



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN  
INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

SÍNTESIS Y PROPIEDADES  
DE CONDUCTIVIDAD IÓNICA DE NUEVOS  
POLINORBORNENOS SULFONADOS

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**DOCTOR EN INGENIERÍA**

INGENIERÍA QUÍMICA - POLÍMEROS

P R E S E N T A:

**ARLETTE ARIZBE SANTIAGO DE LA CRUZ**

TUTOR

**MIKHAIL A. TLENKOPATCHEV**



2011



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: DRA. JUDITH CARDOSO MARTINEZ

Secretario: DR. MIQUEL GIMENO SECO

Vocal DR. PEDRO ROQUERO TEJEDA

1er. Suplente: DR. ERNESTO RIVERA GARCIA

2 do. Suplente: DR. MIKHAIL TLENKOPATCHEV

LABORATORIO DE PROCESAMIENTO DE POLÍMEROS  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES  
U N A M

**TUTOR DE TESIS:**

DR. MIKHAIL A. TLENKOPATCHEV

---

**FIRMA**

## AGRADECIMIENTOS

Mi agradecimiento para:

- Dr. Mikhail A. Tlenkopatchev por la dirección de esta investigación. *Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, CU, Coyoacán, México DF 04510, México*
- El Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT, por la beca otorgada con número de registro 48364 para la realización de los estudios de Doctorado y el apoyo proporcionado para la realización de una estancia de investigación en el extranjero.
- Dr. Evaristo Riande García y Dra. María del Mar López González por su apoyo en las mediciones de conductividad. *Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Juan de la Cierva No. 3, 28006, Madrid, España.*
- Dr. Serguei Fomine por su apoyo en el modelado molecular. *Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, CU, Coyoacán, México DF 04510, México*
- Dr. Rubén Gaviño Ramírez y M. en C. Jorge Cárdenas Pérez por su apoyo en el desarrollo de este trabajo. *Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, CU, Coyoacán, México DF 04510, México.*
- Alejandrina Acosta, Gerardo Cedillo, Miguel A. Canseco, Esteban Fregoso, Salvador López Morales, Ernesto Sánchez y Carlos Morales por su colaboración en las determinaciones realizadas durante el desarrollo de este trabajo.
- Al Instituto de Investigaciones en Materiales y la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México por las facilidades otorgadas para la realización de esta investigación.

## **DEDICATORIA**

A mis padres por su cariño y apoyo

A Joel Vargas todo el apoyo brindado para el desarrollo de este trabajo y por las rosas en el camino.

Los resultados concernientes a este trabajo de investigación han sido publicados en las siguientes revistas internacionales:

1. J. Vargas, **A. A. Santiago**, M. A. Tlenkopatchev, R. Gaviño, M. F. Laguna, M. López-González, E. Riande. Gas transport and ionic transport in membranes based on polynorbornenes with functionalized imide side groups. *Macromolecules* **2007**, *40*, 563-570.
2. J. Vargas, **A. A. Santiago**, M. A. Tlenkopatchev, R. Gaviño, M. F. Laguna, M. López-González, E. Riande. Sulfonated polynorbornene dicarboximide: candidate for proton exchange membrane fuel cells. *Advances in Technology of Materials and Materials Processing Journal* **2007**, *9* [2], 135-140.
3. J. Vargas, A. Martínez, **A. A. Santiago**, M. A. Tlenkopatchev, M. Aguilar-Vega. Synthesis and gas permeability of new polynorbornene dicarboximide with fluorine pendant groups. *Polymer* **2007**, *48*, 6546-6553.
4. **A. Santiago**, J. Vargas, R. Gaviño, A. M. Cerda, M. A. Tlenkopatchev. Synthesis and ring-opening metathesis polymerization of new oxanorbornene dicarboximides with fluorine pendant groups. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2007**, *208*, 1085-1092.
5. J. Vargas, A. Martínez, **A. A. Santiago**, M. A. Tlenkopatchev, R. Gaviño, Manuel Aguilar-Vega. The effect of fluorine atoms on gas transport properties of new polynorbornene dicarboximides. *Journal of Fluorine Chemistry* **2009**, *130*, 162–168.
6. J. Vargas, **A. A. Santiago**, M. A. Tlenkopatchev. M. López-González, E. Riande. Gas transport in membranes base on polynorbornenes with fluorinated dicarboximides side moieties. *Journal of Membrane Science* **2010**, *361*, 78-88.
7. **A.A. Santiago**, J. Vargas, S. Fomine, R. Gaviño, M. A. Tlenkopatchev. Polynorbornene with Pentafluorophenyl Imide Side Chain Groups: Synthesis and Sulfonation. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 2925–2933.
8. **A. A. Santiago**, J. Vargas, J. Cruz-Gómez M. A. Tlenkopatchev, R. Gaviño, M. López-González, E. Riande. Synthesis and ionic transport of sulfonated ring-opened polynorbornene based copolymers. *Polymer* **2011**, *52*, 4208-4220.

Los resultados concernientes a esta investigación fueron presentados en los siguientes congresos internacionales:

1. A.A. Santiago, J. Vargas, M.A. Tlenkopatchev, M.M. López-González, E. Riande. "Gas transport properties of polynorbornene dicarboximides". 10<sup>th</sup> Biannual Bayreuth Polymer Symposium. Bayreuth, Alemania, 9-11 de Septiembre, **2007**.
2. A.A. Santiago, J. Vargas, M.A. Tlenkopatchev. "Synthesis and Phosphorylation of a Hydroxy Substituted Polynorbornene Dicarboximide". XI Simposio Latinoamericano y IX congreso Iberoamericano de Polímeros, SLAP. Lima-Perú, 15-18 de Julio, **2008**.
3. A.A. Santiago, J. Vargas, M.A. Tlenkopatchev. "Synthesis Via Metathesis of fluorine containing Ring Opened Polymers". 1<sup>st</sup> Us-Mexico Symposium on Advances in Polymer Science, MACROMEX. Los Cabos Baja California, México, 7-10 de Diciembre, **2008**.
4. Arlette Santiago, Joel Vargas, Mikhail Tlenkopatchev and Manuel Aguilar-Vega. "Synthesis and Gas Transport Properties of New Polynorbornenes Dicarboximides Containing Fluorine Atoms". 1er Congreso Nacional de Membranas: Ciencia, Tecnología y Aplicaciones. México, D.F, 23-24 de Abril, **2009**.
5. Arlette A. Santiago, Joel Vargas, Mikhail A. Tlenkopatchev. "Synthesis of New Polynorbornene Dicarboximides Bearing Fluorinated Sulfonic Acid Groups". Symposium at XIX International Materials Research Congress. Cancún México, 15-19 de Agosto, **2010**.
6. Arlette A. Santiago, Joel Vargas, Mikhail A. Tlenkopatchev. "Gas Transport Properties of Fluorinated Ring-Opened Polynorbornene Dicarboximides". Symposium at XIX International Materials Research Congress. Cancún México, 15-19 de Agosto, **2010**.
7. A.A. Santiago, J. Vargas, M.A. Tlenkopatchev, M.M. López-González, E. Riande. "Synthesis and ionic transport of new polynorbornene dicarboximides bearing fluorinated sulfonic acid groups". 2do. Congreso Nacional de Membranas: Ciencia, Tecnología y Aplicaciones. Ciudad Universitaria, 27- 28 de junio, **2011**.

# CONTENIDO

	Pag.
i. Glosario.....	9
ii. Abstract.....	10
iii. Resumen.....	11
iv. Índice de esquemas.....	12
v. Índice de figuras.....	13
vi. Índice de tablas.....	17
vii. Lista de las estructuras moleculares de los compuestos sintetizados.....	20
1. Justificación.....	24
2. Hipótesis.....	26
3. Objetivos.....	27
4. Generalidades .....	29
4.1 Metátesis de olefinas.....	29
4.2 Polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP).....	30
4.3 Sistemas catalíticos.....	31
4.4 Condiciones de reacción.....	34
4.5 Aplicaciones industriales de la metátesis de olefinas.....	35
4.6 Celdas de combustible .....	37
4.7 Polímeros estudiados para su aplicación como membranas de intercambio iónico.....	42
4.7.1 Poliestireno y sus derivados.....	42
4.7.2 Poliarilen éteres post-sulfonados.....	43
4.7.2.1 Poliarilen éter cetonas.....	44
4.7.2.2 Poliarilen éter sulfonas.....	44
4.7.3 Copolímeros obtenidos a partir de monómeros sulfonados.....	45
4.7.3.1 Copolímeros de polimida directamente sulfonadas.....	45
4.7.3.2 Copolímeros de poliarilen éteres directamente sulfonados.....	47
4.7.4 Polifosfacenos .....	49
4.7.5 Poliarilen éteres fosforilados.....	50

	Pag
4.7.6 Polímeros mezclados con heteropoliácidos.....	51
4.8 Membranas para la separación de gases.....	52
4.8.1 Poliimididas.....	59
4.8.2 Policarbonatos y polisulfonas.....	65
4.8.3 Polinorbornenos.....	66
5. Parte experimental.....	77
5.1 Reactivos.....	77
5.2 Síntesis de monómeros .....	77
5.3 Síntesis de polímeros .....	81
5.4 Síntesis de copolímeros .....	85
5.5 Modificación de homopolímeros y copolímeros.....	88
5.5.1 Hidrogenación.....	88
5.5.2 Sulfonación .....	92
5.5.3 Fosforilación .....	94
5.6 Técnicas de caracterización .....	96
5.7 Mediciones .....	98
5.7.1 Propiedades de transporte iónico .....	98
5.7.2 Transporte de gases .....	100
6. Resultados y discusión .....	102
6.1 Síntesis de monómeros .....	102
6.2 Síntesis de polímeros .....	105
6.3 Síntesis de copolímeros .....	113
6.4 Modificación de homopolímeros y copolímeros.....	119
6.4.1 .Hidrogenación .....	119
6.4.2 Sulfonación .....	122
6.4.3 Fosforilación .....	126
6.5 Caracterización térmica de polímeros sulfonados y fosforilados .....	130
6.6 Caracterización de propiedades iónicas .....	133
6.7 Transporte de gases .....	161
7. Conclusiones .....	172
8. Perspectivas .....	175
9. Referenciasbibliográficas.....	178
10. Anexo.....	189

## i. GLOSARIO

<b>PEMFC</b>	Celda de combustible de membrana electrolítica polimérica
<b>ROMP</b>	Polimerización por metátesis con apertura de anillo
<b>PEM</b>	Membrana de intercambio protónico
<b>IEC</b>	Capacidad de intercambio iónico
<b>P</b>	Coefficiente de permeabilidad
<b>D</b>	Coefficiente de difusión
<b>S</b>	Coefficiente de solubilidad
<b><math>\alpha</math></b>	Coefficiente de permeoselectividad o capacidad de separación
<b>d</b>	Distancia intermolecular entre cadenas de polímero
<b><math>^1\text{H NMR}</math></b>	Resonancia magnética nuclear de protón
<b><math>^{13}\text{C NMR}</math></b>	Resonancia magnética nuclear de carbono
<b><math>^{19}\text{F NMR}</math></b>	Resonancia magnética nuclear de flúor
<b><math>^{31}\text{P NMR}</math></b>	Resonancia magnética nuclear de fósforo
<b>FT-IR</b>	Espectroscopía de infrarrojo
<b><math>\text{CDCl}_3</math></b>	Cloroformo deuterado
<b><math>\text{DMSO-d}_6</math></b>	Sulfóxido de dimetilo deuterado
<b><math>\text{C}_3\text{D}_6\text{O}</math></b>	Acetona deuterada
<b>TFA</b>	Ácido trifluoroacético
<b>TMS</b>	Tetrametilsilano
<b>GPC</b>	Cromatografía de permeación en gel
<b><math>M_n</math></b>	Peso molecular promedio en número
<b><math>M_w</math></b>	Peso molecular promedio en peso
<b><math>M_w/M_n</math> (MWD)</b>	Distribución de pesos moleculares o índice de polidispersidad
<b>TMA</b>	Análisis termomecánico
<b>TGA</b>	Análisis termogravimétrico
<b><math>T_g</math></b>	Temperatura de transición vítrea
<b><math>T_d</math></b>	Temperatura de descomposición
<b><math>T_f</math></b>	Temperatura de fusión
<b><math>\sigma_u</math></b>	Resistencia a la tensión
<b>E</b>	Módulo de Young
<b>r</b>	Constante de reactividad de monómero
<b>AFM</b>	Microscopía de fuerza atómica
<b>AbA</b>	Absorción de agua
<b><math>\lambda</math></b>	mol $\text{H}_2\text{O}/\text{eq. ácido}$
<b>fem</b>	Fuerza electromotriz
<b>m</b>	Concentración molal de electrolitos
<b><math>\gamma</math></b>	Coefficiente de actividad
<b><math>t_+^1</math></b>	Número de transporte del contra-ion
<b><math>J_w</math></b>	Flujo de agua
<b><math>\sigma</math></b>	Conductividad iónica
<b><math>R_M</math></b>	Resistencia óhmica de la membrana
<b>Z</b>	Complejo de impedancia
<b>GS</b>	Grado de sulfonación
<b>GF</b>	Grado de fosforilación
<b><math>D(\text{H}^+)</math></b>	Difusión de protones
<b><math>D(\text{H}_2\text{O})</math></b>	Difusión de agua

## ii. ABSTRACT

This work reports on the synthesis of norbornene dicarboximide monomers bearing fluorine and hydroxyl pendant groups, respectively. These monomers were polymerized and copolymerized via ROMP using as catalysts ruthenium alkylidenes of new generation. The obtained polynorbornene dicarboximides exhibited high glass transition temperatures ( $T_g = 171\text{-}241^\circ\text{C}$ ), molecular weights in the order of  $10^5$  g/mol and polydispersities of 1.10 to 1.60, for the case of monomers with higher *exo* isomer content.

Further, the synthesized polymers and copolymers were modified by hydrogenating the double bonds present in their main chains. The hydrogenated polymers showed double bond saturation percentages between 92 and 100%. Later, the hydrogenated materials were subjected to sulfonation or phosphorylation reactions in order to incorporate in their structures ionic groups and in this way to evaluate their ionic transport properties as well as their possible application as proton exchange membranes. The new polymers **SHP-PFPhNDI**, **SHPPhNDI-co-PhNDI** y **FH-OHPhNDI** were obtained with functionalization degrees of 100%, 94% and 28%, respectively and they were soluble in dimethylsulfoxide and/or dimethylformamide.

Once these new cation-exchange membranes were synthesized their properties such as ion exchange capacity, water uptake, ion transport permselectivity and ionic conductivity at different temperatures were evaluated. From this characterization it was determined, for example, a proton conductivity of 2.24 S/m for the **SHP-PFPhNDI** membrane at  $30^\circ\text{C}$ , of the same order of magnitude than that reported for high conductivity acidic membranes. According to the latter, this polymer is attractive for its possible application as ionic exchange membrane in fuel cells.

In particular and as an extension of this research it was carried out the study of transport properties of gases such as hydrogen, oxygen, nitrogen, carbon dioxide, methane, ethane, ethylene and propylene, in the polymer membranes of **P-PFPhNDI**, **P-PFPhONDI**, **P-BTFPhNDI** and **PFPhNDI-co-PhNDI**. From this study it was determined that the presence of fluorine atoms in these polymer membranes increased their permeability with a slight detriment of their selectivity.

### iii. RESUMEN

En el presente trabajo es reportada la síntesis de monómeros derivados de norbornendicarboximidias con grupos laterales que contienen flúor e hidroxilo, respectivamente. Estos monómeros fueron polimerizados y copolimerizados vía ROMP utilizando como catalizadores alquilidenos de rutenio de nueva generación. Las polinorbornendicarboximidias obtenidas presentaron altas temperaturas de transición vítrea ( $T_g = 171-241^\circ\text{C}$ ), pesos moleculares del orden de  $10^5$  g/mol y polidispersidades de 1.10 a 1.60, para el caso de los monómeros con mayor contenido de isómero *exo*.

Adicionalmente, los polímeros y copolímeros sintetizados fueron modificados a través de la hidrogenación de los dobles enlaces presentes en sus cadenas principales. Los polímeros hidrogenados exhibieron porcentajes de saturación de dobles enlaces entre 92 y 100%. Una vez hidrogenados, los materiales fueron sometidos a reacciones de sulfonación o fosforilación para incorporar en sus estructuras grupos ácidos y de esta manera evaluar sus propiedades de transporte iónico así como su posible aplicación como membranas de intercambio iónico. Los nuevos polímeros **SHP-PFPhNDI**, **SHPFPhNDI-co-PhNDI** y **FH-OHPhNDI** fueron obtenidos con grados de funcionalización de 100%, 94% y 28%, respectivamente y fueron solubles en sulfóxido de dimetilo y/o dimetilformamida.

A los materiales sulfonados les fueron evaluadas propiedades tales como: capacidad de intercambio iónico, absorción de agua, permeoselectividad al transporte de iones y conductividad iónica a diferentes temperaturas. De estas propiedades fue determinada, por ejemplo, una conductividad de 2.24 S/m para la membrana **SHP-PFPhNDI** a  $30^\circ\text{C}$ , del mismo orden de magnitud que el reportado para las membranas ácidas de alta conductividad. Lo anterior indica que este polímero es muy atractivo para su posible aplicación como membrana de intercambio protónico en celdas de combustible.

En particular y como una extensión de esta investigación se efectuó el estudio de las propiedades de transporte de gases tales como hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono, metano, etano, etileno y propileno, en membranas poliméricas de **P-PFPhNDI**, **P-PFPhNDI**, **P-BTFPhNDI** y **PFPhNDI-co-PhNDI**, respectivamente. A partir de este estudio fue determinado que la presencia de átomos de flúor en las membranas poliméricas aumentó su permeabilidad con tan sólo una ligera disminución de la permeoselectividad.

## iv. ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema	Pag.
1. Reacciones de metátesis. (a) polimerización por metátesis con apertura de anillo, (b) metátesis con formación de anillo (RCM), (c) metátesis cruzada (CM).....	29
2. Mecanismo de metátesis de olefinas.....	31
3. Sulfonación de Udel (Polisulfona).....	45
4. Síntesis de poliimida sulfonada de anillo de seis miembros.....	46
5. Síntesis de oligómeros de poli(arilen éter sulfona) sulfonados con grupos amino terminales.....	48
6. Síntesis de poli(arilen éter) con grupos fosfónicos.....	51
7. Síntesis del anhídrido exo(75%)-endo(25%)-norboren-5,6-dicarboxílico, AND.....	102
8. Síntesis de los monómeros de norbornendicarboximidas.....	103
9. Polimerización por metátesis con apertura de anillo de las norbornendicarboximidas sintetizadas y del 5-norboren-2-metanol.....	105
10. Síntesis vía ROMP de copolímeros norborneno y sus derivados.....	114
11. Sulfonación de polímeros y copolímeros derivados de norbornendicarboximidas fluoradas.....	123
12. Fosforilación de homopolímeros y copolímeros derivados de norbornenolcoholes.....	128

## v. ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Pag.
1. Ejemplos de catalizadores empleados en metátesis olefínica.....	34
2. Polialquenameros producidos a nivel.....	37
3. Fórmula química del Nafión.....	39
4. Estructura química del BAM.....	42
5. Poliéter cetona con grupos hexafluoroisopropilideno clorosulfonada.....	44
6. Estructura de una poli(arilén éter sulfona)sulfonada, sintetizada a partir de la copolimerización directa del monómero sulfonado.....	48
7. Estructuras de poliimididas basadas en PMDA y 6FDA con diaminas análogas.....	60
8. Estructuras de dianhídridos y diaminas de algunas poliimididas fluoradas y no fluoradas.....	61
9. Estructuras de poliimididas con contenido de flúor cada vez mayor y diaminas más cortas y rígidas.....	62
10. Relación entre la selectividad total de CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> y la permeabilidad de CO <sub>2</sub> de poliimididas fluoradas con las estructuras mostradas en la figura 9.....	63
11. Polinorbornenos con grupos trimetilsilil.....	67
12. Estructuras del poli[5,5-difluoro-6,6-bis(trifluorometil)norborneno] (PFMNB) y poli [5,5,6-trifluoro-6-(heptafluoropropoxy) norborneno] (POFNB).....	69
13. Polinorbornendicarboxiimididas con grupos adamantilo, ciclohexilo y fenilo.....	72
14. Estructuras de polinorbornendicarboxiimididas fluoradas y no fluoradas.....	75
15. Geometrías optimizadas de los complejos intramoleculares de rutenio <b>A</b> , <b>B</b> , <b>C</b> , <b>D</b> y <b>E</b> .....	108
16. Espectro de <sup>1</sup> H NMR del copolímero <b>PFPhNDI-co-PhNDI</b> .....	115
17. Análisis termomecánico de los copolímeros <b>PFPhNDI-co-PhNDI</b> (1), <b>PFPhNDI-co-PhNDI</b> (2), <b>PFPhNDI-co-NB</b> (3), <b>NB-co-NBOH</b> (4) y <b>NB-co-OHPhNDI</b> (5).....	119

Figura	Pag.
18. Espectro de $^1\text{H}$ NMR de (A) copolímero <b>PFPhNDI-co-NB</b> y (B) su análogo saturado <b>H-PFPhNDI-co-NB</b> .....	121
19. Espectro de $^{19}\text{F}$ -RMN del Polímero <b>HP-PFPhNDI</b> (A), del polímero <b>HP-PFPhNDI</b> parcialmente sulfonado (B) y del polímero de <b>HP-PFPhNDI</b> totalmente sulfonado (C) .....	124
20. Espectro de $^{19}\text{F}$ -RMN del copolímero <b>H-PFPhNDI-co-PhNDI</b> sin sulfonar (A) y del copolímero <b>H-PFPhNDI-co-PhNDI</b> sulfonado (B).....	125
21. Espectro de $^{19}\text{F}$ -RMN del copolímero <b>H-PFPhNDI-co-NB</b> sin sulfonar (A) y del copolímero <b>H-PFPhNDI-co-NB</b> sulfonado (B).....	125
22. Espectro de (A) $^1\text{H}$ -RMN y (B) $^{31}\text{P}$ -RMN del <b>HP-OHPhNDI</b> fosforilado.....	130
23. Análisis termomecánico de los polímeros <b>SHP-PFPhNDI</b> y <b>FHP-OHPhNDI</b> .....	131
24. Análisis termogravimétrico de los polímeros <b>SHP-PFPhNDI</b> y <b>FHP-OHPhNDI</b> .....	132
25. Evolución de la fuerza electromotriz de la membrana <b>SHP-PFPhNDI</b> para diferentes relaciones de $c_2/c_1$ de disoluciones de HCl: ( $\square$ ) 0.01/0.005, ( $\bullet$ ) 0.02/0.01, ( $\triangle$ ) 0.1/0.05, ( $\blacktriangledown$ ) 0.2/0.1, ( $\triangleleft$ ) 0.4/0.2, ( $\blacktriangleright$ ) 0.8/0.4, ( $\diamond$ ) 1.0/0.5.....	138
26. Evolución de la fuerza electromotriz de la membrana <b>SH-PFPhNDI-co-PhNDI</b> para diferentes relaciones de $c_2/c_1$ de disoluciones de HCl: ( $\square$ ) 0.01/0.005, ( $\bullet$ ) 0.02/0.01, ( $\blacktriangle$ ) 0.1/0.05, ( $\blacktriangledown$ ) 0.2/0.1, ( $\triangleleft$ ) 0.4/0.2, ( $\blacktriangleright$ ) 0.8/0.4, ( $\diamond$ ) 1.0/0.5.....	138
27. Evolución de la fuerza electromotriz de la membrana <b>FHP-OHPhNDI</b> para diferentes relaciones de $c_2/c_1$ de disoluciones de HCl: ( $\triangleleft$ ) 0.005/0.01, ( $\blacklozenge$ ) 0.53/1.06, ( $\blacktriangleleft$ ) 0.26/0.53, ( $\blacktriangleright$ ) 0.17/0.31, ( $\triangle$ ) 0.1/0.17, ( $\blacktriangledown$ ) 0.05/0.1, ( $\bullet$ ) 0.01/0.02, ( $\square$ ) 0.66/1.37.....	139
28. Variación del número de transporte de protón y ion sodio, respecto a la media geométrica de las concentraciones de las disoluciones de HCl y NaCl que rodean la membrana del polímero <b>SHP-PFPhNDI</b> .....	142
29. Variación del número de transporte de protón y ion sodio, respecto a la media geométrica de las concentraciones de las disoluciones de HCl y NaCl que rodean la membrana del copolímero <b>SHPPhNDI-co-PhNDI</b> .....	142
30. Variación del número de transporte de protón respecto a la media geométrica de las concentraciones de las disoluciones de HCl que rodean la membrana del polímero <b>FHP-OHPhNDI</b> .....	143

Figura	Pag.
31. Flujo osmotico en función de la concentración del electrolito para la membrana <b>SHP-PFPhNDI</b> .....	147
32. Diagrama de Nyquist a 10 (■), 20 (●), 30 (▲), 40 (□) y 50°C (○) para la membrana <b>SHP-PFPhNDI</b> en forma ácida y equilibrada con agua destilada. Recuadro: enfoque del diagrama de Nyquist a 20°C y 40°C en la región de alta frecuencia.....	150
33. Diagramas de Nyquist a 20 (■), 30 (○), 50 (▲) y 70 °C (▽) para la membrana <b>SHPPhNDI-co-PhNDI</b> en forma ácida y equilibrada con agua destilada. Recuadro: enfoque de los diagramas de Nyquist a altas frecuencias.....	151
34. Circuito equivalente de la membrana colocada entre electrodos de bloque.....	152
35. Diagrama de Bode. Módulo de impedancia $ Z^* $ (líneas) y el ángulo fuera de fase ( $\phi = \tan^{-1}(Z''/Z')$ ) (símbolos) con la frecuencia, a 20°C (línea sólida y círculos rellenos), 40°C (línea a raya y cuadros abiertos) y 60°C (línea punteada y triángulos rellenos) para la membrana <b>SHP-PFPhNDI</b> en forma ácida y equilibrada con agua destilada.....	153
36. Diagrama de Bode. Módulo de impedancia $ Z^* $ (líneas) y el ángulo fuera de fase ( $\phi = \tan^{-1}(Z''/Z')$ ) (símbolos), con la frecuencia a 20°C (línea sólida y círculos rellenos), 40°C (línea de raya y cuadros rellenos) y 60°C (línea punteada y triángulos abiertos) para la membrana <b>SHPPhNDI-co-PhNDI</b> en forma ácida equilibrada con agua.....	154
37. Gráfica de Arrhenius mostrando la dependencia de la temperatura de las membranas <b>SHP-PFPhNDI</b> (cuadros) y <b>SHPPhNDI-co-PhNDI</b> (círculos).....	157
38. Imagen de fase de AFM para las membranas <b>HSPPhNDI-co-PhNDI</b> (izquierda) y <b>SHP-PFPhNDI</b> (derecha).....	159
39. Gráficas de Arrhenius para los coeficientes de permeabilidad y difusión de oxígeno (cuadros), metano (triángulos) y propileno (círculos) en la membrana <b>P-PFPhNDI</b> .....	163
40. Variación de la concentración de propileno (cuadros) y dióxido de carbono(círculos) con la presión a 30°C (símbolos rellenos) y a 50°C (símbolos abiertos) en la membrana <b>P-PFPhNDI</b> .....	165
41. Variación del coeficiente de solubilidad de dióxido de carbono (a) y propileno (b), con la presión en membranas de <b>P-PFPhNDI</b> a diferentes temperaturas: (□) 20°, (○) 30°, (Δ) 40°, (▽) 50° and (●) 60° C.....	166

Figura	Pag.
42. Gráficas de Arrhenius para los parámetros del modelo dual en la membrana <b>P-PFPhNDI</b> , $k_D$ (cuadros), $c'_H$ (círculos) y $b$ (triángulos). Los símbolos sin rellenar y rellenos corresponden, respectivamente, a dióxido de carbono y propileno.....	167
43. Variación de los coeficientes de permeabilidad y los coeficientes de difusión de $\text{CO}_2$ y $\text{C}_3\text{H}_6$ a $30^\circ\text{C}$ en el <b>P-PFPhNDI</b> y el <b>P-BTFMPhNDI</b> .....	168

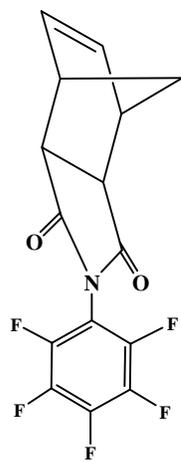
## vi. ÍNDICE DE TABLAS

Tabla		Pag.
1.	Mediciones de conductividad en membranas de Nafión 1100 EW.....	41
2.	Permeabilidad a gases y selectividades totales de polímeros vítreos y elastoméricos a 35°C.....	58
3.	Coefficientes de permeabilidad y selectividades totales para algunos gases ligeros en 6 poliimidas aromáticas a 35°C.....	60
4.	Coefficientes de permeabilidad, solubilidad y difusión para CO <sub>2</sub> en poliimidas PDMA y 6FDA, a 35°C.....	64
5.	Comparación de las propiedades de transporte de gases de policarbonatos y poliimidas en relación a CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> , a 35°C.....	66
6.	Comparación de las propiedades de transporte de gases de policarbonatos y poliimidas en relación a O <sub>2</sub> / N <sub>2</sub> , a 35°C.....	66
7.	Propiedades de transporte de gases del <b>PSNB</b> , <b>PSNBD</b> y <b>PDSNB</b> .....	68
8.	Coefficientes de permeabilidad de polímeros de norborneno.....	70
9.	Factores de separación de polímeros de norborneno.....	70
10.	Coefficientes de difusión de polímeros de norborneno.....	71
11.	Coefficientes de solubilidad de polímeros de norborneno.....	71
12.	Coefficientes de permeabilidad de diferentes gases en las polinornornendicarboximidias substituidas con grupos adamantilo, fenilo, ciclohexilo, y copolímero.....	73
13.	Coefficientes de difusión, en $D \times 10^{-8}$ cm <sup>2</sup> /s, de diferentes gases en las polinornornendicarboximidias substituidas con grupos adamantilo, fenilo, ciclohexilo, y copolímero.....	73
14.	Factores de separación de gases, coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad de gases de polinornornendicarboximidias fluoradas y no fluoradas.....	76
15.	Rendimientos, % de isómero <i>endo</i> y T <sub>f</sub> de los monómeros sintetizados .....	104
16.	Condiciones de polimerización de los monómeros derivados de norborneno.....	106
17.	Propiedades físicas de los polímeros sintetizados.....	112

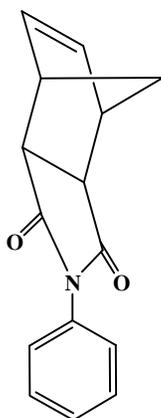
18. Condiciones de copolimerización de los monómeros <b>PFPhNDI</b> y <b>PhNDI</b> para la determinación de las constantes de reactividad.....	115
19. Condiciones de copolimerización de los monómeros <b>PFPhNDI (1a)</b> con <b>PhNDI (1b)</b> y <b>NB (1c)</b> , respectivamente, así como también de <b>NB (1c)</b> con <b>NBOH (1d)</b> y <b>OHPPhNDI (1e)</b> .....	118
20. Propiedades térmicas y mecánicas de los polímeros hidrogenados y sus homólogos insaturados.....	121
21. Condiciones de sulfonación del polímero de <b>PFPhNDI</b> y de sus copolímeros con <b>PhNDI</b> y <b>NB</b> .....	124
22. Condiciones de fosforilación.....	129
23. Propiedades de las polinorbornendicarboximidaz estudiadas.....	136
24. Concentraciones de los electrolitos, coeficientes de actividad, fuerza electromotriz y número de transporte, para la membrana <b>SHP-PFPhNDI</b> .....	144
25. Concentraciones de los electrolitos, coeficientes de actividad, fuerza electromotriz y número de transporte, para la membrana <b>SH-PFPhNDI-co-PhNDI(b)</b> .....	145
26. Concentraciones de ácido clorhídrico, coeficientes de actividad, fuerza electromotriz y número de transporte, para la membrana <b>FHP-OHPPhNDI</b> .....	145
27. Resultados de Resistencia óhmica, $R_M$ , y conductividad, $\sigma$ , de las membranas bajo estudio a 30°C, obtenidas de los diagramas de Nyquist y Bode .....	155
28. Propiedades de las membranas de intercambio iónico comerciales comparadas con la membrana <b>SHP-PFPhNDI</b> .....	156
29. Valores de coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad aparente de diferentes gases a 30°C, en membranas de <b>P-PhNDI</b> , <b>P-PFPhNDI</b> , <b>PFPhNDI-co-PhNDI(a)</b> y <b>P-PFPhNDI</b> .....	162
30. Energías de activación asociadas con los coeficientes de permeabilidad ( $E_p$ ) y difusión ( $E_D$ ) y calor de sorción aparente ( $\Delta H_s$ ) para diferentes gases en la membrana <b>P-PFPhNDI</b> .....	164
31. Valores de la constante de solubilidad de Henry, $k_D$ , concentración del gas en los sitios de Langmuir, $C_H$ y del parámetro de afinidad, $b$ , a 30°C en la membrana <b>P-PFPhNDI</b> .....	167

Tabla	Pag.
32. Datos de densidad $\rho$ , volumen libre $v_f$ y fracción de volumen libre de los polímeros estudiados.....	170
33. Coeficientes de permeoselectividad para diferentes pares de gases en membranas a 30°C.....	171

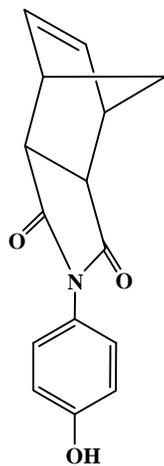
**vii. LISTA DE LAS ESTRUCTURAS MOLECULARES DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS.**



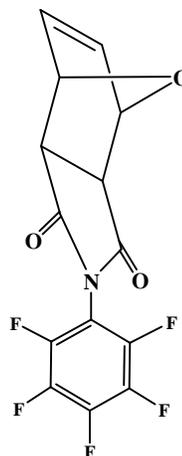
**PFPhNDI**



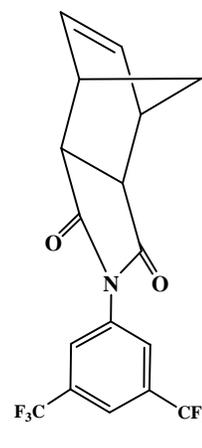
**PhNDI**



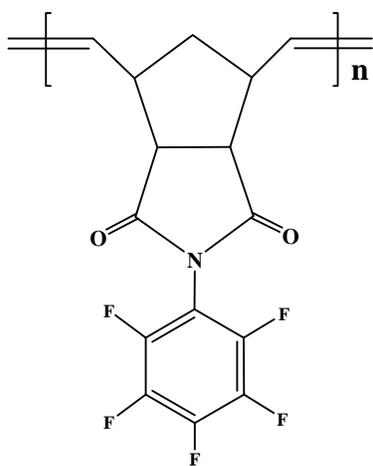
**OHPhNDI**



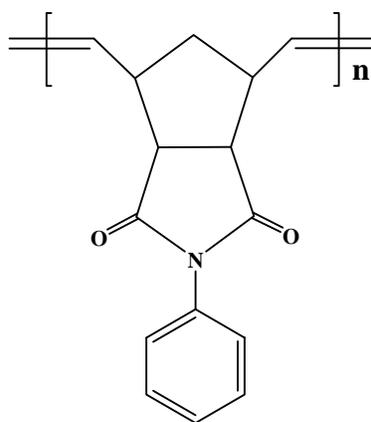
**PFPhONDI**



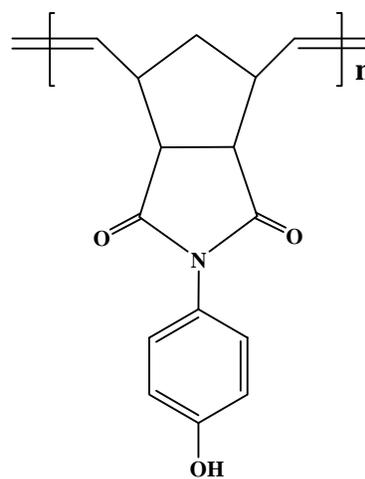
**BTFMPPhNDI**



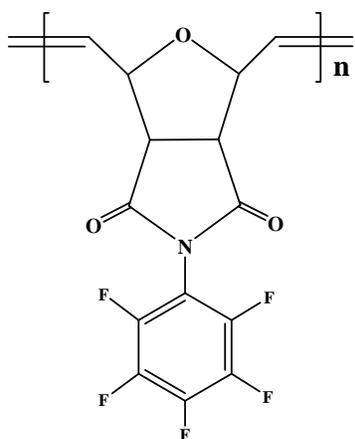
**P-PFPhNDI**



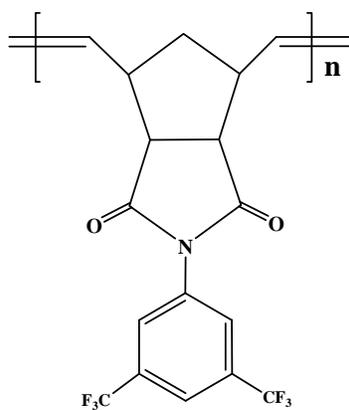
**P-PhNDI**



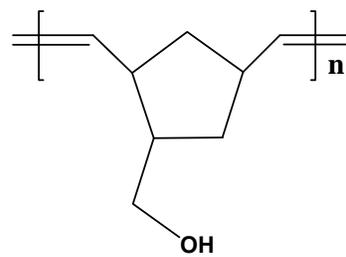
**P-OHPhNDI**



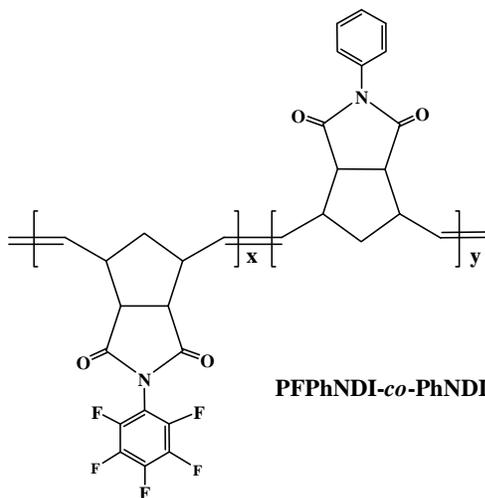
**P-PFOPhNDI**



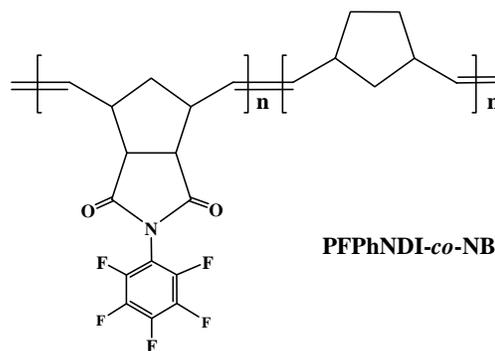
**P-BTFPhNDI**



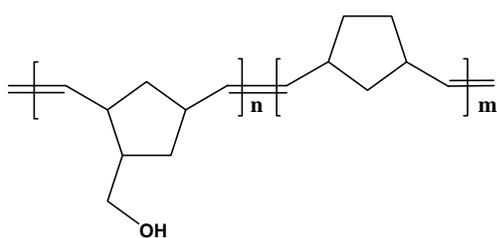
**P-NBOH**



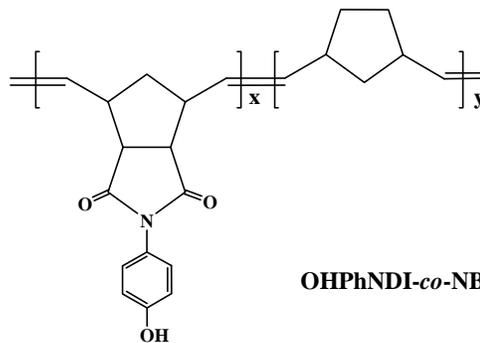
**PFPhNDI-co-PhNDI**



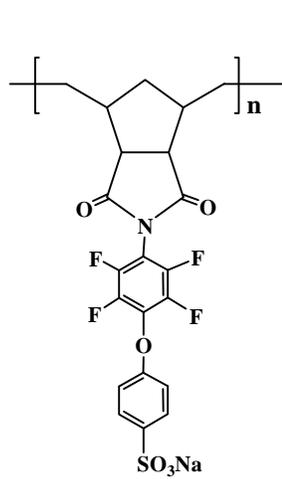
**PFPhNDI-co-NB**



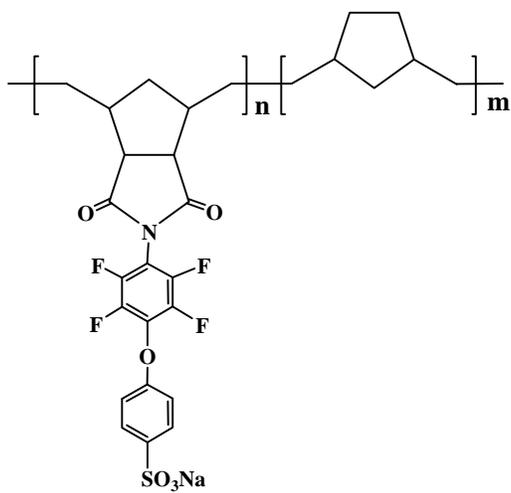
**NBOH-co-NB**



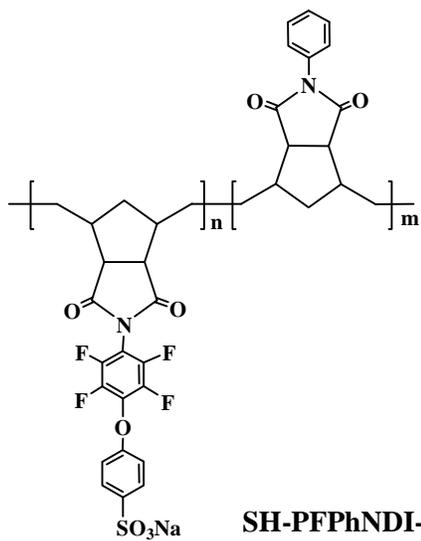
**OPhNDI-co-NB**



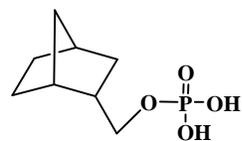
**SHP-PFPhNDI**



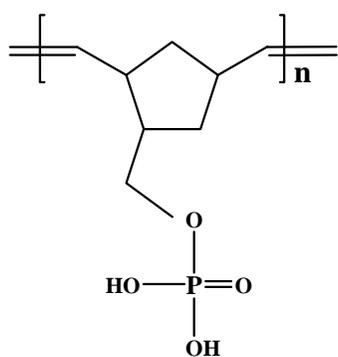
**SH-PFPhNDI-co-NB**



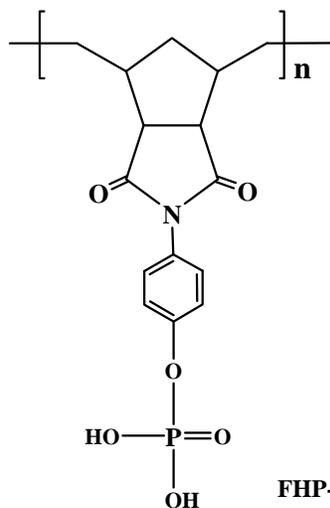
**SH-PFPhNDI-co-PhNDI**



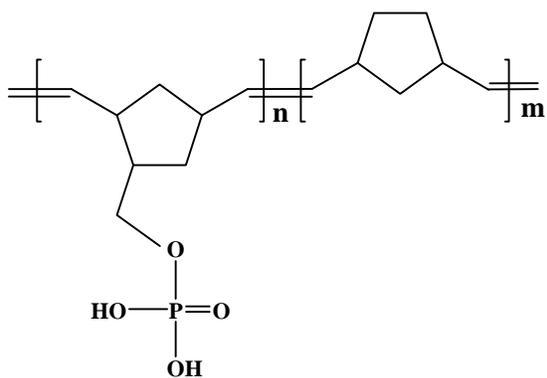
**F-NBOH**



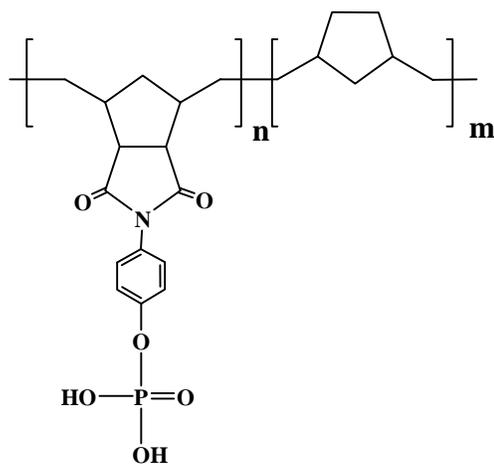
**FHP-NBOH**



**FHP-OHPhNDI**



**F-NBOH-co-NB**



**FH-OHPhNDI-co-NB**

## 1. JUSTIFICACION

El desafío de satisfacer las crecientes necesidades de energía de sus habitantes será una de las tareas más importantes que nuestro mundo enfrentará en presente siglo. Las fuentes de energía actuales están siendo agotadas debido al crecimiento de la población mundial y a su deseo de vivir con un alto nivel de comodidad. El petróleo es el combustible de mayor consumo en el mundo, sin embargo los combustibles fósiles como éste son cada vez más escasos y su combustión produce emisiones que contaminan el aire, además son una fuente de energía no renovable. Por lo tanto, fuentes de energía renovables y amigables con el medio ambiente son necesarias para un planeta densamente poblado y en continuo cambio.

En este sentido, las celdas de combustible son consideradas como una tecnología prometedora, la cual permite obtener energía eléctrica de manera limpia y eficiente, a partir de la energía química de una reacción, entre hidrógeno y oxígeno por ejemplo. Entre los diferentes tipos de celdas existentes, aquellas que emplean membranas poliméricas como electrolito ofrecen ventajas tales como alta eficiencia, alta densidad de energía, funcionamiento silencioso y son los candidatos potenciales para ser aplicados como fuentes de energía portátil en vehículos industriales ligeros, edificios y como reemplazo de baterías recargables. En las PEMFC, las membranas poliméricas que sirven de electrolito son uno de los componentes clave del sistema electroquímico, y diversas investigaciones se han enfocado en la obtención de membranas que exhiban entre otras características, alta conductividad protónica, alta estabilidad térmica y química, buenas propiedades mecánicas y bajo costo. La tecnología actual de PEMFC está basada en membranas de intercambio protónico perfluoradas sulfonadas tales como el Nafión o el Flemión, las cuales operan efectivamente en condiciones de total hidratación, sin embargo algunas desventajas tales como alto costo, limitaciones relacionadas con la temperatura de operación, problemas de transporte de agua y la permeabilidad del combustible, entre otras, han restringido su uso.

Con el objetivo de superar las desventajas exhibidas por estas membranas, se han llevado a cabo muchos esfuerzos para desarrollar materiales alternos de bajo costo. Algunos avances en la obtención de materiales con aplicaciones como membranas de intercambio protónico van desde la síntesis de polímeros aromáticos sulfonados hasta la formación de complejos entre polímeros y ácidos. Las membranas con base en estos

polímeros sulfonados de vanguardia han sido desarrolladas para mejorar la estabilidad térmica y la conductividad protónica. No obstante, estos materiales también han enfrentado limitaciones similares a aquellas de los polímeros basados en el ácido perfluorosulfónico, en términos de costo, transporte de agua y de combustible.

Actualmente, existen investigaciones respecto a la preparación de polímeros funcionalizados obtenidos mediante la ROMP de derivados de norborneno. Los monómeros de norborneno son atractivos debido a su fácil funcionalización, alta reactividad hacia la ROMP y la preservación del anillo de ciclopentano. Polinorbornenos funcionalizados de alto peso molecular y buenas propiedades mecánicas, pueden ser obtenidos por ROMP usando catalizadores adecuados. En nuestro grupo de investigación se ha llevado a cabo la ROMP de nuevos norbornendicarboximidas con sustituyentes alifáticos cíclicos y aromáticos, utilizando como catalizadores metalcarbenos. Los polinorbornendicarboximidas obtenidas muestran altas temperaturas de transición vítrea, buenas propiedades mecánicas y alta resistencia térmica. Asimismo, se han determinado las propiedades de transporte a gases de este tipo de polímeros y se ha encontrado que exhiben alta permeoselectividad para la separación de hidrógeno a partir de mezclas de nitrógeno, monóxido de carbono, metano y etileno.

Buscando ampliar el campo de aplicación de estos polinorbornenos, en nuestro grupo de investigación se efectuó recientemente la hidrogenación y posterior sulfonación del poli(*N*-fenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida) con el propósito de estudiar su posible aplicación como membrana de intercambio iónico. Las membranas preparadas a partir de este material exhibieron alta permeoselectividad a protones y iones sodio, además de presentar una conductividad iónica moderada a bajos niveles de absorción de agua. Con base en estos antecedentes y continuando con la búsqueda de nuevos materiales que puedan ser aplicados como membranas de intercambio iónico, en el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis de polímeros y copolímeros de norbornendicarboximidas fluoradas que exhiben grupos sulfónicos, así como también de derivados de norborneno con grupos fosfónicos. Lo anterior con la finalidad de mejorar la conductividad iónica del polinorborneno sulfonado previamente sintetizado y de estudiar a mayor profundidad la posible aplicación de este tipo de polímeros como membranas de intercambio iónico en celdas de combustible y en procesos de separación iónica.

## 2. HIPÓTESIS

El enfoque de este proyecto consiste en la síntesis, caracterización y determinación de las propiedades de transporte iónico de nuevas polinorbornendicarboximidias sulfonadas para su posible aplicación como membrana de intercambio protónico en celdas de combustible y en separación iónica.

Para tal efecto, esta investigación será efectuada considerando:

(a) que la introducción de grupos sulfónicos y fosfónicos en las cadenas laterales de las polinorbornendicarboximidias inducirán en estos materiales propiedades de conducción iónica.

(b) que la presencia de átomos de flúor en las cadenas laterales de estos polímeros reducirá las interacciones intermoleculares entre los grupos fenilo y favorecerá la formación de caminos de percolación para el transporte de protones, un hecho que sería reflejado en el incremento en la conductividad.

(c) que la síntesis de copolímeros en bloque favorecerá la segregación de regiones hidrofílicas e hidrofóbicas dentro de los materiales, facilitando con ello el transporte de iones.

(d) que la hidrogenación de las cadenas principales de estos polímeros mejore su estabilidad térmico-oxidativa y más aún que produzca la disminución de la permeabilidad a gases tales como hidrógeno y oxígeno.

Con base en lo anterior, serán elucidados los efectos ejercidos por las modificaciones de la cadena principal, de los sustituyentes laterales y la microestructura, en las propiedades de transporte iónico de las nuevas polinorbornendicarboximidias iónicas.

### 3. OBJETIVOS

#### General

- Sintetizar y determinar las propiedades de transporte iónico de nuevos polinorbornenos sulfonados, a fin de elucidar su posible aplicación como membranas de intercambio iónico.

#### Particulares

- Sintetizar nuevos monómeros derivados de norborneno a través de la reacción del anhídrido de norborneno-5,6-dicarboxílico con 2,3,4,5,6-pentafluoroanilina, 4-aminofenol, anilina y 3,5-bis(trifluoro)anilina, respectivamente.
- Polimerizar vía metátesis con apertura de anillo los monómeros de norbornendicarboximidas y el 5-norbornen-2-metanol, utilizando catalizadores de nueva generación con base en rutenio.
- Copolimerizar los monómeros sintetizados con norborneno y *N*-fenil-norbornen-5,6-dicarboximida a diferentes relaciones molares para modular las propiedades finales al variar su composición estructural.
- Hidrogenar los dobles enlaces de la cadena principal de los polímeros y copolímeros sintetizados, vía catalítica utilizando  $\text{CIRh}(\text{PPh}_3)_3$  así como también mediante el método de diimida con tosilhidrazida.
- Sulfonar los polímeros y copolímeros fluorados previamente hidrogenados, empleando el 4-hidroxibencensulfonato de sodio en condiciones suaves.
- Fosforilar los polímeros y copolímeros que contienen grupos OH utilizando oxiclورو de fósforo bajo condiciones anhidras.
- Determinar las propiedades de transporte iónico de los materiales sulfonados y fosforilados sintetizados.

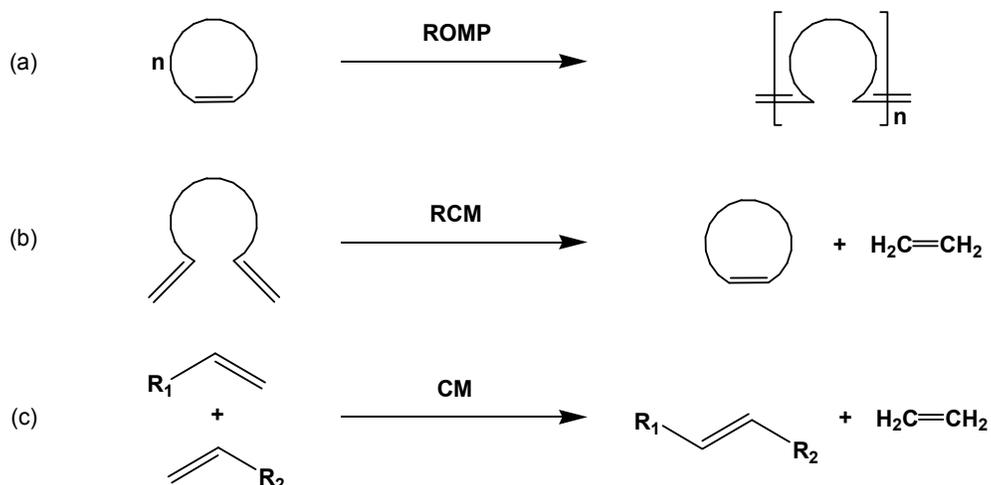
- Determinar las propiedades de permeabilidad a gases tales como H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, en las membranas poliméricas de poli(*N*-pentafluorofenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida), poli[*N*-3,5-bis(trifluorometil)fenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida], poli(*exo-endo-N*-pentaflúor-fenil-7-oxa-norbornen-5,6-dicarboximida) y poli(*N*-pentafluorofenil-norbornen-5,6-dicarboximida-co-*N*-fenil-norbornen-5,6-dicarboximida).

## 4. GENERALIDADES

### 4.1 Metátesis de olefinas

La metátesis de olefinas es definida como una transformación química en la cual dos alquenos reaccionan produciéndose la ruptura y reformación de sus dobles enlaces, es decir, ocurre el intercambio entre grupos alquildenos a través de una cicloadición [2+2]. Esta transposición del doble enlace carbono-carbono puede ser efectuado de forma productiva, para generar una nueva olefina y un nuevo complejo metallocarbeno, o de forma no productiva, la cual conduciría a la obtención de los materiales iniciales. Esta reacción es catalizada por una gran variedad de complejos solubles y catalizadores soportados, con base en metales de transición [1]. A pesar de que el principio de esta reacción se conoce desde ya hace mucho tiempo, ha sido hasta fechas recientes que la metátesis de olefinas ha encontrado un amplio campo de aplicación gracias a la preparación de nuevos catalizadores cada vez más activos y estables.

Hoy en día, esta reacción es considerada una herramienta indispensable para la síntesis química de moléculas que son difíciles o imposibles de obtener por otros métodos y ha sido empleada exitosamente para preparar tanto materiales poliméricos, a partir de la polimerización por metátesis con apertura de anillo, así como pequeñas moléculas, cíclicas y acíclicas, a través de la metátesis con formación de anillo (RCM) y la metátesis cruzada (CM), respectivamente (Esquema 1).



**Esquema 1.** Reacciones de metátesis. (a) polimerización por metátesis con apertura de anillo, (b) metátesis con formación de anillo, (c) metátesis cruzada.

## 4.2 Polimerización por metátesis con apertura de anillo

La polimerización por metátesis con apertura de anillo es la conversión de olefinas cíclicas en polialquenameros (polímeros insaturados). Esta reacción está entálpicamente controlada por la tensión asociada al monómero y la cadena polimérica crece por un mecanismo de inserción que involucra una especie propagante metacarbena. La cicloolefina experimentará la apertura del anillo en el doble enlace carbono-carbono originándose un polímero cuya insaturación es preservada a lo largo de la cadena principal. Dependiendo principalmente de las condiciones de reacción y de la estructura del monómero, la ROMP puede dar como resultado la formación de estereoisomerismos *trans* o *cis* de los dobles enlaces en la cadena polimérica. En el caso de olefinas policíclicas, el ciclo incorporado en la cadena polimérica dará origen a estructuras en las cuales los anillos sucesivos exhibirán configuraciones isotácticas, sindiotácticas o atácticas. Además, cuando la cicloolefina presente sustituyentes en ciertas posiciones, se originarán estructuras poliméricas cabeza-cabeza, cabeza-cola o cola-cola. Polímeros entrecruzados se forman cuando el monómero presenta dos o más órdenes de insaturación y oligómeros cíclicos o macrociclos se pueden obtener dependiendo de la naturaleza del monómero, el sistema catalítico y los parámetros de reacción.

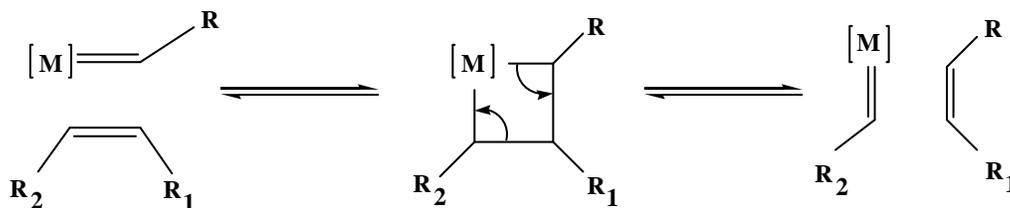
Debido a su alta disponibilidad, las olefinas monocíclicas no substituidas han sido ampliamente utilizadas en la ROMP con la presencia de diversos sistemas catalíticos [2]. La substitución de este tipo de olefinas con grupos alquilo o arilo brinda monómeros útiles para la síntesis de polímeros con estructuras y características particulares. Es esencial que los sustituyentes sean posicionados lejos del doble enlace carbono-carbono para reducir el impedimento estérico, de lo contrario la polimerización es fuertemente inhibida. Monómeros tales como norborneno, norbornadieno y sus derivados constituyen un gran grupo de olefinas bicíclicas las cuales han sido utilizadas ampliamente en la ROMP debido a su alta reactividad [3].

La mayor ventaja que tiene este tipo de polimerización es que sus características pueden ser ajustadas, lo que permite el control sobre el tamaño, forma y funcionalidad del polímero. A través de una cuidadosa selección del catalizador, la ROMP puede ser usada como una polimerización de tipo viviente, donde la transferencia de cadena no existe y pueden ser sintetizados polímeros con pesos moleculares predecibles y baja polidispersidad [4].

### 4.3 Sistemas catalíticos

Desde mediados de 1950 y hasta principios de los 80's, la metátesis de olefinas se llevó a cabo con sistemas catalíticos multicomponentes mal definidos. Dichos sistemas consistían de sales de metales de transición combinados con agentes alquilantes, o depositados en soportes sólidos. Algunos ejemplos de dichos sistemas catalíticos son:  $WCl_6/Bu_4Sn$ ,  $WOCl_4/EtAlCl_2$ ,  $MoO_3/SiO_2$  y  $Re_2O_7/Al_2O_3$ , entre otros. La utilidad de estos catalizadores fue limitada debido a que las reacciones en las que se utilizaban eran difíciles de iniciar y controlar porque pocas especies activas se formaban, además de que estas mezclas de catalizadores requerían ácidos de Lewis fuertes que los hacían incompatibles con la mayoría de los grupos funcionales [5].

Los problemas que se presentaron con estos catalizadores y la necesidad de entender claramente cómo ocurría la metátesis olefínica, motivaron el desarrollo de un sin número de estudios acerca del mecanismo de esta reacción. De todos los esquemas presentados el mecanismo propuesto por Chauvin [6] fue el más consistente con la evidencia experimental y es generalmente aceptado. Este mecanismo postula que la reacción procede vía un intermediario metal-ciclobutano a través de la cicloadición [2+2] entre el doble enlace carbono-carbono y un complejo metal-carbeno, seguido por una retrocicloadición (Esquema 2). La aceptación de este mecanismo fue el punto de partida para el desarrollo de catalizadores a base de alquilidenos.



**Esquema 2.** Mecanismo de metátesis de olefinas

Catalizadores más activos a las mezclas multicomponentes fueron preparados a partir de la alquilación de haluros metálicos de alto estado de oxidación. Los primeros complejos de alquilidenos de alto estado de oxidación fueron los reportados por Schrock, aunque éstos no fueron activos para la metátesis olefínica [7]. Los carbenos de Fischer, los cuales son carbenos de bajo estado de oxidación, mostraron baja actividad para la metátesis olefínica [8].

Los complejos de metales de post-transición de alto estado de oxidación de Tebbe [9], Schrock [10] y Osborn [11] proporcionaron la transición a la síntesis de catalizadores bien definidos. En los catalizadores bien definidos las especies propagantes pueden observarse y controlarse, en contraste con lo que ocurre con los catalizadores clásicos.

Osborn y Ivin estudiaron un sistema catalítico que mostraba el carbeno propagante y el metalociclo [12]. Schrock [13] y posteriormente Basset [14] desarrollaron complejos de metales de transición de un sólo componente y estos mostraron niveles de actividad útiles. Sin embargo, un hallazgo importante se dió con el desarrollo de complejos de alquilideno de tungsteno y molibdeno que contienen ligantes imido voluminosos [15], por parte del grupo de Schrock. Estos complejos presentan alta actividad, lo cual les permite reaccionar con olefinas terminales e internas así como también llevar a cabo la ROMP de monómeros de baja tensión y la RCM de sustratos electrónicamente pobres [16,17]. Sin embargo, el uso de este tipo de catalizadores es limitado debido a su sensibilidad al oxígeno y a la humedad, además de que complejos del tipo  $(NAr)(OR')_2M=CHR$  donde  $Ar=2,6-Pr^i_2-C_6H_3$ ,  $R=CMe_2-Ph$  y  $R'=C(CH_3)(CF_3)_2$  son incompatibles con aldehídos y alcoholes.

El desarrollo de catalizadores de un sólo componente ha sido el mayor avance que se ha dado en la metátesis olefínica, por lo tanto los trabajos subsecuentes que se han desarrollado en este campo están enfocados a la solución de los problemas que se han presentado con estos catalizadores, tales como la oxofobicidad y la tolerancia a grupos funcionales.

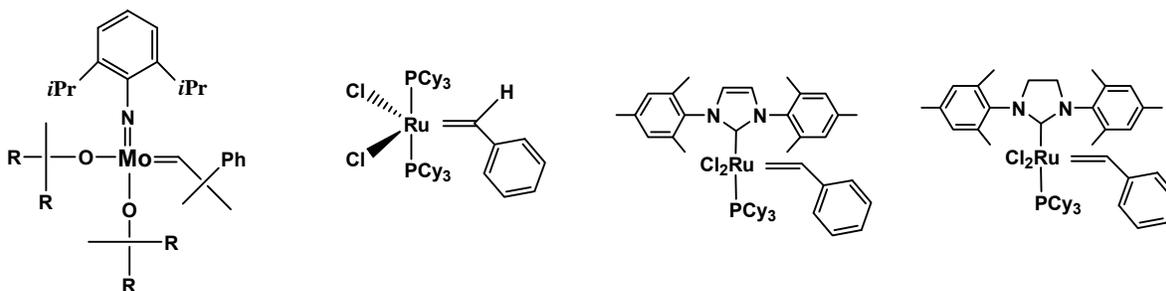
### *Catalizadores de Rutenio*

En cualquier sistema catalítico los grupos funcionales de los sustratos o del disolvente pueden interferir con la actividad catalítica del catalizador. Estos grupos funcionales pueden reaccionar con el centro metálico del catalizador y destruir las especies activas. Por lo tanto, la clave para mejorar la tolerancia de grupos funcionales en la metátesis olefínica consistió en desarrollar catalizadores que reaccionaran preferentemente con las olefinas.

Se ha observado que los catalizadores de un sólo componente reaccionan selectivamente con las olefinas conforme el centro metálico varía de izquierda a derecha y de abajo hacia arriba en la tabla periódica [18]. Los catalizadores de titanio y tungsteno están más dispuestos a reaccionar con los ésteres y cetonas, en comparación con los catalizadores de molibdeno que son más reactivos hacia las olefinas aunque también reaccionan con los aldehídos y otros grupos polares o próticos. El rutenio, por otra parte, reacciona preferentemente con los dobles enlaces carbono-carbono sobre la mayoría de otras especies tales como alcoholes, amidas, aldehídos y ácidos carboxílicos. Por lo tanto, es posible incrementar la tolerancia a grupos funcionales de los catalizadores de metátesis utilizando rutenio [5].

Nguyen, basado en la experiencia de Grubbs y Linda Johnson en rutas de síntesis de carbenos de tungsteno [19], desarrolló catalizadores de carbeno de rutenio. Nguyen hizo reaccionar un complejo de rutenio (II) con difenilciclopropano, obteniendo el complejo  $[\text{RuCl}_2-(=\text{CHCH}=\text{CPh}_2)(\text{PPh}_3)_2]$  que resultó únicamente activo para la metátesis de olefinas altamente tensionadas y ricas en electrones. Para incrementar la actividad de este catalizador se llevó a cabo el intercambio de ligantes. Los ligantes trifenilfosfina fueron sustituidos por triciclohexilfosfina que es más básica [20], y éste cambio produjo la reactividad deseada en el complejo, pues ahora podía polimerizar olefinas poco tensionadas e inducir reacciones con olefinas acíclicas [21], además es estable al aire y mantiene su actividad incluso cuando es expuesto al agua, alcoholes o ácidos.

Grubbs trabajó en la sustitución de las fosfinas de este tipo de sistemas catalíticos, por carbenos N-heterocíclicos (NHC). El NHC, 1,3-dimesitilimidazolin-2-ilideno, es estable y reactivo. Este ligante con grupos mesitilo como sustituyentes proporciona un sistema estable en el cual únicamente una de las fosfinas es sustituida por un NHC [22, 23]. Poco tiempo después se descubrió el complejo que contiene un carbeno N-heterociclo con esqueleto saturado, el cual, es aún más activo [24] (Figura 1). Estos nuevos catalizadores presentan una actividad que sólo antes había sido mostrada por sistemas metálicos muy activos. Debido a dichas características estos complejos han sido aplicados en la ROMP de sustratos con baja tensión en el anillo y estéricamente impedidos que contienen olefinas trisustituidas tal como 1,5-dimetil-1,5-ciclooctadieno [25]. También, pueden promover la RCM de dienos estéricamente demandados para formar olefinas tri y tetra sustituidas [24, 26].



**Figura 1.** Ejemplos de catalizadores empleados en metátesis olefínica

Durante las últimas décadas los catalizadores de rutenio han evolucionado de manera impresionante, de sales simples hasta complejos bien definidos con características específicas, lo que ha permitido ampliar el campo de aplicación de la metátesis olefínica de manera considerable. Hasta el día de hoy la investigación sobre el desarrollo de catalizadores cada vez más activos y estables continúa al igual que el estudio de sus mecanismos.

#### 4.4 Condiciones de reacción

La polimerización por metátesis con apertura de anillo de las cicloolefinas es afectada por varios parámetros. La reacción puede ocurrir en fase heterogénea, preferentemente a alta temperatura, o en fase homogénea, a baja o moderada temperatura, utilizando disolvente como medio de reacción. La naturaleza del monómero y el catalizador así como la pureza del disolvente y la presencia de otras sustancias como iniciadores o activadores, influirán considerablemente en el curso de la reacción. Además, la concentración del monómero, la temperatura de reacción, el tiempo, la agitación y la relación de los reactivos son parámetros esenciales que influyen significativamente en el rendimiento del polímero.

La concentración del monómero es un factor importante que gobierna la velocidad de polimerización de la cicloolefina, la estructura, el peso molecular y el rendimiento del polímero. Hocker y colaboradores propusieron el concepto de concentración crítica  $[M]_c$  [27], definida como la cantidad total de monómero por unidad de volumen que forma productos cíclicos. Si la concentración inicial de monómero  $[M]_o$  es inferior a  $[M]_c$ , sólo se obtendrán oligómeros cíclicos y lineales de peso molecular moderado, debido a reacciones de transferencia. Por el contrario, si  $[M]_o$  es superior a  $[M]_c$ , se obtendrá polímero lineal de alto peso molecular.

La concentración de catalizador determinará el número de centros activos y por lo tanto influirá directamente en la conversión del monómero. Un aumento en la concentración del catalizador conducirá a un incremento de la velocidad de reacción y al mismo tiempo a una disminución del peso molecular del polímero. Dependiendo en gran medida de la actividad del catalizador y de la reactividad del monómero, las concentraciones de catalizador utilizadas son del orden de  $10^{-3}$ - $10^{-6}$  M.

La temperatura de reacción en la ROMP de cicloolefinas incide principalmente en la velocidad de la reacción y las propiedades del polímero. El efecto ejercido por este parámetro es fuertemente dependiente del sistema catalítico, el monómero y el disolvente empleado. Comúnmente, un incremento en la temperatura de reacción conducirá a una disminución del peso molecular como resultado de reacciones secundarias más pronunciadas, tales como la degradación.

#### **4.5 Aplicaciones industriales de la metátesis de olefinas**

La metátesis de olefinas ha abierto las puertas a nuevas rutas industriales para la síntesis de importantes petroquímicos, polímeros y químicos especiales. Las aplicaciones más importantes de la metátesis de olefinas en el campo de la petroquímica son el proceso triolefínico de Phillips y el proceso de olefinas Shell [28].

En el campo de los polímeros, la polimerización por metátesis con apertura de anillo de cicloalquenos es un proceso atractivo para la síntesis de polímeros lineales, partiendo de monómeros con propiedades especiales y económicamente accesibles. Algunos procesos industriales de ROMP que han sido desarrollados y llevados a la práctica se describen a continuación (Figura 2).

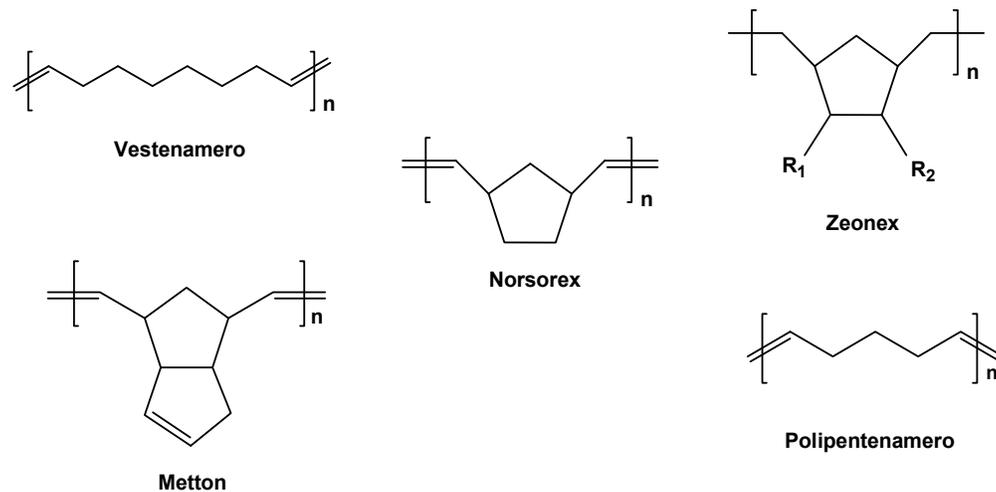
El *polioctenamero* ha sido producido desde 1980 por Degussa- Hüls AG, en una planta con capacidad para producir alrededor de 12,000 toneladas al año, bajo el nombre comercial de "Vestenamero". Es utilizado principalmente como plastificante o agente de entrecruzamiento debido a que su viscosidad es muy baja comparada con la de otros elastómeros. El Vestenamero ha sido empleado en todas las áreas de la industria del hule y predominantemente en mezclas con hule natural, hules entrecruzados, entre otros.

El *polinorborneno* fue el primer polímero de metátesis comercializado y ha sido manufacturado desde 1976 por CdF-Chimie bajo el nombre de “Norsorex” [29]. Actualmente, la capacidad de producción mundial de este polímero, en la planta francesa de Elf Atochem, es de alrededor de 5,000 toneladas al año. El producto obtenido, utilizando  $\text{RuCl}_3/\text{HCl}$  como catalizador, presenta un 90% de configuración *trans*, peso molecular  $> 3 \times 10^6$  g/mol y una temperatura de transición vítrea de  $37^\circ\text{C}$ . Este elastómero posee alta afinidad hacia los hidrocarburos debido a su estructura porosa. Debido a su habilidad para absorber a los hidrocarburos comunes hasta 10 veces su propio peso en pocos minutos, el polinorborneno es utilizado en la recuperación de petróleo derramado. Es también empleado en la fabricación de materiales antisonoros y antivibrantes.

El “Zeonex” es un polímero comercializado desde 1991 por la Nippon Zeon Co. Es sintetizado vía ROMP de derivados de norborneno y posteriormente hidrogenado dando como resultado un polímero amorfo, incoloro y transparente con aplicaciones especiales en el área médica, óptica y eléctrica. Posee propiedades sobresalientes tales como estabilidad dimensional, baja absorción de agua y resistencia al calor, por lo que es empleado eficientemente en lentes ópticos y prismas de cámaras, unidades de CD y CD-ROM e impresoras láser. En el campo médico, y debido a su alta pureza, baja absorción de medicinas, baja permeabilidad al agua y alta tolerancia a la esterilización con vapor, es empleado en jeringas pre-cargadas, viales y celdas para sistemas de análisis sanguíneos. En el campo eléctrico es utilizado como aislante en conectores coaxiales.

El *polidiciclopentadieno* ha sido producido por la compañía Hercules en Estados Unidos, bajo el nombre comercial “Metton”. El procedimiento de manufactura contempla dos etapas, primeramente se lleva a cabo la ROMP del anillo más tensionado para formar un polímero lineal y posteriormente se efectúa la polimerización del doble enlace restante ya sea por adición y/o ROMP, para formar un polímero entrecruzado. Debido a la alta reactividad del monómero, este proceso es apropiado para el moldeo por inyección con reacción (RIM). Este polialquenamero posee un alto módulo y alta resistencia al impacto, y ha sido aplicado en la industria automotriz, en vehículos para nieve, en equipo industrial y agrícola, ventiladores, cajas eléctricas subterráneas, y recientemente, hélices, botes y otros artículos para la marina y el sector aeroespacial.

El *polipentenamero* ha sido ampliamente utilizado como un elastómero de uso general debido a que es altamente compatible y co-vulcanizable con varios elastómeros, tales como hule natural, hule isopreno, hule butadieno, hule estireno-butadieno así como el terpolímero EPDM, que exhiben propiedades adecuadas para la industria de las llantas y del hule. El polipentenamero les confiere a estas mezclas una buena procesabilidad, alta resistencia a la abrasión, al envejecimiento físico, mayor elasticidad y baja permeabilidad al aire.



**Figura 2.** Polialquenameros producidos a nivel industrial vía metátesis olefínica.

#### 4.6 Celdas de combustible

Entre las diferentes fuentes de energía existentes y alternas a los combustibles fósiles, se encuentran las celdas de combustible, las cuales son consideradas como una tecnología muy atractiva para la provisión de energía eléctrica. La celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte la energía química, de la reacción entre hidrógeno y oxígeno, directamente en energía eléctrica. La celda de combustible es una fuente de energía amigable con el medio ambiente, debido a que sólo agua y calor son generados como subproductos. Además, en teoría este dispositivo es capaz de proveer energía todo el tiempo que el combustible y el oxidante son suministrados, a diferencia de las baterías típicas, las cuales son simplemente dispositivos de almacenamiento de energía. Las celdas de combustible tienen el potencial para operar a mayores eficiencias que las máquinas de combustión interna, produciendo más electricidad a partir de la misma cantidad de combustible. Dependiendo del tipo de electrolito utilizado, existen

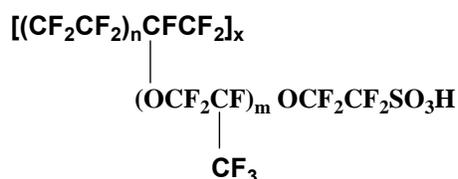
esencialmente cinco sistemas de celdas de combustible, cada uno con su respectiva reacción electroquímica y requerimientos operacionales. Estos sistemas son clasificados de la siguiente manera:

1. Celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC)
2. Celdas de combustible de carbonato fundido (MCFC)
3. Celdas de combustible de óxido sólido (SOFC)
4. Celdas de combustible alcalinas (AFC)
5. Celdas de combustible con membranas de intercambio protónico (PEMFC).

A pesar de que las celdas de combustible no son un descubrimiento reciente, el uso de membranas poliméricas como electrolitos, en la actualidad, ha tenido un gran impacto en cuanto a la provisión de energía para aplicaciones automotrices, estacionarias y portátiles. Uno de los componentes clave en una PEMFC es la membrana de intercambio protónico, la cual desempeña dos funciones principales: (I) es un separador para evitar el mezclado del combustible (hidrógeno, metanol, etc) y el oxidante (aire u oxígeno puro) y (II) es un polielectrolito para transportar protones del ánodo al cátodo. Las propiedades deseables que debe exhibir una membrana de intercambio protónico en celdas de combustible son: (a) alta conductividad protónica, (b) baja conductividad electrónica, (c) baja permeabilidad al combustible y al oxidante, (d) bajo transporte de agua, (e) estabilidad oxidativa e hidrolítica, (f) buenas propiedades mecánicas en estado seco y húmedo, y (g) bajo costo de producción relativo a la aplicación.

Actualmente la membrana que por excelencia es utilizada como membrana de intercambio protónico es el Nafión, un producto desarrollado por Dupont a finales de 1960 para su uso como separador permeoselectivo en procesos cloro-alcali. El Nafión es un copolímero sintetizado a partir de tetrafluoroetileno y un comonomero que posee cadenas laterales de éteres vinílicos perfluorados terminados con grupos ácidos perfluorosulfónicos (Figura 3). Como muchos otros polímeros fluorados, el Nafión es muy resistente al ataque químico pero es definitivamente la presencia de grupos ácidos perfluorosulfónicos en su estructura, lo que le imparte muchas de sus propiedades deseables como membrana de intercambio protónico.

Otras membranas de intercambio catiónico perfluorosulfonadas con estructuras similares a Nafión han sido desarrolladas por Ashi Chemical Company (Aciplex), Ashi Glass Company (Flemión) [30] y Dow Chemical Company. Estas membranas son caras y sufren de los mismos inconvenientes que el Nafión, es decir, baja conductividad a bajos contenidos de agua y deterioro de sus propiedades mecánicas a altas temperaturas, y moderadas temperaturas de transición vítrea.



**Figura 3.** Fórmula química del Nafión

La conductividad protónica de las membranas de Nafión es compleja, siendo favorecida por un alto nivel de hidratación y fuertemente dependiente del pre-tratamiento (especialmente térmico) de la membrana, la temperatura de operación y del ambiente del electrolito. Esto ha sido racionalizado considerando la estructura de los polímeros representados por la fórmula general mostrada en la figura 3. Los valores de  $x$  y  $m$  pueden variar para producir materiales de diferentes pesos equivalentes (EW), donde EW es el número de gramos de polímero por mol de sitio sulfonato fijo. Varios modelos [31-33] han intentado explicar la estructura del Nafión. De acuerdo con éstos es generalmente aceptado que existen distintas regiones dentro de la membrana. Existe una región hidrofóbica que contiene el esqueleto fluorocarbonado y una región hidrofílica que contiene los sitios sulfonatos, los protones y el agua de hidratación. Las cadenas fluorocarbonadas hidrofóbicas y los grupos sulfonato hidrofílicos están arreglados de tal forma que maximizan la interacción entre fragmentos similares. Se cree que esto da como resultado la formación de micelas invertidas o clusters (agregados) iónicos que contienen la fase iónica hidratada, la cual está rodeada de la fase fluorocarbonada. Se presume que el transporte de protón ocurre entre los clusters por el movimiento del protón entre los sitios sulfonatos fijos. Un alto nivel de hidratación produce una dimensión del cluster más amplia, lo cual promueve la velocidad del transporte del protón [31-34].

Muchos grupos han estudiado la conductividad de las membranas de Nafión, predominantemente usando espectroscopía de impedancia de corriente alterna (ac) aunque técnicas corriente directa (dc) también han sido aplicadas. Algunos otros grupos han investigado el desempeño de la membrana *in situ* en la PEMFC, empleando impedancia ac y una técnica de corriente de pulso. Una variedad de ambientes han sido empleados, incluyendo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M, agua, vapor de agua y gases humidificados, a temperaturas desde 20 a 95°C. El impacto de tal variedad de factores sobre la conductividad de las membranas de Nafión ha dado como resultado la publicación de un intervalo amplio de conductividades (ver tabla 1). Los primeros datos mostrados en la tabla 1 son los presentados por Reike y Vanderborgh [35]. Utilizando impedancia ac, ellos reportan la conductividad de Nafión 117 a 100% de humedad relativa (RH) en nitrógeno humidificado a 25°C, en 0.070 S/cm. Usando una técnica de dc, Verbrugge et al. [36,37] examinaron la conductividad de Nafión 117 en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sobre un intervalo de concentraciones de ácido y temperaturas. La conductividad fue progresivamente promovida en el intervalo de concentraciones de 0.3 a 1 M pero disminuyen a concentraciones mayores. En H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M, la conductividad aumenta de 0.088 a 0.231 S/cm conforme la temperatura se incrementa de 20 a 80°C. Después de esto, una serie de reportes de Zawodzinski et al [38,39] presentaron la conductividad de Nafión 117 en medio acuoso usando impedancia ac. En agua a 30°C, la conductividad reportada fue 0.1 S/cm. En aire humidificado a 100% de RH y 30°C, la conductividad se reduce hasta 0.06 S/cm.

Fue confirmado por Reike y Vanderborgh [35], y después por Zawodzinski que a 30°C la absorción de agua de una membrana de Nafión 117 disminuye de un valor de  $\lambda$  igual a 22, para una membrana completamente inmersa en agua líquida, a una  $\lambda$  de 14 cuando la membrana está suspendida en aire humidificado a 100 de RH. En agua líquida, se registraron conductividades de 0.090 S/cm [40] y 0.080 S/cm [41]. El alto contenido de agua es considerada la razón principal para la obtención de conductividades mayores en la membrana en agua líquida. La amplia dispersión de los valores de conductividad publicados refleja la importancia en el manejo y pre-tratamiento de las membranas en la determinación del contenido de agua y por lo tanto en la conductividad de las membranas de Nafión.

**Tabla 1.** Mediciones de conductividad en membranas de Nafión 1100 EW

<b>Membrana Nafión</b>	<b>Electrolito</b>	<b>Técnica</b>	<b>Espesor membrana (µm)</b>	<b>Conductividad (S/cm)</b>	<b>Ref.</b>
117	Vapor de agua RH 100% (25°C)	Impedancia AC	175	0.070	35
117	Inmersa en 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (20°C) Inmersa en 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (80°C)	Pulso de corriente DC	231	0.088 0.231	36,37
117	Inmersa en Agua (30°C) Inmersa en Agua (90°C)	Impedancia AC	175	0.100 0.19	38,39
117	Inmersa en 2M HCl (25°C)	Método DC	200	0.066	42
117	Inmersa en 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (25°C)	“Kelvin” Sonda de 4 puntos	200	0.140	43
117	Inmersa en Agua (25°C)	Impedancia AC	200	0.100	44
117	Inmersa en Agua (20°C)	Impedancia AC	175	0.090	40
117	Vapor de agua RH 100% (30°C)	Impedancia AC	200	0.068	45
117	Vapor de agua RH 100% (20°C)	Impedancia AC	200	0.078	46
117	Inmersa en Agua (20°C)	Impedancia AC	170	0.080	41

#### 4.7 Polímeros que han sido estudiados para su aplicación como membranas de intercambio protónico.

Durante las últimas décadas ha resurgido el interés por contar con una fuente de energía alterna, económica y comercializable, lo cual ha motivado diversas investigaciones con el objeto de mejorar en varios aspectos las celdas de combustible de membrana electrolítica polimérica. Numerosos grupos de investigación se han enfocado en el desarrollo de materiales alternos para PEMs con la intención de reemplazar los costosos copolímeros perfluorosulfonados ácidos. A continuación se hace una revisión de los polímeros que han sido estudiados para los fines antes mencionados.

##### 4.7.1 Poliestireno y sus derivados

Una alternativa a los materiales basados en esqueletos de tetrafluoroetileno, como los previamente citados, es el uso de estireno y sus derivados fluorados para formar PEMs. Actualmente existen dos PEMs comerciales con base en estireno: BAM de Ballard y Dais Analytic; un copolímero estireno-etileno-butileno-estireno sulfonado (SEBS). Se ha reportado que esta generación de membranas BAM (Figura 4) exhiben un mejor desempeño en celdas de combustible que las membranas de Nafion 117, a densidades de corriente mayores a  $0.6 \text{ A/cm}^2$ . Los esqueletos fluorados de estos materiales mitigan la formación de hidroperóxidos, pues éstos son los causantes de tiempos de vida cortos para sus análogos parcialmente alifáticos no fluorados. Más allá del trabajo de Ballard han habido pocos reportes sobre a la síntesis de este tipo de monómeros, presumiblemente debido a su alto costo.

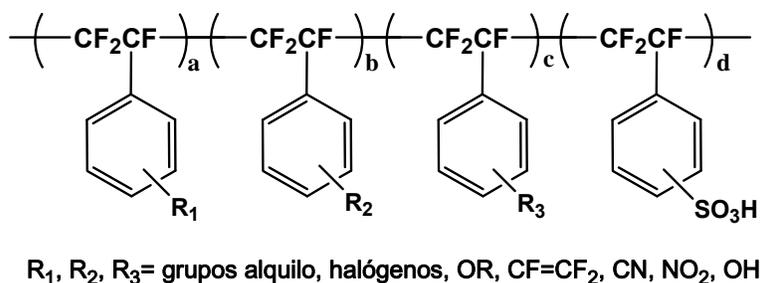


Figura 4. Estructura química del BAM

Las PEMs de Dais Analytic están basadas en copolímeros en bloque de estireno-etileno/butileno-estireno. La sulfonación de este copolímero se efectúa utilizando un complejo de trióxido de azufre/ trietil fosfato a temperaturas entre -5 y 0°C, y el material obtenido presenta conductividades de 0.07-0.1 S/cm en estado completamente hidratado. Se ha reportado que las membranas Dais son mucho menos caras de producir que Nafion y que también exhiben un arreglo de microfases bien estructurado, debido a la habilidad de manipular la longitud de los bloques y la composición inicial del polímero [39].

Un método moderno para innovar algunos copolímeros basados en poliestireno ha sido la introducción de injertos y/o la inducción de entrecruzamientos. Recientemente, algunos investigadores han demostrado que es posible sintetizar copolímeros con injertos iónicos unidos a esqueletos hidrofóbicos utilizando macromonomeros formados por polimerización radicalica. La síntesis y caracterización de esta clase de copolímeros que comprende estireno en la cadena principal e injertos de estirensulfonato de sodio fue reportada por Holdcroft et al [40]. Estos copolímeros muestran excelentes conductividades iónicas de hasta 0.24 S/cm.

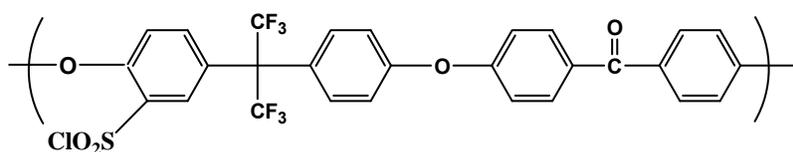
La principal desventaja de emplear materiales basados en hidrocarburos es su pobre estabilidad oxidativa comparada con las membranas perfluoradas o parcialmente fluoradas. Por esta razón las membranas Dais están siendo promovidas para ser utilizadas como fuente de energía portátil de 1Kw o menos, para las cuales las temperaturas de operación son menores a 60°C

#### **4.7.2 Poliarilen éteres post-sulfonados**

La forma más común de modificar un polímero aromático para su aplicación como PEM es sulfonándolo vía sustitución electrofílica aromática. Los polímeros aromáticos son fácilmente sulfonados utilizando ácido sulfúrico concentrado, ácido sulfúrico fumante, ácido clorosulfónico o complejos de trióxido de azufre. Las reacciones de post-modificación están usualmente restringidas debido a la pérdida de control sobre el grado y localización de la funcionalización, además de que pueden darse reacciones secundarias o la degradación del polímero. A pesar de ello, esta área de síntesis de PEMs ha recibido mucha atención y puede ser una fuente de productos emergentes tal como el Victrex [poli(éter éter cetona) sulfonado] SPEEK [41].

#### 4.7.2.1 Poliarilen éter cetonas

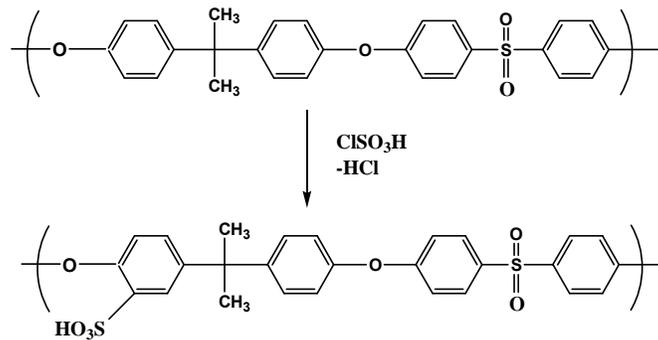
Las poliarilen éter cetonas (PEEK) han sido modificadas usando diferentes agentes sulfonantes. Debido a la naturaleza semicristalina de algunos de estos polímeros y a su pobre solubilidad en muchos disolventes, su sulfonación en primera instancia, fue lograda utilizando ácido sulfúrico concentrado [42]. La velocidad de sulfonación del PEEK en ácido sulfúrico puede controlarse a través de la variación del tiempo de reacción, la temperatura y la concentración del ácido, obteniéndose polímeros con grados de sulfonación entre 30-100%, sin observar reacciones de degradación y entrecruzamiento [43]. El ácido clorosulfónico también ha sido utilizado en la sulfonación de este tipo de polímeros. Recientemente, Hamciuc *et al.* [44] reportaron la sulfonación y clorosulfonación de poli(éter cetonas) que contienen grupos hexafluoroisopropilideno. Utilizando ácido clorosulfónico al 100% y en cuestión de dos horas, los autores reportaron la formación de la unidad repetitiva mostrada en la Figura 5.



**Figura 5.** Poliéter cetona con grupos hexafluoroisopropilideno clorosulfonada.

#### 4.7.2.2 Poliarilen éter sulfonas

La primera sulfonación de una poliarilen éter sulfona fue reportada por Quentin [45]. En esta investigación el ácido clorosulfónico fue empleado para introducir vía sustitución electrofílica aromática, grupos iónicos a lo largo de la cadena del polímero comercialmente conocido como Udel (Esquema 3). Las reacciones de sulfonación se llevaron a cabo a temperatura ambiente y a diferentes tiempos, obteniéndose polímeros con diversos grados de sulfonación. Muchos otros investigadores [46-48] han continuado trabajando en esta línea, sin embargo, se ha reportado que el uso de ácido clorosulfónico produce reacciones secundarias tales como división de cadena, ramificaciones y/o entrecruzamiento en el grupo isopropilideno de los polímeros con base en bisfenol A. Para superar este inconveniente el trimetilsililclorosulfonato ha sido utilizado en la sulfonación de Udel. [46,49] El reactivo protegido por el grupo trimetilsilil minimiza la división de cadena tal y como lo muestran experimentos de la determinación de viscosidad.



**Esquema 3.** Sulfonación de Udel (Polisulfona)

Un nuevo proceso de sulfonación para generar ionómeros a partir de polisulfonas ha sido descrito por Kerres *et al.* [50]. Este procedimiento incluye la desprotonación criogénica del Udel poliéter sulfona usando *n*-butillitio, posteriormente el polímero litiado reacciona con dióxido de azufre y finalmente se efectúa una oxidación/hidrólisis para obtener la funcionalización ácida.

#### **4.7.3 Copolímeros obtenidos a partir de monómeros sulfonados**

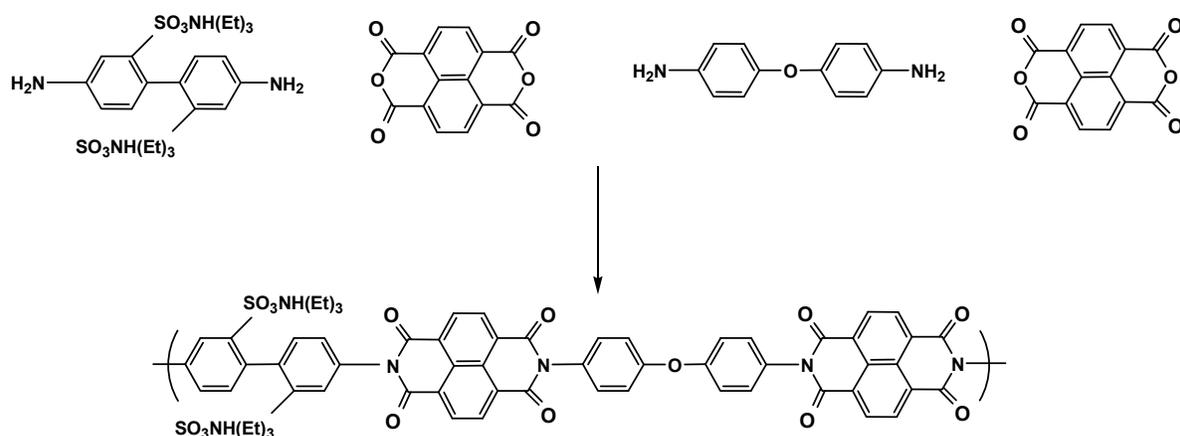
Una metodología alterna para obtener polímeros aromáticos sulfonados, diferente a la sulfonación de materiales previamente sintetizados, es la copolimerización directa de monómeros funcionalizados. El uso de esta ruta de síntesis permite tener control sobre el diseño molecular, el grado de funcionalización y pueden ser realizados algunos efectos de secuencia del copolímero. En las últimas décadas esta metodología sólo ha sido aplicada a polímeros de condensación y los sistemas que han recibido gran atención son las poliimidas, los poliarilén éteres y los polifosfacenos.

##### **4.7.3.1 Copolímeros de poliimidas directamente sulfonadas**

Las poliimidas son polímeros heterocíclicos de alto desempeño que poseen buena estabilidad térmica y excelentes propiedades mecánicas. Estos materiales suelen ser semicristalinos si no se incorporan en su estructura unidades flexibles; por lo tanto han sido introducidos grupos laterales para minimizar el empaquetamiento entre cadenas. Algunos grupos de investigación han incorporado en estos polímeros grupos sulfónicos, no sólo con el fin antes mencionado, sino también para aplicarlos como membranas de intercambio protónico en celdas de combustible [51].

Las poliimidas cíclicas de 5 miembros son materiales de alto desempeño que han sido investigadas por muchos años. Sin embargo cuando las poliimidas ftálicas sulfonadas son utilizadas como membranas de intercambio protónico en celdas de combustible, éstas se degradan fácilmente, mientras es conocido que las poliimidas naftalénicas son mucho más estables en las condiciones de operación de una celda de combustible [52]. Es probable que la hidrólisis de la estructura de la imida ftálica provoque división de la cadena y produzca que la membrana se vuelva quebradiza. Debido a que las poliimidas naftalénicas son mucho más estables a la hidrólisis, su estructura es más apropiada para su aplicación como PEM en celdas de combustible.

Genies et al [53] diseñaron un método para sintetizar copoliimidas sulfonadas en bloque y al azar. El procedimiento de síntesis se muestra en el esquema 4. El primer paso de la síntesis involucra la preparación de secuencias cortas de 4,4'-diamino-2,2'-bifenildióxido sulfónico (BDA) condensado con dianhídrido 1,4,5,8-tetracarboxílico. El ajuste del radio de estos dos monómeros permite crear diferentes longitudes de bloque de la secuencia sulfonada. En el segundo paso de la polimerización, el grado de sulfonación puede ser controlado regulando el radio molar de BDA y de la diamina sin sulfonar 4,4'-oxidianilina (ODA). El control del grado de sulfonación es importante debido a que altos grados de sulfonación producen que el material se hinche demasiado o que incluso se disuelva. Para estos copolímeros se determinó que la conductividad más alta se obtiene con una longitud de bloque de tres unidades repetitivas sulfonadas [54].



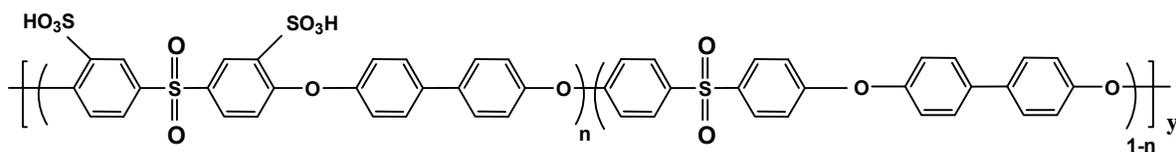
**Esquema 4.** Síntesis de polimida sulfonada de anillo de seis miembros-

La preparación de poliimidias sulfonadas con diferentes capacidades de intercambio iónico y longitudes de bloque sulfonado también ha sido considerada. Del estudio de estos materiales se determinó que los copolímeros sulfonados preparados con estructura al azar exhiben mejor solubilidad que los copolímeros en bloque, en disolventes orgánicos. Por otra parte fue encontrado que el número de moléculas de agua por grupo iónico y la conductividad son sistemáticamente menores en microestructuras al azar que en los copolímeros en bloque [55].

Además de la comercialmente disponible 4,4'-diamino-2,2'-bifenildiácidosulfónico, ampliamente utilizada para la síntesis de poliimidias sulfonadas, Gunduz y McGrath [56] han preparado una gran variedad de nuevos monómeros sulfonados y comonomeros. Las copoliimidias sulfonadas sintetizadas a partir de éstos son térmicamente estables, exhiben altos pesos moleculares y forman buenas películas. La conductividad protónica más alta reportada para estos materiales es de 0.02 S/cm, la cual es buena comparada con la de los polímeros post-sulfonados. Hong et al. [57] investigaron la conductividad de copoliimidias directamente sulfonadas similares y ha sido posible demostrar altas conductividades (0.1 S/cm).

#### **4.7.3.2 Copolímeros de poliarilen éteres directamente sulfonados**

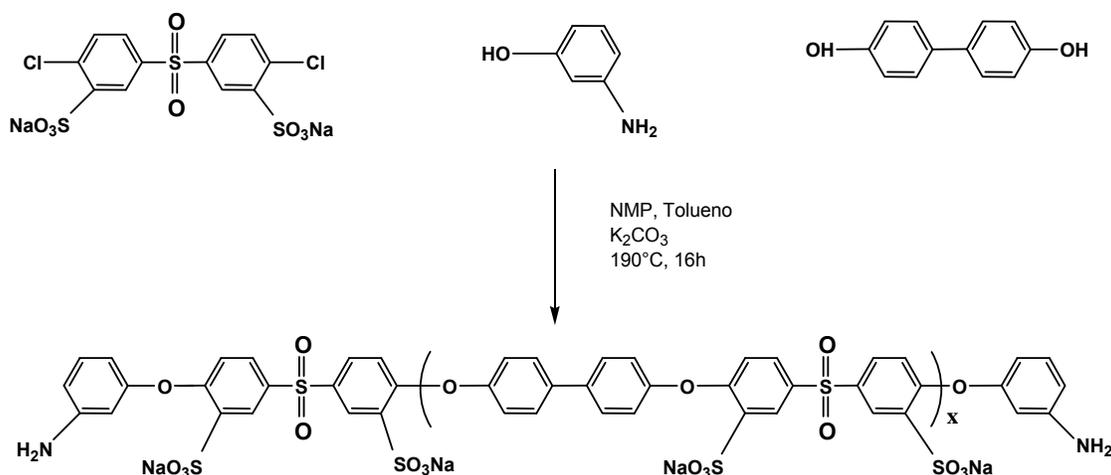
Quizá el primer trabajo reportado de la síntesis de una poli(arilen éter sulfona) sulfonada, vía un monómero pre-sulfonado, fue reportado por Ueda et al [58]. Ellos sulfonaron el monómero 4,4'-diclorofenilsulfona (DCDPS) utilizando ácido sulfúrico fumante y lo copolimerizaron con bisfenol A y el monómero sin sulfonar. La investigación de Ueda ha sido continuada por McGrath y sus colaboradores [59], enfocándose al desarrollo de materiales para membranas de intercambio protónico de celdas de combustible. El grupo de investigación de McGrath desarrolló nuevos copolímeros de polierilen éteres sulfona sulfonados, modificando la síntesis del DCDPS sulfonado y utilizando diferentes bisfenoles [60, 61]. Estos copolímeros fueron sintetizados bajo condiciones similares a las utilizadas en la síntesis de las poliarilen éter sulfonas no sulfonadas, únicamente fueron necesarias temperaturas de reacción moderadamente mayores y tiempos de reacción más largos para obtener materiales de alto peso molecular (Figura 6) [62]. Estos copolímeros al azar muestran una morfología de fases separadas (hidrofóbica/hidrofílica) que varía dependiendo del grado de disulfonación.



**Figura 6.** Estructura de una poli(arilen éter sulfona)sulfonada sintetizada a partir de la copolimerización directa del monómero sulfonado.

La conductividad y el porcentaje de absorción de agua de esta serie de copolímeros incrementan con la disulfonación. Sin embargo, una vez alcanzado el 60% mol de disulfonación las membranas se hinchan drásticamente formando un hidrogel que no es útil como membrana de intercambio protónico. Estos resultados indican que la conductividad protónica debe ser balanceada con el hinchamiento en agua y las propiedades mecánicas de las membranas.

Mecham et al [63,64] reportaron la síntesis de oligómeros funcionalizados muy interesantes, los cuales fueron preparados a través de la reacción de meta-aminofenol con 4,4'-bifenol y 3,3'-disulfonado-4,4'-diclorodifenilsulfona (Esquema 5). Este tipo de oligómeros fue copolimerizado con diferentes diaminas y dianhídridos, obteniéndose materiales con morfologías de separación de fases bien definidas y que además poseen alta estabilidad térmica. Las membranas preparadas a partir de estos materiales exhiben baja absorción de agua (máximo de 12% a cualquier composición) y valores de conductividad iónica de 0.03 S/cm.



**Esquema 5.** Síntesis de oligómeros de poli(arilen éter sulfona) sulfonados y con grupos amino terminales.

Las técnicas de polimerización directa, similares a las empleadas en la síntesis de las poliarilen éter sulfonas han sido utilizadas por diferentes grupos de investigación para preparar poli(arilen éter cetonas) [65,66]. Wang fue de los primeros en reportar la copolimerización de este tipo de materiales utilizando 3,3'-disulfonado-4,4'-difluorodifenilcetona, bisfenol y 4,4'-difluorodifenilcetona sin sulfonar. Estos copolímeros fueron obtenidos con altos rendimientos y su estabilidad térmica medida en aire y nitrógeno es alta. Sin embargo, no han sido reportados valores de conductividad para estos materiales. Recientemente el hexafluoroisopropilideno bisfenol A ha sido utilizado para polimerizar poliarilen éter cetonas sulfonadas térmicamente más estables, candidatas a ser empleadas como membranas de intercambio protónico en celdas de combustible.

#### **4.7.4 Polifosfacenos**

Además de los poliarilen éteres y las poliimidias, otros polímeros de alto desempeño que han sido estudiados para su aplicación en PEM son los polifosfacenos. Los polifosfacenos son materiales potencialmente atractivos para su aplicación en celdas de combustible de hidrógeno/aire y de metanol directo, debido a su estabilidad térmica y química además de la facilidad con que pueden adjuntárseles cadenas laterales con sitios de intercambio iónico. Los polifosfacenos han sido estudiados como elastómeros, electrolitos en baterías de litio y subsecuentemente como membranas de intercambio protónico.

Estos polímeros son de gran interés sintético y tecnológico debido a la manera en la cual los grupos laterales pueden variarse sobre un intervalo amplio de estructuras, lo cual permite tener acceso a materiales con propiedades bien definidas. Estos materiales son particularmente apropiados para la modificación química de sus grupos laterales o su superficie debido a la alta estabilidad que presentan los esqueletos de fósforo-nitrógeno. Allcock et al. han estudiado la sulfonación superficial de polifosfacenos específicos para su aplicación en PEM [67].

Estudios de Pintauro y colaboradores [68,69] han demostrado que el poli[(3-metilfenoxi)(fenoxi)fosfaceno] y el poli[bis(3-metilfenoxi)fosfaceno] pueden ser sulfonados con una solución de trióxido de azufre en dicloroetano, obteniéndose materiales con valores de IEC por arriba de 2.0 mequiv/g sin degradación del material. Películas de estos polímeros con  $IEC \leq 1.4$  mequiv/g exhiben buenas propiedades

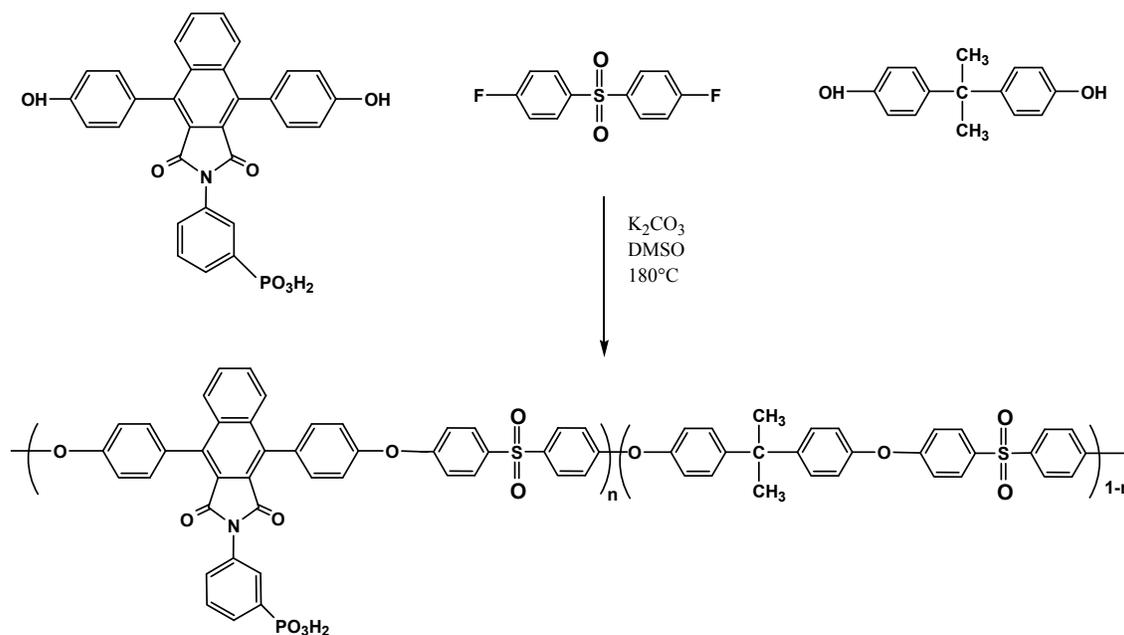
mecánicas a temperatura ambiente en estado seco e hidratado, sin embargo las bajas temperaturas de transición vítrea que estos materiales presentan pueden hacer que las membranas fallen bajo las condiciones de operación de una celda de combustible. Pintauro et al. reportaron la síntesis de membranas de intercambio protónico preparadas a partir de poli(bis(3-metilfenoxi)fosfaceno con grupos sulfónicos [70]. Las membranas de este polímero, entrecruzado y sin entrecruzar fueron examinadas. De este estudio se determinó que el entrecruzamiento redujo la absorción de agua y por lo tanto también otras propiedades de transporte de la membrana. Sin embargo, la conductividad protónica de estos polímeros parece no diferir entre los especímenes entrecruzados y sin entrecruzar, aunque la absorción de agua sí sea diferente.

#### **4.7.5 Poliarilen éteres fosforilados**

El interés por encontrar nuevos electrolitos poliméricos ha conducido a diferentes grupos de investigación a explorar materiales que contengan grupos conductores iónicos diferentes a los ácidos sulfónicos. Los polímeros y copolímeros preparados a partir de monómeros que contienen grupos fosfónicos han sido reportados, sin embargo este tipo de materiales no ha sido ampliamente estudiado debido a que son pocos los procedimientos de síntesis disponibles para su preparación.

Existen algunos reportes de polímeros con ácidos fosfónicos que han sido aplicados como membranas en celdas de combustible. Estos grupos fosfónicos son menos ácidos que los sulfónicos, sin embargo, confieren al polímero mejor estabilidad química y térmica con respecto a los polímeros funcionalizados con grupos ácido sulfónico [71].

Meng et al. [72] reportaron la síntesis de poli(arielen éteres) que contienen grupos fosfónicos. Estos polímeros fueron sintetizados a partir de un bisfenol preparado a partir de la reacción entre fenolftaleína y el ácido *m*-aminofenilfosfónico (Esquema 6). Estos poliéteres aunque exhiben altas temperaturas de transición vítrea, entre 254 y 315°C, sus conductividades fueron de únicamente de  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  S/cm, lo cual es demasiado bajo para ser consideradas para su aplicación como PEM's en celdas de combustible.



**Esquema 6.** Síntesis de poli(arilen éter) con grupos fosfónicos.

Allcock et al. también investigaron el uso de polifosfacenos fosforilados para su aplicación como membranas en celdas de combustible de metanol directo [73]. Estas membranas presentan valores de IEC entre 1.17 y 1.43 mequiv/g, y conductividades protónicas entre  $10^{-2}$  y  $10^{-1}$  S/cm. Los coeficientes de difusión de metanol determinados para estas membranas son 12 veces menor que los de Nafión 117 y 6 veces menor que los de membranas de polifosfacenos con grupos sulfónicos.

#### 4.7.6 Polímeros mezclados con heteropoliácidos

Todos los conductores protónicos ácidos discutidos hasta ahora basan su propiedad conductora en la presencia de gran cantidad de agua como fase móvil para el transporte de protones. Los retos actuales para el uso de celdas de combustible hidrógeno/aire con fines automotrices son la operación a  $120^{\circ}\text{C}$  y 50% o menos de humedad relativa. Bajo estas condiciones la conductividad de las membranas decrece debido a la baja absorción de agua y por lo tanto se crean grandes pérdidas por resistividad en la celda. Para satisfacer las necesidades de celdas de combustible avanzadas, las membranas deberán funcionar sin grandes cantidades de agua absorbida y a este respecto están siendo investigadas membranas compuestas (orgánico-inorgánico).

Los heteropoliácidos (HPAs) son un tipo de ácido altamente conductor en su forma cristalina [74]. Los HPAs han sido mezclados en varios polímeros en la búsqueda de nuevas PEMs [75-77]. Algunos de los heteropoliácidos que han sido investigados son el ácido fosfotungsténico, ácido silicotungsténico, fosfato de zirconio, ácido fosfotungsténico, etc. Para estas membranas conductividades protónicas mayores fueron reportadas. Kim et al. [75] reportaron valores de conductividad de 0.15 S/cm a 140°C y 100% de humedad relativa para copolímeros de poli(éter sulfona) sulfonado con 30% de ácido fosfotungsténico disperso.

Asimismo, han sido reportadas membranas compuestas con base en fosfonatos de zirconio [77], zeolitas [78], sílica [79] y otros componentes [80,81], con mejores propiedades que las matrices poliméricas. Un ejemplo de esto es el Nafión combinado con iones de cesio, el cual exhibe un menor flujo de metanol a través de la membrana en comparación a Nafión por sí solo [82]. Compuestos de Nafión-silica permiten la operación de celdas de combustible de metanol directo a 145°C debido a la alta absorción de agua inicial [79].

Por otra parte, membranas dopadas con ácido fosfórico han sido investigadas para su aplicación en PEMFC de sistemas no acuosos [83-85]. Los polibenzimidazoles dopados han recibido gran atención y niveles de dopaje de hasta 6 moléculas de ácido fosfórico por unidad repetitiva han sido obtenidos [83]. Dependiendo de la técnica de dopaje, conductividades entre 0.01 y 0.04 S/cm han sido reportadas.

#### **4.8 Membranas para la separación de gases**

La separación de gases a través de la permeación selectiva en membranas poliméricas es una de las ramas de más rápido crecimiento de la industria química en los últimos 30 años [86]. La primera planta, basada en esta tecnología a gran escala, fue instalada por la Monsanto Co. en 1977 para recuperar H<sub>2</sub> de una corriente de gas industrial. Este proceso de separación con membranas ofrece varias ventajas significativas. Primero, los requerimientos energéticos y los costos de inversión de capital son mucho más bajos para determinadas aplicaciones industriales importantes, en comparación con los procesos de separación convencional tales como la destilación criogénica y la adsorción con presión (PSA, Pressure Swing Adsorption). Segundo, el módulo de permeación utilizado en este

proceso es simple, compacto y sencillo de operar por lo que su integración dentro de otros procesos de separación o de reacción así como su escalamiento industrial es relativamente fácil. Por ejemplo, un estudio realizado para el enriquecimiento del aire hasta con un 35% de oxígeno, utilizando membranas de acetato de celulosa para el transporte de gases, mostró una reducción del 47% en la inversión de capital y del 38% en los gastos de operación en comparación con el proceso de adsorción con presión [87].

Es importante mencionar que en el caso de las membranas altamente permeables para la producción industrial de gases de alta pureza, el objetivo es mantener velocidades de permeación elevadas y al mismo tiempo incrementar la selectividad. Por otra parte, en las membranas de baja permeabilidad utilizadas en la industria de los alimentos, de las bebidas, del empaque y embalaje, el esfuerzo está concentrado en mejorar las propiedades de barrera de estos materiales. La eficiencia de esta tecnología de separación depende fuertemente de la selección del material de la membrana, de sus propiedades físico-químicas y del mecanismo por el cual es efectuada la permeación. Por lo tanto, están siendo efectuadas considerables investigaciones en laboratorios académicos e industriales con el objeto de desarrollar nuevos polímeros funcionalizados que, en comparación con los polímeros actualmente disponibles, exhiban mayores permeabilidades y selectividades a gases específicos [88].

Lo anterior permitirá no solamente ampliar el intervalo de aplicaciones de la tecnología de separación de gases con membranas sino también optimizar procesos que actualmente están siendo desarrollados tales como:

1. Recuperación de vapores orgánicos del aire
2. Deshidratación del aire
3. Deshidratación del gas natural
4. Enriquecimiento del gas natural de baja calidad
5. Purificación de los gases de biomasa y rellenos sanitarios
6. Enriquecimiento del aire con oxígeno
7. Separación de hidrocarburos (etileno/etano, por ejemplo)
8. Desulfurización de los gases de chimenea
9. Recuperación de CO<sub>2</sub> en procesos industriales

El estudio del transporte y separación de gases a través de membranas poliméricas está basado en el estado condensado del polímero, es decir, si es cristalino o amorfo y en la manera en la que son preparadas las membranas poliméricas en cuestión, es decir, el disolvente utilizado, la concentración de la disolución polimérica y la velocidad de secado, entre otros. Y en particular, si hablamos del transporte de gases en polímeros amorfos, éste varía considerablemente si se trata de un elastómero o un polímero vítreo.

Los polímeros vítreos son los materiales preferidos para la separación de gases con membrana debido a su balance muy superior, considerando la permeabilidad y selectividad, en comparación con otros materiales. Estos polímeros poseen altas temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) con la finalidad de que el envejecimiento físico, es decir, la relajación estructural del material, tome lugar muy lentamente a la temperatura de operación de la membrana. Este proceso de re-arreglo molecular de los polímeros vítreos está asociado al estado de no-equilibrio de estos materiales y a pesar de que es llevado a cabo muy lentamente y a temperaturas muy por debajo de la  $T_g$ , afecta la densidad de empaquetamiento molecular, es decir, el volumen libre que incide directamente en las propiedades macroscópicas de los polímeros [89]. Por lo tanto, diversas investigaciones han sido efectuadas con el propósito de reducir la densidad de empaquetamiento y limitar la movilidad segmental de las cadenas para mejorar la permeabilidad de gases sin afectar negativamente la selectividad [90,91].

La primera observación sobre la permeación de un gas a través de un polímero se remonta al año 1829 cuando Thomas Graham observó la inflación de una vejiga de cerdo con  $\text{CO}_2$  [92,93]. Varias décadas más tarde, en 1866, Graham formuló el concepto conocido como “solución-difusión” bajo el cual está basado el transporte en membranas poliméricas no porosas, concluyendo que el grado de permeación de un gas o coeficiente de permeabilidad,  $P$ , es afectado por dos factores: el coeficiente de difusión,  $D$ , un parámetro cinético referente a la movilidad de las moléculas gaseosas que son difundidas a través del polímero y el coeficiente de solubilidad,  $S$ , un parámetro termodinámico referente al número de moléculas sorbidas en la matriz polimérica (Ecuación 1).

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

La expresión anterior indica que una alta permeabilidad puede originarse a partir de valores elevados de  $D$ ,  $S$  ó ambos. Por ejemplo, los gases más permeables exhiben elevados coeficientes de difusión (He ó  $H_2$ ), elevados coeficientes de solubilidad ( $CO_2$ ) o ambos ( $H_2O$ ). En el sistema internacional de unidades los coeficientes de permeabilidad,  $P$ , son expresados en las siguientes unidades:

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

Sin embargo, la unidad más ampliamente usada y aceptada para  $P$  es:

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

La difusión de moléculas gaseosas a través de membranas poliméricas vítreas está basada en la ley de Fick (Ecuación 2) y generalmente su coeficiente es determinado en el régimen transitorio que precede al régimen permanente en un experimento de permeación. Este procedimiento es comúnmente conocido como el método del tiempo de retardo.

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

Donde

$J$  = flujo de gas ( $\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ )

$C$  = concentración de gas ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )

$D$  = coeficiente de difusión ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

$x$  = distancia a lo largo de la membrana (cm)

La solubilidad de los gases es usualmente discutida en términos del modelo dual. La idea de que los polímeros vítreos exhiben dos modos de sorción fue propuesta inicialmente por Matthes cuando investigaba la sorción de agua en celulosa [92]. Con base en lo anterior, Meares en 1954 explicó la solubilidad de moléculas pequeñas en polímeros vítreos y finalmente, Barrer, Michaels y Vieth conceptualizaron este mecanismo como “modelo dual de sorción”, el cual asume que un polímero está conformado por una matriz continua que contiene microhuecos originados por el estado termodinámico de no equilibrio de los polímeros vítreos (Ecuación 3). Por su parte, Kesting sugirió que mientras la sorción de Henry tenía lugar en la fase continua, es decir en la matriz polimérica, la sorción de Langmuir era llevada a cabo en una fase discontinua, es decir, en los microhuecos [94].

$$S = K_D + \frac{bC'_H}{1+bP} \quad (3)$$

Donde

$S$  = coeficiente de solubilidad [ $\text{cm}^3(\text{STP})/[\text{cm}^3\text{cm Hg}]$ ]

$K_D$  = constante de la ley de Henry [ $\text{cm}^3(\text{STP})/[\text{cm}^3(\text{polímero})\text{cm Hg}]$ ]

$b$  = constante de afinidad [ $\text{cmHg}^{-1}$ ]

$C'_H$  = capacidad de sorción de Langmuir [ $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3(\text{polímero})$ ]

$p$  = presión del gas alimentado en la cámara de alta presión [ $\text{cm Hg}$ ]

La permeoselectividad,  $\alpha_B^A$ , es una característica muy importante en la separación de gases con membranas y está definida de acuerdo con la Ecuación (4).  $P_A$  y  $P_B$  son los coeficientes de permeabilidad de los gases A y B, respectivamente. Por lo general, el gas más permeable es considerado A, de manera que  $\alpha_B^A > 1$ .

$$\alpha_B^A = \frac{P_A}{P_B} \quad (4)$$

Las magnitudes de  $\alpha_B^A$  dependen sensiblemente del par de gases bajo consideración. Por ejemplo, para la separación del aire, los valores de  $\alpha_{N_2}^{O_2}$  varían desde 2 hasta 15. En contraste, los valores de  $\alpha_{CH_4}^{H_2}$  varían desde 5 hasta 1000 o más [95].

Actualmente, se cuenta con una amplia cantidad de datos respecto a la permeación, difusión y solución de muchos gases en una variedad de polímeros vítreos y elastoméricos. En un inicio la relación entre la estructura química de estos materiales y sus propiedades de transporte de gases eran poco entendidas y su estudio se basaba en la modificación sistemática de la estructura a través de la sustitución de grupos funcionales en los esqueletos o en cadenas laterales. Como resultado, fueron sintetizadas nuevas estructuras poliméricas con permeabilidades o selectividades mejoradas con base a experiencias previas o reglas semi-empíricas. Estos esfuerzos fueron ocasionalmente exitosos pero involucraban considerablemente prueba y error.

En la tabla 2 se presentan los coeficientes de permeabilidad para He, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> en algunos polímeros elastoméricos y vítreos, así como también las permeoselectividades de estos para diferentes pares de gases He/N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, y CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. De acuerdo con los resultados en esta tabla se puede observar que conforme la permeabilidad de un polímero disminuye, su selectividad a diferentes pares de gases generalmente aumenta. Este es el comportamiento inverso permeabilidad/selectividad comúnmente mencionado en la literatura de membranas.

Los polímeros que exhiben una alta permeabilidad y baja selectividad son los polímeros en estado viscoelástico a temperatura ambiente. Por el contrario, los polímeros con permeabilidad baja pero alta selectividad son los polímeros en estado vítreo. Una notable excepción es el poli[1-(trimetilsilil)-1-propino] (PTMSP), el cual exhibe por mucho la permeabilidad a gases más alta de todos los polímeros sintéticos conocidos, aunque tiene baja selectividad [96].

Cabe mencionar que la selectividad general a gases de algunos polímeros con diferencias grandes de tamaños, formas y temperaturas críticas, tales como He y CH<sub>4</sub>, pueden exhibir un comportamiento inverso al mostrado en la tabla 2. Lo cual puede deberse a los valores relativos de selectividades de difusión y solubilidad.

Casi todos los procesos de separación con membranas de interés industrial actualmente utilizan membranas basadas en polímeros vítreos debido a su alta selectividad y buenas propiedades mecánicas. Los polímeros vítreos se caracterizan por una baja movilidad intrasegmental y tiempos de relajación largos, mientras que los polímeros viscoelásticos exhiben las características opuestas. Por otra parte, la morfología de los polímeros vítreos es vista como no homogénea con respecto al transporte de moléculas pequeñas de gas penetrante, incluso si el polímero es completamente amorfo. Por esta razón, el mecanismo de transporte molecular en polímeros vítreos es diferente al de los polímeros viscoelásticos. La solubilidad de gases con bajas temperaturas críticas (H<sub>2</sub>, He, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>) es muy baja en polímeros viscoelásticos y como resultado los coeficientes de difusión, solubilidad y permeabilidad son independientes de la concentración o presión del gas, siempre y cuando los polímeros no estén lo suficientemente plastificados. Por el contrario estos coeficientes en los polímeros vítreos son fuertemente dependientes de la presión o concentración del gas penetrante. Las diferencias antes mencionadas se atribuyen a que los polímeros vítreos comúnmente no se encuentran en estado de

equilibrio termodinámico, por lo tanto las relaciones de estructura/permeabilidad en ambos tipos de polímeros son muy diferentes.

**Tabla 2.** Permeabilidad a gases y selectividades totales de polímeros vítreos y elastoméricos a 35°C.

Polímeros	Coeficientes de permeabilidad, Px10 <sup>10a</sup>					Selectividad total <sup>b</sup>		
	He	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	He/N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>
Poli[1-(trimetilsilil)-1-propino]	5,080	4,970	7,730	13,000	28,000	1.0	1.5	2.2
Poli(dimetilsiloxano)	590	351	781	1,430	4,550	1.7	2.2	3.2
Poli(dimetil silmetileno)	100	35.9	91.0	150	520	2.8	2.5	3.5
Poli( <i>cis</i> -isopreno)	43.4	14.5	37.5	47.4	191	3.0	2.6	4.0
Poli(butadieno-estireno)	32.9	10.3	32.9	34.2	171	3.2	2.6	5.0
Etil celulosa	39.8	3.4	12.4	6.8	75.0	12	3.6	11
Poliestireno	22.4	0.52	2.9	0.78	12.4	43	5.6	16
Poli(estil metacrilato)	23.8	0.33	1.9	0.35	7.01	72	5.8	20
Bisfenol-A policarbonato	13.0	0.38	1.6	0.36	6.8	34	4.2	19
Acetato de celulosa	16.0	0.15	0.82	0.15	4.75	107	5.5	32
Bisfenol A-polisulfona	10.8	0.19	1.2	0.18	4.6	57	6.3	26
PMDA-4,4'-ODA poliimida	8.0	0.10	0.61	0.059	2.7	80	6.1	46
Poli(metil metacrilato)	8.4	0.02	0.14	0.005	0.62	420	7.0	119

<sup>a</sup> Unidades: P[cm<sup>3</sup> (STP) cm/s cm<sup>2</sup> cm Hg]

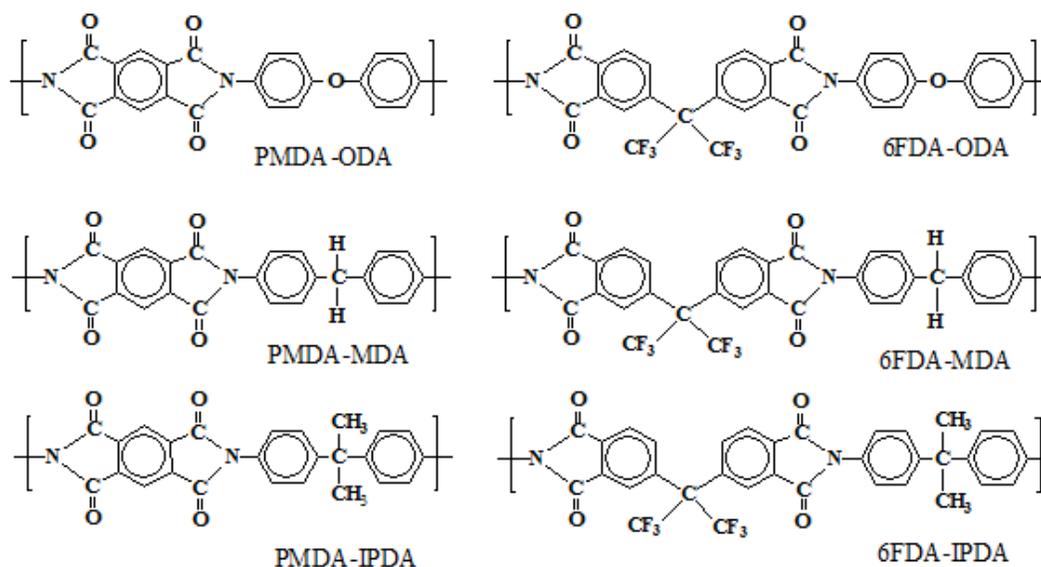
<sup>b</sup> Selectividad total:  $\alpha(A/B) = P(A)/P(B)$

A continuación se hace una revisión de los polímeros vítreos más ampliamente estudiados en transporte de gases, tales materiales son poliimidias, polisulfonas y los policarbonatos.

#### 4.8.1 Poliimidias

La relación de estructura/permeabilidad de las poliimidias ha sido ampliamente investigada desde los primeros trabajos efectuados por Hoehn [97,98], debido a que estos polímeros exhiben una notable selectividad a gases así como también una alta permeabilidad en comparación con otros polímeros vítreos. En las últimas dos décadas un interés sustancial respecto a estos materiales ha estado enfocado al estudio del efecto en las variaciones de la estructura química sobre el transporte de gases.

Koros y sus colaboradores [99] fueron de los primeros en estudiar los efectos de modificaciones estructurales de dos tipos de poliimidias aromáticas similares, sobre su permeabilidad y selectividad a gases. Las estructuras de los dianhídridos y diaminas empleadas en la síntesis de estas poliimidias son presentadas en la figura 7. Los dianhídridos son PMDA y el 6FDA, y las diaminas son ODA, MDA y IPDA. En la tabla 3 se presentan los valores de los coeficientes de permeabilidad para He, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, en las seis poliimidias, así como también las selectividades para diferentes pares de gases. De esta tabla se observa que la permeabilidad aumenta y la selectividad disminuye conforme se incorpora en las poliimidias PDMA y 6FDA, aminas más voluminosas. Un análisis más detallado de la tabla 3 revela hechos interesantes. Primero, las poliimidias 6FDA exhiben, con algunas excepciones, permeabilidades y selectividades más altas que las poliimidias PMDA con los mismas diaminas. Segundo, la selectividad de las poliimidias 6FDA disminuye en mucho menor grado con el incremento de la permeabilidad, que la selectividad de las poliimidias PDMA respecto a la sustitución de diaminas más voluminosas. Koros et. al atribuyen estos hechos a la presencia de grupos voluminosos – C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- en el dianhídrido, tales grupos impiden la movilidad intrasegmental de tal modo que endurecen el esqueleto de las cadenas e inhiben su empaquetamiento[99, 100].



**Figura 7.** Estructuras de poliimidas basadas en PDMA y 6FDA con diaminas análogas [99].

**Tabla 3.** Coeficientes de permeabilidad y selectividades totales para algunos gases ligeros en 6 poliimidas aromáticas a 35°C.

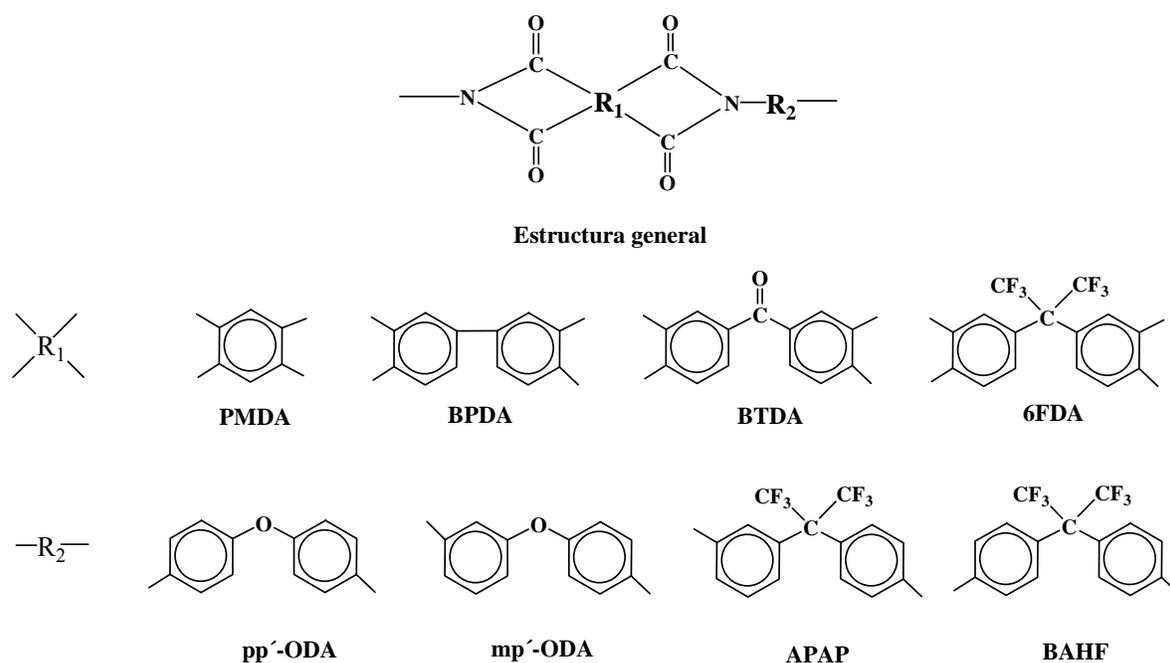
Polímero	$P(\text{He})$	$P(\text{He})/$ $P(\text{CH}_4)$	$P(\text{CO}_2)$	$P(\text{CO}_2)/$ $P(\text{CH}_4)$	$P(\text{O}_2)$	$P(\text{O}_2)/$ $P(\text{N}_2)$	$P(\text{CH}_4)$	$P(\text{N}_2)/$ $P(\text{CH}_4)$
<b>PDMA-ODA</b>	8.0	135	2.71	45.9	0.61	6.1	0.059	1.8
<b>PDMA-MDA</b>	9.4	94	4.03	42.1	0.98	4.9	0.10	1.8
<b>PDMA-IPDA</b>	37.1	41	26.8	29.7	7.10	4.7	0.90	1.60
<b>6FDA-ODA</b>	51.5	135	23.0	60.5	4.34	5.2	0.38	2.2
<b>6FDA-MDA</b>	50.0	117	24.2	56.3	4.60	5.7	0.43	1.9
<b>6FDA-IPDA</b>	71.2	102	30.0	42.9	7.53	5.6	0.70	1.9

Unidades:  $P \times 10^{10}$  [ $\text{cm}^3$  (STP)  $\text{cm} / \text{s cm}^2 \text{ cm Hg}$ ]; presión aplicada 10 atm para He,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ , y  $\text{CH}_4$ ; 2 atm para  $\text{O}_2$ .

Tanaka et al. [101] determinaron los coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad para  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  en varias poliimidas fluoradas y no fluoradas. Las estructuras químicas de los dianhídridos y las diaminas incorporadas en estas poliimidas se presentan en la figura 8. Los datos de transporte de gases de estos polímeros confirman, con algunas excepciones, las observaciones de Koros et. al. La sustitución de diaminas más voluminosas en las poliimidas con el mismo anhídrido, tiene el efecto de

realzar la permeabilidad y disminuir la selectividad. Observaciones similares han sido reportadas por otros investigadores [102-105].

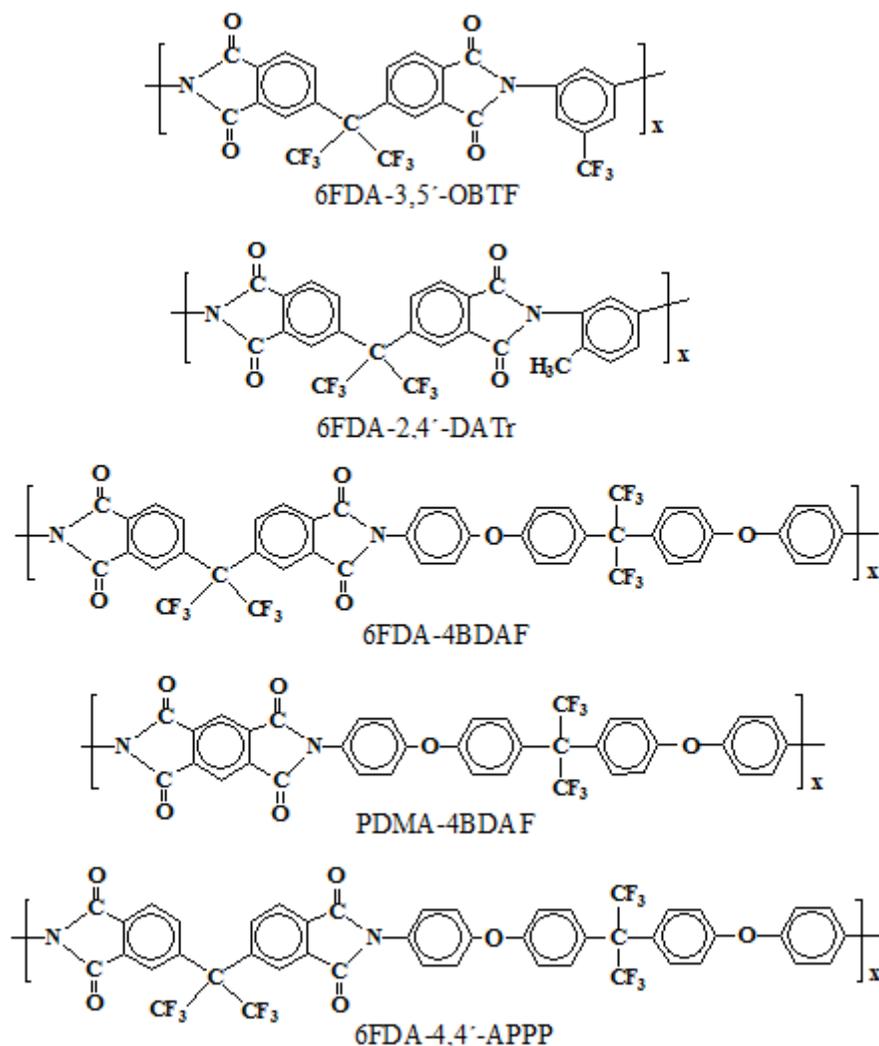
La poliimida 6FDA-BAHF, la cual contiene grupos  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$  en ambas funcionalidades y no tiene ligaduras  $-\text{O}-$ , exhibe por mucho la permeabilidad más alta de todos los polímeros mostrados en la figura 8. La selectividad a gases de esta poliimida es también mayor que la esperada para una permeabilidad alta, por comparación con las relaciones permeabilidad/selectividad de otras poliimidias mostradas en esta misma figura. Por lo tanto la estructura de 6FDA-BAHF es la más efectiva en endurecer el esqueleto de las cadenas (por inhibición de la movilidad intrasegmental) e interrumpir su empaquetamiento.



**Figura 8.** Estructuras de dianhídridos y diaminas de algunas poliimidias fluoradas y no fluoradas.

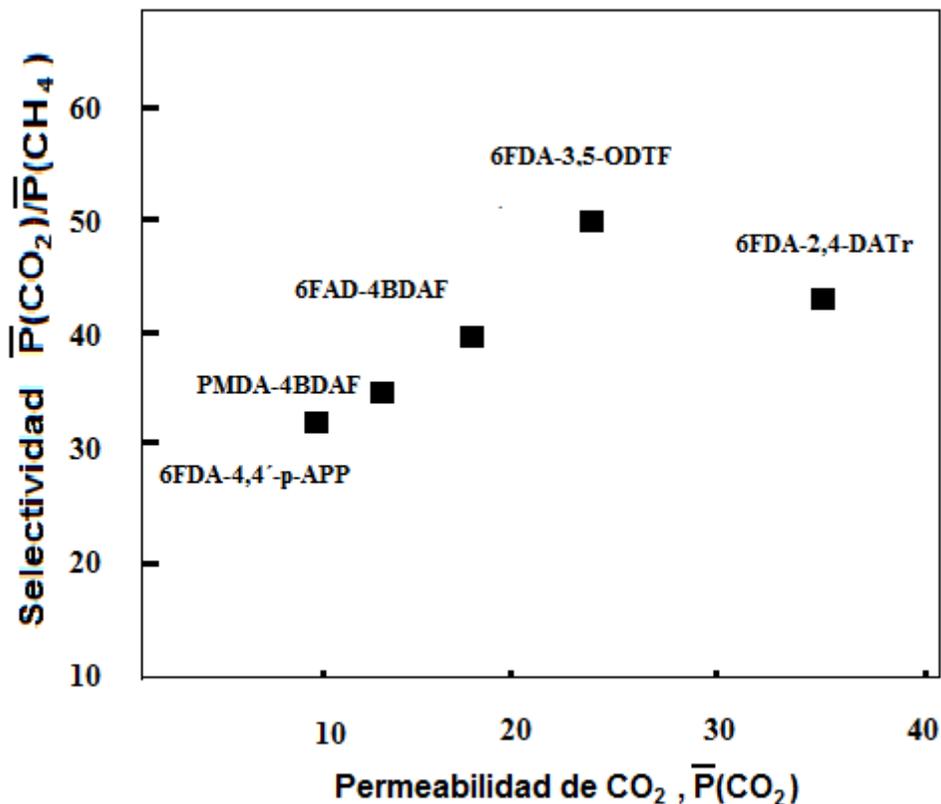
Otras poliimidias con estructuras aromáticas fluoradas como las mostradas en la figura 9 han sido estudiadas. Las poliimidias contienen grupos  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$  en el dianhídrido o diamina, o en ambas funcionalidades. En la figura 10 se muestran los valores de selectividad total de  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ ,  $P(\text{CO}_2)/P(\text{CH}_4)$ , y la permeabilidad respectiva a  $\text{CO}_2$ , de las poliimidias mostradas en la figura 9. De esta figura puede observarse que la selectividad  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  y la permeabilidad a  $\text{CO}_2$  se incrementan simultáneamente en la mayoría de los casos.

La poliimida con la selectividad y permeabilidad más alta de las mostradas en la figura 9 es la 6FDA-3,5'-OBTF, la cual incorpora grupos  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$  tanto en el anhídrido como en la diamina, esta poliimida también posee una de las diaminas más cortas y no tiene ligaduras  $-\text{O}-$ .



**Figura 9.** Estructuras de poliimidas con contenido de flúor cada vez mayor y diaminas más cortas y rígidas (vista de abajo hacia arriba).

Por el contrario, la sustitución de poliimidas con diaminas ramificadas o extendidas en poliimidas basadas en 6FDA, tienden a disminuir la permeabilidad y selectividad [105, 106]. Las poliimidas que incorporan dianhídridos no fluorados, tales como BPDA, BTDA, TCDA, DSDA, y ODPDA, exhiben permeabilidades y selectividades menores que las poliimidas basadas en 6FDA con las mismas diaminas.



**Figura 10.** Relación entre la selectividad total de  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  y la permeabilidad de  $\text{CO}_2$  de las poliimidas fluoradas con las estructuras mostradas en la figura 9.

Los datos de Koros et al. [99, 100] y Tanaka et al. [101] se retoman aquí para ilustrar los efectos de los sustituyentes sobre la solubilidad y difusividad. Los datos son presentados en las tablas 3 y 4. En la tabla 4 se muestran los valores de los coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad para  $\text{CO}_2$  en las poliimidas mostradas en la figura 7 [99,100]. En dicha tabla se puede apreciar que las diferencias en los coeficientes de permeabilidad de estas poliimidas se deben principalmente a diferencias en los coeficientes de difusión,  $D(\text{CO}_2)$ . En contraste, los coeficientes de solubilidad,  $S(\text{CO}_2)$ , varían relativamente poco.  $D(\text{CO}_2)$  y por lo tanto también  $P(\text{CO}_2)$  aumentan conforme se incrementa el tamaño del anhídrido de PMDA a 6FDA, o también cuando el tamaño de la amina aumenta de ODA pasando por MDA y llegando a IPDA (Figura 7). El espacio entre cadenas ( $d$ ) también aumenta bajo estas circunstancias, indicando que estos sustituyentes actúan como espaciadores intersegmentales. Es interesante hacer notar cómo cambios muy pequeños en el espacio entre cadenas, de menos de 1 Å, parece inducir cambios significativos en los valores de  $D(\text{CO}_2)$  y por lo tanto en el valor correspondiente a  $P(\text{CO}_2)$ .

**Tabla 4.** Coeficientes de permeabilidad, solubilidad y difusión para CO<sub>2</sub> en poliimidas PDMA y 6FDA, a 35°C [99].

Polímero	<i>T<sub>g</sub></i> (°C)	<i>d</i> (Å) <sup>a</sup>	P(CO <sub>2</sub> )	D(CO <sub>2</sub> )	S(CO <sub>2</sub> )
PMDA-ODA	399	4.6	2.71	56.5	4.80
PMDA-MDA	338	4.9	4.03	90.0	4.47
PMDA-IPDA	-	5.5	26.8	409.8	6.54
6FDA-ODA	304	5.6	23.0	358	6.43
6FDA-MDA	304	5.6	19.3	370	5.21
6FDA-IPDA	310	5.7	30.0	538	5.58

Unidades:  $P \times 10^{10}$  [cm<sup>3</sup> (STP) cm/ s cm<sup>2</sup> cm Hg];  $D \times 10^{10}$  (cm<sup>2</sup>/s);  $S \times 10^2$  [cm<sup>3</sup> (STP)/cm<sup>3</sup> (polímero) cm Hg]. Presión aplicada: 10 atm.

<sup>a</sup> *d*: espacio entre cadenas, determinado por WADX

La fuerte dependencia de la permeabilidad sobre la difusividad en poliimidas es también indirectamente evidenciada, a partir del hecho de que los coeficientes de permeabilidad para diferentes gases ligeros en una poliimida dada disminuye conforme aumenta el diámetro cinético de las moléculas del gas penetrante (He < CO<sub>2</sub> < O<sub>2</sub> < N<sub>2</sub> < CH<sub>4</sub>). Los coeficientes de difusión respectivos también disminuyen con el aumento de los diámetros cinéticos. En contraste, los coeficientes de solubilidad dependen principalmente de las fuerzas intermoleculares entre polímeros y gases penetrantes, y decrecen con la disminución de la temperatura crítica de los gases. Por lo tanto, las poliimidas y otros polímeros vítreos tienen cierto grado de habilidad para separar moléculas de diferentes tamaños. Entre mayor sea la diferencia de tamaño y forma mayor será la selectividad de movilidad y total de los polímeros vítreos. Sin embargo, cabe señalar que la selectividad total depende también de la diferencia en la solubilidad de las moléculas del penetrante en los polímeros, por ejemplo la selectividad de solubilidad.

Es importante mencionar que un número importante de poliimidas son más permeables a N<sub>2</sub> que a CH<sub>4</sub>, es decir  $P(N_2) > P(CH_4)$ , mientras que lo opuesto ocurre para muchos otros polímeros vítreos. Este comportamiento se debe al hecho de que comúnmente  $D(N_2)/D(CH_4) > 1$  y  $S(N_2)/S(CH_4) < 1$ . Para poliimidas el producto de estas relaciones es mayor a la unidad.

#### 4.8.2 Policarbonatos y polisulfonas

Existe una gran cantidad de reportes respecto a la dependencia de los coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad para He, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, sobre una variedad de estructuras de policarbonatos y polisulfonas. [107-111]. Las polisulfonas han sido por muchos años un material importante empleado como membrana en la separación de gases. El primer proceso de separación de gases a nivel industrial, desarrollado por Mosanto Co, utilizó membranas de polisulfonas cubiertas con una capa delgada de hule de silicona [112].

Los policarbonatos tienden a tener permeabilidades a gases ligeros, mayores o comparables que las polisulfonas análogas; la selectividad de los primeros polímeros es comparable a aquellas de los últimos polímeros para algunos pares de gases (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>) pero es menor para otros pares de gases como por ejemplo He/CH<sub>4</sub> [111]. Comparando policarbonatos y poliimidias análogas, por ejemplo, PC con 6FDA-IPDA o HFPC con 6FDA-6FpDA, se encuentra que las poliimidias tienen altas permeabilidades y selectividades, tal y como se muestra en las tablas 5 y 6 [113]. Las permeabilidades más altas a CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> en las poliimidias se deben a mayores difusividades y solubilidades. Las difusividades mayores de CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> pueden ser atribuidas a la pérdida de empaquetamiento de cadena debida a que estos polímeros tienen un mayor valor de  $d$  y fracción de volumen libre, que los correspondientes policarbonatos. Sin embargo, la solubilidad mucho mayor de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> es inesperada. Koros y Walker sugirieron que la solubilidad absoluta mayor puede imputarse a diferencias sutiles en la distribución de volumen libre.

La selectividad total de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> y O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> en las poliimidias 6FDA-IPDA y 6FDA-6FpDA, son también mayores a la de los policarbonatos PC y HFPC debido a selectividades de movilidad mayores en los primeros polímeros. La pérdida de empaquetamiento de cadena en las poliimidias favorece el transporte de gases con diámetros cinéticos menores, por ejemplo CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>. Por el contrario, las selectividades de solubilidad para CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> y O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> en poliimidias y policarbonatos análogos no son muy diferentes. La sustitución de los mismos grupos funcionales en diferentes tipos de polímeros pueden tener efectos de competencia e inesperados sobre la solubilidad y difusividad.

**Tabla 5.** Comparación de las propiedades de transporte de gases de policarbonatos y poliimidas en relación a CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, a 35°C.

Polímero	$P(\text{CO}_2)$	$P(\text{CO}_2)/P(\text{CH}_4)$	$D(\text{CO}_2)$	$D(\text{CO}_2)/D(\text{CH}_4)$	$S(\text{CO}_2)$	$S(\text{CO}_2)/S(\text{CH}_4)$	$d(\text{Å})$	FFV
PC	6.8	19	3.2	4.7	2.1	4.0	5.2	0.164
HFPC	24	23	6.7	5.9	3.5	3.9	5.8	0.195
6FDA-IPDA	30.0	42.9	5.4	12.1	5.5	3.5	5.7	0.168
6FDA-6FpDA	63.4	39.9	10.3	12.2	6.2	3.3	5.9	0.190

Unidades:  $P \times 10^{10}$  [cm<sup>3</sup> (STP) cm/ s cm<sup>2</sup> cm Hg];  $D \times 10^{10}$  (cm<sup>2</sup>/s);  $S \times 10^2$  [cm<sup>3</sup> (STP)/cm<sup>3</sup> (polímero) cm Hg].

**Tabla 6.** Comparación de las propiedades de transporte de gases de policarbonatos y poliimidas en relación a O<sub>2</sub>/ N<sub>2</sub>, a 35°C.

Polímero	$P(\text{O}_2)$	$P(\text{O}_2)/P(\text{N}_2)$	$D(\text{O}_2)$	$D(\text{O}_2)/D(\text{N}_2)$	$S(\text{O}_2)$	$S(\text{O}_2)/S(\text{N}_2)$	$d(\text{Å})$	FFV
PC	1.6	4.8	5.8	3.2	0.26	1.5	5.2	0.164
HFPC	6.9	4.1	11.0	3.2	0.62	1.3	5.8	0.195
6FDA-IPDA	7.5	5.6	6.4	3.1	1.18	1.8	5.7	0.168
6FDA-6FpDA	16.3	4.7	12.5	3.2	1.30	1.5	5.9	0.190

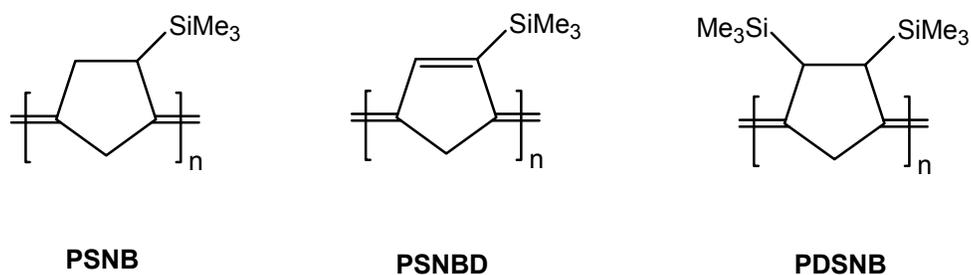
Unidades:  $P \times 10^{10}$  [cm<sup>3</sup> (STP) cm/ s cm<sup>2</sup> cm Hg];  $D \times 10^{10}$  (cm<sup>2</sup>/s);  $S \times 10^2$  [cm<sup>3</sup> (STP)/cm<sup>3</sup> (polímero) cm Hg].

#### 4.8.3 Polinorbornenos

Además de los polímeros antes descritos los polinorbornenos y sus derivados también han sido ampliamente estudiados respecto al transporte de gases. Los monómeros de norborneno han sido objeto de interés debido a su sencilla preparación y funcionalización [114-116], además de que éstos pueden polimerizarse fácilmente vía ROMP, obteniéndose polímeros de altos pesos moleculares con buenas propiedades mecánicas.

Las propiedades de transporte de gases de algunos polinorbornenos con diferentes sustituyentes en el grupo cíclico tales como: alquilo, arilo, organosilicon y flúor han sido reportadas [117-120]. Algunos de estos polinorbornenos han mostrado propiedades atractivas para el transporte de gases, especialmente aquellos que contienen el grupo  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  [119,121] y grupos laterales perfluorados [122,123]. A continuación se hace una descripción de estos materiales.

Los efectos ejercidos por la estructura del esqueleto y los grupos laterales, sobre las propiedades de transporte de gases de polinorbornenos y polinorbornadienos que contienen grupos trimetilsilil obtenidos vía ROMP han sido reportados (ver figura 11) [124]. En la tabla 7 se presentan algunos datos de los coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad de dichos polímeros. El PDSNB representa un norborneno sustituido con dos grupos trimetilsilil unidos en dos sitios diferentes dentro de la unidad repetitiva. Los datos de la tabla 7 indican que su permeabilidad es relativamente alta: este polímero es caracterizado por el incremento en su permeabilidad en un factor promedio de 6 comparado con el PSNB, el cual contiene solamente un grupo  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ . La introducción de un segundo grupo  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  en la cadena principal del norborneno es acompañada por aproximadamente el mismo incremento en permeabilidad que para el caso del primer grupo  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ . Algunas diferencias pueden observarse dependiendo del gas que se compare y de la configuración *cis/trans* de la cadena principal.



**Figura 11.** Polinorbornenos con grupos trimetilsilil.

**Tabla 7.** Propiedades de transporte de gases del **PSNB**, **PSNBD** y **PDSNB** [124].

Polímero	Catalizador	Tg (°C)	Coefficientes	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
PSNB	W	101	P	21	6.2	79	17
			D	6.0	2.6	3.2	1.5
			S	0.27	0.18	1.9	0.86
PSNBD	W	108	P	20	4.9	64	8.5
			D	2.0	1.7	1.8	0.90
			S	0.76	0.22	2.7	0.72
PDSNB	Ru	167	P	95	25	445	45
			D	4.6	2.8	4.0	1.3
			S	1.6	0.68	8.5	2.6

P: coeficiente de permeabilidad (Barreras):  $1 \text{ barrera} = 1 \times 10^{-10} [(\text{cm}^3 \text{ (STP) cm}) \cdot (\text{cm}^2 \text{ s cm Hg})^{-1}]$

D: coeficiente de difusión  $D \times 10^7 \text{ cm}^2/\text{s}$

S: coeficiente de solubilidad  $(\text{cm}^3 \text{ (STP)})/\text{cm}^3 \text{ atm}$

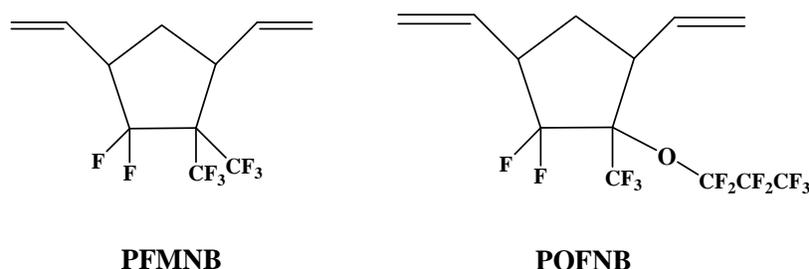
Usualmente la relación que se observa entre permeabilidad y selectividad es que los materiales con alta permeabilidad se distinguen por su baja selectividad y viceversa. Sin embargo, una tendencia opuesta es observada con el polímero PDSNB pues la introducción de un segundo grupo  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  incrementa de manera significativa la permeabilidad del polímero PSNB sin reducir su selectividad, de hecho ésta aumenta ligeramente.

Es típico para los polímeros vítreos que la variación de los coeficientes de permeabilidad con el tamaño molecular de diferentes gases revela lo que se conoce como selectividad controlada por la difusividad, que son los coeficientes de permeabilidad para una serie de gases que siguen la misma tendencia que los coeficientes de difusión. Esto aplica al PDSNB: los gases con moléculas pequeñas como He y H<sub>2</sub> son caracterizados por alta permeabilidad, así como también la permeabilidad del metano es mayor que la del etano.

Conforme la permeación de gases procede de acuerdo al mecanismo solución-difusión ( $P=DS$ ), los cambios en la permeabilidad pueden ser explicados en relación a la variación

del coeficiente de difusión o el de solubilidad. El PDSNB no presenta valores altos de coeficientes de difusión en comparación con los polímeros PSNB y PSNBD, no obstante los coeficientes de solubilidad de PDSNB son significativamente mayores a los de estos dos polímeros. Por lo tanto, es el incremento en la solubilidad lo que promueve el realce en la permeabilidad del PDSNB.

Otros trabajos respecto al transporte de gases en polinorbornenos refieren a aquellos que contienen flúor en su estructura, ejemplos de estos son los polímeros mostrados en la figura 12.



**Figura 12.** Estructuras del poli [5,5-difluoro-6,6-bis(trifluorometil)norborneno] (PFMNB) y poli [5,5,6-trifluoro-6-(heptafluoropropoxy) norborneno] (POFNB).

Los coeficientes de difusión y permeabilidad, así como también la sorción de estos materiales fue estudiada. Con la finalidad de elucidar las relación estructura/propiedades de transporte de gases de estos polímeros, se comparan con polinorbornenos sin sustituir y sustituidos con grupos trimetilsilil.

En la tabla 8 se muestran los coeficientes de permeabilidad de los polinorbornenos fluorados así como también los correspondientes a PNB y el poli(viniltrimetilsilano) (PVTMS), este último es considerado como un estándar de polímero vítreo altamente permeable. Como puede observarse de estos datos, la introducción de grupos que contienen flúor en el anillo de cinco miembros, resulta en un incremento significativo en la permeabilidad para todos los gases. De manera interesante, el alto nivel de permeabilidad obtenido para estos polímeros es típico para polímeros que contienen grupos laterales trimetilsilil (PVTMS [125], PTMSNB [121], poli(óxido de fenileno) sililado [126], entre otros). Este hecho indica que la introducción de grupos laterales que contienen silicón no es la única manera de obtener materiales poliméricos altamente permeables.

**Tabla 8.** Coeficientes de permeabilidad de polímeros de norborneno [123].

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

P: coeficiente de permeabilidad (Barreras):  $1 \text{ barrera} = 1 \times 10^{-10} [(\text{cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm}) \cdot (\text{cm}^2 \text{ s cm Hg})^{-1}]$

<sup>a</sup> Polinorborneno

<sup>b</sup> Poli [5,5-difluoro-6,6-bis(trifluorometil)norborneno]

<sup>c</sup> Poli [5,5,6-trifluoro-6-(heptafluoropropoxi)norborneno]

<sup>d</sup> Poli(viniltrimetilsilano)

La tabla 9 presenta el factor de separación para diferentes pares de gases. Tanto en la tabla 8 como la tabla 9 se muestra que la introducción de grupos que contienen flúor, no sólo resulta en un incremento en la permeabilidad, sino también mejora la selectividad para algunos pares de gases.

**Tabla 9.** Factores de separación de polímeros de norborneno  $P_i/P_j$  [123].

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

Si se compara el polinorborneno sin sustituir PNB con los esqueletos de los polímeros tipo aromáticos, tales como policarbonatos y polisulfonas, se podría decir que el PNB es un material con muy poco empaquetamiento. Esto se confirma por ejemplo, con una disminución en los coeficientes de permeabilidad inducida por la introducción de radicales hidrocarbonados en el anillo de ciclopentano del PNB [127]. Para polímeros tipo aromático, la alquilación de los anillos de fenil, por el contrario, produce incremento en la fracción de volumen libre así como también en los coeficientes de permeabilidad y difusión [128]. La introducción de sustituyentes que contienen flúor en la cadena principal del PNB conduce a un aumento aún mayor en el volumen libre. Para los materiales poco empaquetados es difícil esperar propiedades de selectividad tan altas como aquellas encontradas para los polímeros aromáticos.

Los coeficientes de difusión de los polímeros presentados en la figura 12, determinados a partir del método de tiempo de retardo, así como los coeficientes de solubilidad obtenidos a partir de la expresión  $P = DS$  se presentan en las tablas 10 y 11. Las altas permeabilidades en PFMNB y PFOPNB se deben a factores diferentes en cada polímero. Como pueden observarse en la tabla 10, las difusividades de PFMNB y PNB no difieren significativamente. Por otra parte los coeficientes de difusión de PFOPNB son varias veces mayores a los observados para el PNB. La introducción de sustituyentes que contienen flúor realza los coeficientes de solubilidad de ambos polímeros y en particular aquellos de PFMNB (tabla 11).

**Tabla 10.** Coeficientes de difusión de polímeros de norborneno,  $D \times 10^7$  (cm<sup>2</sup>/s) [123].

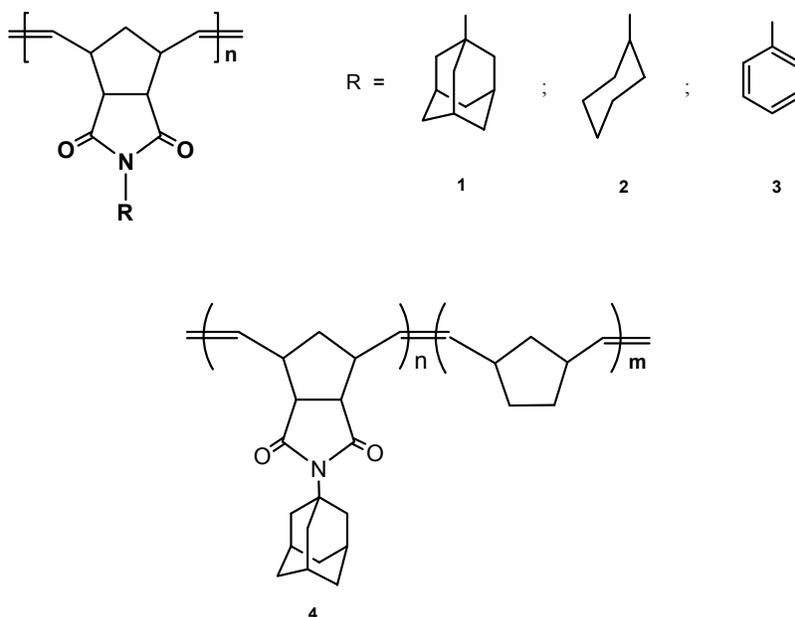
Polímero	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
<b>PNB</b>	1.5	0.44	1.6	0.36	0.16
<b>PFMNB</b>	1.4	0.84	0.84	0.33	0.056
<b>POFPNB</b>	5.7	4.4	4.0	2.3	0.42
<b>PVTMS</b>	4.2	3.0	3.3	1.4	0.2

**Tabla 11.** Coeficientes de solubilidad de polímeros de norborneno,  $S \times 10^2$  (cm<sup>3</sup> (STP)/(cm<sup>3</sup> cm Hg)), determinados a partir de experimentos de permeación [123].

Polímero	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
<b>PNB</b>	0.19	0.33	0.96	0.68	0.87
<b>PFMNB</b>	3.7	2.0	24	3.9	12
<b>POFPNB</b>	0.96	0.39	5.0	0.78	3.3
<b>PVTMS</b>	0.71	0.39	5.0	0.78	3.3

Otra consecuencia de introducir sustituyentes que contienen flúor en los polímeros está relacionada a las propiedades únicas de disolventes atribuidas a tales polímeros, así como también a los compuestos orgánicos de bajo peso molecular que contienen flúor. Se ha demostrado que el incremento en la solubilidad de muchas moléculas en compuestos perfluorados se debe a la baja tensión superficial y densidad de energía cohesiva de los materiales fluorados.

En nuestro grupo de investigación se ha efectuado el estudio de transporte de gases en membranas preparadas a partir de monómeros de norborneno que contienen grupos laterales dicarboximida con sustituyentes adamantilo, ciclohexilo y fenilo, así como también de copolímeros de estos monómeros con norborneno (ver figura 13).



**Figura 13.** Polinorbornendicarboxiimidias con grupos adamantilo, ciclohexilo y fenilo.

El transporte de hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, etileno y etano, a través de las membranas de estos homopolímeros y copolímeros fueron determinadas a 30°C usando técnicas de permeación. Los valores de los coeficientes de permeabilidad en estas membranas se presentan en la tabla 12. Una revisión de los datos de esta tabla muestra que todas estas membranas presentan casi el mismo comportamiento en cuanto a permeabilidad se refiere. El hidrógeno exhibe el coeficiente de permeabilidad más alto seguido por CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, mientras que los coeficientes de permeabilidad del resto de los gases tienen valores similares. Los valores de los coeficientes de permeabilidad muestran una dependencia significativa respecto a la estructura química de la membrana. La permeabilidad más alta y la más baja se presenta en las membranas 2 y 4, respectivamente.

Los polímeros estudiados exhiben baja permeabilidad en comparación con otros polímeros vítreos que contienen sustituyentes voluminosos en su estructura [129]. Cabe mencionar que la membrana 2 es más permeable que la 1, aunque el grupo adamantilo

debería impedir el empaquetamiento de cadena más eficientemente que el grupo ciclohexilo.

**Tabla 12.** Coeficientes de permeabilidad en barreras, de diferentes gases en las polinornendicarboximidas sustituidas con grupos adamantilo, fenilo, ciclohexilo, y copolímero. [130]

Gas	1	2	3	4
H <sub>2</sub>	12.8	16.1	11.0	10.7
O <sub>2</sub>	1.59	2.13	1.44	1.21
N <sub>2</sub>	0.50	0.61	0.31	0.22
CO	0.51	1.04	0.52	0.37
CO <sub>2</sub>	8.39	18.11	11.44	5.11
CH <sub>4</sub>	0.58	1.12	0.54	0.42
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.07	0.13	0.09	0.14
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.48	0.99	0.58	0.48

Los valores de los coeficientes de difusión se presentan en la tabla 13. Como puede observarse el hidrógeno exhibe un coeficiente de difusión dos órdenes de magnitud mayor que los de otros gases. La alta permeabilidad del hidrógeno en las membranas se debe principalmente al alto valor de su difusión que sobre pasa por mucho la baja solubilidad del gas en estos materiales. Independientemente del tipo de membrana, el coeficiente de difusión sigue la tendencia  $D(\text{H}_2) > D(\text{O}_2) > D(\text{CO}_2) \simeq D(\text{N}_2) \simeq D(\text{CO}) \simeq D(\text{CH}_4) > D(\text{C}_2\text{H}_4) \simeq D(\text{C}_2\text{H}_6)$ . En cuanto al efecto de la estructura de las membranas en el coeficiente de difusión de hidrógeno, los resultados indican que  $D(\text{H}_2,4) > D(\text{H}_2,2) > D(\text{H}_2,1) > D(\text{H}_2,3)$ .

**Tabla 13.** Coeficientes de difusión, en  $D \times 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s, de diferentes gases en las polinornendicarboximidas sustituidas con grupos adamantilo, fenilo, ciclohexilo, y copolímero [130].

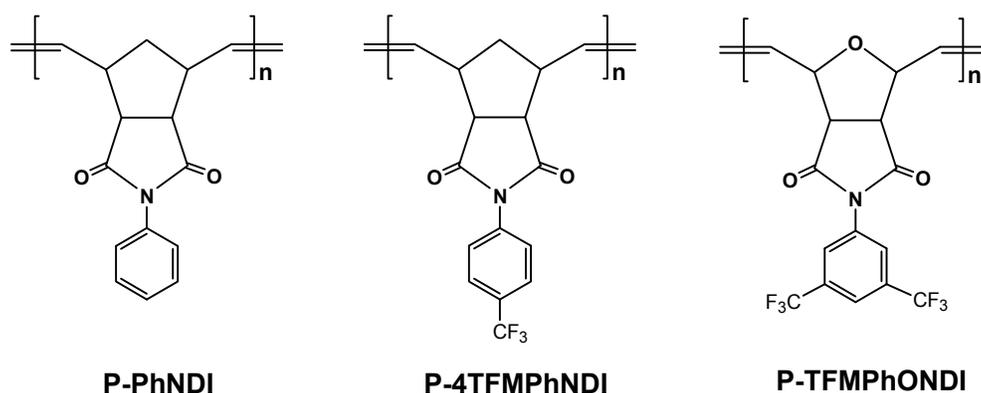
Gas	1	2	3	4
H <sub>2</sub>	160	212	132	244
O <sub>2</sub>	6.4	10.4	6.3	11.2
N <sub>2</sub>	3.3	3.4	2.2	2.2
CO	2.0	2.8	1.4	3.2
CO <sub>2</sub>	22.4	3.4	1.8	3.6
CH <sub>4</sub>	0.9	1.7	0.7	1.1
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.7	1.7	0.4	0.5
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.8	0.8	0.3	0.5

El dióxido de carbono y el etileno son los gases con mayor solubilidad, mientras que el hidrógeno es el gas con el coeficiente de solubilidad más bajo. En general los coeficientes de solubilidad siguen la tendencia  $S(\text{CO}_2) > S(\text{C}_2\text{H}_4) > S(\text{CH}_4) > S(\text{CO}) > S(\text{O}_2) \simeq S(\text{N}_2) > S(\text{C}_2\text{H}_6) > S(\text{H}_2)$ .

En los procesos petroquímicos, las membranas comúnmente son utilizadas para separar hidrógeno de hidrocarburos y nitrógeno, por lo tanto es importante evaluar la permeoselectividad de las membranas respecto a los gases antes mencionados. Los valores de  $\alpha(\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_6)$ ,  $\alpha(\text{H}_2/\text{CH}_4)$  y  $\alpha(\text{H}_2/\text{N}_2)$  para las membranas 1, 2 y 3 son mucho mayores que los reportados para poli(viniltrimetilsilano), pol(trimetilsililnorborneno) y polinorbornenos que contienen flúor, obtenidos vía ROMP [119,123]. Vale la pena señalar que la membrana 4 es altamente selectiva a hidrógeno con respecto a nitrógeno. Los valores de  $\alpha(\text{H}_2/\text{CO}_2)$ ,  $\alpha(\text{H}_2/\text{CH}_4)$  y  $\alpha(\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4)$  son muy similares y no muestran una clara dependencia respecto al tipo de membrana.

Los polímeros que contienen flúor en sus estructuras resultan interesantes debido a sus propiedades sobresalientes. Esta clase de polímeros exhiben alta termo-estabilidad, inercia química y buena hidrofobicidad. Es importante hacer notar que las interacciones inter e intramoleculares en los polímeros fluorados son un factor importante para las propiedades de permeabilidad a gases en membranas. Como se mencionó anteriormente en nuestro grupo de investigación se han estudiado las propiedades de transporte de gases en polinorbornendicarboximidas con distintos sustituyentes, de entre los cuales resalta el grupo adamantilo, el cual a pesar de ser un grupo voluminoso no induce coeficientes de permeabilidad altos en el poli(*N*-adamantil-norbornen-5,6-dicarboximida) (P-AdNDI). Aunque las polinorbornendicarboximidas, tales como P-AdNDI, tienen grupos colgantes voluminosos, sus coeficientes de permeabilidad no son altos pero si similares a aquellos presentados por los poliésteres y poliamidas amorfas [131-133]. Las membranas preparadas a partir de estas polinorbornendicarboximidas muestran un realce de la permeoselectividad aunque la permeabilidad permanece baja y esto no depende de la voluminosidad de las cadenas laterales. La baja permeabilidad de estas membranas se atribuye a las fuertes interacciones intermoleculares de los enlace polares C=O y C-N en las polinorbornendicarboximidas.

Se espera que la introducción de átomos de flúor en este tipo de polímeros reduzca las interacciones entre los grupos laterales imida y que dicho efecto incremente la permeabilidad a gases a través de las membranas, sin disminuir su selectividad. Por lo tanto en nuestro grupo de investigación también se llevó a cabo el estudio de las propiedades de transporte de gases en polinorbornendicarboximidas con grupos laterales que contienen flúor, entre algunos de los polímeros estudiados se citan los siguientes: poli(*N*-4-trifluorometil-*exo*-*endo*-norborneno-5,6-dicarboximida) (Poli-4TFMPPhNDI) [134] y poli(*N*-3,5-bis(trifluorometil)fenil-7-oxa-norborneno-5,6-dicarboximida)(P-TFMPPhONDI) [135]. Figura 14.



**Figura 14.** Estructuras de polinorbornendicarboximidas fluoradas y no fluoradas.

La presencia de los grupos CF<sub>3</sub> en el sustituyente colgante fenilo de las polinorbornendicarboximidas aumentó drásticamente su fracción de volumen libre (FFV). La FFV en el P-TFMPPhONDI es casi dos veces el valor del polinornorneno sin sustituir, P-PhNDI. El incremento en la FFV está relacionado con una mayor distancia intermolecular entre las cadenas de polímero, lo cual se atribuye a la inhibición del empaquetamiento de las cadenas debido a la presencia de los grupos CF<sub>3</sub>. La presencia de los sustituyentes CF<sub>3</sub> en el anillo fenilo de las polinorbornendicarboximidas se vuelve importante para sus coeficientes de permeabilidad a gases, tal como se muestra en la tabla 14. Como se puede observar en estos datos, la polinorbornendicarboximida que posee dos grupos CF<sub>3</sub> y un átomo de oxígeno en el puente, P-TFMPPhONDI, tiene alrededor de dos veces el valor de los coeficientes de permeabilidad encontrados para la polinorbornendicarboximida con un sólo grupo CF<sub>3</sub>, Poli-4TFMPPhNDI. Mientras que esta última tiene coeficientes de permeabilidad a gases que son, con excepción del CO<sub>2</sub>, un orden magnitud mayor que aquellos reportados para las polinorbornendicarboximidas que no contienen grupos fluorados, como por ejemplo P-PhNDI. Los coeficientes de

permeabilidad mayores en los polinorbornenos sustituidos con  $\text{CF}_3$  están relacionados a mayores fracciones de volumen libre, lo cual en consecuencia facilita la difusión de las moléculas del gas en el polímero. Este resultado es claramente observado en el incremento de los coeficientes de difusión conforme el número de grupos  $\text{CF}_3$  se incrementa en el polinorborneno.

La capacidad de separación o factor de separación ( $\alpha$ ) para mezclas de gases de importancia comercial como  $\text{O}_2/\text{N}_2$ , y  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , se presentan también en la tabla 14. Estos datos siguen la tendencia esperada pues conforme el coeficiente de permeabilidad aumenta el factor de separación disminuye. Sin embargo, debido a que la diferencia en los coeficientes de permeabilidad a gases es al menos un orden de magnitud mayor en el P-TFMPPhONDI comparado con el P-PhNDI, las polinorbornendicarboximidias sustituidas con grupos  $\text{CF}_3$  pueden presentar una ventaja para el desarrollo de una técnica de separación, donde coeficientes de permeabilidad mayores compensarían la pérdida de selectividad en la separación de gases, porque dicha pérdida en la selectividad no es mayor a 1.2.

**Tabla 14.** Factores de separación de gases, coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad de gases de polinorbornendicarboximidias fluoradas y no fluoradas. [134]

Polímero	$P$ (Barreras)					$D \times 10^8$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )				$S \times 10^3$ $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3\text{cmHg}$				$\alpha_B^A = \frac{P_A}{P_B}$	
	He	$\text{CO}_2$	$\text{O}_2$	$\text{N}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{CO}_2$	$\text{O}_2$	$\text{N}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{CO}_2$	$\text{O}_2$	$\text{N}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{O}_2/\text{N}_2$	$\text{CO}_2/\text{CH}_4$
P-4TFMPPhNDI	80.8	77.5	15.5	3.69	4.09	11.4	15.0	9.1	5.1	70.5	10.4	4.0	9.7	4.21	18.9
P-TFMPPhONDI	203.1	164.6	39.4	11.3	10.7	76.0	161	67	20	21.6	2.4	1.6	5.3	3.40	15.3
P-PhNDI	----	11.4	1.44	0.31	0.54	1.81	6.3	2.2	0.72	63.2	2.2	1.3	7.5	4.64	21.1

## 5. PARTE EXPERIMENTAL

### 5.1 Reactivos

El tolueno, el 1,2-dicloroetano, el *p*-dioxano, el tetrahidrofufano y el diclorometano, todos de J. T. Baker, se secaron con CaH<sub>2</sub> y posteriormente se destilaron. El cloroformo, el triclorobenceno, el metanol, el etanol, el hexano, el éter anhidro, el anhídrido acético, el clorobenceno, el sulfóxido de dimetilo y la dimetilacetamida, todos de J. T. Baker, se utilizaron sin purificación alguna. El anhídrido maleico (**AM**), el anhídrido *endo*-2-norbornen-5,6-dicarboxílico (**AND**), el dicitlopentadieno, el acetato de sodio anhidro, la 2,3,4,5,6-pentafluoroanilina, el 4-aminofenol, la anilina, 3,5-bis(trifluoro)anilina, el norborneno, el bis(triciclohexilfosfina)bencilideno dicloruro de rutenio (**I**), el [1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno](PCy<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh (**II**), el ClRh(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, la *p*-toluensulfonil hidrazida, la tripropil amina, el 3,5-di-*tert*butil-4-hidroxitolueno (BTH), la sal de sodio dihidratada del ácido 4-hidroxibencensulfónico y el carbonato de potasio se utilizaron tal y como se recibieron de Aldrich Co.

### 5.2 Síntesis de monómeros

Síntesis del anhídrido *exo*(75%)-*endo*(25%)-norbornen-5,6-dicarboxílico, **AND**.

18.0 g (180 mmol) de anhídrido maleico se disolvieron en 60 mL de triclorobenceno. La disolución se calentó a 190°C y a continuación se adicionaron lentamente 12.0 g (90 mmol) de dicitlopentadieno. La mezcla de reacción se mantuvo con agitación a 190 °C durante 3h, posteriormente se enfrió a temperatura ambiente y se vertió en un vaso de precipitados con 200 mL de hexano. El sólido se lavó con hexano y se filtro. Finalmente, el producto se recristalizó varias veces de tolueno, separando de esta manera los isómeros *exo/endo* por diferencia de solubilidad. El anhídrido puro se obtuvo en forma de cristales de color blanco. Rendimiento= 70%, punto de fusión= 106-108°C. **<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**, δ (ppm) = 6.33 (1H, t), 6.31 (1H, t), 3.51 (2H, m), 3.0 (2H, s), 1.69-1.65 (1H, m), 1.46-1.43 (1H, d). **<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**: δ (ppm) = 171.5 (C=O), 138.0 (C=C), 48.8, 46.9, 44.1. **FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>)**: 3077 (C=C-H str), 2952 (C-H str), 2885 (C-H str), 1860 (C=O), 1777 (C=O), 1650 (C=C str), 1325, 941, 920, 769 cm<sup>-1</sup>. **Análisis Elemental** C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> (164): Calculado C 65.85, H 4.87, O 29.26; Encontrado C 65.72, H 4.69.

### Síntesis de *N*-pentafluorofenil- *exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida, **PFPhNDI**.

5.0 g (30.5 mmol) del anhídrido *exo*(75%)-*endo*(25%)-norbornen-5,6-dicarboxílico (**AND**) se disolvieron en 40 mL de diclorometano y posteriormente se adicionaron 5.58 g (30.5 mmol) de 2,3,4,5,6-pentafluoroanilina disueltos en 20 mL de diclorometano. La mezcla se calentó a reflujo y se mantuvo con agitación por 3 h, posteriormente se enfrió y el disolvente se evaporó, obteniéndose así el ácido ámico correspondiente. A continuación 10.3 g (29.7 mmol) del ácido ámico obtenido se mezclaron con 2.50 g (30.47 mmol) de acetato de sodio y 21 g (205.7 mmol) de anhídrido acético. La mezcla se calentó a 80°C y se mantuvo con agitación por 24 h. Posteriormente, la reacción se lavó con ácido HCl diluido y el producto se extrajo en éter. La capa etérea se lavó nuevamente con HCl diluido y una disolución de NaHCO<sub>3</sub> saturada. El disolvente se evaporó y el producto se recrystalizó dos veces de hexano y se secó a 50 °C con vacío durante 12 h. El monómero puro se obtuvo en forma de cristales de color blanco. Rendimiento= 75%, punto de fusión= 116-117°C. **<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm)= 6.36 (1H,t), 6.25 (1H,t), 3.53 (1H,s), 3.42 (1H, s), 2.96 (2H, s), 1.70-1.54 (2H, m). **<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm)= 174.7 (C=O), 147.8-139.6 (C-F), 134.4 (C=C), 107.1 (C-N), 52.1, 48.4, 45.8, 42.9. **<sup>19</sup>F NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ref. TFA [-77ppm]):** δ (ppm)= -142.2, -142.4, -150.1, -150.6, -160.1, -160.4. **FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 3076, 2949 (C-H str), 2880 (C-H str), 1782 (C=O), 1724, 1644 (C=C str), 1519, 1356, 1299 (C-F), 1172, 1157, 984, 793. **Análisis elemental** C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>NF<sub>5</sub> (329): Calculado C 54.71, H 2.43, O 9.72, N 4.25, F 28.87; Encontrado C 55.26, H 2.19, N 4.57.

### Síntesis de *N*-pentafluorofenil- *endo*-norbornen-5,6-dicarboximida, **endo-PFPhNDI**.

Empleando la misma metodología de síntesis del monómero PFPhNDI mezcla *exo-endo*, se sintetizó el isómero 100% *endo* a partir del anhídrido *endo*-2-norbornen-5,6-dicarboxílico (de Aldrich). Rendimiento= 71%, punto de fusión= 128-129°C.

**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) = 6.26 (2H, s), 3.54 (2H, s), 3.51 (2H, s), 1.83 (1H,d), 1.63( 1H, d). **<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) = 174.35 (C=O), 144.7-138.5 (C-F), 134.69 (C=C), 107.1 (C-N), 52.1, 46.7, 45.4. **<sup>19</sup>F NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ref. TFA [-77ppm]):** δ (ppm) = -140.3, -142.3, -150.7, -160.3. **FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 3076, 2957 (C=C-H str), 1799 (C=O), 1722 (C=O), 1650 (C=C), 1519, 1356, 1338, 1300 (C-F), 1170, 1147, 983.

#### Síntesis de *N*-fenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida, **PhNDI**.

5.0 g (30.5 mmol) del anhídrido *exo*(75%)-*endo*(25%)-norbornen-5,6-dicarboxílico se disolvieron en 50 mL de tolueno y posteriormente se adicionaron 2.8 g (30.1 mmol) de anilina disueltos en 10 mL de tolueno. La mezcla de reacción se calentó a 50°C y se mantuvo con agitación durante 3 h, posteriormente se enfrió, el precipitado se filtró y se secó con vacío. El ácido ámico obtenido con un 97% de rendimiento, es un polvo blanco muy fino. A continuación, 7.6 g (29.5 mmol) del ácido ámico se mezclaron con 3.0 g (36.0 mmol) de acetato de sodio anhidro y 21 g (212 mmol) de anhídrido acético. La mezcla se calentó a 90 °C y se mantuvo con agitación durante 6 h. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se vertió en un vaso de precipitados con 300 mL de agua con hielo. El precipitado obtenido se lavó varias veces con agua y se filtró. Finalmente, el producto se recristalizó dos veces de tolueno y se secó a 50°C con vacío durante 12 h. El monómero puro se obtuvo en forma de cristales de color blanco [136,137]. Rendimiento= 80%, punto de fusión= 202-204°C. **<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**, δ (ppm) = 7.49-7.25 (5H, m), 6.33 (1H, s), 6.24 (1H, s), 3.38 (2H, s), 2.84 (2H, s), 1.62-1.46 (2H, m). **<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**: δ (ppm) = 176.8 (C=O), 137.8 (C=C), 134.4, 131.7, 129.0, 128.4, 126.2, 47.7, 45.7, 42.8. **FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>)**: 3064 (C=C-H str), 2946 (C-H str), 2877 (C-H str), 1770 (C=O), 1594 (C=C str), 1454 (C-N), 1382, 1329, 1289, 1188, 975, 799 cm<sup>-1</sup>. **Análisis elemental** C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N (239): Calculado C 75.31, H 5.43, O 13.38, N 5.85; Encontrado C 75.19, H 5.28, N 6.02.

#### Síntesis de *N*-fenil- *endo*-norbornen-5,6-dicarboximida, **endo-PhNDI**.

Empleando la misma metodología de síntesis del monómero PhNDI mezcla *exo-endo*, se sintetizó el isómero 100% *endo*, a partir del anhídrido *endo-2*-norbornen-5,6-dicarboxílico (de Aldrich).

**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**, δ (ppm) = 7.45-7.15 (5H, m), 6.26 (2H, s), 3.49 (2H, s), 3.42 (2H,s), 1.77 (1H,s), 1.62 (1H,s).

#### Síntesis de *N*-4-hidroxifenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida, **OHPNDI**.

5.0 g (30 mmol) del anhídrido *exo*(75%)-*endo*(25%)-norbornen-5,6-dicarboxílico se disolvieron en 20 mL de diclorometano y posteriormente se adicionaron 3.33 g de 4-aminofenol disueltos en 10 mL de diclorometano. La mezcla de reacción se mantuvo a

reflujo por 2 h, después de ese tiempo la mezcla se enfrió y el disolvente se evaporó, obteniéndose así el ácido ámico correspondiente, con un rendimiento de 85%. A continuación, 6.0 g (22 mmol) del ácido ámico obtenido se mezclaron con 1.5 g (18 mmol) de acetato de sodio anhidro y 20 mL de anhídrido acético. La mezcla se calentó a 70°C y se mantuvo con agitación durante 12 h. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se vertió en un vaso de precipitados con 300 mL de agua con hielo. El precipitado obtenido se lavó varias veces con agua y se filtró. Finalmente, el producto se recrystalizó dos veces de metanol y se secó a 50 °C con vacío durante 12 h. El monómero puro se obtuvo en forma de cristales de color blanco. Rendimiento= 90%, punto de fusión= 177-179°C. **<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**, δ (ppm)= 7.33-7.16 (4H, m), 6.34 (1H, t), 6.24 (1H,t), 3.39 (2H,s), 2.85 (2H, s), 2.3 (1H, s), 1.62-1.42 (2H,m). **<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**, δ (ppm)= 176.7(C=O), 150.0 (C-O), 137.9 (C=C), 127.2, 122.1, 47.7, 45.6, 42.8. **FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>)**: 3467 (O-H), 3068 (C=C-H str), 2997 (C-H str), 1761(C=O), 1702 (C=O), 1510 (C=C str), 1382 (C-N), 1288, 1188. **Análisis Elemental** C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N (255): Calculado C 70.58, H 5.09, O 12.54, N 5.49; Encontrado C 70.19, H 4.85, N 5.67.

Síntesis de *exo-endo-N*-pentaflúor-fenil-7-oxa-norbornen-5,6-dicarboximida, **PFPhONDI**.

A una disolución de 5 g (15.1 mmol) de *N*-pentafluorofenilmaleimida en 50 mL de éter anhidro se adicionaron 1.53 g (22.6 mmol) de furano disueltos en 5 mL de éter anhidro. La mezcla se mantuvo a temperatura ambiente por 72 horas, posteriormente el precipitado de la reacción se filtró y se secó. El monómero puro se obtuvo en forma de cristales blancos después de recrystalizarlo dos veces en hexano y de secarlo a vacío [138]. Rendimiento= 75%, m.p.= 137-140°C.

**RMN-<sup>1</sup>H (300MHz, CDCl<sub>3</sub>)**, δ (ppm) : 6.59 (2H, s), 5.41 (2H, s), 3.11 (2H, s). **RMN-<sup>13</sup>C (75MHz,CDCl<sub>3</sub>)**, δ (ppm): 172.99 (C=O); 145.7-140.9 (C-F), 139.7 (C-N), 136.60 (C=C), 81.40, 48.07. **RMN-<sup>19</sup>F (300MHz,CDCl<sub>3</sub>, ref. TFA [-77ppm])**, δ (ppm): -141.32, -149.97, -159.88. **FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>)**: 3091 (C=C-H str), 1793 (C=O str), 1725 (C=O str), 1654 (C=C str), 1477 (C-H), 1334 (C-F), 1288, 1181, 849. **Análisis elemental** C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>NF<sub>5</sub>: Calculado C 50.75, H 1.81, O 14.50, N 4.22, F 28.7; Encontrado C 51.45, H 1.59, N 4.57.

## Síntesis de *N*-3,5-bis(trifluorometil)fenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida, **BTFMP<sub>h</sub>NDI**.

5.0 g (30.5 mmol) de anhídrido de norborneno dicarboxílico se disolvieron en 40 mL de diclorometano y posteriormente se adicionaron 7.0 g (30.5 mmol) de 3,5-bis(trifluorometil)anilina disueltos en 5 mL de diclorometano. La mezcla se calentó a reflujo y se mantuvo con agitación por 2 h. Posteriormente se enfrió y el disolvente se evaporó, obteniéndose el ácido ámico correspondiente. A continuación 11.5 g (29.2 mmol) del ácido ámico obtenido se mezclaron con 2.50 g (30.47 mmol) de acetato de sodio y 34 g (333 mmol) de anhídrido acético. La mezcla se calentó a 80 °C y se mantuvo con agitación por 12 h [134]. El precipitado obtenido se lavó varias veces con agua y se filtró. Finalmente, el producto se recrystalizó dos veces de hexano y se secó a 50 °C con vacío durante 12 h. El monómero puro se obtuvo en forma de cristales de color blanco. Rendimiento= 92%, punto de fusión= 105-108 °C.

**RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**, δ (ppm): 7.86-7.69 (3H, s), 6.21 (2H, s), 3.55-3.48 (2H, m), 2.82 (2H, s), 1.85-1.63 (2H, m). **RMN-<sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**, δ (ppm): 175.80 (C=O), 134.76 (C=C), 132.6-120.9, 52.41, 45.6, 37.6. **RMN-<sup>19</sup>F (300MHz,CDCl<sub>3</sub>, ref. TFA [-77ppm])**, δ (ppm): -62.2. **FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>)**: 3073 (C=C-H str), 2977 (C-H str), 2877 (C-H str), 1781 (C=O), 1712 (C=O), 1627 (C=C str), 1470 (C-H), 1405 (C-N), 1337(C-H), 1286, 1181, 1129, 922, 872, 844, 751 (deformación C=C-H). **Análisis elemental** C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>F<sub>6</sub>N: Calculado C 54.40, H 2.93, O 8.53, N 3.73, F 30.40; Encontrado: C 54.80, H 2.70, N 4.06.

### 5.3 Síntesis de polímeros

La polimerización se efectuó en un matraz con atmósfera de nitrógeno y se utilizaron como catalizadores el bis(triciclohexilfosfina)bencilideno dicloruro de rutenio (**I**) y el [1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno](PCy<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh (**II**). La reacción es inhibida al adicionar etil vinil éter y el polímero se obtuvo al verter la mezcla de reacción en un vaso de precipitados que contiene metanol en exceso. El producto se purificó por disolución en cloroformo, el cual contenía unas cuantas gotas de ácido clorhídrico con concentración 1 N, y su posterior precipitación en metanol. Finalmente, el polímero obtenido se filtró y se secó a 40 °C con vacío hasta alcanzar un peso constante.

Síntesis de poli(*N*-pentafluorofenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida), **P-PFPhNDI**.

1.0 g (3.0 mmol) de **PFPhNDI** y 0.0025 g (0.003 mmol) del catalizador **I** se disolvieron en 4.3 mL de 1,2-dicloroetano. La reacción se mantuvo con agitación constante durante 2 h a 65°C. El polímero obtenido es de color blanco y aspecto fibroso, soluble en cloroformo y 1,2-dicloroetano, entre otros. El peso molecular promedio en número,  $M_n$ , la distribución de pesos moleculares,  $M_w/M_n$ , la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , y la temperatura de descomposición,  $T_5$  (temperatura a la cual el polímero pierde el 5% de su peso) son:  $M_n = 2.5 \times 10^5$  g/mol,  $M_w/M_n = 1.25$ ,  $T_g = 171$  °C,  $T_5 = 425$  °C, respectivamente.  **$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 5.78 (1H, trans), 5.56 (1H, cis), 3.28 (2H, s), 2.88 (2H,s), 2.24 (1H, s), 1.70 (1H, s).  **$^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 174.7 (C=O), 147.0-135.3 (C-F), 133.3 (*cis*), 131.9 (*trans*), 107.1, 51.4, 46.6, 41.9.  **$^{19}\text{F NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ref. TFA [-77ppm]):**  $\delta$  (ppm) = -142.2, -142.5, -143.2, -150.0, -150.3, -159.8, -160.2, -160.7. **FT-IR (película,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3002, 2930 (C-H str), 2855 (C-H str), 1790 (C=O), 1725, 1647 (C=C str), 1513, 1356, 1297 (C-F), 1165, 1138, 984, 785, 767, 624.

Síntesis de poli(*N*-pentafluorofenil-*endo*-norbornen-5,6-dicarboximida), **P-PFPhNDI**.

1.0 g (3.0 mmol) de **endo-PFPhNDI** y 0.0025 g (0.003 mmol) del catalizador **II** se disolvieron en 4.3 mL de 1,2-dicloroetano. La reacción se mantuvo con agitación constante durante 1 h a 45°C. El polímero obtenido es de color blanco y aspecto fibroso, soluble en cloroformo y 1,2-dicloroetano, entre otros. El peso molecular promedio en número,  $M_n$ , la distribución de pesos moleculares,  $M_w/M_n$ , la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , y la temperatura de descomposición,  $T_5$  (temperatura a la cual el polímero pierde el 5% de su peso) , son:  $M_n = 1.8 \times 10^5$  g/mol,  $M_w/M_n = 1.60$ ,  $T_g = 143$ °C,  $T_5 = 428$ °C, respectivamente.  **$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 5.71 (1H, trans), 5.62 (1H, cis), 3.47 (2H, s), 3.24 (1H,s), 3.03 (1H, s), 1.97-1.47 (2H).  **$^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 174.7 (C=O), 147.0-135.3 (C-F), 133.3 (*cis*), 131.9 (*trans*), 107.1, 51.4, 46.6, 41.9.  **$^{19}\text{F NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ref. TFA [-77ppm]):**  $\delta$  (ppm) = -141.85, -142.28, -150.36, -150.75, -160.09, -160.84. **FT-IR (película,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 2930 (C-H str), 2900 (C-H str), 1776 (C=O), 1721.8, 1638 (C=C str), 1513, 1358, 1294 (C-F), 1170, 1135, 981, 793, 623.

#### Síntesis de poli(*N*-fenil-*exo-endo*-norbornilen-5,6-dicarboximida), **P-PhNDI**.

1.0 g (4.15 mmol) de **PhNDI** y 0.0035 g (0.0041 mmol) del catalizador **II** se disolvieron en 4.15 mL de 1,2-dicloroetano. La reacción se mantuvo con agitación constante durante 1 h a 45°C. El polímero obtenido es de color blanco y aspecto fibroso, soluble en cloroformo, 1,2-dicloroetano y *p*-dioxano, entre otros [136,137]. El peso molecular promedio en número,  $M_n$ , la distribución de pesos moleculares,  $M_w/M_n$ , la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , y la temperatura de descomposición,  $T_5$  (temperatura a la cual el polímero pierde el 5% de su peso), son:  $M_n = 2.1 \times 10^5$  g/mol,  $M_w/M_n = 1.3$ ,  $T_g = 225$  °C,  $T_5 = 418$ °C, respectivamente.  **$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 7.42-7.21 (5H, m), 5.78 (1H, *trans*, s), 5.54 (1H, *cis*, s), 3.49 (2H), 3.14-2.86 (2H, m), 2.16 (1H, s), 1.61 (1H, s).  **$^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 177.1 (C=O), 133.7 (*cis*), 131.8 (*trans*), 128.9, 126.3, 52.5, 50.9, 48.6, 46.0, 42.8, 40.5. **FT-IR (película,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3034 (C=C-H str), 2930 (C-H str), 2869 (C-H str), 1775 (C=O), 1590 (C=C str), 1457 (C-N), 1385, 1323, 1290, 1165, 980, 790  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Síntesis de poli(*N*-fenil-*endo*-norbornen-5,6-dicarboximida), **P-PhNDI**.

1.0 g (4.15 mmol) de **endo-PhNDI** y 0.0035 g (0.0041 mmol) del catalizador **II** se disolvieron en 4.15 mL de 1,2-dicloroetano. La reacción se mantuvo con agitación constante durante 1.4 h a 25°C. El polímero obtenido es de color blanco y aspecto fibroso, soluble en cloroformo, 1,2-dicloroetano y *p*-dioxano, entre otros. El peso molecular promedio en número,  $M_n$ , la distribución de pesos moleculares,  $M_w/M_n$ , la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , y la temperatura de descomposición,  $T_5$  (temperatura a la cual el polímero pierde el 5% de su peso) son:  $M_n = 0.58 \times 10^5$  g/mol,  $M_w/M_n = 1.96$ ,  $T_g = 228$  °C,  $T_5 = 425$ °C, respectivamente.  **$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 7.42-7.14 (5H, m), 5.78 (1H, *trans*, s), 5.63 (1H, *cis*, s), 3.43 (2H, s), 2.97 (2H, s), 1.99 (1H, s), 1.45 (1H, s).  **$^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 176.8 (C=O), 130.7 (C=C), 127.8, 126.4, 53.5, 46.3, 44.6, 42.4, 40.3. **FT-IR (película,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3032 (C=C-H str), 2933 (C-H str), 2865 (C-H str), 1771 (C=O), 1576 (C=C str), 1443 (C-N), 1379, 1321, 1286, 1163, 977, 794  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Síntesis de poli(*N*-4-hidroxifenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida), **P-OHPhNDI**.

1.0 g (4 mmol) de **OHPhNDI** y 0.0033 g (0.0039 mmol) del catalizador **II** se disolvieron en 4.0 mL de 1,2-dicloroetano. La reacción se mantuvo con agitación constante durante

2h a 55°C. El polímero obtenido es de color blanco y aspecto fibroso, soluble en cloroformo, 1,2-dicloroetano, entre otros. El peso molecular promedio en número,  $M_n$ , la distribución de pesos moleculares,  $M_w/M_n$ , la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , y la temperatura de descomposición,  $T_{10}$  (temperatura a la cual el polímero pierde el 10 % de su peso), son:  $M_n = 2.32 \times 10^5$  g/mol,  $M_w/M_n = 1.31$ ,  $T_g = 241$  °C,  $T_{10} = 390$  °C, respectivamente.  **$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 7.32-7.06 (4H, m), 5.77 (1H, *trans*, s), 5.52 (1H, *cis*, s), 3.14 (2H, s), 2.85 (2H, s), 2.28 (1H, s), 1.8-1.52 (2H, s).  **$^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 176.94 (C=O), 150.1 (C-O), 133.5 (*cis*), 131.7 (*trans*), 129.2, 127.49, 122.09, 50.8, 46.1, 41.8. **FT-IR (película,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3540 (O-H), 3012 (C=C-H str), 2949 (C-H str), 2861 (C-H str), 1761 (C=O), 1710, 1508 (C=C), 1374 (C-N), 1198.

Síntesis de poli(*exo-endo-N*-pentafluor-fenil-7-oxa-norbornen-5,6-dicarboximida), **P-PPhONDI**.

1.0 g (3.02 mmol) de **PPhONDI** y 0.0024 g (0.0030 mmol) del catalizador **I** se disolvieron en 3.0 mL de 1,2-dicloroetano. La reacción se mantuvo con agitación constante durante 2 h a 45°C. El polímero obtenido es de color blanco y aspecto fibroso, soluble en cloroformo, 1,2-dicloroetano, entre otros [138]. El peso molecular promedio en número,  $M_n$ , la distribución de pesos moleculares,  $M_w/M_n$ , la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , y la temperatura de descomposición,  $T_5$  (temperatura a la cual el polímero pierde el 5% de su peso), son:  $M_n = 2.27 \times 10^5$  g/mol,  $M_w/M_n = 1.08$ ,  $T_g = 187$ °C,  $T_5 = 361$  °C, respectivamente.

**RMN- $^1\text{H}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 6.10 (2H, *trans*, s), 5.86 (2H, *cis*, s), 5.0 (2H, s), 4.62 (2H, s), 3.55 (2H, s). **RMN- $^{13}\text{C}$  ((75MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 172.2 (C=O), 145.2-134 (C-F); 130.5, 126.9, 106, 80.9, 53.8, 53.0. **RMN- $^{19}\text{F}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ref. TFA [-77ppm]):**  $\delta$  (ppm)= -142.51, -149.77, -159.78. **FT-IR (película,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3088 (C=C-H str), 1790 (C=O), 1724 (C=O), 1652 (C=C str), 1479 (C-H), 1336 (C-F), 1289, 1179, 848.

Síntesis de poli[*N*-3,5-bis(trifluorometil)fenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida], **P-BTFMPhNDI**.

1.0 g (2.66 mmol) de **BTFMPhNDI** y 0.0024 g (0.0021 mmol) del catalizador **I** se disolvieron en 3.8 mL de 1,2-dicloroetano. La reacción se mantuvo con agitación constante durante 2 h a 45°C. El polímero obtenido es de color blanco y aspecto fibroso,

soluble en cloroformo, 1,2-dicloroetano, entre otros [134]. El peso molecular promedio en número,  $M_n$ , la distribución de pesos moleculares,  $M_w/M_n$ , la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , y la temperatura de descomposición,  $T_5$  (temperatura a la cual el polímero pierde el 5% de su peso), son:  $M_n = 3.41 \times 10^5$  g/mol,  $M_w/M_n = 1.15$ ,  $T_g = 168$  °C,  $T_5 = 393$  °C, respectivamente.

**RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 7.89- 7.69 (3H, m), 5.85 (1H, *trans*, s), 5.67 (1H, *cis*, s), 3.46 (2H, s), 3.09 (2H, s), 2.02 (1H, s), 1.51 (1H, s). **RMN-<sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 174.0 (C=O), 133.0, 133.2, 128.5, 125.4, 122.3, 120.7, 48.0, 45.3, 40.6. **RMN-<sup>19</sup>F (300MHz,CDCl<sub>3</sub>, ref. TFA [-77ppm]):**  $\delta$  (ppm) = -62.0. **FT-IR (película, cm<sup>-1</sup>):** 3034 (C=C-H str), 2938 (C-H str), 2879 (C-H str), 1775 (C=O), 1598 (C=C), 1459, 1365 (C-N), 1295, 1165, 790.

Síntesis de poli(5-norbornen-2-metanol), **P-NBOH**.

1.0 g (8.06 mmol) de 5-norbornen-2-metanol y 0.013 g (0.016 mmol) del catalizador I se disolvieron en 10.08 mL de tetrahidrofurano. La reacción se mantuvo con agitación por 4.5 h a 55°C. El polímero precipita del medio de reacción, posee aspecto ahulado y es soluble en dioxano y sulfóxido de dimetilo. El peso molecular promedio en número,  $M_n$ , la distribución de pesos moleculares,  $M_w/M_n$ , la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , y las temperaturas de descomposición,  $T_5$  y  $T_{57}$  (temperaturas a las cuales el polímero pierde el 5 y 57% de su peso, respectivamente), son:  $M_n = 0.3 \times 10^5$  g/mol,  $M_w/M_n = 1.70$ ,  $T_g = 86$ °C,  $T_5 = 108$  y  $T_{57} = 370$ °C.

**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 5.33 (1H, *trans*), 5.21 (1H, *cis*), 3.41, 2.93, 2.73, 2.50, 2.05, 1.73, 1.43, 1.15. **<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 133.54 (C=C), 63.36 (CH<sub>2</sub>-OH), 46.95, 44.55, 36.44, 35.51. **FT-IR (película, cm<sup>-1</sup>):** 3435 (O-H), 2955 (C=C-H str), 2889 (C-H str), 2730 (C-H), 1770, 1724, 1363, 1182, 1036, 921.

#### 5.4 Síntesis de copolímeros

Las copolimerizaciones se efectuaron en matraces con atmósfera de nitrógeno y se utilizó el catalizador I. Estas reacciones fueron inhibidas con etil vinil éter y los copolímeros se obtuvieron al verter las mezclas de reacción en exceso metanol. Los copolímeros se purificaron por disolución en cloroformo, el cual contenía unas cuantas gotas de ácido clorhídrico con concentración 1 N, y su posterior precipitación en metanol. Finalmente, los

polímeros obtenidos se filtraron y se secaron a 40 °C con vacío hasta alcanzar un peso constante.

Síntesis del poli(*N*-pentafluorofenil-norbornen-5,6-dicarboximida-co-*N*-fenil-norbornen-5,6-dicarboximida) al azar [**PFPPhNDI-co-PhNDI (a)**].

Los monómeros **PFPPhNDI** (0.50 g, 1.51 mmol) y **PhNDI** (0.36 g, 1.51 mmol) se disolvieron en 4.34 mL de dicloroetano. Posteriormente, el catalizador I ( $2.49 \times 10^{-3}$  g, 0.003 mmol) se adicionó a la mezcla y ésta se agitó a 65°C por 2 h. El copolímero obtenido fue soluble en cloroformo y dicloroetano. La incorporación de **PFPPhNDI** en el copolímero fue de 48 % mol [138a]. El peso molecular promedio en número,  $M_n$ , la distribución de pesos moleculares,  $M_w/M_n$ , la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , y la temperatura de descomposición,  $T_{10}$  (temperatura a la cual el copolímero pierde el 10% de su peso), son:  $M_n = 2.85 \times 10^5$  g/mol,  $M_w/M_n = 1.22$ ;  $T_g = 205^\circ\text{C}$ ;  $T_{10} = 425^\circ\text{C}$ .  **$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 7.45-7.23 (5H, m), 5.78 (2H, *trans*, s), 5.56 (2H, *cis*, s), 3.23-3.15 (4H, s), 2.87 (4H, s), 2.21 (2H, s), 1.73 (2H, s).  **$^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 177.0 (C=O), 174.8 (C=O), 145.1-139.6 (C-F), 136.2 (*cis*), 131.7 (*trans*), 129.0, 126.3, 107.2, 50.9, 46.1, 41.6.  **$^{19}\text{F NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ref. TFA [-77ppm]):**  $\delta$  (ppm) = -142.1, -142.5, -143.1, -150.0, -150.4, -159.7, -160.0. **FT-IR (película,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3018, 2923 (C-H str), 2853 (C-H str), 1777 (C=O), 1706 (C=O), 1598 (C=C str), 1514, 1455 (C-N), 1356, 1297 (C-F), 1165, 1139, 1066, 1021, 985, 880, 785, 768, 746, 690.

Síntesis del poly(*N*-pentafluorofenil-norbornen-5,6-dicarboximida-co-*N*-fenil-norbornen-5,6-dicarboximida) en bloque [**PFPPhNDI-co-PhNDI (b)**].

El monómero **PhNDI** (0.36 g, 1.51 mmol) y el catalizador I ( $2.49 \times 10^{-3}$  g, 0.003 mmol) se disolvieron en 2.17 mL de dicloroetano con agitación a 65°C por 0.33 h. Posteriormente, 0.50 g (1.51 mmol) del monómero **PFPPhNDI** disueltos en 2.17 mL de dicloroetano se adicionaron a la mezcla de reacción y ésta se agitó a 65°C por 0.66 h. El copolímero obtenido fue soluble en cloroformo y dicloroetano. La incorporación de **PFPPhNDI** en el copolímero fue de 32% mol [138a]. El peso molecular promedio en número,  $M_n$ , la distribución de pesos moleculares,  $M_w/M_n$ , la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , y la temperatura de descomposición,  $T_{10}$  (temperatura a la cual el copolímero pierde el 10% de su peso), son:  $M_n = 2.60 \times 10^5$  g/mol,  $M_w/M_n = 1.15$ ;  $T_{g1} = 170^\circ\text{C}$ ;  $T_{g2} = 224^\circ\text{C}$ ;  $T_{10} = 424^\circ\text{C}$ .  **$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 7.44-7.24 (5H, m), 5.77 (2H, *trans*, s), 5.55 (2H,

*cis*, s), 3.25-3.14 (4H, s), 2.87 (4H, s), 2.20 (2H, s), 1.68 (2H, s).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 177.1 (C=O), 174.7 (C=O), 144.9-139.4 (C-F), 132.1 (*cis*), 131.9 (*trans*), 129.0, 126.6, 107.5 (C-N), 50.9, 46.1, 41.7.  $^{19}\text{F}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ref. TFA [-77ppm]):  $\delta$  (ppm) = -142.2, -142.7, -143.2, -150.0, -150.3, -159.7, -160.0, -160.7. FT-IR (película,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3022, 2925 (C-H str), 2838 (C-H str), 1774 (C=O), 1707 (C=O), 1588 (C=C str), 1517, 1455 (C-N), 1360, 1299 (C-F), 1167, 1022, 988, 746, 690.

Síntesis del *poli(N-pentafluorofenil-norbornen-5,6-dicarboximida-co-Norborneno)* en bloque [PFPhNDI-co-NB (b)].

El monómero PFPhNDI (0.50 g, 1.51 mmol) y el catalizador I ( $2.49 \times 10^{-3}$  g, 0.0030 mmol) se mezclaron en 2.5 mL de dicloroetano con agitación a 45°C y por 0.5 h. Posteriormente, 0.14 g (1.51 mmol) de norborneno disueltos en 3.5 mL de dicloroetano se adicionaron a la mezcla de reacción y ésta se agitó a 45°C por 0.16 h. El copolímero obtenido fue soluble en cloroformo y dicloroetano. La incorporación de PFPhNDI en el copolímero fue de 49% mol [138a]. El peso molecular promedio en número,  $M_n$ , la distribución de pesos moleculares,  $M_w/M_n$ , la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , y la temperatura de descomposición,  $T_{10}$  (temperatura a la cual el copolímero pierde el 10% de su peso), son:  $M_n = 2.11 \times 10^5$  g/mol;  $M_w/M_n = 1.25$ ;  $T_{g1} = 44$  °C;  $T_{g2} = 170$  °C;  $T_{10} = 420$  °C.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 5.77 (1H, *trans*, s), 5.55 (1H, *cis*, s), 5.34 (1H, *trans*, m), 5.22 (1H, *cis*, m), 3.27 (2H, s), 2.88 (2H, s), 2.44-2.22 (2H, m), 1.92-1.02 (8H, m).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 174.5 (C=O), 147.1-141.2 (C-F), 135.2, 133.7 (*cis*), 133.3 (*cis*), 132.5 (*trans*); 131.9 (*trans*), 107.3 (C-N), 51.2, 46.7, 43.1, 41.8, 40.5, 32.1.  $^{19}\text{F}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ref. TFA [-77ppm]):  $\delta$  (ppm) = -142.2, -142.6, -143.1, -150.1, -150.3, -159.8, -160.1, -160.7. FT-IR (película,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3008, 2932 (C-H str), 2859 (C-H str), 1795 (C=O), 1727 (C=O), 1650 (C=C str), 1513, 1452, 1370, 1356, 1294 (C-F), 1165, 1138, 984, 785, 767, 624.

Síntesis del *poli(5-norbornen-2-metanol-co-norborneno)*, NBOH-co-NB (30/70).

Los monómeros NBOH (1g, 8.06mmol) y NB (1.76 g, 18.81 mmol) se disolvieron en 26.8 mL de dicloroetano. Posteriormente el catalizador I (0.022 g, 0.027 mmol) se adicionó a la mezcla y ésta se mantuvo con agitación por 2h30 a 45°C. El copolímero obtenido fue soluble en cloroformo y THF. La incorporación de NBOH en el copolímero fue de 21%

mol. El peso molecular promedio en número,  $M_n$ , la distribución de pesos moleculares,  $M_w/M_n$  y las temperaturas de transición vítrea,  $T_g$ , son:  $M_n = 0.51 \times 10^5$  g/mol,  $M_w/M_n = 2.1$ ;  $T_{g1} = 30.4$  °C;  $T_{g2} = 83$  °C.  **$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 5.41-5.20 (4H, m), 3.59-3.42 (2H, m), 2.79, 2.43, 1.86, 1.75, 1.65, 1.34, 1.07.  **$^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm)= 133(C=O), 64.3(CH-OH), 43.11,41.36,38.2, 32.19. **FT-IR (película,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3391, 2955 (C-H str), 2889 (C-H str), 1715, 1655, 1443, 1345, 1185, 1060, 1035, 987.

### Síntesis del *poli(N-4 hidroxifenil-exo-endo-norbornen-5,6-dicarboximida-co-Norborneno)* **OHPPhNDI-co-NB**.

Los monómeros **OHPPhNDI** (1 g, 3.92 mmol) y **NB** (0.36 g, 3.92 mmol) se disolvieron en 9.2 mL de dicloroetano. Posteriormente el catalizador **I** ( $1.66 \times 10^{-3}$ g, 0.0019 mmol) se adicionó a la mezcla y ésta se agitó a 45°C por 1 h. El copolímero obtenido fue soluble en cloroformo y dicloroetano. La incorporación de **OHPPhNDI** en el copolímero fue de 48 %mol. El peso molecular promedio en número,  $M_n$ , la distribución de pesos moleculares,  $M_w/M_n$  y la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , son:  $M_n = 1.78 \times 10^5$  g/mol,  $M_w/M_n = 1.35$ ;  $T_g = 143$  °C.  **$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 7.31-7.09 (4H, m), 5.78 (1H, *trans*, s, **OHPPhNDI**), 5.56 (1H, *cis*, s, **OHPPhNDI**), 5.34 (1H, *trans*, s, **NB**), 5.20 (1H, *cis*, s, **NB**), 3.08 (2H,s), 2.79 (2H,s), 2.43 (2H,s), 2.37 (1H,s), 2.0-1.042 (8H,m).  **$^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm)= 177.1 (C=O), 168.9 (C=O), 150.14 (C-OH), 133.9 (C=C), 132.9, 129.23, 122.27, 43.11, 41.9, 32.87, 21.0. **FT-IR (película,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3616, 2945 (C-H str), 2863 (C-H str), 1762 (C=O), 1711, 1507, 1374, 1198, 1014, 968, 910, 755.

## 5.5 Modificación de polímeros y copolímeros

### 5.5.1 Hidrogenación

Síntesis de *poli(N-pentafluorofenil-exo-endo-norbornen-5,6-dicarboximida)* hidrogenado, **HP-PFPhNDI**.

En un matraz de fondo redondo se colocaron 0.5 g (15.19 mmol) de **P-PFPhNDI**, 1.0 g (5.36 mmol) de tosil hidrazida, 0.76 g (5.30 mmol) de tripropil amina y 10 mg de BTH, en 60 mL de clorobenceno. Esta mezcla se desgasificó y posteriormente bajo atmósfera de nitrógeno el matraz se equipó con un condensador [139]. La mezcla de reacción se mantuvo con agitación a 130 °C durante 24 h y posteriormente se enfrió a temperatura

ambiente y se vertió en un vaso de precipitados que contiene metanol caliente. El polímero se purificó por re-disolución en cloroformo y su posterior re-precipitación en metanol. El polímero resultante presentó un nivel de hidrogenación del 97% y es de aspecto fibroso, de color blanco, y es soluble en cloroformo, diclorometano, entre otros. El peso molecular promedio en número,  $M_n$ , la distribución de pesos moleculares,  $M_w/M_n$ , la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , y la temperatura de descomposición,  $T_5$  (temperatura a la cual el polímero pierde el 5% de su peso), son:  $M_n = 2.30 \times 10^5$  g/mol,  $M_w/M_n = 1.57$ ,  $T_g = 145$  °C,  $T_5 = 448$  °C.  **$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm)= 5.78 (1H, *trans*), 5.56 (1H, *cis*), 3.0 (2H, s), 2.78 (2H, s), 3.0 (2H, s), 2.78(2H, s), 2.17, 1.87, 1.58, 1.25.  **$^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm)= 175.6 (C=O), 146.1- 135.8 (C-F), 133.3 (*cis*), 131.9 (*trans*), 107.2, 51.9, 44.6, 44.0, 42.2.  **$^{19}\text{F NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ref. TFA [-77ppm]):**  $\delta$  (ppm) = -142.2, -143.1, -150.2, -159.9, -160.2. **FT-IR (película,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 2902 (C-H str), 2861(C-H str), 1794 (C=O), 1720, 1502, 1460 (C-N), 1367, 1279 (C-F), 1161, 1147, 1000.

Síntesis de poli(*N*-4-hidroxifenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida) hidrogenado, **HP- OHPPhNDI**.

La hidrogenación del polímero se llevó a cabo en un reactor a presión *parr* modelo 4793. En un procedimiento típico, 0.5 g (1.96 mmol) del polímero **P-OHPPhNDI** se disolvieron en 60 mL de una mezcla diclorometano-*p*-dioxano (1:1) contenidos en un tubo Schlenk. El catalizador de Wilkinson  $\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3$ , al 5% en masa con respecto al polímero, se introdujo previamente al reactor bajo atmósfera de nitrógeno. La disolución de polímero se desgasificó y se adicionó al reactor a través de una cánula. Posteriormente, al reactor se le suministró hidrógeno a una presión de 115 atm. La mezcla de reacción se mantuvo a temperatura ambiente y con agitación constante durante 10 días. El producto se obtuvo al verter la mezcla de reacción en un vaso de precipitados que contenía metanol en exceso y se purificó por re-disolución en cloroformo y su posterior precipitación en metanol. El polímero resultante presentó un nivel de hidrogenación del 92%, es de aspecto fibroso, de color blanco y es soluble en cloroformo y diclorometano. El peso molecular promedio en número,  $M_n$ , la distribución de pesos moleculares,  $M_w/M_n$ , la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , y la temperatura de descomposición,  $T_5$  (temperatura a la cual el polímero pierde el 5% de su peso), son:  $M_n = 2.21 \times 10^5$  g/mol,  $M_w/M_n = 1.52$ ,  $T_g = 209$  °C,  $T_5 = 421$  °C.  **$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm)= 7.29-7.17 (4H, m), 5.71 (1H *trans*), 5.49 (1H *cis*), 2.94 (2H, s), 2.29 (1H, s), 2.18-1.18 (6H, m).  **$^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm)= 177.7

(C=O), 150.1 (C-O), 131,129.3, 127.4, 122.1, 51.4, 44.1, 42.1, 33.8. **FT-IR (película, cm<sup>-1</sup>):** 2917 (C-H str), 2849 (C-H str), 1761 (C=O), 1708, 1507, 1465, 1373, 1198, 757.

Síntesis del poli(*N*-pentafluorofenil-norbornen-5,6-dicarboximida-co-*N*-fenil-norbornen-5,6-dicarboximida) hidrogenado, **H-PFPhNDI-co-PhNDI (b)**.

La hidrogenación del copolímero se llevó a cabo en un reactor a presión *parr* modelo 4793. En un procedimiento típico, 0.5 g (0.87 mmol) del copolímero se disolvieron a 60 mL de una mezcla diclorometano-*p*-dioxano (1:1) contenidos en un tubo Schlenk. El catalizador de Wilkinson ClRh(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, al 5 % en masa con respecto al copolímero, se introdujo previamente al reactor bajo atmósfera de nitrógeno. La disolución del copolímero se desgasificó y se adicionó al reactor a través de una cánula. Posteriormente, al reactor se le suministró hidrógeno a una presión de 115 atm. La mezcla de reacción se mantuvo a temperatura ambiente y con agitación constante durante 7 días. El producto se obtuvo al verter la mezcla de reacción en un vaso de precipitados que contenía metanol en exceso y se purificó por re-disolución en cloroformo y su posterior precipitación en metanol. El copolímero totalmente hidrogenado es de aspecto fibroso, de color blanco y soluble en cloroformo y diclorometano. El peso molecular promedio en número,  $M_n$ , la distribución de pesos moleculares,  $M_w/M_n$ , las temperaturas de transición vítrea,  $T_g$ , y la temperatura de descomposición,  $T_{10}$  (temperatura a la cual el copolímero pierde el 10% en peso), son:  $M_n = 2.54 \times 10^5$  g/mol,  $M_w/M_n = 1.32$ ,  $T_{g1} = 143$  °C;  $T_{g2} = 198$  °C;  $T_{10} = 460$  °C. **<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  (ppm)= 7.48-7.23 (5H, m), 3.03-2.93 (2H, m), 2.17, 1.89, 1.60, 1.23. **<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  (ppm)= 177.9 (C=O), 175.6 (C=O), 144.7-139.1 (C-F), 131.8, 128.9, 128.3, 126.4, 107.4 (C-N), 51.9, 44.0, 42.1, 33.7. **<sup>19</sup>F NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ref. TFA [-77ppm]):**  $\delta$  (ppm) = -142.2, -143.1, -150.2, -150.3, -159.8, -160.2. **FT-IR (película, cm<sup>-1</sup>):** 2923 (C-H str), 2846 (C-H str), 1779 (C=O), 1706 (C=O), 1517, 1456 (C-N), 1359, 1299, (C-F), 1168, 1036, 988.

Síntesis del poli(*N*-pentafluorofenil-norbornen-5,6-dicarboximida-co-Norborneno) hidrogenado, **H-PFPhNDI-co-NB (b)**.

En un matraz de fondo redondo se colocaron 0.5 g (1.18 mmol) del copolímero, 0.77 g (4.15 mmol) de tosil hidrazida, 0.60 g (4.15 mmol) de tripropil amina y 10 mg de BTH, en 60 mL de clorobenceno. Esta mezcla se desgasificó y posteriormente bajo atmósfera de

nitrógeno el matraz se equipó con un condensador. La mezcla de reacción se mantuvo con agitación a 130 °C durante 24 h y posteriormente se enfrió a temperatura ambiente y se vertió en un vaso de precipitados que contenía metanol caliente. El copolímero se purificó por re-disolución en cloroformo y su posterior precipitación en metanol. El copolímero resultante presentó un nivel de hidrogenación del 97%, es de aspecto fibroso, de color blanco, y es soluble en cloroformo, diclorometano, entre otros. El peso molecular promedio en número,  $M_n$ , la distribución de pesos moleculares,  $M_w/M_n$ , las temperaturas de transición vítrea,  $T_g$ , y la temperatura de descomposición,  $T_{10}$  (temperatura a la cual el copolímero pierde el 10% en peso), son:  $M_n=1.82 \times 10^5$  g/mol,  $M_w/M_n= 1.46$ ,  $T_{g1} = 4^\circ\text{C}$ ,  $T_{g2} = 143^\circ\text{C}$ ,  $T_{10} = 454^\circ\text{C}$ .  **$^1\text{H NMR (300 MHz, CDCl}_3)$** :  $\delta$  (ppm)= 3.06 (2H, s), 2.30-1.25 (20H, m).  **$^{13}\text{C NMR (75 MHz, CDCl}_3)$** :  $\delta$  (ppm)= 174.6 (C=O), 147.0-141.3 (C-F), 135.2, 107.4 (C-N), 51.1, 46.6, 43.1, 41.7, 40.6, 32.2.  **$^{19}\text{F NMR (300 MHz, CDCl}_3, \text{ref. TFA [-77ppm])}$** :  $\delta$  (ppm) = -142.2, -142.5, -143.1, -150.1, -150.5, -159.8, -160.1, -160.4. **FT-IR (película,  $\text{cm}^{-1}$ )**: 3012, 2937 (C-H str), 2862 (C-H str), 1796 (C=O), 1723 (C=O), 1510, 1456, 1378, 1360, 1293 (C-F), 1169, 1135, 986, 785, 767, 620.

Síntesis del poli(*N*-4-hidroxifenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida-co-norborneno) hidrogenado, **H-OHPhNDI-co-NB**.

La hidrogenación del copolímero se llevó a cabo en un reactor a presión *parr* modelo 4793. En un procedimiento típico, 0.5 g (1.56 mmol) del copolímero **OHPhNDI-co-NB** se disolvieron en 60 mL de una mezcla diclorometano-*p*-dioxano (1:1) contenidos en un tubo Schlenk. El catalizador de Wilkinson  $\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3$ , al 5 % en masa con respecto al copolímero, se introdujo previamente al reactor bajo atmósfera de nitrógeno. La disolución del copolímero se desgasificó y se adicionó al reactor a través de una cánula. Posteriormente, al reactor se le suministró hidrógeno a una presión de 115 atm. La mezcla de reacción se mantuvo a temperatura ambiente y con agitación constante durante 11 días. El producto se obtuvo al verter la mezcla de reacción en un vaso de precipitados que contenía metanol en exceso y se purificó por re-disolución en cloroformo y su posterior precipitación en metanol. El copolímero resultante presentó un nivel de hidrogenación del 95%, es de aspecto fibroso, de color blanco y es soluble en cloroformo y diclorometano. El peso molecular promedio en número,  $M_n$ , la distribución de pesos moleculares,  $M_w/M_n$  y la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , son:  $M_n= 1.91 \times 10^5$  g/mol,  $M_w/M_n= 1.42$ ,  $T_g = 126^\circ\text{C}$ .  **$^1\text{H NMR (300 MHz, CDCl}_3)$** :  $\delta$  (ppm)= 7.29-7.16 (4H, m), 5.74

(1H *trans*), 5.52 (1H *cis*), 5.25 (2H,m), 3.27 (2H,s), 2.91(2H, s), 2.28 (1H,s), 1.88-0.62 (20H, m). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm)= 178.02 (C=O), 150.06 (C-OH), 129.35 (C-N), 129.29, 122.06, 66.90, 51.43, 44.59, 40.51, 35.65, 31.60, 21.03. FT-IR (película, cm<sup>-1</sup>): 3467, 2914 (C-H str), 2855 (C-H str), 1763 (C=O), 1710 (C=O), 1508, 1451, 1373.86, 1199, 1014, 910, 756.

### 5.5.2 Sulfonación

Síntesis del poli(*N*-pentafluorofenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida) hidrogenado y sulfonado, **SHP-PFPhNDI**.

0.5 g (1.51 mmol) del poli(*N*-pentafluorofenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida) hidrogenado se disolvieron en 15 mL de una mezcla de N,N-dimetilacetamida-tolueno (2:1), y se combinaron con 0.70 g (3.02 mmol) de 4-hidroxibencensulfonato de sodio dihidratado y 0.52 g (3.77 mmol) de carbonato de potasio, en un matraz equipado con una trampa Dean-Stark. La mezcla se mantuvo con agitación a 120°C por 9 h y durante el transcurso de la reacción se observó la precipitación progresiva del polímero. Posteriormente, el producto se filtró, se lavó varias veces con agua destilada y finalmente se secó en un horno a vacío a 40°C. El polímero sulfonado es de color café pálido, soluble en DMSO y DMF. GS (determinado por <sup>19</sup>F RMN) =100%, *T<sub>g</sub>* = 227 °C; *T<sub>10</sub>*= 260 °C (temperatura a la cual el polímero pierde el 10% de su peso); *T<sub>30</sub>* = 430°C (temperatura a la cual el polímero pierde el 30% de su peso) [140]. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMF-*d*<sub>7</sub>): δ (ppm)= 7.80 (2H, s), 7.18 (2H, s), 3.56 (2H, s), 2.73, 2.31, 1.83, 1.58, 1.91. <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, DMF-*d*<sub>7</sub>): δ (ppm)= 175.0 (C=O), 145.5, 145.0, 140.4, 139.7, 128.2 (C-O), 115.1, 107.2, 49.0, 43.0. <sup>19</sup>F NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, ref. TFA [-77ppm]): δ (ppm) = -141.9, -143.0, -153.1. FT-IR (película, cm<sup>-1</sup>): 2926 (C-H str), 2860 (C-H str), 1787 (C=O), 1726, 1636, 1509, 1406, 1356, 1295 (C-F), 1140 (-SO<sub>3</sub>H str), 1132, 1039 (-SO<sub>3</sub>H str), 981, 833, 698, 561.

Síntesis del poli(*N*-pentafluorofenil-norbornen-5,6-dicarboximida-co-*N*-fenil-norbornen-5,6-dicarboximida) hidrogenado y sulfonado, **SH-PFPhNDI-co-PhNDI (b)**.

1.0 g (1.74 mmol) del poli(*N*-pentafluorofenil-norbornen-5,6-dicarboximida-co-*N*-fenil-norbornen-5,6-dicarboximida) hidrogenado se disolvieron en 22 mL de una mezcla de N,N-dimetilacetamida-tolueno (10:1), y se combinaron con 0.61 g (2.62 mmol) de 4-

hidroxibencensulfonato de sodio dihidratado y 0.44 g (3.18 mmol) de carbonato de potasio, en un matraz equipado con una trampa Dean-Stark. La mezcla se mantuvo con agitación a 120°C por 12 h y durante el transcurso de la reacción se observó la precipitación progresiva del copolímero. Posteriormente, el producto se filtró, se lavó varias veces con agua destilada y finalmente se secó en un horno a vacío a 40°C [138a]. El copolímero obtenido es de color café pálido, soluble en DMF y DMSO. GS (determinado por  $^{19}\text{F}$  RMN)= 94%,  $T_{g1}$  = 198 °C;  $T_{g2}$  = 227 °C;  $T_5$  = 272 °C (temperatura a la cual el copolímero pierde el 5 % de su peso);  $T_{10}$  = 458 °C (temperatura a la cual el copolímero pierde el 10% de su peso).  **$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMF- $d_7$ ):**  $\delta$  (ppm)= 7.81 (2H, m), 7.53-7.34 (5H, m), 7.27 (2H, m), 3.65 (2H, s), 3.09, 2.24, 1.90, 1.65, 1.28.  **$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$  (ppm)= 178.2 (C=O), 177.9 (C=O), 127.9 (C-O), 114.9, 107.5 (C-N), 51.6.  **$^{19}\text{F}$  NMR (300 MHz, DMF- $d_7$ , ref. TFA [-77ppm]):**  $\delta$  (ppm) = -141.9, -142.9, -150.0, -153.1, -160.4. **FT-IR (película,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3420, 2923 (C-H str), 2854 (C-H str), 1703 (C=O), 1698 (C=O), 1682, 1505, 1492, 1359, 1291 (C-F), 1165 (-SO<sub>3</sub>H str), 1124, 1033 (-SO<sub>3</sub>H str), 1008, 987, 742, 689, 608.

Síntesis del poli(*N*-pentafluorofenil-norbornen-5,6-dicarboximida-co-Norborneno) hidrogenado y sulfonado, **SH-PFPhNDI-co-NB (b)**.

1.0 g (2.34 mmol) del poli(*N*-pentafluorofenil-norbornen-5,6-dicarboximida-co-Norborneno) hidrogenado se disolvieron en 26 mL de una mezcla de N,N-dimetilacetamida-tolueno (10:1), y se combinaron con 0.81 g (3.48 mmol) de 4-hidroxibencensulfonato de sodio dihidratado y 0.59 g (4.27 mmol) de carbonato de potasio, en un matraz equipado con una trampa Dean-Stark. La mezcla se mantuvo con agitación a 120°C por 3 h y durante el transcurso de la reacción se observó la precipitación progresiva del copolímero. Posteriormente, el producto se filtró, se lavó varias veces con agua destilada y finalmente se secó en un horno a vacío a 40°C [138a]. El copolímero obtenido es de color café oscuro y es soluble en DMSO. GS (determinado por  $^{19}\text{F}$  RMN)= 20%,  $T_{g1}$  = 4°C;  $T_{g2}$  = 227°C;  $T_5$  = 268°C (temperatura a la cual el copolímero pierde 5 % de su peso);  $T_{10}$  = 448°C (temperatura a la cual el copolímero pierde el 10% de su peso).  **$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$  (ppm)= 7.68 (2H, s), 7.19 (2H, s), 3.26 (2H, s), 2.11-1.22 (20H, m).  **$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$  (ppm)= 174.7 (C=O), 135.2, 128.1 (C-O), 107.3 (C-N), 51.1, 46.3, 43.2, 41.5, 40.5, 32.3.  **$^{19}\text{F}$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ , ref. TFA [-77ppm]):**  $\delta$  (ppm) = -142.3, -143.3, -150.2, -153.2, -160.3. **FT-IR (película,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3480, 2932 (C-H str), 2870

(C-H str), 1798 (C=O), 1725 (C=O), 1680, 1515, 1494, 1357, 1299 (C-F), 1260, 1168 (-SO<sub>3</sub>H str), 1139, 1032 (-SO<sub>3</sub>H str), 987, 802, 767, 696.

### 5.5.3 Fosforilación

Síntesis del 5-norbornen-2-metanol fosforilado, **F-NBOH**.

1 g (8.06 mmol) de 5 norbornen-2-metanol se disolvieron en 10 mL de THF y posteriormente a esta mezcla se adicionó gota a gota una solución de oxiclورو de fósforo (2.86 g, 18.7 mmol) y trietilamina en 5 mL de THF, bajo condiciones anhidras. La reacción se mantuvo a reflujo a 60°C por 4 horas, transcurrido este tiempo el cloruro de trietilamonio formado se filtró y a la mezcla de reacción se adicionaron 5 mL de agua para llevar a cabo el proceso de hidrólisis [141]. El producto obtenido es un líquido de color café oscuro soluble en etanol, cloroformo y acetona. **<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm)= 10.5 (2H, s), 6.03 (1H), 5.88 (1H,s), 3.25, 3.10 (2H), 2.90 (1H, s), 2.75 (1H,s), 2.23 (1H,s), 1.78 (2H), 1.41 (1H,s), 1.29 (2H,m). **<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm)= 136.2 (C=C), 67.3 (C-O), 48.1, 44.3, 42.02, 25. **<sup>31</sup>P NMR (300MHz, C<sub>3</sub>D<sub>6</sub>O) :** δ (ppm)= 2.90, 2.08.

Síntesis de poli(5-norbornen-2-metanol) fosforilado, **FP-NBOH**.

0.5 g (4.02 mmol) del poli(5-norbornen-2-metanol) se disolvieron en 25 mL de THF y posteriormente a esta mezcla se adicionó gota a gota una solución de oxiclورو de fósforo (0.61 g, 8.05 mmol) y trietilamina en 5 mL de THF, bajo condiciones anhidras. La reacción se mantuvo a reflujo a 60°C por 6 horas, transcurrido este tiempo el cloruro de trietilamonio formado se filtró y la mezcla de reacción se vertió en un vaso de precipitados con agua para llevar a cabo la hidrólisis del producto. El polímero obtenido exhibe aspecto ahulado, una coloración oscura y solubiliza muy poco en DMSO. **<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):** δ (ppm) = 5.28 (1H, *trans*, s), 5.11 (1H, *cis*, s), 4.37, 4.21, 3.72, 3.36, 2.50 (1H, m), 2.05(1H, s), 1.73 (2H, m), 1.43(1H, s), 1.15 (1H, s). **<sup>31</sup>P NMR (300MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) :** δ (ppm)= 3.81.

### Síntesis de poli(5-norbornen-2-metanol-co-norborneno) fosforilado, **F-NBOH-co-NB**.

0.5 g (2.30 mmol) del poli(5-norbornen-2-metanol-co-norborneno) se disolvieron en 40 mL de piridina y posteriormente a esta mezcla se adicionó gota a gota una solución de oxicluro de fósforo (0.70 g, 4.60 mmol) y 5 mL de piridina, bajo condiciones anhidras. La reacción se mantuvo a reflujo a 60°C por 12 horas, transcurrido este tiempo se filtró la sal de amina formada y la mezcla de reacción se vertió en un vaso de precipitados con agua para llevar a cabo la hidrólisis del producto. El copolímero hidrolizado no es soluble por lo que de otra reacción antes de hidrolizar se formó una película desde el medio de reacción y se caracterizó. **<sup>13</sup>C NMR (5000 Hz):**  $\delta$  (ppm)= 133.27 (C=C), 84.7 (C-OPCl), 64.2 (CH<sub>2</sub>-OH), 42.91, 33.19. **<sup>31</sup>P NMR (7500 Hz):**  $\delta$  (ppm)= -0.186 ppm. **FT-IR (película, cm<sup>-1</sup>):** 2944 (C-H str), 2864 (C-H str), 1727, 1469, 1218-1169 (R-P=O), 1014, 743 (P-C), 489 (P-Cl).

### Síntesis de poli(*N*-4-hidroxifenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida) hidrogenado y fosforilado, **FHP- OHP<sub>h</sub>NDI**.

1 g (4mmol) del poli(*N*-4-hidroxifenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida) hidrogenado se disolvieron en 25 mL de piridina. Posteriormente, se adicionaron gota a gota 2.40g (15.68 mmol) de oxicluro de fósforo disueltos en 5 mL de piridina durante un período de 30 minutos, bajo condiciones anhidras. La mezcla de reacción se mantuvo con agitación a 60°C por 12 h y posteriormente se enfrió a temperatura ambiente y se vertió en agua para efectuar el proceso de hidrólisis. El producto se filtró y se secó en un horno a vacío a 50°C. El polímero fosforilado es de color gris oscuro, soluble en DMSO y DMF. GF(determinado por <sup>31</sup>P RMN)= 28%,  $T_g = 256$  °C;  $T_{20} = 401$ °C (temperatura a la cual el polímero pierde el 20% de su peso). **<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):**  $\delta$  (ppm)= 8.80 (2H, s), 7.29-7.17 (4H, m), 5.71 (1H *trans*), 5.49 (1H *cis*), 2.94 (2H, s), 2.29 (1H, s), 2.18-1.18 (6H, m). **<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):**  $\delta$  (ppm)= 177.7 (C=O), 153.2 (C-O), 131,129.3, 127.4, 122.1, 51.4, 44.1, 42.1, 33.8. **<sup>31</sup>P NMR (300MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):**  $\delta$  (ppm)= -0.44. **FT-IR (película, cm<sup>-1</sup>):** 3450, 2927, 2852, 1761 (C=O), 1710, 1508, 1377 (C-N), 1168 [(OH)<sub>2</sub>P=O], 1060 (P-OH).

Síntesis del poli(*N*-4-hidroxifenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida-*co*-norborneno) hidrogenado y fosforilado, **FH-OHPhNDI-*co*-NB**.

2.0 g (7.9 mmol) del poli(*N*-4-hidroxifenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida-*co*-norborneno) hidrogenado se disolvieron en 25 mL de piridina. Posteriormente, se adicionaron gota a gota 2.37g (15.47 mmol) de oxiclورو de fósforo disueltos en 5 mL de piridina durante un período de 30 minutos, bajo condiciones anhidras. La mezcla de reacción se mantuvo con agitación a 70°C por 4 días y posteriormente se enfrió a temperatura ambiente y se vertió en agua para efectuar el proceso de hidrólisis. El producto se filtró y se secó en un horno a vacío a 50°C. El copolímero fosforilado es de color gris oscuro, parcialmente soluble en DMSO y DMF. **<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)**: δ (ppm)= 8.80 (2H, s), 7.00-6.80 (4H, d), 5.71 (1H *trans*), 5.49 (1H *cis*), 3.0-1.0 (20H,m). **<sup>31</sup>P NMR (300MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)** : δ (ppm)= 0.03. **FT-IR (película, cm<sup>-1</sup>)**: 2924, 2854, 1760 (C=O), 1710, 1637, 1266 [R(Cl<sub>2</sub>)P=O], 1095 [R(OH)<sub>2</sub>P=O], 998 (P-OH).

## 5.6 Técnicas de caracterización

La resonancia magnética nuclear de protón (<sup>1</sup>H), de carbono (<sup>13</sup>C), de flúor (<sup>19</sup>F) y de fósforo (<sup>31</sup>P) se utiliza para identificar la estructura química de los monómeros y polímeros sintetizados en este trabajo. Las muestras se disuelven en disolventes deuterados tales como CDCl<sub>3</sub>, DMSO-*d*<sub>6</sub> ó DMF-*d*<sub>7</sub> a una concentración de 0.1 g/mL. Se usa como estándar tetrametilsilano para los espectros de <sup>1</sup>H NMR y <sup>13</sup>C NMR mientras que el ácido trifluoroacético y ácido fosfórico se utilizan como estándares para los espectros de <sup>19</sup>F NMR y <sup>31</sup>P NMR, respectivamente. Las espectroscopías de <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, <sup>19</sup>F NMR y <sup>31</sup>P NMR se efectúan a 300, 75 y 300 MHz, respectivamente en un equipo Varian modelo Unity 300 y Bruker modelo Avance 400.

La espectroscopía de infrarrojo se utiliza para identificar los grupos funcionales de los monómeros y polímeros sintetizados. Las mediciones se realizan empleando un espectrofotómetro FT-IR Nicolet modelo 510P. Las muestras de los monómeros se preparan en pastillas utilizando KBr como agente dispersante, mientras que las muestras de los polímeros se analizan en forma de películas.

La cromatografía de permeación en gel se utiliza para determinar el peso molecular y la distribución de pesos moleculares de los polímeros sintetizados. Las mediciones se efectúan a 30 °C en un equipo Varian 9012 utilizando el método de columna universal. Se utilizan estándares de poliestireno como referencia y cloroformo o THF como eluyente con un flujo de 1 mL min<sup>-1</sup>. El cromatógrafo está equipado con una columna TSK-gel tipo 64000 H8, que contiene partículas esféricas de poliestireno-divinilbenceno entrecruzado con diámetros de 8-10 µm.

El análisis termomecánico se emplea para determinar la temperatura de transición vítrea de los polímeros obtenidos. Las mediciones se llevan a cabo en un equipo TA Instrument modelo 2940 y las muestras se analizan en forma de película, cuyos espesores varían entre 0.2-0.4 mm, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno.

El análisis termogravimétrico se utiliza para determinar la temperatura de descomposición, es decir, la estabilidad térmica de los polímeros. El análisis se efectúa en un equipo Du Pont modelo 951 con una cantidad de muestra entre 2-10 mg y a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min en atmósfera de nitrógeno.

Para determinar la resistencia a la tensión y el módulo de Young se preparan películas, de alrededor de 0.5 mm de espesor, por evaporación del disolvente a partir de una disolución de polímero en diferentes disolventes. A continuación, secciones de estas películas son cortadas de acuerdo con la norma ASTM D1708. Las mediciones se realizan a 25 °C utilizando una celda de 50 Kg y una velocidad de deformación de 10 mm/min en un equipo de pruebas mecánicas universal marca Instron modelo 1125-5500R.

La morfología de la superficie de las membranas preparadas se observa utilizando un microscopio de fuerza atómica (Multimode Nanoscope IVa, digital instrument (Veeco) bajo condiciones ambientales. En modo de tapping, la aguja oscila y toca la muestra únicamente al final de su movimiento al bajar. La frecuencia de resonancia nominal para el modo de tapping fue entre 265-309 kHz con cantiliver de silicio dopado con fósforo, el cual tiene un spring constante en el rango de 20 a 80 N/m. El punto de ajuste en el programa de control del AFM se dispuso para cambiar la fuerza de contacto entre la punta y la superficie con el fin de detectar la existencia de morfologías.

## 5.7 Mediciones

### 5.7.1 Propiedades de transporte iónico

#### Preparación de membranas

Los polímeros y copolímeros funcionalizados se disolvieron en DMSO o DMF formando disoluciones al 10% en peso. Dichas disoluciones se filtraron y se depositaron en sustratos de teflón, los cuales posteriormente se calentaron en presencia de una cámara que permite la evaporación controlada de disolvente. Una vez formadas las membranas se retiran del sustrato utilizando metanol y finalmente se lavan con agua desionizada. Para su caracterización, las membranas preparadas se acidificaron sumergiéndolas en soluciones de HCl 1.0 M por una noche y después se enjuagaron con agua desionizada hasta pH neutro.

#### Capacidad de intercambio iónico

Las membranas se colocan en una solución de NaCl 1.0 M y se agitan por 24h, con la finalidad de intercambiar los iones  $H^+$  por iones  $Na^+$ . La concentración de los iones  $H^+$  en solución se determina a través de mediciones de pH. A partir de los valores de pH, se calculan los miliequivalentes de  $H^+$  en la muestra y éstos se dividen entre su masa, determinándose de esta manera el valor de la capacidad de intercambio iónico.

#### Absorción de agua

Para determinar la absorción de agua, la membrana se coloca en agua destilada y se mantiene con agitación durante 24h. A la membrana húmeda se le remueve el exceso de agua con papel y se pesa, esta operación se repite varias veces hasta obtener un peso constante. Posteriormente, la membrana se seca durante 24h a  $100^{\circ}C$  en un horno a vacío y después se pesa nuevamente. La absorción de agua se calcula de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\text{Absorción de agua} = \frac{\text{peso de la membrana húmeda} - \text{peso de la membrana seca}}{\text{peso de la membrana seca}} \times 100$$

## Estudio de fuerza electromotriz en celdas de concentración

El número de transporte de iones se determina a partir del estudio de fuerza electromotriz en celdas de concentración. La fuerza electromotriz de la celda se midió con un potenciómetro Hioki, a 25 °C, en disoluciones de ácido clorhídrico y cloruro de sodio a diferentes concentraciones. La celda presenta la configuración  $\text{Ag}|\text{AgCl}| \text{concentración del electrolito } (m_1) | \text{membrana de intercambio catiónico} | \text{concentración del electrolito } (m_2) | \text{AgCl}|\text{Ag}$ . La fuerza electromotriz se evalúa en función del tiempo vía PC. El cociente de las concentraciones molales  $m_2/m_1$  se mantiene en la vecindad de 2 en todos los casos. El número de transporte se determina a partir de la relación  $E_{\text{experimental}}/E_{\text{teórica}}$ .

## Mediciones de ósmosis

El flujo osmótico a través de la membrana acida se midió usando un sistema formado por 2 compartimentos separados por la membrana, colocando en uno de ellos agua destilada y en otro ácido clorhídrico. Cada uno de estos compartimentos se equipó con un capilar horizontal de 0.79 mm de diámetro para medir el flujo del líquido a través de la membrana. Para reducir los efectos de interfaz, el líquido en los compartimentos se agita fuertemente. Los experimentos se efectuaron en una celda inmersa en un termostato de agua a 30°C.

## Mediciones de resistencia óhmica

La resistencia óhmica de las membranas en su forma ácida se midió con un sistema Novocontrol BDS que comprende un analizador de respuesta de frecuencia (Solartron Schlumberger FRA 1260) y un convertidor dieléctrico de banda ancha con una cabeza de muestra activa. Electrodo de disco de oro se utilizaron en las mediciones de impedancia, llevadas a cabo a diferentes temperaturas en una ventana de frecuencia de  $4.9 \times 10^{-2} - 3 \times 10^6$  Hz. Las conductividades correspondientes a las resistencias antes determinadas se calcularon a partir de la expresión

$$\sigma = \frac{l}{R_0 S} \quad (5)$$

Donde  $l$  y  $S$  son respectivamente el espesor y el área de la membrana en contacto con los electrodos.

### 5.7.2 Transporte de gases

Las mediciones de permeabilidad a gases se realizaron a 30°C en un dispositivo experimental constituido por dos cámaras separadas por la membrana. En las dos cámaras se aplicó vacío y se suministró a la cámara de alta presión, un gas almacenado en un tanque con una presión cercana a 10 atm. La cámara de baja presión tiene un volumen de 41.49 cm<sup>3</sup> y la sección activa de permeación de la membrana es 3.46 cm<sup>2</sup> con espesor de 129 μm ± 2μm. La cámara de baja presión tiene de un sensor MKS-722 que registra presiones en el intervalo de 0-10 Torr. La cámara de alta presión tiene un sensor Geometrics con un intervalo de lectura de 0-10 atm. Los coeficientes de permeabilidad para gases puros se determinaron con el equipo antes descrito. A partir del mismo experimento y utilizando el método del tiempo de retardo se determinaron los coeficientes de difusión para todos los gases. Los coeficientes de solubilidad aparente se calcularon a partir del cociente entre los coeficientes de permeabilidad y los coeficientes de difusión.

Los experimentos de sorción se efectuaron en una celda de sorción separada por medio de una válvula del tanque que contiene el gas a la presión deseada [142]. El dispositivo experimental se sumerge en un termostato con baño de agua. Películas circulares de alrededor de 0.1 mm de espesor y separadas por rejillas metálicas para facilitar la sorción del gas, se introducen en la celda de sorción, la cual está acoplada a un transductor de presión Ruska. Manteniendo abierta la válvula que separa el tanque de reserva y la celda de sorción, se hace vacío en ambos compartimientos y posteriormente la válvula se cierra. El gas a la presión deseada se introduce en el tanque de reserva y se permite que éste fluya hacia el interior de la celda de permeación a través de la apertura y cierre rápido de la válvula. La disminución de la presión en la celda de sorción con el tiempo, por efecto del proceso de sorción se evalúa con un transductor de presión vía PC.

La concentración del gas en el paso  $i$  esta dada por la ecuación 6

$$C_i = \frac{22,414\rho V}{mRT} \left( \frac{p_{i1}}{z_{i1}} - \frac{p_{i2}}{z_{i2}} \right) \quad (6)$$

donde  $m$  y  $\rho$  son, respectivamente, la masa y la densidad de la membrana en la celda de sorción,  $R$  y  $T$  son, respectivamente, la constante de los gases y la temperatura absoluta a la cual el experimento se efectúa,  $p_{i1}$  y  $p_{i2}$  son, respectivamente, la presión del gas en la

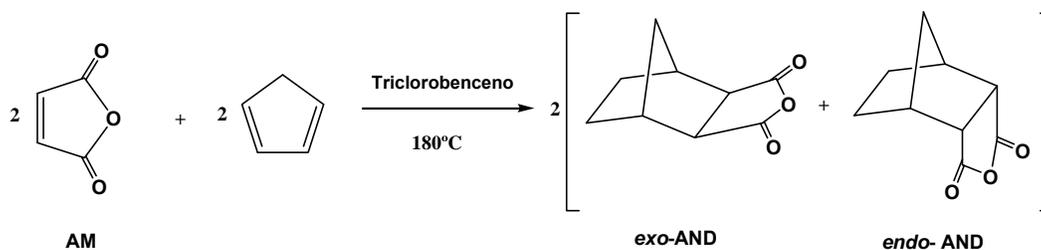
celda de sorción a  $t \rightarrow 0$  and  $t \rightarrow \infty$  y  $z_{i1}$  and  $z_{i2}$  son los coeficientes de compresibilidad de los gases a la  $p_{i1}$  y  $p_{i2}$ . La concentración del gas en la membrana se expresa por lo general en  $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3$ .

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.1 Síntesis de monómeros

Los monómeros reportados en este trabajo se sintetizaron a partir del anhídrido de norborneno-5,6-dicarboxílico, **AND**. Este anhídrido se preparó mediante la reacción de Diels-Alder entre el anhídrido maleíco, **AM**, y diciticlopentadieno a alta temperatura para favorecer la formación del isómero *exo* (esquema 7). El producto de esta reacción es una mezcla de isómeros *exo/endo*, la cual es posible separar a través de recristalizaciones sucesivas en tolueno. El anhídrido con el cual se trabajó posee un contenido de isómero *exo* del 75%.

Los monómeros preparados a partir anhídridos con alto contenido *exo* se caracterizan por presentar una alta tensión de anillo y alcanzar altas velocidades de polimerización [143]. Lo anterior, permite obtener polímeros con altos pesos moleculares y propiedades mecánicas apropiadas para ser utilizados por ejemplo, como membranas en la separación de gases [130].

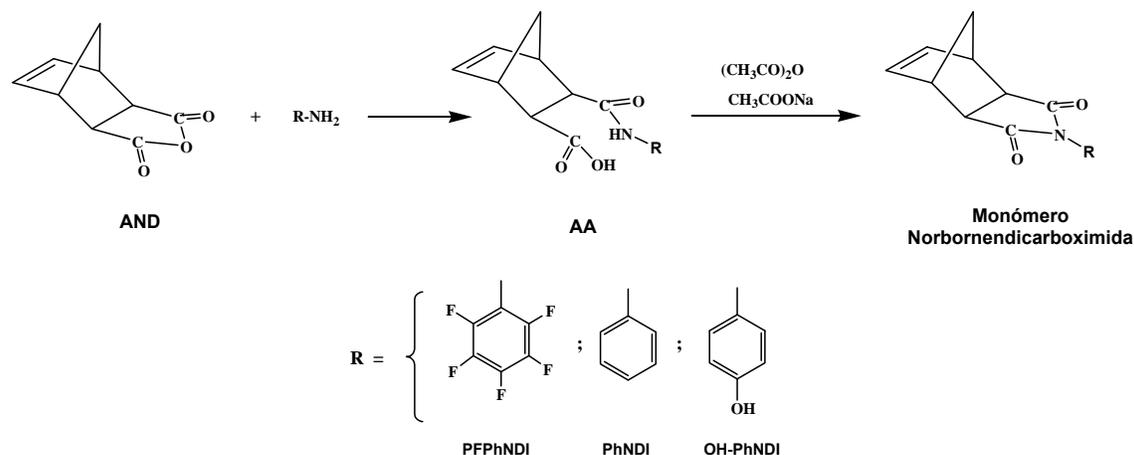


**Esquema 7.** Síntesis del anhídrido *exo*(75%)-*endo*(25%)-norbornen-5,6-dicarboxílico.

El contenido de isómero *exo* del anhídrido se determinó a partir del espectro de  $^1\text{H}$  NMR utilizando las integraciones de las señales olefínicas que aparecen en 6.33 ppm (*exo*) y 6.31 ppm (*endo*). La presencia del doble enlace carbono-carbono (C=C) y del grupo carbonilo (C=O) se observa a 138 ppm y 171.5 ppm en el espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR, respectivamente.

La síntesis de los monómeros derivados de norbornendicarboximidias *exo-endo* **PPhNDI**, **PhNDI** y **OHPNDI**, se llevó a cabo a través de la reacción entre AND y las aminas 2,3,4,5,6-pentafluoroanilina, anilina y 4-aminofenol, respectivamente, para obtener los

correspondientes ácidos ámicos (AA). Posteriormente éstos se deshidrataron utilizando acetato de sodio anhidro y anhídrido acético, para obtener las ímidas cíclicas (Esquema 8). Los monómeros *N*-pentafluorofenil-*endo*-norbornen-5,6-dicarboximida (***endo*-PFPhNDI**) y *N*-fenil-*endo*-norbornen-5,6-dicarboximida (***endo*-PhNDI**), fueron sintetizados a partir del anhídrido *endo*-2-norbornen-5,6-dicarboxílico (de Aldrich), siguiendo una metodología similar a la antes descrita para los otros monómeros.

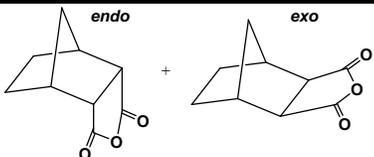
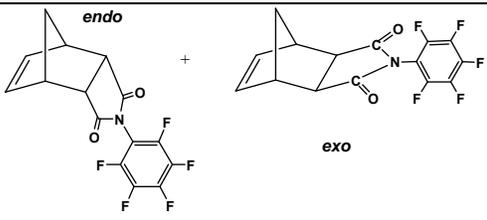
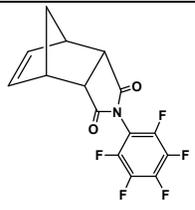
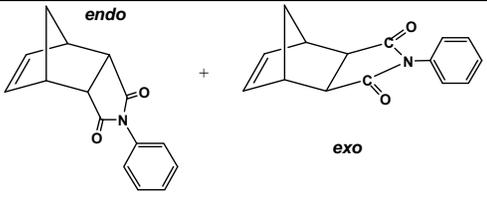
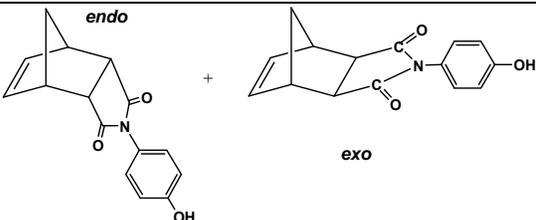


**Esquema 8.** Síntesis de los monómeros de norbornendicarboximidias.

En la tabla 15 se presentan los rendimientos, el porcentaje de isómero *endo* y las temperaturas de fusión de los monómeros sintetizados. La estructura y pureza de estos monómeros se determinó a partir de los espectros de  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR,  $^{19}\text{F}$  NMR, FT-IR, así como del análisis elemental. Los espectros de infrarrojo de los monómeros son muy similares y se observan las siguientes señales: entre  $3076\text{ cm}^{-1}$  y  $3064\text{ cm}^{-1}$  las señales correspondientes a la tensión del protón unido al doble enlace carbono-carbono (H-C=C), entre  $1799\text{ cm}^{-1}$  y  $1702\text{ cm}^{-1}$  las señales debidas a la vibración del grupo carbonilo (C=O), entre  $1454\text{ cm}^{-1}$  y  $1356\text{ cm}^{-1}$  la señal correspondiente a la tensión del enlace carbono-nitrógeno (C-N).

Por otra parte, en los espectros de  $^{13}\text{C}$  NMR se observa una señal entre  $176.8\text{ ppm}$  y  $174.35\text{ ppm}$  correspondiente al carbono del grupo carbonilo (C=O) y una señal entre  $137.9\text{ ppm}$  y  $134.4\text{ ppm}$  debida al carbono del doble enlace (C=C). Finalmente, en los espectros de  $^1\text{H}$  NMR se observan en  $6.36$  y  $6.25\text{ ppm}$ ,  $6.26\text{ ppm}$ ,  $6.33$  y  $6.24\text{ ppm}$ ,  $6.34$  y  $6.24\text{ ppm}$ , las señales correspondientes a los protones del enlace carbono-carbono (H-C=C-H) de los monómeros ***exo-endo*-PFPhNDI**, ***endo*-PFPhNDI**, ***exo-endo*-PhNDI** y ***exo-endo*-OHPhNDI**. Los espectros correspondientes se muestran en el anexo.

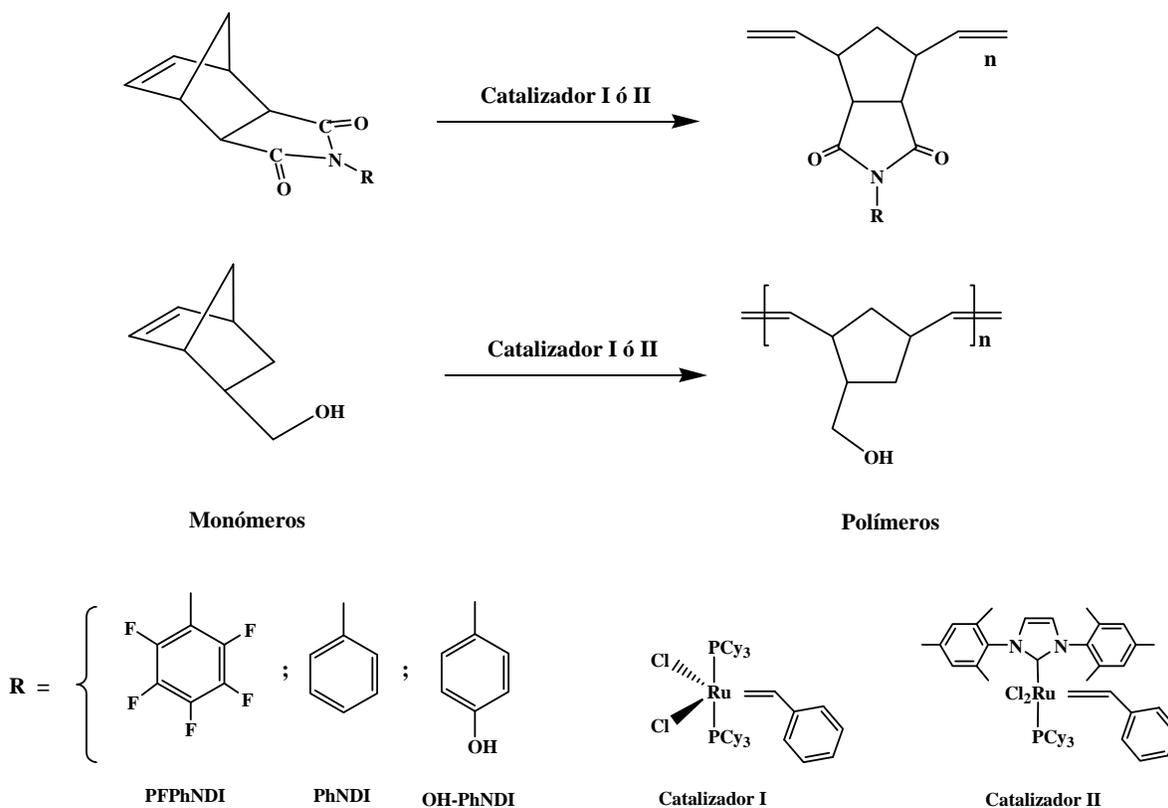
**Tabla 15.** Rendimientos, % de isómero *endo* y  $T_f$  de los monómeros sintetizados.

Monómero	Rendimiento (%)	<i>endo</i> (%) <sup>f</sup>	$T_f$ (°C)
 <p><b>AND<sup>a</sup></b></p>	70	25	106-108
 <p><b>PFPPhNDI<sup>b</sup></b></p>	75	25	116-117
 <p><b>PFPPhNDI<sup>c</sup></b></p>	71	100	128-129
 <p><b>PhNDI<sup>d</sup></b></p>	80	25	202-204
 <p><b>OHPPhNDI<sup>e</sup></b></p>	90	25	177-179

<sup>a</sup>anhídrido *exo*(75%)-*endo*(25%)-norbornen-5,6-dicarboxílico, <sup>b</sup> *N*-pentafluorofenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida, <sup>c</sup> *endo-N*-pentafluorofenil norbornen-5,6-dicarboximida, <sup>d</sup> *N*-fenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida, <sup>e</sup> *N*-4-hidroxifenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida, <sup>f</sup>determinado por <sup>1</sup>H NMR.

## 6.2 Síntesis de polímeros

Las norbornendicarboximidias sintetizadas así como el 5-norbornen-2-metanol se polimerizaron vía metátesis con apertura de anillo, utilizando como catalizadores los alquilidenos de rutenio I y II mostrados en el esquema 9. Las condiciones de polimerización así como los resultados de estas reacciones se presentan en la tabla 16.



**Esquema 9.** Polimerización por metátesis con apertura de anillo de las norbornendicarboximidias sintetizadas y del 5-norbornen-2-metanol.

Las norbornendicarboximidias con porcentajes de isómero *endo* de 25% exhiben una alta reactividad hacia la ROMP cuando se utilizan los catalizadores I y II. Polímeros con altos rendimientos (80-100%) se obtienen en tiempos de reacción que varían desde algunos minutos hasta 2 horas, empleando diferentes temperaturas. En lo que respecta al monómero **endo-PFPPhNDI**, se observa que éste no polimeriza cuando se utiliza el catalizador I (experimentos 4 y 5), mientras que con el catalizador II se da la formación de polímeros de alto peso molecular y buenos rendimientos, a 45°C y 1 hora de reacción. El monómero **endo-PhNDI** polimeriza con ambos catalizadores (experimentos 9 y 10).

**Tabla 16.** Condiciones de polimerización de los monómeros derivados de norborneno

Exp	Mon	% isómero <i>endo</i>	Cat.	Temp. (°C)	Tiempo (h)	% Cont. Cis <sup>f</sup>	% Rend.	$M_n \times 10^{-5g}$	$MWD^g$
1*	PFPhNDI <sup>a</sup>	25	I <sup>c</sup>	45	2	16	80	1.21	1.30
2*	PFPhNDI <sup>a</sup>	25	I <sup>c</sup>	65	0.10	18	91	1.81	1.23
3*	PFPhNDI <sup>a</sup>	25	II <sup>c</sup>	45	0.66	53	96	3.07	1.62
4*	PFPhNDI <sup>a</sup>	100	I <sup>c</sup>	45	24	-	-	-	-
5*	PFPhNDI <sup>a</sup>	100	I <sup>c</sup>	70	108	-	-	-	-
6*	PFPhNDI <sup>a</sup>	100	II <sup>c</sup>	45	1	43	72	1.80	1.60
7	PhNDI <sup>a</sup>	25	I <sup>c</sup>	45	1	35	83	1.74	1.12
8	PhNDI <sup>a</sup>	25	II <sup>c</sup>	45	1	52	91	2.15	1.33
9*	PhNDI <sup>a</sup>	100	I <sup>c</sup>	70	11	17	56	0.41	1.82
10*	PhNDI <sup>a</sup>	100	II <sup>c</sup>	25	1.4	45	75	0.58	1.96
11	OHPPhNDI <sup>a</sup>	25	I <sup>c</sup>	55	2	14	93	1.87	1.10
12	OHPPhNDI <sup>a</sup>	25	II <sup>c</sup>	55	1	50	97	2.09	1.25
13	OHPPhNDI <sup>a</sup>	25	II <sup>c</sup>	55	2	51	100	2.32	1.31
14	NBOH <sup>a</sup>	50	I <sup>c</sup>	55	24	-	-	-	-
15	NBOH <sup>a</sup>	50	I <sup>d</sup>	55	3	17	30	0.25	1.95
16	NBOH <sup>b</sup>	50	I <sup>c</sup>	55	24	-	-	-	-
17	NBOH <sup>b</sup>	50	I <sup>e</sup>	55	4.5	16	55	0.3	1.70
18	NBOH <sup>b</sup>	50	II <sup>c</sup>	55	-	52	77	-	-

<sup>a</sup> 1,2-Dicloroetano como disolvente, concentración inicial de monómero  $[M_0]$ , mol/L; 0.7 para el monómero **PFPhNDI**, 0.8 para el monómero **PhNDI**, y 1.0 para el monómero **OHPPhNDI**.

<sup>b</sup> Disolvente: THF,  $[M_0] = 0.8$  mol/L

<sup>c</sup> Relación molar de monómero/catalizador = 1000

<sup>d</sup> Relación molar de monómero/catalizador = 300

<sup>e</sup> Relación molar de monómero/catalizador = 500

<sup>f</sup> Determinado por <sup>1</sup>H NMR

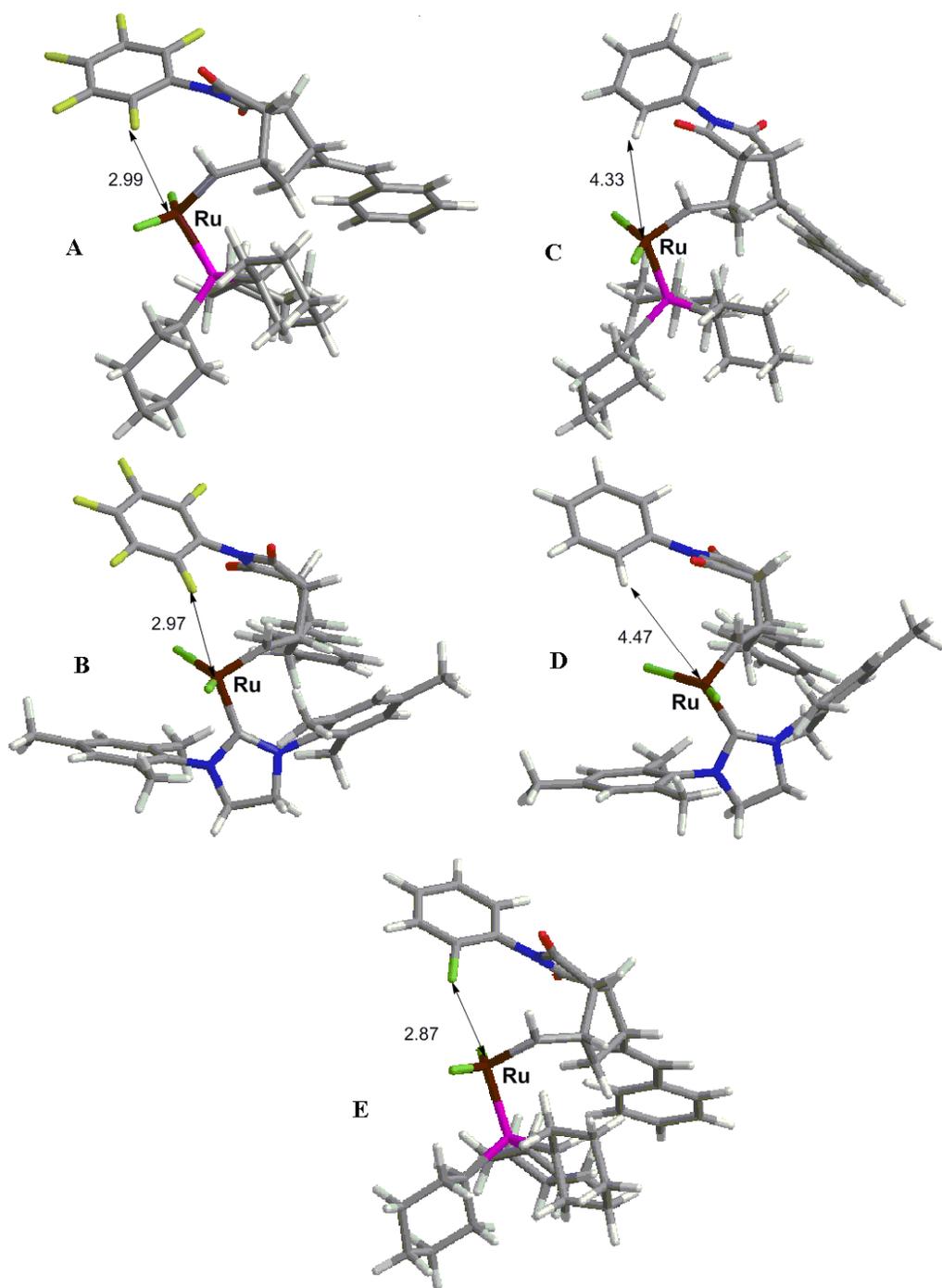
<sup>g</sup> Análisis de GPC en cloroformo con estándares de poliestireno

\*referencia [140]

Se ha demostrado que la diferencia de reactividad entre los isómeros *exo* y *endo* de derivados de norborneno se debe principalmente a interacciones estéricas entre el centro del rutenio propagante y el anillo *endo* de un monómero entrante [144]. Existen reportes acerca de la reactividad en ROMP de isómeros *exo-endo* de derivados de norborneno con grupos polares [145]. Se asume que comparado con los monómeros *exo*, donde los grupos funcionales se encuentran lejos del centro metálico activo, los grupos polares del monómero *endo* puedan coordinarse al centro activo del metalcarbeno inhibiendo la polimerización. En el caso de la polimerización de monómero **endo-PFPhNDI**, la reacción intramolecular entre el centro del rutenio y el grupo fluoroaril del monómero es posible.

En consecuencia, los complejos moleculares formados durante la reacción del monómero **endo-PFPhNDI** con los centros de rutenio de 14 electrones de **I** y **II**, se optimizaron utilizando un funcional M06L implementado en un conjunto de programas Gaussian 09. Los cálculos muestran que las distancias rutenio-flúor para los catalizadores **I** y **II** en los complejos intramoleculares formados **A** y **B** son de 2.99 Å y 2.97 Å, respectivamente (Figura 15). El monómero **endo-PhNDI** no fluorado no forma esta clase de complejos, las distancias rutenio-hidrógeno son de 4.33 y 4.47 Å para **C** y **D**, respectivamente. Esto es más que la suma de los radios de Van-der Waals y claramente demuestra las interacciones rutenio-flúor para el monómero **endo-PFPhNDI**. La inspección de las cargas sobre los átomos de rutenio confirman aún más las interacciones entre los átomos de rutenio y flúor. Las cargas de Mulliken sobre los átomos de rutenio en los complejos **A**, **B**, **C** y **D** (Figura 15) con **endo-PFPhNDI** y **endo-PhNDI** determinadas fueron de -0.29, -0.15, -0.23 y -0.09, respectivamente. Como puede apreciarse hay una ligera pero observable construcción de densidad electrónica sobre el átomo de rutenio en los compuestos fluorados, lo que revela una transferencia de densidad electrónica desde el flúor hacia los centros de rutenio. En el caso de un monómero clorado *endo* la distancia cloro-rutenio en el complejo intramolecular **E** (Figura 15) es menor que para el monómero **endo-PFPhNDI** (2.87 Å) demostrando una mejor interacción de los átomos de cloro con el centro de rutenio comparado con el flúor.

Por otra parte, es generalmente aceptado que la actividad de un intermediario reactivo decrece con su estabilidad. Debido a que la estabilidad de los metalcarbénos disminuye con la carga en el centro del rutenio, uno puede relacionar la reactividad de un metalcarbeno con la carga en el átomo de rutenio [146]. Por lo tanto las cargas de Mulliken en los átomos de rutenio de los complejos intramoleculares **A** y **B** (Figura 15) para **I** y **II** son de -0.29 y -0.15, respectivamente, revelando que el centro activo del metalcarbeno del catalizador **II** es más activo comparado con el catalizador **I**. Los datos experimentales demuestran que el catalizador **II** es más activo que el catalizador **I** [147]. El modelado computacional también confirma que las energías de activación absoluta de las reacciones de metátesis son menores para el catalizador **II** [148]. Es importante mencionar que los volúmenes moleculares de los grupos pentafluorofenil y fenilo en los monómeros **PFPhNDI** y **PhNDI** determinados fueron de 85 y 71 Å<sup>3</sup>, respectivamente. Se cree que la menor actividad del catalizador **I**, la interacción intramolecular rutenio-flúor y el efecto estérico de el anillo pentafluorado en el monómero **endo-PFPhNDI**, son factores que pueden impedir su polimerización vía ROMP [140].



**Figura 15.** Geometrías optimizadas de los complejos intramoleculares de rutenio **A**, **B**, **C**, **D** y **E** [140].

Además de la polimerización de las norbornendicarboximidias sintetizadas, también se procedió con la polimerización del monómero 5-norbornen-2-metanol (**NBOH**) con los catalizadores I y II. La polimerización de **NBOH** se llevo a cabo a una concentración de monómero de 0.8 M, utilizando una relación monómero/catalizador=1000, en dicloroetano y a 55°C. Bajo estas condiciones para el caso del catalizador I no se observó la formación de polímero en un período de 24 horas (experimento 14), por lo tanto se probaron relaciones de monómero/catalizador menores, encontrándose que para un valor de dicha relación igual a 300, se da la formación del polímero y éste precipita del medio a las 3 horas de reacción, obteniéndose un rendimiento de 30% (experimento 15). Con el objetivo de mantener el polímero en solución y obtener un mayor rendimiento se cambió el medio de reacción de dicloroetano a tetrahidrofurano, en este caso aunque el polímero continúa precipitándose se mantiene más tiempo en solución y se obtiene un mayor rendimiento (55%). Para el caso del catalizador II (experimento 18), se observa la precipitación inmediata del polímero una vez adicionado el catalizador y se obtiene un rendimiento mayor a los determinados que cuando se utiliza el catalizador I. El polímero obtenido presumiblemente exhibe un peso molecular alto pues se obtiene en forma de un hule duro y es difícil disolverlo en su totalidad en dioxano o sulfóxido de dimetilo, calentándolo por varias horas.

La polimerización por metátesis con apertura de anillo de derivados de norborneno que contienen átomos de oxígeno, empleando el catalizador I ha sido previamente reportada [1, 149-150]. En algunas de estas reacciones se ha determinado que también existe la formación de complejos, entre los átomos de oxígeno de los monómeros y el centro metálico del catalizador [151-156]. Un factor involucrado en la formación de estos complejos es la isomería de los elementos en cuestión, por ejemplo se ha observado que en la polimerización de norborneno sustituido en las posiciones 5,6 con átomos de oxígeno, como lo es el caso del 5-*endo*, 6-*endo*-dimetoxinorborneno, se da la formación de complejos a través de un anillo de 5 miembros, solamente si los sustituyentes se encuentran en posición *endo* y más aún si existe libre rotación de los átomos de oxígeno.

De acuerdo a lo antes mencionado y a las condiciones de polimerización establecidas para la síntesis del poli(5-norbornen-2-metanol), se puede decir, al igual que en el caso de la polimerización del **endo-PFPhNDI**, que debido al contenido considerable de isómero *endo* en el monómero (50%) existe cierta inhibición en el desarrollo de la polimerización pues la cercanía entre el sustituyente metilalcohol de la cadena de polímero en

crecimiento y el átomo rutenio, favorece la formación de especies complejas. Por lo tanto la reacción se observa lenta, transcurren varias horas antes de la formación de material de alto peso molecular y éste se obtiene con un rendimiento menor comparado con aquellos determinados para las norbornendicarboximidias, cuyos contenidos de isómeros *endo* son menores.

En la tabla 16, los resultados obtenidos por análisis de GPC indican que los pesos moleculares promedio en número de las polinorbornendicarboximidias sintetizadas se encuentran entre 121,000 y 307,000 g/mol. La distribución de pesos moleculares de estos polímeros obtenidos con el catalizador II (experimentos 3, 6, 8, 10, 12 y 13) es de alrededor de  $M_w/M_n=1.25-1.62$ , la cual para la mayoría de los casos es más amplia en comparación con la de los polímeros preparados con el catalizador I ( $M_w/M_n=1.10-1.30$ ), esto debido a que el último catalizador presenta una iniciación más lenta [157]. En lo que se refiere a los polímeros de norbornenalcohol, estos presentan pesos moleculares promedio en número entre 25,00 y 30,000 g/mol, y polidispersidades en el intervalo de 1.70-1.95, cuando se emplea el catalizador I.

El análisis de  $^1\text{H}$  RMN fue utilizado para determinar el contenido *cis/trans* en los polímeros. El intercambio del sustituyente colgante en el grupo imida no afecta la estereoquímica de los dobles enlaces en el polímero. Ambos catalizadores producen una mezcla de dobles enlaces *cis* y *trans*, 14-35% de estructura *cis* para el catalizador I y 43-53% de estructura *cis* para el catalizador II. El tipo y porcentajes de isomería (*cis/trans*) de dobles que exhiben las polinorbornendicarboximidias sintetizadas con I y II, se observa de forma similar en los polímeros de norbornenalcohol.

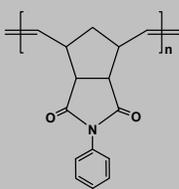
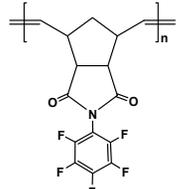
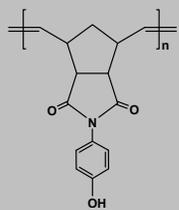
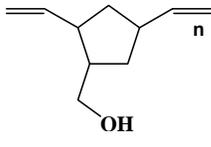
En la tabla 17 se presentan los pesos moleculares de los polímeros sintetizados, así como también sus respectivas propiedades térmicas y mecánicas. Los pesos moleculares determinados para las tres polinorbornendicarboximidias son muy similares entre sí y previamente se ha reportado que para valores de  $M_w$  por arriba de 35,000 g/mol, estas propiedades son independientes del peso molecular en esta clase de materiales [158].

Las principales diferencias entre las propiedades de estos polímeros se atribuyen a los cambios producidos en la estructura polimérica debido a la substitución del grupo fenilo lateral de la dicarboximida, con distintos grupos o átomos. El polímero **P-PhNDI**, el cual posee como cadena lateral el grupo fenilo sin sustituir, y por lo tanto una gran capacidad

de empaquetamiento, exhibe una alta  $T_g = 225^\circ\text{C}$  y valores de propiedades mecánicas, tales como resistencia a la tensión y módulo de Young, de 60 y 1573 MPa, respectivamente. Cuando los átomos de hidrógeno del grupo fenilo en dicho polímero son reemplazados por átomos de flúor para dar lugar a la formación del **P-PFPhNDI**, se producen cambios importantes en las propiedades del material. Tanto la  $T_g$  como los valores de  $\sigma_u$  y  $E$  disminuyen a valores de  $171^\circ\text{C}$ , 49 Mpa y 1226 MPa, respectivamente. Este comportamiento se atribuye a que la presencia de estos átomos más voluminosos reduce la eficiencia de empaquetamiento de los anillos del fenilo, originando con ello un mayor volumen libre dentro del material que facilita el movimiento segmental de las cadenas de polímero. Con un mayor movimiento segmental la temperatura a la cual se logra el proceso de relajación del material disminuye al igual que lo hace su rigidez. En lo que respecta al polímero **P-OHPhNDI**, se observa el efecto contrario al mostrado por el **P-PFPhNDI**. Las propiedades térmicas y mecánicas del primero aumentan con la sustitución del grupo OH en el anillo del fenilo, lo anterior puede ser atribuido a interacciones intermoleculares polares entre los grupos dicarboximida y los sustituyentes OH, que restringen el movimiento entre las cadenas del polímero, volviendo al material más rígido y generando el aumento de las propiedades termomecánicas.

La estabilidad térmica de los polímeros fue estudiada por TGA bajo atmósfera de nitrógeno. Las temperaturas de descomposición encontradas para los polímeros **P-PFPhNDI**, **P-PhNDI**, **P-OHPhNDI** y **P-NBOH** son de  $T_5 = 425$ ,  $T_5 = 418$ ,  $T_{10} = 390$  y  $T_{57} = 370^\circ\text{C}$ , respectivamente.

Tabla 17. Propiedades físicas de los polímeros sintetizados.

Polímero	$M_n \times 10^{-5}$ g/mol	$T_g^e$ (°C)	$T_d^f$ (°C)	$\sigma_u$ (MPa)	$E$ (MPa)
 <b>P-PhNDI<sup>a</sup></b>	2.15	225	418	60	1573
 <b>P-PFPhNDI<sup>b</sup></b>	2.5	171	425	48.7	1226
 <b>P-OHPhNDI<sup>c</sup></b>	2.32	241	390	63.1	1634
 <b>P-NBOH<sup>d</sup></b>	0.3	86	108, 370	-	-

<sup>a</sup> Poli(*N*-fenil- *exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida)

<sup>b</sup> Poli(*N*-pentafluorofenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida)

<sup>c</sup> Poli(*N*-4-hidroxifenil- *exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida)

<sup>d</sup> Poli(5-norbornen-2-metanol)

<sup>e</sup> determinada por análisis termomecánico

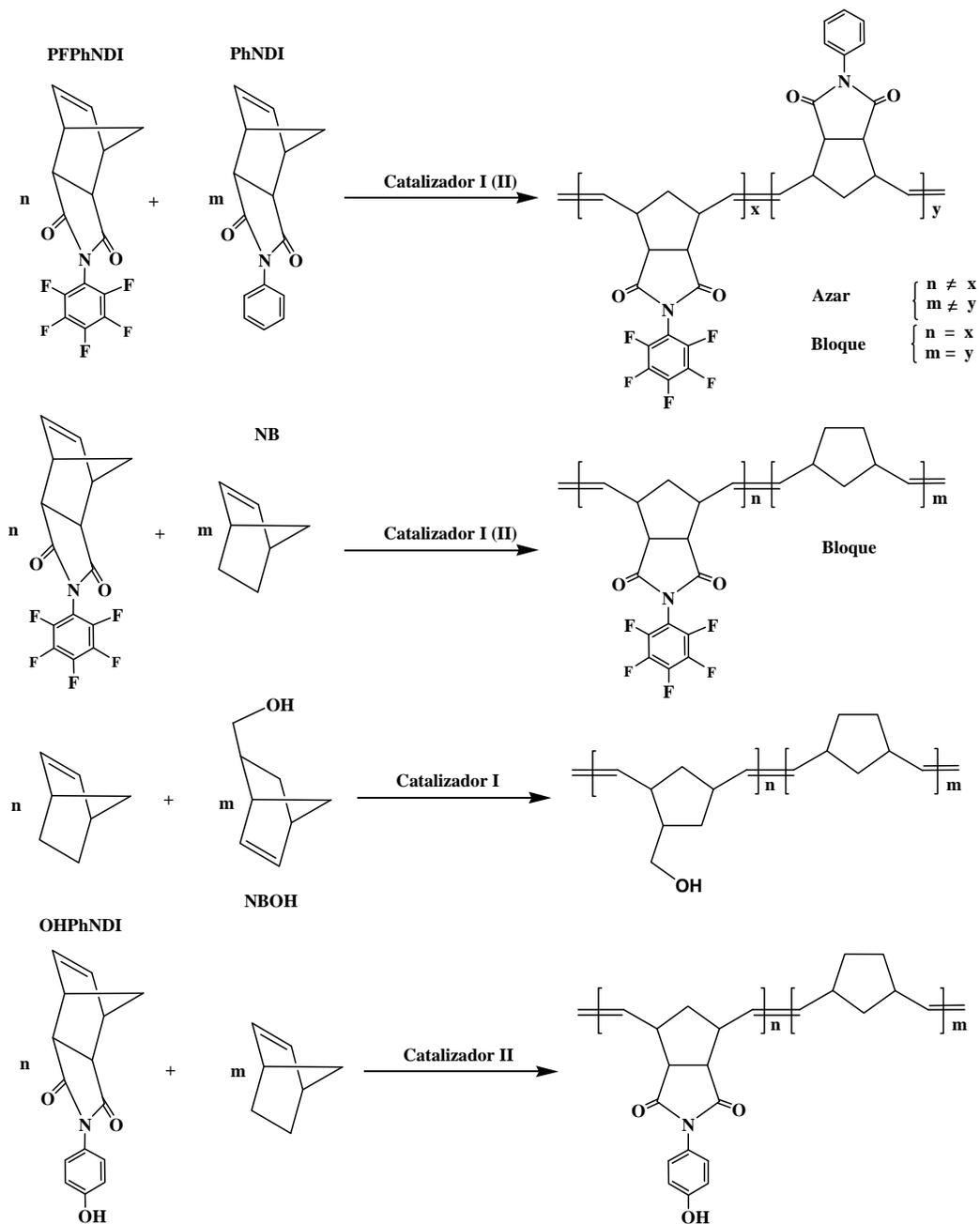
<sup>f</sup> determinada por análisis termogravimétrico

### 6.3 Síntesis de copolímeros

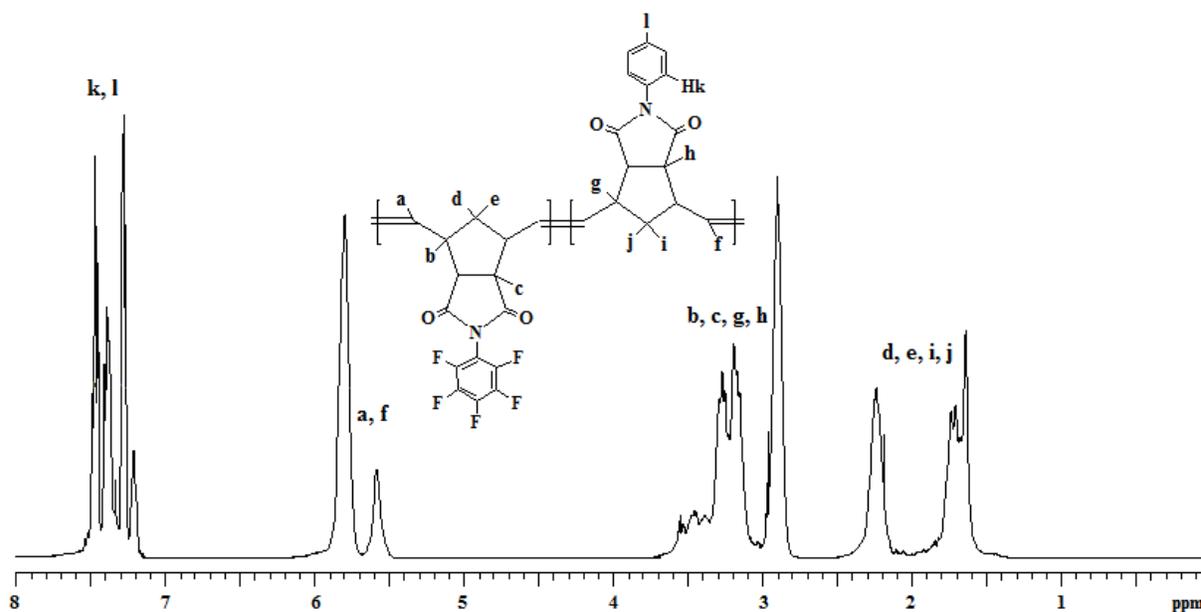
En el presente trabajo se llevo a cabo la ROMP de *N*-pentafluorofenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida (**PFPPhNDI**) con *N*-fenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida (**PhNDI**) utilizando los catalizadores **I** y **II**. Por una parte, copolimerizaciones a distintos radios molares y a bajas conversiones se efectuaron utilizando el catalizador **I**, esto con la finalidad de determinar las constantes de reactividad de esta reacción mediante los métodos de Mayo-Lewis y Fineman-Ross. Además de los materiales antes mencionados, se sintetizaron copolímeros al azar y en bloque de **PFPPhNDI** con **PhNDI** y norborneno (**NB**), así como también copolímeros de norborneno con **OHPPhNDI** y **NBOH**, respectivamente (Esquema 10). Posteriormente algunos de estos materiales se hidrogenaron y subsecuentemente se sulfonaron o fosforilaron, con el objetivo de obtener materiales que exhibieran propiedades de conducción iónica.

Las copolimerizaciones de **PFPPhNDI** con **PhNDI**, para la determinación de las constantes de reactividad, se realizaron en dicloroetano a 65°C con porcentajes molares de 20, 40, 50, 60 y 80% del monómero **PFPPhNDI** en la alimentación, y las reacciones fueron detenidas antes de alcanzar el 15% en peso de la conversión de los monómeros. El análisis de <sup>1</sup>H NMR se empleó para determinar la incorporación del monómero fluorado en los diferentes copolímeros sintetizados (Figura 16), mediante la integración del área correspondiente a la región de los protones olefínicos ( $\delta = 5.5-5.8$  ppm) con relación a la región de los protones aromáticos ( $\delta = 7.1-7.4$  ppm). En la tabla 18 se presentan los resultados de estas copolimerizaciones. Debido a que a la conversión deseada del copolímero no era detectada la incorporación del monómero **PFPPhNDI** cuando las reacciones se efectuaron a 45°C, se cambió a 65°C la temperatura a la cual se efectuaron los experimentos y de esta manera si pudo ser detectada y cuantificada la incorporación del monómero fluorado en el copolímero. Además, se observó que conforme se incrementa el porcentaje molar del monómero **PFPPhNDI** en la alimentación, mayor es el tiempo de reacción necesario para que la copolimerización se lleve a cabo hasta la conversión deseada (tabla 18, experimentos 4 y 5). Se ha indicado anteriormente que entre mayor sea el porcentaje de isómero *endo* del monómero en la mezcla de alimentación menor será la actividad mostrada por el catalizador **I** a 45°C. Esto ha sido atribuido a efectos estéricos del anillo pentafluorado del monómero así como a la formación de un complejo intramolecular entre el centro activo del rutenio y el átomo de flúor del isómero *endo* en la cadena propagante [140]. Con base en los resultados

obtenidos de los experimentos de copolimerización se determinaron las constantes de reactividad  $r_{1a}$  y  $r_{1b}$  mediante la ecuación general de copolimerización. Por el método de *Mayo-Lewis* los valores obtenidos fueron  $r_{1a} = 0.601$  y  $r_{1b} = 4.235$  mientras que aplicando el método de *Fineman-Ross* los valores obtenidos fueron  $r_{1a} = 0.449$  y  $r_{1b} = 3.728$  para el monómero **PFPhNDI** y **PhNDI**, respectivamente [138a].



**Esquema 10.** Síntesis vía ROMP de los copolímeros de norborneno y sus derivados.



**Figura 16.** Espectro de  $^1\text{H}$  NMR del copolímero **PFPPhNDI-co-PhNDI**.

**Tabla 18.** Condiciones de copolimerización de los monómeros **PFPPhNDI** y **PhNDI** para la determinación de las constantes de reactividad [138a].

Exp.	Masa de PFPPhNDI (g) alimentación	%mol de PFPPhNDI alimentación <sup>a</sup>	Incorporación PFPPhNDI en copolímero (%) <sup>b</sup>	Tiempo (s)	Rendimiento (%) <sup>c</sup>
1	0.3	20	07.9	25	14.1
2	0.3	40	23.4	25	8.9
3	0.5	50	29.6	25	15.0
4	0.3	60	41.9	30	12.2
5	0.5	80	66.6	30	7.4

<sup>a</sup> Relación molar de monómero/catalizador = 1000, disolvente: 1,2-dicloroetano, temperatura = 65°C, concentración inicial de monómero  $[M_0] = 0.7 \text{ mol/L}$ . <sup>b</sup> Determinado por  $^1\text{H}$  NMR. <sup>c</sup> Polímero insoluble en metanol.

En la tabla 19 se presentan los resultados de las copolimerizaciones al azar y en bloque de **PFPhNDI** con **PhNDI** y **NB**, respectivamente. De estos datos se observa por ejemplo, para el caso del experimento 1, que cuando se emplea el catalizador **II** a temperatura ambiente, se obtienen copolímeros al azar con alto peso molecular y altos rendimientos, minutos después de haber adicionado el catalizador. Además se determinó que el porcentaje de incorporación del monómero fluorado en el copolímero es muy similar al porcentaje de la alimentación. Por el contrario, cuando se emplea el catalizador **I** no se logra la incorporación de **PFPhNDI** en el copolímero en el mismo tiempo empleado para el catalizador **II**, ni siquiera a 45°C (experimento 3) y fue requerido un tiempo de reacción mayor para poder detectar la incorporación de éste monómero (experimentos 4 y 5). De hecho la incorporación casi completa del monómero **PFPhNDI** en el copolímero, empleando el catalizador **I**, fue lograda únicamente con el incremento de la temperatura a 65°C (experimento 6). Los copolímeros en bloque de **PFPhNDI** con **PhNDI** y **NB** se sintetizaron con altos rendimientos empleando el catalizador **I** (experimentos 7 y 12). En el primer caso, las copolimerizaciones se llevaron a cabo a 65°C y el monómero **PhNDI** se polimerizó en primera instancia, en cuestión de 20 minutos (experimentos 7-9). Inmediatamente después se añadió a la reacción el monómero **PFPhNDI** y la incorporación casi completa de éste en el copolímero se detectó después de 1h33 de haber sido adicionado al polímero en crecimiento (experimento 9). En el segundo caso, el monómero **PFPhDI** fue el primero en ser polimerizado en cuestión de 30 minutos, posteriormente el **NB** se adicionó a la reacción y después de 10 minutos la copolimerización se inhibió. Una incorporación cuantitativa de **PFPhNDI** en el copolímero se detectó cuando la reacción se llevo a cabo a 45°C (experimento 12).

La copolimerización de 5-norbornen-2-metanol (**NBOH**) con norborneno (**NB**) se efectuó en relaciones molares de 50/50 y 30/70 empleando el catalizador **I** con una relación molar monómero/catalizador = 1000 a 45°C. Bajo estas condiciones y durante los primeros 30 minutos de reacción no se obtuvo la formación del copolímero y sólo se produjo la homopolimerización del **NB**. Habiendo observado esto, se redujo la relación de monómero/catalizador a 500 y con ello tras varias horas de reacción se obtuvieron los copolímeros correspondientes. Estos materiales se sintetizaron con rendimientos alrededor del 70 y 75% y peso molecular promedio en número de 51,000 g/mol. Las composiciones de estos materiales se analizaron a partir de resonancia de protón y se determinó que los porcentajes de incorporación de los monómeros en los copolímeros son diferentes a los porcentajes de la alimentación. El monómero **NBOH** es menos reactivo

frente al norborneno, quizá debido a la posible formación de complejos entre el grupo OH del monómero y el centro activo del catalizador. Por lo tanto sólo se logró la incorporación de dicho monómero en el copolímero entre un 21 y 23%.

La copolimerización de norborneno con *N*-4-hidroxifenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida se efectuó siguiendo una metodología similar a la referida para el resto de los copolímeros sintetizados en este trabajo. Ambos monómeros se polimerizan juntos empleando el catalizador **II**, con una relación molar monómero/catalizador=1000. Desde los primeros minutos de iniciada la reacción se observó el incremento en su viscosidad y ésta se acrecentó conforme el tiempo transcurrió. Al cabo de una hora el producto se precipitó en exceso de metanol. Éste exhibe aspecto fibroso de color blanco y se obtiene con un rendimiento del 91%. El porcentaje de incorporación de los monómeros en el copolímero fue similar a los porcentajes de la alimentación (experimento 15).

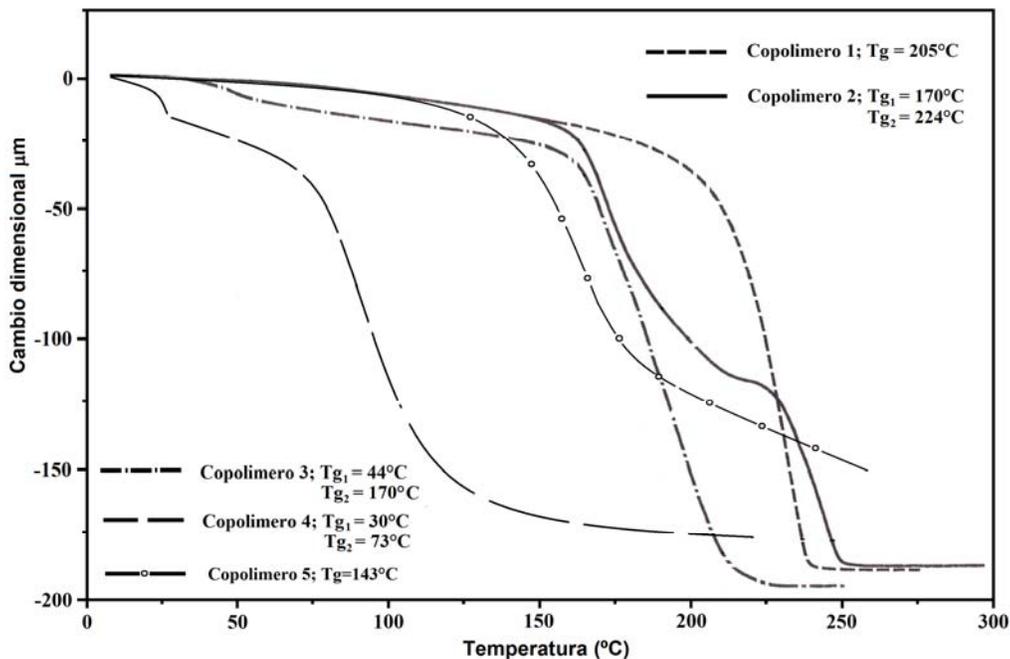
En la figura 22 se muestra el análisis termomecánico efectuado a los copolímeros sintetizados. En el copolímero azar [**PFPPhNDI-co-PhNDI (a)**] (1), como es de esperarse una sola transición es observada a 205°C y es interpretada como la temperatura de transición vítrea del copolímero, mientras que para el copolímero en bloques [**PFPPhNDI-co-PhNDI (b)**] (2) son observadas dos transiciones a 170°C y 224°C, las cuales son atribuidas a las  $T_g$ 's correspondientes a los homopolímeros de **PFPPhNDI** y **PhNDI**, respectivamente. Para el caso del copolímero con **PFPPhNDI-co-NB (b)** (3) también se observan dos transiciones a 44°C y 170°C asociadas a las  $T_g$ 's de **NB** y del homopolímero **PFPPhNDI**, respectivamente.

En lo que respecta a los copolímeros de **NB** con **OHPPhNDI** y **NBOH** respectivamente, se observó para el primer caso un valor de  $T_g$  de 143°C, mientras que para el copolímero de **NBOH** los valores de  $T_g$ 's medidos fueron de 30 y 73°C. Cabe señalar que este último material fue sintetizado mezclando ambos monómeros desde el inicio de la reacción y que debido a ello se esperaba que exhibiera una microestructura al azar como el resto de los copolímeros preparados de esta forma. Sin embargo, el hecho de que exhiban dos valores de  $T_g$ 's sugiere la formación de microbloques en dicho material, lo cual sería factible debido a la diferencia de reactividad entre estos monómeros observada durante la experimentación.

**Tabla 19.** Condiciones de copolimerización de los monómeros **PFPPhNDI (1a)** con **PhNDI (1b)** y **NB (1c)**, respectivamente, así como también de **NB (1c)** con **NBOH (1d)** y **OHPPhNDI (1e)**.

Exp.	Comonómeros	Micro estructura	Cat. <sup>I</sup>	[M <sub>0</sub> ] mol/L	Temp. (°C)	t (min)	Incorporación de <b>1a</b> o <b>1c</b> en copolímero (%) <sup>II</sup>	% R <sup>III</sup>	M <sub>n</sub> × 10 <sup>-5</sup> <sup>IV</sup>	MWD <sup>IV</sup>
1*	<b>1a,1b</b>	Azar	II	1.0	25	5	42	91	2.45	1.26
2*	<b>1a,1b</b>	Azar	II	0.5	25	240	44	97	2.79	1.38
3*	<b>1a,1b</b>	Azar	I	0.7	45	5	---	14	0.35	1.24
4*	<b>1a,1b</b>	Azar	I	0.7	45	15	30	65	1.53	1.17
5*	<b>1a,1b</b>	Azar	I	0.7	45	60	39	81	2.20	1.19
6*	<b>1a,1b</b>	Azar	I	0.7	65	120	48	97	2.85	1.22
7*	<b>1a,1b</b>	Bloque	I	0.7	65	20 <sup>V</sup> 40 <sup>VI</sup>	32	84	2.60	1.15
8*	<b>1a,1b</b>	Bloque	I	0.7	65	20 <sup>V</sup> 60 <sup>VI</sup>	41	88	2.73	1.16
9*	<b>1a,1b</b>	Bloque	I	0.7	65	20 <sup>V</sup> 80 <sup>VI</sup>	48	96	2.80	1.20
10*	<b>1a,1c</b>	Bloque	I	0.5	25	20 <sup>VI</sup> 10 <sup>VII</sup>	21a	57	1.12	1.24
11*	<b>1a,1c</b>	Bloque	I	0.5	45	20 <sup>VI</sup> 10 <sup>VII</sup>	38a	83	1.87	1.23
12*	<b>1a,1c</b>	Bloque	I	0.5	45	30 <sup>VI</sup> 10 <sup>VII</sup>	49a	98	2.11	1.25
13	<b>1c,1d</b>	Azar	I <sup>VIII</sup>	0.8	45	270	77	70	-	-
14	<b>1c, 1d</b>	Azar	I <sup>VIII</sup>	0.8	45	150	79	75	0.51	2.1
15	<b>1c,1e</b>	Azar	I	0.8	45	60	52	91	1.78	1.35

<sup>I</sup>Razón molar de monómero/catalizador = 1000. Disolvente: dicloroetano. <sup>II</sup>% mol de **PFPPhNDI** o **NB** en el copolímero, determinado por <sup>1</sup>H NMR, <sup>III</sup>Polímero insoluble en metanol, <sup>IV</sup>Análisis por GPC en tetrahidrofurano o cloroformo con estándares de poliestireno, <sup>V</sup>Tiempo de reacción para el monómero **PhNDI**, <sup>VI</sup>Tiempo de reacción para el monómero **PFPPhNDI**, <sup>VII</sup>Tiempo de reacción para **NB**, <sup>VIII</sup>Razón molar monómero/catalizador = 500. \*Referencia [138a].



**Figura 17.** Análisis termomecánico de los copolímeros **PFPhNDI-co-PhNDI** (1), **PFPhNDI-co-PhNDI** (2), **PFPhNDI-co-NB** (3), **NB-co-NBOH** (4) y **NB-co-OHPhNDI** (5).

## 6.4 Modificación de homopolímeros y copolímeros

### 6.4.1 Hidrogenación

Se llevó a cabo la hidrogenación de los dobles enlaces presentes en la cadena principal de los polímeros y copolímeros sintetizados. Esto fue con la finalidad de evitar su degradación termo-oxidativa, así como también para eliminar sitios reactivos y hacer más selectiva la funcionalización de estos materiales al momento de ser sulfonados o fosforilados. La hidrogenación se efectuó mediante dos metodologías: una catalítica y otra por el método de diimida. En el caso de la hidrogenación vía catalítica se utilizó  $\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3$  a una presión de hidrógeno de 115 bar y temperatura ambiente. Bajo estas condiciones se obtuvieron porcentajes de hidrogenación entre 92 y 100%, en un tiempo promedio de 10 días. Una alternativa conveniente a la hidrogenación catalítica de múltiples enlaces carbono-carbono es la reducción con diimida  $\text{NH}=\text{NH}$ . La diimida es un reductor muy selectivo que puede obtenerse por la descomposición térmica de la tosilhidrazida o del ácido azodicarboxílico. En este trabajo ésta reacción se efectuó empleando tosilhidrazida a  $130^\circ\text{C}$  y tras 24 h se obtuvieron materiales con niveles de hidrogenación alrededor del 97%. Estas reacciones fueron evaluadas por  $^1\text{H-RMN}$  y los

porcentajes de saturación de dobles enlaces determinados a partir de la integración de las áreas de la región de los protones olefínicos ( $\delta = 5-6$  ppm) en relación con la región de los protones aromáticos ( $\delta = 7-8$  ppm) o de los protones próximos a los grupos carbonilo ( $\delta \approx 3.5$  ppm).

La figura 18 muestra el espectro de  $^1\text{H}$  NMR del copolímero **PFPhNDI-co-NB** (A) y su análogo hidrogenado **H-PFPhNDI-co-NB** (B). En ésta se observa por una parte, las señales residuales de los dobles enlaces *trans* y *cis* correspondientes al monómero **PFPhNDI** del copolímero original en  $\delta = 5.78$  y  $5.56$  ppm, por otra parte se originan nuevas señales en la región de  $\delta = 2.5-1.0$  ppm correspondientes a los protones de los grupos metilenos ( $-\text{CH}_2-$ ) recientemente formados.

Una vez hidrogenados los polímeros fueron caracterizados y se encontró que algunas propiedades experimentaron leves modificaciones con respecto a aquellas exhibidas por los polímeros padres. Por ejemplo, los pesos moleculares de los polímeros hidrogenados varían ligeramente y sus polidispersidades aumentan. Otras características de los polímeros que se ven modificadas con la hidrogenación son las propiedades térmicas y mecánicas. Con respecto a las primeras, se puede decir que al eliminar la rigidez de los dobles enlaces en las cadenas principales se produce una mayor movilidad conformacional de éstas, lo cual conduce a la disminución de las temperaturas de transición vítreas. Por otra parte, la estabilidad térmica de los polímeros saturados mejora entre  $20$  y  $30^\circ\text{C}$  con respecto a la de sus homólogos insaturados.

En lo que se refiere a las propiedades mecánicas de los homopolímeros hidrogenados, tales como resistencia a la tensión y módulo de Young (ver tabla 20), éstas también disminuyen en comparación con aquellas exhibidas por los polímeros insaturados. Lo anterior puede atribuirse a una disminución de las fuerzas de atracción intermoleculares ocasionada a su vez por una ligera disminución del peso molecular.

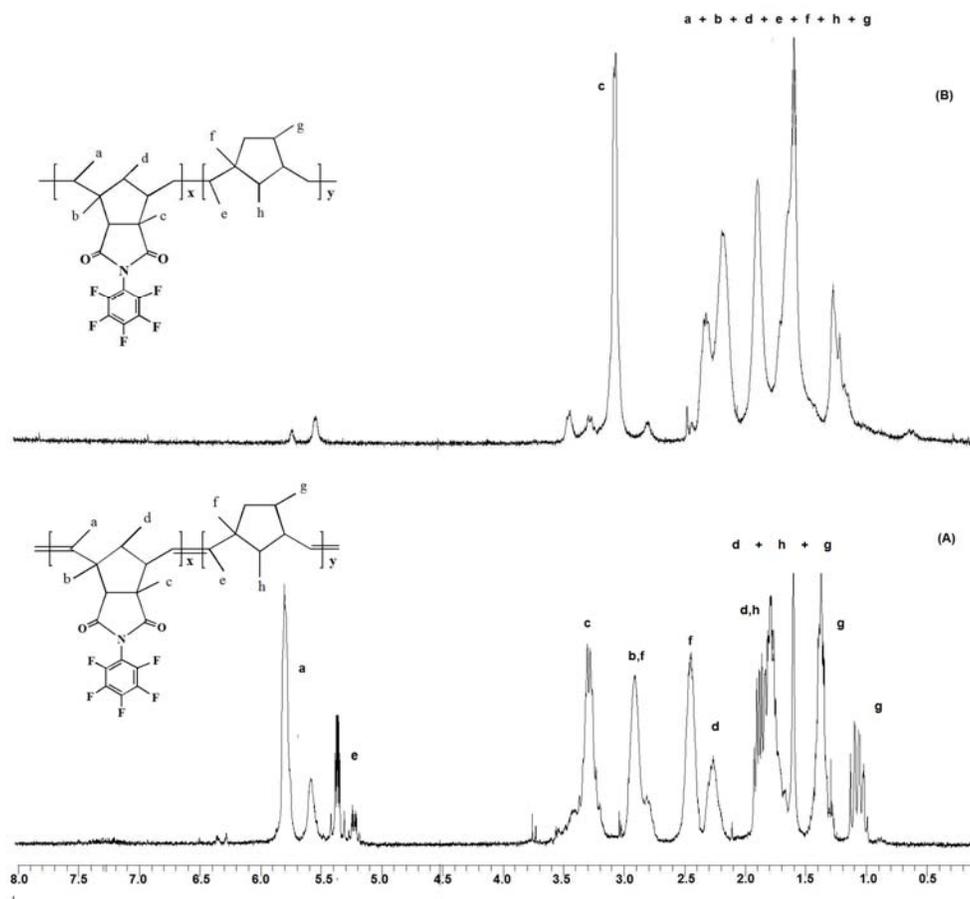


Figura 18. Espectro de  $^1\text{H}$  NMR de (A) copolímero **PFPPhNDI-co-NB** y (B) su análogo saturado **H-PFPPhNDI-co-NB**.

Tabla 20. Propiedades térmicas y mecánicas de los polímeros hidrogenados y sus homólogos insaturados.

Polímero	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>5</sub> (°C)	$\sigma_u$ (MPa)	E (MPa)
P-PFPPhNDI	171	425	48.7	1226
HP-PFPPhNDI <sup>a</sup>	145	448	38.2	1093
P-PhNDI	225	415	60	1573
HP-PhNDI <sup>b,*</sup>	197	460	44.2	1006
P-OHPPhNDI	241	390	63.1	1634
HP-OHPPhNDI <sup>c</sup>	209	421	39	1217

<sup>a</sup>Poli(*N*-pentafluorofenil-norbornen-5,6-dicarboximida) hidrogenado, <sup>b</sup>Poli(*N*-fenil-norbornen-5,6-dicarboximida) hidrogenado, <sup>c</sup>Poli(*N*-4-hidroxifenil-norbornen-5,6-dicarboximida) hidrogenado.\*Referencia [136].

#### 6.4.2 Sulfonación

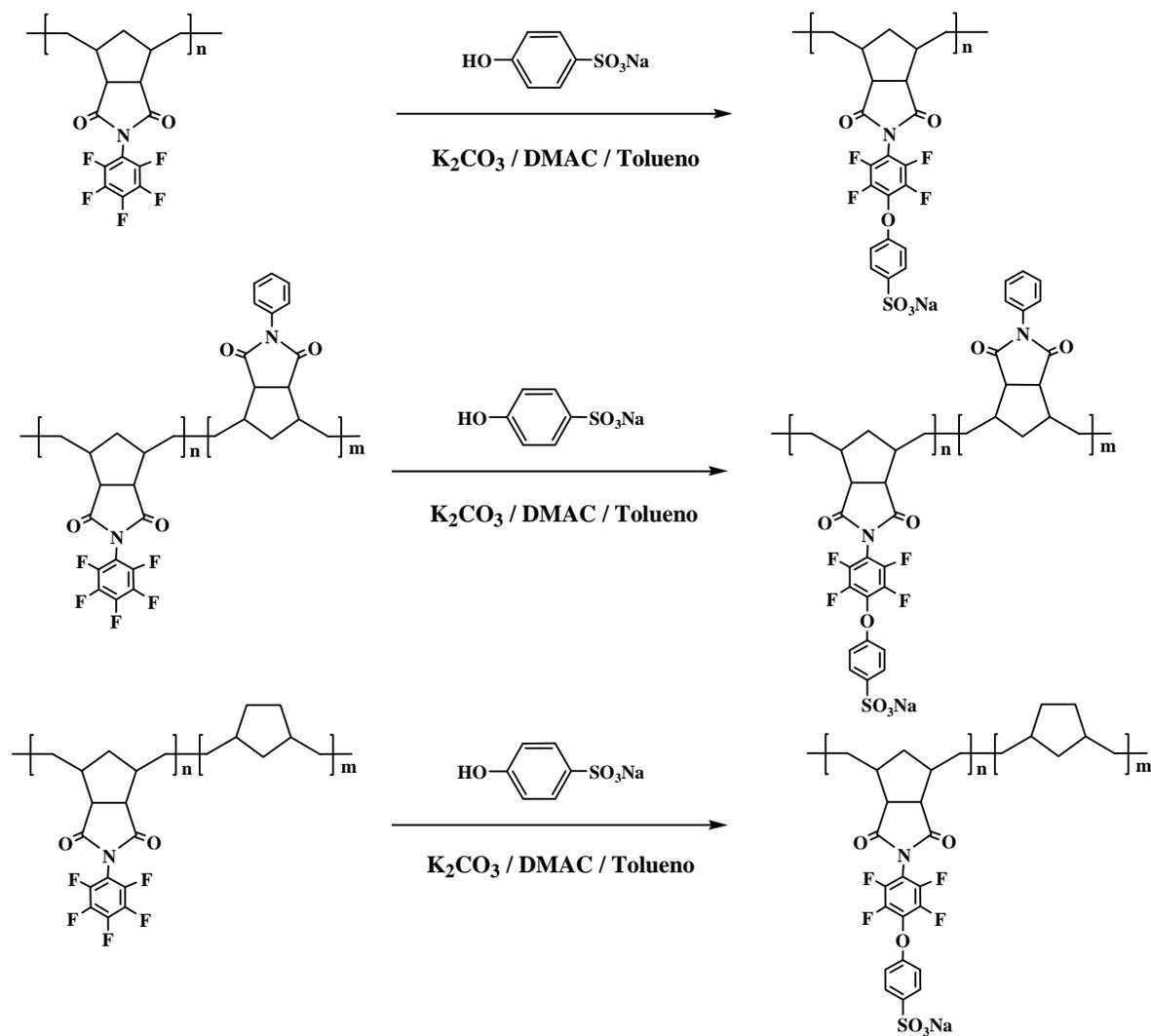
Se efectuó la sulfonación de los polímeros fluorados previamente hidrogenados, esto con la finalidad de introducir en sus estructuras grupos ácidos que induzcan propiedades de conducción iónica y estudiar su posible aplicación en membranas de intercambio protónico. La sulfonación se llevo a cabo una sustitución nucleofílica aromática entre el sustituyente pentafluorofenil de los polímeros **HP-PFPhNDI**, **H-PFPhNDI-co-PhNDI (b)** y **H-PFPhNDI-co-NB (b)** y una sal del ácido 4-hidroxibencensulfónico (esquema 11). Estas sustituciones fueron evaluadas por espectroscopía de  $^{19}\text{F}$ -NMR y los grados de sulfonación controlados mediante la cantidad de agente nucleofílico utilizada y el tiempo de reacción. Durante el transcurso de la reacción se observó la precipitación progresiva de los ionómeros y la recuperación de éstos fue cuantitativa.

Las condiciones bajo las cuales se realizaron las reacciones de sustitución y los resultados obtenidos se presentan en la tabla 21. Para el caso del homopolímero de *N*-pentafluorofenil-norbornen-5,6-dicarboximida, se obtuvo para una relación de PFPhNDI: agente nucleofílico igual a 1 y 3 horas de reacción, un grado de sulfonación de 22.1% (experimento 1). Conforme se incrementa tanto la cantidad de agente nucleofílico como el tiempo de reacción los grados de sustitución de este polímero aumentaron hasta alcanzar el 100% de sulfonación (experimento 3). En lo que respecta a lo copolímeros, las sustituciones se efectuaron a relaciones de PFPhNDI: agente nucleofílico de 1:3 y diferentes tiempos de reacción, determinándose para el copolímero **H-PFPhNDI-co-PhNDI (b)** un grado de sulfonación del 94% en 12 h de reacción (experimento 6), mientras que para el copolímero con **H-PFPhNDI-co-NB (b)** la sustitución máxima obtenida en 3 h de reacción fue del 20% (experimento 7).

Los ionómeros fueron solubles en dimetilformamida y sulfóxido de dimetilo, sin embargo conforme se incrementan los grados de sulfonación la solubilidad de estos polímeros se dificulta y únicamente el sulfóxido de dimetilo disuelve las muestras con mayores niveles de sustitución. En la figura 19 se muestran los espectros de  $^{19}\text{F}$ -NMR del polímero **HP-PFPhNDI** sin sulfonar (A), del polímero **HP-PFPhNDI** parcialmente sulfonado (B) y del polímero **HP-PFPhNDI** totalmente sulfonado (C). En estos espectros se aprecia que conforme el sustituyente pentafluorofenil se sulfona, la señal correspondiente al átomo de flúor en la posición *meta* del polímero sin sulfonar (A, 159.9 ppm) se hace cada vez más débil y una nueva señal correspondiente a aquellos sustituyentes pentafluorofenil que ya

han sido sulfonados, comienza a crecer (B, 154.8 ppm) hasta que una sola señal *meta* es observada, cuando la sulfonación del polímero es completa (C, 153.2 ppm). Al mismo tiempo, la señal correspondiente al átomo de flúor en posición *para* (B, 152.5 ppm) disminuye progresivamente hasta desaparecer, cuando se obtiene el polímero totalmente sulfonado. De esto último se puede decir que únicamente el carbono de la posición *para* experimenta sustitución nucleofílica aromática [140].

En las figuras 20 y 21 se presentan también los espectros de  $^{19}\text{F}$ -NMR correspondientes a los copolímeros hidrogenados y sus análogos sulfonados [138a].

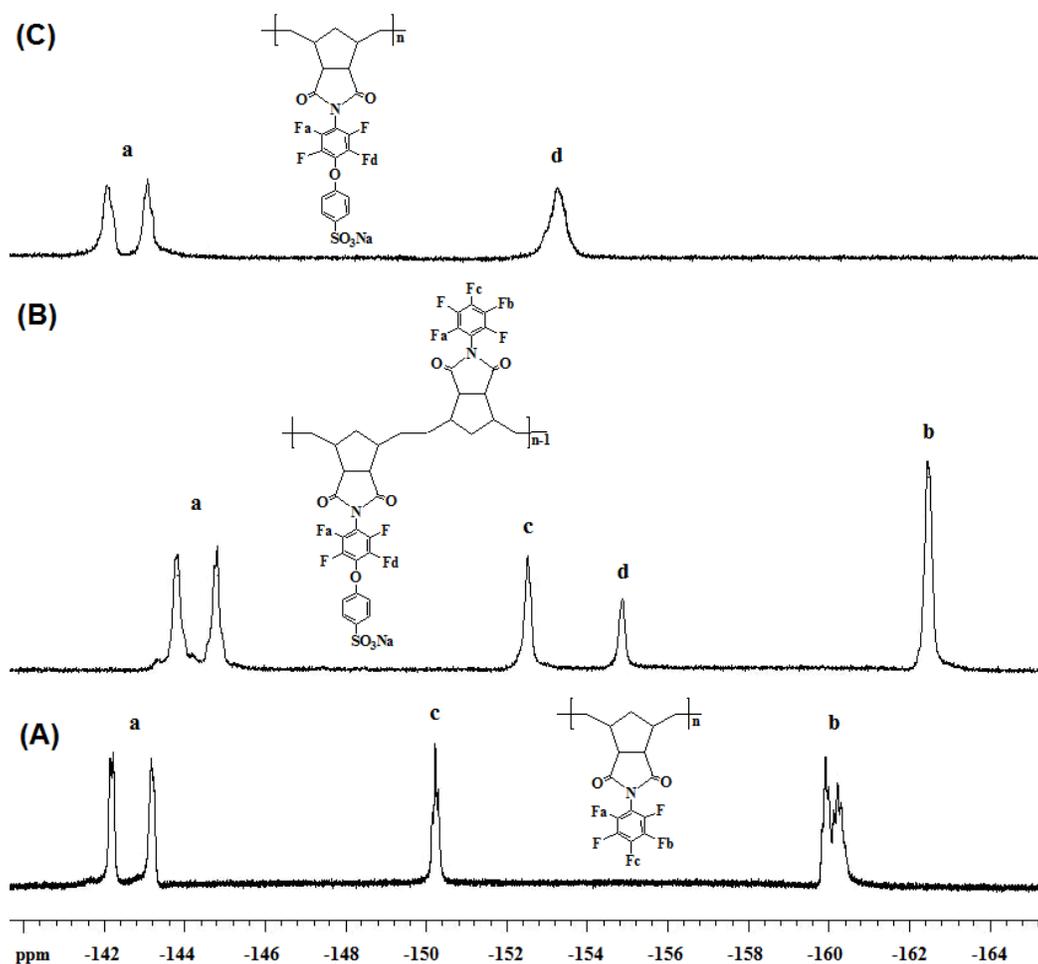


**Esquema 11.** Sulfonación de polímeros y copolímeros derivados de norbornendicarboximidaz fluoradas.

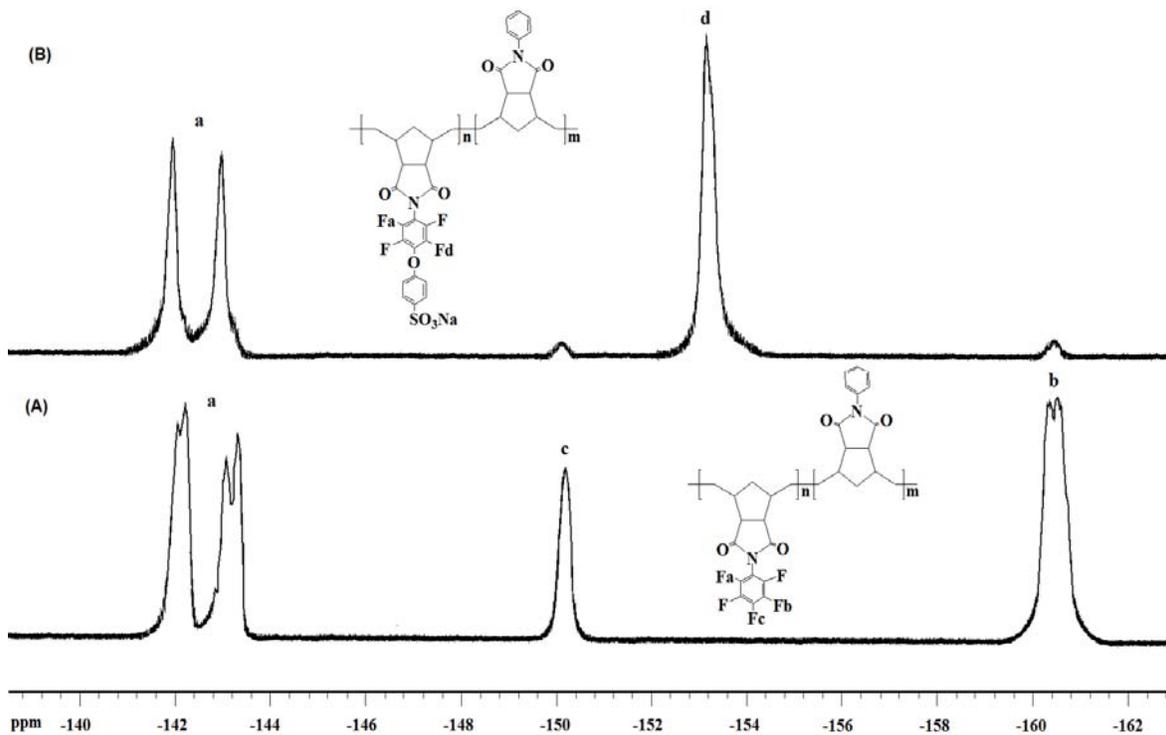
**Tabla 21.** Condiciones de sulfonación del polímero de **PFPhNDI** y de sus copolímeros con **PhNDI** y **NB**.

Exp.	Polímero	Peso de polímero <sup>a</sup> (gr)	Relación P-PFPhNDI/ agente sulfonante	Tiempo (hr)	% sulfonación <sup>b</sup>
1	HP-PFPhNDI	0.2	1:1	3	22.1
2	HP-PFPhNDI	0.3	1:3	5	51.2
3	HP-PFPhNDI	0.3	1:3	9	100
4	H-PFPhNDI-co-PhNDI	0.3	1:3	3	72
5	H-PFPhNDI-co-PhNDI	1.0	1:3	9	81
6	H-PFPhNDI-co-PhNDI	1.3	1:3	12	94
7	H-PFPhNDI-co-NB	0.2	1:3	3	20

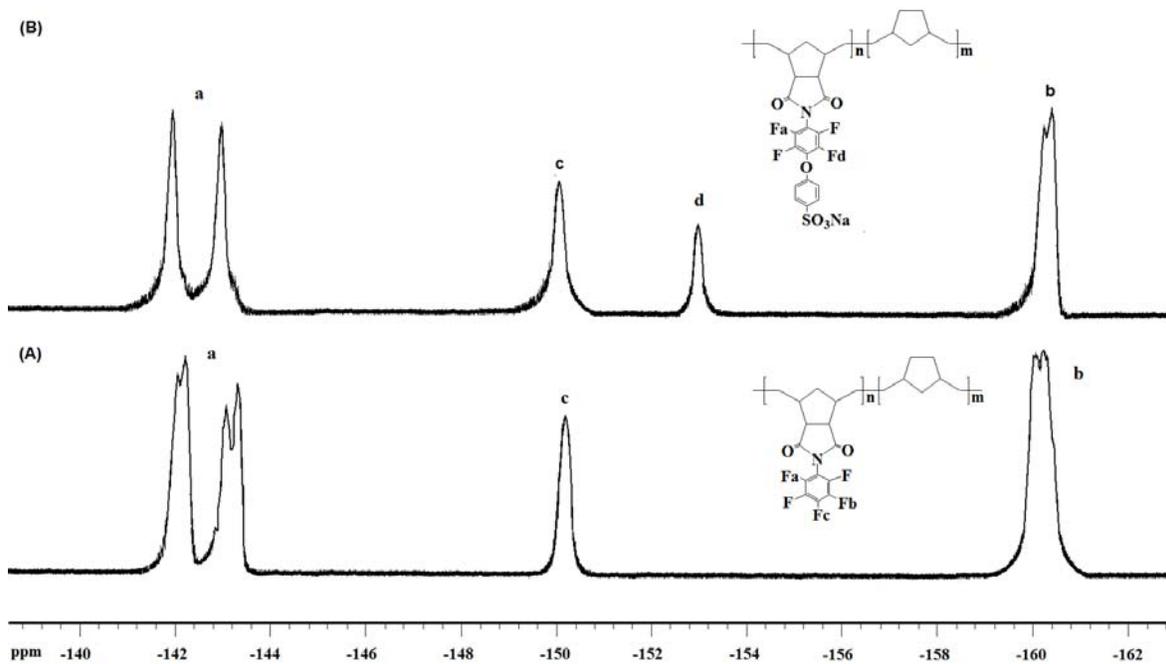
<sup>a</sup> Disolvente: Dimetil acetamida-Tolueno, Temperatura 120°C. <sup>b</sup> Determinado por <sup>19</sup>RMN.



**Figura 19.** Espectro de <sup>19</sup>F-RMN del Polímero **HP-PFPhNDI** (A), del polímero de **HP-PFPhNDI** parcialmente sulfonado (B) y del polímero de **HP-PFPhNDI** totalmente sulfonado (C).



**Figura 20.** Espectro de  $^{19}\text{F}$ -RMN del copolímero H-PFPhNDI-co-PhNDI sin sulfonar (A) y del copolímero H-PFPhNDI-co-PhNDI sulfonado (B).



**Figura 21.** Espectro de  $^{19}\text{F}$ -RMN del copolímero H-PFPhNDI-co-NB sin sulfonar (A) y del copolímero H-PFPhNDI-co-NB sulfonado (B).

### 6.4.3 Fosforilación

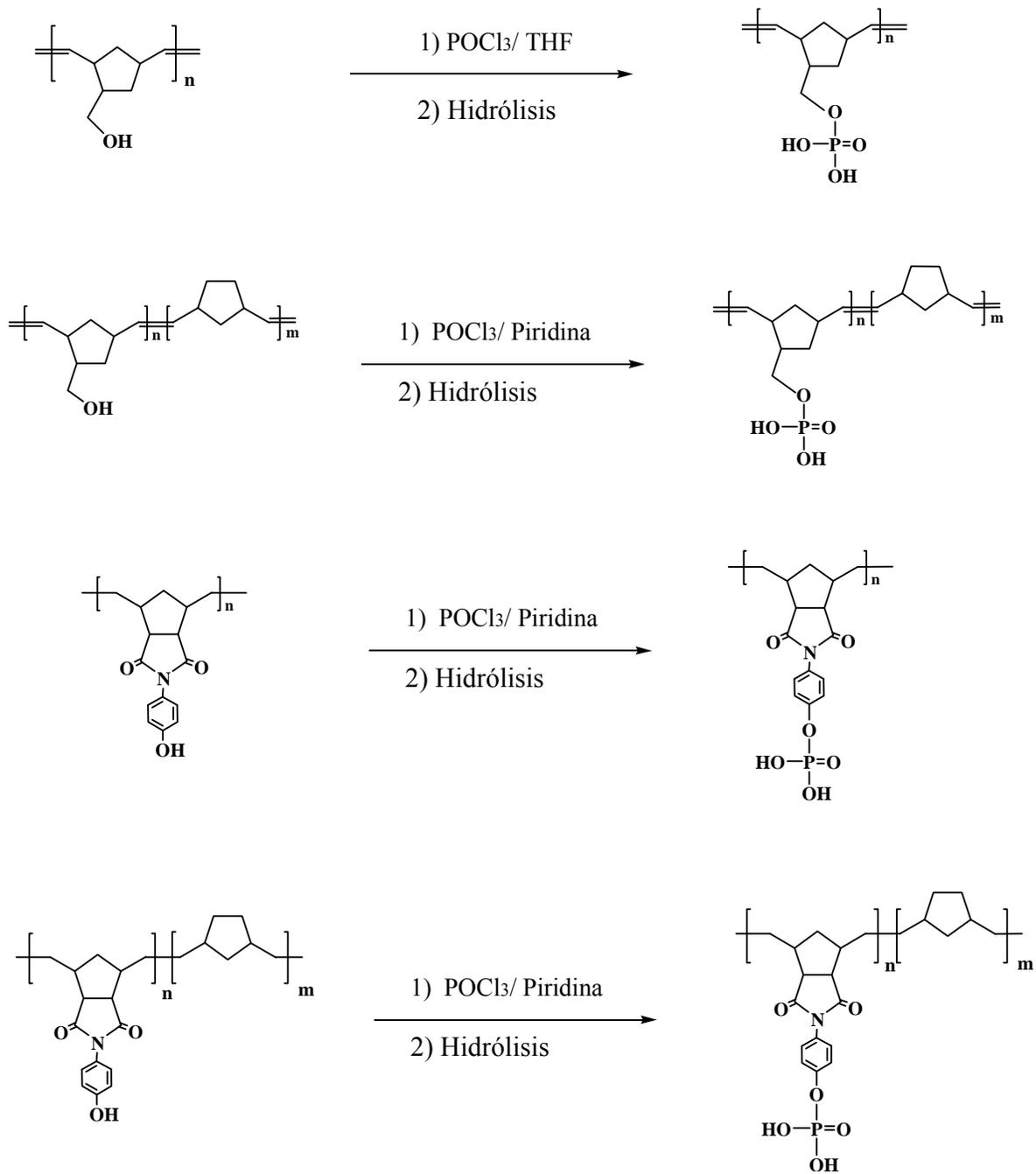
Se llevo a cabo la fosforilación de monómero, polímeros y copolímeros de derivados de norborneno, que contienen grupos OH, tales como el 5-norbornen-2-metanol y el *N*-4-hidroxifenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida. Lo anterior con el objetivo de comparar las propiedades de conducción iónica entre los materiales sulfonados y fosforilados. Las reacciones de fosforilación se efectuaron haciendo reaccionar los grupos OH de estos materiales con oxiclورو de fósforo ( $\text{POCl}_3$ ) en tetrahidrofurano o piridina, bajo condiciones anhidras. La reacción de fosforilación ocurre mediante un ataque nucleofílico del oxígeno del grupo hidroxilo hacia el fósforo del  $\text{POCl}_3$ , dando lugar a la formación del éster diclorofosforiloxibenceno [159]. Posteriormente, se lleva a cabo la hidrólisis del derivado clorado a fin de intercambiar los iones cloruro por grupos oxidrilo (esquema 12). Durante la formación del éster diclorofosforiloxibenceno fue de gran importancia el mantener condiciones anhidras dado que el carácter sumamente ácido del oxiclورو de fósforo lo convierte en un compuesto fácilmente hidrolizable, descomponiéndose en ácido fosfórico y ácido clorhídrico en presencia de agua, lo cual hace más difícil la incorporación del fósforo en el polímero.

En la tabla 22 se resumen las condiciones bajo las cuales se efectuaron las reacciones de fosforilación de los materiales antes mencionados. Los experimentos de fosforilación se llevaron a cabo buscando condiciones que permitieran conseguir el mayor grado de funcionalización posible en combinación con la obtención de un producto totalmente soluble, y que en el caso de los polímeros y copolímeros, formará películas mecánicamente estables. Las reacciones de fosforilación fueron controladas a través de la relación  $\text{OH}/\text{POCl}_3$ , la temperatura y el tiempo de reacción. Estas reacciones fueron comprobadas por espectroscopía de  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{31}\text{P}$ -RMN, y a partir de éstos se determinaron los grados de fosforilación cuando las muestras fueron solubles. En aquellos polímeros que no se disuelven totalmente, se estimó el porcentaje de funcionalización a través su valor de capacidad de intercambio iónico determinado a partir de datos pH, al someter estos materiales a intercambio iónico con soluciones concentradas de hidróxido de sodio.

De los experimentos realizados, se determinó que la metodología aplicada permite obtener productos fosforilados y que los grados de funcionalización se incrementan conforme aumentan los tiempos de reacción y la cantidad de oxiclورو de fósforo

empleado. Sin embargo, la solubilidad de estos polímeros se ve seriamente afectada conforme los niveles de fosforilación van siendo cada vez mayores, presentándose incluso casos de insolubilidad casi total para algunas muestras, como por ejemplo el poli(5-norbornen-2-metanol) y el poli(5-norbornen-2-metanol-co-norborneno). En lo que se refiere al poli(*N*-4-hidroxifenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida), el valor máximo de fosforilación logrado, para el cual el polímero es totalmente soluble y forma película flexible y resistente, fue de 28% y se obtuvo a una relación OH/POCl<sub>3</sub> de 1:4, 60°C y 12 h de reacción. En la figura 22 se muestran los espectros de <sup>1</sup>H-RMN y <sup>31</sup>P-RMN de este polímero. En el primero se observa un espectro similar al del polímero padre hidrogenado, no obstante una nueva señal aparece en 8.66 ppm, la cual corresponde a los protones ácidos del monoéster de fosfato adjunto al grupo lateral fenilo de la cadena polimérica. En lo que respecta al segundo espectro se aprecia una sola señal a -0.47 ppm correspondiente al átomo de fósforo característico del grupo ácido fosfónico.

En un intento por mejorar la solubilidad de los productos fosforilados **FHP-OHPhNDI**, se llevó a cabo la fosforilación de copolímeros de **OHPhNDI** con **NB**, esto en la consideración de que al tener unidades alternadas de monómero sin fosforilar se reducirían las interacciones de los grupos fosfónicos entre cadenas, que pudieran estar produciendo la insolubilidad de los productos. Las fosforilaciones de este copolímero se efectuaron con base en las condiciones óptimas determinadas para el **HP-OHPhNDI**, variando únicamente los tiempos de reacción. Dichas reacciones se efectuaron a tiempos que van desde 12 h hasta 4 días, obteniéndose grados de fosforilación entre 16.7 y 61.8%, sin embargo aún en los materiales con niveles fosforilación más bajos se vuelven a presentar problemas de solubilidad y todos estos copolímeros sólo fueron parcialmente solubles en DMSO calentando por varios días.



**Esquema 12.** Fosforilación de homopolímeros y copolímeros derivados de norbornenolalcoholes.

**Tabla 22.** Condiciones de fosforilación.

Material fosforilado	Relación molar OH/POCl <sub>3</sub>	Temperatura (°C)	Tiempo (hr)	% Fosforilación
NBOH <sup>a</sup>	1:2	60	2	15 <sup>f</sup>
NBOH <sup>a</sup>	1:2	60	4	30 <sup>f</sup>
NBOH <sup>a</sup>	1:2	60	6	49 <sup>f</sup>
P-NBOH <sup>b</sup>	1:2	60	6	_g
NB-co-NBOH <sup>c</sup>	1:2	70	12	_g
HP-OHPhNDI <sup>d</sup>	1:2	60	12	11 <sup>h</sup>
HP-OHPhNDI <sup>d</sup>	1:2	60	24	25 <sup>h</sup>
HP-OHPhNDI <sup>d</sup>	1:4	60	12	28 <sup>h</sup>
HP-OHPhNDI <sup>d</sup>	1:6	60	12	25 <sup>h</sup>
NB-co-OHPhNDI <sup>e</sup>	1:4	70	12	17 <sup>i</sup>
NB-co-OHPhNDI <sup>e</sup>	1:4	70	24	23 <sup>i</sup>
NB-co-OHPhNDI <sup>e</sup>	1:4	70	36	32 <sup>i</sup>

<sup>a</sup> 5-norbornen-2-metanol

<sup>b</sup> Poli(5-norbornen-2-metanol)

<sup>c</sup> Poli(5-norbornen-2-metanol-co-norborneno)

<sup>d</sup> Poli(*N*-4-hidroxifenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida) hidrogenado

<sup>e</sup> Poli(*N*-4-hidroxifenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida-co-norborneno) hidrogenado

<sup>f</sup> Determinado por <sup>1</sup>H-RMN

<sup>g</sup> El producto parcialmente soluble en DMSO y DMF

<sup>h</sup> Determinado por <sup>31</sup>P-RMN

<sup>i</sup> Determinado a partir del IEC (productos parcialmente solubles)

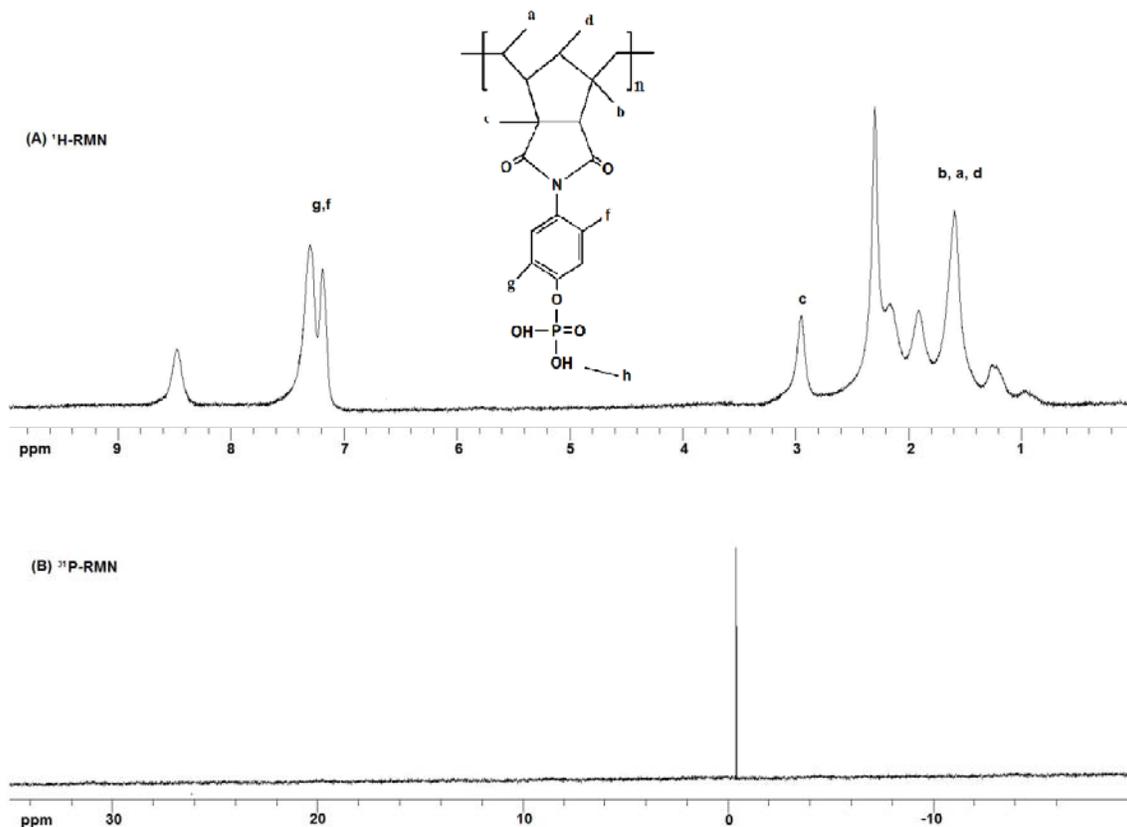


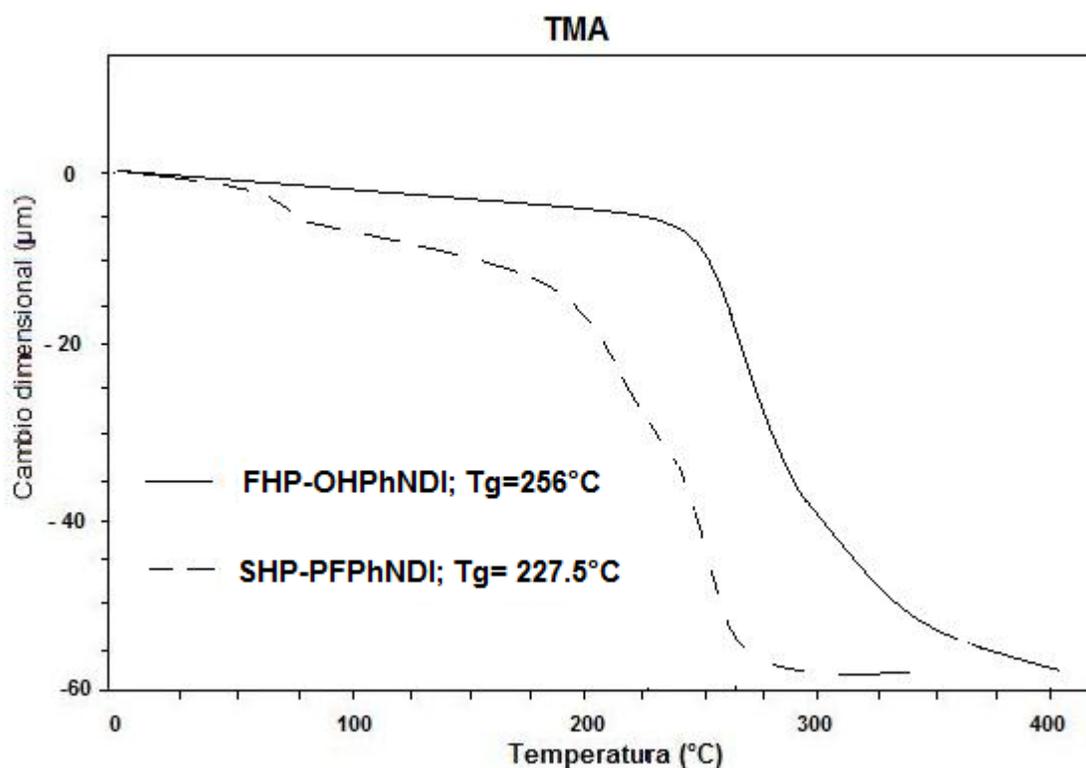
Figura 22. Espectro de (A)  $^1\text{H}$ -RMN y (B)  $^{31}\text{P}$ -RMN del HP-OHPhNDI fosforilado.

## 6.5 Caracterización térmica de los polímeros sulfonados y fosforilados

Se determinaron la temperatura de transición vítrea y la estabilidad térmica de los polímeros sulfonados (**SHP-PFPhNDI** y **SH-PFPhNDI-co-PhNDI**), así como también del polímero fosforilado, **FHP-OHPhNDI**, mediante análisis termomecánico y termogravimétrico, respectivamente. Estas transiciones térmicas son de suma importancia para estos materiales pues definen sus posibles aplicaciones.

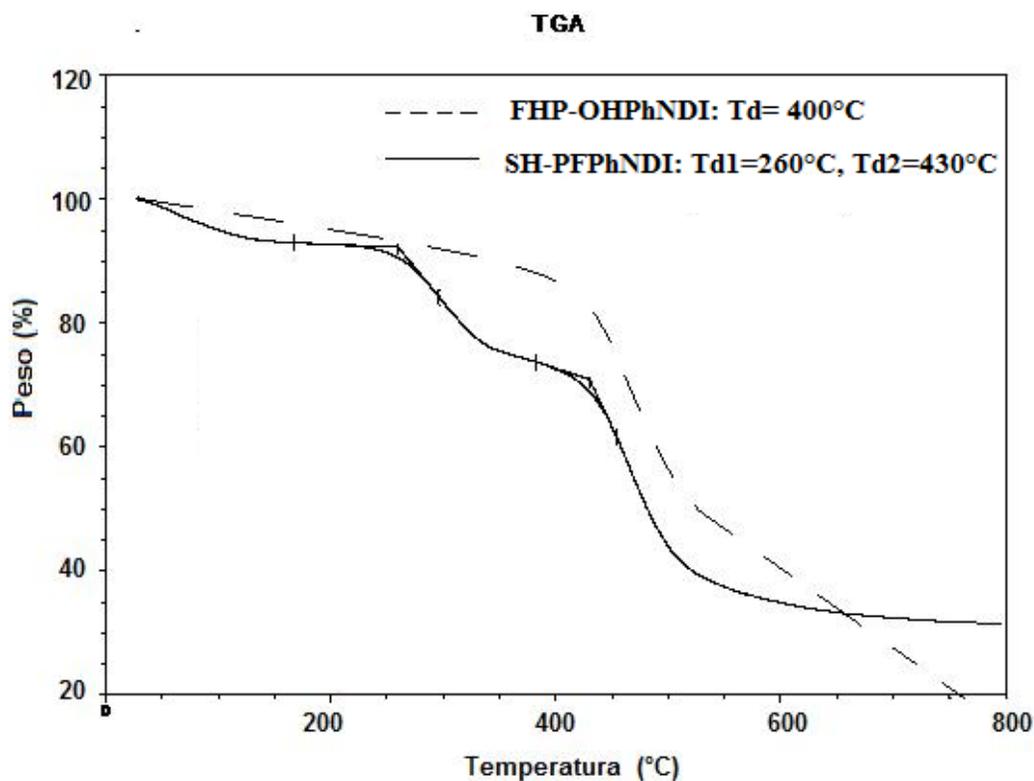
En lo que se refiere a la temperatura de transición vítrea existen muchos factores que pueden afectarla, algunos de éstos son la estructura química, el peso molecular, la rigidez estructural y la presencia de fuerzas secundarias. Las fuerza secundarias pueden deberse a grupos polares que inducen interacciones tales como puentes de hidrógeno. Para los polímeros sulfonados tipo iónomero, la adición del grupo ácido sulfónico usualmente tiene

un efecto adicional. La introducción de grupos sulfonato tiende a aumentar la temperatura de transición vítrea debido al aumento en el volumen de las unidades estructurales del polímero, de este modo se incrementa la barrera a la rotación de las cadenas, lo cual influye en el movimiento segmental dentro de los polímeros. Esta observación se corrobora para los materiales estudiados en este trabajo pues los polímeros sulfonados **SHP-PFPhNDI** y **SHPPhNDI-co-PhNDI** exhiben valores de  $T_g$  mayores a los reportados para sus polímeros padres y sus homólogos hidrogenados. Para el homopolímero se determinó un valor de  $T_g = 227^\circ\text{C}$ , mientras que para el copolímero se observaron dos temperaturas  $T_{g1} = 198^\circ\text{C}$  y  $T_{g2} = 227^\circ\text{C}$ . En lo que respecta al polímero fosforilado también se observa una  $T_g$  mayor comparada con la que presentó polímero sin fosforilar (Figura 23).



**Figura 23.** Análisis termomecánico de los polímeros **SHP-PFPhNDI** y **FHP-OHPPhNDI**.

El análisis termogravimétrico efectuado a estos materiales funcionalizados revela para los polímeros sulfonados dos temperaturas de degradación. La primera temperatura a la que se observa una pérdida de peso se encuentra en el intervalo de 260 a 272°C y es atribuida a la pérdida de los grupos sulfónicos. La segunda pérdida de peso corresponde a la degradación de la cadena principal de los polímeros, lo cual ocurre por arriba de los 430°C para ambos materiales. Para el polímero fosforilado el primer paso de descomposición comienza alrededor de los 400°C y antes de esto la desfosfonación no es evidente (Figura 24).



**Figura 24.** Análisis termogravimétrico de los polímeros **SH-PFPhNDI** y **FHP-OHPhNDI**.

## 6.6 Caracterización de propiedades iónicas

A partir de los polímeros poli(*N*-pentafluorofenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida) y poli(*N*-pentafluorofenil-norbornen-5,6-dicarboximida-co-*N*-fenil-norbornen-5,6-dicarboximida) sulfonados, así como también del poli(*N*-4-hidroxifenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida) fosforilado, se prepararon membranas y se estudiaron sus características relacionadas con el transporte iónico. Asimismo, se compararon las propiedades de estos nuevos materiales con los del poli(*N*-fenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida) sulfonado previamente sintetizado y estudiado en nuestro grupo de investigación [136].

A continuación se presentan los resultados y la discusión de las características evaluadas.

### ***Capacidad de intercambio iónico***

La primera característica a evaluar en este tipo de membranas es la capacidad de intercambio iónico pues a partir de este dato es posible visualizar de manera preliminar si estos materiales pueden exhibir conducción iónica. Tanto la conductividad iónica como la absorción de agua dependen fuertemente de la concentración de unidades de conducción en la membrana polimérica. La concentración de grupos iónicos es expresada como IEC con unidades de miliequivalentes de  $H^+$  por gramo de polímero. El valor del IEC es muy importante porque la cantidad y especies de los grupos de intercambio iónico determinan las propiedades de este tipo de membranas.

Para la determinación de los valores de IEC en las membranas bajo estudio se midió primeramente, mediante pH la concentración de  $[H^+]$  en las membranas cuando estas se someten a intercambio iónico con disoluciones de NaCl concentradas y posteriormente dicho valor se dividió entre los gramos de polímero en cuestión. Los valores de IEC calculados para las membranas **SHP-PFPhNDI** y **SH-PFPhNDI-co-PhNDI (b)**, son de 1.90 meq/g y 0.286 meq/g, respectivamente. Con respecto a estos resultados se puede decir que existe correspondencia entre los valores de IEC obtenidos y los grados sulfonación de estos materiales, pues entre mayor sea este último dato mayor será el IEC (ver tabla 23).

En el caso de la membrana fosforilada se determinó un valor sumamente bajo de IEC (0.0043 meq/g), lo cual pudiera deberse a que se estén dando fuertes interacciones intermoleculares entre los grupos polares del polímero que restringirían la disposición de los protones ácidos para el intercambio. Por otra parte, respecto a este tipo de materiales se ha reportado que algunos ésteres de ácidos fosfónicos experimentan hidrólisis y después de cierto periodo de tiempo los grupos ácidos se desprenden de la membrana. No obstante a esto, también se tienen reportes de que algunos fosfatos aromáticos como los obtenidos del bisfenol A y oxiclورو de fósforo [159] mantienen alta estabilidad hidrolítica y pueden ser utilizados como PEM trabajando a temperatura moderada a bajos niveles de hidratación.

Por lo tanto, debido al bajo valor del IEC exhibido por la membrana del poli(*N*-4-hidroxifenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida) fosforilado **FHP-OHPhNDI**, la caracterización iónica se enfocó principalmente a las membranas sulfonadas.

### ***Absorción de agua***

La absorción de agua (AbA) es un factor muy importante en la determinación del desempeño de las membranas de intercambio protónico. En esencia, en todos los materiales poliméricos empleados actualmente como PEM, el agua es necesaria como fase móvil para facilitar la conductividad protónica. Sin embargo, un control cuidadoso del agua absorbida es crítico para reducir los efectos adversos de hinchamiento y degradación de las propiedades mecánicas de las membranas en ambientes húmedos. La absorción de agua es usualmente reportada como el porcentaje en masa del número de moléculas de agua absorbida por gramos de membrana seca.

Los valores de porcentajes de absorción de agua determinados a las membranas en estudio se presentan en la tabla 23. De acuerdo con estos resultados se observa que la membrana del polímero **SHP-PFPhNDI** es la que presenta el valor más alto en esta propiedad, AbA= 61.7% y para el caso de la membrana **SH-PFPhNDI-co-PhNDI (b)** este valor es de 37.3%. Comparando estos valores con el previamente reportado para el **SHP-PhNDI**, se hace evidente que los polímeros que poseen estructuras fluoradas exhiben un porcentaje de absorción de agua mayor. Esto podría atribuirse por una parte, a la presencia de átomos voluminosos como el flúor, lo cual reduce el empaquetamiento de las cadenas del polímero, originándose con ello una estructura más abierta y con un

mayor volumen disponible para ser ocupado por las moléculas de agua. Además de lo indicado anteriormente, es importante mencionar que la cantidad de grupos iónicos presentes en los polímeros también definen la cantidad de agua absorbida por las membranas. Para un polímero dado la absorción de agua se incrementa conforme aumenta su contenido iónico.

A partir de la relación entre los datos de porcentaje de absorción de agua y capacidad de intercambio iónico, se determinaron el número de moles de agua por equivalente de grupo ácido que hay en cada uno de estos materiales bajo estudio ( $\lambda$ ). Con respecto a este dato se encontró que de los tres polímeros que se comparan en la tabla 23, el copolímero **SH-PFPPhNDI-co-PhNDI (b)**, es el que presenta el valor más alto en esta propiedad (mol H<sub>2</sub>O/eq SO<sub>3</sub>H =72.5), pese a que posee un porcentaje de absorción de agua menor al del polímero **SHP-PFPPhNDI**. A pesar de la alta absorción de agua de esta última membrana, el número de moles de agua por grupo iónico fijo en la membrana, es del mismo orden que el reportado para el Nafión y membranas con base en imidas naftalénicas. No obstante, es sorprendente que el valor de  $\lambda$  para el bajo valor de IEC en la membrana **SH-PFPPhNDI-co-PhNDI (b)**, sea de casi 4 veces el valor correspondiente al de la membrana **SHP-PFPPhNDI**. Este hecho sugiere que la separación de microfases en esta última membrana sirve para almacenar un exceso de agua dentro de los dominios hidrofílicos de las cadenas laterales polares, específicamente en la vecindad de los grupos imidas. Cabe señalar a este respecto que en las membranas naftalénicas aparentemente secas pueden contener hasta 10% de agua. Por otra parte, experimentos de <sup>1</sup>H-RMN llevados a cabo en membranas de poliimidas naftalénicas calentadas a 130°C a vacío muestran señales correspondientes al agua asociada con los grupos imida.

Variando el contenido iónico de la membrana pueden controlarse la absorción de agua y la conductividad iónica. Mientras es deseable maximizar la conductividad iónica de la membrana a través del incremento de su contenido iónico, deben considerarse otras propiedades como el hinchamiento, su integridad mecánica y durabilidad.

**Tabla 23.** Propiedades de transporte iónico de las polinorbondicarboximidias estudiadas.

Características	SHP-PFPhNDI	SHP-PhNDI <sup>e</sup>	SH-PFPhNDI-co-PhNDI (b)
% sulfonación	100 <sup>a</sup>	36 <sup>b</sup>	21.6 <sup>a</sup>
% AbA <sup>c</sup>	61.7	12.4	37.3
IEC (meq/g) <sup>d</sup>	1.90	0.82	0.286
mol H <sub>2</sub> O/eq SO <sub>3</sub> H	19.6	8.4	72.5

<sup>a</sup> Determinado a partir de <sup>19</sup>F- RMN, <sup>b</sup> Determinado por análisis elemental,

<sup>c</sup> Determinado por la relación de la diferencia entre el peso de la muestra húmeda y seca, con respecto al peso de la muestra seca.

<sup>d</sup> Determinado a partir de mediciones de pH

<sup>e</sup> Referencia [136].

### ***Fuerza electromotriz en celdas de concentración***

La evolución de la fuerza electromotriz originada de los potenciales de concentración en las celdas fue evaluada en función del tiempo, en las figuras 25, 26 y 27 se muestran las gráficas obtenidas con las membranas **SHP-PFPhNDI**, **SH-PFPhNDI-co-PhNDI** y **FHP-OHPhNDI**, utilizando disoluciones de HCl a diferentes concentraciones. La fuerza electromotriz en el máximo de las curvas se tomó como la fuerza electromotriz aparente de la celda de concentración rodeada por las disoluciones de electrolito. La relación entre las concentraciones de las disoluciones en los compartimentos concentrado,  $c_2$ , y diluido,  $c_1$ , se mantuvo alrededor de 2, esto debido a que en la literatura se manejan comúnmente valores de dicha relación en un intervalo entre 1 y 2 pues permite medir un valor considerable de  $fem$  y además si la relación de concentraciones es pequeña menor es el error asociado a este tipo de experimentos. En todos los casos antes de cada experimento, la membrana se lavó varias veces con agua destilada hasta agotar el electrolito libre dentro de la membrana y luego fue equilibrada con la disolución utilizada en el compartimento diluido de la celda de concentración.

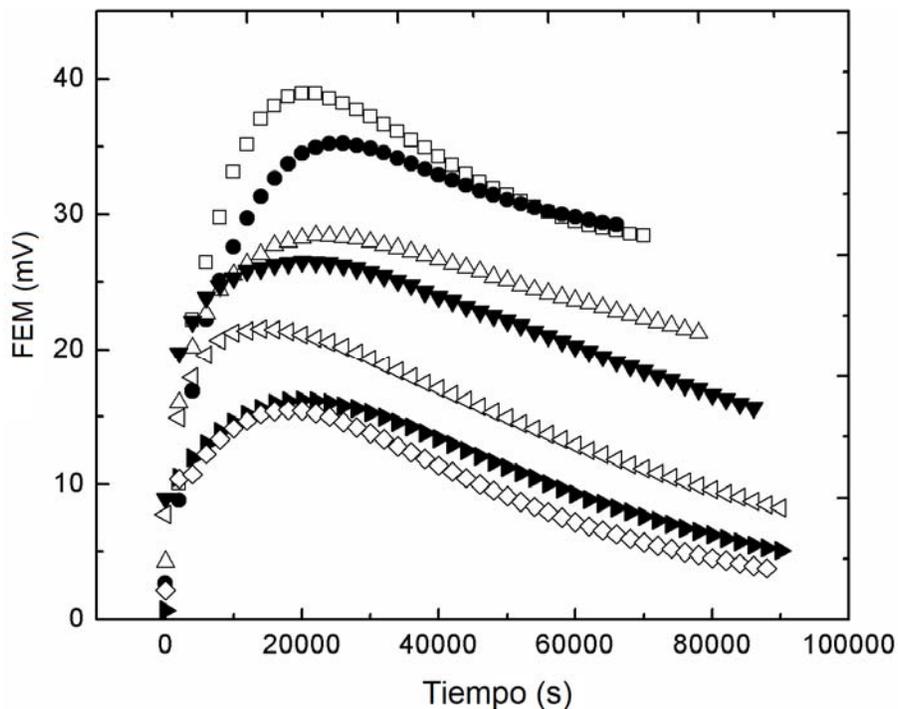
Una inspección de dichas gráficas muestra que en las membranas, para los pares de concentraciones más diluidas (0.005 vs 0.01 y 0.01 vs 0.02), la  $fem$  de la celdas aumenta rápidamente durante los primeros minutos del experimento y después lo hace lentamente hasta alcanzar su valor máximo (34-39 mV), después del cual disminuye hasta llegar a condiciones de estado estacionario. Conforme se incrementan las concentraciones de prueba el valor de  $fem$  máximo alcanzado en las celdas de las membranas sulfonadas va siendo cada vez menor y decae de manera más pronunciada comparado con el caso de

las disoluciones más diluidas. A pesar de que las gráficas de *fem* de los materiales sulfonados se ven muy similares, existe una diferencia que vale la pena mencionar. En la membrana del **SH-PFPhNDI-co-PhNDI** utilizando disoluciones concentradas, una vez que se alcanza la *fem* máxima este valor disminuye hasta cero en aproximadamente 24h, situación que para el caso de la membrana **SHP-PFPhNDI** toma mucho más tiempo. Esta diferencia de tiempo podría relacionarse con la concentración de iones fijos en las membranas, es decir que la membrana **SH-PFPhNDI-co-PhNDI** al poseer una concentración menor de dichos grupos podría admitir la difusión del electrolito, permitiendo con ello llegar a las condiciones de equilibrio más rápido.

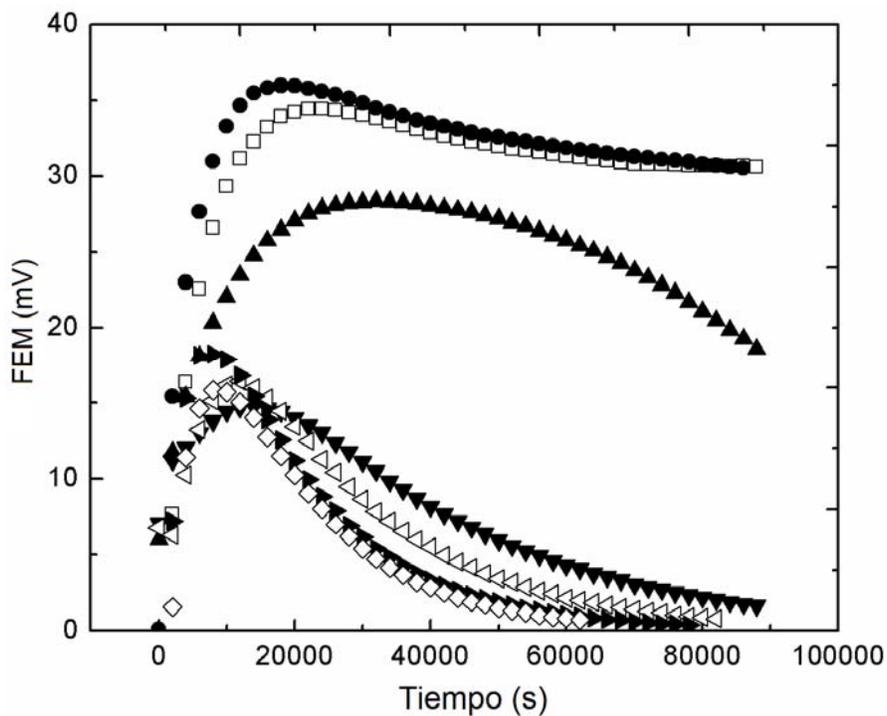
Para el caso del polímero fosforilado, **FHP-OHPhNDI**, en el cual sólo se efectuaron mediciones de *fem* empleando disoluciones de ácido clorhídrico, el valor máximo de *fem* obtenido fue de 44 mV y la membrana tiende a comportarse de manera análoga a como lo hacen las membranas sulfonadas.

Las gráficas de *fem* para NaCl de las membranas sulfonadas no son presentadas, sin embargo éstas exhiben un comportamiento muy similar al observado en las figuras 25 y 26, para las disoluciones de HCl. La *fem* alcanza su valor máximo entre 34 y 38 mV y conforme se incrementan las concentraciones este valor disminuye. La caída de la *fem* con el aumento de la concentración fue más pronunciada en el caso la membrana **SH-PFPhNDI-co-PhNDI**.

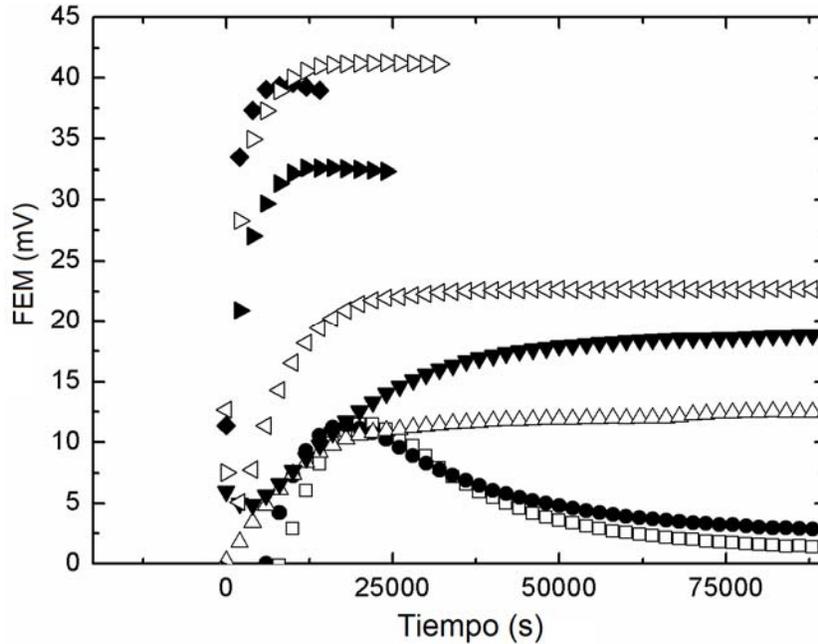
Los valores de fuerza electromotriz de celdas de concentración obtenidos a todas las concentraciones de prueba para los electrolitos empleados en las membranas bajo estudio, se muestran en las tablas 24, 25 y 26.



**Figura 25.** Evolución de la fuerza electromotriz en la membrana **SHP-PFPhNDI** para diferentes relaciones de  $c_2/c_1$  de disoluciones de HCl: ( $\square$ ) 0.01/0.005, ( $\bullet$ ) 0.02/0.01, ( $\triangle$ ) 0.1/0.05, ( $\blacktriangledown$ ) 0.2/0.1, ( $\triangleleft$ ) 0.4/0.2, ( $\blacktriangleright$ ) 0.8/0.4, ( $\diamond$ ) 1.0/0.5.



**Figura 26.** Evolución de la fuerza electromotriz en la membrana **SH-PFPhNDI-co-PhNDI** para diferentes relaciones de  $c_2/c_1$  de disoluciones de HCl: ( $\square$ ) 0.01/0.005, ( $\bullet$ ) 0.02/0.01, ( $\blacktriangle$ ) 0.1/0.05, ( $\blacktriangledown$ ) 0.2/0.1, ( $\triangleleft$ ) 0.4/0.2, ( $\blacktriangleright$ ) 0.8/0.4, ( $\diamond$ ) 1.0/0.5.



**Figura 27.** Evolución de la fuerza electromotriz en la membrana **FHP-OHPhNDI** para diferentes relaciones de  $c_2/c_1$  de disoluciones de HCl: ( $\blacktriangleleft$ ) 0.005/0.01, ( $\blacklozenge$ ) 0.53/1.06, ( $\blacktriangleleft$ ) 0.26/0.53, ( $\blacktriangleright$ ) 0.17/0.31, ( $\blacktriangle$ ) 0.1/0.17, ( $\blacktriangledown$ ) 0.05/0.1, ( $\bullet$ ) 0.01/0.02, ( $\square$ ) 0.66/1.37.

La correspondencia entre la fuerza electromotriz de celdas de concentración y la permeoselectividad iónica puede obtenerse a partir de argumentos termodinámicos irreversibles [136,160] que conducen a la expresión (7), la cual es generalmente aceptada para el cálculo de  $fem$  máximo alcanzado en una celda de concentración para una membrana ideal donde el número de transporte,  $t_+^1$ , es igual a 1. El número de transporte es una medida de la permeoselectividad al paso de los contra-iones a través de la membrana de intercambio iónico y hace referencia a la relación de la concentración de los grupos de intercambio iónico en la membrana con la concentración de la disolución externa.

$$fem_{\max} = -2t_+^1 \frac{RT}{F} \ln \frac{m_2 \gamma_2}{m_1 \gamma_1} \quad (7)$$

En la expresión 7,  $m_1$  y  $m_2$ , son respectivamente, las molalidades de las disoluciones de los electrolitos en los compartimentos de las celdas de concentración, diluida y concentrada, mientras  $\gamma_2$  y  $\gamma_1$  son los coeficientes de actividad respectivos, F, la constante de Faraday, R, la constante de los gases, T, la temperatura y  $t_+^1$ , el número de transporte del catión en la membrana. Aunque el transporte de contra-iones depende de

la concentración, un valor promedio de este parámetro se puede calcular de la siguiente expresión

$$t_+^1 = \frac{fem_{experimental}}{fem_{max}} \quad (8)$$

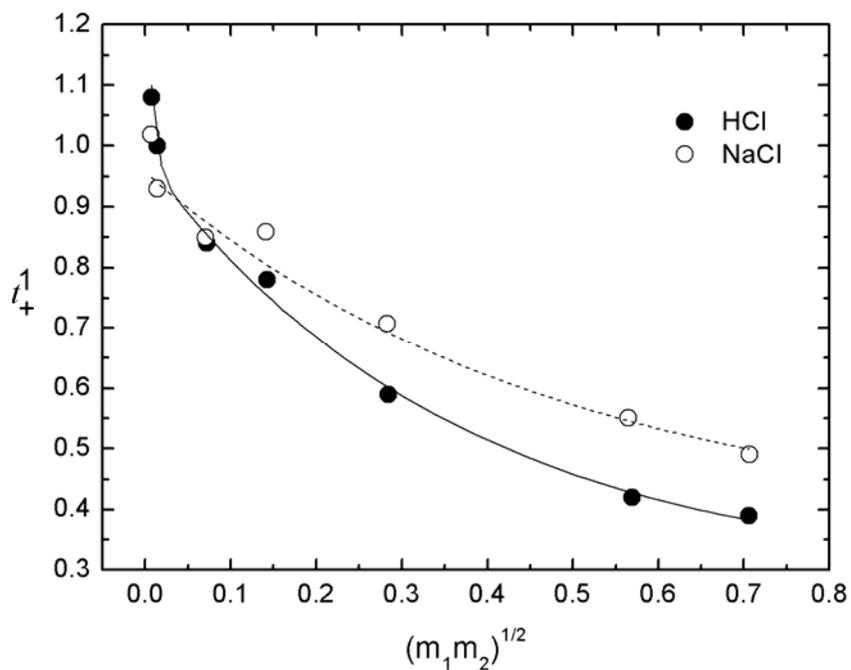
Las gráficas que representan la variación del número de transporte aparente de iones con respecto a la media geométrica de las concentraciones, en las membranas **SHP-PFPhNDI**, **SH-PFPhNDI-co-PhNDI (b)** y **FHP-OHPhNDI**, se muestran en las figuras 28, 29 y 30 respectivamente. Los valores de los números de transporte de protón ( $t_H^+$ ) y de iones sodio ( $t_{Na}^+$ ), a través de estas membranas se presentan en las tablas 24, 25 y 26. En las membranas sulfonadas, como puede observarse, los resultados obtenidos de  $t_+^1$  disminuyen rápidamente con el aumento de la concentración. Para valores muy bajos de  $m$ , las membranas son idealmente permeoselectivas al paso de los protones y iones sodio, es decir  $t_+^1=1$ . Este comportamiento es consecuencia del hecho que los co-iones están totalmente excluidos de las membranas a concentraciones muy bajas de los electrolitos, de tal manera que la corriente es transportada exclusivamente por los protones o iones a través de las membranas, para cada caso. A concentraciones moderadas y altas, sin embargo puede darse la difusión de los electrolitos en las membranas conforme  $m$  aumenta y como resultado los co-iones intervienen en el transporte a través de las membranas. En estos casos  $t_-^1 > 0$ , y tomando en cuenta que  $t_+^1 + t_-^1 = 1$ , entonces  $t_+^1 < 1$ . Por otra parte, cabe señalar que tanto en la figura 28 como en la 29 se aprecian valores de número de transporte por arriba de 1, lo cual no tiene un significado físico pues como se mencionó anteriormente para una membrana idealmente selectiva el valor máximo de  $t_+^1$  corresponde a 1. Por lo tanto dichos resultados pueden asociarse con errores experimentales.

Para el caso de la membrana **SHP-PFPhNDI** los valores de  $t_H^+$  se mantienen en el intervalo de 1-0.78 para concentraciones entre 0.005 y 0.4 molal, por arriba de esta concentración el número de transporte del contra-ion disminuye hasta 0.39. Esta disminución también se observa para los valores de  $t_{Na}^+$  aunque en un menor grado. Debido a esto último puede decirse que esta membrana es más selectiva al paso de los iones sodio que a protones en el intervalo de concentraciones de 0.4 a 1 molal.

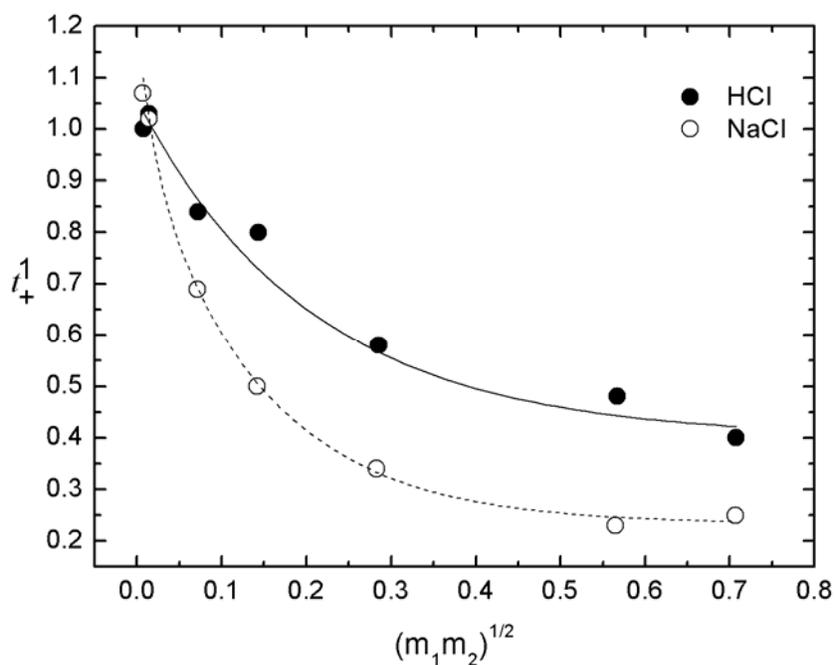
En lo que respecta a la membrana **SH-PFPhNDI-co-PhNDI**, se determinó que su permeoselectividad sigue tendencias similares a las encontradas para la membrana **SHP-PFPhNDI**. A bajas concentraciones se comporta como idealmente selectiva pero conforme aumenta la concentración el transporte de los iones va disminuyendo, no obstante, en este caso  $t_{Na}^+$  es ligeramente menor comparado con  $t_H^+$ . Por lo tanto se puede decir que esta membrana es más permeable a protón que al ion sodio a concentraciones entre 0.05 a 1 molal.

La caída de  $t_+^1$  con el aumento de la concentración no es tan dramática en la membrana **SHP-PFPhNDI** a bajas concentraciones pero la disminución del parámetro de transporte es aún significativo. Para explicar este comportamiento, puede considerarse que las membranas están formadas de poros hidrofílicos en cuyas paredes están anclados los grupos aniónicos  $SO_3^-$ . Estos grupos previenen la difusión de los co-iones a través de los poros y por lo tanto impiden la difusión del electrolito, incrementándose de esta manera el número de transporte de los contra-iones. La fuerte dependencia del transporte de contra-iones sobre la concentración del electrolito sugiere que el número de grupos aniónicos fijos en las paredes no es lo suficientemente grande para prevenir la difusión de co-iones a través de las membranas. Como resultado ocurre la difusión del electrolito desde el compartimento de alta concentración al de baja,  $c_2/c_1$  disminuye y la fuerza electromotriz de concentración baja. Debido al considerable tiempo necesario para alcanzar un máximo y a la alta difusión iónica que toma lugar en ese periodo de tiempo, la relación  $m_2\gamma_2/m_1\gamma_1$  presumiblemente experimenta una disminución significativa para las soluciones más concentradas.

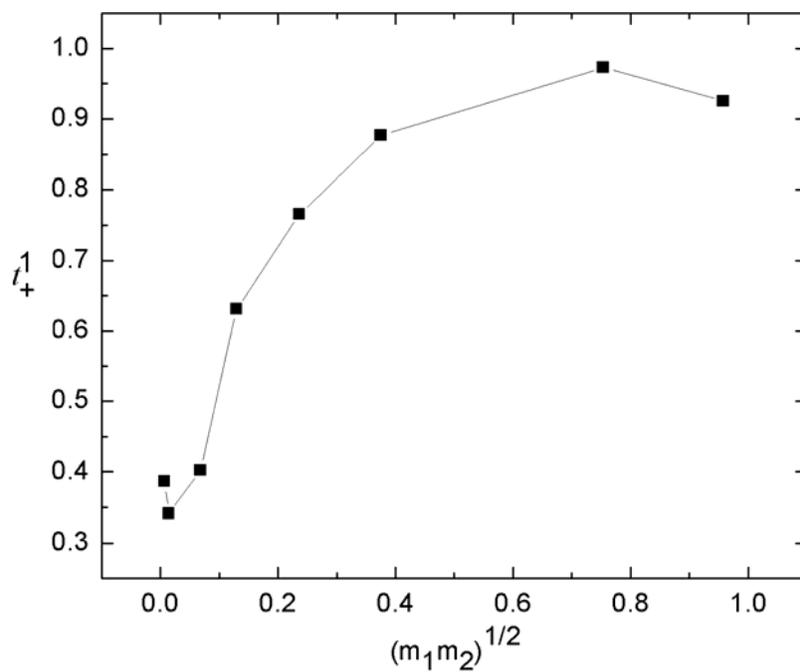
En la figura 30 se presenta la variación del número de transporte de protón en la membrana fosforilada, **FHP-OHPhNDI**, y en ésta se observa el incremento del valor de  $t_H^+$ , desde 0.38 para concentraciones de prueba de 0.005 vs 0.01, hasta 0.92 para las disoluciones de ácido clorhídrico más concentradas.



**Figura 28.** Variación del número de transporte de protón y ion sodio respecto a la media geométrica de las concentraciones de las disoluciones de HCl y NaCl que rodean la membrana del polímero **SHP-PFPhNDI**.



**Figura 29.** Variación del número de transporte de protón y de ion sodio, respecto a la media geométrica de las concentraciones de las disoluciones de HCl y NaCl que rodean la membrana del copolímero **SHPPhNDI-co-PhNDI**.



**Figura 30.** Variación del número de transporte de protón respecto a la media geométrica de las concentraciones de las disoluciones de HCl que rodean la membrana del polímero **FHP-OHPPhNDI**.

**Tabla 24.** Concentraciones de los electrolitos, coeficientes de actividad, fuerza electromotriz y número de transporte, para la membrana **SHP-PFPhNDI**.

Electrolito	$m_1$ , molal	$m_2$ , molal	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$fem$ (mV)	$t_+^1$
<b>HCl</b>	0.005253	0.010163	0.925948	0.901504	38.88	1.17
	0.010163	0.020397	0.901504	0.875628	35.21	1.00
	0.050913	0.102175	0.832265	0.792614	28.43	0.84
	0.101427	0.200215	0.793003	0.765822	26.49	0.78
	0.200215	0.403630	0.765822	0.757998	21.30	0.59
	0.403630	0.802542	0.757998	0.787759	16.19	0.42
	0.504184	0.988640	0.757837	0.811244	15.45	0.39
<b>NaCl</b>	0.00509	0.01004	0.9318	0.9019	34.39	1.01
	0.01004	0.02019	0.9019	0.8647	31.92	0.93
	0.05008	0.10029	0.8180	0.7795	25.42	0.75
	0.10029	0.19996	0.7795	0.7295	28.01	0.85
	0.19996	0.39985	0.7295	0.6813	23.07	0.70
	0.39985	0.79883	0.6813	0.6576	18.92	0.55
	0.49994	1.00003	0.6704	0.6553	17.19	0.49

**Tabla 25.** Concentraciones de los electrolitos, coeficientes de actividad, fuerza electromotriz y número de transporte, para la membrana **SH-PFPhNDI-co-PhNDI(b)**.

Electrolito	$m_1$ , molal	$m_2$ , molal	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$fem$ (mV)	$t_+^1$
HCl	0.00519	0.01027	0.9263	0.9011	34.50	1.00
	0.01027	0.02052	0.9011	0.8753	35.89	1.03
	0.05072	0.10155	0.8324	0.7929	28.35	0.84
	0.10167	0.20207	0.79287	0.76559	27.38	0.80
	0.20218	0.40288	0.7655	0.7580	16.47	0.49
	0.40288	0.79916	0.7580	0.7873	18.33	0.48
	0.50522	0.99157	0.7579	0.8116	15.86	0.40
NaCl	0.00509	0.01004	0.9318	0.9019	38.15	1.10
	0.01004	0.02019	0.9019	0.8647	34.65	1.01
	0.05008	0.10029	0.8180	0.7795	23.48	0.69
	0.10029	0.19996	0.7795	0.7295	16.45	0.50
	0.19996	0.39985	0.7295	0.6813	11.41	0.34
	0.39985	0.79883	0.6813	0.6576	7.97	0.23
	0.49994	1.00003	0.6704	0.6553	8.82	0.25

**Tabla 26.** Concentraciones de ácido clorhídrico, coeficientes de actividad, fuerza electromotriz y número de transporte, para la membrana **FHP-OHPhNDI**.

Electrolito	$m_1$ , molal	$m_2$ , molal	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$fem$ (mV)	$t_+^1$
HCl	0.0051530	0.010316	0.926767	0.900951	34.9722	0.3687
	0.010316	0.020223	0.900951	0.875961	33.6990	0.3415
	0.049384	0.095107	0.833971	0.796468	31.8374	0.4020
	0.095107	0.177017	0.796468	0.796468	30.6370	0.6310
	0.177017	0.316457	0.796468	0.759068	29.6606	0.7656
	0.264900	0.532054	0.760757	0.760235	36.3900	0.8766
	0.532054	1.067898	0.760235	0.822390	40.5100	0.9728
	0.667226	1-375403	0.773020	0.872203	44.1000	0.9253

\*Para esta membrana sólo se hicieron mediciones de  $fem$  con disoluciones de HCl.

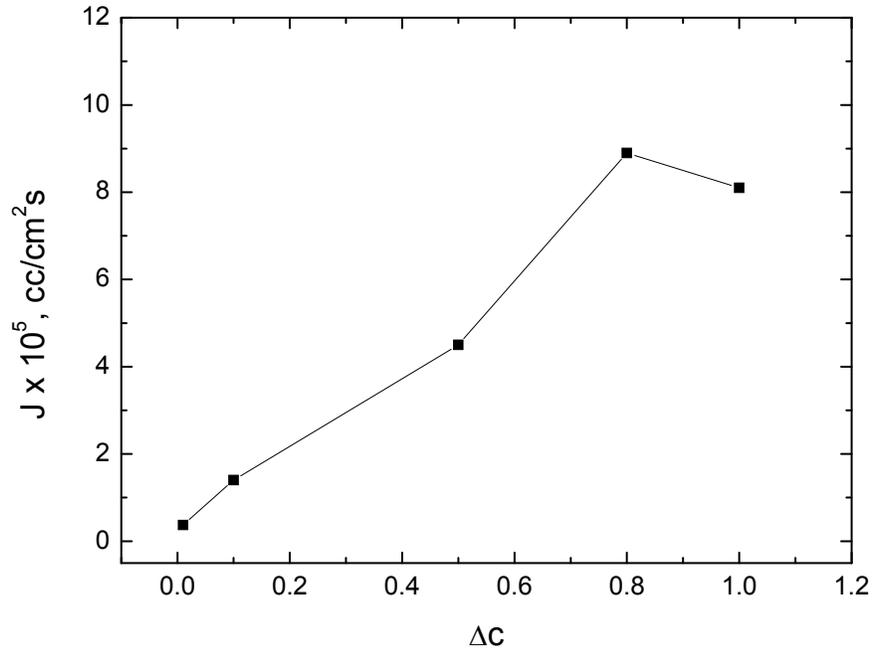
## Flujo osmótico

Con el objetivo de profundizar más en los resultados correspondientes a fuerza electromotriz se analizó el flujo osmótico en la membrana **SHP-PFPhNDI**. El agua fluye del compartimento de agua destilada al compartimento del electrolito. El transporte del electrolito del compartimento de la disolución al compartimento del agua es en principio impedido por los aniones fijos en la membrana, que excluyen a los iones cloruro, al menos a concentraciones muy bajas. El agua se mueve a través de la membrana bajo la fuerza impulsora  $d\mu_w/dx$ , donde  $\mu_w$  es el potencial químico del agua. Las interacciones con los alrededores están dadas por  $\chi u$  donde  $u$  es la velocidad del agua y  $\chi$  es el coeficiente de fricción del agua con los alrededores, que se opone al desplazamiento del agua. En condiciones de estado estacionario  $\chi u + d\mu_w/dx = 0$ , de tal manera que  $u = -(1/\chi)d\mu_w/dx$ . El flujo de agua a través de la membrana es  $J_w = uc_w$  donde  $c_w$  es la concentración de agua en la fase membrana. Tomando en cuenta que para concentraciones muy diluidas ( $c \rightarrow 0$ ),  $\mu_w = \mu_w^0 + RT \ln x_w \cong \mu_0 + RT x$ , donde  $x_w$  y  $x$  son respectivamente la fracción molar del agua y del HCl en la disolución, se determina que  $J_w \cong (RTc_w/\chi)(x/l)$ . Por lo tanto el flujo de agua está dado por:

$$J_w \cong iD \frac{c}{l} \quad (9)$$

donde de la relación de Einstein entre el coeficiente de fricción y el de difusión  $D = RT/\chi$  fue utilizada. En la ecuación 9,  $l$  y  $c$  representa el espesor de la membrana y la concentración de la disolución. Por otra parte  $i = 2$  para soluciones muy diluidas y menor a 2 para concentraciones más altas.

La dependencia del flujo osmótico sobre la concentración de ácido clorhídrico en el compartimento del electrolito en la celda osmótica, para la membrana **SHP-PFPhNDI** es presentada en la figura 31. Los resultados muestran que conforme se incrementa la concentración de HCl de 0.01 N a 1 N, el flujo de agua se incrementa más de un orden de magnitud, específicamente desde  $3.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  a  $8.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ .



**Figura 31.** Flujo osmótico en función de la concentración del electrolito para la membrana **SHP-PFPPhNDI**.

El coeficiente de difusión del agua para la disolución de HCl 0.01 N es  $1.8 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ . Este resultado es casi un orden de magnitud mayor que el coeficiente de auto-difusión del agua medido por espectroscopía  $^1\text{H-RMN}$  en agua destilada, cuyo valor es de  $2.2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  a temperatura ambiente [161]. Dado que la fricción entre las moléculas de agua y la membrana que ocurre durante el proceso de difusión debe disminuir el movimiento de éstas, los resultados encontrados para  $D$  a partir de las mediciones de flujo osmótico a concentraciones muy bajas están sobre estimadas. Esto debido al hecho que los protones bajo la acción del potencial químico del electrolito migran desde el compartimento de la disolución hacia el compartimento del agua. Puesto que los iones fijos en la membrana impiden el transporte de los iones cloruro a través de ella, el lado de la membrana en contacto con la disolución está cargado negativamente mientras que el lado en contacto con el agua destilada está cargado positivamente. Como resultado de esto, se crea un potencial eléctrico dentro de la membrana, el cual arrastra el agua de poro cargada positivamente hacia el compartimento de la disolución, realizando de esta manera el flujo osmótico. Por lo tanto las fuerzas impulsoras del flujo osmótico son el potencial químico

del agua y el potencial eléctrico creado dentro de la membrana. Conforme la concentración de la disolución aumenta, los iones cloruro no son totalmente rechazados por los aniones fijos en la membrana y ocurre la difusión de ácido clorhídrico desde el compartimento del electrolito hacia el compartimento del agua destilada. Sin embargo, esta migración no elimina el potencial eléctrico creado dentro de la membrana y el flujo osmótico es aún más alto que el ocasionado por el gradiente de potencial químico del agua. El transporte iónico y el flujo osmótico tienden a disminuir la relación  $c_2/c_1$ , y el valor de ésta decrece con el tiempo. En vista de estos hechos, a tiempos largos, no únicamente la difusión iónica a través de la membrana, sino también el flujo osmótico son responsables por la disminución que ocurre en la fuerza electromotriz de celdas de concentración.

### Conductividad iónica

La resistencia óhmica de las membranas preparadas a partir de los polímeros **SHP-PFPPhNDI** y **SHPFPPhNDI-co-PhNDI (b)** sintetizados en la presente investigación, fueron determinadas a partir de mediciones de impedancia a diferentes temperaturas en un intervalo de frecuencias de  $4.9 \times 10^{-2}$  a  $3 \times 10^6$  Hz. La respuesta de las membranas de intercambio iónico en su forma ácida a un campo eléctrico alterno de frecuencia angular  $\omega$  es modelada por un circuito eléctrico que consiste de una resistencia óhmica, que representa el transporte de protones en la membrana, en serie con un circuito RC en paralelo. El circuito RC representa un proceso de relajación de Debye con un tiempo de relajación único  $\tau = RC$ . Estrictamente hablando, los procesos de relajación son descritos por una distribución de tiempos de relajación y como resultado es más realista reemplazar el capacitor por un elemento de fase constante de admitancia  $Y^*(\omega) = Y_0(j\omega\tau)^n$ ,  $0 < n \leq 1$  [162]. La impedancia del circuito está dada por:

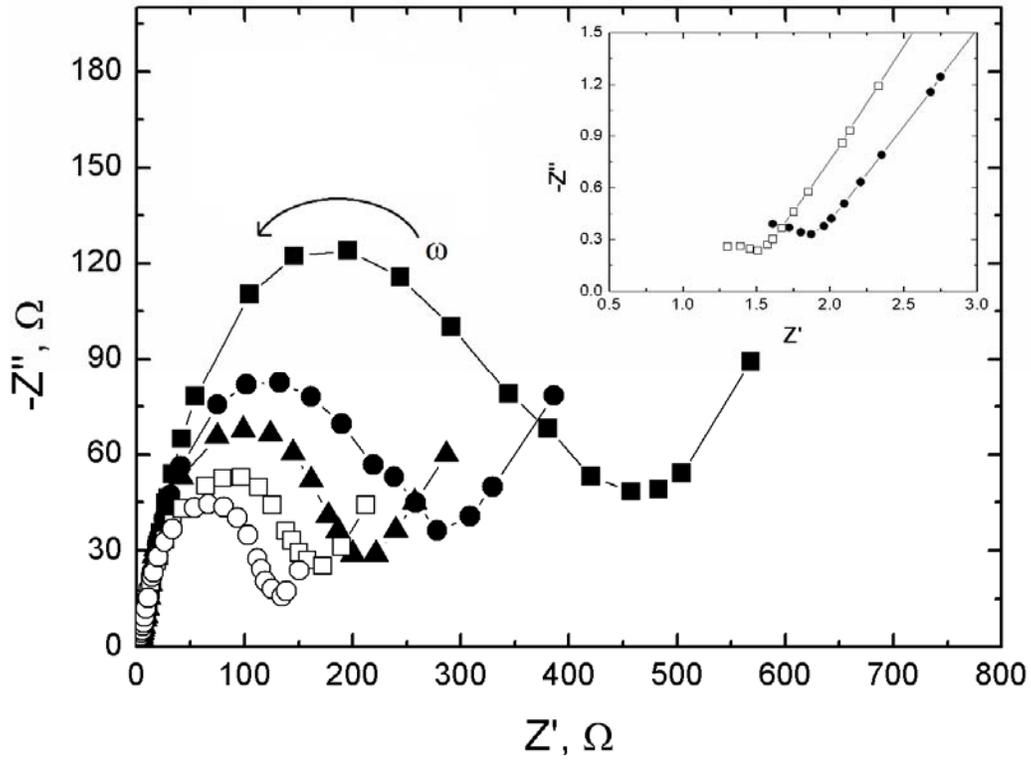
$$Z^*(\omega) = R_M + \frac{R}{1 + Y_1(j\omega\tau)^n} \quad (10)$$

La gráfica del plano complejo  $Z''(\omega)$  vs  $Z'(\omega)$ , llamada diagrama de Nyquist [163], es un arco que intersecta el eje de la abscisa en  $\omega \rightarrow \infty$  y  $\omega \rightarrow 0$ . Tomando en cuenta que  $\lim_{\omega \rightarrow \infty} Z'(\omega) = R_M$  and  $\lim_{\omega \rightarrow \infty} Z''(\omega) = 0$ , la intersección del arco con el eje de la abscisa

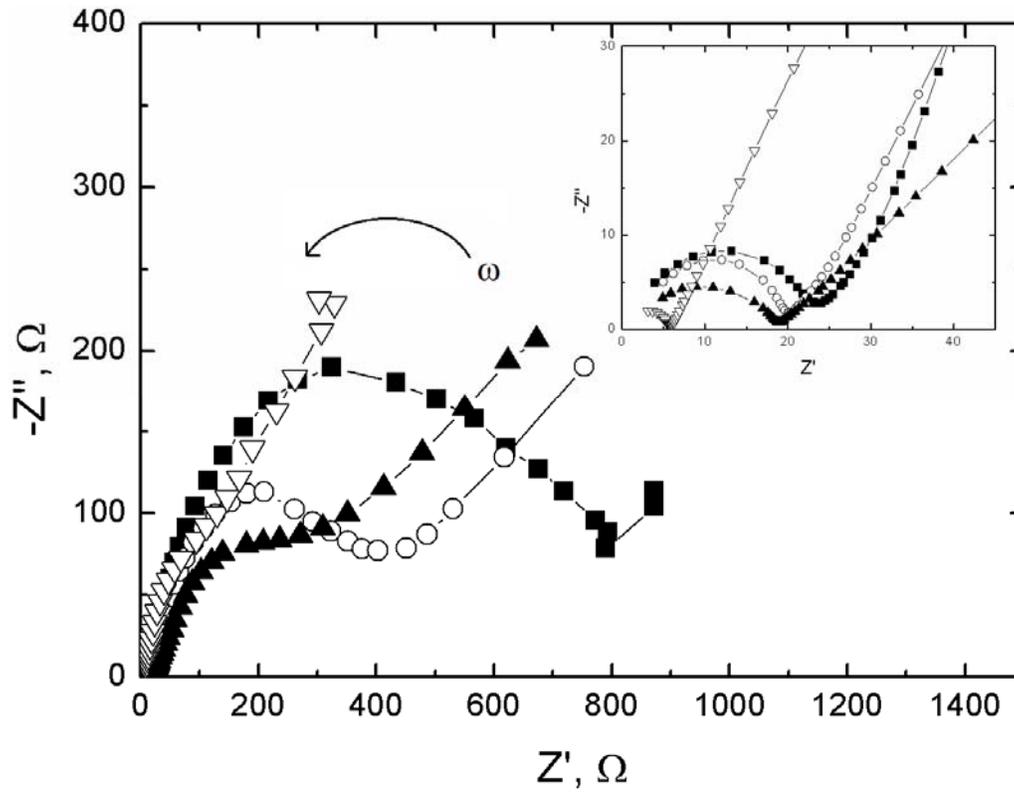
a altas frecuencias da la resistencia óhmica de la membrana al transporte de los protones. Sin embargo, las gráficas de Nyquist para las membranas ácidas **SHP-PFPhNDI** y **SH-PFPhNDI-co-PhNDI** presentadas en las figuras 32 y 33, respectivamente, muestran además del arco de polarización otro arco a altas frecuencias, que presumiblemente interseca con el eje de la abscisa en el origen. La resistencia de la membrana  $R_M$  se tomó del eje de impedancia real en el punto donde los dos arcos se intersectan. Por otra parte, el arco de polarización no interseca con el eje de la abscisa como lo predice la ecuación 10 pero  $|Z''|$  and  $Z'$  aumentan conforme la frecuencia disminuye. Este comportamiento está presumiblemente asociado con una resistencia de transferencia de carga,  $R_{TC}$ , y una capacitancia de doble capa,  $C_{dl}$ . La impedancia de Warburg [162,164-165] casi siempre exhibe estas dos características de tal manera que está condicionada por la difusión de cargas en la interfaz membrana-electrodo. El valor de esta impedancia para una interfaz de espesor infinito está dada por:

$$Z_w^*(\omega) = \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} - j \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} \quad (11)$$

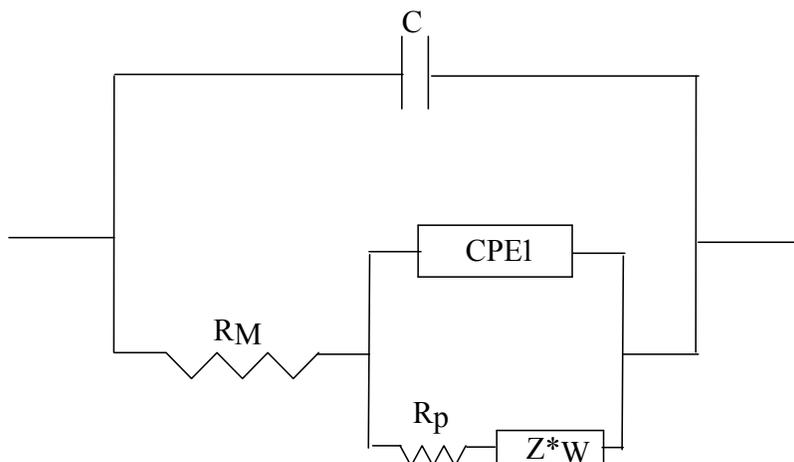
Donde  $\sigma$  es una constante que depende de  $\sum_i(1/C_i \cdot D_i^{1/2})$  donde  $C_i$  y  $D_i$  son respectivamente, la concentración y los coeficientes de difusión de las especies reactivas  $i$ . Por otra parte, para dar cuenta del arco que presumiblemente interseca con el origen a altas frecuencias, el circuito equivalente de la membrana (resistencia óhmica de la membrana en serie con un circuito formado de un elemento de fase constante en paralelo con la resistencia de polarización) debe estar en paralelo con un capacitor. Un esquema del circuito completo se muestra en la figura 34. A frecuencias muy altas la contribución de la polarización a la impedancia es despreciable y el circuito que representa el comportamiento de la membrana es el capacitor (elemento de fase constante) en paralelo con la resistencia  $R_M$  de la membrana. A frecuencias bajas, la capacitancia del capacitor es infinita y el circuito formado por la resistencia de polarización en paralelo con el elemento de fase constante gobierna el comportamiento de la membrana. A frecuencias muy bajas el elemento de Warburg describe la respuesta de la membrana al campo de perturbación.



**Figura 32.** Diagrama de Nyquist a 10 (■), 20 (●), 30 (▲), 40 (□) y 50°C (○) para la membrana **SHP-PFPhNDI** en su forma ácida y equilibrada con agua destilada. Recuadro: enfoque del diagrama de Nyquist a 20°C y 40°C en la región de alta frecuencia.



**Figura 33.** Diagramas de Nyquist a 20 (■), 30 (○), 50 (▲) y 70 °C (▽) para la membrana **SHPFPhNDI-co-PhNDI** en su forma ácida y equilibrada con agua destilada. Recuadro: enfoque de los diagramas de Nyquist a altas frecuencias.



**Figura 34.** Circuito equivalente de la membrana colocada entre electrodos de bloque.

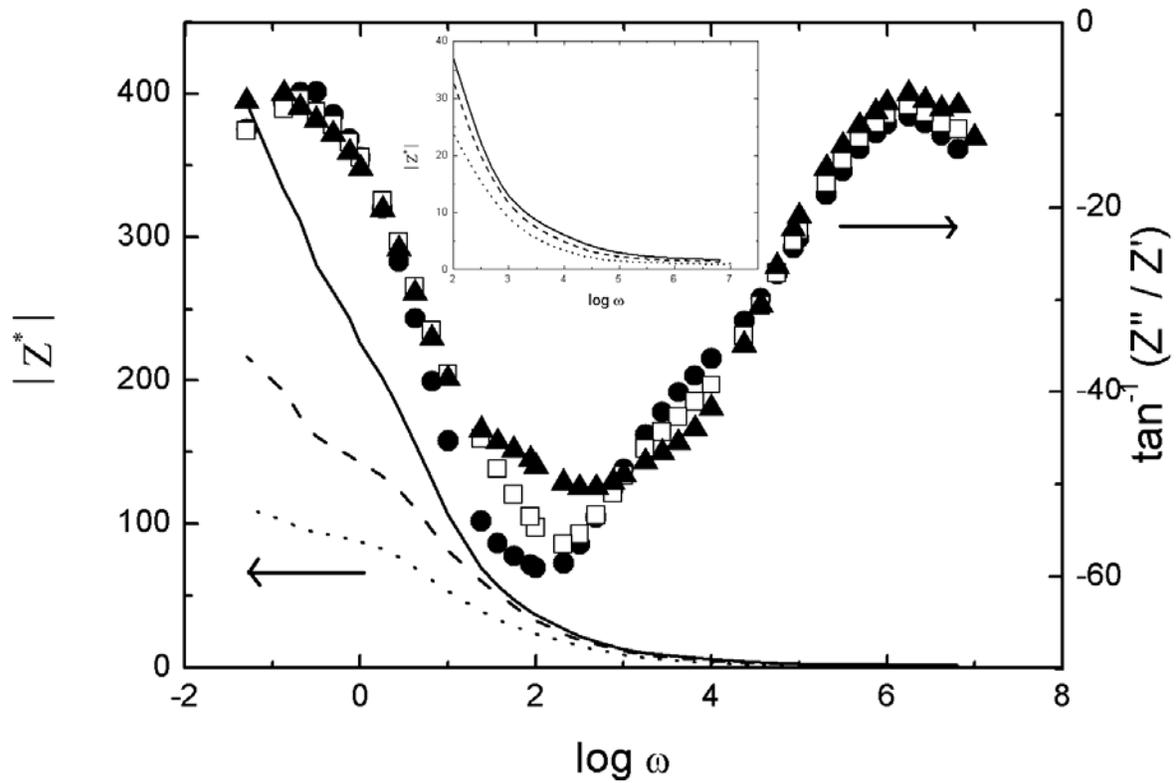
Un método alternativo para determinar la resistencia de las membranas es el diagrama de Bode [166], que consiste de una gráfica del módulo de impedancia y  $\tan^{-1}(Z''/Z')$ , contra la frecuencia. De acuerdo a la ecuación 10:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} |Z^*(\omega)| = R_p + R_M; \quad \lim_{\omega \rightarrow \infty} |Z^*(\omega)| = R_M \quad (12)$$

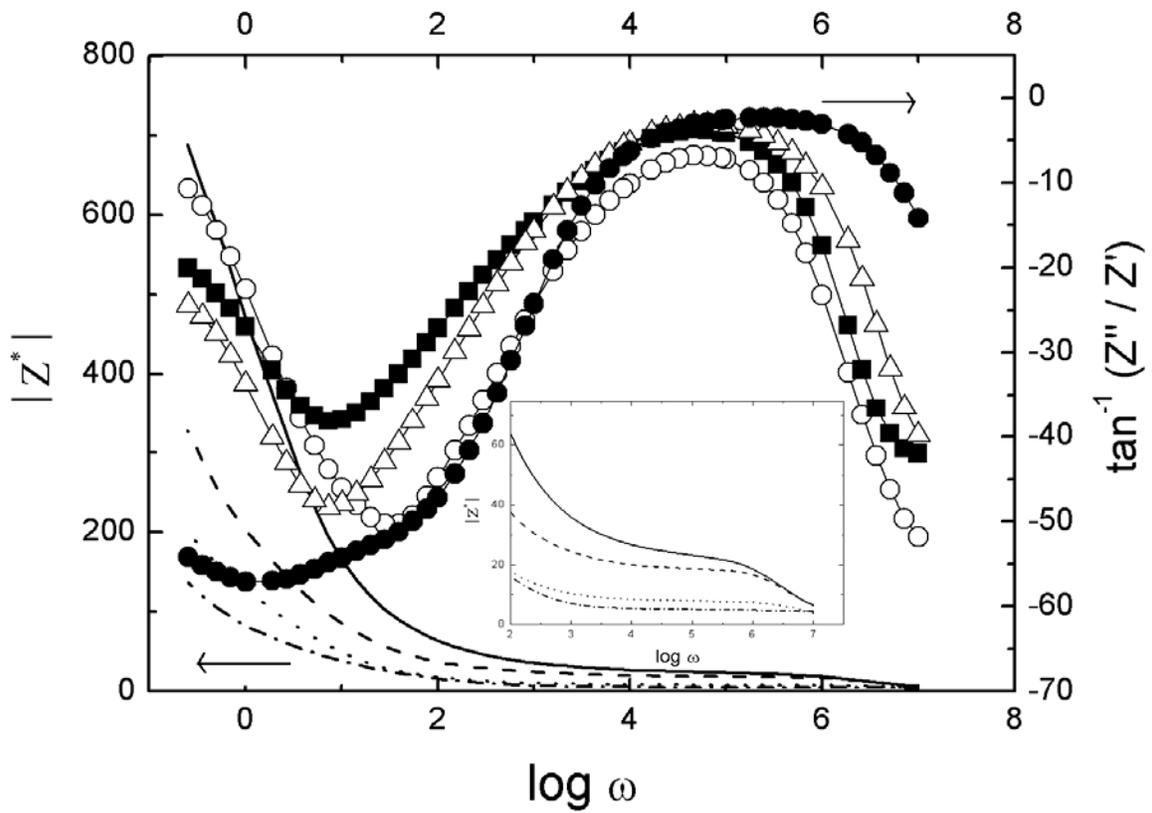
y

$$\phi = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \tan^{-1}[Z''(\omega)/Z'(\omega)] = 0 \quad (13)$$

Las gráficas de Bode para las membranas **SHP-PFPhNDI** y **SHPPhNDI-co-PhNDI** se muestran en las figuras 35 y 36, respectivamente. Las curvas muestran que el módulo de la impedancia experimenta una fuerte disminución alcanzando un plateau mientras  $\phi$  alcanza un máximo en el plateau. La resistencia de la membrana se tomó como el valor de  $|Z^*(\omega)|$  al valor máximo de  $\phi$ . Se puede observar a frecuencias muy altas que el módulo cae como resultado de que el capacitor en paralelo con  $R_M$  (figura 34), gobierna la impedancia del circuito. Los resultados obtenidos para  $R_M$  por los dos métodos están en buena concordancia. Por ejemplo el valor de  $R_M$  para la membrana **SHP-PFPhNDI** a 30°C, estimado de las gráficas de Nyquist y Bode son respectivamente 1.79 y 1.70  $\Omega$ . Estos resultados son 20.24 y 20.41  $\Omega$  para la membrana **SHPPhNDI-co-PhNDI** (tabla 27).



**Figura 35.** Diagrama de Bode mostrando la variación del módulo de impedancia  $|Z^*|$  (líneas) y el ángulo fuera de fase ( $\phi = \tan^{-1}(Z''/Z')$ ) (símbolos), con la frecuencia, a 20°C (línea sólida y círculos rellenos), 40°C (línea a raya y cuadros abiertos) y 60°C (línea punteada y triángulos rellenos) para la membrana **SHP-PFPhNDI** en forma ácida y equilibrada con agua destilada.



**Figura 36.** Diagrama de Bode mostrando la variación del módulo de la impedancia  $|Z^*|$  (líneas) y el ángulo fuera de fase ( $\phi = \tan^{-1}(Z''/Z')$ ) (símbolos), con la frecuencia a 20°C (línea sólida y círculos rellenos), 40°C (línea de raya y cuadros rellenos) y 60°C (línea punteada y triángulos abiertos) para la membrana **SHPFPhNDI-co-PhNDI** en forma ácida y equilibrada con agua.

**Tabla 27.** Datos de la resistencia óhmica y conductividad de las membranas bajo estudio, a 30°C, obtenidas de los diagramas de Nyquist y Bode.

Membrana	$R_M$ (Nyquist), $\Omega$	$R_M$ (Bode), $\Omega$	$\sigma$ (Nyquist), S/m	$\sigma$ (Bode), S/m
<b>SHP-PFPPhNDI</b>	1.79	1.70	2.13	2.24
<b>SHPFPPhNDI-co-PhNDI</b>	20.24	20.41	0.0135	0.0134

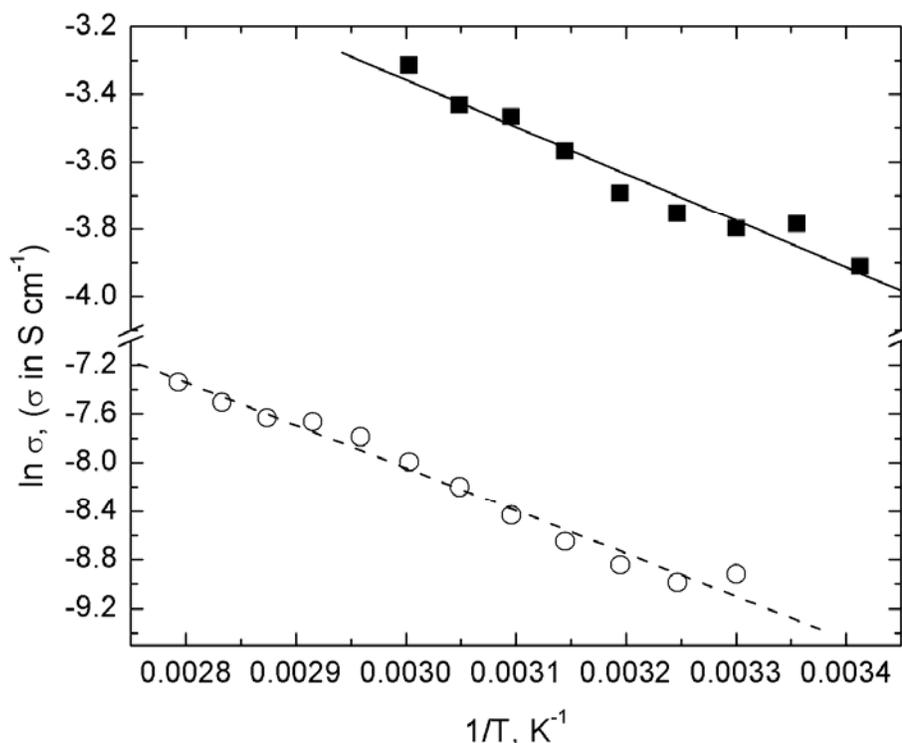
La conductividad de las membranas con alta absorción de agua es fuertemente dependiente de la concentración de iones fijos. Por lo tanto, la membrana **SHP-PFPPhNDI** (IEC= 1.90 meq/g) exhibe una conductividad de 0.0224 S/cm a 30°C, y está es de aproximadamente dos órdenes de magnitud mayor que la de la membrana **SHPFPPhNDI-co-PhNDI** (IEC= 0.286 meq/g) cuyo valor es de 0.000134 S/cm. Comparando estos datos de conductividad con aquellos exhibidos por las membranas de intercambio catiónico comerciales presentadas en la tabla 28, se observa que la membrana **SHP-PFPPhNDI** posee una conductividad superior a la de la mayoría de las membranas ahí presentadas. Esto se atribuye al alto grado de sulfonación del material así como también a su elevado porcentaje de absorción de agua. Ambos factores favorecen de manera determinante el realce en dicha propiedad respecto a otra polinorbornendicarboximida sulfonada **SHP-PhNDI** (IEC=0.82,  $\sigma=4.14 \times 10^{-4}$  S/cm) previamente reportada por nuestro grupo de investigación [136].

En el caso de la membrana **SH-PFPPhNDI-co-PhNDI**, ésta exhibe un valor de conductividad por debajo a los datos presentados en la tabla 28. Lo anterior puede imputarse a diferentes factores tales como la baja concentración de grupos iónicos así como también a la microestructura del copolímero. En el copolímero, el trayecto de percolación de los protones a través de los dominios hidrofílicos pudiera ser tortuoso al verse interrumpido por los dominios hidrofóbicos. Por lo tanto, es posible que los protones se difundan en los sitios hidrofílicos hasta que las fluctuaciones de los microdominios hidrofóbicos permitan la formación de canales a través de los cuales los protones se deslicen al sitio hidrofílico próximo.

**Tabla 28.** Propiedades de las membranas de intercambio iónico comerciales [167] comparadas con la membrana **SHP-PFPhNDI**.

Membrana	Tipo de membrana	IEC (meq/g)	Espesor (mm)	Conductividad (S/cm) a 30°C y 100% RH.
<b>Compañía Asahi Chemical, Tokyo, Japón</b>				
K101	Poliarilen sulfonado	1.4	0.24	0.0114
<b>Compañía Asahi Glass, Tokyo, Japón</b>				
CMV	Poliarilen sulfonado	2.4	0.15	0.0051
DMV	Poliarilen sulfonado	-	0.15	0.0071
<b>Compañía Ionac Chemical, corporación Sybron, USA</b>				
MC 3470	-	1.5	0.6	0.0075
MC 3142	-	1.1	0.8	0.0114
<b>Compañía Ionics Inc., Watertown, USA</b>				
61AZL386	-	2.3	0.5	0.0081
61AZL386	-	2.7	0.6	0.0067
<b>Compañía Dupont, USA</b>				
N 117	Perfluorada	0.9	0.2	0.0133
N 901	Perfluorada	1.1	0.4	0.0105
<b>Compañía Pall RAI, NY, USA</b>				
R-1010	Perfluorada	1.2	0.1	0.0333
<b>Membrana sintetizada en el presente trabajo</b>				
SHP-PFPhNDI	Polinorbornendicarboximida fluorada sulfonada	1.90	0.24	0.0224

Las gráficas de Arrhenius que representan la dependencia de la conductividad de las membranas respecto a la temperatura, son presentadas en la figura 37. Esta muestra que la energía de activación asociada con el transporte de protón a través de la membrana **SHP-PFPhNDI** es de  $2.8 \pm 0.2$  kcal/mol, la cual es menos de la mitad del valor correspondiente a la membrana **SHPPhNDI-co-PhNDI** ( $7.0 \pm 0.4$  kcal/mol).



**Figura 37.** Gráfica de Arrhenius mostrando la dependencia de la temperatura de las membranas **SHP-PFPhNDI** (cuadros) y **SHPPhNDI-co-PhNDI** (círculos).

El estudio del mecanismo que gobierna el transporte del protón en las membranas ácidas de intercambio catiónico ha llamado la atención de muchos investigadores [168,169]. Simulaciones *Ab initio* sugiere que el estado del protón en agua en masa y en los clústers fluctúa entre un estado más localizado como ión hidronio o iones Eigen ( $H_9O_2^+$ ) y un estado más deslocalizado como los iones Zundel ( $H_5O_2^+$ ), de tal forma que la formación y ruptura de enlaces de hidrógeno en los alrededores de la ubicación del protón puede ser responsable del transporte de protones [170-172].

La conductividad protónica está relacionada con el coeficiente de difusión de protones,  $D(H^+)$ , por medio de la siguiente ecuación del tipo Nernst-Planck [173]:

$$D(H^+) = \frac{RT\sigma}{F^2 c(H^+)} \quad (14)$$

Donde  $F$  es la constante de Faraday,  $R$  es la constante de los gases ideales,  $T$  es la temperatura absoluta a la cual se efectúa la medición y  $c(H^+)$  es la concentración de protones en la fase de membrana. Tomando como  $c(H^+)$  los datos de IEC's obtenidos, los valores de  $D(H^+)$  para las membranas **SHP-PFPhNDI** y **SHPPhNDI-co-PhNDI** a 30°C, son respectivamente  $4.09 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  y  $1.63 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ . El valor de  $D(H^+)$  correspondiente a la membrana **SHPPhNDI-co-PhNDI** es casi dos órdenes de magnitud menor que el obtenido para el agua,  $D(H_2O)$ , por medio de mediciones osmóticas, a muy bajas concentraciones. En general el coeficiente de difusión de protones en membranas altamente conductoras y totalmente hidratadas, tal como la membrana **SHP-PFPhNDI**, es mucho mayor que el coeficiente de auto difusión del agua en la fase de membrana. Únicamente para membranas de baja conductividad  $D(H^+)$  es similar al coeficiente de auto difusión del agua. Por lo tanto, la comparación de estos coeficientes con los obtenidos mediante la ecuación 9 ponen en evidencia la alta contribución al flujo osmótico por parte del potencial eléctrico interno creado entre las dos caras de la membrana por efecto del gradiente de concentración de las disoluciones de los electrolitos.

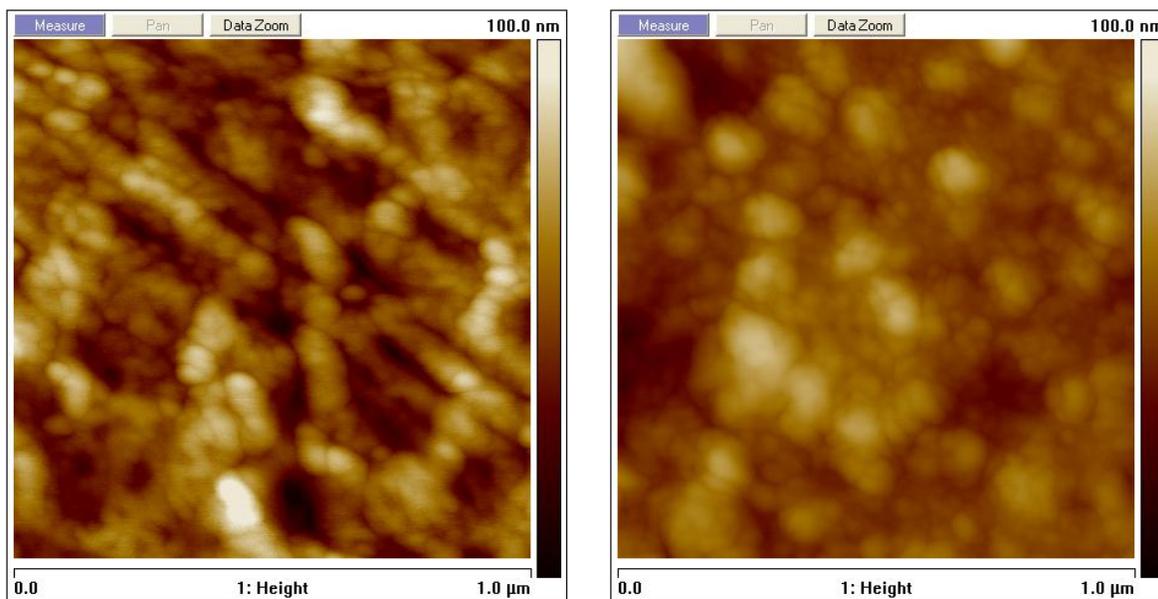
## Morfología

Las características morfológicas de los polímeros sulfonados sintetizados en este trabajo fué explorada a través de microscopía de fuerza atómica de modo de pulsos (TM-AFM). La proyección de imágenes de fase en modo de pulsos es una técnica de microscopía de fuerza atómica relativamente nueva y muy eficaz debido a que puede distinguir áreas con diferentes propiedades sin considerar su naturaleza topográfica del material.

Para este análisis las membranas de los polímeros sulfonados fueron secadas a vacío a fin de remover exceso de disolvente y/o humedad. La figura 38 (derecha) muestra la micrografía correspondiente a la membrana del polímero **SHP-PFPhNDI**, en ella se observa la formación de agregados moleculares, la cual puede atribuirse al agrupamiento

de los grupos hidrofílicos que posee la membrana. La concentración de dichos agregados es alta y continúa en el material, situación que es consistente con el grado de sulfonación elevado que exhibe este polímero, así como también con sus propiedades de absorción de agua y conductividad.

La micrografía de la membrana **HSPFPhNDI-co-PhNDI** se muestra en la figura 38 (izquierda) y en esta se aprecia una segregación de fases debido a la incompatibilidad de las cadenas moleculares del material que contienen fracciones molares de grupos fenil y ácido 4-oxibencensulfónico, 2,3, 5, 6-tetrafluorofenil unidos al grupo lateral dicarboximida. Cabe señalar que la micrografía de la membrana **SHP-PFPhNDI** sugiere una superficie de membrana mucho más homogénea comparada con la de la membrana **HSPFPhNDI-co-PhNDI**. Por otra parte, es de esperarse que en su superficie las membranas **SHP-PFPhNDI** y **HSPFPhNDI-co-PhNDI** secas, tengan un contenido significativo de flúor debido a la baja energía superficial de los grupos tetrafluorofenil, lo cual proporciona la fuerza termodinámica que impulsa el auto-ensamble en la interfaz aire-polímero [174].



**Figura 38.** Imagen de fase de AFM para las membranas **HSPFPhNDI-co-PhNDI** (izquierda) y **SHP-PFPhNDI** (derecha).

## **Estabilidad hidrolítica**

Un punto importante en la síntesis de este tipo de electrolitos sulfonados es sin duda la estabilidad hidrolítica de los grupos laterales dicarboximida. En esta consideración, se ha reportado que las poliiimidas ftálicas sulfonadas exhiben menor estabilidad en agua en comparación con las poliiimidas naftalénicas sulfonadas cuando ambas son expuestas a las mismas condiciones. Estos dos tipos de poliiimidas se degradan y se vuelven quebradizas con el tiempo debido a la división de la cadena polimérica por hidrólisis [175]. Sin embargo, debido a que el grupo imida en los polímeros sulfonados sintetizados se encuentran como grupo de la cadena lateral, estos polielectrolitos no experimentan degradaciones severas como aquellos en los cuales los grupos imidas forman parte de la cadena principal, de tal manera que no se observa disminución de la estabilidad dimensional y desempeño cuando las membranas son sometidas a 80°C en un entorno de completa hidratación hasta por 72 horas. Por otra parte, como los grupos ácido sulfónico electroattractores están unidos a un anillo aromático diferente al anillo aminofenil estabilizado por flúor, se obtiene un grupo amino más básico, lo que mejora la estabilidad del anillo imida hacia la hidrólisis. Este efecto de la basicidad de la amina sobre la estabilidad hidrolítica también ha sido observado en poliiimidas naftalénicas sulfonadas sintetizadas vía reacciones de policondensación [176].

## 6.7 Transporte de gases

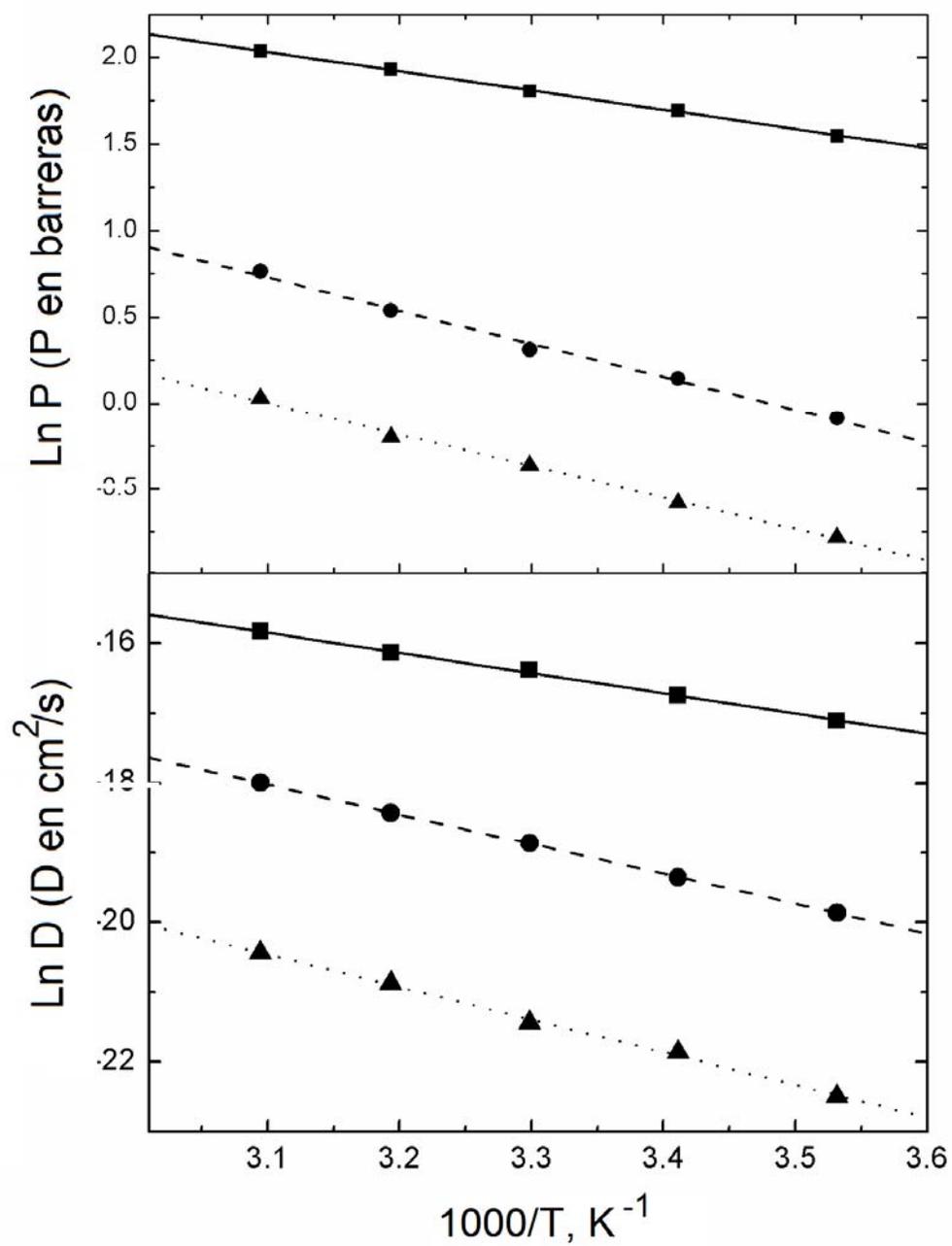
Como una extensión de este trabajo se efectuó el estudio del transporte de gases en membranas basadas en polinorbornenos funcionalizados con grupos laterales imidas, en los cuales el hidrógeno del grupo imida es reemplazado por un grupo 3,5-bis(trifluorometil)fenil o por un sustituyente fenilo perfluorado, específicamente el poli(*N*-3,5-bis(trifluorometil)fenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida)(**P-BTFMPPhNDI**) y poli(*N*-pentafluorofenil)-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida (**P-PFPhNDI**), respectivamente. Asimismo, se estudiaron las membranas del poli(*exo-N*-pentafluorofenil-7-oxa-norbornen-5,6-dicarboximida) (**P-PFPhONDI**) y del copolímero (*N*-pentafluorofenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida-co-*N*-fenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida) (**PFPhNDI-co-PhNDI**).

Los valores de los coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad aparente para los diferentes gases, en las membranas **P-PFPhNDI**, **P-BTFMPPhNDI**, **P-PFPhONDI** y **PFPhNDI-co-PhNDI** a 30°C, se muestran en la tabla 29. En la misma tabla y para propósitos comparativos, también se presentan los valores de estos coeficientes para un polímero no fluorado, el poli(*N*-fenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida)(**P-PhNDI**), reportado previamente [130]. En general, los coeficientes de permeabilidad de los gases en las membranas siguen la tendencia:  $P(\text{H}_2) > P(\text{CO}_2) > P(\text{O}_2) > P(\text{C}_2\text{H}_4) > P(\text{CH}_4) \geq P(\text{N}_2) > P(\text{C}_3\text{H}_6) > P(\text{C}_2\text{H}_6)$ , la cual difiere de aquella exhibida por los coeficientes de difusión, los cuales decrecen en el siguiente orden:  $D(\text{H}_2) > D(\text{O}_2) > D(\text{N}_2) > D(\text{CO}_2) > D(\text{CH}_4) > D(\text{C}_2\text{H}_4) > D(\text{C}_2\text{H}_6) > D(\text{C}_3\text{H}_6)$ . El  $\text{CO}_2$  y el más condensable de los hidrocarburos exhibe el coeficiente de solubilidad aparente más grande de tal manera que  $S(\text{C}_3\text{H}_6) > S(\text{CO}_2) > S(\text{C}_2\text{H}_4) > S(\text{C}_2\text{H}_6) > S(\text{CH}_4) > S(\text{O}_2) > S(\text{N}_2) > S(\text{H}_2)$ .

La dependencia de la temperatura de los coeficientes de permeabilidad y difusión siguen el comportamiento de Arrhenius tal como lo muestran las gráficas de logaritmo natural de estos parámetros contra el recíproco de la temperatura, para oxígeno, metano y propileno, en la membrana del polímero **P-PFPhNDI** (Figura 39). Las energías de activación asociadas a la permeación, difusión y sorción obtenidas de las pendientes de las gráficas de Arrhenius correspondientes, se presentan en la tabla 30.

**Tabla 29.** Valores de coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad aparente de diferentes gases a 30°C, en membranas de **P-PhNDI**, **P-PFPhNDI**, **P-BTFPhNDI**, **PFPhNDI-co-PhNDI (a)** y **P-PFPhONDI** [177].

Membrana	Gas	P, barrera	$D \times 10^8$ , $\text{cm}^2/\text{s}$	$S \times 10^3$ , $\text{cm}^3$ (STP)/( $\text{cm}^3$ cm Hg)
<b>P-PhNDI</b>	H <sub>2</sub>	11.0	132.0	0.83
	N <sub>2</sub>	0.31	2.23	1.39
	O <sub>2</sub>	1.44	6.30	2.29
	CO <sub>2</sub>	11.44	1.81	63.20
	CH <sub>4</sub>	0.54	0.72	7.50
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.09	0.40	2.25
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.58	0.30	19.33
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	-	-	-
<b>P-PFPhNDI</b>	H <sub>2</sub>	38.50	112.14	3.43
	N <sub>2</sub>	1.55	2.51	6.15
	O <sub>2</sub>	6.08	7.64	7.96
	CO <sub>2</sub>	25.17	1.50	170.64
	CH <sub>4</sub>	1.37	0.64	21.37
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.70	0.05	141.99
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3.06	0.21	147.30
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1.24	0.05	229.53
<b>P-BTFMPhNDI</b>	H <sub>2</sub>	57.41	351.54	1.63
	N <sub>2</sub>	4.20	8.27	5.08
	O <sub>2</sub>	13.53	18.66	7.24
	CO <sub>2</sub>	67.26	4.81	139.71
	CH <sub>4</sub>	4.28	3.29	13.03
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2.62	0.32	82.72
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	6.91	0.74	93.03
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	3.79	0.16	239.59
<b>PFPhNDI-co-PhNDI</b>	H <sub>2</sub>	19.55	106.68	1.83
	N <sub>2</sub>	0.59	1.15	5.16
	O <sub>2</sub>	2.66	3.78	7.02
	CO <sub>2</sub>	16.51	0.91	180.6
	CH <sub>4</sub>	0.64	0.31	20.61
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.35	0.03	140.93
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1.32	0.08	163.76
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.70	0.01	517.66
<b>P-PFPhONDI</b>	H <sub>2</sub>	22.92	200.21	1.14
	N <sub>2</sub>	1.08	3.06	3.54
	O <sub>2</sub>	3.55	7.47	4.75
	CO <sub>2</sub>	16.30	1.47	110.62
	CH <sub>4</sub>	1.13	1.00	11.37
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.54	0.09	58.03
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1.69	0.23	73.07
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.67	0.04	167.21



**Figura 39.** Gráficas de Arrhenius para los coeficientes de permeabilidad y difusión de oxígeno (■), metano (▲) y propileno (●) en la membrana P-PFPhNDI.

**Tabla 30.** Energías de activación relacionadas con los coeficientes de permeabilidad ( $E_p$ ), difusión ( $E_D$ ) y calor de sorción aparente ( $\Delta H_s$ ) para diferentes gases en la membrana **P-PFPhNDI**, a 1 bar.

Gas	$E_p$ , Kcal/mol	$E_D$ , Kcal/mol	$\Delta H_s$ , Kcal/mol
H <sub>2</sub>	2.76	1.42	1.34
N <sub>2</sub>	3.10	7.10	-3.99
O <sub>2</sub>	2.22	5.77	-3.55
CO <sub>2</sub>	0.30	7.15	-6.85
CH <sub>4</sub>	3.81	8.51	-4.70
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3.63	9.25	-5.62
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2.44	8.55	-6.11
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	2.36	9.21	-6.85

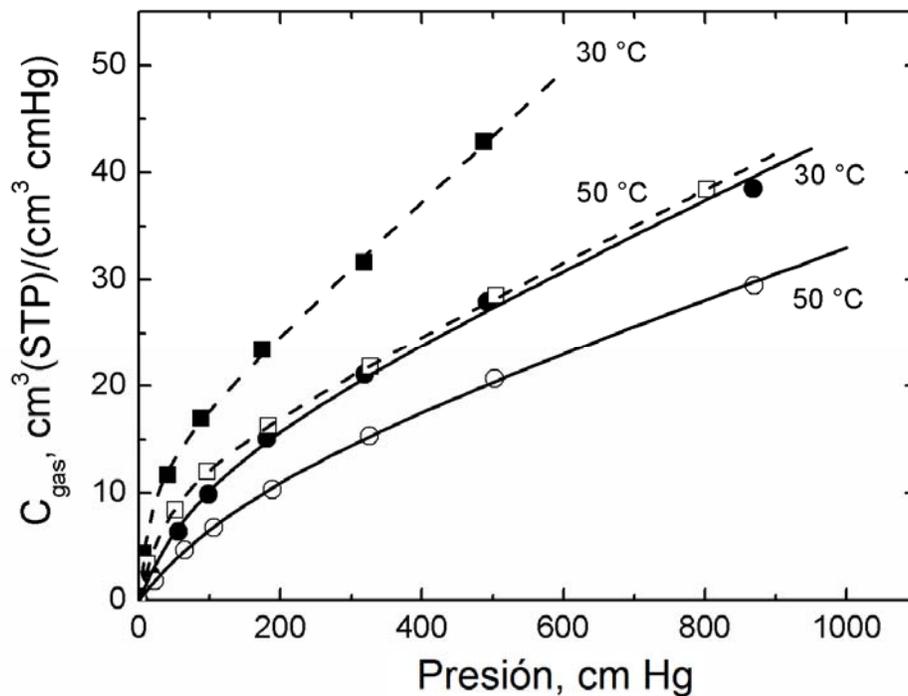
Se estudiaron las características de sorción de los gases más condensables CO<sub>2</sub> y C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> en la membrana **P-PFPhNDI** y los resultados que muestran la dependencia de la concentración sobre la presión a dos temperaturas, se muestran en la figura 40. Los resultados expresados en términos del coeficiente de solubilidad, presentados en la figura 41 muestran que el coeficiente de solubilidad absoluto disminuye de manera pronunciada a bajas presiones y moderadamente alcanza un valor constante a presiones alrededor de 900 cm Hg. Como ya antes se mencionó, en las membranas vítreas el coeficiente de solubilidad obedece al modelo dual de acuerdo con la siguiente expresión:

$$S = k_D + \frac{C_H b}{1 + bp}$$

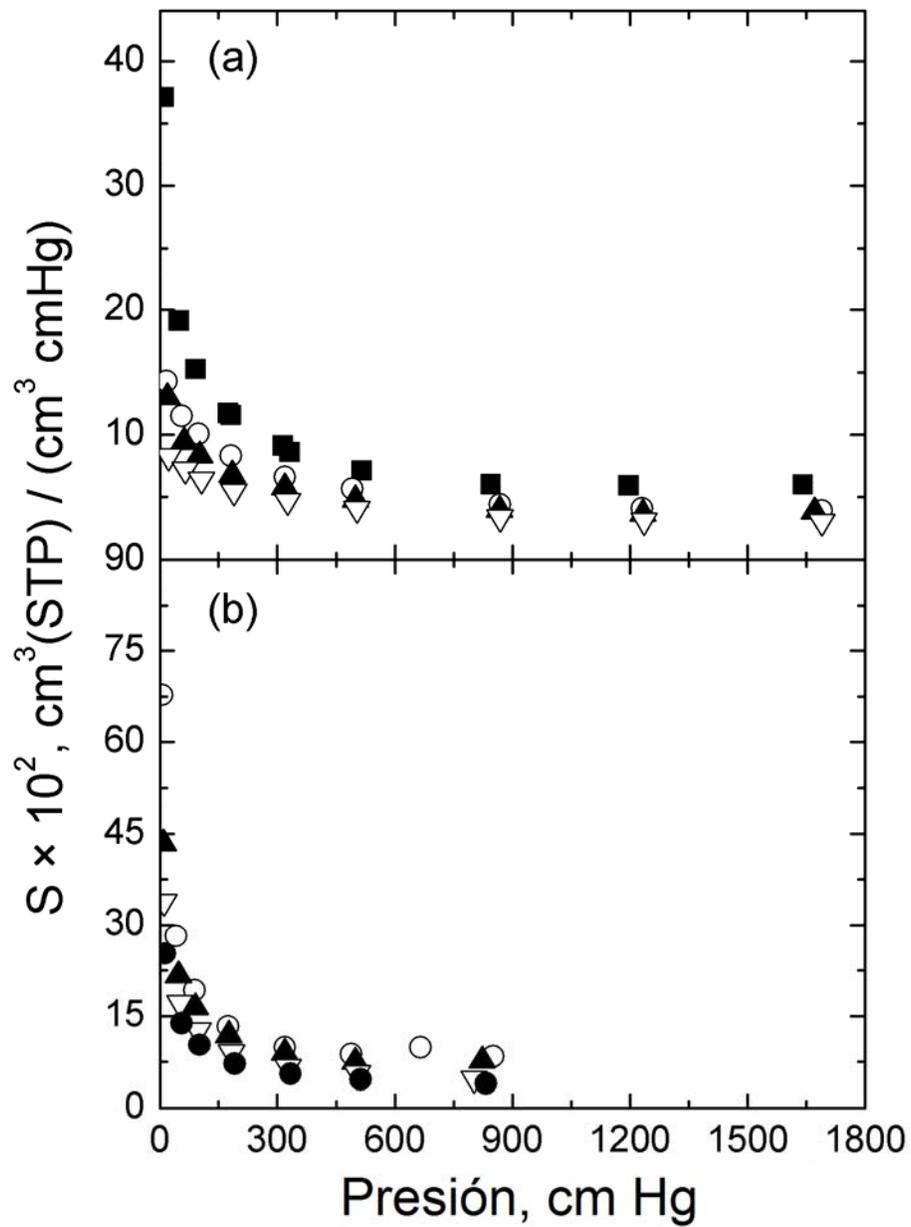
Donde  $k_D$  es la constante de solubilidad de Henry,  $C_H$  es la concentración del gas en los sitios de Langmuir y  $b$  es el parámetro de afinidad entre el gas y la membrana. Los variables de dicha expresión:  $k_D$ ,  $C_H$  y  $b$  para CO<sub>2</sub> y C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> a diferentes temperaturas se presentan en la tabla 31. En la misma tabla y para propósitos comparativos se presentan también los valores a 30°C de estos parámetros para la membrana del poli(*N*-3,5-bis(trifluorometil)fenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida)(**P-BTFMPhNDI**).

La variación de los parámetros de solubilidad del modelo dual con el recíproco de la temperatura, para  $\text{CO}_2$  y  $\text{C}_3\text{H}_6$ , mostradas en la figura 42, sugiere que los valores de  $k_D$  y  $b$  son fuertemente dependientes de la temperatura mientras que  $C_H$  es comparativamente mucho menos sensible.

La variación de los coeficientes de permeabilidad y difusión con la presión para  $\text{CO}_2$  y  $\text{C}_3\text{H}_6$  en las membranas **P-PFPhNDI** y **P-BTFMPhNDI**, se muestran en la figura 43. Tal y como sucede con el coeficiente de solubilidad, se observa una disminución de los coeficientes de permeabilidad de  $\text{CO}_2$  con el incremento de la presión, a bajas presiones, alcanzando un mínimo a 10 bar, y posteriormente  $P$  se incrementa con el aumento de la presión. La dependencia de la presión del coeficiente de permeabilidad de  $\text{C}_3\text{H}_6$  es similar, aunque en este caso el mínimo del valor de  $P$  se alcanza a una presión menor, cerca de 4 bar.



**Figura 40.** Variación de la concentración de propileno (cuadros) y dióxido de carbono (círculos) con la presión, a 30°C (símbolos rellenos) y a 50°C (símbolos sin rellenar) en la membrana **P-PFPhNDI** [177].

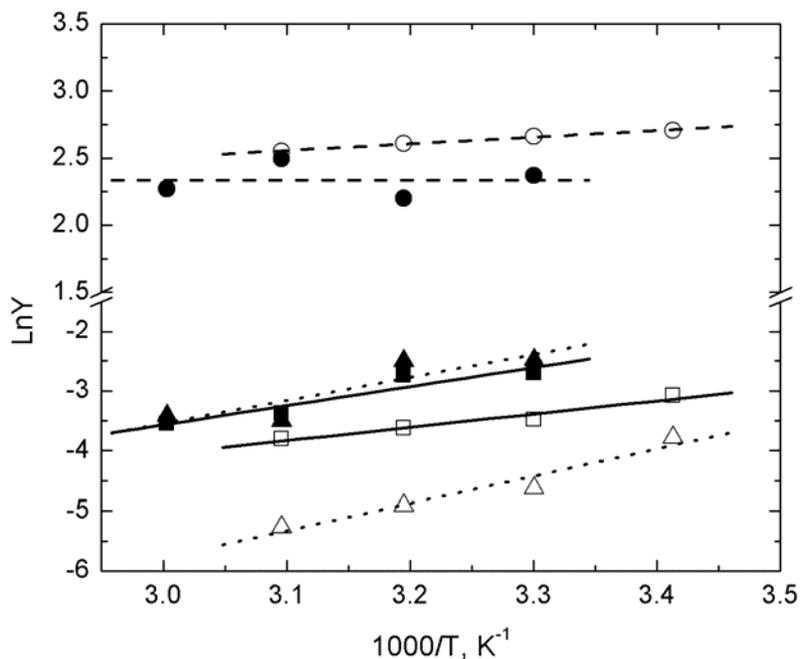


**Figura 41.** Variación del coeficiente de solubilidad de dióxido de carbono (a) y propileno (b) con la presión en la membrana **P-PFPhNDI** a diferentes temperaturas: (■) 20°, (○) 30°, (▲) 40°, (▽) 50° and (●) 60° C [177].

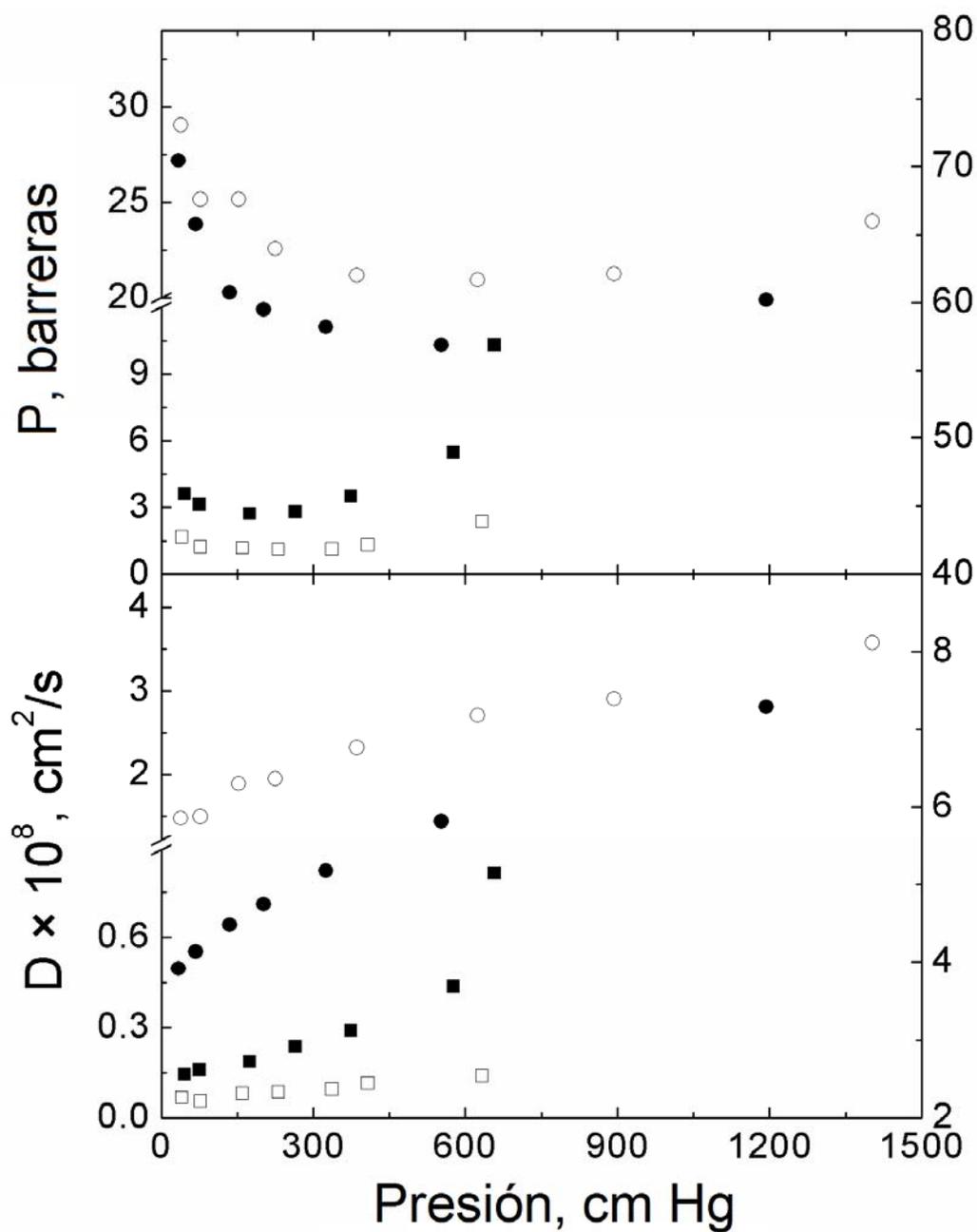
**Tabla 31.** Valores de la constante de solubilidad de Henry,  $k_D$ , concentración del gas en los sitios de Langmuir,  $C_H$  y del parámetro de afinidad,  $b$ , a 30°C en las membranas de **P-PFPhNDI** y **P-BTFMPhNDI**.

Gas	T(°C)	$10^3 \times k_D, \text{cm}^3$ (STP)/ $\text{cm}^3 \text{cm Hg}$	$C_H, \text{cm}^3$ (STP)/ $\text{cm}^3$	$10^3 \times b (\text{cm Hg})^{-1}$
<b>Membrana P-PFPhNDI</b>				
CO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	20	46.03	14.97	22.85
	30	30.84	14.34	9.85
	40	26.70	13.59	7.38
	50	22.25	12.79	5.15
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> <sup>a</sup>	30	66.97	10.71	83.66
	40	64.29	9.03	81.88
	50	34.11	12.11	30.28
	60	28.76	9.69	32.83
<b>Membrana P-BTFMPhNDI</b>				
CO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	30	18.8	10.2	6.9
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> <sup>b</sup>	30	37.1	13.4	24.4

<sup>a</sup> Ref. [177], <sup>b</sup> Ref.[178]



**Figura 42.** Gráficas de Arrhenius para los parámetros del modelo dual en la membrana **P-PFPhNDI**:  $k_D$  (cuadros),  $c_H$  (círculos) y  $b$  (triángulos). Los símbolos sin rellenar y rellenos corresponden, respectivamente, a dióxido de carbono y propileno.



**Figura 43.** Variación de los coeficientes de permeabilidad (arriba) y los coeficientes de difusión (abajo) con la presión a 30°C, para CO<sub>2</sub> (círculos) y C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (cuadros) en **P-PPhNDI** (símbolos sin rellenar) y **P-BTFMPPhNDI** (símbolos rellenos). [177]

La presencia de átomos de flúor en los grupos imida laterales de los polinorbornenos aumenta la permeabilidad de estos polímeros, tal y como lo revela el hecho de que los coeficientes de permeabilidad a gases en la membrana **P-PFPhNDI** sean 4 veces mayores que aquellos en la membrana no fluorada **P-PhNDI**. Sin embargo el aumento en la permeabilidad en **P-PFPhNDI** no surge de un proceso difusivo sino del paso de sorción de gases. Por lo tanto, el coeficiente de solubilidad aparente de los gases ligeros y condensables en la membrana **P-PFPhNDI** es, respectivamente alrededor de 5 y de 10 a 20 veces mayor que en la membrana **P-PhNDI**.

Los resultados de sorción en las membranas **P-PFPhNDI** y **P-BTFMPhNDI** para  $\text{CO}_2$  y  $\text{C}_3\text{H}_6$  presentados en la tabla 31, muestran que el cambio de la solubilidad de los gases con respecto a variaciones en la estructura, ocurre principalmente en la constante de solubilidad de Henry. Por ejemplo, los valores de  $k_D \times 10^3$  para  $\text{CO}_2$  en las membranas **P-PFPhNDI** y **P-BTFMPhNDI** son, a  $30^\circ\text{C}$ ,  $30.8$  y  $18.8 \text{ cm}^3 (\text{STP})/(\text{cm}^3 \text{ cm Hg})$ , respectivamente. Los resultados para  $\text{C}_3\text{H}_6$  son  $67.0 \times 10^{-3}$  y  $37.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^3 \text{ cm Hg})$ , respectivamente. El aumento en la solubilidad en las membranas con grupos imida laterales que contienen sustituyentes fluorados se encuentra en correspondencia con las propiedades únicas de disolvente atribuidas a los polímeros fluorados y los compuestos orgánicos fluorados de bajo peso molecular. Este comportamiento puede ser resultado de la baja tensión superficial y densidad de energía cohesiva de los polímeros fluorados [179-181].

La comparación de los procesos de transporte en las membranas **P-PFPhNDI** y **P-BTFMPhNDI** muestra que los coeficientes de permeabilidad en ésta última es casi dos veces el valor de éstos en la primera. Tal y como se muestra en la tabla 29, el proceso de difusión y no la sorción, es el responsable de este comportamiento, sugiriendo que la voluminosidad del grupo 3,5-bis(trifluorometilfenil) impide el empaquetamiento de las cadenas, aumentando de esta manera el volumen libre y por consiguiente la difusión del gas.

El cambio del grupo metileno en anillo de norborneno del **P-PFPhNDI** por un átomo de oxígeno produce el **P-PFPhONDI**, las características de permeación de esta membrana muestran un aumento en el coeficiente de difusión, el cual es compensado por la reducción del coeficiente de solubilidad, del tal manera que los coeficientes de permeabilidad a gases en las membranas **P-PFPhNDI** y **P-PFPhONDI** resultan bastante

similares. La dilución de los sustituyentes pentafluorofenil en las cadenas del copolímero **PFPhNDI-co-PhNDI** produce la disminución de los coeficientes de difusión, tal y como lo muestra la comparación de los resultados entre esta membrana y la del **P-PFPhNDI**.

La fracción de volumen libre promueve el proceso difusivo a través de la membrana. De acuerdo con la teoría de volumen libre, la difusión gases en las membranas está gobernada por la ecuación [182].

$$D = D_0 \exp(-\gamma v^* / v_f) \quad (15)$$

Donde  $\gamma$  es un parámetro cercano a la unidad, y  $v^*$  y  $v_f$  son respectivamente, el volumen crítico suficientemente grande para permitir el desplazamiento de las moléculas, y el volumen libre. El volumen libre habitualmente se calcula por el método de Bondi [183] y fue estimado como  $v_f = v - 1.3v_w$  donde  $v$  y  $v_w$ , son, respectivamente, el volumen específico de la membrana y el volumen de van der Waals, determinado a partir de datos de Van Krevelen [184]. La fracción de volumen libre puede ser calculada como  $FFV = \rho v_f$  donde  $\rho$  es la densidad de la membrana. Los valores obtenidos de volumen libre, densidad y fracción de volumen libre de las membranas bajo estudio se presentan en la tabla 32. El análisis de los coeficientes de difusión de los gases en términos de la ecuación 15 muestra una buena correlación entre la difusión y el volumen libre, para algunos gases tales como hidrógeno, oxígeno, dióxido de carbono y metano, mientras que para otros gases dichos parámetros no están correlacionados. Esta pérdida de correlación puede ser atribuida a la estimación de los volúmenes de van der Waals del anillo de norborneno y del grupo dicarboximida sustituido, en la cual no se toma en cuenta que el volumen de un átomo en particular depende de su ambiente o estado químico.

**Tabla 32.** Datos de densidad  $\rho$ , volumen libre  $v_f$  y fracción de volumen libre de los polímeros estudiados.

Polímero	$\rho$ , g/cm <sup>3</sup>	$v_f$ , cm <sup>3</sup> /g	FFV
P-PhNDI	1.170	0.160	0.187
P-PFPhNDI	1.457	0.136	0.199
P-BTFMPPhNDI	1.414	0.141	0.199
P-PFPhONDI	1.557	0.114	0.178
PFPhNDI-co-PhNDI	1.376	0.116	0.159

El efecto de los sustituyentes fluorados adjuntos al grupo dicarboximida de las membranas fue estimado a partir del coeficiente de permeoselectividad. La comparación de las permeoselectividades de diferentes pares de gases en las membranas se presenta en la tabla 33, donde los números entre paréntesis se refieren a los coeficientes de permeabilidad del gas menos permeable del par de gases considerado. En general, los resultados muestran que a una menor permeabilidad se tiene una mayor permeoselectividad. Por ejemplo, la sustitución del grupo fenilo en la membrana **P-PhNDI** por el grupo fenilperfluorado para producir la membrana **P-PFPhNDI** aumenta el coeficiente de permeabilidad del nitrógeno en casi 400% y el coeficiente de permeoselectividad  $\alpha(O_2/N_2)$  disminuye alrededor del 15%. A su vez, la substitución del grupo fenilperfluorado en la membrana **P-PFPhNDI** por el sustituyente 3,5-bis(trifluorometil)fenil para dar lugar a la membrana **P-BTFMPPhNDI**, aumenta el coeficiente de permeabilidad del nitrógeno en 170% pero disminuye  $\alpha(O_2/N_2)$  alrededor de un 18%. Las membranas de **P-PFPhNDI** y **P-B3FMPPhNDI** exhiben muy buenas propiedades para separar  $CO_2$  de  $CH_4$ ,  $C_2H_4$  de  $C_2H_6$  así como también  $H_2$  de gases de hidrocarburos de bajo peso molecular.

**Tabla 33.** Coeficientes de permeoselectividad para diferentes pares de gases en las membranas bajo estudio, a 30°C. [177].

Muestra	$\alpha O_2/N_2$	$\alpha CO_2/CH_4$	$\alpha C_2H_4/C_2H_6$	$\alpha H_2/CH_4$	$\alpha H_2/C_2H_6$	$\alpha H_2/C_2H_4$	$\alpha H_2/C_3H_6$
<b>P-PhNDI</b>	4.64 (0.31)	21.2 (0.54)	6.44 (0.09)	20.4 (0.54)	122.2 (0.09)	18.96 (0.58)	-
<b>P-PFPhNDI</b>	3.93 (1.55)	18.42 (1.37)	4.40 (0.70)	28.18 (1.37)	55.39 (0.70)	12.56 (3.06)	31.04 (1.24)
<b>P-BTFPhNDI</b>	3.22 (4.20)	15.71 (4.28)	2.63 (2.62)	13.41 (4.28)	21.91 (2.62)	8.30 (6.91)	15.14 (3.79)
<b>P-PFPhONDI</b>	3.28 (1.08)	14.40 (1.13)	3.12 (0.54)	20.25 (1.13)	42.44 (0.54)	13.58 (1.69)	34.21 (1.32)
<b>PFPhNDI-co-PhNDI</b>	4.47 (0.59)	25.89 (0.64)	3.81 (0.35)	30.65 (0.64)	56.40 (0.35)	14.77 (1.32)	27.97 (0.70)

## 7. CONCLUSIONES

- Se llevó a cabo la polimerización por metátesis con apertura de anillo de los monómeros *N*-pentafluorofenil- *exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida (**PFPbNDI**), *N*-fenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida (**PhNDI**), *N*-4-hidroxifenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida (**OHPbNDI**), así como también de los isómeros 100% *endo* de **PFPbNDI** y **PhNDI**, empleando bis(triciclohexilfosfina) bencilideno dicloruro de rutenio (**I**) y el [1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno](PCy<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh (**II**). Los monómeros *exo-endo* **PFPbNDI**, **PhNDI**, **OHPbNDI** polimerizan con ambos catalizadores obteniéndose materiales con pesos moleculares que van de 1.21 a 3.07 x 10<sup>5</sup> g/mol, polidispersidades entre 1.10 y 1.62, así como rendimientos en el intervalo de 80-100%.
- El monómero **endo-PFPbNDI** no polimeriza con el catalizador **I**. El efecto estérico del anillo pentafluorado en el monómero, la formación del complejo intramolecular entre el centro activo del rutenio y el átomo de flúor del monómero **endo-PFPbNDI** de anillo abierto, y la menor actividad del catalizador **I** comparado con **II**, son responsables de la inhibición de la ROMP de este monómero.
- Se llevaron a cabo las copolimerizaciones de los monómeros *exo-endo* **PFPbNDI** con **PhNDI** vía ROMP, a distintas relaciones molares y empleando el catalizador **I**. A partir de los datos obtenidos de estas reacciones se determinaron los radios de reactividad de estos monómeros mediante los métodos de Mayo-Lewis y Fineman-Ross. Así mismo se sintetizaron copolímeros de alto peso molecular en bloque y al azar de **PFPbNDI** con **PhNDI**, así como también de **PFPbNDI** con **NB**.
- Las cadenas principales de los polímeros y copolímeros sintetizados fueron modificadas vía hidrogenación, empleando dos metodologías distintas: una catalítica y otra por el método de diimida. Los materiales hidrogenados presentan porcentajes saturación de dobles enlaces superiores al 90%, exhiben mejor estabilidad térmica que los polímeros sin hidrogenar y algunas de sus propiedades como *T<sub>g</sub>*, módulo elástico y resistencia a la tensión disminuyeron.

- Los materiales hidrogenados poli(*N*-pentafluorofenil-norbornen-5,6-dicarboximida) (**HP-PFPhNDI**), poli(*N*-pentafluorofenil-norbornen-5,6-dicarboximida-co-*N*-fenil-norbornen-5,6-dicarboximida) en bloque (**H-PFPhNDI-co-PhNDI**) y poli(*N*-pentafluorofenil-norbornen-5,6-dicarboximida-co-Norborneno) en bloque (**H-PFPhNDI-co-NB**) fueron sulfonados a través de una sustitución nucleofílica aromática entre el sustituyente fluorado del monómero **PFPhNDI** y una sal ácido 4-hidroxibencensulfónico. Los polímeros sulfonados exhiben grados de sulfonación de 100, 94 y 20%, respectivamente, son solubles en disolventes tales como DMF y DMSO, y forman películas mecánicamente estables y flexibles en estado húmedo.
- La conductividad iónica de las membranas **SHP-PFPhNDI** y **SHPPhNDI-co-PhNDI** medida en agua a 30°C, son de 2.24 y 0.0134 S/m, respectivamente. La membrana del homopolímero, **SHP-PFPhNDI**, exhibe una alta conductividad protónica y de orden de magnitud comparable con los valores reportados para las membranas de intercambio iónico de alto desempeño como el Nafión. A pesar de la voluminosidad de las unidades estructurales de la norbornendicarboximida funcionalizada, existe una eficiente segregación de los dominios hidrofílicos e hidrofóbicos, presumiblemente favorecida por la baja polaridad de los enlaces C-F adjuntos al grupo fenilo, que dan lugar a la formación de caminos de percolación, responsables de la alta conductividad de esta membrana.
- La membrana del copolímero absorbe una cantidad inusual de agua a pesar de su bajo IEC. Al parecer la separación de microfases en la membrana sirve para almacenar el exceso de agua dentro de los dominios polares de las cadenas laterales, específicamente en la vecindad de los grupos laterales dicarboximidias.
- Se determinó la permeoselectividad al paso de iones en las membranas **SHP-PFPhNDI** y **SHPPhNDI-co-PhNDI** a partir del estudio de fuerza electromotriz en celdas de concentración. La fuerza electromotriz experimenta una fuerte disminución en períodos de tiempo largos en el caso de la membrana del homopolímero y cae hasta cero para la membrana del copolímero. El realce en el flujo osmótico por efecto del potencial interno de la membrana, originado por la migración de protones hacia el lado de la membrana en contacto con la disolución diluida, en conjunto con la difusión del electrolito son los responsables de la

disminución de la fuerza electromotriz en las celdas de concentración. Por lo tanto es limitado el desempeño de estas membranas en procesos de separación.

- Se ha efectuado el estudio de las propiedades de transporte de gases tales como hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono, metano, etano, etileno y propileno, en membranas de poli(*N*-pentafluorofenil-norbornen-5,6-dicarboximida), poli[3,5-bis(trifluorometil)fenil-norbornen-5,6-dicarboximida], poli(*N*-pentafluorofenil-7-oxa-norbornen-5,6-dicarboximida) y poli(*N*-pentafluorofenil-norbornen-5,6-dicarboximida-co-*N*-fenil-norbornen-5,6-dicarboximida), respectivamente. La presencia de átomos de flúor en los grupos laterales de las polinorbornendicarboximidias substituidas, es más efectiva para aumentar la permeabilidad a gases que la substitución de estos polímeros con grupos voluminosos. El crecimiento significativo en la permeabilidad de estas membranas surge del aumento en los coeficientes de difusión y solubilidad, producido por los enlaces C-F. El aumento en la permeabilidad a gases en las membranas fluoradas va acompañado tan sólo de una ligera disminución en la permeoselectividad.

## 8. PERSPECTIVAS

Los resultados obtenidos en esta investigación respecto a la membrana **SHP-PFPPhNDI** indican que este polímero puede ser aplicado como membrana de intercambio iónico en celdas de combustible, debido a que exhibe alta conductividad protónica comparable con la presentada por las membranas de alto rendimiento como el Nafión. Sin embargo es necesario mejorar las propiedades y el desempeño electroquímico de este tipo de polímeros para hacerlos competitivos frente al Nafión, por lo tanto la continuación de la presente investigación estará enfocada el desarrollo de las siguientes actividades:

### **a) Introducir arcillas en las polinorbornendicarboximidias previo a su proceso de sulfonación.**

La modificación de polímeros orgánicos a través de la incorporación de nanopartículas inorgánicas en su estructura permite combinar en un sólo material propiedades específicas de ambos, tales como la estabilidad térmica y mecánica de las partículas inorgánicas, así como la reactividad química, ductilidad, flexibilidad y procesabilidad de los polímeros orgánicos, entre otras. La introducción de partículas inorgánicas en las matrices poliméricas empleadas como polielectrolitos en celdas de combustible tiene como objetivo mejorar la auto-humidificación de la membrana, reducir problemas relacionados al transporte de agua y la permeabilidad de combustible, mejorar la resistencia térmica y mecánica de la membrana, aumentar la conductividad protónica de la membranas e inducir una alta capacidad de retención de agua.

Con base en lo anterior será realizada la modificación de los polímeros de norbornendicarboximidias integrando químicamente arcilla a su estructura al momento de efectuar su polimerización. Una vez sintetizados los polímeros, éstos serán hidrogenados y posteriormente sulfonados, siguiendo los procedimientos descritos en el presente trabajo. La arcilla que será incorporada es montmorillonita debido a que posee una alta capacidad de intercambio catiónico, excelente capacidad de hinchamiento y es fácil de modificar químicamente. La montmorillonita será modificada a través del intercambio de cationes o por reacción con ácidos inorgánicos como el ácido sulfónico. Con dicha modificación serán incrementadas la capacidad de intercambio iónico, la conductividad de la arcilla y la absorción de agua, las cuales a su vez aumentarán conductividad iónica de esta clase de polímeros. Asimismo, con la inclusión de este tipo de partículas en las

membranas será reducida la difusión del electrolito a través de ellas, favoreciendo de esta manera la permeoselectividad al transporte de iones.

#### **b) Sintetizar nuevas polinorbornendicarboximidias fosforiladas**

Con base en el marco teórico presentado en esta investigación, es necesario disponer de materiales poliméricos apropiados para el transporte de protones a temperaturas por arriba de los 100°C para mejorar el desempeño de una celda combustible, por lo tanto, serán sintetizadas polinorbornendicarboximidias con grupos fosfónicos, las cuales además de ser térmicamente más estables, retienen una mayor cantidad de agua en comparación con los grupos sulfónicos.

La síntesis de estos polinorbornenos será efectuada mediante dos metodologías en las cuales se busca obtener materiales con altos grados de funcionalización y que a su vez sean solubles para permitir su procesamiento en forma de membranas. La primera vía de síntesis consistirá en hacer reaccionar el anhídrido de norborneno-5,6- dicarboxílico con ácido *m*-amino-fenilfosfónico en N-metilpirrolidona, obteniéndose así la correspondiente norbornendicarboximida. Posteriormente ésta será copolimerizada con norborneno u otra norbornendicarboximida vía ROMP, de manera análoga a como fue realizada con los monómeros reportados en esta investigación.

En la segunda vía propuesta será sintetizada la poli(*N*-4-bromofenil-norbornen-5,6-dicarboximida), posteriormente hidrogenada y finalmente efectuada su fosforilación a través de una arilación con dietil fosfito en presencia del complejo de paladio [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] y trietilamina. Una vez fosforilada será efectuada la desalquilación del polímero empleando disoluciones concentradas de ácido (HCl o HBr) o mediante reactivos de sililación como el BrSiMe<sub>3</sub>.

Estas metodologías de síntesis fueron seleccionadas debido a que, en el primer caso, la incorporación del grupo fosfónico desde el monómero permite controlar la funcionalización del material final. Además a través de su copolimerización con otros monómeros pueden ser reguladas las fuertes interacciones entre cadenas generadas por la presencia de dichos grupos y que conducen a la insolubilidad de este tipo de polímeros. Por otra parte y con base en la literatura, utilizando la segunda metodología se obtienen mejores

rendimientos en reacciones de fosforilación, comparado con los métodos convencionales empleados en la formación de enlaces P-C.

**c) Determinar las propiedades de las membranas sintetizadas y probar su desempeño en una celda de combustible.**

De los polímeros iónicos propuestos se prepararan membranas, mediante de la evaporación de disolvente de disoluciones de polímero en dimetilforma, sulfóxido de dimetilo o N-metilpirrolidona, y serán caracterizadas de acuerdo al propósito de su aplicación. En las membranas de intercambio iónico para su aplicación como electrolitos poliméricos en celdas de combustible serán determinadas, entre otras características, la concentración de iones fijos, la capacidad de intercambio iónico, el porcentaje de absorción de agua, la permeoselectividad al transporte de contra-iones, la conductividad iónica, la transferencia osmótica de agua, la estabilidad química, la estabilidad térmica, la resistencia mecánica y la microestructura. Además de éstas características será medida la permeabilidad de las membranas a hidrógeno y oxígeno.

Por otra parte, el desarrollo de nuevas membranas de intercambio iónico para aplicaciones en celdas de combustibles requiere una determinación cuantitativa de su desempeño electroquímico bajo condiciones relevantes de operación de las celdas en cuestión, por lo tanto con las membranas que exhiban las mejores propiedades serán construidos ensambles membrana-electrodo y evaluados en una celda de combustible.

## 9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. K. J. Ivin, J. C. Mol. *Olefin metathesis and metathesis polymerization*. Academic Press: New York, **1997**.
2. V. Dragutan, A. T. Balaban, M. Dimonie. *Olefin metathesis and ring-opening polymerization of cicloolefins*. John Wiley & Sons: New York, **1985**.
3. *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 5a. Ed. Vol. A23, pp. 299, VCH: Weinheim, **1993**.
4. G. Odian. *Principles of Polymerization*, 3a. Ed. Wiley-Interscience: New York, 1991
5. T.M. Trnka, R. Grubbs. *Acc.Chem. Res* **2001**, 34, 18.
6. J.L. Herisson, Y. Chauvin. *Makromol. Chem* **1970**, 141, 161.
7. R.R. Schrock. *Acc. Chem. Res* **1979**, 12, 98.
8. T.J. Katz, S.J. Lee, N. Acton. *Tetrahedron Lett* **1976**, 47, 4227.
9. F.N. Tebbe, G. W. Parshall, D.W. Overnall. *J.Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 5075.
10. J. Wengrovius, R.R. Schrock, M.R. Churchill, J.R. Missert, W.J. Youngs. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 4515.
11. J.R. Kress, M.J. Rusell, M.G. Wesolek, J. Osborn. *A Chem. Commun.* **1980**, 431.
12. R.H. Grubbs. *Strem Chemiker* **1976**, 122, 151.
13. R.H. Grubbs, J.R. Blackborow, A. Miyashita, A. Scrivanti. *J. Organomet. Chem* **1976**, 120, C49.
14. J.R. Blackborow, R.H. Grubbs, A. Miyashita, A. Scrivanti, E.A. Koerner von Gustorf. *J. Organomet. Chem* **1976**, 122, C6.
15. R.H. Grubbs, T.A. Pancoast. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 2382.
16. G.C. Bazan, J.H. Oskam, H. Cho, L. Park, R. Schrok. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6899.
17. T.A. Kirkland, R.H. Grubbs. *J. Org. Chem* **1997**, 62, 7310.
18. R.H. Grubbs. *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* **1994**, A31, 1829.

19. L.K. Johnson, R.H. Grubbs, J.W. Ziller. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8130.
20. S.T. Nguyen, R.H. Grubbs, J.W. Ziller. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9858.
21. A. Demonceau, A.F. Noels, E. Saive, A.J. Hubert. *J. Mol. Catal.* **1992**, *776*, 123.
22. J.C. Ott, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5922.
23. K.C. Ott, J.B. Lee, R. H. Grubbs. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2942.
24. D.A. Strauss, R.H. Grubbs. *Organometallics* **1982**, *1*, 1658.
25. E. J. Moore, D.A. Strauss, J. Armantrout, B.D. Santarsiero, R.H. Grubbs, J.E. Bercaw.  
*J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2068.
26. D.A. Strauss, R.H. Grubbs. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5499.
27. L. Reif, H. Hocker. *Macromolecules* **1984**, *17*, 952.
28. J.C. Mol. *J. Mol. Cat.* **2004**, *213*, 39.
29. A. Marbach, R. Hupp, *Rubber World*, June **1989**, p. 30.
30. M. Rikukawa, K. Sanui. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 1463.
31. M. Eikerling, A.A. Kornyshev, U. Stimming. *J. Phys. Chem. B.* **1997**, *101*, 10807
32. A. Eisenberg. *Macromolecules* **1970**, *3*, 147.
33. K.A. Mauritz, C.J. Hora. A.J. Hopfinger. Ions in Polymers, Advances in Chemistry  
Series A. Eisenberg, Editor, Chap. 8. American Chemical Society, Washington, DC  
(1980).
34. S. Gottesfeld. T.A. Zawodzinski, in Polymer electrolyte fuel Cells, advances in  
electrochemical Science and Engineering, Vol. 5, p. 245, wiley, New York (1997).
35. P.C. Reike. N.E. Vanderborgh. *J. Membr. Sci.* **1987**, *32*, 313.
36. M. Verbrugge. R. Hill. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 3770.
37. M. Verbrugge. E.W. Schneider. R.S. Conell. R. Hill. *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*,  
3241.
38. T.A. Zawodzinski. M. Neeman. L.O. Sillerud. S. Gottesfeld. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*,  
1040.

39. T.A. Zawodzinski. C. Derouin. S. Radzinski. R.J. Sherman. V.T. Smith. T.E. Springer. S. Gottesfeld. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 1041.
40. J. Halim. F.N. Buchi. O. Haas. M. Stamm. G.G. Scherer. *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 103.
41. C.A. Edmondson. P.E. Stallworth. M.C. Wintersgill. J.J. Fontanella. Y. Dai. S.G. Greenbaum. *Electrochim. Acta*, **1998**, *43*, 1295.
42. J. R. Perez. M. Lopez-Atalaya. G. Codina. J. L. Vazquez. A. Aldaz. *Bull. Electrochem.* **1991**, *7*, 559.
43. J.A. Kolde. B. Bahar. M.S. Wilson. T.A. Zawodzinski. S. Gottesfeld in Proton Conducting Membranes Fuel Cells. G. Halpert and A. Landgrebe Editors, PV 95-23, p- 193, The electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ (1995).
44. S. Slade. S.A. Campbell, T.R. Ralph, F.C. Walsh. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149* (12), A1556.
45. A.V. Anantaraman. C.L. Gardner. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *414*, 115.
46. Y. Sone, P. Ekdunge. D. Simonsson. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 1254.
47. F. Ligrano, I. Gato, P. Staiti, V. Antonucci, E. Passalacqua. *Solid State Ionics* **2001**, *145*, 47.
48. P. Genova-Dimitrova, P. Baradie, D. Foscallo, C. Poinson, J.Y. Sanchez. *J. Membr. Sci.* **2001**, *185*, 59.
49. H.S. Chao and D.R. Kelsey, US Patent 4, 625,000. 1986.
50. J. Kerres, W. Cui, S. Reichle. *J. Polym. Sci. Part. A: Polym. Chem.* **1996**, *34*, 2421.
51. X. Ye, H. Bai, W.S. Winston Ho. *Journal of Membrane Science* **2006**, *40*, 570.
52. O.J. Savadogo. *New Mater. Electrochem. Syst.* **1998**, *1*, 47.
53. C. Genies, R. Mercier, B. Sillion, N. Cornet, G. Gebel, M. Pineri. *Polymer* **2001**, *42*, 359.

54. N. Cornet, O. diat, G. Gebel, F. Jousse, D. Marsacq, R. Mercier, M. Pineri. *J. New Mater. Electrochem. Syst.* **2000**, 3, 33.
55. M.A. Hickner, H. Ghassemi, Y. Seung, B.R. Einsla, J.E. Mc Grath. *Chemical Reviews* **2004**, 104, 4587.
56. N. Gunduz, J.E. McGrath. *Polymer* **2000**, 41(1), 180.
57. Y.T. Hong, B. Einsla, Y.S. Kim, J.E. McGrath. *Polymer* **2002**, 43 (1), 666.
58. M. Ueda, H. Toyota, T. Ochi, J. Sugiyama, K. Yonetake, T. Masuko, T. Teramoto. *J. Polym. Sci.* **1993**, 31, 85.
59. F. Wang, M. Hickner, Q. Ji, W. Harrison, J.B. Mecham, T.A. Zawodzinski, J.E. McGrath. *Macromol. Symp.* **2001**, 175(1), 387.
60. W. Harrison, H. Shobha, F. Wang, J. Mecham, T. Glass, K. O'Connor, J.E. McGrath. *Polymer* **2000**, 41(1), 1239.
61. W. Harrison, F. Wang, Y-S. Kim, M. Hickner, J.E. McGrath. *ACS Polymer* **2001**, 43(1), 701.
62. F. Wang, M. Hickner, Y.S. Kim, T.A. Zawodzinski, J.E. McGrath. *J. Membr. Sci.* **2002**, 197, 231.
63. J.B. Mecham, H.K. Shobha, F. Wang, W.L. Harrison, J.E. McGrath. *ACS Polymer* **2000**, 41(2), 247.
64. J. B. Mecham, F. Wang, T. E. Glass, J. Xu, G.L. Wilkes, J.E. McGrath. *Polymeric Materials: Science and Engineering* **2001**, 84, 105.
65. F. Wang, J. Li, T. Chen, J. Xu. *Polymer* **1999**, 40, 795.
66. D. Gan, S. Lu, Z. Wang. *Polym. Int.* **2001**, 50, 812.
67. H.R. Allcock, R.J. Fitzpatrick, L. Salvati. *Chem. Mater.* **1991**, 3, 1120.
68. R. Wycisk, P.N. Pintauro. *J. Membr. Sci.* **1996**, 119, 155.
69. H. Tang. P.N. Pintauro, Q. Guo, S. O'Connor. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 71, 387.
70. Q. Guo, P. N. Pintauro, H. Tang, S. O'Connor. *J. Membr. Sci.* **1999**, 154, 175.

71. K. Miyatake, A.S. Hay. *J. Polym. Sci. Part. A. Polym. Chem.* **2001**, 39, 3770.
72. Y.Z. Meng, S.C. Tjong, A.S. Hay, S.J. Wang. *Eur. Polym. J.* **2003**, 39, 627.
73. H.R. Allcock, M.A. Hofmann, C.M. Ambler, R.V. Morford. *Macromolecules* **2002**, 35, 3484.
74. S.M.J. Zaidi, S.D. Mikhailenko, G.P. Robertson, M.D. Guiver, S.J. Kaliaguine. *J. Membr. Sci.* **2000**, 173, 17.
75. Y.S. Kim, F. Wang, M. Hickner, T.A. Zadwodzinski, J.E. McGrath. *ACS Polym. Mat: Sci. Eng.* **2001**, 85, 123.
76. S. Malhotra, R. Datta. *J. Electrochem. Soc.* **1977**, 144, L23.
77. P. Costamagna, C. Yang, A.B. Bocarsly, S. Srinivasan. *Electrochim. Acta* .**2002**, 47, 1023.
78. Z. Poltarzewski, W. Wieczorek, J. Przyluski, V. Antonucci. *Solid State Ionics* **1999**, 119, 301.
79. P.L. Antonucci, A.S. Arico, P. Creti, E. Ramunni, V. Antonucci. *Solid State Ionics* **1999**, 125, 431.
80. J. Kjaer, S. Yde-Andersen, N.A. Knudsen, E. Skou. *Solid State Ionics* **1991**, 46, 169.
81. N. Rao, T.P. Andersen, P. Ge. *Solid State Ionics* **1994**, 72, 334.
82. V. Tricoli. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, 145, 3798.
83. S.R. Samms, S. Wasmus, R.F. Savinell. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, 1233.
84. X. Ren, M.S. Wilson, S. Gottesfeld. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, L12.
85. J.S. Wainright, J.T. Wang, D. Weng, R.S. Savinell, M. Litt. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 141, L121.
86. S. A. Stern. *J. Membrane Sci.* **1994**, 94, 1.
87. W. J. Koros. Barrier polymers and structures. ACS Symposium series 423, American Chemical Society, 1990.

88. Yu. Yampolskii, I. Pinnau, B. D. Freeman. *Materials science of membranes for gas and vapor separation*. John Wiley & Sons: Chichester, **2006**.
89. Y. Huang, D. R. Paul. *Polymer* **2004**, *45*, 8377.
90. C. M. Zimmerman, W. J. Koros. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1999**, *37*, 1235.
91. I. Kresse, A. Usenko, J. Springer, V. Privalko. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **1999**, *37*, 2138.
92. V. Stannet. *J. Membrane Sci.* **1978**, *3*, 97.
93. K. W. Boddeker. *J. Membrane Sci.* **1995**, *100*, 1.
94. R. E. Kesting, A. K. Fritzche. *Polymeric gas separation membranes*. Wiley-Interscience: New York, 1993.
95. L. M. Robeson. *J. Membrane Sci.* **1991**, *62*, 165.
96. Y. Ichiraku, S.A. Stern, T. Nakagawa. *J. Membrane Sci.* **1987**, *34*, 5.
97. D.G. Pye, H.H. Hoehn, M. Panar. *J. Appl. Polym. Sci.* **1976**, *20*, 287.
98. H.H. Hoehn. ACS Symp. Ser. 1985. 81.
99. T.H. Kim, W.J. Koros, G.R. Husk, K.C. O'Brien. *J. Membrane Sci.* **1988**, *37*, 45.
100. M.R. Coleman, W.K. Koros. *J. Membrane Sci.* **1990**, *50*, 285.
101. K. Tanaka, H. Kita, M. Okano y K. Okamoto. *Polymer* **1999**, *33*, 585.
102. S.A. Stern, Y. Mi, H. Yamamoto, A.K. St. Clair. *J. Polym. Sci. Phys.* **1989**, *27*, 1887.
103. H. Yamamoto, Y. Mi, S.A. Stern, A.K. St. Clair. *J. Polym. Sci. Phys.* **1990**, *28*, 2291.
104. K. Tanaka, M. Okano, H. Toshino, H. Kita, K. Okamoto. *J. Polym. Sci. Part. B: Polym. Phys.* **1992**, *30*, 907.
105. K. Matsumoto, P. Xu. *J. Membrane Sci.* **1993**, *81*, 23.
106. S.A. Stern, Y. Liu, w.A. Feld. *J. Polym. Sci., Part. B: Polym. Phys.* **1993**, *31*, 939.
107. J. C. Schimdhauer, K.L. Longley. *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, *39*, 2083.
108. J.S. McHattie, W.J. Koros, D.R. Paul. *Polymer* **1991**, *32*, 2618.
109. M.W. Hellums, W.J. Koros, J. C. Schimdhauer. *J. Membrane Sci.* **1992**, *67*, 75.

110. C.L- Aitken, W.J. Koros. D.R. Paul. *Macromolecules* **1992**, 25, 3651.
111. M. Aguilar-Vega, D. R. Paul. *J. Polym. Sci. Part. B. Polym. Phys.* **1993**, 31, 1599.
112. J.M.S. Henis, M.K. Tripodi. *J. Membrane Sci.* **1981**, 8, 233.
113. W.J. Koros, D.R.B. Walker. *Polym. J.* **1991**, 23, 481.
114. M. A.Tlenkopatchev, S. Fomine, E. Miranda, L. Fomina, T.Ogawa. *Polymer J.* **1995**, 27, 1173.
115. M. A. Tlenkopatchev, S.Fomine, L. Fomina, R. Gaviño, T. Ogawa. *Polymer J.* **1997**, 29, 622.
116. G. V. Maya, A .Pineda, C, M. Canseco, M, M. A .Tlenkopatchev,. *React. & Funct. Polym.* **2001**, 49, 145.
117. A. Pineda, M. A Tlenkopatchev, T. Ogawa, T. Nakagawa,. *Polymer. J.* **2002**, 34, 49.
118. Y. Kawakami, H. Toda, Y. Yamashita. *Polym. J.* **1988**, 4, 285.
119. V.I. Bondar, Y.M. Kukharskii, Y.P. Yampol'skii, E.S. Finkelshtein, K.L. Makovetskii. *J. Polym. Sci, Part B: Polym. Phys.* **1993**, 31, 1273.
120. Z. Chun-thian, M.R. Ribeiro, M.N de Pinho, V.S. Subrahmanyam, C.L. Gil, A.P. de Lima. *Polyme* **2001**, 42, 2455.
- 121.- E.S. Finkelshtein, K.L . Makovetskii, Y.P Yampolskii, E.B. Portnykh, I.Y.Ostrovskaya, N.E. Kaliuzhnyi, N.A. Pritula, M.S. Golberg, M.S. Yatsenco, N.A . Plate,. *Makromol Chem.* **1991**, 192, 1.
- 122.- V.V. Teplyakov, D.R. Paul, N.B. Bespalova, E.S. Finkelshtein, *Macromolecules* **1992**, 25, 4218.
123. Y. P. Yampol'skii, N.B Bespalova, E.S. Finkelshtein, V. I Bondar, A. V Popov. *Macromolecules* **1994**, 27, 2872.
- 124.- E.S. Finkelshtein, M.L. Gringolts, N.V. Ushakov, V.G. Lakthin, S.A.Soloviev, Yu.P. Yampol'skii. *Polymer* **2003**, 44, 2843.

125. N.A. Platé, S.G. Durgaryan, V.S. Khotimskii, V.V. Tleplyakov, Yu. P. Yampol'skii. *J. Membr. Sci.* **1990**, *52*, 289.
126. G. Perego, A. Roggero, R. Sisto, C. Valentini. *J. Membr. Sci.* **1991**, *55*, 325.
127. E. Sh. Finkel'shtein, N.B. Bespalova, E.B. Portnykh, K.L. Makovetskii, I. Ya. Ostrovskaya, S.M. Shishatskii, Yu. P. Yampol'skii, N. A. Platé, N.E. Kaliuzhnyi. *J. Polym. Sci., Part A.* **1993**, *35*, 589.
128. W.J. Koros, G.K. Fleming. *J. Membr. Sci.* **1993**, *82*, 1.
129. J. Y. Park, D. R. Paul, J. *J. Membr. Sci.* **1997**, *125*, 23.
130. A. Pineda, M.A. Tlenkopatchev, M.M. López-González, E. Riande. *Macromolecules* **2002**, *35*, 4677.
131. M.R. Pixton, D.R. Paul. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1995**, *33*, 1135.
132. Loria Bastarrachea, M. Aguilar-Vega. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *103*, 2207.
133. C. Carrera-Figueiras, M. Aguilar-Vega. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **2005**, *43*, 2625.
134. J. Vargas, A. Martínez, A.A. Santiago, M.A. Tlenkopatchev, R. Gaviño, M. Aguilar-Vega, *J. Fluorine Chem.* **2009**, *130*, 162.
135. J. Vargas, A. Martínez, A.A. Santiago, M.A. Tlenkopatchev, Manuel Aguilar-Vega. *Polymer* **2007**, *48*, 654.
136. J. Vargas, A. Santiago, M.A. Tlenkopatchev, R. Gaviño, M.F. Laguna, M.D. López-González, E. Riande. *Macromolecules* **2007**, *40*, 563.
137. J. Asrar. *Macromolecules* **1992**, *25*, 5150.
138. A. Santiago, J. Vargas, R. Gaviño, A.M. Cerda, M.A. Tlenkopatchev. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2007**, *208*, 1085.
- 138a. A. Santiago, J. Vargas, J. Cruz-Gómez, M.A. Tlenkopatchev, R. Gaviño, M. López-González, E. Riande. *Polymer* **2011**, *52*, 4208.
139. R. Walker, R.M. Conrad, R. Grubbs. *Macromolecules* **2009**, *42*, 599.

140. A.A. Santiago, J. Vargas, S. Fomine, R. Gaviño, M.A. Tlenkopatchev. *J. Polym. Sci. Part. A: Polymer Chemistry*. **2010**, *48*, 2925.
141. Y.-I. Su, C. Li. *Reactive & Functional Polymers* **2007**, *67*, 233.
142. W.J. Koros, D.R. Paul, A.A. Rocha, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.* **1976**, *14*, 687.
143. K. F. Castner, N. Calderon. *J. Mol. Cat.* **1982**, *15*, 47.
144. J.D. Rule, J.S Moore. *Macromolecules* **2002**, *35*, 7878.
145. Y. Nishihara, Y. Inoue, Y. Nakayama, T. Shiono, K. Takagi. *Macromolecules* **2006**, *39*, 7458.
146. S. Fomine, M.A Tlenkopatchev. *Appl. Catal A: Gen* **2009**, *355*, 148.
147. C.W Bielawski, R.H Grubbs. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2903.
148. S. Fomine, M.A. Tlenkopatchev,. *Organometallics* **2007**, *26*, 4491.
149. R.H. Grubbs (Ed.), *Handbook of Metathesis*, 3, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
150. S. Riegler, C. Slugovc, G. Trimmel, F. Stelzer, *Macromol. Symp.* 2004, 217, 231.
151. K.J. Ivin, A.M. Kenwright, E. Khosravi, J.G. Hamilton. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 3624.
152. D.M. Haigh, A.M. Kenwright, E. Khosravi, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7217.
153. D.M. Haigh, A.M. Kenwright, E. Khosravi, *Macromolecules* **2005**, *38*, 7571.
154. B.R. Maughon, R.H. Grubbs. *Macromolecules* **1997**, *30*, 3459.
155. C. Slugovc, S. Demel, S. Riegler, J. Hobisch, F. Stelzer, *Macromol. Rapid. Comm.* **2004**, *25*, 475.
156. S. Demel, W. Schoefberger, C. Slugovc, F. Stelzer, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *200*, 11.
157. R.H. Grubbs, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7117.
158. J.R. Garbow, J. Goetz and J. Asrar. *Macromolecules* **1998**, *31*, 3925.
159. Z. Florjanczyk, M. Kedzierski. *Journal of Power Sources* **2006**, *159*, 378.

160. M.L. López, V. Compañ, J.Garrido, E. Riande, J.L. Acosta. *J.Electrochem. Soc* **2001**, 148, 372.
161. K.R . Harris, P.J. Newit. *J. Chem. Eng. Data* **1997**, 42, 346.
162. Barsoukov, E.; Macdonalds, J. R. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications*; 2nd ed.; Wiley: N.J., 2005; Chapter 2.
163. Nyquist, H. *Phys. Rev.* **1928**, 32, 110.
164. E. Warburg. *Ann. Phys. Chem.* **1899**, 67, 493.
165. A. J. Bard, L. R. Faulkner. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*; 2nd ed.; Wiley: Section 10.3, 2001.
166. Bode, W. W. *Network Analysis in Feedback Amplifier Design*; Van Nostrand: Princenton, N. J., 1956.
167. B. Smitha, S. Sridhar, A. A. Khan. *J. Membrane Sci.* **2005**, 259, 10.
168. S. Paddison, J. *Ann. ReV. Mater. Res.* **2003**, 33, 289.
169. K. D. Kreuer, S. J. Paddison, E. Spohr, M .Schuster. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4637.
170. M. Tuckerman, K. Laasonen, M. Sprik, M. Paraniello. *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 150.
171. M. Tuckerman, D. Marx, M.Klein, M Paraniello. *Science* **1997**, 275, 817.
172. D Marx, M.Tuckerman, M. Paraniello, *Nature* **1999**, 397, 601.
173. J. Pozuelo, E. Riande, E. Sainz, V. Compan. *Macromolecules* **2006**, 39, 8862.
174. Wu, S. *Polymer Interface and Adhesion* Marcel Dekker, New York, 1982; Chap 5; H. Ghassemi, J.E. McGrath, T.A .Zawodzinsky. *Polymer* **2006**, 47, 4132.
175. C. Genies, R. Mercier, B. Sillion, R. Petiaud, N.Cornet, G. Gebel, M. Pineri. *Polymer* **2001**, 42, 5097.
176. Y. Yin, Y. Suto, T. Sakabe, S. Chen, S. Hayashi, T. Mishima, O. Yamada, K Tanaka, H. Kita, K.Okamoto. *Macromolecules* **2006**, 39, 1189.
177. J. Vargas, A. A. Santiago, M. A. Tlenkopatchev, M. López-González, E. Riande. *Journal of Membrane Science* **2010**, 361, 78.

178. M.A. Tlenkopatchev, J. Vargas, M.A. Girón, M. López-González, E. Riande.  
*Macromolecules* **2005**, *38*, 2696.
179. Y. Kobatake, J.H. Hidelbrand, *Phys. Chem.* **1961**, *65*, 331.
180. H. Reiss, N.L. Frisch, E. Helfand, J.L. Lehovetz. *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 119.
181. V.V. Volkov, A.K. Bokarev, V.S. Khotimskii, Proceedings of the International  
Symposium on Membranes and Membrane Separation Processes, Torun, Poland,  
1989, p. 9.
182. M.H. Cohen, D.J. Turnbull, *J. Chem.Phys.* **1959**, *31*, 1164.
183. A. Bondi, Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses, Wiley,  
New York, 1968.
184. D.W. Van Krevelen, Properties of Polymers, Elsevier, New York, 1990.

## 10. ANEXO

### Espectros de <sup>1</sup>H-RMN

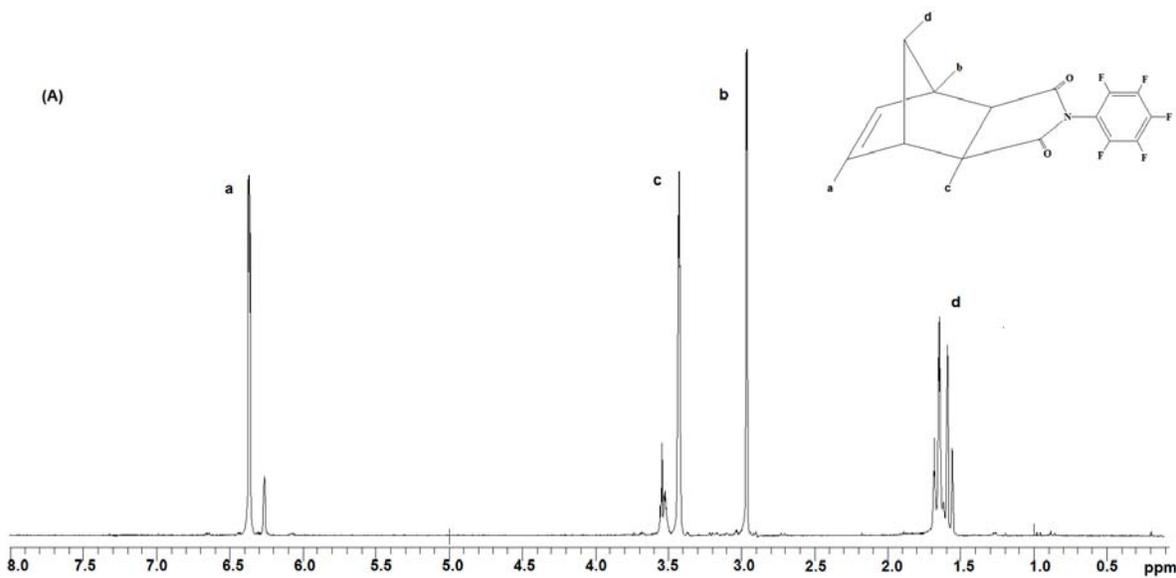
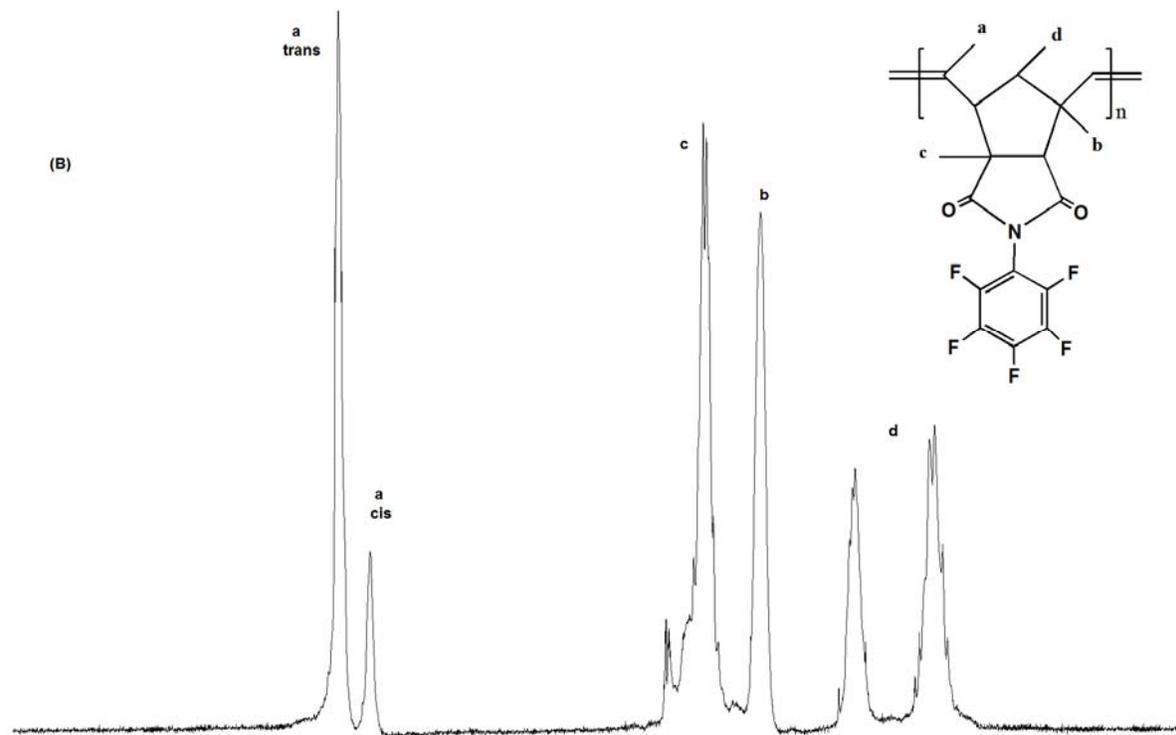
(A) *N*-pentafluorofenil- *exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida (***exo-endo* PFPhNDI**) y (B) el poli(*N*-pentafluorofenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida) **P-PFPhNDI** sintetizado con el catalizador **I**.

(A) *N*-pentafluorofenil-*endo*-norbornen-5,6-dicarboximida (***endo*-PFPhNDI**) y (B) el poli(*N*-pentafluorofenil- *endo*-norbornen-5,6-dicarboximida) **P-PFPhNDI** sintetizado con el catalizador **II**.

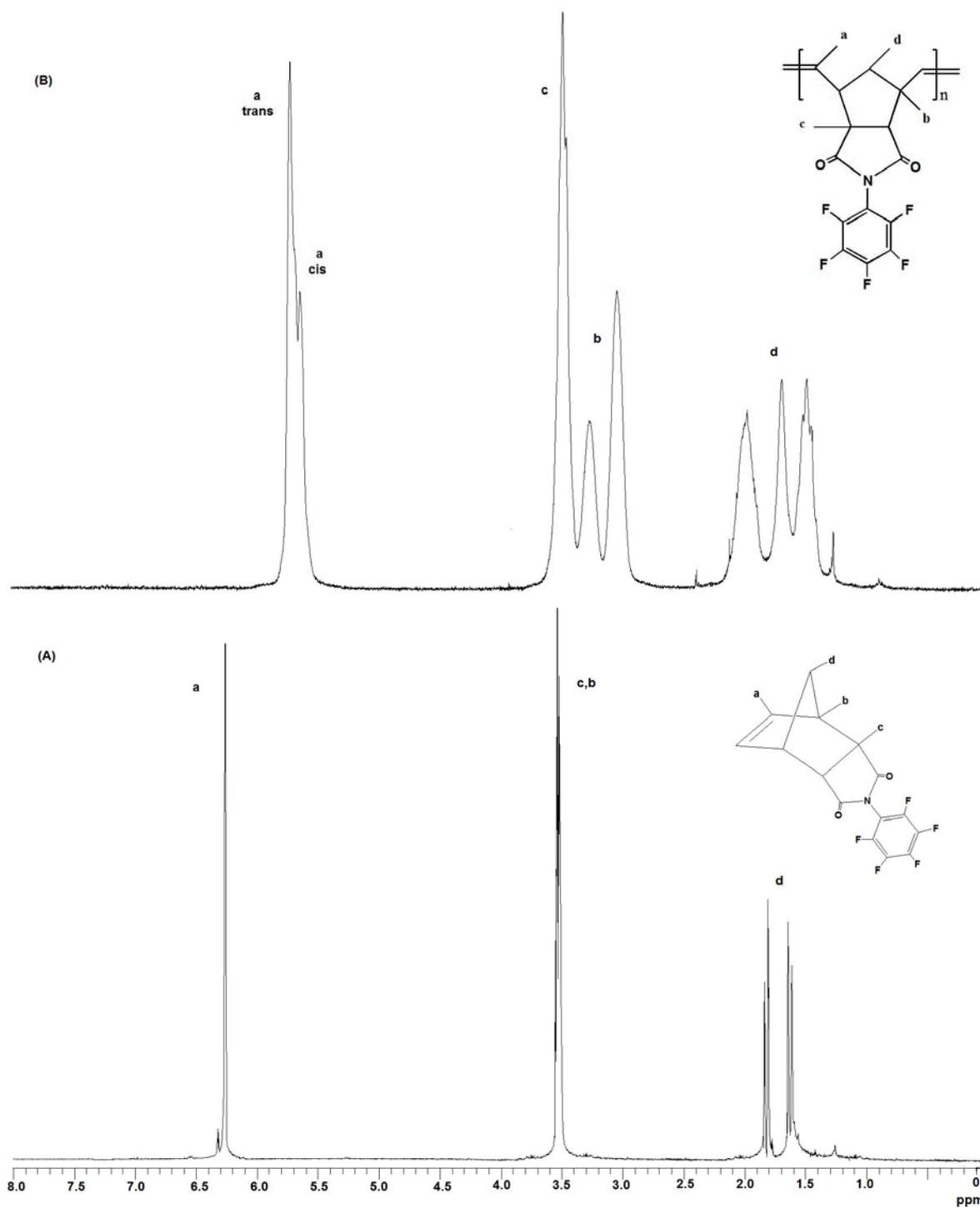
(A) *N*-fenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida (***exo-endo*-PhNDI**) y (B) el poli(*N*-fenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida) (**P-PhNDI**) sintetizado con el catalizador **II**.

(A) *N*-4-hidroxifenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida (***exo-endo*-OHPhNDI**) y (B) el poli(*N*-4 hidroxifenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida) (**P-OHPhNDI**) sintetizado con el catalizador **II**.

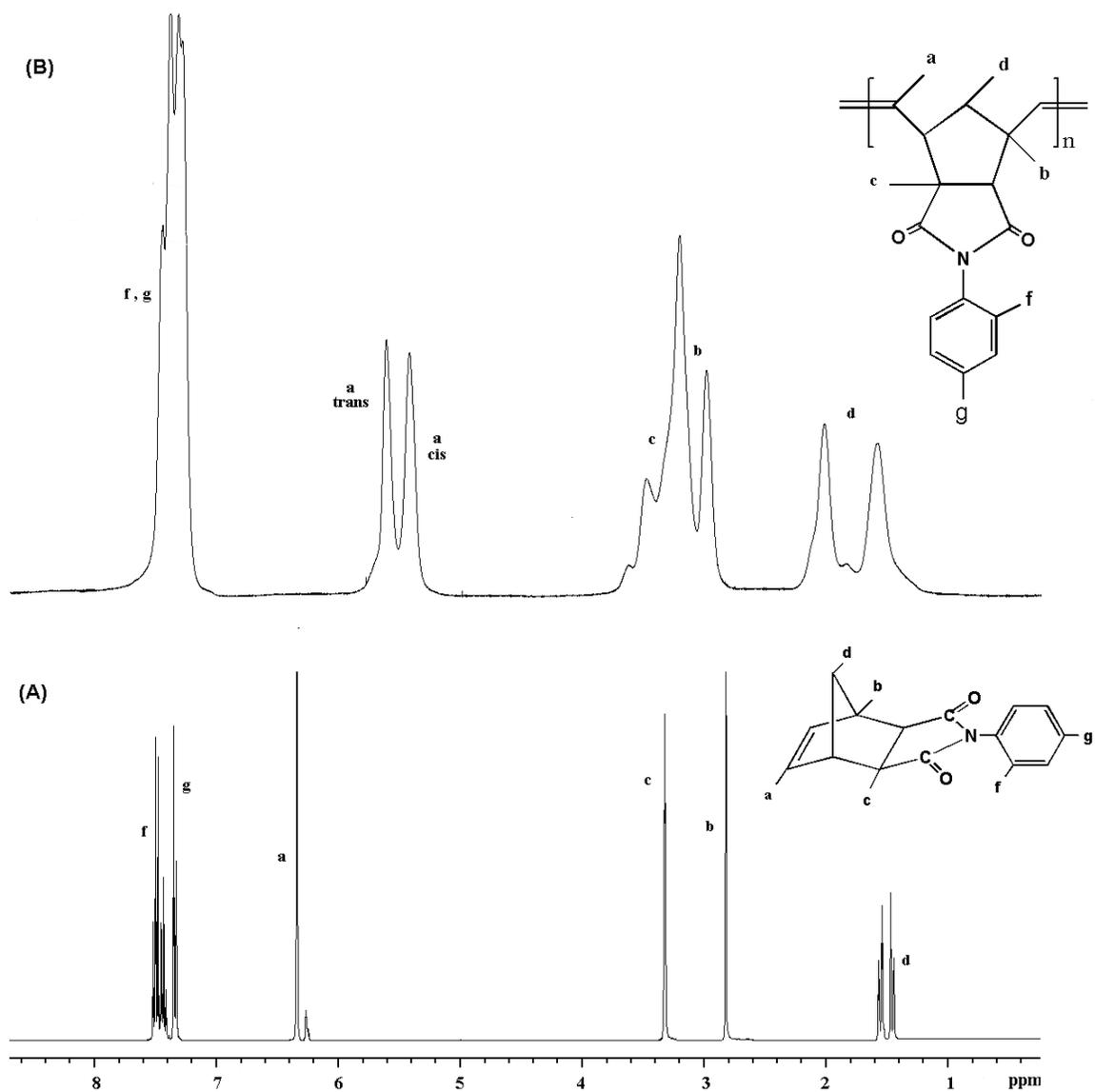
(A) 5-norbornen-2-metanol (**NBOH**) y (B) el poli(5-norbornen-2-metanol) (**P-NBOH**) sintetizado con el catalizador **I**.



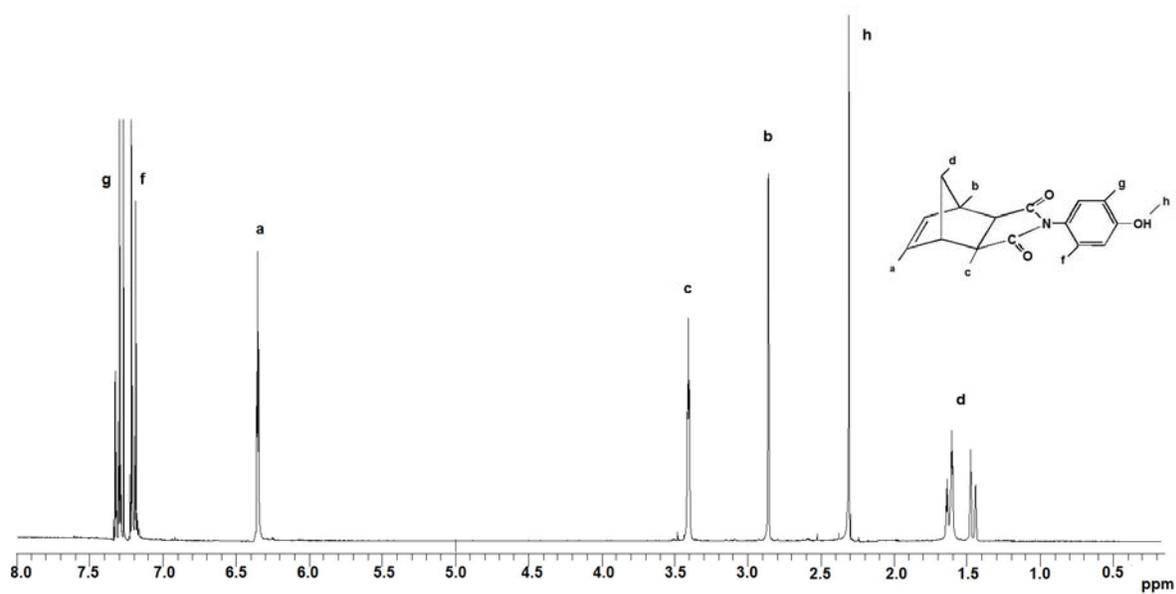
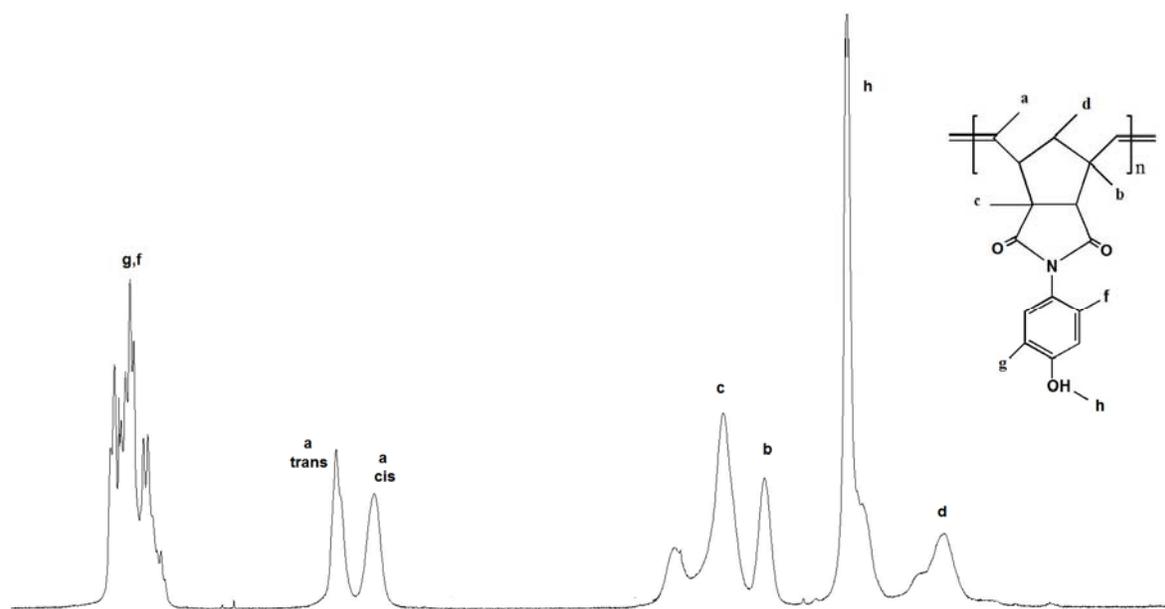
Espectro de  $^1\text{H}$  NMR de (A) monómero *exo-endo* PFPhNDI y (B) polímero P-PFPhNDI obtenido con el catalizador I.



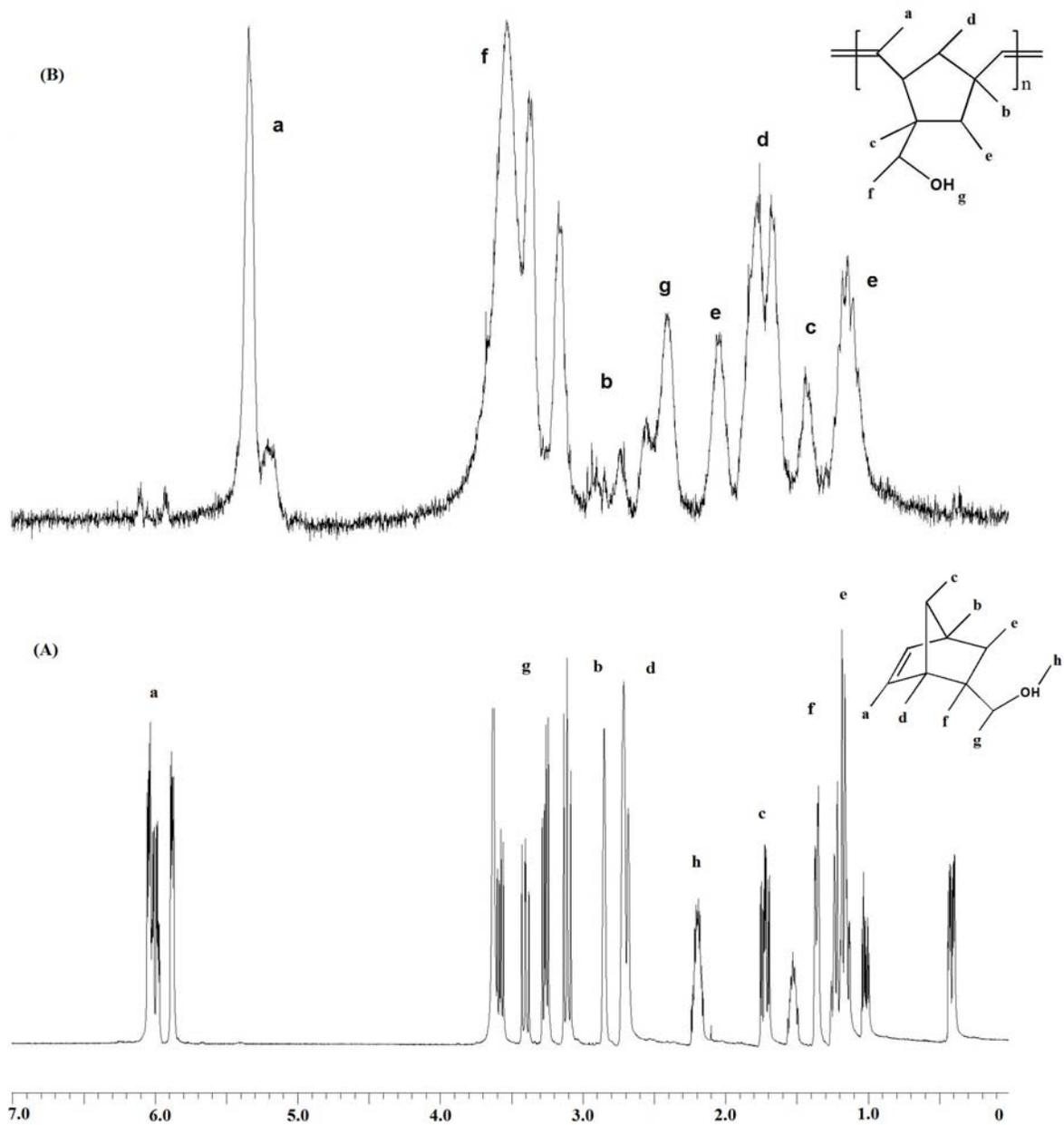
Espectro de  $^1\text{H}$  NMR de (A) monómero *endo*-PFPhNDI y (B) polímero *P-endo*-PFPhNDI obtenido con el catalizador II.



Espectro de  $^1\text{H}$  NMR de (A) monómero *exo-endo-PhNDI* y (B) polímero *P-PhNDI* obtenido con el catalizador II.



Espectro de  $^1\text{H}$  NMR de (A) monómero *exo-endo*-OHPhNDI y (B) polímero P-OHPhNDI obtenido con el catalizador II.



Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de (A) monómero **NBOH** y (B) polímero **P-NBOH** obtenido con el catalizador I.