



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS SUPERIORES,  
UNIDAD MORELIA

LICENCIATURA EN CIENCIA DE MATERIALES  
SUSTENTABLES

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UNA  
NUEVA POLINORBORNÉN DICARBOXIMIDA  
SULFONADA PARA MEMBRANA DE  
INTERCAMBIO PROTÓNICO**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADO EN CIENCIA DE MATERIALES  
SUSTENTABLES

EN EL ÁREA DE  
MEJORAMIENTO AMBIENTAL

P R E S E N T A

DAVID GARCÍA HUERTA

DIRECTORA DE TESIS  
DRA. ARLETTE ARIZBE SANTIAGO DE LA CRUZ

MORELIA, MICHOACÁN

OCTUBRE, 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

**PRESENTE**

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 del alumno **David García Huerta** de la Licenciatura en **Ciencia de Materiales Sustentables**, con número de cuenta **415119045**, con el trabajo titulado: **"Síntesis y caracterización de una nueva polinorbornén dicarboximida sulfonada para membrana de intercambio protónico"**, bajo la dirección como tutora de la **Dra. Arlette Arizbe Santiago De la Cruz**.

El jurado queda integrado de la siguiente manera:

<b>Presidente:</b>	Dr. José Núñez González
<b>Vocal:</b>	Dr. Salomón Ramiro Vásquez García
<b>Secretario:</b>	Dra. Arlette Arizbe Santiago De la Cruz
<b>Suplente:</b>	Dra. Mercedes Gabriela Téllez Arias
<b>Suplente:</b>	Dr. Joel Vargas Ortega

Sin otro particular, quedo de usted.

Atentamente  
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"  
Morelia, Michoacán a 20 de septiembre de 2023.

**DRA. YUNUEN TAPIA TORRES**  
SECRETARIA 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](http://www.enesmorelia.unam.mx)

*Para mi Gelis, estés donde estés, sé que estás orgullosa de tu nieto.*

*Sí se pudo, abuelita.*

## **Agradecimientos institucionales**

A la Escuela Nacional de Estudios Superiores unidad Morelia, por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios en la Licenciatura en Ciencia de Materiales Sustentables, por las experiencias y por todo el conocimiento brindado por todos los académicos que forman parte de ella, por haberme formado no solo académicamente, sino como persona.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por la beca de titulación-egresados de alto rendimiento con folio 920992, 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 polinorbornén 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, que, a pesar de todo, nunca se rindió conmigo, estuvo apoyándome y acompañándome durante todo el desarrollo de esta investigación.

Al Dr. Joel Vargas Ortega (Instituto de Investigaciones en Materiales, Unidad Morelia), al Dr. José Núñez González (Escuela Nacional de Estudios Superiores, Unidad Morelia), a la Dra. Mercedes Gabriela Téllez Arias (Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo) y al Dr. Salomón Ramiro Vásquez García (Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo), por formar parte de mi sínodo y ayudarme a darle forma a este trabajo.

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

Agradezco especialmente a la Dra. Tania Soto, M.C. Gerardo Cedillo Valverde e I.Q. Karla Eriseth Reyes Morales por su colaboración en las determinaciones de caracterización por DRX, RMN y Análisis Térmicos, respectivamente, realizadas en la UNAM durante el desarrollo de esta investigación.

A Carlos y Onchi, por todo el conocimiento compartido y apoyo durante el desarrollo de esta investigación.

## **Agradecimientos personales**

A mis padres, Liliana y Juan Carlos, por todo el apoyo incondicional y por ser los pilares de mi formación humana y profesional. Gracias por enseñarme el valor del trabajo, el esfuerzo, la constancia y la dedicación.

A mi hermana Julia, por enseñarme que las cosas siempre deben hacerse con el corazón. Que en aquellas noches de desvelo estuvimos a pie de cañón juntos para siempre sacar todo adelante.

A mis abuelos, María de los Ángeles†, Ma. Antonia, Julio Cesar y J. Jenaro, por sus palabras, enseñanzas y apoyo incondicional.

A mis amigos y compañeros de cancha: Yeyo, Rafa, Jona, Erick, Juan, Alan y Jacob por todas las fiestas, goles, risas y consejos.

A mis amigos José Luis, Lalo, Larissa, Alexis, Marco, Samira, Alejandro, Rodolfo y José Carlos por las risas, ánimo y apoyo constante.

A Julieta, compañera de clases y laboratorio, que siempre has estado para mí, por las risas, consejos, desayunos y experimentos fallidos.

A mis compañeros del Laboratorio de Síntesis de Materiales, Lisandra, Ballinas, Dulce y Karla.

A Sarai, por tanto cariño e inspiración.

A Tesla, mi felicidad de cuatro patas.

## **Resultados relacionados con esta investigación fueron presentados en los siguientes congresos:**

1. David García, Julieta Guzmán, Arlette A. Santiago. “Synthesis and characterization of a new proton exchange membrane”. 1er Congreso Estatal de Ingeniería y Ciencia de los Materiales con sede en el Centro de Información, Arte y Cultura de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, México. Abril, 2023. (póster)
2. David García, Julieta Guzmán, Arlette A. Santiago “Synthesis and characterization of a new proton exchange membrane” 2da. Jornada Tecnoambiental - IEEE EDS Sección Centro Occidente Región 9 Latinoamérica. México. Marzo, 2023. (póster)
3. Arlette A. Santiago, Julieta Guzmán, David García, Alejandro Onchi. “Synthesis and characterization of a new sulfonated polynorbornene dicarboximide for ion exchange membrane”. International Conference on Polymers and Advanced Materials “Polymat” Huatulco, México. Octubre, 2022. (póster)



## CONTENIDO

GLOSARIO DE ABREVIATURAS .....	10
ÍNDICE DE FIGURAS .....	12
ÍNDICE DE ESQUEMAS.....	13
ÍNDICE DE TABLAS .....	14
MATERIALES SINTETIZADOS .....	15
RESUMEN .....	16
ABSTRACT .....	17
INTRODUCCIÓN.....	18
JUSTIFICACIÓN.....	20
OBJETIVOS .....	22
Objetivo general .....	22
Objetivos particulares .....	22
HIPÓTESIS.....	23
GENERALIDADES .....	24
1.1 Polímeros .....	24
1.2 Metátesis de olefinas .....	25
1.3 Polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP).....	26
1.4 Aplicaciones industriales de la ROMP.....	30
1.5 Membranas poliméricas .....	32
1.6 Membranas de intercambio iónico .....	33
1.7 Celdas de combustible .....	36
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	39
2.1 Planificación .....	39
2.2 Reactivos .....	40
2.3 Síntesis de materiales.....	42
2.3.1 Síntesis de anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico (NDA) .....	42
2.3.2 Síntesis del monómero <i>N</i> -1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida .....	43
2.3.3 Síntesis de poli( <i>N</i> -1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida) .....	43
2.3.4 Hidrogenación del poli( <i>N</i> -1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida) .....	44
2.3.5 Sulfonación del poli( <i>N</i> -1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida) hidrogenado .....	45

<b>2.4</b>	<b>Preparación de las membranas poliméricas.....</b>	<b>46</b>
<b>2.5</b>	<b>Técnicas de caracterización .....</b>	<b>47</b>
<b>2.5.1</b>	<b>Espectroscopía de infrarrojo (FTIR).....</b>	<b>47</b>
<b>2.5.2</b>	<b>Resonancia Magnética Nuclear (<sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C-RMN) .....</b>	<b>48</b>
<b>2.5.3</b>	<b>Análisis Termogravimétrico.....</b>	<b>50</b>
<b>2.5.4</b>	<b>Difracción de Rayos X.....</b>	<b>51</b>
<b>2.5.5</b>	<b>Porcentaje de absorción de agua (%<i>Wu</i>).....</b>	<b>54</b>
<b>2.5.6</b>	<b>Capacidad de intercambio iónico (<i>IEC</i>).....</b>	<b>55</b>
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>		<b>57</b>
<b>3.1</b>	<b>Síntesis de NDA y de monómero .....</b>	<b>57</b>
<b>3.2</b>	<b>Caracterización de monómero.....</b>	<b>58</b>
<b>3.3</b>	<b>Síntesis y caracterización de polímero .....</b>	<b>60</b>
<b>3.4</b>	<b>Síntesis y caracterización del polímero hidrogenado .....</b>	<b>63</b>
<b>3.5</b>	<b>Síntesis y caracterización de polímero sulfonado .....</b>	<b>67</b>
<b>3.6</b>	<b>Capacidad de Intercambio iónico y grado de sulfonación .....</b>	<b>71</b>
<b>3.7</b>	<b>Absorción de agua.....</b>	<b>72</b>
<b>CONCLUSIONES.....</b>		<b>75</b>
<b>TRABAJO A FUTURO .....</b>		<b>76</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>		<b>77</b>

## GLOSARIO DE ABREVIATURAS

<b>Å</b>	Armstrong
<b>AFC</b>	Celdas de combustible alcalinas
<b>ATR</b>	Attenuated Total Reflection (Reflectancia Total Atenuada)
<b>BHT</b>	3,5-di-tert-4-butil-hidroxitolueno
<b>CDCl<sub>3</sub></b>	Cloroformo deuterado
<b>cm</b>	Centímetros
<b>CM</b>	Metátesis cruzada
<b>CO<sub>2</sub></b>	Dióxido de carbono
<b>DCE</b>	Dicloroetano
<b>DMAc</b>	N, N-Dimetilacetamida
<b>DMF</b>	N, N-Dimetilformamida
<b>DMSO-d<sub>6</sub></b>	Sulfóxido de dimetilo deuterado
<b>DRX</b>	Difracción de Rayos X
<b>FT-IR</b>	Fourier-transform Infrared Spectroscopy (Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier)
<b>HCISO<sub>3</sub></b>	Ácido clorosulfónico
<b>IEC</b>	Ion-exchange Capacity (Capacidad de Intercambio Iónico)
<b>kcal</b>	Kilocalorías
<b>kV</b>	Kilovolts
<b>M</b>	Molaridad
<b>mA</b>	Miliamperios
<b>MCFC</b>	Celdas de combustible de carbonato fundido
<b>MHz</b>	Mega Hertz
<b>min</b>	Minutos
<b>mL</b>	Mililitros
<b>mm</b>	Milímetros
<b>mmol</b>	Milimol
<b>NaOH</b>	Hidróxido de sodio

<b>OLED</b>	Organic light-emitting diode (Diodo orgánico de emisión de luz)
<b>PAFC</b>	Celdas de combustible de ácido fosfórico
<b>PEM</b>	Proton-exchange Membrane (Membrana de Intercambio Protónico)
<b>PEMFC</b>	Celdas de combustible con membranas de intercambio protónico
<b>pH</b>	Potencial de hidrógeno
<b>PNDI</b>	Polinorboren dicarboximidas
<b>ppm</b>	Partes por millón
<b>PS</b>	Poliestireno
<b>RCM</b>	Metátesis con formación de anillo
<b>ROMP</b>	Ring-opening metathesis polymerization (Polimerización por metátesis con apertura de anillo)
<b>SO<sub>3</sub></b>	Trióxido de azufre
<b>SO<sub>3</sub>H</b>	Ácido bencensulfónico
<b>SOFC</b>	Celdas de combustible de óxido sólido
<b>TCB</b>	Triclorobenceno
<b>T<sub>d</sub></b>	Temperatura de descomposición
<b>TGA</b>	Análisis termogravimétrico
<b>TMS</b>	Tetrametilsilano
<b>V</b>	Volumen gastado de solución molar
<b>W<sub>húmedo</sub></b>	Peso húmedo
<b>W<sub>seco</sub></b>	Peso seco
<b>%W<sub>u</sub></b>	Porcentaje de absorción de agua
<b>°C</b>	Grados centígrados
<b><sup>13</sup>C-RMN</b>	Resonancia magnética nuclear de carbono-13.
<b><sup>1</sup>H-RMN</b>	Resonancia magnética nuclear de protón (hidrógeno-1)

# ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Iniciadores de rutenio utilizados para la metátesis de olefinas [15].	30
<b>Figura 2.</b> Derivados de polinorborneno con propiedades de intercambio iónico [35].	35
<b>Figura 3.</b> Componentes de una celda de combustible tipo PEM [39].	37
<b>Figura 4.</b> Diagrama de flujo de la síntesis y caracterización de los materiales reportados en este trabajo.	39
<b>Figura 5.</b> Preparación de membranas poliméricas.	46
<b>Figura 6.</b> Equipo FTIR [46].	48
<b>Figura 7.</b> Equipo de RMN[49].	49
<b>Figura 8.</b> Partes fundamentales del TGA[53].	51
<b>Figura 9.</b> Representación de la difracción de rayos X[56].	52
<b>Figura 10.</b> Equipo de DRX[58].	53
<b>Figura 11.</b> Determinación de la absorción de agua.	55
<b>Figura 12.</b> Determinación de la capacidad de intercambio iónico.	56
<b>Figura 13.</b> Espectro FTIR del monómero <i>N</i> -1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida.	58
<b>Figura 14.</b> Espectro de <sup>1</sup> H-RMN del monómero <i>N</i> -1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida.	59
<b>Figura 15.</b> Espectro de <sup>13</sup> C-RMN del monómero <i>N</i> -1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida.	59
<b>Figura 16.</b> Espectro FTIR del poli( <i>N</i> -1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida).	60
<b>Figura 17.</b> Espectro de <sup>1</sup> H-RMN del poli( <i>N</i> -1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida).	61
<b>Figura 18.</b> TGA del poli( <i>N</i> -1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida).	62
<b>Figura 19.</b> Difractograma de rayos X de poli( <i>N</i> -1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida).	62
<b>Figura 20.</b> Espectro de <sup>1</sup> H-RMN del poli( <i>N</i> -1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida) hidrogenado.	65
<b>Figura 21.</b> Espectro FTIR del poli( <i>N</i> -1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida) hidrogenado.	65
<b>Figura 22.</b> TGA del poli( <i>N</i> -1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida) hidrogenada.	66
<b>Figura 23.</b> Difractograma de rayos X de poli( <i>N</i> -1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida) hidrogenada.	67
<b>Figura 24.</b> Espectro FTIR del poli( <i>N</i> -1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida) hidrogenado y sulfonado.	69
<b>Figura 25.</b> Espectro de <sup>1</sup> H-RMN del poli( <i>N</i> -1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida) hidrogenado y sulfonado.	69
<b>Figura 26.</b> TGA del poli( <i>N</i> -1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida) hidrogenada y sulfonada.	70
<b>Figura 27.</b> Difractograma de rayos X de poli( <i>N</i> -1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida) hidrogenada y sulfonada.	71
<b>Figura 28.</b> Imágenes fotográficas y estructuras de los materiales sintetizados.	73

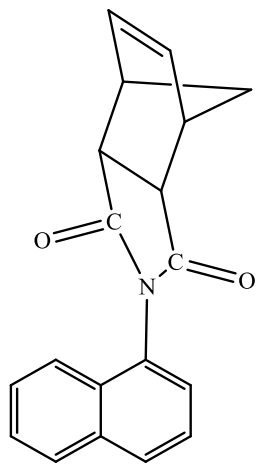
## ÍNDICE DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1.</b> Metátesis de olefinas [9]. .....	25
<b>Esquema 2.</b> Reacciones de metátesis: a) Polimerización por metátesis con apertura de anillo; b) Metátesis cruzada; c) Metátesis con formación de anillo [13]. .....	26
<b>Esquema 3.</b> Mecanismo de reacción para las polimerizaciones vía ROMP [9]. .....	28
<b>Esquema 4.</b> Proceso norsorex [22]. .....	31
<b>Esquema 5.</b> Proceso Hüls-Vestenamer [23]. .....	31
<b>Esquema 6.</b> Síntesis del anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico (NDA). .....	42
<b>Esquema 7.</b> Síntesis del monómero <i>N</i> -1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida. ....	43
<b>Esquema 8.</b> Síntesis del poli( <i>N</i> -1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida). .....	44
<b>Esquema 9.</b> Síntesis del poli( <i>N</i> -1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida) hidrogenado. ....	44
<b>Esquema 10.</b> Sulfonación del polímero poli( <i>N</i> -1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida) hidrogenado. ....	45
<b>Esquema 11.</b> Representación del intercambio de protones del grupo -SO <sub>3</sub> H por cationes de sodio. ....	56

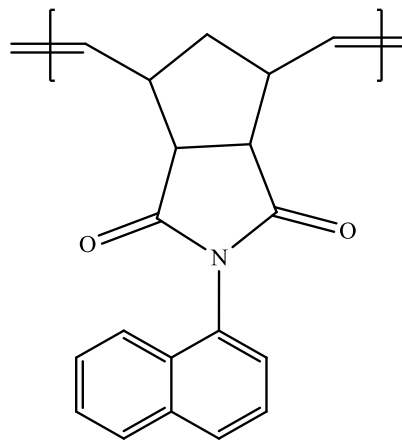
## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Reactivos utilizados en la síntesis de los materiales.....	40
<b>Tabla 2.</b> Disolventes utilizados en la síntesis de los materiales. ....	41
<b>Tabla 3.</b> Disolventes y temperaturas empleadas para la elaboración de las membranas poliméricas .....	46
<b>Tabla 4.</b> Rendimientos en peso y temperatura de fusión de NDA y monómero. ....	57
<b>Tabla 5.</b> Valores de <i>DS%</i> , <i>IEC %</i> <i>Wu</i> de polinorboren dicarboximidias sulfonadas y Nafión 117. ....	74

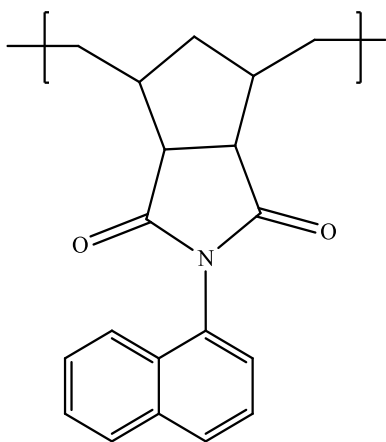
# MATERIALES SINTETIZADOS



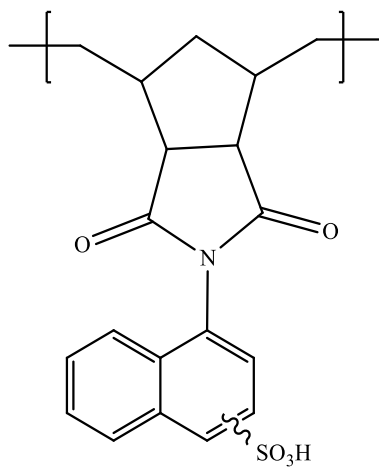
*N*-1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida



Poli(*N*-1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida)



Poli(*N*-1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida) hidrogenado



Poli(*N*-1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida) hidrogenado y sulfonado



## RESUMEN

En el presente trabajo se reporta la síntesis y caracterización de una nueva polinorbornén dicarboximida sulfonada para su aplicación como membrana de intercambio iónico.

En primer lugar, se llevó a cabo la síntesis del monómero *N*-1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida mediante la reacción del anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico con 1-naftilamina, el ácido ámico obtenido fue deshidratado empleando anhídrido acético obteniéndose así la imida cíclica con un rendimiento del 60%. Posteriormente se llevó a cabo la polimerización vía metátesis con apertura de anillo del monómero empleando catalizador de Grubbs de segunda generación. La polinorbornén dicarboximida se obtuvo en forma de fibras con un rendimiento del 99% y este material exhibe una morfología amorfa y alta estabilidad térmica ( $T_d$ : 437°C).

Una vez sintetizado el polímero, éste fue modificado químicamente a través de reacciones de hidrogenación y subsecuente sulfonación. La hidrogenación se llevó a cabo a través del método de diimida empleando como fuente de hidrógeno *p*-toluensulfonil hidrazida a 130°C por 24 horas, y bajo estas condiciones se obtuvo un porcentaje de saturación de dobles enlaces del 70%. El polímero hidrogenado mantiene su morfología amorfa y exhibe una mayor temperatura de degradación ( $T_d$ : 458°C) en comparación con el polímero prístino.

La polinorbornén dicarboximida hidrogenada fue sulfonada con el objetivo de introducir grupos sulfónicos en la estructura polimérica e inducir con ello propiedades de conductividad protónica útil en su aplicación, por ejemplo, como electrolito en celdas de combustible. La sulfonación se llevó a cabo bajo condiciones suaves utilizando como agente sulfonante sulfato de acetilo y la reacción se efectuó a temperatura ambiente por 24 horas. El polímero funcionalizado se obtuvo en forma de un polvo café oscuro y fue soluble en disolventes tales como DMF y DMSO. Este material exhibe valores de grado de sulfonación, capacidad de intercambio iónico y porcentaje de absorción de agua de 17.8%, 0.61 meq H<sup>+</sup>/g y 6.60%, respectivamente.

# ABSTRACT

In the present work, we report the synthesis and characterization of a new sulfonated polynorbornene dicarboximide for application as an ion exchange membrane.

First, the synthesis of the monomer *N*-1-naphthyl-norbornene-5,6-dicarboximide was carried out by the reaction of norbornene-5,6-dicarboxylic anhydride with 1-naphthylamine, the obtained ammonium acid was dehydrated using acetic anhydride obtaining the cyclic diimide with a yield of 60%. Subsequently, the polymerization was carried out via metathesis with ring-opening of the monomer using second generation Grubbs catalyst. The polynorbornene dicarboximide was obtained in the form of fibers with a yield of 99% and this material exhibits an amorphous morphology and high thermal stability ( $T_d$ : 437°C).

Once the polymer was synthesized, it was chemically modified through hydrogenation and subsequent sulfonation reactions. The hydrogenation was carried out using the diimide method with *p*-toluenesulfonyl hydrazide as hydrogen source at 130°C for 24 hours. Under these conditions, a 70% saturation of double bonds was achieved. The hydrogenated polymer maintained its amorphous morphology and exhibited a higher degradation temperature ( $T_d$ : 458°C) compared to the pristine polymer.

The hydrogenated polynorbornene dicarboximide was sulfonated in order to introduce sulfonic groups into the polymeric structure and thereby induce proton conductivity properties useful in its application, for example, as an electrolyte in fuel cells. The sulfonation was carried out under mild conditions using acetyl sulfate as the sulfonating agent and the reaction was carried out at room temperature for 24 h. The functionalized polymer was obtained as a dark brown powder and was soluble in solvents such as DMF and DMSO. This material exhibits sulfonation degree, ion exchange capacity and water uptake percentage values of 17.8%, 0.61 meq H<sup>+</sup>/g and 6.60%, respectively.

# INTRODUCCIÓN

Un polímero es una macromolécula compuesta de la unión de unidades repetitivas llamadas monómeros. Los polímeros están presentes en la naturaleza como el almidón, la celulosa, el ADN, etc. Los polímeros sintéticos, por otra parte, comenzaron a desarrollarse a partir del siglo XIX y desde entonces han tenido gran impacto.

Los polímeros son materiales muy versátiles que cumplen con las demandas más diversificadas de la sociedad, y se encuentran aplicados en campos muy diversos como, por ejemplo: medicina, agricultura, electrónica, transporte, energía, entre muchos otros. Hoy en día es difícil imaginar nuestra vida sin ellos y más aún prescindir de éstos en el desarrollo de las tecnologías más modernas.

La aplicación particular de los polímeros que resulta de interés y motiva el desarrollo de este trabajo son las membranas de intercambio iónico (IEM por sus siglas en inglés). Las IEM son una clase importante de membranas poliméricas densas que tienen grupos iónicos fijos al polímero. Estas membranas pueden permitir selectivamente el paso de iones de carga opuesta, mientras obstruyen iones de carga similar[1]. Varios procesos industriales basados en IEM incluyen la electrodiálisis, diálisis por difusión y electrólisis. Las IEM también se han estudiado ampliamente como un componente clave en celdas de combustible, baterías de flujo, así como en algunas aplicaciones nuevas emergentes que incluyen electrodiálisis inversa, biorreactores de membrana de intercambio iónico y celdas de combustible microbianas [1].

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que transforman la energía de una reacción química entre hidrógeno y oxígeno, por ejemplo, en energía eléctrica de manera limpia y eficiente. En las celdas de combustible tipo PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cells), las membranas poliméricas con grupos iónicos son empleadas como electrolito. El material ampliamente utilizado para esta función es el Nafión, un copolímero perfluorado sulfonado, el cual exhibe alta conductividad iónica y excelente estabilidad química, sin embargo, éste también presenta inconvenientes entre los que se pueden mencionar su alto costo y la reducción de su desempeño a altas temperaturas.

Actualmente existen investigaciones enfocadas en el desarrollo de materiales alternos a Nafión, que buscan superar las desventajas mencionadas y permitir con ello ampliar la aplicación de la tecnología de celdas de combustible. En este sentido, con el objetivo de contribuir al conocimiento en el desarrollo de dichos materiales, en este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de una nueva polinorbornén dicarboximida sulfonada obtenida vía polimerización por metátesis con apertura de anillo, para su posible aplicación como membrana de intercambio protónico en celdas de combustible.

# JUSTIFICACIÓN

La creciente preocupación en torno a la contaminación ambiental se fundamenta en su estrecha vinculación con la pérdida de biodiversidad, el agotamiento de la capa de ozono, el efecto invernadero y el deterioro de los recursos naturales. Hasta el momento, la humanidad ha seguido un camino insostenible, lo cual indudablemente afectará a las generaciones que vendrán. Por ello, es importante realizar acciones que generen cambios e idear soluciones y estrategias para mitigar los estragos causados a lo largo de la historia humana.

El tema de la contaminación ambiental fue considerado como un problema a nivel mundial por primera vez en la Conferencia de Estocolmo, celebrada en 1972, y posteriormente en la Declaración de Río sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo, en 1992, se estipuló que, con el fin de alcanzar un desarrollo sostenible, la protección del medio ambiente deberá constituir parte íntegra del proceso de desarrollo y no podrá considerarse en forma aislada.

Debido a esta ideología entre países de alcanzar un desarrollo sustentable y a las evidencias del incremento en la concentración de gases de efecto invernadero, se han planteado retos energéticos de corto y largo plazo en diversos países, muchos de éstos enfocados a la creación y mejora de materiales que puedan ser útiles en el campo de la energía. La suma de esfuerzos ha logrado el desarrollo y la implementación de dispositivos generadores de energía renovable, sin embargo, el aumento de la población mundial, así como el modo actual de vida, son imperativos para que la demanda energética siga creciendo en los distintos sectores públicos y privados.

Es importante destacar que el Consejo Mundial de Energía tiene estipulado que para el año 2050 el uso de energías renovables incrementará notablemente, pero que el uso de carbón, petróleo y gas seguirá siendo predominante; debido a esto el Consejo calcula que las emisiones de CO<sub>2</sub> incrementarán en un 45% tomando como referencia el año 2010[2]. Estos datos deben ser alarmantes y deben motivar la financiación de proyectos e investigaciones dedicados al sector energético, especialmente en el campo de las energías limpias.

En la actualidad se desarrollan diversos materiales capaces de producir energía eléctrica mediante ciertos estímulos, por ejemplo: materiales piezoeléctricos, termoeléctricos, y

fotoeléctricos, que producen energía a partir de una presión ejercida, de un gradiente de temperatura, o de la incidencia de fotones, respectivamente; pero los materiales que son parte de los dispositivos de generación de energía también presentan relevancia en el área de investigación. Ejemplos de estos materiales son aquellos que son aplicados como electrolito en celdas de combustible.

Las celdas de combustible son dispositivos generadores de energía eléctrica; esta energía se obtiene a partir de las reacciones químicas que ocurren en su interior. La celda de polímero sólido o membrana de intercambio protónico (PEMFC), presentan ciertas características de interés: bajas temperaturas de operación, no provocan altos niveles de ruido, son compactas, presentan mayor densidad de corriente que otros tipos de celdas, requieren poco mantenimiento y tienen una larga vida útil, además de que el único subproducto generado por los procesos químicos que ocurren dentro de la celda es agua por lo que se considera un dispositivo de generación de energía 100% limpia, lo que evita que se presente corrosión en los materiales que componen el dispositivo[3]. Estas características asociadas a las PEMFCs han motivado el estudio de membranas poliméricas con propiedades de intercambio protónico, las cuales funcionan como electrolito en la celda de combustible para su aplicación en el campo de energías renovables en muchos grupos de investigación.

En este sentido, en el presente trabajo se reporta la síntesis y caracterización de una nueva membrana de intercambio protónico con base en una polinorbornén dicarboximida con grupos laterales naftil sulfonados. Con este trabajo se pretende contribuir al desarrollo de membranas poliméricas con propiedades de intercambio iónico que representen una alternativa a los materiales comercialmente disponibles para su aplicación en PEMFC, los cuales son de costo elevado, entre otros inconvenientes.

# OBJETIVOS

## Objetivo general

Sintetizar y caracterizar una nueva polinorbornén dicarboximida que contenga un grupo naftil sulfonado destinada a ser utilizada en la fabricación de membranas de intercambio iónico.

## Objetivos particulares

- Sintetizar el monómero *N*-1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida a través de la reacción entre la 1-naftilamina y el anhídrido norborneno-5,6-dicarboxílico.
- Polimerizar vía metátesis con apertura de anillo (ROMP) el monómero *N*-1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida, utilizando un catalizador de Grubbs de segunda generación con base en rutenio.
- Hidrogenar el poli(*N*-1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida) por el método de diimida utilizando la *p*-toluensulfonil hidrazida.
- Sulfonar bajo condiciones suaves el poli(*N*-1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida) hidrogenado utilizando sulfato de acetilo.
- Preparar membranas poliméricas densas a partir del polímero sulfonado utilizando el método de disolución-evaporación.
- Caracterizar los polímeros mediante cuatro técnicas analíticas: resonancia magnética nuclear ( $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN), espectroscopía infrarroja, análisis termogravimétrico (TGA), difracción de rayos X.
- Determinar la capacidad de intercambio iónico (*IEC*) y la absorción de agua (*%Wu*) a partir de las membranas poliméricas iónicas obtenidas.

## **HIPÓTESIS**

En este proyecto se espera que la inserción de grupos sulfónicos en la estructura polimérica induzca propiedades iónicas, lo que podría viabilizar su aplicación como membrana de intercambio iónico en PEMFC. Asimismo, se anticipa que el incremento en la concentración de los grupos sulfónicos en el polímero resulte en mejoras significativas en las propiedades de intercambio protónico en la membrana.



# GENERALIDADES

## 1.1 Polímeros

Un polímero es una molécula de masa molecular elevada y está formada por muchas unidades más pequeñas llamadas monómeros que se van repitiendo, formando una cadena de ellas, enlazándose unas a otras[4]. Jöns Jacob Berzelius (1779-1848), denominó a los compuestos orgánicos que poseen la misma fórmula empírica pero que son diferentes en peso molecular como polímeros, para esto se retomó del término griego *polymeres* (construido o compuesto por varias partes), en realidad formada por dos términos *polys* que significa “mucho o numeroso”, y *meros* que significa “parte o porción”.

Las moléculas de los polímeros son considerablemente más grandes en comparación con las moléculas de los hidrocarburos comunes; debido a su tamaño con frecuencia se les denomina macromoléculas. Dentro de cada molécula, los átomos están unidos por enlaces covalentes interatómicos. En el caso de los polímeros con cadena de carbono, el esqueleto de cada cadena es una hilera de átomos de carbono[4], [5].

Los polímeros se han empleado desde el inicio de la civilización. Las herramientas prehistóricas y los refugios se hacían de madera y paja. Ambos materiales contienen celulosa, biopolímero de la glucosa. La vestimenta se elaboraba de la piel y el pelo de los animales, que contienen proteínas, biopolímeros conformados por aminoácidos. Después de que el hombre aprendiera a usar el fuego, el ser humano comenzó a elaborar utensilios de cerámica y de vidrio, utilizando polímeros inorgánicos naturales[4], [6]. A lo largo de la historia, se han logrado crear polímeros sintéticos con materias primas que ya no son naturales, sino sintéticas, lo que dio origen a una gran rama de la química. Los polímeros sintéticos son la unión de monómeros obtenidos de forma artificial en laboratorio, estos materiales son creados por el humano a partir de elementos propios de la naturaleza, pero que son sometidos a temperaturas altas, presiones y baños químicos.

En 1839, Charles Goodyear descubrió cómo transformar la resina polimérica de aspecto gomoso del árbol de caucho en un material fuerte y elástico, mediante el proceso de vulcanización con azufre. El caucho vulcanizado revolucionó rápidamente la fabricación de botas, neumáticos para automóviles e impermeables. Era la primera vez que alguien había

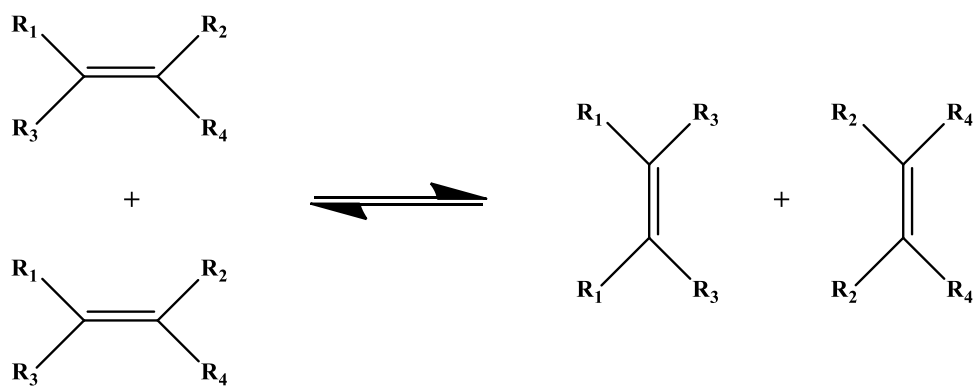
hecho de forma artificial una reticulación o entrecruzamiento de un biopolímero natural para obtener otro material más fuerte y estable.

La polimerización es el proceso químico por el cual, mediante el calor, la luz o un catalizador, se unen varias moléculas de un compuesto para formar una cadena compuesta de múltiples eslabones dando como resultado una macromolécula. Así los procesos de polimerización persiguen la obtención de estructuras de alto peso molecular partiendo de materiales de bajo peso[7]. Existen varios tipos de polimerización, pero las tres categorías principales son:

- Polimerización por adición
- Policondensación
- Polimerización por metátesis de olefinas.

## 1.2 Metátesis de olefinas

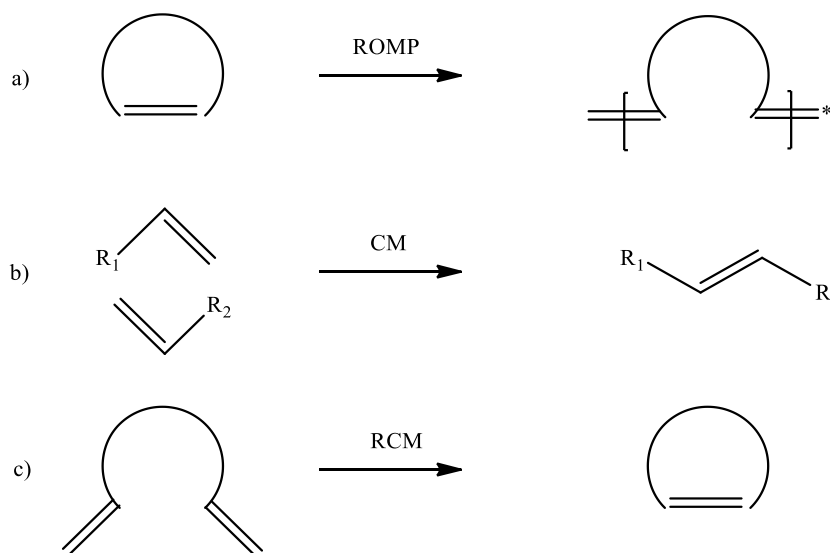
La metátesis de olefinas es una reacción catalítica de gran importancia en las áreas de: química orgánica, organometálica y polímeros. La metátesis de olefinas involucra la ruptura y reconfiguración de los dobles enlaces carbono-carbono para formar nuevas olefinas[8] (**esquema 1**). Una de sus principales características es la conservación del número total de dobles enlaces en los productos.



*Esquema 1.* Metátesis de olefinas [9]

Las reacciones de metátesis se descubrieron y emplearon en compañías como Standard Oil Co., Phillips Petroleum, DuPont y Goodyear Tire & Rubber desde los años 50[10]. Estas reacciones proveen una ruta de síntesis para aquellas moléculas insaturadas que son difíciles

o imposibles de preparar por otros métodos[11], [12]. Existen diversos tipos de reacciones de metátesis, como se muestra en el **esquema 2**; ello demuestra su gran versatilidad.



**Esquema 2.** Reacciones de metátesis: a) Polimerización por metátesis con apertura de anillo; b) Metátesis cruzada; c) Metátesis con formación de anillo [13]

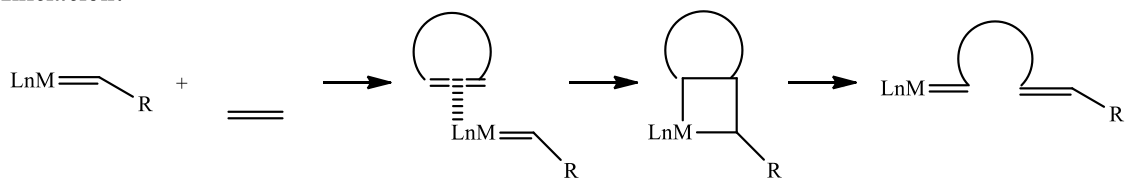
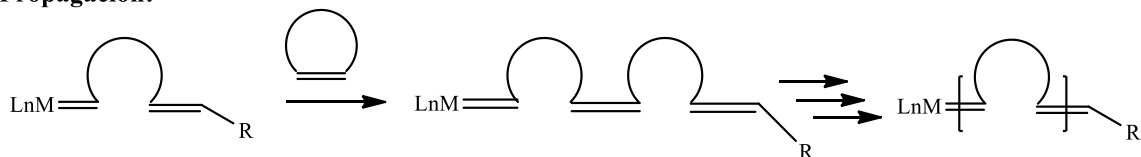
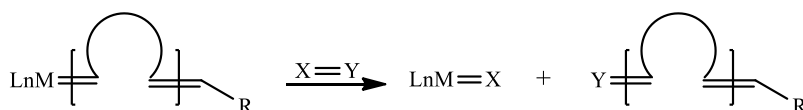
En el **esquema 2** se puede observar: a) Polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP) de monómeros cíclicos e insaturados donde se libera la tensión del anillo; b) Metátesis cruzada, donde los sustituyentes localizados en los dobles enlaces de ambas moléculas se intercambian entre sí; c) Metátesis con formación de anillo, donde una molécula abierta se cierra y forma un alqueno y un cicloalqueno.

### 1.3 Polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP)

La ROMP se ha convertido en una efectiva herramienta para la obtención de materiales poliméricos[9]. En esta reacción, una cicloolefina experimentará la apertura del anillo en el doble enlace carbono-carbono, dando origen a un polímero que presentará una insaturación, la cual se preservará a lo largo de la cadena principal[14]. La ROMP puede dar lugar a la formación de estereoconfiguraciones *cis* o *trans* dependiendo de las condiciones de la reacción y de la estructura del monómero. Por lo tanto, esta reacción se ha convertido en un método muy confiable en la síntesis orgánica, ya que garantiza la obtención de una amplia gama de estructuras macromoleculares.

La ROMP es una polimerización de coordinación donde la tensión del anillo desempeña un papel importante para que se lleve a cabo la reacción. Por lo tanto, los monómeros más usados en este tipo de polimerización son los que presentan un grado de tensión cercana a las 45 kcal/mol. Ejemplos de monómeros que presentan este grado de tensión son el ciclobuteno, ciclopenteno, *cis*-cicloocteno, norborneno, etc. Se ha estudiado de manera más amplia la polimerización del norborneno y sus derivados vía ROMP; esto se debe principalmente al alto grado de tensión que existe en el enlace vinílico del anillo del norborneno, lo cual está asociado a la termodinámica que procede en los mecanismos de reacción. Al romper la tensión del doble enlace se libera energía, misma que será utilizada en el proceso de polimerización, evitando así suministrar más energía al sistema para que la reacción pueda efectuarse. Además, se tiene conocimiento de que los monómeros destinados a usarse en la polimerización de compuestos derivados del norborneno son sencillos de sintetizar y de funcionalizar[15]. Una gran variedad de derivados del norborneno pueden obtenerse mediante una reacción de Diels-Alder usando ciclopentadieno o furano junto con una olefina, sin embargo, al obtener estos derivados del norborneno mediante la reacción de Diels-Alder se produce isomería *endo-exo*, siendo el isómero *endo* el más lento para poder polimerizarse, lo cual es un aspecto importante que considerar si se requieren de polimerizaciones vivientes controladas.

Enseguida se muestra el mecanismo mediante el cual se lleva a cabo la ROMP (**esquema 3**). Se necesita de un iniciador para que la polimerización vía ROMP pueda efectuarse, en este caso el complejo metal carbeno. Los catalizadores de rutenio de Grubbs son generalmente los más empleados debido a que son los más reactivos a las olefinas. En el paso de iniciación ocurre una reacción de metátesis entre la olefina cíclica y el iniciador, produciendo un metalociclobutano como intermediario. Durante la propagación se adicionan más moléculas de monómero, de nuevo por reacciones de metátesis, hasta tener la formación de cadenas largas. Debe notarse que el iniciador es parte de la cadena polimérica creciente. Finalmente, en la etapa de terminación, se adiciona una olefina, generalmente etil vinil éter, para detener el crecimiento de la cadena polimérica mediante otra reacción de metátesis, que involucra al ligando metálico.

**Iniciación:****Propagación:****Terminación:**

*Esquema 3.* Mecanismo de reacción para las polimerizaciones vía ROMP [9]

Las propiedades finales del polímero dependen del sistema catalítico utilizado, la concentración y la temperatura a la que se lleve a cabo la reacción[16]. Las condiciones más favorables para este tipo de reacciones son al usar la mayor concentración de monómero a la temperatura más baja posible, lo cual lo hace un proceso más económico en cuestiones energéticas. También presenta la ventaja de que dependiendo de un catalizador adecuado, muchas de las reacciones pueden ser vivientes; como consecuencia de esta característica, los grupos terminales todavía activos, permiten el incremento del peso molecular al agregar más monómero, y además se pueden preparar copolímeros en bloque al adicionar un monómero diferente, lo cual es de relevancia ya que no solo se pueden obtener combinaciones y rearrreglos interesantes debido a la polimerización de monómeros diferentes, sino que también existen las combinaciones de propiedades características de cada especie monomérica. Además, el control del tamaño, forma y funcionalidad del polímero es posible, y de esta forma pueden obtenerse pesos moleculares predecibles y baja polidispersidad[16].

Un buen catalizador de ROMP debe tener las siguientes características: 1) Ser estable en condiciones de humedad, en aire y a grupos funcionales comunes, 2) Tener una cinética de iniciación rápida, 3) Evitar durante la polimerización cualquier tipo de transferencia de

cadena, ya sea intermolecular o intramolecular, 4) Que reaccione con agentes de terminación clásicos y que no tenga terminación prematura, 5) Ser soluble en disolventes orgánicos comunes [13], [15].

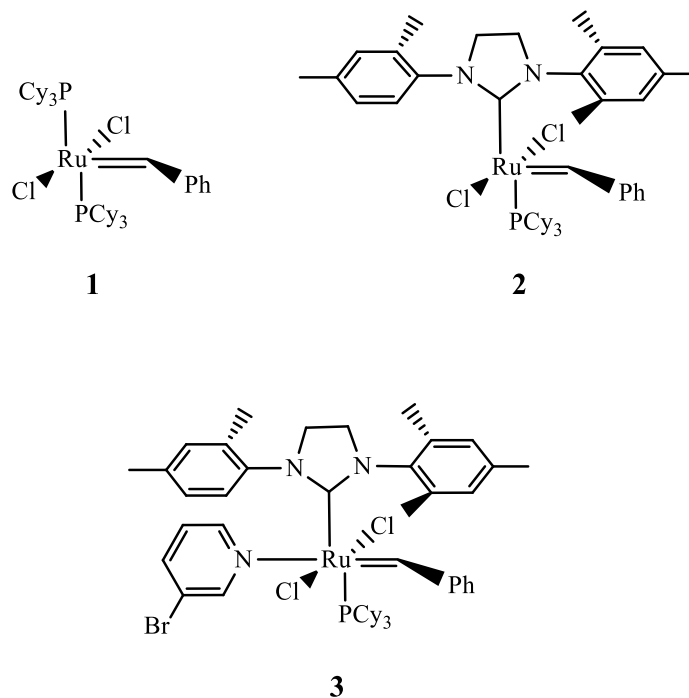
Los primeros catalizadores utilizados en la ROMP eran mezclas heterogéneas de un cloruro u óxido de algún metal de transición más algún cocatalizador de algún metal que no sea de transición[17]. Las mezclas más comunes eran  $WCl_6/EtOH/EtAlCl_2$  y  $WOCl_4/Me_4Sn$ . Estos sistemas catalíticos son muy reactivos y tienen que ser utilizados en ambientes inertes y secos además de que la polimerización que llevan a cabo no es viviente. A pesar de que estos sistemas catalíticos demostraron el potencial de la ROMP y ayudaron a definir un mecanismo de reacción fue necesario desarrollar catalizadores más estables y bien definidos para aprovechar al máximo la ROMP[18]–[20].

Inicialmente se lograron polimerizar varias cicloolefinas como ciclopenteno, ciclobuteno, ciclododeceno, entre otras, mediante catalizadores ácidos de Lewis, sin embargo, esto implicó que las reacciones de polimerización se efectuaran en ausencia de aire u oxígeno ya que el catalizador podía desactivarse. Debido a esto se sugirió el uso de metales de transición, los cuales eran ácidos de Lewis más débiles que los anteriores, por lo que las reacciones podían ocurrir en medios polares[16].

Shrock observó que metales como el molibdeno, tungsteno y tantalio eran muy reactivos a las polimerizaciones vía ROMP[21]. En 1990, su grupo de investigación obtuvo catalizadores de molibdeno bien definidos y caracterizados, Esto fue el resultado de un estudio destinado a determinar cómo estos elementos metálicos participaban en el mecanismo de reacción. Es importante destacar que los resultados de estas investigaciones contribuyeron a avalar el mecanismo propuesto por Chauvin en 1971.

En 1992, Robert H. Grubbs logró desarrollar un catalizador basado en rutenio, que demostró ser altamente estable en presencia de aire, pero menos reactivo que el catalizador de molibdeno de Shrock. Mediante algunas mejoras, se obtuvo al catalizador 1 (**figura 1**), el cual es importante destacar ya que fue el primer catalizador en ser utilizado dentro de los laboratorios destinados a la investigación en metátesis a nivel mundial. Fue así como la aplicación del catalizador de Grubbs generó grandes expectativas para el futuro de la síntesis orgánica y la ROMP se consolidó como una ruta de polimerización prometedora.

Actualmente estos catalizadores son distribuidos comercialmente y se han vuelto tan relevantes en el área que incluso son utilizados como un punto de comparación para nuevos catalizadores desarrollados para el mismo propósito.



**Figura 1.** Iniciadores de rutenio utilizados para la metátesis de olefinas [15]

Esta generación de iniciadores de rutenio presenta gran actividad en las reacciones de polimerización, resistencia a medios ácidos, y una gran estabilidad tanto en aire como en medios acuosos, por lo que no es estrictamente necesario retirar la humedad contenida en el aire para llevar a cabo las polimerizaciones correspondientes[15]. También, estos iniciadores poseen la ventaja de que son más reactivos hacia las olefinas, por lo que conviene utilizarlos si se desea polimerizar en ese grupo funcional.

#### 1.4 Aplicaciones industriales de la ROMP

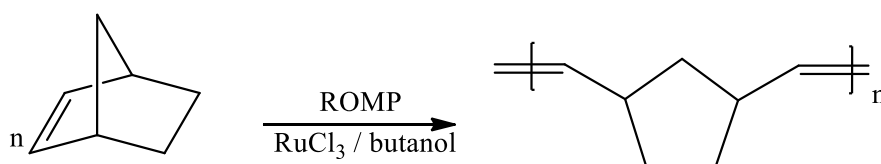
En el campo de los polímeros, la polimerización por metátesis con apertura en anillo (ROMP) de los cicloalquenos es un proceso atractivo para fabricar polímeros lineales cuando se basan en monómeros que poseen propiedades especiales que compensan su elevado precio. Se han

desarrollado y puesto en práctica varios procesos industriales de ROMP catalizados, los cuáles se describen a continuación.

- Polinorborneno

El primer polímero de metátesis comercial fue el polinorborneno, que fue comercializado en 1976 por CdF-Chimie en Francia, y en 1978 en Estados Unidos y Japón, con el nombre comercial de Norsorex (**esquema 4**) [22]. Es producido actualmente en Carling, Francia por Atofina, y desarrollado en todo el mundo por la empresa japonesa Nippon Zeon.

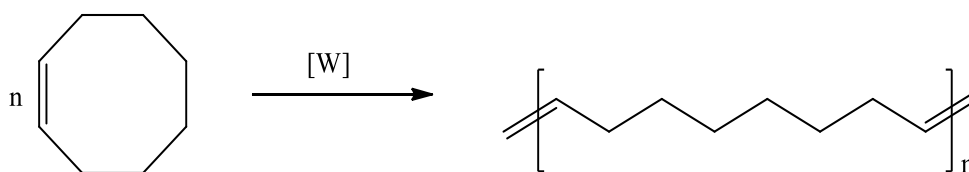
El polímero se obtiene por ROMP del 2-norborneno (biciclo [2.2.1]-2-hepteno), el producto Diels-Alder del dicitlopentadieno y el eteno, y da un polímero 90% *trans* con un peso molecular muy elevado ( $>3 \times 10^6$  g/mol) y una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de 37°C [22].



**Esquema 4.** Proceso norsorex [22]

- Polioctenámico

Desde 1980, Degussa-Hüls AG produce el Vestenamer® 8012 (**esquema 5**), el polímero de metátesis del cicloocteno. Este polímero también se conoce con el nombre de TOR (*trans*-polyoctenamer). La polimerización se realiza en hexano como disolvente en presencia de un catalizador a base de  $WCl_6$ , dando un rendimiento de casi 100%. El polímero consta de dos partes distintas: una fracción de alto peso molecular (peso molecular  $>10^5$ ) y una fracción de bajo peso molecular (25% en peso) formada por una serie de oligómeros cíclicos[22].



**Esquema 5.** Proceso Hüls-Vestenamer [23]



El contenido de doble enlace *trans* del Vestenamer 8012 es del 80%, la cristalinidad del 30% y el peso molecular de 75,000. Utilizado como material de mezcla, ofrece posibilidades para la mejora de las propiedades de los compuestos de caucho y para su uso en el asfalto engomado[23].

### **1.5 Membranas poliméricas**

Las membranas han adquirido un lugar importante en la tecnología química y se han convertido en un componente esencial para resolver problemas energéticos y medioambientales vitales. Éstas se están estudiando intensamente para la separación de gases, la purificación del agua, incluida la ósmosis inversa y la nano, ultra y microfiltración; electrodiálisis; diálisis; y hemodiálisis. Además, las aplicaciones emergentes emplean membranas poliméricas en pilas de combustible y baterías de litio, en optoelectrónica y películas poliméricas conductoras[24].

Las membranas son barreras que facilitan el transporte selectivo de diversas sustancias entre las fases líquida, gaseosa o vapor. Debido a esta propiedad, se consideran un proceso de separación casi ideal, ya que permiten que un componente de la mezcla penetre y rechace a los demás de forma continua[25]. El grado de selectividad se basa principalmente en la carga y porosidad de la membrana. De acuerdo con estas propiedades y el mecanismo de separación, las membranas se clasifican en porosas, no porosas (densas) y de intercambio iónico. En el primero, la tasa de transporte y la selectividad se ven afectadas principalmente por el flujo viscoso y el tamizado o la exclusión por tamaño. En membranas densas, la interacción entre el permeado y el material de la membrana domina la velocidad y la selectividad del transporte. El proceso de separación en este caso es causado por diferencias en solubilidad y difusión. Finalmente, en el intercambio iónico, la separación es el resultado de la carga de la membrana[26].

Los parámetros por considerar al elegir el material de una membrana son, entre otros, su aplicación específica, la estructura deseada y las condiciones de funcionamiento en las que tiene que operar. Algunos otros factores por considerar son la permeabilidad, estabilidad

química, resistencia mecánica, resistencia a la incrustación, características de poro, flujo, selectividad, la sensibilidad y el costo, por mencionar algunos[27].

Los polímeros sintéticos y naturales desempeñan un papel esencial en la ciencia de membranas debido a su amplia gama de propiedades. A nivel industrial, las membranas fabricadas a partir de estos materiales son las más utilizadas debido a su alto rendimiento y facilidad de diseño. Los polímeros, para que sean adecuados en aplicaciones de membrana, además de poseer las características antes mencionadas deben ofrecer baja afinidad de unión para las moléculas separadas, resistir las condiciones de limpieza y ser adecuados en términos de la rigidez e interacción de la cadena y la polaridad de sus grupos funcionales[25].

## **1.6 Membranas de intercambio iónico**

Las Membranas de Intercambio Iónico (MIIs) son una clase importante de membranas poliméricas densas. Estas membranas están compuestas principalmente por sustratos hidrofóbicos y grupos funcionalizados con iones inmovilizados y contra-iones móviles[28]. Este tipo de membranas pueden clasificarse por su función como medio de separación o según su estructura y material básico. Respecto a su función, las membranas de intercambio iónico pueden clasificarse en:

- Membranas de intercambio catiónico que contienen iones fijos cargados negativamente y que tienen una permeabilidad selectiva para los cationes,
- Membranas de intercambio aniónico que contienen iones fijos cargados positivamente y que tienen una permeabilidad selectiva para los aniones,
- Membranas anfotéricas de intercambio iónico en las que los grupos iónicos fijos negativos y positivos están distribuidos aleatoriamente,
- Membranas bipolares, formadas por una membrana de intercambio catiónico y una membrana de intercambio aniónico laminadas juntas,
- Membranas de intercambio iónico en mosaico, compuestas por dominios macroscópicos de polímeros con iones fijados negativamente y aquellos con iones fijados positivamente distribuidos aleatoriamente en una matriz polimérica neutra[29].

En función del material, las membranas de intercambio iónico pueden clasificarse en:

- Membranas de polímeros de hidrocarburos o de hidrocarburos parcialmente halogenados
- Membranas de polímeros de perfluorocarbono
- Membranas de materiales inorgánicos
- Membranas de material inorgánico de intercambio iónico y un polímero orgánico.

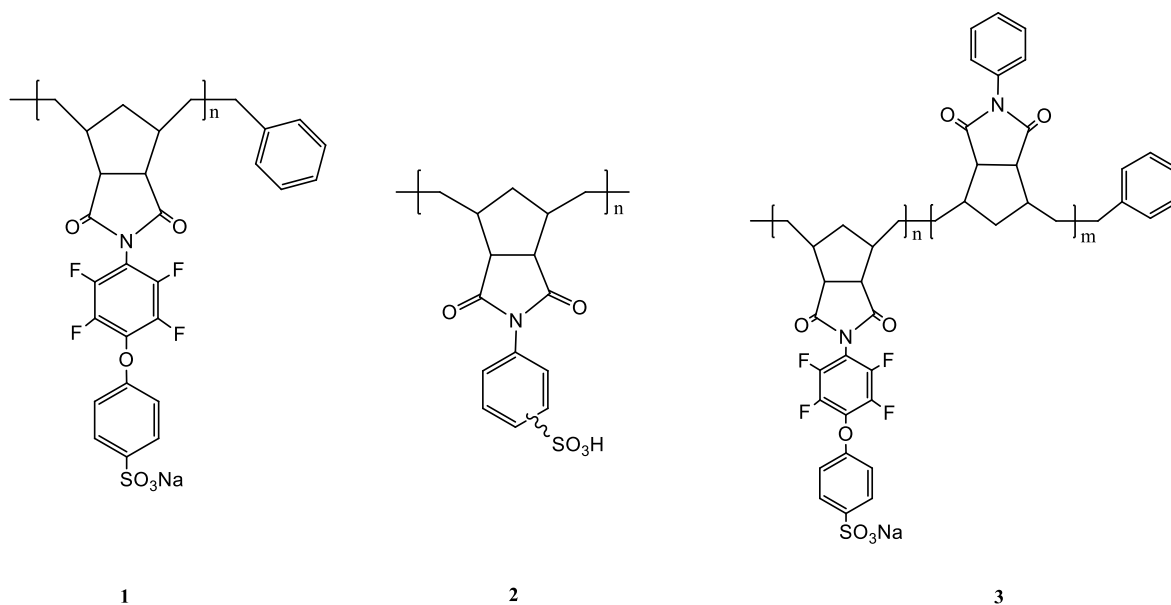
Desde el siglo pasado las MIIs han recibido mucha atención debido a su aplicación en una gran variedad de campos. Por ejemplo, estas membranas se han establecido como un componente clave en procesos tales como la desalinización de agua de mar, el tratamiento de efluentes industriales y la concentración o separación de productos alimenticios y farmacéuticos[30], [31]. Hoy en día las MIIs también están siendo estudiadas para su aplicación en nuevos sistemas de conversión y almacenamiento de energía tales como baterías de flujo redox y celdas de combustible[1].

Las propiedades más deseadas para las membranas de intercambio iónico son:

- Alta permeoselectividad: una membrana de intercambio iónico debe ser altamente permeable para contraiones, pero debe ser impermeable a los co-iones.
- Baja resistencia eléctrica: la permeabilidad de una membrana de intercambio iónico para los contraiones bajo la fuerza motriz de un gradiente de potencial eléctrico debe ser lo más alta posible.
- Buena estabilidad mecánica y de forma: la membrana debe ser mecánicamente resistente y debe tener un bajo grado de hinchamiento o contracción en la transición de soluciones iónicas diluidas a concentradas de soluciones iónicas diluidas a concentradas.
- Alta estabilidad química: la membrana debe ser estable en todo el rango de pH y en presencia de agentes oxidantes[29].

Membranas de intercambio catiónico con base en polímeros perfluorados, poliimidas, poliéter cetonas, polisulfonas, polifosfacenos, polinorbornenos, entre otras, se han sintetizado e investigado sus características electroquímicas, particularmente su conductividad[32].

Los ionómeros sintetizados mediante la sulfonación de derivados de polinorborneno son atractivos como membranas de intercambio iónico de protones debido a que la naturaleza hidrocarbonada de la cadena principal de estos materiales, combinada con la presencia de grupos polares fuertemente ácidos, promueven una eficiente segregación de dominios hidrofóbicos e hidrofílicos, lo cual favorece la conductividad protónica. En diversos estudios se ha reportado la síntesis de derivados de polinorborneno con grupos sulfónicos y su estudio como membranas de intercambio iónico, algunos ejemplos se muestran en la **figura 2**. Las estructuras 1 y 2 son polinorbornenos sulfonados con grupos laterales de dicarboximida[33], [34], de los cuales se reportaron sus propiedades electroquímicas como son el flujo osmótico, las fuerzas electromotrices en celdas de concentración, la conductividad protónica y la permeoselectividad de iones, dando como resultado una conductividad de protones del mismo orden de magnitud que la reportada en las membranas de Nafión® para el material 1 y buena permeoselectividad hacia los protones para el material 2. Se ha reportado además la síntesis de copolímeros modificados (3) para generar nuevos ionómeros de polinorborneno fluorado que llevan grupos bencensulfonato colgantes[35], los cuales exhibieron una elevada permeoselectividad a iones de sodio y protones a concentraciones moderadamente bajas.



**Figura 2.** Derivados de polinorborneno con propiedades de intercambio iónico [35]

Continuando con la búsqueda de nuevos materiales poliméricos que puedan ser utilizados

como membranas de intercambio protónico, en el presente trabajo se reporta la síntesis de una polinorboren dicaboximida con grupos sulfonados para su posterior estudio como electrolito en celdas de combustible.

## **1.7 Celdas de combustible**

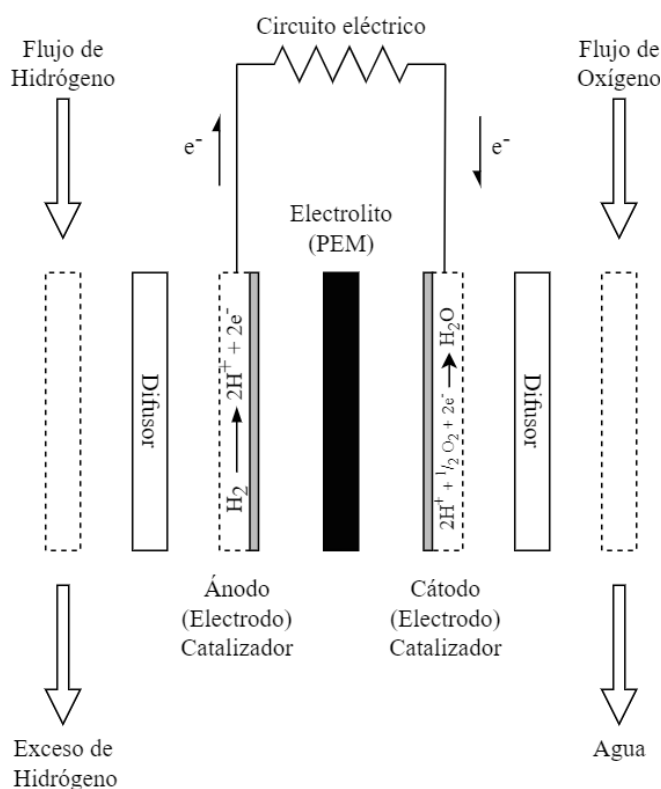
Entre las diversas fuentes de energía existentes y alternas a los combustibles fósiles, las celdas de combustible son consideradas como una tecnología muy atractiva para la provisión de energía eléctrica. Estas celdas son dispositivos electroquímicos que convierte la energía química, de la reacción entre hidrógeno y oxígeno, directamente en energía eléctrica. La celda de combustible es una fuente de energía amigable con el medio ambiente, debido a que sólo agua y calor son generados como subproductos. Además, en teoría este dispositivo es capaz de proveer energía todo el tiempo que el combustible y el oxidante son suministrados, a diferencia de las baterías típicas, las cuales son simplemente dispositivos de almacenamiento de energía. Las celdas de combustible tienen el potencial para operar a mayores eficiencias que las máquinas de combustión interna, produciendo más electricidad a partir de la misma cantidad de combustible[36]–[39].

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

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

A pesar de que las celdas de combustible no son un descubrimiento reciente, el uso de membranas poliméricas como electrolitos, en la actualidad, ha tenido un gran impacto en cuanto a la provisión de energía para aplicaciones automotrices, estacionarias y portátiles. Uno de los componentes clave en una PEMFC es la membrana de intercambio protónico, la cual desempeña dos funciones principales: (I) es un separador para evitar el mezclado del

combustible (hidrógeno, metanol, etc.) y el oxidante (aire u oxígeno puro) y (II) es un polielectrolito para transportar protones del ánodo al cátodo (**figura 3**).



**Figura 3.** Componentes de una celda de combustible tipo PEM [39].

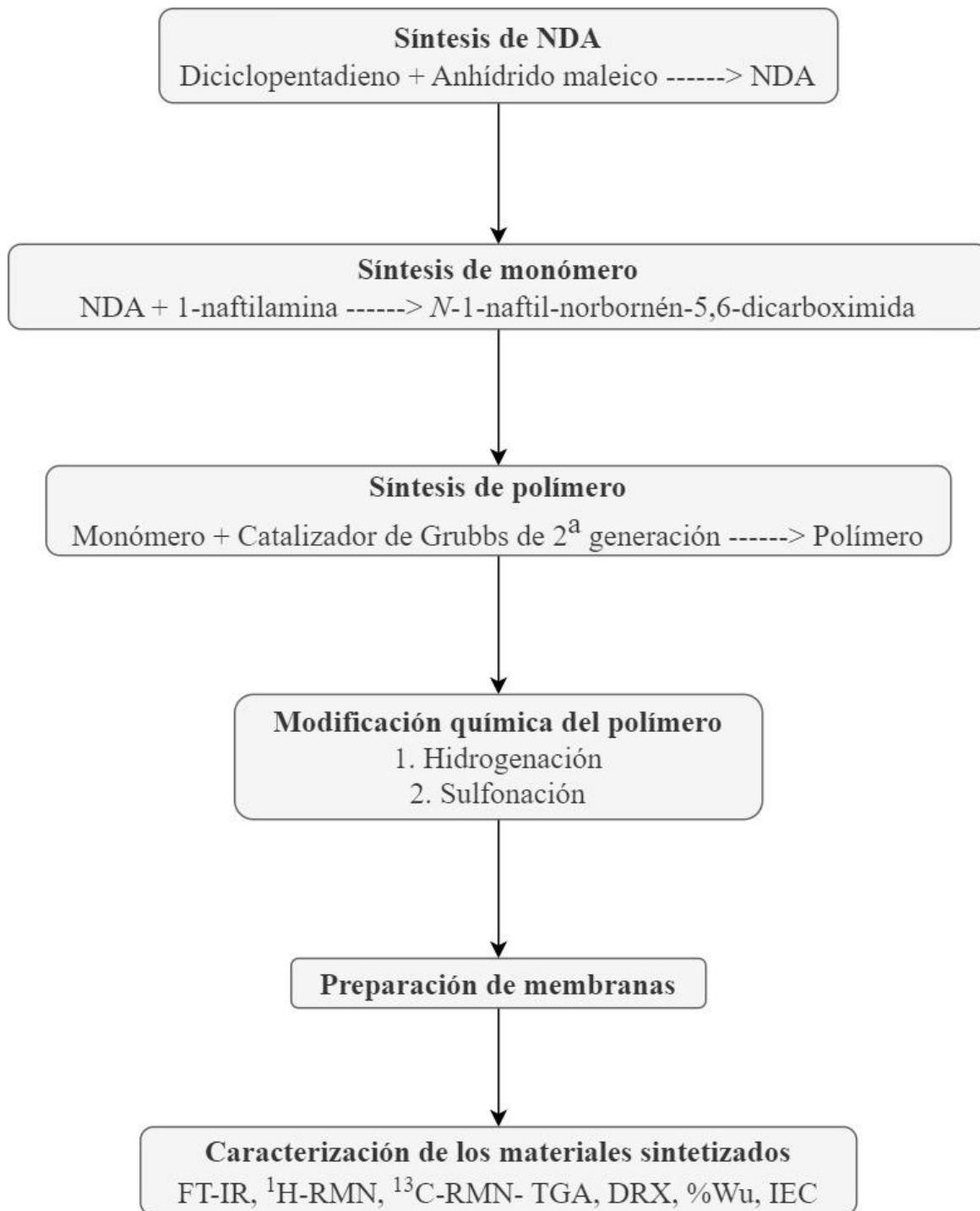
Las propiedades deseables que debe exhibir una membrana de intercambio protónico en celdas de combustible son: (a) alta conductividad protónica, (b) baja conductividad electrónica, (c) baja permeabilidad al combustible y al oxidante, (d) bajo transporte de agua, (e) estabilidad oxidativa e hidrolítica, (f) buenas propiedades mecánicas en estado seco y húmedo, y (g) bajo costo de producción relativo a la aplicación[36].

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

conductividad protónica de las membranas de Nafión es compleja, siendo favorecida por un alto nivel de hidratación y fuertemente dependiente del pretratamiento (especialmente térmico) de la membrana, la temperatura de operación y del ambiente del electrolito[36]. Sin embargo, los principales inconvenientes del Nafion®, como su elevado costo, su alta tasa de cruce de metanol y su dificultad de síntesis y procesamiento, restringen su uso en aplicaciones de alto rendimiento, este tipo de inconvenientes motivan la búsqueda de materiales alternos [40]–[42].

# METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

## 2.1 Planificación



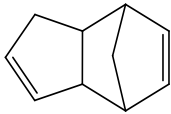
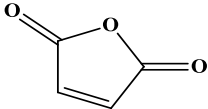
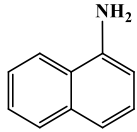
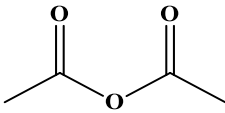
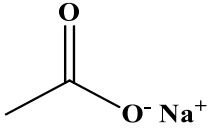
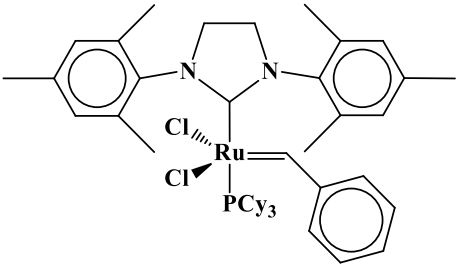
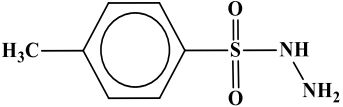
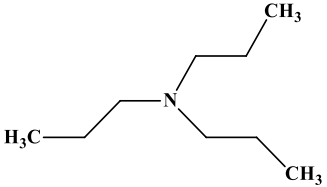
*Figura 4.* Diagrama de flujo de la síntesis y caracterización de los materiales reportados en este trabajo.

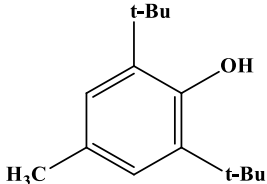
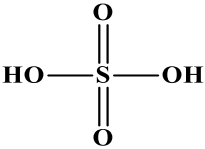


## 2.2 Reactivos

En la **tabla 1** se presentan los reactivos utilizados en la síntesis de los materiales reportados en este trabajo.

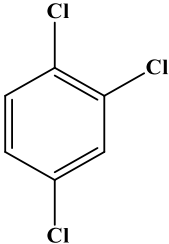
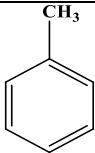

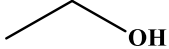
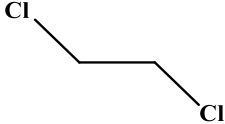
*Tabla 1.* Reactivos utilizados en la síntesis de los materiales.

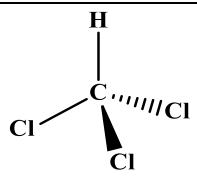
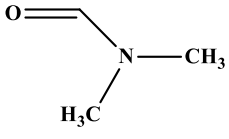
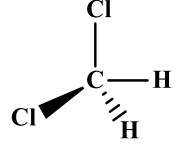
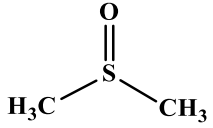
Nombre del reactivo	Fórmula química	Estructura química
Diciclopentadieno	$C_{10}H_{12}$	
Anhídrido maleico	$C_4H_2O_3$	
1-Naftilamina	$C_{10}H_9N$	
Anhídrido acético	$C_4H_6O_3$	
Acetato de sodio	$C_2H_3NaO_2$	
Catalizador de Grubbs 2ª generación	$C_{46}H_{65}Cl_2N_2PRu$	
<i>p</i> -toluensulfonil hidrazida	$C_7H_{10}N_2O_2S$	
Tripropilamina	$N(CH_2-CH_2-CH_3)_3$	

3,5-di- <i>tert</i> -4-butilhidroxitolueno	$[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2$ $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{OH}$	
Ácido sulfúrico	$\text{H}_2\text{SO}_4$	

En la **tabla 2** se muestran los disolventes usados en el desarrollo experimental. Los disolventes fueron adquiridos en Sigma-Aldrich Co.

*Tabla 2.* Disolventes utilizados en la síntesis de los materiales.

Nombre del disolvente	Fórmula química	Estructura química
1,2,4-triclorobenceno	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$	
Tolueno	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	
Hexano	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{OH}$	
1,2-dicloroetano (*)	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	

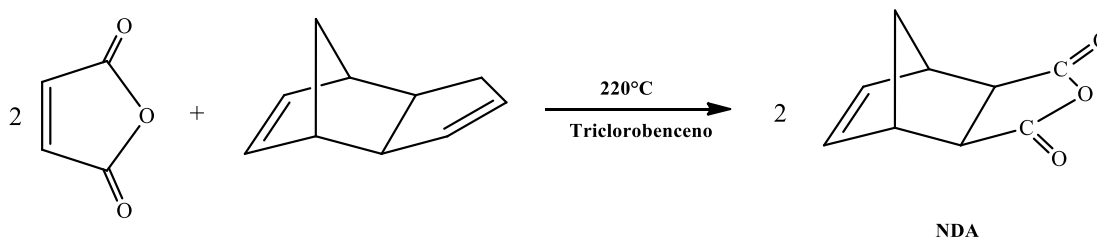
Metanol	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>3</sub> C—OH
Cloroformo	CHCl <sub>3</sub>	
Ácido clorhídrico	HCl	H—Cl
N,N-dimetilformamida	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	
Diclorometano	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	
Dimetilsulfóxido	CH <sub>3</sub> SOCH <sub>3</sub>	

(\*) Este disolvente fue secado con hidruro de calcio (CaH<sub>2</sub>)

## 2.3 Síntesis de materiales

### 2.3.1 Síntesis de anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico (NDA)

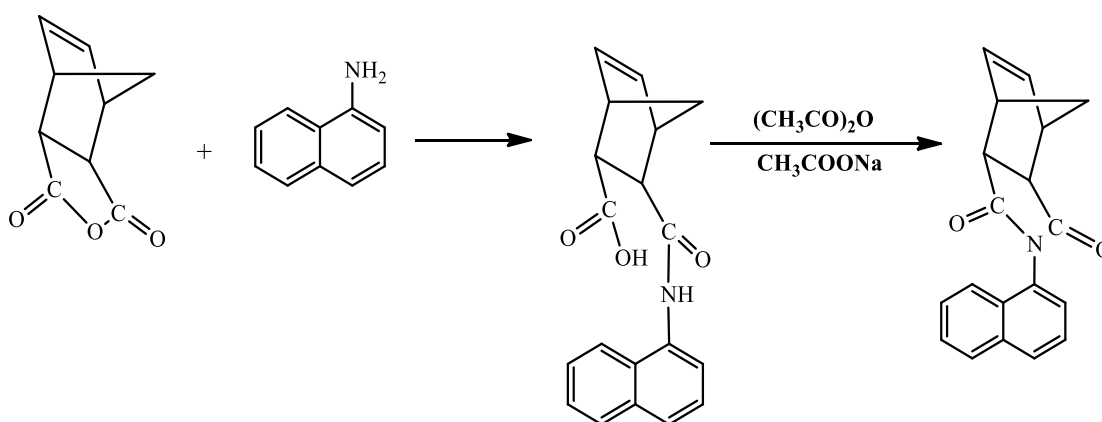
Se disolvieron 18g (0.18 mol) de anhídrido maleico con 60mL de triclorobenceno (TCB). La disolución se calentó hasta 220°C y a continuación se adicionaron lentamente 12g (0.09 mol) de dicitlopentadieno. La reacción se mantuvo bajo agitación a 220°C durante 3h. Transcurrido el tiempo de reacción se dejó enfriar la mezcla hasta temperatura ambiente para su posterior lavado con hexano, seguido por su filtrado. Finalmente, el sólido obtenido fue recristalizado tres veces en tolueno y secado a 50°C con vacío durante 12h (**esquema 6**).



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

### 2.3.2 Síntesis del monómero *N*-1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida

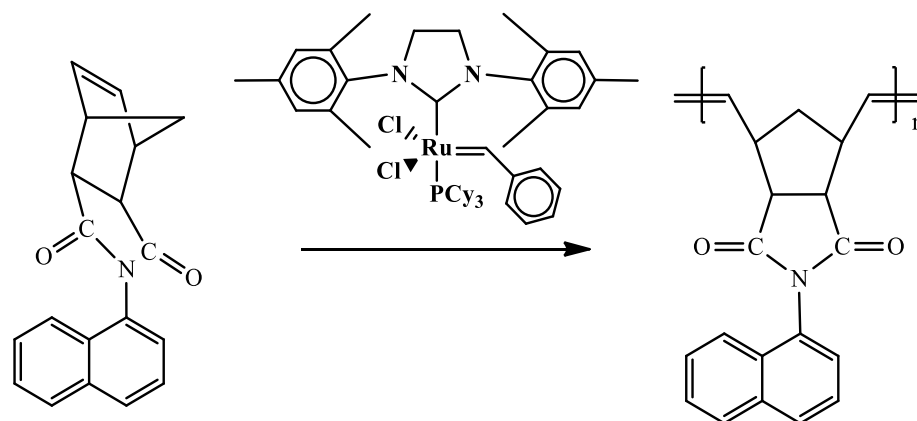
Se disolvieron 0.343g (2.095 mmol) de NDA y 0.3g (2.095 mmol) de 1-naftilamina en 12mL de tolueno. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación a 115°C durante 24h; transcurrido ese tiempo la mezcla se enfrió hasta alcanzar la temperatura ambiente. El ácido ámico obtenido se disolvió en 15mL de anhídrido acético, al que se le adicionaron 2.0g de acetato de sodio anhidro. La nueva mezcla de reacción se mantuvo en agitación a 70°C durante 24h. El producto obtenido se precipitó y se lavó en agua con hielo. Posteriormente, se realizó una recristalización a partir de etanol. Por último, el producto se secó al vacío durante 24h a 100°C (**esquema 7**).



*Esquema 7.* Síntesis del monómero *N*-1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida.

### 2.3.3 Síntesis de poli(*N*-1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida)

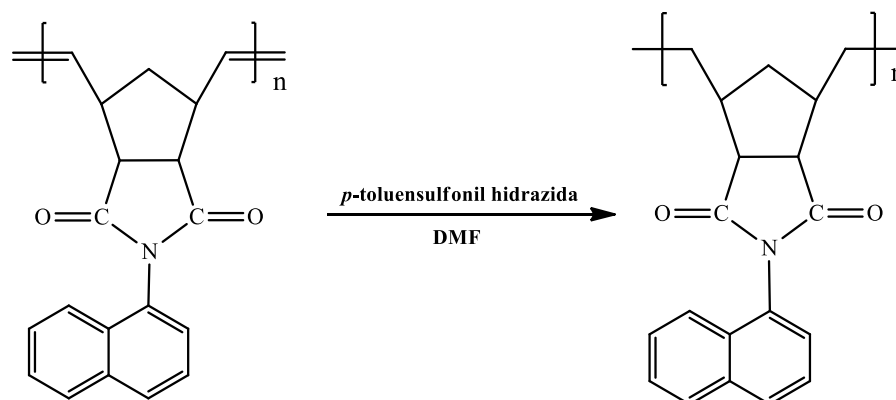
En un matraz con atmósfera de nitrógeno, se disolvieron 0.2g (0.691mmol) del monómero en 1.5mL de dicloroetano. La disolución se calentó con agitación a 45°C. Posteriormente, se agregaron  $3.53 \times 10^{-4}$ g ( $4.1529 \times 10^{-4}$ mmol) de catalizador de Grubbs de 2da generación disuelto en DCE. Después de 2h de reacción, el polímero se precipitó en un vaso con 60mL de metanol y 3 gotas de HCl concentrado. El polímero se redisolvió en cloroformo para su purificación. Finalmente, el polímero se obtuvo en forma de fibras de color blanco y se secó a 70°C por 24h bajo vacío. (**esquema 8**).



**Esquema 8.** Síntesis del poli(*N*-1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida).

### 2.3.4 Hidrogenación del poli(*N*-1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida)

Se colocaron en un matraz, en atmósfera de nitrógeno, 0.3g (0.0014 mol) de poli(*N*-1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida) con 0.676g (0.005 mol) de *p*-toluensulfonyl hidrazida, 0.718g (0.0051 mol) de tripropilamina, 6mg de 3,5-di-*tert*-4-butylhidroxitolueno (BHT) y se disuelven en 37mL de *N,N*-dimetilformamida. La solución fue calentada a 130°C y se mantuvo en agitación durante 24h. Finalmente, el polímero se precipitó en metanol y se purificó por disolución en cloroformo y fue secado a 160°C por 24h bajo vacío (**esquema 9**).



**Esquema 9.** Síntesis del poli(*N*-1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida) hidrogenado.

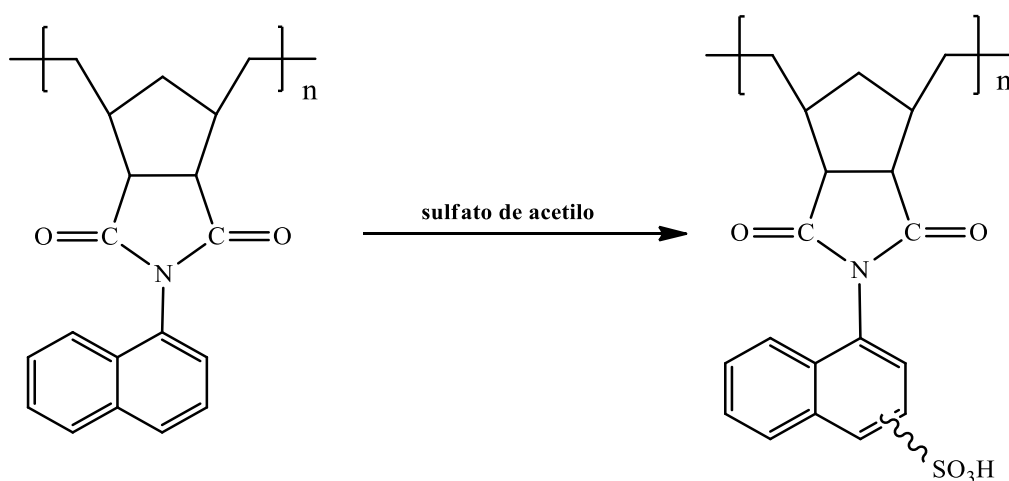
### 2.3.5 Sulfonación del poli(*N*-1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida) hidrogenado

#### Preparación del sulfato de acetilo

La sulfonación del polímero fue efectuada con el procedimiento reportado en la literatura[34] utilizando sulfato de acetilo como agente sulfonante. En un matraz de fondo redondo con atmósfera de nitrógeno, fueron enfriados a 0°C, 3mL de diclorometano por 10min con agitación constante. Posteriormente, son añadidos 0.4mL de anhídrido acético manteniendo la mezcla con agitación durante 10 min. Finalmente, fueron agregados 0.18mL de ácido sulfúrico.

#### Síntesis del polímero sulfonado

En un matraz de fondo redondo con atmósfera de nitrógeno fueron disueltos 0.2g ( $4.1356 \times 10^{-4}$  mol) del polímero en 15mL de diclorometano. Posteriormente, fueron adicionados lentamente 3.6mL de la solución de sulfato de acetilo previamente preparada. La mezcla de reacción fue mantenida con agitación constante a temperatura ambiente por 24h. Después de 24h de reacción, el polímero fue precipitado en 60mL de metanol y lavado en varias ocasiones con agua desionizada hasta que el agua de lavado alcanzó un pH neutro. Finalmente, el polímero fue obtenido por filtración y a vacío a 100°C durante 24h (**esquema 10**).



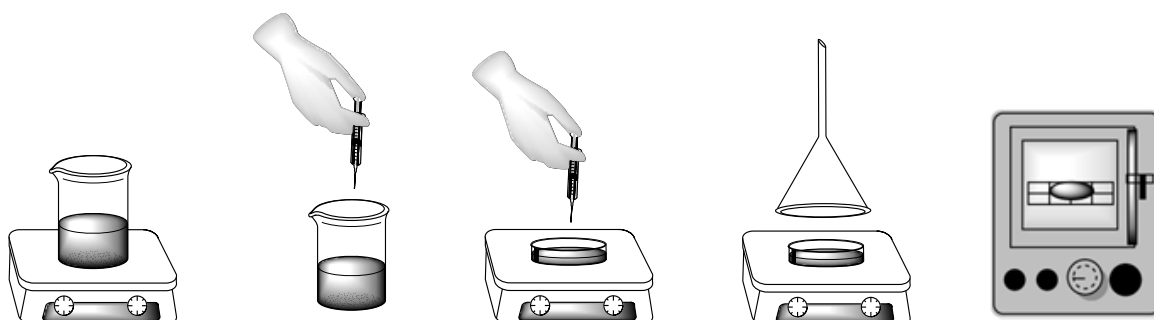
**Esquema 10.** Sulfonación del polímero poli(*N*-1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida) hidrogenado.

## 2.4 Preparación de las membranas poliméricas

Se disolvieron 0.3g del polímero en 5mL del disolvente indicado en la **tabla 3**, la disolución se filtró y se vertió en una caja Petri, que se cubrió para asegurar la evaporación lenta del disolvente a la temperatura que se muestra en la **tabla 3**, con el fin de formar una membrana. Las membranas obtenidas se secaron al vacío durante 24h a la temperatura de ebullición del disolvente correspondiente. Esta preparación es representada en la **figura 5**.

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

Material	Disolvente	Temperatura de preparación de la membrana	Temperatura de secado de la membrana
Polímero	Cloroformo	Ambiente	61°C
Polímero hidrogenado	Cloroformo	Ambiente	61°C
Polímero sulfonado	Dimetilsulfóxido	70°C	189°C



**Figura 5.** Preparación de membranas poliméricas.

## 2.5 Técnicas de caracterización

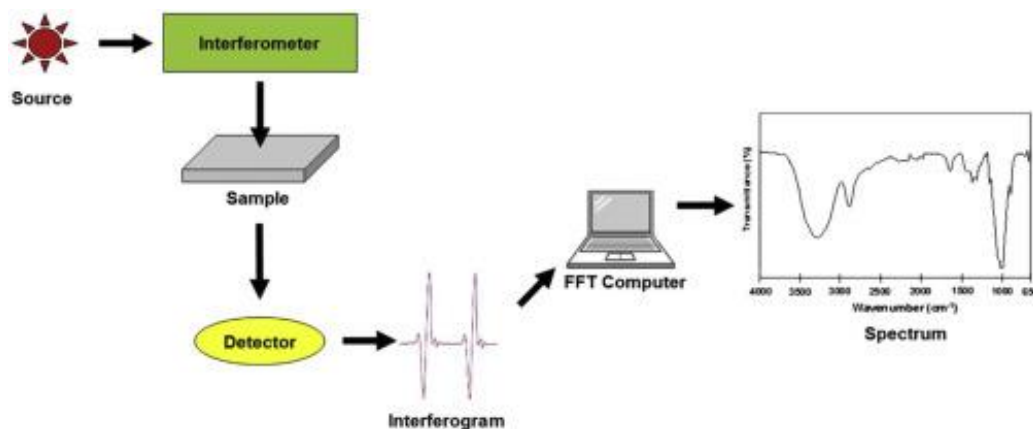
### 2.5.1 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)

La espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) es una técnica rápida y no destructiva que puede utilizarse para obtener la huella molecular de una amplia gama de muestras, incluidos sólidos, líquidos y gases[43]. Esta técnica examina las vibraciones moleculares y se basa en el principio de que los distintos enlaces químicos absorben la radiación infrarroja a frecuencias diferentes, lo que permite la identificación de los grupos funcionales presentes en una molécula[44]

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 desde 4000 hasta 650  $\text{cm}^{-1}$  denominada región infrarroja media. El uso de la región IR lejana, que va desde 650 hasta 200  $\text{cm}^{-1}$ , se ha ampliado considerablemente en las últimas décadas, sobre todo para el estudio de compuestos organometálicos o inorgánicos (átomos pesados, enlaces débiles). La región IR cercana, que se encuentra entre 12500 y 4000  $\text{cm}^{-1}$ , accesible a la óptica de cuarzo donde se presentan las bandas armónicas, ha sido utilizada para determinaciones cuantitativas[45].

En la **figura 6** se muestra un diagrama de bloques que ilustra el proceso de trabajo de FTIR. El espectrómetro FTIR utiliza esencialmente un interferómetro para medir la energía que se transmite a la muestra. La radiación infrarroja emitida por el cuerpo negro se dirige hacia el interferómetro, donde se produce la codificación espectral de las señales. El interferograma resultante se propaga a través de la superficie de la muestra o rebota en ella, donde se absorben longitudes de onda de energía específicas. Finalmente, el haz de luz atraviesa el detector y se envía al ordenador de procesamiento para la transformación de Fourier de las señales de energía[46].





*Figura 6.* Equipo FTIR [46]

Con el FTIR fueron confirmados los grupos funcionales presentes en los materiales sintetizados. El análisis de monómero fue efectuado en forma de polvo, mientras que los análisis de los respectivos polímeros se llevaron a cabo en películas. Las mediciones fueron realizadas empleando un espectrofotómetro FTIR Nicolet modelo iS10 con accesorio ATR en el Instituto de Investigaciones en Materiales, Unidad Morelia, UNAM.

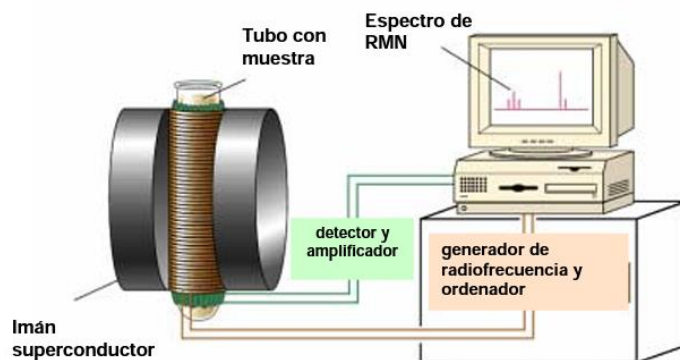
### **2.5.2 Resonancia Magnética Nuclear ( $^1\text{H}$ -RMN, $^{13}\text{C}$ -RMN)**

La resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica utilizada para estudiar las propiedades de los núcleos atómicos en un campo magnético[47]. Esta técnica espectroscópica se emplea específicamente para estudiar núcleos atómicos con un número impar de protones o neutrones (o de ambos), esta situación se da en los átomos de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  y  $^{31}\text{P}$ . 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 [48]. 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  $\alpha$ , 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  $\beta$ . La diferencia de energía entre los dos estados de espín  $\alpha$  y  $\beta$ , 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  $\alpha$  son promovidos al estado de espín  $\beta$ . 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 ( $\Delta E$ ) entre los estados de espín  $\alpha$  y  $\beta$ . 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.

Como se observa en la **figura 7**, el espectrómetro de RMN consta de cuatro partes:

1. Un imán estable, con un controlador que produce un campo magnético preciso.
2. Un transmisor de radiofrecuencias, capaz de emitir frecuencias precisas.
3. Un detector para medir la absorción de energía de radiofrecuencia de la muestra.
4. Un ordenador y un registrador para realizar las gráficas que constituyen el espectro de RMN.



*Figura 7.* Equipo de RMN[49].

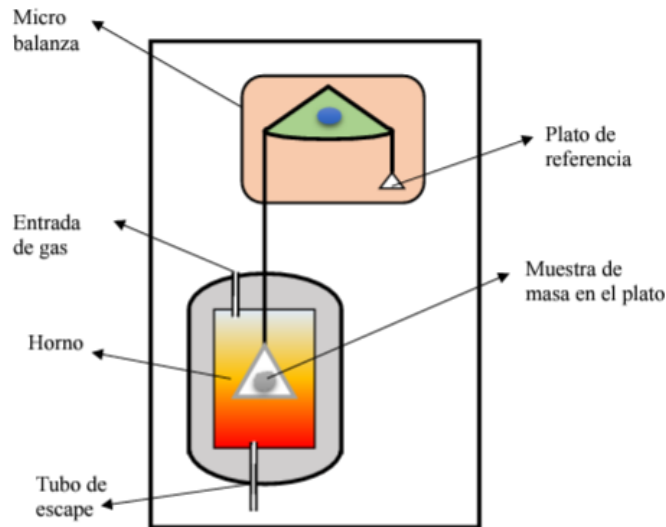
La estructura química de los materiales sintetizados fue confirmada mediante resonancia magnética nuclear. Para ello, se disolvieron las muestras en cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) y sulfóxido de dimetilo deuterado ( $\text{DMSO-d}_6$ ) a una concentración típica de 0.1g/mL. El tetrametilsilano (TMS) se utilizó como estándar en los análisis de  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN, los cuales fueron efectuados a 300 y 75 MHz, respectivamente, en un equipo modelo Bruker Avance III HD en el Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

### 2.5.3 Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) es una potente técnica para medir la estabilidad térmica de materiales, la cual basa en la determinación de los cambios en el peso de una muestra mientras aumenta su temperatura. Con el uso del TGA, se pueden realizar estudios y analizar procesos de desorción, adsorción, y reacciones de descomposición en un ambiente de gas inerte o en presencia de oxígeno, aclarando que este procedimiento no permite identificar la composición química del compuesto ni los cambios térmicos que no estén asociados con pérdida de masa como lo es la cristalización, este solo registra el cambio de la masa del material teniendo en cuenta una variación de temperatura constante[50].

Un equipo de TGA (**figura 8**) consta de una balanza de alta sensibilidad para medir los cambios de peso y un horno programable para controlar el calor de la muestra. La balanza se encuentra encima del horno y está aislada térmicamente del calor. Un cable colgante de alta precisión está suspendido de la balanza hacia el horno. En el extremo del cable colgante se encuentra el platillo de la muestra, cuya posición debe ser reproducible. La balanza debe estar aislada de los efectos térmicos (por ejemplo, mediante el uso de una cámara termostática) para maximizar la sensibilidad, exactitud y precisión del pesaje[51].

En el equipo se tiene una masa de muestra y una de referencia, éstas se miden por separado con unas bobinas impulsoras calibradas con sensibilidad, la diferencia de masas se envía como señal, por medio de una medición de masa diferencial, son cancelados los efectos de expansión del haz, el flujo de convección y la fuerza de flotación, consiguiendo una medición termogravimétrica de alta sensibilidad[52].



*Figura 8.* Partes fundamentales del TGA[53].

Los resultados del análisis termogravimétrico, se presentan en formas de gráficas llamadas termogramas, en este tipo de graficas se ubican en el eje de las ordenadas la variación del porcentaje de masa de la muestra específica a analizar y en el de la abscisa se muestra la variación ya sea de la temperatura o el tiempo o ambas, teniendo en cuenta el termograma inicial, se pueden construir gráficas nuevas, como lo es la derivada de la curva inicial y se interpreta como la velocidad de la pérdida o ganancia de masa[54].

En el presente trabajo esta técnica de caracterización se utilizó para determinar las temperaturas de descomposición de los polímeros correspondientes. Los experimentos fueron efectuados en un intervalo de temperatura de 25-500°C, 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 Investigaciones de Materiales, Unidad Morelia, UNAM.

#### **2.5.4 Difracción de Rayos X**

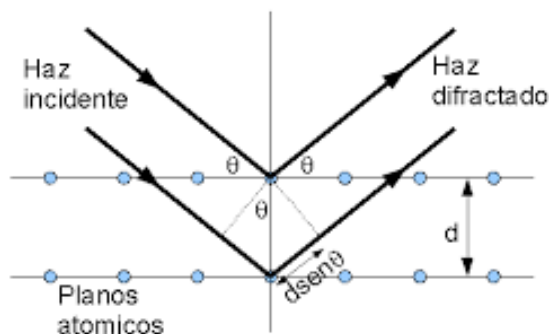
La difracción de rayos x es una técnica de caracterización no destructiva que se utiliza para determinar: estructuras, fases, orientaciones cristalinas y otros parámetros estructurales, como el tamaño de grano promedio y los defectos de un material. Las características antes mencionadas se determinan analizando el patrón de difracción que se produce cuando los rayos X interactúan con los electrones de los átomos, haciendo que se dispersen en diferentes direcciones. La difracción es un fenómeno de dispersión, cuando los rayos X se enfocan en

una muestra, 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.

La ley de Bragg (**figura 9**) se utiliza para determinar los ángulos en los que los rayos X serán difractados por la red cristalina del material. Según la ley de Bragg, el ángulo de difracción está relacionado con la separación entre los planos cristalinos del material y la longitud de onda de los rayos X[55]. La ecuación de la ley de Bragg es:

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

donde  $n$  es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $d$  es la separación entre los planos del cristal y  $\theta$  es el ángulo de difracción[55].



**Figura 9.** Representación de la difracción de rayos X[56].

Un difractómetro de rayos X (**figura 10**) consta de varias partes, cada una con su propia función:

1. La fuente de rayos X emite un haz de rayos X que se dirige hacia la muestra. Los rayos X suelen generarse mediante un tubo de rayos X o una fuente de radiación sincrotrón.

2. El portamuestras sujeta firmemente el material que se está analizando en la trayectoria del haz de rayos X. Está diseñado para posicionar la muestra con precisión y mantener su estabilidad durante la medición.
3. El goniómetro es un dispositivo mecánico que permite la rotación y alineación precisas de la muestra. Permite medir los ángulos de difracción en los que los rayos X son dispersados por la red cristalina del material.
4. El detector capta los rayos X difractados y los convierte en una señal eléctrica. Existen diferentes tipos de detectores utilizados en los difractómetros de rayos X, como los detectores de centelleo, los contadores proporcionales o los detectores de estado sólido.
5. El sistema de adquisición de datos registra y procesa las señales eléctricas procedentes del detector. Convierte las señales en un formato digital y las almacena para su posterior análisis.
6. El software controla el funcionamiento del difractómetro de rayos X y realiza el análisis de datos. Permite a los usuarios ajustar los parámetros de medición, visualizar e interpretar los patrones de difracción y extraer información estructural de los datos[57].



**Figura 10.** Equipo de DRX[58].

La difracción de Rayos X fue efectuada en un difractómetro Bruker D2-Phaser 2ª generación del Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM. Los análisis se llevaron a cabo entre 2 y 70 grados de la escala de  $2\theta$ , a 35 kV y 25 mA, utilizando radiación de cobre  $\alpha = 1.54 \text{ \AA}$ . Las muestras fueron analizadas en películas de 1.0 mm de espesor, obtenidas a partir de disoluciones de fibras en cloroformo o dimetilsulfóxido.

### 2.5.5 Porcentaje de absorción de agua (% $W_u$ )

La absorción de agua fue determinada por análisis gravimétrico de la siguiente manera: La membrana obtenida fue cortada para eliminar los bordes y secada en horno con vacío a  $100^\circ\text{C}$  por 24h. Posteriormente, fue colocada en un vaso de precipitados con 100mL de una disolución de HCl 1M. Después de la acidificación, la membrana se lavó con agua destilada hasta pH neutro. Posteriormente, la membrana fue colocada en un vaso de precipitados con agua destilada donde fue agitada por 24h. A continuación, la membrana fue retirada en una acción rápida del vaso de precipitado, colocada sobre un papel absorbente y con cuidado se retiró el exceso de la disolución. De esta manera, se determinó su peso en estado húmedo ( $W_{húmedo}$ ). Esta acción se repitió cuatro veces a intervalos de 24h a partir del primer peso. Posteriormente, la membrana fue secada en un horno con vacío por 24h a una temperatura de  $105^\circ\text{C}$  para asegurar la eliminación completa de agua. Transcurridas las 24h la membrana fue enfriada hasta temperatura ambiente determinando su peso en estado seco ( $W_{seco}$ ). Esta acción se repitió tres veces a intervalos de 24h a partir del primer peso (**figura 11**). El peso en estado húmedo ( $W_{húmedo}$ ) y en estado seco ( $W_{seco}$ ) es el promedio de las mediciones efectuadas en cada procedimiento, respectivamente. Finalmente, el porcentaje de absorción de agua (% $W_u$ ) fue calculado de acuerdo con la ecuación siguiente:

$$\%W_u = \frac{W_{húmedo} - W_{seco}}{W_{seco}} \times 100$$

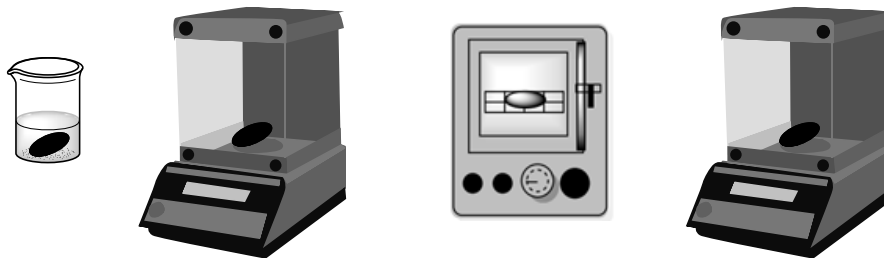


Figura 11. Determinación de la absorción de agua.

### 2.5.6 Capacidad de intercambio iónico (IEC)

La medición de la capacidad de intercambio iónico de la membrana del poli(*N*-1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida) sulfonado fue determinada por titulación química. Inicialmente, la membrana fue secada en un horno con vacío por 24h a 100 °C. Posteriormente, la membrana fue pesada obteniendo el valor del peso en estado seco ( $W_{seco}$ ) y enseguida fue colocada en un vaso de precipitados con 50mL de HCl 1M con agitación lenta por 24h, para su completa activación. Transcurrido el tiempo, la membrana fue retirada de la solución y lavada en repetidas ocasiones con agua destilada hasta que el agua de lavado alcanzó un pH neutro. A continuación, la membrana fue sumergida en 50mL de NaCl 1M y mantenida en agitación lenta por 24h para asegurar el intercambio de los protones del grupo  $-SO_3H$  por cationes de sodio (**figura 12**). Transcurrido el tiempo, se procede a titular la disolución resultante con una disolución de NaOH para la determinación del IEC utilizando la ecuación siguiente:

$$IEC = \frac{CV}{W_{seco}} = \frac{\text{miliequivalentes de } H^+}{\text{g muestra seca}}$$

Donde:

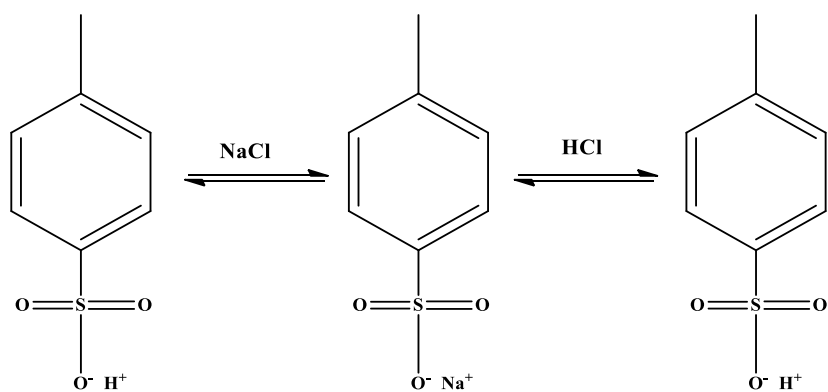
$C \rightarrow$  Concentración molar de la solución de NaOH.

$V \rightarrow$  Volumen gastado de solución molar de NaOH en mililitros.

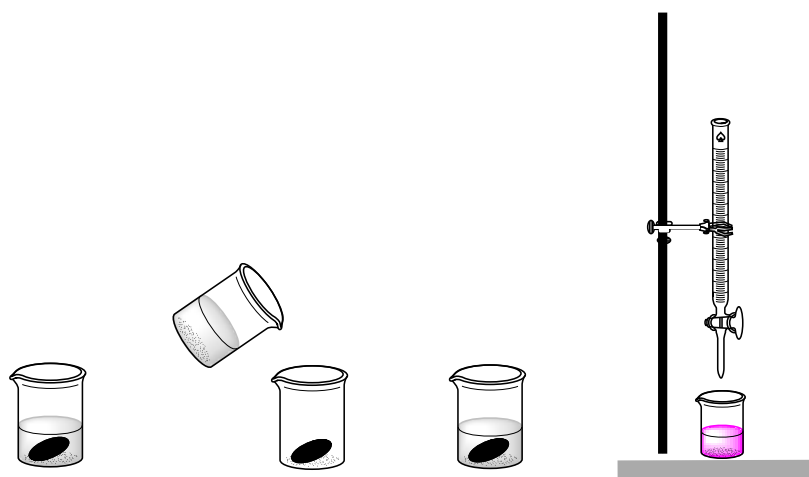
$W_{seco} \rightarrow$  Peso de la membrana seca en gramos.

El proceso se representa en el **esquema 11**, es posible ver cómo los cationes de sodio intercambian protones del grupo sulfónico.





*Esquema 11.* Representación del intercambio de protones del grupo  $\text{-SO}_3\text{H}$  por cationes de sodio.



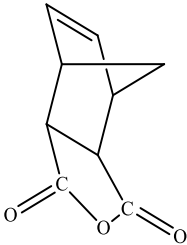
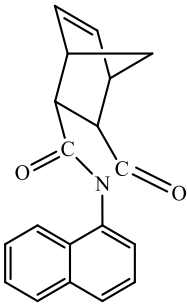
*Figura 12.* Determinación de la capacidad de intercambio iónico.

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## 3.1 Síntesis de NDA y de monómero

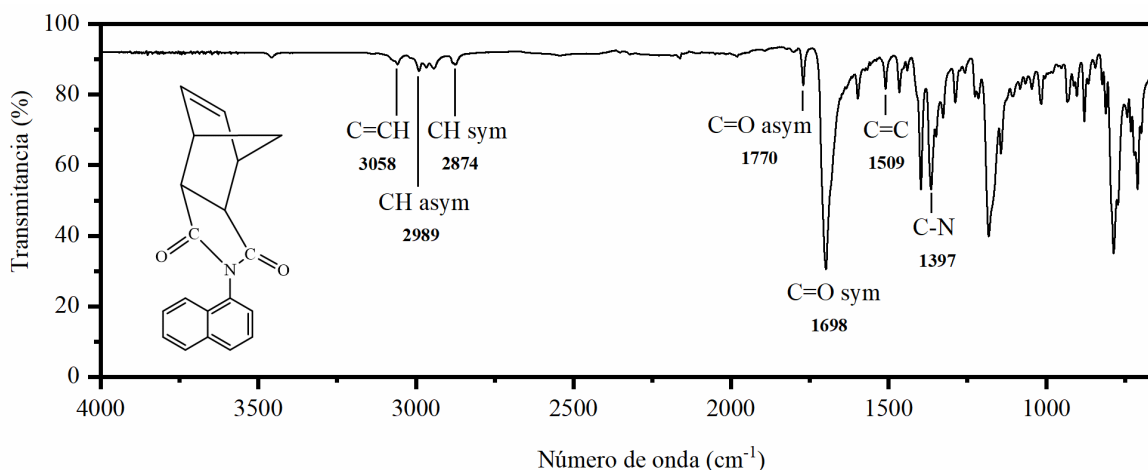
Se sintetizó NDA de acuerdo con el procedimiento reportado en la literatura [34]. El reactivo fue preparado mediante la reacción de Diels-Alder entre el dicitlopentadieno y el anhídrido maleico. El producto fue filtrado bajo vacío, fue lavado varias veces con hexano frío y se dejó secar. El producto se recrystalizó 3 veces a partir de tolueno y se secó con vacío durante 24 horas a 110°C. Posteriormente, se llevó a cabo la síntesis del monómero, que fue efectuada mediante la reacción entre el NDA y la 1-naftilamina obteniéndose en un primer paso el ácido ámico, el cual en un segundo paso fue deshidratado utilizando acetato de sodio anhidro y anhídrido acético, consiguiéndose finalmente la imida cíclica. Luego de la purificación del producto por recrystalización en etanol, se obtuvo un monómero sólido cristalino de color nácar del cual se determinó el rendimiento en peso y el punto de fusión. El rendimiento en peso y la temperatura de fusión de los monómeros obtenidos se presentan en la **tabla 4**.

*Tabla 4.* Rendimientos en peso y temperatura de fusión de NDA y monómero.

Nombre	Estructura	Rendimiento en peso (%)	Temperatura de fusión (°C)
Anhídrido de norbornén-5,6-dicarboxílico		70%	102-104°C
N-1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida		60%	224-227°C

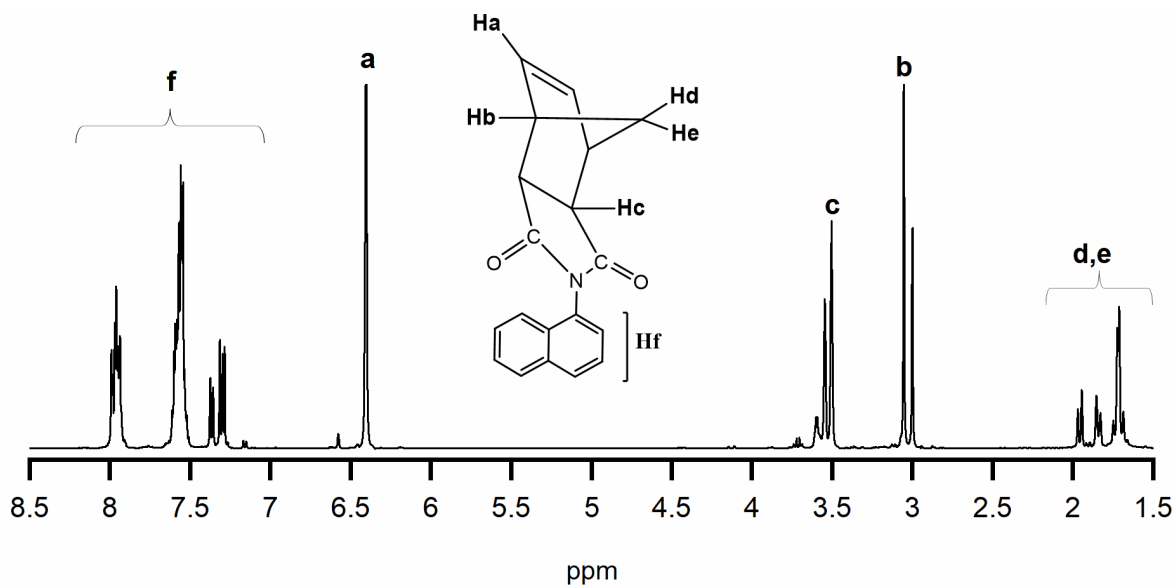
### 3.2 Caracterización de monómero

La estructura química del monómero fue confirmada mediante FTIR,  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN. En el espectro de infrarrojo del monómero (**figura 13**) se observan las siguientes bandas de absorción:  $3058\text{ cm}^{-1}$  (C=CH str),  $2989\text{ cm}^{-1}$  (C-H asym str),  $2874\text{ cm}^{-1}$  (C-H sym str),  $1770\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$  asym),  $1698\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$  sym),  $1509\text{ cm}^{-1}$  (C=C),  $1397\text{ cm}^{-1}$  (C-N).



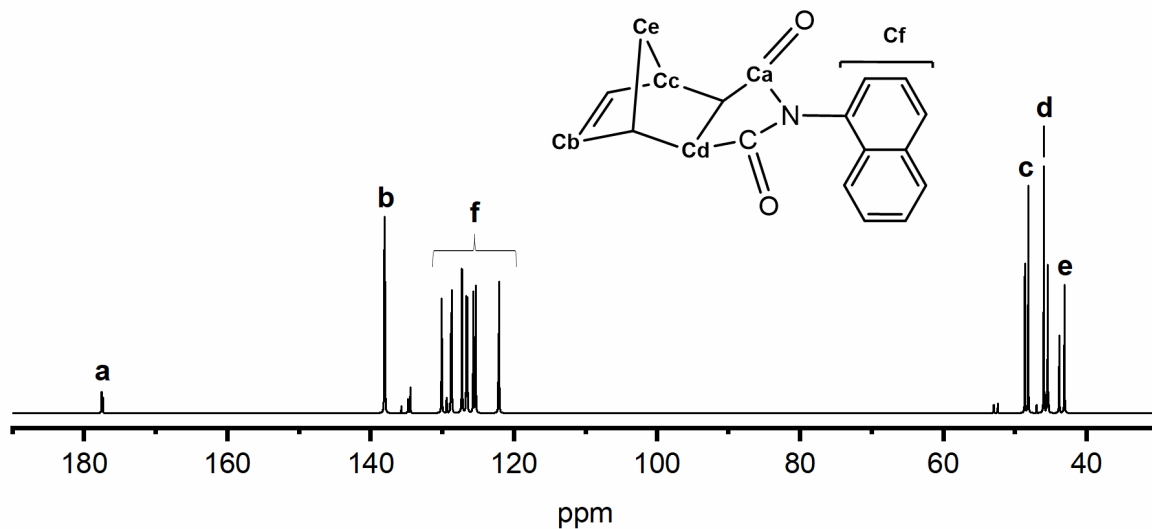
**Figura 13.** Espectro FTIR del monómero *N*-1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida.

El espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del monómero (**figura 14**) muestra la señal de los protones aromáticos en la región de 7.99-7.14 ppm, la señal correspondiente al protón del doble enlace carbono-carbono (C=C) es observada en 6.40 ppm, la señal del protón cercano al grupo carbonilo (C=O) en 3.50 ppm, la señal del protón de la base del puente se encuentra en 3.05 ppm, mientras que las señales asignadas a los protones del grupo  $-\text{CH}_2-$  se localizan entre 1.96-1.66 ppm.



**Figura 14.** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del monómero *N*-1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida.

En el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN (**figura 15**) se observa la señal del grupo carbonilo ( $\text{C}=\text{O}$ ) en 177ppm, mientras que la señal perteneciente al carbono del doble enlace ( $\text{C}=\text{C}$ ) fue observada en 138ppm. Las señales pertenecientes a los carbonos aromáticos fueron asignadas entre 130 y 122ppm. Las señales pertenecientes a los carbonos del anillo de ciclopentano fueron asignadas entre 48 y 43ppm.

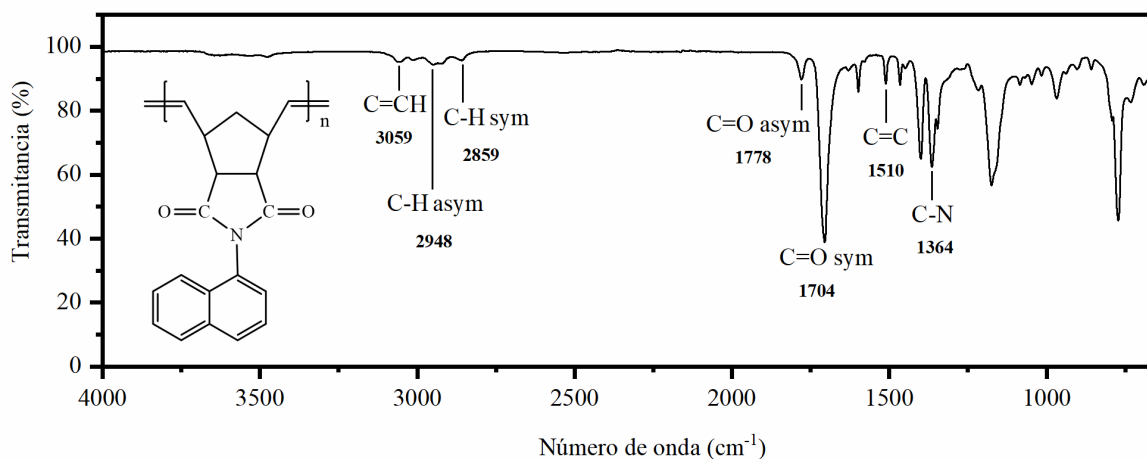


**Figura 15.** Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN del monómero *N*-1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida.

### 3.3 Síntesis y caracterización de polímero

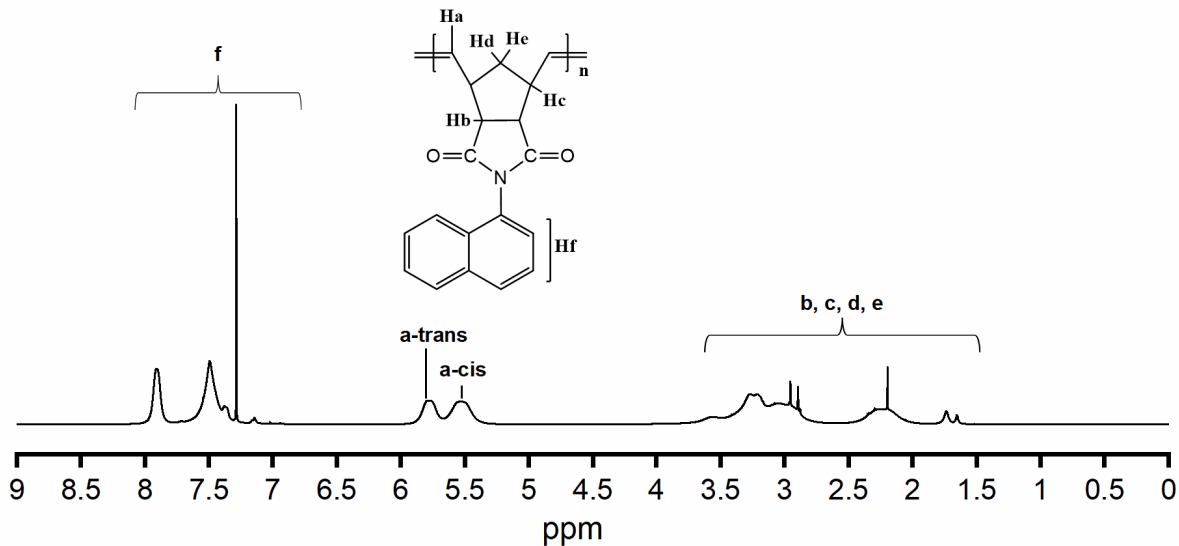
El monómero de *N*-1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida fue sometido a una polimerización vía metátesis con apertura de anillo (ROMP) utilizando el catalizador de Grubbs de segunda generación, obteniéndose así la polinorbornén dicarboximida correspondiente. La reacción fue efectuada en 1,2-dicloroetano a 45°C durante 2 h con rendimientos cuantitativos (99 %) y empleando relaciones molares de monómero: catalizador de 1000:1. El polímero se obtuvo en forma de fibras blancas, después de precipitar la mezcla de reacción en metanol con unas gotas de ácido clorhídrico.

El espectro de infrarrojo del polímero sintetizado, como se muestra en la **figura 16**, exhibe similitudes con el espectro del monómero y revelando las siguientes bandas de absorción características: 3059 cm<sup>-1</sup> (C=CH str), 2948 cm<sup>-1</sup> (C-H asym str), 2859 cm<sup>-1</sup> (C-H sym str), 1778 cm<sup>-1</sup> (C=O asym), 1704 cm<sup>-1</sup> (C=O sym), 1510 cm<sup>-1</sup> (C=C), 1364 cm<sup>-1</sup> (C-N).



**Figura 16.** Espectro FTIR del poli(*N*-1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida).

El espectro de <sup>1</sup>H-RMN del poli(*N*-1-naftil-norbornen-5,6-dicarboximida) (**figura 17**) muestra la señal de los protones aromáticos en la región de 7.91-6.92ppm, la señal correspondiente al protón del doble enlace carbono-carbono (C=C) es observada en la región de 5.77 (*trans*) y 5.52 (*cis*) ppm, mientras que las señales asignadas a los protones b, c, d, e se encuentran en el intervalo de 3.58 a 1.6ppm.

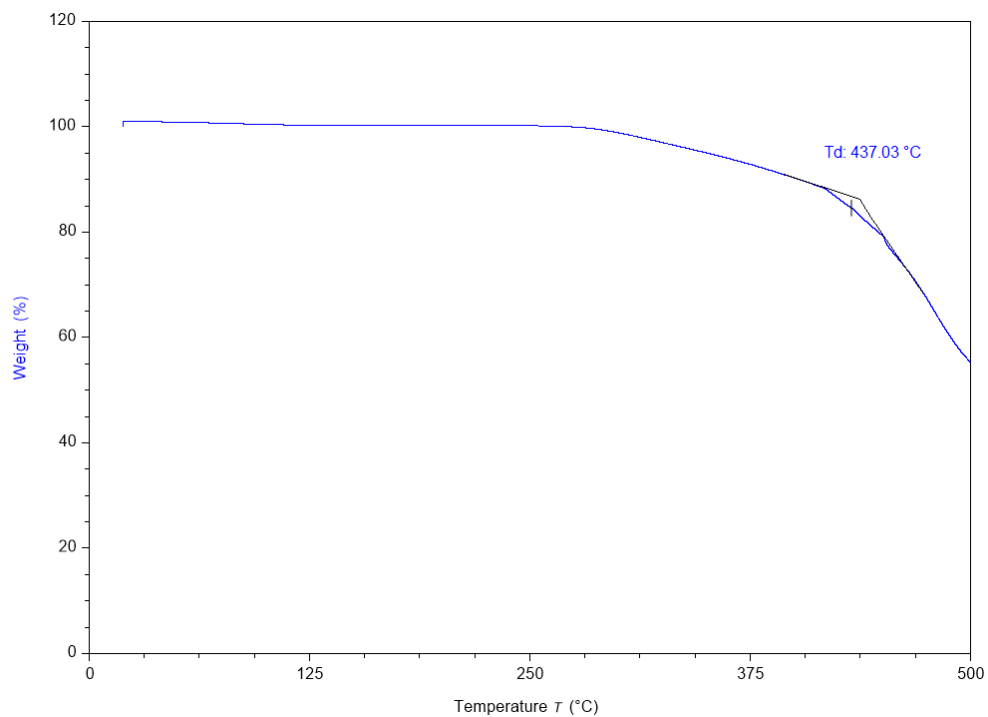


**Figura 17.** Espectro de <sup>1</sup>H-RMN del poli(N-1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida).

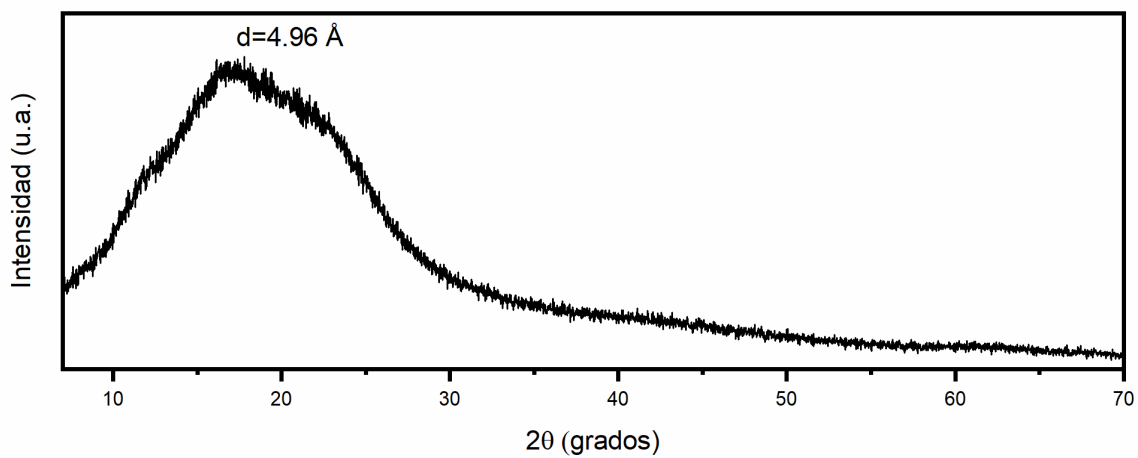
La estabilidad térmica del polímero fue estudiada por análisis termogravimétrico bajo atmósfera de nitrógeno. En la **figura 18** se muestra el termograma obtenido y en él es posible observar que el polímero exhibe una alta estabilidad térmica, mostrando un valor de  $T_d$ : 437°C. Este valor se encuentra en el intervalo de temperaturas de descomposición reportadas para otras polinorbornén dicarboximidias con sustituyentes laterales como grupos pirenilo, fluorenilo, trifenil fenilo y bifenilo, cuyos valores de  $T_d$  oscilan entre 400 y 447°C[59]. El comportamiento térmico de esta clase de materiales se atribuye a la tendencia de los materiales poliméricos altamente aromáticos a empaquetarse muy bien, lo que resulta en una mayor rigidez estructural que se evidencia en temperaturas de descomposición más altas.

El polímero fue analizado también por difracción de rayos X. Esta técnica ha sido utilizada para analizar la morfología del material y también para estimar el valor promedio de la distancia de separación entre cadenas mediante la aplicación de la ley de Bragg,  $n\lambda = 2d\text{sen}\theta$ [60].

El difractograma de rayos X del polímero se presenta en la **figura 19**, revela que carece por completo de cristalinidad y exhibe un patrón de difracción típico de un material amorfo con pico máximo de intensidad en 17.83° en la escala  $2\theta$ , a partir del cual se estimó la distancia de separación promedio entre cadenas poliméricas,  $d$ , dando valores de 4.96 Å.



**Figura 18.** TGA del poli(*N*-1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida).



**Figura 19.** Difractograma de rayos X de poli(*N*-1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida).

### 3.4 Síntesis y caracterización del polímero hidrogenado

La hidrogenación es un proceso químico que consiste en la adición de átomos de hidrógeno a compuestos insaturados para modificar sus propiedades y mejorar su rendimiento en diversas aplicaciones. Algunos polímeros como el caucho natural o los elastómeros sintéticos se someten con frecuencia a hidrogenación[61]. En lo referente a polímeros obtenidos vía ROMP, éstos se caracterizan por presentar insaturaciones en su cadena principal y sus propiedades pueden verse afectadas de varias maneras por la hidrogenación. El aumento de la estabilidad química y la resistencia a la oxidación, así como la mejora de la estabilidad mecánica y térmica, se producen por la saturación de los dobles enlaces [62]–[64].

Dependiendo del nivel de hidrogenación y de la estructura particular del polímero, la hidrogenación también puede tener un impacto en la cristalinidad, solubilidad y compatibilidad del polímero en diferentes disolventes o matrices[64], [65]. Existen varios métodos de hidrogenación, entre ellos se pueden mencionar la hidrogenación catalítica, la hidrogenación por transferencia y la hidrogenación fotoquímica. La elección del método de hidrogenación depende de la reacción específica que se vaya a realizar y del resultado deseado. La hidrogenación catalítica suele ser la preferida para procesos industriales a gran escala debido a su eficiencia y escalabilidad, mientras que la hidrogenación por transferencia y la hidrogenación fotoquímica suelen utilizarse en aplicaciones más especializadas.

En el presente trabajo el polímero sintetizado vía ROMP fue modificado químicamente a través de reacciones de hidrogenación y sulfonación. La hidrogenación se llevó a cabo con la finalidad de eliminar sitios reactivos de la cadena principal del polímero y hacer más selectiva la funcionalización al momento de ser sulfonado. Además, con esta modificación se busca prevenir la degradación termo-oxidativa del material. La hidrogenación se efectuó por el método de la diimida empleando *p*-toluensulfonil hidrazida como agente reductor, a 130°C durante 24 horas de acuerdo con el procedimiento reportado en la literatura [66].

La hidrogenación por el método de la diimida ofrece varias ventajas sobre otros métodos, incluida la hidrogenación catalizada por metales. A continuación, se mencionan algunas de las ventajas de este método: el proceso de reducción se lleva a cabo durante 24-48 horas con alta quimioselectividad y excelentes rendimientos. La reducción de dobles enlaces y triples enlaces con diimida puede lograrse sin necesidad de catalizador[67], no se necesitan aditivos



y la reacción puede efectuarse bajo condiciones suaves. En general, la hidrogenación por el método de la diimida es una forma eficaz, práctica y suave de reducir alquenos, alquinos y de deshidrogenar N-heterociclos.

El polímero hidrogenado en este trabajo fue analizado por  $^1\text{H}$ -RMN y en la **figura 20** se presenta su espectro. En éste se observa que las señales correspondientes a los dobles enlaces *trans* y *cis* del polímero prístino,  $\delta = 5.77$  y  $5.52$  ppm respectivamente, se reducen y nuevas señales se originan en la región  $\delta = 1.90$  a  $1.21$  ppm correspondientes a los protones metilénicos ( $-\text{CH}_2-$ ) recientemente formados. Cabe mencionar que la reducción de la señal correspondiente a los dobles enlaces *trans* se observa más pronunciada que la señal de los dobles enlaces *cis*. Respecto a este hecho se ha reportado en la literatura para reacciones de hidrogenación empleando el método de diimida, que los dobles enlaces *trans* tienden a ser más reactivos químicamente y se hidrogenan más fácilmente en comparación con los dobles enlaces *cis*[68]. Esta diferencia de reactividad se atribuye a la geometría de las moléculas a hidrogenar y al impedimento estérico causado por la orientación de los sustituyentes alrededor del doble enlace[69], [70]. La configuración *trans* permite que los átomos de hidrógeno se aproximen al doble enlace desde lados opuestos, lo que es energéticamente favorable y conduce a una menor energía de activación para la reacción. Por el contrario, la configuración *cis* no permite que los átomos de hidrógeno se acerquen al doble enlace desde lados opuestos, lo que se traduce en una mayor energía de activación y una velocidad de reacción más lenta[71].

El porcentaje de hidrogenación del polímero fue calculado a partir del espectro de resonancia de hidrógeno, utilizando la relación de la integración entre protones olefínicos ( $\delta 5.77$ - $5.52$  ppm) y protones aromáticos ( $\delta 7.91$ - $6.92$  ppm), y resultó ser de 70%.

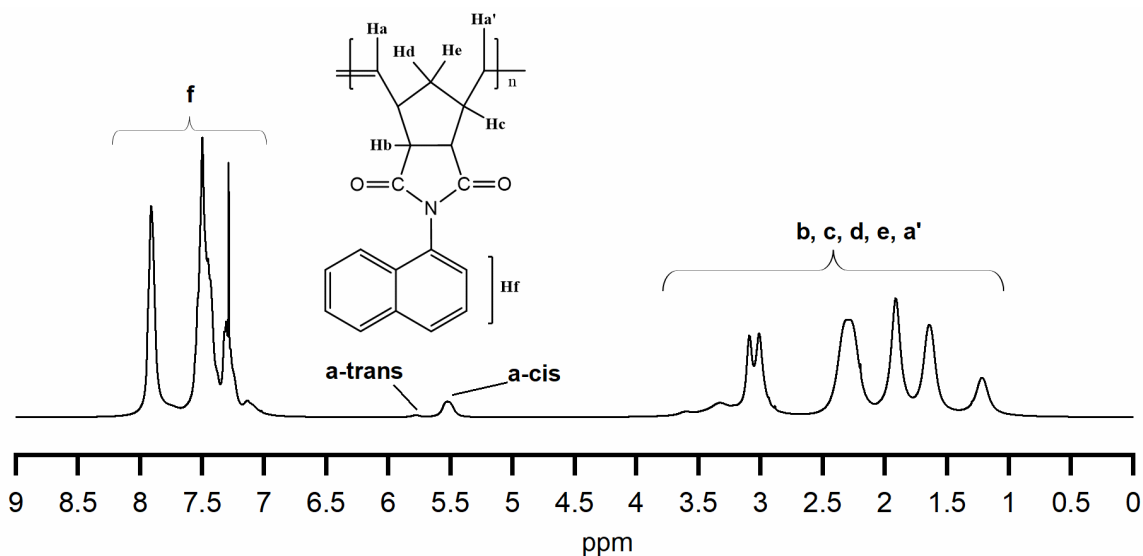


Figura 20. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del poli(*N*-1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida) hidrogenado.

La estructura del polímero hidrogenado también fue analizada por FTIR y en la **figura 21** se muestra el espectro correspondiente. Comparando este espectro con el obtenido para el polímero insaturado se puede indicar que la señal debida a la deformación del grupo *trans* C=C–H localizada en  $968\text{ cm}^{-1}$  se reduce considerablemente y la señal en  $2920\text{ cm}^{-1}$  crece debido a los grupos  $-\text{CH}_2-$  producto de la saturación de dobles enlaces. Los cambios en las señales indicadas reafirman lo determinado en el análisis de  $^1\text{H}$ -RMN, respecto a la modificación del polímero a través de la reacción de hidrogenación.

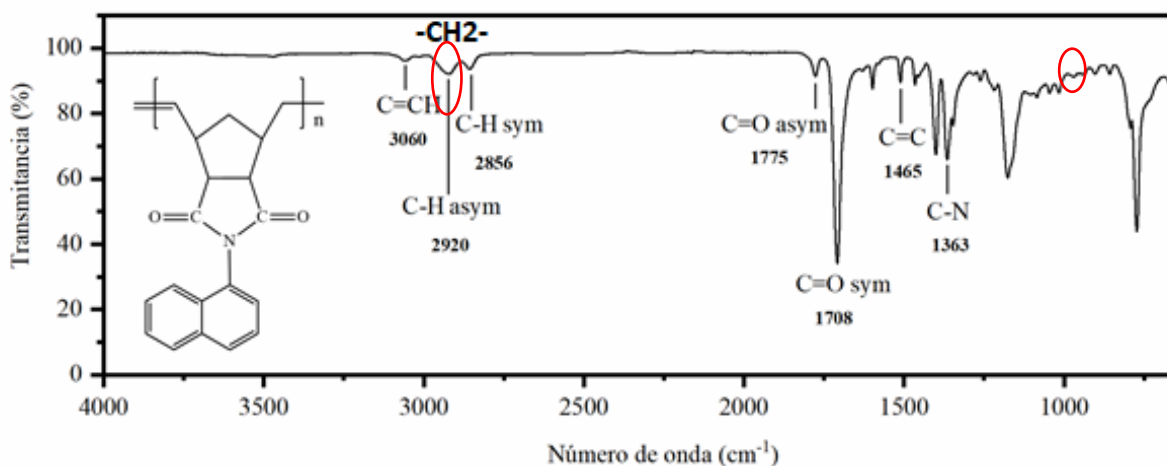
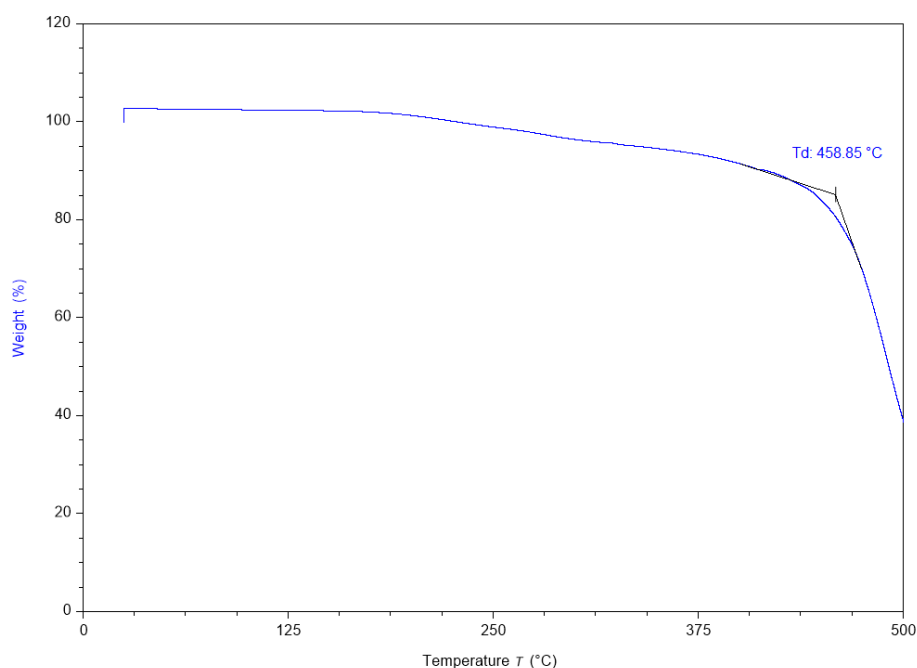


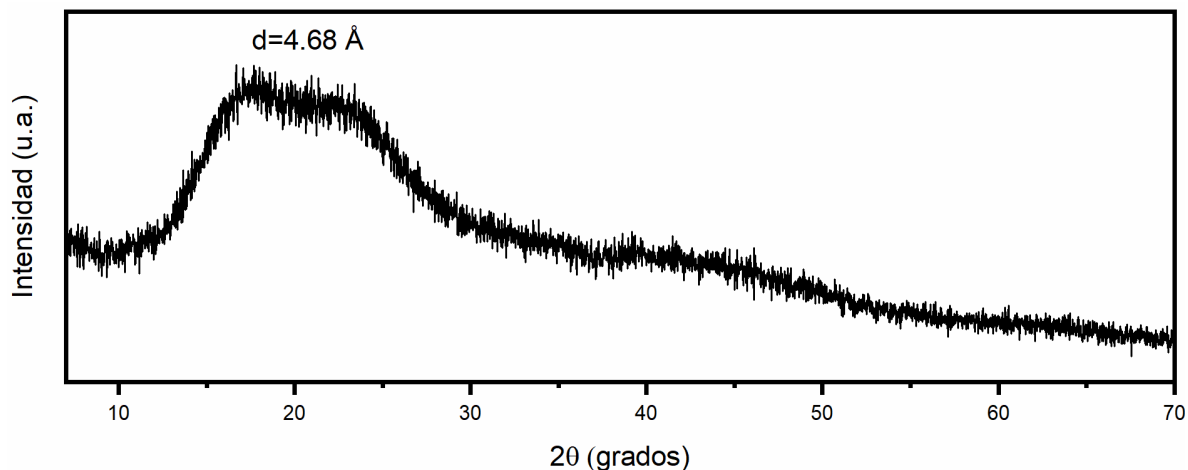
Figura 21. Espectro FTIR del poli(*N*-1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida) hidrogenado.

En la **figura 22** se muestra el termograma obtenido del análisis termogravimétrico efectuado al polímero hidrogenado. Aquí es posible observar que la temperatura de descomposición del material modificado es de 458°C y comparando este valor con la temperatura de descomposición exhibida por el polímero insaturado, 437°C, se determina que, con la saturación de los dobles enlaces de la cadena principal del polímero, se incrementa la estabilidad térmica del material, debido a que con la modificación se eliminan sitios posibles de degradación.



**Figura 22.** TGA del poli(*N*-1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida) hidrogenada.

La **figura 23** muestra el difractograma de Rayos X del polímero hidrogenado. En éste se observa, al igual que su homólogo insaturado, un patrón típico amorfo con un pico máximo alrededor de 18.92° en la escala  $2\theta$ . La distancia de separación promedio entre cadenas poliméricas,  $d$ , resultó de 4.68 Å, la cual es menor que la de su homólogo insaturado. Esta reducción puede explicarse debido a que, al eliminar la rigidez de los dobles enlaces, la cadena principal adquiere una mayor libertad conformacional lo cual puede producir que las cadenas del material se empaqueten de manera más eficiente produciendo un menor valor de distancia entre cadenas con la hidrogenación.



*Figura 23.* Diffractograma de rayos X de poli(*N*-1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida) hidrogenada.

### 3.5 Síntesis y caracterización de polímero sulfonado

Los polímeros se utilizan en todas partes en la vida moderna. En general, se sintetizan a partir de hidrocarburos, principalmente con olefinas como materiales de partida. Sin embargo, los polímeros a base de carbono que contienen azufre son escasos en comparación con la cantidad total de polímeros disponibles. El azufre suele incorporarse en forma de sulfonas, ácidos sulfúricos, sulfonatos o sulfuros[72].

La sulfonación está definida como una reacción de sustitución usada para agregar grupos  $\text{SO}_3\text{H}$  a una molécula de compuestos orgánicos, vía enlace químico a carbono o, menos frecuentemente a un átomo de nitrógeno de los compuestos orgánicos. Los compuestos como ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) o trióxido de azufre ( $\text{SO}_3$ ) y sus complejos acetil o alquil sulfatos y ácido clorosulfónico ( $\text{HClSO}_3$ ) son los comúnmente usados como agentes sulfonantes[73], [74].

La razón de introducir heteroátomos en los polímeros es modificar las propiedades de los respectivos polímeros. Los productos sulfonados presentan características diferentes a las de sus homólogos no sulfonados, conducen a una mejor conductividad iónica, una mayor hidrofilia y una mejor solubilidad del polímero. Estos compuestos se utilizan satisfactoriamente, debido a sus interesantes propiedades químicas y mecánicas, en una serie

de aplicaciones industriales, por ejemplo, para la producción de mezclas compatibles de polímeros no miscibles, materiales de intercambio iónico, membranas para ósmosis inversa y ultrafiltración, plastificantes para hormigones sin macro defectos y compuestos conductores[73].

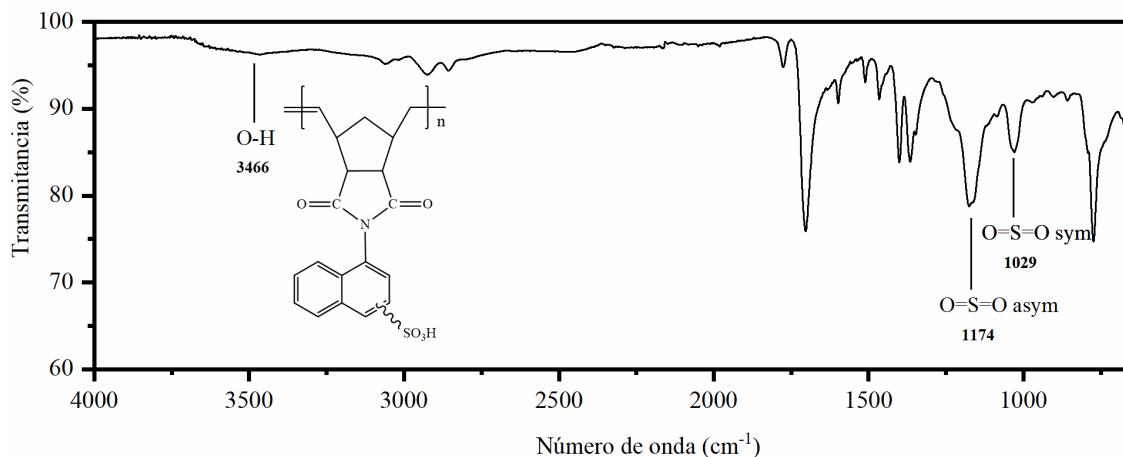
En este trabajo se llevó a cabo la sulfonación de la polinorbornén dicarboximida previamente hidrogenada, esto con el objetivo de introducir grupos iónicos en el grupo lateral naftil de la estructura, buscando con ello inducir en el material propiedades de conductividad iónica que permitan su aplicación como membrana de intercambio protónico en celdas de combustible. La sulfonación se llevó a cabo utilizando sulfato de acetilo como agente sulfonante a temperatura ambiente y por 24 horas de reacción, tal y como se reporta en la literatura [14]. El polímero sulfonado se obtuvo en forma de polvo color negro y fue soluble en disolventes como dimetilsulfóxido y dimetilformamida.

Las reacciones de sulfonación son sustituciones electrofílicas típicas, cuando los átomos de oxígeno más electronegativos atraen la densidad de electrones del átomo de azufre, éste se convierte en un centro electrofílico. La reacción de sulfonación se produce fácilmente en presencia de grupos como  $-\text{Cl}^-$ ,  $-\text{NH}_2^-$ ,  $-\text{OH}^-$ ,  $-\text{SH}^-$ , etc., conocidos por aumentar la densidad de electrones en el anillo aromático. Por otro lado, la sulfonación no funciona bien en presencia de sustituyentes que reducen la densidad de electrones, como  $=\text{NR}$ ,  $=\text{O}$ , etc., en el anillo aromático[73]

Los electrófilos, como el sulfato de acetilo, reaccionan no sólo con benceno sino también con anillos aromáticos sustituidos. Las reglas de orientación en el ataque en bencenos sustituidos también pueden hacerse extensivas al núcleo del naftaleno. El anillo sustituido es el más afectado por los sustituyentes ya presentes: un grupo activante, como lo es el grupo amino del naftil, normalmente dirige al electrófilo entrante al mismo anillo, mientras que un grupo desactivante lo dirige al otro[75]. Existen reportes en la literatura que corroboran lo expresado anteriormente, en ellos se señala que la reacción de sulfonación de la 1-naftilamina produce la sustitución del anillo que contiene al grupo amino y donde el grupo sulfónico se encuentra en posición *para* a éste[76].

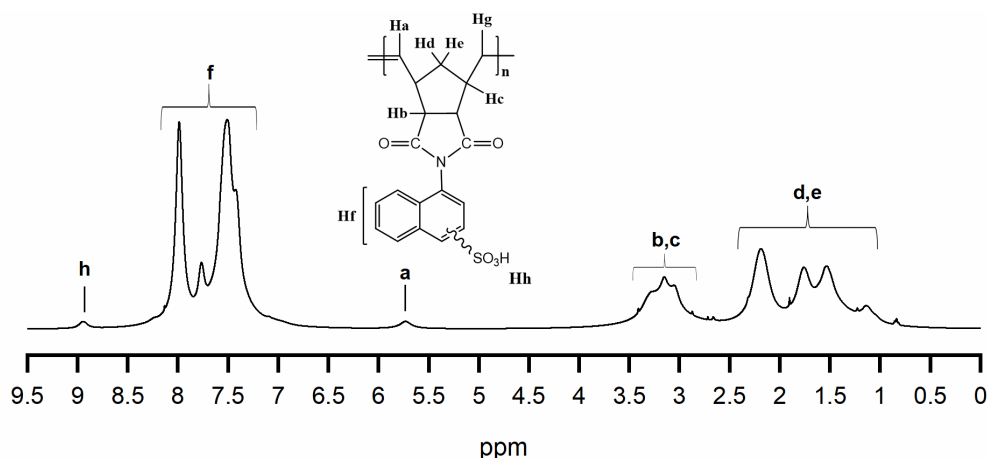
La **figura 24** muestra el espectro de infrarrojo del polímero sulfonado. Aquí puede observarse las señales del grupo  $-\text{SO}_3\text{H}$  las cuales se indican a continuación: en  $3500\text{ cm}^{-1}$  la señal

correspondiente al estiramiento del enlace O-H, en 1174 y 1029  $\text{cm}^{-1}$  las señales correspondientes a la tensión antisimétrica y simétrica del grupo O=S=O, respectivamente.



**Figura 24.** Espectro FTIR del poli(*N*-1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida) hidrogenado y sulfonado.

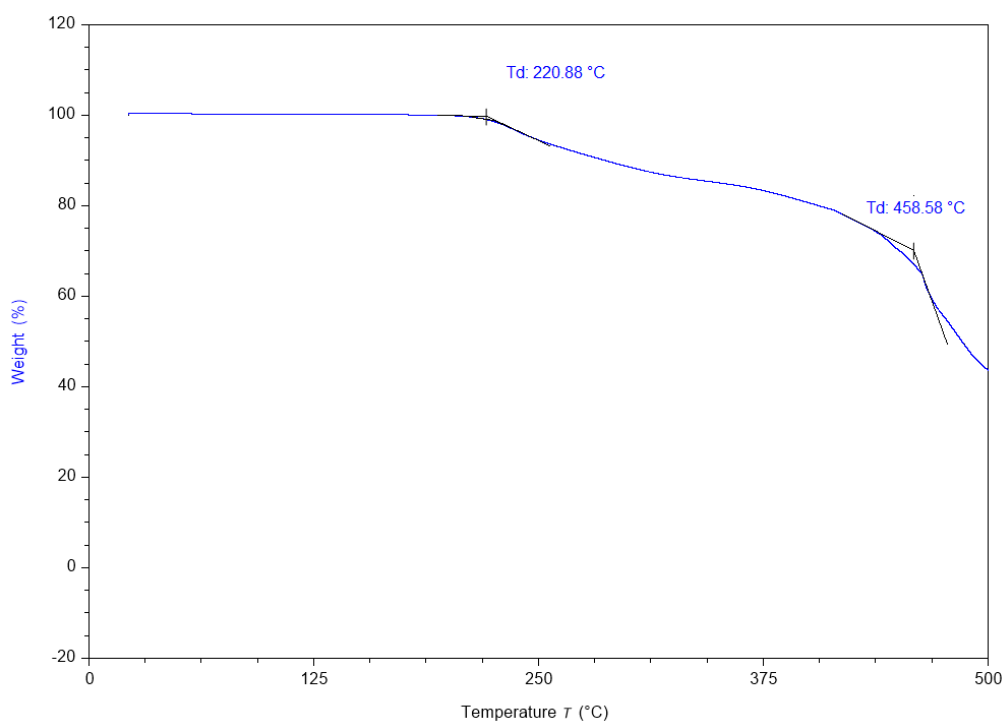
La **figura 25** muestra el espectro  $^1\text{H}$ -RMN del polímero sulfonado, en éste se puede observar que después de la reacción de sulfonación se origina una nueva señal en  $\delta = 8.94$  ppm. De acuerdo con reportes en la literatura sobre polinorbornén dicarboximidias con grupos tritilfenilo y trifenilfenilo sulfonados[74], la señal observada se asignó al protón del grupo ácido unido al grupo naftil de la estructura polimérica. De este resultado se confirma que la sulfonación del polímero se llevó a cabo bajo las condiciones en que se efectúa la reacción.



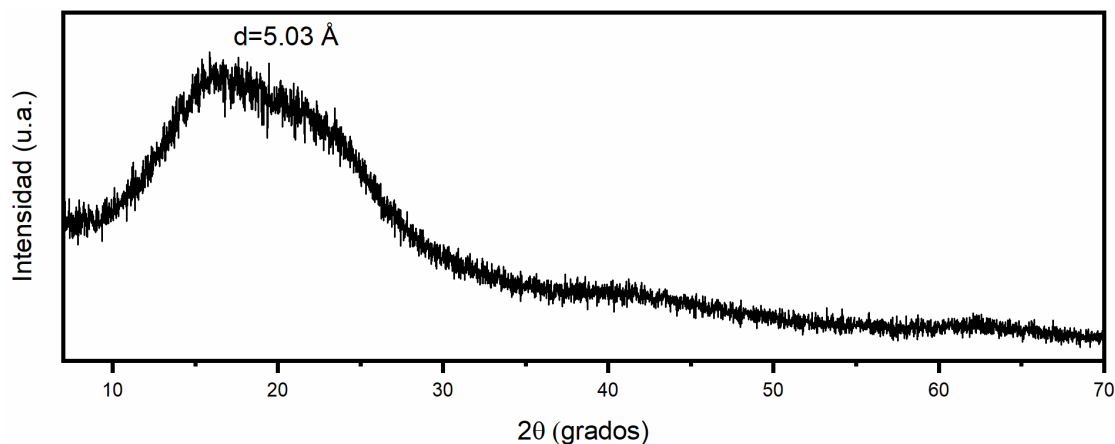
**Figura 25.** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del poli(*N*-1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida) hidrogenado y sulfonado.

El polímero sulfonado también fue estudiado a través de las técnicas de TGA y DRX, a continuación, se presentan los resultados obtenidos. El termograma de análisis termogravimétrico efectuado al polímero sulfonado se muestra en la **figura 26**. En ésta se observan dos temperaturas de degradación, la primera se encontró en 220°C y es atribuida a la pérdida de los grupos  $\text{—SO}_3\text{H}$  como se reporta en la literatura [74]. La segunda pérdida de peso se observa en 458°C y se atribuye a la degradación de la cadena principal del polímero saturado.

El difractograma de rayos X del polímero sulfonado (**figura 27**) muestra un patrón típico amorfo con un pico máximo en  $17.59^\circ$  en la escala de  $2\theta$  y una distancia de separación promedio entre cadenas de  $5.03 \text{ \AA}$ . Esta distancia es mayor que la del polímero hidrogenado, esto como resultado de la incorporación de los grupos de ácido sulfónico. El grupo  $\text{—SO}_3\text{H}$  es voluminoso e induce disminución en la eficiencia de empaquetamiento de las cadenas de polímero.



**Figura 26.** TGA del poli(*N*-1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida) hidrogenada y sulfonada.



**Figura 27.** Difractograma de rayos X de poli(N-1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida) hidrogenada y sulfonada.

A partir del polímero sulfonado se prepararon membranas vía casting y se evaluaron características relacionadas con el transporte iónico tales como la capacidad de intercambio iónico (*IEC*) y la absorción de agua (*Wu*).

### 3.6 Capacidad de Intercambio iónico y grado de sulfonación

El *IEC* es un parámetro que determina el rendimiento y la funcionalidad de las membranas de intercambio iónico en diversas aplicaciones. Este parámetro se define como la capacidad de un grupo funcional insoluble dentro de la membrana para sufrir el desplazamiento de iones, que se incorporan y se adhieren libremente a su estructura por los iones de carga opuesta disponibles en la solución circundante. El *IEC* depende predominantemente del número de grupos funcionales disponibles que facilitan la transferencia de iones[77] y se expresa en unidades de miliequivalentes de  $H^+$  por gramo de polímero. La capacidad de intercambio iónico de una membrana polimérica es de suma importancia, ya que influye directamente en sus propiedades de transporte de iones, selectividad y durabilidad[78]. El *IEC* del material bajo estudio se determinó por titulación química, evaluando la concentración de iones  $H^+$  en la membrana cuando ésta se somete a intercambio con una disolución de NaCl. El valor de *IEC* determinado para la membrana bajo estudio fue de 0.61 meq  $H^+$  /g.



A partir de este valor de IEC fue calculado el grado de sulfonación (DS) mediante la siguiente expresión[79]:

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

Donde:

C: concentración molar de la disolución de NaOH

V: Volumen de la disolución de NaOH gastado en la titulación (ml)

n: moles de la membrana polimérica

El valor de DS determinado para la membrana bajo estudio fue de 17.8 %.

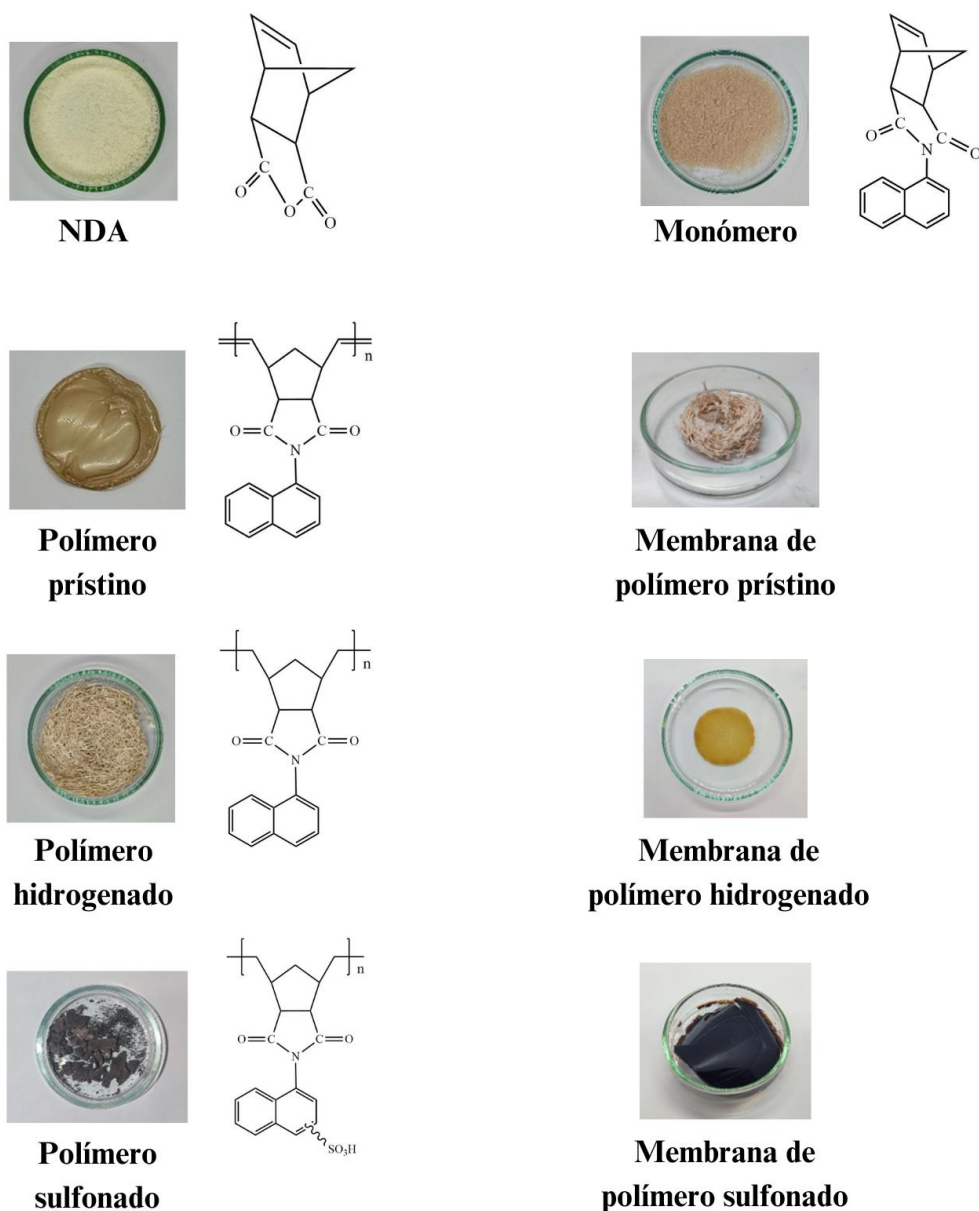
### 3.7 Absorción de agua

La absorción de agua ( $W_u$ ) es un factor muy importante en la determinación del desempeño de las membranas de intercambio protónico. En esencia, en todos los materiales poliméricos empleados actualmente como PEM, el agua es necesaria como fase móvil para facilitar la conductividad protónica. Sin embargo, un control cuidadoso del agua absorbida es crítico para reducir los efectos adversos de hinchamiento y degradación de las propiedades mecánicas de las membranas en ambientes húmedos. El valor de  $W_u$  determinado para la membrana bajo estudio fue de 6.6%

En la **tabla 5** se presentan el grado de sulfonación, la capacidad de intercambio iónico y el porcentaje de absorción de agua del material sintetizado en este trabajo, comparados con los valores reportados para otras polinorbornén dicarboximidias sulfonadas reportadas en la literatura. Asimismo, se reportan los datos IEC y  $W_u$  de Nafión 117, material comercialmente disponible empleado como membrana electrolítica en pilas de combustible. De esta tabla puede observarse para las polinorbornén dicarboximidias que los valores de IEC y  $W_u$  guardan una relación directa con la concentración de grupos iónicos, es decir se incrementan o disminuyen conforme al grado de sulfonación de los polímeros. Por lo tanto, se puede mencionar que los valores de IEC y  $W_u$  obtenidos del material bajo estudio concuerdan con el grado de sulfonación determinado, sin embargo, éstos son aún menores a los que presenta

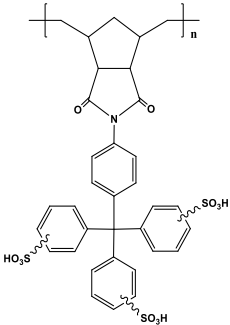
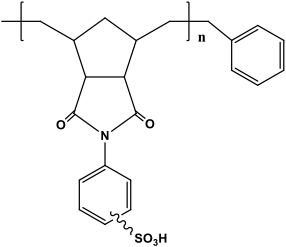
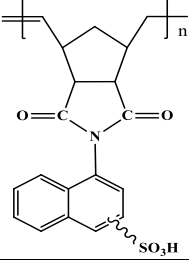
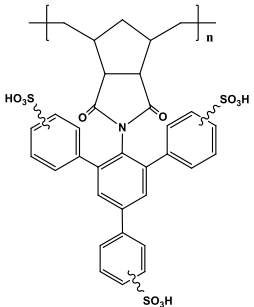
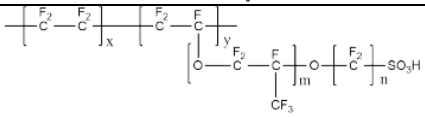
el polímero perfluorado sulfonado. Por lo tanto, como trabajo a futuro podrían modificarse las condiciones de reacción para buscar incrementar el grado de funcionalización del material. Las condiciones que podrían modificarse son: cantidad de agente sulfonante, variar temperatura y tiempos reacción e incluso probar otros agentes sulfonantes, entre otros.

Por último, en la **figura 28** se muestran las imágenes fotográficas de los materiales sintetizados y las membranas preparadas a partir de polímero prístino, polímero hidrogenado y polímero sulfonado.



**Figura 28.** Imágenes fotográficas y estructuras de los materiales sintetizados.

**Tabla 5.** Valores de DS%, IEC % Wu de polinorbornén dicarboximidaz sulfonadas y Nafión 117.

Polímero	DS (%)	IEC <sup>a</sup> (meq H <sup>+</sup> /g)	Wu <sup>b</sup> (%)
<p style="text-align: center;"><b>Ref. 74</b></p> 	48%	1.19	20
<p style="text-align: center;"><b>Ref. 34</b></p> 	40%	0.82	12.4
<p style="text-align: center;"><b>PNNDI</b></p> 	17.8%	0.61	6.6
<p style="text-align: center;"><b>Ref. 74</b></p> 	12%	0.37	5.7
<p style="text-align: center;">             NAFION         </p>	-	0.95	38

<sup>a</sup> Determinado por titulación química.

<sup>b</sup> Determinado por gravimetría.

<sup>c</sup> Referencia [34]

<sup>d</sup> Referencia [74]

Los datos de Nafión 117 fueron obtenidos de Sigma Aldrich.

## CONCLUSIONES

- Se sintetizó eficientemente el monómero *N*-1-naftil-norbornén-5,6-dicarboximida mediante la reacción de 1-naftilamina con el anhídrido de norborneno-5,6-dicarboxílico. Este monómero se polimerizó exitosamente vía metátesis con apertura de anillo empleando catalizador de Grubbs de segunda generación, con rendimiento del 99%. El polímero resultante se obtuvo en forma de fibras, presentó una morfología amorfa y una temperatura de descomposición de 437°C.
- El polímero obtenido fue modificado a través de reacciones de hidrogenación y sulfonación. La hidrogenación de los dobles enlaces de la cadena principal del polímero se llevó a cabo con el método de diimida empleando *p*-toluensulfonil hidrazida. El polímero se hidrogenó en un 70% y con esta modificación se logró incrementar la temperatura de descomposición del material hasta 458°C. El polímero hidrogenado fue posteriormente sulfonado utilizando sulfato de acetilo y tras 24 horas de reacción a temperatura ambiente, se logró un porcentaje de funcionalización de 17.8%. El polímero sulfonado fue soluble en DMSO y DMF, y presentó dos temperaturas de descomposición, una en 220°C atribuida a la pérdida del grupo sulfónico, y otra a 458°C correspondiente a la degradación de la cadena principal del polímero saturado.
- La estructura química del monómero, polímero y las modificaciones de éste fueron confirmadas eficazmente mediante las técnicas de FT-IR, <sup>1</sup>H-RMN y <sup>13</sup>C-RMN, las cuales evidenciaron la presencia de los grupos imida, carbonilo, aromáticos y sulfónicos. Además, a la membrana de polímero sulfonado les fueron determinados los valores de IEC y Wu obteniendo resultados de 0.61 meq H<sup>+</sup>/g y de 6.6%, respectivamente. Dichos valores están en correspondencia con el grado de sulfonación obtenido, sin embargo, éstos aún son menores a los reportados para polímeros comercialmente disponibles como Nafión 117.

## **T R A B A J O A F U T U R O**

La continuación del presente trabajo estará enfocada al desarrollo de las siguientes actividades:

Incrementar el porcentaje de hidrogenación de dobles enlaces de la cadena principal del polímero, modificando los tiempos de reacción empleando el método de diimida o efectuar la hidrogenación vía catalítica utilizando catalizador de Wilkinson. Esto con la finalidad de promover una mayor selectividad en los grupos aromáticos del material.

Optimizar el grado de sulfonación del polímero modificando cantidad de agente sulfonante y/o tiempos de reacción, e incluso probar otros agentes sulfonantes como ácido clorosulfónico, ácido sulfúrico, etc.

Realizar mediciones de conductividad iónica a diferentes temperaturas y porcentajes de humedad relativa. Además, evaluar el desempeño electroquímico de la membrana del material sulfonado, a través de mediciones de flujo osmótico y estudios de permeoselectividad de iones a través de mediciones de fuerza electromotriz en celdas de concentración.

Evaluación de la membrana del polímero sulfonado en una celda de combustible tipo PEMFC.

## REFERENCIAS

- [1] T. Luo, S. Abdu, and M. Wessling, "Selectivity of ion exchange membranes: A review," *J Memb Sci*, vol. 555, no. December 2017, pp. 429–454, 2018, doi: 10.1016/j.memsci.2018.03.051.
- [2] A. S. World Energy Council and P. S. Institute, "World Energy Scenarios: Composing energy futures to 2050," 2016. [Online]. Available: [http://www.worldenergy.org/wp-content/uploads/2013/09/World-Energy-Scenarios\\_Composing-energy-futures-to-2050\\_Executive-summary.pdf](http://www.worldenergy.org/wp-content/uploads/2013/09/World-Energy-Scenarios_Composing-energy-futures-to-2050_Executive-summary.pdf)
- [3] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld, "Polymer Electrolyte Fuel Cell Model," *J Electrochem Soc*, vol. 138, pp. 2334–2342, 1991.
- [4] L. G. Wade Jr., *Química Orgánica Vol. 1*, Pearson Ed. México: Pearson Education, 2012.
- [5] D. Braun, H. Chedron, M. Rehahn, H. Ritter, and B. Voit, *Polymer Synthesis: Theory and Practice*, Fourth. Germany: Springer, 2005.
- [6] F. Rodriguez, C. K. Ober, and L. A. Archer, *Principles of polymer systems*, Sixth. USA: CRC Press, 2015.
- [7] F. A. Carey, *Química Orgánica*, Mc Graw Hi. 2006. doi: 10.1016/B978-0-12-088479-7.X5018-4.
- [8] Armando. Pineda *et al.*, "Metátesis de olefinas en México: desarrollo y aplicaciones en nuevos materiales poliméricos y en química sustentable," *Materiales Avanzados*, vol. 29, no. October, pp. 65–81, 2018.
- [9] K. J. Ivin and J. C. Mol, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*. 1997.
- [10] A. M. Rouhi, "Chiral business," *Chem Eng News*, vol. 81, no. 3, pp. 45–61, 2003.
- [11] T. M. Trnka and R. H. Grubbs, "The development of L2X2RU=CHR olefin metathesis catalysts: An organometallic success story," *Acc Chem Res*, vol. 34, no. 1, pp. 18–29, 2001, doi: 10.1021/ar000114f.
- [12] P. Hadwiger, M. Jörgensen, R. Madsen, A. Stütz, and T. M. Wrodnigg, "Olefin metathesis in carbohydrate chemistry," *Curr Org Chem*, vol. 4, pp. 565–588, 2000.
- [13] C. W. Bielawski and R. H. Grubbs, "Living ring-opening metathesis polymerization," *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 32, no. 1, pp. 1–29, 2007.
- [14] A. A. Santiago, J. Vargas, S. Fomine, R. Gaviño, and M. A. Tlenkopatchev, "Polynorbornene with pentafluorophenyl imide side chain groups: Synthesis and sulfonation," *J Polym Sci A Polym Chem*, vol. 48, no. 13, pp. 2925–2933, Jul. 2010.

- [15] R. H. Grubbs, A. G. Wenzel, D. J. O’Leary, and E. Khosravi, *Handbook of metathesis*. 2003. doi: 10.1002/9783527619481.
- [16] M. Piotti, “Ring opening metathesis polymerization catalysts,” *Macromol Symp*, vol. 98, no. 1, pp. 43–43, 1995.
- [17] C. Pariya, K. N. Jayaprakash, and A. Sarkar, “Alkene metathesis: New developments in catalyst design and application,” *Coord Chem Rev*, vol. 168, no. 6393, pp. 1–48, 1998, doi: 10.1016/s0010-8545(97)00066-0.
- [18] R. H. Grubbs, “Olefin-metathesis catalysts for the preparation of molecules and materials (Nobel lecture),” *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 45, no. 23, pp. 3760–3765, 2006, doi: 10.1002/anie.200600680.
- [19] R. R. Schrock, “Multiple metal-carbon bonds for catalytic metathesis reactions (nobel lecture),” *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 45, no. 23, pp. 3748–3759, 2006, doi: 10.1002/anie.200600085.
- [20] Y. Chauvin, “Olefin metathesis: The early days (nobel lecture),” *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 45, no. 23, pp. 3740–3747, 2006, doi: 10.1002/anie.200601234.
- [21] M. Szwarc, “Living Polymers. Their Discovery, Characterization, and Properties.,” *Polymer Science*, vol. 36, no. September 1997, 1998.
- [22] J. C. Mol, “Industrial applications of olefin metathesis,” *J Mol Catal A Chem*, vol. 213, no. 1, pp. 39–45, Apr. 2004, doi: 10.1016/J.MOLCATA.2003.10.049.
- [23] B. Elvers, *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Fifth. Weinheim: VCH, 1993.
- [24] L. M. Robeson, “Polymer Membranes,” in *Polymer Science: a Comprehensive Reference: Volume 1-10*, vol. 1–10, Elsevier B.V., 2012, pp. 325–347. doi: 10.1016/B978-0-444-53349-4.00211-9.
- [25] T. A. Saleh and V. K. Gupta, “Nanomaterial and Polymer Membranes: Synthesis, Characterization, and Applications,” *Nanomaterial and Polymer Membranes: Synthesis, Characterization, and Applications*, pp. 1–272, Feb. 2016, doi: 10.1016/C2013-0-19381-6.
- [26] A. J. Jose, J. Kappen, and M. Alagar, *Polymeric membranes: Classification, preparation, structure physiochemical, and transport mechanisms*. Elsevier Ltd., 2018. doi: 10.1016/B978-0-08-102194-1.00002-5.
- [27] I. Ruiz, “Síntesis y caracterización de nuevas polinorboren dicarboximidias sulfonadas para la adsorción de iones metálicos,” 2019.
- [28] J. Ran *et al.*, “Ion exchange membranes: New developments and applications,” *J Memb Sci*, vol. 522, pp. 267–291, 2017, doi: 10.1016/j.memsci.2016.09.033.

- [29] H. Strathmann, "Preparation and Characterization of Ion-Exchange Membranes," *J Memb Sci*, vol. 9, no. 1, pp. 89–146, 2004, doi: 10.1016/s0376-7388(00)81367-8.
- [30] T. Xu, "Ion exchange membranes: State of their development and perspective," *J Memb Sci*, vol. 263, no. 1–2, pp. 1–29, 2005, doi: 10.1016/j.memsci.2005.05.002.
- [31] Toshikatsu. Sata, *Ion Exchange Membranes: Preparation, Characterization, Modification and Application*. Japón, 2004.
- [32] M. A. Hickner, H. Ghassemi, Y. S. Kim, B. R. Einsla, and J. E. McGrath, "Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMs)," *Chem Rev*, vol. 104, no. 10, pp. 4587–4612, Oct. 2004, doi: 10.1021/cr020711a.
- [33] 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.
- [34] J. Vargas, A. A. Santiago, M. Tlenkopatchev, R. Gaviño, and E. Riande, "Gas transport in membranes based on polynorbornenes functionalized with substituted imide side groups," *J Memb Sci*, vol. 310, no. 1–2, pp. 474–483, 2007, doi: 10.1016/j.memsci.2007.11.019.
- [35] A. A. Santiago *et al.*, "Synthesis and ionic transport of sulfonated ring-opened polynorbornene based copolymers," *Polymer (Guildf)*, vol. 52, no. 19, pp. 4208–4220, 2011, doi: 10.1016/j.polymer.2011.07.030.
- [36] A. A. Santiago, "Síntesis y propiedades de conductividad iónica de nuevos polinorbornenos sulfonados," Universidad Nacional Autónoma de México, 2011.
- [37] S. M. Haile *et al.*, "Síntesis de nuevos derivados de norbornen dicarboxiimidias con grupos fluorados y su polimerización por metátesis con apertura de anillo utilizando catalizadores de rutenio," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 45, no. 1, p. 92, 2006, doi: 10.1201/9780203942338-7.
- [38] C. A. Rangel, "Síntesis y caracterización de nuevas polinorbornén dicarboximidias aromáticas con propiedades de intercambio iónico," 2018.
- [39] E. & G. Services, R. M. P. Company, and S. A. I. Corporation., *Fuel cell handbook*. 2004.
- [40] D. Dhanapal, M. Xiao, S. Wang, and Y. Meng, "A review on sulfonated polymer composite/organic-inorganic hybrid membranes to address methanol barrier issue for methanol fuel cells," *Nanomaterials*, vol. 9, no. 5, 2019, doi: 10.3390/nano9050668.
- [41] J. C. Tsai, C. K. Lin, J. F. Kuo, and C. Y. Chen, "Preparation and properties of crosslinked sulphonated poly(arylene ether sulphone) blends for direct methanol fuel



- cell applications,” *J Power Sources*, vol. 195, no. 13, pp. 4072–4079, 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.01.057.
- [42] J. A. Kerres, “Development of ionomer membranes for fuel cells,” *J Memb Sci*, vol. 185, no. 1, pp. 3–27, 2001, doi: 10.1016/S0376-7388(00)00631-1.
- [43] K. Hashimoto, V. R. Badarla, and T. Ideguchi, “High-Speed Fourier-Transform Infrared Spectroscopy with Phase-Controlled Delay Line,” *Laser Photon Rev*, vol. 15, no. 1, 2021, doi: 10.1002/lpor.202000374.
- [44] B. Asan Mohamed and P. Janaki, “Determination of active ingredients in commercial insecticides using spectral characteristics of fourier transform infrared spectroscopy (Ftir),” *Journal of Applied and Natural Science*, vol. 13, no. SI, pp. 110–123, 2021, doi: 10.31018/jans.v13iSI.2809.
- [45] J. McMurry, *Química orgánica*, 7th ed. USA, 2008.
- [46] V. K. Undavalli, C. Ling, and B. Khandelwal, “Impact of alternative fuels and properties on elastomer compatibility,” *Aviation Fuels*, pp. 113–132, Jan. 2021, doi: 10.1016/B978-0-12-818314-4.00001-7.
- [47] R. Lamanna, G. Baviello, and M. Catellani, “Spatially Correlated Nuclear Magnetic Resonance Profiles as a Tool for Precision Agriculture,” *J Agric Food Chem*, vol. 71, no. 11, pp. 4745–4754, 2023, doi: 10.1021/acs.jafc.2c08265.
- [48] U. de V. Departamento de Química Física, “Espectroscopia de resonancia magnética nuclear,” *Fundamentos de Química Orgánica*, pp. 193–207, 2011, [Online]. Available: <https://www.uv.es/jcastell/Espectroscopia.pdf>
- [49] J. G. Korvink, V. Badilita, L. Bordonali, M. Jouda, D. Mager, and N. MacKinnon, “Nuclear magnetic resonance microscopy for in vivo metabolomics, digitally twinned by computational systems biology, needs a sensitivity boost,” *Sensors and Materials*, vol. 30, no. 2, pp. 157–166, 2018, doi: 10.18494/SAM.2018.1711.
- [50] E. Rodríguez, “Caracterización de polímeros aplicando el método termogravimétrico,” *Métodos y Materiales*, vol. 2, pp. 26–32, 2012.
- [51] S. Ebnesajjad, “Surface and Material Characterization Techniques,” in *Surface Treatment of Materials for Adhesion Bonding*, 2006, pp. 43–75. doi: 10.1016/B978-0-8155-1523-4.50006-7.
- [52] J. Cai *et al.*, “Processing thermogravimetric analysis data for isoconversional kinetic analysis of lignocellulosic biomass pyrolysis: Case study of corn stalk,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 82, no. April, pp. 2705–2715, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.09.113.
- [53] D. I. Salazar, “Caracterización del proceso de polimeración de la resina DGEBA utilizando análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC),” 2021.

- [54] E. Castellanos, “Determinación de la composición química y mineralógica, de 5 tipos de calizas y la relación con su grado de quemabilidad en la producción de óxido de calcio, en el bloque sur de la cantera de carbonatos, Planta San Miguel, Cementos Progreso,” 2017.
- [55] D. Parajuli, G. C. Kaphle, N. Murali, and K. Samatha, “Structural Identification of Cubic Aluminum and Non-Cubic Titanium using X-Ray Diffractometer,” *Journal of Lumbini Engineering College*, vol. 4, no. 1, pp. 62–71, 2022, doi: 10.3126/lecj.v4i1.49369.
- [56] Pontificia Universidad Católica de Chile, “Difracción De Bragg.” Accessed: Sep. 01, 2023. [Online]. Available: <http://www.fis.puc.cl/~serv-fis/rayosx/teoria.html>
- [57] U. Pietsch, “X-ray Scattering from Semiconductors,” *J Appl Crystallogr*, vol. 38, no. 1, pp. 239–239, 2005, doi: 10.1107/s0021889804029176.
- [58] D. Perkins, “X-ray Diffraction and Mineral Analysis – Mineralogy.” Accessed: Sep. 01, 2023. [Online]. Available: <https://opengeology.org/Mineralogy/12-x-ray-diffraction-and-mineral-analysis/>
- [59] K. Peñaloza, “Síntesis y propiedades de transporte de gases de nuevas polinorbornén dicarboximidias conteniendo substituyentes aromaticos,” 2019.
- [60] V. Stannett, “The transport of gases in synthetic polymeric membranes - an historic perspective,” *J Memb Sci*, vol. 3, no. 2, pp. 97–115, 1978, doi: 10.1016/S0376-7388(00)83016-1.
- [61] M. Vasilopoulou *et al.*, “The influence of hydrogenation and oxygen vacancies on molybdenum oxides work function and gap states for application in organic optoelectronics,” *J Am Chem Soc*, vol. 134, no. 39, pp. 16178–16187, 2012, doi: 10.1021/ja3026906.
- [62] L. A. Mango and R. W. Lenz, “Hydrogenation of unsaturated polymers with diimide,” *Die Makromolekulare Chemie*, vol. 163, no. 1, pp. 13–36, 1973.
- [63] K. H. Yoon, K. O. Kim, M. Schaefer, and D. Y. Yoon, “Synthesis and characterization of hydrogenated poly(norbornene endo-dicarboximide)s prepared by ring opening metathesis polymerization,” *Polymer (Guildf)*, vol. 53, no. 11, pp. 2290–2297, 2012, doi: 10.1016/j.polymer.2012.02.047.
- [64] L. B. W. Lee and R. A. Register, “Hydrogenated ring-opened polynorbornene: A highly crystalline atactic polymer,” *Macromolecules*, vol. 38, no. 4, pp. 1216–1222, 2005, doi: 10.1021/ma048013a.
- [65] V. P. Borovik, V. F. Sedova, and O. P. Shkurko, “Heterogeneous catalytic hydrogenation of poly(styrene): Thermodynamics of Poly(vinylcyclohexane) containing diblock copolymers,” *Chem Heterocycl Compd (N Y)*, vol. 29, no. 11, pp. 1323–1327, 1993, doi: 10.1007/BF00532033.

- [66] 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.
- [67] N. Menges and M. Balci, “Catalyst-free hydrogenation of alkenes and alkynes with hydrazine in the presence of oxygen,” *Synlett*, vol. 25, no. 5, pp. 671–676, 2014, doi: 10.1055/s-0033-1340554.
- [68] C. E. Miller, “Hydrogenation with diimide,” *J Chem Educ*, vol. 42, no. 5, pp. 254–259, 1965, doi: 10.1021/ed042p254.
- [69] M. Ganesh Kumar, S. N. Benke, K. M. Poopathi Raja, and H. N. Gopi, “Engineering polypeptide folding through trans double bonds: Transformation of miniature  $\beta$ -meanders to hybrid helices,” *Chemical Communications*, vol. 51, no. 69, pp. 13397–13399, 2015, doi: 10.1039/c5cc04523a.
- [70] M. Debnath, T. Das, D. Podder, and D. Haldar, “ $\alpha,\epsilon$ -Hybrid Peptide Foldamers: Self-Assembly of Peptide with Trans Carbon-Carbon Double Bonds in the Backbone and Its Saturated Analogue,” *ACS Omega*, vol. 3, no. 8, pp. 8760–8768, 2018, doi: 10.1021/acsomega.8b00832.
- [71] M. Dömling *et al.*, “Spontaneous trans-Selective Transfer Hydrogenation of Apolar Boron–Boron Double Bonds,” *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 58, no. 29, pp. 9782–9786, 2019, doi: 10.1002/anie.201902656.
- [72] J. Schrickel, “Sulfonated polymers: Simple chemistry for high tech materials & applications,” *Speciality Chemicals Magazine*, no. November, p. 6, 2015.
- [73] F. Kučera and J. Jančář, “Homogeneous and heterogeneous sulfonation of polymers: A review,” *Polym Eng Sci*, vol. 3, no. 5, pp. 783–792, 1998.
- [74] I. Ruiz *et al.*, “Synthesis, characterization, and assessment of novel sulfonated polynorbornene dicarboximides as adsorbents for the removal of heavy metals from water,” *Environmental Science and Pollution Research*, 2021.
- [75] M. N. Pila, D. L. Ruiz, D. D. Colasurdo, and P. E. Allegretti, “Hidrocarburos aromáticos polinucleares,” p. 29, 2005.
- [76] A. G. Green and K. H. Vakil, “Studies on the sulphonation B-naphthylamine,” *Journal of the Chemical Society, Transactions*, vol. 113, pp. 35–44, 1918.
- [77] S. Dharmalingam, V. Kugarajah, and V. Elumalai, “Proton exchange membrane for microbial fuel cells,” in *PEM Fuel Cells: Fundamentals, Advanced Technologies, and Practical Application*, 2022, pp. 25–53.
- [78] D. S. Kim, C. Welch, R. P. Hjelm, Y. S. Kim, and M. D. Guiver, “Polymers in Membrane Electrode Assemblies,” in *Polymer Science: a Comprehensive Reference: Volume 1-10*, vol. 1–10, no. 2, Elsevier B.V., 2012, pp. 691–720. doi: 10.1016/B978-0-444-53349-4.00287-9.

- [79] J. Fang, J. Qiao, D. P. Wilkinson, and J. Zhang, *Electrochemical Polymer Electrolyte Membranes*. 2015.