



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

LICENCIATURA EN CIENCIA DE MATERIALES
SUSTENTABLES

ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS SUPERIORES,
UNIDAD MORELIA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN
NUEVO FLUOROCOPOLÍMERO SULFONADO
CON BASE EN NORBORNÉN
DICARBOXIMIDAS AROMÁTICAS.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**LICENCIADA EN CIENCIA DE MATERIALES
SUSTENTABLES EN EL ÁREA DE MEJORAMIENTO
AMBIENTAL**

P R E S E N T A:

VIANEY ANGÉLICA MENDOZA JUÁREZ

DIRECTORA DE TESIS:

DRA. ARLETTE ARIZBE SANTIAGO DE LA CRUZ

MORELIA, MICHOACÁN

AGOSTO, 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS SUPERIORES, UNIDAD MORELIA
SECRETARÍA GENERAL
SERVICIOS ESCOLARES

MTRA. IVONNE RAMÍREZ WENCE

DIRECTORA
DIRECCIÓN GENERAL DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
PRESENTE

Por medio de la presente me permito informar a usted que en la **sesión ordinaria 06** del **H. Consejo Técnico** de la Escuela Nacional de Estudios Superiores (ENES) Unidad Morelia celebrada el día **19 de junio del 2019**, acordó poner a su consideración el siguiente jurado para la presentación del Trabajo Profesional del alumno (a) **Vianey Angélica Mendoza Juárez** de la Licenciatura en Ciencia de Materiales Sustentables, con número de cuenta 415118983, con la tesis titulada: "SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN NUEVO FLUOROCOPOLÍMERO SULFONADO CON BASE EN NORBORNÉN DICARBOXIMIDAS AROMÁTICAS." bajo la dirección como **tutor** de la Dra. Arlette Arizbe Santiago de la Cruz.

El jurado queda integrado de la siguiente manera:

Presidente:	Dr. Joel Vargas Ortega
Vocal:	Dr. José Núñez González
Secretario:	Dra. Arlette Arizbe Santiago de la Cruz
Suplente 1:	Dr. Salomón Ramiro Vásquez García
Suplente 2:	Dra. Mercedes Gabriela Téllez Arias

Sin otro particular, quedo de usted.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Morelia, Michoacán a, 12 de agosto del 2019.


DR. VÍCTOR HUGO ANAYA MUÑOZ
SECRETARIO GENERAL

CAMPUS MORELIA

Apartado Postal 27-3 (Santa Ma. De Guido), 58090, Morelia, Michoacán
Antigua Carretera a Pátzcuaro N° 8701, Col. Ex Hacienda de San José de la Huerta
58190, Morelia, Michoacán, México. Tel: (443)689.3500 y (55)56.23.73.00, Extensión Red UNAM: 80614
www.enesmorelia.unam.mx

Agradecimientos

Agradecimientos institucionales

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM IA103019. Desarrollo de nuevos materiales compuestos con base en polinorboren dicarboximidado sulfonado-montmorillonita modificada para membranas de intercambio iónico.

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a los Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM IN106819. Desarrollo de nuevos polinorbornenos iónicos vía ROMP para la adsorción de iones metálicos pesados.

Agradezco a la Licenciatura en Ciencia de Materiales Sustentables por haberme formado académicamente, y especialmente a la Escuela Nacional de Estudios Superiores, Unidad Morelia, por los espacios otorgados dentro de su institución, específicamente el laboratorio de Síntesis de Materiales, así como el laboratorio de Caracterización de Materiales y el laboratorio de Química para la realización de este proyecto.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, Unidad Morelia, por la facilidad otorgada para realizar esta investigación dentro de sus instalaciones, especialmente al Dr. Joel Vargas Ortega y al Dr. Rigoberto López Juárez, responsables del laboratorio L5-Materiales poliméricos y cerámicos.

A la Dra. Arlette Arizbe Santiago de la Cruz por la dirección de esta investigación.

Escuela Nacional de Estudios Superiores, Unidad Morelia, Universidad Nacional Autónoma de México, Antigua Carretera a Pátzcuaro No. 8701, Col. Ex Hacienda de San José de la Huerta, C.P. 58190, Morelia, Michoacán, México.

Agradezco especialmente a Gerardo Cedillo Valverde y a Karla Eriseth Reyes Morales por su colaboración en las determinaciones de caracterización por RMN y Análisis Térmicos, respectivamente, realizadas en la UNAM durante el desarrollo de esta investigación. A mi jurado conformado por:

Presidente: Dr. Joel Vargas Ortega

Vocal: Dr. José Nuñez González

Secretario: Dra. Arlette Arizbe Santiago de la Cruz

Suplente 1: Dr. Salomón Ramiro Vásquez García

Suplente 2: Dra. Mercedes Gabriela Téllez Arias

Dedicatoria

A mi familia, y a quienes considero parte de ella.

A mis compañeros, por todo su apoyo, compañía y amistad. Espero que puedan alcanzar el éxito que tanto desean, y cuando lo logren, no se olviden de esta amiga suya que tanto los quiere.

A mi persona, por escribir el punto final que llevó a completar el primer texto de mi vida.

A quien lea este texto y lo utilice para sus propósitos: Solamente quiero agregar que esta fue la página que más disfruté escribir, ya que pude pensar y reflexionar sobre la gente que quiero y que me ha acompañado durante los instantes de mi vida. También me gusta pensar que me podré dirigir a ti mientras esta página perdure, ¡lo cual considero que es muy emocionante! En fin, espero que disfrutes leyendo las siguientes hojas y encuentres información interesante que te sea de utilidad. No desistas y estoy segura de que realizarás algo mucho mejor. ¡Éxito, que el camino de la vida aún es largo!

Vianey A. Mendoza

Agradecimientos personales

A mis padres: por todo su apoyo, cariño, y comprensión.

A mis hermanos: por ser mi ejemplo a seguir.

A mis compañeros de generación: solamente me queda desearles lo mejor en esta vida. Siempre estuvimos apoyándonos de alguna u otra forma, aunque muchas veces estuvieramos distantes. Tuvimos muchas carencias y dificultades a lo largo de este tiempo, pero espero eso no sea impedimento para lograr sus propósitos. ¡Mucho éxito!

A mis amigos más cercanos: Ale, Brenda, Ricardo, Juan, Israel, Aimee. Les agradezco su tiempo compartido conmigo, su apoyo, y sobre todo su amistad, y César, muchas gracias por motivarme tanto. Los estimo mucho a todos.

A los del laboratorio de al lado: por su compañía, sus palabras de apoyo, y sobre todo por compartirme de su comida y por resguardarme del frío con un cafecito incluido.

A los estudiantes del IIM, Unidad Morelia: Karen, Isabel, Carlos, Onchi, Alonso, Rosalía y Antonio, por enseñarme tanto y por sus palabras que me dieron ánimos cuando sentía que nada me salía bien. Karen e Isabel, espero que sepan que si me fuera posible las pondría como coasesoras de esta tesis. ¡Muchas gracias!.

A César y Ernesto: Gracias por resolver todas mis dudas durante la realización de este escrito empleando este editor de textos, nuevo para mí.

A Erandi Carlos: por no dejar que me aleje de lo que en realidad amo en esta vida, por tantas experiencias que jamás habría imaginado vivir, y también por convertirme en música. Nuestra juventud se va, pero los recuerdos siempre aparecerán de nuevo cada vez que queramos pensar en ellos.

A la Sra. Noemí Alejandre: por ser de las personas más maravillosas que conozco. ¿Cómo es posible que una persona sea tan interesante y que pareciera que ha vivido tanto? ¿Podré convertirme en una persona así?

A mis profesores: seguramente al igual que todas las generaciones que pasan, les doy gracias por su tiempo en el aula y su entusiasmo.

Al Dr. Alejandro Ibarra Palos: por haber confiado en mí y apoyarme tanto. Aún hasta el día de hoy, en verdad me siento muy afortunada.

A la Dra. Arlette Santiago: le agradezco el haberme llevado de la mano desde el comienzo, por haber compartido conmigo sus conocimientos y por todos sus consejos.

Finalmente, a todos los que me estiman o me estimaron en algún momento: Espero que se sientan orgullosos de los pequeños logros que tengo, al igual que yo de los suyos.

Resultados relacionados con esta investigación fueron presentados en los siguientes eventos:

1. Vianey A. Mendoza, Karen A. Peñaloza, Joel Vargas, Arlette A. Santiago. "Síntesis y caracterización de nuevos fluoropolímeros sulfonados con base en norborneno". 6° Simposio Anual de Estudiantes asociados al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM). Ciudad de México, 4-6 de abril, 2018, P-P-08 (póster).

2. Vianey A. Mendoza, Joel Vargas Ortega, Arlette A. Santiago de la Cruz. "Síntesis y caracterización de nuevos fluoropolímeros sulfonados con base en norborneno". Primer Encuentro InterENES. León, Guanajuato, 26 de abril, 2018 (póster).

Glosario de abreviaturas

2a	<i>N</i> -2,3,5,6-tetrafluoro-4-(trifluorometil)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida
2b	<i>N</i> -(4-tritil)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida
3a	Poli[<i>N</i> -2,3,5,6-tetrafluoro-4-(trifluorometil)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida]
3b	Poli[<i>N</i> -(4-tritil)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida]
4ab	Poli[<i>N</i> -2,3,5,6-tetrafluoro-4-(trifluorometil)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida-co- <i>N</i> -
...	(4-tritil)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida]
FT-IR	Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier
RMN	Resonancia magnética nuclear
DRX	Difracción de Rayos X
TMA	Análisis termomecánico
TGA	Análisis termogravimétrico
IEC	Capacidad de intercambio iónico
Wu	Absorción de agua
DS	Grado de sulfonación
ROMP	Polimerización vía metátesis con apertura de anillo
RCM	Metátesis con formación de anillo
CM	Metátesis cruzada
FC	Celda de combustible
PEMFC	Celda de combustible de membrana de intercambio protónico
PEM	Membrana de intercambio protónico
MCFC	Celda de combustible de carbonatos fundidos
SOFC	Celda de combustible de óxido sólido
PTFE	Politetrafluoroetileno
TFE	Tetrafluoroetileno
PESF	Poliétersulfonas
PEK	Poliétercetonas
PI	Poliimididas
Cy	Ciclohexil

Ph	Fenil
TCB	Triclorobenceno
DCE	1,2-dicloroetano
DCM	Diclorometano
DMSO	Sulfóxido de dimetilo
DMF	N,N-dimetilformamida
TMS	Tetrametilsilano
CDCl₃	Cloroformo deuterado
DMF-<i>d</i>₇	N,N-dimetilformamida deuterada
°C	Grados Celsius
<i>T_f</i>	Temperatura de fusión
<i>T_d</i>	Temperatura de descomposición
<i>T_g</i>	Temperatura de transición vítrea
ppm	Partes por millón
MHz	Megahercio
Å	Armstrong

Índice general

Glosario de abreviaturas	VII
I. Lista de compuestos sintetizados	XIII
II. Resumen	XV
III. Abstract	XVI
IV. Justificación	XVII
V. Objetivos	XIX
1. Objetivo general	XIX
2. Objetivos particulares	XIX
VI. Hipótesis	XX
1. Generalidades	1
1.1 Breve introducción a los materiales	1
1.1.2 Materiales poliméricos	2
1.1.3 Tecnología de membranas	4
1.2 Metátesis de olefinas	5
1.3 Polimerización vía metátesis con apertura de anillo (ROMP)	7
1.4 Sistemas catalíticos	8
1.5 Aplicaciones industriales de la ROMP	10
1.6 Celdas de combustible	12
1.6.1 Tipos de membranas para celdas de combustible tipo PEM	13
2. Parte experimental	16
2.1 Reactivos	18
2.2 Síntesis del anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico (NDA)	18
2.3 Síntesis de monómeros	19

2.3.1 Síntesis del monómero 2a	19
2.3.2 Síntesis del monómero 2b	20
2.4 Síntesis de polímeros	21
2.4.1 Síntesis del polímero 3a	21
2.4.2 Síntesis del polímero 3b	21
2.5 Síntesis del copolímero 4ab	22
2.6 Sulfonación del copolímero	23
2.6.1 Preparación del sulfato de acetilo	23
2.6.2 Síntesis del copolímero sulfonado 5ab	23
2.7 Preparación de las membranas poliméricas	24
2.8 Porcentaje de absorción de agua	25
2.9 Capacidad de intercambio iónico (<i>IEC</i>)	25
2.10 Mediciones	26
3. Resultados y discusiones	28
3.1 Síntesis de monómeros	28
3.2 Síntesis de polímeros	33
3.3 Síntesis del copolímero 4ab poli[<i>N</i> -2,3,5,6-tetrafluoro-4-(trifluorometil)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida-co- <i>N</i> -(4-tritil)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida]	39
3.4 Modificación química del copolímero	44
VII. Conclusiones	51
VIII. Recomendaciones	52
VIII. Referencias	53

Índice de figuras

1	Estructuras químicas del Kevlar y el Nomex	2
2	Iniciadores de rutenio utilizados para la metátesis de olefinas	9
3	Polímeros comerciales obtenidos vía ROMP	11
4	Estructura química del Nafión	13
5	Ejemplos de polinorbornén dicarboximidadas sulfonadas	15
6	Espectro de FT-IR para el monómero 2a	30
7	Espectro de FT-IR para el monómero 2b	30
8	Espectro de ^1H -RMN para el monómero 2a	31
9	Espectro de ^{13}C -RMN para el monómero 2a	31
10	Espectro de ^{19}F -RMN para el monómero 2a	32
11	Espectro de ^1H -RMN para el monómero 2b	32
12	Espectro de ^{13}C -RMN para el monómero 2b	33
13	Espectro de FT-IR para el polímero 3a	34
14	Espectro de FT-IR para el polímero 3b	35
15	Espectro de ^1H -RMN para el polímero 3a	35
16	Espectro de ^1H -RMN para el polímero 3b	36
17	TMA del polímero 3a	37
18	TMA del polímero 3b	37
19	TGA del polímero 3a	38
20	TGA del polímero 3b	38
21	Patrón de difracción de Rayos X del polímero 3a	39
22	Patrón de difracción de Rayos X del polímero 3b	39
23	Espectros de FT-IR para el copolímero 4ab	41
24	Espectro de ^1H -RMN para el copolímero 4ab	41
25	Espectro de ^{13}C -RMN para el copolímero 4ab	42
26	Espectro de ^{19}F -RMN para el copolímero 4ab	42
27	TMA del copolímero 4ab	43
28	TGA del copolímero 4ab	43

29	Patrón de difracción de Rayos X del copolímero 4ab	44
30	Comparación de espectros de FT-IR del copolímero sulfonado 5ab y sin sulfonar 4ab	45
31	Espectro de ¹ H-RMN para el copolímero sulfonado 5ab	46
32	Patrón de difracción de Rayos X del copolímero sulfonado 5ab	47
33	Imágenes fotográficas de los monómeros, polímeros y copolímeros sintetizados	50

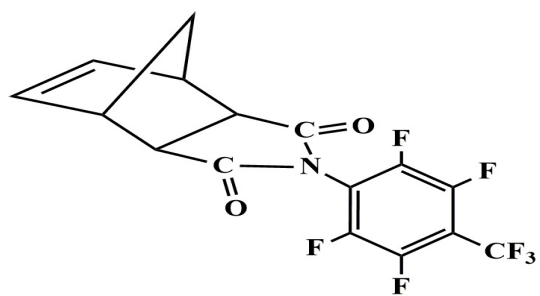
Índice de esquemas

1	Metátesis de olefinas	5
2	Mecanismo propuesto por Hérison y Chauvin para la metátesis de olefinas	6
3	Reacciones de metátesis. a) Polimerización vía metátesis con apertura de anillo, b) Metátesis con formación de anillo, c) Metátesis cruzada	6
4	Obtención de un compuesto lineal a partir de una olefina cíclica mediante ROMP	7
5	Mecanismo de reacción para las polimerizaciones vía ROMP	7
6	Organigrama de la síntesis y caracterización de los monómeros y polímeros sintetizados	16
7	Organigrama de la síntesis y caracterización de los copolímeros sintetizados	17
8	Síntesis del anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico, NDA	19
9	Síntesis de los monómeros 2a y 2b	20
10	Polimerización de los monómeros 2a y 2b , vía ROMP	22
11	Copolimerización de los monómeros 2a y 2b , vía ROMP	23
12	Sulfonación del copolímero 4ab	24
13	Representación esquemática del intercambio protónico por Na ⁺	26

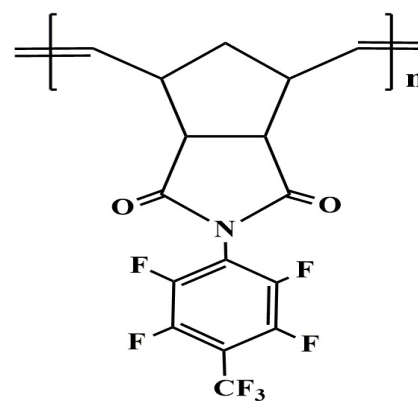
Índice de tablas

1	Tolerancia a grupos funcionales de varios iniciadores para metátesis de olefinas. . . .	10
2	Reactivos empleados para la obtención de los monómeros y polímeros.	18
3	Disolventes y temperaturas empleadas para la elaboración de las membranas poli- méricas.	25
4	Rendimiento en peso y temperatura de fusión de los nuevos monómeros	28
5	Tabla comparativa entre valores de propiedades iónicas	49

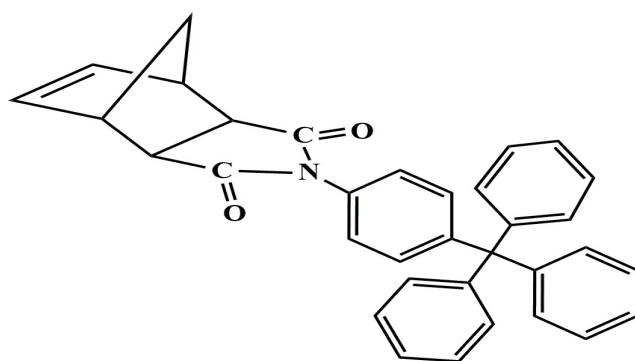
I. Lista de compuestos sintetizados



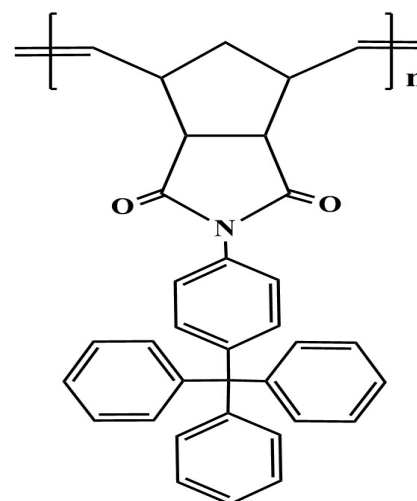
Monómero 2a



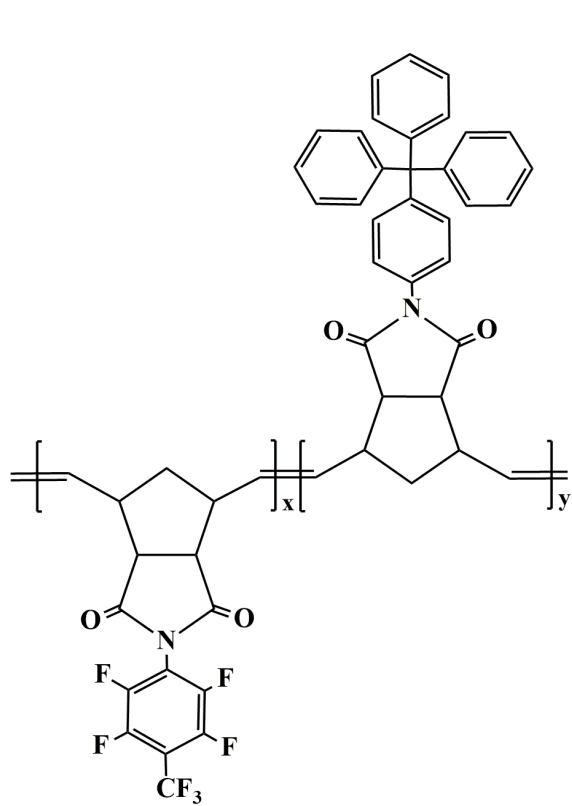
Polímero 3a



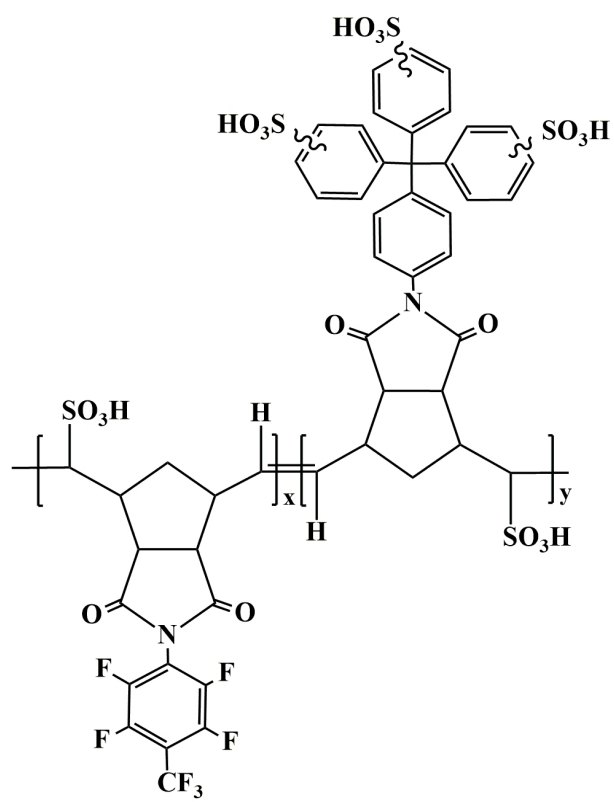
Monómero 2b



Polímero 3b



Copolímtero 4ab



Copolímtero sulfonado 5ab

II. Resumen

En el presente trabajo se reporta la síntesis, polimerización y copolimerización vía metátesis con apertura de anillo (ROMP) de los monómeros *N*-2,3,5,6-tetrafluoro-4-(trifluorometil)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida (**2a**) y *N*-(4-tritil)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida (**2b**).

La síntesis del monómero **2a** se llevó a cabo a partir de la reacción del anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico (NDA) con 2,3,5,6-tetrafluoro-4-(trifluorometil)anilina, mientras que la síntesis del monómero **2b** se efectuó a partir de la reacción del anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico (NDA) con 4-tritilanilina. Ambos monómeros fueron polimerizados mediante ROMP, utilizando el catalizador de Grubbs de segunda generación, para formar sus correspondientes polímeros, poli[*N*-2,3,5,6-tetrafluoro-4-(trifluorometil)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida] (**3a**) y poli[*N*-(4-tritil)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida] (**3b**). También los monómeros **2a** y **2b** fueron copolimerizados para formar el copolímero **4ab** poli[*N*-2,3,5,6-tetrafluoro-4-(trifluorometil)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida-co-*N*-(4-tritil)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida], utilizando el catalizador de Grubbs de segunda generación. Finalmente, el copolímero **4ab** fue sulfonado utilizando sulfato de acetilo.

Los monómeros y polímeros sintetizados fueron caracterizados mediante espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR), resonancia magnética nuclear de distintos núcleos (¹H-RMN, ¹³C-RMN, ¹⁹F-RMN), difracción de Rayos X (DRX), análisis termomecánico (TMA) y análisis termogravimétrico (TGA).

Por último, a partir del polímero sulfonado **5ab** se preparó una membrana polimérica por el método de disolución-evaporación empleando *N,N*-dimetilformamida (DMF) como disolvente, y posteriormente se determinó la capacidad de intercambio iónico (*IEC*) y el porcentaje de absorción de agua (% *Wu*) del material sulfonado.

III. Abstract

The present work reports the synthesis, polymerization and copolymerization via ring opening metathesis (ROMP) of the monomers *N*-2,3,5,6-tetrafluoro-4-(trifluoromethyl)phenyl-norbornene-5,6-dicarboximide (**2a**) and *N*-(4-trityl)phenyl-norbornene-5,6-dicarboximide (**2b**).

The synthesis of the monomer **2a** was carried out from the reaction of the norbornene-5,6-dicarboxylic anhydride (NDA) with 2,3,5,6-tetrafluoro-4-(trifluoromethyl)aniline, while the synthesis of the monomer **2b** was made from the reaction of the norbornene-5,6-dicarboxylic anhydride (NDA) with 4-tritylaniline. Both monomers were polymerized by ROMP, using the second generation Grubbs catalyst, to produce their corresponding polymers, poly[*N*-2,3,5,6-tetrafluoro-4-(trifluoromethyl)phenyl-norbornene-5,6-dicarboximide] (**3a**) and poly[*N*-(4-trityl)phenyl-norbornene-5,6 dicarboximide] (**3b**). Also monomers **2a** and **2b**, were copolymerized to produce copolymer **4ab** poly[*N*-2,3,5,6-tetrafluoro-4-(trifluoromethyl)phenyl-norbornene-5,6-dicarboximide-co-*N*-(4-trityl)-phenyl-norbornene-5,6-dicarboximide], using the second generation Grubbs catalyst. Finally, the copolymer **4ab** was sulfonated using acetyl sulphate.

The monomers and polymers synthesized were characterized by Fourier Transform infrared spectroscopy (FT-IR), nuclear magnetic resonance of different nuclei (¹H-NMR, ¹³C-NMR, ¹⁹F-NMR), X-ray diffraction (XRD), thermomechanical analysis (TMA) and thermogravimetric analysis (TGA).

Finally, from the sulfonated polymer **5ab** a polymeric membrane was prepared by the dissolution-evaporation method using *N,N*-dimethylformamide (DMF) as solvent, and subsequently the ion exchange capacity (*IEC*) and the water absorption percentage (*% Wu*) of the sulfonated material were determined.

IV. Justificación

En un mundo de recursos finitos es necesario promover el desarrollo sustentable. Esto quiere decir que es necesario actuar como una comunidad de desarrollo que satisfaga sus necesidades, considerando que las generaciones futuras también deberán satisfacer las suyas; el reto para las generaciones actuales es que las nuevas tengan una calidad de vida aceptable de acuerdo con sus estándares utilizando los recursos que les sean heredados, sin embargo, hasta el día de hoy la humanidad ha seguido un camino insustentable y el tema de la contaminación ambiental provoca una preocupación creciente debido a que se relaciona con la pérdida de biodiversidad, el agotamiento de la capa de ozono, el efecto invernadero, y la pérdida de recursos naturales, por mencionar solo algunos problemas.

En la Declaración de Río sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo, en 1992, se estipuló que la protección del medio ambiente deberá constituir parte íntegra del proceso de desarrollo y no podrá considerarse en forma aislada. Debido a esto se han planteado retos energéticos en diversos países, muchos de estos enfocados a la creación y mejora de materiales que puedan ser útiles en el campo de la energía. La suma de esfuerzos ha logrado el desarrollo y la implementación de dispositivos generadores de energía renovable, sin embargo, nuevos avances en el área energética seguirán siendo necesarios. Es importante destacar que el Consejo Mundial de Energía tiene estipulado que para el año 2050 el uso de energías renovables incrementará notablemente, pero el uso de carbón, petróleo y gas seguirá siendo predominante; se calcula que las emisiones de dióxido de carbono (CO_2) incrementarán en un 45 % tomando como referencia el año 2010 [1].

En la actualidad se desarrollan diversos materiales capaces de producir energía eléctrica mediante ciertos estímulos, por ejemplo: materiales piezoeléctricos, termoelectricos, y fotoelectricos, que producen energía a partir de una presión ejercida, de un gradiente de temperatura, o de la incidencia de fotones, respectivamente; pero los materiales que son parte de los dispositivos de generación de energía también presentan relevancia en el área de investigación. Ejemplos de estos materiales son aquellos que son aplicados como electrolito en celdas de combustible.

Las celdas de combustible (FC) son dispositivos que transforman la energía química de una reacción en energía eléctrica. Existen distintos tipos de celdas de combustible, pero es importante destacar a las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFCs) debido a que presentan ciertas características de interés: bajas temperaturas de operación, bajos niveles de ruido, son compactas, presentan mayor densidad de corriente que otros tipos de celdas, requieren poco mantenimiento y tienen una larga vida útil, además de que los únicos subproductos generados son agua y calor, por lo que se consideran dispositivos 100 % limpios [2]. Por estas razones se ha motivado el estudio de los materiales que las conforman, ya sea con la finalidad de generar mejoras en las propiedades de materiales ya existentes, o creando otros que también puedan ser aplicables en estos dispositivos, y como su nombre lo indica, un material fundamental para el funcionamiento de la celda es la membrana de intercambio protónico (PEM). La PEM utilizada por excelencia es Nafión, un material polimérico perfluorosulfonado, debido a que este material cumple con los requisitos establecidos originalmente para el electrolito de polímero sólido ideal en cuanto a su alta conductividad específica, resistencia química, y a su durabilidad, sin embargo, hay desventajas asociadas a esta membrana como la pérdida de su conductividad y de sus propiedades mecánicas a altas temperaturas, y un alto costo por lo que es necesaria la búsqueda de nuevos materiales.

Actualmente existen investigaciones respecto a la preparación de polímeros funcionalizados derivados del norborneno vía ROMP. El empleo de monómeros derivados del norborneno es atractivo debido a su fácil funcionalización, alta reactividad hacia la ROMP, y la preservación del anillo de ciclopentano. Además, esta ruta de polimerización permite obtener polinorbornenos de alto peso molecular y buenas propiedades térmicas y mecánicas, utilizando los catalizadores adecuados. Se han obtenido membranas preparadas a partir de estos materiales que han exhibido alta permeo-selectividad a protones y iones sodio, además de conductividades altas comparables con Nafión cuando presentan grupos sulfónicos en su estructura.

Con base en estos antecedentes y buscando emular la estructura de Nafión, en el presente trabajo se presenta la síntesis y caracterización de un nuevo fluorocopolímero sulfonado derivado del norborneno, del cual se espera que exhiba propiedades de transporte iónico conferidas mediante la incorporación de grupos sulfónicos en su estructura química.

V. Objetivos

1. Objetivo general:

Sintetizar y caracterizar un nuevo fluorocopolímero sulfonado con base en norbornén dicarboximidias aromáticas para su posterior estudio como posible membrana de intercambio protónico en celdas de combustible.

2. Objetivos particulares:

i. Sintetizar monómeros derivados de norborneno a partir de la reacción de anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico con 2,3,5,6-tetrafluoro-4-(trifluorometil)anilina y 4-tritilanilina, respectivamente.

ii. Polimerizar vía metátesis con apertura de anillo (ROMP) los monómeros de norbornén dicarboximidias sintetizados, utilizando el catalizador de Grubbs de segunda generación.

iii. Copolimerizar vía ROMP y en una relación 50/50 los monómeros de norbornén dicarboximidias sintetizados, utilizando el catalizador de Grubbs de segunda generación.

iv. Sulfonar el copolímero bajo condiciones suaves utilizando sulfato de acetilo.

v. Caracterizar los materiales sintetizados mediante espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR), resonancia magnética nuclear (^1H , ^{13}C , ^{19}F), análisis termomecánico (TMA), análisis termogravimétrico (TGA), y difracción de rayos X (DRX).

vi. Determinar la capacidad de intercambio iónico (IEC) y el porcentaje de absorción de agua (%Wu) de las membranas obtenidas a partir del copolímero sulfonado.

VI. Hipótesis

El enfoque de este proyecto consiste en la síntesis y caracterización de un nuevo fluorocopolímero sulfonado con base en norbornén dicarboximidias aromáticas para su estudio posterior como membrana de intercambio iónico en celdas de combustible.

Para tal efecto, esta investigación será efectuada considerando:

1. Que el grupo tritil presente en el copolímero experimente sulfonación y que con ello se induzcan propiedades iónicas en el material. Asimismo, se prevé que con el aumento de posibles sitios de sulfonación en la estructura se incremente la concentración de estos grupos ácidos por unidad repetitiva del copolímero, produciéndose con ello el realce de sus propiedades iónicas.
2. Que la presencia de átomos de flúor en las cadenas laterales del copolímero reduzca las interacciones intermoleculares entre los grupos fenilo, dando lugar al surgimiento de dominios hidrofóbicos e hidrofílicos (segregación de fases) que favorezcan la formación de caminos de percolación para la mejora de las propiedades iónicas de la membrana.

1. Generalidades

1.1 Breve introducción a los materiales

Un material se define como todo aquello que se utiliza con un propósito. Esta definición involucra todo lo que nos rodea; es por esto que la ciencia de materiales estudia temas tan diversos que incluyen la síntesis de materiales, su caracterización, simulación, entre otros, con el fin de darles una aplicación, muchas veces definida desde antes de crearlo. El uso de materiales ha sido relevante desde que los hombres construyeron y utilizaron las primeras armas hechas a partir de rocas de distintas formas y tamaños, esto con el fin de cazar para poder alimentarse. El hombre primitivo tomaba los pocos materiales que se encontraban en la naturaleza, como: piedra, madera, arcilla, entre otros [3]. Posteriormente, los materiales se convirtieron en recursos indispensables para las actividades humanas, y en la actualidad, el uso de materiales se ha extendido a campos más especializados de aplicación, como el campo de la medicina, electrónica, energía, entre otros. La clasificación general aceptada de los materiales incluye cinco tipos: metales, cerámicos, polímeros, compuestos, y semiconductores [3], cada tipo de material con características diferentes a los otros mencionados, las cuales definen su aplicación.

Los griegos antiguos ya diferenciaban a los materiales dependiendo de su origen, ya fuera animal, vegetal o mineral, y los artesanos medievales se dieron cuenta de la importancia de los materiales derivados de la naturaleza, en su mayoría materiales poliméricos. Sin saberlo, los humanos antiguos ya degradaban o depolimerizaban las proteínas contenidas en alimentos, cuando estos eran cocinados, por ejemplo. También procesaban, teñían y tejían fibras naturales proteínicas, como lana y seda, y también fibras de hidratos de carbono, como el lino y el algodón [4]. Esto plantea la importancia de los polímeros desde tiempos antiguos, sin embargo, el gran auge de este tipo de materiales ocurrió hasta principios del siglo XX, cuando el humano aprendió a sintetizar productos utilizando proteínas naturales [5] y se desarrollaron análogos sintéticos.

A inicios del siglo XX, no se conocía como estaban constituidos los materiales poliméricos; se creía que constaban de aglomerados de pequeñas moléculas unidas mediante interacciones atractivas [6].

Cuando el conocimiento de estos materiales fue comprendido tiempo después, los avances fueron tan importantes que actualmente se ha integrado la ciencia de polímeros en los programas de estudio de las facultades de química y de áreas relacionadas, abarcando diversos temas.

1.1.2 Materiales poliméricos

La palabra polímero se deriva de las raíces griegas [poli] y [meros], cuyo significado es “muchas” y “partes”, respectivamente. Los materiales poliméricos son macromoléculas de carácter covalente formadas por la unión química de moléculas más pequeñas, las cuales contienen principalmente carbono en su estructura.

Los compuestos de carbono que existen son millones; con una variación en la posición de algún sustituyente de la cadena carbonada puede considerarse como un compuesto diferente, aunque la fórmula condensada sea la misma. Debido a esta amplia gama de estructuras químicas, existe también una gran variedad de polímeros orgánicos. Estas macromoléculas pueden encontrarse en la naturaleza dentro de los organismos como biomoléculas (proteínas, polisacáridos, e incluso el ADN) y hay una gran variedad de polímeros para el caso sintético [6], esto debido a los distintos arreglos y estructuras que puede presentar el material. Un claro ejemplo de esto son las estructuras del Kevlar y el Nomex, se pueden observar estructuras similares con una variación de la posición de los grupos aromáticos intercalados en la cadena polimérica. Mientras el Kevlar se utiliza en la fabricación de chalecos antibalas por ser resistente y ligero, el Nomex se utiliza en los trajes de bombero por su alta resistencia a la flama (Figura 1).

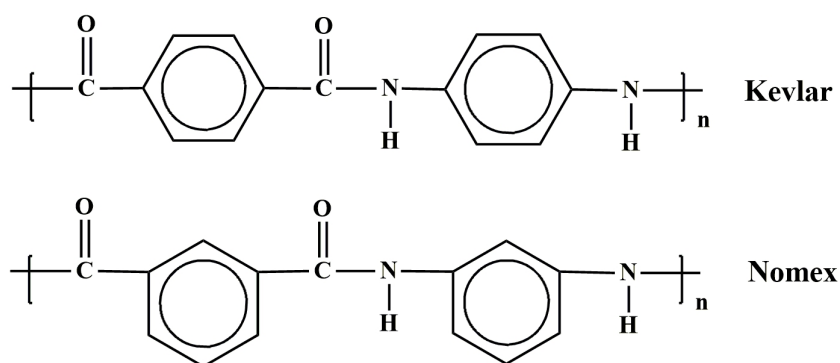


Figura 1: Estructuras químicas del Kevlar y el Nomex

A comienzos del siglo XX, se crearon los primeros polímeros sintéticos de gran importancia comercial: la baquelita y el nylon. Se sabe que la baquelita fue el primer polímero completamente

sintético, y fue llamado así en honor a su creador Leo Baeckeland en el año 1907. Este material fue inicialmente creado para sustituir el marfil proveniente de los colmillos de los elefantes. Por otra parte, el nylon fue desarrollado por Carothers dentro de la compañía DuPont en 1934 [4], y patentado en 1938 por la misma; esta fibra alcanzó un auge comercial y actualmente se sigue utilizando principalmente en la fabricación de prendas de vestir debido a su gran resistencia.

Los polímeros sintéticos, comenzaron a popularizarse después de la Segunda Guerra Mundial por su alta disponibilidad, métodos de síntesis baratos y por poseer propiedades comparables a análogos naturales. El avance fue tan grande, que llegó un punto en que los polímeros naturales ya no podían competir con los sintéticos comercialmente hablando, ya que estos últimos presentaban mejoras importantes en sus propiedades y también debido a su alta disponibilidad relativa.

Por lo general los polímeros son resistentes a los ataques químicos, por lo que pueden utilizarse como recubrimientos para la industria química y en materiales de uso común que son trabajados a la intemperie. También pueden utilizarse como aislantes térmicos y eléctricos debido a su baja conductividad térmica y eléctrica, por lo que pueden emplearse como recubrimiento en componentes electrónicos. Además son materiales ligeros debido a su baja densidad [7], por lo cual se pueden abaratar los gastos del combustible empleado para su transporte y distribución; son más baratos que otros materiales, lo que afecta positivamente en la economía de los consumidores, por lo que existe flujo económico constante, y se pueden obtener productos que no pueden fabricarse mediante otro tipo de materiales, principalmente por su flexibilidad y capacidad de adoptar distintas formas.

Se pueden formar cientos de productos útiles en la vida cotidiana; mediante procesos de conformado se obtienen plásticos como el poliestireno (PS), poli(metacrilato de metilo) (PMMA) y el poli(cloruro de vinilo) (PVC); fibras, como nylon y poliésteres; y elastómeros, como polibutadieno y poliisopreno [7]; estos son polímeros producidos a gran escala y ampliamente utilizados para diversos productos comerciales, como la espuma de PS que se utiliza para proteger artículos de embalaje, el uso del PMMA en la industria automotriz, el PVC para tubería hidráulica, el nylon en artículos de vestimenta, y el polibutadieno en los neumáticos de los automóviles. También es importante mencionar que un polímero puede tener diferentes aplicaciones: el poliestireno puede usarse como un material incluido en partes de automóviles, tapones de botellas, juguetes, entre otros, cuando se moldea por inyección; si este mismo material se procesa por extrusión pueden obtenerse películas protectoras y reflectores de luz, todo esto a partir de la misma estructura química [7]. Este solamente es un ejemplo, pero hay muchos más. En las aplicaciones más generales de los

polímeros se encuentra su uso como plásticos, adhesivos, recubrimientos, resinas. También se busca utilizar polímeros naturales o sintéticos como parte de procesos que traigan consigo beneficios para el ambiente y la sociedad; la tecnología de membranas poliméricas es un ejemplo de esto.

1.1.3 Tecnología de membranas

Los polímeros en forma de película pueden utilizarse como membrana en distintas aplicaciones consideradas sustentables; ejemplos de estas aplicaciones son la microfiltración, nanofiltración, ultrafiltración, ósmosis inversa o también llamada hiperfiltración [8]. Muchas de las membranas empleadas para filtraciones poseen bajos costos de fabricación y es sencillo manejarlas, por lo que el uso de estos materiales en estos procesos de filtración es actualmente rentable y se tienen altas expectativas dentro de la comunidad científica [9]. Otras aplicaciones existen en biorreactores, en la separación de mezclas de gases (lo que baja los costos de una separación mediante métodos convencionales), y en dispositivos generadores de energía donde el polímero funciona como una especie de electrolito, más específicamente en celdas de combustible de polímero sólido, por lo que se busca tener nuevos y mejores materiales que cumplan con requerimientos ya establecidos para todas estas aplicaciones. Puede notarse, entonces, que la tecnología de membranas tiene beneficios para el ambiente y la sociedad, por lo que el uso de polímeros es de gran importancia no sólo para la vida cotidiana de la sociedad actual, si no para poseer tecnología que de como resultado la conservación de los recursos naturales.

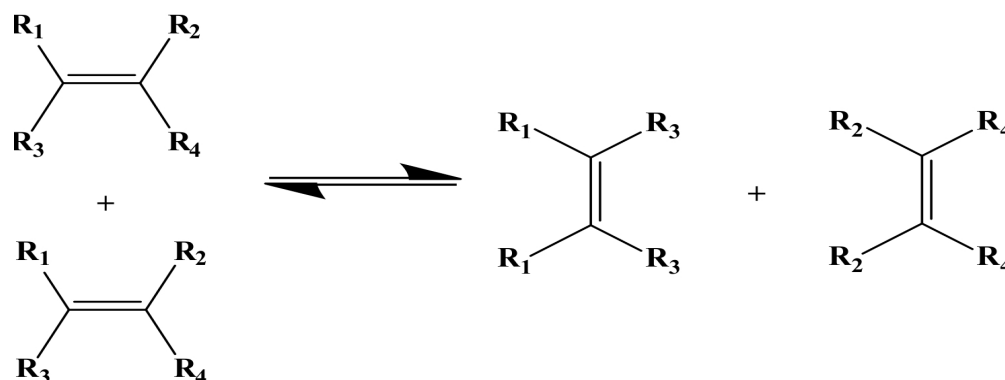
Para la obtención de estos materiales se requiere del proceso químico de polimerización; consiste en la unión de varias moléculas mediante calor, luz o un catalizador, para formar una macromolécula. Así las polimerizaciones buscan la obtención de estructuras de alto peso molecular. Existen varios tipos de polimerización, pero las tres categorías principales son:

- a. Polimerización por adición
- b. Polimerización por condensación
- c. Polimerización por metátesis de olefinas

En este trabajo se hará énfasis en polímeros obtenidos a partir de derivados del norborneno mediante la polimerización vía metátesis por apertura de anillo, y se estudiará su viabilidad como membrana para aplicaciones iónicas.

1.2 Metátesis de olefinas

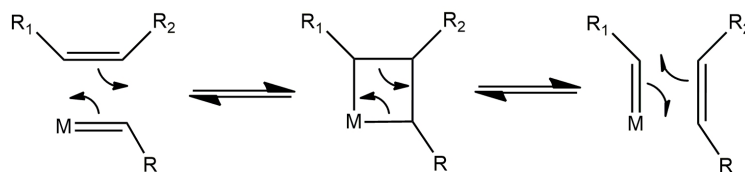
Para poder polimerizar compuestos olefínicos se realizaron numerosos estudios; debido a esto se descubrió un proceso interesante: la metátesis de olefinas. La palabra metátesis proviene del griego [metá] y [thésis], que quiere decir “cambio” y “posición”, respectivamente, y se refiere al intercambio de átomos entre dos moléculas. En este proceso los enlaces dobles carbono-carbono de distintas olefinas son reposicionados con la presencia de un catalizador organometálico, formando compuestos olefínicos distintos a los iniciales, con los sustituyentes intercambiados (Esquema 1).



Esquema 1: Metátesis de olefinas

Banks y Bailey reportaron por primera vez una reacción de metátesis de olefinas. Ellos la denominaron “desproporción olefínica” ya que obtenían homólogos más largos o más cortos a partir de dos olefinas distintas. Para esto utilizaron diversos catalizadores soportados en alúmina, sin embargo, una desventaja fue que se requerían altas temperaturas (163°C aprox.) para poder efectuarse. Posteriormente, surgieron nuevos sistemas catalíticos que trabajaban en condiciones moderadas y más selectivos [10]. A pesar de esto, el descubrimiento de la primera metátesis de olefinas se le atribuye a Eleuterio, quien obtuvo un copolímero de polipropileno y etileno al hacer pasar una corriente de propileno sobre un catalizador soportado en alúmina, derivado del molibdeno [11].

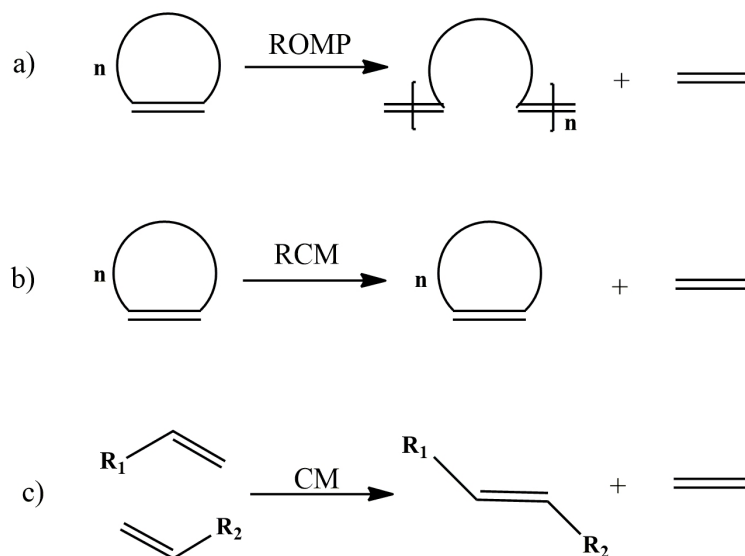
En 1971, Chauvin y sus colaboradores propusieron el mecanismo actualmente aceptado para la metátesis de olefinas (Esquema 2); este logró ser reconocido mediante resultados experimentales provistos por distintos investigadores como Casey, Katz y Grubbs. Se sugirió que la metátesis de la olefina está iniciada por un carbeno metálico que reacciona con esta, para posteriormente formar un intermediario metalociclobutano que después se rompe para formar una nueva olefina y un nuevo carbeno metálico [12].



Esquema 2: Mecanismo propuesto por Hérison y Chauvin para la metátesis de olefinas

Posteriormente los avances más importantes dentro de la metátesis fueron en la preparación de diversos complejos de metal carbenos bien definidos como iniciadores. La importancia de estos trabajos para la química moderna puede reflejarse en el reconocimiento otorgado en el año 2005 a Chauvin, Grubbs, y Shrock, por sus contribuciones al “Desarrollo del método de metátesis en la síntesis orgánica”, siendo galardonados Grubbs y Shrock por sus estudios relacionados al desarrollo de catalizadores [11].

A continuación se muestran las reacciones más importantes de la metátesis de olefinas (Esquema 3).

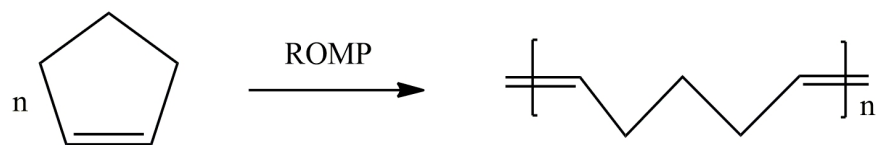


Esquema 3: Reacciones de metátesis. a) Polimerización vía metátesis con apertura de anillo, b) Metátesis con formación de anillo, c) Metátesis cruzada

Este tipo de reacciones tienen aplicaciones directas en las síntesis de una gran cantidad de sustancias, desde polímeros hasta moléculas con actividad biológica. Una gran ventaja atribuida a las reacciones de metátesis es que proveen rutas de síntesis para aquellas moléculas insaturadas que son difíciles o imposibles de preparar mediante otras vías, debido precisamente a la preservación del enlace doble en su estructura química.

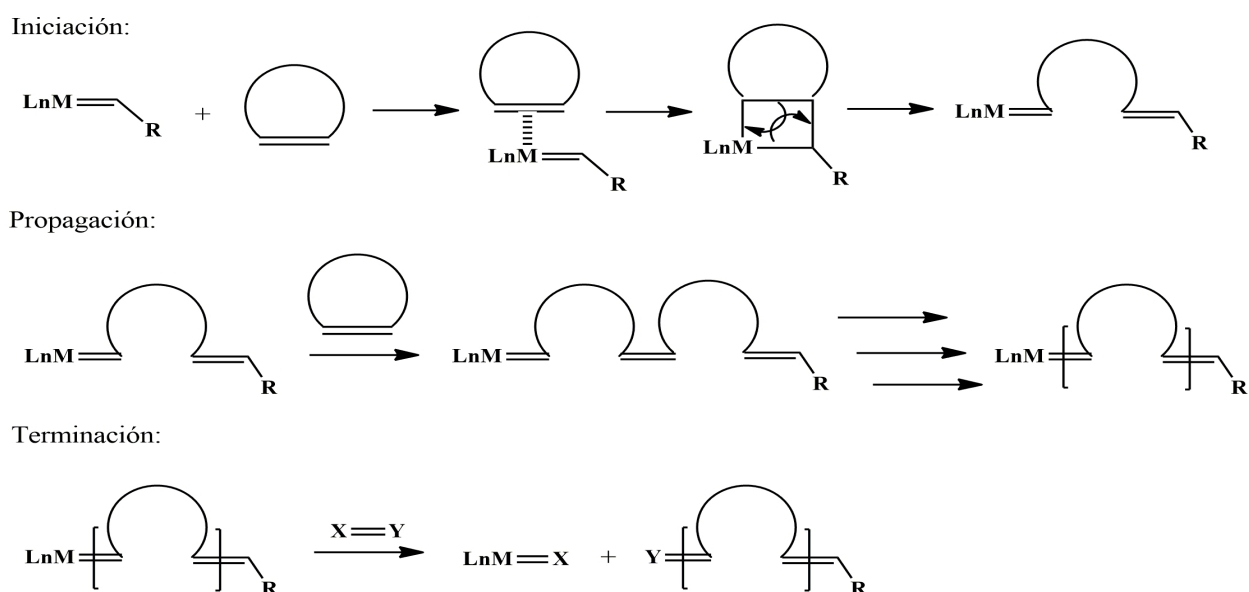
1.3 Polimerización vía metátesis con apertura de anillo (ROMP)

La polimerización vía metátesis con apertura de anillo (ROMP) se basa en el mismo principio que la metátesis de olefinas; olefinas mono o policíclicas sufren una ruptura en un enlace vinílico. De esta forma se puede pasar de una olefina cíclica a una cadena lineal (Esquema 4).



Esquema 4: Obtención de un compuesto lineal a partir de una olefina cíclica mediante ROMP

A continuación se muestra el mecanismo mediante el cual se lleva a cabo la ROMP (Esquema 5). Se necesita de un iniciador para que la polimerización vía ROMP pueda efectuarse, en este caso el complejo metal carbeno. Los catalizadores de rutenio de Grubbs son generalmente los más empleados debido a que son los más reactivos a las olefinas. En el paso de iniciación ocurre una reacción de metátesis entre la olefina cíclica y el iniciador, produciendo un metalociclobutano como intermediario. Durante la propagación se adicionan más moléculas de monómero, de nuevo por reacciones de metátesis, hasta tener la formación de cadenas largas. Debe notarse que el iniciador es parte de la cadena polimérica creciente. Finalmente en la terminación, se adiciona una olefina, generalmente etil vinil éter, para detener el crecimiento de la cadena polimérica mediante otra reacción de metátesis, la cual involucra al ligando metálico.



Esquema 5: Mecanismo de reacción para las polimerizaciones vía ROMP

La ROMP ha sido un logro importante para la obtención de materiales poliméricos debido a que se pueden incorporar directamente los grupos funcionales a partir del monómero, y preservar estos después de que se efectúe la polimerización. Las condiciones más favorables para este tipo de reacciones son al usar la mayor concentración de monómero a la temperatura más baja posible, lo cual lo hace un proceso más económico en cuestiones energéticas. También presenta la ventaja de que dependiendo de un catalizador adecuado, muchas de las reacciones pueden ser vivientes; como consecuencia de esta característica, los grupos terminales todavía activos, permiten el incremento del peso molecular al agregar más monómero, y además se pueden preparar copolímeros en bloque al adicionar un monómero diferente, lo cual es de relevancia ya que no solo se pueden obtener combinaciones y arreglos interesantes debido a la polimerización de monómeros diferentes, sino que también existen las combinaciones de propiedades características de cada especie monomérica. Además el control del tamaño, forma y funcionalidad del polímero es posible, y de esta forma pueden obtenerse pesos moleculares predecibles y baja polidispersidad [10].

En general se ha estudiado de manera más amplia la polimerización del norborneno y sus derivados vía ROMP; esto se debe principalmente al alto grado de tensión que existe en el enlace vinílico del anillo del norborneno, lo cual está asociado a la termodinámica que procede en los mecanismos de reacción. Al romper la tensión del doble enlace se libera energía, misma que será utilizada en el proceso de polimerización, evitando así suministrar más energía al sistema para que la reacción pueda efectuarse. Además, se tiene conocimiento de que los monómeros destinados a usarse en la polimerización de compuestos derivados del norborneno son sencillos de sintetizar y de funcionalizar [13]. Una gran variedad de derivados del norborneno pueden obtenerse mediante una reacción de Diels-Alder usando ciclopentadieno o furano junto con una olefina [14], sin embargo, al obtener estos derivados del norborneno mediante la reacción de Diels-Alder se produce isomería *endo-exo*, siendo el isómero *endo* el más lento para poder polimerizarse, lo cual es un aspecto importante que considerar si se requieren de polimerizaciones vivientes controladas.

1.4 Sistemas catalíticos

Inicialmente se lograron polimerizar varias cicloolefinas como ciclopenteno, ciclobuteno, ciclododeceno, entre otras, mediante catalizadores ácidos de Lewis, sin embargo, esto implicó que las reacciones de polimerización se efectuaran en ausencia de aire u oxígeno ya que el catalizador podía desactivarse. Debido a esto se sugirió el uso de metales de transición, los cuales eran ácidos de Lewis más débiles que los anteriores, por lo que las reacciones podían ocurrir en medios polares [10].

Shrock observó que metales como el molibdeno, tungsteno y tantalio eran muy reactivos a las polimerizaciones vía ROMP. En 1990, su grupo de investigación obtuvo catalizadores de molibdeno bien definidos y caracterizados, no sin antes haber realizado estudios para determinar la forma en la que estos elementos metálicos participaban en el mecanismo de reacción. Es importante destacar que los resultados de estas investigaciones contribuyeron a avalar el mecanismo propuesto por Chauvin en 1971.

Posteriormente, en 1992, Robert H. Grubbs logró obtener un catalizador basado en tungsteno, el cual era muy estable en aire, pero menos reactivo que el catalizador de molibdeno de Shrock. Mediante algunas mejoras, se llegó al catalizador 1 (Figura 2), el cual es importante destacar ya que fue el primer catalizador en ser utilizado dentro de los laboratorios destinados a la investigación en metátesis a nivel mundial. Fue así como la aplicación del catalizador de Grubbs causó grandes expectativas para el futuro de la síntesis orgánica y la ROMP fue considerada como una ruta de polimerización prometedora. Actualmente estos catalizadores son distribuidos comercialmente y se han vuelto tan relevantes en el área que incluso son utilizados como un punto de comparación para nuevos catalizadores desarrollados para el mismo propósito.

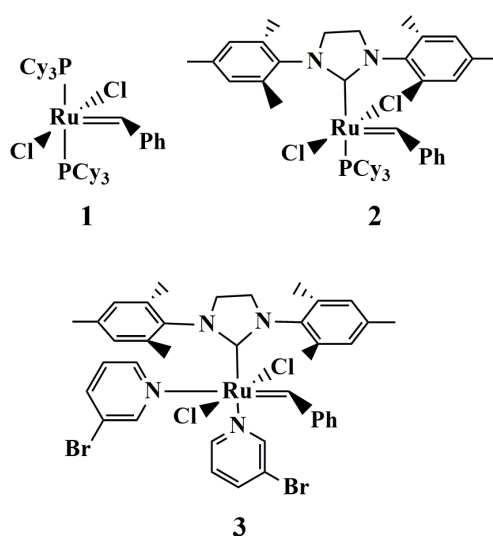


Figura 2: Iniciadores de rutenio utilizados para la metátesis de olefinas

Esta generación de iniciadores de rutenio presenta gran actividad en las reacciones de polimerización, resistencia a medios ácidos, y una gran estabilidad en aire y en medios acuosos, por lo que no es estrictamente necesario retirar la humedad contenida en el aire para llevar a cabo las polimerizaciones correspondientes [14]. También tienen la ventaja de que son más reactivos hacia las olefinas, por lo que conviene utilizarlos si se desea polimerizar en ese grupo funcional.

En la tabla 1 se observa la reactividad de distintos iniciadores para la ROMP respecto a los diferentes grupos funcionales que pueden estar presentes en los monómeros que desean polimerizarse.

Tabla 1: Tolerancia a grupos funcionales de varios iniciadores para metátesis de olefinas.

Ti/Ta	W	Mo	Ru
ácidos	ácidos	ácidos	olefinas
alcoholes	alcoholes	alcoholes	ácidos
aldehídos	aldehídos	aldehídos	alcoholes
cetonas	cetonas	cetonas	cetonas
ésteres/amidas	olefinas	cetonas	cetonas

↑
 R
 E
 A
 C
 T
 I
 V
 I
 D
 A
 D

Es importante destacar que la efectividad de un catalizador para una reacción de metátesis tiene que ver con variables termodinámicas, más específicamente con la entalpía. Ya que el norborneno y el ciclobuteno contienen anillos más tensionados su ROMP puede iniciarse por diversos sistemas catalíticos, mientras que los anillos menos tensionados como el ciclopenteno generalmente requieren de sistemas catalíticos más activos, bajo condiciones más controladas [15].

1.5 Aplicaciones industriales de la ROMP

Muchos de los sistemas donde se aplica la polimerización vía ROMP son vivientes, lo que da como resultado el control del peso molecular de la molécula creciente, así como la obtención de bajos índices de polidispersidad [10]. Debido a esto, la ROMP ya ha alcanzado el éxito comercial mediante una variedad de polímeros disponibles sintetizados mediante esta ruta como VESTENAMER (derivado del cicloocteno), NORSOREX (derivado del norborneno), y otros productos comerciales derivados del dicitopentadieno como TELENE, METTON, y PENTAM.

El VESTENAMER, producido por Evonik Industries AG, es un polímero utilizado actualmente como aditivo para asfaltar caminos y carreteras. El reactivo empleado para la síntesis de este polímero es el cicloocteno, el cual polimeriza a policicloocteno. Este polímero puede resolver problemas en la composición y en el procesamiento del caucho. Además de que mejora las propiedades dinámicas del material vulcanizado reduciendo su viscosidad, se puede utilizar para reciclar caucho de desecho ya que mejora la dispersión de mezclas, posee un bajo punto de fusión y una alta cristalinidad.

El NORSOREX, producido por la compañía D-NOV GmbH es un polímero que se ha utilizado co-

mo material absorbente, principalmente para limpiar el agua contaminada con aceites. El reactivo empleado para la síntesis de este polímero es el norborneno, el cual puede obtenerse mediante una reacción de Diels-Alder utilizando diciticlopentadieno y etileno [16]; posteriormente este monómero es polimerizado a polinorborneno. Este polímero es amorfo con una temperatura de transición vítrea cerca de los 37°C y un peso molecular cercano a los 3,000,000 g/mol. Como material absorbente funciona básicamente mediante dos procesos, uno físico y otro químico, adsorción y absorción respectivamente [17]. Otra aplicación que se le ha dado a este material es como amortiguador de vibraciones e impactos [16]; es posible utilizar el NORSOREX como relleno para compuestos de caucho y de esta forma lograr un grado requerido de absorción de impactos, antivibración, e incluso de adherencia.

METTON LMR (Liquid Molding Resin, Resina de moldeo líquido), producido por Metton America, Inc., es un polímero basado en el polidiciticlopentadieno (PDCPD). Para el proceso de moldeo se utiliza el método RIM (Reaction Injection Moulding, Moldeo por Inyección-Reacción); esta técnica se basa en la inyección a bajas presiones de resinas termoestables en moldes para producir piezas de plástico. Se mezclan dos partes dentro de la cámara de moldeo; la parte A que contiene diciticlopentadieno (DCPD) y un activador, y la parte B que contiene también DCPD y un catalizador. Entre las aplicaciones de este material está su uso en piezas grandes para tractores, camiones, autobuses, entre otros. Al igual que METTON existen otros polímeros comerciales como TELENE, producido por RIMTEC Corporation y PENTAM, producido por ZEON CHEMICALS L.P. Se podría decir que todos estos productos no requieren de mucha energía en su procesamiento debido a que la reacción y el moldeo se producen simultáneamente dentro del molde, y en términos de propiedades físicas son comparables a los plásticos de ingeniería.

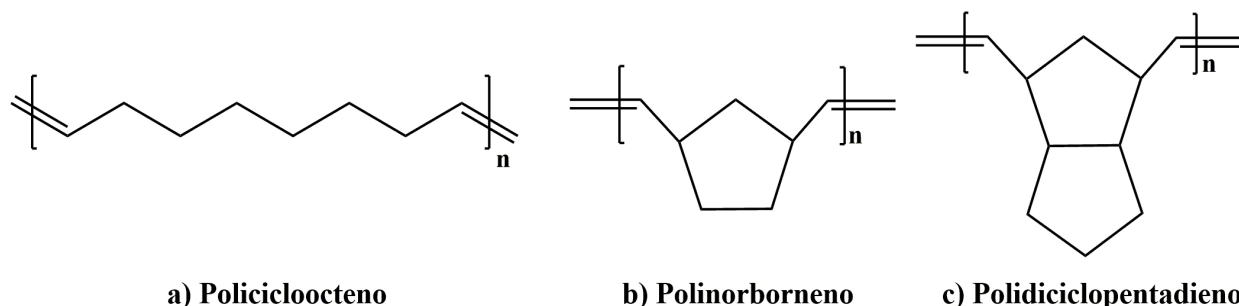


Figura 3: Polímeros comerciales obtenidos vía ROMP

1.6 Celdas de combustible

Las celdas de combustible generan energía eléctrica a partir de la conversión de energía proporcionada por reacciones químicas que ocurren en el interior del dispositivo. Existen distintos tipos de celdas de combustible dependiendo del electrolito empleado: celdas de carbonatos fundidos (MCFC), celdas de ácido fosfórico, celdas de óxido sólido (SOFC), celda de polímero sólido o membrana de intercambio protónico (PEMFC), celda de metanol directo (DMFC), entre otras, cada una con temperaturas de operación, electrocatalizadores, y eficiencias distintas. De entre todas las celdas mencionadas, es importante destacar a las PEMFCs debido a las bajas temperaturas relativas a las que operan, los bajos niveles de ruido, su menor tamaño en relación a otras, su densidad de corriente, el poco mantenimiento que requieren y su larga vida útil, además de que al no ocurrir un proceso de combustión dentro de la celda, sino reacciones de óxido reducción, los productos resultantes son agua y calor, por lo que no se generan emisiones no deseadas al ambiente [2], como los CO_x (conocidos mundialmente por ser compuestos contaminantes para la atmósfera terrestre) por dar un ejemplo.

Un elemento clave en las PEMFCs es la membrana polimérica empleada como electrolito sólido; estos materiales permiten la adsorción y difusión de especies protónicas a través de su superficie. Algunos requisitos que deben cumplir las membranas poliméricas de intercambio protónico (PEMs) son [18]: alta conductividad protónica y baja conductividad electrónica, baja permeabilidad al combustible y al oxidante, estabilidad oxidativa e hidrolítica, buenas propiedades mecánicas en los estados seco e hidratado, así como bajo costo y reproducibilidad; debido a estos criterios, la búsqueda de nuevos materiales continúa.

Este tipo de celdas constan de dos compartimientos; cada uno contiene especies químicas necesarias para generar energía eléctrica a partir de energía química relacionada con reacciones electroquímicas. Específicamente, uno de los compartimientos posee el combustible y el otro contiene el oxidante. Se han utilizado combustibles como hidrógeno, metanol, etanol, y otros para las celdas de combustible.

Específicamente las celdas de combustible a base de hidrógeno son de gran interés debido a que son consideradas tecnologías “verdes”, ya que los únicos subproductos derivados de las reacciones electroquímicas que proceden en el interior de la celda son agua y calor, es decir que no generan emisiones de gases contaminantes; es por esta razón que el desarrollo de materiales para este tipo

de dispositivos continúa, a pesar de algunas desventajas que presenta el uso de este gas ligero, como no tener una infraestructura de distribución eficiente y de su dificultad de almacenamiento en sus condiciones normales. A pesar de esto, otra ventaja asociada al uso del hidrógeno y que es muy motivante, es que al ser una molécula relativamente pequeña puede ser catalizada fácilmente bajo condiciones suaves [19], lo que evitará costos energéticos adicionales en el uso de esta tecnología.

El mecanismo de reacción que procede para una celda de hidrógeno es el siguiente:

- a) Ánodo: $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}$
- b) Cátodo: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
- c) Reacción global: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

1.6.1 Tipos de membranas para celdas de combustible tipo PEM

Las PEMs estudiadas por excelencia son las membranas de Nafión (fabricadas y patentadas por DuPont). El Nafión es un copolímero perfluorado parecido al politetrafluoroetileno (PTFE); tiene carácter ácido debido a los grupos sulfónicos $-\text{SO}_3\text{H}$ que posee en su estructura. Su cadena principal parecida al PTFE le da resistencia mecánica y los sitios sulfonados permiten la transferencia de protones [20]. Inicialmente las membranas de Nafión cumplieron con los criterios originales establecidos para un electrolito de polímero sólido ideal, ya que era mejor que los otros materiales que se habían desarrollado en cuanto a su conductividad específica y su durabilidad [21].

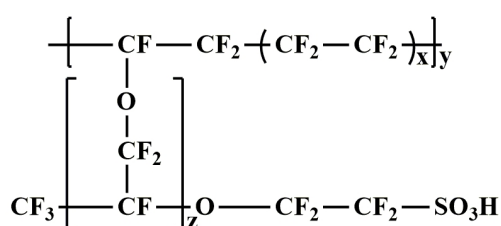


Figura 4: Estructura química del Nafión

Una desventaja que se asocia al Nafión, es que la membrana es costosa (\$500-\$800USD/m²), además de que el proceso de síntesis actualmente se encuentra patentado [22], sin embargo, se sabe que se ha obtenido vía copolimerización de cantidades variables de fluoruro de perfluoro alquilo sulfonilo con tetrafluoroetileno (TFE) [23], [24]. Además, se ha encontrado que estas membranas sufren alteraciones en sus propiedades mecánicas cerca de los 100°C debido a la evaporación de agua y

que presentan baja conductividad a bajos contenidos de agua [18]. Es importante destacar que han surgido otros materiales con estructuras similares al Nafión que actualmente son comerciales como Flemion, Dow o Aciplex. Hay estudios donde se comparan estos materiales entre sí, sin embargo, considerando las propiedades mecánicas, Nafión sigue siendo el material más óptimo a utilizarse comercialmente para esta tecnología [25].

En general, el desarrollo de nuevos materiales que se estudian como PEMs se enfoca en polímeros ácidos perfluoro sulfonados (PFSA) modificados, cuyo estándar es el Nafión, polímeros alternativos sulfonados y sus membranas compuestas, y membranas con complejos ácido-base [26].

Una alternativa a las PEMS desarrolladas en base a una cadena de tetrafluoroetileno (TFE) como Nafión, es el uso de estireno y algunos de sus derivados fluorados. Los monómeros del estireno son sencillos de modificar y sus polímeros pueden obtenerse mediante diversas rutas, sin embargo, presentan un tiempo de vida corto en comparación a Nafión debido a que no son resistentes a ataques de hidroperóxidos [18].

Otra alternativa son los poliarilenos, polímeros rígidos que presentan altas temperaturas de transición vítrea ($T_g > 200^\circ\text{C}$) debido a la presencia de grupos aromáticos. Poliétersulfonas (PESF), poliétercetonas (PEK), poli(arilen éteres), poliésteres y poliimidas (PI) son ejemplos de estos materiales [27]. Es importante mencionar que la mayoría de polímeros que contienen grupos aromáticos son considerados para utilizarse en las PEMs debido a su procesabilidad, así como su variedad de composiciones químicas y su estabilidad en los ambientes químicos dentro de las celdas [18]. Por dar algunos ejemplos, los poli(arilen éter cetonas) son atractivos ya que incrementando la proporción de grupos éter relativos a los grupos carbonilos, aumentan los sitios disponibles para la sulfonación de estos materiales en su cadena principal [28]. También los poli(arilen éter sulfonas) son de interés ya que poseen alta resistencia y conservan estas propiedades entre -100°C y 150°C . Sus membranas presentan propiedades reproducibles y controlables en cuanto al tamaño de poro. Se ha logrado incorporar grupos sulfónicos a estos materiales y debido a sus bajos costos, facilidad en su preparación, estructura y composición controlable, además de estabilidad térmica y mecánica, se han estudiado ampliamente como PEMs. Se han analizado estos materiales en función de su estructura y propiedades, así como el rendimiento que presentan en celdas de hidrógeno y se ha encontrado que cuando la sulfonación de la cadena principal del polímero excede cierto grado, estos polímeros se hinchan y solubilizan en agua; obtener polímeros entrecruzados es una forma de lidiar con este problema. También la incorporación de grupos sulfona en la cadena principal del polímero

da como resultado temperaturas de transición vítrea mayores y temperaturas de descomposición más altas, lo que permitiría a las PEMs operar a temperaturas mayores [29].

Además de los polímeros antes descritos, derivados de polinorbornenos también han sido estudiados como membrana de intercambio iónico. Los monómeros de norborneno han sido objeto de interés debido a su sencilla preparación y funcionalización, además de que estos pueden polimerizarse fácilmente vía ROMP, obteniéndose polímeros de altos pesos moleculares con buenas propiedades mecánicas. Algunos polímeros iónicos sintetizados con base en norbornén dicarboximidias sulfonadas se muestran a continuación en la figura 5 [30,31].

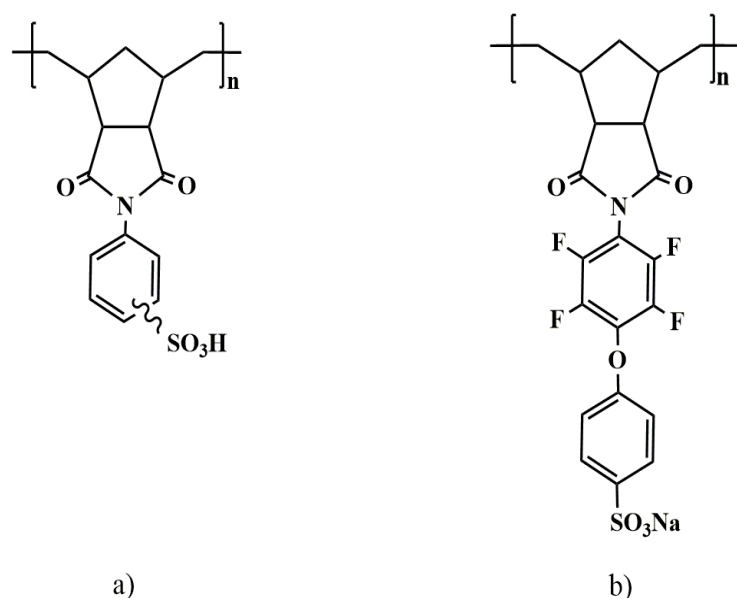
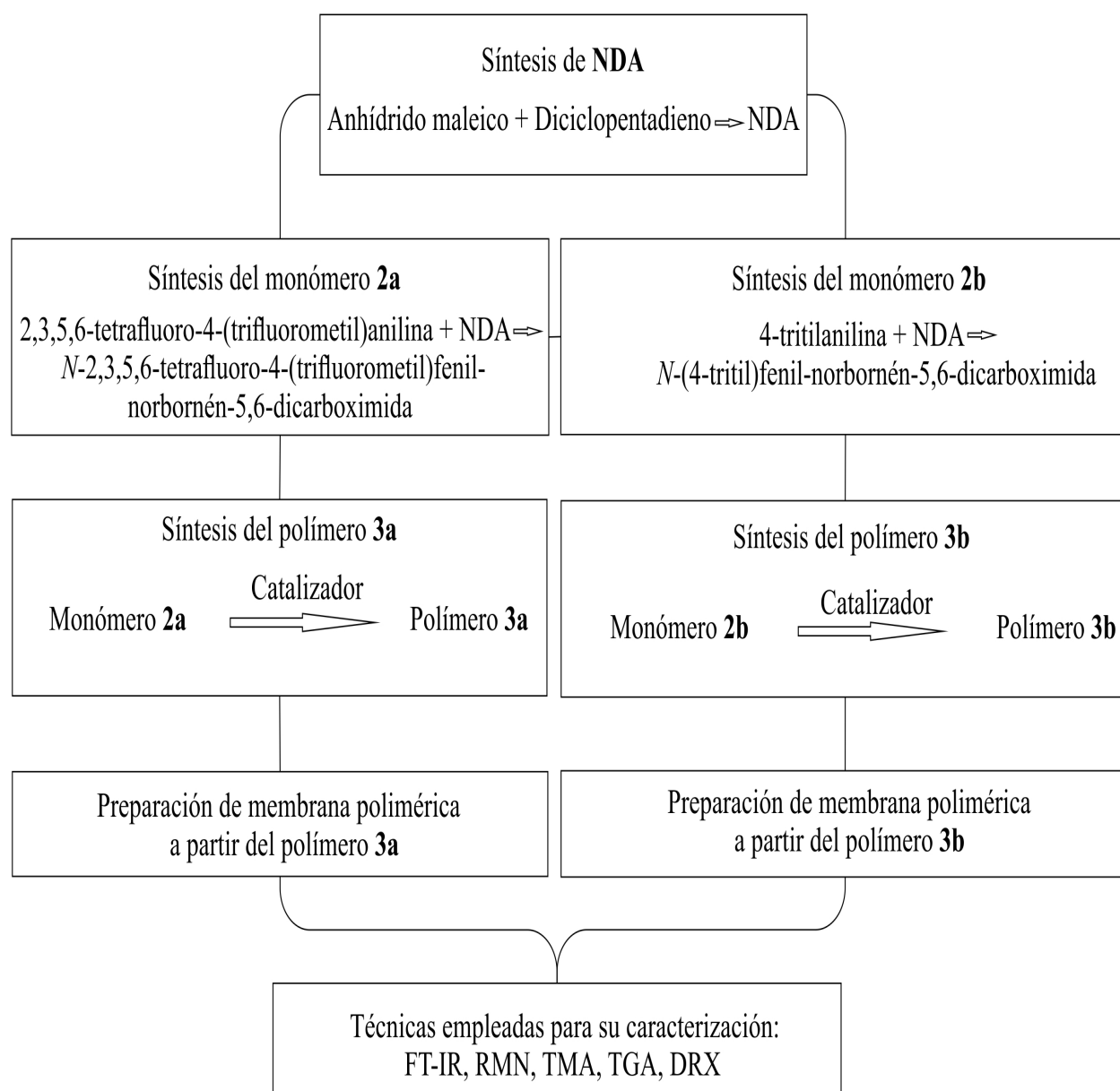


Figura 5: Ejemplos de polinorbornén dicarboximidias sulfonadas

Estudios efectuados en relación a las propiedades iónicas de los materiales mostrados en la figura 5 señalan que estos exhiben una alta permeoselectividad al transporte de los iones hidrógeno y sodio (H^+ , Na^+), lo cual los hace útiles en procesos de separación iónica como la electrodiálisis. En lo referente a su conductividad iónica, por ejemplo, la membrana del polímero b (Figura 5), mostró altos valores de esta propiedad, y de orden de magnitud comparable con los valores reportados para las membranas de alto desempeño como Nafión [32]. Considerando estos antecedentes y continuando con la búsqueda de nuevas membranas de intercambio iónico alternas a Nafión, en este estudio se plantea la síntesis de un nuevo copolímero sulfonado con base en los monómeros *N*-2,3,5,6-tetrafluoro-4-(trifluorometil)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida (**2a**) y *N*-(4-tritil)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida (**3a**).

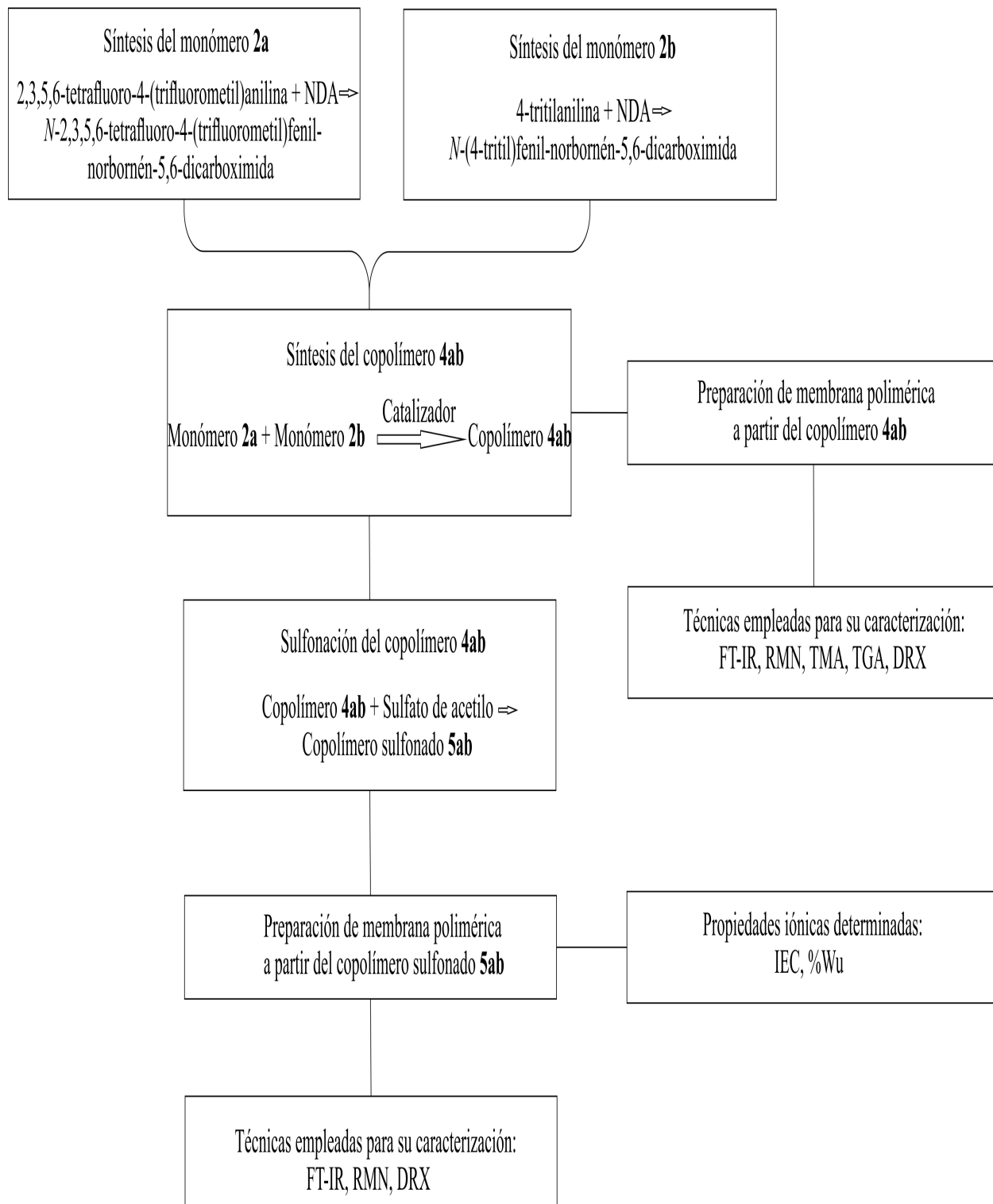
2. Parte experimental

En el esquema 6 se presenta la primera parte de la planificación llevada a cabo para la obtención de los monómeros y sus correspondientes homopolímeros, así como las técnicas empleadas para su respectiva caracterización química. (Parte 1)



Esquema 6: Organigrama de la síntesis y caracterización de los monómeros y polímeros sintetizados

En el esquema 7 se presenta la segunda parte de la planificación llevada a cabo para la obtención de los copolímeros, así como las técnicas empleadas para su respectiva caracterización química. (Parte 2)

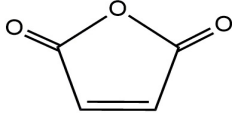
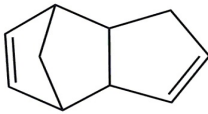
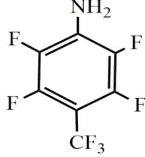
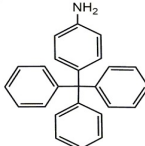
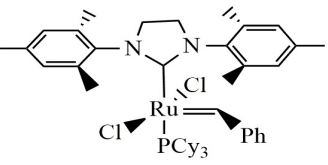


Esquema 7: Organigrama de la síntesis y caracterización de los copolímeros sintetizados

2.1 Reactivos

En la siguiente tabla se muestran los reactivos empleados en las síntesis de los materiales propuestos así como el catalizador de rutenio utilizado para las polimerizaciones correspondientes (catalizador de Grubbs de segunda generación). Todos ellos fueron adquiridos del proveedor Sigma Aldrich Co. y fueron utilizados tal cual como fueron recibidos.

Tabla 2: Reactivos empleados para la obtención de los monómeros y polímeros.

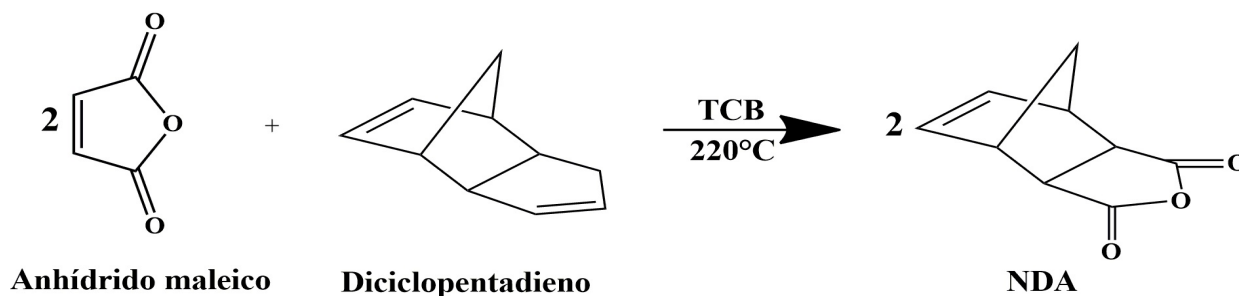
Nombre del reactivo	Fórmula química	Estructura química
Anhídrido maléico	$C_4H_2O_3$	
Diciclopentadieno	$C_{10}H_{12}$	
2,3,5,6-tetrafluoro-4-(trifluorometil)anilina	$C_7H_2F_7N$	
4-tritilanilina	$C_{25}H_{21}N$	
[1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno]	$C_{46}H_{65}Cl_2N_2PRu$	

El 1,2-dicloroetano adquirido de J. T. Baker, fue secado con CaH_2 y posteriormente destilado. El anhídrido acético, el cloroformo, el tolueno, el hexano, el etanol, el ácido sulfúrico, la *N,N*-dimetilformamida y el diclorometano, todos de J. T. Baker, así como el 1,2,4-triclorobenceno de Sigma-Aldrich Co., fueron utilizados sin purificación alguna.

2.2 Síntesis del anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico (NDA)

Se disuelven 18.00 g (0.18 mol) de anhídrido maleico en 60 ml de triclorobenceno (TCB). La mezcla es calentada hasta $190^\circ C$ y se adicionan lentamente 12.00 g (0.09 mol) de diciclopentadieno (Esquema 8). La mezcla de reacción se mantiene en agitación a $220^\circ C$ durante 3 h. Transcurrido el tiempo de reacción se deja enfriar la mezcla hasta temperatura ambiente y posteriormente se precipita en hexano. El precipitado se filtra a vacío y se seca a temperatura ambiente. Finalmente

el producto obtenido es recristalizado tres veces en tolueno y secado con vacío durante 12 h a temperatura ambiente. $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 6.33 (2H, t), 6.31 (2H, t), 3.51 (2H, m), 3.0 (2H, s), 1.69-1.65 (1H, m), 1.49-1.46 (1H, d). $^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 171.5 (C=O), 138.0 (C=C), 48.8, 46.9, 44.1. FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3077 (C=C-H str), 2952 (C-H asym, str), 2885 (C-H sym str), 1860 (C=O), 1777 (C=O), 1650 (C=C str), 1325, 941, 920, 769.



Esquema 8: Síntesis del anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico, NDA

2.3 Síntesis de monómeros

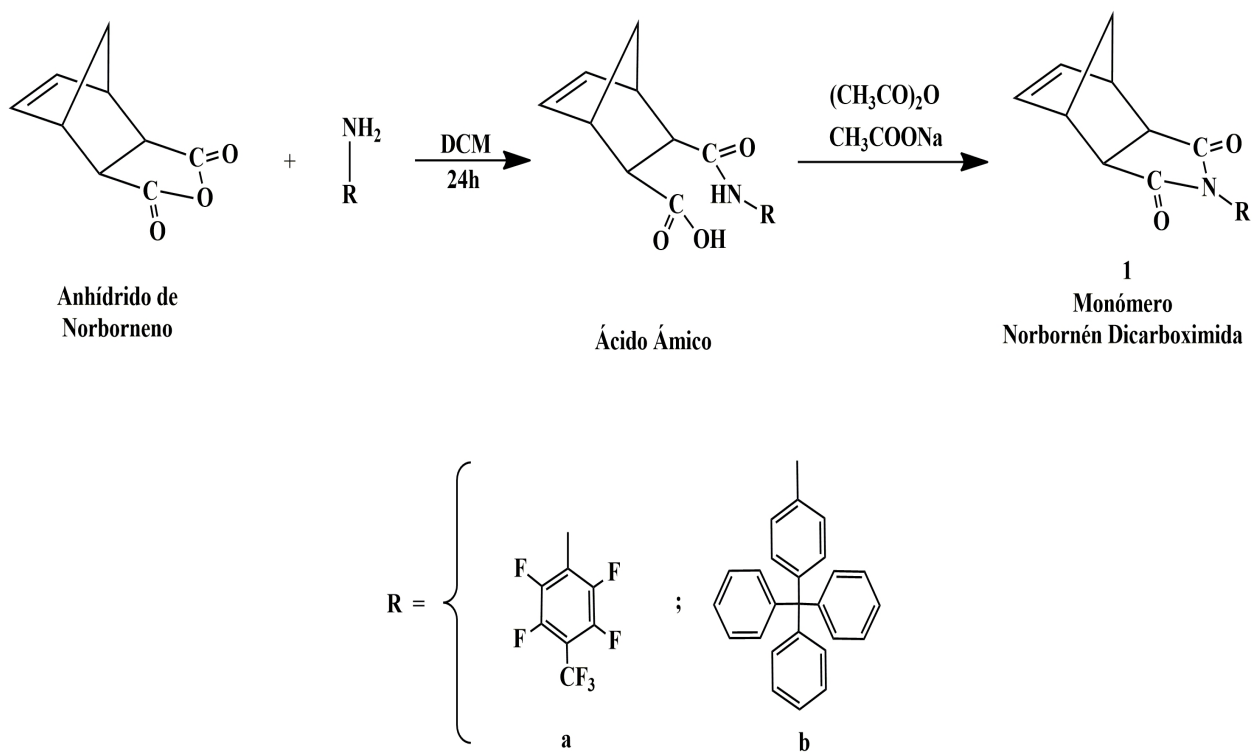
Para la obtención de los monómeros se realizan los correspondientes cálculos estequiométricos para los reactivos requeridos en sus respectivas reacciones de síntesis.

2.3.1 Síntesis del monómero 2a

Se disuelven 0.3 g (0.0012 mol) de 2,3,5,6-tetrafluoro-4-(trifluorometil)anilina y 0.2112 g (0.0012 mol) de NDA en 25 ml de diclorometano. La mezcla de reacción es calentada entre 40°C y 50°C y mantenida en agitación durante 24 h. Al ácidoámico correspondiente se le agregan 15 ml de anhídrido acético y 1.5 g de acetato de sodio anhidro, los cuales fueron mezclados y calentados entre 60°C y 70°C con agitación por 18 h (Esquema 9). Transcurrido ese tiempo, la mezcla de reacción se enfría hasta temperatura ambiente y se precipita en agua con hielo. El precipitado es filtrado a vacío y secado a temperatura ambiente. El producto final se recristaliza una vez en hexano y se seca con vacío durante 12 h a temperatura ambiente. El monómero obtenido tiene aspecto de cristales blancos. $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 6.38 (2H, s), 6.28 (2H, s), 3.45 (2H, s), 3.01 (2H, s) 1.71-1.58 (2H, m). $^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 174.14, 145.73, 144.50, 143.48, 141.17, 137.84, 134.79, 112.78, 99.99, 48.68, 45.64, 43.05. $^{19}\text{F-RMN}$ (282 MHz, CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: -58.86, -141.12, -142.83. FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 2978.86 (C-H asym, str), 2882.40 (C-H sym, str), 1722.11 (C=O), 1660.28 (C=C str), 1377.04 (C-N), 1356.99, 1307.39 (C-F).

2.3.2 Síntesis del monómero 2b

Se disuelven 0.5 g de 4-tritilanilina (0.0014 mol) y 0.2448 de NDA (0.0014 mol) en 25 ml de diclorometano. La mezcla de reacción es calentada entre 40°C y 50°C y mantenida en agitación durante 24 h. Al ácido ámico obtenido se le agregan 15 ml de anhídrido acético y 1.5 g de acetato de sodio anhidro, los cuales fueron mezclados y calentados entre 60°C y 70°C con agitación durante tres días (Esquema 9). Transcurrido ese tiempo, la mezcla de reacción se enfría hasta temperatura ambiente y se precipita en agua con hielo. El precipitado es filtrado a vacío y secado a temperatura ambiente. El producto final se recrystaliza dos veces en etanol y se seca con vacío durante 24 h a temperatura ambiente. El monómero obtenido es de color blanco. $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta(\text{ppm}) = 7.32-7.14$ (19H, m), 6.29 (2H, s), 3.37 (2H, s), 2.82 (2H, s), 1.57-1.54 (1H, d), 1.45-1.42 (1H, d). $^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 176.8, 137.8, 131.15, 130.9, 129.4, 127.5, 126.07, 125.9, 124.89, 64.67, 47.6, 45.7, 42.7. FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3051 (C=C-H str), 2992 (C-H asym str), (2877 (C-H sym str), 1774 (C=O), 1703 (C=O), 1593, 1491 (C=C str), 1440 (CH_2 def), 1384 (C-N), 1324, 1294, 1184 (C cuat), 1020, 877, 787 cm^{-1} .



Esquema 9: Síntesis de los monómeros **2a** y **2b**

2.4 Síntesis de polímeros

La polimerización se efectúa en un matraz con atmósfera de nitrógeno y se usa el catalizador [1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno](PCy₃)Cl₂Ru=CHPh (I). La reacción fue inhibida al adicionar etil vinil éter y el polímero fue obtenido al verter la mezcla de reacción en un vaso de precipitados que contiene metanol en exceso y tres gotas de ácido clorhídrico concentrado. Los productos de las polimerizaciones se purifican por disolución en cloroformo y su posterior precipitación en metanol. Finalmente, los polímeros obtenidos se filtran y se secan a vacío a 40°C por 24 h.

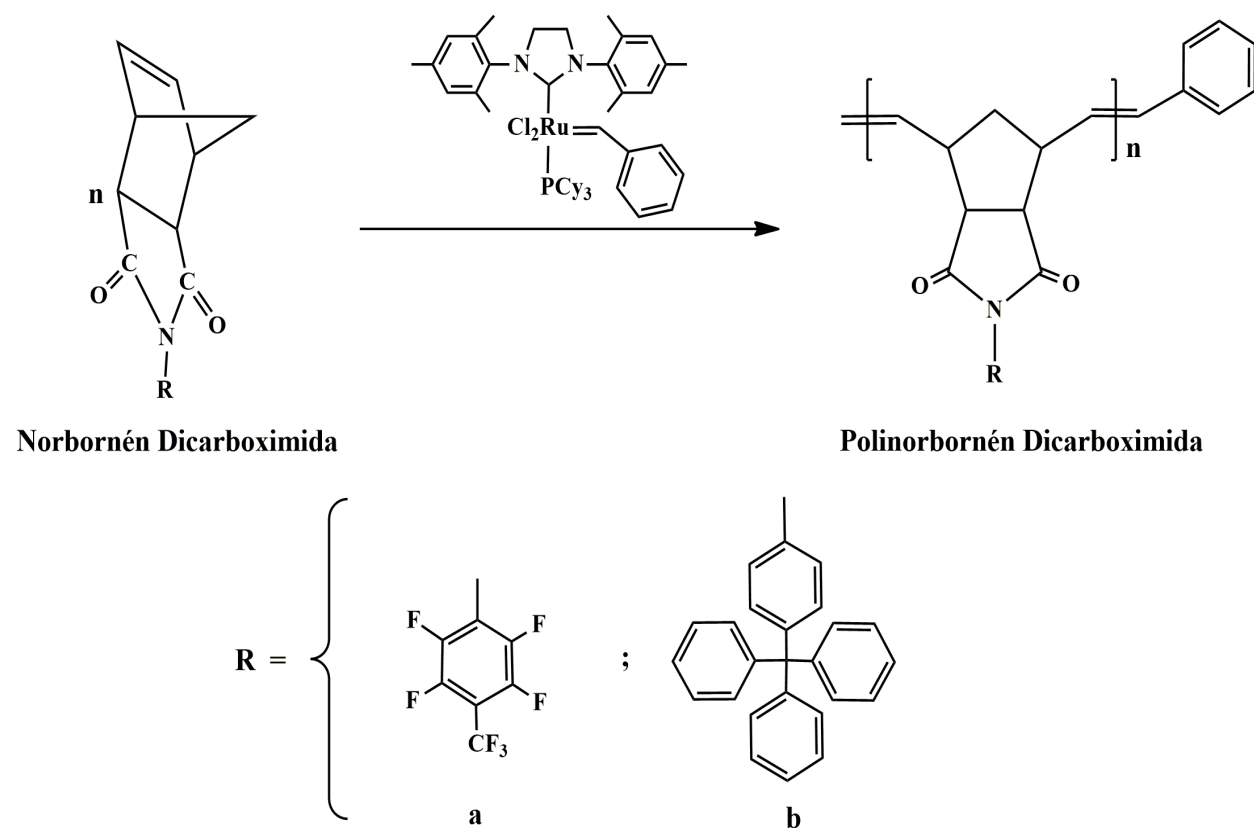
2.4.1 Síntesis del polímero 3a

En un matraz con atmósfera de nitrógeno, se disuelven 0.200 g (5.27×10^{-4} mol) del monómero **2a** en 0.7533 ml de 1,2-dicloroetano (DCE). La disolución se mantiene con agitación a temperatura ambiente. Posteriormente se agregan 0.0004 g (5.27×10^{-7} mol) del catalizador de rutenio (I) (Esquema 10). Después de 2 h de reacción, se adiciona etil vinil éter al matraz de polimerización y el polímero es precipitado en 60 ml de metanol mezclado con tres gotas de ácido clorhídrico concentrado. A continuación el polímero es filtrado y secado durante 24 h a temperatura ambiente para después ser purificado por disolución en cloroformo y precipitación en metanol. Finalmente es filtrado y secado con vacío a 105°C durante 24 h. El polímero obtenido es de aspecto fibroso, de color blanco y soluble en cloroformo. ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 5.78 (*trans*), 5.57 (*cis*), 3.31 (CH), 2.92 (CH), 2.26 (CH₂), 1.64 (CH₂). ¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 174.02, 145.74, 144.64, 143.07, 142.02, 137.87, 133.15, 131.8, 129.23, 121.76, 119.13, 115, 112.78, 119, 52.8, 51.6, 49.73, 46.53, 41.54. ¹⁹F-RMN (282 MHz, CDCl₃) δ(ppm): -59.07, -141.61, -143.42. FT-IR ν(cm⁻¹): 2930.71 (C-H str), 1797.49, 1728 (C=O), 1660 (C=C str), 1312, 1264 (C-F).

2.4.2 Síntesis del polímero 3b

En un matraz con atmósfera de nitrógeno, se disuelven 0.200 g (4.15×10^{-4} mol) del monómero **2b** en 3 ml de diclorometano (DCM). La disolución se mantiene con agitación a 45°C. Posteriormente se agregan 0.0003 g (4.10×10^{-7} mol) del catalizador de rutenio (I) (Esquema 10). Después de 2 h de reacción, se adiciona etil vinil éter al matraz de polimerización y el polímero es precipitado en 60 ml de metanol mezclado con tres gotas de ácido clorhídrico concentrado. A continuación el polímero es filtrado y secado durante 24 h a temperatura ambiente para después ser purificado por disolución en cloroformo y precipitación en metanol. Finalmente es filtrado y secado con vacío a 105°C durante 24 h. El polímero obtenido es de aspecto fibroso, de color blanco y soluble en cloroformo. ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 7.38-7.19 (aromáticos), 5.76 (*trans*), 5.52 (*cis*),

3.11 (CH), 2.88 (CH), 2.14 (CH₂), 1.63 (CH₂). ¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 177.88, 146.29, 131.03, 127.49, 125.99, 114.93, 64.85, 53.21, 48.30, 41.41. FT-IR ν(cm⁻¹): 3054 (C=C-H str), 1776, 1707 (C=O), 1595 (C=C), 1370 (C-N).

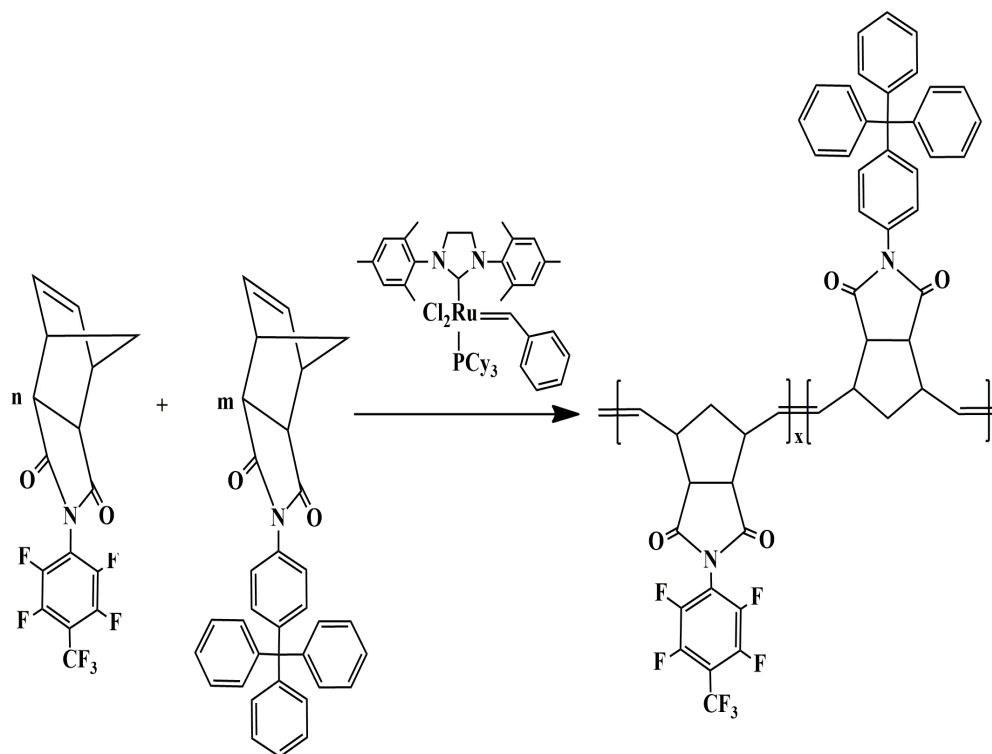


Esquema 10: Polimerización de los monómeros **2a** y **2b**, vía ROMP

2.5 Síntesis del copolímero **4ab**

En un matraz con atmósfera de nitrógeno, se disuelven 0.1000g (2.63×10^{-4} mol) del monómero **2a** y 0.1269 g (2.63×10^{-4} mol) del monómero **2b** en 3 ml de diclorometano (DCM). La disolución se mantiene con agitación a 45°C. Posteriormente se agregan 0.0004 g (5.27×10^{-7} mol) del catalizador I (Esquema 11). Después de 2 h de reacción, se adiciona etil vinil éter al matraz de polimerización y el copolímero es precipitado en 60 ml de metanol mezclado con tres gotas de ácido clorhídrico concentrado. A continuación el copolímero es filtrado y secado durante 24 h a temperatura ambiente para después ser purificado por disolución en cloroformo y precipitación en metanol. Finalmente es filtrado y secado con vacío a 105°C durante 24 h. El copolímero obtenido es de aspecto fibroso, de color blanco y soluble en cloroformo. ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 7.35-7.0 (aromáticos), 5.72 (*trans*), 5.54 (*cis*), 3.6-2.7 (C-H), 2.15 (CH₂), 1.59 (CH₂). ¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 177.16, 174.23, 146.33, 131.08, 127.60, 126.07, 125.11, 64.82, 50.88, 46.20,

41.81. ^{19}F -RMN (282 MHz, CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: -58.50, -141.51, -142.78. FT-IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3054 (C=C-H str), 1735 (C=O), 1712 (C=O), 1660 (C=C), 1372 (C-N), 1316 (C-F), 1153 (CF_3).



Esquema 11: Copolimerización de los monómeros **2a** y **2b**, vía ROMP

2.6 Sulfonación del copolímero

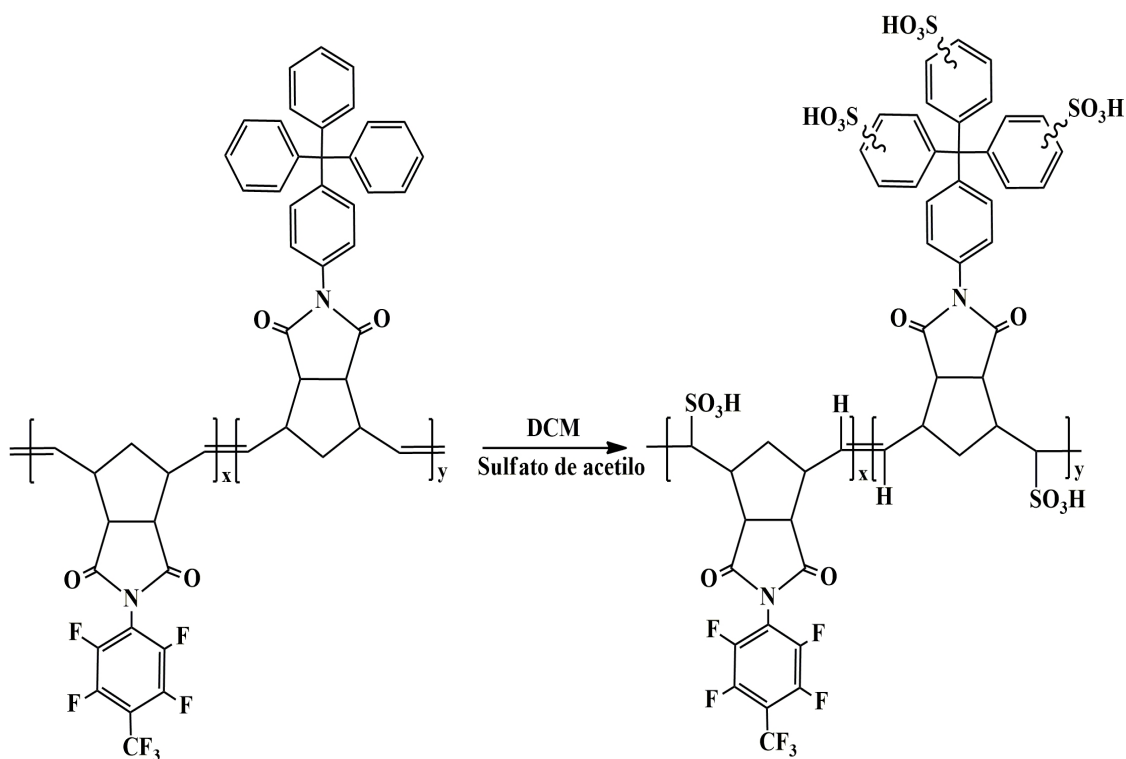
2.6.1 Preparación del sulfato de acetilo

La sulfonación del copolímero fue efectuada utilizando sulfato de acetilo, el cual fue preparado de acuerdo con el procedimiento descrito en la literatura [33]. En un matraz con atmósfera de nitrógeno, son enfriados a 0°C , 3 ml de diclorometano por 10 minutos manteniendo una agitación constante. Posteriormente, son añadidos 0.40 ml de anhídrido acético y 10 minutos después 0.18 ml de ácido sulfúrico.

2.6.2 Síntesis del copolímero sulfonado **5ab**

En un matraz con atmósfera de nitrógeno, se disuelven 0.20 g (2.32×10^{-4} mol) del copolímero **4ab** en 12 ml de diclorometano. Posteriormente, son adicionados lentamente 3.58 ml de sulfato de acetilo previamente preparado. La mezcla de reacción es mantenida con agitación constante a temperatura ambiente por 4 días (Esquema 12). Posteriormente el copolímero sulfonado **5ab** fue precipitado en 60 ml de metanol, filtrado y lavado varias veces con agua desionizada hasta pH neutro. Finalmente,

este fue filtrado y secado con vacío a 105°C durante 24 h. El copolímero sulfonado obtenido es de color oscuro y soluble en los disolventes *N,N*-dimetilformamida (DMF) y sulfóxido de dimetilo (DMSO). ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 8.64 (SO₃H arom), 7.32-7.26 (arom), 5.84-5.62 (C=C-H), 3.6-2.7(C-H), 2.15, 1.59 (CH₂). FT-IR ν(cm⁻¹): 3056.21 (C=C-H str), 1709 (C=O str), 1660(C=C), 1375 (C-N), 1315 (C-F), 1033, 1007.92, (O=S=O), 664 (C-S).



Esquema 12: Sulfonación del copolímero **4ab**

2.7 Preparación de las membranas poliméricas

Se disuelven 0.25 g del polímero en su disolvente correspondiente indicado en la tabla 3. La disolución se filtra y se vierte a una caja Petri, la cual es cubierta para asegurar la evaporación lenta del disolvente a la temperatura mostrada también en la tabla 3, hasta formar una membrana. Las membranas obtenidas a partir de cloroformo fueron secadas con vacío durante 24 h a temperatura ambiente y las obtenidas a partir de *N,N*-dimetilformamida fueron secadas con vacío durante 24 h a 150°C.

Tabla 3: Disolventes y temperaturas empleadas para la elaboración de las membranas poliméricas.

Polímero	Disolvente	ml de disolvente	$T^{\circ}\text{C}$
3a	Cloroformo	8	25
3b	Cloroformo	8	25
4ab	Cloroformo	8	25
5ab	<i>N,N</i> -dimetilformamida	6	80

2.8 Porcentaje de absorción de agua ($\% Wu$)

La absorción de agua fue determinada por análisis gravimétrico de la siguiente manera: La membrana obtenida a partir del copolímero **5ab** fue cortada para eliminar los bordes y posteriormente fue colocada en un vaso de precipitado con 100 ml de una disolución de HCl 1M. Después de la acidificación, la membrana se lavó con agua destilada hasta pH neutro. Posteriormente la membrana fue colocada en un vaso de precipitados con agua destilada donde fue agitada por 24 h. A continuación la membrana fue retirada en una acción rápida del vaso de precipitado, colocada sobre un papel absorbente y con cuidado se retiró el exceso de la disolución. De esta manera fue determinado su peso en estado húmedo ($Whúmedo$). Esta acción se repitió cuatro veces a intervalos de 24 h a partir del primer peso. Posteriormente, la membrana fue secada en un horno con vacío por 24 h a una temperatura de 105°C para asegurar la eliminación completa de agua. Transcurridas las 24 h la membrana fue enfriada hasta temperatura ambiente determinando su peso en estado seco ($Wseco$). Esta acción se repitió tres veces a intervalos de 24 h a partir del primer peso. El peso en estado húmedo ($Whúmedo$) y en estado seco ($Wseco$) es el promedio de las mediciones efectuadas en cada procedimiento, respectivamente. Finalmente, el porcentaje de absorción de agua ($\% Wu$) fue calculado de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\%Wu = \frac{Whumedo - Wseco}{Wseco} \times 100$$

2.9 Capacidad de intercambio iónico (IEC)

La medición de la capacidad de intercambio iónico de la membrana del copolímero sulfonado **5ab** fue determinada por titulación química. Inicialmente la membrana se seca en un horno con vacío por 24 h a 105°C . Posteriormente la membrana se pesa y en enseguida es colocada en un vaso de precipitado con 50 ml de HCl 1M con agitación lenta por 24 h para su activación completa. Transcurrido ese tiempo se retira la membrana de la solución de HCl 1M y es lavada en repetidas ocasiones con 500 ml de agua desionizada hasta que el agua de lavado alcanza un pH neutro. A

continuación, la membrana se sumerge en 50 ml de NaCl 1M y es mantenida en agitación lenta por 24 h para asegurar el intercambio de los protones de los grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ por cationes de sodio. Transcurrido el tiempo se procede a titular la disolución resultante con una disolución de NaOH. Este procedimiento se realizó 3 veces y a partir del promedio de las mediciones fueron realizados los cálculos correspondientes para la determinación del *IEC* utilizando la siguiente expresión:

$$IEC = \frac{VC}{W_{seco}} = \frac{\text{miliequivalentes}}{\text{g muestra seca}}$$

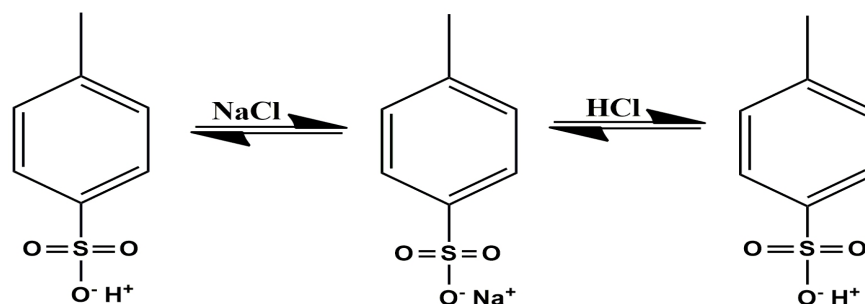
Donde:

C: Concentración molar de la disolución de NaOH.

V: Volumen gastado de disolución de NaOH en ml.

Wseco: Peso de la membrana seca en g.

Este proceso puede verse representado en el esquema 13, en el cual puede observarse cómo sucede el intercambio de los protones del grupo sulfónico por los cationes sodio.



Esquema 13: Representación esquemática del intercambio protónico por Na^+ .

2.10 Mediciones

Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier. Mediante espectroscopía de infrarrojo se pudo corroborar la presencia de los grupos funcionales esperados en los monómeros y polímeros sintetizados. Los monómeros fueron analizados en polvo y los polímeros en forma de película. Las análisis se efectuaron empleando un espectrofotómetro FT-IR Nicolet modelo iS10 con accesorio ATR.

Resonancia Magnética Nuclear. La estructura química de los nuevos monómeros y polímeros fue confirmada mediante resonancia magnética nuclear. Para este análisis se disolvieron las muestras sólidas en cloroformo deuterado (CDCl_3) y *N,N*-dimetilformamida deuterada (DMF-d_7), a una

concentración típica de 0.1 g/ml. El tetrametilsilano (TMS) se utilizó como estándar en los análisis de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN mientras que el ácido trifluoroacético fue utilizado como estándar en los análisis de ^{19}F -RMN los cuales fueron efectuados a 300, 75 y 282 MHz, respectivamente, en un equipo Bruker modelo Avance III HD.

Análisis termomecánico. Las determinaciones de las temperaturas de transición vítrea (T_g) se llevaron a cabo mediante análisis termomecánicos (TMA) utilizando el equipo Q400 de TA Instruments. Los experimentos se efectuaron a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ bajo una atmósfera de nitrógeno.

Análisis termogravimétrico. Las temperaturas de descomposición de los polímeros (T_d) se determinaron mediante análisis termogravimétrico (TGA). Los experimentos fueron efectuados a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ bajo una atmósfera de nitrógeno utilizando el equipo Q5000IR de TA Instruments.

Difracción de Rayos X. La difracción de Rayos X se llevó a cabo en un difractómetro Bruker D2-Phaser 2nd generation, entre 6 y 70 grados de la escala de 2θ , a 35 kV y 25 mA, utilizando radiación de cobre $K\alpha = 1.54 \text{ \AA}$. Las muestras de los polímeros **3a**, **3b** y del copolímero **4ab** se analizaron en películas de 5 cm de diámetro y 1.0 mm de espesor obtenidas a partir de las disoluciones de polímero en cloroformo.

3. Resultados y discusiones

3.1 Síntesis de monómeros

Los monómeros presentados en este estudio se sintetizaron a partir del anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico, NDA. Este anhídrido se preparó mediante la reacción de Diels-Alder a partir de anhídrido maleico y diciticlopentadieno a alta temperatura (Esquema 8).

La síntesis de los monómeros **2a** y **2b** se llevó a cabo mediante la reacción entre NDA y las aminas 2,3,5,6-tetrafluoro-4-(trifluorometil)anilina y 4-tritilanilina, respectivamente, para obtener los correspondientes ácidos ámicos. Posteriormente éstos se deshidrataron utilizando acetato de sodio anhidro y anhídrido acético, para obtener las ímidas cíclicas correspondientes (Esquema 9).

A continuación, en la tabla 4, se observan los rendimientos en peso y puntos de fusión de los monómeros sintetizados:

Tabla 4: Rendimiento en peso y temperatura de fusión de los nuevos monómeros

Monómero	Rendimiento en peso (%)	T_f (°C)
2a	34	128-130
2b	62	259-261

La estructura de los monómeros sintetizados fue confirmada mediante espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) y resonancia magnética nuclear de hidrógeno (^1H -RMN), carbono (^{13}C -RMN) y flúor (^{19}F -RMN). Los espectros correspondientes a esta caracterización se presentan en las figuras 6-12.

En las figuras 6 y 7 se presentan los espectros de infrarrojo de los monómeros **2a** y **2b**, respectivamente, los cuales presentan algunas señales similares debido al parecido entre sus estructuras químicas. Analizando los espectros obtenidos para los compuestos sintetizados se pueden observar

las siguientes señales: entre 3075 cm^{-1} y 2877 cm^{-1} las señales correspondientes al hidrógeno unido al doble enlace carbono-carbono (H-C=C), las señales presentes entre 1774 cm^{-1} y 1703 cm^{-1} se deben a la vibración del grupo carbonilo (C=O), entre 1660 cm^{-1} y 1491 cm^{-1} las señales correspondientes al doble enlace carbono-carbono (C=C) y entre 1454 cm^{-1} y 1377 cm^{-1} está presente la señal correspondiente a la tensión del enlace carbono-nitrógeno (C-N). También en 1307 cm^{-1} la señal correspondiente al enlace carbono-flúor (C-F), y entre 1182 y 1143 cm^{-1} la señal correspondiente al grupo trifluorometilo ($-\text{CF}_3$), para el monómero **2a**.

Posteriormente, en las figuras 8 y 11 se muestran los espectros de ^1H -RMN correspondientes a los homopolímeros. En estos se observan en 6.38 y 6.28 ppm, 6.29 y 6.19 ppm, las señales correspondientes a los protones del enlace carbono-carbono (H-C=C-H) de los monómeros **2a** y **2b**, respectivamente. También se observa en el intervalo de 7.32 - 7.14 ppm, las señales correspondientes a los protones aromáticos para el monómero **2b**.

Por otra parte, en los espectros de ^{13}C -RMN presentados en las figuras 9 y 12, se observa una señal entre 176.8 y 174.14 ppm correspondiente al carbono presente en el grupo carbonilo (C=O) y una señal entre 137.84 y 137.8 ppm correspondiente al doble enlace carbono-carbono (C=C) para ambos monómeros. También entre 127.35 y 121.86 ppm se encuentran señales correspondientes al grupo trifluorometilo ($-\text{CF}_3$) del monómero **2a** [34].

Finalmente en el espectro de ^{19}F -RMN del monómero **2a**, presentado en la figura 10, se observa la señal correspondiente al grupo trifluorometilo ($-\text{CF}_3$) en -58.86 ppm.

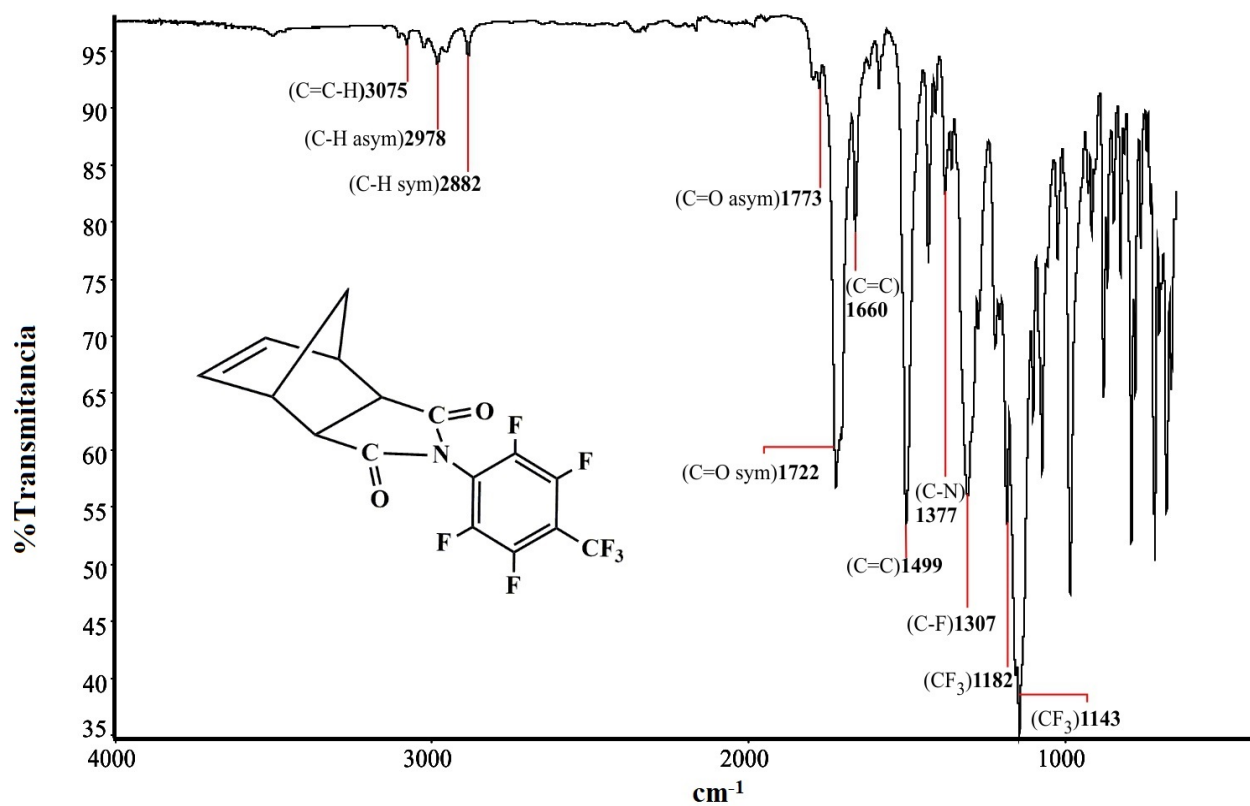


Figura 6: Espectro de FT-IR para el monómero **2a**

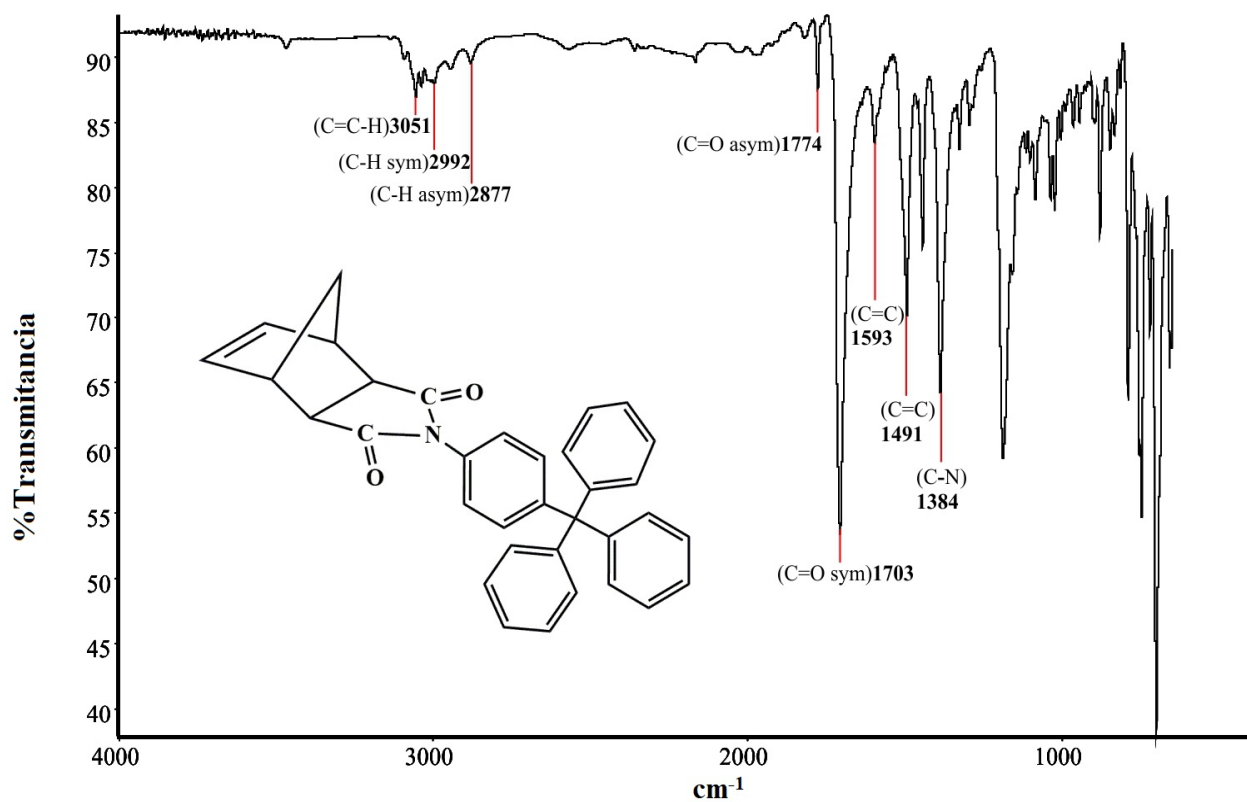


Figura 7: Espectro de FT-IR para el monómero **2b**

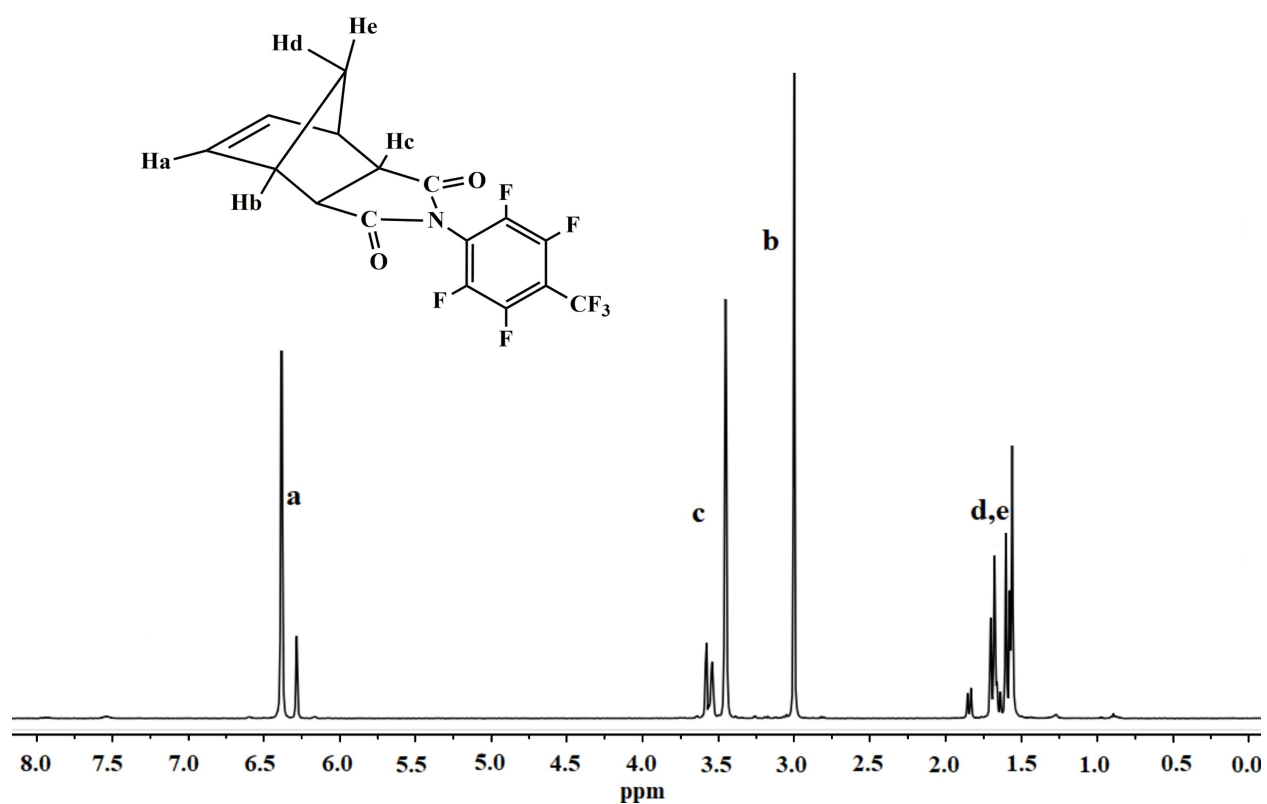


Figura 8: Espectro de ^1H -RMN para el monómero **2a**

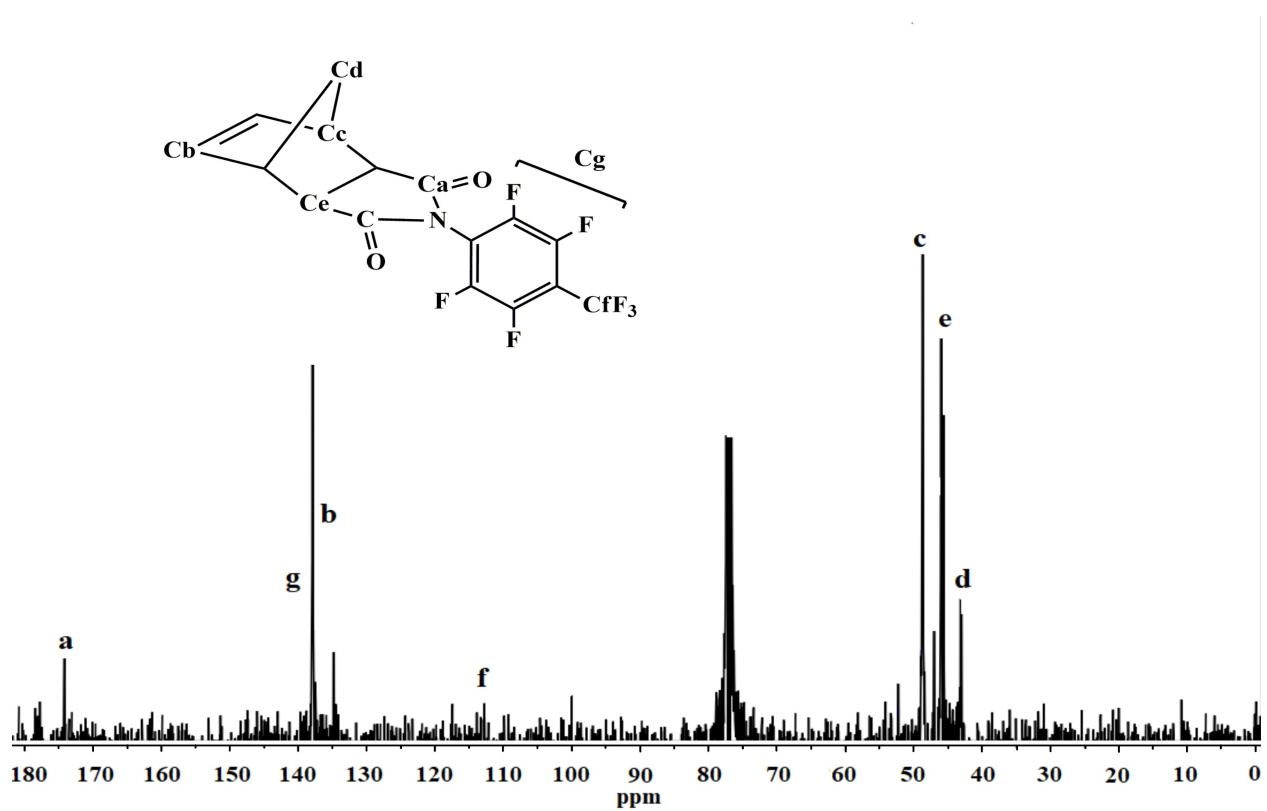


Figura 9: Espectro de ^{13}C -RMN para el monómero **2a**

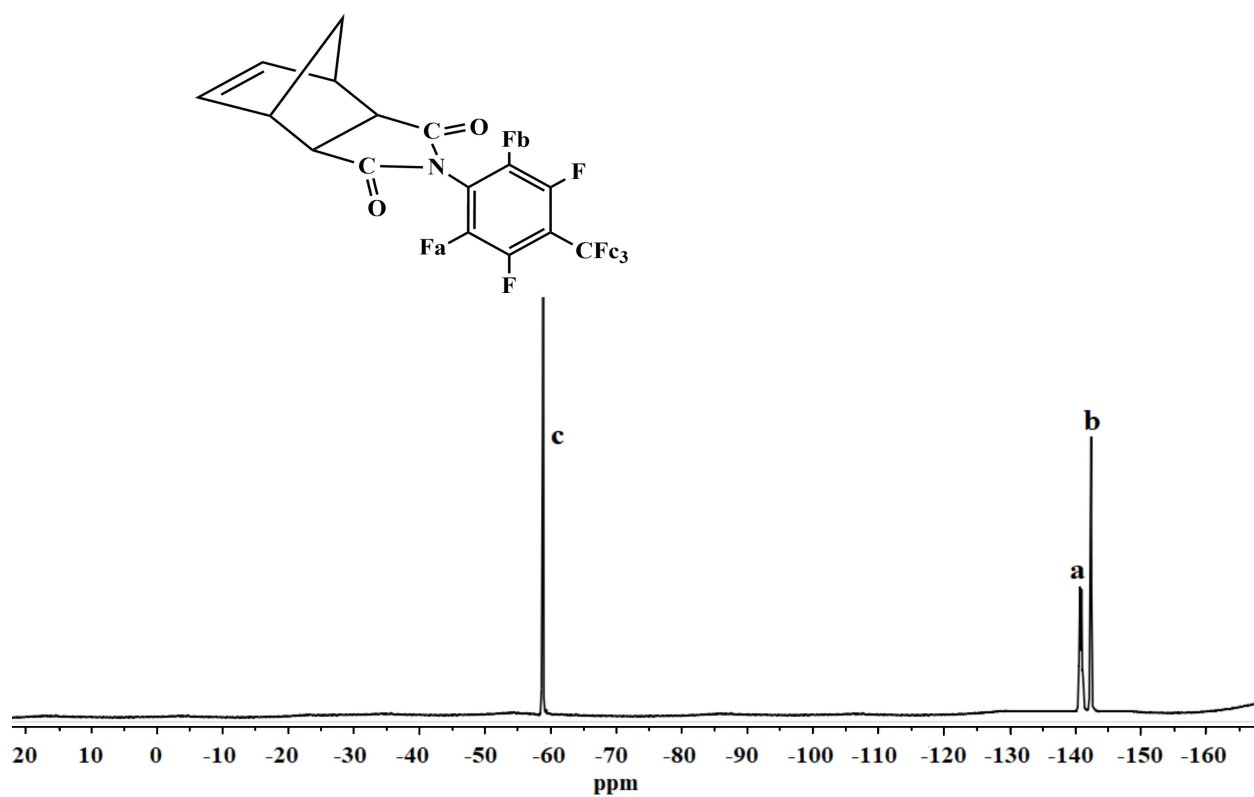


Figura 10: Espectro de ^{19}F -RMN para el monómero **2a**

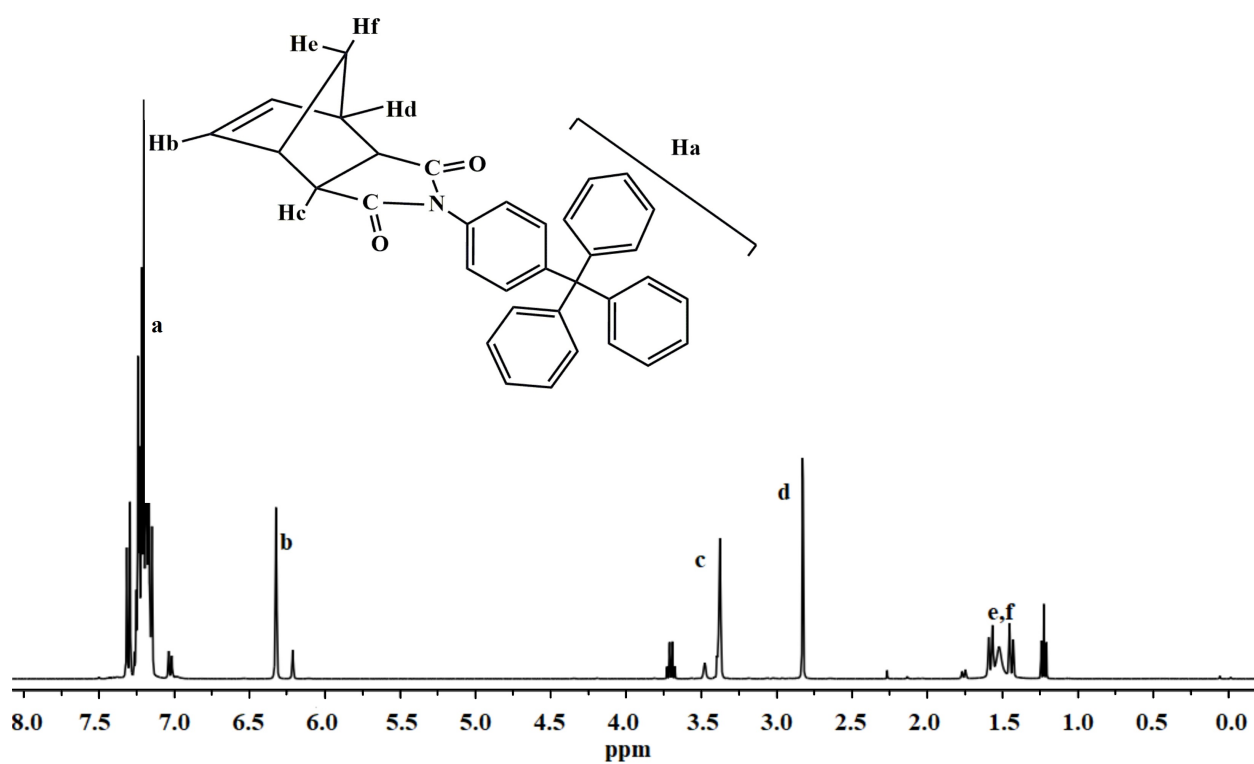


Figura 11: Espectro de ^1H -RMN para el monómero **2b**

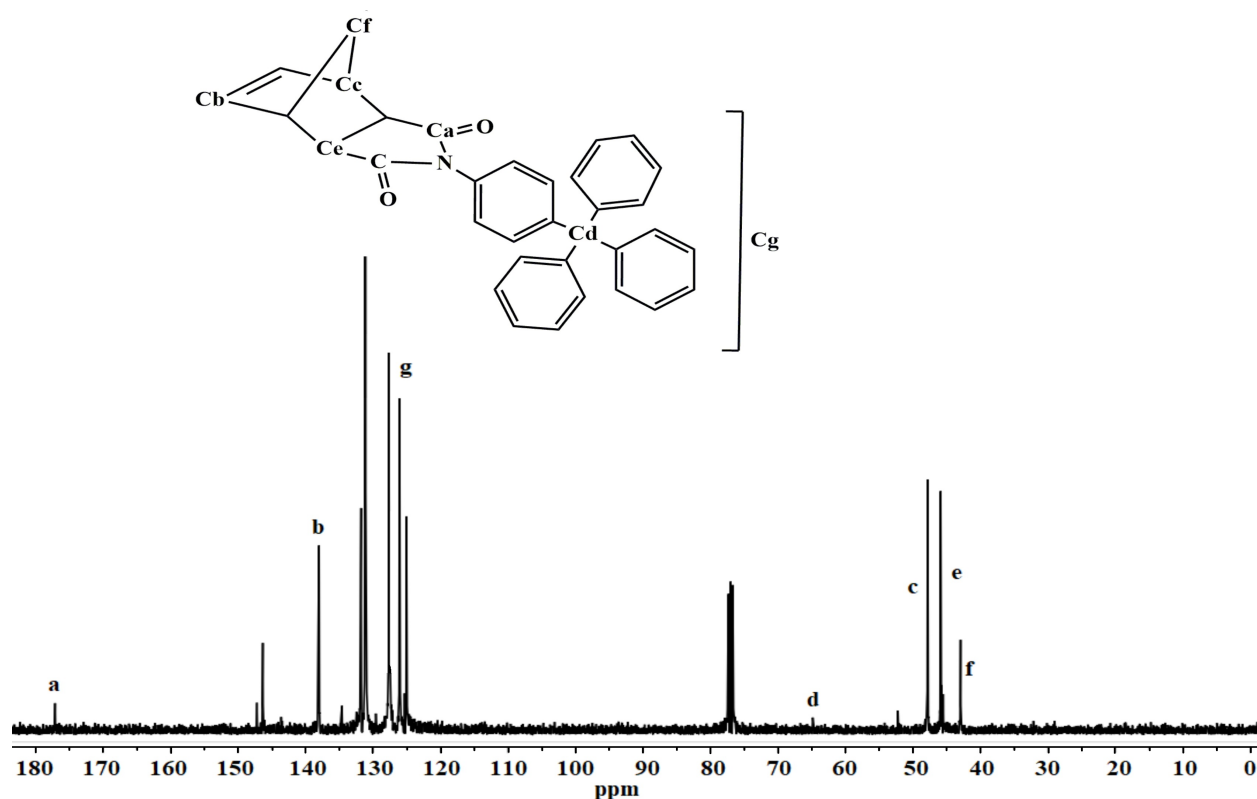


Figura 12: Espectro de ^{13}C -RMN para el monómero **2b**

3.2 Síntesis de polímeros

Una vez obtenidos los monómeros **2a** y **2b** fueron polimerizados vía metátesis con apertura de anillo utilizando el catalizador de Grubbs de segunda generación [1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno](PCy₃)Cl₂Ru=CHPh, obteniéndose así las polinorbornén dicarboximidas correspondientes. Las polimerizaciones fueron efectuadas en 1,2-dicloroetano, a temperatura ambiente en el caso de la polimerización de **2a**, y a 45°C en el caso de la polimerización del monómero **2b**, durante 2 horas, ambas a una relación monómero/catalizador de 1000. Una vez que las polimerizaciones finalizaron, se obtuvieron con éxito polímeros fibrosos y de color blanco. Se lograron obtener rendimientos altos, siendo de 92% para la polimerización del monómero **2a** y 93% para el caso del polímero **3b**.

La estructura de los polímeros sintetizados fue confirmada mediante espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) y resonancia magnética nuclear de hidrógeno (^1H -RMN), carbono (^{13}C -RMN) y flúor (^{19}F -RMN).

En los espectros de infrarrojo mostrados en las figuras 13 y 14 de los polímeros **3a** y **3b**, res-

pectivamente, se pueden observar las siguientes señales: entre 3054 cm^{-1} y 2857 cm^{-1} las señales correspondientes al hidrógeno unido al doble enlace carbono-carbono (H-C=C), las señales presentes entre 1797 cm^{-1} y 1707 aparecen debido a la vibración del grupo carbonilo (C=O), entre 1660 y 1491 , las señales correspondientes al doble enlace carbono-carbono (C=C) y también entre 1379 y 1307 , señales correspondientes al grupo (C-N). También la señal en 1312 cm^{-1} atribuida al enlace carbono-flúor (C-F) y entre 1182 y 1143 la señal correspondiente al grupo trifluorometilo ($-\text{CF}_3$) para el polímero **3a**.

En las figuras 15 y 16, se muestran los espectros de $^1\text{H-RMN}$. En estos pueden observarse las señales correspondientes a los protones del doble enlace carbono-carbono presente en los polímeros **3a** y **3b** alrededor de 5.5 y 6.0 ppm. También se observan los protones que se encuentran en el puente de las estructuras de los polímeros **3a** y **3b** entre 1.63 y 2.23 ppm. Finalmente los protones aromáticos correspondientes a **3b** se observan en la región de $7.0 - 7.5$ ppm.

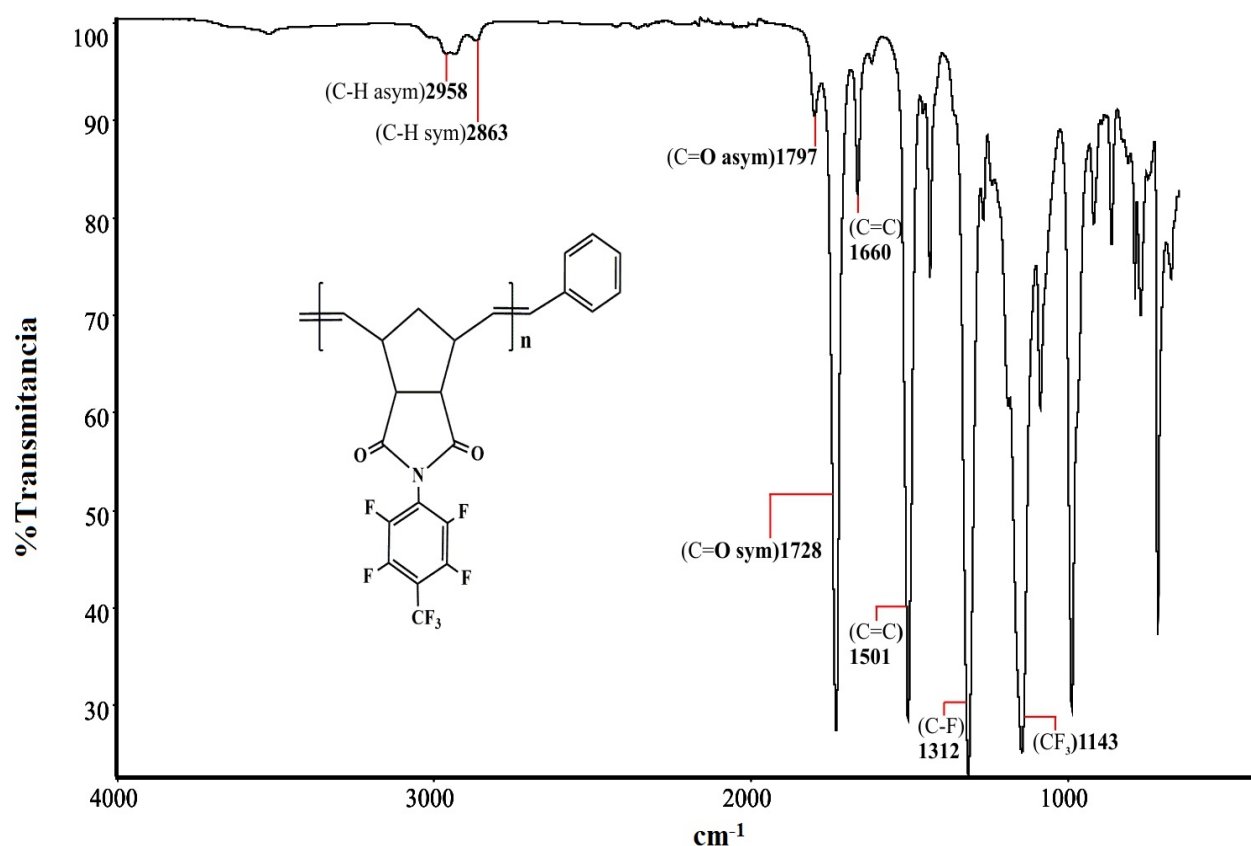


Figura 13: Espectro de FT-IR para el polímero **3a**

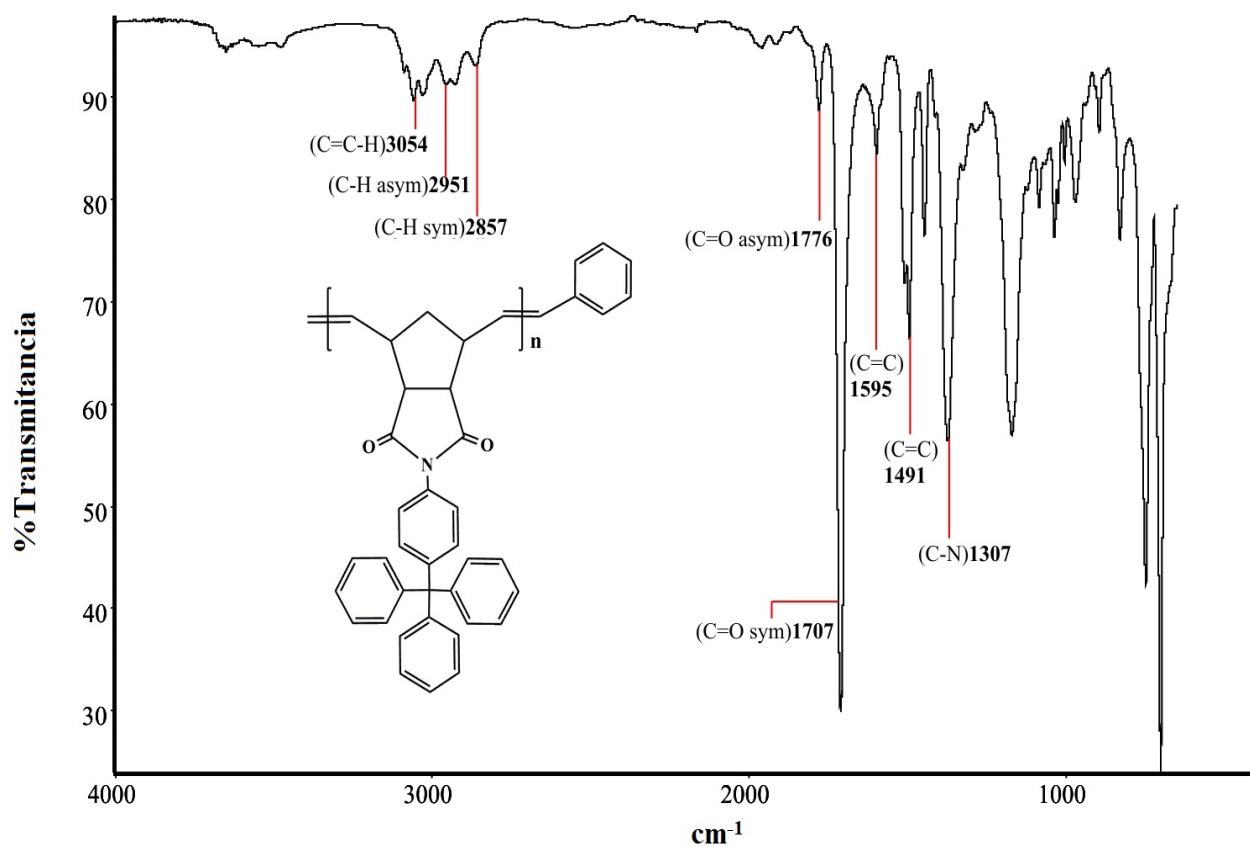


Figura 14: Espectro de FT-IR para el polímero **3b**

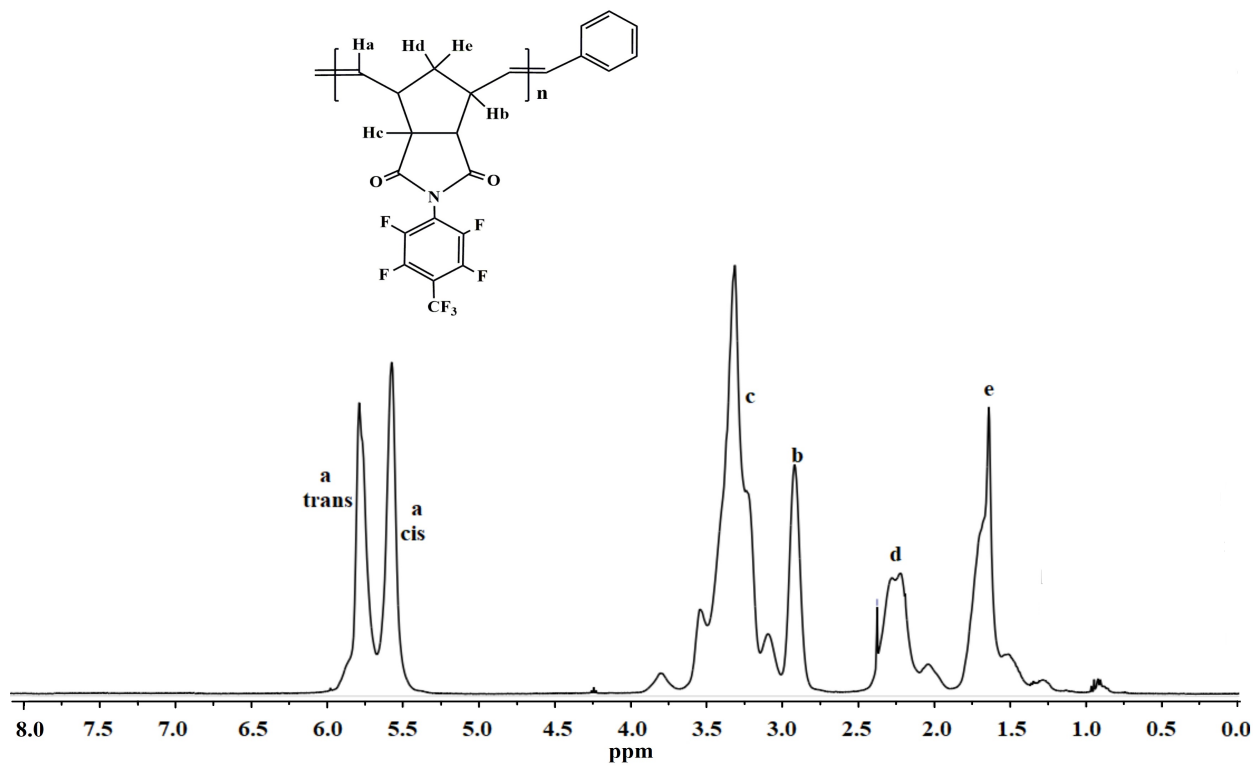


Figura 15: Espectro de ^1H -RMN para el polímero **3a**

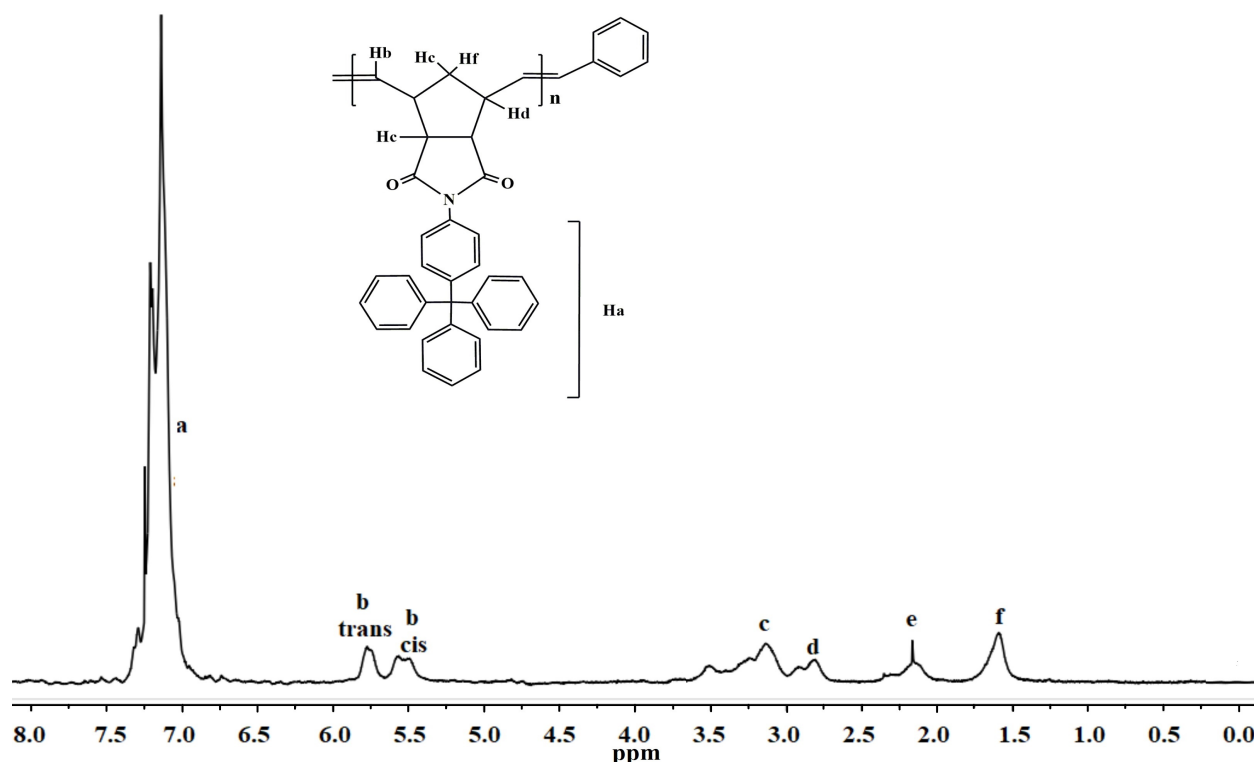


Figura 16: Espectro de ¹H-RMN para el polímero **3b**

Se realizaron también distintos análisis térmicos para los polímeros sintetizados con el propósito de determinar sus propiedades térmicas. Es importante la determinación de estas para cualquier material, debido a que proporcionan información acerca de las condiciones a las que podrá aplicarse. Los resultados se muestran a continuación:

Las figuras 17 y 18 muestran los termogramas obtenidos mediante análisis termomecánico (TMA) y en ellos se encuentran indicadas las temperaturas de transición vítrea (T_g) de los polímeros **3a** y **3b**, respectivamente. Esta temperatura es la máxima de operación a la cual un material puede ser aplicado, ya que a esta el material polimérico se reblandece, por lo que pierde propiedades mecánicas. El termograma del polímero **3a** indica una T_g de 215°C, mientras que la T_g del polímero **3b** es de 268°C. Ya que la T_g del polímero **3b** es mayor, puede decirse que la movilidad de las cadenas poliméricas de **3b** se encuentra más restringida, esto puede atribuirse a la voluminosidad y rigidez existente en la estructura del material debido a los grupos aromáticos presentes.

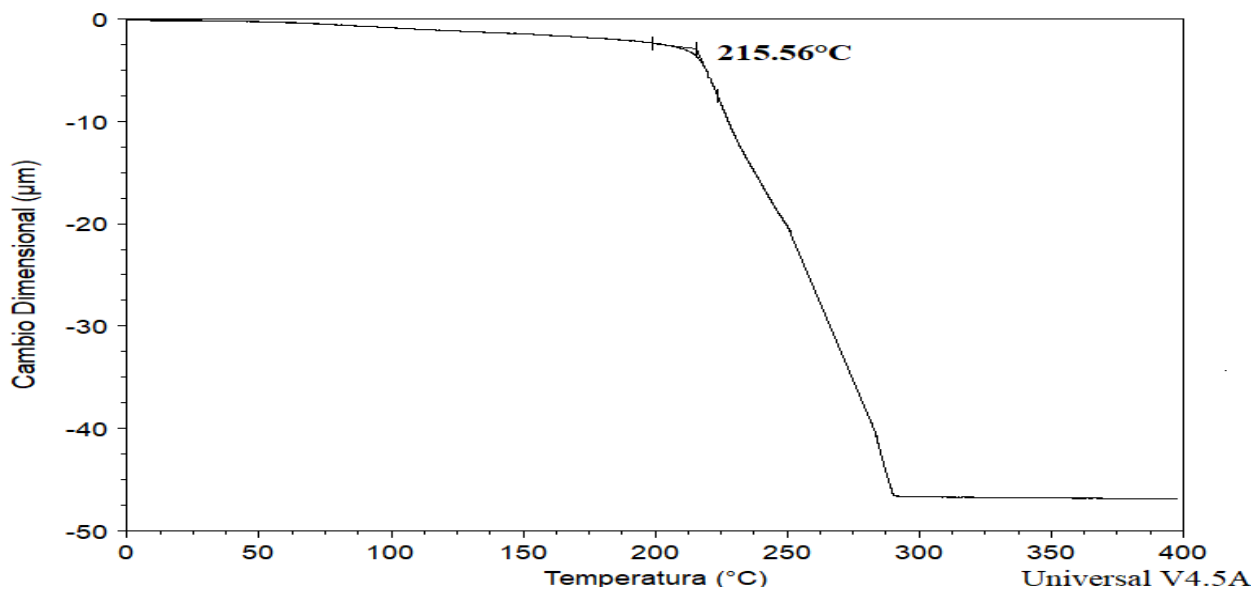


Figura 17: TMA del polímero **3a**

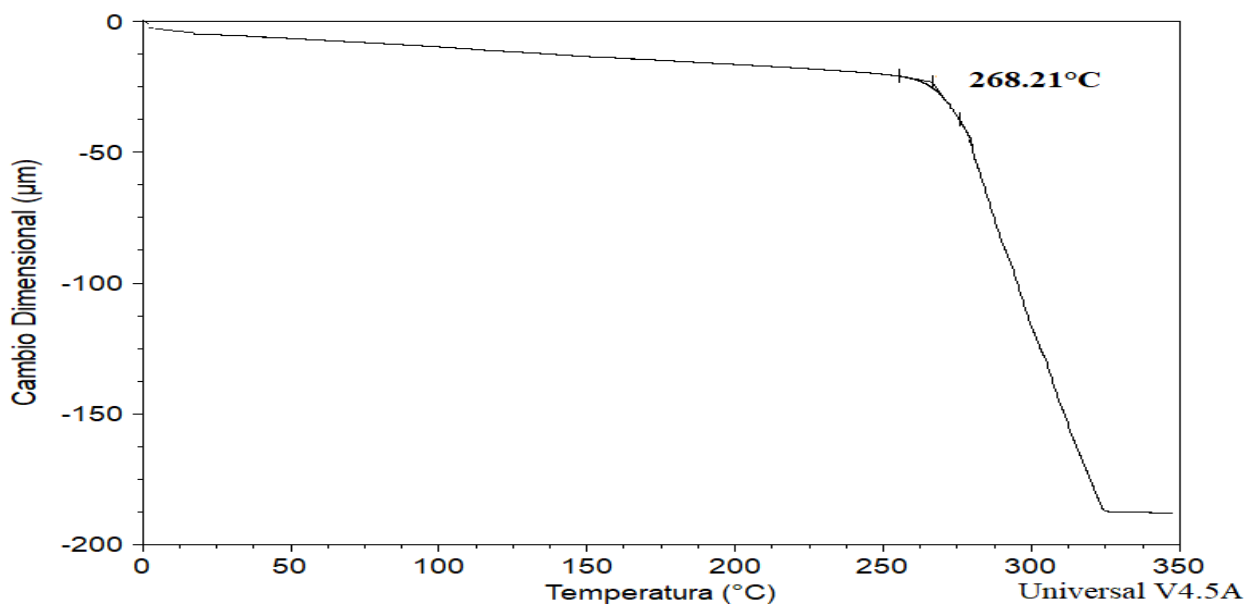


Figura 18: TMA del polímero **3b**

Mediante análisis termogravimétrico (TGA) es posible determinar la temperatura de descomposición, T_d , de los materiales poliméricos obtenidos. Se determinó que la T_d del polímero **3a** es de 397°C y la del polímero **3b** es de 438°C. Estas temperaturas se presentan en las figuras 19 y 20, para los polímeros **3a** y **3b**, respectivamente, y están asociadas a la descomposición de la cadena principal de las cadenas poliméricas.

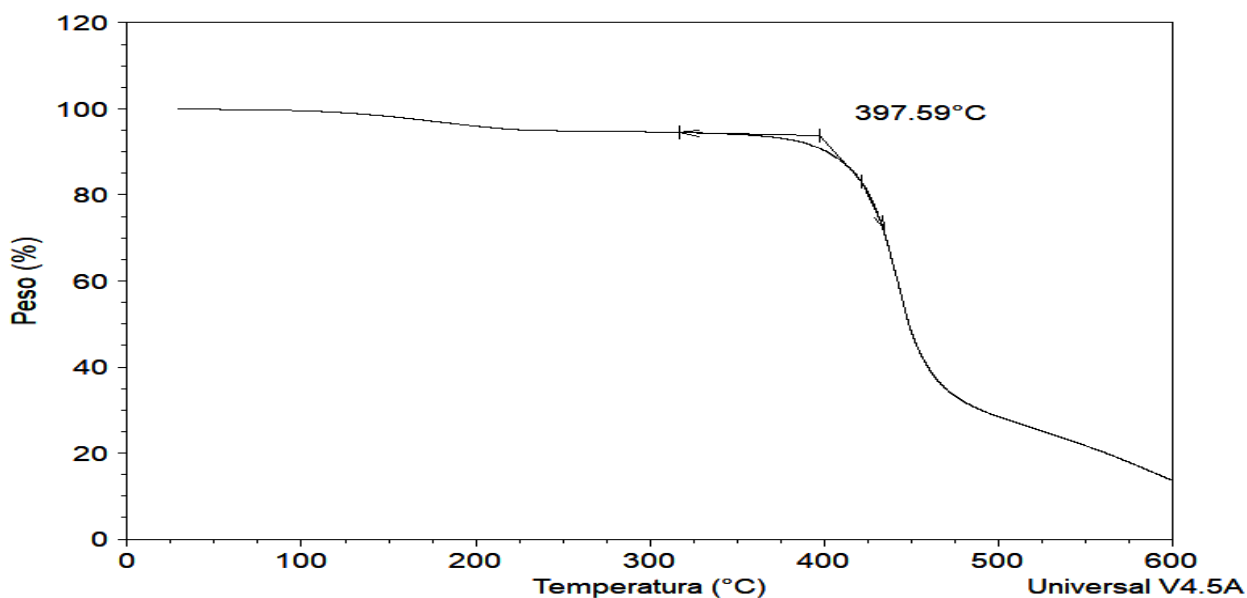


Figura 19: TGA del polímero **3a**

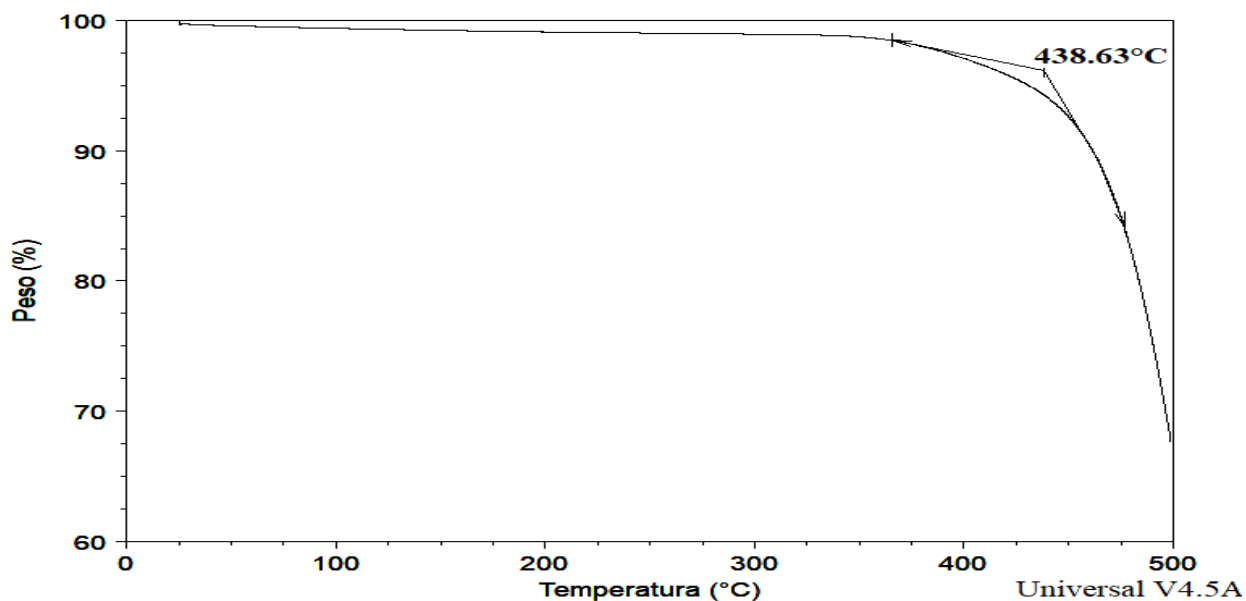


Figura 20: TGA del polímero **3b**

Las figuras 21 y 22 muestran los difractogramas de Rayos X obtenidos para los polímeros **3a** y **3b**. Estos muestran un patrón típico de difracción de un material amorfo que exhibe un máximo de intensidad de $16,5^\circ$ en la escala de 2θ para el polímero **3a** y $19,3^\circ$ para el polímero **3b**, ambos en la misma escala. Utilizando la Ley de Bragg, $n\lambda=2d\text{sen}\theta$, se obtiene una distancia promedio de separación entre cadenas poliméricas, d , con valores de 5.3649 \AA , y 4.5870 \AA , respectivamente. Este valor obtenido para el polímero **3b** indica que existe un mejor empaquetamiento entre las cadenas poliméricas existentes en el material, en comparación con el polímero **3a**, por lo que se obtiene un menor valor de la distancia.

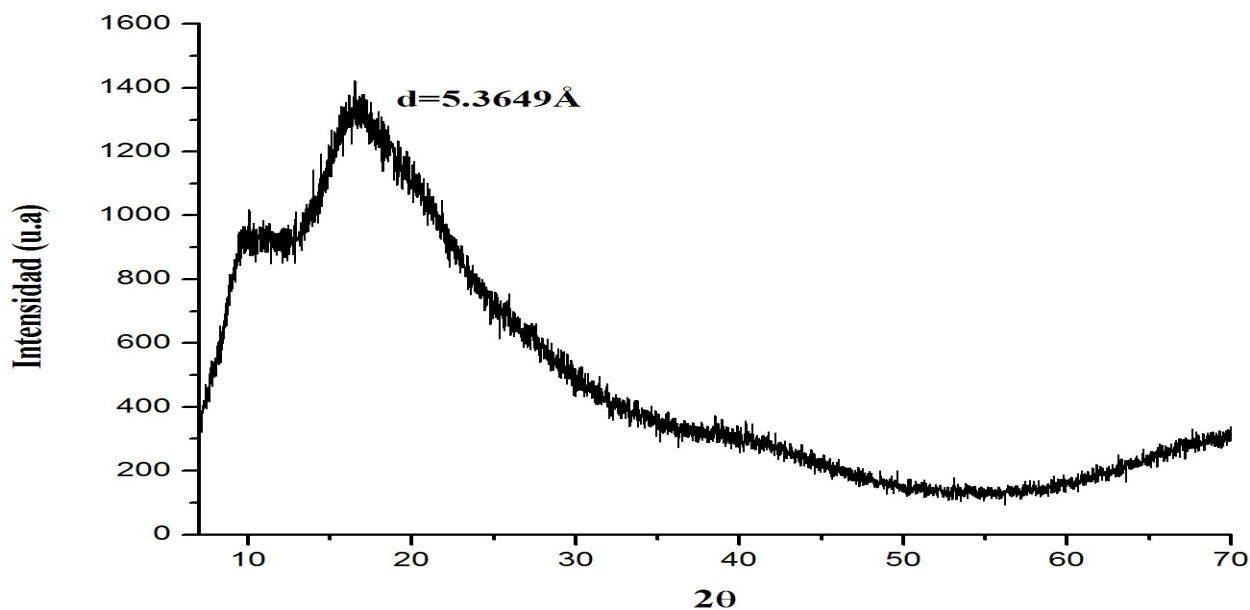


Figura 21: Patrón de difracción de Rayos X del polímero **3a**

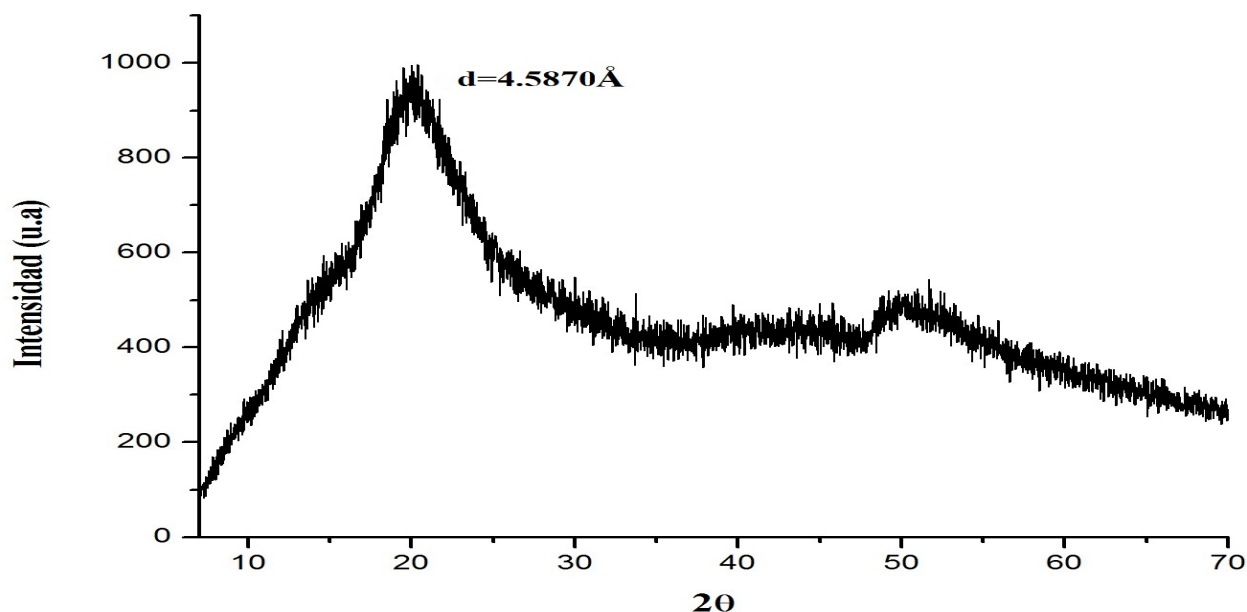


Figura 22: Patrón de difracción de Rayos X del polímero **3b**

3.3 Síntesis del copolímero **4ab** poli[*N*-2,3,5,6-tetrafluoro-4-(trifluorometil)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida-co-*N*-(4-tritil)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida]

Una vez obtenidos los monómeros **2a** y **2b** fueron copolimerizados vía metátesis con apertura de anillo utilizando el catalizador de Grubbs de segunda generación [1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno](PCy₃)Cl₂Ru=CHPh, obteniéndose así el copolímero **4ab** a partir de las norbornén dicarboximidias correspondientes. La copolimerización fue efectuada en 1,2-dicloroetano

y a 45°C, durante 2 horas, a una relación monómero/catalizador de 1000. Una vez que la copolimerización vía ROMP finalizó, se obtuvo con éxito un copolímero fibroso y de color blanco. El rendimiento obtenido para esta reacción fue de 100 %.

En la figura 23 se presenta el espectro de infrarrojo del copolímero **4ab**, en el cual se pueden observar las siguientes señales: entre 3055 cm⁻¹ y 2862 cm⁻¹ las señales correspondientes al hidrógeno unido al doble enlace carbono-carbono (H-C=C), las señales presentes entre 1797 cm⁻¹ y 1712 cm⁻¹ aparecen debido a la vibración del grupo carbonilo (C=O), la señal en 1660 cm⁻¹, característica del doble enlace carbono-carbono (C=C), también en 1372 cm⁻¹, la señal del enlace carbono-nitrógeno (C-N), en 1316 cm⁻¹, la señal del enlace carbono-flúor (C-F) y entre 1182 y 1153 cm⁻¹, la señal correspondiente al grupo trifluorometilo (-CF₃).

En la figura 24 se presenta el espectro de ¹H-RMN del copolímero **4ab**. En este pueden observarse las señales correspondientes a los protones de los anillos aromáticos alrededor de 6.96 y 7.36 ppm, y señales correspondientes a los protones del doble enlace carbono-carbono presente alrededor de 5.39 y 5.84 ppm. También entre 2.52 y 3.55 ppm, se observan las señales correspondientes a los protones adyacentes al doble enlace presente en la cadena principal del copolímero, y las señales de los protones presentes en las posiciones de los carbonos cabeza de puente para el puente de cero átomos presente en la estructura, y entre 1.49 y 2.31 los protones correspondientes al grupo CH₂.

En la figura 25 se muestra el espectro de ¹³C-RMN del copolímero **4ab**, en el cual se observan las señales características del grupo carbonilo (C=O), así como la del doble enlace (C=C) en 174 – 177 ppm y 146 ppm, respectivamente.

En el espectro de ¹⁹F-RMN presentado en la figura 26, se puede observar la señal característica en -58.50 ppm para el grupo trifluorometilo, así como otras dos señales características en -141.51 ppm y -142.78 ppm para los átomos de flúor simétricos presentes en la estructura química del copolímero **4ab**.

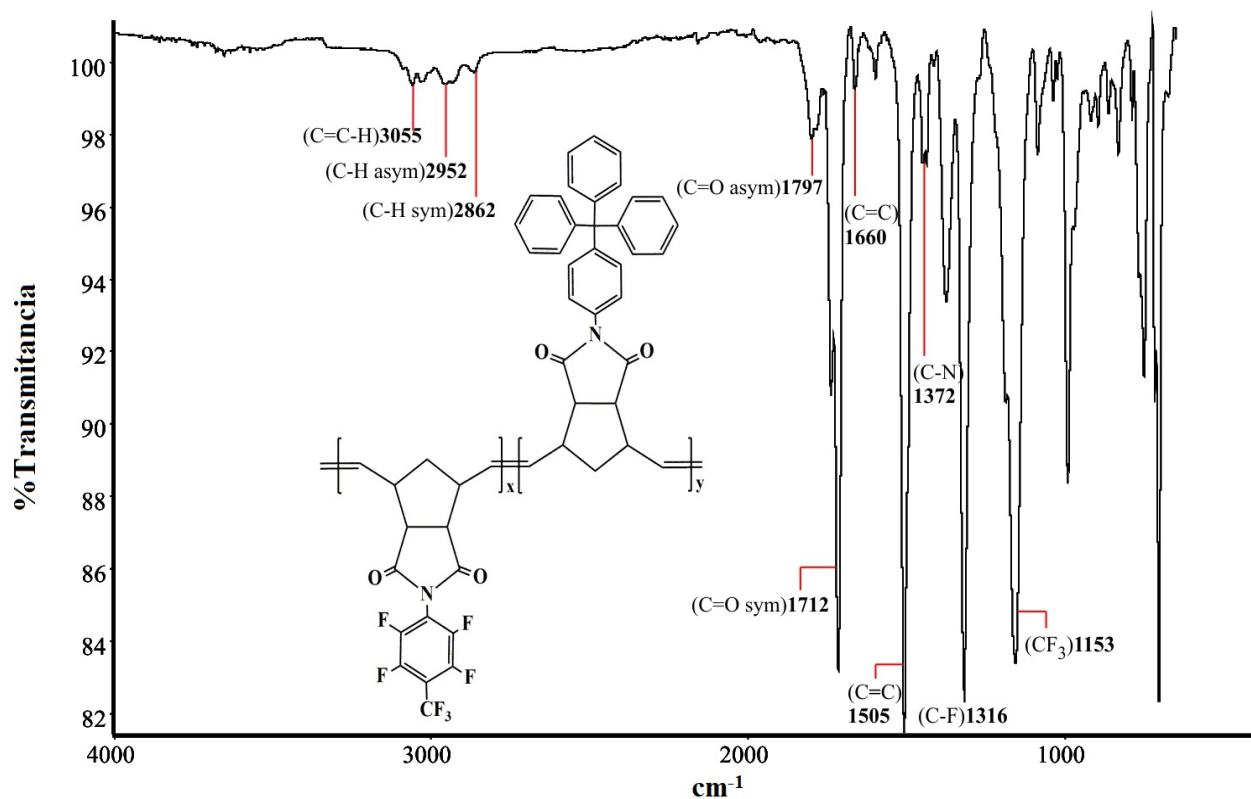


Figura 23: Espectros de FT-IR para el copolímero 4ab

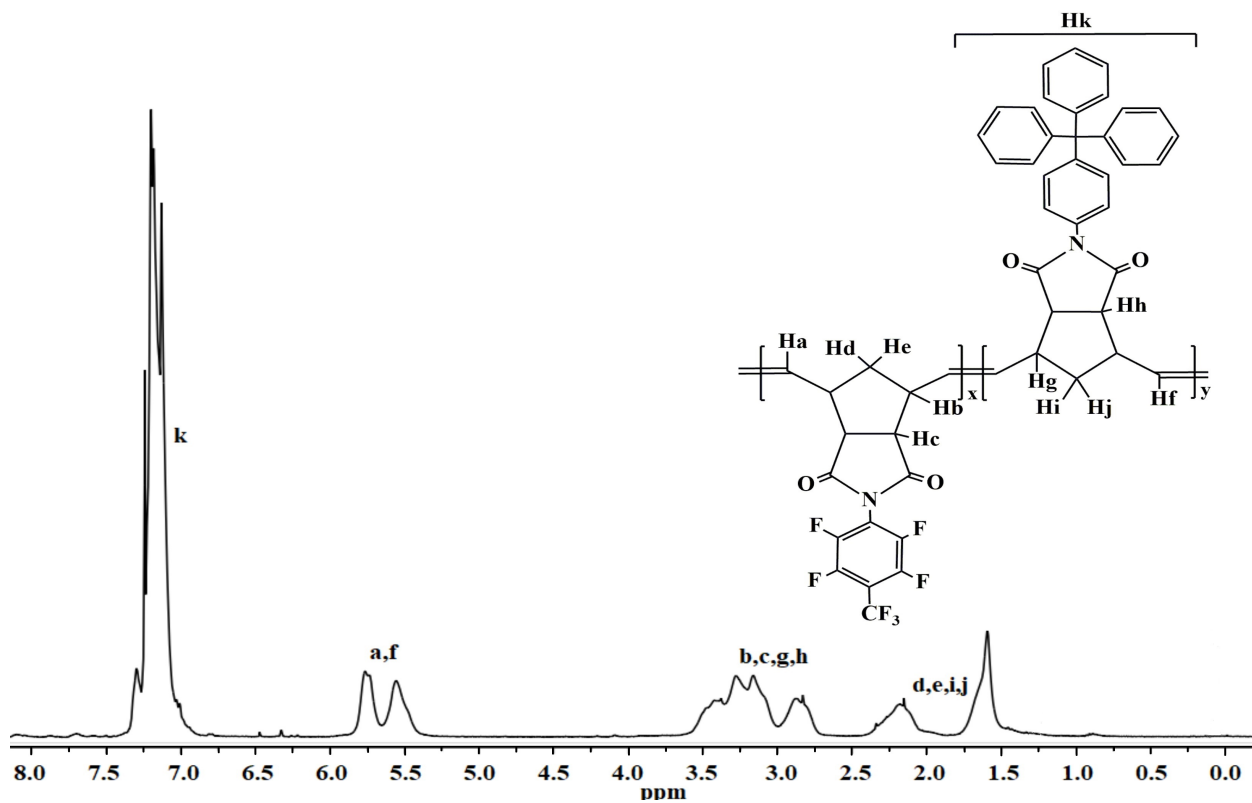


Figura 24: Espectro de ¹H-RMN para el copolímero 4ab

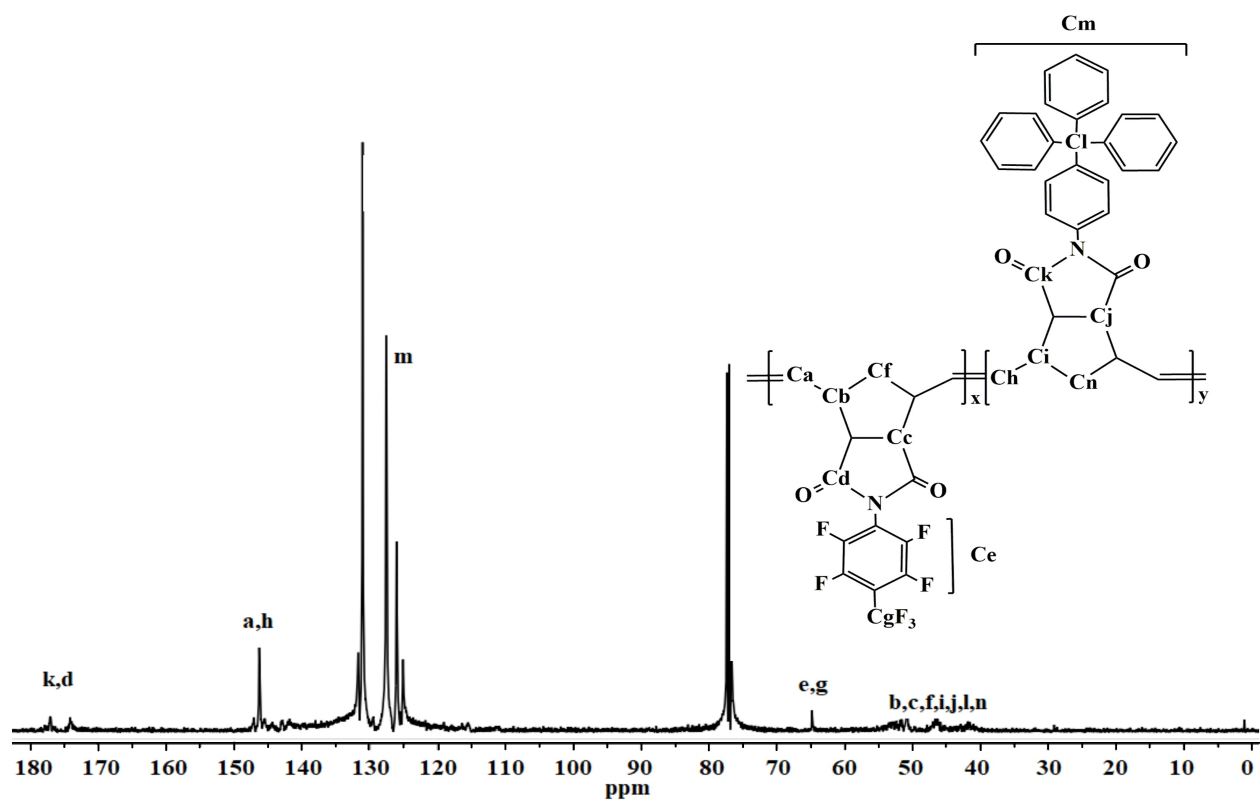


Figura 25: Espectro de ^{13}C -RMN para el copolímero **4ab**

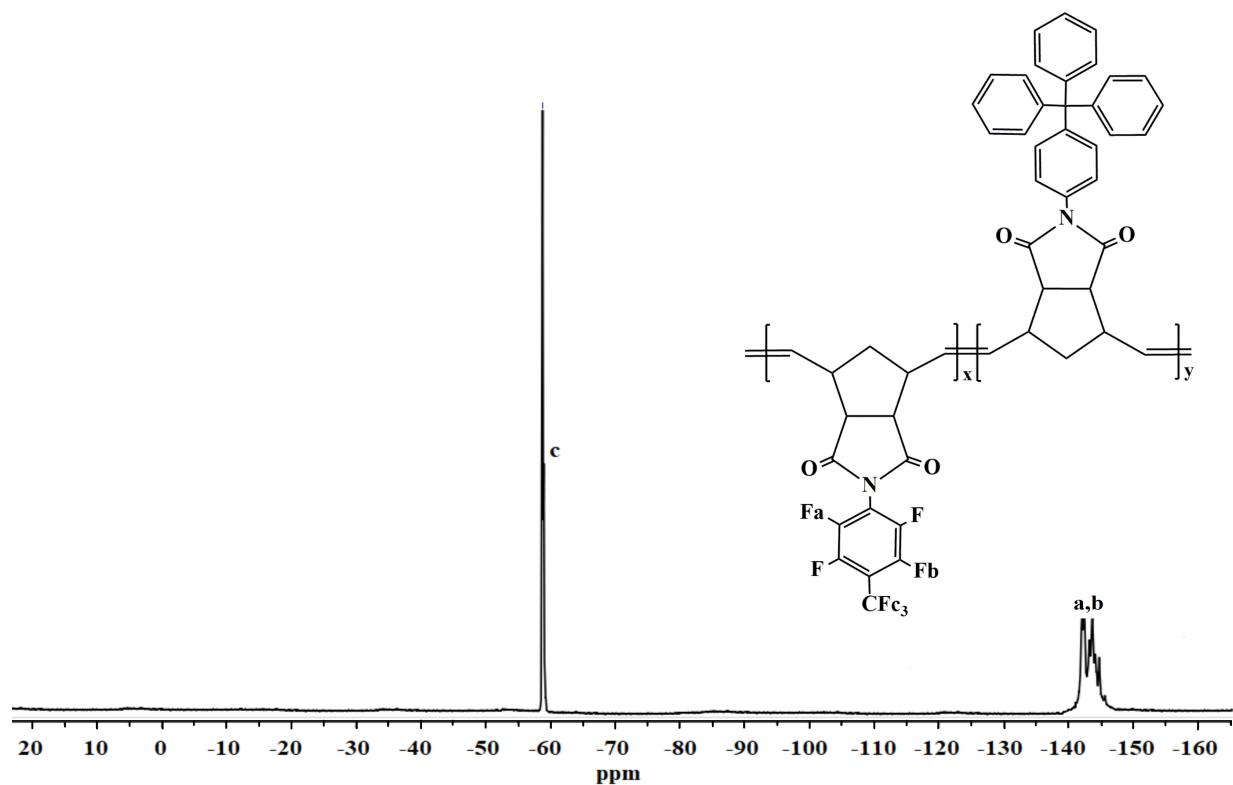


Figura 26: Espectro de ^{19}F -RMN para el copolímero **4ab**

En la figura 27 se muestra el termograma correspondiente al análisis TMA del copolímero **4ab**, en el cual se observan dos temperaturas de transición vítrea en 229°C y 277°C, las cuales son parecidas a las T_g presentadas por los polímeros **3a** y **3b** (215°C y 268°C, respectivamente), lo cual corrobora que efectivamente el copolímero **4ab** está compuesto de las unidades monoméricas **2a** y **2b** empleadas para su síntesis.

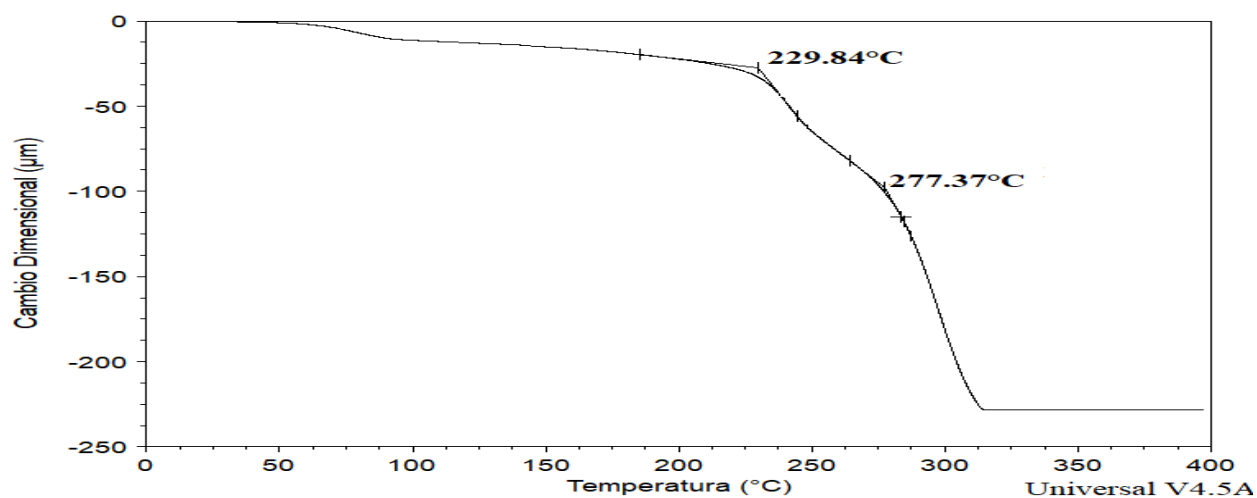


Figura 27: TMA del copolímero **4ab**

La T_d del copolímero **4ab** mostrada en la figura 28, obtenida mediante análisis TGA, resultó ser de 417°C; nótese que es aproximadamente un promedio de las T_d correspondientes a los polímeros **3a** y **3b** (397°C y 438°C, respectivamente); esto corrobora nuevamente que en el copolímero sintetizado están presentes las unidades estructurales de los monómeros **2a** y **2b**.

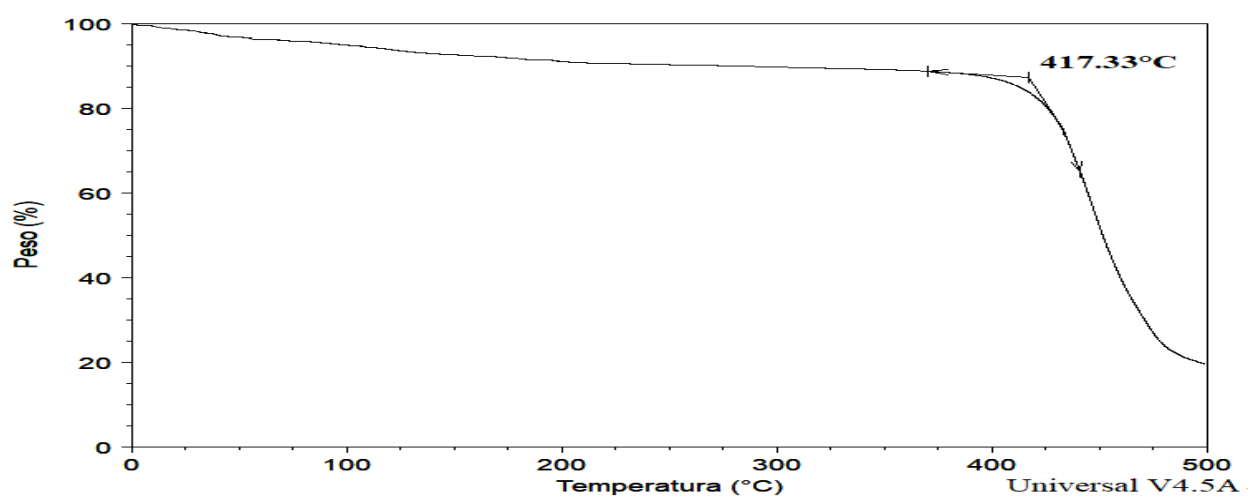


Figura 28: TGA del copolímero **4ab**

La figura 29 muestra el difractograma de Rayos X obtenidos para el copolímero **4ab**. Este muestra un patrón típico de difracción de un material amorfo que exhibe un máximo de intensidad de $20,2^\circ$ en la escala de 2θ . Utilizando la Ley de Bragg, $n\lambda=2d\text{sen}\theta$, obtenemos una distancia promedio de separación entre las cadenas poliméricas, d , del copolímero **4ab**, con valor de 4.3804 \AA .

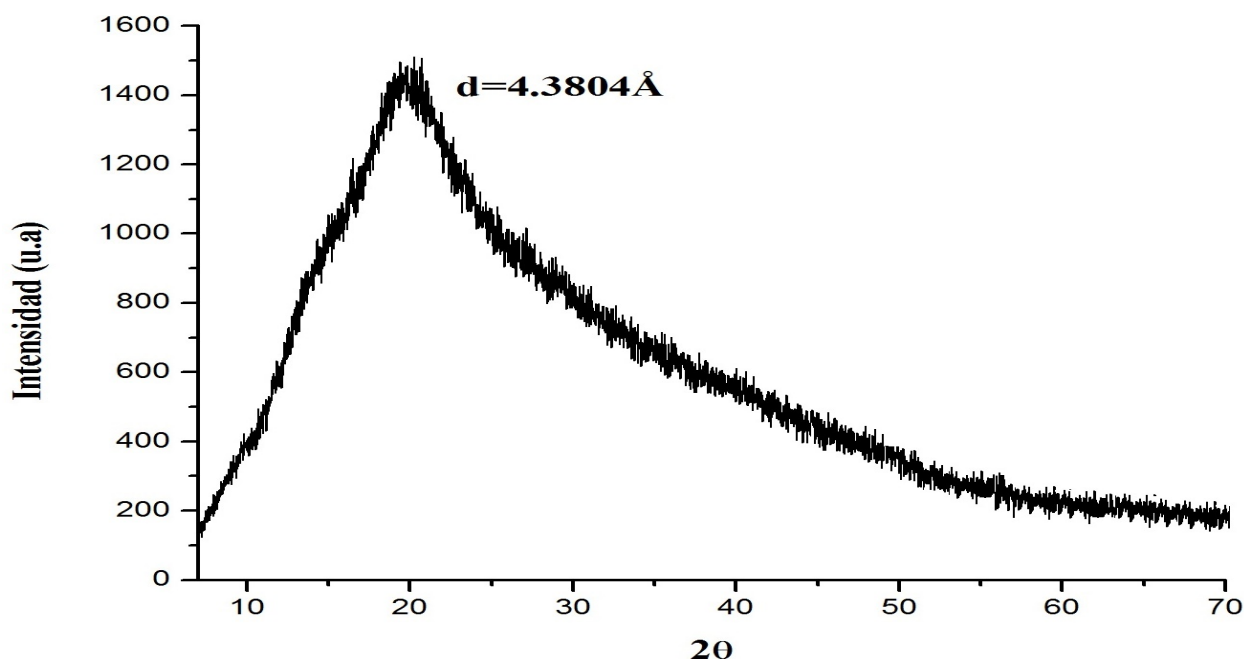


Figura 29: Patrón de difracción de Rayos X del copolímero **4ab**

3.4 Modificación química del copolímero

Se efectuó la sulfonación del copolímero **4ab** con la finalidad de introducir en su estructura grupos ácidos que induzcan en el material propiedades de conducción iónica. La sulfonación se llevó a cabo a través de la reacción directa entre una disolución del copolímero **4ab** en diclorometano con sulfato de acetilo, a temperatura ambiente por 4 días. Transcurrido el tiempo de reacción el copolímero se precipitó en metanol, obteniéndose un material de color oscuro soluble en *N,N*-dimetilformamida y sulfóxido de dimetilo.

La estructura química del copolímero sulfonado fue analizada a través de espectroscopías de FT-IR y ^1H -RMN. Los resultados obtenidos de estos análisis se presentan a continuación:

En la figura 30 se comparan los espectros de infrarrojo del copolímero no sulfonado (**4ab**) con las del copolímero sulfonado (**5ab**), respecto a este último se pueden observar las siguientes señales: en 3056 cm^{-1} la señal correspondiente al hidrógeno unido al doble enlace carbono-carbono (H-C=C), las señales presentes entre 1777 cm^{-1} y 1709 cm^{-1} aparecen debido a la vibración del grupo

carbonilo (C=O), la señal en 1660 cm^{-1} , característica del doble enlace carbono-carbono (C=C), también en 1375 cm^{-1} , la señal del enlace carbono-nitrógeno (C-N) y en 1315 cm^{-1} el enlace (C-F). También pueden observarse las señales atribuidas a grupos (O=S=O) en 1033 cm^{-1} y 1007 cm^{-1} , y en 664 cm^{-1} el enlace (C-S).

En la figura 31 se presenta el espectro de $^1\text{H-RMN}$ del copolímero sulfonado **5ab**, en este puede observarse una señal en 8.64 ppm correspondiente a los protones presentes en los grupos ácidos (SO_3H) presentes en los anillos aromáticos de la estructura, en 7.71 ppm, la señal correspondiente a los protones presentes en los grupos ácidos (SO_3H) que fueron incorporados en la cadena principal del polímero, entre 7.32-7.26 ppm, las señales correspondientes a los protones aromáticos, en 5.85 y 5.62, señales correspondientes a los protones unidos a los dobles enlaces presentes en la estructura, entre 3.6-2.7 ppm los protones correspondientes a los enlaces carbono hidrógeno (C-H) y entre 2.15-1.59 ppm los protones al grupo CH_2 .

De los análisis antes mencionados se corrobora que se logró llevar a cabo la sulfonación del copolímero **4ab**. La sulfonación ocurre tanto en los dobles enlaces de la cadena principal del polímero como en los anillos aromáticos del monómero de tritil.

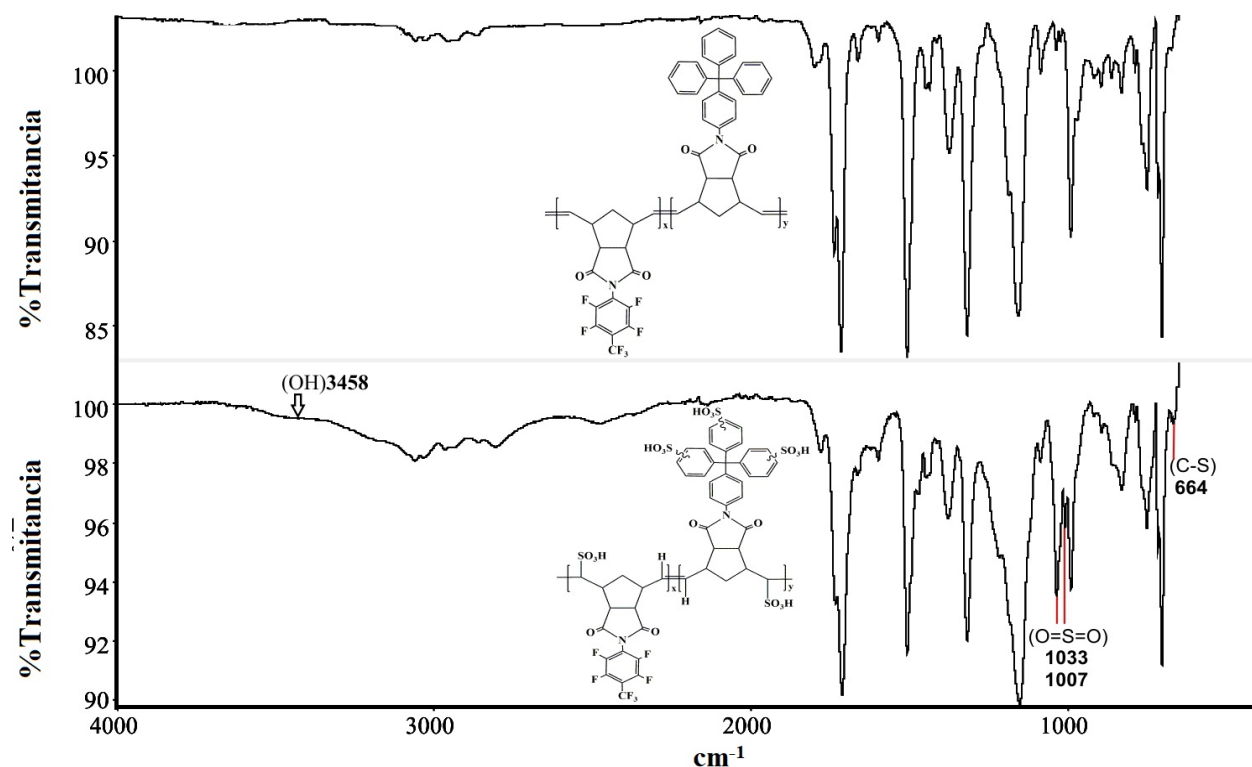


Figura 30: Comparación de espectros de FT-IR del copolímero sulfonado **5ab** y sin sulfonar **4ab**

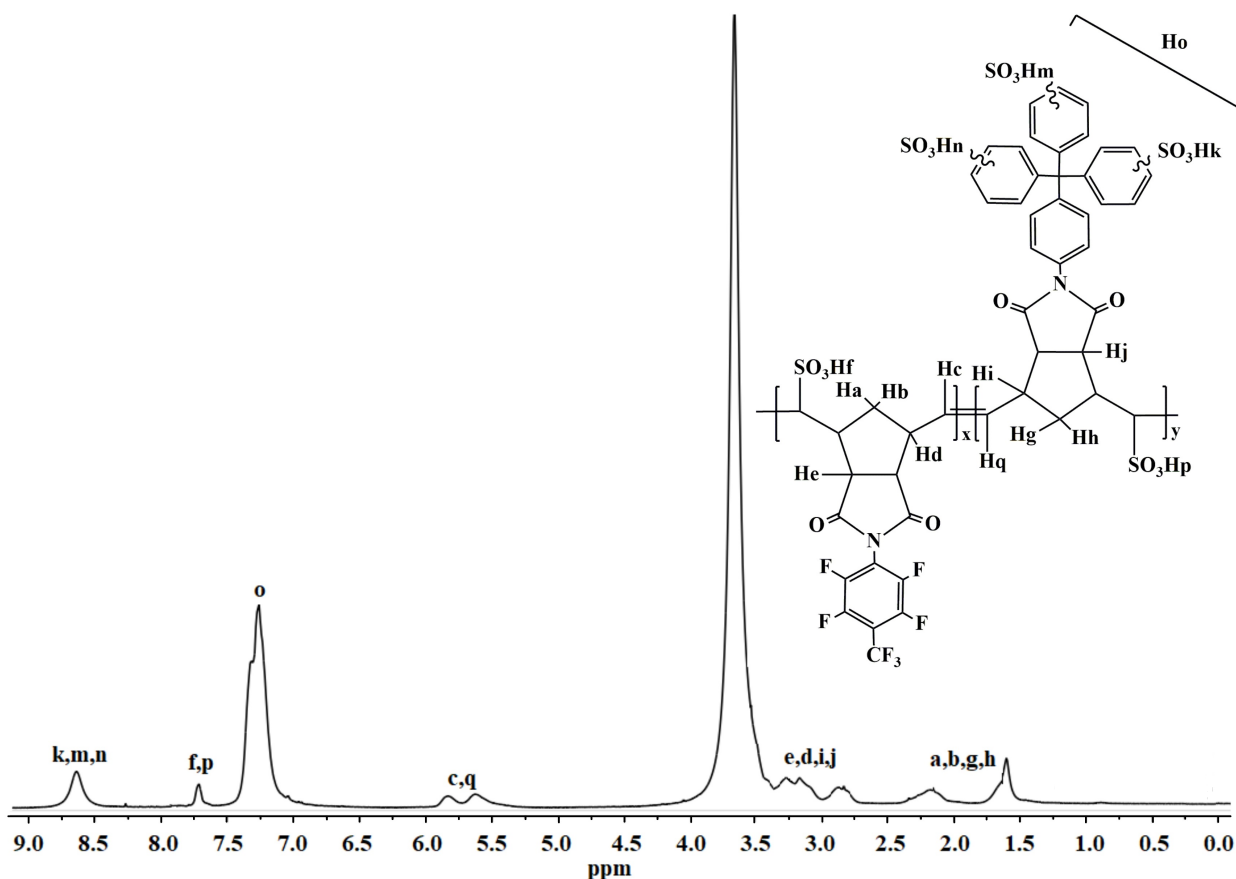


Figura 31: Espectro de ^1H -RMN para el copolímero sulfonado **5ab**

La figura 32 muestra el difractograma de Rayos X obtenidos para el copolímero sulfonado **5ab**. Este muestra un patrón típico de difracción de un material amorfo que exhibe un máximo de intensidad de $20,4^\circ$ en la escala de 2θ . Utilizando la Ley de Bragg, $n\lambda=2d\text{sen}\theta$, obtenemos una distancia promedio de separación entre las cadenas poliméricas, d , del copolímero sulfonado **5ab**, con valor de 4.3469 \AA . Nótese que este valor es menor al encontrado para el copolímero **4ab** (4.3804 \AA), sin embargo, los valores son muy similares. Esto puede atribuirse a la presencia de grupos sulfónicos que generan un mayor número de interacciones moleculares entre cadenas, lo cual hace que la distancia d se reduzca.

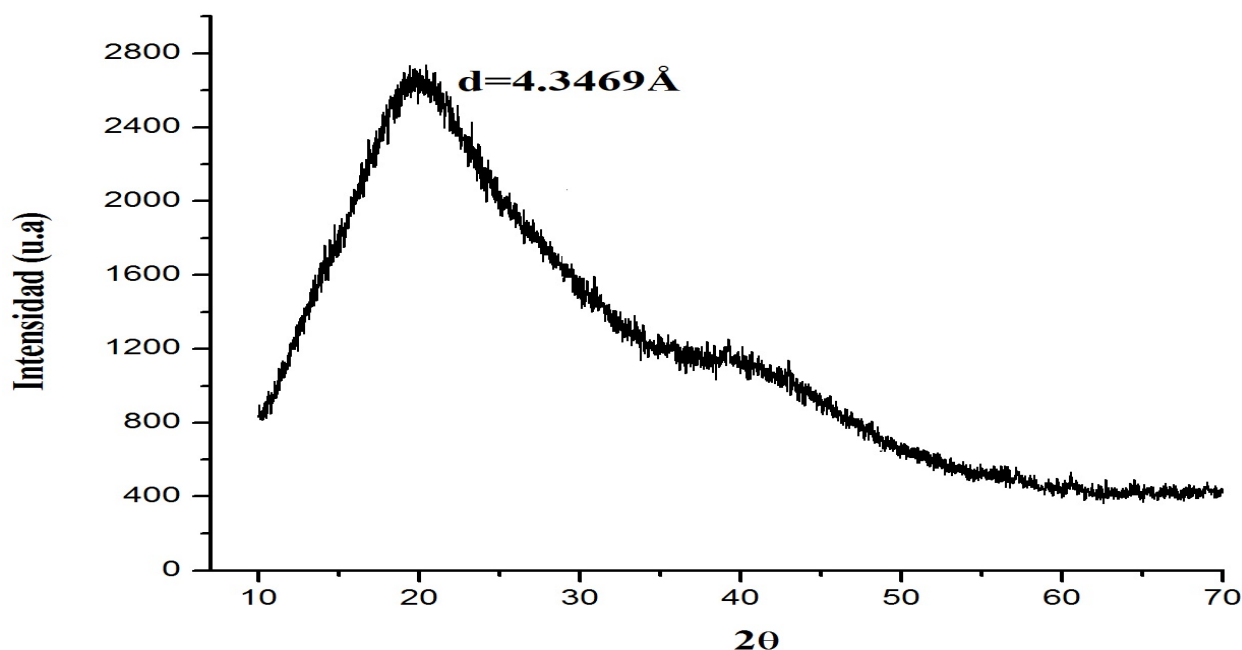


Figura 32: Patrón de difracción de Rayos X del copolímero sulfonado **5ab**

A partir del copolímero sulfonado **5ab** se prepararon membranas vía disolución-evaporación y se evaluaron algunas propiedades relacionadas al transporte iónico como son la capacidad de intercambio iónico (*IEC*) y el porcentaje de absorción de agua (*% Wu*).

Capacidad de intercambio iónico (*IEC*) y grado de sulfonación (*DS*).

La capacidad de intercambio iónico permite visualizar de manera preliminar si un material puede 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 de los grupos de intercambio determinan las propiedades de este tipo de membranas. El valor de *IEC* del copolímero **5ab** se determinó mediante titulación química, evaluando la concentración de $[H^+]$ en la membrana cuando ésta se somete a intercambio iónico con disoluciones de NaCl concentradas y posteriormente dicho valor se dividió entre los gramos de polímero seco (véase sección 2.9). El valor de *IEC* determinado para la membrana bajo estudio fue de 0.19 meq/g.

A partir de este valor de *IEC* fue calculado el grado de sulfonación (*DS*) mediante la siguiente expresión [32]:

$$DS(\%) = \frac{VC}{1000n} \times 100$$

Donde:

C: Concentración molar de la disolución de NaOH.

V: Volumen gastado de disolución de NaOH en ml.

n: Moles de la membrana polimérica.

El valor de DS determinado para la membrana bajo estudio fue de 16.35 %.

Absorción de agua.

El porcentaje de absorción de agua 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. El porcentaje de absorción de agua para el copolímero sulfonado fue de 9.71 %.

En la tabla 5 se presentan el grado de sulfonación, la capacidad de intercambio iónico y el porcentaje de absorción de agua del copolímero **5ab**, comparados con los valores reportados para otras polinorboren dicarboximidias sulfonadas. De esta tabla puede observarse que los valores de IEC y Wu guardan una relación directa con la concentración de grupos iónicos, es decir se incrementan o disminuyen conforme al grado de sulfonación de los polímeros. Por lo tanto se puede mencionar que los valores de IEC y Wu obtenidos para el copolímero sulfonado son congruentes con el DS determinado. Los resultados obtenidos pueden explicarse en función a la estructura del copolímero y la manera en que ésta se sulfona. En el copolímero existen dos sitios reactivos que experimentan reacción de sulfonación, uno de ellos son los anillos aromáticos del monómero de tritol y el otro son los dobles enlaces presentes en la cadena principal de polímero. En el primer caso los grupos sulfónicos tienen un protón ácido, el cual es cuantificable y contribuye al valor del IEC y al Wu , sin embargo en el caso de la sulfonación de los dobles enlaces ocurre algo diferente. En la literatura se ha reportado que a partir de la sulfonación de enlaces vinílicos utilizando sulfato de acetilo se obtienen sulfonatos, las cuales carecen de protones ácidos [35]. Observamos entonces de la tabla 5, que los valores menores obtenidos del IEC Y Wu para el copolímero sulfonado **5ab** están relacionados con su menor grado de sulfonación, comparándolos con los otros materiales sulfonados.

Tabla 5: Tabla comparativa entre valores de propiedades iónicas

Polímero	DS(%)	IEC ^a (meq/g)	Wu ^b (%)
<p>5ab</p>	16.35	0.19	9.71
<p>C5FNDIHS [36]</p>	21.6	0.286	37.3
<p>P-SHPhNDI [30]</p>	36	0.82	12.4

^a Determinado por titulación química.

^b Determinado por análisis gravimétrico.

Por último, en la figura 33 se muestran los aspectos físicos de los materiales sintetizados. El monómero **2a** presentó un aspecto de cristales blancos, mientras que el monómero **2b** también presentó un aspecto de color blanco. Por otra parte todos los todos los polímeros sintetizados presentaron aspectos fibrosos al momento de ser precipitados en metanol. En cuanto a las membranas obtenidas a partir de los homopolímeros **3a** y **3b**, fueron translúcidas, mismo caso para la membrana obtenida a partir del copolímero **4ab**. Debe resaltarse que la membrana del copolímero sulfonado **5ab** presentó una coloración negro-azulada, siendo este cambio físico un indicativo de que hubo un cambio en la estructura química del copolímero **4ab**, debido precisamente a la reacción de sulfonación efectuada con sulfato de acetilo.



Figura 33: Imágenes fotográficas de los monómeros, polímeros y copolímeros sintetizados

VII. Conclusiones

1. Se sintetizaron con éxito los monómeros *N*-2,3,5,6-tetrafluoro-4-(trifluorometil)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida (**2a**) y *N*-(4-tritil)fenil-norbornén-5,6-dicarboximida (**2b**), empleando la metodología propuesta, obteniendo rendimientos del 35 % y 62 %, respectivamente. Asimismo, se llevaron a cabo satisfactoriamente las polimerizaciones de los monómeros sintetizados mediante ROMP utilizando catalizador de Grubbs de segunda generación. Las estructuras químicas de los monómeros y polímeros sintetizados fueron confirmadas mediante FT-IR, ¹H-RMN, ¹³C-RMN y ¹⁹F-RMN. Estas técnicas de análisis evidenciaron la presencia de grupos imida, grupos carbonilo, dobles enlaces y grupos aromáticos, entre otros.

2. Una vez determinadas las condiciones óptimas de homopolimerización de los monómeros, éstas fueron consideradas para llevar a cabo su copolimerización en una relación molar 50/50. El fluorocopolímero sintetizado se obtuvo con rendimiento del 100 % y de su análisis por ¹H-RMN se corroboró la integración de ambas estructuras monoméricas en el material.

3. El fluorocopolímero sintetizado logró sulfonarse bajo condiciones suaves empleando sulfato de acetilo. Del análisis de este material por FT-IR se confirmó la presencia de grupos sulfónicos y por ¹H-RMN se determinó que la reacción de sulfonación ocurre tanto en los dobles enlaces de la cadena principal del polímero como en los anillos aromáticos del monómero de tritil. Debido a la incorporación de grupos sulfónicos en la estructura química del copolímero, este material exhibe ahora propiedades iónicas. Los valores de *IEC*, % *Wu* y *DS* (%) determinados fueron de 0.19 meq/g, 9.71 % y 16.35 %, respectivamente. Los grupos sulfónicos fueron introducidos mayoritariamente en la cadena principal del polímero y gran parte de ellos se encuentran en forma de sultonas. Por otra parte, en menor grado se introdujeron grupos sulfónicos en los anillos aromáticos de la estructura química.

VIII. Recomendaciones

- i. Para obtener fluorocopolímeros con base en polinorbornén dicarboximidas que puedan ser eficazmente empleados como membranas de intercambio protónico es necesario hacer selectiva la sulfonación hacia los grupos aromáticos de estos materiales. La reacción de sulfonación puede hacerse más selectiva si previo a ella se reducen los dobles enlaces presentes en la cadena principal del polímero.

- ii. Una vez reducidos los dobles enlaces de la cadena principal, el grado de sulfonación puede aumentar incrementando el tiempo de la reacción de sulfonación o la concentración del agente sulfonante; otros agentes sulfonantes también pueden utilizarse. Múltiples experimentos pueden realizarse con el fin de evaluar cómo cambia el grado de sulfonación implementando estas variables.

- iii. Se recomienda variar la relación molar de los monómeros al momento de copolimerizarlos vía ROMP. Ésto con la finalidad de que una vez hidrogenados y sulfonados los materiales, puedan encontrarse la proporción de cadenas hidrofóbicas e hidrofílicas que conduzcan a las mejores propiedades de transporte iónico para esta clase de materiales.

IX. Referencias

- [1] World Energy Council, World Energy Scenarios: Composing energy futures to 2050, 2013.

- [2] Ulises Cano Castillo, Las celdas de combustible: verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica, Boletín IIE, 1999.

- [3] J. William D. Callister, Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Barcelona: Reverté, 1997.

- [4] Raimond B. Seymour, Charles E. Carraher, Jr., Introducción a la química de polímeros, Barcelona: Reverté, 2002.

- [5] Augusto Javier de Santis, Análisis de fallos en sistemas aeronáuticos, España: Ediciones Parainfo, 2015.

- [6] Francisco López Carrasquero, Fundamentos de polímeros, Escuela Venezolana para la Enseñanza de la Química, 2004, pp. 1-63.

- [7] David Teergarden, Polymer Chemistry, Arlington, Virginia: NSTApress, 2004.

- [8] Pavan Kumar, et.al., Perspective of Membrane Technology in Dairy Industry: A Review, Asian Australas. J. Anim. Sci., vol. 26, no. 9, pp. 1347-1358, 2013.

- [9] J. Yin, B. Deng, Polymer matrix nanocomposite membranes for water treatment, J. Membr. Sci, vol. 479, pp. 256-275, 2015.

- [10] Marcelo E. Piotti, Ring opening metathesis polymerization, *Solid State and Materials Science*, vol.4, no. 6, pp. 539-547, 1999.
- [11] *Acta Bioquímica Clínica Latinoamericana*, Premio Nobel de Química 2005. Metátesis *Acta Bioquímica Clínica Latinoamericana*, vol. 39, no. 4, pp. 421-422, 2005.
- [12] Bradshaw, E. J. Howman, L. Turner, Olefin Dismutation: Reactions of olefins on Cobalt Oxide-Molybdenum Oxide-Alumina, *Journal of catalysis*, vol. 7, pp. 269-276, 1966.
- [13] Arlette Arizbe Santiago de la Cruz, Síntesis de nuevos derivados de norbornen dicarboximidias con grupos fluorados y su polimerización por metátesis con apertura de anillo utilizando catalizadores de rutenio (Tesis de maestría), México: Universidad Nacional Autónoma de México , 2006.
- [14] Robert H. Grubbs, Ezat Khosravi, *Handbook of Metathesis, Volume 3: Polymer Synthesis*, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH Co, 2015.
- [15] Boris Lebedev, Natal ya Smirnova, Thermodynamics of cycloalkenes, of their bulk polymerization in the presence of metathesis catalyst and of polyalkenes, *Macromol. Chem. Phys*, vol. 195, pp. 35-63, 1992.
- [16] Junhong Xu, Aiqun Li, Hao Wang, Yang Shen, Dynamic mechanical analysis of Norsorex/acrylonitrile butadiene rubber blends and their application in vibration control of steel frames., *Advances in Mechanical Engineering* , vol. 8, n 8, pp. 1-16, 2016.
- [17] OEM regulation implementation division, technical product bulletin M-30 NORSOREX APX, 2012.
- [18] Michael A. Hickner, Hossein Ghassemi, Yu Seung Kim, Brian R. Einsla, James E. McGrath, Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMs), *Chem. Rev*, vol. 104, no. 10, pp. 4587-4612, 2004.
- [19] Michael A. Hickner, *Transport and Structure in Fuel Cell Proton Exchange Membranes* (PhD

Thesis), Virginia Polytechnic Institute and State University , Blacksburg, Virginia, 2003.

[20] James A. Kent, Tilak V. Bommaraju, Scott D. Barnicki, Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology, USA: Springer International Publishing, 2017.

[21] Kirt A. Page, Brandon W. Rowe, Polymers for Energy Storage and Delivery: Polyelectrolytes for Batteries and Fuel Cells, An Overview of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell Applications, Gaithersburg, ACS Symposium Series, 2012, pp. 147-164.

[22] Jinhua Fang, Jinli Qiao, David P. Wilkinson, Jiujiu Zhang, Electrochemical Polymer Electrolyte Membranes, US: Taylor Francis Group LLC, 2015.

[23] Beckerbauer, R., of E.I. du Pont de Nemours and Company. U.S Patente 3,714,245, 30 Jan 1973.

[24] Grot, W. G., of E.I du Pont de Nemours and Company. U.S Patente 3,718,627, 27 Feb 1973.

[25] Masanobu Wakizoe, Omourtag A. Velevm, Supramaniam Srinivasan, Analysis of proton exchange membrane fuel cell performance with alternate membranes, *Electrochimica Acta*, vol. 40, no. 3, pp. 335-344, 1994.

[26] Qingfeng Li, Ronghuan He, Jens Oluf Jensen, Niels J. Bjerrum, Approaches and Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes For Fuel Cells Operational Above 100°C: A Review, *Chemistry of Materials*, vol. 15, no. 26, pp. 4896-4915, 2003.

[27] B. Smitha, S. Sridhar, A. A. Khan, Solid Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell Applications-A Review, *Journal of Membrane Science*, vol. 259, no. 1-2, pp. 10-26, 2005.

[28] Abdul Ghaffar, Al Lafi, Cross Linked Sulphonated Poly(ether ether ketone) for the Development of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell. (PhD Thesis), The University of Birmingham, Birmingham, UK, 2009.

- [29] Lakshmi Unnikrishnan, Sanjay Kumar Nayak, Smita Mohanty Gautam Sarkhel, Polyethersulfone Membranes: The Effect of Sulfonation on the Properties, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 49, no. 14, pp. 1419-1427, 2010.
- [30] Joel Vargas, Arlette A. Santiago, Mikhail A. Tlenkopatchev, Gas Transport and Ionic Transport in Membranes Based on Polynorbornenes with Functionalized Imide Side Groups, *Macromolecules*, vol. 40, pp. 563-570, 2007.
- [31] Arlette A. Santiago, Joel Vargas, Mikhail A. Tlenkopatchev, Mar López-González, Evaristo Riande, Electrochemical performance of membranes based on hydrogenated polynorbornenes functionalized with imide side groups containing sulfonated fluorinated moieties, *Journal of Membrane Science*, vol. 403-404, 121-128, 2012.
- [32] Phornpussadee Umsarika, Sairung Changkhamchom, Nophawan Paradee, Anuvat Sirivat, Pitt Supaphol, Pimpa Hormnirun, Proton Exchange Membrane Based on Sulfonated Poly (Aromatic Imide-Co-Aliphatic Imide) for Direct Methanol Fuel Cell, *Materials Research*. 2018; 21(1).
- [33] Yossef A. Elabd, Eugene Napadensky, Sulfonation and characterization of poly(styrene-isobutylene-styrene) triblock copolymers at high ion-exchange capacities, *Polymer*, vol. 34, 3037-3043, 2004.
- [34] William R. Dolbier, Jr. *Guide to Fluorine NMR for Organic Chemists*, Hoboken, New Jersey, John Wiley and Sons, Inc., 2016.
- [35] Bert H. Bakker, Hans Cerfontain, Sulfonation of Alkenes by Chlorosulfuric Acid, Acetyl Sulfate, and Trifluoroacetyl Sulfate, *Eur. J. Org. Chem.* 1999.
- [36] Arlette A. Santiago, Joel Vargas, Mikhail A. Tlenkopatchev, Mar López-González, Evaristo Riande. Ion-Exchange Membranes Based on Polynorbornenes with Fluorinated Imide Side Chain Groups, *International Journal of Chemical Engineering*, Vol. 2012.