



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS SUPERIORES,
UNIDAD MORELIA

LICENCIATURA EN CIENCIA DE MATERIALES
SUSTENTABLES

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN MATERIAL
COMPUESTO CON BASE EN UNA POLINORBORNÉN
DICARBOXIMIDA-MONTMORILLONITA
MODIFICADA**

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:
JULIETA GUZMÁN FUENTES

DIRECTORA DE TESIS:
DRA. ARLETTE ARIZBE SANTIAGO DE LA CRUZ

MORELIA, MICHOACÁN.

JUNIO, 2023



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.



ESCUELA
NACIONAL
de ESTUDIOS
SUPERIORES
UNIDAD MORELIA

10
años
(2011-2021)

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

P R E S E N T E

Por medio de la presente me permito informar a usted que en la **sesión ordinaria 01** del **Comité Académico** de la **Licenciatura en Ciencia de Materiales Sustentables** de la Escuela Nacional de Estudios Superiores (ENES) Unidad Morelia, celebrada el día **15 de febrero de 2023**, se acordó poner a su consideración el siguiente jurado para la presentación del Trabajo Profesional de la alumna **Julieta Guzmán Fuentes** de la Licenciatura en **Ciencia de Materiales Sustentables**, con número de cuenta **416108316**, con el trabajo titulado: **"Síntesis y caracterización de un material compuesto con base en una polinorbornén dicarboximida-montmorillonita modificada"**, bajo la dirección como tutora de la **Dra. Arlette Arizbe Santiago de la Cruz**.

El jurado queda integrado de la siguiente manera:

Presidente:	Dr. Ismeli Alfonso López
Vocal:	Dr. Orlando Hernández Cristóbal
Secretario:	Dra. Arlette Arizbe Santiago de la Cruz
Suplente:	Dra. Mercedes Gabriela Téllez Arias
Suplente:	Dr. Joel Vargas Ortega

Sin otro particular, quedo de usted.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Morelia, Michoacán a 12 de mayo de 2023.

DRA. YUNUEN TAPIA TORRES
SECRETARÍA GENERAL

CAMPUS MORELIA

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) 5623.7300, Extensión Red UNAM: 80614
www.enesmorelia.unam.mx

AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES

A la Escuela Nacional de Estudios Superiores Unidad Morelia, por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios en la Licenciatura de Ciencia de Materiales Sustentables, por las experiencias y por todo el conocimiento brindando por parte de los profesores que me permitió tener una formación académica de calidad.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por la beca de titulación-egresados de alto rendimiento con folio 950857 por el apoyo proporcionado para la conclusión de mis estudios de licenciatura.

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

A mi directora de tesis la Dra. Arlette Arizbe Santiago de la Cruz (ENES Morelia) por el apoyo, el acompañamiento en del desarrollo de esta investigación y por nunca dejar que me rindiera.

A los integrantes del sínodo el Dr. Ismeli Alfonso López (Instituto de Investigaciones en Materiales, Unidad Morelia), el Dr. Orlando Hernández Cristóbal (Laboratorio de Microscopía de la Escuela Nacional de Estudios Superiores, Unidad Morelia), el Dr. Joel Vargas Ortega (Instituto de Investigaciones en Materiales, Unidad Morelia) y la Dra. Mercedes Téllez Arias (Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo) por su disposición y contribuciones a mi trabajo.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, Campus Morelia, por las facilidades otorgadas para realizar algunas actividades en sus laboratorios de síntesis y caracterización.

Agradezco especialmente a M. en C. Adriana Tejeda Cruz y la Dra. Tania Soto, M. en C. Gerardo Cedillo Valverde, M. en C. Eliezer Hernández Mecinas e I.Q Karla Eriseth Reyes Morales, por su colaboración en las determinaciones de caracterización por DRX, RMN, propiedades mecánicas y análisis térmicos, respectivamente, realizadas en la UNAM durante el desarrollo de esta investigación.

A Carlos y Onchi por todo el apoyo brindado.

AGRADECIMIENTOS PERSONALES

A mis padres, Coco y Juan que siempre me han apoyado de todas las maneras posibles, por sus enseñanzas que me han hecho la persona que soy hoy.

A mi hermana Clarissa, que es mi inspiración para concluir esto, y que me alienta todos los días a ser una mujer de ciencia.

A mi tío César, por siempre interesarse en lo que hago.

A Lukas, su compañía es muy importante para mi corazón.

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

1. Julieta Guzmán, David García Huerta, Joel Vargas Ortega, Arlette A. Santiago. “Synthesis and characterization of a new polymeric composite material based on a norbornene derivative”. 1^{er} Congreso Estatal de Ingeniería y Ciencia de los Materiales con sede en el Centro de Información, Arte y Cultura de la UMSNH. Morelia, Michoacán, 20-21 de abril, 2023 (póster).

ÍNDICE

GLOSARIO DE ABREVIATURAS.....	9
MATERIALES SINTETIZADOS	14
I. RESUMEN.....	15
II. ABSTRACT.....	16
III. INTRODUCCIÓN.....	17
IV. JUSTIFICACIÓN.....	20
V. OBJETIVOS	22
VI. HIPOTESIS	23
CAPÍTULO I	24
MARCO TEÓRICO	24
1.1 Materiales compuestos	24
1.2 Materiales compuestos de matriz polimérica	25
1.3 Arcillas	26
1.3.1 Montmorillonita.....	28
1.4 Preparación de materiales compuestos polímero-arcilla	30
1.5 Metátesis de olefinas	33
1.6 Sistemas catalíticos.....	34
1.7 Polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP).	36
1.8 Aplicaciones de la ROMP	38
CAPÍTULO II.....	40
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	40
2.1 Planificación	40
2.2 Reactivos	41
2.3 Síntesis de materiales	43
2.3.1 Síntesis del anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico (NDA).	43
2.3.2 Síntesis del monómero <i>N</i> -2,3,4,5,6-pentafluorofenil-norbornen-5,6-dicarboximida. .	44
2.3.3 Síntesis de poli(<i>N</i> -2,3,4,5,6-pentafluorofenil-norbornén-5,6-dicarboximida).	45
2.3.4 Modificación de arcilla montmorillonita con octadecilamina y dodecilamina.	46
2.3.5 Preparación de materiales compuestos.	47

2.3.6 Preparación de membranas poliméricas	48
2.4 Mediciones	49
2.4.1. Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR)	49
2.4.2. Resonancia magnética nuclear (¹ H-RMN, ¹³ C-RMN, ¹⁹ F-RMN)	51
2.4.3. Difracción de rayos X.....	53
2.4.4 Microscopio electrónico de barrido (MEB)	55
2.4.5 Análisis termogravimétrico (TGA)	57
2.4.6 Determinación de propiedades mecánicas.....	59
CAPÍTULO III	61
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	61
3.1 Síntesis de materiales	61
3.2 Preparación y caracterización de materiales compuestos.....	70
3.3 CONCLUSIONES.....	85
3.4 TRABAJO A FUTURO	87
BIBLIOGRAFÍA	88

GLOSARIO DE ABREVIATURAS

Å	Armstrong
°C	Centígrados
cm	Centímetros
CM	Metátesis cruzada
<i>d</i>	Distancia interplanar
DCM	Diclorometano
DRX	Difracción de rayos X
EDS	Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva
FT-IR	Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier
g	Gramos
h	Horas
kV	KiloVolts
M	Molaridad
mL	Mililitros
MMT	Montmorillonita
NDA	Anhídrido de norbornén-5,6-dicaroxílico
pH	Potencial de hidrógeno
PEMFC	Celda e combustible con membrana de intercambio protónico
RMN	Resonancia magnética nuclear
ROMP	Polimerización por metátesis con apertura de anillo
MEB	Microscopía electrónica de barrido
<i>T_d</i>	Temperatura de descomposición
TGA	Análisis termogravimétrico

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. A) Estructura de láminas superpuestas, b) Estructura de la esméctita tipo MMT[17].	29
Figura 2. Tipos de compuestos poliméricos [23].	32
Figura 3. Catalizador de Schrock. Elaboración propia basada en [33].....	35
Figura 4. Catalizadores tipo Grubbs: 1) y 2) Grubbs de 1a generación, 3) Grubbs de 2a generación. Elaboración propia basada en [33]......	36
Figura 7. Polímeros sintetizados vía ROMP.	39
Figura 8. Esquema de preparación de membranas poliméricas.....	48
Figura 9. Región infrarroja del espectro electromagnético [44]......	50
Figura 10. Equipo de FT-IR (imagen tomada de thermofisher scientific).	50
Figura 11. Forma esquemática de los principales componentes de un equipo para resonancia magnética nuclear [45].	52
Figura 12. Difractómetro de rayos X [47].	54
Figura 13. Representación de la difracción de rayos X.....	54
Figura 14. Funcionamiento del microscopio electrónico de barrido [48].	56
Figura 15. Partes del equipo de TGA [49]......	58
Figura 16. Ensayo de tensión [51].	59
Figura 17. Probetas plásticas. Nota: medidas en mm [50].	60
Figura 18. Espectro de ¹ H-RMN del monómero.	62
Figura 19. Espectro ¹³ C-RMN del monómero	63
Figura 20. Espectro ¹⁹ F-RMN del monómero.	63
Figura 21. Espectro ¹ H-RMN del polímero.....	64
Figura 22. Espectro ¹³ C-RMN del polímero.....	65
Figura 23. Espectro ¹⁹ F-RMN polímero.....	65
Figura 24. Espectro FT-IR del monómero.....	66
Figura 25. Espectro FT-IR del polímero.	67
Figura 26. Imagen fotográfica de (a) Monómero, (b) Polímero y (c) Película del polímero prístino.....	67
Figura 27. Difractograma de rayos X del polímero prístino.....	68
Figura 28. TGA del polímero prístino.	69
Figura 29. Diagrama esfuerzo-deformación del polímero prístino.	70

Figura 30. Difractograma de rayos X de la arcilla pura. M) Montmorillonita, C) Cristobalita y Q) Cuarzo. Valores de distancia expresados en armstrong Å.	72
Figura 31. FT-IR de la montmorillonita natural.	73
Figura 32. Micrografía de meb de mmt natural.....	73
Figura 33. Difractograma de rayos X de la MMT modificada con dodecilamina.....	74
Figura 34. Difractograma de rayos X de la MMT modificada con octadecilamina.	75
Figura 35. FT-IR de MMT modificada con dodecilamina.	75
Figura 36. FT-IR MMT modificada con octadecilamina.	76
Figura 37. Micrografía de MEB de mmt modificada con octadecilamina.	77
Figura 38. Síntesis de material compuesto a) Reacción arcilla hinchada con catalizador-monómero, b) Fibras del material compuesto precipitado en metanol, c) Película de material compuesto.	78
Figura 39. Espectro ¹ H-RMN material compuesto polímero-arcilla.....	79
Figura 40. FT-IR del material compuesto.	79
Figura 41. Difractograma de rayos X del material compuesto.....	80
Figura 42. Estructura de un material compuesto aglomerado [23].....	80
Figura 43. Micrografía de MEB del material compuesto por electrones secundarios.	81
Figura 44. Espectro de EDS del material compuesto.	82
Figura 45. TGA del material compuesto.	83
Figura 46. Diagrama esfuerzo-deformación del material compuesto.....	84

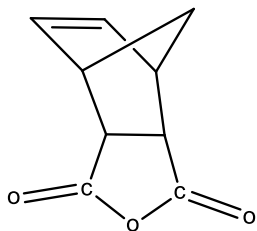
ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Reacción de metátesis de olefinas. Elaboración propia basada en [32].	33
Esquema 2. Reacciones de metátesis: a) polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP), b) Metátesis con formación de anillo (RCM), c) Metátesis cruzada (CM) [32].	34
Esquema 3. Síntesis de un compuesto lineal a partir de una olefina cíclica mediante ROMP. Elaboración propia basada en [32].	36
Esquema 4. Mecanismo de la metátesis de olefinas propuesto por Yves Chauvin [38].	37
Esquema 5. Vía de síntesis del anhídrido de norbornén-5,6-dicarboxílico.	44
Esquema 6. Vía de síntesis del monómero <i>N</i> -2,3,4,5,6-pentafluorofenil-norbornén-5,6-dicarboximida.	45
Esquema 7. Vía de síntesis del poli(<i>N</i> -2,3,4,5,6-pentafluorofenil-norbornén-5,6-dicarboximida).	46
Esquema 8. Síntesis del material compuesto poli(<i>N</i> -2,3,4,5,6-pentafluorofenil-norbornén-5,6-dicarboximida)- montmorillonita modificada.	47

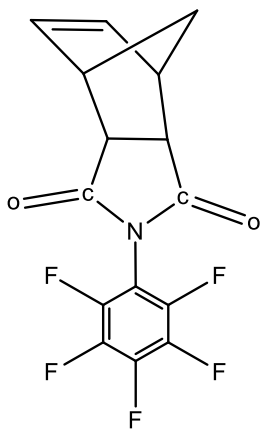
ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Clasificación de las arcillas. Elaboración propia basada en [15].	27
Tabla 2: Reactivos utilizados.....	41
Tabla 3: Disolventes utilizados en la síntesis del nuevo material compuesto.	42
Tabla 4: Tabla de rendimiento en peso de nda y monómero.....	61
Tabla 5. Datos de módulo elástico y esfuerzo máximo del polímero prístino.	70
Tabla.6: datos de módulo elástico y esfuerzo máximo del material compuesto.	84

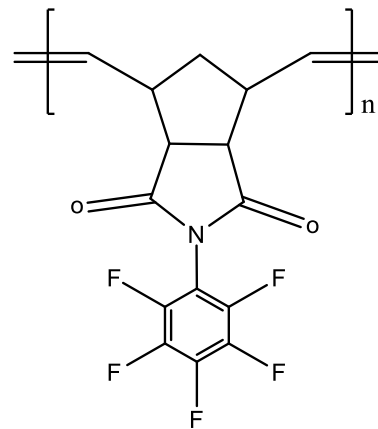
MATERIALES SINTETIZADOS



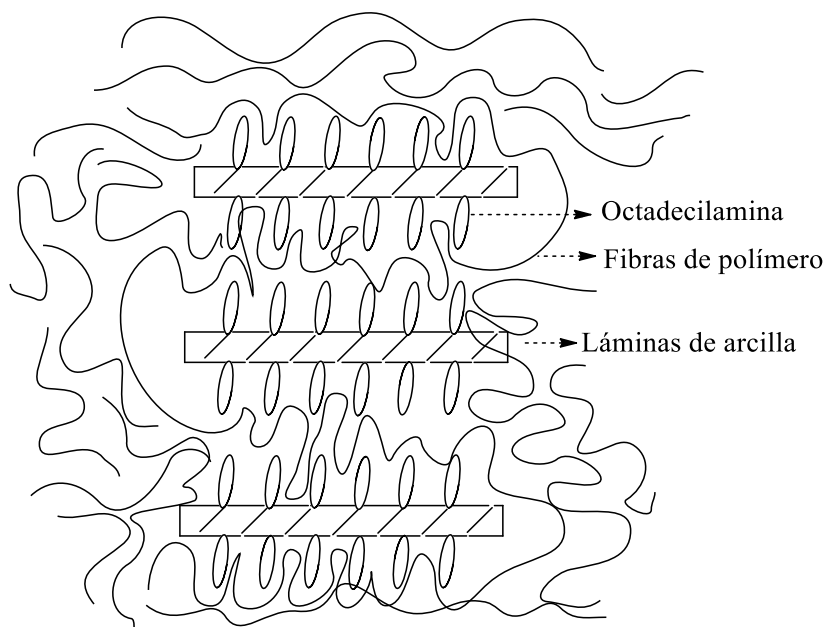
NDA



Monómero



Polímero



Material compuesto

I. RESUMEN

En el presente trabajo se reporta la síntesis y caracterización de un nuevo material compuesto con base en Poli(*N*-2,3,4,5,6-pentafluorofenil-norbornén-5,6-dicaboximida)-montmorillonita modificada, para su posterior funcionalización y estudio como membranas de intercambio iónico.

El primer paso en el desarrollo de este trabajo fue la síntesis del monómero *N*-pentafluorofenil-norbornén-5,6-dicaboximida a partir de la reacción del anhídrido de norborneno-5,6-dicarbóxico con 2,3,4,5,6-pentafluoroanilina. Un segundo paso consistió en la modificación de la montmorillonita natural con alquilaminas con el objetivo de modificar su distancia interlaminar y mejorar su compatibilidad con la matriz polimérica.

Una vez que se obtuvo el monómero y la arcilla modificada, se llevó a cabo la síntesis del material compuesto mediante la polimerización por metátesis con apertura de anillo de la imida en presencia de la arcilla modificada con octadecilamina, empleando catalizador de Grubbs de segunda generación. Asimismo, se llevó a cabo la síntesis del polímero prístino con la finalidad de comparar las propiedades de ambos materiales y determinar los efectos de la presencia de la arcilla en matriz polimérica.

Las estructuras químicas de los materiales fueron confirmadas mediante resonancia magnética nuclear y espectroscopía infrarroja. De estos análisis se identificaron las señales correspondientes a los dobles enlaces de la cadena principal del polímero, los grupos carbonilo y enlace C-N característicos de la funcionalidad imida, los enlaces C-F del sustituyente lateral del grupo imida y los grupos metileno del anillo de ciclopentano de la estructura. A partir de los polímeros se prepararon membranas densas por el método de casting utilizando cloroformo como disolvente. Las membranas fueron analizadas por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y también se determinaron sus propiedades térmicas y mecánicas. A partir del análisis de rayos X se encontró que el material compuesto obtenido posee una microestructura que se tipifica como aglomerada y este resultado se corrobora a través del análisis por microscopía electrónica de barrido, cuya imagen de electrones secundarios muestra cúmulos de material inorgánico dispersos sobre la matriz polimérica. La incorporación de la arcilla en el polímero incrementó ligeramente la temperatura de descomposición del polímero, sin embargo, sus propiedades mecánicas, módulo de Young y resistencia a la tensión, disminuyen respecto a los valores determinados para el polímero prístino.

II. ABSTRACT

In the present work we report the synthesis and characterization of new composite materials based on modified Poly(*N*-2,3,4,5,6-pentafluorophenyl-norbornene-5,6-dicarboximide)-modified montmorillonite, for their subsequent functionalization and study as ion exchange membranes.

The first step in the development of this work was the synthesis of the monomer *N*-pentafluorophenyl-norbornene-5,6-dicarboximide from the reaction of norbornene-5,6-dicarboxylic anhydride with 2,3,4,5,6-pentafluoroaniline. A second step consisted in the modification of the natural montmorillonite with alkylamines in order to distort its interlaminar distance and improve its compatibility with the polymeric matrix.

Once the monomer and the modified clay were available, the synthesis of the composite material was carried out by means of ring opening metathesis polymerization of the imide in the presence of the modified clay with octadecylamine, using a second-generation Grubbs catalyst. Likewise, the synthesis of the pristine polymer was carried out in order to compare the properties of both materials and determine the effects of the presence of clay in the polymer matrix.

The chemical structures of the materials were confirmed by nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopy. From these analyses, the signals corresponding to the double bonds of the main polymer chain, the carbonyl groups and C—N bond characteristic of the imide functionality, the C-F bonds of the lateral substituent of the imide group and the methylene groups of the cyclopentane ring of the imide functionality were identified. Dense membranes were prepared from the polymers by the casting method using chloroform as solvent. The membranes were analyzed by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and their thermal and mechanical properties were also determined. From the X-ray analysis it was found that the obtained composite material has a microstructure that is typified as agglomerated and this result is corroborated through scanning electron microscopy analysis, whose secondary electron image shows clusters of inorganic material dispersed on the surface. The incorporation of clay in the polymer slightly increased the decomposition temperature of the polymer, however, its mechanical properties, Young's modulus and tensile strength, decreased with respect to the values determined for the pristine polymer.

III. INTRODUCCIÓN

Conforme aumentan las necesidades del ser humano en disponer de soluciones tecnológicas cada vez más exigentes, también surge la necesidad de disponer de nuevos materiales que ofrezcan cada vez mejores prestaciones. Así, para aplicaciones en ingeniería surge la necesidad de obtener nuevos materiales, denominados genéricamente *materiales compuestos*, que sean capaces de combinar las propiedades que tienen distintos materiales. Generalmente, el objetivo que se persigue con estos nuevos materiales compuestos es obtener otro material cuyas propiedades del conjunto sean mejores que las propiedades que poseen sus constituyentes actuando por separado. En los últimos años se ha incrementado el uso de estos nuevos materiales compuestos para aplicaciones en automoción, construcción, en la industria aeronáutica, medicina, energía, entre otros, y todo indica que este crecimiento continuará en el futuro.

Un material compuesto se puede definir como un sistema integrado por una mezcla o combinación de dos o más micro o macroconstituyentes, que difieren en forma y composición química, y que además son insolubles entre sí. En los materiales compuestos se pueden identificar dos fases o componentes principales: una fase discontinua y más rígida, que se denomina *refuerzo* y otra fase continua y generalmente menos rígida, que se denomina *matriz*. Por un lado, entre las funciones del refuerzo están las de absorber las tensiones, así como incrementar la rigidez y la resistencia del conjunto, es decir, es el elemento resistente. Por otro lado, el papel a desempeñar por la matriz sería la de servir de transmisor de tensiones entre los elementos del refuerzo, actuar como ligante manteniendo el refuerzo en su posición fija y protegerlo del medio exterior o circundante. Los materiales compuestos se pueden clasificar en función del tipo de matriz o del tipo de refuerzo. En referencia al primer tipo de clasificación existen materiales compuestos de matriz metálica, cerámica y orgánica o polimérica. La matriz orgánica o polimérica se caracteriza por su baja densidad, alta tenacidad, alta resistencia a la corrosión, baja resistencia mecánica, bajo costo, rapidez y sencillez de conformado. Esta clase de matrices pueden ser de varios tipos: termoplásticas, termoestables o elastoméricas.

Los materiales compuestos con matriz polimérica son considerados como materiales de gran importancia tecnológica en la industria de la construcción, aeronáutica y energía. Por ejemplo, en los últimos años ha habido un creciente interés en su estudio como membranas de intercambio iónico en celdas de combustible (FC). Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que transforman la energía química de una reacción en energía eléctrica de manera limpia, en su funcionamiento no genera dióxido de carbono, opera en forma silenciosa y se forma agua durante su uso. En la actualidad, entre los materiales por excelencia comercialmente disponibles para aplicaciones como membrana de intercambio protónico se encuentran Nafion®, Flemion®, y Aciplex®. Estos materiales, aunque exhiben buena estabilidad química, son costosos y a altas temperatura pierden sus propiedades de conducción iónica. Estos inconvenientes han limitado el amplio uso de la tecnología de FC y por tanto resulta relevante trabajar en el desarrollo de materiales alternos que permitan superar dichas desventajas.

En los últimos años ha habido una creciente investigación en relación con los polinorbornenos. Debido al hecho de que los monómeros basados en norborneno son fácilmente funcionalizados, la búsqueda de nuevos derivados de polinorborneno con arquitecturas moleculares avanzadas adecuadas como membranas poliméricas para varias aplicaciones es de suma importancia en diferentes campos como la electrónica, energía, separación de gases y recuperación de metales pesados. En el grupo de investigación en el cual trabajo (Síntesis y caracterización de materiales poliméricos vía ROMP de la ENES Morelia), por ejemplo, se han estudiado derivados de polinorbornenos para su aplicación como membranas tanto en procesos de separación de gases como de intercambio iónico. Particularmente en lo que se refiere a la aplicación como membranas de intercambio iónico, se ha encontrado que los polinorbornenos fluorados sulfonados exhiben conductividades iónicas comparables a las mostradas por los materiales comerciales empleados como polielectrolitos en celdas de combustible, sin embargo, aún es necesario mejorar las propiedades electrolíticas de éstos para optimizar su desempeño en dicha aplicación [1-2]. En este sentido, los materiales compuestos orgánico-inorgánico ofrecen una excelente opción para favorecer dichas propiedades e inherentemente pueden verse incrementadas otras propiedades, tales como las mecánicas y las térmicas. Estudios de membranas de compuestos híbridos orgánico-inorgánicos han sido reportados en la literatura utilizando materiales

inorgánicos tales como silicatos [3], metales [4-5], heteropoliácidos, nanotubos de carbono, arcillas [6-7], etc. En lo que a minerales de arcilla se refiere, la montmorillonita se encuentra entre las opciones más promisorias para preparar membranas compuestas debido a su amplia disponibilidad, bajo costo y buenas propiedades electroquímicas.

Teniendo como antecedente lo anteriormente expuesto, en el presente estudio se presenta la síntesis y caracterización de un nuevo material compuesto con base en polinorbornén dicarboximida fluorada-montmorillonita modificada, utilizando polimerización in situ vía metátesis con apertura de anillo.

IV. JUSTIFICACIÓN

El consumo de energía en la actualidad es de suma importancia para cualquier tipo de actividad, se prevé que éste aumente en un 56% para el año 2040 como resultado de diversos factores como son la rápida urbanización, incremento de la población, desarrollo de nuevas tecnologías, entre otros. La energía se obtiene en gran medida a partir del uso del petróleo como combustible, sin embargo, los combustibles fósiles cada vez son más escasos y son una fuente de energía no renovable, adicionalmente, para su utilización se requiere de la combustión de éstos produciendo emisiones que contaminan el aire. En este contexto, es primordial explorar constantemente fuentes de energías renovables y amigables con el medio ambiente, como las celdas de combustible con membrana de intercambio protónico, por sus siglas en inglés (PEMFC).

Para el desarrollo y amplio uso de la tecnología de celdas de combustible tipo PEMFC son necesarias membranas de intercambio protónico (PEM) económicamente accesibles y con altas prestaciones. En este sentido, las membranas con base en materiales compuestos orgánico-inorgánico ofrecen una excelente opción para desarrollar materiales alternos a las PEM's comercialmente disponibles. Entre las ventajas que ofrece la preparación de membranas compuestas se encuentran la disponibilidad de diversos materiales (matrices y refuerzos), métodos de modificación de éstos y diferentes métodos de preparación del compuesto. Por lo tanto, existe una amplia gama de posibilidades a explorar para obtener las PEM's requeridas.

La modificación de polímeros orgánicos a través de la incorporación de partículas inorgánicas en su estructura permite combinar en un sólo material propiedades específicas de ambos, tales como la estabilidad térmica y mecánica de las partículas inorgánicas, así como la reactividad química, ductilidad, flexibilidad y procesabilidad de los polímeros orgánicos, entre otras. La introducción de partículas inorgánicas en las matrices poliméricas empleadas como polielectrolitos en celdas de combustible busca mejorar la auto humidificación de la membrana, reducir problemas relacionados al transporte de agua y la permeabilidad de combustible, mejorar la resistencia térmica y mecánica de la membrana,

aumentar la conductividad protónica de las membranas e inducir una alta capacidad de retención de agua.

Con base en lo anterior, en el presente estudio se propone efectuar como una primera etapa de esta investigación, la síntesis y caracterización de un material compuesto con base en polinorbornén dicarboximida-montmorillonita modificada. Con este trabajo se pretende explorar los efectos que la incorporación de arcilla produce en la matriz polimérica de la poli(*N*-2,3,4,5,6-Pentafluorofenil-norbornén-5,6-dicarboximida) y sentar bases metodológicas para el desarrollo de nuevos materiales compuestos a partir de polinorbornenos funcionalizados, que posteriormente puedan ser estudiados para su aplicación como membranas de intercambio iónico en celdas de combustible.

V. OBJETIVOS

Objetivo general

Sintetizar y caracterizar un material compuesto con base en poli(*N*-2-3-4-5-6-pentafluorofenil-norbornén-5,6-dicarboximida) y montmorillonita modificada.

Objetivos específicos

- Sintetizar el monómero *N*-2-3-4-5-6-pentafluorofenil-norbornén-5,6-dicarboximida a través de la reacción del anhídrido de norborneno-5,6- dicarboxílico con 2,3,4,5,6-pentafluoroanilina.
- Polimerizar el monómero *N*-2-3-4-5-6-pentafluorofenil-norbornén-5,6-dicarboximida vía metátesis con apertura de anillo utilizando catalizador de Grubbs de segunda generación.
- Modificar montmorillonita natural empleando alquilaminas.
- Polimerizar vía metátesis con apertura de anillo el monómero *N*-pentafluorofenil-norbornén-5,6-dicarboximida en presencia de montmorillonita modificada, utilizando catalizador de Grubbs de segunda generación.
- Preparar membranas poliméricas densas a partir del polímero y del nuevo material compuesto, mediante el método de casting.
- Caracterizar los materiales sintetizados mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), resonancia magnética nuclear (^1H , ^{13}C , ^{19}F), análisis termogravimétrico (TGA), difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB). Además de evaluar sus propiedades mecánicas mediante ensayos de tensión.
- Comparar las propiedades del material compuesto con las del polímero prístino.

VI. HIPOTESIS

El enfoque de este proyecto consiste en el desarrollo de un nuevo material compuesto con base en una polinorbornén dicarboximida fluorada-montmorillonita modificada para su posterior funcionalización y estudio como membrana de intercambio iónico en celdas de combustible.

Para tal efecto, esta investigación será efectuada considerando:

- a) Que, a través de la metodología de síntesis propuesta, el polímero crezca en las galerías de la arcilla modificada y esto produzca la exfoliación y/o intercalación del material inorgánico en la matriz polimérica.
- b) Que con la exfoliación y/o intercalación de la arcilla en la matriz polimérica se mejoren las propiedades térmicas y mecánicas de este polímero, el cual una vez funcionalizado con grupos iónicos, produciría un mejor desempeño de estos materiales en su aplicación como membranas de intercambio iónico en celdas de combustible.

CAPÍTULO I

MARCO TEÓRICO

1.1 Materiales compuestos

Conforme aumentan las necesidades del ser humano en disponer de soluciones tecnológicas cada vez más exigentes, también surge la necesidad de disponer de una generación de nuevos materiales para obtener una nueva gama de aplicaciones. Una alternativa de estos materiales la representan los materiales compuestos (MC), los cuales son capaces de combinar las propiedades que tienen distintos materiales como cerámicos, polímeros y metales. Los materiales que surgen de esta combinación pueden exhibir mejores propiedades mecánicas, térmicas, ópticas, magnéticas, electrónicas entre otras en comparación a las presentadas con los materiales convencionales [8].

En los últimos años se han incrementado el uso de materiales compuestos, el espectro de aplicaciones va desde elementos estructurales y arquitectónicos de construcción, hasta aplicaciones tecnológicamente más avanzadas en la industria aeroespacial, pasando por la industria automotriz, la medicina, el transporte, los electrodomésticos, los biomateriales, la industria química, etc. La creciente demanda de materiales cada vez más sofisticados y avanzados, más duros, ligeros, resistentes y con nuevas propiedades funcionales, es la causa del gran desarrollo producido en este campo de investigación [9].

En el campo de la ingeniería se puede definir como material compuesto a un material multifase cuyas fases constituyentes deben ser químicamente distintas, con diferencias significativas en sus propiedades físicas, los cuales se combinan de maneras y proporciones adecuadas para potencializar ciertas características deseadas en el sólido final, capaz de satisfacer los requerimientos y necesidades de los usuarios [8]. En los materiales compuestos se pueden identificar dos fases, en el cual habrá que distinguir una fase principal llamada *matriz* y una secundaria o fase dispersa llamada *refuerzo*. Los materiales compuestos se pueden clasificar según el tipo de matriz que se utilice: materiales compuestos de matriz metálica, materiales compuestos de matriz cerámica y materiales compuestos de matriz orgánica o polimérica. Las funciones principales de la

matriz son: la fijación del refuerzo en el ordenamiento deseado, distribución del peso, transmisión de los esfuerzos, rodear de manera uniforme al refuerzo para protegerlo de los daños mecánicos y/o ambientales [10]. El segundo componente es el refuerzo, esta fase es la encargada de suministrarle mayor resistencia y un buen comportamiento mecánico al material. Los refuerzos comúnmente utilizados en los materiales compuestos son: partículas, plaquetas, fibras, tejidos o arcillas [8]. La necesidad de reducir peso e incrementar la funcionalidad ha hecho que la industria de los materiales compuestos aumente. Asimismo, el avance tecnológico y la disminución de costes de producción ha provocado que cada día su utilización se generalice más a todo tipo de productos [10].

1.2 Materiales compuestos de matriz polimérica

Los materiales compuestos de matriz polimérica son aquellos materiales cuya obtención consiste en la incorporación de refuerzos a matrices poliméricas formando un material compuesto polímero-refuerzo. Estos materiales al tener una fase polimérica se han caracterizado por ser ligeros, altamente resistentes a la tensión y poco densos, además de tener buenas propiedades térmicas y mecánicas para su uso en diferentes aplicaciones [10].

Las matrices poliméricas utilizadas en este tipo de MC se caracterizan por su baja densidad, alta tenacidad, alta resistencia a la corrosión, baja resistencia mecánica, bajo coste, rapidez y sencillez de conformado. Estas matrices a menudo son polímeros termofijos como las resinas epóxicas, poliésteres, vinil ésteres, polidiclopentadieno y poliimidas [9]. Los refuerzos que usualmente conforman estos materiales pueden ser fibras naturales, fibras de vidrio, nanotubos de carbono, fibras de carbono, polietileno, aramidas (Kevlar®, Nomex®) y materiales inorgánicos arcillosos. Es muy importante realizar una selección apropiada del tipo de refuerzo a la hora de fabricar un material compuesto, ya que influirá directamente en las características del material [10]. Estos refuerzos tienden a ser resistentes, presentar una alta flexibilidad y baja densidad, además, no se requiere que se incorpore una gran cantidad a la matriz para que se presente una

mejora en las propiedades tales como: la resistencia mecánica, conductividad eléctrica, actividad óptica, entre otras [11].

Algunos ejemplos de materiales compuestos de matriz polimérica reportados en la literatura se mencionan a continuación: Olivas-Armendáiz et al. (2009) incorporó nanotubos de carbono a una matriz de quitosano, un polímero natural derivado de esqueletos de diferentes crustáceos e insectos, las propiedades mecánicas del composito se incrementaron de manera lineal con la cantidad de nanotubos de carbono que se agregaba, con su naturaleza biodegradable este composito pudiera ser utilizado como soporte en aplicaciones biomédicas [12]. Bon-Hyuk Goo et al. (2022) sintetizó poliamida en presencia de fibras de nafión, estas fibras están conformadas de un polímero con propiedades iónicas que se utiliza mayormente en la composición de membranas de intercambio protónico (PEM). Con este trabajo se comprobó que aumentaba la conductividad iónica del material al incorporar una matriz de poliamida alrededor de las fibras de nafión, ampliando así su rango de aplicación para PEM [13].

1.3 Arcillas

Uno de los refuerzos más ampliamente utilizados en materiales compuestos poliméricos son las arcillas. Estos materiales han sido de gran interés debido a su amplia disponibilidad. Su bajo costo, la facilidad de su modificación y baja toxicidad. Las arcillas son materiales inorgánicos de origen natural, compuestos principalmente de minerales de grano fino menor a $2\mu\text{m}$. Estos materiales se forman de la disgregación de las rocas sobre la superficie terrestre o próxima a ella, como consecuencia de una exposición a los agentes atmosféricos, tales como temperatura, niveles de presión entre otros factores del entorno [14]. Es por esta gran variedad de cofactores que se tiene una amplia clasificación de arcillas y estas sobrepasan más de 20 diferentes tipos. Por ejemplo, de acuerdo al número de capas comprometidas se ha clasificado a los materiales arcillosos en difórmicos (1:1), trifórmicos (2:1) y tetrafórmicos (2:2) tal y como se muestra en la siguiente tabla (**Tabla 1**)[15].

Tabla 1: Clasificación de las arcillas. Elaboración propia basada en [15].

Composición de las capas	Población de capa octaédrica	Nombre del grupo	Minerales
Difórmicos (1:1)	Dioctaédricas	Kanditas	Nacrita
			Dickita
			Caolinita Tc
			Caolinita M
			Metahakoisita
			Haloisita
	Tioctaédricas	Seotectoritas	Anauxita
			Antigorita
			Crisolito
			Berthierina
Tetrafórmicos (2:2)	Dioctaédricas, trioctaédricas o mixtas	Cloritas	Cloritas
Trifórmicos (2:1)	Dioctaédrica	Micas	Illita
		Esmectitas	Glauconita
			Montmorillonita
			Beidelita
			Nontronita
			Volkonskoita
	Trioctaédricas		Vermiculita
		Micas	Dioctaédrica
			Ledikita
		Esmectitas	Saponita
			Sauconita
			Hectorita
Vermiculita	Vermiculita		

Las propiedades más notables de las arcillas se relacionan con su naturaleza coloidal, su estructura cristalina, la superficie activa, característica de plasticidad, capacidad de absorción, la capacidad de intercambio iónico, capacidad de hidratación, entre otras.

La incorporación de arcillas en las matrices poliméricas puede producir mejoras significativas en determinadas propiedades del material resultante, las cuales no pueden ser logradas con otro tipo de refuerzos. Dichas mejoras suelen producirse con la adición de

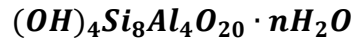
pequeñas cantidades de arcilla, típicamente menor al 10% en peso, esto se logra sin alterar una de las características más importantes de los polímeros: su densidad. En consecuencia, estos materiales son de gran interés tanto en el campo de la investigación académica como el sector industrial debido a sus potenciales aplicaciones [16].

Algunos ejemplos de materiales poliméricos reforzados con materiales arcillosos reportados en la literatura se mencionan a continuación: J. G. Carriazo et al.(2012) sintetizó polianilina en presencia de bentonita modificada, obteniendo un incremento en la conducción eléctrica del material compuesto obtenido [17]. G.A. Soberanis Monforte et al.(2015) concluyeron que la adición de 0.5% en peso de polygorskita modificada en una matriz de polipropileno, mostró una mejora en la resistencia a la tensión del material final comparado con polipropileno sin polygorskita [18]. K.Yoon et al.(2007) sintetizaron polimetilmetacrilato (PMMA) en presencia de montmorillonita modificada con sales de amonio, incrementando así la temperatura de transición vítrea del material en comparación con el PMMA sin arcilla [19]. H. D. Chirinos et al.(2008) preparó un material compuesto a partir de látex de caucho natural reforzado con montmorillonita sódica, mejorando así la resistencia a la tensión en comparación con la del caucho natural [20]. Z. Yang et al.(2015) sintetizó polipropileno en presencia de montmorillonita modificada con distintas aminas, consiguiendo mejoras en la resistencia al impacto del material en comparación con el polipropileno sin arcilla [21]. D.H. Jung et al.(2003) sintetizó Nafión® en presencia de montmorillonita modificada con dodecilamina, con fines de incrementar la temperatura de aplicación, se observó que agregando menos del 7% en peso de arcilla se podía incrementar la capacidad de intercambio iónico del material, comparándola con el Nafión® sin arcilla [22].

1.3.1 Montmorillonita

La esméctita tipo montmorillonita (MMT) es hoy en día la arcilla mineral más usada para la preparación de estos materiales compuestos. El descubrimiento de este tipo de esméctita se indicó en 1847, en la comuna de Montmorillon, Francia. Sin embargo, se encuentra en numerosas partes del planeta, ya que en la mayoría de los casos se ha formado de la erosión de materiales de erupciones.

La composición de la MMT varía de acuerdo a la región de donde es extraída, debido a estas variaciones se le ha asignado una composición química promedio de cuatro elementos químicos:



Según la **Tabla 1** se clasifica a esta arcilla como una esméctita tipo montmorillonita con una composición trifórmica (2:1), la montmorillonita está compuesta de dos láminas tetraédricas y una lámina central octaédrica (T:O:T) (**Fig.1-b**). Las láminas están apiladas y unidas una a la otra en dirección perpendicular (**Fig.1-a**), estos “sándwiches” se mantienen unidos debido a una fuerza motriz del tipo electrostático y de Van der Waals, lo que hace que la distancia (d) entre capa y capa varíe dependiendo del tamaño del catión presente [14].

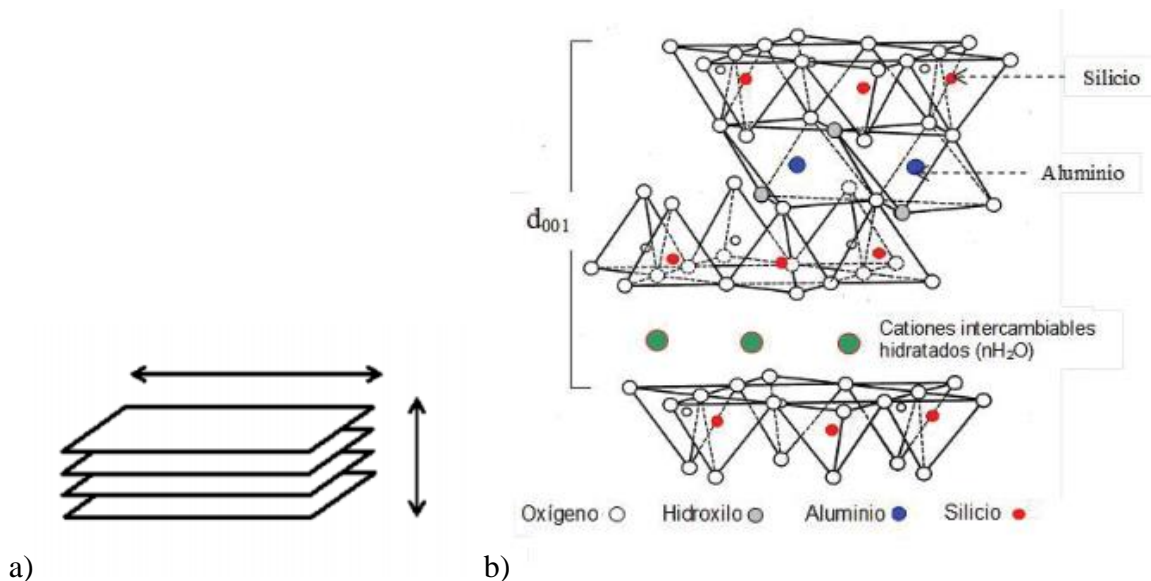


Figura1. a) Estructura de láminas superpuestas, b) Estructura de la esméctita tipo MMT[17].

La distancia entre dos laminas consecutivas T:O:T depende del tamaño de cationes alojados en el espacio interlamina (Na^+ , Ca^{2+}), que pueden ser intercambiados para lograr la inserción de especies voluminosas, que permiten incrementar, apreciablemente, el espaciado basal $d_{(001)}$ original [17]. Como consecuencia, esta arcilla puede distorsionar de manera importante el espacio interlamina presente.

La afinidad hidrofílica en la superficie de la arcilla es incompatible con la mayoría de las matrices poliméricas las cuales son de naturaleza hidrofóbica. Por lo tanto, es necesario el uso de agentes de acoplamiento para compatibilizar ambas fases. Los cationes presentes en los espacios interlaminares de la arcilla pueden ser intercambiados con iones orgánicos generando así una montmorillonita orgánicamente modificada (OMMT) [19]. Los primeros agentes compatibilizantes utilizados en la modificación de arcillas fueron los aminoácidos. Hoy en día, los agentes de acoplamiento más populares son los iones de alquilamonio, estos iones se basan en alquilaminas primarias $\text{CH}_3\text{---}(\text{CH}_2)_n\text{---NH}_2$ donde n representa la longitud de cadena, la cual oscila entre 1 y 18 carbonos [23]. Estos iones se acomodan de diversas formas dentro de las galerías de la arcilla, y esta modificación reestructura la polaridad del sistema, haciendo a ambos materiales compatibles entre sí y facilitando su interacción [24].

1.4 Preparación de materiales compuestos polímero-arcilla

Para lograr la incorporación de las arcillas modificadas a las matrices poliméricas con la finalidad de obtener materiales compuestos, existen varias técnicas, entre las que destacan:

- Método de mezclado en fundido
- Método en disolución
- Polimerización *in-situ*

Mezclado en fundido

El mezclado en fundido consiste en mezclar físicamente el polímero y las partículas inorgánicas a alta temperatura, en un extrusor o en un mezclador produciéndose un mezclado en estado fundido. Además, no se utilizan disolventes orgánicos y es compatible con los procesos industriales que se usan para preparar plásticos de gran consumo[25]. Este método involucra un calentamiento estático o por medio de agitación del polímero, y una arcilla orgánicamente modificada. Posteriormente se lleva el polímero por encima de su punto de ablandamiento, para que así el polímero pueda penetrar en las galerías de la arcilla.

Método en disolución

Para desarrollar este método se necesita hinchar la arcilla con un disolvente en donde el polímero sea soluble, por lo tanto, el polímero que se encuentra disuelto en el disolvente, se introducirá entre las galerías de la arcilla, para posteriormente evaporar el disolvente y que el polímero permanezca dentro de la arcilla[26].

Polimerización *in-situ*

El método de preparación de materiales compuestos desarrollado en este trabajo es la polimerización *in-situ*. Este método consiste en realizar la reacción de polimerización en presencia de las partículas arcillosas, utilizándolas como soporte del sistema catalítico [27]. En esta técnica, el silicato laminado es hinchado dentro del monómero líquido (o una disolución del monómero) por lo que la formación del polímero puede ocurrir dentro de las láminas de arcilla. La polimerización puede ser iniciada por calor, radiación, por la difusión de un iniciador estable, un iniciador orgánico o un catalizador fijado a través de intercambio catiónico en el interior de la capa intermedia antes de la etapa de hinchamiento por el monómero [28]. Una ventaja que tiene el método de polimerización *in-situ* por sobre los demás, es que el compuesto polímero-arcilla se obtiene en una sola etapa. Además, se mejora la compatibilidad entre las partículas inorgánicas y el polímero lo que se traduce en una mejora de la dispersión de las partículas inorgánicas en la matriz polimérica [29]. Por estas razones, la polimerización *in-situ* es un método promisorio para la preparación de los compuestos polímero-arcilla [30].

La clasificación de materiales compuestos polímero-arcilla depende de la microestructura generada en estos materiales, que se debe en gran medida a las interacciones entre la fase polimérica y la fase inorgánica de la arcilla, y dependiendo de cómo sean estas interacciones, podrá clasificarse como aglomerado, intercalado o exfoliado, como se muestra en la **Figura 2**.

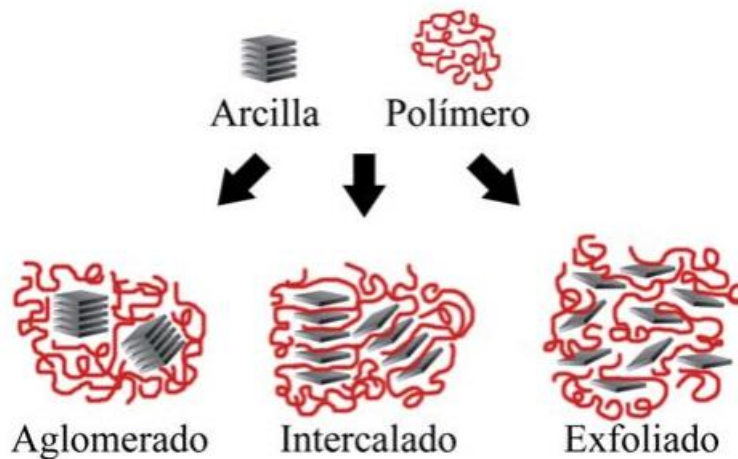


Figura 2. Tipos de compuestos poliméricos [23].

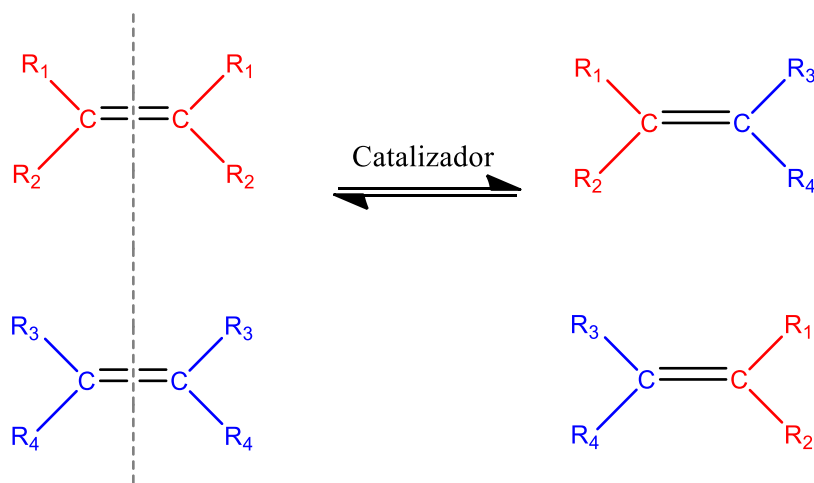
La exfoliación laminar se ve favorecida cuando se emplean iones alquilamonio con una longitud de cadena superior a 8 átomos de carbono; mientras que, con cadenas más cortas, se conduce a la formación de estructuras aglomeradas. En los compuestos poliméricos aglomerados, la arcilla se encuentra dispersa sobre la matriz polimérica, no hay presencia del polímero dentro de las hojas de la arcilla y esta diferencia de fases puede ocasionar malas propiedades en el MC resultante. Cuando unas cuantas cadenas poliméricas logran alojarse entre las hojas de la arcilla modificada, se dice que el compuesto polimérico tiene una estructura intercalada y puede tener algunas mejoras en sus propiedades resultantes. Cuando las láminas de la arcilla se encuentran en su totalidad separadas por cadenas poliméricas una de otra; de manera en que se pierde el acomodo completamente, se le conoce como una estructura exfoliada. La exfoliación o delaminación incrementa las interacciones polímero-arcilla, ya que la superficie laminar de cada partícula está totalmente disponible para las cadenas poliméricas de la matriz. Una mejor interacción entre ambos materiales promueve mejorías en las propiedades físicas y mecánicas del material, inclusive es generalmente aceptado que los sistemas exfoliados poseen mejores propiedades mecánicas que aquellos que solo han alcanzado la intercalación [14].

En este trabajo, el método de polimerización por el cual se prepararán los materiales compuestos a través de la técnica de polimerización *in-situ* es la polimerización por metátesis con apertura de anillo.

1.5 Metátesis de olefinas

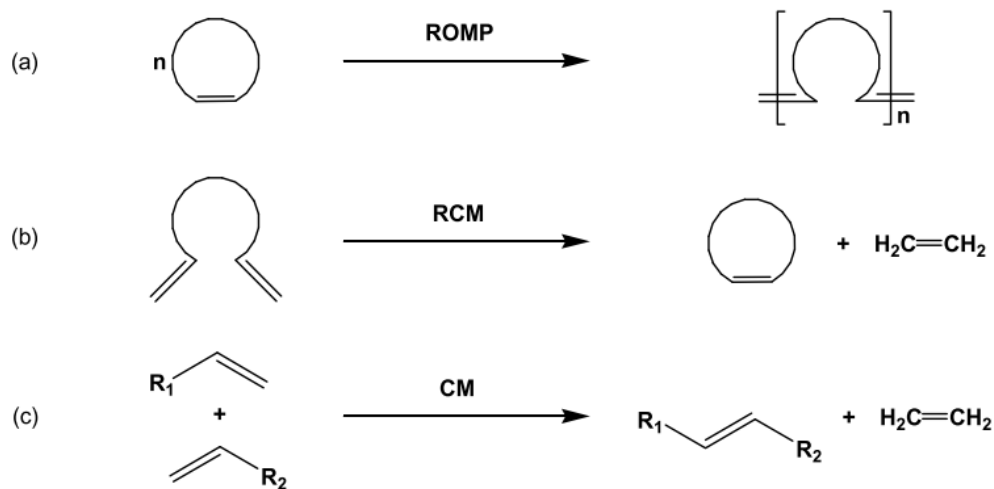
La metátesis de olefinas es un método de síntesis destacado actualmente por ser una herramienta poderosa en el campo de la química orgánica y la síntesis de polímeros, este método engloba la construcción de procesos químicos con vías ambientalmente amigables a partir del uso catalizadores altamente selectivos con alta tolerancia a una amplia variedad de grupos funcionales y bajo condiciones ambientales, además, este sistema es útil para la síntesis de compuestos orgánicos en la industria como productos químicos finos, fármacos, materiales avanzados, entre otros [31].

La palabra metátesis proviene de los vocablos griegos *meta* que significa “cambio” y *tithemi* que significa “lugar”, es decir, cambio de lugar o posición. La metátesis de olefinas es el método sintético en la que dos olefinas reaccionan en presencia de un catalizador, produciendo una ruptura y una reformación de sus dobles enlaces.



Esquema 1. Reacción de metátesis de olefinas. Elaboración propia basada en [32].

La reacción de metátesis es una herramienta indispensable, ya que ha sido exitosamente empleada para preparar materiales poliméricos a partir de la polimerización por metátesis con apertura de anillo (**ROMP**) como pequeñas moléculas, cíclicas y acíclicas, a través de la metátesis con formación de anillo (**RCM**) y la metátesis cruzada (**CM**), respectivamente (**Esquema 2**).[33]



Esquema 2. Reacciones de metátesis: a) Polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP), b) Metátesis con formación de anillo (RCM), c) Metátesis cruzada (CM) [32].

1.6 Sistemas catalíticos

El conocimiento de las reacciones de metátesis se inició cuando los investigadores de la industria del petróleo observaron en los años 1950 que las olefinas se transformaban cuando se ponían en contacto con ciertos catalizadores. Los primeros catalizadores utilizados en este tipo de reacciones eran mezclas heterogéneas de un cloruro u óxido de algún metal de transición, por ejemplo, el RuCl_3 . Estos catalizadores eran muy reactivos pero las condiciones en las que se debían manejar estos materiales no eran muy favorables, por lo que se les consideraron como catalizadores mal definidos. Los problemas que presentaban estos catalizadores, motivaron a los investigadores a formar nuevos catalizadores bien definidos para la metátesis de olefinas[34].

Un singular avance se produjo en la década de los noventa con la creación de los primeros catalizadores sintéticamente útiles y activos, basados en complejos de molibdeno por parte del grupo de Schrock (**Figura 3**). Sin embargo, estos catalizadores se caracterizaron por su

baja estabilidad, por su gran sensibilidad hacia el oxígeno y a la humedad, e incluso a ciertos grupos funcionales debido al elevado carácter electrófilo del centro metálico, al encontrarse éste en un alto estado de oxidación [35].

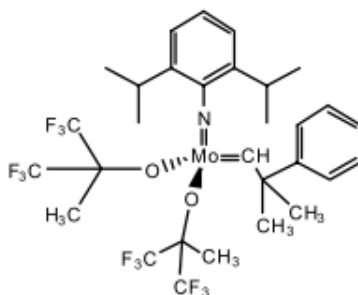


Figura 3. Catalizador de Schrock. Elaboración propia basada en [33].

Esto llevó a la investigación de nuevos catalizadores con el objetivo de que fueran más estables a estas condiciones anteriormente mencionadas. En 1992 Robert H. Grubbs un químico del Instituto de Tecnología de California, desarrolló el primer catalizador bien definido basado en rutenio-vinilaquilideno. Uno de los grandes méritos del grupo de Grubbs ha sido la introducción de carbenos de rutenio mucho más estables y por tanto prácticos desde un punto de vista sintético, a pesar de que este catalizador era estable al oxígeno, agua y a varios grupos funcionales, presentaba una actividad baja en olefinas que no sean basadas en norborneno y ciclobuteno, además de presentar una cinética de iniciación relativamente baja (**Figura 4**). Posteriormente, se descubrió que grupos voluminosos, como el triciclohexilfosfina (PCy_3), otorgan una mayor actividad y velocidad de iniciación. Tiempo después se descubrió que al incluir carbenos N-heterocíclicos aumentaba en gran medida su actividad y su velocidad de iniciación sin comprometer su estabilidad ante grupos funcionales [36].

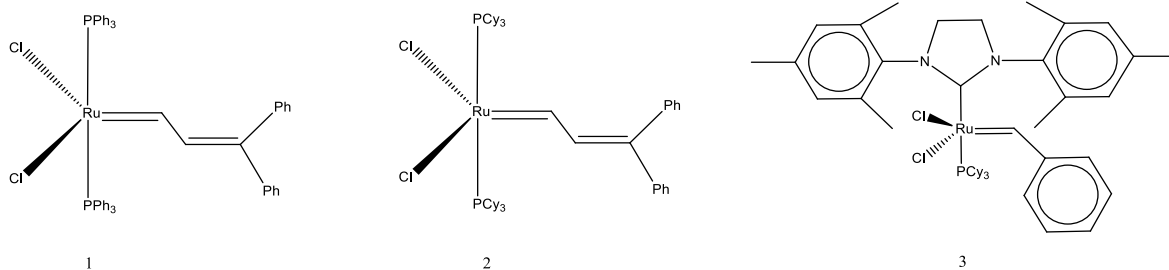
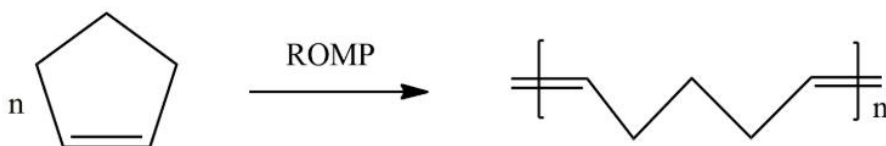


Figura 4. Catalizadores tipo Grubbs: 1) y 2) Grubbs de 1^a generación, 3) Grubbs de 2^a generación. Elaboración propia basada en [33].

Grubbs ganó el Nobel de química en 2005 por sus contribuciones a la química de polímeros, gracias a estos catalizadores se han desarrollado métodos de síntesis más eficientes, ya que exigen menos pasos en las reacciones y menos recursos. Son catalizadores fáciles de usar ya que son estables a temperatura y presión ambiente, además de generar menores cantidades de residuos peligrosos (Fundación Nobel, 2006).

1.7 Polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP).

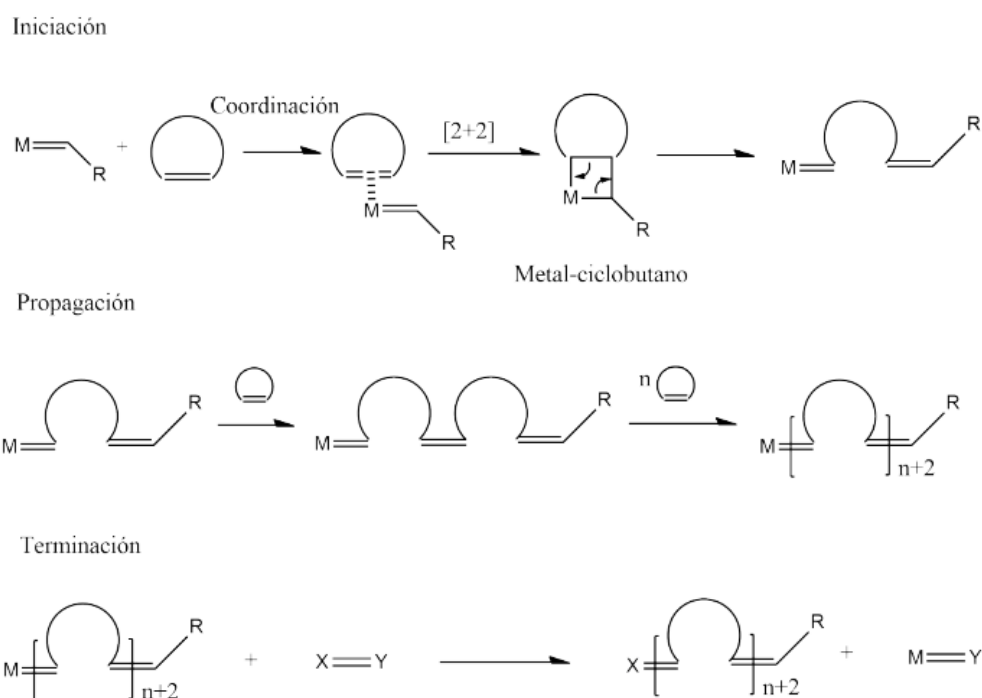
La polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP) se ha convertido en una herramienta eficaz para la preparación de una amplia variedad de arquitecturas macromoleculares, consiste en la conversión de olefinas cíclicas en polímeros insaturados. Este tipo de polimerización permite que grupos funcionales puedan ser incorporados directamente a partir del monómero, la olefina cíclica es la que experimentará la apertura del anillo en su doble enlace carbono-carbono en presencia de un catalizador metal-carbeno, generando así una cadena polimérica (**Esquema 3**)[37].



Esquema 3. Síntesis de un compuesto lineal a partir de una olefina cíclica mediante ROMP. Elaboración propia basada en [32].

El químico francés Yves Chauvin propuso el mecanismo ROMP, conocido como mecanismo de Chauvin (**Esquema 4**). La reacción comienza en la etapa de iniciación con la coordinación

de un complejo de metal de transición y una olefina cíclica. A continuación, ocurre una cicloadición [2+2] que da lugar a un intermediario de metal-ciclobutano. Este intermediario da inicio a la cadena polimérica y posteriormente sufre una ciclorreversión dando lugar a un alquilideno metálico. Este alquilideno es más grande pero su reactividad hacia las olefinas cíclicas es la misma que el complejo inicial. El nuevo complejo reacciona de la misma manera que el complejo inicial con otra olefina cíclica. De esta manera se forma un nuevo alquilideno aún más grande que reaccionará con otra olefina cíclica y así sucesivamente hasta que se agote todo el monómero, se alcance el equilibrio de la reacción o se agregue algún reactivo que inhiba el metal de transición en el extremo de la cadena en crecimiento.



Esquema 4. Mecanismo de la metátesis de olefinas propuesto por Yves Chauvin [38].

Una vez que se ha consumido todo el monómero se tienen varias cadenas poliméricas con el metal de transición en un extremo. Estas cadenas pueden seguir reaccionando con alguna olefina cíclica tal como lo hace el complejo inicial. A este tipo de polimerización, la que no tiene una fase de terminación propia, se le conoce como polimerización viviente. Una polimerización viviente puede dar lugar a materiales poliméricos con distribuciones de peso bastante parejas bajo ciertas condiciones [39]. La mayor ventaja de la ROMP es el control preciso que se tiene sobre las propiedades físicas y químicas del polímero sintetizado, estas

características pueden ser ajustadas, lo que permite el control sobre el tamaño, forma y funcionalidad del polímero; particularmente de las características mecánicas, eléctricas y ópticas, así como la resistencia al calor y al medio ambiente[40].

1.8 Aplicaciones de la ROMP

Gracias al método de polimerización por ROMP se han abierto las puertas a nuevas rutas industriales para la síntesis de materiales, partiendo de monómeros con propiedades especiales y económicamente accesibles. Algunos procesos industriales vía ROMP que han sido desarrollados se describen a continuación.

El polinorborneno fue el primer polímero sintetizado vía ROMP comercializado y manufacturado desde 1976 por CdF-Chimie con el nombre comercial de NORSOREX® (**Fig.7-a**), este material es un polímero a base de norborneno, un hidrocarburo de alto peso molecular con un área superficial muy grande y una capacidad para absorber todo tipo de hidrocarburos líquidos (como gasolina o petróleo), debido a su habilidad de absorber hasta 10 veces su propio peso en pocos minutos, el polinorborneno es utilizado como anticontaminante en derrames petroleros, además de tener buenas propiedades como material antisonoro y amortiguador de vibraciones[41]. La empresa japonesa Nippon Zeon Corporation ha dedicado su investigación al desarrollo de ciclo-olefinas basadas en norbornen: ZEONEX® (**Fig.7-b**), polimerizado vía ROMP dando como resultado un polímero amorfo, incoloro y usado ampliamente en aplicaciones ópticas para lentes y prismas de cámaras debido a su gran transparencia. En el campo médico, y debido a su alta pureza, baja permeabilidad al agua y alta tolerancia a la esterilización con vapor, es empleado en jeringas precargadas, viales y celdas para sistemas de análisis sanguíneos[40]. El polidiciclopentadieno ha sido producido desde 1982 por Goodrich Corporation, bajo el nombre comercial “Telene” y desde 1984 producido por la Hércules Co. reconocido con el nombre comercial METTON® (**Fig. 7-c**), es un polímero termoestable sintetizado vía ROMP con alta resistencia al impacto, aún a temperaturas bajas como a 30°C. Este material posee un alto módulo y alta resistencia al impacto, y ha sido aplicado en la industria automotriz, en vehículos para nieve, en equipo industrial y agrícola, botes y otros artículos para la marina y

el sector aeroespacial[42]. El polipentenamero (**Fig.7-d**) ha sido ampliamente utilizado como un elastómero de uso general debido a que es altamente compatible y covulcanizable con varios elastómeros, tales como hule natural, hule isopreno, hule butadieno, entre otros; que exhiben propiedades adecuadas para la industria de las llantas y del hule. El polioctenamero ha sido producido desde 1980 por la industria alemana Degussa- Hüls AG bajo el nombre comercial de “Vestenamero” (**Fig.7-e**). Es utilizado principalmente como plastificante y ha sido empleado en todas las áreas de la industria del hule y predominantemente en mezclas con hule natural, hules entrecruzados, entre otros [40].

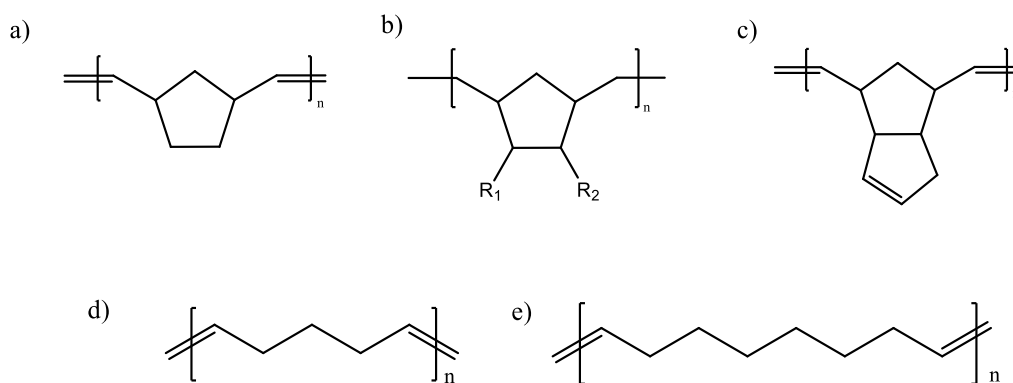
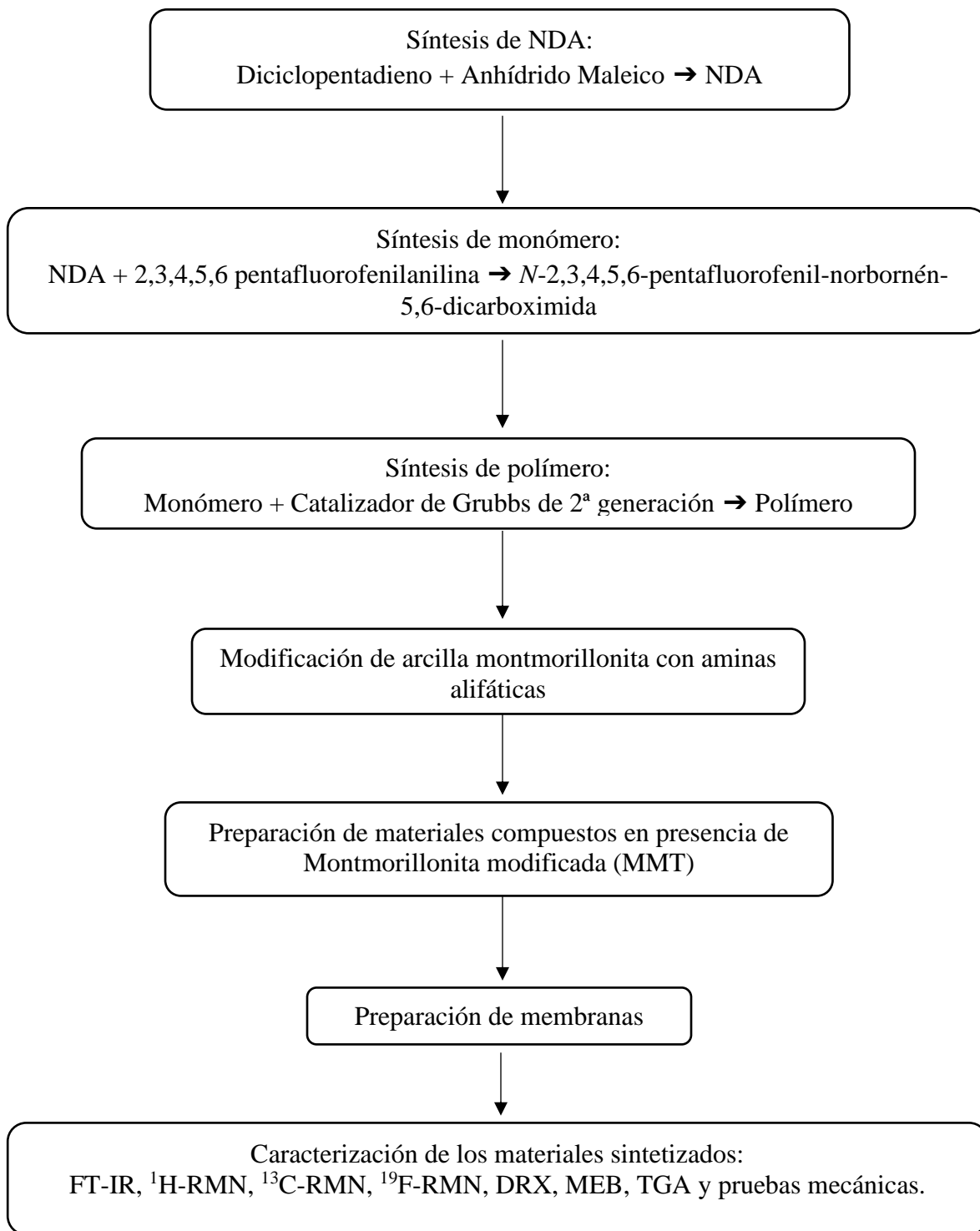


Figura 7. Polímeros sintetizados vía ROMP.

CAPÍTULO II

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Planificación



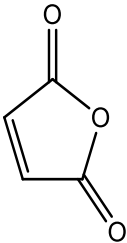
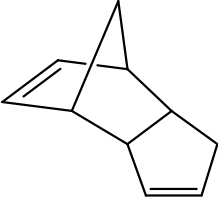
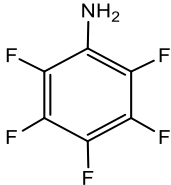
En esta sección, se presenta la metodología empleada para la síntesis del anhídrido de norbornén-5,6-dicarboximida, el monómero *N*-2,3,4,5,6-pentafluorofenil-norbornén-5,6-dicarboximida y el Poli(*N*-2,3,4,5,6-pentafluorofenil-norbornén-5,6-dicaboximida), la modificación de arcilla montmorillonita con alquilaminas, así como la síntesis del material compuesto Poli(*N*-2,3,4,5,6-pentafluorofenil-norbornén-5,6-dicaboximida)-montmorillonita modificada, además de los distintos materiales utilizados, reactivos utilizados y técnicas de caracterización.

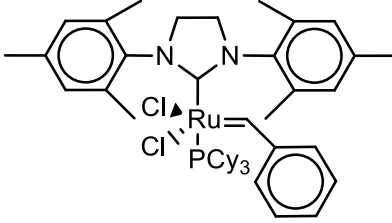
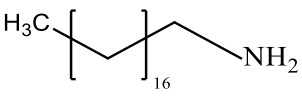
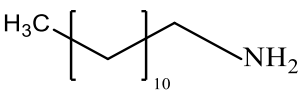
Todos los reactivos y los esquemas de reacción presentados fueron elaborados en el programa ChemDraw Ultra 12.0.

2.2 Reactivos

En la **Tabla 2** se muestran los reactivos adquiridos en Sigma-Aldrich Co. y que fueron utilizados tal y como se recibieron.

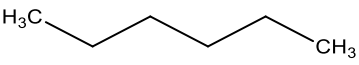
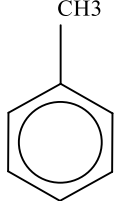
Tabla 2: Reactivos utilizados.

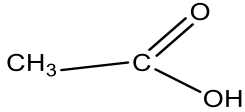
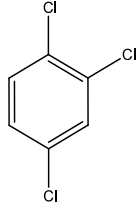
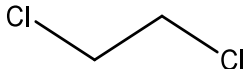
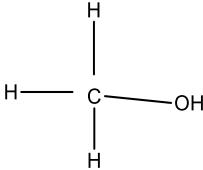
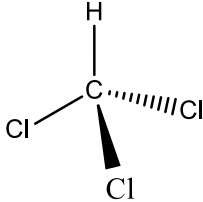
Nombre del reactivo	Fórmula química	Estructura química
Anhídrido maleico	$C_4H_2O_3$	
Diciclopentadieno	$C_{10}H_{12}$	
2,3,4,5,6-Pentafluoroanilina	$C_6F_5NH_2$	

Montmorillonita	$(OH)_4Si_8Al_4O_{20} \cdot nH_2O$	De acuerdo a Figura 1
Catalizador de Grubbs de 2 ^a generación	$C_{46}H_{65}Cl_2N_2PRu$	
Octadecilamina	$C_{18}H_{39}N$	
Dodecilamina	$C_{12}H_{27}N$	

En la **Tabla 3** se muestran los disolventes usados en el desarrollo experimental. Los disolventes fueron adquiridos en Química Helsam, Meyer y Aldrich; y fueron utilizados tal y como se recibieron.

Tabla 3: Disolventes utilizados en la síntesis del nuevo material compuesto.

Nombre del disolvente	Fórmula química	Estructura química
Hexano	C_6H_{14}	
Tolueno	C_7H_8	

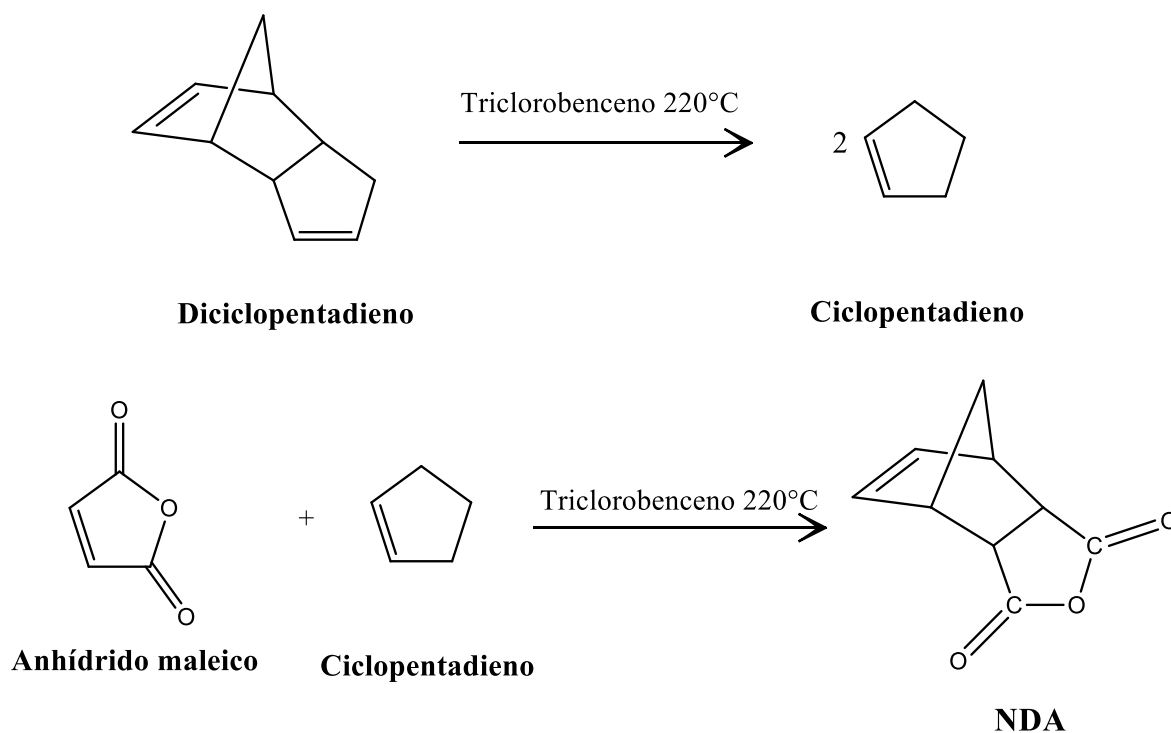
Ácido acético glacial	CH_3COOH	
1,2,4-Triclorobenceno	$C_6H_3Cl_3$	
1,2-Dicloroetano (Este reactivo se utiliza una vez secado con CaH_2)	$C_2H_4Cl_2$	
Metanol	CH_3OH	
Ácido clorhídrico	HCl	$H-Cl$
Cloroformo	$CHCl_3$	

2.3 Síntesis de materiales

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

18 g (0.18 mol) de anhídrido maleico fueron disueltos en 60 mL de triclorobenceno. La mezcla fue calentada a 220°C, posteriormente fueron agregados 12 g (0.09 mol) de dicitopentadieno. La reacción fue mantenida con agitación a 190°C durante 3 horas, fue enfriada a temperatura ambiente y vertida en un vaso de precipitados con 200 mL de hexano.

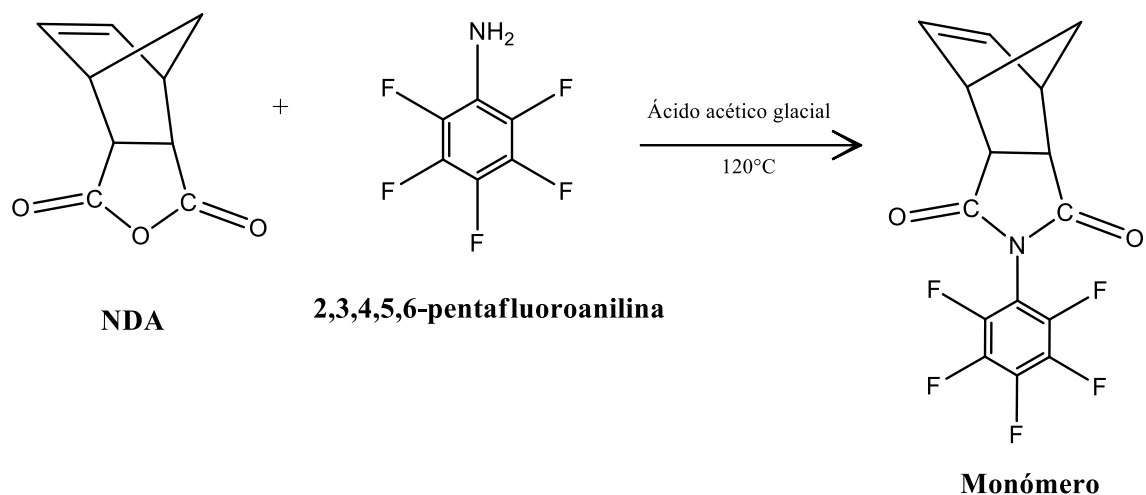
El sólido obtenido fue lavado varias veces con hexano y se filtró. Finalmente, el producto se recrystalizó 3 veces en tolueno y fue secado a 50°C con vacío durante 12 horas. El producto obtenido tuvo forma de cristales color blanco (**Esquema 5**).



Esquema 5. Vía de síntesis del anhídrido de norbornén-5,6-dicarboxílico.

2.3.2 Síntesis del monómero *N*-2,3,4,5,6-pentafluorofenil-norbornen-5,6-dicarboximida.

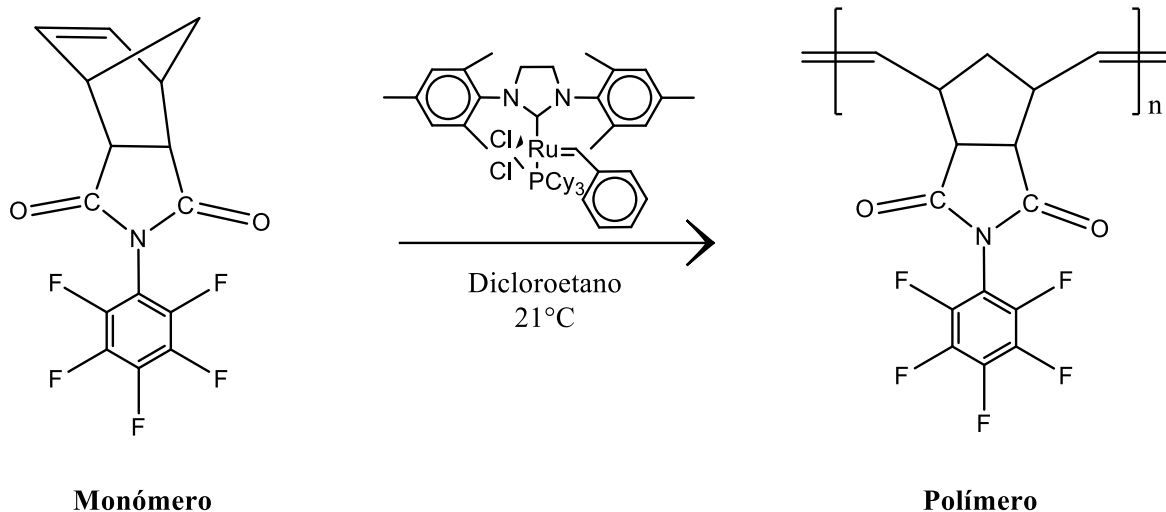
Se disolvieron 0.268 g (1.6×10^{-3} mol) de NDA en 1 mL de ácido acético glacial y a esta mezcla se adicionó una solución 0.3 g (1.6×10^{-3} mol) de 2,3,4,5,6-pentafluoroanilina en 0.5 mL de ácido acético glacial. La solución fue calentada entre 120-125°C y se mantuvo en agitación constante durante 2 horas. Al finalizar este tiempo, se dejó enfriar y se precipitó en agua destilada. Se filtró y, finalmente, el producto fue recrystalizado en hexanos, el sólido fue filtrado nuevamente y secado a vacío toda una noche. El producto obtenido tuvo forma de cristales color blanco (**Esquema 6**).



Esquema 6. Vía de síntesis del monómero N-2,3,4,5,6-pentafluorofenil-norbornén-5,6-dicarboximida.

2.3.3 Síntesis de poli(N-2,3,4,5,6-Pentafluorofenil-norbornén-5,6-dicarboximida).

0.3 g (1.25×10^{-3} mol) de N-2,3,4,5,6-Pentafluorofenil-norbornén-5,6-dicarboximida se colocaron en un matraz con atmósfera de nitrógeno y se disolvieron en 1,2-dicloroetano. Una vez disuelto el monómero, se adicionaron 4.99×10^{-5} mol (0.00424 g) de catalizador de Grubbs de 2^a generación. La reacción se mantuvo con agitación por 1 hora a temperatura ambiente. La polimerización se inhibió al verter la mezcla de reacción en un vaso de precipitados que contenía metanol en exceso y unas gotas de ácido clorhídrico concentrado. El producto de la polimerización (**Esquema 7**) se purificó por redisolución en cloroformo y posteriormente se precipitó nuevamente en metanol. Finalmente, el polímero fue secado a 70 °C por 24 horas a vacío. El polímero resultante tuvo aspecto fibroso, fue de color blanco y soluble en cloroformo.



Esquema 7. Vía de síntesis del poli (N-2,3,4,5,6-pentafluorofenil-norbornén-5,6-dicarboximida).

2.3.4 Modificación de arcilla montmorillonita con octadecilamina y dodecilamina.

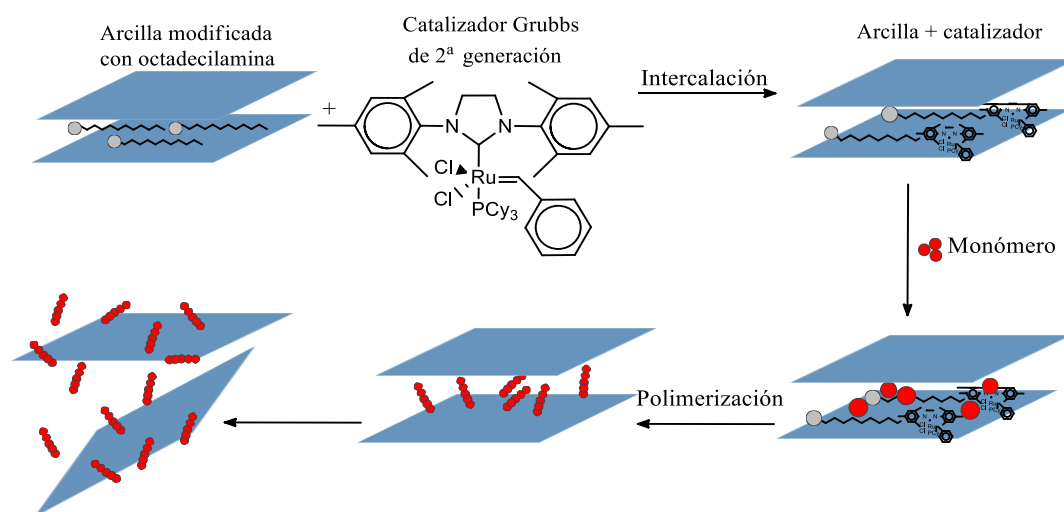
10 g de arcilla fueron incorporados a 150 mL de agua destilada a 85°C en agitación constante durante 3 horas. En otro recipiente, se agregaron 3.23g (0.011 mol) de octadecilamina en agua destilada a 85 °C en agitación constante, posteriormente la mezcla se llevó a pH ácido para protonar a la amina presente en la disolución, agregando ácido clorhídrico hasta que la amina se disolviera completamente. La disolución se mantuvo con calentamiento y agitación constante durante 90 minutos. Después de este tiempo la disolución de arcilla se mezcló con la disolución de octadecilamina y se mantuvo en agitación constante durante 6 horas a 85°C. La solución se filtró y lavó 2 veces con 800 mL de agua destilada. Después del último filtrado, el sólido se secó a 100 °C con vacío durante 48 horas. El material obteniendo fue de aspecto arcilloso y de color gris.

En la modificación de la arcilla con dodecilamina se siguió un procedimiento similar al reportado con octadecilamina.

2.3.5 Preparación de materiales compuestos.

El procedimiento experimental típico para la síntesis del material compuesto con poli(*N*-2,3,4,5,6-Pentafluorofenil-norbornén-5,6-dicarboximida)-MMT modificada mediante polimerización por metátesis con apertura de anillo *in-situ* (ROMP) es el siguiente:

En un matraz bajo atmósfera de nitrógeno se colocaron 2.5% en peso de montmorillonita modificada con octadecilamina, en relación a 1g de monómero. Posteriormente se adicionó a ésta una disolución de catalizador de Grubbs de 2ª generación en dicloroetano a una concentración de 1×10^{-5} mol / mL, y la mezcla se mantuvo en agitación por 24 h. Transcurrido este tiempo, la arcilla se lavó varias veces con dicloroetano hasta eliminar el catalizador que no interactuó con ella y enseguida se le adicionó una disolución de 1 g de monómero *N*-2,3,4,5,6-pentafluorofenil-norbornén-5,6-dicarboximida disuelto en 4.34 mL de 1,2-dicloroetano, para efectuar el proceso de polimerización *in-situ*. La reacción fue mantenida con agitación por 5 días a 45 °C y finalmente fue terminada al precipitarse en metanol y unas gotas de ácido clorhídrico. El compuesto de polímero-arcilla resultante precipita en la mezcla en forma de fibras blancas que son secadas en un horno de vacío a 70 °C por 24h (**Esquema 8**).



Esquema 8. Síntesis del material compuesto poli(*N*-2,3,4,5,6-pentafluorofenil-norbornén-5,6-dicarboximida)- montmorillonita modificada.

2.3.6 Preparación de membranas poliméricas

Se disolvieron 0.3 g de fibras poliméricas en 15 mL de cloroformo a temperatura ambiente. La disolución se filtró y se adicionó a una caja Petri, la cual es cubierta para asegurar la evaporación lenta del disolvente hasta formar la película (**Figura 8**). Las membranas obtenidas fueron secadas con vacío durante 24 h a 70 °C.

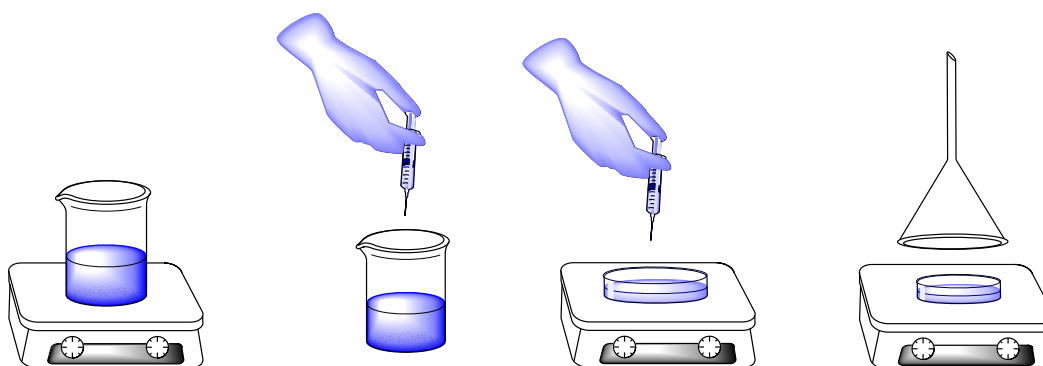


Figura 8. Esquema de preparación de membranas poliméricas.

2.4 Mediciones

2.4.1. Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR)

La interacción entre las moléculas y la radiación electromagnética con longitud $\lambda > 800$ nm es la base de la espectroscopía infrarroja. Cuando la radiación de infrarrojos alcanza una muestra, parte de la radiación es absorbida por la muestra y otra parte la atraviesa (se transmite). La señal resultante en el detector es un espectro que representa la “huella” molecular de la muestra. La utilidad de la espectroscopía de infrarrojos se debe a que distintas estructuras químicas (moléculas) producen distintas huellas espectrales.

La región infrarroja del espectro electromagnético se extiende entre la zona del visible y la de las microondas. La sección de mayor utilidad práctica de la extensa región IR es la que se extiende entre 4000 y 650 cm^{-1} denominada región infrarroja media. El uso de la región IR lejana, entre 650 y 200 cm^{-1} , se ha ampliado considerablemente en las últimas décadas, sobre todo para el estudio de compuestos órgano-metálicos o inorgánicos (átomos pesados, enlaces débiles). La región IR cercana, entre 12500 y 4000 cm^{-1} , accesible a la óptica de cuarzo donde se presentan las bandas armónicas, ha sido utilizada para determinaciones cuantitativas. Aunque el espectro infrarrojo caracteriza a cada compuesto, se encuentra que ciertas agrupaciones atómicas dan lugar siempre a bandas en un determinado intervalo de frecuencias, independiente de la naturaleza del resto de la molécula. La existencia de estas bandas, características de grupos funcionales, permite una amplia utilización de la espectroscopía infrarroja en la determinación estructural. Cualquier pequeña oscilación de los enlaces de una molécula poliatómica se puede describir como una combinación de los modos normales de vibración. Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces [43].

El equipo de FT-IR cuenta con una fuente de luz, un divisor de haz, un espejo fijo, un espejo móvil, y un detector. La radiación infrarroja pasa a través de un divisor de haz, posteriormente parte de la radiación se dirige al espejo fijo y la otra se refleja hacia un espejo

en móvil. La interferencia de la radiación IR producida por dos haces produce una señal por la diferencia en el camino óptico de los haces. Una vez reflejados ambos haces se recombinan, se transmiten hacia la muestra y alcanzan el detector generando un patrón de interferencia (**Figura 9**).

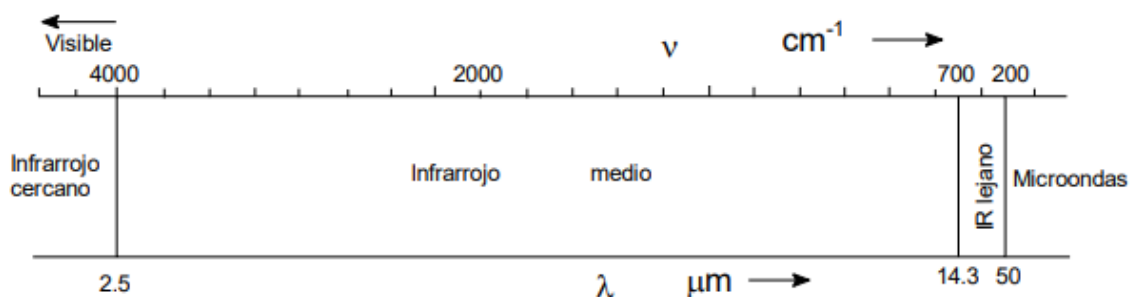


Figura 9. Región infrarroja del espectro electromagnético [44].

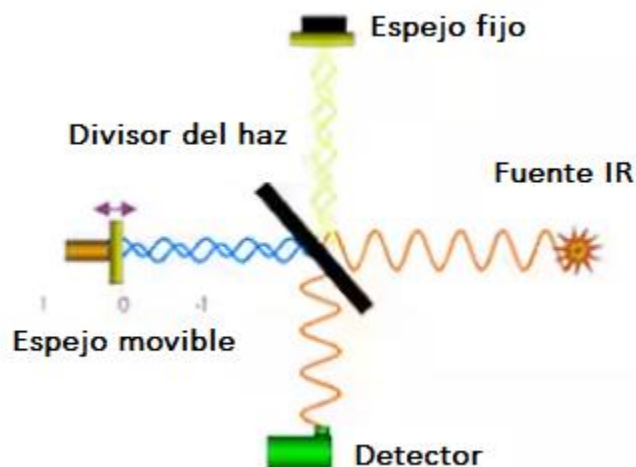


Figura 10. Equipo de FT-IR (Imagen tomada de ThermoFisher Scientific).

En el presente trabajo con la espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) fueron confirmados los grupos funcionales de monómero, polímero y del material compuesto sintetizados. El análisis de monómero fue efectuado en polvo, mientras que los análisis del polímero y material compuesto fueron llevados a cabo en películas. Las mediciones fueron realizadas empleando un espectrofotómetro FT-IR Nicolet modelo iS10 con accesorio ATR en el Instituto de Investigación en Materiales, Unidad Morelia, UNAM.

2.4.2. Resonancia Magnética Nuclear (^1H -RMN, ^{13}C -RMN, ^{19}F -RMN)

La espectroscopía de RMN fue desarrollada a finales de los años cuarenta para estudiar los núcleos atómicos. En 1951, los químicos descubrieron que la espectroscopía de resonancia magnética nuclear podía ser utilizada para determinar las estructuras de los compuestos orgánicos. Esta técnica espectroscópica puede utilizarse sólo para estudiar núcleos atómicos con un número impar de protones o neutrones (o de ambos). Esta situación se da en los átomos de ^1H , ^{13}C , ^{19}F y ^{31}P . Este tipo de núcleos son magnéticamente activos, es decir, poseen espín, igual que los electrones, ya que los núcleos poseen carga positiva y poseen un movimiento de rotación sobre un eje que hace que se comporten como si fueran pequeños imanes. En ausencia de campo magnético, los espines nucleares se orientan al azar. Sin embargo, cuando una muestra se coloca en un campo magnético, los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo, en un estado de mínima energía denominado estado de espín α , mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta a la del campo magnético, en un estado de mayor energía denominado estado de espín β . La diferencia de energía entre los dos estados de espín α y β , depende de la fuerza del campo magnético aplicado H_0 . Cuanto mayor sea el campo magnético, mayor diferencia energética habrá entre los dos estados de espín. Cuando una muestra que contiene un compuesto orgánico es irradiada brevemente por un pulso intenso de radiación, los núcleos en el estado de espín α son promovidos al estado de espín β . Esta radiación se encuentra en la región de las radiofrecuencias (*rf*) del espectro electromagnético por eso se le denomina radiación rf. Cuando los núcleos vuelven a su estado inicial emiten señales cuya frecuencia depende de la diferencia de energía (ΔE) entre los estados de espín α y β . El espectrómetro de RMN detecta estas señales y las registra como una gráfica de frecuencias frente a intensidad, que es el llamado espectro de RMN [45].

Las variaciones en las frecuencias de absorción de resonancia magnética nuclear, que tienen lugar debido al distinto apantallamiento o efectos de protección de los núcleos, reciben el nombre de desplazamientos químicos (unidades δ o ppm).

En la práctica es difícil medir el campo magnético al que un protón absorbe con suficiente exactitud para distinguir protones individuales ya que las absorciones sólo varían en unas pocas milésimas. Un método más exacto para expresar desplazamientos químicos es

determinar el valor respecto a un compuesto de referencia que se añade a la muestra. La diferencia en la intensidad del campo magnético necesario para la resonancia de los protones de la muestra y de los protones de referencia se puede medir, ahora sí, con mucha exactitud. En la **Figura 11** se muestran las partes que conforman un equipo para RMN: Un imán estable, con un controlador que produce un campo magnético preciso, un transmisor de radiofrecuencias, capaz de emitir frecuencias precisas. un detector para medir la absorción de energía de radiofrecuencia de la muestra, un ordenador y un registrador para realizar las gráficas que constituyen el espectro de RMN.

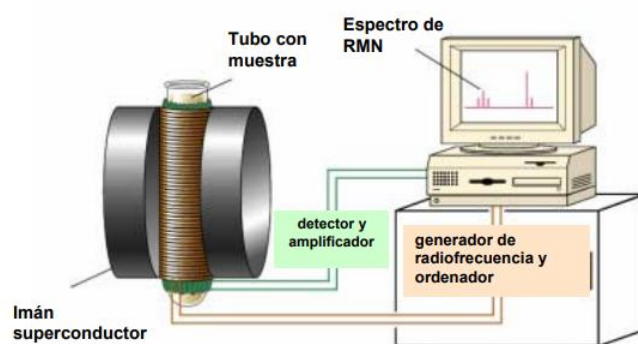


Figura 11. Forma esquemática de los principales componentes de un equipo para resonancia magnética nuclear [45].

La estructura química del monómero, polímero y material compuesto sintetizados fue confirmada mediante resonancia magnética nuclear. Para ello, se disolvieron las muestras en cloroformo deuterado a una concentración típica de 0.1 g/mL. El tetrametilsilano (TMS) se utilizó como estándar en los análisis de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN, mientras que el hexafluorobenceno 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 modelo Bruker Avance III HD en el Instituto de Investigación en Materiales, UNAM.

2.4.3. Difracción de Rayos X

El fundamento de esta técnica reside en el fenómeno conocido como dispersión de radiación X cuando incide sobre la materia. Este fenómeno consiste en que parte de la radiación X incidente se desvía de su dirección original por interacción con el material irradiado. Los rayos X se generan en los tubos de rayos catódicos (**Figura 12**), los tubos de rayos X son un dispositivo utilizado para generar este tipo de radiación y consisten en una ampolla de vidrio en cuyo interior se ha generado un vacío. Normalmente el cátodo es una espiral de tungsteno suficientemente resistente como para aguantar la fuerte atracción que se produce entre cátodo y ánodo debido a la gran diferencia de potencial que se ha de aplicar entre ambos. Para obtener la dirección adecuada (hacia el ánodo), el filamento está rodeado por una pantalla metálica denominada focalizador. El focalizador está abierto únicamente en la dirección de salida deseada, y se mantiene a potencial negativo para que pueda repeler todos los electrones que no se dirijan hacia la placa, esta placa es metálica y enfrentada al filamento [46]. Cuando los rayos X se enfocan en una muestra de polímero, ocurren dos tipos de dispersión: si una muestra es cristalina, los rayos X se dispersan coherentemente, es decir, no hay cambio en la longitud de onda o la fase entre los rayos incidente y dispersado. La dispersión coherente se conoce comúnmente como difracción de rayos X. Si la muestra tiene una morfología no homogénea, la dispersión es incoherente, hay un cambio tanto en la longitud de onda como en la fase. La dispersión incoherente se denomina difracción difusa o simplemente dispersión. Esta técnica de caracterización es útil para conocer la estructura cristalina de un material. Es considerada una técnica no destructiva para determinar: estructuras, fases, orientaciones cristalinas y otros parámetros estructurales, como el tamaño de grano promedio y los defectos del material. El difractograma está formado por reflexiones (picos) que corresponden a las distancias de dimensiones nanométricas entre familias de planos de átomos [47].

Los cristales tienen un ordenamiento de largo alcance y puede visualizarse como picos agudos y representan los ángulos en los cuales la intensidad de rayos X es mayor (**Figura 13**).

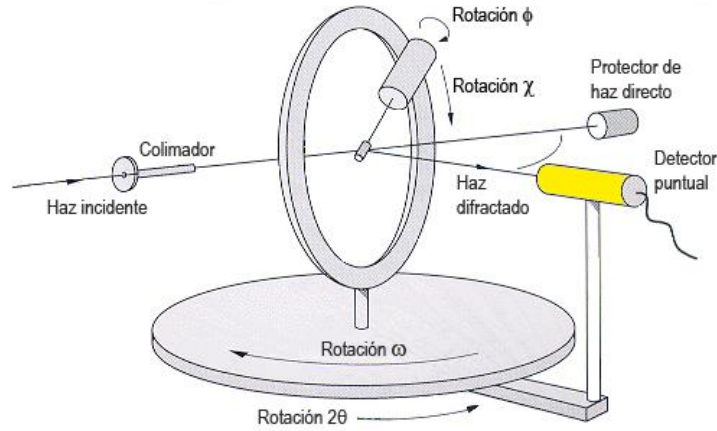


Figura 12. Difractómetro de rayos X [47].

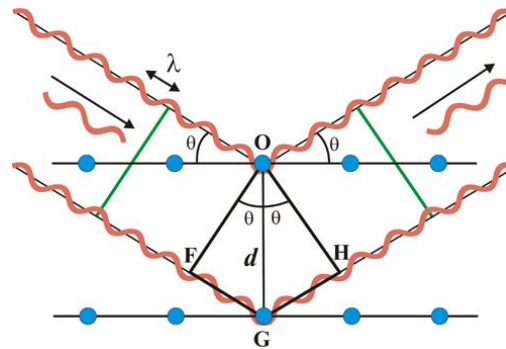


Figura 13. Representación de la difracción de rayos X.

En el presente trabajo esta técnica de caracterización se utilizó para confirmar la estructura cristalina de la arcilla, así como su comportamiento dentro de la matriz polimérica, además de estimar la distancia entre cadenas poliméricas del polímero prístino.

La difracción de Rayos X fue efectuada en un difractómetro Bruker D2-Phaser 2ª Generación del Instituto de Investigación en Materiales, UNAM. Se llevó a cabo entre 2 y 70 grados de la escala de 2θ , a 35 kV y 25 mA, utilizando radiación de cobre $\alpha = 1.54 \text{ \AA}$. Las muestras fueron analizadas en polvos y otras en películas de 1.0 mm de espesor, obtenidas a partir de disoluciones de fibras en cloroformo.

2.4.4 Microscopio electrónico de barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido es una herramienta fundamental para el análisis microestructural de materiales, identificación y análisis de fases cristalinas, composición de superficies, tamaño de grano y presencia de defectos. El MEB utiliza electrones con alta energía para realizar estas observaciones. Este equipo está principalmente conformado por dos partes, la columna de electrones y la consola electrónica. En la columna es donde el haz de electrones es generado y enfocado para generar la señal de la imagen cuya resolución es controlada desde la consola. Un esquema de los componentes de la columna del MEB se muestra en la **Figura 14**. El haz de electrones proviene de calentar un filamento de tungsteno al aplicar una corriente a través de él y los electrones emitidos son acelerados por un cátodo aplicando un voltaje entre 1kV a 30kV. Para acelerar los electrones, es necesario hacerlo a alto vacío ya que los electrones solo pueden viajar pequeñas distancias en el aire. Un arreglo de lentes magnéticas es utilizado para direccionar, aumentar o disminuir el diámetro del haz entre 5nm-50nm. Los lentes más cercanos al filamento son llamados lentes condensadores, mientras que los que están más cerca de la muestra son los lentes objetivos; estos últimos son los encargados de enfocar la señal de la imagen. Entre ambas lentes, se encuentran las bobinas magnéticas que deflactan el haz de electrones para realizar los escaneos sobre la muestra. Los electrones provenientes de la interacción entre el haz y la muestra son captados por detectores los cuales transforman la señal en una imagen por medio del software en la computadora [48].

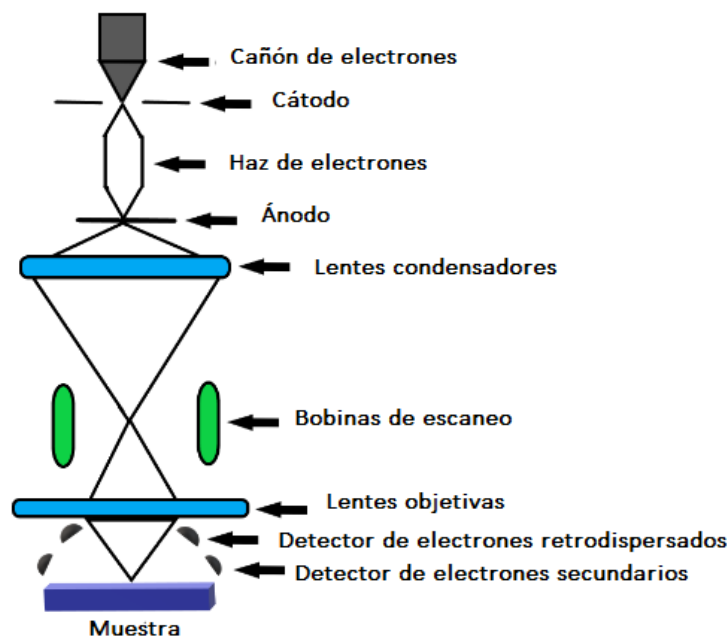


Figura 14. Funcionamiento del microscopio electrónico de barrido [48].

Dependiendo del tipo de interacción, los electrones dispersados por la muestra pueden ser categorizados como electrones retrodispersados (BSE) o electrones secundarios (SE). Los electrones secundarios provienen de la dispersión inelástica. Este tipo de señal es útil para generar imágenes de la estructura superficial del material; mientras que los electrones retrodispersados, que son dispersados elásticamente por los átomos de la muestra, generan imágenes que en función del número atómico da lugar a distintos contrastes; mayor brillantez indica elementos más pesados. También se pueden generar señales de rayos-X al recombinar con huecos dentro del material, los cuales pueden usarse para estudiar la composición elemental por medio de un método llamado espectroscopía de dispersión de energía (EDS por sus siglas en inglés).

En el presente trabajo se utilizó esta técnica para estudiar la morfología de la arcilla, la modificación de la distancia interlaminar en el plano d (001) al modificarla con octadecilamina, y el material compuesto, con la finalidad de observar la modificación y disposición de las partículas de arcilla sobre la matriz polimérica y su interacción con esta. Las imágenes de MEB se llevaron a cabo utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM IT300 en el Laboratorio de Microscopía en la ENES Morelia, operado en el

intervalo de 6kV a 20kV a alto vacío. Las imágenes fueron generadas utilizando electrones secundarios y electrones retrodispersados para analizar la estructura de los materiales.

2.4.5 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico o análisis gravimétrico-térmico (TGA) es un método de análisis térmico en el que los cambios en las propiedades físicas y químicas de los materiales se miden en función del aumento de la temperatura (con velocidad de calentamiento constante) o en función del tiempo (con temperatura constante y/o pérdida de masa constante) cuando está siendo sometida a un proceso programado de temperatura en una atmósfera controlada. El objetivo es establecer una relación entre la temperatura y las propiedades físicas del material.

El resultado de estas medidas son las curvas de análisis térmico y las características de estas curvas (picos, discontinuidades, cambios de pendiente) se relacionan con los eventos térmicos de la muestra; el TGA puede proporcionar información sobre fenómenos físicos, tales como vaporización, sublimación, absorción, adsorción y desorción. Del mismo modo, TGA puede proporcionar información sobre fenómenos químicos como deshidratación, descomposición, y reacciones de gas sólido (por ejemplo, oxidación o reducción).

El TGA se usa comúnmente para determinar características seleccionadas de materiales que exhiben pérdida o ganancia de masa debido a descomposición, oxidación o pérdida de volátiles (tales como humedad). Las aplicaciones comunes de TGA son: 1) caracterización de materiales mediante análisis de patrones característicos de descomposición; 2) estudios de mecanismos de degradación y cinética de reacción; 3) determinación de contenido orgánico en una muestra; y 4) determinación de materiales inorgánicos contenido en una muestra, lo cual puede ser útil para corroborar las estructuras del material predichas o simplemente utilizarse como un análisis químico. Es una técnica especialmente útil para el estudio de materiales poliméricos, incluyendo termoplásticos, termofijos, elastómeros, compuestos, películas plásticas, fibras, revestimientos y pinturas [44].

El análisis termogravimétrico (TGA) se basa en un alto grado de precisión en tres medidas: cambio de masa, temperatura y cambio de temperatura. Por lo tanto, los requisitos

instrumentales básicos para TGA son un equilibrio de precisión con una cacerola cargada con la muestra, y un horno programable. La cacerola contiene el objeto de muestra que está sujeta a temperaturas de hasta 1000 °C o incluso más (**Figura 15**). Durante todo el procedimiento de calentamiento, la atmósfera del horno se mantiene por el influjo de una mezcla gaseosa inerte u oxidativa. El gas sale del horno a través de un orificio de salida. Antes de que comience el análisis, el equilibrio físico se establece en una posición nula. Cualquier disminución en la masa de la muestra inicial conduce a una alteración en el nivel nulo del equilibrio físico. Esto inicia un mecanismo de corriente eléctrica a través de fotodiodos, lo que hace que la balanza vuelva a su posición nula. La cantidad de corriente eléctrica utilizada para restablecer el equilibrio a su nivel inicial depende del grado de reducción de masa. El horno puede programarse para una velocidad de calentamiento constante, o para que la calefacción adquiera una pérdida de masa constante con el tiempo. Por lo tanto, el cambio en la masa se puede cuantificar y los datos se pueden enviar al software de la computadora. Los resultados se representan con la temperatura en el eje X y la pérdida de masa en el eje Y. El TGA se puede utilizar para evaluar la estabilidad térmica de un material. En un rango de temperatura deseado, si una especie es térmicamente estable, no habrá cambio de masa observado.

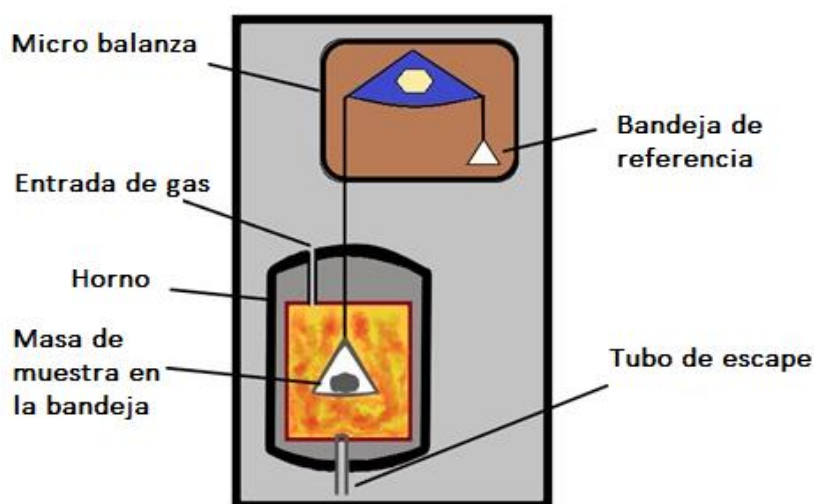


Figura 15. Partes del equipo de TGA [49].

En el presente trabajo esta técnica de caracterización se utilizó para determinar las temperaturas de descomposición del polímero y de material compuesto, explorando así el efecto que la incorporación de la arcilla tiene en la matriz polimérica.

Las temperaturas de descomposición se determinaron mediante análisis termogravimétrico (TGA). Los experimentos fueron efectuados a una velocidad de calentamiento de 10°C/min bajo una atmósfera de nitrógeno utilizando el equipo Q5000IR de TA Instruments en el Instituto de Investigación de Materiales, Unidad Morelia, UNAM.

2.4.6 Determinación de propiedades mecánicas

El ensayo de tensión es uno de los métodos más importantes para determinar las propiedades mecánicas, tales como fuerza, módulo de elasticidad y esfuerzo. El ensayo de tensión consiste en deformar una probeta a lo largo de su eje mayor, a una velocidad constante y aplicando una fuerza determinada hasta que la probeta se rompa o hasta que el alargamiento alcance un valor previamente elegido **Figura 16**. Las probetas de ensayo de plástico suelen tener las dimensiones que se muestran en la **Figura 17** [50]. A partir de este ensayo se obtienen los gráficos de esfuerzo vs deformación, de los cuales se pueden obtener datos correspondientes al esfuerzo último o de rotura, esfuerzo máximo a la rotura, alargamiento a la rotura, estricción, esfuerzo de fluencia, límite elástico y módulo de Young o modulo elástico [51].

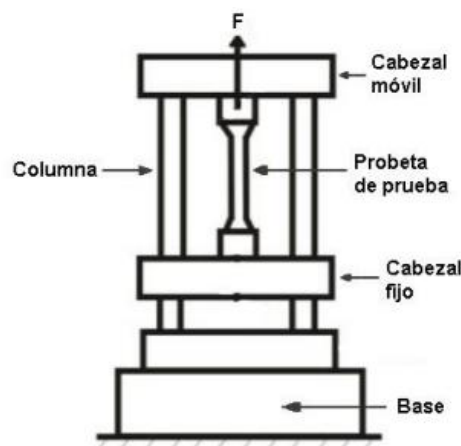


Figura 16. Ensayo de tensión [51].

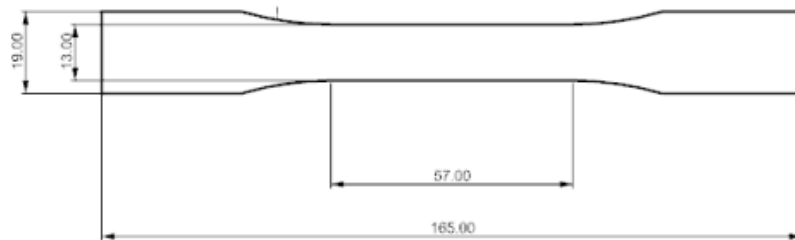


Figura 17. Probetas plásticas. Nota: medidas en mm [50].

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

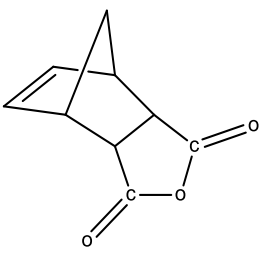

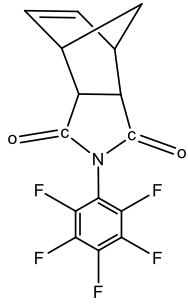

CAPÍTULO III

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Síntesis de materiales

El NDA se sintetizó de acuerdo al procedimiento reportado en la literatura [31]. El reactivo fue preparado mediante la reacción de Diels-Alder entre el ciclopentadieno y el anhídrido maleico. El producto se lavó dos veces con hexanos y se recrystalizó 3 veces con tolueno. Posteriormente, se llevó a cabo la síntesis del monómero, que fue efectuada mediante la reacción entre el NDA y la 2,3,4,5,6-pentafluoroanilina en ácido acético glacial obteniéndose la imida cíclica. Luego de la purificación del producto por recrystalización en hexanos, se obtuvo un monómero de color blanco del cual se determinó el rendimiento en peso y el punto de fusión. Los resultados son mostrados en la Tabla 4.

Tabla 4: Tabla de rendimiento en peso de NDA y monómero.

Materiales	Rendimiento (%)	Temperatura de fusión (°C)	Imagen fotográfica
 NDA	70%	165-168°C	
 Monómero	55%	125-128°C	

Posteriormente, el monómero fue sometido a una polimerización vía metátesis con apertura de anillo (ROMP) utilizando el catalizador de Grubbs de 2ª generación. La reacción fue efectuada en 1,2-dicloroetano, a una relación molar de monómero: catalizador de 1000:1, a temperatura ambiente durante 1 h, obteniéndose así el polímero con rendimiento del 94%. La estructura química del monómero y el polímero sintetizados fue confirmada mediante resonancia magnética nuclear de hidrógeno (^1H -RMN), carbono (^{13}C -RMN) y flúor (^{19}F -RMN) así como por espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR).

Las mediciones de resonancia magnética nuclear fueron realizadas en un equipo Bruker Avance III HD. El espectro de ^1H -RMN del monómero (**Figura 8**) muestra la señal correspondiente al protón del doble enlace carbono-carbono ($\text{H}-\text{C}=\text{C}$) observada en la región de 6.38 ppm mientras que las señales asignadas a los protones del grupo $-\text{CH}_2-$ se localizan entre 1.66 y 1.58 ppm. A partir de las señales olefínicas (6.38 ppm) se determinó que el monómero está compuesto en un 91% de isómero *exo*.

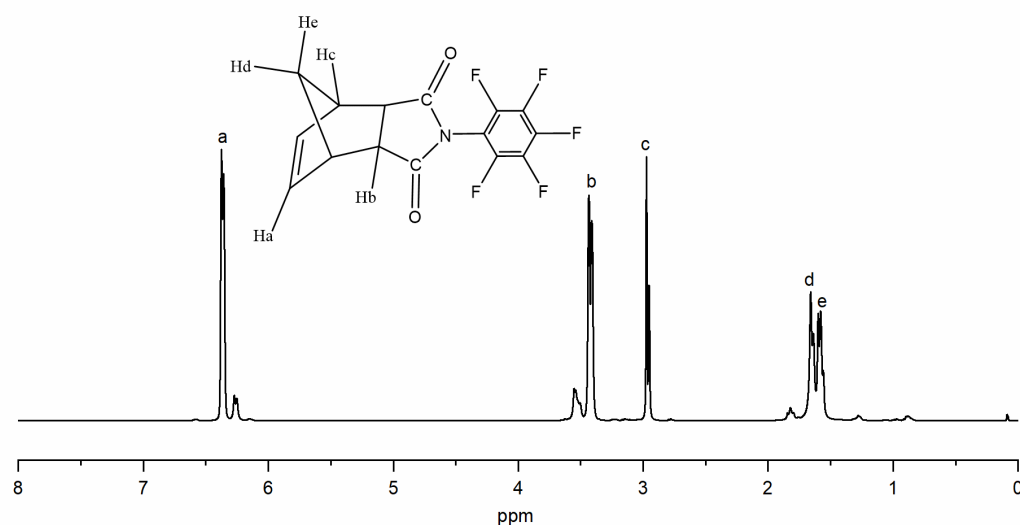


Figura 18. Espectro de ^1H -RMN del monómero.

En el espectro de ^{13}C -RMN (**Figura 19**) se observa la señal del carbono del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) en 174.73 ppm mientras que las señales pertenecientes al carbono del doble enlace ($\text{C}=\text{C}$) fueron observadas en 137.81 ppm. Las señales pertenecientes a los carbonos en el enlace $\text{C}-\text{F}$ se observan en el intervalo de 145.09-141.04 ppm.

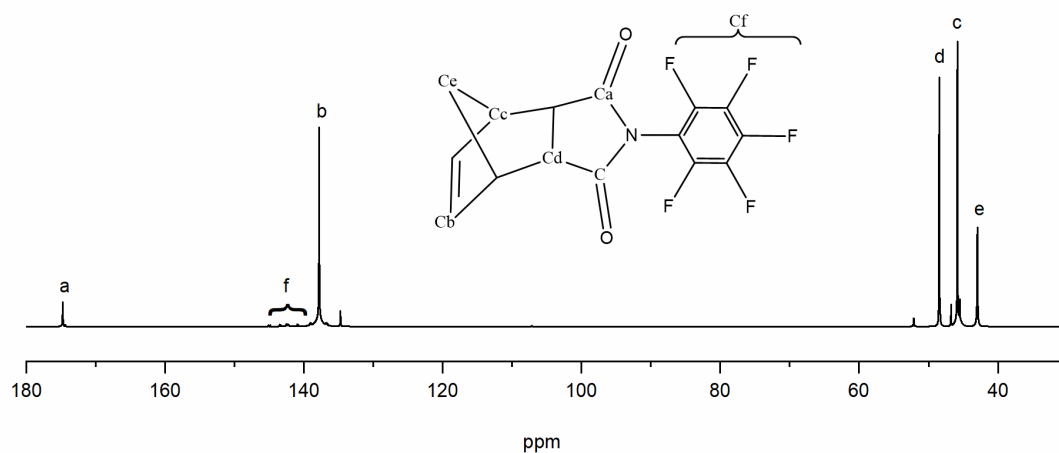


Figura 19. Espectro ^{13}C -RMN del monómero.

El espectro de ^{19}F -RMN (**Figura 20**) muestra tres señales de los átomos de flúor en los enlaces C-F en -145.11, -163.22 y -152.28ppm.

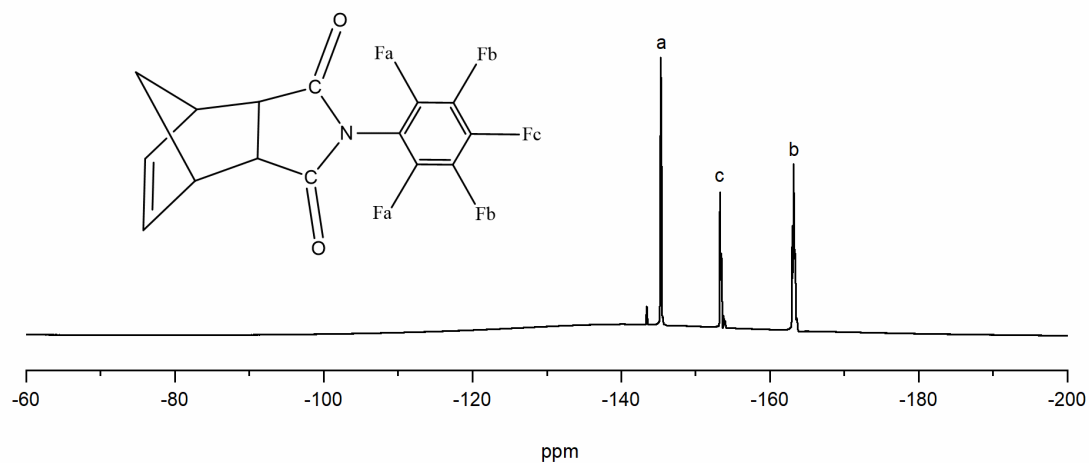


Figura 20. Espectro ^{19}F -RMN del monómero.

En el espectro de ^1H -RMN (**Figura 21**) del polímero se observa que la señal de los protones del doble enlace que se encontraban en el espectro del monómero (6.38ppm) desaparece y aparecen dos nuevas señales en 5.55 y 5.77 ppm, las cuales corresponden a los protones de

los dobles enlaces *cis*(a) y *trans*(a') de la cadena principal de los polímeros. Las señales debidas a los protones del grupo $-\text{CH}_2-$ aparecen en 2.22 y 1.65 ppm.

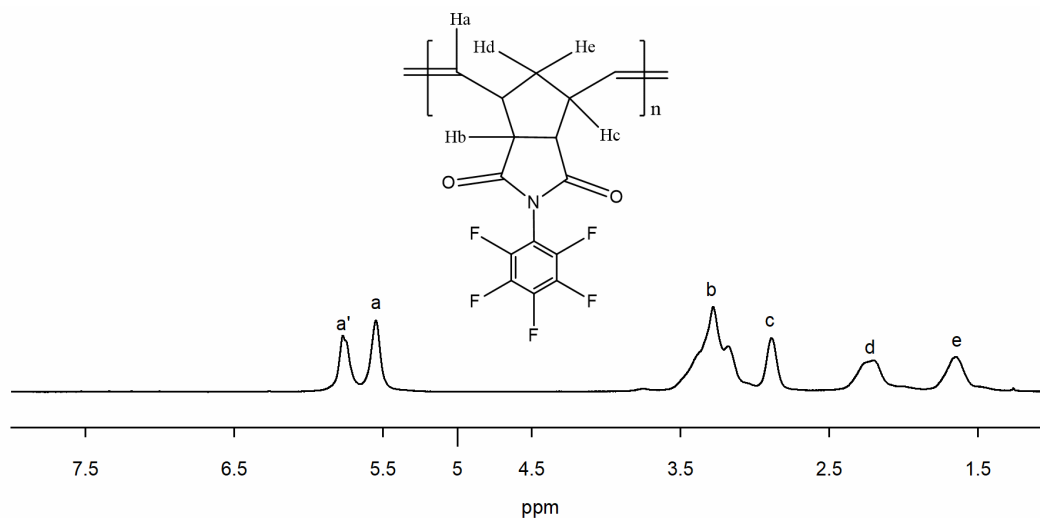


Figura 21. Espectro ^1H -RMN del polímero.

En el espectro de ^{13}C -RMN (**Figura 22**) se observa la señal del carbono del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) en 174.76 ppm mientras que las señales pertenecientes a los carbonos en el enlace $\text{C}-\text{F}$ se observan en el intervalo de 145.05-136.57 ppm. La señal perteneciente al carbono del doble enlace ($\text{C}=\text{C}$) fue asignada en 133.48 ppm.

El espectro de ^{19}F -RMN (**Figura 23**) muestra tres señales debido los enlaces $\text{C}-\text{F}$ en -143.32, -151.38 y 160.53ppm respectivamente.

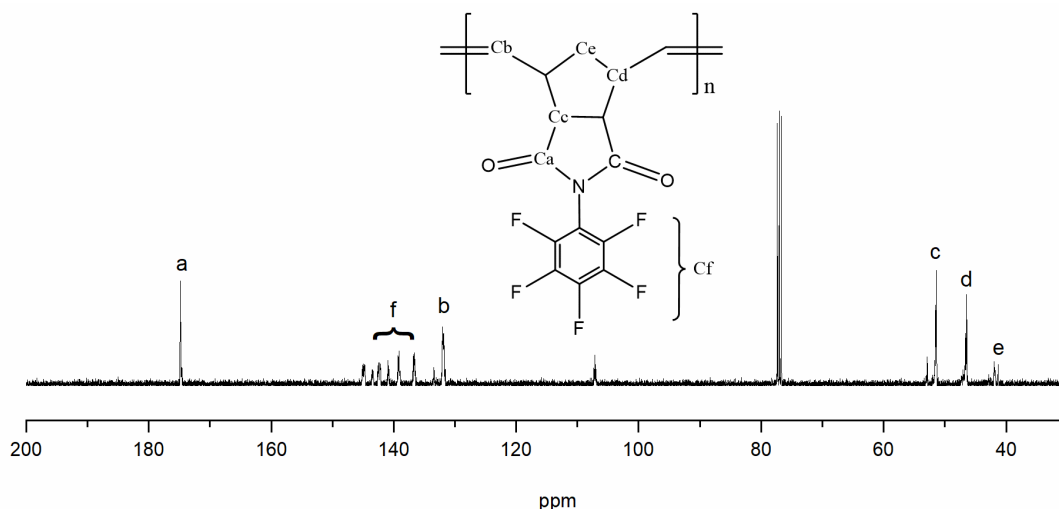


Figura 22. Espectro ^{13}C -RMN del polímero.

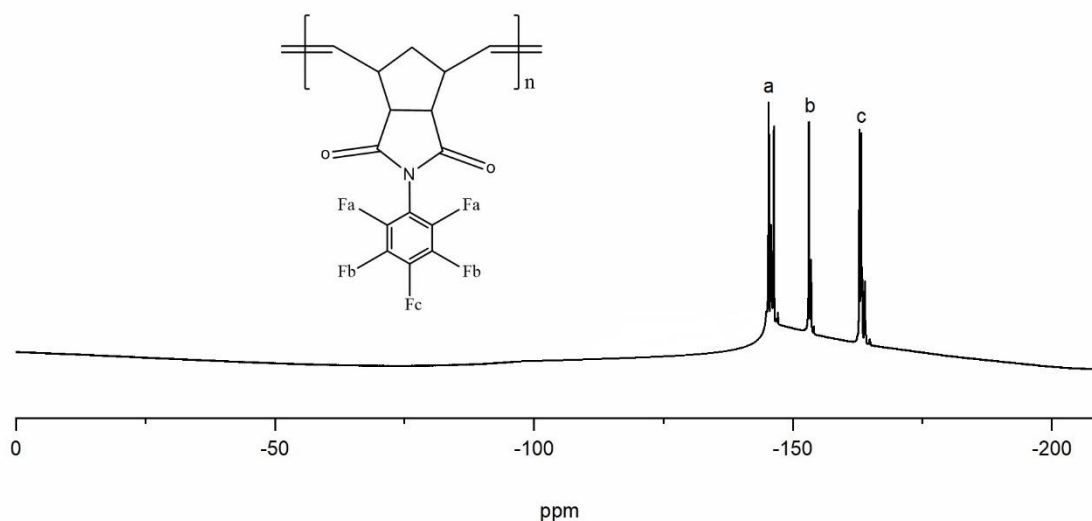


Figura 23. Espectro ^{19}F -RMN polímero.

Las mediciones de infrarrojo fueron realizadas empleando un espectrofotómetro FT-IR Nicolet modelo iS10 con accesorio ATR. En el espectro de infrarrojo del monómero, mostrado en la **Figura 24** se observan las siguientes señales: en 3003 cm^{-1} la señal correspondiente a la tensión del enlace hidrógeno-carbono ($\text{H}-\text{C}=\text{C}$); en 2885 y 2995 cm^{-1} fueron observadas las señales debidas a la tensión antisimétrica y simétrica del enlace $\text{C}-\text{H}$; en 1788 y 1723 cm^{-1} se ubican las bandas de absorción debidas a la vibración antisimétrica y simétrica del enlace $\text{C}-\text{O}$ de los grupos carbonilo ($\text{C}=\text{O}$); la tensión del doble enlace

carbono-carbono (C=C) fue localizada en 1513 cm^{-1} ; la tensión del enlace C–N arroja señales en 1330 cm^{-1} y, finalmente, la tensión del enlace C–F se puede observar en 1150 cm^{-1} .

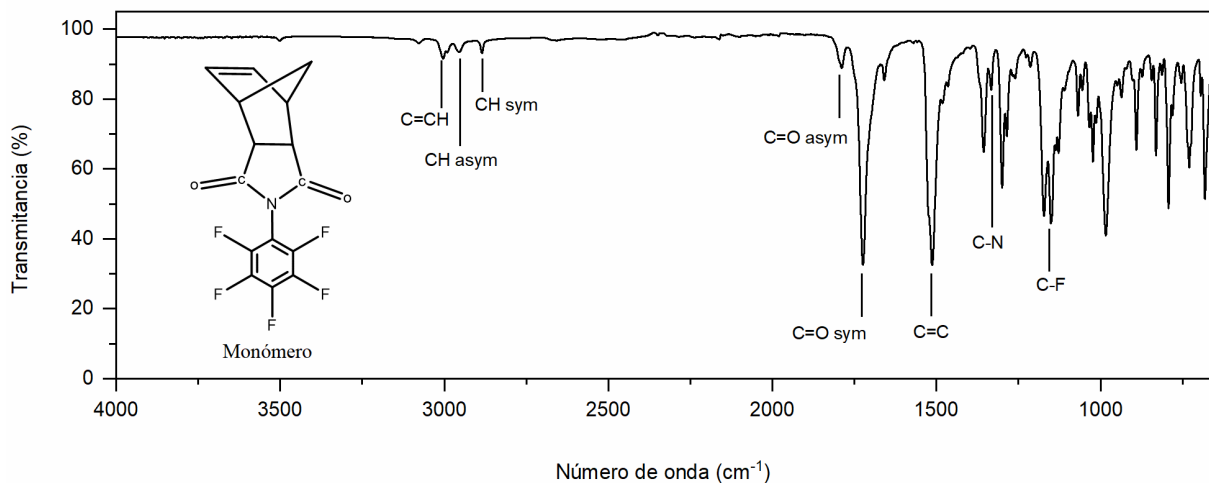


Figura 24. Espectro FT-IR del monómero.

En el espectro de infrarrojo del polímero, mostrado en la **Figura 25** fue posible corroborar la señal del enlace C–H ubicada en 2955 cm^{-1} , las señales del enlace C–O de los grupos carbonilos (C=O) en 1794 y 1726 cm^{-1} , el enlace C=C se puede observar en 1513 cm^{-1} mientras que el enlace C–N se observa en 1297 cm^{-1} . También se puede observar el enlace C–F en 1138 cm^{-1} .

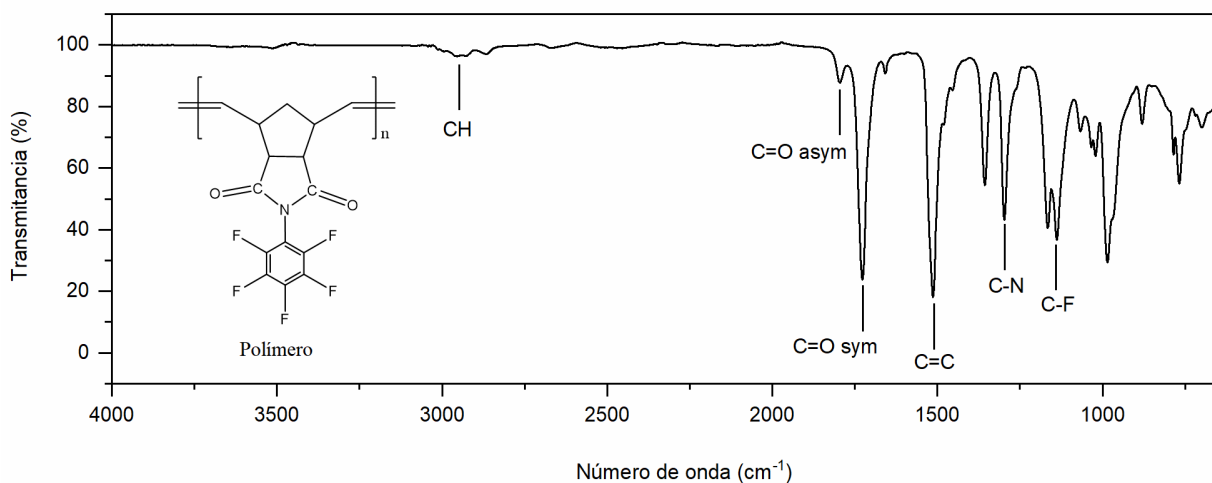


Figura 25. Espectro FT-IR del polímero.

Del polímero sintetizado se prepararon membranas densas por el método de disolución-evaporación a partir de disoluciones de polímero al 3% p/v en cloroformo. Las membranas obtenidas mostraron ser resistentes al tacto y permitieron llevar a cabo su caracterización por difracción de rayos X, análisis termogravimétrico y ensayos de tensión (**Figura 16**).

La síntesis y caracterización del polímero prístino se efectuó con la finalidad de comparar sus propiedades con las propiedades del material compuesto objeto de estudio en este trabajo.

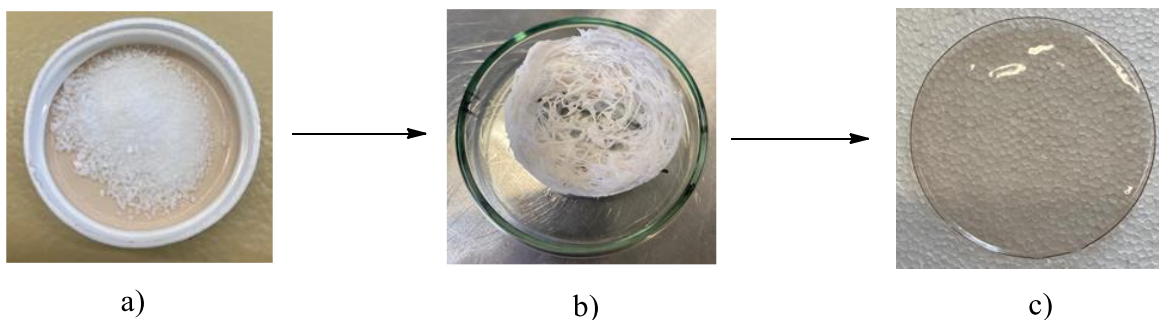


Figura 26. Imagen fotográfica de (a) monómero, (b) polímero y (c) película del polímero prístino.

La **Figura 27** muestra el difractograma de Rayos X del polímero. Este material despliega un patrón de difracción amorfo que exhibe un máximo de intensidad de 16.56° en la escala 2θ . A partir del valor del pico máximo de difracción puede ser determinada la distancia promedio de separación entre cadenas poliméricas (d) empleando la ley de Bragg ($n\lambda=2d\sin\theta$), obteniéndose un valor de 5.35\AA .

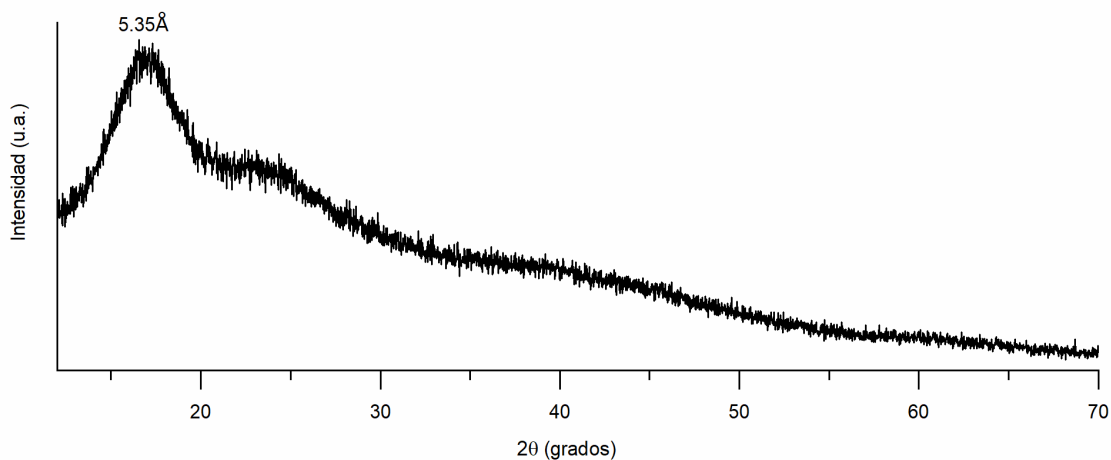


Figura 27. Difractograma de rayos X del polímero prístino.

La estabilidad térmica del polímero fue estudiada por análisis termogravimétrico (TGA) bajo atmósfera de nitrógeno. El termograma obtenido se muestra en la **Figura 28**, en ésta la temperatura de descomposición (T_d) del polímero es observada en 417.64°C y es atribuida a la descomposición de la cadena principal. Este valor cae dentro del intervalo reportado para otras polinorbornén dicarboximidias con estructuras similares [52].

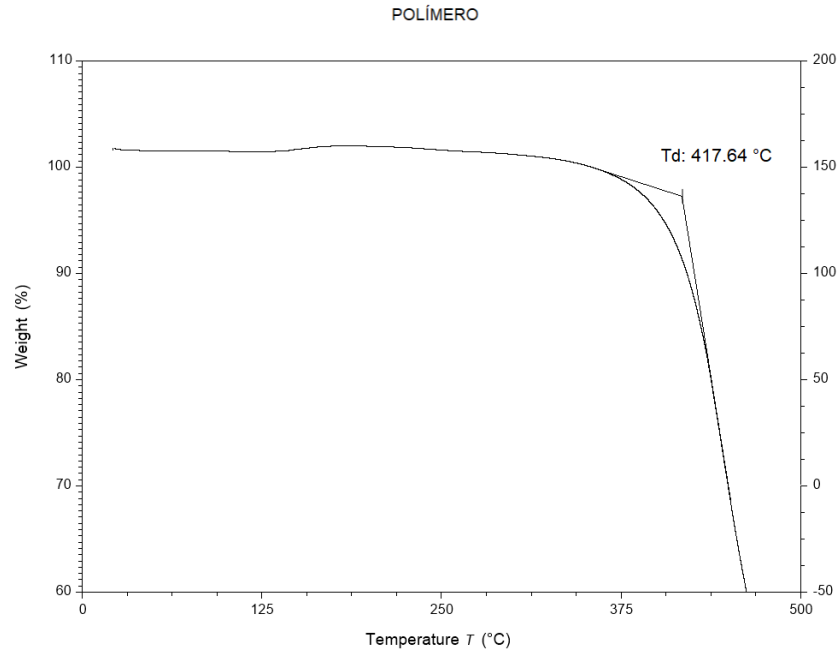


Figura 28. TGA del polímero prístino.

Los valores de la resistencia a la tensión (σ), y el módulo de Young(E), fueron determinados mediante ensayos mecánicos de tensión de acuerdo con la norma ASTM D1708. Las mediciones fueron realizadas a 25 °C y a una velocidad de deformación de 10 mm/min en un equipo de pruebas mecánicas universal Instron modelo 1125-5500R. El diagrama de esfuerzo-deformación obtenido a partir del ensayo realizado a 5 probetas del polímero prístino se muestra en la **Figura 29**. Los valores medios de módulo elástico y esfuerzo máximo determinados a partir de éste fueron de 1704.74 MPa y 66.26 MPa, respectivamente (**Tabla 5**).

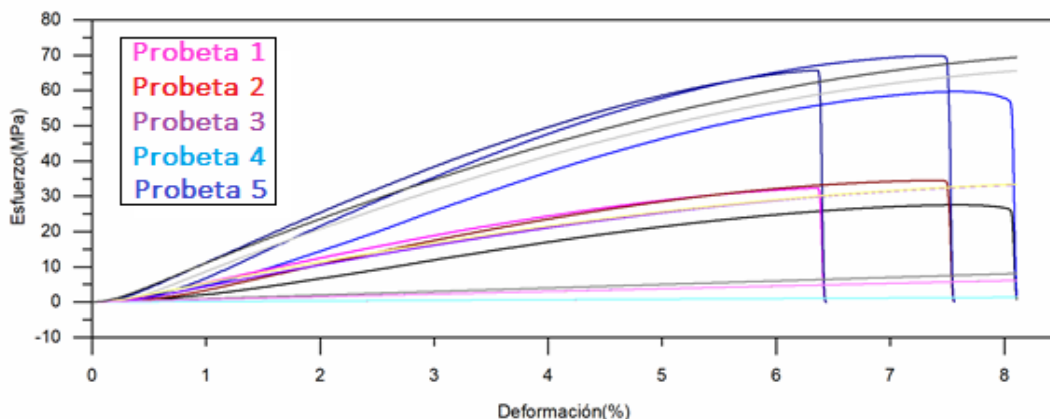


Figura 29. Diagrama esfuerzo-deformación del polímero prístino.

Tabla 5. Datos de módulo elástico y esfuerzo máximo del polímero prístino.

Nombre Parámetros	M. Elástico Esfuerzo 6-24 MPa	Máx. Esfuerzo Calc. at Entire Areas
Unidad	MPa	MPa
Probeta 1	1423.766	59.716
Probeta 2	1891.951	65.7
Probeta 3	1948.786	69.874
Probeta 4	1581.819	67.929
Probeta 5	1677.42	70.846
Media	1704.748	66.26
Desviación estándar	217.606	4.42552
Máximo	1948.786	70.846
Mínimo	1423.766	9.716
Rango	525.02	11.13

3.2 Preparación y caracterización de materiales compuestos.

Una vez sintetizado y caracterizado el polímero prístino, se procedió con la preparación del material compuesto polímero-montmorillonita modificada, vía polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP) del monómero *N*-2,3,4,5,6-pentafluorofenil-norbornén-5,6-dicarboximida, efectuada *in situ*. La introducción de la arcilla en el polímero se realizó con la intención de explorar el efecto que la incorporación de material inorgánico tiene en las propiedades de esta clase de polímeros. En los últimos años, los compuestos poliméricos han

cochado gran importancia debido a la posibilidad de mejorar las propiedades físicas, mecánicas y térmicas, entre otras, de los materiales resultantes frente a los polímeros prístinos. Un material ampliamente utilizado para la síntesis de compuestos poliméricos es la arcilla. Según informes de la literatura, la introducción de una pequeña cantidad de arcilla (menos del 5%) en la matriz polimérica puede mejorar las propiedades mecánicas y térmicas del material, siempre que se logre la delaminación o exfoliación del material de refuerzo en la matriz [23].

El primer paso en la síntesis de materiales compuestos fue trabajar en la compatibilidad entre el refuerzo y la matriz pues la arcilla que tiene afinidad hidrofílica y la matriz polimérica es principalmente de composición hidrofóbica [53]. Mejorando la afinidad entre ambas fases es factible lograr la exfoliación o delaminación de la arcilla, maximizando así la interacción entre ambas fases y promoviendo mejoras en las propiedades del material. Se han reportado en la literatura diferentes compuestos para llevar a cabo la modificación de arcillas y promover su compatibilidad con los compuestos orgánicos, arcillas siendo las aminas primarias como la octadecilamina o dodecilamina algunos modificadores con los que se han obtenido buenos resultados [21]. Estos compuestos de cadenas de más de 12 átomos de carbono son los más sencillos de utilizar a nivel laboratorio, además de ser económicos y versátiles para este tipo de modificaciones. Son fáciles de protonar para hacer el intercambio de cationes presentes en la arcilla, y así facilitar la dispersión dentro de la matriz polimérica cuando se lleva a cabo la síntesis del material compuesto.

Tomando en cuenta este antecedente, para la síntesis del material compuesto se probó en primer lugar la modificación de arcilla montmorillonita natural (proveniente del estado de Michoacán y comercializada por BtAgroindustrial®) con las aminas antes mencionadas. Antes de efectuar la modificación la arcilla, ésta se secó en un horno a 100°C durante 3 días para eliminar humedad, posteriormente fue caracterizada por difracción de rayos X, espectroscopía de infrarrojo y microscopía electrónica de barrido.

El análisis del espectro de difracción de rayos X (**Figura 30**) de la arcilla exhibió la presencia de dos fases cristalinas adicionales a la montmorillonita, las cuales fueron la cristobalita con

un pico situado en $2\theta = 22$, y el cuarzo con un pico a $2\theta = 27$. Las difracciones características de la montmorillonita se presentan en las regiones: $2\theta = 6, 20, 34$ y 61 [54]. De estas difracciones el correspondiente a 6.3 en dicha escala, es asignado a la distancia en el plano (001) de la MMT con una magnitud de $d_{(001)} = 0.1044 \text{ nm}$ (10.44 \AA) dicho plano puede ser utilizado para monitorear la distancia interplanar debida a la distorsión producida al reemplazar los iones de sodio por cadenas alifáticas de carbono presentes en la dodecilamina y octadecilamina.

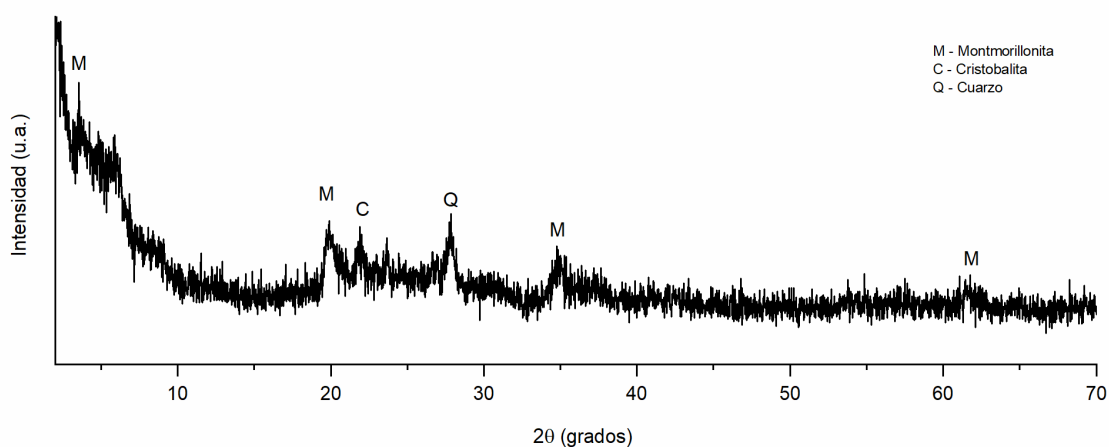


Figura 30. Difractograma de rayos X de la arcilla pura. M) montmorillonita, C) cristobalita y Q) cuarzo. Valores de distancia expresados en Armstrong \AA .

La **Figura 31** muestra el espectro de infrarrojo FT-IR de la arcilla MMT, en la región de 3627 cm^{-1} se puede observar la banda característica a los grupos hidroxilo, la señal de mayor intensidad situada en 1003 cm^{-1} es atribuida a la vibración de alargamiento presentes en los enlaces Si-O. La banda situada en 795 cm^{-1} se asigna a la vibración Si-O y es característica de sílice en cualquier forma alotrópica y finalmente en 684 cm^{-1} se observa la señal debida a la vibración del enlace Si-O-Al.[54]

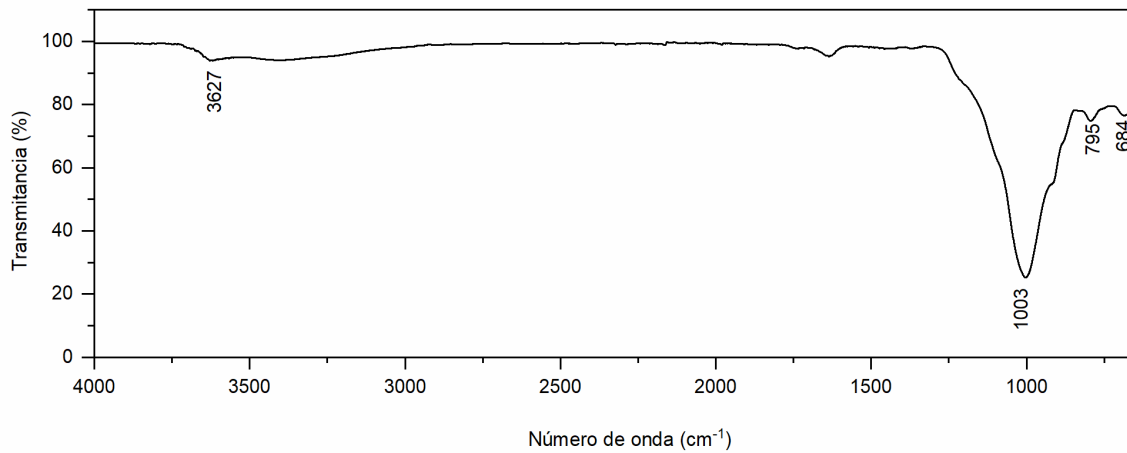


Figura 31. FT-IR de la montmorillonita natural.

En la **Figura 32** se observan las micrográficas de la montmorillonita natural obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB). Del análisis morfológico de la arcilla se hace evidente la presencia de cúmulos de estructura laminar, lo cual concuerda con la estructura cristalina determinada por DRX.

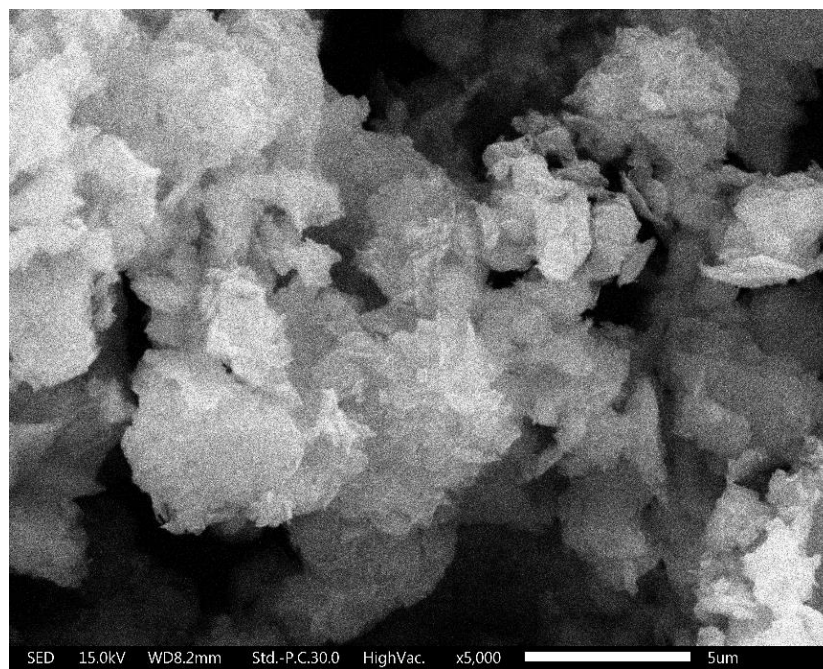


Figura 32. Micrografía de MEB de MMT natural

Modificación de la arcilla

La montmorillonita natural fue modificada tanto con dodecilamina como con octadecilamina a través de un procedimiento similar. En primer lugar, se dispersó la montmorillonita en agua destilada y posteriormente se le agregó una disolución acuosa de la amina protonada. La mezcla se mantuvo en agitación por 6 horas a 85°C en agitación constante[21]. Finalmente, la arcilla se filtra, se lava y seca a vacío a 100°C durante 48 horas. Las arcillas modificadas (OMMT's) también fueron analizadas por DRX, FTIR y MEB.

En las **Figuras 33 y 34** se muestra el análisis por rayos X de las arcillas modificadas, en ellas se observa el pico de difracción de la arcilla modificada alrededor de 4.5 en la escala 2θ con valores de d de 19.50 Å y 20.1 Å, para la modificación con dodecilamina y octadecilamina, respectivamente. En ambos casos hubo un incremento de la distancia interlamina de la arcilla con respecto al valor del pico característico del plano (001) de la montmorillonita natural cuyo valor de d es de 10.44 Å. Estos resultados verifican la distorsión de las láminas de la arcilla como consecuencia del intercambio de cationes de la arcilla natural por cationes octadecilamina y dodecilamina protonadas.

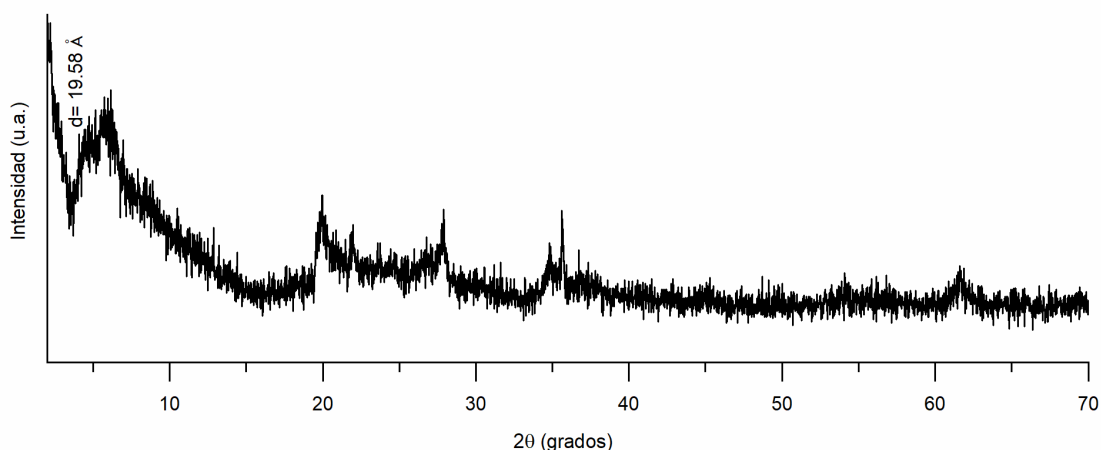


Figura 33. Diffractograma de rayos X de la MMT modificada con dodecilamina.

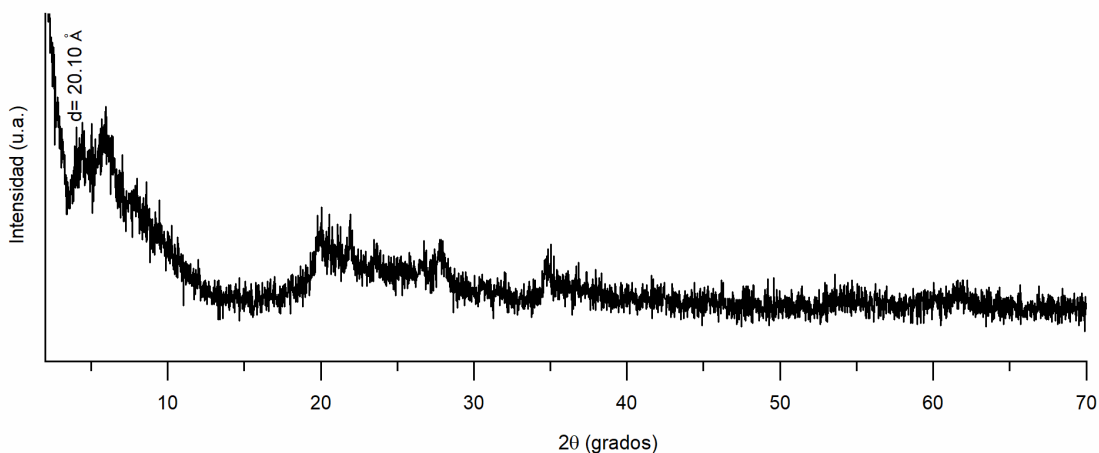


Figura 34. Difractograma de rayos X de la MMT modificada con octadecilamina.

A partir del análisis por FT-IR también se comprueba la modificación de la montmorillonita. Comparando el espectro FT-IR de la montmorillonita natural (**Figura 31**) con los obtenidos de las arcillas modificadas, se puede apreciar de estos últimos la aparición de nuevas bandas de absorción correspondientes a los enlaces C—H de los carbonos de las aminas que se encuentran situadas entre 2927 y 2849 cm^{-1} (**Figuras 35 y 36**) en ambos espectros.

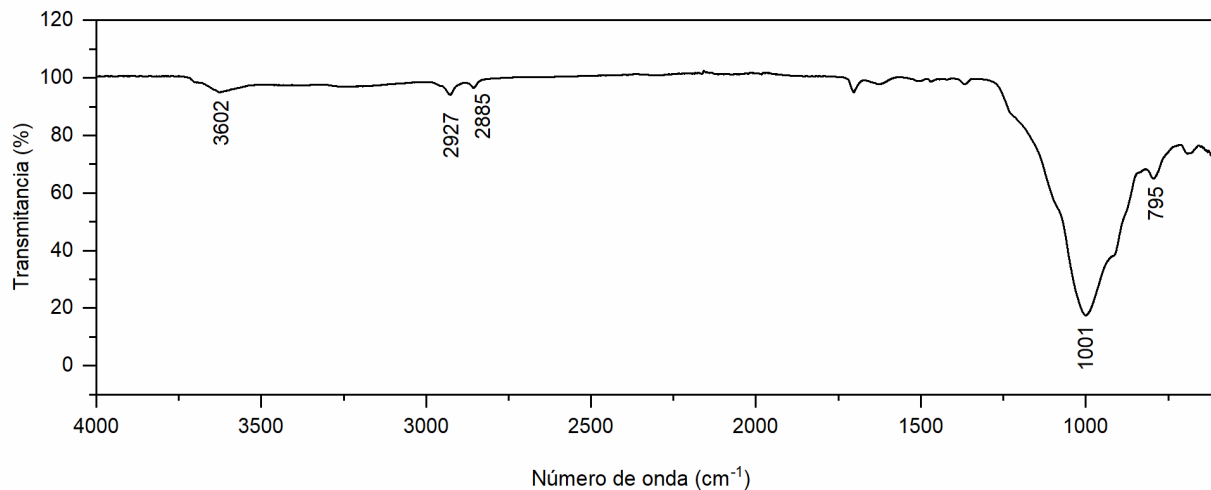


Figura 35. FT-IR de MMT modificada con dodecilamina.

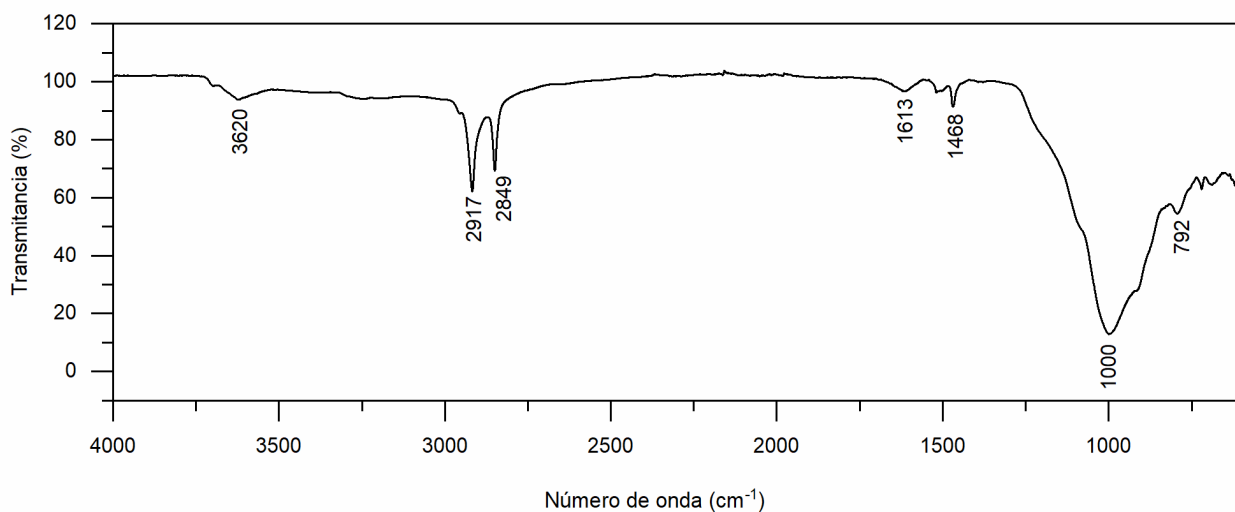


Figura 36. FT-IR MMT modificada con octadecilamina.

En la **Figura 37** se muestra la micrografía de MEB de la MMT tratada con octadecilamina. En ella se observa que la arcilla natural experimenta un cambio en su morfología pues de una forma laminar pasa a una granular, hay distorsión de la estructura cristalina y este hecho se verifica con el resultado de DRX en el cual se obtiene la modificación de la distancia d a un valor de 20.10\AA correspondiente al pico característico del plano $d_{(001)}$.

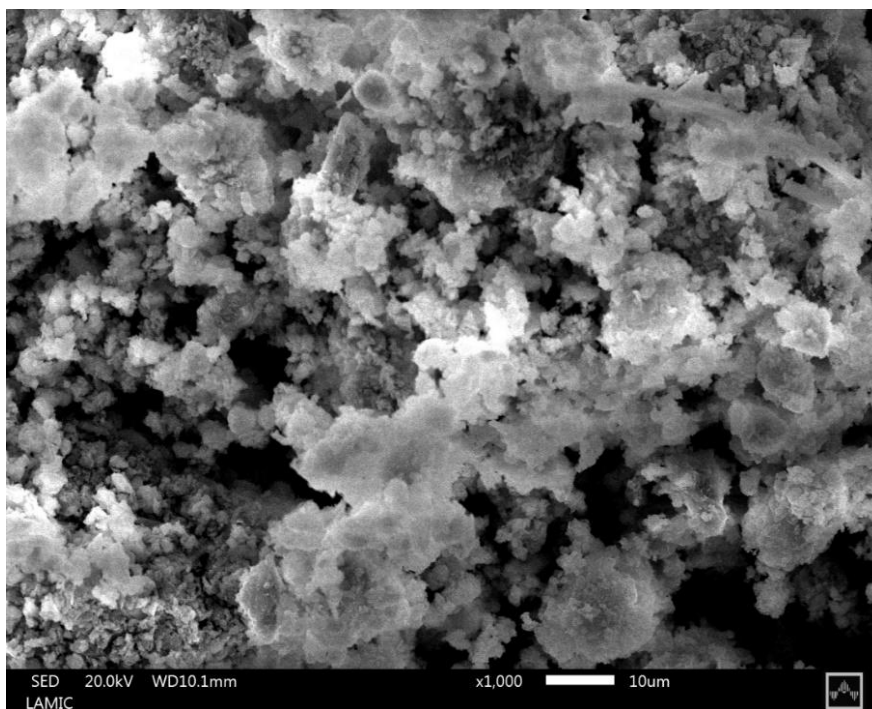


Figura 37. Micrografía de MEB de MMT modificada con octadecilamina.

Después de que la arcilla se modificó y se caracterizó, se procedió a la síntesis del material compuesto. Para la síntesis de dicho material se utilizó la arcilla modificada con octadecilamina pues ésta es la que resultó con una mayor modificación del valor de la distancia interlaminar d , del pico principal de la arcilla, pues de un valor original 10.44 \AA para la MMT natural pasó a un valor de 20.1 \AA con la modificación. En la síntesis de los materiales compuestos desarrollados en este trabajo se utilizó 2.5% en peso de arcilla modificada en relación con 1g de monómero. La arcilla seca se puso en contacto con una disolución de catalizador de Grubbs de segunda generación y esta mezcla se mantuvo en agitación en atmósfera de nitrógeno por 24 h. Esto se realizó buscando que las partículas de catalizador se alojaran dentro de las galerías de la arcilla y que el crecimiento del polímero dentro de ellas produjera la dispersión de material inorgánico en la matriz polimérica. Con el tratamiento de la arcilla en la disolución de catalizador se incrementó un poco más la distancia interlaminar del pico principal de la arcilla, hubo un cambio de 20 \AA a 25.27 \AA . De este resultado se infiere que algunas partículas de catalizador sí se alojan dentro de las galerías de la arcilla.

Transcurridas las 24 h del contacto entre arcilla y catalizador, la arcilla se lavó para eliminar el catalizador que no hubiera interactuado con ella y posteriormente se le agregó una disolución 0.7 M de monómero en dicloroetano para llevar a cabo la polimerización. La reacción de síntesis del material compuesto procedió de manera diferente a como ocurre la polimerización del monómero sin arcilla. Esta última reacción se lleva a cabo en 1h y a temperatura ambiente, observándose el incremento de la viscosidad de la mezcla de reacción a los pocos minutos de iniciado el proceso. Sin embargo, la reacción de polimerización del monómero con arcilla no se observa viscosa durante las primeras horas de reacción, por lo tanto, se calentó a 45°C y se mantuvo así por un período de 5 días. Al precipitar la reacción en metanol se obtuvo el material en forma de fibras blancas y se secaron en un horno a vacío a 70°C por 24 horas. A partir de este material se formó película a través de la evaporación de disolvente de disoluciones de material al 5% p/v en cloroformo (**Figura 38**) y se procedió con su caracterización por RMN, FTIR, DRX, MEB y TGA. Estos análisis fueron comparados con los realizados al polímero prístino.

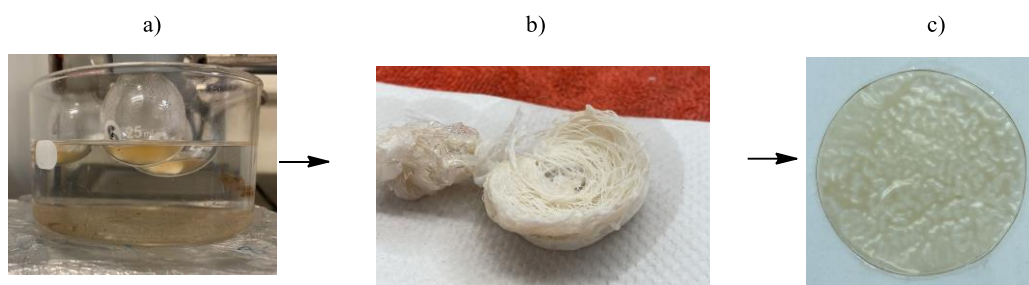


Figura 38. Síntesis de material compuesto a) Reacción arcilla hinchada con catalizador-monómero, b) Fibras del material compuesto precipitado en metanol, c) Película de material compuesto.

En la **Figura 39** se muestra el espectro de ^1H -RMN del material compuesto y en él se observan las mismas señales previamente identificadas en el polímero prístino, por lo tanto, se verifica la formación del polímero en presencia de la arcilla. Respecto a la comparación de los espectros de FT-IR (**Figura 40**) no se observaron diferencias entre las señales del polímero prístino y el material compuesto, lo que también reafirma la formación del polímero bajo la metodología utilizada en la preparación del material compuesto. Debido quizá a la poca cantidad de arcilla utilizada en relación al polímero es que no se detectaron señales del material inorgánico en el análisis de FT-IR.

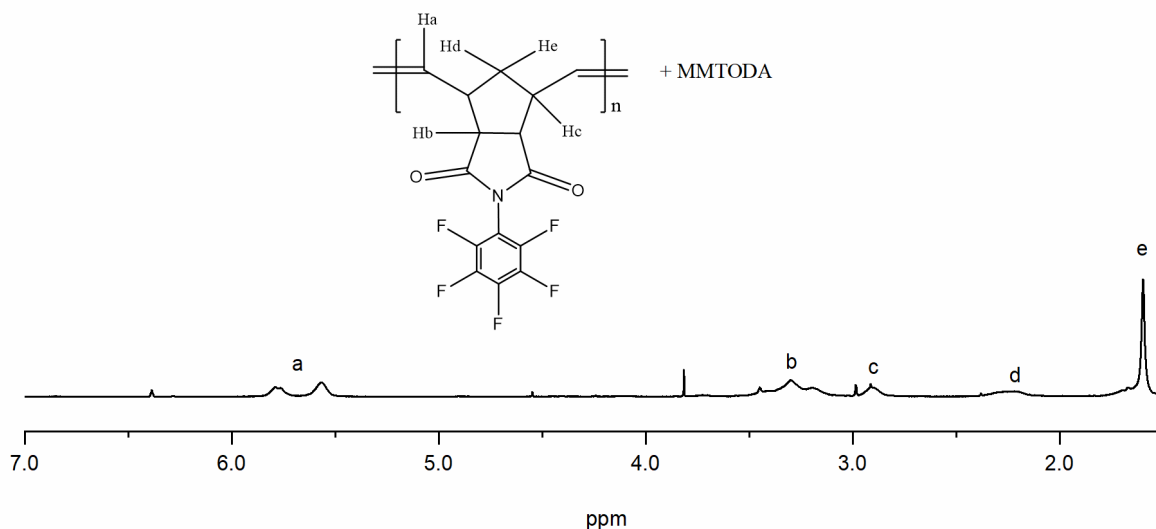


Figura 39. Espectro ^1H -RMN material compuesto polímero-arcilla.

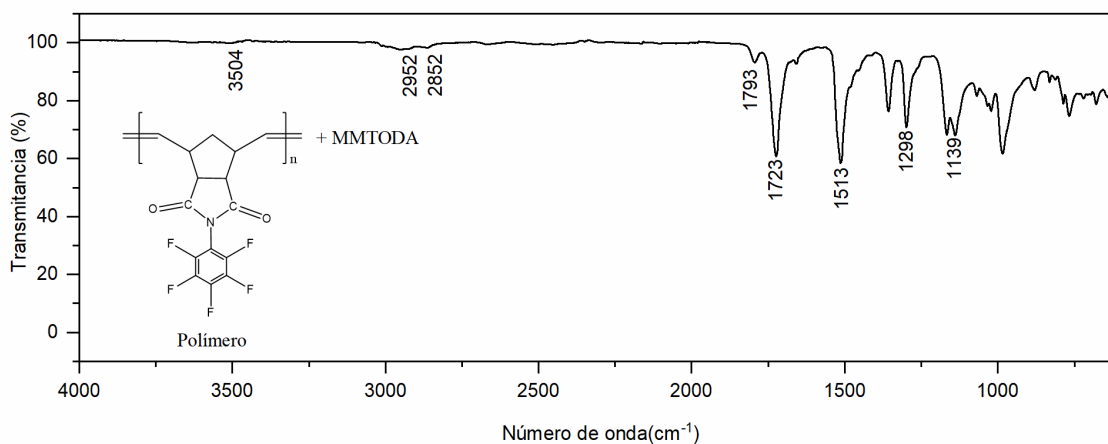


Figura 40. FT-IR del Material compuesto.

En la **Figura 41** se muestra el patrón de difracción de rayos X de la membrana de material compuesto obtenido. En éste se observa, por una parte, en 6.46° el pico característico de la arcilla con un valor de $d = 13.67 \text{ \AA}$. Esto indica que la arcilla en el material obtenido mantiene la estructura ordenada de láminas apiladas. Por otra parte, se observan dos picos más en 14.2° y 17.06° con valores de d de 6.22 \AA y 5.19 \AA , respectivamente. El primero de estos se asocia a las cadenas de polímeros que se separan debido a la presencia de la arcilla y el segundo

corresponde a las cadenas de polímeros cuya distancia d se reduce debido a la compresión que ejercen otras cadenas adyacentes. Estos resultados confirman la formación del material compuesto con una microestructura que se tipifica como aglomerada dentro de la clasificación de esta clase de materiales (**Figura 42**).

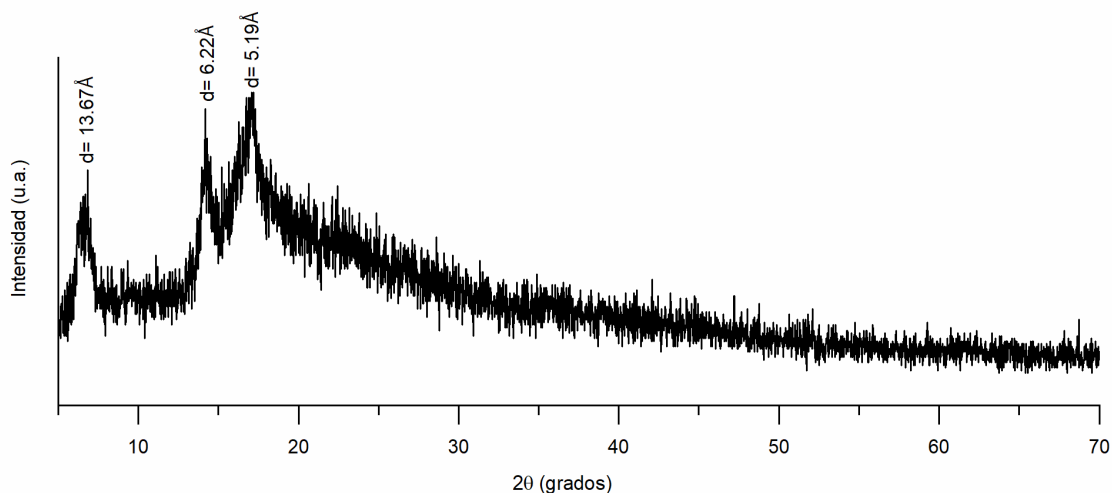


Figura 41. Difractograma de rayos X del material compuesto.

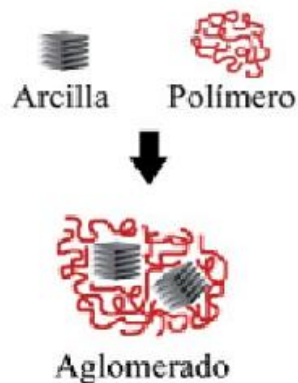


Figura 42. Estructura de un material compuesto aglomerado [23].

En la **Figura 43** se presenta para el material compuesto las micrografías de MEB utilizando electrones secundarios, la imagen proporciona información de la morfología superficial del material. De esta micrografía se observa una región lisa, uniforme y opaca, característica de las membranas de polinorboren dicarboximidás producidas vía casting. Por otra parte,

dispersas sobre la superficie lisa es posible observar pequeñas regiones brillantes que corresponden a cúmulos del material inorgánico.

Esto último se corrobora de acuerdo al análisis de EDS (Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva) efectuado a estas zonas y a través del cual se identificó la presencia de elementos característicos de la arcilla como silicio y aluminio (**Figura 44**).

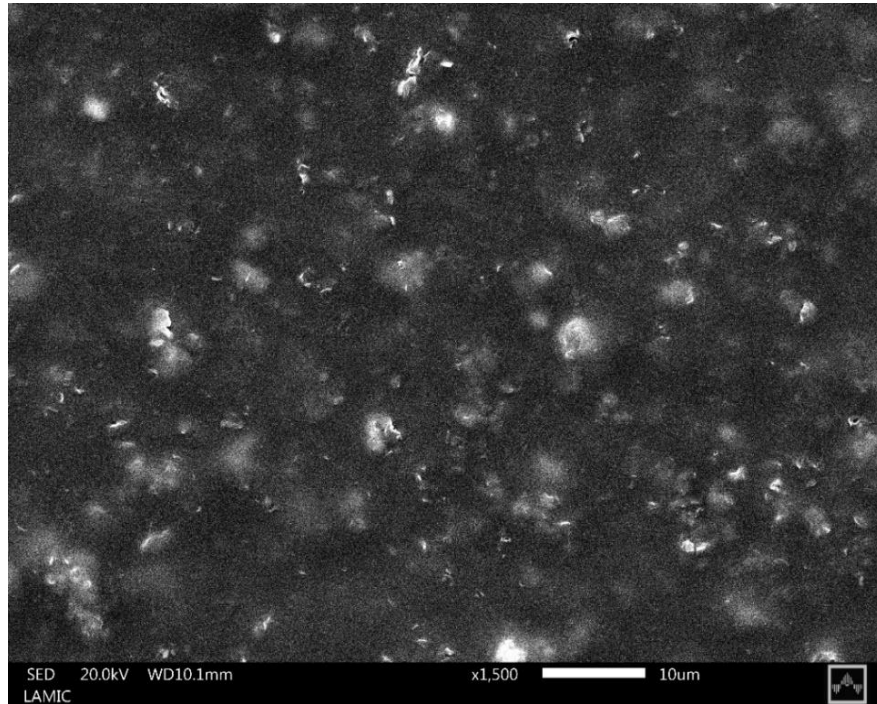


Figura 43. Micrografía de MEB del material compuesto por electrones secundarios.

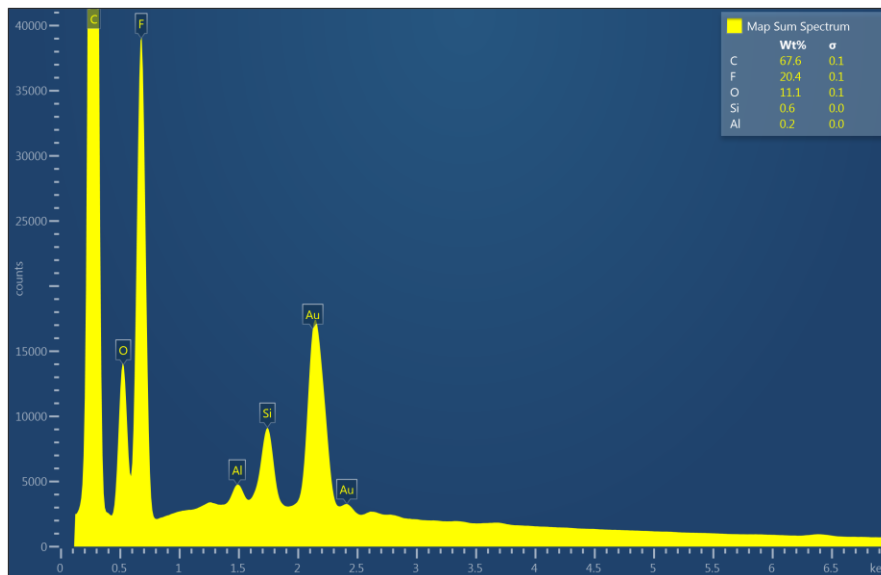


Figura 44. Espectro de EDS del material compuesto.

Comparación de propiedades del material compuesto y el polímero prístino

En la **Figura 45** se muestra el termograma obtenido del análisis termogravimétrico efectuado al material compuesto. De este análisis se observa que, con la incorporación de la arcilla en la matriz polimérica, se incrementa en más de 10°C la temperatura de descomposición de la cadena principal del polímero, alcanzando una *Td* de 430°C. Este incremento se atribuye a la alta estabilidad térmica del material inorgánico que refuerza al polímero ante su descomposición térmica.

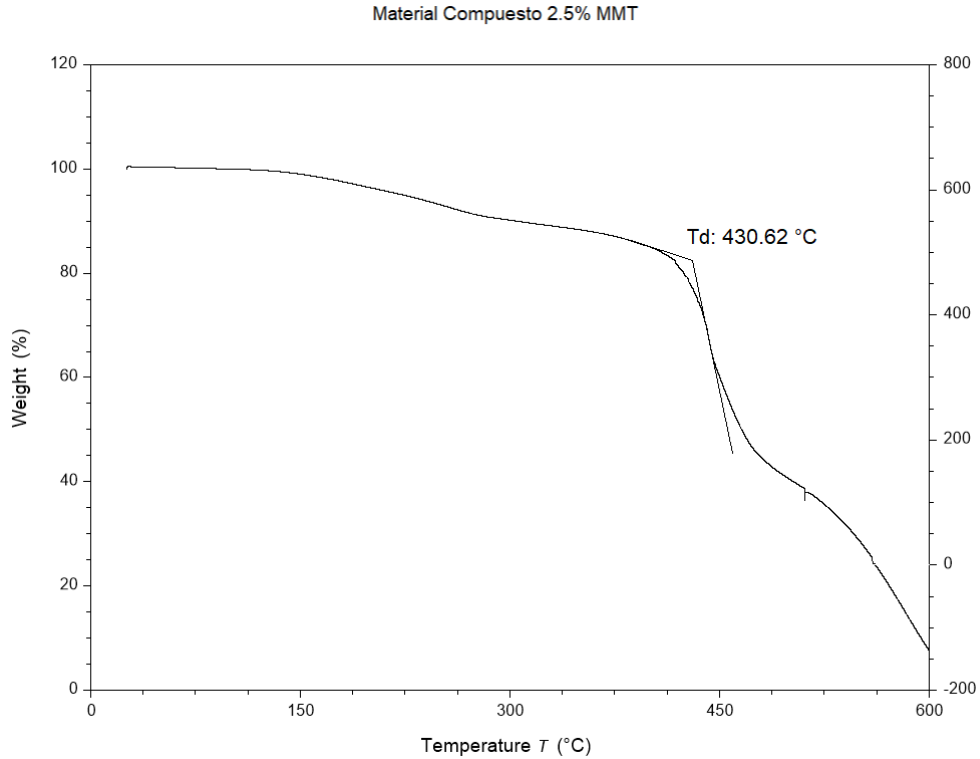


Figura 45. TGA del material compuesto.

A partir de los ensayos de tensión efectuados a diferentes probetas del material compuesto se obtuvo el diagrama de esfuerzo-deformación presentado en la **Figura 46**. Los valores medios de módulo elástico y esfuerzo máximo determinados a partir de éste fueron de 1641 MPa y de 14.39 MPa, respectivamente (**Tabla 6**). La comparación de estos resultados con los valores obtenidos para el polímero sin arcilla muestra una reducción en estas propiedades. Este comportamiento se atribuye a la estructura aglomerada obtenida del material compuesto lo que conduce a la segregación de fases, así como también a la disminución del peso molecular de la matriz polimérica.

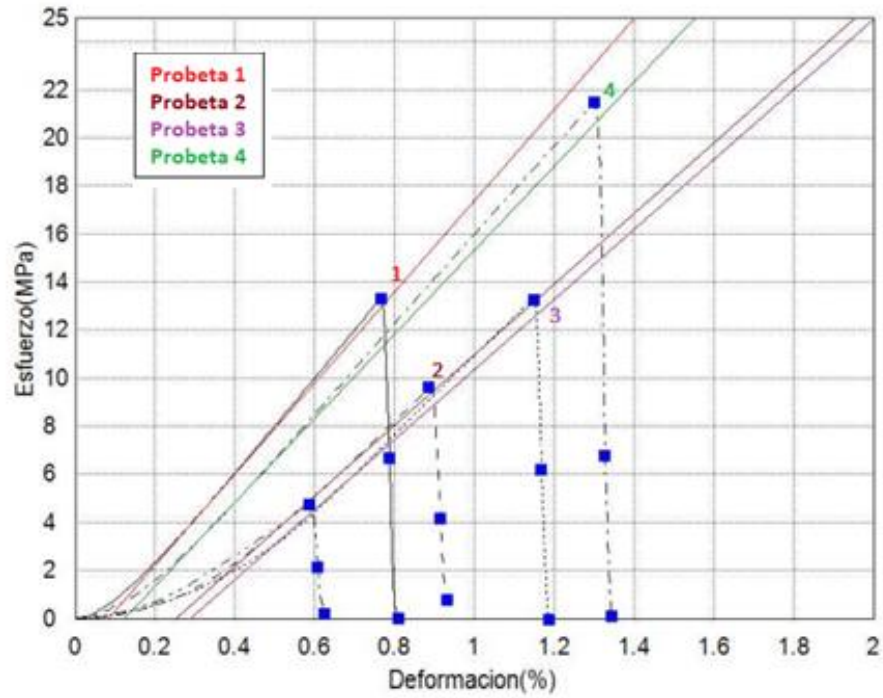


Figura 46. Diagrama esfuerzo-deformación del material compuesto.

Tabla.6: Datos de módulo elástico y esfuerzo máximo del material compuesto.

Nombre Parámetros	M. Elástico Esfuerzo 6-24 MPa	Máx. Esfuerzo Calc. at Entire Areas
Unidad	MPa	MPa
Probeta 1	1893.879	13.285
Probeta 2	1467.376	9.584
Probeta 3	1455.66	13.241
Probeta 4	1747.087	21.464
Media	1641.0005	14.3935
Desviación estándar	215.791913	5.02262511
Máximo	1893.879	21.464
Mínimo	1455.66	4.73
Rango	438.219	16.734

3.3 CONCLUSIONES

Se logró la síntesis o preparación del material compuesto, a partir del monómero *N*-pentafluorofenil-norbornén-5,6-dicarboximida y de montmorillonita modificada con octadecilamina, a través de la polimerización por metátesis con apertura de anillo efectuada *in situ*, empleando catalizador de Grubbs de segunda generación.

La montmorillonita natural se modificó para incrementar su distancia interlaminar, buscando con ello favorecer su interacción con la matriz polimérica. A través del tratamiento de la arcilla con octadecilamina y posterior hinchamiento en la disolución de catalizador, se logró modificar su distancia interlaminar de un valor de d original de 10 Å hasta 25 Å.

Durante la polimerización del monómero en presencia de la montmorillonita modificada se observó que la reacción procede de manera más lenta en comparación con la reacción sin arcilla, por lo que fue necesario efectuarla a 45°C y por varios días para lograr la formación del polímero. La viscosidad de la reacción, indicativo del incremento del peso molecular, fue menor en la síntesis material compuesto que la que se observa en la síntesis del polímero prístino, infiriendo con ello la obtención de un menor peso molecular en el material compuesto.

El material compuesto se obtuvo en forma de fibras y a partir de ellas se formó membrana vía casting. La película obtenida es flexible y dimensionalmente estable, lo cual permitió su caracterización. El análisis por resonancia magnética nuclear e infrarrojo corroboran la formación del polímero en presencia de la arcilla. Por otra parte, a través de la caracterización por difracción de rayos x y microscopía electrónica de barrido se determinó que el material compuesto obtenido posee una estructura catalogada como aglomerada. En ésta, la arcilla mantiene su estructura ordenada de láminas apiladas y se encuentra dispersa en la matriz polimérica.

Del material compuesto se analizaron su temperatura de degradación, módulo de Young y resistencia a la tensión, y los resultados de estas propiedades fueron comparadas con las exhibidas por el polímero prístino. Para el material compuesto se determinó que la presencia

de la arcilla produce un incremento de la temperatura de descomposición en más de 10°C hasta alcanzar una $T_d=430^\circ\text{C}$. En lo referente a las propiedades mecánicas se encontró que éstas experimentan una reducción en relación con el polímero prístino. Esto último se atribuye tanto a la estructura aglomerada resultante en el material compuesto que conduce a la segregación de fases, así como a la reducción del peso molecular de la matriz polimérica.

3.4 TRABAJO A FUTURO

Experimentar con otros agentes de modificación de la arcilla (sales de amonio, dodecil sulfato de sodio, aminoácidos, etc.) a través de los que pueda mejorarse su compatibilidad con el polímero, además de incrementarse su distancia interlaminar.

Explorar en la síntesis del material compuesto catalizadores tipo Grubbs más activos como el de tercera generación (catalizadores de inicio rápido), de tal manera que éste permanezca activo durante el tiempo de contacto con la arcilla y en la polimerización *in situ*, buscando con ello mejorar el peso molecular del material.

Optimizar el alojamiento de las partículas de catalizador dentro de las galerías de la arcilla quizá utilizando un ultrasonicador, de tal manera que durante la reacción de polimerización el polímero crezca dentro de las galerías y esto favorezca la delaminación de la arcilla. Esto puede producir mejoras en las propiedades de la polinorbornén dicarboximida bajo estudio y de una serie homologa de esta clase de materiales.

Probar diferentes cargas del material de refuerzo para optimizar las propiedades del material compuesto.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. A. Santiago, J. Vargas, M. A. Tlenkopatchev, M. López-González, and E. Riande, "Ion-exchange membranes based on polynorbornenes with fluorinated imide side chain groups," *Int. J. Chem. Eng.*, vol. 2012, 2012, doi: 10.1155/2012/835378.
- [2] A. A. Santiago, J. Vargas, M. A. Tlenkopatchev, M. López-González, and E. Riande, "Electrochemical performance of membranes based on hydrogenated polynorbornenes functionalized with imide side groups containing sulfonated fluorinated moieties," *J. Memb. Sci.*, vol. 403–404, pp. 121–128, 2012, doi: 10.1016/j.memsci.2012.02.034.
- [3] J. Li, L. Chen, X. Li, Z. Zhang, and C. Jiao, "Preparation and characterization of a novel nanocomposite particles via in situ emulsion polymerization of vinyl functionalized silica nanoparticles and vinyl acetate," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 68, no. 1, pp. 54–59, 2013, doi: 10.1007/s10971-013-3133-3.
- [4] M. Khajenoori, M. Rezaei, and B. Nematollahi, "Preparation of noble metal nanocatalysts and their applications in catalytic partial oxidation of methane," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 19, no. 3, pp. 981–986, 2013, doi: 10.1016/j.jiec.2012.11.020.
- [5] S. M. Hosseini, S. S. Madaeni, A. Zandehnam, A. R. Moghadassi, A. R. Khodabakhshi, and H. Sanaeepur, "Preparation and characterization of PVC based heterogeneous ion exchange membrane coated with Ag nanoparticles by (thermal-plasma) treatment assisted surface modification," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 19, no. 3, pp. 854–862, 2013, doi: 10.1016/j.jiec.2012.10.031.
- [6] D. Xing, G. He, Z. Hou, P. Ming, and S. Song, "Preparation and characterization of a modified montmorillonite/sulfonated polyphenylether sulfone/PTFE composite membrane," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 3, pp. 2177–2183, 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.11.022.
- [7] H. Xiuchong, T. Haolin, and P. Mu, "Synthesis and performance of water-retention PEMs with nafion- intercalating-montmorillonite hybrid," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 108, no. 1, pp. 529–534, Apr. 2008, doi: 10.1002/app.27676.
- [8] M. Compuestos, L. O. S. P. Que, R. El, P. D. E. La, T. En, and E. L. Producto, "Materiales compuestos." 2020.
- [9] G. Morales Antigüedad, *Procesado Y Caracterización De Materiales Compuestos De Matriz Polimérica Reforzados Con Nanofibras De Carbono Para Aplicaciones Tecnológicas*. 2008.
- [10] "Procesamiento de materiales compuestos de matriz polimérica. Tecnologías de fabricación y máquinas.," pp. 1–26.
- [11] A. Farmacéutica Mexicana *et al.*, "Nanomateriales poliméricos," *Rev. Mex. Ciencias Farm.*, vol. 46, pp. 7–14, 2015, [Online]. Available:

<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=57949344002>.

- [12] A. Altinişik, Y. Seki, and K. Yurdaoç, "Preparation and characterization of chitosan/KSF biocomposite film," *Polym. Compos.*, vol. 30, no. 8, pp. 1035–1042, 2009, doi: 10.1002/pc.20651.
- [13] Bon-HyukGooab1Sae YanePaekc1Abu ZafarAl MunsurabOokChoibYoungkwangKimdOh JoongKwonefSo YoungLeechHyoun-JuhnKimcTae-HyunKim, "Polyamide-coated Nafion composite membranes with reduced hydrogen crossover produced via interfacial polymerization," *Int. J. Hydrogen Energy*, 2022.
- [14] Jorge Armando Cruz Morales, "Síntesis y propiedades de permeación de gases en membranas a base de nanocompuestos de polinorboren dicarboximidás.," Universidad Nacional Autónoma de México, CDMX, 2017.
- [15] C. M. Warshawl and R. Roy, "Classification and a Scheme for the Identification of Layer Silicates," 1961. [Online]. Available: <http://pubs.geoscienceworld.org/gsa/gsabulletin/article-pdf/72/10/1455/3427238/i0016-7606-72-10-1455.pdf>.
- [16] M. Ramos, "Análisis de la modificación orgánica de las arcillas laminares," pp. 1–52, 2010, [Online]. Available: <https://ciqa.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1025/395/1/Maria Eugenia Ramos Jacobo.pdf>.
- [17] J. G. Carriazo, J. A. Torres, and A. E. Ensuncho, "Estudio de la intercalación de polianilina en minerales de arcilla para formar materiales micro-compuestos," *Rev. U.D.C.A Actual. Divulg. Científica*, vol. 15, no. 2, pp. 481–489, 2012, doi: 10.31910/rudca.v15.n2.2012.850.
- [18] S.-M. G. Antonio, G.-C. P. Iván, and G.-R. J. Luis, "Influence of Chemically Treated Palygorskite Over the Rheological Behavior of Polypropylene Nanocomposites," *Ing. Investig. y Tecnol.*, vol. 16, no. 4, pp. 491–501, 2015, doi: 10.1016/j.riit.2015.09.002.
- [19] K. byoung Yoon, H. dong Sung, Y. young Hwang, S. Kyun Noh, and D. ho Lee, "Modification of montmorillonite with oligomeric amine derivatives for polymer nanocomposite preparation," *Appl. Clay Sci.*, vol. 38, no. 1–2, pp. 1–8, 2007, doi: 10.1016/j.clay.2007.01.003.
- [20] H. David, C. Collantes, V. Hugo, and A. Jacobo, "c.hG Universidad Nacional del Callao Facultad de ingeniería química," 2008.
- [21] Z. Yang, M. Wu, G. Chen, S. Li, P. Peng, and Q. Zhang, "The effect of montmorillonite modification on crystallization behaviour of polypropylene/Montmorillonite composites," *Polym. Polym. Compos.*, vol. 24, no. 5, pp. 331–340, 2016, doi: 10.1177/096739111602400504.
- [22] D. H. Jung, S. Y. Cho, D. H. Peck, D. R. Shin, and J. S. Kim, "Preparation and

- performance of a Nafion®/montmorillonite nanocomposite membrane for direct methanol fuel cell," *J. Power Sources*, vol. 118, no. 1–2, pp. 205–211, 2003, doi: 10.1016/S0378-7753(03)00095-8.
- [23] E. Franco Urquiza and M. MasPOCH Rulduà, "Estructura general de las arcillas utilizadas en la preparación de nanocompuestos poliméricos," *Ingenierías*, vol. 12, no. 44, p. 6, 2009.
- [24] M. Gamba, "Montmorillonitas modificadas para la retención de pesticidas poscosecha (imazalil y tiabendazol)," 2017, [Online]. Available: <http://digital.cic.gba.gob.ar/handle/11746/8127>.
- [25] R. V. C. Patricia, "Efecto de la dispersion de nanopartículas de plata en una matriz polimerica sobre sus características fisicomecanicas y antimicrobianas," 2008.
- [26] M. A. T. RODRÍGUEZ, "Síntesis de nuevos nanocompuestos de polinorbornenos vía metátesis por apertura de anillo con catalizadores de alquilidenos de rutenio," Universidad Nacional Autónoma de México, 2011.
- [27] M. Asensio, M. Herrero, K. Núñez, J. Pastor, and J. Merino, "Polimerización In Situ de nanocompuestos de polipropileno isotáctico con catálisis metalocénica . In Situ polymerization of isotactic polypropylene nanocomposites with metallocene catalysis," *Rev. La Asoc. Española Mater. Compuestos*, vol. 12, no. 4, pp. 1–4, 2017.
- [28] Zárate Saldaña Daniel and México, "Síntesis y permeabilidad de gases en nanocompuestos poliméricos a base de polinorbornen imidas cloradas," 2014.
- [29] L. S. I. C. Herrera, "Caracterización de nanocompuestos de polietileno-co-octadeceno con TiO₂, preparados mediante polimerización in-situ.," Universidad de Chile.
- [30] H. A. L. Aguilar, "Síntesis, caracterización y estudios de liberación de clorhexidina a partir de organoarcillas de montmorillonita o paligorskita, y sus nanocompuestos, para aplicaciones antibacteriales.," Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., 2017.
- [31] Y. Chen, M. M. Abdellatif, and K. Nomura, "Olefin metathesis polymerization: Some recent developments in the precise polymerizations for synthesis of advanced materials (by ROMP, ADMET)," *Tetrahedron*, vol. 74, no. 6, pp. 619–643, 2018, doi: 10.1016/j.tet.2017.12.041.
- [32] K. . Ivin and J. . Mol, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*. Academy Press, 1997.
- [33] C. Avendaño, "Perspectiva de las reacciones de metátesis. El Premio Nobel de Química del año 2005," *An. la Real Acad. Nac. Farm.*, vol. 72, no. 1, pp. 107–137, 2006.
- [34] C. W. Bielawski and R. H. Grubbs, "Living ring-opening metathesis polymerization," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 32, no. 1, pp. 1–29, 2007, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2006.08.006.

- [35] C. N. Blázquez, "Investigación Química La reacción de metátesis como herramienta fundamental en la síntesis total de productos naturales complejos," no. Esquema 2, pp. 15–22, 2008.
- [36] R. H. Grubbs, M. Hillmyer, R. Li, E. Diaz, and S. T. Nguyen, "Ring opening metathesis polymerization catalysts," *Macromol. Symp.*, vol. 98, no. 1, pp. 43–43, 1995, doi: 10.1002/masy.19950980104.
- [37] C. W. Bielawski and R. H. Grubbs, "Highly efficient ring-opening metathesis polymerization (ROMP) using new ruthenium catalysts containing N-heterocyclic carbene ligands," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 39, no. 16, pp. 2903–2906, 2000, doi: 10.1002/1521-3773(20000818)39:16<2903::AID-ANIE2903>3.0.CO;2-Q.
- [38] E. Premio and N. De Química, "Perspectiva de las reacciones de metátesis. El Premio Nobel de Química del año 2005.," pp. 107–137, 2006.
- [39] K. A. P. Vargas, "Síntesis y propiedades de transporte de gases de nuevas polinorbornén dicarboximidias conteniendo substituyentes aromáticos." 2019.
- [40] J. V. Ortega, "Síntesis y aplicación de polímeros de nuevos derivados de norbornileno en la separación de gases.," Universidad Nacional Autónoma de México, 2008.
- [41] Mendoza Juárez Vianey Angélica, "Síntesis y caracterización de un nuevo fluorocopolímero sulfonado con base en norbornén dicarboximidias aromáticas.," Universidad Nacional Autónoma de México, Morelia, 2019.
- [42] A. A. M. T. Santiago de la Cruz, "Síntesis y propiedades de conductividad iónica de nuevos polinorbornenos sulfonados," *Cienc. Nueva*.
- [43] J. Mcmurry, *Química Orgánica, 7ma Edición*. .
- [44] J. A. R. Colín, "Síntesis y caracterización de nuevas poliamidas iónicas a partir del ácido oleico.," 2017.
- [45] U. de V. Departamento de Química Física, "Espectroscopia de resonancia magnética nuclear," *Fundam. Química Orgánica*, pp. 193–207, 2011, [Online]. Available: <https://www.uv.es/jcastell/Espectroscopia.pdf>.
- [46] M. de la V. Pérez, "Método de difracción con rayos X (DRX). Radar de subsuelo. Evaluación para aplicaciones en arqueología y en patrimonio histórico-artístico," *Radar de subsuelo.*, vol. 2, pp. 783–796, 2001, [Online]. Available: <https://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/6216/28anexo1.PDF?sequence=28&isAllowed=y>.
- [47] M. Aparicio and G. Carvajal, "Utilidad de la difracción de rayos xen las nanociencias," *Mundo Nano. Rev. Interdiscip. en nanociencias y nanotecnología.*, vol. 3, no. 2, pp. 1–11, 2010, [Online]. Available: https://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2448-56912010000200062.
- [48] H. Goldstein, C. Poole, and J. Safko, "Goldstein, H. - Classical Mechanics (3rd Edition,

english).pdf.” p. 636, 2000, [Online]. Available: <https://archive.org/details/HerbertGoldsteinCharlesPooleJohnSafkoClassicalMechanics3rdEd/mode/2up>.

- [49] D. I. S. VEGA, “Caracterización del proceso de polimerización de la resina DGEBA utilizando análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC),” 2021.
- [50] P. Specimens and T. Specimens, “Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics By Use of Microtensile,” vol. 08, no. October, pp. 1–5, 2002.
- [51] V. A. Gómez, “Caracterización mecánica de materiales compuestos manufacturados fuera de autoclave,” *Cidesi*, vol. Tesis, p. 85, 2017, [Online]. Available: <https://cidesi.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1024/187/1/M-VAGC-2017.pdf>.
- [52] J. Vargas *et al.*, “Gas transport properties of hydrogenated and fluorinated polynorbornene dicarboximides,” *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 214, no. 22, pp. 2607–2615, 2013, doi: 10.1002/macp.201300401.
- [53] L. Kovarova, A. Kalendova, Z. Weiss, M. Chmielova, and J. Simonik, “Populpropulene nanocomposites based on the montmorillonite modified by octadecylamine and stearic acid co-intercalation abstract:,” pp. 241–258.
- [54] Y. M. Vargas-Rodríguez *et al.*, “Caracterización espectroscópica de una montmorillonita mexicana Caracterización espectroscópica, química y morfológica y propiedades superficiales de una montmorillonita mexicana,” *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, no. 1, pp. 135–144, 2008.