **5a** (fig. 3.30) hay bandas que corresponden a la frecuencia de estiramiento de la interacción C-H aromático de 3024 cm^{-1} y 806 cm^{-1} , una banda cuya frecuencia de estiramiento correspondiente a las interacciones C=C de tipo aromático en 1490 cm^{-1} y finalmente la señal correspondiente a la interacción C-F en 1145 cm^{-1} .

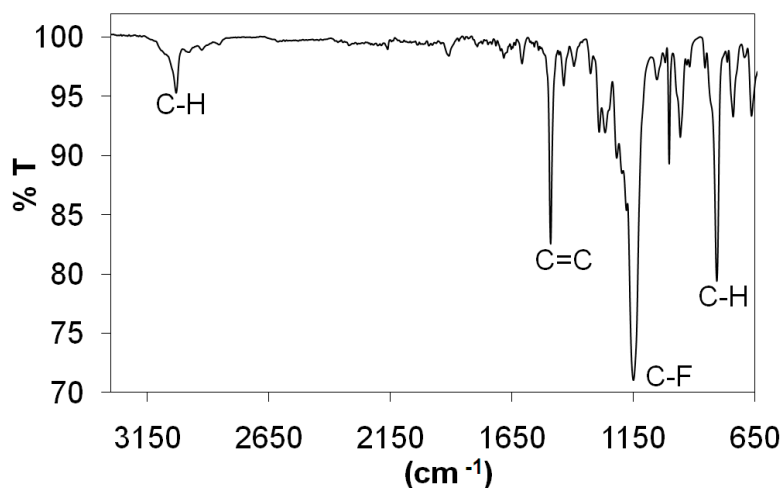


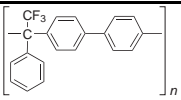
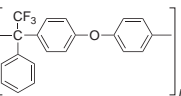
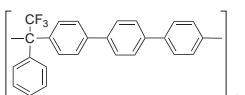
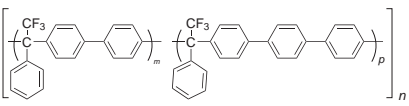
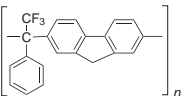
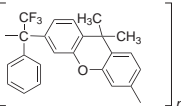
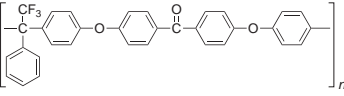
Fig. 3.30: Espectro de FT-IR para el polímero **4a**

se emplearon condiciones óptimas de reacción para cada una de las diferentes reacciones.

Los polímeros obtenidos basados en trifluoroacetofenona y sus derivados son: **5a**, **5b**, **5c**, **5(a,c)**, **5d**, **5e** y **5f**. Se reportan las condiciones de reacción para cada una de ellas en la tabla 3.9.

3.1 Síntesis y caracterización de polímeros

Tabla 3.9: Polímeros obtenidos a partir de trifluoroacetofenona con diferentes compuestos aromáticos

Acrónimo	Estructura	Cm (mol/L)	TFSA/polímero (mol/mol)	$t_{reaccin}$ (h)	Y^a %	η_{inh} (dl g ⁻¹)
5a		0.64	9.7	96	98	0.66
5b		0.59		6		0.59
5c		0.42	6.7	46	99	1.10
5(a,c)		0.61	10.1	48	97	0.80
5d		0.43	1.8	20 min	71	0.33
5e		0.60	10.5	24	90	Insoluble
5f		0.70	12.6	10	95	0.43

a Y: Rendimiento teórico = $[(\text{No. de moles})_{exp}/(\text{No. de moles})_{terico}] * 100$

Los polímeros resultantes tienen apariencia de fibras blancas, las cuales son completamente solubles en disolventes orgánicos y forman membranas transparentes y flexibles.

3.1.6 Policondensación de polímeros derivados de trifluoroacetofenona con diferentes compuestos aromáticos

El procedimiento para llevar a cabo la síntesis de los diferentes derivados de la trifluoroacetofenona es similar que para los polímeros de trifluoroacetofenona antes mencionados. La síntesis que se emplea como ejemplo es para el polímero basado en octafluoroacetofenona con terfenilo. A continuación se presenta el esquema de reacción (fig. 3.31).

3.1 Síntesis y caracterización de polímeros

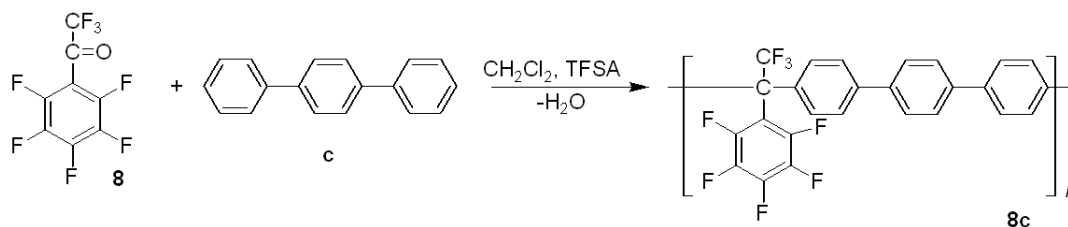


Fig. 3.31: Esquema de síntesis de la octafluoroacetofenona con terfenilo **8c**

La síntesis se lleva a cabo en un matraz Erlenmeyer, con el mismo procedimiento descrito para la síntesis de trifluoroacetofenona. La reacción finaliza después de 24 días obteniendo una fibra café. El polímero se lava, seca y reprecipita de la misma forma que los polímeros anteriores. Para esta síntesis se tiene un 96% de rendimiento.

3.1.6.1 Reacciones no estequiométricas de octafluoroacetofenona

Los cálculos teóricos [71] demostraron que la reactividad del octafluoroacetofenona es mucho más baja en comparación con la reactividad de trifluoroacetona y trifluoroacetofenona. Por esta razón las reacciones estequiométricas necesitan un tiempo muy largo. Sin embargo, las reacciones no estequiométricas de octafluoroacetofenona presentan un incremento significativo de viscosidad, además de la disminución del tiempo (tabla 3.10).

Tabla 3.10: Reacciones octafluoroacetofenona con terfenilo

Compuesto carbonilo	Compuesto	Relación molar (mol/mol)	Tiempo de reacción	η_{inh} (dl g ⁻¹)
			(días)	
Octafluoroacetofenona	terfenilo	1.0	24	0.47
		1.4	2	0.71

Es importante notar la dramática disminución en el tiempo de reacción, lo cual origina reacciones más eficientes.

3.1.6.2 Caracterización de polímeros derivados de la trifluoroacetofenona con diferentes compuestos aromáticos

Se usó RMN de ¹H, ¹³C y ¹⁹F para el análisis estructural para los polímeros basados en octafluoroacetofenona con diferentes compuestos aromáticos. Los diferentes espectros para el polímero **8c**, se presentan en las siguientes figuras.

En la fig. 3.32 se muestra el espectro de RMN ¹H del polímero **8a**. En él se observan dos dobletes y un singulete que corresponden a los protones del fragmento proveniente del terfenilo (protones 8, 9 y 12). Las señales bien definidas indican

3.1 Síntesis y caracterización de polímeros

buena selectividad, sin sustituciones en los anillos aromáticos, produciendo así polímeros lineales.

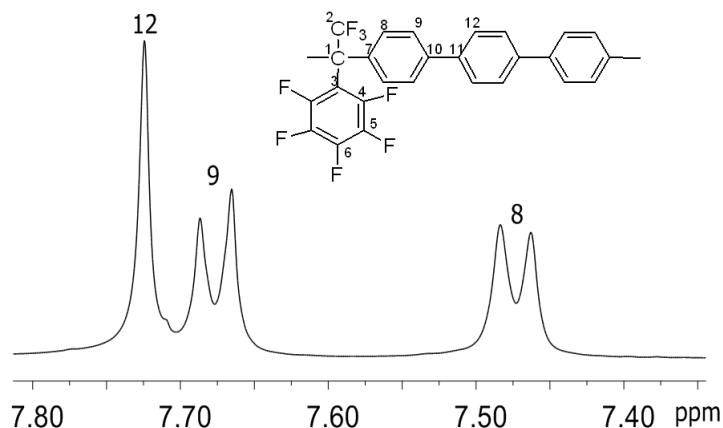


Fig. 3.32: Espectro de RMN de ^1H del polímero **8c** en CDCl_3

El espectro de RMN ^{13}C (fig. 3.33) presenta las señales de los 10 carbonos que corresponden a la estructura del polímero propuesta, con una sustitución tipo "para" en el fragmento aromático de la cadena principal.

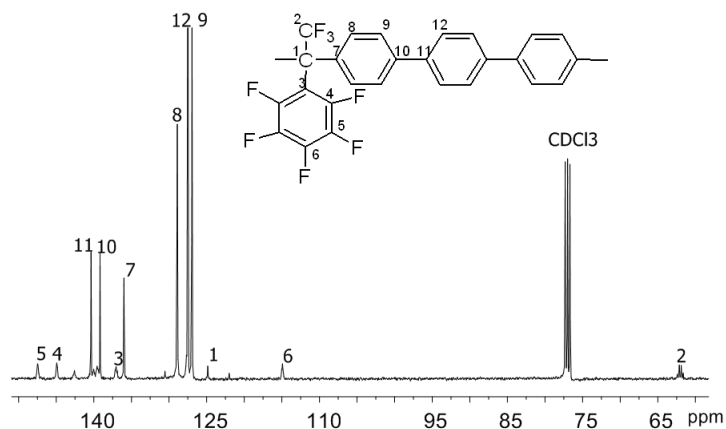
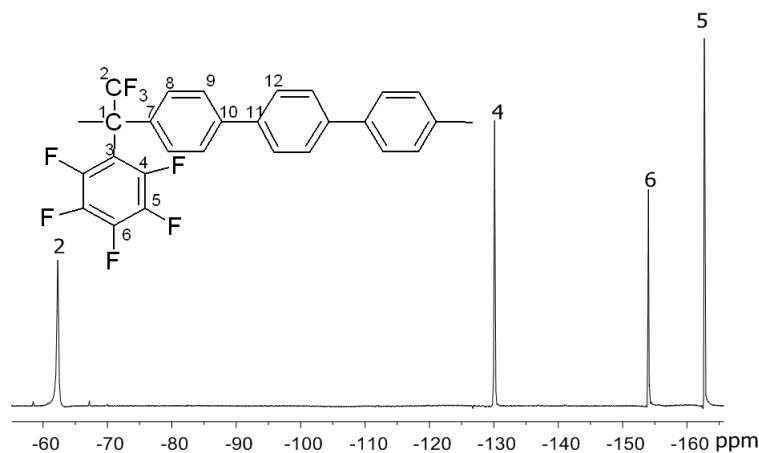
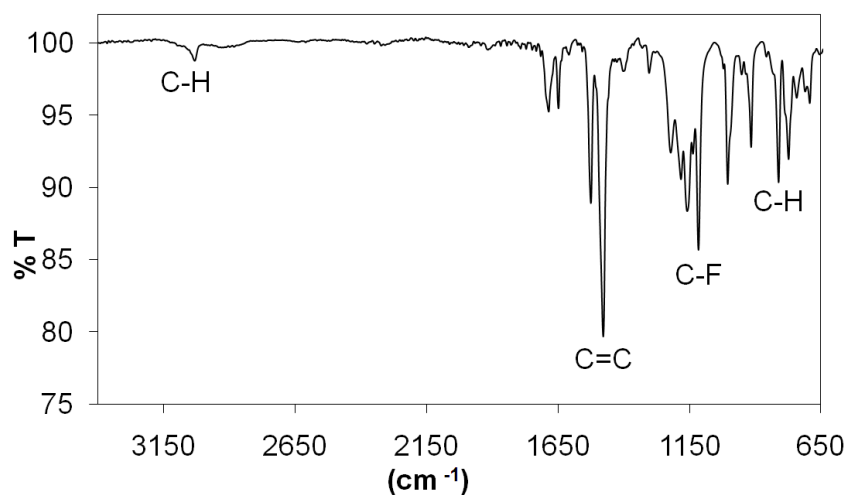


Fig. 3.33: Espectro de RMN de ^{13}C del polímero **8c** en CDCl_3

El espectro de RMN ^{19}F (fig. 3.34) presenta la señal que corresponde al átomo de flúor del CF_3 .

Fig. 3.34: Espectro de RMN de ^{19}F del polímero **8c** en CDCl_3

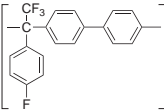
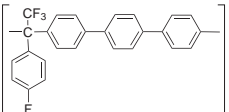
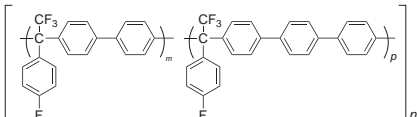
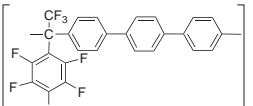
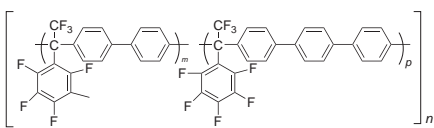
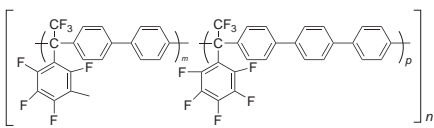
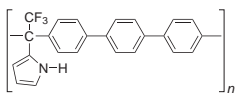
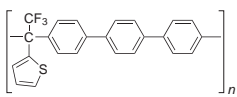
En el espectro de IR del polímero **8c** (fig. 3.35) hay bandas que corresponden a la frecuencia de estiramiento de la interacción C-H aromático de 3024 cm^{-1} y 806 cm^{-1} , una banda cuya frecuencia de estiramiento correspondiente a las interacciones C=C de tipo aromático en 1490 cm^{-1} y finalmente la señal correspondiente a la interacción C-F en 1145 cm^{-1} .

Fig. 3.35: Espectro de FT-IR para el polímero **8c**

Se emplearon condiciones óptimas de reacción para cada una de las diferentes reacciones. Los polímeros obtenidos basados en los derivados de trifluoroacetofenona son: **6a**, **6(a,c)**, **8c**, **8(a,c)**, **12c** y **13c**. Las condiciones de reacción para estos polímeros se reportan en la tabla 3.11.

3.2 Modificación química de polímeros

Tabla 3.11: Polímeros obtenidos a partir de derivados de trifluoroacetofenona con diferentes compuestos aromáticos

Acrónimo	Estructura	Cm (mol/L)	TFSA/polímero (mol/mol)	$t_{reaccin}$ (h)	Y^a %	η_{inh} (dl g ⁻¹)
6a		0.50	10	48	95	0.89
6c		0.42	6.8	48	94	1.01
6(a,c)		0.61	10	72	94	0.46
8c		0.54	11	28 d	96	0.46
8(a,c)		0.55	11	24 d	97	0.47
8(a,c)		0.54	8.2	48	82	0.71
12c		0.41	9.2	6 d	50	0.098
13c		0.41	7.2	3	87	Insoluble

a Y: Rendimiento teórico = $[(\text{No. de moles})_{exp}/(\text{No. de moles})_{terico}] * 100$

De los polímeros resultantes, algunos tienen apariencia de fibras blancas, otros son fibras de color café y otros son polvos blancos. Los polímeros en forma de fibra son completamente solubles en disolventes orgánicos y forman membranas transparentes y flexibles.

3.2 Modificación química de polímeros

La modificación química de los polímeros puede ayudar a mejorar o generar nuevas propiedades en el polímero. En algunos casos la modificación química es el único camino posible para poder obtener materiales con propiedades deseadas,

que serían difícil de sintetizar, de otra forma.

El propósito de la modificación química a partir de un polímero base fue encontrar la ruta óptima de síntesis para la obtención de nuevos polímeros que contuvieran grupos $-\text{SO}_3$ en la cadena principal. Se estudiaron dos tipos de modificación química: in-situ y post-funcionalización.

3.2.1 Modificación química de polímeros in-situ

La reacción de modificación química in-situ se realizó mediante la copolimerización de la trifluoroacetofenona con un derivado de ésta que contiene al grupo $-\text{SO}_3$ en su estructura con *p*-terfenilo (fig. 3.36). Esta síntesis se realizó incorporando diferentes fracciones de las fluorocetonas, partiendo de 20%, 25% y 30% de la trifluoroacetofenona sulfonada.

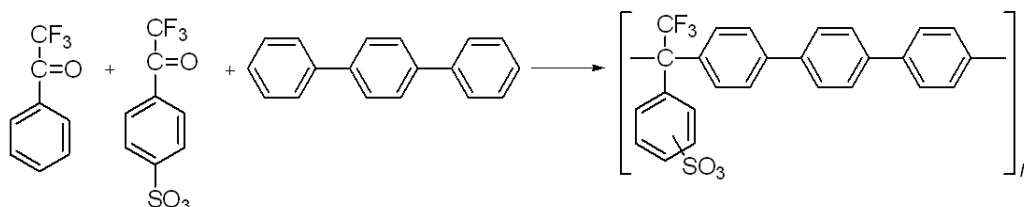


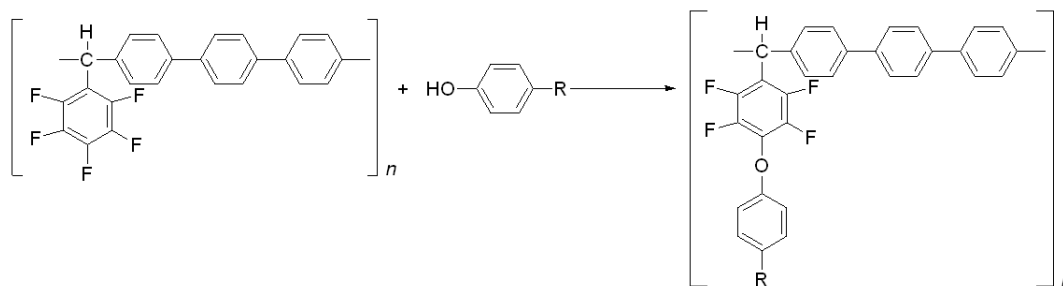
Fig. 3.36: Esquema de la modificación química in-situ de la trifluoroacetofenona

La síntesis se lleva a cabo en un matraz Erlenmeyer. El procedimiento consiste en agregar primero los monómeros fluorados, adicionando 30% en exceso de trifluoroacetofenona, respecto a la otra fluorocetona. Posteriormente se agrega el *p*-terfenilo en una relación equimolar. El matraz se sumerge en un baño de hielo y agua con una temperatura aproximada de 4°C . Se vierte diclorometano como disolvente, se inicia la agitación magnética y se adiciona el ácido trifluorometanosulfónico (TFSA) como catalizador. En este momento inicia la reacción. El medio de reacción se torna de color verde. Conforme transcurre el tiempo de reacción se forma una emulsión donde se tiene una masa morada muy intensa y una solución traslúcida. La reacción finaliza después de 8 horas y para terminarla se vierte en etanol la mezcla de reacción. La masa color verde cambia a una fibra transparente no muy resistente, la cual se lava en embudo Buchner con etanol. Posteriormente se deja secar. Una vez completamente seco y se disuelve en NMP y se reprecipita en etanol, obteniendo polímero transparente. Finalmente se empaqueta para posterior análisis.

El análisis estructural de los polímeros obtenidos fue obtenido a partir de RMN de ^1H , la cual ayudó para el seguimiento de la incorporación del grupo $-\text{SO}_3$. Se observó la presencia de señales nuevas que indican la incorporación de los átomos sulfonados.

3.2.2 Modificación química de polímeros post funcionalización

La reacción de modificación química por post funcionalización se realizó mediante la incorporación de fenol y ácido sulfónico fenol-4-sal de sodio a un polímero base de pentafluoroacetaldehido con *p*-terfenilo (fig. 3.37), mediante una reacción de sustitución nucleofílica aromática. Se estudió la incorporación de diferentes fracciones partiendo de 20%, 25% y 30% de fenol y ácido sulfónico fenol-4-sal de sodio.



Donde R corresponde a: H o SO_3Na

Fig. 3.37: Esquema de la modificación química post-funcionalización del pentafluorobenzaldehido

La síntesis se lleva a cabo en un matraz redondo de tres bocas. El procedimiento consiste en agregar primero los monómeros, con un exceso de carbonato de potasio al 25% respecto a la cantidad de fenol o ácido sulfónico fenol-4-sal de sodio. Posteriormente se agregan los disolventes, dimetilacetamida (DMAA) y tolueno que servirá como de disolvente de arrastre. El matraz se sumerge en un baño de aceite y se inicia el calentamiento a $70\text{ }^\circ\text{C}$ y agitación magnética. Después de 20 minutos de reacción se eleva la temperatura a $120\text{ }^\circ\text{C}$, la cual se controla en ese valor durante toda la reacción. El medio de reacción se torna de color naranja intenso. Conforme transcurre el tiempo de reacción aumenta la viscosidad de la solución y cambia el color a amarillo. Después de 3 horas se termina la reacción suspendiendo el calentamiento. Se deja que baje un poco la temperatura y se precipita el polímero en una mezcla etanol-agua. Se obtiene una fibra color café no muy resistente, la cual se lava en reflujo con metanol caliente durante un día. Posteriormente se deja secar; una vez completamente seco, se disuelve en NMP y se reprecipita en etanol, obteniendo polímero café. Finalmente se empaqueta para análisis posterior.

3.2.2.1 Caracterización de polímeros de modificación química vía post-funcionalización

Los polímeros obtenidos se estudiaron por resonancia magnética nuclear de ^1H , así como por espectroscopia de infrarrojo, para analizar tanto la incorporación a la estructura de la cadena principal del fenol como de ácido sulfónico fenol-4-sal de sodio.

En las siguientes figuras se presentan los espectros de RMN de ^1H para los polímeros a partir del polímero base, el polímero modificado con fenol al 50% y al 100%.(fig. 3.38)

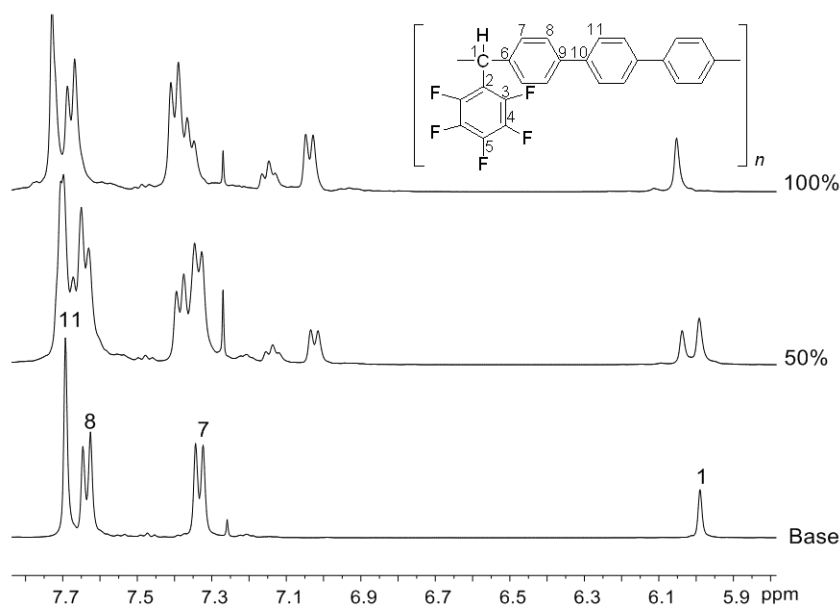


Fig. 3.38: Espectro de RMN de ^1H del polímero base en comparación con modificados en solución de CDCl_3

Se observa claramente en la fig. 3.38 la aparición de señales que no se tienen en el polímero base, lo que indica la presencia de nuevos grupos en la cadena principal. Por lo tanto, se comprueba la modificación exitosa del polímero, además de que muestra que la sustitución nucleofílica aromática ocurre solo en el carbono (C5).

En la fig. 3.39 se presenta la comparación entre el polímero base y las modificaciones con fenol-4-acido sulfónico-sal de sodio dihidratada en un 20%, y 30%.

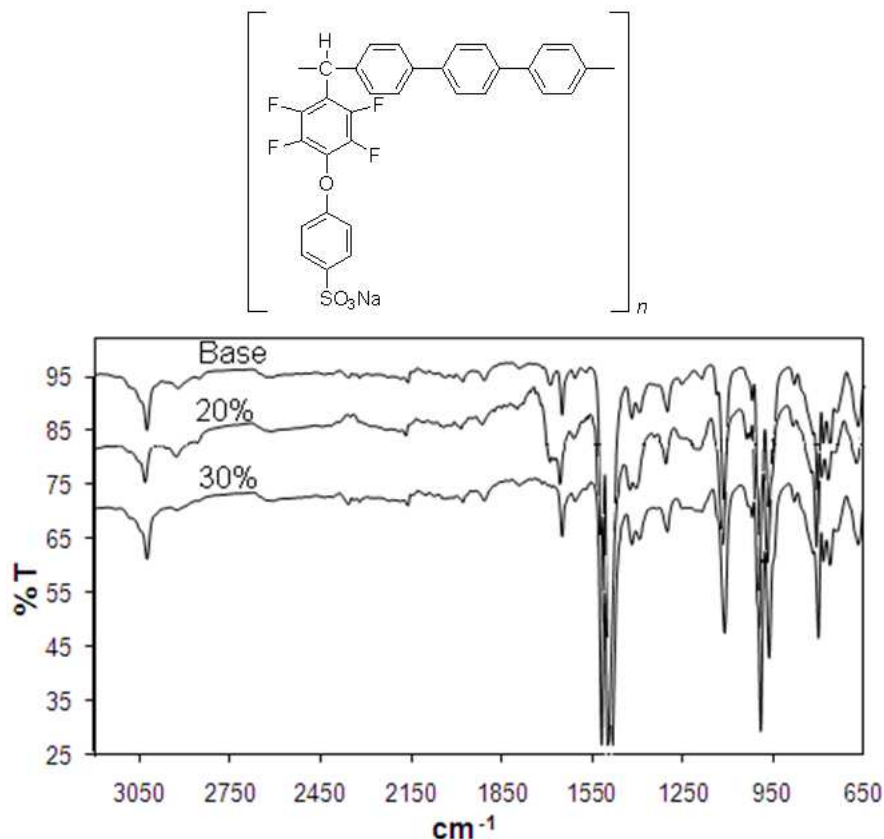


Fig. 3.39: Espectro de FT-IR para los polímeros modificados

En los espectros de IR de los polímeros modificados (fig. 3.39) hay bandas que corresponden a la frecuencia de estiramiento de la interacción C-H aromático en 3023 cm^{-1} y 798 cm^{-1} , una banda cuya frecuencia de estiramiento correspondiente a las interacciones C=C de tipo aromático en 1490 cm^{-1} , una banda correspondiente a la interacción C-F de 1144 cm^{-1} . La presencia de los grupos sulfonados está comprobada por las vibraciones para el polímero con el 20% en 1172 cm^{-1} y para el polímero con 30% está en 1165 cm^{-1} .

3.3 Propiedades de los polímeros

Una vez obtenidos los diferentes polímeros se estudiaron sus propiedades, las cuales se analizan en las siguientes subsecciones.

3.3.1 Solubilidad

Para todos los polímeros obtenidos se realizaron pruebas de solubilidad en diferentes disolventes orgánicos. En este estudio se encontró que debido a la presencia del átomo de flúor los polímeros presentan propiedades únicas, incluyendo aquellos que contienen grupos *p*-terfenilo en la cadena principal, los cuales se

3.3 Propiedades de los polímeros

caracterizan por su alta insolubilidad. Los polímeros de estudio se solubilizan a temperatura ambiente en diclorometano (CH_2Cl_2), cloroformo (CHCl_3), tetracloroetano (CCl_4), ácido sulfúrico (H_2SO_4), dimetilformamida (DMFA), 1-metil-2-pirrolidona (NMP), dimetilacetamida (DMAA), dimetilsulfóxido (DMSO), dioxano, tetrahidrofurano (THF) y ciclohexano.

En la tabla 3.12 se presentan los resultados del análisis cualitativo de solubilidad para los diferentes polímeros basados en trifluoroacetona y sus derivados con diferentes compuestos aromáticos.

Tabla 3.12: Solubilidad cualitativa de los polímeros a partir de trifluoroacetona y sus derivados con diferentes compuestos aromáticos en diferentes disolventes

Disolvente	Polímeros														
	1a	1b	1c	1(a,c)	1d	1e	1f	1g	1h	3a	3c	3(a,c)	4a	4c	4(a,c)
CH_2Cl_2	+	+	$\pm \uparrow$	+	+	+	+	+	+	+	\pm	+	+	\pm	+
CHCl_3	+	+	$\pm \uparrow$	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
CCl_4	+	+	$\pm \uparrow$	+	+	+	+	\pm	+	+	+	+	+	+	+
H_2SO_4	-	-	-	-	+	-	\pm	+	+	-	-	-	-	-	-
DMFA	+	$\pm \uparrow$	-	$\pm \uparrow$	+	\pm	+	+	+	+	-	$+\downarrow$	+	+	+
NMP	+	+	$+\uparrow$	+	+	$+\uparrow$	+	+	+	+	+	+	+	+	+
DMAA	-	-	-	-	$+\uparrow$	-	$+\uparrow$	$+\uparrow$	$+\uparrow$	$\pm \uparrow$	-	$\pm \uparrow$	+	$\pm \uparrow$	+
DMSO	+	+	-	+	+	\pm	+	+	+	+	$+\uparrow$	+	+	+	+
Dioxano	+	+	-	+	+	$\pm \uparrow$	+	+	+	+	$+\uparrow$	+	+	+	+
THF	+	+	-	+	+	\pm	+	+	+	+	$\pm \uparrow$	+	+	+	+
Ciclohexano	+	+	-	+	+	$\pm \uparrow$	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Se observa que la mayoría de los polímeros obtenidos poseen una alta solubilidad en disolventes clorados y alifáticos. Es importante notar que la mayoría de los polímeros son insolubles en H_2SO_4 , lo cual muestra resistencia a los ácidos. También se observa que la solubilidad de los polímeros en DMF, NMP, DMAA, DMSO y THF hace posible el análisis en sus propiedades químicas.

En la tabla 3.13 se presentan los resultados del análisis cualitativo de solubilidad para los diferentes polímeros basados en trifluoroacetofenona y sus derivados con diferentes compuestos aromáticos.

3.3 Propiedades de los polímeros

Tabla 3.13: Solubilidad cualitativa de los polímeros a partir de trifluoroacetofenona y sus derivados con diferentes compuestos aromáticos en diferentes disolventes

Disolvente	Polímeros															
	5a	5b	5c	5(a,c)	5d	5e	5f	6a	6c	6(a,c)	7c	8c	8(a,c)	9c	9(a,c)	12c
CH ₂ Cl ₂	+	+	+	+	+	-	+	±	+	+	-	+	+	±	+	+
CHCl ₃	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+
CCl ₄	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	±	+	+	+	+	+
H ₂ SO ₄	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	±	±
DMFA	+	± ↑	± ↑	± ↑	+	-	+	±	+	+	+	+	+	± ↑	± ↑	+
NMP	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	±	+	+	+	+	+
DMAA	± ↑	-	±	-	± ↑	-	± ↑	± ↑	± ↑	± ↑	-	± ↑	± ↑	± ↑	-	± ↑
DMSO	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+
Dioxano	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+
THF	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+
Ciclohexano	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+

+ Soluble, + ↑ Soluble con calentamiento (~ 250 °C), + ↑↓ Soluble con calentamiento (~ 250 °C) y al enfriarse precipita, ± ↑↓ Hinchado con calentamiento (~ 250 °C) y al enfriarse precipita, ± Hinchado, ± ↑ Hinchado con calentamiento (~ 250 °C).

Es importante mencionar que todos los polímeros sintetizados son insolubles en metanol, etanol, isopropanol y agua. La mayoría de ellos son solubles en acetona, debido a la presencia de los átomos de flúor en la cadena polimérica.

3.3.2 Pesos Moleculares

La distribución de pesos moleculares de un polímero puede representarse por diversos promedios y por el índice de polidispersidad. Se utilizó la viscosidad inherente como criterio básico para evaluar la eficiencia en las síntesis y así seleccionar los mejores polímeros para realizar las mediciones de pesos moleculares. El disolvente empleado en este estudio fue THF. Los resultados obtenidos para los polímeros basados en trifluoroacetona con diferentes compuestos aromáticos y sus derivados se muestran en la Tabla 3.14.

Tabla 3.14: Pesos moleculares de los polímeros basados en trifluoroacetona y sus derivados

Acrónimo	η_{inh} dL·g ⁻¹	$M_n * 10^4$ g·mol ⁻¹	$M_w * 10^4$ g·mol ⁻¹	PDI
1a	2.57	61.03	107.2	1.7
1(a,c)	2.58	27.8	50.2	1.8
1f	0.72	12.7	36.2	2.8
1g	0.38	3.39	4.03	1.2
1h	0.44	9.14	17.2	1.8
4a	0.46	1.23	19.4	2.1
4c	0.90	4.86	19.3	3.9

3.3 Propiedades de los polímeros

M_n en la Tabla 3.14 corresponde al peso molecular promedio en número, M_w es el peso molecular promedio en peso y PDI corresponde al índice de polidispersidad. Se observó que la mayoría de los polímeros muestran altos pesos moleculares, como el polímero **1a**, el cual posee pesos moleculares en peso de 107.2×10^4 g/mol, lo que sitúa a este polímero en la clasificación de polímero de ultra alto peso molecular (UHMW, por sus siglas en ingles).

Para los polímeros basados en trifluoroacetofenona y sus derivados con diferentes compuestos aromáticos, se estudió la distribución de pesos moleculares sólo para los polímeros representativos, los cuales se presentan en la Tabla 3.15.

Tabla 3.15: Pesos moleculares de los polímeros basados en trifluoroacetofenona y sus derivados

Acrónimo	η_{inh} dL·g ⁻¹	$M_n * 10^4$ g·mol ⁻¹	$M_w * 10^4$ g·mol ⁻¹	PDI
5a	0.66	6.01	8.75	1.4
5b	1.10			
5c	0.80	15.2	20.7	1.3
5(a,c)	0.59	6.43	1.07	1.6
5f	0.43	3.18	5.52	1.7
6a	0.89	2.43	5.08	2.0
6c	1.01	5.86	11.16	1.9
6(a,c)	0.46	3.98	6.96	1.7
8c	0.46	4.30	29.6	1.3
8(a,c)	0.47	6.65	2.51	3.7

Se observa que estos polímeros presentan valores altos de peso molecular, así como bajos valores de índice de polidispersidad, lo cual indica que el tamaño de las cadenas es homogéneo. Debido a estos resultados los polímeros obtenidos son muy prometedores para ser empleados en diversas aplicaciones, como son membranas de separación de gases.

3.3.3 Propiedades físicas de los polímeros

En la Tabla 3.16 se listan algunas propiedades físicas, tales como densidad, fracción de volumen libre y la distancia interplanar, de los polímeros estudiados basados en trifluoroacetona y sus derivados.

3.3 Propiedades de los polímeros

Tabla 3.16: Propiedades físicas de ρ , FFV y d para los polímeros basados en trifluoroacetona

Acrónimo	ρ (g/mL)	FFV	Distancia interplanar (Å)
1a	1.2313	0.195	5.2
1b	1.3830	0.113	5.8
1(a,c)	1.2172	0.190	—
1f	1.2939	0.156	4.6
3a	—	—	5.6
3c		0.182	
3(a,c)	1.2082	0.180	8.4
4a	—	—	4.7
4c	1.4138		5.1
4(a,c)	—	—	

En la fig. 3.40 se presenta el difractograma obtenido en un análisis de difracción de rayos X para el polímero **1a**. La curva describe el comportamiento típico de un polímero amorfo. A partir de este difractograma se puede calcular la distancia interplanar, empleando la ecuación de la ley de Bragg.

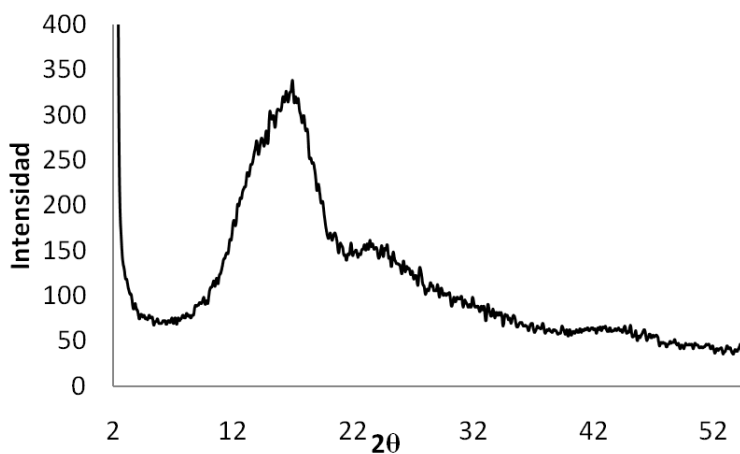


Fig. 3.40: Difractograma del polímero **1a**

Los difractogramas de los demás polímeros se presentan en el anexo 2. En la tabla 3.17 se presentan las propiedades físicas para los polímeros basados en trifluoroacetofenona y algunos de sus derivados con diferentes compuestos aromáticos.

3.3 Propiedades de los polímeros

Tabla 3.17: Propiedades físicas de ρ , FFV y d para los polímeros basados en trifluoroacetofenona y sus derivados

Acrónimo	ρ (g/mL)	FFV	Distancia interplanar (Å)
5a			
5b	1.2889	0.165	
5c			4.6
5(a,c)	1.211	0.192	
6a	1.2779	0.189	6.4
6c	1.2367	0.191	6.0
6(a,c)	1.2529	0.191	5.9
9c	1.2077	0.161	
8c	1.3843	0.167	4.8
8(a,c)		0.166	7.9

En la fig. 3.41 se presenta el difractograma para el polímero **6a**, donde la curva describe el comportamiento de un polímero. A partir del difractograma se calculó la distancia interplanar.

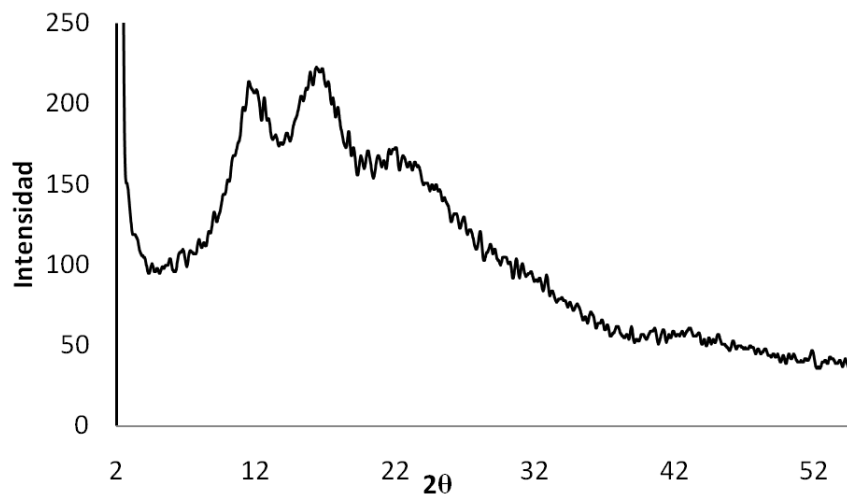


Fig. 3.41: Difractograma del polímero **6a**

Se observan dos máximos en la curva, lo que sugiere la presencia de dominios semicristalino. No es el objetivo del presente trabajo determinar el porcentaje de esos dominios, ya que en su mayoría estos polímeros son amorfos por que siguen altamente translucidos.

Finalmente, hay que hacer notar que los datos de las diferentes densidades dan una idea del empaquetamiento de las cadenas poliméricas mediante la fracción de volumen libre, por ejemplo, si el polímero que contiene un grupo éter en su estructura (**1b**) presenta valores pequeños de FFV indica que se empaquetarán mucho mejor que en el caso de los polímeros derivados de compuestos aromáticos cuyo aumento en la longitud de la cadena, así como la rigidez de la misma, provoca un aumento de la FFV.

3.3.4 Análisis Térmico

Los polímeros sintetizados cuya cadena principal contiene anillos aromáticos en su unidad monomérica, al mismo tiempo que tienen grupos voluminosos como pueden ser metilos (ya sea como parte de la cadena principal o bien como grupos laterales), tienen valores altos de T_g , algunos de ellos mayores a 400 °C. Dado que se necesita de mayor energía para mover estos grupos, sólo los polímeros con grupos éter en cadena principal (**1f**, **1g** y **1h**) presentan temperaturas de T_g relativamente bajas por lo mismo de que sus cadenas tienden a ser más flexibles. Los valores obtenidos se observan en la tabla 3.18. También se puede observar que para la temperatura de descomposición en presencia de N_2 y aire se tienen valores altos, por lo que se tienen polímeros con alta estabilidad térmica.

Tabla 3.18: Análisis térmico para los polímeros basados en trifluoroacetona y sus derivados

Acrónimo	T_g (°C)	T_d (°C)	
		N_2	Aire
1a	292	517	529
1b	—	415	414
1(a,c)	—	519	523
1f	164	504	496
1g	149	482	481
1h	151	503	502
3a	250	454	432
3c	>400	452	434
3(a,c)	>400	453	428
4a	>400	298	304
4c	276	259	264
4(a,c)	>400	282	274
Modificado	>400	312	311

Para los polímeros basados en trifluoroacetofenona se observa un comportamiento similar en las propiedades térmicas. Se observa que se tienen polímeros con alta estabilidad térmica. En la tabla 3.19 se presentan las temperaturas de transición vítrea y de descomposición para distintos polímeros.

Tabla 3.19: Análisis térmico para los polímeros basados en trifluoroacetofenona y sus derivados

Acrónimo	T_g (°C)	T_d (°C)	
		N ₂	Aire
5(a,c)	—	485	483
5f	176	487	490
6a	>400	479	480
6c	>400	482	476
6(a,c)	187	483	477
9a	122	—	—
9c	227	—	—
9(a,c)	>400	400	527
8c	>400	418	414
8(a,c)	>400	419	416
7c	—	484	475

Finalmente es importante mencionar que entre mayor cantidad de anillos aromáticos estén presentes en la cadena principal, se favorece la estabilidad térmica de los polímeros, ya que ayudan a un mejor empaquetamiento de las cadenas y así un aumento en las temperaturas.

3.3.5 Propiedades Mecánicas

Las propiedades mecánicas de los polímeros están determinadas por la composición, el peso molecular y las interacciones que existen entre los átomos que conformar la unidad repetitiva. Para este estudio se tomo como referencia al polímero basado en trifluoroacetona con bifenilo (**1a**), el cual presenta valores de peso molecular de 107.2×10^4 (g/mol). En la fig. 3.42 se observa la gráfica del comportamiento de un análisis de tensión.

Para este análisis se tienen los valores de módulo de Young de 1686 (MPa), un porcentaje de deformación de 112% y un tensión máxima de 72.22 (MPa). Es importante mencionar que el alto valor de deformación es debido al alto peso molecular del polímero. El valor de tensión es un valor típico para polímeros amorfos aromáticos que no contienen interacciones intermoleculares fuerte. Los valores de esfuerzo de los demás polímeros son similares a éste, pero el valor de la deformación es esencialmente menor, alrededor de 40%.

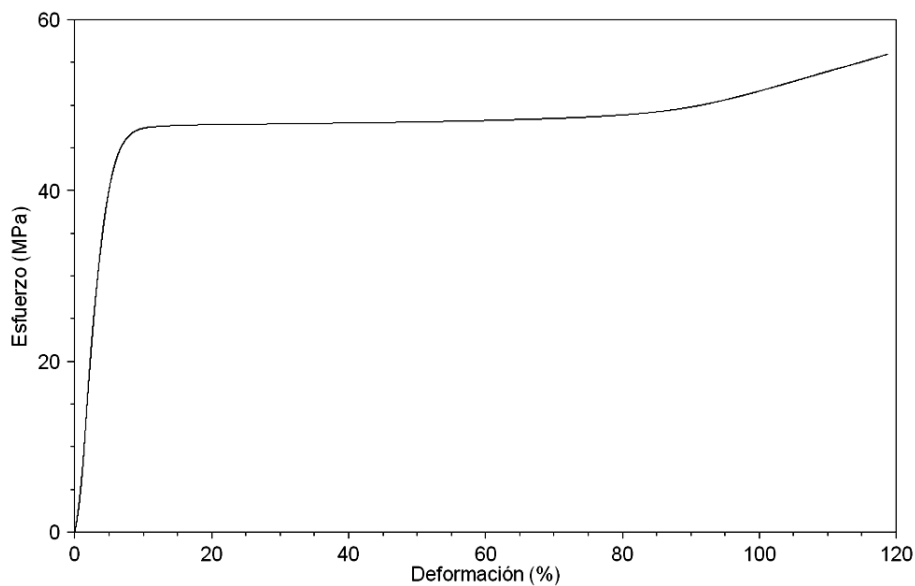


Fig. 3.42: Gráfica de esfuerzo-deformación del polímero 1a

3.4 Aplicaciones de los polímeros

3.4.1 Propiedades de separación de gases

Los coeficientes de permeabilidad para los gases, tales como He, H₂, O₂, N₂, CH₄ y CO₂, también como la correspondiente selectividad para los pares de gases O₂/N₂, He/N₂, H₂/N₂, CO₂/N₂, CO₂/CH₄ y CH₄/N₂ de las membranas poliméricas sintetizadas, los datos se resumen en la Tabla 3.20.

Tabla 3.20. Coeficientes de permeabilidad de gases medidos a 35 °C y 2 atm de presión, para los polímeros basados en trifluoroacetofenona y sus derivados, y factores de separación ideales

Polímero	Coeficientes de permeabilidad						Coeficientes de selectividad			
	H ₂	He	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄	(H ₂ /CH ₄)	(He/CH ₄)	(O ₂ /N ₂)	(CO ₂ /CH ₄)
5a	114	84	25	7	166	10	12	9	4	17
5b	28	29	4	0.7	17	0.6	43	45	5	27
5c	126	82	32	9	220	13	10	6	4	17
5(a,c)	125	86	30	8	207	12	10	7	4	17
5f	11	12	1	0.2	4.2	---	---	---	6	---
6a	100	82	22	5	111	6	16	13	4	18
6c	104	74	23	6	125	7	14	10	4	17
6(a,c)	100	76	21	5	104	6	17	13	4	17
8c	119	97	29	8	127	7	16	13	4	17
8(a,c)	145	125	36	11.0	167	10	15	12	3	17
9c	92	60	19	4	110	5	17	11	4	21
9(a,c)	83	58	15	4	108	5	17	12	4	22
Modificado insitu	78	63	12	3	83	3	30	24	4	32

Se observa que los coeficientes de permeabilidad de los gases medidos para los polímeros basados en trifluoroacetofenona muestran, para todos los gases medidos, prácticamente en el mismo orden de magnitud que las reportadas para otras familias, como polisulfonas [79-81], policarbonatos [82,83] y algunos poliari-
latos [10]. Sin embargo, una ventaja importante de estos nuevos polímeros es que pueden ser sintetizados a temperatura ambiente.

Para cada gas, los valores de los coeficientes de permeabilidad para esta serie de polímeros basados en trifluoroacetofenona, presentan el siguiente orden, en el cual se observa que el polímero que no presentan enlaces con grupos flexibles como los éteres muestra valores sobre la permeabilidad de gas 10 veces más alta:

$$P(i): \mathbf{5c} > \mathbf{5(a,c)} > \mathbf{5a} \gg \mathbf{5b} > \mathbf{5d}$$

Una observación importante es la relacionada con la forma de empaquetamiento de las cadenas y su efecto en el orden de los coeficientes de permeabilidad de gases. En efecto, los polímeros **5a**, **5c** y su copolímero, **5(a,c)**, muestran el comportamiento típico de los polímeros detectado con mayor volumen libre,

$$P(\text{CO}_2) > P(\text{H}_2) > P(\text{He}) > P(\text{O}_2) > P(\text{CH}_4) > P(\text{N}_2)$$

Este orden, no está de acuerdo con el orden mostrado por sus diámetros cinéticos, podría explicarse por cambios en los factores de su solubilidad. Por otra parte, los polímeros basados en enlaces éter, como **5b** y **5d**, muestran la tendencia típica de, por ejemplo, polisulfonas y poliari-
latos [10, 83].

$$P(\text{H}_2) > P(\text{He}) > P(\text{CO}_2) > P(\text{O}_2) > P(\text{N}_2) > P(\text{CH}_4)$$

Este orden se correlaciona muy bien con sus diámetros cinéticos correspondientes, y el comportamiento de la mayoría de los polímeros.

La Tabla 3.21 resume los coeficientes de difusividad y solubilidad. Se observa que los polímeros sin enlaces éter **5a**, **5c** **5(a,c)** presentan difusividades más alta (alrededor de 4 veces mayor para O₂, N₂) y solubilidades (2-3 veces mayor para O₂, N₂) en comparación con el polímero con enlaces éter **5b** y **5d**. Esto apoya la idea de que la fracción de volumen libre aumenta con la incorporación de un grupo rígido como el bifenilo y más pronunciada con la incorporación del terfenilo.

Tabla de selectividad y permeabilidad

Tabla 3.21. Coeficientes de difusividad y coeficientes de solubilidad para membranas poliméricas basadas en trifluoroacetofenona y sus derivados

Polymer	D (H ₂) ^a	D (He) ^a	D (O ₂) ^a	D (N ₂) ^a	D (CO ₂) ^a	D (CH ₄) ^a	D (H ₂ /CH ₄)	D(He/CH ₄)	D(O ₂ /N ₂)	D(CO ₂ /CH ₄)
5a	294	576	16	5.3	8	1.7	173	339	3.0	5
5c	431	1043	18	6.5	11	2.0	215	521	2.8	5
5(a,c)	462	1129	19	6.8	11	2.1	220	537	2.8	5
5b	202	660	5	1.3	2	0.3	673	2200	3.5	6
5d	104	370	2	0.5	0.6	---	---	---	3.9	---
Polymer	S (H ₂) ^b	S (He) ^b	S(O ₂) ^b	S (N ₂) ^b	S (CO ₂) ^b	S(CH ₄) ^b	S(H ₂ /CH ₄)	S(He/CH ₄)	S(O ₂ /N ₂)	S(CO ₂ /CH ₄)
5a	3.9	1.5	16	12	214	57	0.07	0.03	1.3	3.8
5c	2.9	0.8	17	14	208	65	0.05	0.01	1.3	3.2
5(a,c)	2.7	0.7	15	12	194	56	0.05	0.01	1.3	3.5
5b	1.4	0.4	7	5	98	23	0.06	0.02	1.4	4.2
5d	1.1	0.3	4	3	73	---	---	---	1.6	---

^a D: Difusividad (10⁻⁸ cm² /s).

^b S: Solubilidad (cm³ (STP)/cm³ atm).

3.4 Aplicaciones de los polímeros

La incorporación de los grupos más voluminosos y más rígido mejora sus propiedades de transporte dando una mayor permeabilidad y selectividad. Este es un resultado interesante, porque estos polímeros fluorados pueden ser producidos con muy alto peso molecular a temperatura ambiente utilizando monómeros comercialmente disponibles.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

1. Se sintetizaron por primera vez 47 nuevos polímeros basados en fluoroacetonas y compuestos aromáticos mediante la reacción de hidroxialquilación superelectrofilica catalizada por superácidos.
2. Los polímeros lineales con alto peso molecular se obtuvieron exitosamente mediante la policondensación de la **(1)** Trifluoroacetona, **(2)** Hexafluoroacetona, **(3)** Trifluoro-2-butanona, **(4)** 3-Bromo-trifluoroacetona, **(5)** Trifluoroacetofenona, **(6)** Tetrafluoroacetofenona, **(7)** sulfonato de sodio trifluoroacetofenona, **(8)** Octafluoroacetofenona, **(9)** Dimetilamino trifluoroacetona, **(10)** 3-(Trifluoroacetil)-D-camphor, **(11)** 3-(Heptafluorobutiril)-D-camphor, **(12)** Trifluoroacetil pirrol, **(13)** Trifluoroacetil tiofeno y diferentes derivados con compuestos aromáticos tales como; bifenilo (**a**), fenileter (**b**), p-terfenilo (**c**), copolímero bifenilo-terfenilo (**a,c**) y difenoxibenzofenona (**f**).
3. Las reacciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente, teniendo como medio de reacción el ácido trifluorometanosulfónico como catalizador y diclorometano como disolvente. Se encontró que la acidez del medio de reacción, la concentración inicial del monómero y el tiempo de reacción afectan directamente la obtención de polímeros con alto peso molecular.
4. El análisis estructural de los polímeros por medio de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F , IR-FT, mostró una alta regioselectividad de la reacción de polihidroxialquilación que resulta en polímeros de alto peso molecular con sustitución *para* de fragmentos aromáticos en la cadena principal.
5. Los análisis de peso molecular (GPC utilizando la técnica de SEC-MALLS) señalan que se obtuvieron altos valores de pesos moleculares (10^4 a 10^5).

Además, se obtuvo por primera vez un polímero con ultra alto peso molecular (Ultra High Molecular Weight Polymer) en la policondensación de la trifluoroacetona (**1**) con bifenilo (**a**) ($M_w=1.072 \times 10^6$ g/mol; $M_n=0.613 \times 10^6$ g/mol; Polidispersidad de 1.7).

6. Se descubrió un gran efecto no estequiométrico en reacciones de policondensación. Las reacciones con exceso de compuestos carbonilo dan como resultado polímeros con muy alto peso molecular en corto tiempo. Además se detectó disminución en contenido de macrocíclicos en policondensaciones no estequiométricas, los cuales son el obstáculo principal para la formación de polímeros lineales de alto peso molecular.
7. Todos los polímeros sintetizados son solubles en disolventes orgánicos típicos y tienen la capacidad de formar películas flexibles y resistentes. El análisis térmico muestra que la temperatura de transición vítrea y la temperatura de descomposición de los polímeros está en función de su estructura. Se encontró que la T_g podía variar de 122 °C hasta arriba de 400 °C y la temperatura de descomposición desde 259 °C hasta 529 °C.
8. La buena solubilidad que presentan los polímeros así como sus altas T_g , temperaturas de descomposición y grandes valores de volumen libre los hacen útiles dentro del área de la tecnología de membranas. Se midieron los coeficientes de permeabilidad de 16 polímeros para los gases He, H₂, O₂, N₂, CH₄ y CO₂, encontrándose que sus membranas tienen propiedades prometedoras para el área de la separación de gases al mostrar una combinación de $P(i)$ vs α_j^i tan atractiva como las que presentan las membranas comerciales basadas en PI, PC y PFS.

REFERENCIAS

1. Chang, R., (2010), EU, Mc Graw Hill.
2. Odian, G., (2004), EU, Wiley-Interscience.
3. Mc Crum, N. G., Buckley, C.P., y Bucknall, C.B., (1989), UK, Oxford Science publications.
4. Chanda, M., (2006), EU CRC/Taylor and Francis.
5. Seymour, R.B., Carraher, Ch. E., (1995), España, Reverte.
6. Cassidy, P., Tejraj, M., Aminabhavi, I.V., Sreenivasulu, R., y Fritch, J.W., *J. Euro. Polym.*, 4, 353.
7. Drobny, G., (2000), EU, CRC press.
8. Ameduri, B., Boutevin, B., (2004), Amsterdam, Elsevier Science and technology.
9. Nakajma, T., Groult H., (2005), Oxford, Elsevier.
10. Guzman-Gutierrez, M.T., Ruiz-Treviño, F.A., Zolotukhin, M., Hernández-López, S., Scherf, U., (2007), *J. Memb. Sci.*, 305, 347.
11. Al-Masry, M., Kricheldorf, H.R., Fritsch, D., (1999), *Macromolecules*, 32, 7853.
12. Niwa, M., Kawakami, H., Kanamory, T., y Shinbo, T., (2001), *Macromolecules*, 34, 9039.
13. Ebnesajjad, S., Khaladkav, P.R., (2005), EU, W. Anchrew.
14. Scheirs, J., (1997), EU, John Wiley.
15. Hung, M.H., Farnham, W., Feiring, A.E., Rozen, S., (1999), EU, Ed. Hougham, 51.
16. Ebnesajjad, S., (2003), EU, Plastic Dian Library.
17. Andjelkovic D.D., Sheares, V.V., (2007), *Macromolecules*, 40, 7148.
18. Lagow, R.J., Gerhardt, G.E., (1985), US, Patent 4523039.
19. Hedrick J.L., Labadie, J.W. y Ueda, M., (1996), *ACS symposium series*, 624, 210.

-
20. Sasaki, S. y Nishi, S., (1996), Ghosh MK editors; 71.
 21. Kricheldorf, H.R., (1992), *Makromol Chem.*, Macromol Symp., 23, 2854.
 22. Cassidy, P.E., Aminabhavi, T.M., Farley, J.M., (1989), *Polymer reviews*, 29, 2, 365.
 23. Cassidy, P.E., (1994), *Polymer reviews*, 34, 1, 1.
 24. Dhara, M.G., Banerjee, S., (2010), *Progress in polymer science*, 35, 8, 1022.
 25. Tullos, G.L., Cassidy, P.E., (1991), *Macromolecules*, 24, 23, 6059.
 26. Andjelkovic, D. D., Sheares V. V., (2007), *Macromolecules*, 40, 20, 7148.
 27. Halvelka-Rivard, P. A., Nagai, K., Freeman, B. D., Sheares, V. V., (1999), *Macromolecules*, 32, 20, 6418.
 28. Kirk, R. E., Othmer, D. F., (1953), México, UTETHA.
 29. Araki, Y., (1965), *J. Appl. Polymer. Sci.*, 9, 11, 3585.
 30. Nychka, H.R., Woolf, C., (1964), Francia, Patent 1369785.
 31. Du Pont, E.I., (1965), Nemours and Co. Tech. Rept. DP-1.
 32. Ding, J., Jiang, J., (2008), *Macromolecules*, 41, 3, 758.
 33. saegusa, Y., Iwasaki, T. y Nakamura, S., (1799), *Macromol. Chem. Phys.*, 198, 1799.
 34. Pummer, W. J., Wall, L. A., (1961), *J. Chem. Eng. Data*, 6, 1, 76.
 35. Saboureau, Ch., Troupel, M., Sibille, S., Périchon, J., (1989), *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 16, 1138.
 36. Mislavsky, B., (1999), Hougham, 91.
 37. Kane, K. M., Wells, L. A., Cassidy, P. E., (1991), *High performance polymers*, 3, 3, 191.
 38. Moy, T.E., Mc Grath, J.E., (1994), *J. Polym. Sci., Part A. Polym. Chem.*, 32, 1903.
 39. Hougham, G., Tesoro, G. y Shaw, J. (1994), *Macromolecules*, 27, 3642.
 40. Misra, A.K., Tesoro, G. y Hougham, G., (1992), *Polymer*, 33, 1078.

-
41. Yusa, M., Takeda, S. y Miyadera, Y., (1992), Eur. Pat. Appl. EP 450926, Chem. Abstr. 116 84434U.
 42. Irvin, J.A., Neef, C.J., Kane, K.M., Cassidy, P.E., Tullos, G. y St. Clair, A.K., (1992), *J. Polym. Sci. Part A; Polym. Chem.*, 30, 1675.
 43. Mercer, F.W., Duff, D., Wojtowicz, J. y Goodman, T.D., (1992), *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 66, 198.
 44. Lizawa, T., Kodou, H. y Nishikubo, T., (1991), *J. Polym. Sci., Part A; Polym. Chem.*, 29, 1875.
 45. Jensen, B.J., Hergenrother, P.M., (1993), *J. Macromol. Sci. Chem.*, 30, 449.
 46. Kawakami, J.H., Bikson, B., Gotz, G., Ozcair, Y., (1990), US 4971695, (1991), *Chem. Abstr.*, 114, 124183.
 47. Wang, Z., Chen, T., Xu, J., (1994), *J. Appl. Polym. Sci.*, 51, 1533.
 48. Niu, Y., Liu, L., Zhu, X., Zhang, Y., Wang, G., (2006), *Reactive and Funtional Polymers*, 66, 559.
 49. Ma, X., Liu, B., Wang, D., Wang, G., Guan, S. y Jiang, Z., (2006), *Materials Letters*, 60, 1369.
 50. Colquhoun, H.M., Zolotukhin, M.G., Khalilov, L.M. y Dzhemilev, U.M., (2001), *Macromolecules*, 34, 1122.
 51. March, J., (1992), EU, Advanced Organic Chemistry.
 52. Zolotukhin, M.G., Fomine, S., Salcedo, R. y Kalilov, L., (2004), *Chem. Comm.*, 1030.
 53. Hofman, J. E., Schriesheim, A., (1964), ed. G. A. Olah, Wiley, II, 597.
 54. Olah, G. A., (1993), *Angewandte Chemie*, 32, 767.
 55. Klumpp, D. A., (2001), *Recent. Res. Dev. Organic. Chem.*, 5, 193.
 56. Zolotukhin, M. G., Fomine, S., Lazo, L. M., Hernández, M. C. G., Guzmán-Gutiérrez, M.T., Ruiz-Trevino, A., Fritsch, D., Cuellas Cuellas, D., Fernandez, J. M., (2007), *High Performance Polymers*, 19, 5, 638.
 57. Van Krevelen, D.W., (1991), US, Elsevier.
 58. Schmidt, M., (2000), Department of polymer technology, Göteborg, Sweden, 5.

-
59. Cowie, J.M., (1991), Florida, CRC press.
 60. Allcock, H., Lamp, F.W., EU, Prentice Hall.
 61. Carothers, W. H., (1931), *Chem. Rev.*, 8, 353.
 62. Flory, P.J., (1953), EU, Cornell University Press.
 63. Kihara, N.; Komatsu, S.; Takata, T.; Endo, T. (1999), *Macromolecules*, 32, 15, 4776.
 64. Iimori, H.; Shibasaki, Y.; Ando, Sh.; Ueda, M. (2003), *Macromol. Symp.*, 199, 23.
 65. Kricheldorf, H., Vakhatangishvili, L., Schwarz, G., Schulz G., Krüger, R. P., (2003), *Macrocycles 25. Polymer*, 44, 16, 4471.
 66. Romero, D., Fomine, S., Zolotukhin, M. G., Fomina, L., Gutierrez, M., (2009), *Macromol. Theory Simul.*, 18, 2, 138.
 67. Lira, A. L., Zolotukhin, M. G., Fomina, L., Fomine, S., (2007), *Macromol. Theory Simul.*, 16, 3, 227.
 68. Hoel, J. A., (1990), EU, The Watt Committee on Energy.
 69. Noble, R. D., Ster, S. A., (1995), EU, Elsevier.
 70. Sánchez-Gracia, S., Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, Universidad Iberoamericana, México.
 71. Guzmán-Gutiérrez, M. T., Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, Universidad Iberoamericana, México.
 72. Bungay, P. M., Lonsdale, H. K., De Pinho, M. N., (1986), EU, D. Reidel Publishing Company.
 73. Aoki, T., (1999), *Prog. Polym. Sci.*, 24, 951.
 74. Wijmans, J. G., (2004), *J. Membr. Sci.*, 237, 1-2, 39.
 75. M. R. Pixton, (1995), Ph.D. Dissertation, The University of Texas at Austin.
 76. J. S. McHattie, (1990), Ph.D. Dissertation The University of Texas at Austin.
 77. J. S. McHattie, W.J. Koros, D.R. Paul, (1992), *Polymer*, 33, 1701.

78. M. W. Hellums, W.J. Koros, G.R. Husk and D.R. Paul, (1989), *J. Membr Sci.*, 46, 93.

79. J. S. McHattie, W. J. Koros, D. R. Paul, (1991), *J. Polym Sci.*, 29, 731.

ANEXO A

Metodos de Purificación

Método de recristalización con carbón activado.

Se realiza una prueba de solubilidad de la sustancia sólida. Una vez elegido el disolvente, se disuelve calentando hasta ebullición, se agrega el carbón activado agitando por 20 minutos. Se prepara el filtro sinterizado con una capa de celita y se calienta en estufa. El esquema de filtración se observa en la figura A.1.

Antes de filtrar a vacío se agrega disolvente caliente, ya que paso parte del disolvente, se coloca el vacío y se agrega la solución con carbón activado. Obteniendo en el matraz de bola una solución transparente.

Equipo:

- a) Matraz de bola
- b) Pinzas
- c) Filtro sinterizado
- d) Manguera conectada al vacío
- e) Celita
- f) Vaso de precipitado con la solución a purificar

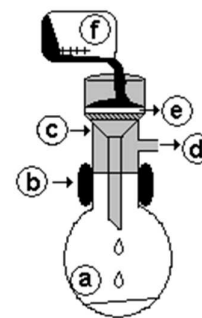


Fig. A.1: Esquema de filtración

La solución transparente se cubre y se deja reposar para favorecer el crecimiento de cristales. Una vez obtenidos los cristales se filtran, secan, pesan y guardan.

Método de destilación a presión ambiente.

El esquema de destilación se muestra en la figura A.2, y el procedimiento que se lleva a cabo es el siguiente: como primer paso se regula el flujo de agua, posteriormente se coloca el líquido a destilar en el matraz, se calienta con agitación. Se recolecta una pequeña fracción en un matraz de bola pequeño hasta tener una temperatura constante, después de esto se coloca un matraz de bola más grande y se recoge el cuerpo del destilado. Cuando en 2 quede aproximadamente de 10 a 20 mL se detiene el calentamiento manteniendo la agitación. Finalmente una vez terminada la destilación se guarda en un frasco limpio el producto.

Equipo:

- 1) Parrilla con agitación
- 2) Matraz redondo de dos bocas
- 3) Conexión
- 4) Termómetro
- 5) Refrigerante recto
- 6) Entrada de agua
- 7) Salida de agua
- 8) Codo de destilación
- 9) Matraz de bola

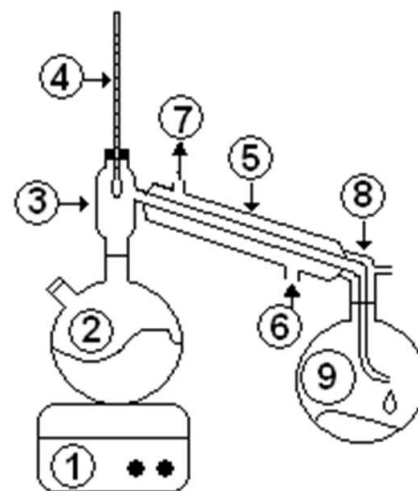


Fig. A.2: Destilación a presión normal

Método de destilación a presión ambiente con atmósfera inerte

El procedimiento se lleva a cabo de acuerdo al esquema de la figura A.3. Donde se pasa primero un flujo de N_2 regulándose con ayuda de 13 al mismo tiempo se regula el flujo de agua. El reactivo a destilar se coloca en 2 y se calienta con agitación cubriéndose con papel aluminio 2, 3 y 5. Se recogen 10 mL aproximadamente de cabeza en 10, cuando la temperatura es constante se cambia el matraz 10 para recoger el cuerpo de destilación. Finalmente cuando quedan 10 mL o 20 mL se detiene el calentamiento manteniendo agitación y flujo de nitrógeno. Cuando el sistema se enfría, se desmonta y desconecta el flujo de nitrógeno guardando el destilado en una botella limpia.

Equipo:

- 1) Parrilla con agitación
- 2) Matraz redondo de una boca
- 3) Refrigerante de rosario
- 4) Reducción
- 5) Termómetro
- 6) Refrigerante recto
- 7) Entrada de agua
- 8) Salida de agua
- 9) Codo de destilación
- 10) Matraz de bola
- 11) Unión T
- 12) Mangueras
- 13) Medidor de flujo de nitrógeno

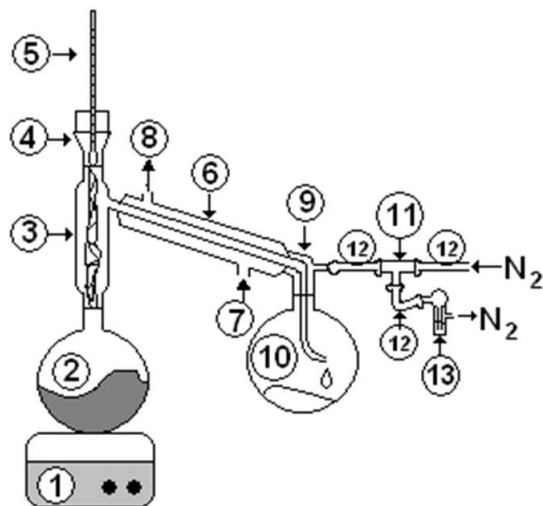


Fig. A.3: Destilación a presión ambiente con atmósfera inerte

Método de destilación a presión ambiente con atmósfera inerte

Primero se coloca en (13) el N_2 líquido para evitar que los vapores pasen a la bomba de vacío y se queden condensados en la trampa fría (12). Se regula el flujo de agua y se abre un poco el N_2 , subsecuentemente se prende la bomba de vacío y se regula el flujo de N_2 . El matraz redondo de dos bocas y el refrigerante de rosario se cubren con papel aluminio para hacer más eficiente el calentamiento y se comienza con el calentamiento.

Se colectan aproximadamente 10 mL en (9), entonces se gira (8) de tal manera que se colecte el cuerpo de la destilación en (10). Cuando quedan aproximadamente 10 mL en (2) se apaga el calentamiento y se quita el papel aluminio. Finalmente se desmonta el equipo guardando el destilado en un recipiente limpio y seco para utilizarlo posteriormente.

Equipo:

- | | |
|---------------------------------|-----------------------------|
| 1) Parrilla con agitación | 9) Matraz de bola (cabeza) |
| 2) Matraz redondo de dos bocas | 10) Matraz de bola (cuerpo) |
| 3) Pistilo para burbujear N_2 | 11) Soporte |
| 4) Refrigerante de rosario | 12) Trampa fría |
| 5) Refrigerante recto | 13) Vaso Dejar |
| 6) Entrada de agua | 14) Bomba de vacío |
| 7) Salida de agua | 15) Mangueras |
| 8) Vaquita | |

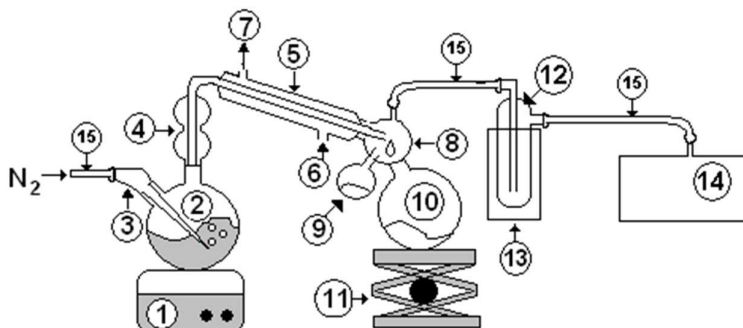


Figura 38. Destilación con vacío en atmósfera inerte

A.1 Metodología para la síntesis de Polímeros

El esquema general de reacción se presenta en la figura A.4.

Equipo:

- 1) Parrilla con agitación
- 2) Matraz Erlenmeyer de 10 mL
- 3) Pinzas
- 4) Soporte Universal
- 5) Baño de hielo + agua

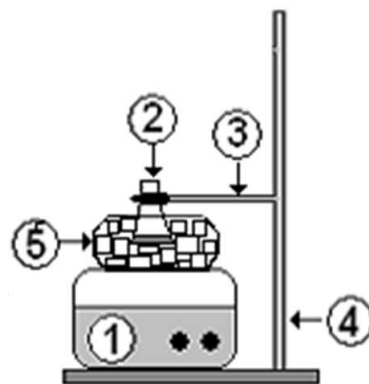
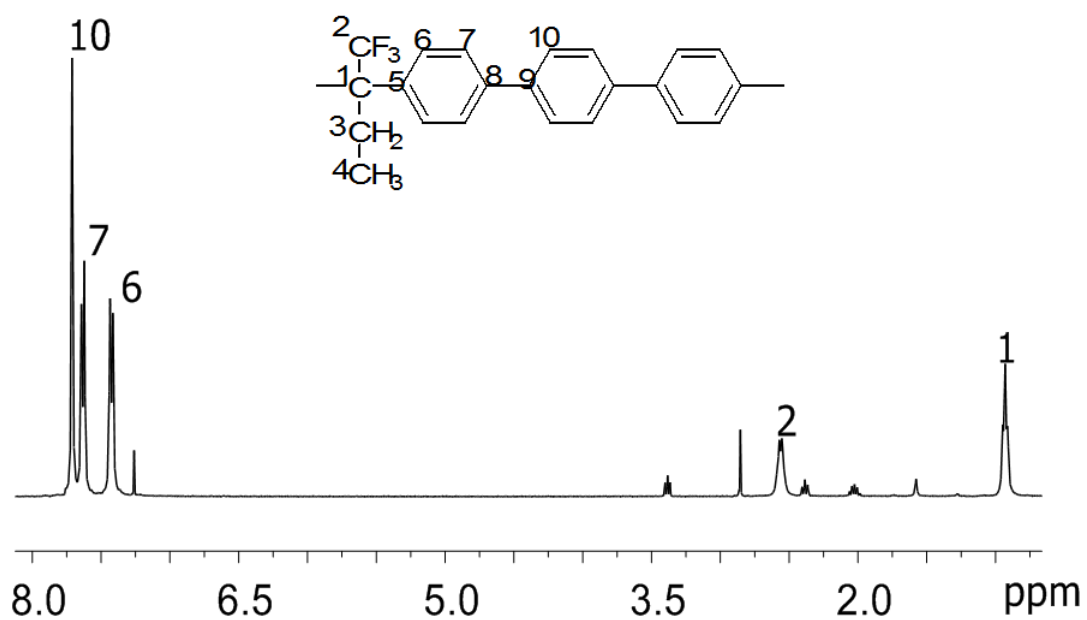


Fig. A.4: Dispositivo de Reacción

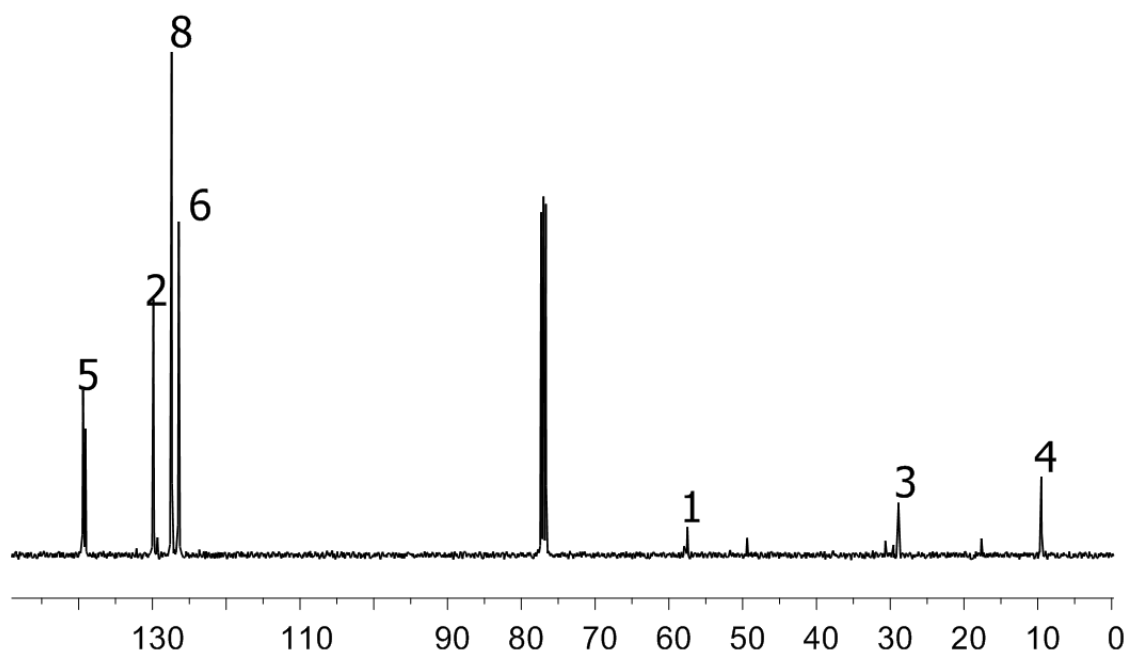
ANEXO B

Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

3c

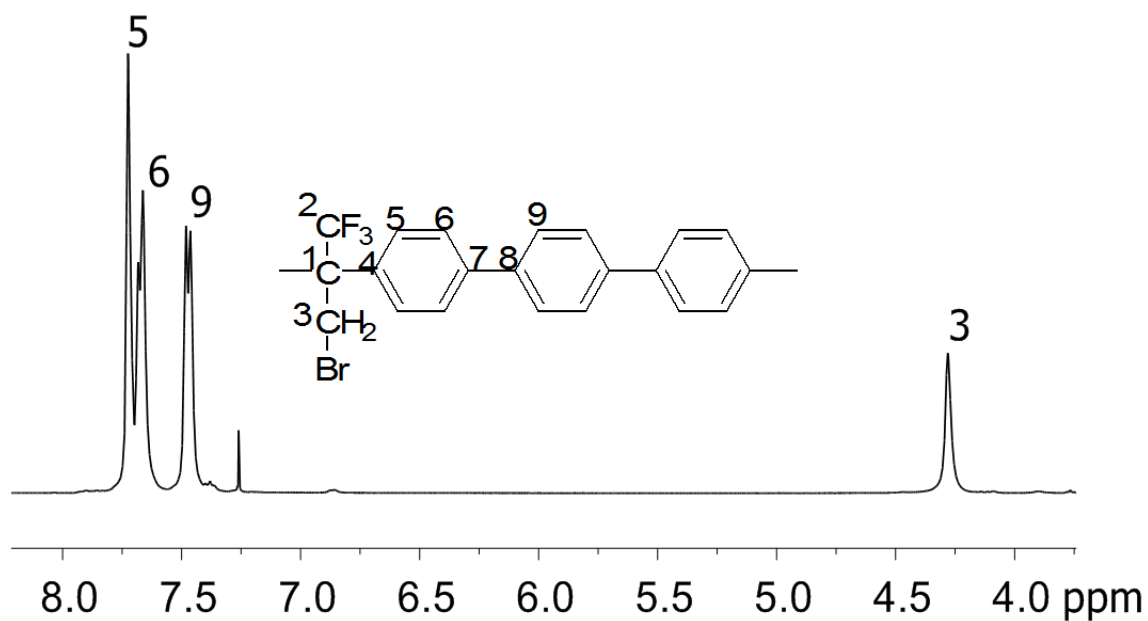


Espectro de RMN de ^1H del polímero 3c en solución de CDCl_3

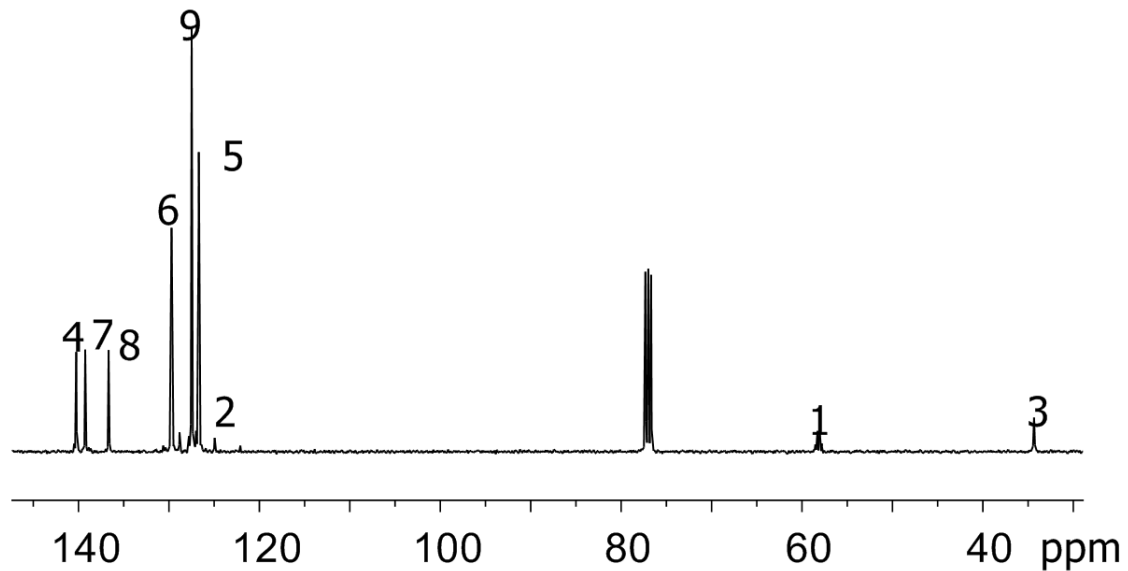


Espectro de RMN de ^{13}C del polímero 3c en solución de CDCl_3

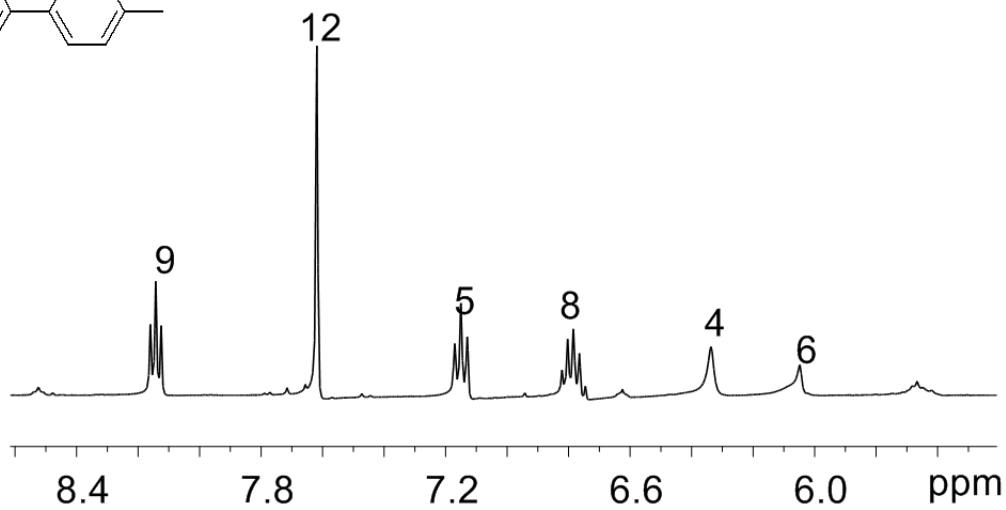
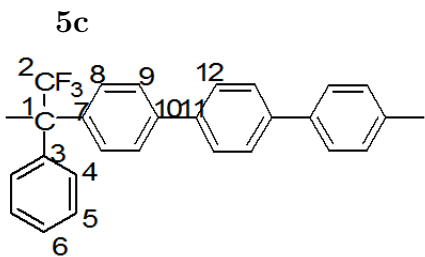
4c



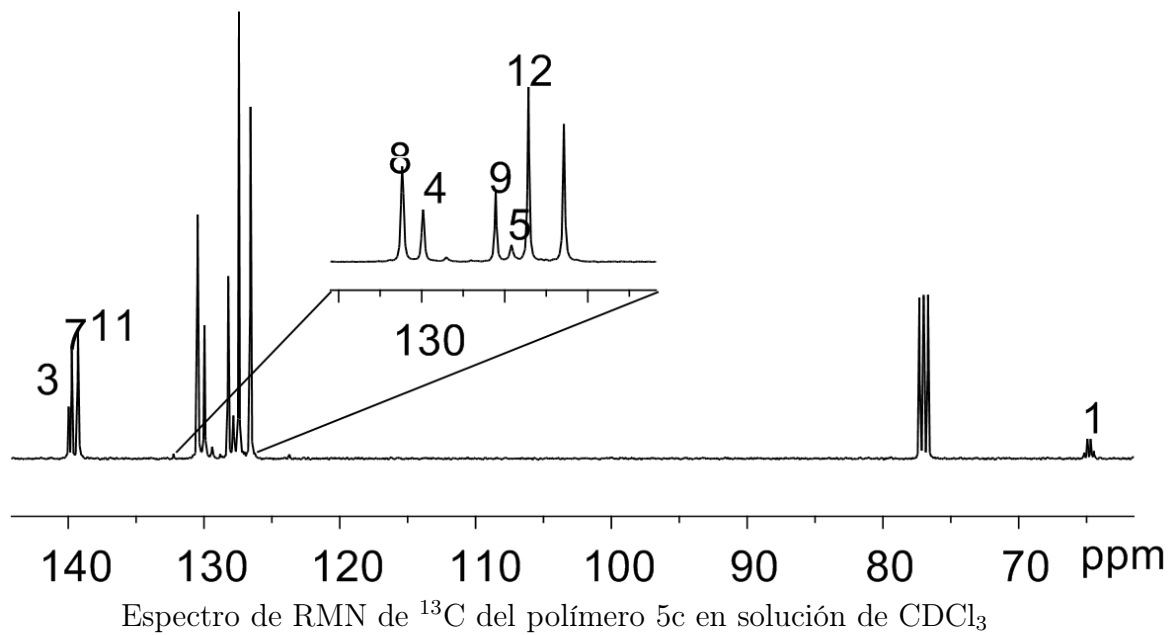
Espectro de RMN de ^1H del polímero 4c en solución de CDCl_3



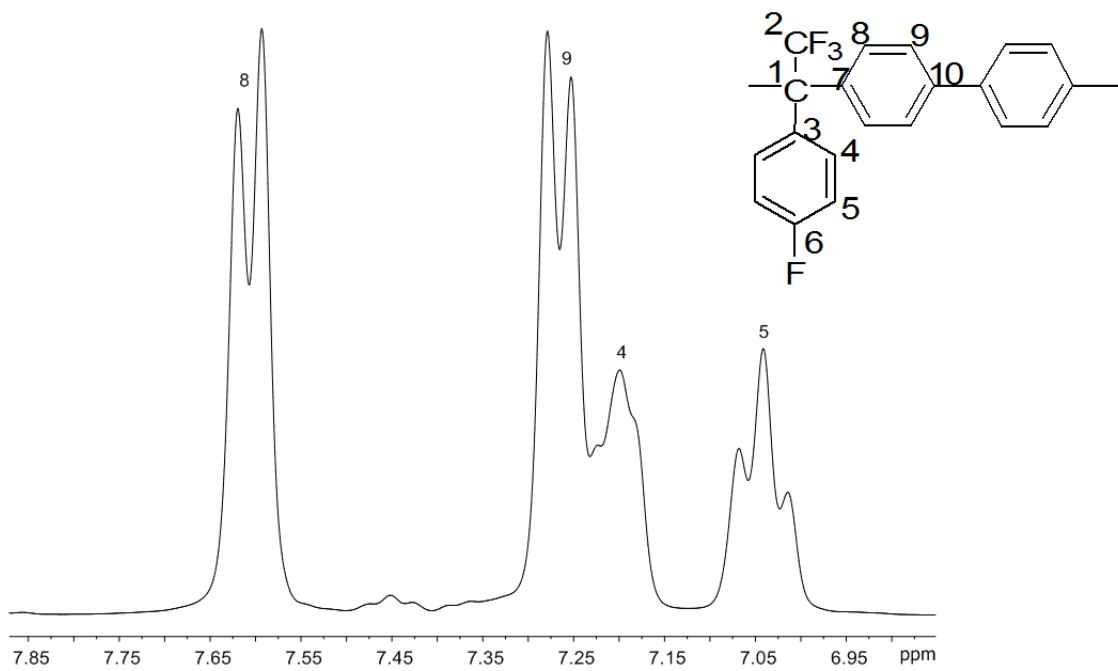
Espectro de RMN de ^{13}C del polímero 4c en solución de CDCl_3

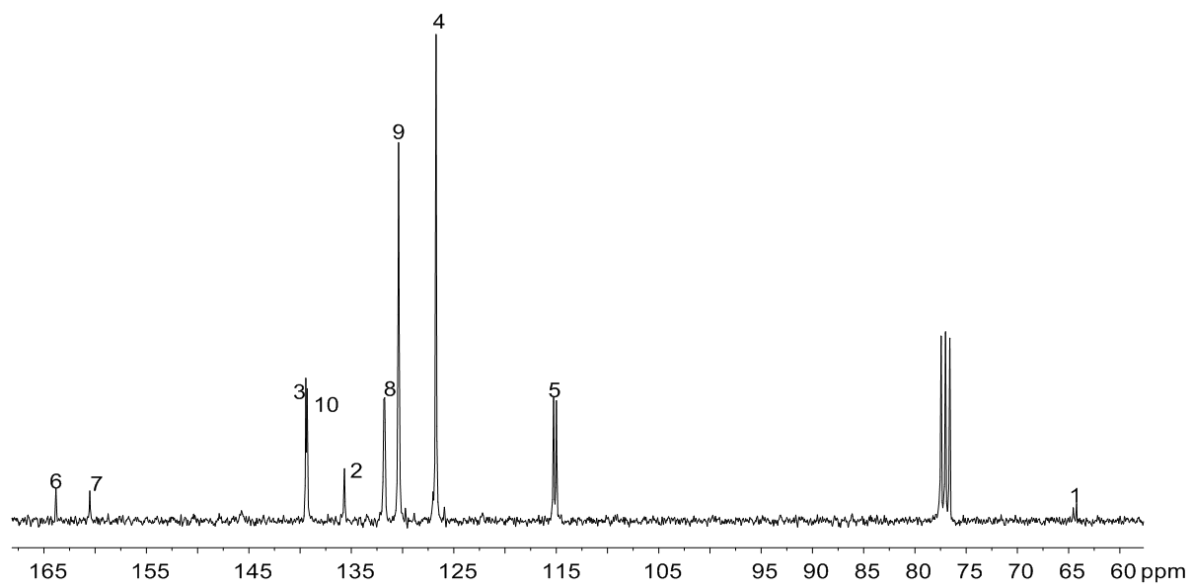


Espectro de RMN de ^1H del polímero 5c en solución de CDCl_3

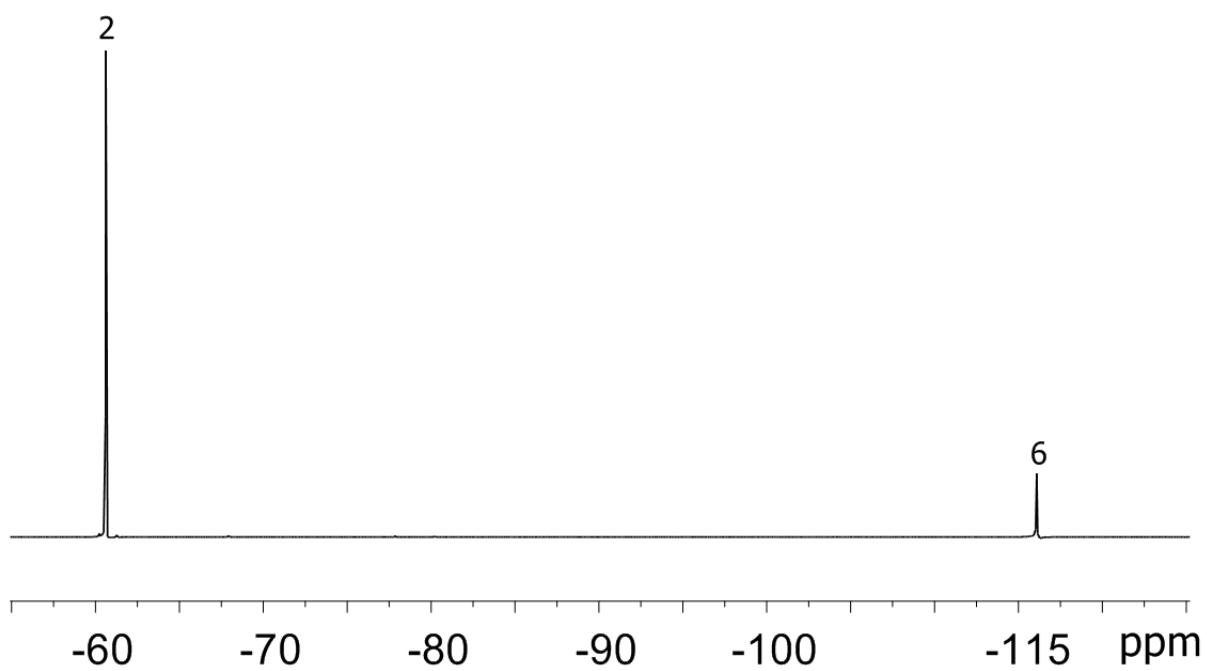


6a





Espectro de RMN de ^{13}C del polímero 6a en solución de CDCl_3



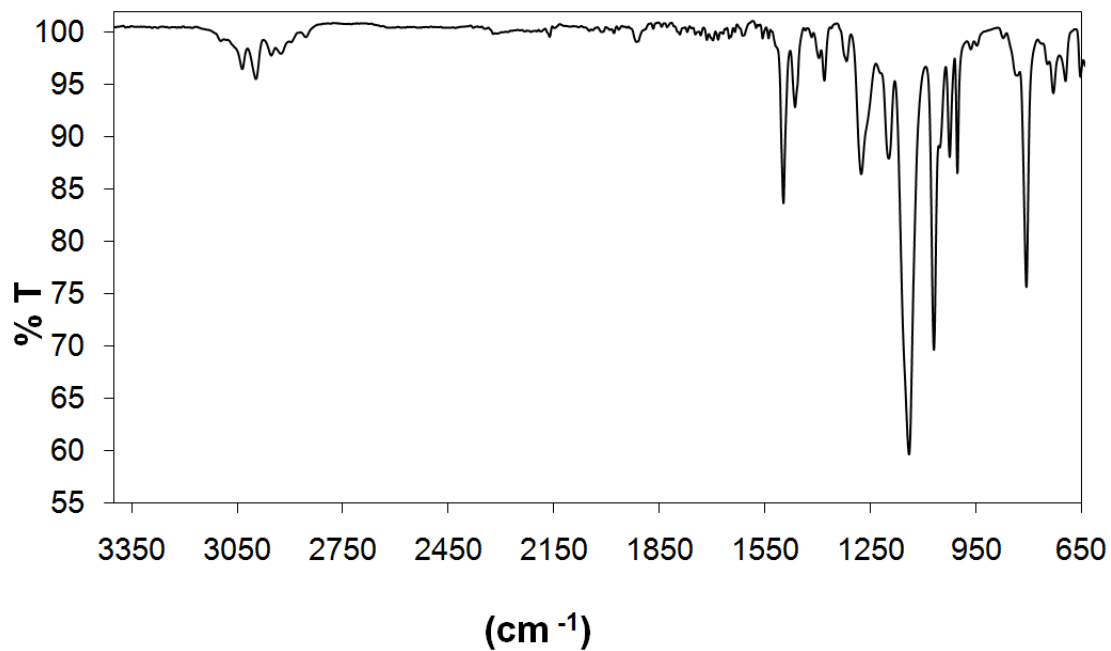
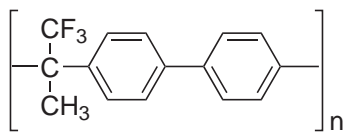
Espectro de RMN de ^{13}F del polímero 6a en solución de CDCl_3

ANEXO C

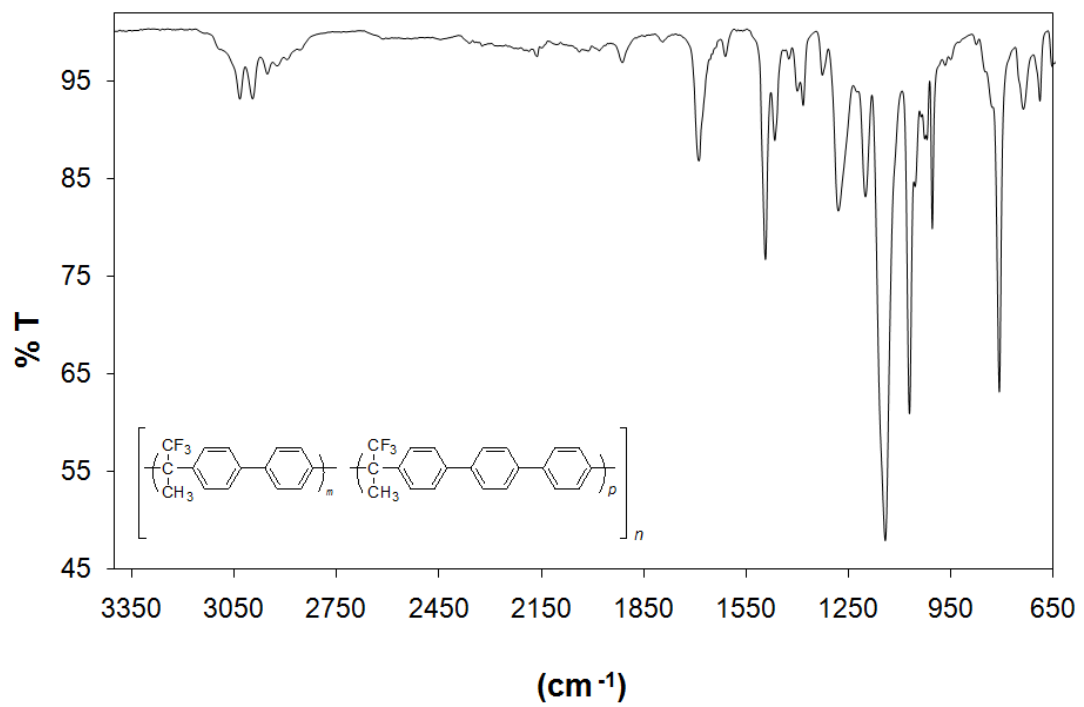
Análisis de Infrarrojo por transformada de Fourier

Polímeros basados en trifluoroacetona y sus derivados con los diferentes aromáticos

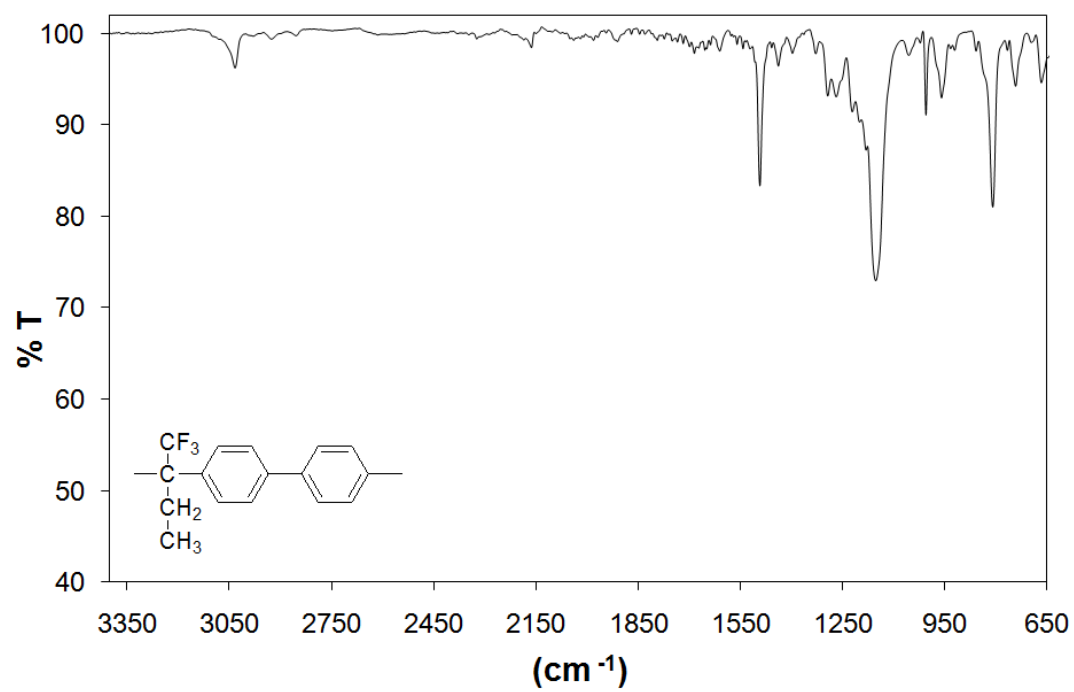
1a



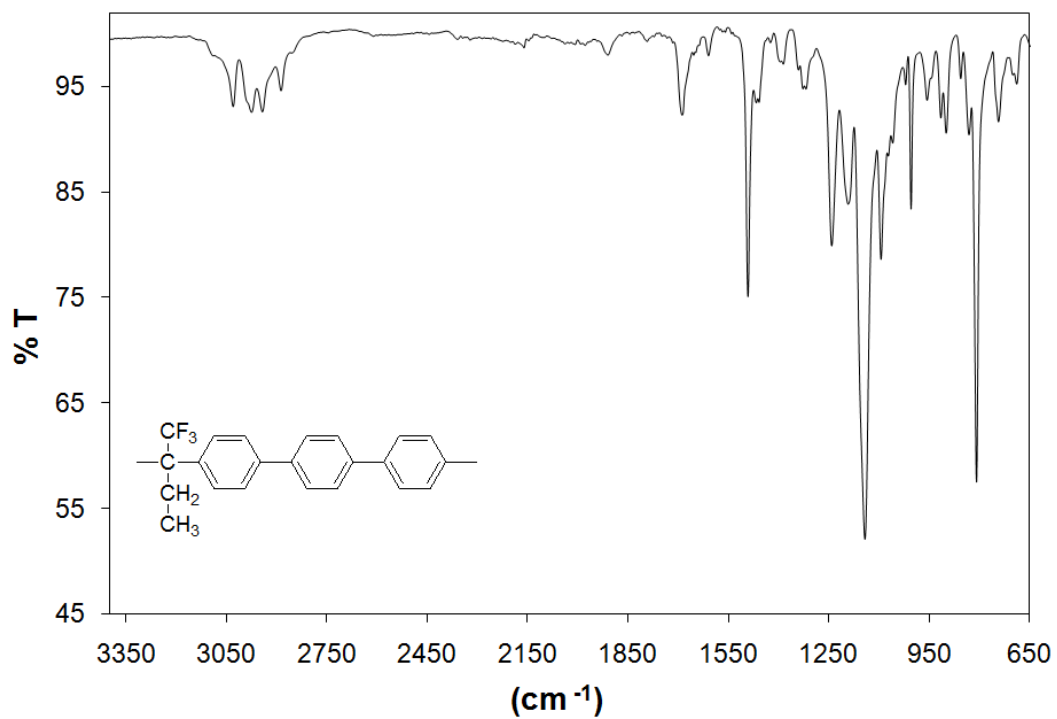
1(a,c)



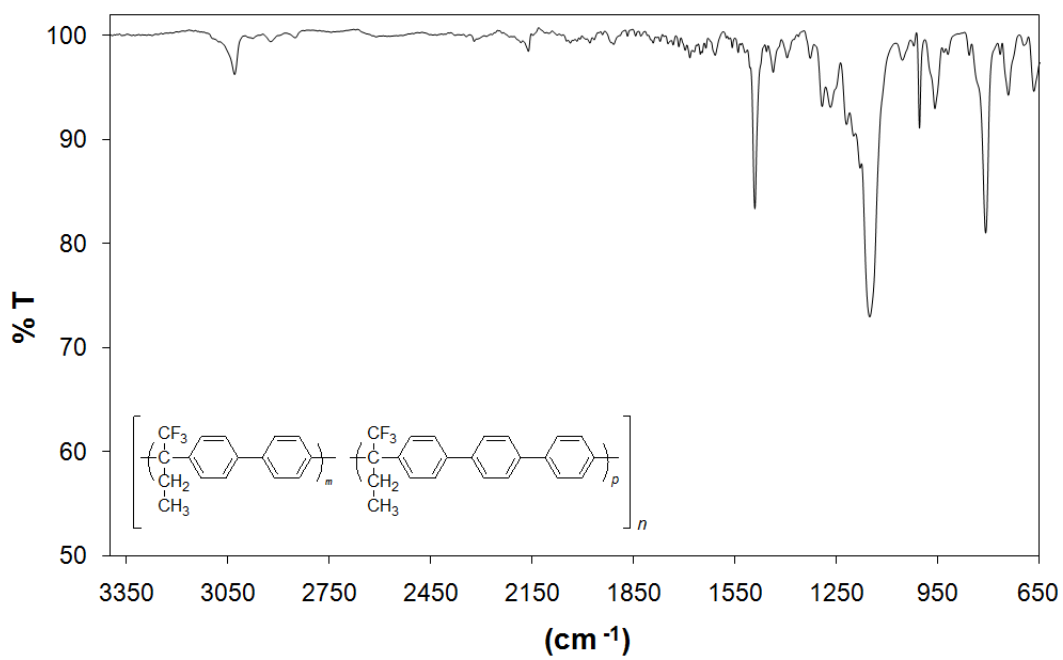
3a



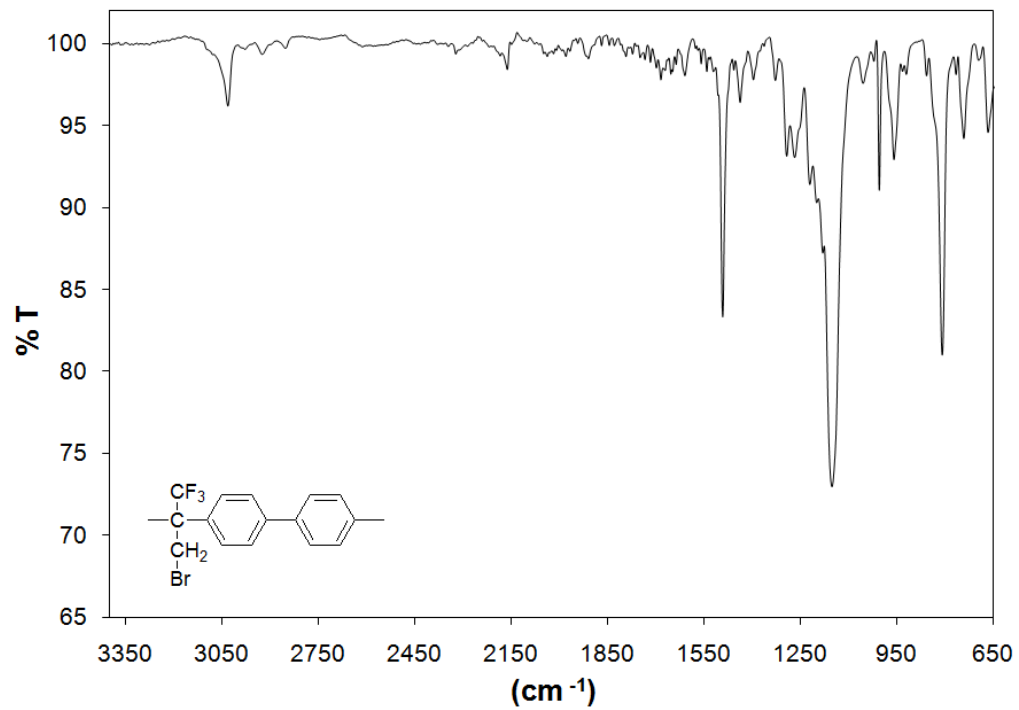
3c



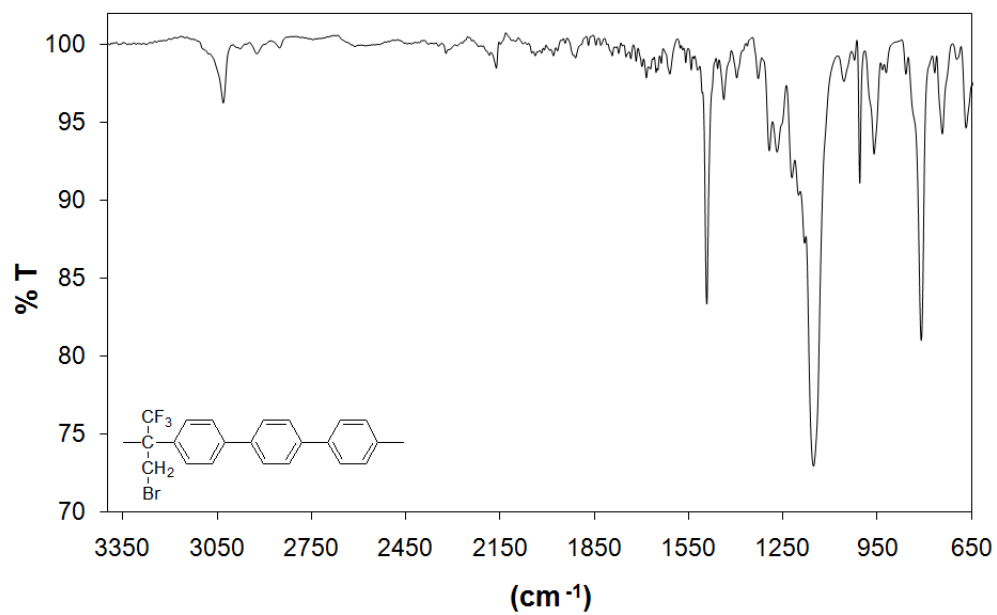
3(a,c)



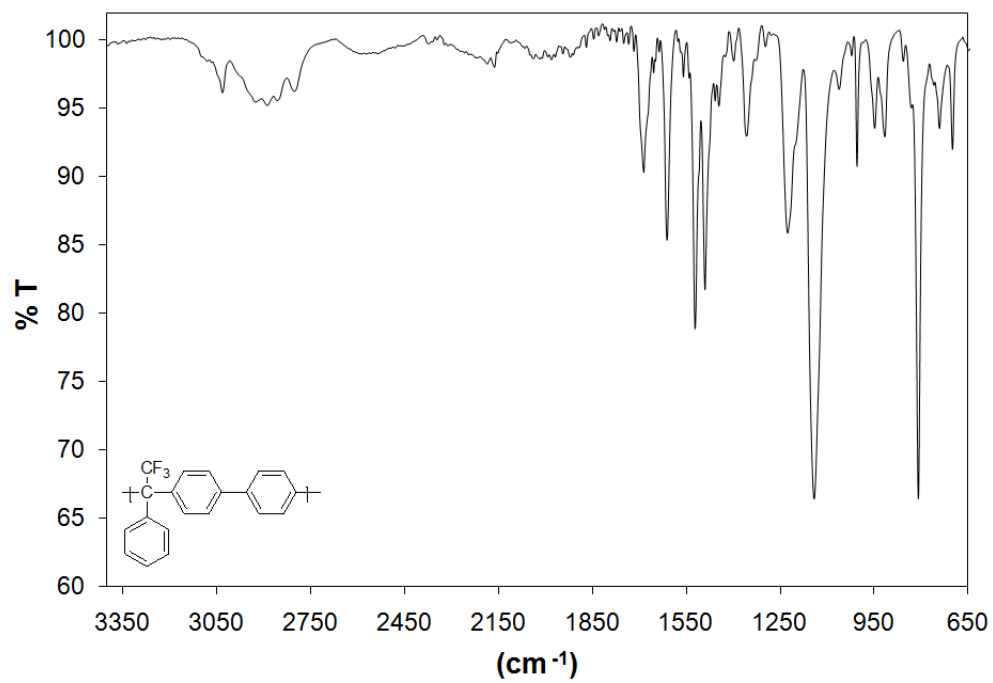
4a



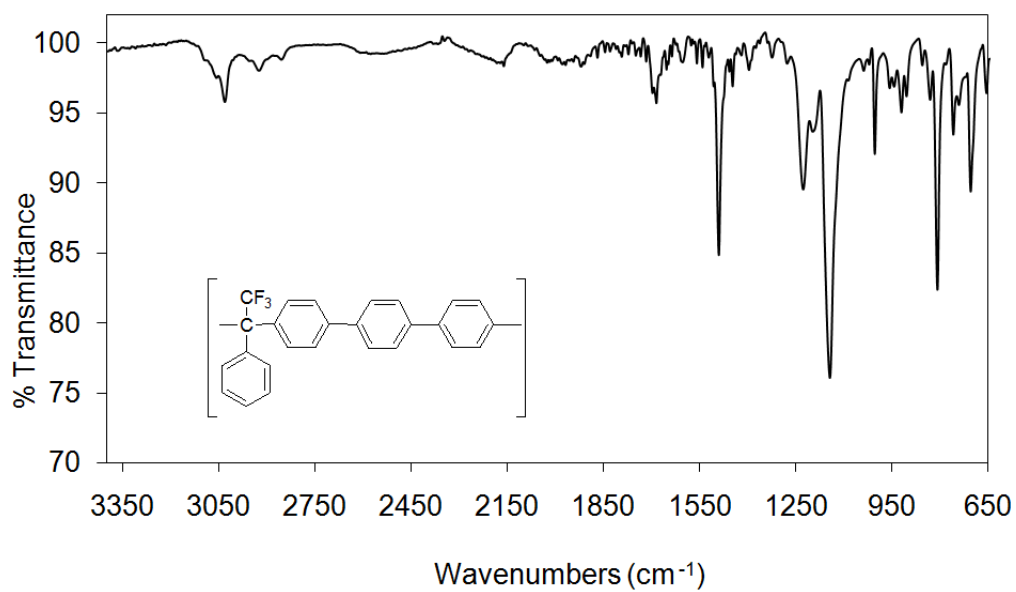
4c



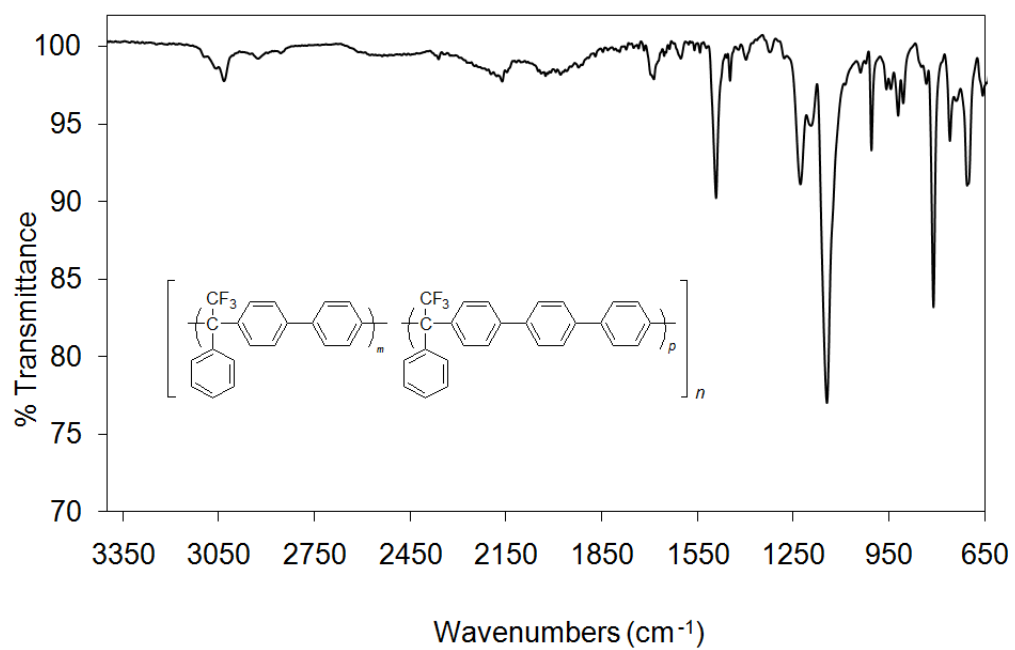
5a



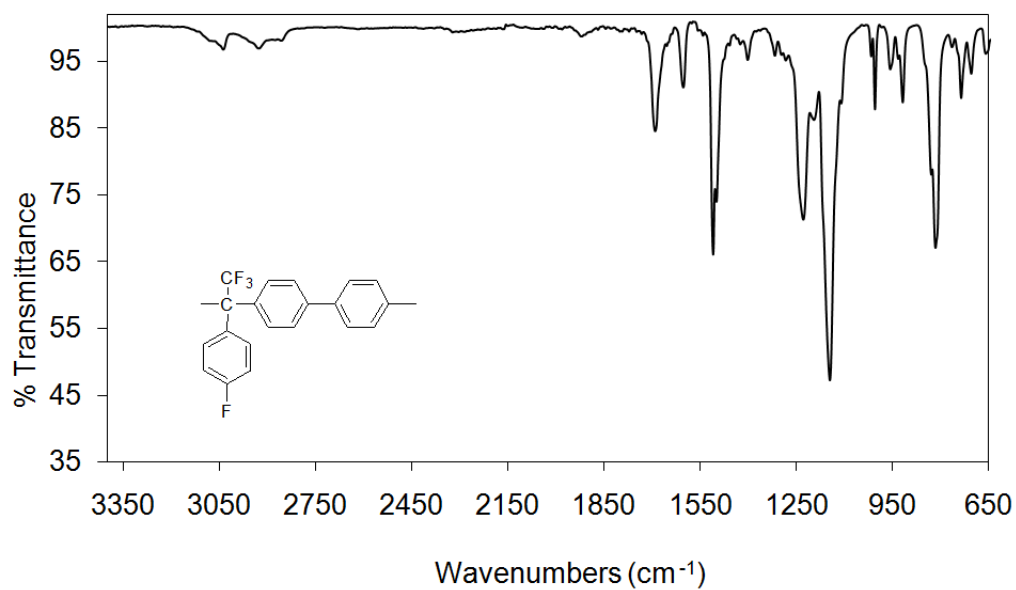
5c



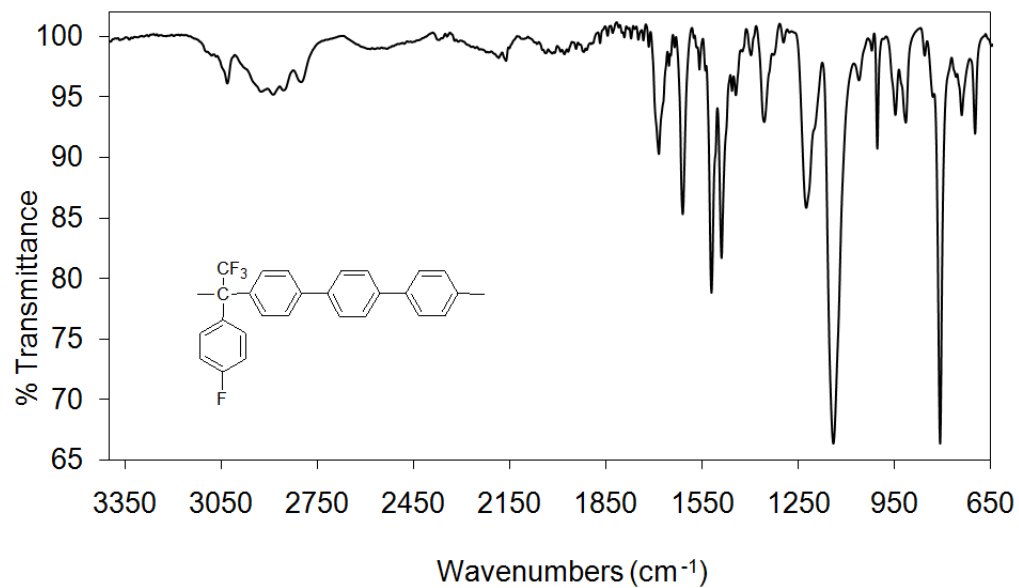
5(a,c)



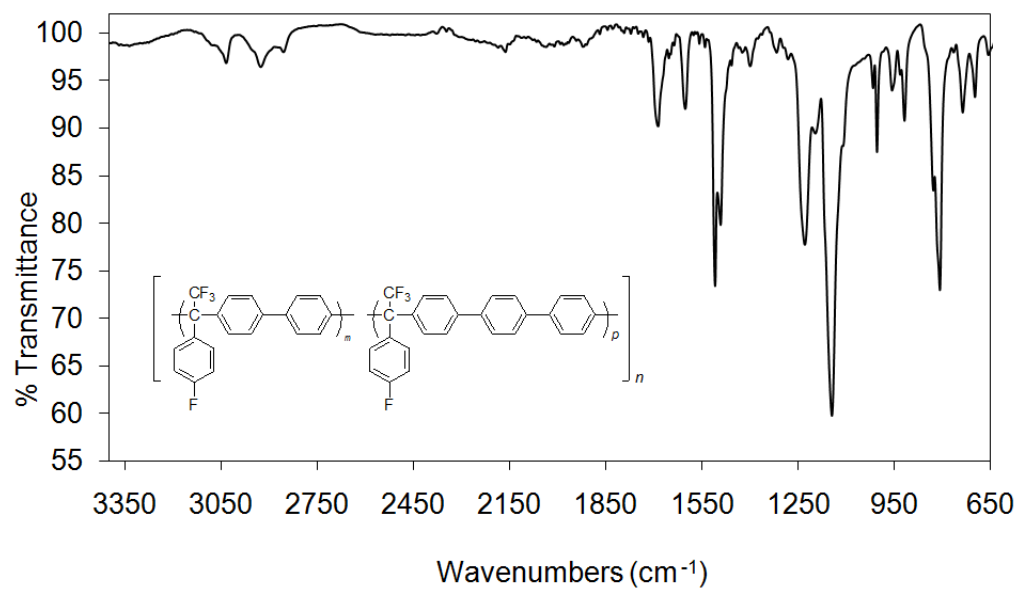
6a



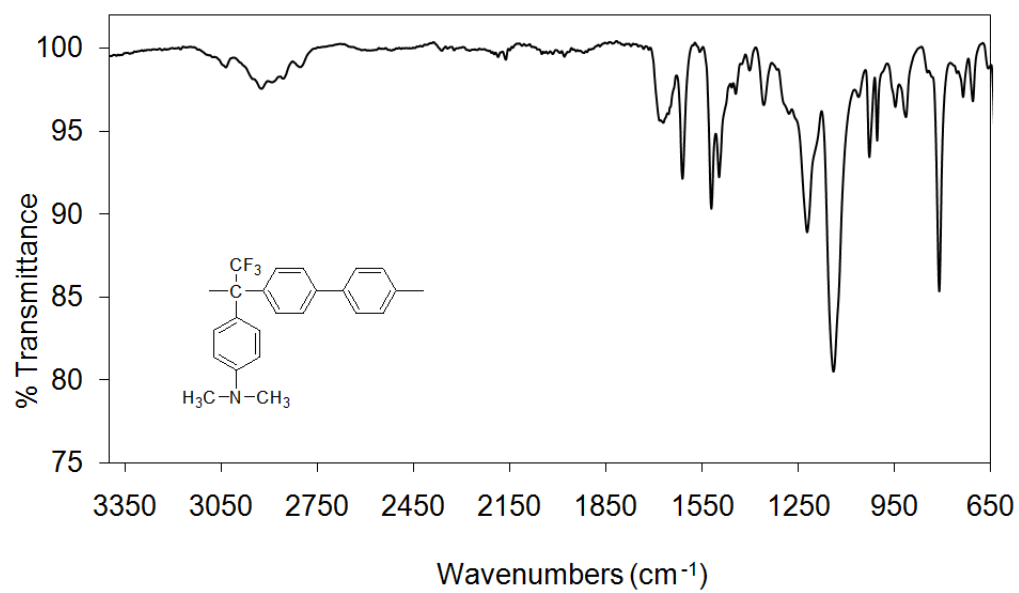
6c



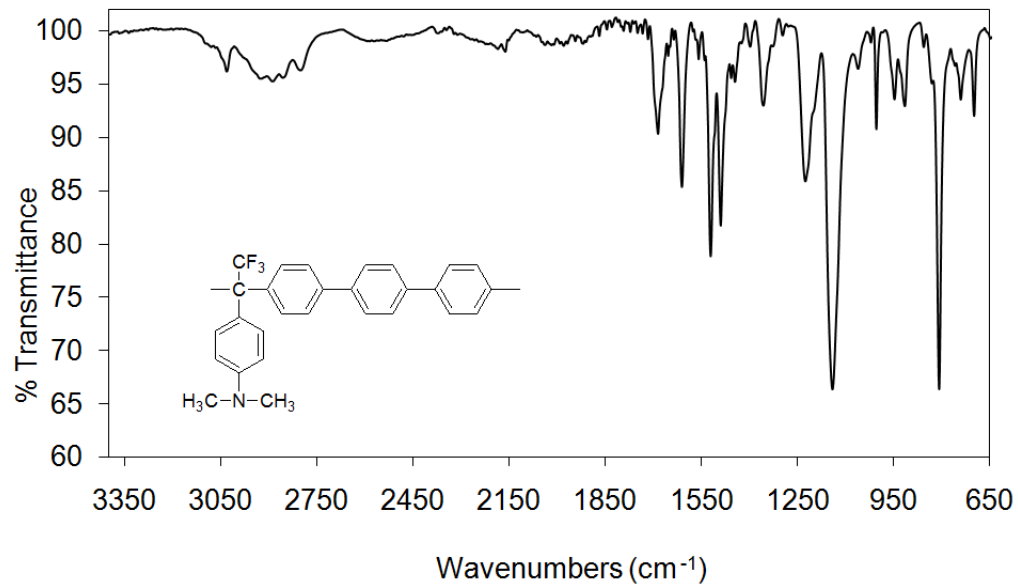
6(a,c)



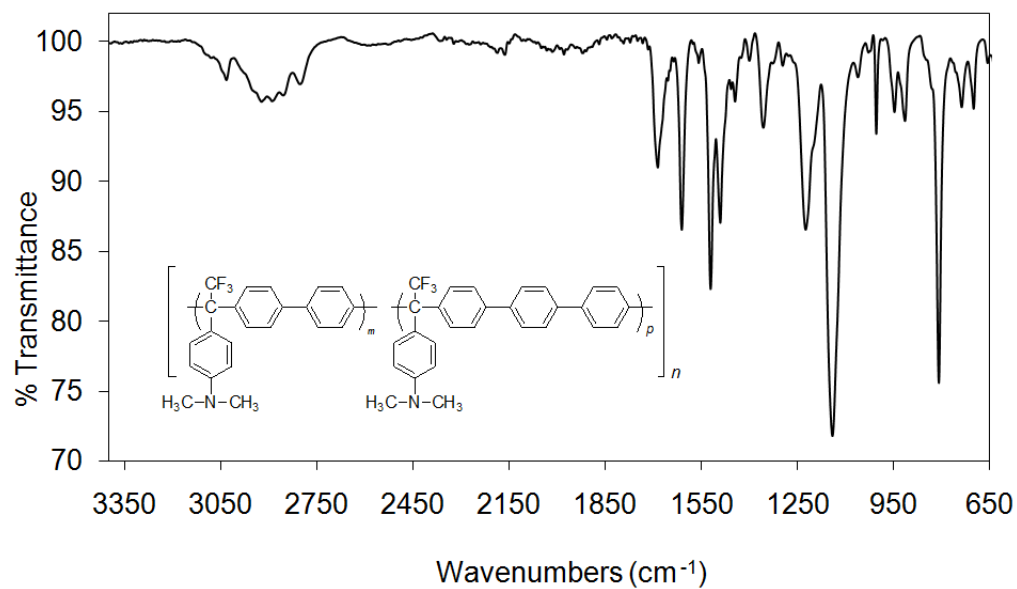
9a



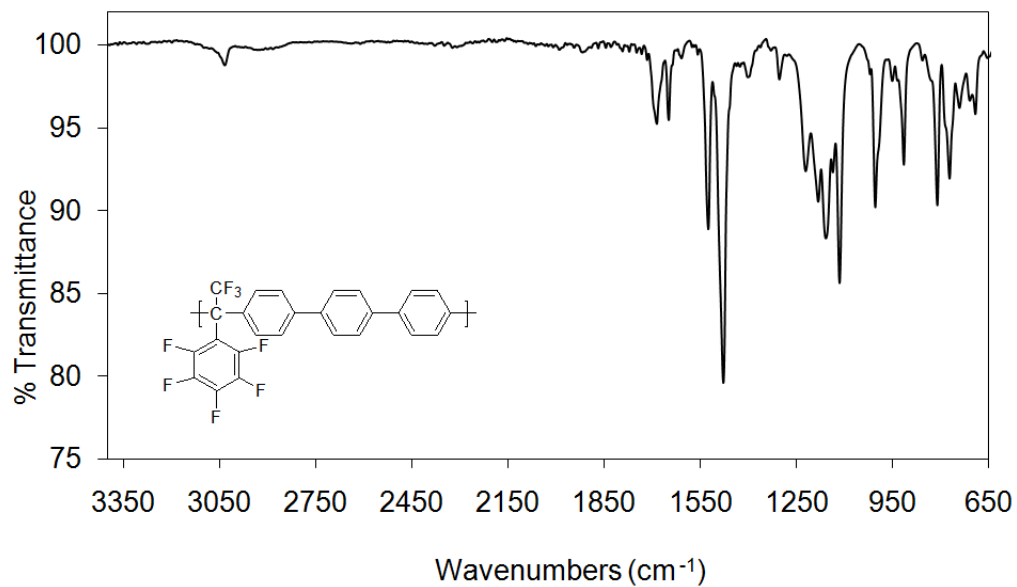
9c



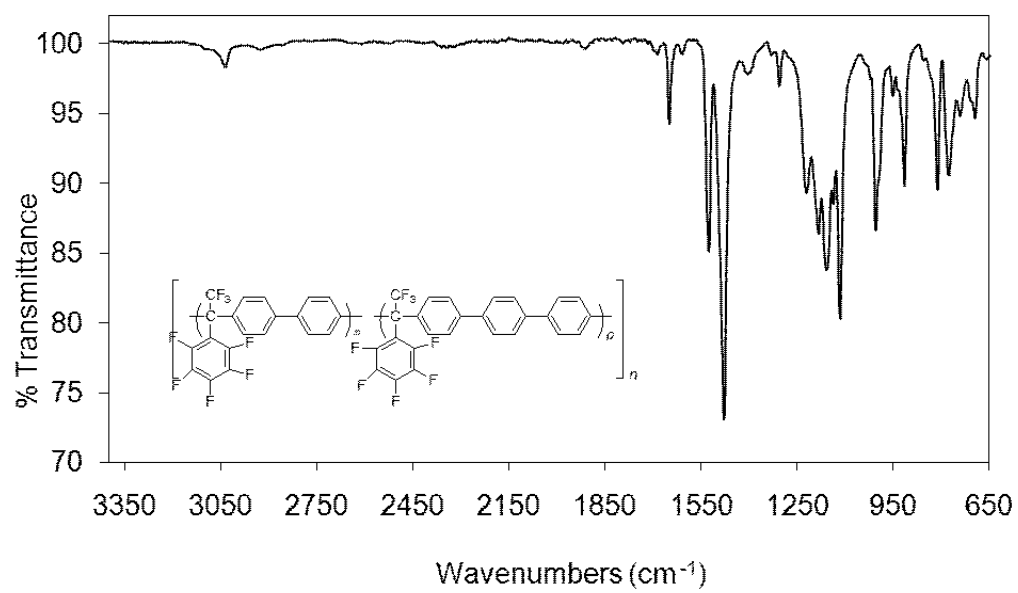
9(a,c)



8c



8(a,c)

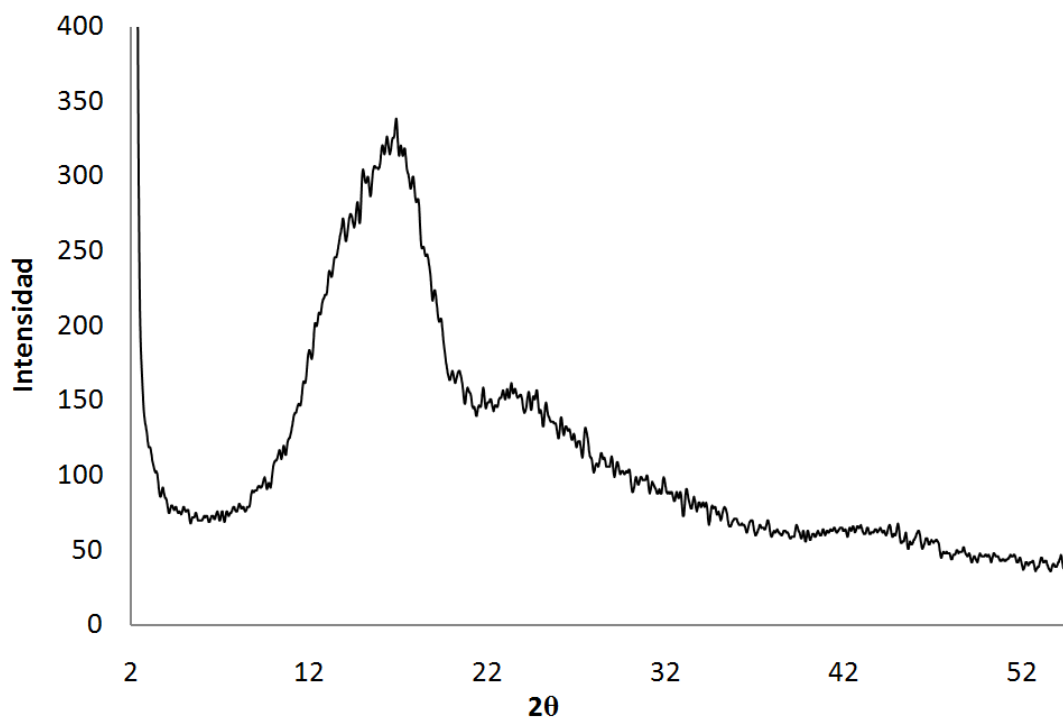


ANEXO D

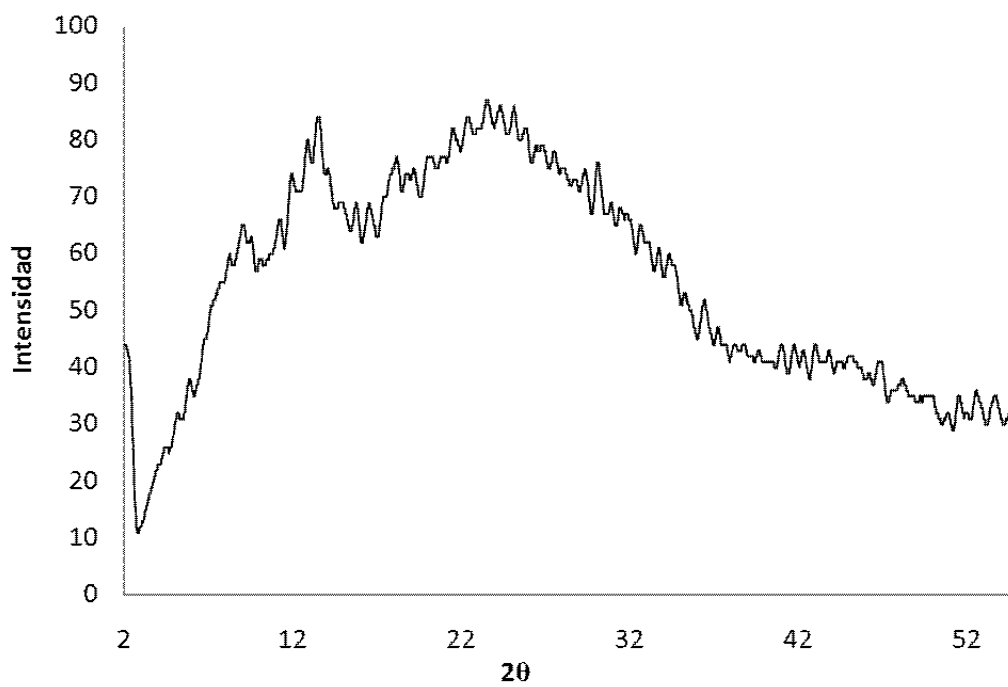
Estudio de la difracción de rayos X

Polímeros basados en trifluoroacetona y sus derivados con los diferentes aromáticos

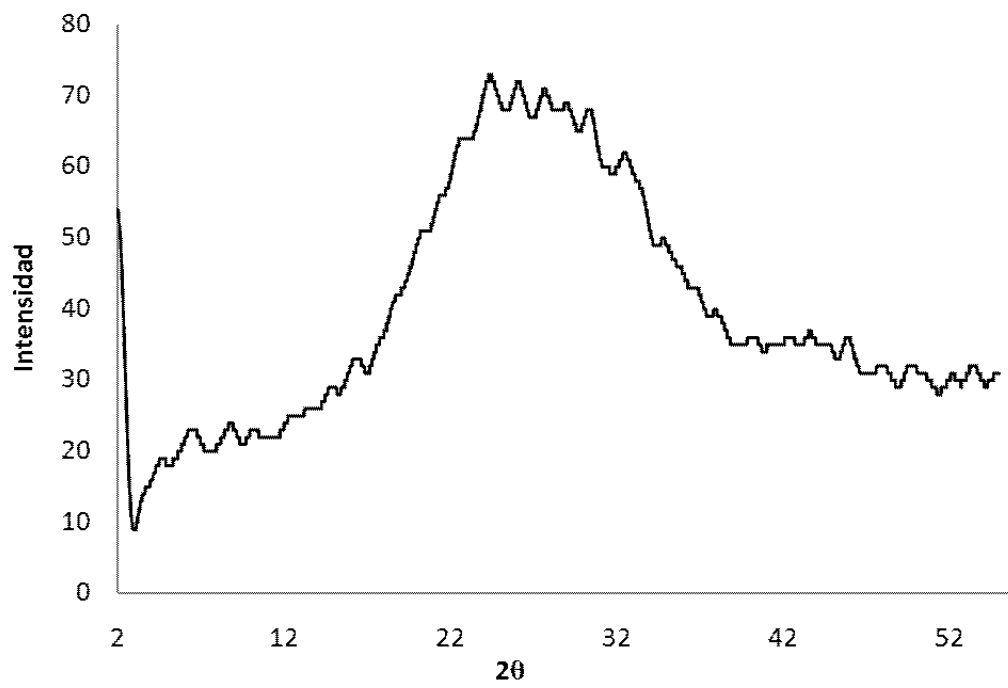
1a



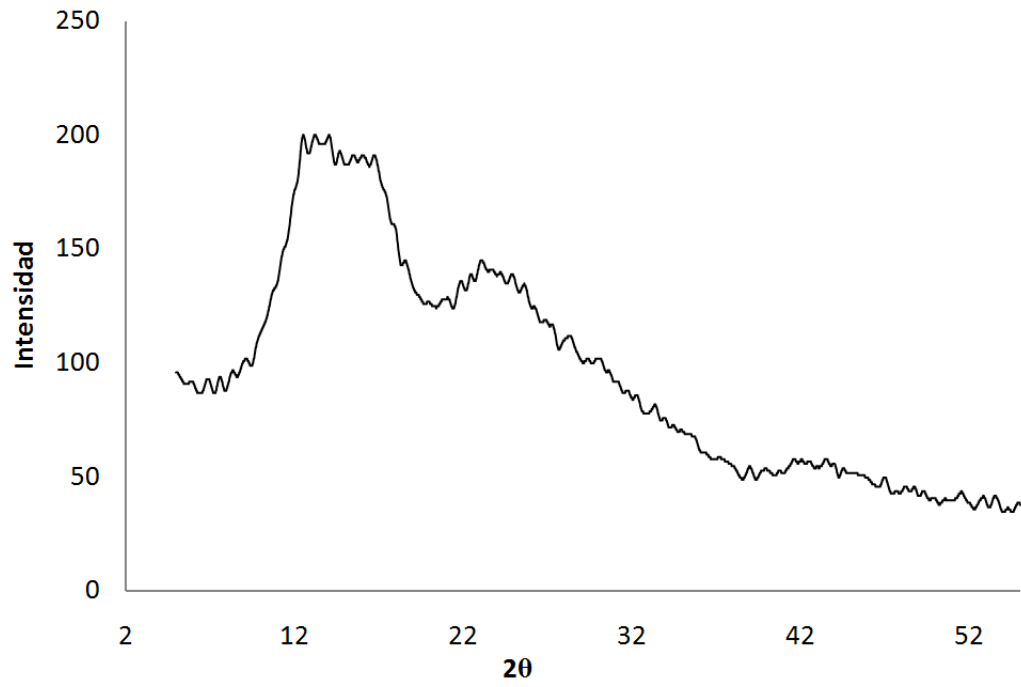
1b



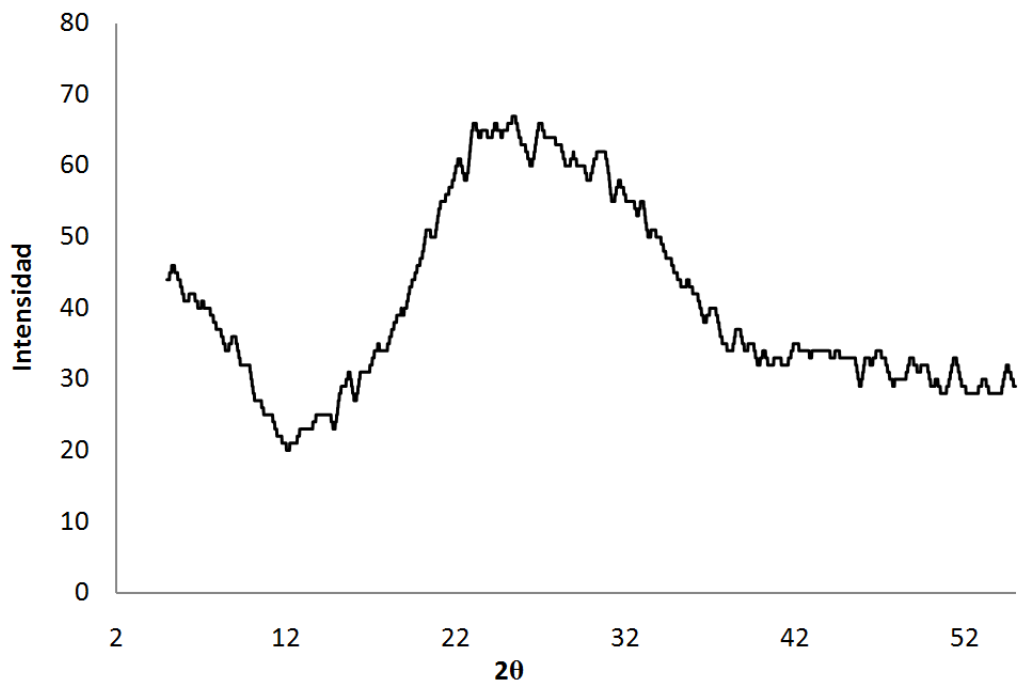
1f



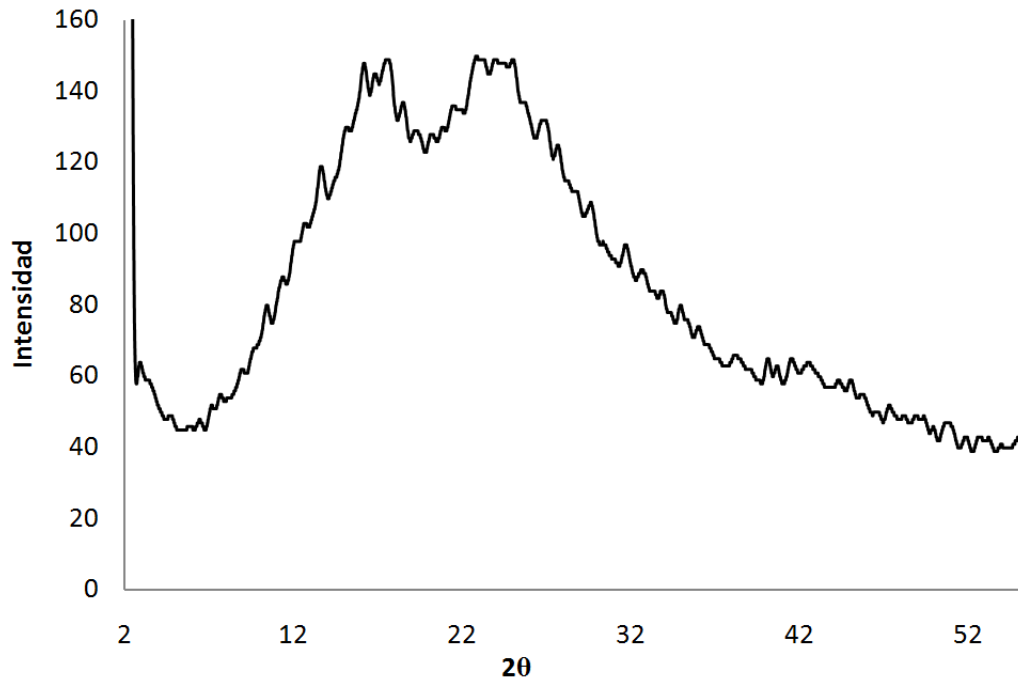
3a



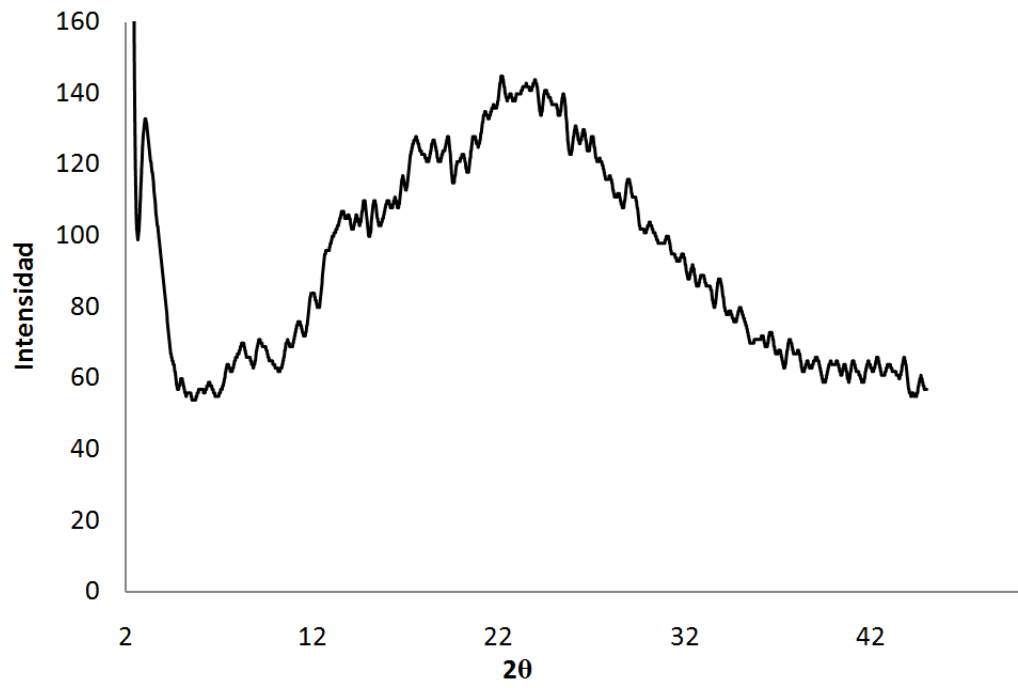
3(a,c)



4a



4c

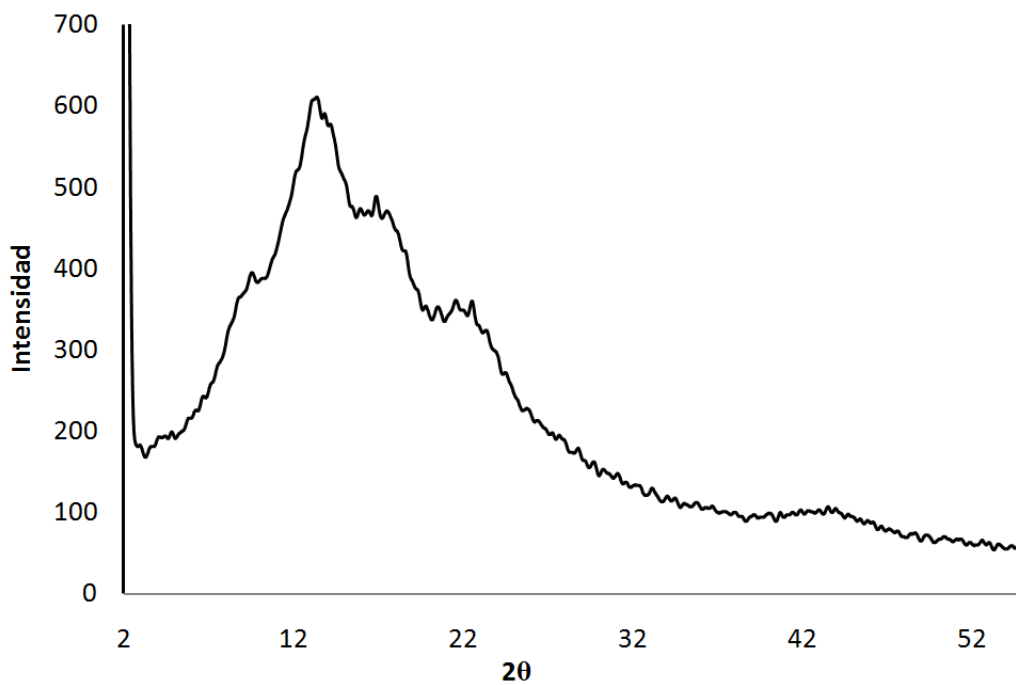


4(a,c)

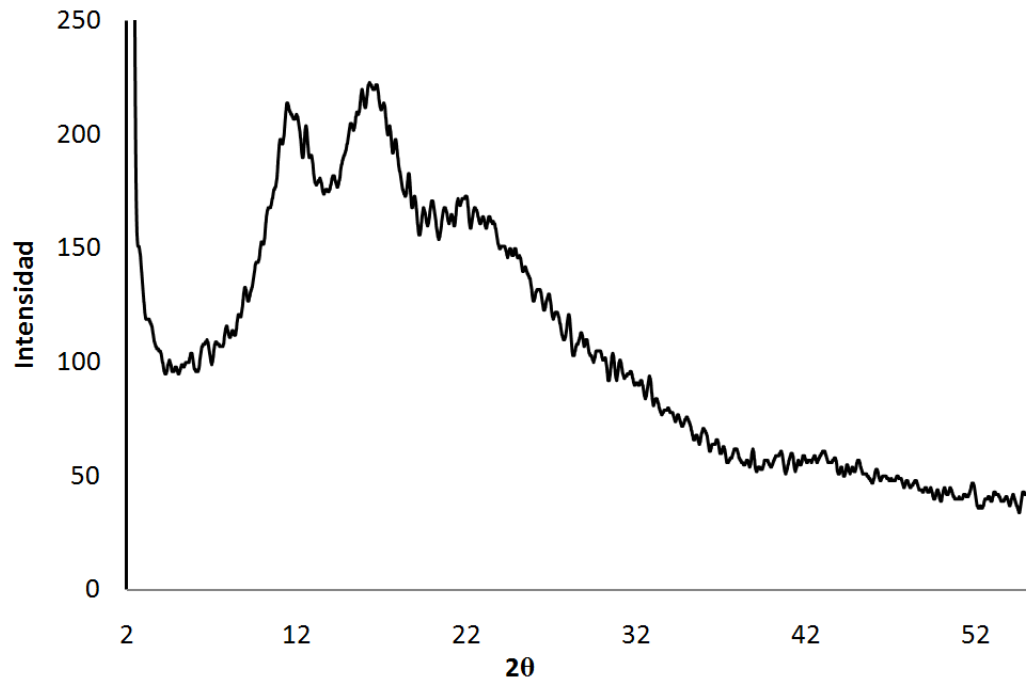


Polímeros basados en trifluoroacetofenona y sus derivados con los diferentes aromáticos

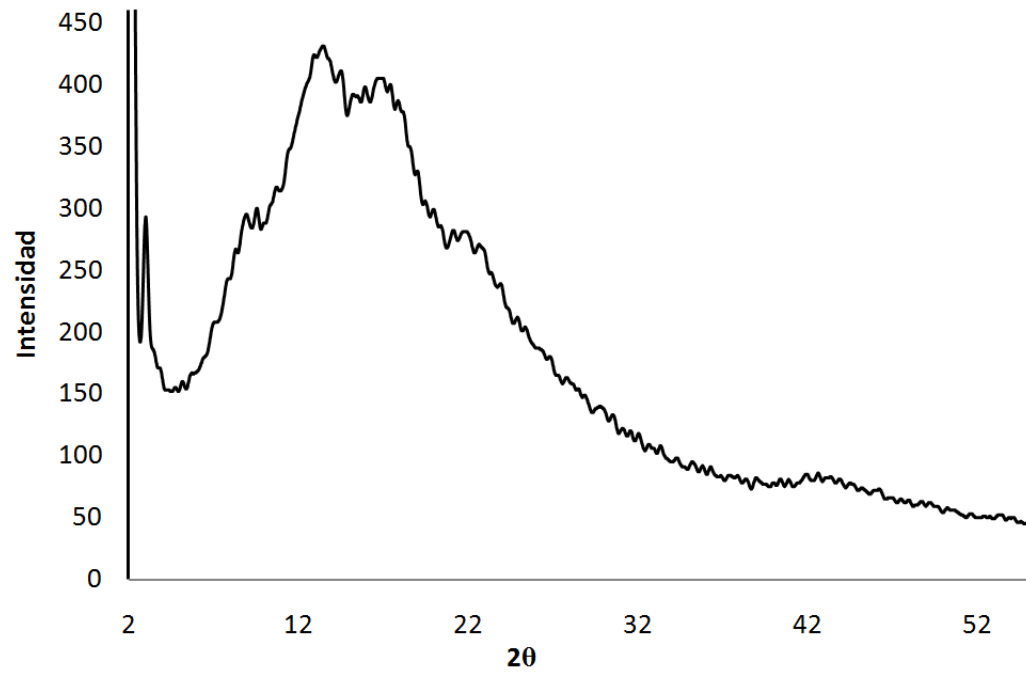
5c



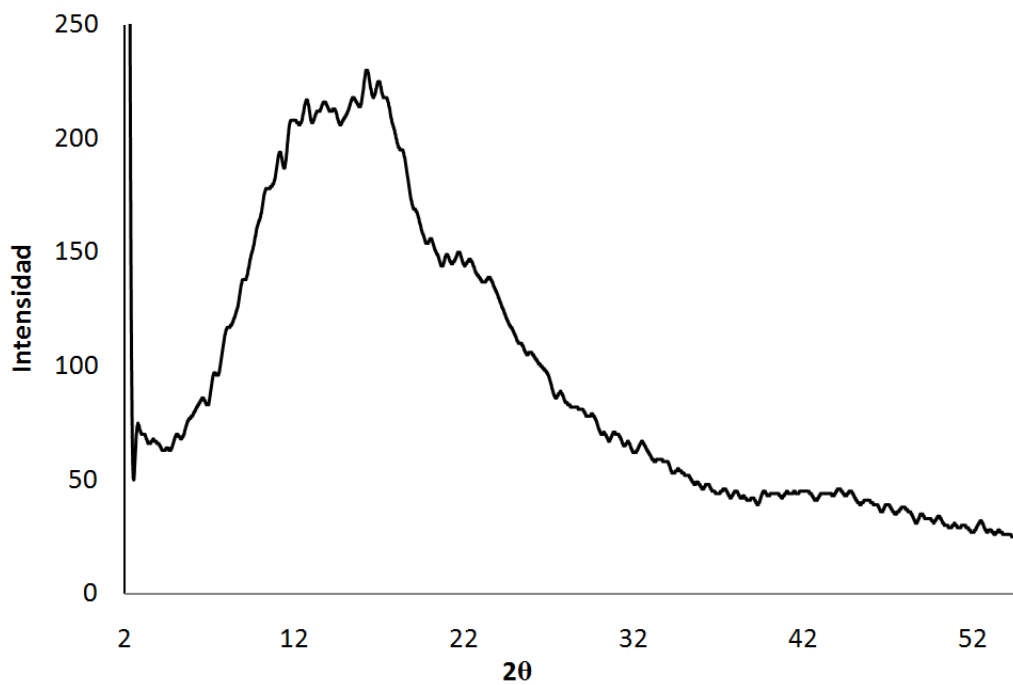
6a



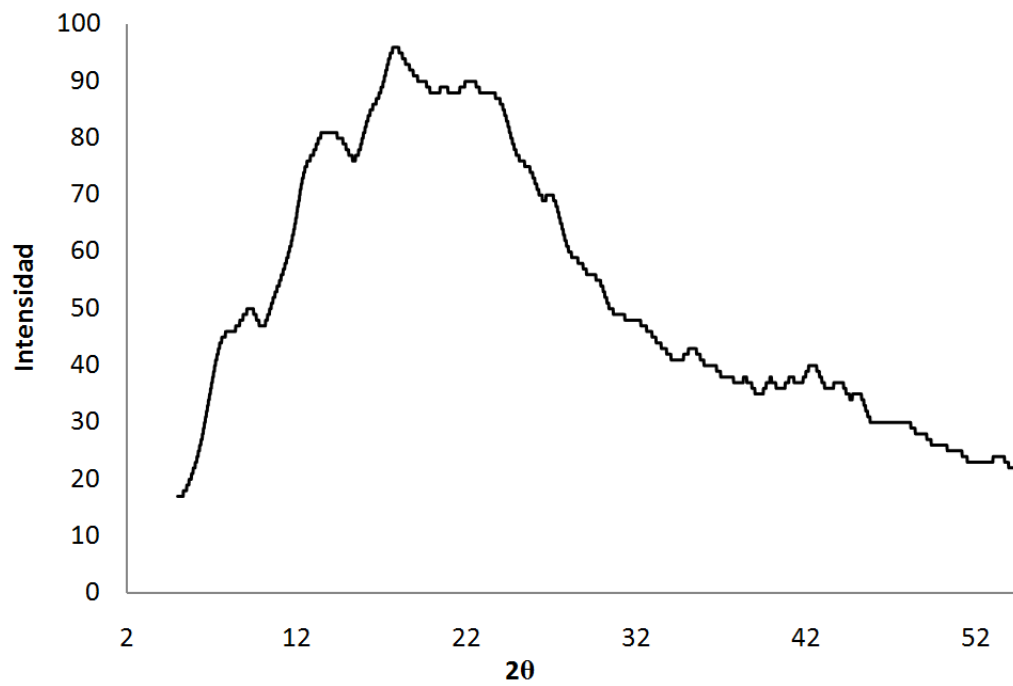
6c



6(a,c)



8c



8(a,c)

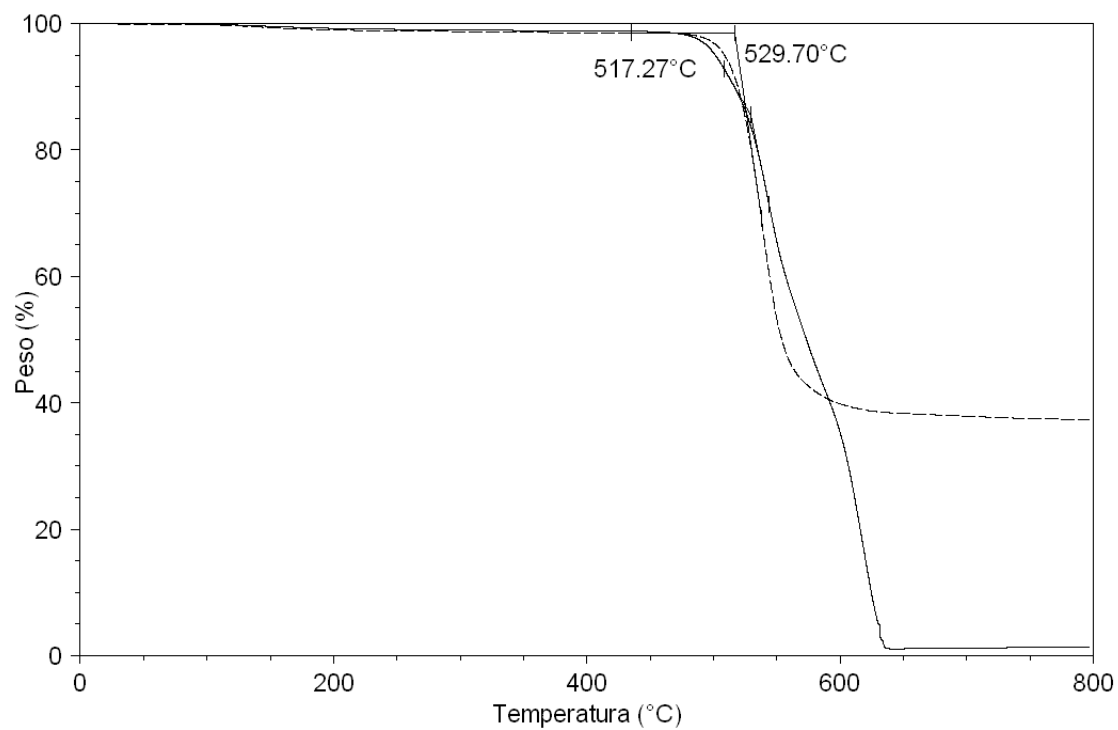
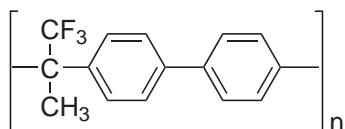


ANEXO E

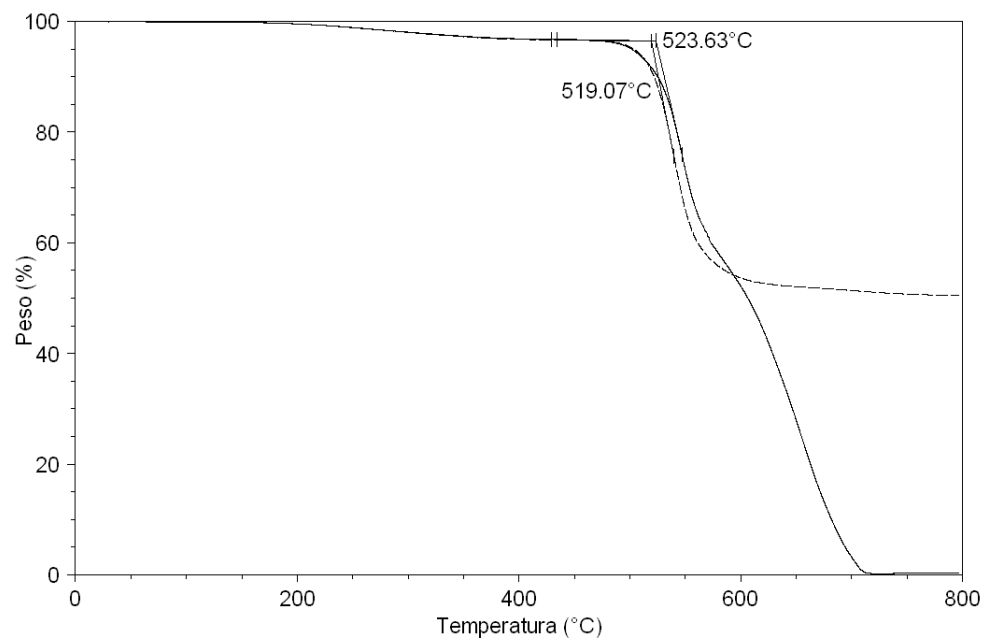
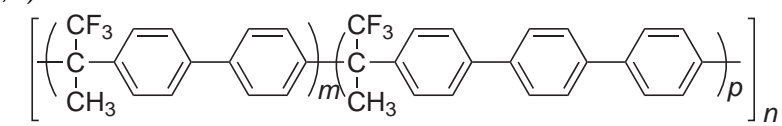
Propiedades Térmicas

Termogramas para la determinación de la temperatura descomposición de los polímeros basados en trifluoroacetona y sus derivados con los diferentes aromáticos

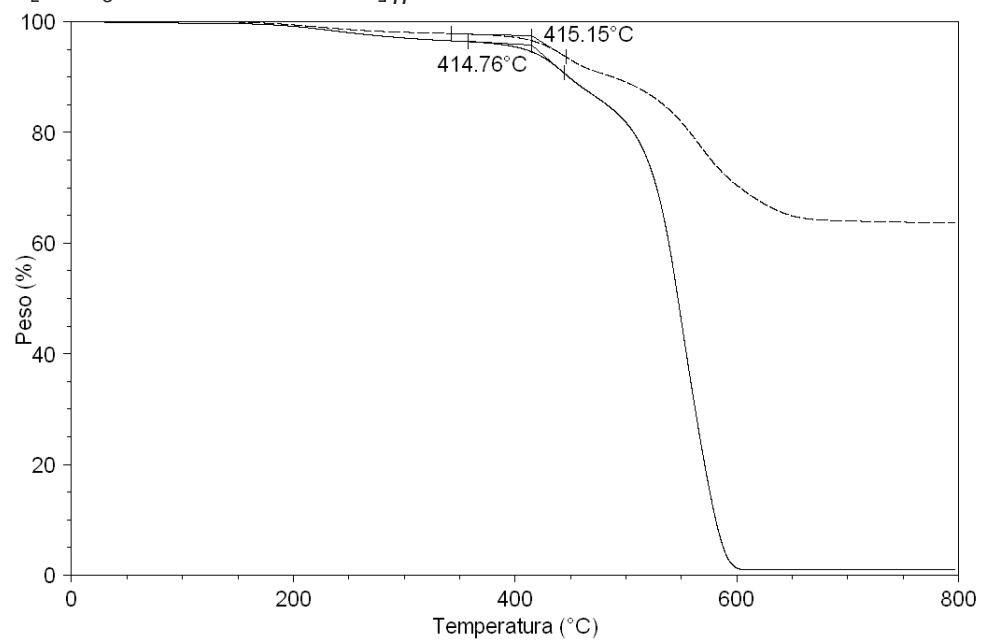
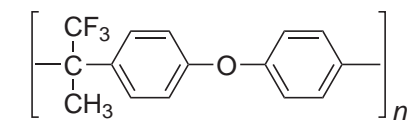
1a



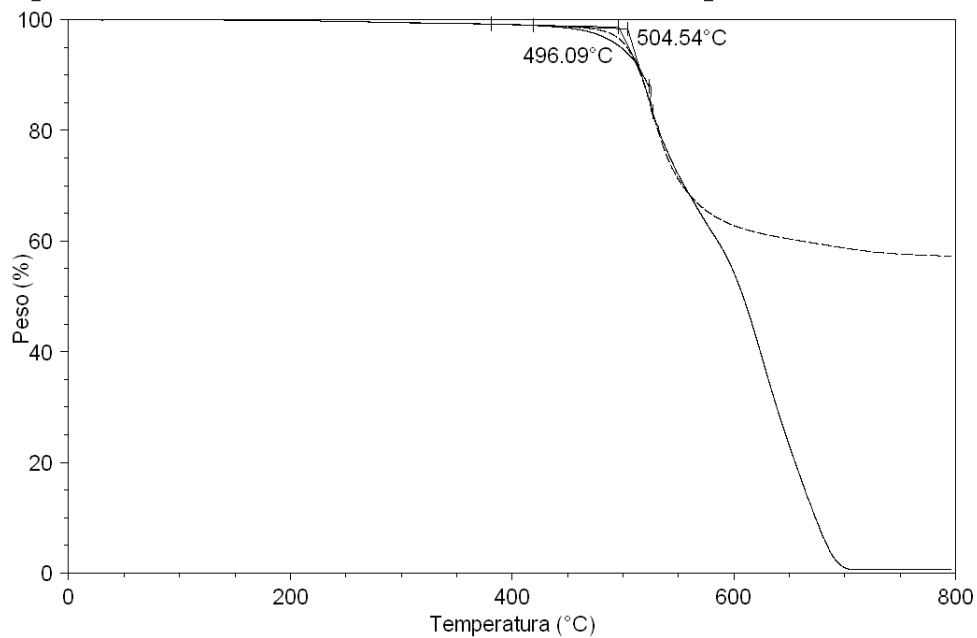
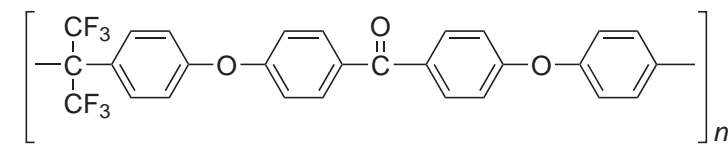
1(a,c)



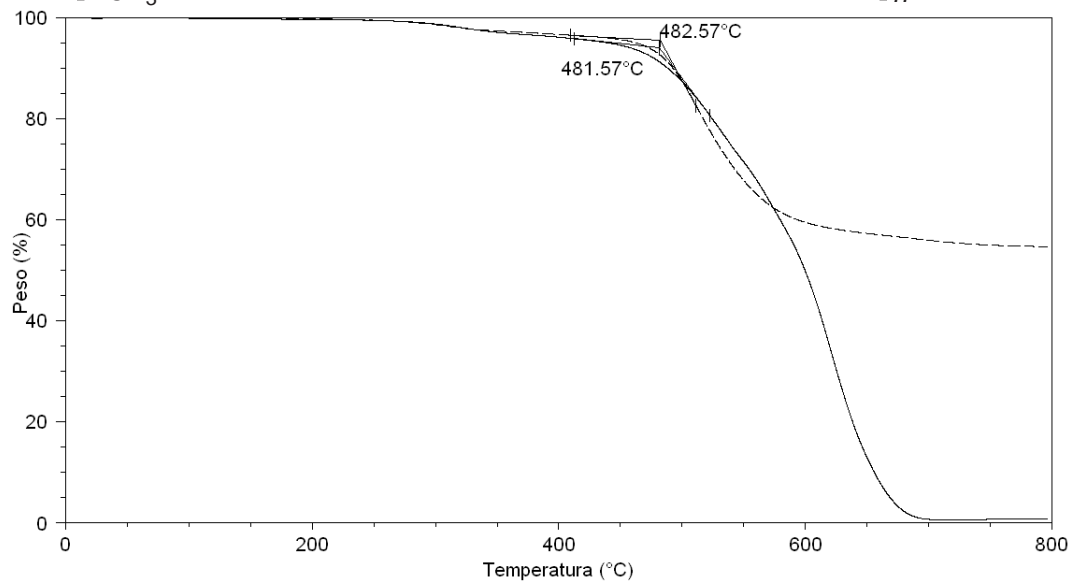
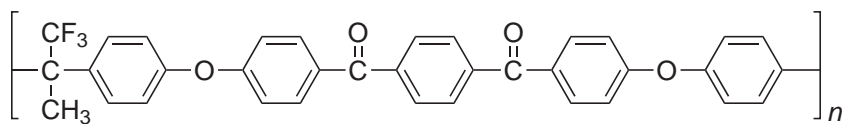
1b



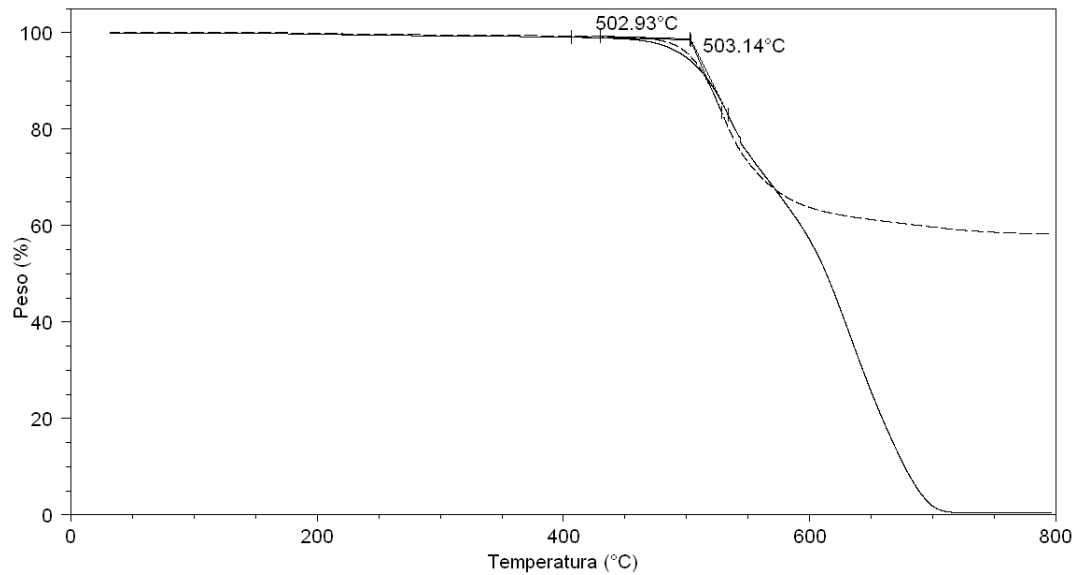
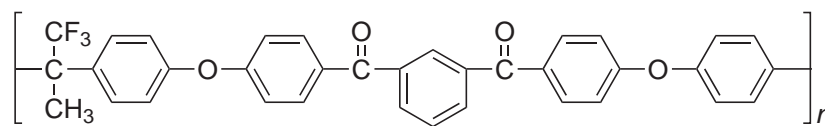
1f



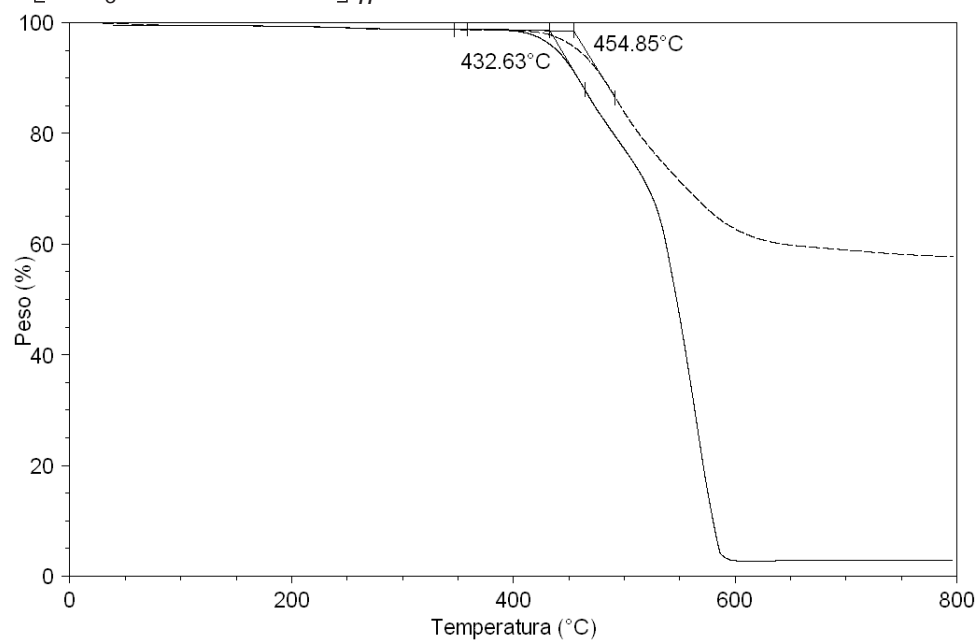
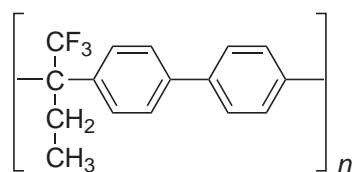
1g



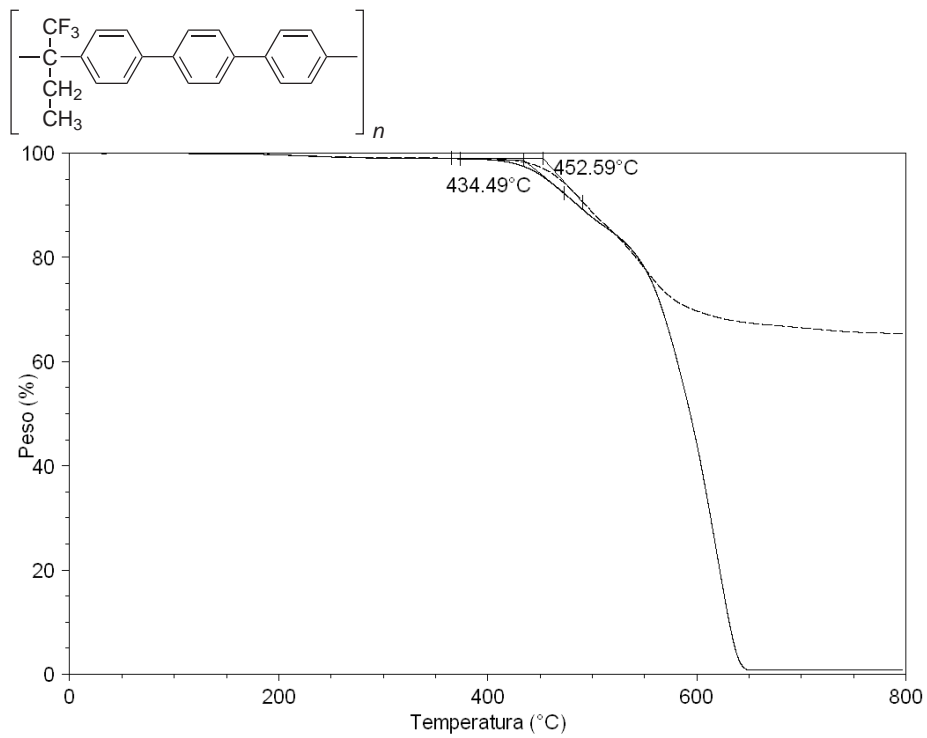
1h



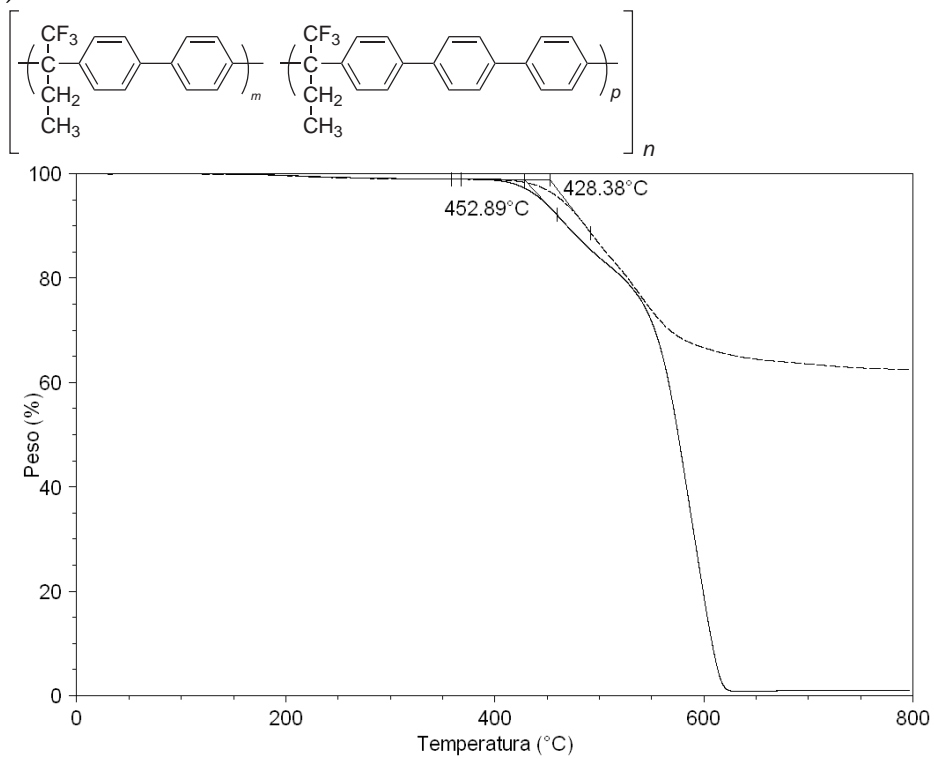
3a



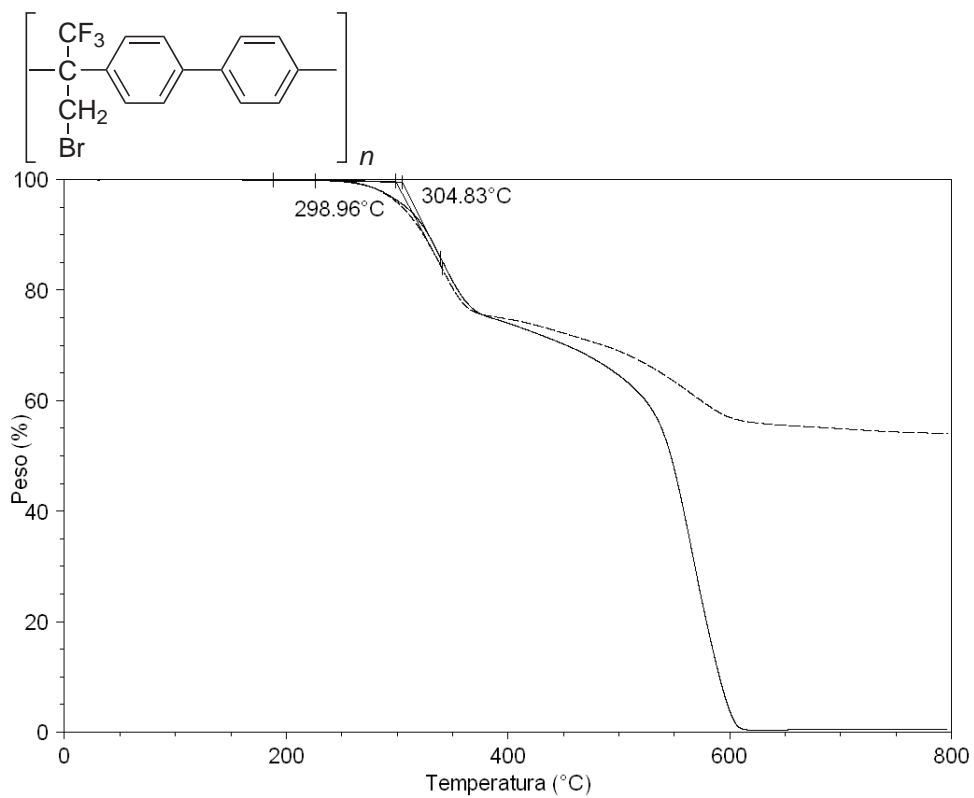
3c



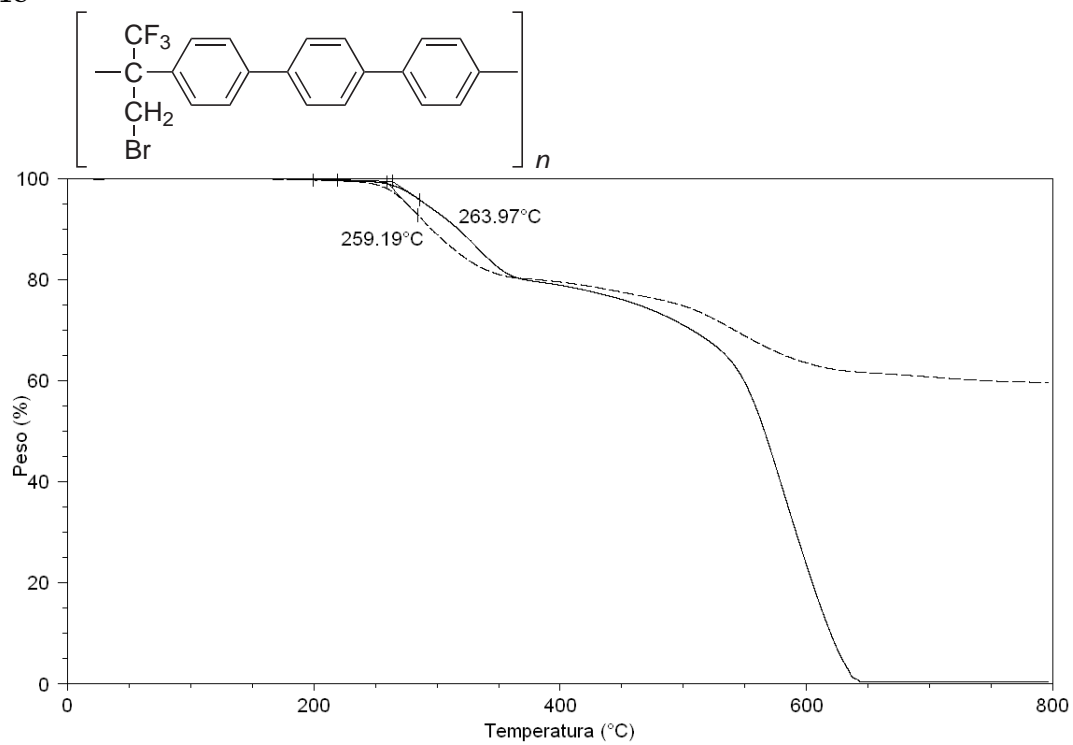
3(a,c)



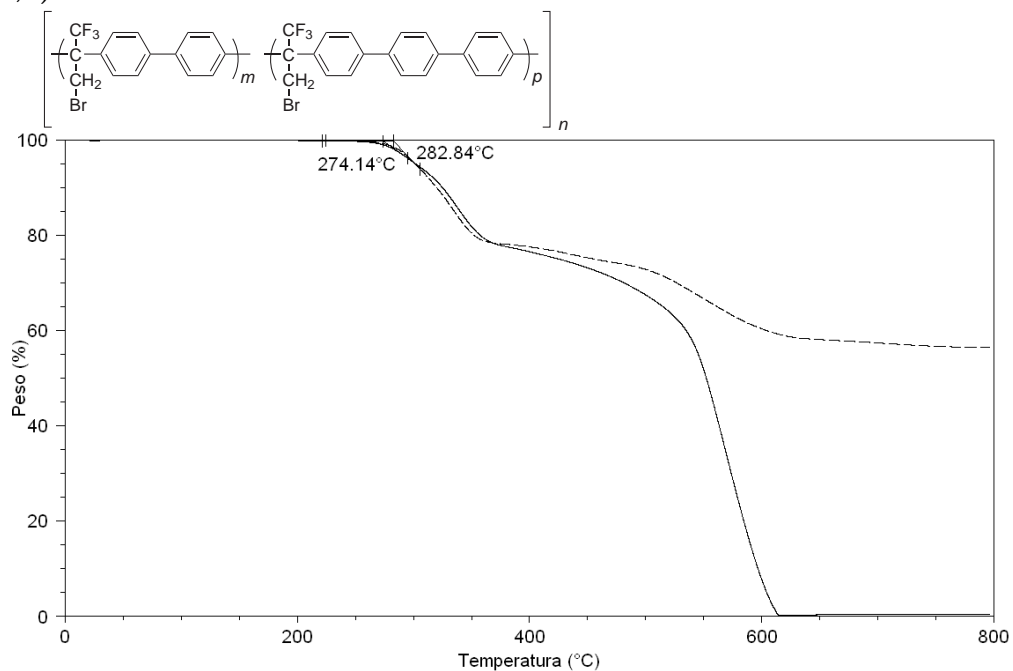
4a



4c

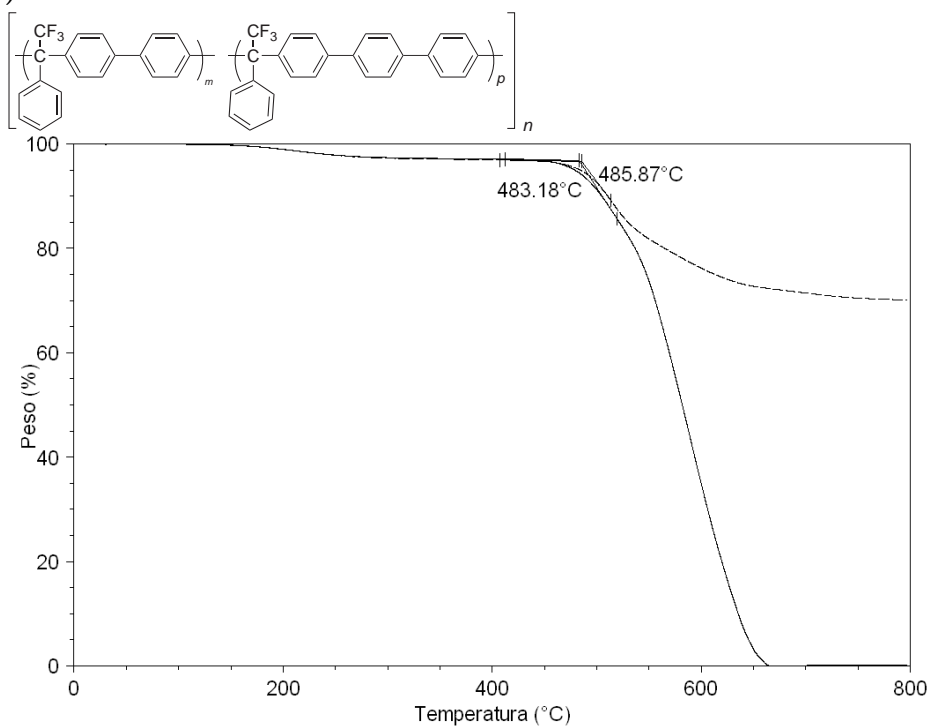


4(a,c)

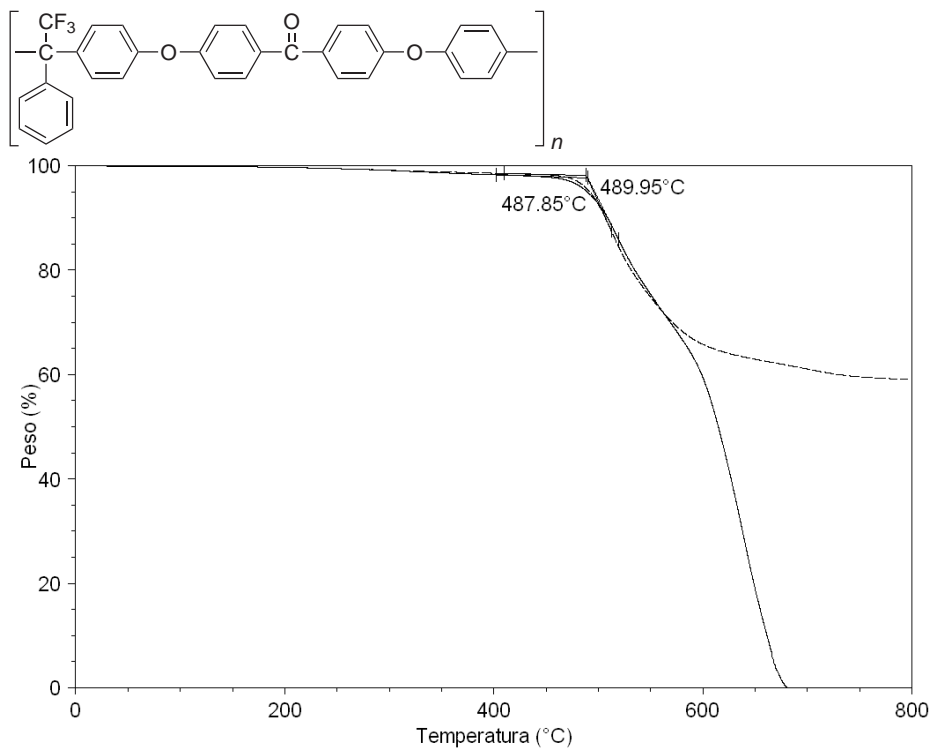


Termogramas de los polímeros basados en trifluoroacetofenona y sus derivados con los diferentes aromáticos

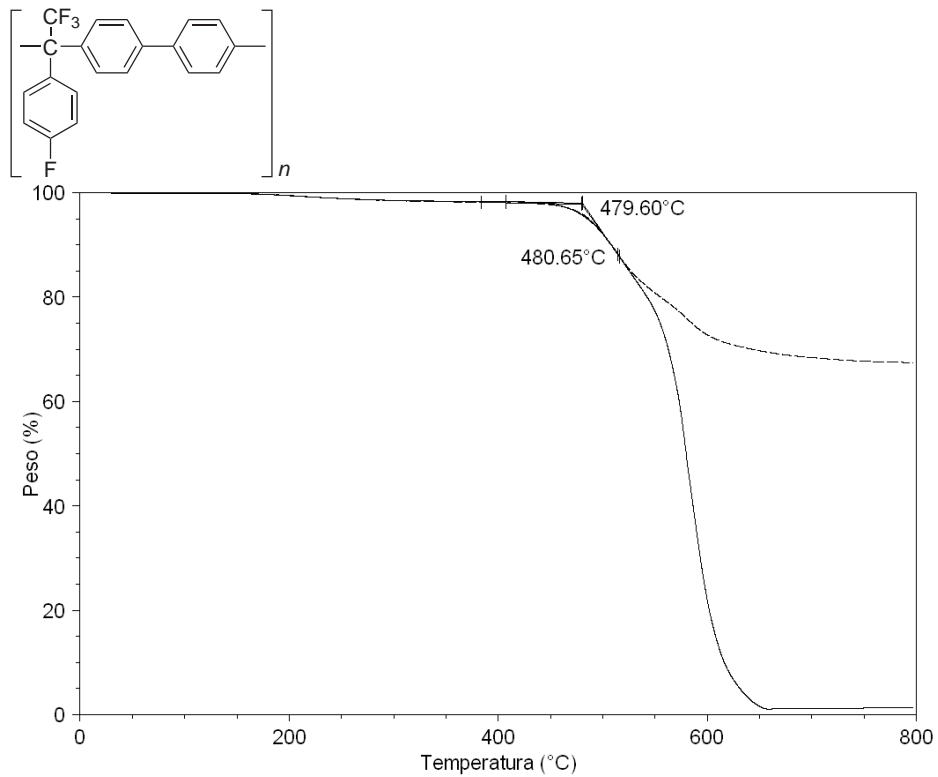
5(a,c)



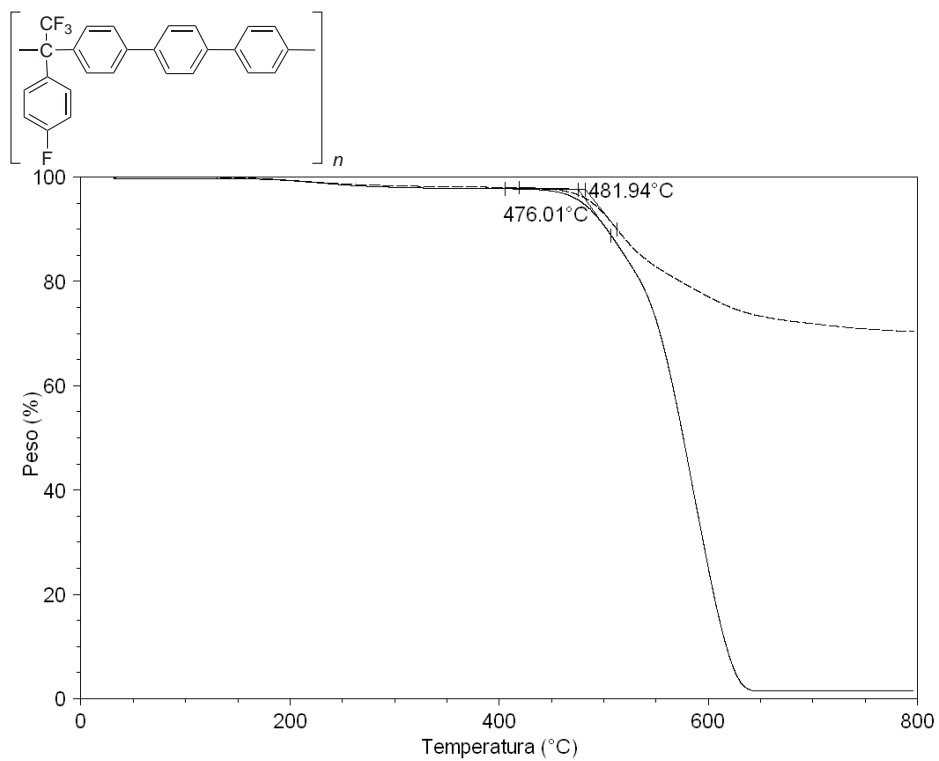
5f



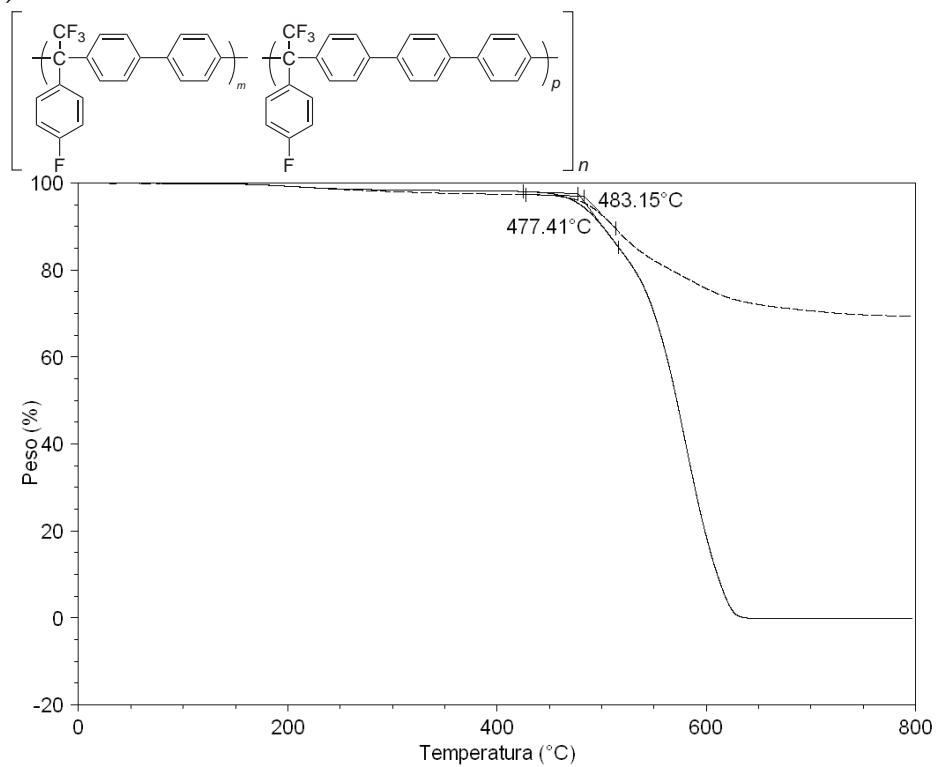
6a



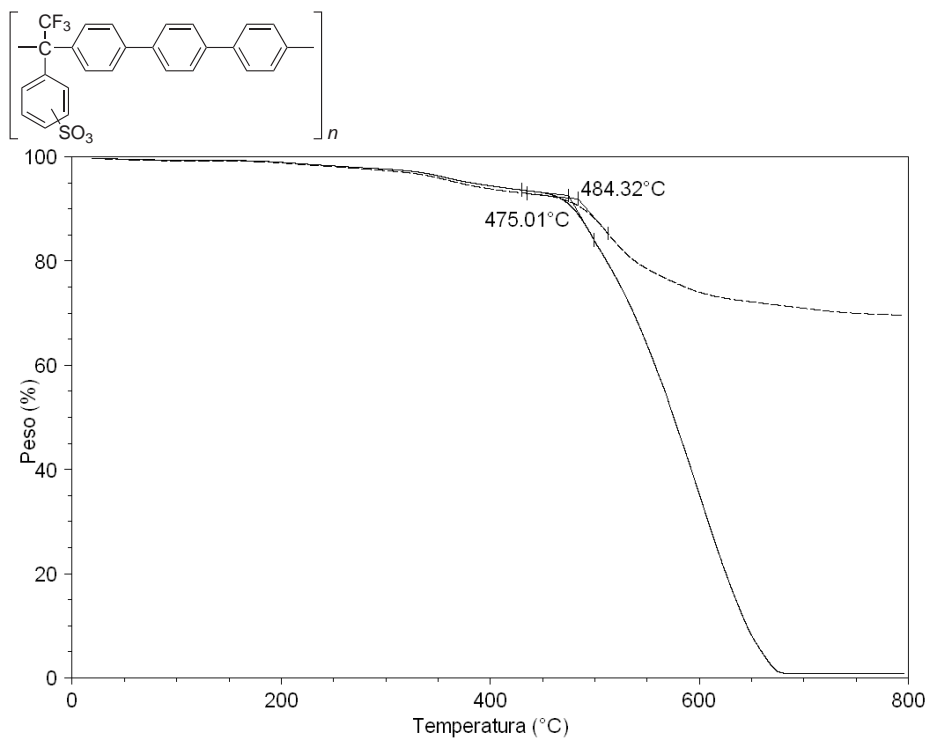
6c



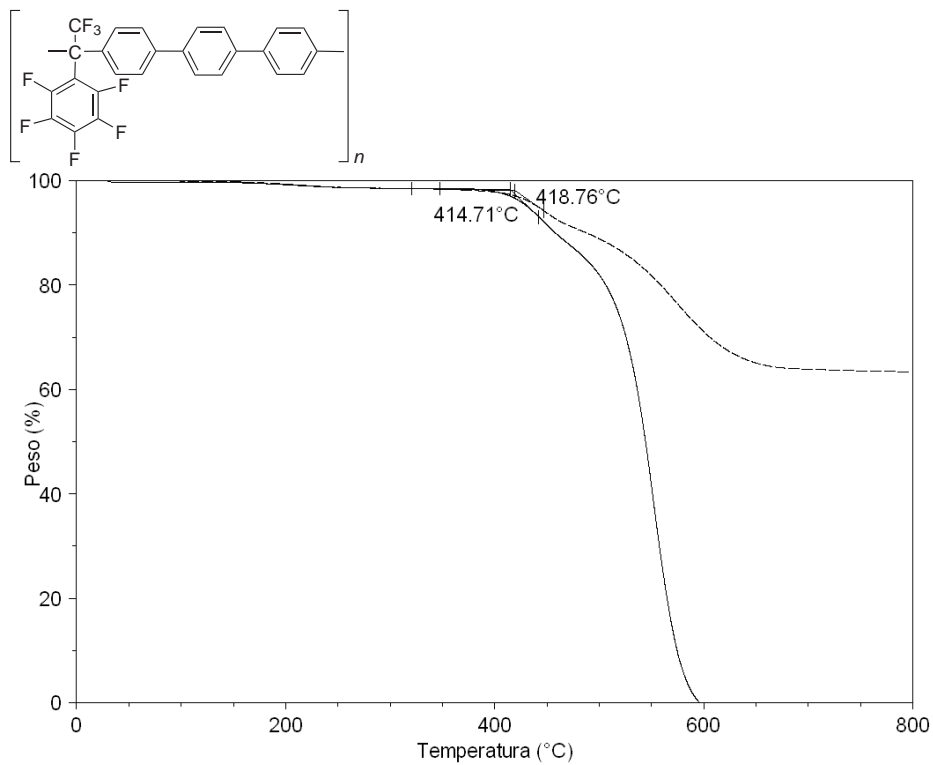
6(a,c)



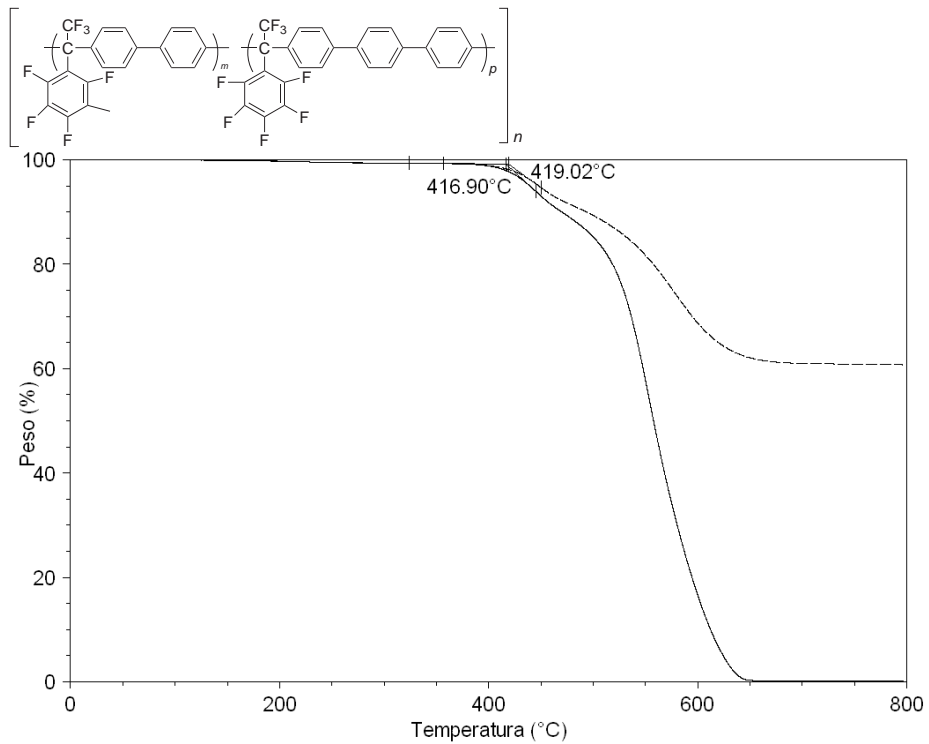
7c



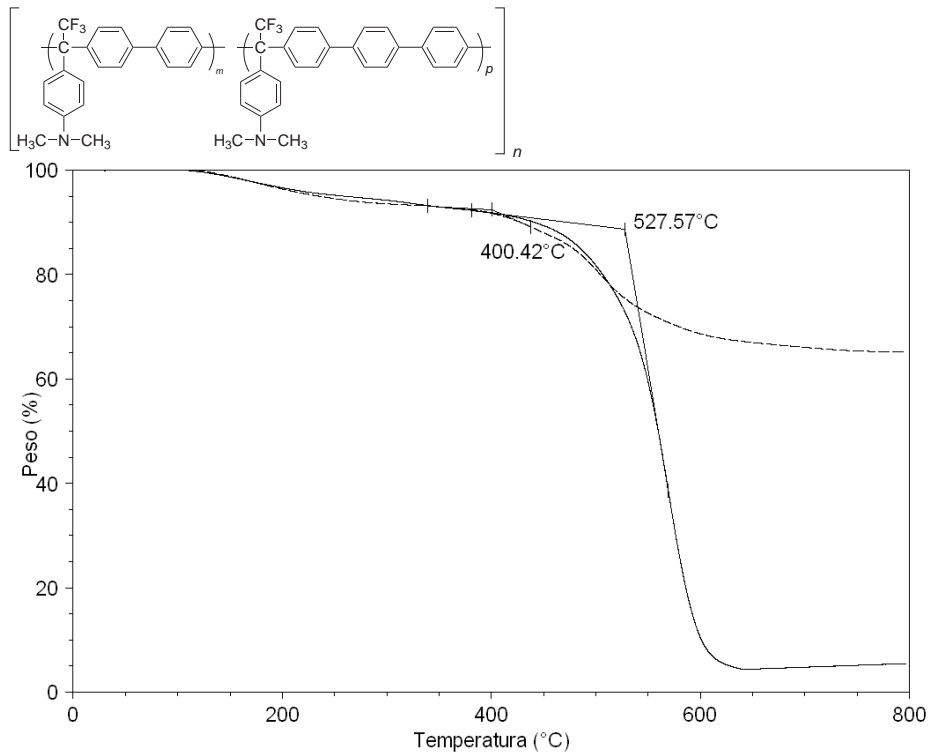
8c



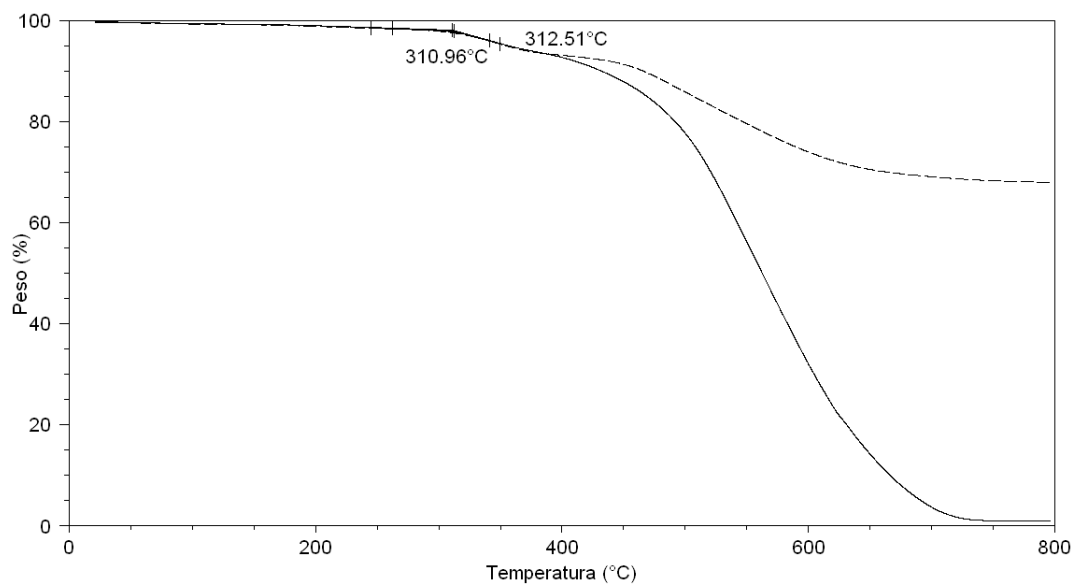
8(a,c)



9(a,c)

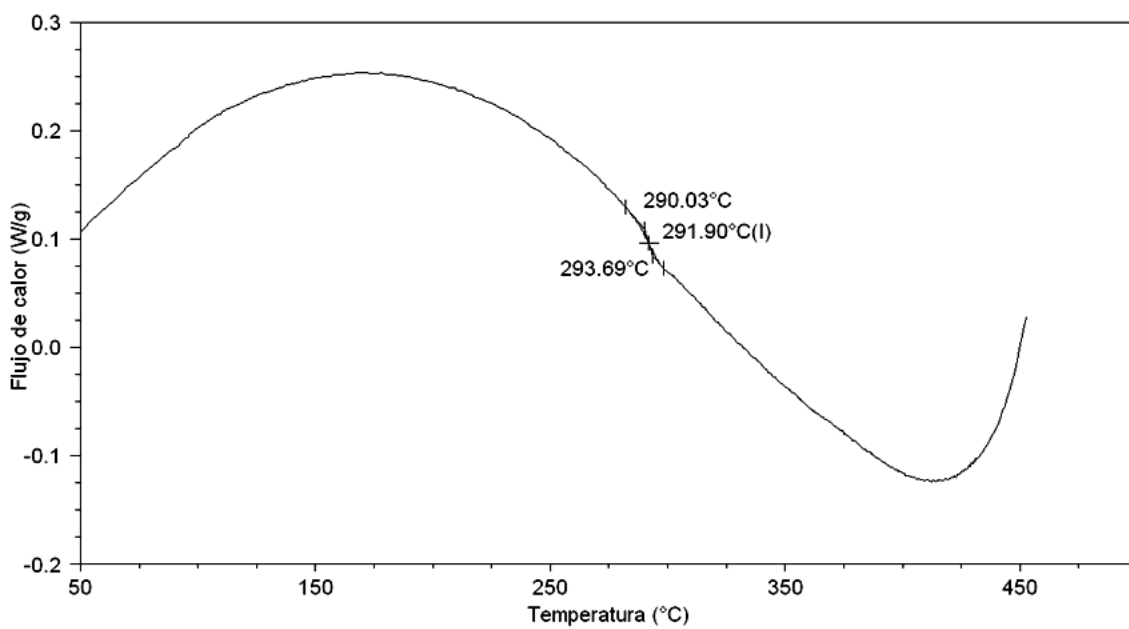
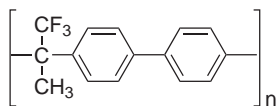


Modificado

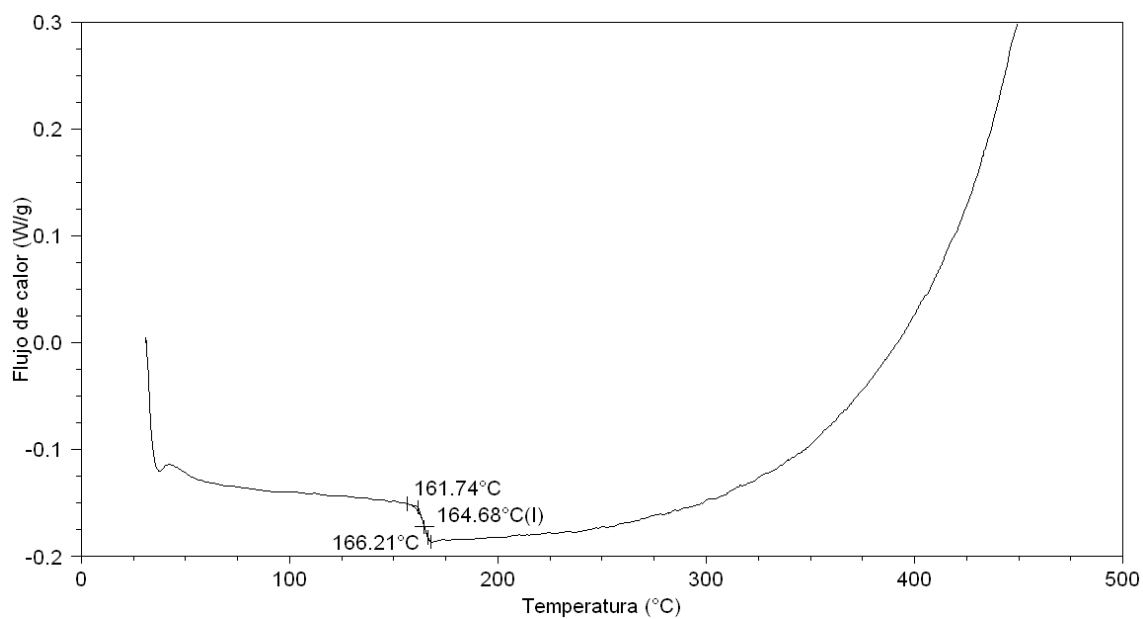
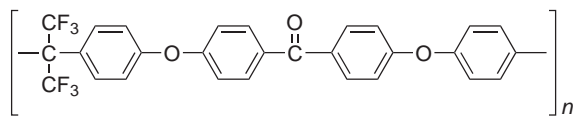


Termogramas para la determinación de la temperatura de transición vítrea de los polímeros basados en trifluoroacetona y sus derivados con los diferentes aromáticos

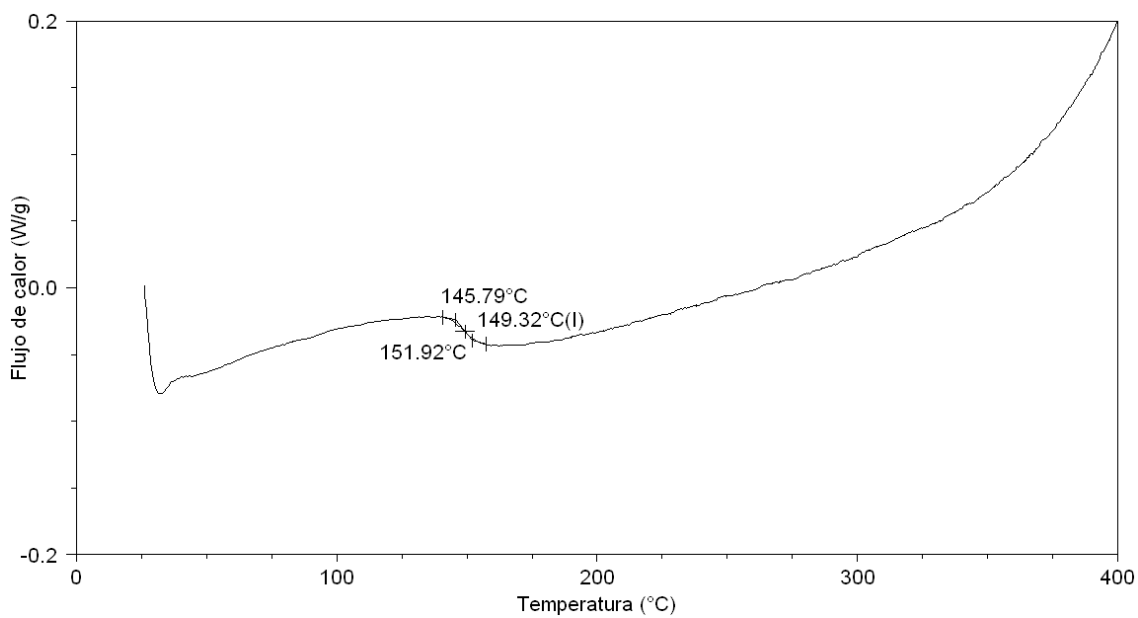
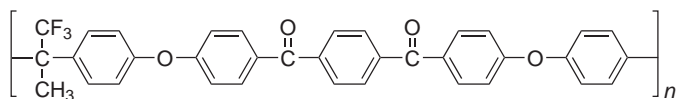
1a



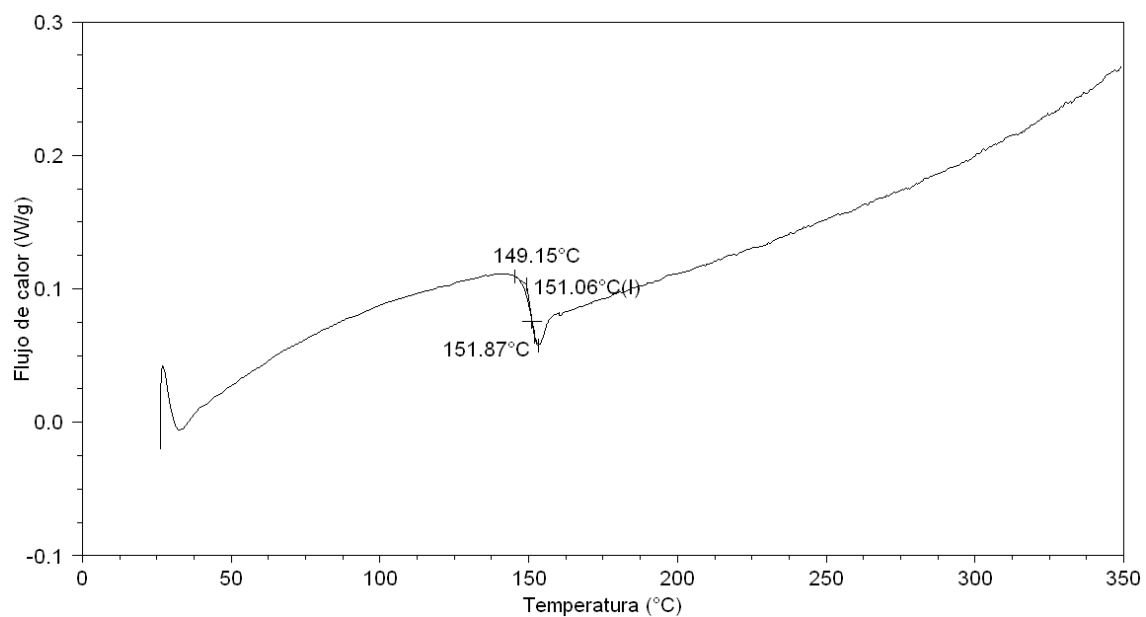
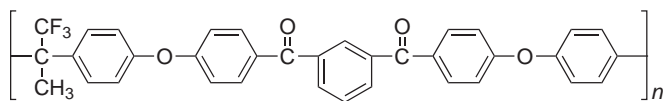
1f



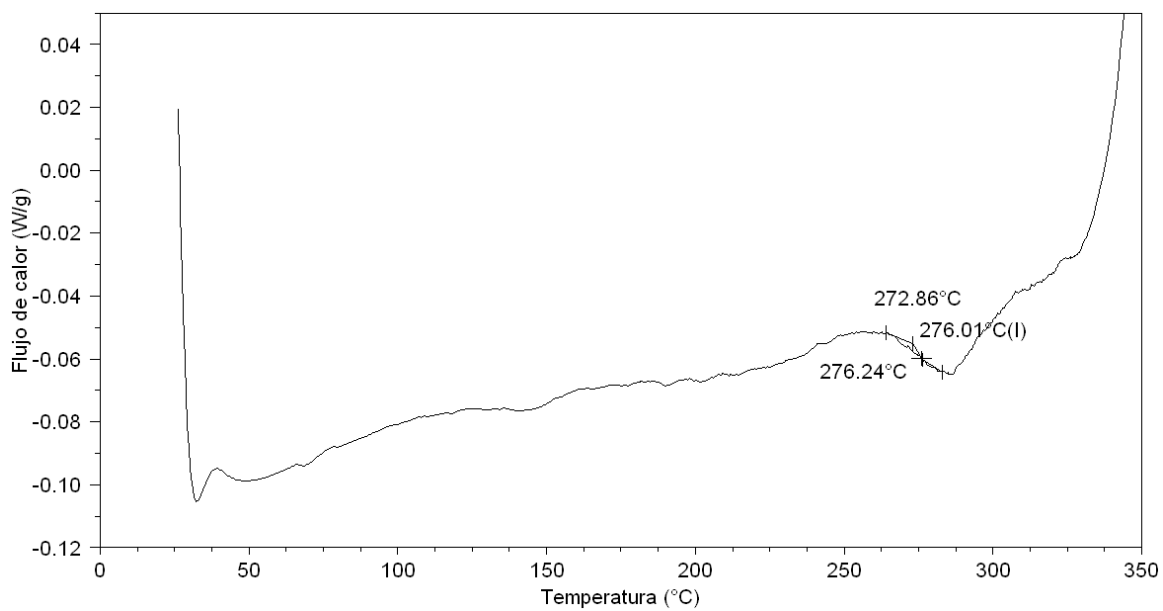
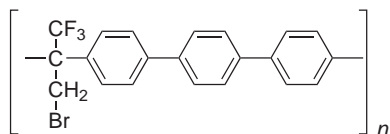
1g



1h

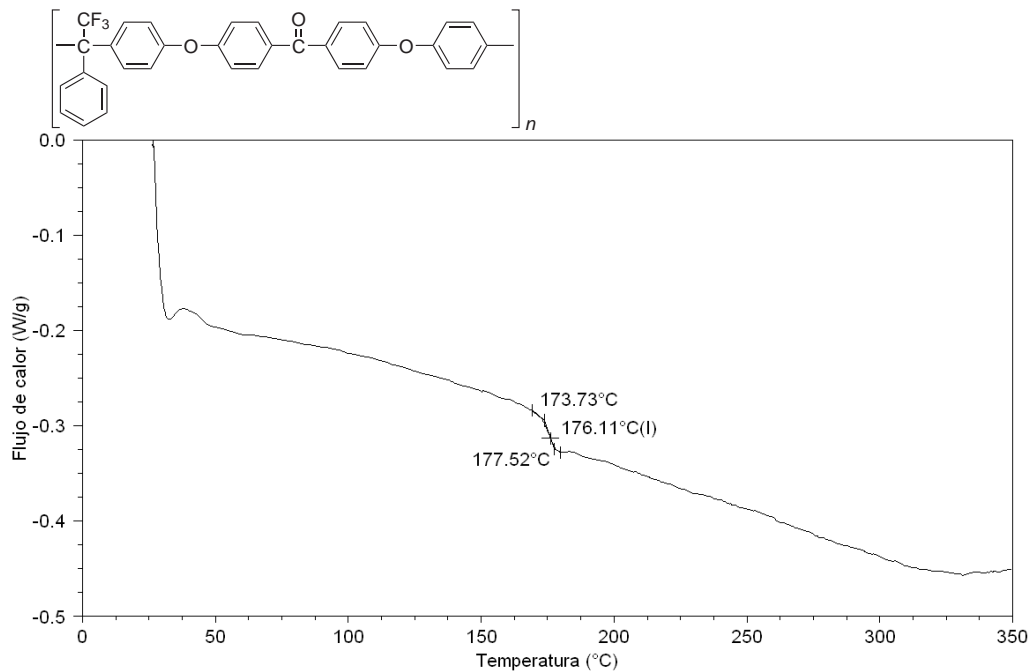


4c

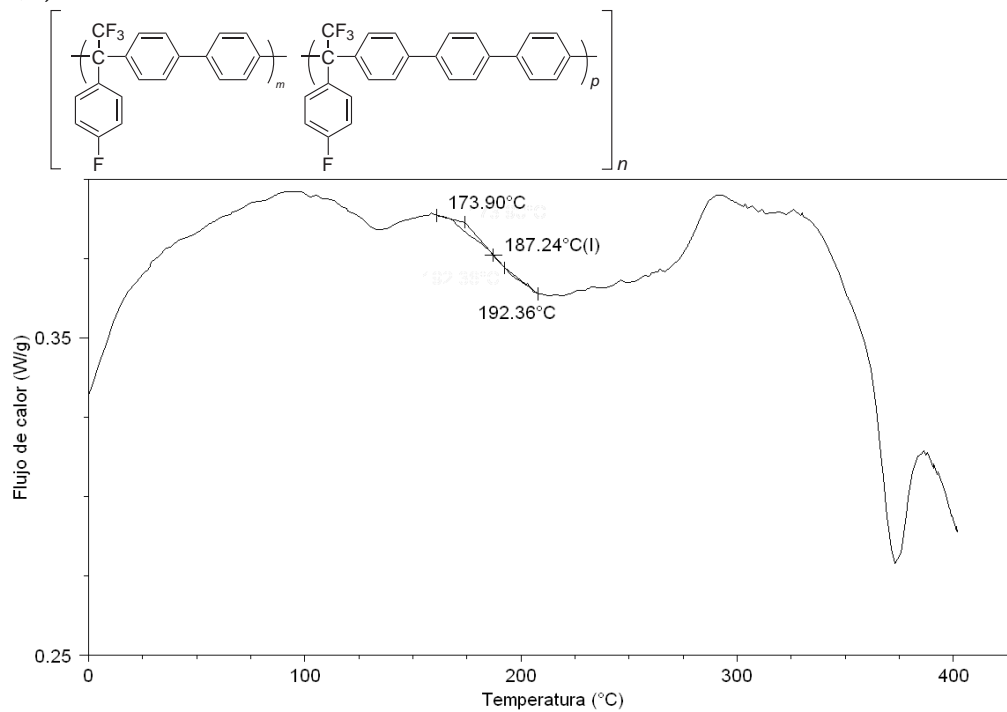


Termogramas de los polímeros basados en trifluoroacetofenona y sus derivados con los diferentes aromáticos

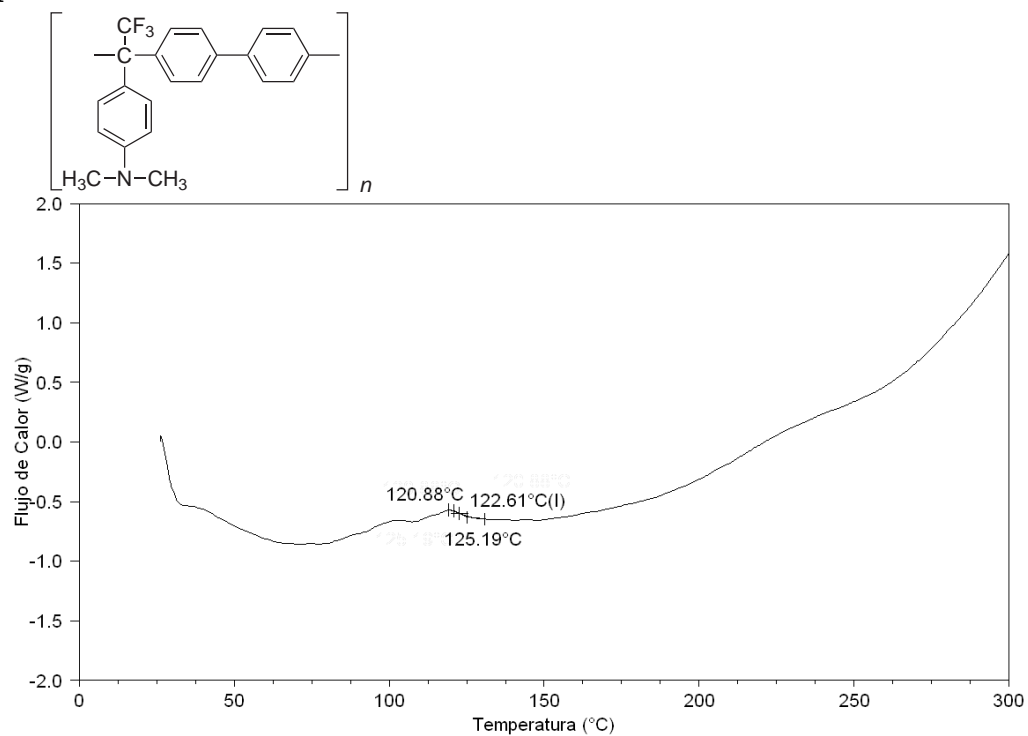
5f



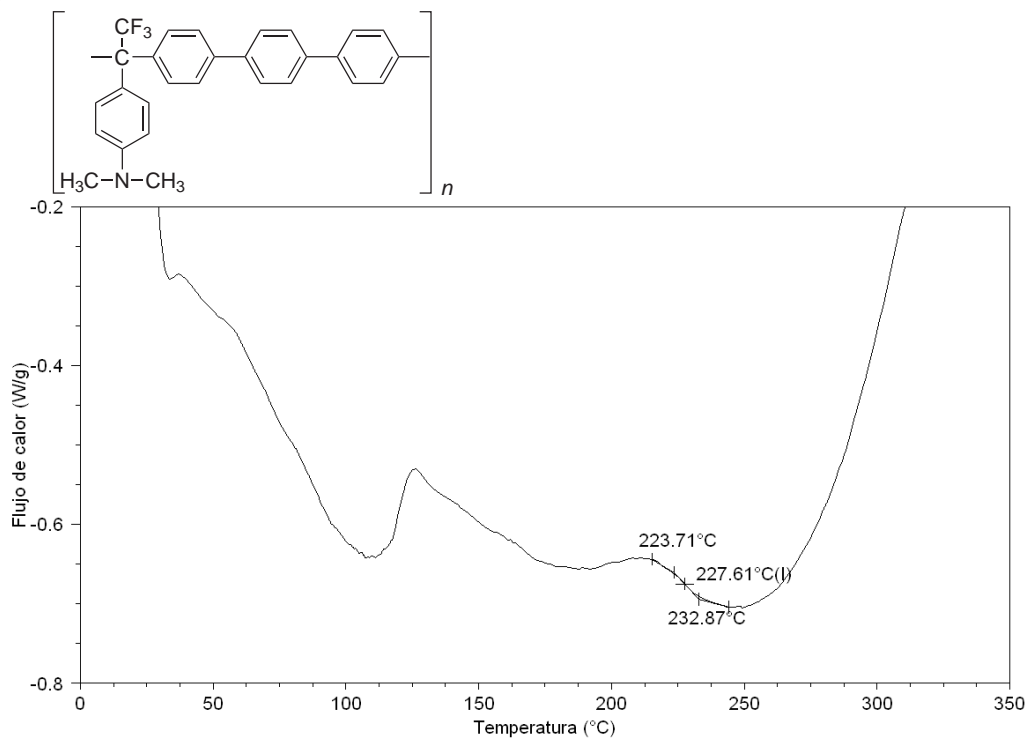
6(a,c)



9a



9c



ANEXO F

Coeficientes de permeabilidad de gases y factores de separación ideales, para los polímeros basados en trifluoroacetona y sus derivados.

Polímero	Coeficientes de permeabilidad						Coeficientes de selectividad			
	H ₂	He	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂ /CH ₄	(He/CH ₄)	(O ₂ /N ₂)	(CO ₂ /CH ₄)
1a	114	84	25	6.6	166	10	12	9	4	17
1b	20	27	2.1	0.5	9	0.4	52	69	5	22
1(a,c)	125	86	30	8	207	12	10	7	4	17
1f	10	12	0.8	0.14	3.4	0.11	89	109	6	30
3c	60	50	10	2.6	54	3.3	4	16	18	15
3(a,c)	48	45	8	1.9	38	2.2	4.1	17	22	20

ANEXO G

PUBLICACIONES

Dramatic Enhancement of Superacid-Catalyzed Polyhydroxyalkylation Reactions

Maria T. Guzmán-Gutiérrez,[†] Daniel R. Nieto,[†] Serguei Fomine,[†] Salvador L. Morales,[†] Mikhail G. Zolotukhin,^{*,†} M. Carmen G. Hernandez,[‡] Hans Kricheldorf,^{§,⊥} and Edward S. Wilks^{||}

[†]Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, CU, Coyoacán 04510, México D.F., México, [‡]Institut für Werkstofforschung, Helmholtz-Zentrum Geesthacht, Max-Planck-Strasse 1, 21502 Geesthacht, Germany, [§]Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Bundesstrasse 45, D-20146 Hamburg, Germany, [⊥]BAM, Unter den Eichen 87, D-12205 Berlin, Germany, and ^{||}113 Meriden Drive, Hockessin, Delaware 19707, United States

Received October 1, 2010; Revised Manuscript Received November 23, 2010

ABSTRACT: Complementary theoretical and experimental studies of the consecutive steps of superacid catalyzed polyhydroxyalkylation reactions have been carried out. Calculations for the superacid catalyzed polyhydroxyalkylation of trifluoroacetone and trifluoroacetophenone with aromatic hydrocarbons explained a number of experimental facts within a single theoretical framework of monoprotection. The principal factors affecting kinetics of superacid mediated hydroxyalkylation were shown to be as follows: (i) the acidity of the superacid affecting protonation energy of carbonyl components; (ii) the electrophilicity of carbonyl components; and (iii) the nucleophilicity of aromatic components. The modification of those factors allows for tuning of the reactivity of carbonyl and aromatic components; thereby, reaction kinetics are controlled. The conclusions were confirmed by the experiments. Theoretically predicted stoichiometrically imbalanced polymerizations of trifluoroacetone, trifluoroacetophenone, octafluoroacetophenone, and isatin with nonactivated, aromatic hydrocarbons gave high-molecular-weight polymers with a very small excess of the carbonyl compound. The main reasons contributing to the polymerization accelerations were found to be an increase of the first, rate-determining step reaction, and a high efficiency of the superacid catalyzed polyhydroxyalkylations. The present work has thus opened a new route to preparations of polymers of linear, hyperbranched, or hybrid (e.g., linear–hyperbranched) architecture by operating on structural parameters and reaction conditions.

1. Introduction

The classical theory of step-growth polymerization is based on two concepts.^{1–3} The first is an assumption of equal reactivity of both functional groups in a bifunctional reactant. It is also assumed that at any given stage of the polymerization all functional groups are equally reactive regardless of the size of the molecule to which they are attached (and that no intramolecular cyclization occurs). The molecular weight distribution consequently predicted is known as the “most probable” distribution.

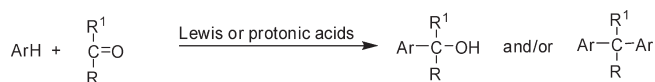
The second concept is that stoichiometric imbalance in monomer feed ratio decreases degree of polymerization. The highest molecular weight of linear polymer is obtained when exactly stoichiometric amount of the monomers are present.

There are many examples of polymerizations involving reactants where the equal reactivity of functional groups assumption is not valid. For example, this occurs with unsymmetrical reactants, such as toluene-2,4-diisocyanate, propane-1,2-diol, and butane-1,3-diol,⁴ when the more reactive functional groups react first. Generally, the first reaction rate of a bifunctional monomer is faster than the second one. The opposite situation, when the first reaction enhances the reactivity of the second one, has received very little attention.

In 1999, T. Endo in the course of study of polycondensation of 2,2-dichloro-1,3-benzodioxole and 4,4'-isopropylidenediphenol reported on the rate enhancement of the second reaction by the

first one in the case when two functional groups are present on the same atom.⁵ But more important was the finding that the degree of polymerization is enhanced by stoichiometric imbalance if the first condensation of bifunctional monomer enhances the second condensation of the remaining functional group. The highest molecular weight of polyorthocarbonate (M_n 120 000) was obtained when ca. 0.7 equiv. excess of 2,2-dichloro-1,3-benzodioxole was used. A kinetic analysis of the polycondensation was described. It is worth mentioning that a positive effect of the stoichiometric imbalance was also observed in the polycondensation of dichlobenzene with sodium sulfide⁶ and in the reactions of methylene bromide with bisphenol salts⁷ and 4,4'-thiobis(benzenethiol).⁸ In all these cases one of the monomers has the functional groups connected to the same atom.

Another synthesis type with two consecutive reactions is the acid-catalyzed condensation of ketones and aldehydes with aromatic compounds, known as the hydroxyalkylation reaction^{9,10}



where R and R¹ are H, alkyl, aryl.

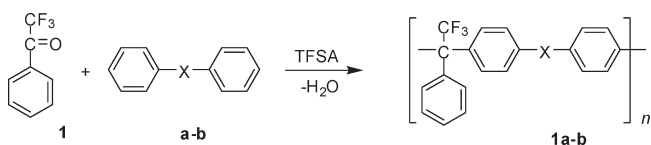
Depending on the monomer structures and reaction conditions, an alcohol, a diaryl-compound or a mixture of these can be obtained. The acid-catalyzed addition reactions of aldehydes and ketones have been known for a long time. For instance, the condensation of chloral with benzene in the presence of sulfuric

*Corresponding author. E-mail: zolotukhin@iim.unam.mx.

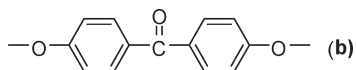
acid was reported by A. Bayer as early as 1872.¹¹ Nevertheless, these Friedel–Crafts-type reactions have not been studied to the same extent as the corresponding reactions involving alcohols, alkyl halides or aryl halides. Probably, the main reason for such neglect is the generally lower yields and the formation of oligomeric byproducts.

The concept of superelectrophilic activation proposed by Olah and co-workers to explain the high reactivities of electrophilic species in superacidic media^{12,13} and its application for hydroxyalkylation reactions turned out to be remarkably successful.¹⁴ Numerous reactions have been carried out using superacids as a reaction medium (mostly trifluoromethanesulfonic acid (TFSA), which has been often acclaimed as one of the strongest of all known monoprotic organic acids.^{15,16}

Recently, for the first time, superacid-catalyzed polyhydroxyalkylation reactions of carbonyl compounds with nonactivated aromatic hydrocarbons to produce high-molecular-weight linear^{17–24} or hyperbranched^{25–28} dendrons and dendrimers²⁹ were reported. In these reactions, the intermediate alcohol reacts with another aromatic compound to give a diarylation product. Thus, reactions of 2,2,2-trifluoroacetophenone (**1**) with biphenyl and 4,4'-diphenoxybenzophenone in the presence of TFSA gave linear, film-forming polymers with *para*-substitution in the main chain¹⁸

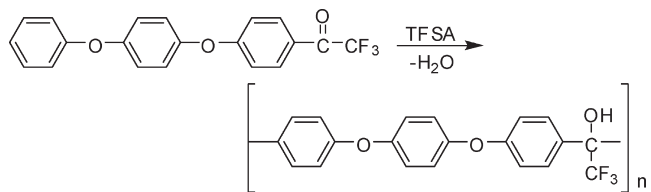


where -X- is nil (a) or



It is worth mentioning that trifluoromethyl groups in carbonyl compounds eventually become substituents in polymer chains, which affords new polymer structures and properties.

More recently, M. Ueda reported an interesting case of the TFSA-catalyzed self-polymerization of 2,2,2-trifluoro-1-[4-(4-phenoxyphenoxy)phenyl]ethanone, which led to a linear polyether instead of the expected hyperbranched polymer:³⁰



It was also demonstrated³¹ that the reactivities of the monomer and the intermediate (the rate constants of the first and the second reactions) can be different and depend on the acidity of the reaction medium.

Taking into account cheaper, more readily available monomers and the promising properties of polymers that might be obtained from possessing large synthetic potential polyhydroxylations, the objectives of this present article deal with (i) a mechanistic analysis of the consecutive electrophilic substitution reactions in superacid-catalyzed polyhydroxylation, and (ii) an increase of the efficiency of polyhydroxyalkylation by means of nonstoichiometric chemistry.

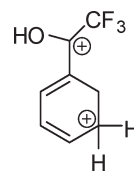
2. Results and Discussion

2.1. Theoretical Aspects. 2.1.1. Reaction of 2,2,2-Trifluoroacetophenone with Anisole.

It was found that only the

diarylation product, 4,4'-(2,2,2-trifluoro-1-phenylethane-1,1-diyl)bis(methoxybenzene) (**7**), was selectively obtained in methanesulfonic acid (MSA) after the reaction of an equimolar amount of anisole with **1**, whereas a hydroxyalkylation product, 2,2,2-trifluoro-1-(4-methoxyphenyl)-1-phenylethanol (**3**), was formed quantitatively in TFSA (Scheme 1). When two equiv of anisole to **1** were used only diarylation products were isolated in the cases of both MSA and TFSA.³⁰

It has been also suggested that in TFSA a very reactive dicationic intermediate is generated.³⁰



To verify this hypothesis the reaction of 2,2,2-trifluoroacetophenone (**1**) with anisole has been studied theoretically in both MSA and TFSA media. The inner solvation sphere was represented by two explicit MSA or TFSA molecules (Figure 1).

Figure 1 shows the PBE0/6-311+G(d,p) optimized geometries of **1** in TFSA (**1-TFSA**) and MSA (**1-MSA**), transition state structures for the first reaction step between **1** and anisole in TFSA (**TS1-TSFA**) and MSA (**TS1-MSA**), optimized structures of **2** in TSFA and the corresponding transition state in TFSA (**TS2**).

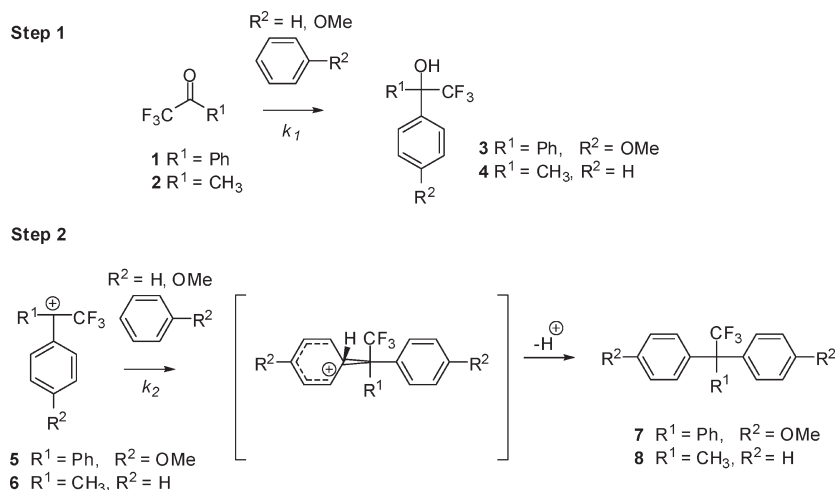
For the outer solvation sphere, the SMD continuous model was used as implemented in Gaussian 09.³² (Dielectric constant of 77.4 and solvent radius of 2.60 was applied for TFSA. For MSA dielectric constant of 70.0 and solvent radius of 2.34 Å were used (Scheme 1). All geometries were optimized with the PBE0 functional³³ in combination with the /6-311+G-(d,p) basis set. This is the slightly modified computational model described in ref 34, which reproduces pK_a of selected acids within 1 pK_a unit.

Our model rationalizes different reactivity of **1** in two reaction media without the need to involve the diprotonated carbonyl group. The free Gibbs activation energy of the first step in TFSA (22.51 kcal/mol) is lower than that of the second step (25.98 kcal/mol), in agreement with experimental findings.

However, no diprotonation of the carbonyl group takes place (Figure 1). The proton transfer occurs only during nucleophilic attack of anisole at the carbonyl group and at any given moment only one proton is transferred to the carbonyl oxygen, while the other one forms a hydrogen bond with the carbonyl group at all stages of σ -complex formation. The MSA mediated reaction between anisole and **1** (Figure 1 and Table 1) result in the formation of a monoprotonated transition state (**TS1-MSA**) and a monoprotonated σ -complex similar to that formed in the TFSA catalyzed reaction.

However, the free Gibbs activation energy of the first step increases by 3.5 kcal/mol (Table 1), while the second step has a similar activation energy in both MSA and TFSA. The increase of activation energy in MSA compared to TFSA for the first reaction step is due to more positive protonation energy for MSA (weaker acid), which contributes to the total activation energy for the first reaction step. Therefore, it is possible to change the relative rates of the first and second steps using less a reactive aromatic component to avoid excessive stabilization of the carbocation to decrease the activation energy of the second reactive step. A good model on which to test this hypothesis is the reaction between trifluoroacetone (**2**) and benzene.

Scheme 1. Reaction between Carbonyl Compounds and Aromatics

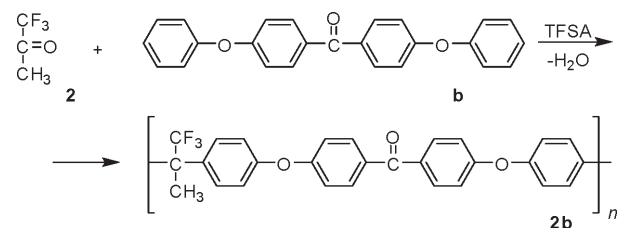


2.1.2. Reaction of 2,2,2-Trifluoroacetone with Benzene. Theoretical studies suggested that monoprotonated species are the active electrophiles in this reaction.³⁴ Calculations demonstrated that the free Gibbs activation energy (G_a) of the first reaction step (27.57 kcal/mol) is higher than that of the second (22.09 kcal/mol) (Table 1). The carbonyl group of **2** forms only hydrogen bonds with protons of TFSA (Figure 1). The proton transfer occurs only during the nucleophilic attack of benzene at carbonyl group and at any given moment only one proton is transferred to the carbonyl oxygen, while the other one forms a hydrogen bond with carbonyl group at all stages of σ -complex formation. Therefore, those data suggest the presence of monoprotonated electrophilic species in this reaction. Since G_a of the first step is higher than that of the second, the first step is slower than the second according to calculations. High and positive protonation energies of the electronically deficient carbonyl group of **2** contribute to the high activation energy of the first step and favor low k_1 .

Since the rate constants (k) are related to G_a through the Eyring equation $k = (k_b T/h) \exp(-G_a/RT)$, where k_b , T , h , and R are the Boltzmann constant, absolute temperature, Planck's constant and gas constant, it is possible to calculate k_1/k_2 ratio (Scheme 1). The calculated k_1/k_2 ratio in TFSA for the reaction of **2** with anisole is 350, while for the reaction of **1** with benzene this ratio is only 10^{-4} . The rate constant ratio in MSA for the reaction of **2** with anisole is close to 1. Therefore, high protonation energy of the carbonyl component favors low k_1 ($k_1 < k_2$). Low protonation energy and high reactivity of aromatic component favors high k_1 ($k_1 > k_2$). Generally the k_1/k_2 ratio depends on three factors: the first is the carbonyl group protonation energy. The protonation energy depends on the basicity of a carbonyl group and acid strength. The second one is the electrophilicity of carbonyl component.³⁵ Those two factors are interconnected since higher electrophilicity implies a lower activation energy of σ -complex formation but higher protonation energy. The third factor is the nucleophilicity of the aromatic component.³⁶ A less nucleophilic aromatic component decreases k_1 but decreases k_2 with respect to k_1 due to destabilization of carbocation, the reactive intermediate of the second reaction step. The increase of the acidity of the media (all other things being equal) decreases k_1 at the expense of protonation energy but leaves k_2 intact. Therefore, it is possible to adjust the k_1/k_2 value by modifying either the reaction conditions or the monomer structure. As a result, a monoarylated carbinol or diarylated derivative can be obtained selectively in super-

acid-catalyzed hydroxyalkylation. Application of this methodology for the polymer syntheses allows for nonstoichiometric accelerations and for polymers of different topology such as linear, hyperbranched, or linear-hyperbranched hybrids to be obtained.

2.2. Polymer Syntheses. **2.2.1. Polycondensation of Trifluoroacetone with 4,4'-Diphenoxybenzophenone.** Calculations demonstrated that in the reactions of trifluoroacetone with non activated aromatic hydrocarbons, Gibbs activation energy (G_a) of the first step is higher than that of the second; therefore, the first step is slower than the second one, which should allow for nonstoichiometric polycondensations to occur. To evaluate the effect of the stoichiometric imbalance (excess amount of the carbonyl compound), further experiments were carried out with polycondensations of trifluoroacetone with 4,4'-diphenoxybenzophenone. The polycondensations were carried out according to the following scheme



with variation of molar ratio of comonomers in TFSA medium at room temperature. Figure 2 illustrates the dependence of viscosity η_{inh} of the polymers on the stoichiometric imbalance.

It is quite remarkable that even a 15% excess of **2** significantly increases polymer viscosity. Further increase of stoichiometric imbalance results in a dramatic increase in molecular weight of the polymers. The viscosity of the reaction mixture very rapidly increased, and the reactions were complete in several minutes. However, a large excess of trifluoroacetone led to extensive cross-linking. The analytical data (IR, ^1H and ^{13}NMR) of the polymers from the nonstoichiometric syntheses were identical to those from the stoichiometric ones, except for the viscosity. As an example, the NMR spectra of polymer **2b** obtained with 20% excess of trifluoroacetone is given in Figure 3.

Yields of the polymers obtained were close to quantitative (96–97%). Therefore, neither purity nor decomposition of **2**

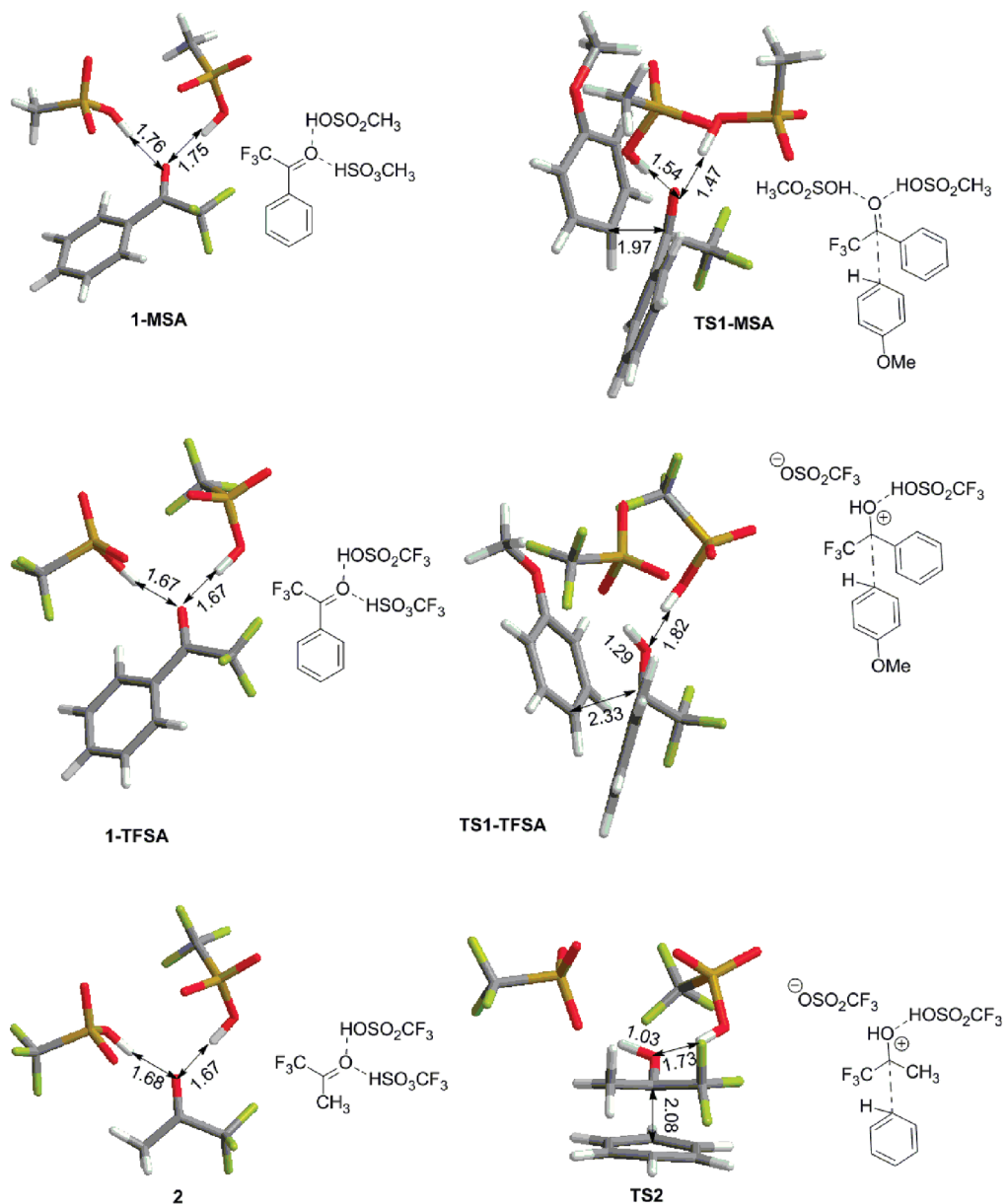


Figure 1. Optimized geometries of the reaction intermediates.

Table 1. Free Gibbs Activation Energies G_a (kcal/mol) of Studied Reaction, Calculated at the PBE0/6-311+Gd,p Level in TFSA and MSA, Respectively

reaction	G_a (kcal/mol)
TFSA	
1 + anisole \rightarrow 3	22.51
5 + anisole \rightarrow 7	25.98
2 + benzene \rightarrow 4	27.57
6 + benzene \rightarrow 8	22.09
MSA	
1 + anisole \rightarrow 3	26.00
5 + anisole \rightarrow 7	25.89

could be the reason for the most effective polycondensation. Table 2 shows the effect of stoichiometric imbalance on the viscosity and weight- and number-averaged molecular weights and polydispersity of 3.

The results clearly indicate that the polymers with higher molecular weight are obtained under nonstoichiometric

conditions. As can be seen from the table, the molecular weight and polydispersity of the resulting polymer increased with the increase in stoichiometric imbalance.

The high polydispersity of the polymers obtained with a large excess of trifluoroacetone points to the occurrence of side reactions. Structural studies of the polymers by means of ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy revealed *para*-substituted phenylene fragments in the main chain of the polymers. There are, however, small broad multiplets around the main signals. It is very likely that the signals are due to products of some reactions of diphenyl ether fragments.³⁷

During the past 10 years, H. Kricheldorf and co-workers have shown that in kinetically controlled stoichiometric polycondensation of linear monomers ring closure competes with propagation at any concentration and at any stage of the polycondensations.³⁸ Besides, any optimization of the reaction conditions toward high molecular weights also raises the fraction of cyclic molecules at the expense of all linear chains. As a result, all reaction products are necessarily macrocycles at 100% conversion when side reactions are absent. Obviously, suppression of macrocycle formation would

give result in very high molecular weight linear polymers. One may assume that the decrease in the macrocyclic content could

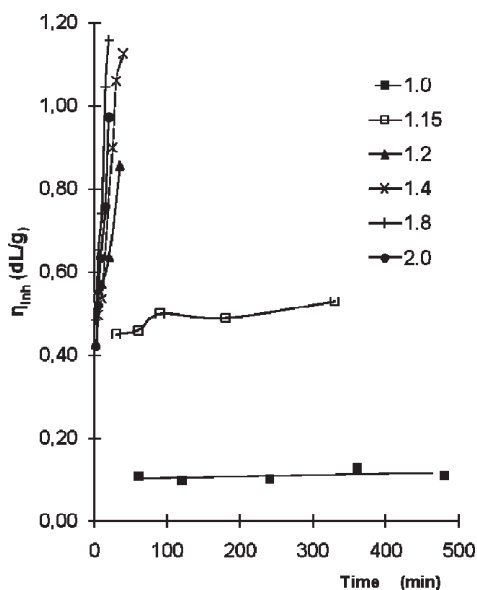


Figure 2. Relationship between the monomer feed ratio and the inherent viscosity of the polymers.

contribute to the efficiency of nonstoichiometric polyhydroxyalkylations.

In this connection, two polymer samples obtained from stoichiometric (**2bs**, $M_w = 15\,400$, $M_n = 9860$) and nonstoichiometric (**2bns**, $M_w = 299\,000$, $M_n = 108\,000$) syntheses were characterized. The MALDI-TOF mass spectra (Figure 4) revealed the existence of macrocycles in both samples.

An interesting and important result is the observation that the sample from stoichiometric synthesis contains also linear chains having diphenoxybenzophenone end groups. This is additional evidence that the second reaction is faster than the first one. Although only mass peaks of cycles (**M2–M5**), were detectable in the sample **2bns**, it is obvious that high molecular weight cycles and linear structures are also present in these samples. It is well-known that high molar mass polymers are discriminated in MALDI-TOF measurements, and the low signal-to-noise ratio of **M2–M5** in the B-spectrum indicates that only a small fraction of cyclic oligomers appears in this mass spectrum. See Figure 5 for structures of **M** and **L**.

On the whole, one may conclude that in the structural aspect the nonstoichiometric polyhydroxyalkylation is in line with modern theory of step-growth polymerizations.^{38,39} If so, the main reason for the nonstoichiometric acceleration should be increase of the first reaction as the concentration of **2** and k_2/k_1 value are increased.⁴⁰ Since the rate-determining

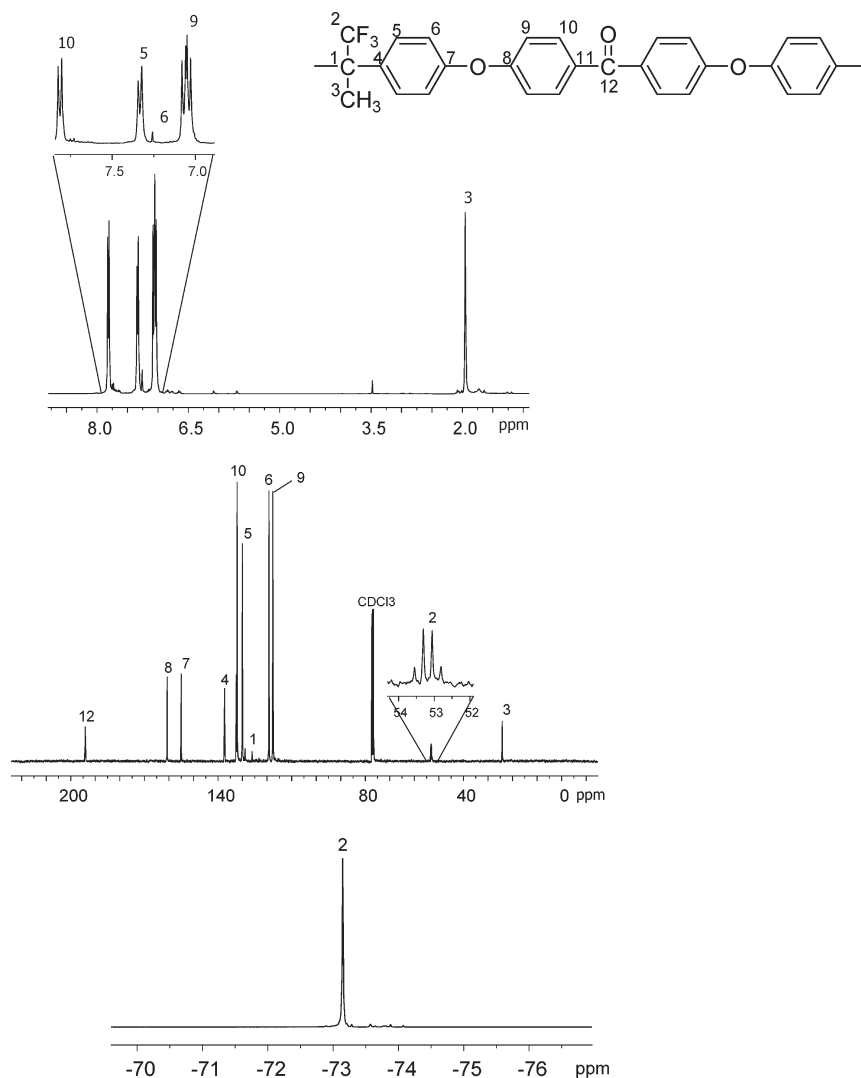
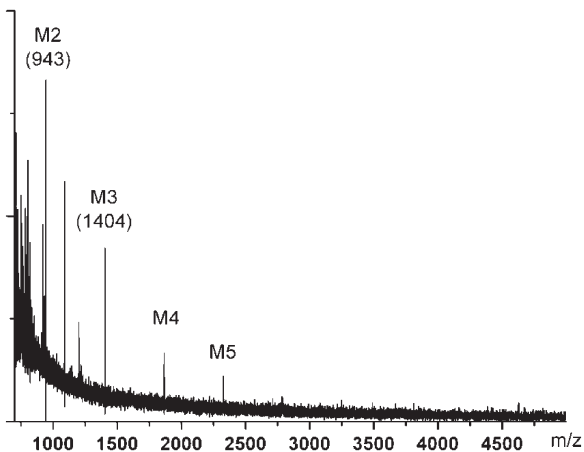
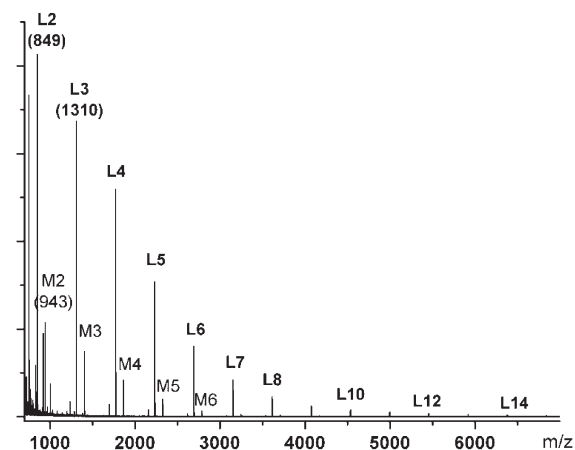


Figure 3. The ^1H (top), ^{13}C (middle), and ^{19}F (bottom) spectra of polymer **2b** (solution in CDCl_3).

Table 2. Effect of feed ratio on the polycondensation of trifluoroacetone (**2**) with 4,4'-diphenoxybenzophenone (**b**)

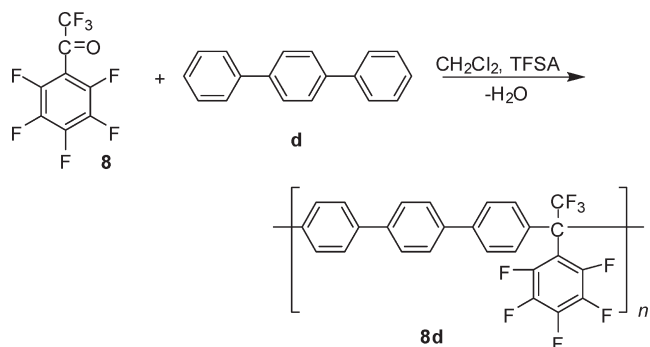
2:b (mol/mol)	reaction time, min	inherent viscosity $\eta_{inh.}$, dL g ⁻¹ (NMP)	molecular weight, (g/mol), $M_w \times 10^4$	molecular weight, (g/mol), $M_n \times 10^4$	M_w/M_n
1	60	0.22	1.843	1.112	1.66
	360	0.27	15.82	8.040	1.96
1:2	5	0.56	25.09	12.63	1.98
	35	0.86	36.26	12.77	2.84
1:4	5	0.49	17.79	8.04	2.21
	30	1.06	61.70	16.27	3.79
1:8	5	0.65	18.15	5.71	3.17
	20	1.16	117.50	25.32	4.65

**Figure 4.** MALDI-TOF spectra of polymer **2bs** (top) and **2bns** (bottom).

step k_1 governs the net rate of the polymerization, the net rate of the polymerization also increases, and a high molecular weight polymer would be obtained.

2.2.2. Polycondensations of Trifluoroacetophenone, Octafluoroacetophenone, and Isatin with Aromatic Hydrocarbons. According to calculations, in TFSA catalyzed hydroxyalkylations involving 2,2,2-trifluoroacetophenone (**1**) and an aromatic hydrocarbon less reactive than anisole, the rate of the second reaction can be faster than that of the first one. Therefore, one can expect that polycondensation of **1** with diphenyl ether (**c**) would be enhanced by stoichiometric imbalance. Indeed, the high molecular weight polymer was obtained in 3 h when 0.4 equiv excess of **1** was used (Table 3). Biphenyl (**a**), an aromatic hydrocarbon less nucleophilic than diphenyl ether in aromatic electrophilic substitution reactions, still reacts with **1** to give a polymer with an inherent viscosity 0.59 dL/g. Remarkably, nonstoichiometric polycondensation of biphenyl with an excess of **1** gave in 7.5 h a polymer **1a** with $\eta_{inh.} = 1.19$ dL/g.

Octafluoroacetophenone (**8**) is significantly less reactive (electrophilic) than **1**. Polycondensation of octafluoroacetophenone with terphenyl proceeds very slowly to give in 24 days a film-forming polymer with an inherent viscosity 0.47 dL/g



It is very likely that the low basicity (which means high protonation energy) of octafluoroacetophenone (which favors low rate constant of the first reaction) is the main reason for its low reactivity. Therefore, it seems plausible that the degree of polymerization can be elevated by a stoichiometric imbalance. Polycondensation of terphenyl (**d**) with 0.4 equiv excess of octafluoroacetophenone (**8**) gave in 2 days a polymer **8d** with an inherent viscosity 0.71 dL/g (Table 3, entry 5 and 6).

The ¹H NMR and ¹³C NMR spectra of the polymer **8d** (Figure 6) are well resolved, and all signals related to the *para*-substituted terphenylene and pentafluorophenyl fragments are evident. Detail analysis of these spectra revealed no essential indications of structural irregularities

It is worthy of mention that the reaction medium in the course of the polycondensation of phenyl ether with **1** was homogeneous, whereas the reactions involving biphenyl and terphenyl proceeded as 'precipitation polycondensations', when the polymer formed precipitated from the initially homogeneous solution. It is generally accepted that premature polymer formation in polycondensation syntheses prevents further macromolecular chain growth reactions. However, it has been found that under certain conditions polymer-forming reactions can occur in the precipitate, i.e., after phase separation, to yield high-molecular-weight polymers.^{41,42} The precipitate formed during the course of polymerizations that involve fluorinated carbonyl compounds and biphenyl or terphenyl, appear as a colored elastic mass ('reactive gel'). After completion of the reaction, the precipitates formed are isolated from the reaction medium, shredded, washed thoroughly with methanol, and dried overnight in air. After reprecipitation from chloroform into methanol, followed by filtration and extraction with refluxing methanol before drying at 100 °C under vacuum, white fibrous polymers were obtained.

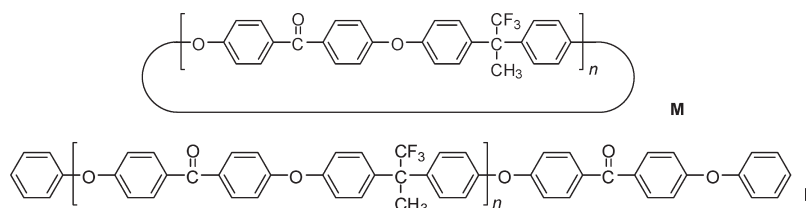


Figure 5. Chemical compositions of cyclic (**M**) and linear (**L**) products.

Table 3. Effect of Feed Ratio on the Inherent Viscosities

entry	carbonyl compound	aromatic hydrocarbon	ketone/aromatic (mol/mol)	reaction time	inherent viscosity η_{inh} , dL/g, (NMP)
1	trifluoroacetophenone (1)	diphenyl ether (c)	1.0	3 h	0.14
2			1.4	3 h	0.60
3		biphenyl (a)	1.0	24 h	0.59
4			1.4	7.5 h	1.20
5	octafluoroacetophenone(8)	terphenyl (d)	1.0	24 days	0.47
6			1.4	2 days	0.71
7	isatin (9)	biphenyl (a)	1.0	6 h	0.39
			1.1	6 h	2.37
8		terphenyl (d)	1.0	6 h	0.45
			1.3	3 h	2.29
			1.5	2 h 50 m	4.40

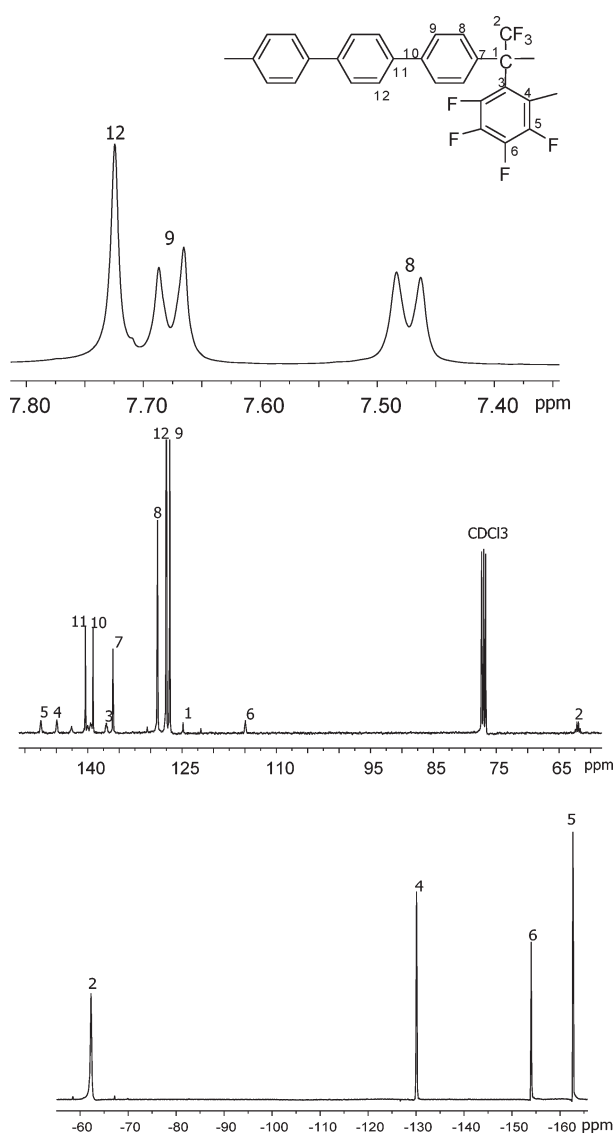
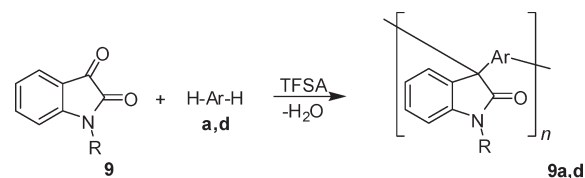


Figure 6. The ^1H (top), ^{13}C (middle), and ^{19}F (bottom) spectra of polymer **8d** (solution in CDCl_3).

As seen in Table 3, despite the heterogeneous reaction medium the stoichiometric imbalance enhances above-mentioned polycondensations.

Finally, stoichiometric and nonstoichiometric polymerizations of isatin with aromatic hydrocarbons were carried out according to the following scheme:



To decrease reactivity of isatin the reactions were performed in a mixture of TFSA with trifluoroacetic acid (TFA). Nevertheless, the effect of stoichiometric imbalance in these reactions is even more pronounced (Table 3, entries 7, 8). Remarkably, all the polymers obtained are completely soluble. Recently, we reported on highly efficient reactions of isatin with linear, nonactivated, multiring aromatic hydrocarbons.²⁴ We found that isatin based polymerizations meet the criteria needed for “click” polymer chemistry. Therefore, another factor contributing to the nonstoichiometric acceleration could be efficiency of the polymerization.

3. Conclusions

The calculations for the consecutive superacid catalyzed electrophilic aromatic substitution reactions of trifluoroacetone and trifluoroacetophenone with aromatic hydrocarbons explained a number of experimental facts within one theoretical framework of monoprotection. They also revealed principal factors affecting kinetics of superacid mediated hydroxyalkylation, such as (i) the acidity of superacid affecting protonation energy of carbonyl component, (ii) electrophilicity, and (iii) nucleophilicity of carbonyl and aromatic components, respectively. The modification of those factors allows for tuning of the reactivity of carbonyl and aromatic components; thereby, reaction kinetics are controlled. Thus, an increase of acid strength and electrophilicity of the carbonyl component increase k_1 , while the decrease of nucleophilicity of aromatic monomer increases k_2 with respect to k_1 .

A proper relationship between the electrophilicity of the carbonyl group, the nucleophilicity of the aromatic hydrocarbon, and the acidity of the reaction medium allows for the selection of favorable conditions for the nonstoichiometric polymerizations.

The conclusions were confirmed by the experiments. Theoretically predicted stoichiometrically imbalanced polymerizations of trifluoroacetone, trifluoroacetophenone, octafluoroacetophenone and isatin with nonactivated, aromatic hydrocarbons gave high molecular weight polymers with a very small excess of the carbonyl compound. The acceleration of nonstoichiometric polymerizations does not depend on the phase state (heterogeneity) of the reaction medium.

The main reasons contributing to the polymerization accelerations were found to be an increase of the first reaction, the rate-determining step reaction, and a high efficiency of the superacid catalyzed polyhydroxyalkylations.

The present work has thus opened a new route to preparations of polymers of linear, hyperbranched or hybrid (e.g., linear-hyperbranched) architecture by operating on structural parameters and reactions conditions. Cheaper, commercially available monomers and the promising properties of polymers that might be obtained from them would stimulate interest in that field.

4. Experimental Part

4.1. Characterization. NMR spectra were recorded on Bruker Avance 400 Spectrometer, operating at 400.13 and 100 MHz for ^1H and ^{13}C respectively. Chloroform-*d* (CDCl_3) was used as solvent. Infrared (IR) spectra were measured on a Nicolet FT-IR-ATR spectrometer. The inherent viscosities of 0.2% polymer solutions in 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) were measured at 25 °C using an Ubbelohde viscometer. Molecular weights were determined by gel permeation chromatography (GPC-MALLS) according to the published method.⁴⁰ Thermogravimetric analyses (TGA) were carried out in air and under nitrogen at a heating rate of 10 °C/min on a DuPont 951 thermogravimetric analyzer. The T_g was evaluated by differential scanning calorimetry (DSC) measured at 10 °C/min on DuPont 910. An Autoflex III MALDI-TOF mass spectrometer (Bruker Daltonik, Germany) was used. The system is equipped with a "Smartbeam" laser working at 355 nm. Samples were dissolved in chloroform (1–2 mg/mL) and mixed with (2-[(2*E*)-3-(4-*tert*-butylphenyl)-2-methylprop-2-enylidene] malononitril) (DCTB) matrix solution (10 mg/mL in tetrahydrofuran) and sodium trifluoroacetate (NaTFA, 2 mg/mL in tetrahydrofuran) in a ratio of 20/50/2 (v/v/v). A 1 μL sample of this solution was dropped on the target and inserted in the mass spectrometer after evaporation of the solvent. A total of 2000 single laser shots were accumulated for one spectrum.

4.2. Materials. All starting materials were obtained from Aldrich. Biphenyl, phenyl ether, and *p*-terphenyl were used as received. Methylene chloride, TFSA, trifluoroacetone, trifluoroacetophenone, and octafluoroacetophenone were distilled before use. Isatin was purified by recrystallization with charcoal from ethanol.

4.3. Polymer Syntheses. *Preparation of Poly[oxy-1,4-phenylene-carbonyl-1,4-phenyleneoxy-1,4-phenylene(2,2,2-trifluoro-1-methylethylidene)-1,4-phenylene] (2b).* 1,1,1-Trifluoroacetone (0.313 g 2.8 mmol), diphenoxybenzophenone (1.027 g 2.8 mmol) and TFSA (5 mL) were stirred at room temperature for 8 h and the resulting clear, viscous red solution was then poured slowly into methanol (100 mL). The white fiber formed was filtered off and extracted with hot methanol. After drying 1.333 g (99% yield) of white fiber polymer was obtained. The polymer had an inherent viscosity (η_{inh}) of 0.27 dL g⁻¹ in NMP.

Nonstoichiometric Synthesis of Poly[oxy-1,4-phenylene-carbonyl-1,4-phenyleneoxy-1,4-phenylene(2,2,2-trifluoro-1-methylethylidene)-1,4-phenylene] (2b). 1,1,1-Trifluoroacetone (0.375 g 3.36 mmol), diphenoxybenzophenone (1.027 g 2.8 mmol) and TFSA (5 mL) were stirred at room temperature for 5 min and the

resulting viscous red solution was then poured slowly into methanol (100 mL). The white fiber formed was filtered off and extracted with hot methanol. After drying 1.303 g (97% yield) of white fiber polymer was obtained. The polymer had an inherent viscosity (η_{inh}) of 0.42 dL g⁻¹ in NMP.

Poly[[1,1'-biphenyl]-4,4'-diyl(2,2,2-trifluoro-1-phenylethylidene)] (1a). TFSA (41.3 mL) was added to a mixture of 2,2,2-trifluoroacetophenone (8.42 g 48.3 mmol), biphenyl (7 g 48.3 mmol), and CH_2Cl_2 (33.7 mL). The reaction mixture was stirred with magnetic stirrer at room temperature for 4 days and the resulting viscous, green solution was then poured slowly into methanol (500 mL). The white fiber polymer was filtered off and extracted with refluxing methanol for 12 h. The resulting polymer (15 g 98%) had an inherent viscosity (η_{inh}) of 0.59 dL g⁻¹ in NMP.

Poly[oxy-1,4-phenylene(2,2,2-trifluoromethyl-1-phenylethylidene)-1,4-phenylene] (1c). Polymer synthesis was conducted in single necked 15 mL flask equipped with magnetic stirrer. 2,2,2-Trifluoroacetophenone (0.992 g 5.7 mmol), diphenyl ether (0.9705 g 5.7 mmol), CH_2Cl_2 (3.2 mL) and TFSA (0.8 mL) were stirred at room temperature for 3 h and the resulting clear, viscous orange solution was then poured slowly into methanol (200 mL). The white fiber formed was filtered off and extracted with hot methanol. After drying, 1.769 g (95% yield) of white fiber polymer was obtained. The polymer had an inherent viscosity η_{inh} of 0.14 dL g⁻¹ in NMP.

Poly[1,1':4',1''-terphenyl-4,4''-diyl(2,2,2-trifluoro-1-(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)ethylidene)] (8d). TFSA (4.5 mL) was added to a mixture of octafluoroacetophenone (1.264 g 4.8 mmol), terphenyl (1.102 g 4.8 mmol), and CH_2Cl_2 (3.9 mL). The reaction mixture was stirred at room temperature for 30 days and the resulting viscous green solution was then poured slowly into methanol (400 mL). The white fiber formed was filtered off and extracted with hot methanol. After drying, 2.2 g (96% yield) of white fiber polymer was obtained. The polymer had an inherent viscosity η_{inh} of 0.46 dL g⁻¹ in NMP.

*Preparation of Poly[(2,3-dihydro-2-oxo-1*H*-indole-3,3-diyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-4,4''-diyl] (9a).* A typical example of polymer preparation is as follows. TFA acid (1.2 mL) and TFSA (1.8 mL) were added to a mixture of isatin (0.066 g, 0.45 mmol) and biphenyl (0.069 g, 0.45 mmol). The reaction mixture was stirred at room temperature for 6 h and precipitated into methanol. The slightly yellow fiber formed was filtered off and washed with hot methanol. After drying, 0.1234 g (97%) of white fiber like polymer (9a) was obtained. The inherent viscosity η_{inh} of the 0.2% solution of the polymer in NMP was found to be 0.39 dL g⁻¹.

*Synthesis of poly[(2,3-dihydro-2-oxo-1*H*-indole-3,3-diyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-4,4''-diyl] (9d).* Isatin (0.066 g, 0.45 mmol), *p*-terphenyl (0.104 g, 0.45 mmol), methylene chloride (1.7 mL), TFA (1.0 mL), and TFSA (0.3 mL) were stirred at room temperature for 6 h and precipitated into methanol. The slightly yellow fiber formed was filtered off and washed with hot methanol. After drying, 0.155 g (96. %) of white polymer 9d with an inherent viscosity η_{inh} of 0.45 dL g⁻¹ (NMP) was obtained.

Acknowledgment. The authors acknowledge the financial support from CONACYT Mexico (Grant 60942) and from DGAPA-UNAM (PAPIIT IN 104211). Thanks are due to Dr. M. I. Chavez, G. Cedillo, and E. Fregoso-Israel for assistance with thermal and spectroscopic analysis. The authors also thank Dr. Steffen Weidner (Federal Institute for Materials Research and Testing, Germany) for his help in MALDI-TOF measurements.

References and Notes

- Carothers, W. H. *Chem. Rev.* **1931**, *8*, 353–426.
- Flory, P. J. *Principles of polymer chemistry*; Cornell University Press: Ithaca, NY, 1953, Chapter II.

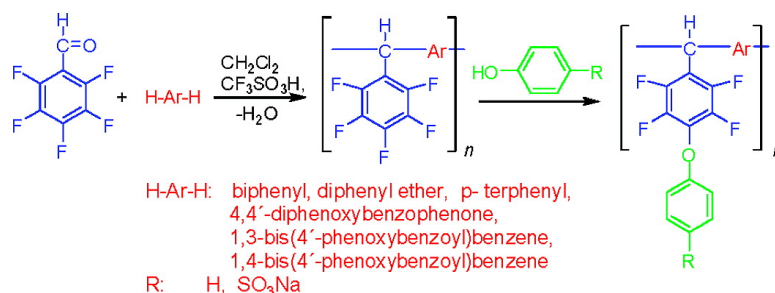
- (3) Odian, G. *Principles of Polymerization*, 4th ed.; John Wiley and Sons: New York, 2004, Chapter 2.
- (4) Ozizmir, E.; Odian, G. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* **1980**, *18*, 1089–1097.
- (5) Kihara, N.; Komatsu, S.; Takata, T.; Endo, T. *Macromolecules* **1999**, *32*, 4776–4783.
- (6) Lenz, R. W.; Handlovits, C. E.; Smith, H. A. *Polym. Sci.* **1962**, *58*, 351–367.
- (7) Miyatake, K.; Hlil, A. R.; Hay, A. S. *Macromolecules* **2001**, *34*, 4288–4290.
- (8) Iimori, H.; Shibasaki, Y.; Ando, Sh.; Ueda, M. *Macromol. Symp.* **2003**, *199*, 23–35.
- (9) March, J. *Advanced Organic Chemistry*, 4th ed.; Wiley: New York, 1992; p 548.
- (10) Hofmann, J. E.; Schriesheim, A. Alkylation of Aromatics with Aldehydes and Ketones. In *Friedel–Crafts and Related Reactions*; Olah, G. A., Ed.; John Wiley & Sons: New York, 1964, Vol. II, pp 597–640.
- (11) Bayer, A. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1872**, *5*, 1094–1100.
- (12) Olah, G. A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 767–922.
- (13) Olah, G. A.; Klumpp, D. A. *Superelectrophiles and Their Chemistry*; Wiley & Sons: New York, 2008.
- (14) Olah, G. A.; Surya Prakash, G. K.; Molnar, A.; Sommer, J. *Superacid Chemistry*, 2nd ed.; Wiley & Sons: Hoboken, NJ, 2009.
- (15) Howells, R. D.; McCown, J. D. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 69–92.
- (16) Stang, P. J.; White, M. R. *Aldrichimica Acta* **1983**, *16*, 15–23.
- (17) Colquhoun, H. M.; Zolotukhin, M. G.; Khalilov, L. M.; Dzhemilev, U. M. *Macromolecules* **2001**, *34*, 1122–1124.
- (18) Zolotukhin, M. G.; Fomine, S.; Salcedo, R.; Khalilov, L. M. *Chem. Commun.* **2004**, *N 8*, 1030–1031.
- (19) Zolotukhin, M. G.; Fomina, L.; Salcedo, R.; Sansores, L. E.; Colquhoun, H. M.; Khalilov, L. M. *Macromolecules* **2004**, *37*, 5140–5141.
- (20) Zolotukhin, M. G.; Fomine, S.; Lazo, L. M.; Salcedo, R.; Sansores, L. E.; Cedillo, G.; Colquhoun, H. M.; Fernandez, J. M.; Khalizov, A. *Macromolecules* **2005**, *38*, 6005–6014.
- (21) Diaz, A. M.; Zolotukhin, M. G.; Fomine, S.; Salcedo, R.; Manero, O.; Cedillo, G.; Velasco, V. M.; Fritsch, D.; Khalizov, A. F. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 183–187.
- (22) Cruz, A. R.; Zolotukhin, M. G.; Morales, S. L.; Cardenas, J.; Cedillo, G.; Fomine, S.; Salmon, M.; Carreón-Castro, M. P. *Chem. Commun.* **2009**, *N 29*, 4408–4410.
- (23) Carmen, G.; Hernandez, M.; Zolotukhin, M. G.; Maldonado, J. L.; Rehmann, N.; Meerholz, K.; King, S.; Monkman, A. P.; Fröhlich, N.; Kudla, C. J.; Scherf, U. *Macromolecules* **2009**, *42*, 9225–9230.
- (24) Carmen, G.; Hernandez, M.; Zolotukhin, M. G.; Fomine, S.; Cedillo, G.; Morales, S. L.; Fröhlich, N.; Preis, E.; Scherf, U.; Salmón, M.; Chávez, M. I.; Cárdenas, J.; Ruiz-Trevino, A. *Macromolecules* **2010**, *43*, 6968–6978.
- (25) Smet, M.; Schacht, E. H.; Dehaen, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 4547–4550.
- (26) Smet, M.; Fu, Y.; Zhang, X.; Schacht, E. H.; Dehaen, W. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 1458–1463.
- (27) Fu, Y.; Van Oosterwijck, C.; Vandendriessche, A.; Kowalczyk-Bleja, A.; Zhang, X.; Dworak, A.; Dehaen, W.; Smet, M. *Macromolecules* **2008**, *41*, 2388–2393.
- (28) Kowalczyk, A.; Vandendriessche, A.; Trzebicka, B.; Mendrek, B.; Szeluga, U.; Cholewinski, G.; Dehaen, W.; Dworak, A.; Smet, M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 1120–1135.
- (29) Vandendriessche, A.; Thomas, J.; Oosterwijck, C. V.; Huybrechts, J.; Dervaux, B.; D'hollander, S.; Du Prez, F.; Dehaen, W.; Smet, M. *Eur. Polym. J.* **2009**, *45*, 3196–3209.
- (30) Segawa, Y.; Sinananwanich, W.; Ueda, M. *Macromolecules* **2008**, *41*, 8309–831.
- (31) Segawa, Y.; Higashihara, T.; Ueda, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11000–11001.
- (32) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 09*, revision A.02; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, **2009**.
- (33) Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6163.
- (34) Lira, A. L.; Zolotukhin, M. G.; Fomina, L.; Fomine, S. *Macromol. Theory Simul.* **2007**, *16*, 227–239.
- (35) Parr, R. G.; Szentpály, L. V.; Liu, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1922–1924.
- (36) Contreras, R.; Andres, J.; Safont, V. S.; Campodonico, P.; Santos, J. G. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 5588–5593.
- (37) Zolotukhin, M. G.; Rueda, D. R.; Balta Calleja, F. J.; Cagiao, M. E.; Bruix, M.; Sedova, E. A.; Gileva, N. G. *Polymer* **1997**, *38*, 3441–3453.
- (38) Kricheldorf, H. R. *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 1695–1704.
- (39) Kricheldorf, H. R. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 251–284.
- (40) Oiwa, M. *Hannou Sokudo Keisanhou (Calculation of the Rate of the Reaction)*; Asakura: Tokyo, 1962; p 206.
- (41) Zolotukhin, M. G.; Dosiere, M.; Fougnyes, C.; Villers, D.; Gileva, N. G. *Polymer* **1995**, *36*, 3575–3583.
- (42) Zolotukhin, M. G.; Rueda, D. R.; Balta Calleja, F. J.; Cagiao, M. E.; Bruix, M.; Sedova, E. A.; Gileva, N. G. *Polymer* **1997**, *38*, 1471–1476.

Novel Aromatic Polymers with Pentafluorophenyl Pendent Groups

Victor M. Velasco, Mikhail G. Zolotukhin, Maria Teresa Guzman-Gutierrez, Salvador Lopez Morales, Serguei Fomine, Maria P. Carreo-Castro, Manuel Salmo, and Ullrich Scherf

Macromolecules, 2008, 41 (22), 8504-8512 • DOI: 10.1021/ma8016162 • Publication Date (Web): 24 October 2008

Downloaded from <http://pubs.acs.org> on May 7, 2009



More About This Article

Additional resources and features associated with this article are available within the HTML version:

- Supporting Information
- Access to high resolution figures
- Links to articles and content related to this article
- Copyright permission to reproduce figures and/or text from this article

[View the Full Text HTML](#)



ACS Publications
High quality. High impact.

Novel Aromatic Polymers with Pentafluorophenyl Pendent Groups

Victor M. Velasco, Mikhail G. Zolotukhin,* Maria Teresa Guzmán-Gutiérrez, Salvador Lopez Morales, and Serguei Fomine

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, CU, Coyoacán 04510, México D. F., México

Maria P. Carreón-Castro

Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, CU, Coyoacán 04510, México D. F., México

Manuel Salmón

Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, CU, Coyoacán 04510, México D. F., México

Ullrich Scherf

Bergische Universität Wuppertal, Gauss-Strasse 20, D-42097 Wuppertal, Germany

Received July 17, 2008; Revised Manuscript Received September 13, 2008

ABSTRACT: A novel series of linear, high-molecular-weight polymers was synthesized by one-pot, superacid-catalyzed reaction of pentafluorobenzaldehyde (PFBA) (**1**) with nonactivated aromatic hydrocarbons: biphenyl, diphenyl ether, *p*-terphenyl, 4,4'-diphenoxybenzophenone, and 1,3-bis- and 1,4-bis(4'-phenoxybenzoyl)benzenes. The reactions were performed at room temperature in the Brønsted superacid trifluoromethanesulfonic acid (CF₃SO₃H, TFSA) and in a mixture of TFSA with methylene chloride. The polymer-forming reaction was highly dependent upon the acidity of the reaction medium, as judged from the molecular weights of the polymers obtained. A possible reaction mechanism is suggested. The polymers obtained were soluble in the common organic solvents, and flexible transparent films could be cast from the solutions. ¹H and ¹³C NMR analyses of the polymers synthesized revealed their linear structure. The pendent pentafluorophenyl groups react regioselectively with nucleophiles under basic conditions in polar, aprotic solvents. Side-chain-type sulfonated polymers were obtained from reaction with sodium 4-hydroxybenzenesulfonate.

1. Introduction

The incorporation of fluorine atoms into polymer chains is a very efficient method to increase polymer solubility and chemical resistance, thermal stability and glass transition temperatures (*T_g*'s).

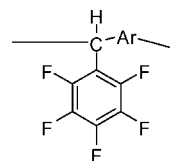
At the same time, fluoropolymers possess low surface energy and refractive index, decreased color, crystallinity, dielectric constants and moisture absorption. Because of these advantages, many types of fluorine-containing aromatic polymers have received ever increasing attention over the past 20 years.^{1–9}

However, preparation of fluoro-containing monomers for polymer syntheses still remains a serious problem. Most of the monomers are very expensive, and few of them are commercially available. Simple, reliable syntheses of aromatic fluoro-containing polymers would therefore be of great value.

Recently, we found that condensations of carbonyl compounds containing electron-withdrawing substituents, adjacent or relatively close to the carbonyl group, with nonactivated aromatic hydrocarbons, carried out in a TFSA (or in a mixture of TFSA with methylene chloride) medium at room temperature, afford linear, high-molecular-weight polymers.^{10–14}

Taking into account the strong electron-withdrawing effect of the fluorine atom, fluorinated aldehydes and ketones present a promising challenge for the one-pot synthesis of fluorinated aromatic polymers.

The aim of the present work was to synthesize and characterize new fluorinated aromatic polymers with the following chemical compositions:



where H–Ar–H are biphenyl (**a**), diphenyl ether (**b**), *p*-terphenyl (**c**), 4,4'-diphenoxybenzophenone (**d**), 1,3-bis(4'-phenoxybenzoyl)benzene (**e**), and 1,4-bis(4'-phenoxybenzoyl)benzene (**f**).

The synthetic approach to these materials involved superacid catalyzed polycondensation of PFBA with aromatic hydrocarbons. Spectral data, solubility, and the thermal properties have been determined and are discussed in relationship to chemical structure.

2. Experimental Part

2.1. Materials. PFBA, biphenyl, *p*-terphenyl, diphenyl ether, TFSA, trifluoroacetic acid (TFA) and methylene chloride were obtained from Aldrich. TFSA was distilled under vacuum prior to use. The aromatic hydrocarbons 4,4'-diphenoxybenzophenone and 1,3- and 1,4-bis(4-phenoxybenzoyl)benzenes were prepared according to published methods¹⁵ and purified by recrystallization from a benzene–ethanol (1:3, v/v) mixture and *N*-methylpyrrolidone (NMP), respectively.

* Corresponding author. E-mail: zolotukhin@iim.unam.mx.

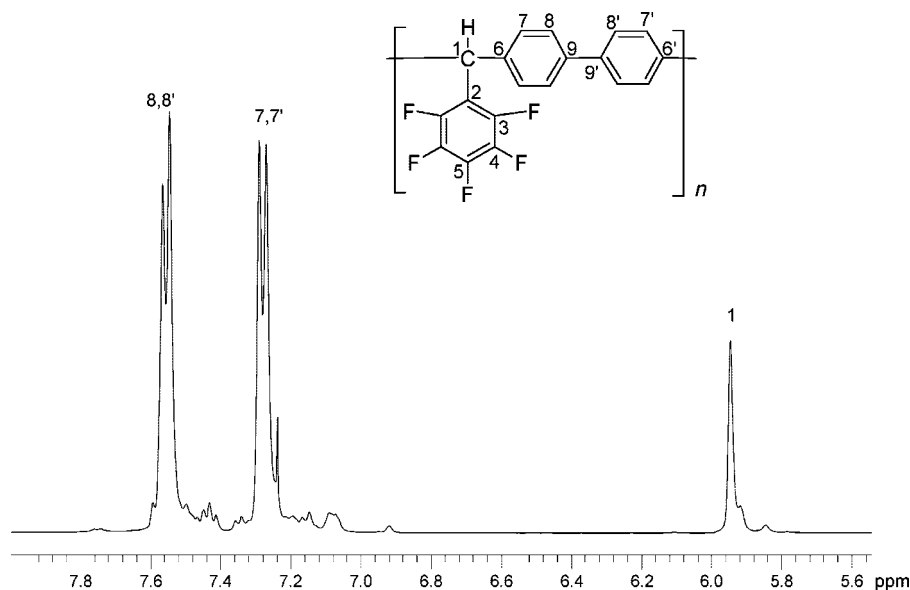


Figure 1. ^1H NMR spectrum of polymer **1a** (solution in CDCl_3).

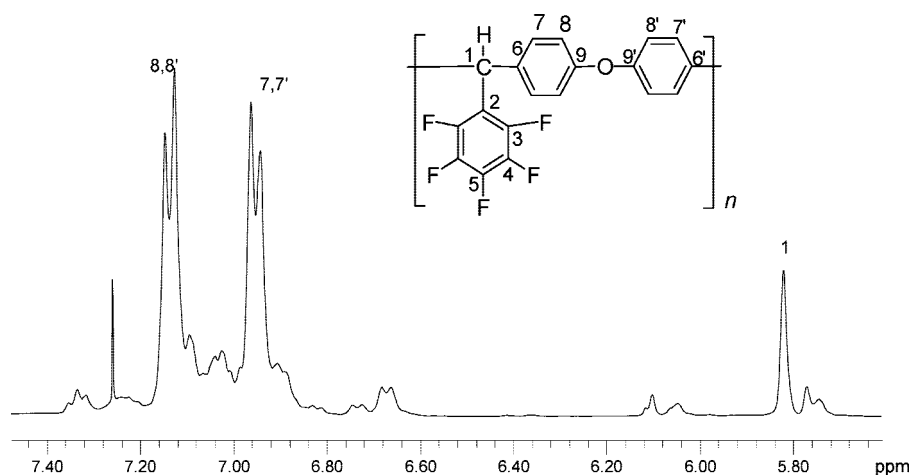


Figure 2. ^1H NMR spectrum of polymer **1b**.

2.2. Characterization. NMR spectra were recorded on Bruker Avance 400 Spectrometer, operating at 400.13 and 100 MHz for ^1H and ^{13}C respectively. Chloroform-*d* (CDCl_3) was used as a solvent. Infrared (IR) spectra were measured on a Perkin-Elmer FT-IR-ATR spectrometer. The inherent viscosities of 0.2% polymer solutions in 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) were measured at 25 $^\circ\text{C}$ using an Ubbelohde viscometer. Molecular weights were determined by gel permeation chromatography (GPC). The chromatography system was equipped with three Waters styragel columns and measurements were made at 40 $^\circ\text{C}$ with THF as the solvent at a flow rate of 1.0 mL/min. The SEC-MALS measurements were performed at 25 $^\circ\text{C}$ using a separation system comprising two size-exclusion columns, a Waters HSPgel HR MB-L and a HR MB-B with a range from 5×10^2 to 7×10^5 and from 1×10^3 to 4×10^6 respectively, connected in series. The chromatography system was a Water Alliance 2695, equipped with a 100 μL sample loop and flow rate of the mobile phase was 0.5 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$; the polymer concentration in tetrahydrofuran solution was 2.5 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, the light scattering photometer was a Dawn Eos multiangle light scattering (MALS) instrument (Wyatt Technology, Santa Barbara, CA). Simultaneous concentration detection was performed using an Optilab REX interferometric refractometer (Wyatt Technology, Santa Barbara, CA). Both detectors used a wavelength of 690 nm. The angular dependence of the scattered light was extrapolated to zero angle using the linear Berry fit method. The dn/dc of polymers was determined using a solution

with a concentration that ranged from 0.1×10^{-3} to 1.0×10^{-3} . The data acquisition was carried out with ASTRA software version 5.1.7.3 (Wyatt Technologies Corp.). Thermogravimetric analyses (TGA) were carried out in air and under nitrogen at a heating rate of 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ on a DuPont 951 Thermogravimetric Analyzer. The T_g was evaluated by differential scanning calorimetry (DSC) measured at 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ on DuPont 910.

2.3. Polymer Synthesis. *Preparation of 1a.* The polymer synthesis was conducted in a single-necked 10 mL flask equipped with magnetic stirrer. PFBA (0.588 g, 3 mmol), biphenyl (0.462 g, 3 mmol), TFSA (3 mL) and methylene chloride (2.2 mL) were stirred at room temperature for 30 h and the resulting viscous green dispersion was then poured into methanol. The white solid was then filtered off and washed copiously with methanol. The final product was dried at room temperature for 24 h and then dried for 3 h at 90 $^\circ\text{C}$ in an oven. The resulting polymer was poured into chloroform (10% w/v), and the insoluble, swelled particles were filtered off. White fibrous polymer **1a** (0.836 g, 79% yield) with an inherent viscosity (η_{inh}) of 0.10 dL g^{-1} (NMP) was obtained after precipitation of soluble fraction in methanol, filtration and drying.

Preparation of 1b. A 10 mL three-neck flask equipped with a mechanical stirrer and a nitrogen inlet was charged with PFBA (0.529 g, 2.7 mmol), diphenyl ether (0.459 g, 2.7 mmol), methylene chloride (2.4 mL) and TFA (1 mL). The solution was cooled to -20 $^\circ\text{C}$, and TFSA (0.6 mL) was added in one portion to the

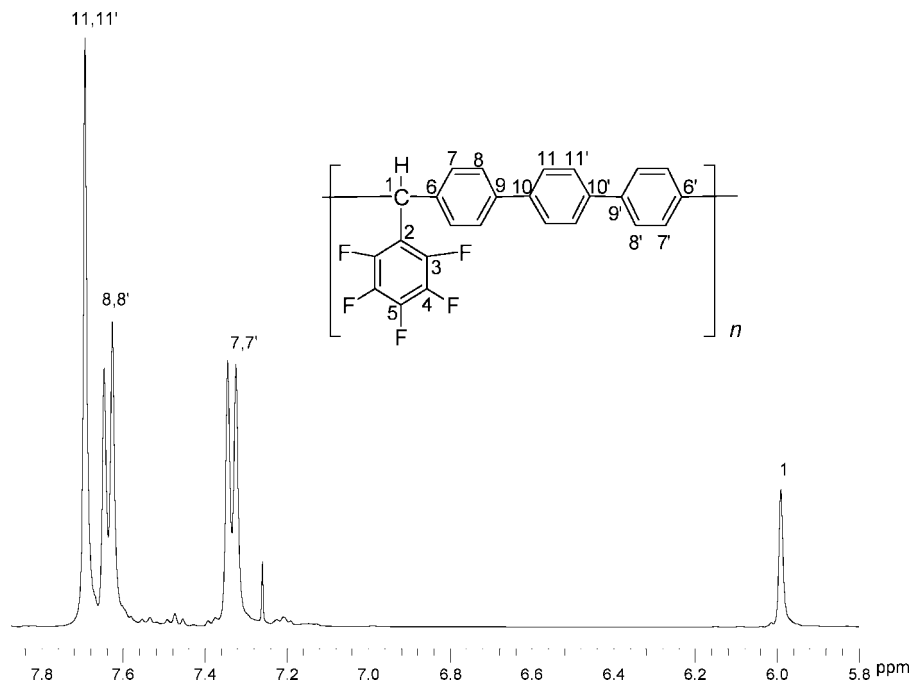


Figure 3. ^1H NMR spectrum of polymer **1c**.

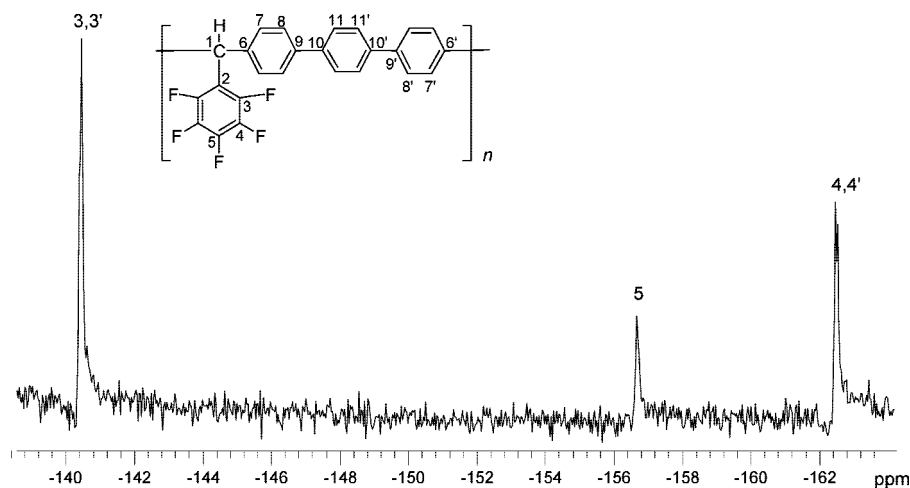


Figure 4. ^{19}F NMR spectrum of polymer **1c**.

solution and the reaction mixture was stirred for 30 min. Thereafter, the temperature was raised to 20 °C over 2 h and reaction was continued at this temperature for 6 h. The resulting dark-red viscous solution was then poured slowly into methanol. The precipitated, white solid was filtered, extracted with refluxing methanol and dried in air overnight. After separation of gel-fraction and reprecipitation, the final product was dried at room temperature for 24 h. The air-dried product was heated at 100 °C overnight under vacuum to give polymer **1b** (0.578 g, 58% yield). The inherent viscosity of the polymer, measured in NMP at 25 °C., was 0.23 dL g⁻¹.

Preparation of 1c. PFBA (0.529 g, 2.7 mmol), *p*-terphenyl (0.621 g, 2.7 mmol), TFSA (0.3 mL) and methylene chloride (3.7 mL) were stirred for 23 h at room temperature. The resulting green solution was then poured slowly into methanol. The precipitated, pale white solid was filtered off and extracted with refluxing methanol for 12 h. The final product was dried at room temperature for 24 h and then oven-dried for 3 h. The resulting pure white fibrous polymer **1c** (1.082 g, 94% yield) had an inherent viscosity (η_{inh}) of 0.43 dL g⁻¹ (NMP).

Preparation of 1d. PFBA (0.529 g, 2.7 mmol), 4,4'-diphenoxybenzophenone (0.988 g, 2.7 mmol), TFSA (2.4 mL) and methylene chloride (1.6 mL) were stirred at room temperature for 35 min.

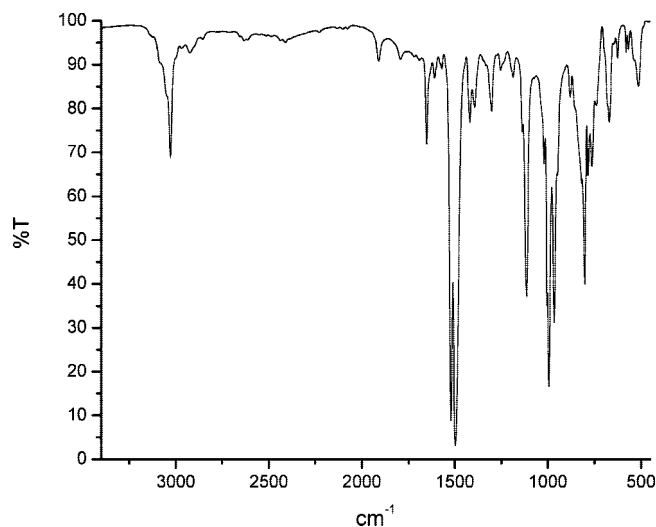


Figure 5. IR spectra of polymer **1c** (film).

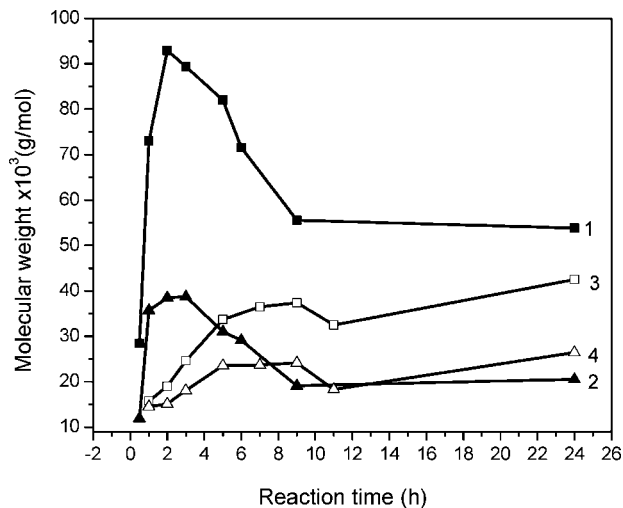


Figure 6. Dependence of the polymer molecular weights on reaction time. (1, 2) Molecular weights (M_w and M_n) of polymer **1c** obtained at a ratio TFSA/PFBA = 2.09 (mol/mol). (3, 4) Molecular weights (M_w and M_n) of the polymer **1c** obtained at a ratio TFSA/PFBA = 1.24 (mol/mol).

The resulting viscous orange solution was then poured into methanol. The precipitated, pale white solid was filtered off and extracted with refluxing methanol for 12 h. The final product was dried at room temperature for 24 h and then in an oven. The resulting pure white polymer **1d** (1.485 g, 98% yield) had an inherent viscosity (η_{inh}) of 0.62 dL g⁻¹ (NMP).

Preparation of 1e. To a 10 mL flask were added PFBA (0.529 g, 2.7 mmol), 1,3-bis(4-phenoxybenzoyl)benzene (1.26 g, 2.7 mmol), TFSA (3 mL), and methylene chloride (1 mL); the mixture was stirred for 3 h. The resulting orange solution was then poured into methanol. The precipitated, pale white solid was filtered off and extracted with refluxing methanol. The final product was dried at room temperature for 24 h and then in an oven. The resulting pure white polymer **1e** (1.711 g, 96% yield) had an inherent viscosity (η_{inh}) of 0.16 dL g⁻¹ (NMP).

Preparation of 1f. PFBA (0.529 g, 2.7 mmol), 1,4-bis(4-phenoxybenzoyl)benzene (1.247 g, 2.7 mmol), TFSA (0.6 mL), TFA (2.9 mL), and methylene chloride (1.1 mL) were stirred for 1.5 h. The resulting orange mixture was then poured into methanol. The precipitated, white solid was filtered off and extracted with refluxing methanol. The final product was dried at room temperature and then in an oven. The resulting pure white polymer **1f** (1.708 g, 96% yield) had an inherent viscosity (η_{inh}) of 0.31 dL g⁻¹ (NMP).

Preparation of 1c-2. Polymer preparation was carried out in a three-necked flask of 25 mL equipped with a Dean–Stark trap. In a typical synthesis, a mixture of polymer **1c** (0.200 g, 0.49 mmol), phenol (0.046 g, 0.49 mmol), potassium carbonate (0.085 g, 0.612 mmol), *N,N'*-dimethylacetamide (4 mL), and toluene (2 mL) was stirred at 120 °C for 2 h 30 min. The resulting yellow solution was precipitated in methanol. The white fibrous product was filtered off, washed with methanol and dried to give an overall yield of 0.216 g (90%). The polymer had an inherent viscosity (η_{inh}) of 0.32 dL g⁻¹ (NMP).

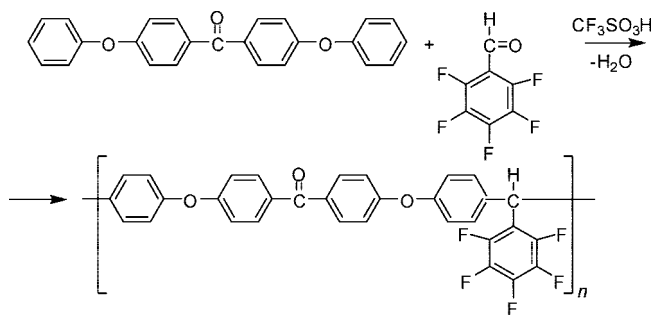
Preparation of 1c-3. Polymer preparation was carried out in a three-necked flask of 25 mL equipped with a Dean–Stark trap. In a typical synthesis, a mixture of polymer **1c** (0.3 g, 0.733 mmol), sodium 4-hydroxybenzenesulfonate dihydrate (0.0425 g, 0.183 mmol), potassium carbonate (0.032 g, 0.229 mmol), *N,N'*-dimethylacetamide (6 mL) and toluene (3 mL) was stirred at 120 °C for 3 h. The resulting yellow solution was precipitated in water. The polymer formed was filtered off, washed with water and dried to give an overall yield of 0.302 g (91%). The polymer had an inherent viscosity (η_{inh}) of 0.48 dL g⁻¹ (NMP).

3. Results and Discussion

3.1. Polymer Synthesis. The acid-catalyzed reaction of benzaldehyde with benzene has been known since 1886.¹⁶ Under highly acidic conditions (for example, 2 equiv of AlCl₃, at 60 °C) benzaldehyde reacts with benzene to give a complex mixture of triphenylmethane, diphenylmethane, triphenylmethanol and anthracene with generally low yields.¹⁷ Recent studies of the reaction have revealed that under superacid conditions (in TFSA) benzaldehyde reacts with benzene at room temperature. The reaction was completed in 30 h to give a 90% yield.¹⁸ A reaction temperature of 50 °C gave a mixture of diphenylmethane and triphenylmethanol from decomposition of the initially formed triphenylmethane.¹⁹

Benzaldehydes bearing electron-withdrawing groups were shown to react smoothly with benzene in the presence of a superacid to give substituted triphenylmethanes in high yields.²⁰

Our preliminary results have shown that the stirring of an equimolar mixture of PFBA with 4,4'-diphenoxybenzophenone in a TFSA medium at room temperature affords a soluble, linear, polymer:¹⁴



In the present study, we utilized this finding to access a variety of novel polymers derived from PFBA and various bi- and polynuclei aromatic hydrocarbons, such as biphenyl, diphenyl ether, *p*-terphenyl, 4,4'-diphenoxybenzophenone and bis(4'-phenoxybenzoyl)benzenes. This monomer selection allows for the estimation of the scope of the reaction and preparation of new polymers.

Generally, biphenyl is considered to be a monomer of low reactivity for Friedel–Crafts polymerizations. However, recently we have found that in superacid-catalyzed polyhydroxyalkylation biphenyl reacts with such compounds as acenaphthequinone to give high-molecular-weight products.¹¹

Condensation of biphenyl with PFBA performed in a mixture of methylene chloride with TFSA proceeds as a precipitation polycondensation, i.e., the polymer formed precipitates from the initially homogeneous solution. It is well-known that, depending on the physical state of the precipitate (i.e., if it is a swelling gel or a compact mass), a polymer-forming reaction may or may not produce a precipitate).

The precipitates formed during the course of polycondensation that involve PFBA and biphenyl appears as a colored elastic particles. After completion of the reactions, the precipitates formed are isolated from the reaction medium, shredded, washed thoroughly with methanol, and air-dried overnight. The polymer thus obtained was partially soluble in chloroform. After filtration through cotton filter, the sol-fraction was poured into methanol. Yield of the dried polymer was 79%.

Surprisingly, the ¹H and ¹³C NMR spectra of the polymer (Figure 1) shows mostly para-substituted phenylene fragments in the main chain. (There are, however, side structures giving rise to multiplets at 7.44, 7.16 and 7.08 ppm, and broadening of the singlet at 5.92 ppm.)

Even more surprisingly, the M_w and M_n of the polymer were found to be 95150 and 26490 g/mol, respectively. However,

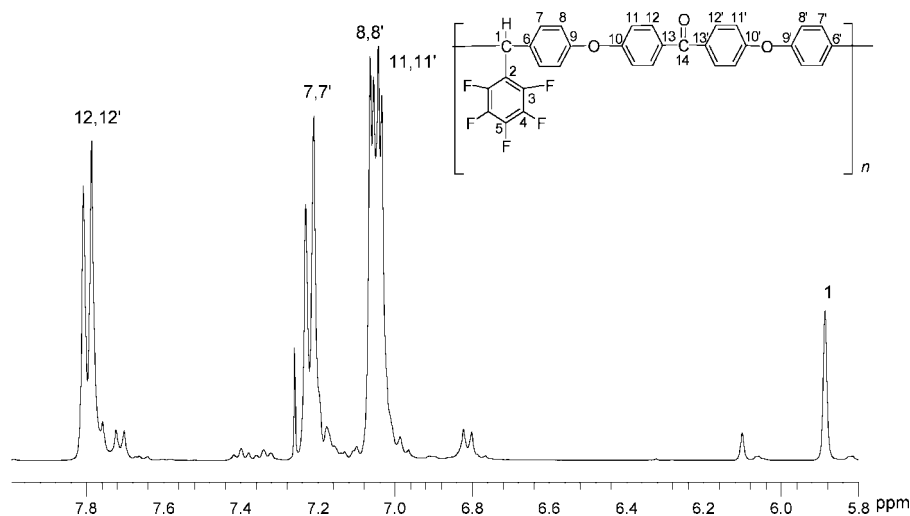


Figure 7. ^1H NMR spectrum of polymer **1d**.

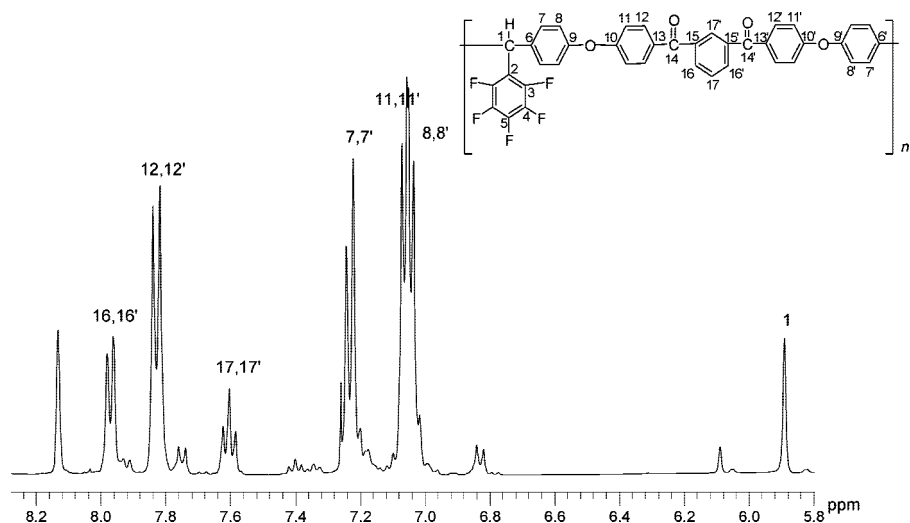


Figure 8. ^1H NMR spectrum of polymer **1e**.

broad polydispersity of 3.592 reveals nonhomogeneity of the reaction products.

Although reproducibility of the preparation of polymer **1a** was not good, one may expect that optimization of the reaction conditions would allow for more selective polymer-forming reaction.

Diphenyl ether is known to be a highly reactive nucleophile in the reaction of electrophilic aromatic substitution to give diacyl derivatives. It is very likely that, because of high reactivity, condensations of diphenyl ether with PFBA in the presence of TFSA were uncontrolled and gave mostly cross-linked products.

The ^1H NMR spectrum of the soluble fraction of polymer **1b** shows broad multiplets resulting from defect structures.

Molecular weights of the sol-fraction (M_w and M_n) are 65300 and 16700 g/mol.

Condensations of PFBA with *p*-terphenyl were much more successful. Completely soluble, high-molecular-weight polymers were obtained after several hours of reaction. (Figure 2)(Figure 3)

The ^1H NMR spectrum of the polymer (Figure 3) is well resolved and all the signals relating to *p*-terphenylene fragment are evident. The spectra ^{13}C NMR and ^{19}F NMR of the polymer (Figure 4) are also confirm linear structure with para-substituted terphenylene fragments and pentafluorophenyl side groups.

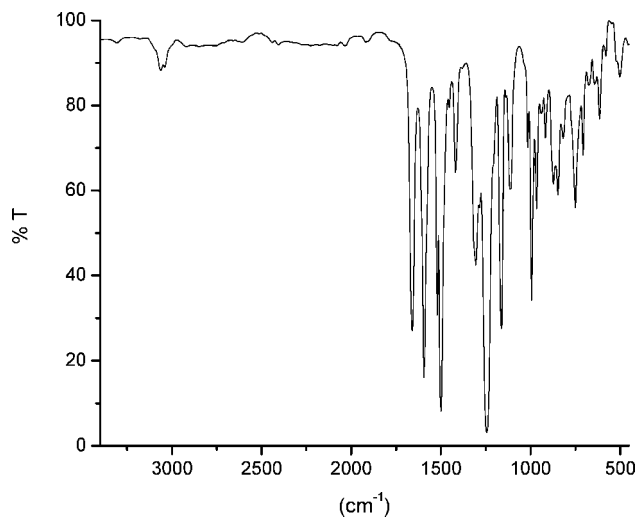


Figure 9. IR spectra of polymer **1c** (film).

The high-resolution IR spectra of polymer **1c** revealed the expected presence of the set of bands typical for aromatic hydrocarbons (Figure 5).

Scheme 1. Formation of Transition States for the Reaction of Benzaldehyde and PFBA with Benzene (Reactions 1 and 2, Respectively) and Corresponding Retro-Electrophilic Substitution Reactions for *ipso* Protonated Models (Reactions 3 and 4)

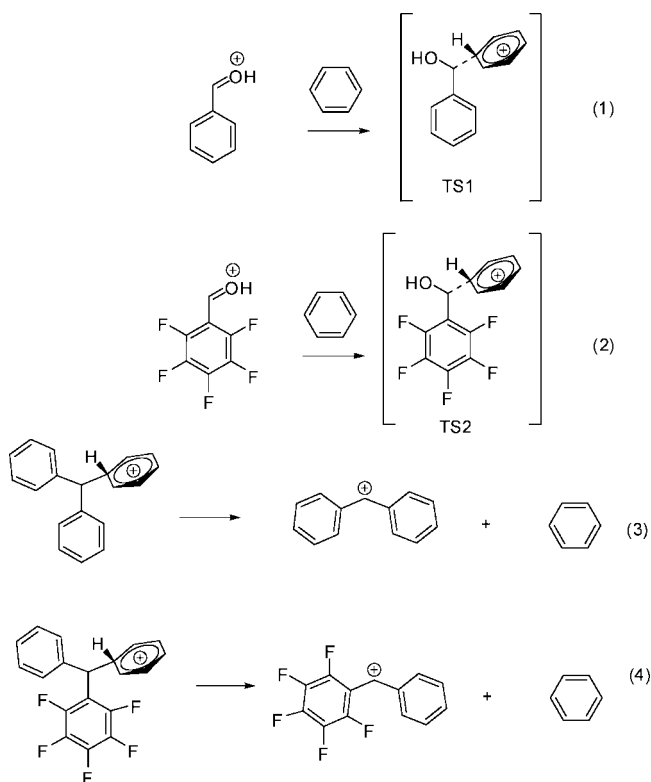


Table 1. Solubility of the Polymers^a

solvent ^b	polymer 1a–1f					
	a	b	c	d	e	f
methylene chloride	+	+	+	+	+	+
dichloroethane	+	+	+	+	+	+
chloroform	+	+	+	+	+	+
H ₂ SO ₄	–	–	–	+	+	+
DMFA	+	+	+↓	+	+	+
NMP	+	+	+	+	+	+
DMSO	–	+↓	±	±	±	±
DMAA	+	+	+	+	+	+
THF	+	+	+	+	+	+
dioxane	+	+	+	+	+	+

^a Key: (+) soluble at room temperature; (±) swells; (+↓) soluble on heating and precipitate on cooling; (–) insoluble. ^b DMFA = *N,N*-dimethylformamide; DMSO = dimethyl sulfoxide; DMAA = *N,N*-dimethylacetamide, THF = tetrahydrofuran.

Bands at 1492 and 1516 cm⁻¹ correspond to conjugated C=C bonds of phenylene fragments and band at 3027 cm⁻¹ correspond to valence vibration of C–H groups.

The polymer-forming reaction was found to be greatly dependent upon the acidity of the reaction medium, as judged from the molecular weights of the polymers obtained. Increase of the amount of TFSA causes rapid molecular-weight growth. However, significant decomposition of the polymer chains can be observed in 3–4 h of the reaction. Thus, dependence of the molecular weights on the amounts of TFSA (Figure 6) clearly indicates the presence of side reactions leading to the decomposition of the main chain.

It is well-known that triphenylmethane in the presence of TFSA may produce various products as a result of disproportionation.²¹ It is very likely that a similar process takes place in the synthesis of polymer 1c (see Mechanistic Aspects, below).

Despite these side reactions it is obvious that synthesis of polymer 1c performed during 3–5 h allows for the preparation of high-molecular-weight linear polymers with polydispersity ca. 2.

Exploratory reactions of PFBA with monomers 1d–1f were carried out in pure TFSA. However, a mixture of methylene chloride with TFSA was found to be a more convenient (and cheaper) reaction medium. Thus, stirring PFBA with 4,4'-diphenoxybenzophenone in mixture of TFSA with methylene chloride (60:40, v/v) gave in 30 min a polymer of very high molecular weight ($M_w = 391400$ g/mol, $M_n = 187300$ g/mol).

Analysis of the ¹H and ¹³C NMR spectra of polymer in CDCl₃ solution confirmed the anticipated structure of polymer 1d. There are, however, small signals: doublets at 7.72 and 7.68 ppm, multiplet at 7.36 and singlet at 6.08 ppm, which possibly relate to ortho-substituted isomer structures (Figure 7).

1,3-Bis(4'-phenoxybenzoyl)benzene (e) and 1,4-bis(4'-phenoxybenzoyl)benzene (f) are known to be less reactive than 4,4'-diphenoxybenzophenone in electrophilic substitution reactions. Therefore, condensations of PFBA with these monomers were performed under more acidic conditions in a mixture of TFSA with methylene chloride (75: 25, v/v). Completely soluble, film-forming polymers 1e and 1f were obtained. Molecular weights M_w and M_n were found to be 75740 and 20430 g/mol and 109300 and 20200 g/mol, respectively. Somewhat surprisingly, polydispersities of the polymers are broad. (Figure 7).


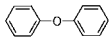
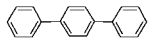
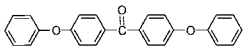
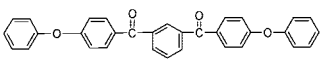
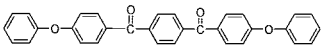
Similar to polymer 1d, the NMR spectra of the polymers 1e and 1f shows the signals corresponding to defect structures (Figure 8). One can estimate that the amount of the defect structures is ca. 5–8%.

In the IR spectrum (Figure 9), the characteristic peaks of the aryl ether ketone fragment were observed at 1657 cm⁻¹ (carbonyl), two peaks at 1590 and 1497 cm⁻¹ (–C=C–); and the peak of ether bond was also observed at 1240 cm⁻¹.

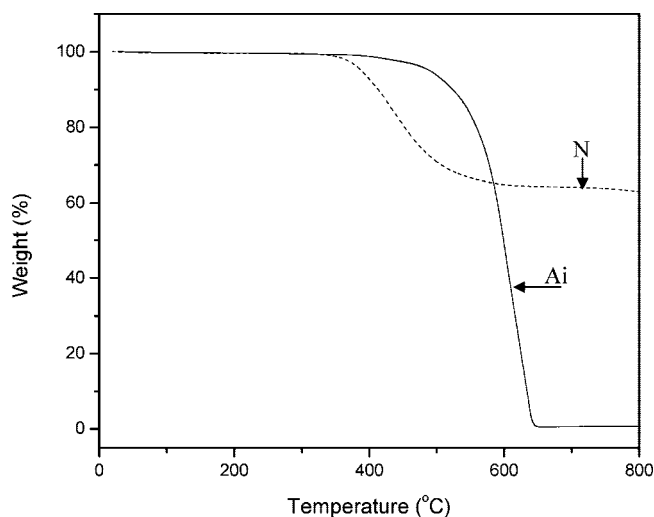
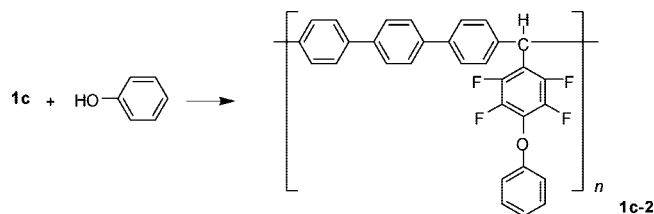
3.2. Mechanistic Aspects. The formation of high-molecular-weight polymers from PFBA is related to the increase of reactivity of the ketone component by the introduction of electron withdrawing groups. It has been shown earlier²² that the introduction of the electron withdrawing substituents reduces the activation energy of σ -complex formation due to lowering of LUMO energy. The calculation of the free Gibbs activation energy of σ -complex formation (transition states TS1 and TS2) for the model reactions between protonated PFBA and benzene versus benzaldehyde and benzene, using a theoretical model²³ that allows a mean error of 1–2 kcal/mol, gave 25.1 and 31.4 kcal/mol, respectively (Scheme 1). The formation of σ -complex is the rate-determining step in the aromatic electrophilic substitution reaction, and therefore the reduction of the free activation energy for the σ -complex formation in case of PFBA compared to benzaldehyde can explain the formation of high-molecular-weight polymer.

On the other hand, it is known that triphenylmethane decomposes in the presence of TFSA with C–C bond cleavage.²¹ This process could be responsible for the destruction of the polymer chain after the polymerization has been completed. We estimated the free Gibbs activation energies of the retro electrophilic substitution reaction for *ipso*-protonated model compounds (Scheme 1) triphenylmethane and (pentafluorophenyl)diphenylmethane. The calculation show that the free Gibbs activation energy for this type of dissociation for triphenylmethane is only 0.8 kcal/mol, whereas for (pentafluorophenyl)diphenylmethane it is 5.5 kcal/mol. These results reveal that PFBA not only shows higher polymerization rates due to lower activation energy of the rate-determining step compared to benzaldehyde, but polymers based on PFBA are more stable to the superacid degradation, which facilitates formation of higher-molecular-weight polymers.

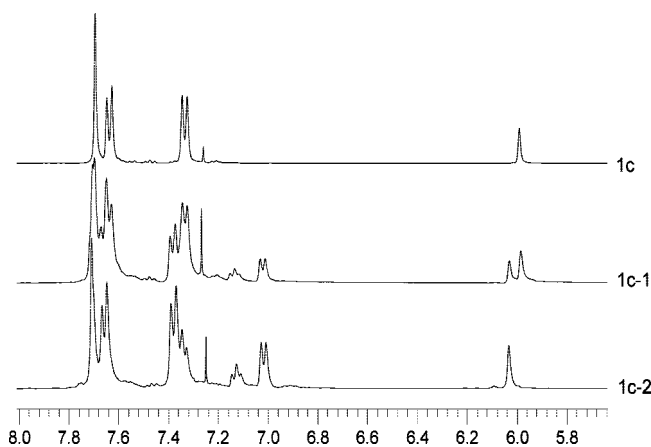
Table 2. Inherent Viscosity, Molecular Weights, Glass Transition Temperature, and Decomposition Temperature in Air and Nitrogen Determined for the Polymers Reported in This Work

Polymer code	H-Ar-H	η^a (dL/g)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	T_g (°C)	T_d^b (°C)	
						Air	Nitrogen
1a		0.10	26490	95150	253	502	459
1b		0.23	18700	56340	166	460	440
1c		0.43	16190	50760	321	477	470
1d		0.62	187300	391400	171	534	450
1e		0.16	20430	75740	161	556	462
1f		0.31	20200	109300	172	537	453

^a Inherent viscosity measured in 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP) at 25 °C. ^b Decomposition temperature in air and nitrogen, TGA onset of mass loss.

**Figure 10.** TGA traces (10 °C/min in N₂ and air) of polymer **1f**.**Scheme 2. Reaction of Polymer 1c with Phenol**

3.3. Polymer Properties. It was stated above that the polymers obtained present the appearance of white fiber-like powders after separation from the reaction media followed by washing and drying. All polymers obtained were completely soluble in selected organic solvents (Table 1). As can be seen from Table 1, the majority of the polymers obtained possess good solubility in chlorinated and aprotic solvents and cyclic ethers. Interestingly, polymers with high aromatic content (**1a** and **1c**) are insoluble in sulfuric acid. Polymers are insoluble in alcohols, aromatic hydrocarbons, or ethers. Transparent,

**Figure 11.** ¹H NMR spectra of polymer **1c** and its phenoxy derivatives. Polymer **1c-1** was obtained from the reaction with 40% mol phenol. Polymer **1c-2** was obtained from the reaction with 100% mol phenol.

strong, flexible films could be cast from the polymer solutions.

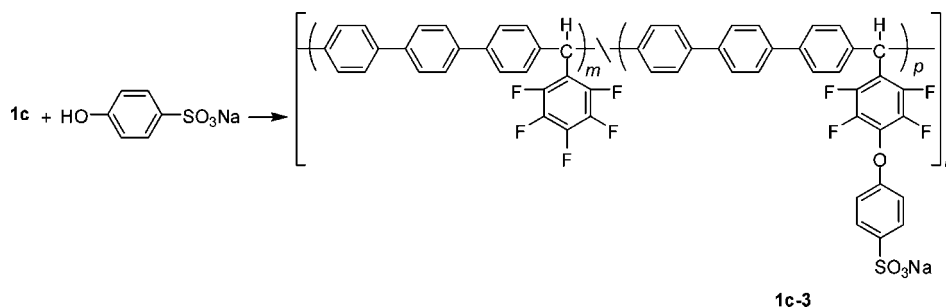
Some properties of the polymers are presented in Table 2. Most of the polymers synthesized possess high values of molecular weight. DSC analysis of the polymers revealed glass transitions ranging from 166 to 321 °C. Interestingly, T_g values for polymers **1d-1f** containing etherketone fragments are generally very similar to those of aromatic polyketones without side groups.

The thermal properties of the polymers were investigated by TGA analysis. The results are given in Table 2 and Figure 10.

All of the polymers synthesized exhibited a similar TGA pattern with no significant weight loss below 400 °C both in air and in nitrogen atmosphere. Decomposition temperatures in air are generally higher than those in nitrogen. Possibly, the reason for this seemingly higher thermostability is oxidation of triphenylmethane moieties.

3.4. Polymer Substitution. Nucleophilic aromatic substitution reactions of aryl fluorides, widely used in polymer chemistry, are known to be nearly quantitative, as evidenced by the synthesis of aromatic polyethers.²⁴ Basically, strong electron-

Scheme 3. Reaction of Polymer 1c with Sodium 4-Hydroxybenzenesulfonate



withdrawing groups such as carbonyl-, trifluoromethyl-, sulfonyl- or nitrogen-containing heterocycles connected to aryl fluoride are necessary to facilitate the reaction. Perfluorinated aromatic hydrocarbons (for example, hexafluorobenzene or decafluoro-1,1'-biphenyl) also react with bisphenols under basic conditions in polar, aprotic solvents.^{25–30}

Therefore, we have tested the polymers obtained in nucleophilic aromatic substitution reactions. The model study was conducted to determine reactivity of polymer **1c** in reaction with phenol. The substitution reaction (DMAA, toluene, 120 °C, 3 h) was found to be quantitative, which demonstrates the high reactivity of the pentafluorophenyl group (Scheme 2)(Figure 11).

It is important that the degree of substitution can be easily controlled by the amount of phenol.

The substitution reaction was monitored by ¹H NMR spectroscopy. The spectra (Figure 11) clearly indicate disappearance of resonances of initial polymer **1c** and appearance of resonances of the modified polymers (**1c-1** and **1c-2**). These spectra also show that the nucleophilic aromatic substitution occurred only at the C⁵ carbon.

Similar to the reaction of polymer **1c**, phenoxy-derivatives were also obtained from the reactions of polymers **1d–1e** with phenol. In general, the properties of modified polymers are similar to initial ones. Phenoxy-substituted polymers possess good solubility and flexible films can be prepared by casting. Polymer substitution does not affect thermal stability of the polymers. However, *T_g* of phenoxy-substituted polymers is decreased. Thus, decrease of *T_g* for polymer **1c** from 321 to 291 °C (50% substitution) and to 264 °C (100% substitution) was observed. For the polymers with etherketones fragments changes in *T_g* with the extent of chemical modifications are less pronounced. For example, for polymer **1e** *T_g* of the initial polymer and its phenoxy-derivatives (50 and 100%) are 161, 156 and 154 °C, respectively.

Having obtained successfully a phenoxy-derivative, we reacted polymer **1c** with sodium 4-hydroxybenzenesulfonate. It seemed plausible that this reaction would lead to a side-chain sulfonated polymer where the hydrophilic sulfonic group is separated from the hydrophobic main chain. It is believed that the existence of hydrophobic chain between the sulfonic acid groups and polymer main chain favors the nanophase separation in sulfonate polymer, which will suppress the effect of water sorption on the hydrophobic polymer main chain and thereby improve hydrolytic stability of the ionomer. This is important for the application of sulfonated polymers as a proton exchange membranes in a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC).

The reaction of polymer **1c** with sodium 4-hydroxybenzenesulfonate proceeded very smoothly to give the expected sulfonated polymer **1c-3**. (Scheme 3).

The degree of sulfonation was controlled by the amount of sodium 4-hydroxybenzenesulfonate used. The polymer recovery was nearly quantitative. No swelling in water was observed in modified polymers with degrees of sulfonation (*p*) up to 70 mol %.

The viscosity values and *T_g* of the resulting sulfonated polymers are increased. Thus, viscosity of polymer **1c** with 25 and 50% substitution were found to be (η_{inh}) = 0.48 and 56 dL g⁻¹ (NMP), respectively. Polymer **1c** with 50% substitution exhibited *T_g* of 368 °C.

Although polymer substitution reactions were carried out only with phenol and sodium 4-hydroxybenzenesulfonate, one can predict that polymers **1a–1f** would also react with other nucleophiles, such as amines (e.g., butylamine, octylamine, diethylamine, piperidine), or substituted phenols and alcohols.

4. Conclusions

A series of novel wholly aromatic high-molecular-weight polymers with pendent pentafluorophenyl groups was readily obtained for the first time by superacid catalyzed condensation of PFBA with nonactivated aromatic hydrocarbons. The reactions were performed at room temperature in the Brønsted superacid CF₃SO₃H and in a mixture of TFSA with methylene chloride. Most of the polymers thus obtained were *para*-connected linear structures, as confirmed by NMR spectroscopy. The weight-average and number-average molar masses of the polymers determined by gel permeation chromatography and multiangle laser light scattering ranged from 50760 to 391400, and from 26490 to 187300 g/mol, respectively.

The polymers obtained were reacted quantitatively with phenol and sodium 4-hydroxybenzenesulfonate to give side-chain-type sulfonated ionomers. The sulfonate content of the copolymers can be readily controlled by adjusting the reaction ratio of polymer to nucleophilic agent. Remarkably, that these highly reactive polymers (**1a–1f**) are obtained in one step using commercially available monomers.

It is to be noted that although the superacid catalyzed reactions were carried out only with several hydrocarbons, it is evident that a large variety of aromatics can react with PFBA to give polymers. PFBA can be also used as a coupling agent for different aromatic blocks. Cheaper, more readily available monomers and the promising properties of polymers that might be obtained from them would stimulate interest in that field.

Acknowledgment. The authors acknowledge the financial support from CONACYT through Grants CONACYT 60942 and 59935, and support from DGAPA (PAPIIT) IN 111908. Thanks are due to V. Gómez-Vidales for ESR data and E. Fregoso-Israel, M. A. Canseco and G. Cedillo for assistance with thermal and spectroscopic analysis. The editorial assistance of Dr. E. S. Wilks is appreciated.

References and Notes

- (1) Cassidy, P. E.; Aminabhavi, T. M.; Farley, J. M. *J. Macromol. Sci. Rev.* **1989**, *C29*, 365–429.
- (2) Cassidy, P. E. *J. Macromol. Sci., Rev.* **1994**, *C34*, 1–24.
- (3) Cassidy, P. E.; Aminabhavi, T. M.; Reddy, V. S.; Fitch, J. W. *Eur. Polym. J.* **1995**, *31*, 353–361.

- (4) Bruma, M.; Fitch, J. W.; Cassidy, P. E. *J. Macromol. Sci. Rev.* **1996**, C36, 119–159.
- (5) Maier, G. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, 3–65.
- (6) Scheirs, J. *Modern Fluoropolymers: High Performance Polymers for Diverse Applications*; Wiley: Chichester, U.K., 1997.
- (7) Souzy, R.; Ameduri, B.; Boutevin, B. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, 29, 75–106.
- (8) Babb, D. A.; Snelgrove, R. V.; Smith, D. W., Jr.; Mudrich, S. F. *ACS Symp. Ser.* **1996**, 624, 431.
- (9) Iacono, S. T.; Budy, S. M.; Jin, J.; Smith, D.W. J., Jr. *J. Polym. Sci Part A: Polym. Chem.* **2007**, 45, 5705–5721.
- (10) Zolotukhin, M. G.; Fomine, S.; Salcedo, R.; Khalilov, L. M. *Chem. Commun.* **2004**, N 8, 1030–1031.
- (11) Zolotukhin, M. G.; Fomina, L.; Salcedo, R.; Sansores, L. E.; Colquhoun, H. M.; Khalilov, L. M. *Macromolecules* **2004**, 37, 5140–5141.
- (12) Peña, E. R.; Zolotukhin, M. G.; Fomine, S. *Macromolecules* **2004**, 37, 6227–6235.
- (13) Peña, E. R.; Zolotukhin, M. G.; Fomine, S. *Polymer* **2005**, 46, 7494–7503.
- (14) Diaz, A. M.; Zolotukhin, M. G.; Fomine, S.; Salcedo, R.; Manero, O.; Cedillo, G.; Velasco, V. M.; Fritsch, D.; Khalizov, A. F. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 183–187.
- (15) Zolotukhin, M. G.; Dosiere, M.; Fougnes, C.; Villers, D.; Gileva, N. G. *Polymer* **1995**, 36, 3575–3583.
- (16) Griepentrog, H. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1886**, 19, 1876–1877.
- (17) Schaarschmidt, A.; Hermann, L.; Szemzo, B. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, 58, 1914–1916.
- (18) Olah, G. A.; Rasul, G.; York, C.; Prakash, G. K. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11211–11214.
- (19) Saito, S.; Ohwada, T.; Shudo, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11081–11084.
- (20) Saito, S.; Ohwada, T.; Shudo, K. *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 8089–8093.
- (21) Kantner, S. S.; Kreevoy, M. *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 865–868.
- (22) Ramos Peña, E.; Zolotukhin, M. G.; Fomine, S. *Macromolecules* **2004**, 37, 6227–6235.
- (23) Lira, A. L.; Zolotukhin, M. G.; Fomina, L.; Fomine, S. *Macromol. Theory Simul.* **2007**, 16, 227.
- (24) Odian, G. *Principles of Polymerization*, 3rd ed.; Wiley-Interscience: New York, 1991; p 155.
- (25) Hedrick, J. *Macromolecules* **1991**, 24, 6361–6364.
- (26) Hedrick, J. *Macromolecules* **1988**, 21, 1883–1885.
- (27) Lee, H. S.; Roy, A.; Lane, O. *Polymer* **2008**, 49, 715–723.
- (28) Ding, J.F.; Qi, Y. H. *Macromolecules* **2008**, 41, 751–757.
- (29) Kim, D. S.; Robertson, G. P.; Guiver, M. D. *J. Membr. Sci.* **2006**, 281, 111–120.
- (30) Ghassemi, H.; McGrath, J. E.; Zawodzinski, T. A. *Polymer* **2006**, 47, 4132–4139.

MA8016162



Synthesis and gas transport properties of new aromatic 3F polymers

M.T. Guzmán-Gutiérrez^a, M.G. Zolotukhin^a, D. Fritsch^b, F.A. Ruiz-Treviño^{c,*}, G. Cedillo^a, E. Fregoso-Israel^a, C. Ortiz-Estrada^c, J. Chavez^a, C. Kudla^d

^a Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, CU, Coyoacán, 04510 México, D.F., Mexico

^b GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH, Max-Planck-Strasse 1, D-21502 Geesthacht, Germany

^c Departamento de Ingenierías y de Ingeniería y Ciencias Químicas, Universidad Iberoamericana, Prol. Paseo de la Reforma No. 880, México, D.F. 01219, Mexico

^d Bergische Universität Wuppertal, Fachbereich C-Mathematik und Naturwissenschaften Fachgebiet Makromolekulare Chemie, Gaußstraße 20, 42119 Wuppertal, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 May 2008

Received in revised form 11 June 2008

Accepted 14 June 2008

Available online 24 June 2008

Keywords:

3F aromatic polymers

Room temperature polycondensation

Polymer membranes

ABSTRACT

New aromatic 3F polymers were obtained from condensations of 2,2,2-trifluoroacetophenone (**1**) with biphenyl (**a**), terphenyl (**b**), a mixture of biphenyl with terphenyl (**ab**), phenyl ether (**c**) and diphenoxybenzophenone (**d**). The reactions were performed at room temperature in the Brønsted superacid trifluoromethanesulfonic acid (TFSA) and in a mixture of TFSA with dichloromethane. The polymers show high glass transition temperatures >170 °C, excellent thermal stability (decomposition temperatures ≥ 475 °C) and good solubility in chlorinated solvents and strong acids. The 3F polymer structures based on biphenyl and terphenyl show attractive permeability coefficients for CO₂ (~200 Barrers) and H₂ (~120 Barrers), whereas the 3F polymers that contain ether linkages have permeability coefficients in the typical range of regular polysulfone and polycarbonate. However, in sharp contrast to polysulfone and polycarbonate families, new 3F polymers possess high chemical stability and they have advantages since their reactions, based on commercially available monomers, can be carried out in one-pot at room temperature and offer a large variety of structures not possible to prepare by other synthetic methods.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Commercial gas separation applying membranes is a dynamic and rapidly growing field [1]. In the last 20 years; the study of gas permeability and permselectivity of polymer membranes has increasingly become a subject of intense, world wide research both in academia and industry [2]. In order to develop new polymers with improved properties it is required to understand the structure/properties relationship of polymer structure and gas permeation. In general, polymers with raised high free volume display higher diffusion and solubility coefficients, and, hence, higher permeability. However, usually increased permeability is accompanied by decreasing selectivity as summarized by Robeson [3]. Surprisingly, at a given permeability many polymers are detected with various selectivities and vice versa. Drawing a straight line alongside the highest selectivities of a given gas pair results in the “upper bound” [Robeson] and marks the state of the art in developing new materials for gas separation. Detecting a method to

synthesize soluble, film-forming ladder type polymers resulted in polymers with markedly improved free volume and gas separation properties crossing the upper bound for some gas pairs [4].

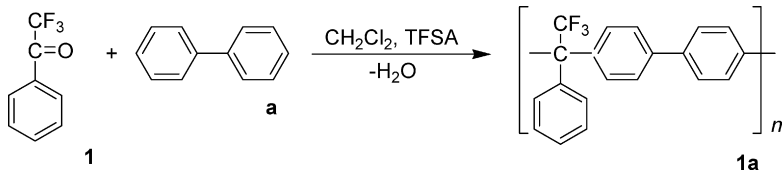
Aromatic fluoropolymers are good candidates for membranes because of their unique combination of thermal stability, chemical resistance, low surface energy, solubility, low refractive index, and high insulating ability. Because of their solubility and generally high glass transition temperature these polymers fulfill already basic demands for applications in gas separation. This is why the development of fluorinated polymers for membrane gas separation applications has been the focus of significant research activities in the past decade [5–9].

Recently, we have developed a simple method to successfully prepare aromatic fluorinated polymers by polycondensation of aromatic activated or non-activated hydrocarbons with carbonyl compounds containing electron-withdrawing substituents adjacent, or relatively close, to a carbocation center formed from the carbonyl group [10–14]. In such an approach, it is important that the electron-withdrawing substituents, as in the case of trifluoromethyl groups, eventually become substituents in the polymer chain to afford for new polymer structures. As an example, the reaction of 2,2,2-trifluoroacetophenone with biphenyl in a mixture

* Corresponding author. Tel.: +52 55 5950 4389; fax: +52 55 5950 4225.

E-mail address: alberto.ruiz@uia.mx (F.A. Ruiz-Treviño).

of dichloromethane with trifluoromethanesulfonic acid (TFSA) at room temperature for 48 h affords a linear, soluble, film-forming high-molecular weight polymer [10,14]:



This straightforward reaction scheme opens up the possibility to synthesize a large variety of polymers with different structures, and hence diverse physical and chemical properties. Thus, the objectives of this work are: (1) to report the synthesis of high-molecular weight aromatic 3F polymers by polycondensations of 2,2,2-trifluoroacetophenone (1) with biphenyl (a), terphenyl (b), a mixture of biphenyl and terphenyl (ab), phenyl ether (c) and diphenoxybenzophenone (d) and (2) to evaluate some important physical properties including the gas transport properties to explore their potential use as gas separation membranes in terms of the combination of selectivity and permeability properties in relation to the state of the art.

2. Experimental

2.1. Materials

2,2,2-Trifluoroacetophenone, biphenyl, terphenyl and biphenyl ether were obtained from Aldrich and purified by the usual methods. TFSA was obtained from Fluorochem Ltd. and was distilled under vacuum prior to use. The aromatic hydrocarbons 4,4'-diphenoxybenzophenone and 1,3- and 1,4-bis(4-phenoxybenzoyl)benzenes were prepared according to published methods [15,16] and purified by recrystallization from a benzene–ethanol (1:3, v/v) mixture and NMP, respectively.

2.2. Polymer synthesis

Polymer preparation was carried out similar to the published methods [10,14]. In a typical synthesis, trifluoroacetophenone (0.457 g, 2.62 mmol) and biphenyl (0.405 g, 2.62 mmol) were dissolved in dichloromethane (1.8 mL) and then trifluoromethanesulfonic acid (2.2 mL) was added and the mixture was stirred at room temperature for 72 h. The resulting green, two-phase, system was then poured slowly into methanol (200 mL). The precipitated, pale white solid was filtered off, extracted with refluxing methanol and acetone, and dried at 100 °C under vacuum. The resulting pure white fibrous polymer **1a** (0.82 g, 97% yield) had an inherent viscosity (η_{inh}) of 0.66 dL g⁻¹ (NMP).

Copolymer **1ab** was obtained by analogous procedure. Trifluoroacetophenone (0.476 g, 2.95 mmol), biphenyl and terphenyl (0.202 g, 1.475 mmol and 0.329 g 1.475 mmol, respectively), and trifluoromethanesulfonic acid (2.5 mL) were stirred at room temperature for 48 h, and thereafter poured into methanol. The resulting pure white fibrous polymer **1ab** had an inherent viscosity (η_{inh}) of 0.71 dL g⁻¹ (NMP).

The polymer **1d** was obtained by the following procedure. Trifluoroacetophenone (0.285 g, 1.6 mmol), diphenoxybenzophenone (0.6 g, 1.6 mmol) and TFSA (2.3 mL) were stirred at room temperature for 24 h. The resulting transparent red viscous solution was poured into methanol, and yellow-white fibrous were filtered off, extracted with refluxing methanol and acetone, and dried at 80 °C in oven. The resulting pure white fibrous polymer **1d**

(0.72 g, 81% yield) had an inherent viscosity (η_{inh}) of 0.44 dL g⁻¹ (NMP).

2.3. Polymer characterization

The ¹H and ¹³C NMR spectra were recorded using a Bruker Avance 400 Spectrometer, operating at 400.13 and 100 MHz for ¹H and ¹³C, respectively. The inherent viscosities of 0.2% polymer solutions in 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) were measured at 25 °C using an Ubbelohde viscometer. Molecular weights were determined by gel permeation chromatography (GPC). The chromatography system was equipped with three waters styragel columns and measurements were made at 40 °C with THF as the solvent at a flow rate of 1.0 mL/min. Molecular weights (GPC) were calculated relative to narrow polystyrene GPC-standards. Tensile measurements were carried out on an Instron Machine Model 1122 at room temperature with 50 mm × 20 mm film samples. Thermogravimetric analyses (TGA) were carried out in air and under nitrogen at a heating rate of 10 °C/min on a TGA 2950 Thermogravimetric Analyzer, TA Instruments. The glass transition temperature was evaluated by differential scanning calorimetry (DSC) measured at 20 °C/min on DSC 2910, TA Instruments. The polymer densities were determined using dry polymer films in a density gradient column containing aqueous chloride solutions at 30 °C. The density data were used to calculate the fractional free volume (FFV) applying the following relation:

$$FFV = \frac{V - 1.3V_w}{V} \quad (1)$$

where V is the polymer-specific volume, at 30 °C, and V_w is the specific Van der Waals volume of the polymer repeating unit calculated using the group contribution method suggested by Bondi [17]. Finally, wide angle X-ray diffraction (WAXD) experiments were conducted using a Seifert XRD 3000 e/e diffractometer with nickel-filtered Cu K α radiation working at 40 kV and 35 mA and a scan speed of 0.003 °/s was used to record X-ray diffractograms in the interval from 6° to 70° 2θ . d -spacing was calculated with Bragg's equation ($n\lambda = 2d \sin \theta$) taking the angles at the center of the peak maxima in the diffraction patterns of their amorphous films.

2.4. Membrane preparation

Polymer dense films, with 30–80 μ m thickness, were prepared from NMP or THF solutions. Residual solvent was removed by solvent exchange with methanol and drying to constant weight in a vacuum oven at 110 °C.

2.5. Gas permeability measurements

Steady-state gas permeation measurements were carried out by using a vacuum apparatus and recording the pressure increase with time. The feed pressure was about atmospheric and the permeate pressure was recorded at least for six time lags. Permeability coefficients for each gas, $P(i)$, were calculated from the slope in the steady-state region.

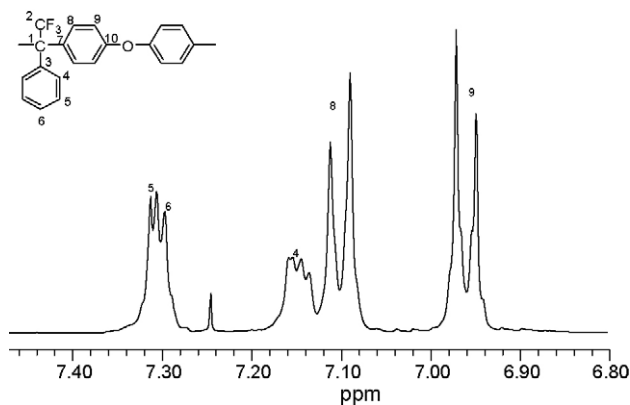


Fig. 1. ^1H NMR spectrum of polymer **1c** (solution in CDCl_3).

The diffusion coefficients, $D(i)$, were estimated from the diffusion time lags, $\theta(i)$, and the membrane thickness, l , using Eq. (2):

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

whereas the solubility coefficients, $S(i)$, were calculated from the gas permeability and diffusion coefficients according to Eq. (3):

$$P(i) = D(i)S(i) \quad (3)$$

The ideal separation factors reported were determined from the ratio of the pure gas permeability coefficients. Ultrahigh purity gases He, H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 and CH_4 were measured in that order.

3. Results and discussion

3.1. Polymer syntheses and characterization

Exploratory reactions were carried out treating polynuclear aromatics with equimolar quantities of trifluoroacetophenone in pure TFSA solution or in a mixture of dichloromethane with TFSA at room temperature similar to a published method [10,14]. The resulting polymers, which appeared as white fibers, were completely soluble in organic solvents and form transparent and flexible films when cast from solutions. In fact, their mechanical properties were typical for non-oriented aromatic polymers without strong intermolecular interactions since the tensile strengths for polymers **1a–1c** (Table 1) were 68, 71, 43 and 6 MPa with corresponding elongations at break of 33, 54, 7.1 and 0.31% (Young's modulus were 1238, 930, 1746 and 2100 MPa). However, in some cases (particularly for polymer **1a**) the films were not strong enough. By simply increasing the reaction time the polymerization proceeds further and polymers with higher molecular weights were obtained, capable to form strong and flexible films required for membranes.

Table 1 reports the acronym, chemical structure and some important physical properties such as inherent viscosity, GPC average-molecular weights (number- and weight-average), glass transition temperature, decomposition temperature, density, fractional free volume (FFV) and d-spacing. Since it is often very difficult to achieve high regiospecificity in electrophilic aromatic polycondensation reactions, each polymer was subjected to structural studies by NMR spectroscopy taking advantage of the good solubility of the 3F polymers in CDCl_3 . As an example, the ^1H NMR spectrum of polymer **1c** is presented in Fig. 1. Sharp doublets at 7.10 and 6.96 ppm corresponding to protons 8 and 9 point to the strictly *para*-substitution in the phenylene segments of the main chain. Resonances of protons 4–6 are somewhat broadened and do not allow for their correct assignment. However, the ^{13}C NMR

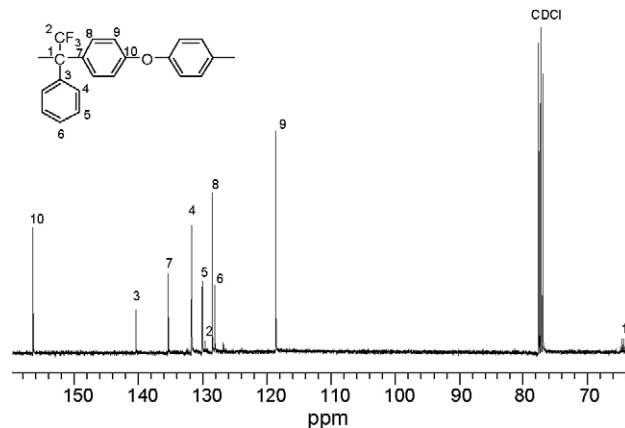


Fig. 2. ^{13}C NMR spectrum of polymer **1c** (solution in CDCl_3).

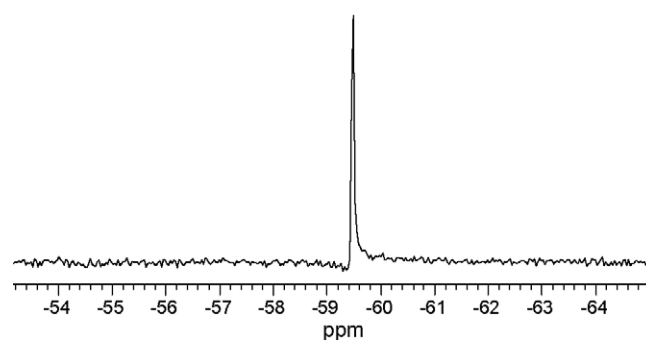


Fig. 3. ^{19}F NMR spectrum of polymer **1c** (solution in CDCl_3).

spectrum of polymer **1c** (Fig. 2) is very well resolved and shows all anticipated resonances, including small signals arising from C–F splitting of carbon 2.

The ^{19}F NMR spectrum of polymer **1c** (Fig. 3) demonstrates one singlet unambiguously confirming the chemical composition of polymer. Similarly, NMR studies of polymers **1a**, **1b**, **1d** and **1e** revealed high regiospecificity of polymer-forming reactions leading to linear polymers with *para*-substitution in the main chain. It should be noted that for all the polymers signals of protons of side phenyl groups are broadened (for example, for polymers **1b**, Fig. 4) while all signals in spectra ^{13}C and ^{19}F NMR are resolved well.

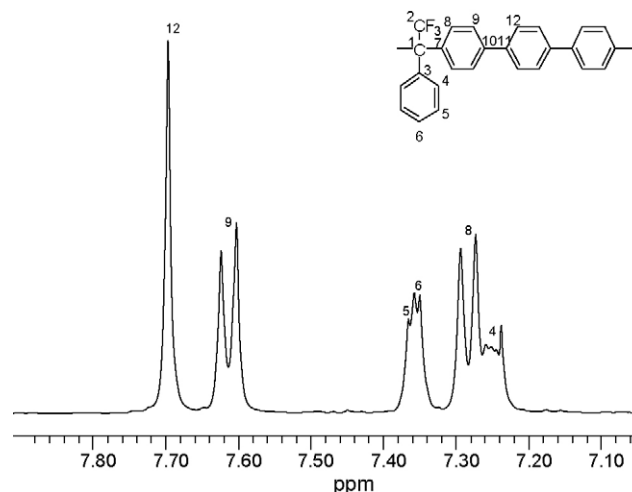
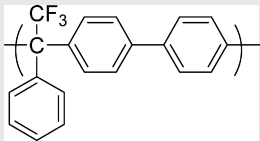
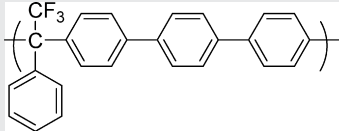
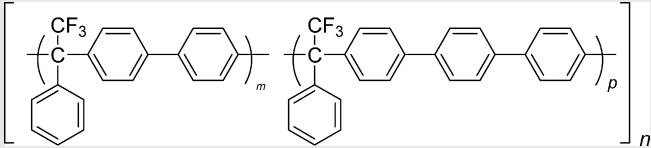
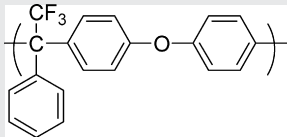
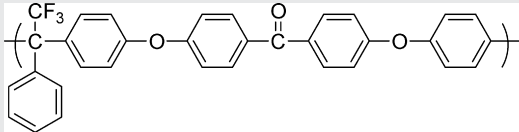


Fig. 4. ^1H NMR spectrum of polymer **1b** (solution in CDCl_3).

Table 1
Inherent viscosity, glass transition temperature, decomposition temperature in nitrogen, density, fractional free volume, d-space and molecular weight polymer determined for the trifluoromethyl polymers reported in this work

Acronym	Chemical structure	η^a (dL g ⁻¹)	M_n (g mol ⁻¹)	M_w (g/mol ⁻¹)	T_g (°C)	T_d^b (°C)	ρ^c (g cm ⁻³)	FFV ^d	d-space (Å)
1a		0.66	35,290	57,740	327	500	1.228	0.191	5.2
1b		1.32	108,100	191,400	>400	480	1.198	0.192	4.3
1a,b		0.71	40,440	65,410	364	476	1.217	0.191	5.3
1c		0.70	46,360	89,970	206	479	1.269	0.178	4.9
1d		0.44	21,470	32,910	171	490	1.282	0.142	5.0

^a Inherent viscosity measured in 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP) at 25 °C.

^b Decomposition temperature in nitrogen when 10 wt.% of mass loss.

^c Density at 30 °C determined in a density gradient column.

^d Fractional free volume, $FFV = [V(30^\circ\text{C}) - V(0)]/V(30^\circ\text{C})$, where $V(0) = 1.3 \Sigma V_w$ is the occupied volume and ΣV_w is the Van der Waals volume of the repeating unit calculated from Bondi's group contribution methods.

Table 2
Gas permeability coefficients and ideal selectivity separation factor, measured at 30 °C for the 3F polymers reported here

Polymer	$P(\text{H}_2)^a$	$P(\text{He})^a$	$P(\text{O}_2)^a$	$P(\text{N}_2)^a$	$P(\text{CO}_2)^a$	$P(\text{CH}_4)^a$	$\alpha(\text{H}_2/\text{CH}_4)^b$	$\alpha(\text{He}/\text{CH}_4)^b$	$\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)^b$	$\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)^b$
1a	114	84	25	6.6	166	10	12	9	4	17
1b	126	82	32	9	220	13	10	6	4	17
1a,b	125	86	30	8	207	12	10	7	4	17
1c	28	29	3.5	0.69	17	0.65	43	45	5	27
1d	11	12	0.91	0.15	4.2	–	–	–	6	–

^a Permeability coefficients in Barrer (1 Barrer = 10^{-10} cm³ (STP) cm cm⁻² s⁻¹ cm⁻¹ Hg).

^b Ideal selectivity calculated from the ratio of pure gas permeabilities.

As mentioned, all polymers can form transparent and flexible films due to their high average-molecular weight and high inherent viscosity as can be seen in Table 1. The GPC average-molecular weights, in number and weight, are really high ($21,000 < M_n < 108,000$ g/mol; $32,000 < M_w < 190,000$ g/mol), with corresponding inherent viscosities of 0.44–1.32 dL g⁻¹. In terms of thermal properties, they also present high glass transition temperatures, lower for the ether bonded polymers **1d** (two ether, one carbonyl bonds; $T_g = 171$ °C) and **1c** (one ether bond; $T_g = 206$ °C) and much higher for **1a** (biphenyl; $T_g = 327$ °C) and **1b** (terphenyl; $T_g \geq 400$ °C). The 10 wt.% decomposition temperatures in nitrogen are above 475–500 °C. Their high T_g and T_D make them good candidates for applications as membrane materials in the chemical and petrochemical industries.

The fractional free volume, based on Bondi's group contribution method [17] falls in the typical range of the well-known families of polymers such as polysulfones, PSF [18–20] where FFV goes from 0.156 for PSF to 0.196 for tetramethyl hexafluoro PSF, TMHFPSF, polycarbonate, PC [6,19,21] where FFV goes from 0.164 for PC to 0.216 for TMHFPC, and some polyarylates based on Bisphenol A and isophthalic/terephthalic acid [23] where FFV goes from 0.145 for Bisphenol A, BPA I/T to 0.264 for TMHFBPA I/T. Except for polymer **1b** that reports a small d-spacing (4.3 Å), the same is true for the most probable inter-segmental spacing (d-spacing) that goes from 4.9 to 5.2 Å, indicating that their gas permeation properties should be in the same order of magnitude as those reported for the mentioned families. The reason why the d-spacing of polymer **1b** is smaller than polymers **1a** and **1ab** (all of them with practically the same FFV) is unknown. However, it should be remembered that d-spacing, a typically broad X-ray diffraction pattern presented

by amorphous polymers, is an approximate measure of molecular packing that it is not entirely consistent with FFV, a more reliable measure of packing efficiency [20].

The gas permeability coefficients for gases such as He, H₂, O₂, N₂, CH₄ and CO₂, as well as the corresponding selectivity for the gas pairs O₂/N₂, He/N₂, H₂/N₂, CO₂/N₂, CO₂/CH₄ and CH₄/N₂ of the polymer membranes synthesized here are summarized in Table 2. It can be noticed that the gas permeability coefficients measured for the substituted trifluoromethyl polymers exhibit permeability coefficients, for all gases measured, practically in the same order of magnitude as those reported for other families such as polysulfones [18–20], polycarbonates [6,19,21] and some polyarylates [23]. The 3F polymers **1a**, **1b** and **1ab** that possess the highest FFV in this series report the highest permeability coefficients (as in the case of TMHFPSF, TMHFPC and TMHFBPA I/T) and are one order of magnitude higher than polymers **1c** and **1d** (as in the case of regular PSF, PC and BPA I/T). The same is true for the corresponding selectivity for the pair of gases shown in Table 2. Important advantages of these “rarely” studied polymer membranes are: (1) they can be synthesized with really high average-molecular weights (M_n and M_w) in a single batch reactor operating at ambient temperature (no high temperatures schemes) and (2) they can form flexible films that can withstand high temperature environments.

For every gas, the values in the permeability coefficients for this series of trifluoromethyl polymers stand in the following order at which the polymers without any flexible ether bonds displays about 10 times higher gas permeabilities:

$$P(i) : \mathbf{1b} > \mathbf{1ab} > \mathbf{1a} \gg \mathbf{1c} > \mathbf{1d}$$

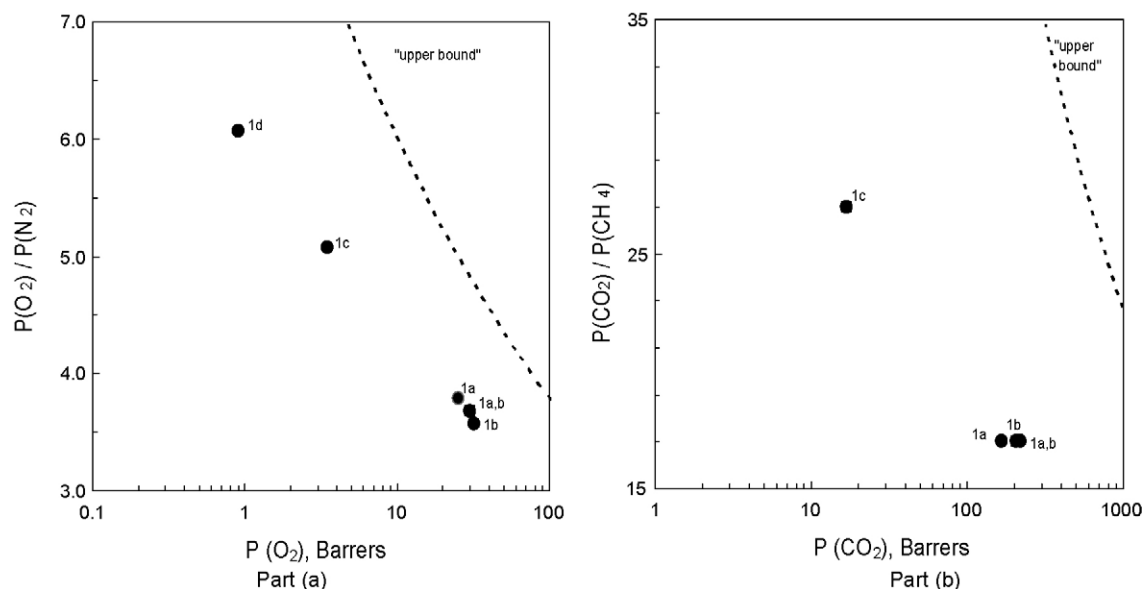


Fig. 5. Selectivity and gas permeability combination of properties shown by the fluorinated polymers studied in this work. (a) O₂/N₂ and (b) CO₂/CH₄.

Table 3
Gas diffusivity and solubility coefficients and their contribution to the selectivity separation factors measured at 30 °C

Polymer	$D(\text{H}_2)^a$	$D(\text{He})^a$	$D(\text{O}_2)^a$	$D(\text{N}_2)^a$	$D(\text{CO}_2)^a$	$D(\text{CH}_4)^a$	$D(\text{H}_2/\text{CH}_4)$	$D(\text{He}/\text{CH}_4)$	$D(\text{O}_2/\text{N}_2)$	$D(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$
1a	294	576	16	5.3	8	1.7	173	339	3.0	5
1b	431	1043	18	6.5	11	2.0	215	521	2.8	5
1a,b	462	1129	19	6.8	11	2.1	220	537	2.8	5
1c	202	660	5	1.3	2	0.3	673	2200	3.5	6
1d	104	370	2	0.5	0.6	–	–	–	3.9	–
Polymer	$S(\text{H}_2)^b$	$S(\text{He})^b$	$S(\text{O}_2)^b$	$S(\text{N}_2)^b$	$S(\text{CO}_2)^b$	$S(\text{CH}_4)^b$	$S(\text{H}_2/\text{CH}_4)$	$S(\text{He}/\text{CH}_4)$	$S(\text{O}_2/\text{N}_2)$	$S(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$
1a	3.9	1.5	16	12	214	57	0.07	0.03	1.3	3.8
1b	2.9	0.8	17	14	208	65	0.05	0.01	1.3	3.2
1a,b	2.7	0.7	15	12	194	56	0.05	0.01	1.3	3.5
1c	1.4	0.4	7	5	98	23	0.06	0.02	1.4	4.2
1d	1.1	0.3	4	3	73	–	–	–	1.6	–

^a D : diffusivity ($10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$).

^b S : solubility $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3 \text{ atm}^{-1}$.

An important observation is related to the way they pack and its effect in the order of the permeability coefficients of gases. In effect, polymers **1a**, **1b** and its copolymer, **1a,b**, show the typical order detected for polymers with higher free volume:

$$P(\text{CO}_2) > P(\text{H}_2) > P(\text{He}) > P(\text{O}_2) > P(\text{CH}_4) > P(\text{N}_2)$$

This order, which is not in agreement with the order shown by their kinetics diameters, could be explained by changes in their solubility factors. On the other hand, polymers based on ether linkages, such as **1c** and **1d**; show the trend typical for, e.g., polysulfones and polyarylates [22,23]:

$$P(\text{H}_2) \cong P(\text{He}) > P(\text{CO}_2) > P(\text{O}_2) > P(\text{N}_2) \cong P(\text{CH}_4)$$

This order correlates very well with their corresponding kinetics diameters, and the behavior of most polymers. Table 3 summarizes the diffusivity and solubility coefficients. Again the polymers without ether bonds **1a**, **1a,b** and **1b** exhibit higher diffusivities (about four times higher for O_2 , N_2) and solubilities (two to three times higher for O_2 , N_2) compared to the polymer with ether bonds **1c** and **1d**. This supports the view that FFV increases with introduction of the stiff biphenyl and more pronounced the terphenyl unit.

Fig. 5 shows the O_2/N_2 selectivity versus O_2 permeability (a), and the CO_2/CH_4 vs. CO_2 permeability (b), measured for the polymers analyzed here. The experimental “upper bound” limit observed by Robeson [3] is also included for comparison purposes. Their combination of selectivity and permeability properties still falls below the “upper bound limit” observed by Robeson. Even though the state of the art in polymer membranes indicates that promising materials are those with permeability and selectivity combinations that fall close or above the experimental “upper bound limit” pointed out by Robeson, the polymer membranes studied in this work are quite interesting since they can be used as starting polymer structures to systematically study their chemical structure/property relationship, i.e. incorporating more bulky and more rigid groups, in order to improve their gas transport properties.

4. Conclusions

New fluorinated polymers, possessing high average molecular weight, high thermal stability, good film-forming properties and very competitive selectivity and permeability combination of gas transport properties have been synthesized by room temperature reaction of 2,2,2-trifluoroacetophenone with aromatic non-activated compounds in the medium of TFSA or in mixtures of TFSA with methylene chloride. In terms of gas transport properties, membranes produced with 3F polymers containing in their repeat-

ing unit biphenyl or terphenyl moieties show high permeability coefficients for CO_2 and H_2 , whereas the 3F polymers containing ether linkages show permeability and selectivity combinations in the same order of magnitude as those combinations presented by regular polysulfone and polycarbonate.

Acknowledgments

Authors acknowledge the financial support from CONACYT through grants **CONACYT 42477** and **60942**, and support from DGAPA (PAPIIT) IN 111908. Thanks are due to M.A. Canseco the assistance with thermal and spectral analysis, S. López Morales for GPC measurements.

References

- [1] R.W. Baker, Membrane technology in the chemical industry: future directions, in: Membrane Technology in the Chemical Industry, Wiley, 2006.
- [2] S.A. Stern, Polymers for gas separation. The next decade, J. Membr. Sci. 94 (1994) 1.
- [3] L.M. Robeson, Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes, J. Membr. Sci. 62 (1991) 165.
- [4] M. Budd, N.B. McKeown, D. Fritsch, Free volume and intrinsic microporosity in polymers of intrinsic microporosity, J. Mater. Chem. 15 (2005) 1977.
- [5] M.W. Hellums, W.J. Koros, G.R. Husk, D.R. Paul, Gas transport in halogen-containing aromatic polycarbonates, J. Polym. Sci. 43 (1991) 1977.
- [6] M.W. Hellums, W.J. Koros, G.R. Husk, D.R. Paul, Fluorinated polycarbonates for gas separation applications, J. Membr. Sci. 46 (1989) 93.
- [7] D.R. Paul, M.R. Pixton, Polymeric Gas Separation Membranes, CRC Press, Boca Raton, 1994, p. 83.
- [8] M.R. Coleman, W.J. Koros, Isomeric polyimides based on fluorinated dianhydrides and diamines for gas separation applications, J. Membr. Sci. 50 (1990) 285.
- [9] K. Ghosal, B.D. Freeman, Gas separation using polymer membranes: an overview, Polym. Adv. Technol. 5 (1994) 673.
- [10] M.G. Zolotukhin, S. Fomine, R. Salcedo, L. Khalilov, Remarkable enhancement of reactivity of carbonyl compounds for polymerizations with non-activated aromatic hydrocarbons, Chem. Commun. 8 (2004) 1030.
- [11] M.G. Zolotukhin, S. Fomine, L.M. Lazo, M.C. Gutiérrez, M.T. Guzmán-Gutiérrez, F.A. Ruiz-Treviño, D. Fritsch, D. Cuellas-Cuellas, J.M. Fernández-G, A novel approach to the synthesis of high performance and functional polymers, High Perform. Polym. 19 (2007) 638.
- [12] E.R. Peña, M.G. Zolotukhin, S. Fomine, Reaction pathways of superelectrophilic polycondensation of 2,2,2-trifluoroacetophenone and Biphenyl. A computational study, Polymer 46 (2005) 7494.
- [13] A.L. Lira, M.G. Zolotukhin, L. Fomina, S. Fomine, Triflic-acid-mediated polycondensation of carbonyl compounds with aromatic hydrocarbons—a theoretical study, Macromol. Theory Simul. 16 (2007) 227.
- [14] A.M. Diaz, M.G. Zolotukhin, S. Fomine, R. Salcedo, O. Manero, G. Cedillo, V.M. Velasco, D. Fritsch, A.F. Khalizov, A novel, one-pot synthesis and novel 3F, 5F, and 8F aromatic polymers, Macromol. Rapid. Commun. 28 (2007) 183.
- [15] M.G. Zolotukhin, M. Dosiere, C. Fougny, D. Villers, N.G. Gileva, Aromatic polymers obtained by precipitation polycondensation. I. Synthesis of naphthalene-containing polyketones, Polymer 36 (1995) 3575.
- [16] M.G. Zolotukhin, D.R. Rueda, F.J. Balta Calleja, M.E. Cagliaio, M. Bruix, E.A. Sedova, N.G. Gileva, Aromatic polymers obtained by precipitation polycondensation.

5. ^1H and ^{13}C NMR study of poly(ether ketone ketone)s, *Polymer* 38 (1997) 3441.
- [17] D.W. van Krevelen, *Properties of Polymers*, Elsevier, 1990.
- [18] M.R. Pixton, Gas transport properties of aromatic polyesters and polysulfone materials, Ph.D. Dissertation, The University of Texas at Austin, 1995.
- [19] J.S. McHattie, Effect of structural modifications on the gas transport properties of polysulfones and polycarbonates, Ph.D. Dissertation, The University of Texas at Austin, 1990.
- [20] J.S. McHattie, W.J. Koros, D.R. Paul, Gas transport properties of polysulfones. 3. Comparison of tetramethyl-substituted bisphenols, *Polymer* 33 (1992) 1701.
- [21] J.S. McHattie, W.J. Koros, D.R. Paul, Effect of isopropylidene replacement on gas transport properties of polycarbonates, *J. Polym. Sci.* 29 (1991) 731.
- [22] Y. Dai, M.D. Giver, G.P. Robertson, Y.S. Kang, Effect of hexafluoro-2-propanol substituents in polymers on gas permeability and fractional free volume, *Macromolecules* 38 (2005) 9670.
- [23] M.T. Guzmán-Gutiérrez, F.A. Ruiz-Treviño, M. Zolotukhin, S. Hernández-López, U. Scherf, Gas transport properties of high free volume polyarylates based on isophthalic/terephthalic acid chloride mixtures, *J. Membr. Sci.* 305 (2007) 347.