
POSTGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“SÍNTESIS Y APLICACIÓN DE POLÍMEROS DE
NUEVOS DERIVADOS DE NORBORNILENO EN
LA SEPARACIÓN DE GASES”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES

P R E S E N T A:

M. en C. JOEL VARGAS ORTEGA

TUTOR: DR. MIKHAIL A. TLENKOPATCHEV





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: DR. JOAQUÍN PALACIOS ALQUISIRA
Vocal: DR. ABEL MORENO CÁRCAMO
Vocal: DRA. LIOUDMILA FOMINA
Vocal: DR. MIKHAIL A. TLENKOPATCHEV
Secretario: DRA. MARÍA DEL PILAR CARREÓN CASTRO

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

TUTOR DE TESIS:

DR. MIKHAIL A. TLENKOPATCHEV


FIRMA

Mis agradecimientos para:

- El Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, **CONACyT**, por la beca otorgada con número de registro 163803 para la realización de los estudios de Doctorado.
- A la Dirección General de Estudios de Posgrado, **DGEP**, a través de su Programa de Becas para Estudios de Posgrado en la UNAM, por la beca otorgada para la realización de los estudios de Doctorado.
- A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico, **DGAPA**, por la beca otorgada por parte del proyecto ES-104307 dentro del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica, **PAPIIT**, de la UNAM.
- Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, **IIM**, y a la Subcomisión de Superación Académica del Personal Académico del IIM por la beca otorgada dentro del Programa de Becas de Estudiantes Asociados a Proyectos de Investigación.
- Al Fondo Sectorial de Investigación Ambiental **SEMARNAT-CONACyT** por la Beca de Estudios de Doctorado otorgada dentro del proyecto No. 23432.

Agradezco especialmente a:

- Dr. Mikhail A. Tlenkopatchev por la dirección de esta investigación.
Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, CU, Coyoacán, México DF 04510, México.
- Dr. Evaristo Riande García y Dra. María del Mar López González.
Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Juan de la Cierva No. 3, 28006, Madrid, España.
- Dr. Manuel Aguilar Vega.
Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C., Unidad de Materiales, Calle 43 No. 130, Col. Chuburná de Hidalgo, C.P. 97200, Mérida, Yucatán, México.
- Dr. Rubén Gaviño Ramírez y M. en C. Jorge Cárdenas Pérez.
Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, CU, Coyoacán, México DF 04510, México.
- Lic. Marcos Fuentes Franco.
Director del Instituto Cultural y Educativo Coapa, S. C. Av. Delfín Madrigal Esq. Dalias, Col. Santo Domingo, Coyoacán, México DF, México.
- Alejandrina Acosta, Miguel A. Canseco, Gerardo Cedillo, Salvador López Morales, Leticia Baños López y Alfredo Maciel Cerda por su colaboración en las determinaciones realizadas durante el desarrollo de este trabajo.
- Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México por las facilidades otorgadas para la realización de esta investigación.

A mis Padres, mi Hermana y mi Arlette, los seres que más quiero y quienes siempre me han brindado todo su amor, comprensión y apoyo..... ¡Gracias!

A todas aquellas personas que me han brindado su amistad y que hoy están orgullosas por este paso que doy..... ¡Gracias!

Los resultados centrales de esta investigación fueron publicados en las siguientes revistas internacionales:

1. **J. Vargas**, A. A. Santiago, M. A. Tlenkopatchev, R. Gaviño, M. F. Laguna, M. López-González, E. Riande. Gas transport and ionic transport in membranes based on polynorbornenes with functionalized imide side groups. *Macromolecules* **2007**, *40*, 563-570.
2. **J. Vargas**, A. Martínez, A. A. Santiago, M. A. Tlenkopatchev, M. Aguilar-Vega. Synthesis and gas permeability of new polynorbornene dicarboximide with fluorine pendant groups. *Polymer* **2007**, *48*, 6546-6553.
3. **J. Vargas**, A. A. Santiago, M. A. Tlenkopatchev, R. Gaviño, M. F. Laguna, M. López-González, E. Riande. Sulfonated polynorbornene dicarboximide: candidate for proton exchange membrane fuel cells. *Advances in Technology of Materials and Materials Processing Journal* **2007**, *9* [2], 135-140.
4. A. A. Santiago, **J. Vargas**, R. Gaviño, A. M. Cerda, M. A. Tlenkopatchev. Synthesis and ring-opening metathesis polymerization of new oxanorbornene dicarboximides with fluorine pendant groups. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2007**, *208*, 1085-1092.

Resultados relacionados con esta investigación fueron publicados en las siguientes revistas internacionales:

1. Serguei Fomine, **Joel Vargas**, Mikhail A. Tlenkopatchev. Metathesis of Halogenated Olefins. A computational Study of Ruthenium Alkylidene Mediated Reaction Pathways. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2007**, *263*, 121-127.
2. **Joel Vargas**, Arlette A. Santiago, Rubén Gaviño, Alfredo Maciel Cerda, Mikhail A. Tlenkopatchev. Synthesis and Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP) of New N-Fluoro-phenylnorbornene Dicarboximides by 2nd Generation Ruthenium Alkylidene Catalysts. *Express Polymer Letters* **2007**, *1*, 274-282.
3. Serguei Fomine, **Joel Vargas**, Mikhail A. Tlenkopatchev. Difluoroethylene as a Chain Transfer Agent during Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP) of Norbornene by a Ruthenium Alkylidene Complex: A Computational Study. *Journal of Organometallic Chemistry* **2006**, *691*, 3343-3348.
4. Kenya Díaz, **Joel Vargas**, Luis F. del Castillo, Mikhail A. Tlenkopatchev, Manuel Aguilar-Vega. Polynorbornene Dicarboximides with Cyclic Pendant Groups: Synthesis and Gas Transport Properties. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2005**, *206*, 2316-2322.
5. Mikhail A. Tlenkopatchev, **Joel Vargas**, Marco A. Almaraz-Girón, María M. López-González, Evaristo Riande. Gas Sorption in New Fluorine Containing Polynorbornenes with Imide Side Chain Groups. *Macromolecules* **2005**, *38*, 2696-2703.

6. Serguei Fomine, **Joel Vargas**, Mikhail A. Tlenkopatchev. Computacional Modeling of Ruthenium Alkylidene Mediated Olefin Metathesis. A DFT Study of Reaction Pathways for the Ring-Opening Cross-Metathesis of Norbornene with Olefins. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2005**, 236, 156-161.
7. Serguei Fomine, **Joel Vargas**, Mikhail A. Tlenkopatchev. Density Functional Theory Study of Ruthenium Alkylidene Mediated Cross-Metathesis Reaction Pathways between Cycloolefins and Halogenated Olefins. *Organometallics* **2005**, 24, 5696-5701.
8. **Joel Vargas**, Ernesto Sánchez Colín, Mikhail A. Tlenkopatchev. Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP) of *N*-Cycloalkyl-7-Oxanorbornene Dicarboximides by well-Defined Ruthenium Initiators. *European Polymer Journal* **2004**, 40, 1325-1335.
9. **Joel Vargas**, Serguei Fomine, Mikhail A. Tlenkopatchev. Molecular Modeling of Metathesis Degradation of Polyalkenamers. 1. Degradation of Polynorbornene Via Cross-Metathesis with Linear Olefins. *Polymer Degradation and Stability* **2004**, 86, 85-93.
10. Mikhail A. Tlenkopatchev, **Joel Vargas**, María M. López-González, Evaristo Riande. Gas Transport in Polymers Prepared Via Metathesis Copolymerization of *exo-N*-Phenyl-7-Oxanorbornene-5,6-Dicarboximide and Norbornene. *Macromolecules* **2003**, 36, 8483-8488.

Resultados relacionados con esta investigación fueron publicados en extenso en los siguientes congresos:

1. **Joel Vargas**, Arlette A. Santiago, Mikhail A. Tlenkopatchev, Rubén Gaviño, M. F. Laguna, María del Mar López-González, Evaristo Riande. “New Proton Exchange Membranes Based on Sulfonated Polynorbornene Derivatives”. The III Russian Practical-Science Conference "New Polymeric Composite Materials", Nalchik, Rusia, 3-6 de Junio, **2007**, pp. 34-37.
2. **Joel Vargas**, Arlette A. Santiago, Araceli Martínez, Mikhail A. Tlenkopatchev, Manuel Aguilar-Vega. “Synthesis and Gas Transport Properties of New Fluorine-Containing Polynorbornenes”. The III Russian Practical-Science Conference "New Polymeric Composite Materials", Nalchik, Rusia, 3-6 de Junio, **2007**, pp. 80-83.
3. **Joel Vargas**, Arlette A. Santiago, Mikhail A. Tlenkopatchev, Rubén Gaviño. “Norbornene Dicarboximides with Fluorine Pendant Groups: Synthesis and Ring Opening Metathesis Polymerization”. XIX Congreso Nacional de Polímeros SPM 2006, Saltillo, México, 24-27 de Octubre, **2006**.

Los resultados relacionados con esta investigación fueron presentados en los siguientes congresos internacionales:

1. J. Vargas, A. A. Santiago, M. A. Tlenkopatchev. "Synthesis of Fluorine Containing Poly(oxanorbornene) Dicarboximides". Bayreuth Polymer Symposium. Bayreuth, Alemania, 9-11 de Septiembre, **2007**, 7393 (cartel).
2. A. A. Santiago, J. Vargas, M. A. Tlenkopatchev, M. M. López-González, E. Riande. "Gas Transport Properties of Poly(norbornene) Dicarboximides". Bayreuth Polymer Symposium. Bayreuth, Alemania, 9-11 de Septiembre, **2007**, 7395 (cartel).
3. Joel Vargas, Arlette A. Santiago, Mikhail A. Tlenkopatchev, Rubén Gaviño, María del Mar López-González, Evaristo Riande. "Sulfonated Polynorbornene Dicarboximide: Candidate for Proton Exchange Membrane Fuel Cells". 3rd International Symposium on Hybridized Materials with Super-Function. Monterrey, México, 3-6 de Diciembre, **2006**, PT-62 (cartel).
4. Araceli Martínez, Joel Vargas, Mikhail A. Tlenkopatchev. "Synthesis and Ring Opening Metathesis Polymerization (ROMP) of New *N*-Bis-(3,5-trifluoromethyl)-7-*exo*-Norbornene-5,6-Dicarboximide". International Conference on Polymers and Advanced Materials POLYMEX 2006. Huatulco, México, 5-6 de Noviembre, **2006**, 82 (cartel).
5. Joel Vargas, Arlette A. Santiago, Mikhail A. Tlenkopatchev. "Synthesis and Ring Opening Metathesis Polymerization (ROMP) of New *Endo* Norbornene Dicarboximides with Fluorine Pendant Groups". MACRO 2006 World Polymer Congress, 41st International Symposium on Macromolecules. Río de Janeiro, Brasil, 16-21 de Julio, **2006**, 1105 (cartel).
6. M. Mar López-González, E. Riande, M. Tlenkopatchev, J. Vargas, M. A. Girón. "Disolución de Gases en Nuevos Polynorbornenos Fluorados con Funciones Imida en Grupos Laterales". IX Simposio Latinoamericano de Polímeros, VII Congreso Iberoamericano de Polímeros. Valencia, España, 11-16 de Julio, **2004**, C-7-11 (cartel).
7. Joel Vargas, Mikhail A. Tlenkopatchev. "Síntesis de Nuevos Polímeros Vía Polimerización por Metátesis con Apertura de Anillo de Derivados de 7-Oxanorborneno". IX Simposio Latinoamericano de Polímeros, VII Congreso Iberoamericano de Polímeros. Valencia, España, 11-16 de Julio, **2004**, C-1-6 (cartel).
8. Joel Vargas, Mikhail A. Tlenkopatchev. "Polimerización de *N*-aril- y *N*-cicloalquil-Oxanorbornene Dicarboxiimidias Vía Metátesis con Apertura de Anillo". XXV Congreso Latinoamericano de Química. Cancún, México, 22-26 de Septiembre, **2002**, 624 (cartel).

CONTENIDO

	Pág
i. Glosario.....	1
ii. Resumen.....	2
iii. Índice de figuras.....	3
iv. Índice de esquemas.....	4
v. Índice de tablas.....	5
vi. Lista de compuestos sintetizados.....	6
1. Introducción.....	8
2. Justificación.....	10
3. Hipótesis.....	11
4. Objetivos.....	12
5. Generalidades.....	13
5.1. Metátesis de olefinas.....	13
5.2. Polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP).....	14
5.3. Sistemas catalíticos.....	16
5.4. Condiciones de reacción.....	18
5.5. Aplicaciones prácticas.....	19
5.6. Membranas poliméricas.....	22
5.7. Membranas para la separación de gases.....	24
5.8. Membranas de intercambio iónico.....	28
6. Parte experimental.....	33
6.1. Reactivos.....	33
6.2. Síntesis de monómeros.....	33
6.3. Síntesis de polímeros.....	37
6.4. Modificación de polímeros.....	39
6.5. Técnicas.....	41
7. Discusión y resultados.....	45
7.1. Síntesis de monómeros.....	45
7.2. Síntesis de polímeros.....	49
7.3. Modificación de polímeros.....	57
7.4. Propiedades de permeabilidad a gases.....	63
7.5. Propiedades de conductividad iónica.....	71
8. Conclusiones.....	77
9. Perspectivas.....	79
10. Referencias bibliográficas.....	80

i. GLOSARIO

ROMP	Polimerización por metátesis con apertura de anillo
Ph	Fenil
Cy	Ciclohexil
Cp	Ciclopentil
SBR	Hule butadieno-estireno
EPDM	Hule etileno-propileno-dieno
T_g	Temperatura de transición vítrea
T_d	Temperatura de descomposición
T_f	Temperatura de fusión
P	Coefficiente de permeabilidad
D	Coefficiente de difusión
S	Coefficiente de solubilidad
α	Coefficiente de permeoselectividad
PEM	Membrana de intercambio protónico
PEMFC	Celda de combustible con membrana de intercambio protónico
FT-IR	Espectroscopía de infrarrojo
^1H NMR	Resonancia magnética nuclear de protón
^{13}C NMR	Resonancia magnética nuclear de carbono
^{19}F NMR	Resonancia magnética nuclear de flúor
TFA	Ácido trifluoroacético
TMS	Tetrametilsilano
M_n	Peso molecular promedio en número
M_w	Peso molecular promedio en peso
M_w/M_n	Distribución de pesos moleculares ó índice de polidispersidad
CDCl_3	Cloroformo deuterado
DMSO-d_6	Sulfóxido de dimetilo deuterado
GPC	Cromatografía de permeación en gel
TMA	Análisis termomecánico
TGA	Análisis termogravimétrico
σ_u	Resistencia a la tensión
E	Módulo de Young
IEC	Capacidad de intercambio iónico
σ	Conductividad iónica
m	Concentración molal
ρ	Densidad
FFV	Fracción de volumen libre
DS	Grado de sulfonación
DS_T	Grado de sulfonación calculado por titulación química
DS_{AE}	Grado de sulfonación calculado por análisis elemental
fem	Fuerza electromotriz
R_o	Resistencia protónica
γ	Coefficiente de actividad
$\langle t_+^1 \rangle$	Número de transporte de protón

ii. RESUMEN

En el presente trabajo es reportada la síntesis, polimerización y aplicación de los nuevos monómeros *exo-N-3,5-bis(trifluorometil)fenil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboximida*, *exo-N-pentafluoro fenil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboximida* y *N-fenil-exo-endo-norbornilen-5,6-dicarboximida* utilizando catalizadores de alquilideno de rutenio. Los polímeros obtenidos presentan altas temperaturas de transición vítrea (187-222 °C), pesos moleculares del orden de 10^5 y distribuciones de pesos moleculares de 1.08 a 1.44.

Los resultados de permeabilidad, difusión y solubilidad obtenidos en membranas de poli(*exo-N-3,5-bis(trifluorometil)fenil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboximida*) indican que la introducción de grupos colgantes y voluminosos en la estructura polimérica, tales como CF_3 , originan un incremento en la fracción de volumen libre disponible para la permeabilidad y difusión de gases.

La hidrogenación y posterior sulfonación de polinorbornilenos funcionalizados con grupos imidas laterales, específicamente, poli(*N-fenil-exo-endo-norbornilen-5,6-dicarboximida*) ha sido efectuada. Las características de transporte de gases y permeoselectividad de las membranas preparadas a partir de los tres polímeros: insaturado, hidrogenado y sulfonado, fueron investigadas ampliamente. Los resultados han demostrado que la hidrogenación del polímero inicial promueve el empaquetamiento de las cadenas poliméricas y la eficiencia en este empaquetamiento es todavía incrementada por la sulfonación del polímero hidrogenado.

El estudio de fuerza electromotriz en celdas de concentración con la membrana sulfonada separando soluciones de ácido clorhídrico y cloruro de sodio a diferentes concentraciones, respectivamente, indican que las membranas exhiben una alta permeoselectividad a protones y iones sodio que disminuye conforme la concentración aumenta y que la hacen muy atractiva para aplicaciones de separación iónica, tales como la electrodiálisis. Además, estas membranas sulfonadas exhiben buena conductividad iónica a bajos niveles de absorción de agua.

iii. ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Pág.
1. Reacciones de metátesis: (a) polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP), (b) metátesis con formación de anillo (RCM), (c) metátesis cruzada (CM).....	14
2. Polimerización vinílica y polimerización por metátesis con apertura de anillo.....	15
3. Ejemplos representativos de complejos de metales de transición usados en la catálisis de la metátesis olefínica.....	18
4. Polímeros comerciales sintetizados vía ROMP.....	20
5. Celda de combustible con membrana de intercambio protónico (PEMFC).....	30
6. Espectro de ¹ H NMR de (a) monómero TFMPhONDI y (b) polímero P-TFMPhONDI obtenido con el catalizador I	52
7. Espectro de ¹ H NMR de (a) monómero PFPhONDI y (b) polímero P-PFPhONDI obtenido con el catalizador I	53
8. Rayos X de poli(<i>exo-N</i> -3,5-bis(trifluorometil)fenil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboximida), P-TFMPhONDI	56
9. Espectro de ¹ H NMR de (a) monómero PhNDI, (b) polímero P-PhNDI obtenido con el catalizador II y (c) su análogo saturado P-HPhNDI	58
10. Rayos X de (a) poli(<i>N</i> -fenil- <i>exo-endo</i> -norbornilen-5,6-dicarboximida) y (b) poli(<i>N</i> -fenil- <i>exo-endo</i> -norbornilen-5,6-dicarboximida) hidrogenado.....	60
11. Espectro de FT-IR de (a) poli(<i>N</i> -fenil- <i>exo-endo</i> -norbornilen-5,6-dicarboximida) hidrogenado y (b) poli(<i>N</i> -fenil- <i>exo-endo</i> -norbornilen-5,6-dicarboximida) hidrogenado-sulfonado.....	61
12. Factor de separación de Hidrógeno con respecto a otros gases, B , como una función de los coeficientes de permeabilidad de B	67
13. Factor de separación de Helio con respecto a otros gases, B , como una función de los coeficientes de permeabilidad de B	70
14. Evolución de la fuerza electromotriz con respecto al tiempo en la membrana de poli(<i>N</i> -fenil- <i>exo-endo</i> -norbornilen-5,6-dicarboximida) hidrogenado-sulfonado.....	72
15. Número de transporte de protón (○) y de catión sodio (■) en la membrana poli(<i>N</i> -fenil- <i>exo-endo</i> -norbornilen-5,6-dicarboximida) hidrogenado-sulfonado.....	74

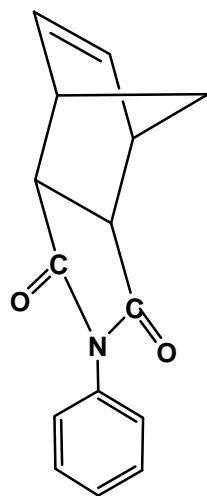
iv. ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema	Pág.
1. Síntesis del anhídrido <i>exo</i> (90%)- <i>endo</i> (10%)-norbornilen-5,6-dicarboxílico, NDA	45
2. Síntesis de <i>N</i> -fenil- <i>exo-endo</i> -norbornilen-5,6-dicarboximida [57,58], PhNDI	46
3. Síntesis de <i>exo-N</i> -3,5-bis(trifluorometil)fenil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboximida, TFMPhONDI	46
4. Síntesis de <i>exo-N</i> -pentafluorofenil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboximida, PFPhONDI	47
5. Polimerización por metátesis con apertura de anillo de las norbornilen dicarboximidias sintetizadas.....	49
6. Hidrogenación de poli(<i>N</i> -fenil- <i>exo-endo</i> -norbornilen-5,6-dicarboximida) con el catalizador de Wilkinson.....	57
7. Sulfonación de poli(<i>N</i> -fenil- <i>exo-endo</i> -norbornilen-5,6-dicarboximida) hidrogenado con sulfato de acetilo.....	62

v. ÍNDICE DE TABLAS

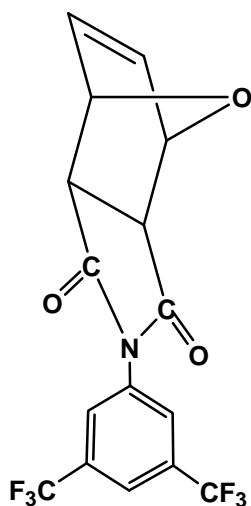
Tabla	Pág.
1. Clasificación de las membranas y procesos de separación con membranas.....	23
2. Temperatura de fusión de los monómeros sintetizados.....	48
3. Condiciones de polimerización de los monómeros norbornilen dicarboximidás.....	50
4. Propiedades físicas de los polímeros sintetizados.....	55
5. Coeficientes de Permeabilidad (barrer), Difusión (cm^2/s) y Solubilidad ($\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3\text{cmHg}$) a 30 °C y 1 atm para membranas de P-PhNDI y P-HPhNDI	63
6. Coeficientes de Permeabilidad (barrer), Difusión (cm^2/s) y Solubilidad ($\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3\text{cmHg}$) a 30 °C y 1 atm para la membrana de P-SHPhNDI	64
7. Coeficientes de Permeabilidad, Difusión y Solubilidad a 35 °C y 10 atm para la membrana de P-TFMPhONDI y algunos polinorbornenos.....	68
8. Factores de separación de O_2/N_2 y CO_2/CH_4 de las polinorbornilen imidas sintetizadas como una función de los coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad, respectivamente.....	69
9. Concentración de ácido clorhídrico (molalidad), m , coeficiente de actividad, γ , y fuerza electromotriz, fem , para la membrana de P-SHPhNDI	71
10. Concentración de cloruro de sodio (molalidad), m , coeficiente de actividad, γ , y fuerza electromotriz, fem , para la membrana de P-SHPhNDI	72

vi. LISTA DE COMPUESTOS SINTETIZADOS



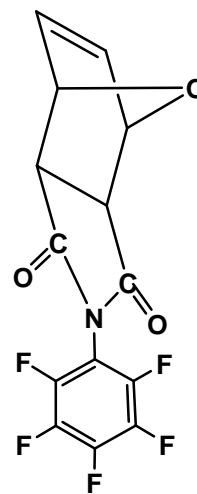
PhNDI

N-fenil-*exo-endo*-norbornilen-5,6-dicarboximida



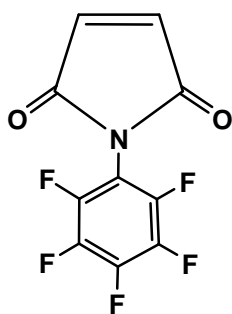
TFMPPhNDI

exo-N-3,5-bis(trifluorometil)fenil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboximida



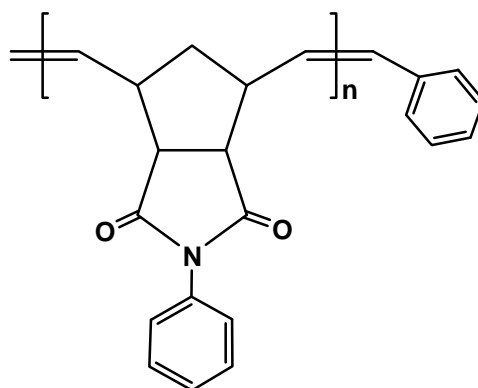
PFPhNDI

exo-N-pentafluorofenil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboximida



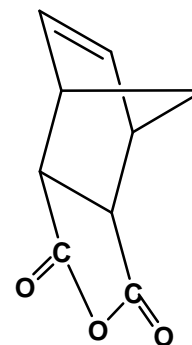
PFPhMI

N-pentafluorofenil maleimida



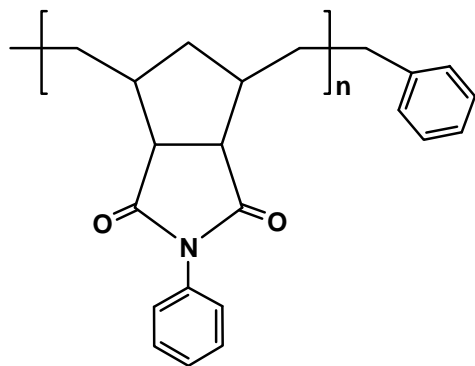
P-PhNDI

Poli(*N*-fenil-*exo-endo*-norbornilen-5,6-dicarboximida)



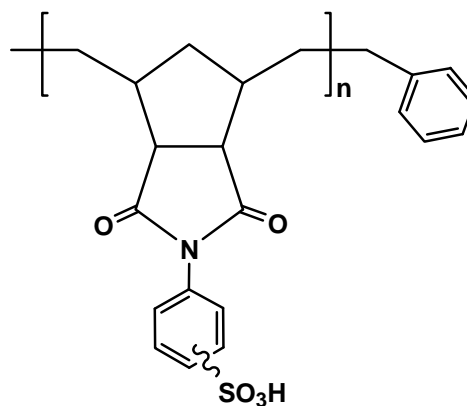
NDA

anhídrido *exo*(90%)-*endo*(10%)-norbornilen-5,6-dicarboxílico



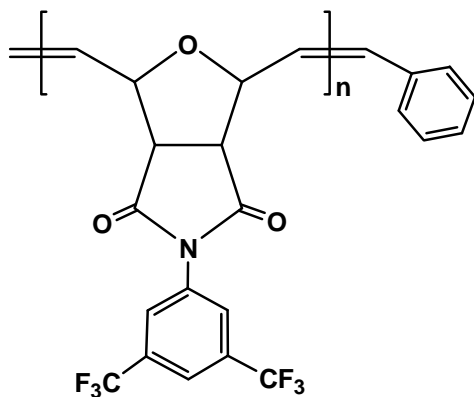
P-HPhNDI

poli(*N*-fenil-*exo-endo*-
norbornilen-5,6-dicarboximida)
hidrogenado



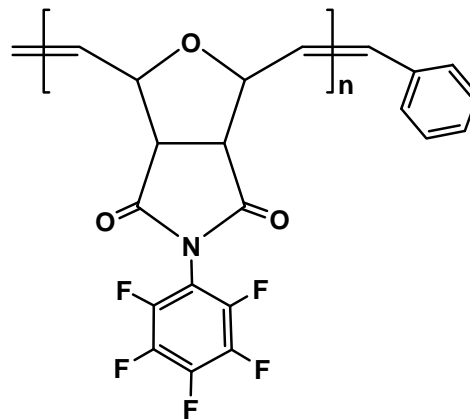
P-SHPhNDI

poli(*N*-fenil-*exo-endo*-
norbornilen-5,6-dicarboximida)
hidrogenado-sulfonado



P-TFMPPhONDI

poli(*exo-N*-3,5-
bis(trifluorometil)fenil-7-
oxanorbornilen-5,6-dicarboximida)



P-PFPhONDI

poli(*exo-N*-pentafluorofenil-7-
oxanorbornilen-5,6-
dicarboximida)

1. INTRODUCCIÓN

La polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP) de olefinas cíclicas es usada ampliamente para la síntesis de polímeros insaturados. Esta ruta de síntesis hace posible la obtención de nuevos materiales poliméricos que no pueden ser preparados por métodos de polimerización convencionales. La ROMP utiliza catalizadores de metátesis de nueva generación con base en metales de transición (Ru, W, etc.) conocidos como metal-alquilideno cuyo uso conduce a la obtención de polímeros lineales con alto peso molecular y una distribución de pesos moleculares muy estrecha. Monómeros tales como ciclooctadieno, dicitopentadieno y norbornileno han sido polimerizados por esta vía a escala industrial y han encontrado aplicaciones muy importantes como materiales antivibrantes, antisonoros y algunas tan especiales como la recuperación de petróleo derramado y como intermediarios en síntesis químicas.

Los polímeros obtenidos a partir de cicloolefinas derivadas de norbornileno, por ejemplo, han sido objeto de numerosas investigaciones debido no sólo a su aplicación como membranas en la separación de mezclas de gases e hidrocarburos sino también a su reciente aplicación como polímeros telequéricos, los cuales pueden participar como agentes de entrecruzamiento, como macromonómeros en copolimerizaciones por condensación y en la preparación de copolímeros en bloque con estructura bien definida. La facilidad con la que se preparan monómeros derivados de norbornileno, a través de la reacción de Diels-Alder y utilizando materias primas económicamente accesibles como ciclopentadieno y otras olefinas, sugiere que los polinorbornilenos funcionalizados muy pronto complementarán ó substituirán a otros polialquenos comúnmente empleados en la industria.

En el grupo de investigación sobre metátesis del Instituto de Investigaciones en Materiales han sido desarrolladas estructuras poliméricas que presentan dobles enlaces a lo largo de la cadena principal y que además contienen grupos imida en posiciones laterales. Así mismo, han sido modificados sistemáticamente los substituyentes del grupo imida y a partir de membranas obtenidas de la estructura polimérica resultante los coeficientes de permeabilidad (P), difusión (D) y solubilidad (S) a gases han sido determinados. Estos

substituyentes afectan considerablemente las propiedades térmicas y mecánicas del material, y en general, todos ellos presentan altos coeficientes de permeoselectividad para el hidrógeno, es decir, exhiben características notables para la separación de hidrógeno a partir de mezclas con hidrocarburos tales como CH₄, C₂H₆, C₂H₄, entre otros. Los enlaces

polares $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$ y $\text{C}-\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array}$ de las polinorbornilen dicarboximidias originan fuertes interacciones intermoleculares que dificultan la difusión de permeantes gaseosos en la matriz polimérica. Para superar esta limitación serán introducidos substituyentes laterales con átomos de flúor los cuales incrementarán la permeabilidad de gases sin afectar negativamente la selectividad de la membrana.

En la búsqueda por determinar cómo la presencia de estos grupos y la modificación de la estructura química influyen en las características de permeoselectividad de los polinorbornilenos, la siguiente etapa de la investigación consistirá en hidrogenar los dobles enlaces de la cadena principal de la macromolécula. Esto permitirá obtener estructuras poliméricas muy atractivas, con mayor estabilidad termo-oxidativa y con un mejor desempeño en la selectividad de gases en comparación con el polímero insaturado original.

En particular y como una extensión natural de esta investigación, la hidrogenación de polinorbornilen dicarboximidias aromáticas tales como el poli(*N*-fenil-*exo-endo*-norbornilen-5,6-dicarboxiimida) permitirá llevar a cabo la sulfonación del anillo bencénico sin la posibilidad de reacciones secundarias, obteniéndose un polímero aún más versátil debido a que no sólo podrá ser utilizado como membrana en la separación de gases sino también como membrana de intercambio iónico donde el desarrollo de nuevos polielectrolitos se ha convertido en una área floreciente de la investigación científica puesto que, además de sus usos tradicionales en los procesos de separación iónica, las membranas de intercambio catiónico están siendo investigadas como electrolitos para ser utilizadas en baterías y celdas de combustible.

2. JUSTIFICACIÓN

El campo de aplicación de las membranas poliméricas es muy amplio pues han sido utilizadas en el tratamiento de diversas mezclas ya sea para concentrarlas o diluirlas. Las áreas de la ingeniería que más han sido favorecidas con estas aplicaciones son principalmente las industrias de los alimentos, la medicina, la petroquímica y la electrónica, entre otras, donde son observados procesos de separación ó purificación de gases tales como hidrógeno de la disociación del amonio, el ácido sulfhídrico y el helio a partir del gas natural de las refinerías, y la obtención de oxígeno a partir del aire, entre otros. Las membranas poliméricas también han sido utilizadas para la recuperación de substancias valiosas presentes en aguas residuales y de gases de desecho industrial los cuales simplemente son causa de una severa contaminación ambiental. La tecnología de membranas poliméricas lograría hacer más eficientes los procesos industriales debido a que la separación sería con un mínimo de consumo de energía. Menos energía significa menos combustibles y por lo tanto menor contaminación, es decir, se dispondría de una tecnología limpia. En todos los aspectos de las aplicaciones, la literatura aumenta considerablemente bajo la ideología de convertirlas, en un futuro próximo, en tecnologías accesibles para todos los países.

Existen varias razones por las cuales la aplicación como membranas de los polinorbornilenos con grupos imida es muy atractiva para la industria del gas y del petróleo. Las polinorbornilen dicarboximidadas exhiben propiedades únicas producto de la combinación de propiedades de dos polímeros muy distintos entre sí: las poliimidadas que además de tener altas temperaturas de transición vítrea ($T_g = 250-420$ °C, para poliimidadas aromáticas con base en el anhídrido piromelítico, por ejemplo) y de degradación también presentan propiedades de selectividad hacia ciertos gases; y los polinorbornilenos que son materiales elastoméricos permeables y muy compatibles químicamente con los hidrocarburos. La combinación de estas propiedades permite controlar la permeabilidad y selectividad de gases variando sistemáticamente la estructura química de la macromolécula.

3. HIPÓTESIS

El enfoque de este proyecto consiste en la síntesis, caracterización y aplicación de nuevas polinorbornilen dicarboximidas como membranas poliméricas en procesos de separación selectiva de gases tales como hidrógeno de nitrógeno, nitrógeno de oxígeno, bióxido de carbono de metano, entre otros.

Para tal efecto, esta investigación será efectuada considerando:

(a) que la introducción de un grupo voluminoso con átomos de flúor incrementará la distancia entre cadenas poliméricas y por lo tanto el volumen libre disponible para la difusión de moléculas gaseosas sin afectar negativamente la selectividad de gases de las polinorbornilen dicarboximidas y

(b) que la saturación de la cadena principal deberá incrementar la permeoselectividad de gases de esta clase de polímeros y que además abrirá las puertas para la síntesis de una membrana con grupos iónicos anclados en su estructura, los cuales la harán aún más permeoselectiva a gases y a su vez permitirán su aplicación como membrana de intercambio iónico.

Con base en lo anterior, serán elucidados los efectos ejercidos por las modificaciones de la estructura química, de la cadena principal y de los sustituyentes laterales, en las propiedades de permeabilidad (solubilidad, difusión y selectividad) de gases de las polinorbornilen dicarboximidas.

4. OBJETIVOS

General

- Estudiar las propiedades de permeabilidad de los polímeros derivados de norbornileno para la separación selectiva de gases tales como He, H₂, N₂, O₂ y CO₂ y de diferentes hidrocarburos comúnmente empleados en la industria petroquímica tales como el CH₄ a 30 °C y 10 atm.

Particulares

- Sintetizar nuevos monómeros derivados de norbornileno a través de la reacción del anhídrido *exo*-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboxílico, anhídrido maleico y anhídrido *exo-endo*-norbornilen-5,6-dicarboxílico con 3,5-bis(trifluorometil)anilina, *N*-pentafluoro fenil amina y anilina, respectivamente.
- Polimerizar vía metátesis con apertura de anillo (ROMP) los nuevos monómeros norbornilen dicarboximidias utilizando catalizadores de nueva generación con base en rutenio.
- Modificar la macromolécula insaturada poli(*N*-fenil-*exo-endo*-norbornilen-5,6-dicarboximida) vía reacción de hidrogenación utilizando el catalizador de Wilkinson ClRh(PPh₃)₃.
- Modificar el poli(*N*-fenil-*exo-endo*-norbornilen-5,6-dicarboximida) hidrogenado vía reacción de sulfonación con sulfato de acetilo y determinar su posible aplicación como membrana de intercambio iónico.

5. GENERALIDADES

5.1. Metátesis de olefinas

La metátesis de olefinas ó transalquilidenación es un proceso único de ruptura y reformación del doble enlace carbono-carbono, es decir, ocurre el intercambio de grupos alquilidenos entre dos alquenos substituidos a través de una cicloadición [2+2]. Este arreglo del doble enlace carbono-carbono puede ser efectuado de forma productiva, para generar una nueva olefina y un nuevo complejo metalcarbano, ó de forma no productiva, la cual conduciría a la obtención de los materiales iniciales. Esta reacción es catalizada por una gran variedad de complejos solubles y catalizadores soportados con base en metales de transición [1]. La expresión “metátesis de olefinas” fue usada por primera vez en 1967 por Calderon [2] y el mecanismo metalcarbano, originalmente propuesto por Hérisson y Chauvin en 1971, establece que la reacción procede vía la formación de un intermediario metalciclobutano [3]. Como la mayoría de los procesos catalíticos fue descubierta por accidente durante estudios realizados sobre polimerizaciones tipo Ziegler con sistemas metálicos y llamó enormemente la atención de la comunidad científica cuando el grupo Phillips desarrolló el proceso comercial triolefínico a finales de 1960.

A pesar de que numerosas investigaciones en esta área habían sido publicadas, la mayoría de las cuales estaban enfocadas en la creciente utilidad de esta reacción en la síntesis orgánica y la química de los polímeros [4,5], el alcance de la metátesis de olefinas era limitada debido al insuficiente desempeño catalítico. Por lo tanto, los avances más importantes de los últimos 15 años sólo fueron posibles gracias al diseño de complejos metálicos que iniciaran directamente todos los tipos de reacción de la metátesis olefínica. Hoy en día esta reacción es considerada una herramienta indispensable para la síntesis química de moléculas que son difíciles ó imposibles de obtener por otros métodos y ha sido exitosamente empleada para preparar tanto materiales poliméricos a partir de la polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP) como pequeñas moléculas, cíclicas y acíclicas, a través de la metátesis con formación de anillo (RCM) y la metátesis cruzada (CM), respectivamente (Figura 1).

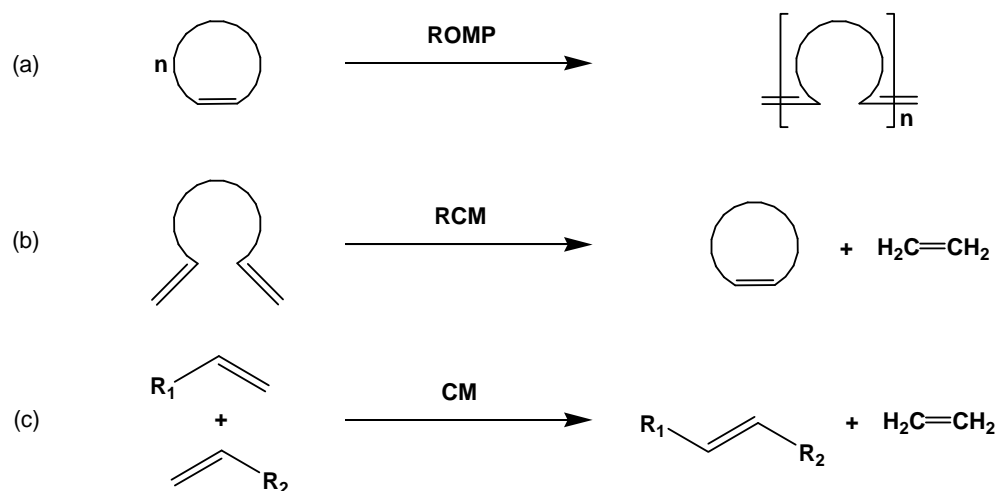


Figura 1. Reacciones de metátesis: (a) polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP), (b) metátesis con formación de anillo (RCM), (c) metátesis cruzada (CM).

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

En la presencia de sistemas catalíticos específicos, las cicloolefinas (cicloalquenos) experimentan polimerización vinílica y polimerización por metátesis con apertura de anillo produciendo poli(cicloalquenos) y poli(alquenameros), respectivamente (Figura 2). La polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP) de las cicloolefinas es uno de los descubrimientos más notables en la química de los polímeros desde el advenimiento de la polimerización de olefinas con catalizadores Ziegler-Natta y, debido a que permite la incorporación directa de grupos funcionales a partir del monómero, se ha convertido en un método versátil para la síntesis de una amplia gama de arquitecturas macromoleculares.

La mayor ventaja de la ROMP es el control preciso que se tiene sobre las propiedades físicas y químicas del polímero sintetizado, particularmente las características mecánicas, eléctricas y ópticas así como la resistencia al calor y al medio ambiente [6]. A través de la selección cuidadosa del sistema catalítico la ROMP puede ser utilizada como una polimerización viviente sin reacciones de transferencia de cadena, pesos moleculares predecibles y distribuciones de pesos moleculares estrechas. En la polimerización por

metátesis con apertura de anillo la cadena crece por un mecanismo de inserción que involucra una especie propagante metalcarbeno y la cicloolefina experimentará la apertura del anillo en el doble enlace carbono-carbono originándose un polímero insaturado en el cual el grado de insaturación es preservado a lo largo de la cadena. Lo anteriormente expuesto es una ventaja distintiva debido a que las insaturaciones representan sitios adicionales para funcionalizaciones futuras.

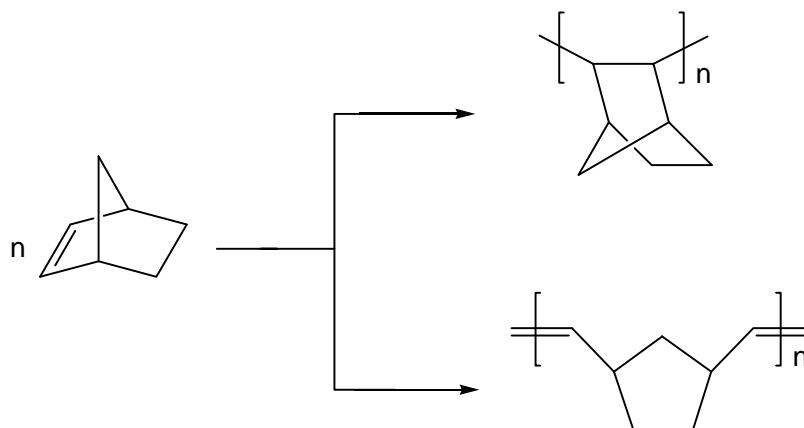


Figura 2. Polimerización vinílica y polimerización por metátesis con apertura de anillo.

Dependiendo principalmente de las condiciones de reacción y de la estructura del monómero, la ROMP puede resultar en la formación de estereoconfiguraciones *trans* ó *cis* de los dobles enlaces en la cadena polimérica. En el caso de olefinas policíclicas, el ciclo incorporado en la cadena polimérica dará origen a estructuras en las cuales los anillos sucesivos exhibirán configuraciones isotácticas, sindiotácticas ó atácticas. Además, cuando la cicloolefina presente sustituyentes en ciertas posiciones, serán originadas estructuras poliméricas cabeza-cabeza, cabeza-cola ó cola-cola. Polímeros entrecruzados son formados cuando el monómero presenta dos ó más órdenes de insaturación y, dependiendo de la naturaleza del monómero, el sistema catalítico y los parámetros de reacción, oligómeros cíclicos ó macrociclos también pueden ser obtenidos.

Debido a su alta disponibilidad las olefinas monocíclicas no substituidas han sido ampliamente utilizadas en la ROMP en la presencia de diversos sistemas catalíticos [7]. La substitución de este tipo de olefinas con grupos alquilo ó arilo, tanto lineales como

ramificados, brinda monómeros útiles para la síntesis de polímeros con estructuras y características particulares. Es esencial que los sustituyentes sean posicionados lejos del doble enlace carbono-carbono para reducir el impedimento estérico de lo contrario la polimerización es fuertemente inhibida. Monómeros tales como norborneno, norbornadieno y sus derivados constituyen un gran grupo de olefinas bicíclicas las cuales han sido ampliamente utilizadas en la ROMP debido a su alta reactividad [8].

Las olefinas policíclicas con grupos funcionales y estructura norbornénica constituyen una clase especial de monómeros los cuales pueden ser fácilmente obtenidos a partir de materias primas económicamente accesibles y métodos de síntesis convencionales como la reacción de Diels-Alder [9-12]. Estos monómeros han permitido la obtención de una serie de polímeros especiales con propiedades mecánicas, físicas y ópticas excelentes [13,14]. En particular, los polímeros fluorados exhiben propiedades de transporte de gases mejoradas que los convierten en materiales con aplicaciones prácticas interesantes [15-17]. Cabe señalar que el átomo de flúor puede ser introducido directamente en el esqueleto bicíclico, en sustituyentes laterales ó en ambas formas [18-20].

5.3. Sistemas catalíticos

Los catalizadores heterogéneos de molibdeno, sintetizados por Eleuterio en 1957, fueron los primeros que demostraron ser activos en la ROMP de cicloolefinas [21]. Desde este descubrimiento, esta clase de catalizadores fueron desarrollados rápidamente durante las últimas tres décadas debido a su potencial, sin precedentes, para crear nuevos polímeros de alto desempeño con grandes aplicaciones en tecnologías modernas.

La primera generación de catalizadores eran mezclas multicomponentes capaces únicamente de polimerizar olefinas cíclicas tensionadas [22-24]. Sin embargo, en la década pasada fueron desarrolladas series de complejos bien definidos que intensificaron la metátesis olefínica [25-27]. El complejo titanociclobutano **1** fue el primer ejemplo de un sistema bien definido que pudo ser aislado (Figura 3) y aunque era capaz de polimerizar el norborneno de manera viviente no era muy tolerante a los grupos funcionales ya que

ésteres, aldehídos, cetonas y especies próticas preferían reaccionar con **1** más que las olefinas [25,26]. Catalizadores de un solo componente, basados en Ta y Re, fueron desarrollados casi inmediatamente y exhibieron actividades similares a **1** en la metátesis de olefinas. Una variedad de catalizadores de Mo y W fueron desarrollados por Schrock y colaboradores a finales de 1980 y principios de 1990 [25]. Con la apropiada sustitución de ligantes, estos catalizadores fueron altamente activos en la polimerización de una amplia gama de olefinas cíclicas. Sin embargo, su viabilidad estaba limitada debido a su baja estabilidad térmica y a su alta sensibilidad al oxígeno, al agua y a grupos funcionales tales como alcoholes y aldehídos. Además, debían ser utilizados disolventes y materias primas rigurosamente purificados para evitar la descomposición prematura del catalizador.

Una nueva clase de catalizadores basados en rutenio fue reportada por Grubbs en 1992 los cuales demostraron ser estables a varios grupos funcionales incluyendo alcoholes, aldehídos, ácidos, aire y disolventes próticos [27,28]. Por ejemplo, el norborneno y otras olefinas cíclicas altamente tensionadas tales como el ciclobuteno y el *trans*-cicloocteno fueron polimerizadas de manera viviente por el complejo **2**. Sin embargo, fue inactivo para la polimerización de cicloolefinas menos tensionadas y para la metátesis acíclica. La modificación del complejo **2** a través del intercambio de ligantes trifenilfosfina (PPh₃) por triciclohexilfosfina (PCy₃) (complejo **3**) ó triciclopentilfosfina (PCp₃) resultó en la obtención de catalizadores más activos [29]. A pesar de que los catalizadores de rutenio son generalmente más tolerantes a los grupos funcionales que sus contrapartes basadas en molibdeno, sus actividades son generalmente mucho más bajas. Un hecho relevante ocurrió en 1999 con la síntesis de una nueva clase de catalizadores basados en rutenio [30-32], la sustitución de uno de los ligantes del complejo **3** por un ligante carbeno N-heterocíclico tal como el 1,3-dimesitil-imidazol-2-ilideno ó su análogo saturado resultó en la síntesis de los catalizadores **4** y **5**, respectivamente. Estos catalizadores exhiben actividades que compiten con aquellas de los sistemas basados en molibdeno, superan por mucho la tolerancia a los grupos funcionales de los catalizadores de rutenio anteriormente señalados, exhiben mejores estabilidades térmicas, son relativamente inertes hacia el oxígeno y permiten el uso de cargas extremadamente bajas en las reacciones de metátesis.

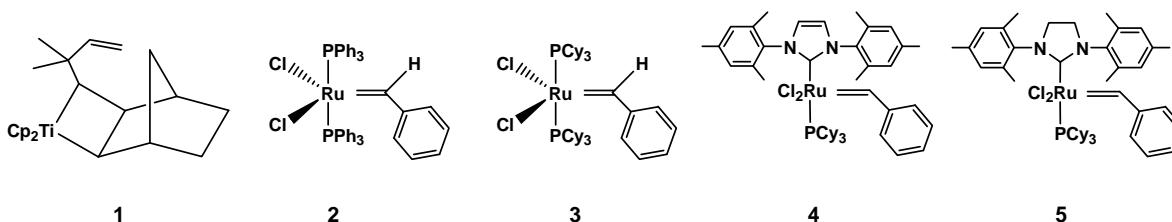


Figura 3. Ejemplos representativos de complejos de metales de transición usados en la catálisis de la metátesis olefínica.

5.4. Condiciones de reacción

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

La concentración del monómero es un factor importante que gobierna la velocidad de polimerización de la cicloolefina, la estructura, el peso molecular y el rendimiento del polímero. Hocker y colaboradores propusieron el concepto de concentración crítica $[M]_c$ [33], definida como la cantidad total de monómero por unidad de volumen que forma productos cíclicos. Si la concentración inicial de monómero $[M]_o$ es inferior a $[M]_c$, sólo serán obtenidos oligómeros cíclicos y lineales debido a reacciones de transferencia. Por el contrario, si $[M]_o$ es superior a $[M]_c$, será obtenido polímero lineal de alto peso molecular.

La concentración de catalizador determinará el número de centros activos y por lo tanto influirá directamente en la conversión del monómero. Un incremento en la concentración del catalizador conducirá a un incremento de la velocidad de reacción y al mismo tiempo a

una disminución del peso molecular del polímero. Dependiendo en gran medida de la actividad del catalizador y de la reactividad del monómero, las concentraciones de catalizador utilizadas son del orden de 10^{-3} - 10^{-6} mol/L.

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

En la ROMP el disolvente debe ser inerte hacia el catalizador y la cicloolefina, es decir, no debe desactivarlos ó consumirlos en reacciones secundarias ni experimentar transformación alguna en presencia de ellos. Debe ser cuidadosamente purificado para mantener una alta actividad y selectividad del sistema catalítico por un periodo de tiempo prolongado y no contener trazas de impurezas tales como humedad, aire u otras sustancias que pudieran inhibir el catalizador. El disolvente debe poseer un gran poder de solvatación para el catalizador, la cicloolefina, los intermediarios y productos de reacción de alto peso molecular. Finalmente, aunque no han sido reportados estudios cuantitativos sobre el efecto de la agitación en los parámetros de reacción, generalmente es aceptado que una agitación adecuada de la mezcla de reacción genera un contacto mejor y uniforme del catalizador y los reactivos, una óptima transferencia de calor y masa, así como el incremento de la conversión del monómero y el rendimiento de la polimerización.

5.5. Aplicaciones prácticas

El progreso realizado durante los últimos años en la polimerización por metátesis con apertura de anillo ha estimulado una variedad de aplicaciones comerciales, científicas y tecnológicas. Estas aplicaciones van desde productos industriales hasta la manufactura de polímeros especiales adecuados para la tecnología de vanguardia en las áreas automotriz,

cómputo, microelectrónica, óptica, entre otras. Además, la ROMP ha permitido la síntesis de nuevos materiales con estructuras sin precedentes las cuales no eran posibles de obtener por las técnicas conocidas (Figura 4).

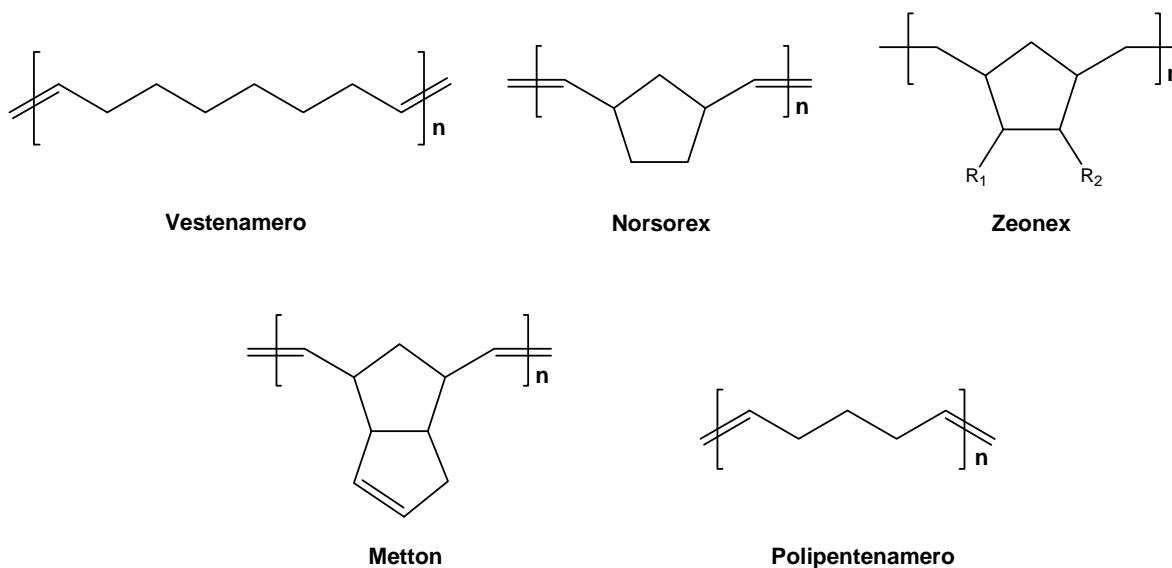


Figura 4. Polímeros comerciales sintetizados vía ROMP.

El polioctenamero ha sido manufacturado desde 1980 por Chemische Werke Huls, en una planta con capacidad para producir alrededor de 12,000 toneladas al año, bajo el nombre comercial “vestenamero” y actualmente es distribuido en una variedad de productos dependiendo del peso molecular y el contenido *trans* de los dobles enlaces. Es utilizado principalmente como plastificante ó agente de entrecruzamiento debido a que su viscosidad es inusualmente más baja comparada con la de otros elastómeros. El vestenamero ha sido empleado en todas las áreas de la industria del hule y predominantemente en mezclas con hule natural, SBR, EPDM y hules pre-entrecruzados, entre otros.

El polinorborneno es el más antiguo de los polialquenameros y ha sido manufacturado en Francia desde 1976 por CdF Chemie bajo el nombre comercial “norsorex”. Actualmente, la capacidad de producción mundial de este polímero, en la planta francesa de Elf Atochem, es de alrededor de 5,000 toneladas al año. El polinorborneno es caracterizado por un peso molecular inusualmente alto ($>3 \times 10^6$ g/mol) y una temperatura de transición vítrea, T_g , de 37 °C, convirtiéndose en un intermediario entre los elastómeros y los termoplásticos.

Además, si es calentado por arriba de su T_g el polímero exhibe efecto memoria. Este elastómero de especialidad posee una muy alta afinidad hacia los hidrocarburos líquidos promovida por su estructura altamente porosa. Debido a su habilidad para absorber a los hidrocarburos comunes, hasta 10 veces su propio peso en pocos minutos, el polinorborneno es considerado un anticontaminante muy eficiente pues es generalmente utilizado para controlar los derrames de petróleo. Es utilizado ampliamente en la industria automotriz, eléctrica, equipos de oficina y del entretenimiento donde son necesarias partes sólidas y elastómeros con propiedades de amortiguamiento específicas.

El “Zeonex” es un polímero comercializado desde 1991 por la Nippon Zeon Co. Es sintetizado vía la ROMP de derivados de norborneno y posteriormente hidrogenado dando como resultado un polímero amorfo, incoloro y transparente con aplicaciones especiales en el área médica, óptica y eléctrica. Posee propiedades sobresalientes tales como estabilidad dimensional, baja absorción de agua (no posee grupos polares), alta transmitancia y resistencia al calor por lo que es eficientemente empleado en lentes ópticos y prismas de cámaras, unidades de CD y CD-ROM e impresoras láser. Es el sustituto apropiado para las resinas tradicionales utilizadas en óptica tales como el policarbonato y el poli(metacrilato de metilo). En el campo médico, y debido a su alta pureza, baja absorción de medicinas, baja permeabilidad al agua y alta tolerancia a la esterilización con vapor, es empleado en jeringas pre-cargadas, viales y celdas para sistemas de análisis sanguíneos. En el campo eléctrico es utilizado como aislante en conectores coaxiales.

El polidiciclopentadieno ha sido producido desde 1982 por la BF Goodrich bajo el nombre comercial “Telene” y desde 1984 por la Hercules Inc. bajo el nombre comercial “Metton”. Este polialquenamero ha llegado a consolidarse en el mercado de los polímeros termoestables debido a que posee un alto módulo y alta resistencia al impacto, aún a temperaturas tan bajas como 30 °C. El producto es manufacturado principalmente a través del moldeo por inyección con reacción (RIM) y utilizado en la industria automotriz, en vehículos para nieve, en equipo industrial y agrícola, ventiladores, cajas eléctricas subterráneas, y recientemente, hélices, botes y otros artículos para la marina y el sector aeroespacial.

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

El descubrimiento de los catalizadores alquilideno bien definidos con base en metales de transición, los cuales son ampliamente tolerantes a grupos funcionales, ha permitido la síntesis de una gran variedad de arquitecturas macromoleculares funcionalizadas. Estos polímeros han sido obtenidos por la ROMP de cicloolefinas que contienen en su estructura grupos funcionales generalmente situados en posiciones distantes con respecto al doble enlace y rara vez localizados en posiciones adyacentes [34]. Los polímeros obtenidos poseen propiedades totalmente diferentes y pueden ser usados en una variedad de áreas, particularmente como membranas poliméricas, dependiendo únicamente de su estructura química y de la naturaleza del grupo funcional.

5.6. Membranas poliméricas

Una membrana es una barrera selectiva que regula el transporte de sustancias entre dos fases generado por una fuerza motriz, por ejemplo, un gradiente de concentración, de presión ó de campo eléctrico. Las propiedades de transporte que exhiben las membranas dependen fuertemente de su carácter poroso y con base en ello pueden ser clasificadas como no porosas y porosas (Tabla 1). Las membranas no porosas son fabricadas, casi en su totalidad, a partir de polímeros los cuales deben su estructura no porosa a los túneles discontinuos y transitorios generados por el movimiento térmico de las cadenas en la matriz polimérica. Por otra parte, las membranas porosas son fabricadas a partir de materiales cerámicos y materiales compuestos que exhiben estabilidades térmicas y químicas óptimas para su aplicación en procesos de separación efectuados a alta temperatura y en condiciones corrosivas. Sin embargo, la alta fragilidad que presentan estos materiales en comparación

con la excelente maleabilidad y ductilidad de los materiales poliméricos ha ocasionado que actualmente las películas y fibras capilares estén siendo fabricadas, cada vez más y con mayor facilidad, a partir de polímeros. Hoy en día, la mayoría de las membranas son poliméricas debido, principalmente, al control preciso que se tiene sobre las propiedades de transporte del material al variar sistemáticamente la estructura química de la macromolécula.

Tabla 1. Clasificación de las membranas y procesos de separación con membranas.

Tipo de membrana	Gradiente		
	Concentración	Presión	Campo eléctrico
No porosa	Pervaporación	Separación de gases	Electrodiálisis
	Diálisis	Ósmosis Inversa	----
Microporosa $d_p \leq 2$ nm	Diálisis	Nanofiltración	----
Mesoporosa $d_p = 2-50$ nm	Diálisis	Ultrafiltración	Electrodiálisis
Macroporosa $d_p = 50-500$ nm	----	Microfiltración	----

d_p = diámetro de poro

Las aplicaciones comerciales de la tecnología de membrana son muy diversas considerándose como las más importantes aquellas relacionadas con los dispositivos médicos y el tratamiento de agua. De hecho, en el año 2003 las ventas mundiales de membranas sintéticas fueron estimadas en 2 billones de dólares, y tomando en cuenta que las membranas representan alrededor del 40% de la inversión total en un sistema de separación con esta tecnología, la utilidad total de la industria de las membranas es, por lo tanto, estimada en más de 5 billones de dólares por año. Además, la demanda de la mayoría de los productos con base en membranas crece anualmente más del 5% y en algunos segmentos hasta el 12-15%. Por ejemplo, la hemodiálisis, el proceso de separación con membrana de mayor comercio en el mundo, genera ganancias por alrededor de 1 billón de dólares al año y más de 230 millones de m^2 de membrana son producidos anualmente para esa aplicación en particular [35].

5.7. Membranas para la separación de gases

La separación de gases a través de la permeación selectiva en membranas poliméricas es una de las ramas de más rápido crecimiento de la industria química en los últimos 30 años [36]. La primera planta, basada en esta tecnología a gran escala, fue instalada por la Monsanto Co. en 1977 para recuperar H_2 de una corriente de gas industrial. Este proceso de separación con membranas ofrece varias ventajas significativas. Primero, los requerimientos energéticos y los costos de inversión de capital son mucho más bajos para determinadas aplicaciones industriales importantes en comparación con los procesos de separación convencional tales como la destilación criogénica y la adsorción con presión (PSA, Pressure Swing Adsorption). Segundo, el módulo de permeación utilizado en este proceso es simple, compacto y sencillo de operar por lo que su integración dentro de otros procesos de separación ó de reacción así como su escalamiento industrial es relativamente fácil. Por ejemplo, un estudio realizado para el enriquecimiento del aire hasta con un 35% de oxígeno, utilizando membranas de acetato de celulosa para el transporte de gases, mostró una reducción del 47% en la inversión de capital y del 38% en los gastos de operación en comparación con el proceso de adsorción con presión [37].

Es importante mencionar que en el caso de membranas altamente permeables para la producción industrial de gases de alta pureza, el objetivo es mantener velocidades de permeación elevadas y al mismo tiempo incrementar la selectividad. Por otra parte, en membranas de baja permeabilidad utilizadas en la industria de los alimentos, de las bebidas, del empaque y embalaje, el esfuerzo está concentrado en mejorar las propiedades de barrera de estos materiales. La eficiencia de esta tecnología de separación depende fuertemente de la selección del material de la membrana, sus propiedades físico-químicas y el mecanismo por el cual es efectuada la permeación. Por lo tanto, considerables investigaciones están siendo efectuadas en laboratorios académicos e industriales con el objeto de desarrollar nuevos polímeros funcionalizados que, en comparación con los polímeros actualmente disponibles, exhiban mayores permeabilidades y selectividades a gases específicos [38].

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

1. Recuperación de vapores orgánicos del aire
2. Deshidratación del aire
3. Deshidratación del gas natural
4. Enriquecimiento del gas natural de baja calidad
5. Purificación de los gases de biomasa y rellenos sanitarios
6. Enriquecimiento del aire con oxígeno
7. Separación de hidrocarburos (etileno/etano, por ejemplo)
8. Desulfurización de los gases de chimenea
9. Recuperación de CO₂ en procesos industriales
10. Separaciones de alta temperatura

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

Los polímeros vítreos son los materiales preferidos para la separación de gases con membrana debido a su balance muy superior, considerando la permeabilidad y selectividad, en comparación con otros materiales. Estos polímeros poseen altas temperaturas de transición vítrea (T_g) con la finalidad de que el envejecimiento físico, es decir, la relajación estructural del material, tome lugar muy lentamente a la temperatura de operación de la membrana. Este proceso de re-arreglo molecular de los polímeros vítreos está asociado al estado de no-equilibrio de estos materiales y, a pesar de que es llevado a cabo muy lentamente y a temperaturas muy por debajo de la T_g , afecta la densidad de empaquetamiento molecular, es decir, el volumen libre que incide directamente en las

propiedades macroscópicas de los polímeros [39]. Por lo tanto, diversas investigaciones han sido efectuadas con el propósito de reducir la densidad de empaquetamiento y limitar la movilidad segmental de las cadenas para mejorar la permeabilidad de gases sin afectar negativamente la selectividad [40-41].

La primera observación sobre la permeación de un gas a través de un polímero se remonta al año 1829 cuando Thomas Graham observó la inflación de una vejiga de cerdo húmeda con CO₂ [42,43]. Varias décadas más tarde, en 1866, Graham formuló el concepto conocido como “solución-difusión”, bajo el cual está basado el transporte en membranas poliméricas no porosas, concluyendo que el grado de permeación de un gas ó coeficiente de permeabilidad, P , es afectado por dos factores: el coeficiente de difusión, D , un parámetro cinético referente a la movilidad de las moléculas gaseosas que son difundidas a través del polímero y el coeficiente de solubilidad, S , un parámetro termodinámico referente al número de moléculas sorbidas en la matriz polimérica (Ecuación 1).

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

La expresión anterior indica que una alta permeabilidad puede originarse a partir de valores elevados de D , S ó ambos. Por ejemplo, los gases más permeables exhiben elevados coeficientes de difusión (He ó H₂), elevados coeficientes de solubilidad (CO₂) ó ambos (H₂O). En el sistema internacional de unidades los coeficientes de permeabilidad, P , son expresados en las siguientes unidades:

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

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

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

La difusión de moléculas gaseosas a través de membranas poliméricas vítreas está basada en la ley de Fick (Ecuación 2) y generalmente, su coeficiente es determinado en el régimen

transitorio que precede al régimen permanente en un experimento de permeación. Este procedimiento es comúnmente conocido como el método del tiempo de retardo.

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

Donde

J = flujo de gas (mol/cm²·s)

C = concentración de gas (mol/cm³)

D = coeficiente de difusión (cm²/s)

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

La solubilidad de los gases es usualmente discutida en términos del modelo dual. La idea de que los polímeros vítreos exhiben dos modos de sorción fue propuesta inicialmente por Matthes cuando investigaba la sorción de agua en celulosa [42]. Con base en lo anterior, Meares en 1954 explicó la solubilidad de moléculas pequeñas en polímeros vítreos y finalmente, Barrer, Michaels y Vieth conceptualizaron este mecanismo como “modelo dual de sorción” el cual asume que un polímero está conformado por una matriz continua que contiene microhuecos originados por el estado termodinámico de no equilibrio de los polímeros vítreos (Ecuación 3). Por su parte, Kesting sugirió que mientras la sorción de Henry tenía lugar en la fase continua, es decir en la matriz polimérica, la sorción de Langmuir era llevada a cabo en una fase discontinua, es decir, en los microhuecos [44].

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

Donde

S = coeficiente de solubilidad [cm³(STP)]/[cm³cmHg]

K_D = constante de la ley de Henry [cm³(STP)]/[cm³(polímero)cmHg]

b = constante de afinidad [cmHg⁻¹]

C'_H = capacidad de sorción de Langmuir [cm³(STP)/cm³(polímero)]

p = presión del gas alimentado en la cámara de alta presión [cmHg]

La permeoselectividad, α_B^A , es una característica muy importante en la separación de gases con membranas y está definida de acuerdo con la Ecuación (4). P_A y P_B son los coeficientes

de permeabilidad de los gases A y B, respectivamente. Por lo general, el gas más permeable es considerado A, de manera que $\alpha_B^A > 1$.

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

Las magnitudes de α_B^A dependen sensitivamente del par de gases bajo consideración. Por ejemplo, para la separación del aire, los valores de $\alpha_{N_2}^{O_2}$ varían desde 2 hasta 15. En contraste, los valores de $\alpha_{CH_4}^{H_2}$ varían desde 5 hasta 1000 ó más [45].

5.8. Membranas de intercambio iónico

El incremento constante de las necesidades energéticas mundiales será uno de los retos más importantes que la humanidad enfrentará en el siglo XXI. Las fuentes actuales de energía están siendo agotadas a gran velocidad debido al crecimiento de la población mundial y su deseo por vivir a un elevado nivel de confort. Los combustibles fósiles, como el petróleo, son cada vez más escasos debido a que no son fuentes de energía renovables y su combustión genera emisiones que contaminan el medio ambiente. Por lo tanto, fuentes de energía renovables y ambientalmente inofensivas serán esenciales para un planeta altamente poblado y en constante cambio. Sistemas de energía solar, hidráulica y eólica, entre otros, han sido diseñados para complementar a las fuentes actuales de generación de energía eléctrica.

Hoy en día, la fuente de energía alterna más atractiva es la celda de combustible, un dispositivo electroquímico que convierte la energía química, de la reacción entre hidrógeno y oxígeno, directamente en energía eléctrica [46,47]. La celda de combustible es una fuente de energía ambientalmente amigable debido a que agua y calor son los subproductos generados comúnmente. Además, en teoría, este dispositivo es capaz de generar 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, extrayendo más electricidad a partir de la misma cantidad

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

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

A pesar de que las celdas de combustible no son un descubrimiento reciente, el uso de membranas poliméricas como electrolitos, en la actualidad, ha tenido un impacto sorprendente en la generación de energía para aplicaciones automotrices, estacionarias y portátiles [48,49]. El componente más importante en una PEMFC es, sin duda, la membrana de intercambio protónico (PEM), la cual desempeña dos funciones principales: (a) es un separador para evitar el mezclado del combustible (hidrógeno, metanol, etc) y el oxidante (aire u oxígeno puro) y (b) es un polielectrolito para transportar protones del ánodo al cátodo (Figura 5). Casi todos los materiales utilizados como PEM's dependen de la cantidad de agua absorbida y su interacción con los grupos ácidos para producir conductividad protónica. Por consiguiente, debido a la gran cantidad de agua absorbida por la membrana, tanto las propiedades mecánicas como el transporte de agua representan puntos clave en el diseño de nuevos materiales membránicos.

El desarrollo de membranas poliméricas para celdas de combustible inició en 1959 cuando la General Electric, GE, sintetizó membranas fenólicas que exhibían baja resistencia mecánica, tiempos cortos de vida útil y baja generación de energía. De 1962 a 1965, GE intentó mejorar estas características desarrollando membranas basadas en poliestireno sulfonado que exhibían mejor absorción de agua y mayor generación de energía, lo cual permitió su aplicación en los vuelos del transbordador espacial Géminis de la NASA [50]. Aunque los intentos iniciales fueron infructuosos, GE rediseñó su PEMFC y el nuevo modelo llamado P3, a pesar de su mal funcionamiento y pobre desempeño en el Géminis 5,

fue utilizado adecuadamente para los vuelos subsecuentes del Géminis. Sin embargo, esta membrana presentaba una alta fragilidad en el estado seco. A finales de la década de los 70's, GE nuevamente intentó mejorar la resistencia mecánica y la vida útil de las membranas al preparar un copolímero entrecruzado de poliestireno sulfonado y divinilbenceno que al igual que sus predecesores exhibía una baja conductividad protónica [51].

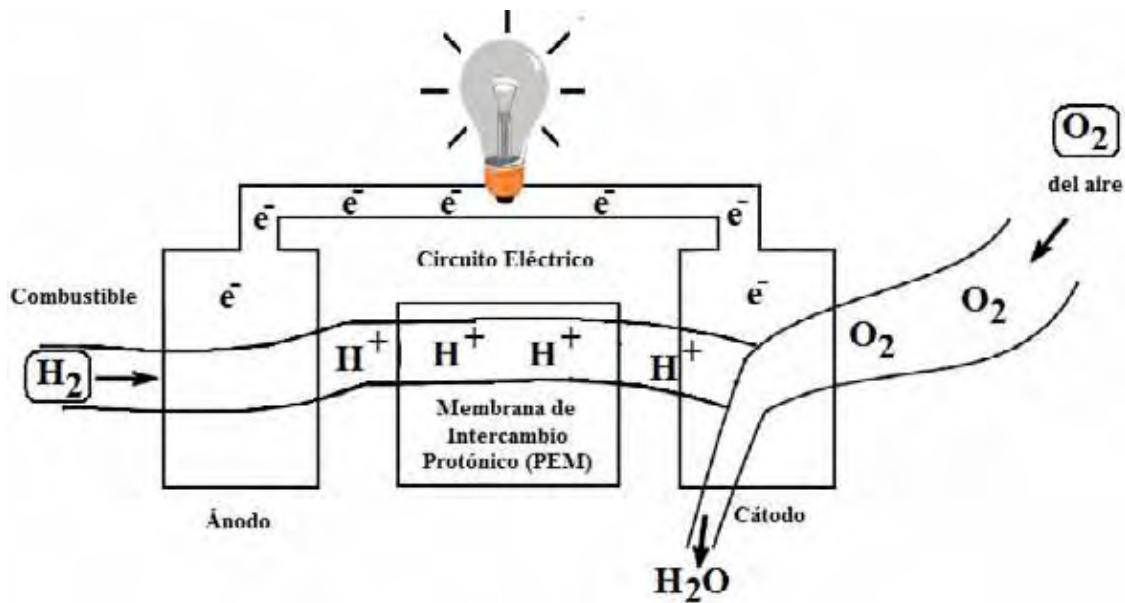


Figura 5. Celda de combustible con membrana de intercambio protónico (PEMFC).

En 1970, DuPont desarrolló el ácido perfluorosulfónico, un ionómero llamado Nafión® y considerado hoy en día como el estándar de las PEMFC debido a que exhibe una alta conductividad protónica, cuando está lo suficientemente hidratado, y a que sus buenas propiedades químicas, mecánicas y térmicas le confieren una vida útil superior por cuatro órdenes de magnitud a aquella de los polímeros sintetizados previamente. En contraste, el alto costo, la temperatura máxima de operación ($<90\text{ }^\circ\text{C}$) y problemas relacionados con el transporte de agua y la permeabilidad del combustible, son algunas de las desventajas que han limitado el uso práctico del Nafión® y que han conducido al desarrollo de estrategias para sintetizar membranas avanzadas con materiales alternos de bajo costo.

En este contexto, los principales esfuerzos para la obtención de materiales con aplicaciones como membranas de intercambio protónico incluyen:

- a) La síntesis de polímeros con grupos aromáticos sulfonados (poliétercetonas, por ejemplo) [52],
- b) La introducción de pequeñas partículas inorgánicas dentro de la membrana tales como sílica [53],
- c) El entrecruzamiento covalente de polímeros [54],
- d) La complejación de polímeros básicos (polibenzimidazol, por ejemplo) con oxiácidos tales como el ácido fosfórico [55].

Las membranas en (a) ofrecen ventajas significativas en el costo y la estabilidad en comparación con el Nafión®. Sin embargo, exhiben substancialmente menor conductividad a bajo contenido de agua. Las membranas en (b) y (c) exhiben mayor estabilidad térmica (hasta 140 °C) y menor transporte de agua y combustible pero presentan conductividad y estabilidad mecánica baja. Finalmente, las membranas en (d) muestran altas conductividades y permeabilidad de combustible. Membranas con base en polímeros sulfonados de vanguardia, algunos con grupos funcionales sulfonimida, han sido desarrolladas para mejorar la estabilidad térmica y la conductividad protónica. Sin embargo, estas imidas también han enfrentado limitaciones, similares a aquellas de los polímeros basados en el ácido perfluorosulfónico, en términos de costo y transporte de agua y combustible [56]. En relación con lo anterior y bajo condiciones de operación determinadas, una PEM debe exhibir preferentemente las siguientes propiedades:

1. Alta estabilidad química y electroquímica
2. Buena resistencia mecánica y estabilidad dimensional en estado seco e hidratado
3. Baja permeabilidad de las especies reactantes
4. Bajo transporte de agua
5. Alta conductividad protónica con mínima resistencia
6. Baja conductividad electrónica
7. Bajo costo de producción

Existen varias ventajas significativas para la operación de las PEMFC's a temperaturas superiores a los 100 °C. Los fenómenos de transporte y electro-catalítico aumentan considerablemente su eficiencia por arriba de esta temperatura lo que permitiría reducir la cantidad de metal precioso utilizado como catalizador y disminuir substancialmente las impurezas ó intermediarios adsorbidos. Sin embargo, trabajar en este rango de temperatura necesitaría que la corriente de alimentación fuera presurizada con el objeto de mantener la suficiente cantidad de agua en la membrana para permitir la conducción protónica. En la actualidad, específicamente para aplicaciones automotrices, el departamento de energía de los Estados Unidos ha establecido que las membranas de intercambio protónico exhiban una conductividad protónica de 0.1 S/cm a 120 °C y 50% de humedad relativa [48].

6. PARTE EXPERIMENTAL

6.1. Reactivos

El tolueno, el 1,2-dicloroetano, el *p*-dioxano, el éter anhidro y el diclorometano, todos de J. T. Baker, son secados con CaH₂ y posteriormente destilados. El cloroformo, el triclorobenceno, el metanol, el etanol, el hexano y el anhídrido acético, todos de J. T. Baker, son utilizados sin purificación alguna. El anhídrido maleico (**MA**), el anhídrido *exo*-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboxílico (**ONDA**), el dicitlopentadieno, el acetato de sodio anhidro, la anilina, la 3,5-bis(trifluorometil)anilina, la 2,3,4,5,6-pentafluoroanilina, el ácido sulfúrico, el bis(triciclohexilfosfina) bencilideno dicloruro de rutenio (**I**), el [1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno](PCy₃)Cl₂Ru=CHPh (**II**) y el ClRh(PPh₃)₃ son utilizados tal y como son recibidos de Aldrich Co.

6.2. Síntesis de Monómeros

(a) Síntesis del anhídrido *exo*(90%)-*endo*(10%)-norbornilen-5,6-dicarboxílico, **NDA**.

18.0 g (180 mmol) de anhídrido maleico son disueltos en 60 mL de triclorobenceno. La disolución es calentada a 190 °C y a continuación son adicionados lentamente 12.0 g (90 mmol) de dicitlopentadieno. La mezcla de reacción es mantenida con agitación a 190 °C durante 3 horas y posteriormente enfriada a temperatura ambiente y vertida en un vaso de precipitados con 200 mL de hexano. El sólido obtenido es lavado varias veces con hexano y filtrado. Finalmente, el producto es recristalizado tres veces de tolueno y secado a 50 °C con vacío durante 12 h. El monómero puro es obtenido en forma de cristales de color blanco.

Rendimiento = 70%, punto de fusión = 102-104 °C.

FT-IR: 3077 (C=C-H str), 2952 (C-H asym str), 2885 (C-H sym str), 1860 (C=O), 1777 (C=O), 1650 (C=C str), 1325, 941, 920, 769 cm⁻¹.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃), δ (ppm) = 6.33 (2H, t), 6.31 (2H, t), 3.51 (2H, m), 3.0 (2H, s), 1.69-1.65 (1H, m), 1.46-1.43 (1H, d).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 171.5 (C=O), 138.0 (C=C), 48.8, 46.9, 44.1.
 $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$ (164): Calculado C 65.85, H 4.87, O 29.26; Encontrado C 65.72, H 4.69.

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

5.0 g (30.5 mmol) del anhídrido *exo*(90%)-*endo*(10%)-norbornilen-5,6-dicarboxílico son disueltos en 50 mL de tolueno y posteriormente son adicionados 2.8 g (30.1 mmol) de anilina disueltos en 10 mL de tolueno. La mezcla de reacción es calentada a 50 °C y mantenida con agitación durante 3 horas. Posteriormente, es enfriada, el precipitado filtrado y secado con vacío. El ácido ámico obtenido, **AA**, con un 97% de rendimiento, es un polvo blanco muy fino. A continuación, 7.6 g (29.5 mmol) del ácido ámico anterior son mezclados con 3.0 g (36.0 mmol) de acetato de sodio anhidro y 21 g (212 mmol) de anhídrido acético. La mezcla es calentada a 90 °C y mantenida con agitación durante 6 horas. La mezcla de reacción es enfriada a temperatura ambiente y vertida en un vaso de precipitados con 300 mL de agua con hielo. El precipitado obtenido es lavado varias veces con agua y filtrado. Finalmente, el producto es recristalizado dos veces de tolueno y secado a 50 °C con vacío durante 12 h. El monómero puro es obtenido en forma de cristales de color blanco [57,58].

Rendimiento = 81%, punto de fusión = 195-196 °C.

FT-IR: 3064 (C=C-H str), 2946 (C-H asym str), 2877 (C-H sym str), 1770 (C=O), 1594 (C=C str), 1454 (C-N), 1382, 1329, 1289, 1188, 975, 799 cm^{-1} .

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3), δ (ppm) = 7.49-7.25 (5H, m), 6.33 (2H, s), 6.24 (2H, s), 3.38 (2H, s), 2.84 (2H, s), 1.62-1.46 (2H, m).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 176.8 (C=O), 137.8 (C=C), 134.4, 131.7, 129.0, 128.4, 126.2, 47.7, 45.7, 42.8.

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ (239): Calculado C 75.31, H 5.43, O 13.38, N 5.85; Encontrado C 75.19, H 5.28, N 6.02.

(c) Síntesis de *exo-N*-3,5-bis(trifluorometil)fenil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboximida, **TFMPHONDI**.

5.0 g (30 mmol) del anhídrido *exo*-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboxílico son disueltos en 50 mL de diclorometano y posteriormente son adicionados 6.9 g (30.1 mmol) de 3,5-bis(trifluorometil)anilina disueltos en 10 mL de diclorometano. La mezcla de reacción es calentada a reflujo y mantenida con agitación durante 3 horas. Posteriormente es enfriada y el disolvente evaporado. El ácido ámico obtenido, **OAA**, con un 96% de rendimiento, es un polvo blanco. A continuación, 11.4 g (28.8 mmol) del ácido ámico anterior son mezclados con 1.35 g (16.4 mmol) de acetato de sodio anhidro y 14.5 g (142.6 mmol) de anhídrido acético. La mezcla es calentada a 80 °C y mantenida con agitación durante 24 horas. Al término de la reacción, la mezcla es lavada con HCl diluido y extraída con éter. La capa etérea fue lavada nuevamente con HCl diluido, una solución de NaHCO₃ saturada y agua. El disolvente es evaporado y el producto es recristalizado dos veces de etanol y secado a 50 °C con vacío durante 12 h. El monómero puro es obtenido en forma de cristales de color blanco.

Rendimiento = 86%, punto de fusión = 137-139 °C.

FT-IR: 3106.5 (C=C-H asym str), 1791.5 (C=O), 1727.1 (C=O), 1625.9 (C=C str), 1471.6, 1394.6 (C-N str), 1283.0 (C-F), 1175.7, 897.2 (C-C str), 690.9 cm⁻¹ (C-H).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.91-7.85 (3H, m), 6.59 (2H, s), 5.42 (2H, s), 3.06 (2H, s).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 174.3 (C=O), 136.7 (C=C), 133.0, 132.7, 132.2, 126.7, 124.5, 122.2, 120.8, 81.5, 47.5.

¹⁹F NMR (300 MHz, CDCl₃, ref. TFA [-77ppm]), δ (ppm) = -62.1.

C₁₆H₉O₃NF₆ (377): Calculado C 50.92, H 2.38, O 12.73, N 3.71, F 30.23; Encontrado C 50.76, H 2.15, N 3.84.

(d) Síntesis de *N*-pentafluorofenil maleimida, **PFPhMI**.

5.0 g (51.0 mmol) de anhídrido maleico son disueltos en 50 mL de diclorometano y posteriormente son adicionados 9.4 g (51.5 mmol) de 2,3,4,5,6-pentafluoroanilina disueltos en 20 mL de diclorometano. La mezcla de reacción es calentada a reflujo y mantenida con agitación durante 10 minutos. Posteriormente es enfriada y el disolvente evaporado. El ácido maleámico obtenido, **MAA**, con un 94% de rendimiento, es un aceite amarillo que

cristaliza al enfriarse. A continuación, 11.5 g (41.0 mmol) del ácido maleámico anterior son mezclados con 1.5 g (18.3 mmol) de acetato de sodio anhidro y 16.8 g (164.7 mmol) de anhídrido acético. La mezcla es calentada a 90 °C y mantenida con agitación durante 25 minutos antes de ser enfriada a temperatura ambiente. El producto obtenido es un líquido de color rojo oscuro muy viscoso el cual es mantenido con agitación durante una semana. A continuación, la mezcla es lavada con HCl diluido y extraída con éter. La capa etérea fue lavada nuevamente con HCl diluido, una solución de NaHCO₃ saturada y agua. El disolvente es evaporado y el producto es recrystalizado dos veces de hexano y secado a 50 °C con vacío durante 12 h. El monómero puro es obtenido en forma de cristales de color blanco [59].

Rendimiento = 83%, punto de fusión = 105-108 °C.

FT-IR: 3091 cm⁻¹ (C=C-H asym str), 1792 (C=O), 1732 (C=O), 1659 (C=C str), 1334 (C-F), 1288.0, 846.0 cm⁻¹ (C-C str).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.99 (2H, s)

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 166.7 (C=O), 146.0-140.0 (C-F), 135.3 (C=C).

¹⁹F NMR (300 MHz, CDCl₃, ref. TFA [-77ppm]): δ (ppm) = -82.8, -90.8, -100.6.

C₁₀H₂O₂NF₅ (263): Calculado C 45.62, H 0.76, O 12.16, N 5.32, F 36.12; Encontrado C 45.76, H 0.70, N 5.47.

(e) Síntesis de *exo-N*-pentafluorofenil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboximida, **PFPhONDI**.

5.0 g (15.1 mmol) de *N*-pentafluorofenilmaleimida son disueltos en 50 mL de éter anhidro y posteriormente son adicionados 1.53 g (22.6 mmol) de furano disueltos en 10 mL de éter anhidro. La mezcla de reacción es mantenida con agitación a temperatura ambiente durante 72 horas. Posteriormente, el precipitado de la reacción es filtrado y secado con vacío. El producto es recrystalizado dos veces de hexano y secado a 50 °C con vacío durante 12 h. El monómero puro es obtenido en forma de cristales de color blanco.

Rendimiento = 75%, punto de fusión = 137-140 °C.

FT-IR: 3091.0 (C=C-H asym str), 1793.3 (C=O), 1725.0 (C=O), 1654.7 (C=C str), 1477.8, 1334.0 (C-F), 1288.0, 1181.8, 849.37 cm^{-1} (C-C str).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 6.59 (2H, s), 5.41 (2H, s), 3.11 (2H, s).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 172.9 (C=O), 145.7-140.9 (C-F), 139.7 (C-N), 136.6 (C=C), 81.4, 48.0.

^{19}F NMR (300 MHz, CDCl_3 , ref. TFA [-77ppm]), δ (ppm) = -141.3, -149.9, -159.8.

$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_3\text{NF}_5$ (331): Calculado C 50.75, H 1.81, O 14.50, N 4.22, F 28.70; Encontrado C 51.45, H 1.59, N 4.57.

6.3. Síntesis de Polímeros

La polimerización es efectuada en un matraz con atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente. La reacción es inhibida al adicionar etil, vinil éter y el polímero es obtenido al verter la mezcla de reacción en un vaso de precipitados que contiene metanol en exceso. El producto es purificado por disolución en cloroformo, el cual contiene unas cuantas gotas de ácido clorhídrico con concentración 1 N, y su posterior precipitación en metanol. Finalmente, el polímero obtenido es filtrado y secado a 40 °C con vacío hasta alcanzar un peso constante.

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

1.0 g (4.15 mmol) de **PhNDI** y 0.0035 g (0.0041 mmol) del catalizador **II** son disueltos en 4.15 ml de 1,2-dicloroetano. La reacción es mantenida con agitación constante durante 1 hora a temperatura ambiente. El polímero obtenido es de color blanco y aspecto fibroso, soluble en cloroformo, 1,2-dicloroetano y *p*-dioxano, entre otros [57,58].

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.42-7.21 (5H, m), 5.78 (2H, *trans*, s), 5.54 (2H, *cis*, s), 3.49 (2H, s), 3.14-2.86 (2H, m), 2.16 (1H, s), 1.61 (1H, s).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 177.1 (C=O), 133.7 (*cis*), 131.8 (*trans*), 128.9, 126.3, 52.5, 50.9, 48.6, 46.0, 42.8, 40.5.

FT-IR: 3034 (C=C-H ar.str), 2930 (C-H asym str), 2869 (C-H sym str), 1775 (C=O), 1590 (C=C str), 1457 (C-N), 1385, 1323, 1290, 1165, 980, 790 cm^{-1} .

El peso molecular promedio en número, M_n , la distribución de pesos moleculares, M_w/M_n , la temperatura de transición vítrea, T_g , y la temperatura de descomposición, T_d , son: $M_n = 2.1 \times 10^5$, $M_w/M_n = 1.3$, $T_g = 222$ °C, $T_d = 418$ °C, respectivamente.

(b) Síntesis de poli(*exo-N*-3,5-bis(trifluorometil)fenil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboximida), **P-TFMPPhONDI**.

1.0 g (2.65 mmol) de **TFMPPhONDI** y 0.0022 g (0.0026 mmol) del catalizador **II** son disueltos en 2.6 ml de 1,2-dicloroetano. La reacción es mantenida con agitación constante durante 1 hora a temperatura ambiente. El polímero obtenido es de color blanco y aspecto fibroso, soluble en cloroformo y 1,2-dicloroetano, entre otros.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.92-7.75 (3H, m), 6.15 (2H, s, *trans*), 5.83 (2H, m, *cis*), 5.23 (2H, m), 4.66 (2H, s), 3.53 (2H, s).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 173.5 (C=O), 133.3 (*cis*), 132.8 (*trans*), 132.5, 132.4, 131.9, 130.9, 127.9, 126.5, 124.3, 122.5, 120.7, 81.1, 53.2, 52.2.

^{19}F NMR (300 MHz, CDCl_3 , ref. TFA [-77ppm]): δ (ppm) = -62.4.

FT-IR: 3102 (C=C-H asym str), 1789 (C=O), 1730 (C=O), 1623 (C=C str), 1473, 1396 (C-N str), 1280 (C-F), 1172, 893 (C-C str), 691 cm^{-1} (C-H).

El peso molecular promedio en número, M_n , la distribución de pesos moleculares, M_w/M_n , la temperatura de transición vítrea, T_g , y la temperatura de descomposición, T_d , son: $M_n = 3.15 \times 10^5$, $M_w/M_n = 1.2$, $T_g = 199$ °C, $T_d = 369$ °C, respectivamente.

(c) Síntesis de poli(*exo-N*-pentafluorofenil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboximida), **P-PFPhONDI**.

1.0 g (3.0 mmol) de **PFPhONDI** y 0.0024 g (0.003 mmol) del catalizador **II** son disueltos en 3.0 mL de 1,2-dicloroetano. La reacción es mantenida con agitación constante durante 1 hora a temperatura ambiente. El polímero obtenido es de color blanco y aspecto fibroso, soluble en cloroformo y 1,2-dicloroetano, entre otros.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 6.10 (2H, *trans*, s), 5.86 (2H, *cis*, s), 5.01 (2H, s), 4.62 (2H, s), 3.52 (2H, s).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 172.0 (C=O), 145.2-134.0 (C-F), 130.5 (*cis*), 126.9 (*trans*), 106.0, 80.9, 53.8, 53.0.

^{19}F NMR (300 MHz, CDCl_3 , ref. TFA [-77ppm]): δ (ppm) = -142.5, -149.7, -159.7.

FT-IR: 3088.0 (C=C-H asym. str.), 1790.0 (C=O), 1724 (C=O), 1652.0 (C=C str), 1479.0, 1336.0 (C-F), 1289.2, 1179.0, 848.1 cm^{-1} (C-C str.).

El peso molecular promedio en número, M_n , la distribución de pesos moleculares, M_w/M_n , la temperatura de transición vítrea, T_g , y la temperatura de descomposición, T_d , son: $M_n = 2.97 \times 10^5$, $M_w/M_n = 1.4$, $T_g = 187$ °C, $T_d = 361$ °C, respectivamente.

6.4. Modificación de Polímeros

(a) Síntesis de poli(*N*-fenil-*exo-endo*-norbornilen-5,6-dicarboximida) hidrogenado, **P-HPPhNDI**.

La hidrogenación del polímero es llevada a cabo en un reactor a presión *parr* modelo 4793. En un procedimiento típico, 0.5 g de **P-PhNDI** son adicionados a 60 mL de una mezcla diclorometano-*p*-dioxano (1:1) contenidos en un tubo Schlenk. El catalizador de Wilkinson $\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3$, al 5 % en masa con respecto al polímero, es previamente introducido al reactor bajo atmósfera de nitrógeno. La disolución de polímero es desgasificada y adicionada al reactor a través de una cánula. Posteriormente, al reactor es suministrado hidrógeno a una presión de 115 atm. La mezcla de reacción es mantenida a temperatura ambiente y con agitación constante durante 7 días. El nivel de hidrogenación alcanzado es del 99% y es determinado al integrar las áreas, en el espectro de ^1H NMR, de la región de los protones olefínicos ($\delta = 5\text{-}6$ ppm) en relación con la región de los protones aromáticos

($\delta = 7-8$ ppm). Finalmente, el producto es obtenido al verter la mezcla de reacción en un vaso de precipitados que contiene metanol en exceso y purificado por re-disolución en cloroformo y su posterior re-precipitación en metanol. El polímero resultante es de aspecto fibroso, de color blanco y soluble en diclorometano, 1,2-dicloroetano y *p*-dioxano, entre otros.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.42-7.21 (5H, m), 3.34 (2H, s), 2.92 (2H, s), 2.21 (2H, s), 1.98 (1H, s), 1.61 (1H, s), 1.25 (2H, s).

FT-IR: 3028 (C=C-H ar.str), 2931 (C-H asym str), 2870 (C-H sym str), 1780 (C=O), 1459 (C-N), 1382, 1324, 1291, 1164, 982, 793 cm^{-1} .

El peso molecular promedio en número, M_n , la distribución de pesos moleculares, M_w/M_n , la temperatura de transición vítrea, T_g , y la temperatura de descomposición, T_d , son: $M_n = 2.3 \times 10^5$, $M_w/M_n = 1.6$, $T_g = 197$ °C, $T_d = 437$ °C, respectivamente.

(b) Síntesis de poli(*N*-fenil-*exo-endo*-norbornilen-5,6-dicarboximida) hidrogenado y sulfonado, **P-SHPhNDI**.

El agente sulfonante, Sulfato de acetilo, es preparado previamente de acuerdo con la literatura [60] de la siguiente manera: 5.0 mL de diclorometano son enfriados en un baño de hielo durante 10 minutos con agitación constante. Posteriormente, 0.7 mL de anhídrido acético son adicionados al diclorometano frío y 10 minutos después son adicionados 0.3 mL de ácido sulfúrico.

En un procedimiento típico de sulfonación, 1.0 g de polímero hidrogenado (**P-HPhNDI**) son disueltos en 20 mL de diclorometano y mantenidos con agitación bajo atmósfera de nitrógeno y temperatura ambiente. A continuación, 6.0 mL de la solución de sulfato de acetilo, preparada previamente, son adicionados lentamente para iniciar la reacción de sulfonación. La reacción es terminada después de 18 horas al precipitar la mezcla en 50 mL de metanol. El polímero obtenido es lavado varias veces con agua desionizada y secado a 50 °C con vacío durante 24 horas.

El polímero sulfonado, **P-SHPhNDI**, es caracterizado tanto por FT-IR como por análisis elemental y es soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos comunes tales como sulfóxido de dimetilo, dimetilformamida y *N,N*-dimetilacetamida, entre otros. El grado de

sulfonación calculado por titulación química es $DS_T = 0.40$ y el calculado por análisis elemental es $DS_{EA} = 0.36$, el cual es obtenido al dividir el porcentaje de azufre determinado por análisis elemental, 3.68, entre el porcentaje de azufre calculado si cada unidad repetitiva constitucional tuviera un grupo sulfónico anclado a ella, 10.03.

$C_{15}H_{13}O_5NS$ (319): Calculado C 56.42, H 4.07, O 25.07, N 4.38, S 10.03; Encontrado C 65.89, H 6.02, O 19.33, N 5.06, S 3.68.

Son observadas dos temperaturas de descomposición: $T_{d1} = 313$ °C correspondiente a la pérdida del grupo sulfónico y $T_{d2} = 440$ °C correspondiente a la descomposición de la cadena principal. La T_g del polímero sulfonado **P-SHPhNDI** es mucho mayor que la de su polímero padre **P-HPhNDI** ($T_g = 197$ °C) ya que no es detectada antes de la descomposición térmica de **P-SHPhNDI**.

FT-IR: 3042 (C=C-H ar.str), 2950 (C-H asym str), 2887 (C-H sym str), 1800 (C=O), 1450 (C-N), 1370, 1160, 1093 (-SO₃H, asym str), 1025 (-SO₃H, sym str), 730 cm⁻¹.

6.5. Técnicas

La resonancia magnética nuclear, NMR, de protón (¹H), de carbono (¹³C) y de flúor (¹⁹F) es usada para identificar la estructura química de los monómeros y polímeros sintetizados en esta investigación. Las muestras son disueltas en disolventes deuterados tales como CDCl₃ ó DMSO-d₆ a una concentración típica de 0.1 g/mL. Tetrametilsilano (TMS) es utilizado como estándar para los espectros de ¹H NMR y ¹³C NMR mientras que el ácido trifluoroacético (TFA) es utilizado como estándar para los espectros de ¹⁹F NMR. Las espectroscopias de ¹H NMR, ¹³C NMR y ¹⁹F NMR son efectuadas a 300, 75 y 300 MHz, respectivamente en un equipo Varian modelo Unity 300 y Bruker modelo Avance 400.

La espectroscopía de infrarrojo, FT-IR, es utilizada para confirmar los grupos funcionales de los monómeros y polímeros sintetizados. Las mediciones son realizadas empleando un espectrofotómetro FT-IR Nicolet modelo 510P. Las muestras de los monómeros son preparadas en pastillas utilizando KBr como agente dispersante mientras que las muestras de los polímeros son utilizadas en forma de películas.

La cromatografía de permeación en gel, GPC, es utilizada para determinar el peso molecular y la distribución de pesos moleculares de los polímeros sintetizados. Las mediciones son efectuadas a 30 °C en un equipo Varian 9012 utilizando el método de columna universal. Son utilizados estándares de poliestireno como referencia y cloroformo como eluyente con un flujo de 1 mL min⁻¹. El cromatógrafo está equipado con una columna TSK-gel type 64000 H8 que contiene partículas esféricas de poliestireno-divinilbenceno entrecruzado con diámetros de 8-10 μm.

El análisis termomecánico, TMA, es utilizado para determinar la temperatura de transición vítrea (T_g) de los polímeros obtenidos. Las mediciones son llevadas a cabo en un equipo TA Instrument modelo 2940 y las muestras son analizadas en forma de película, cuyos espesores varían entre 0.2-0.4 mm, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno. Los valores de la T_g son obtenidos a partir del primer ciclo de calentamiento.

El análisis termogravimétrico, TGA, es utilizado para determinar la temperatura de descomposición (T_d), es decir, la estabilidad térmica de los polímeros reportada como la temperatura a la cual se ha perdido el 5% del peso inicial de la muestra. El análisis es efectuado en un equipo Du Pont modelo 951 con una cantidad de muestra entre 2-10 mg y a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min en atmósfera de nitrógeno.

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

La densidad de los polímeros es determinada a 23 °C utilizando el método de columna de gradiente de densidad. El gradiente es establecido con disoluciones de nitrato de calcio en

el rango de 1.10 a 1.45 g/cm³. Las muestras de polímero son adicionadas en la columna en secciones de película de alrededor de 1.0 cm² y 0.5 mm de espesor.

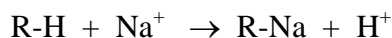
La difracción de Rayos X es efectuada en un difractómetro Siemens D-5000 entre 4 y 50 grados de la escala 2θ, a 35 KV y 25 mA, utilizando radiación de Cobre K_α = 1.54 Å. La muestra es analizada en películas de 5 cm de diámetro y 1.0 mm de espesor obtenidas a partir de disoluciones de polímero en cloroformo.

Las mediciones de permeabilidad a gases son realizadas en un dispositivo experimental a 30 °C constituido por dos cámaras separadas por la membrana cuyas características de permeabilidad se requieren determinar. En las dos cámaras es aplicado vacío y gas almacenado en un tanque con una presión cercana a 10 atm es suministrado a una de las cámaras (cámara de alta presión). La cámara de baja presión tiene un volumen de 41.498 cm³ y la sección activa de permeación de la membrana es 3.4686 cm² con espesor de 129 μm ± 2μm. La cámara de baja presión está provista de un sensor MKS-722 que registra presiones en el intervalo de 0-10 Torr. La cámara de alta presión está provista de un sensor Geometrics con un intervalo de lectura de 0-10 atm. Los coeficientes de permeabilidad a gases, *P*, son determinados para gases puros con el procedimiento descrito anteriormente. A partir del mismo experimento y utilizando el método del tiempo de retardo son determinados los coeficientes de difusión, *D*, para todos los gases. Los coeficientes de solubilidad, *S*, son calculados a partir del cociente entre los coeficientes de permeabilidad y los coeficientes de difusión.

La absorción de agua es determinada sumergiendo la membrana seca, con peso conocido, durante 12 horas en agua destilada desionizada. Posteriormente, la membrana es retirada, el agua superficial es removida con papel filtro y finalmente pesada. Esta operación es repetida tres veces y la absorción de agua es obtenida a partir de la expresión

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

Para determinar la capacidad de intercambio iónico, *IEC*, la membrana en forma ácida es equilibrada con una solución 1 M de NaCl. A continuación, el ácido clorhídrico liberado en la reacción de intercambio



es titulado con una disolución 0.01 M de hidróxido de sodio. Los valores de la absorción de agua y la capacidad de intercambio iónico son 12.4% y 0.82 meq/g de membrana seca, respectivamente.

La fuerza electromotriz de la celda de concentración es medida con un potenciómetro Hioki, a 25 °C, en disoluciones de ácido clorhídrico y cloruro de sodio a diferentes concentraciones. La celda presenta la configuración Ag|AgCl| concentración del electrolito (m_1) |membrana de intercambio catiónico| concentración del electrolito (m_2)| AgCl|Ag, donde m representa la concentración molal. La fuerza electromotriz es monitoreada como una función del tiempo vía PC. El cociente de las concentraciones molales m_2/m_1 es mantenido en la vecindad de 2 en todos los casos.

La resistencia protónica de la membrana equilibrada con agua destilada, R_0 , es medida por espectroscopía de impedancia en el rango de frecuencia de 10^6 Hz – 10^9 Hz con un equipo Novocontrol (Huntsangen, Alemania). Las mediciones son efectuadas a 25 °C y la conductividad de la membrana es obtenida a partir de

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

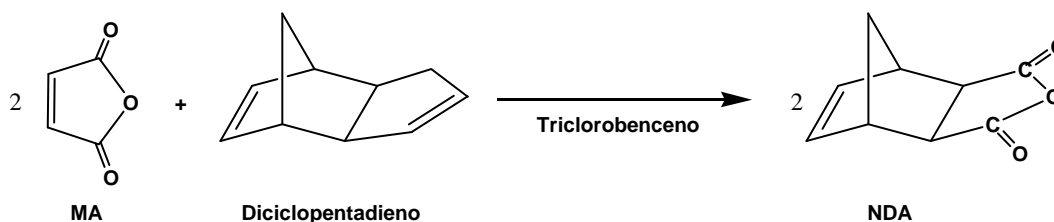
donde A y l son el área y el espesor de la membrana colocada entre los electrodos, respectivamente.

7. DISCUSION Y RESULTADOS

7.1. Síntesis de monómeros

El anhídrido *exo*(90%)-*endo*(10%)-norbornilen-5,6-dicarboxílico, **NDA**, materia prima para la síntesis de norbornilen dicarboximidas, es preparado por la reacción de Diels-Alder entre anhídrido maleico, **MA**, y dicitropentadieno a alta temperatura para favorecer la formación del isómero *exo* (Esquema 1).

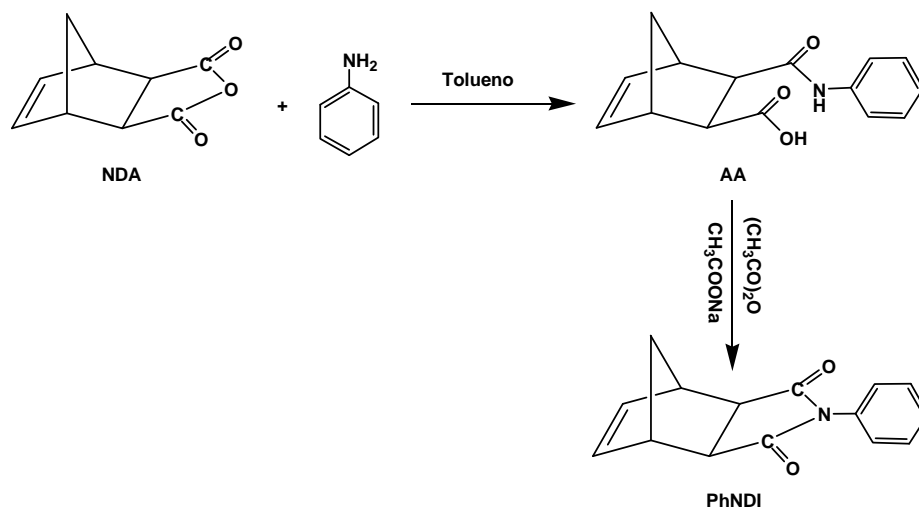
El anhídrido es recristalizado varias veces de tolueno hasta alcanzar 90% del isómero *exo* (Tabla 2) debido a que los monómeros preparados a partir de este isómero son caracterizados por presentar una alta tensión de anillo y alcanzar altas velocidades de polimerización [61]. Lo anterior permite obtener polímeros con altos pesos moleculares y propiedades mecánicas apropiadas para ser utilizados como membranas en la separación de gases [57].



Esquema 1. Síntesis del anhídrido *exo*(90%)-*endo*(10%)-norbornilen-5,6-dicarboxílico, **NDA**.

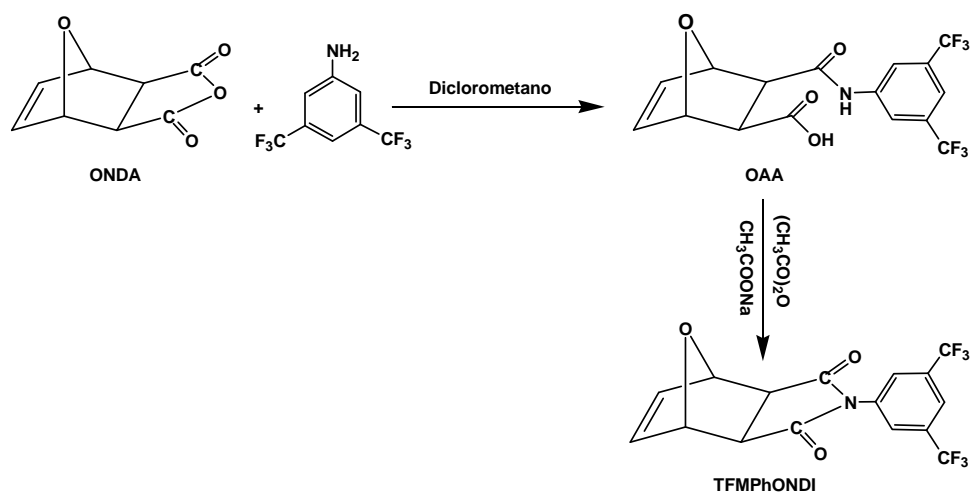
El contenido de isómero *exo* es determinado a partir del espectro de ^1H NMR utilizando las integraciones de las señales olefínicas que aparecen en 6.33 ppm (*exo*) y 6.31 ppm (*endo*). La presencia del doble enlace carbono-carbono (C=C) y del grupo carbonilo (C=O) es observada a 138 ppm y 171.5 ppm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

La síntesis de *N*-fenil-*exo-endo*-norbornilen-5,6-dicarboximida [57,58], **PhNDI** es efectuada por medio de la reacción entre **NDA** y anilina para obtener el ácido ámico, **AA**, el cual es posteriormente deshidratado utilizando acetato de sodio anhidro y anhídrido acético, para obtener la imida cíclica (Esquema 2).



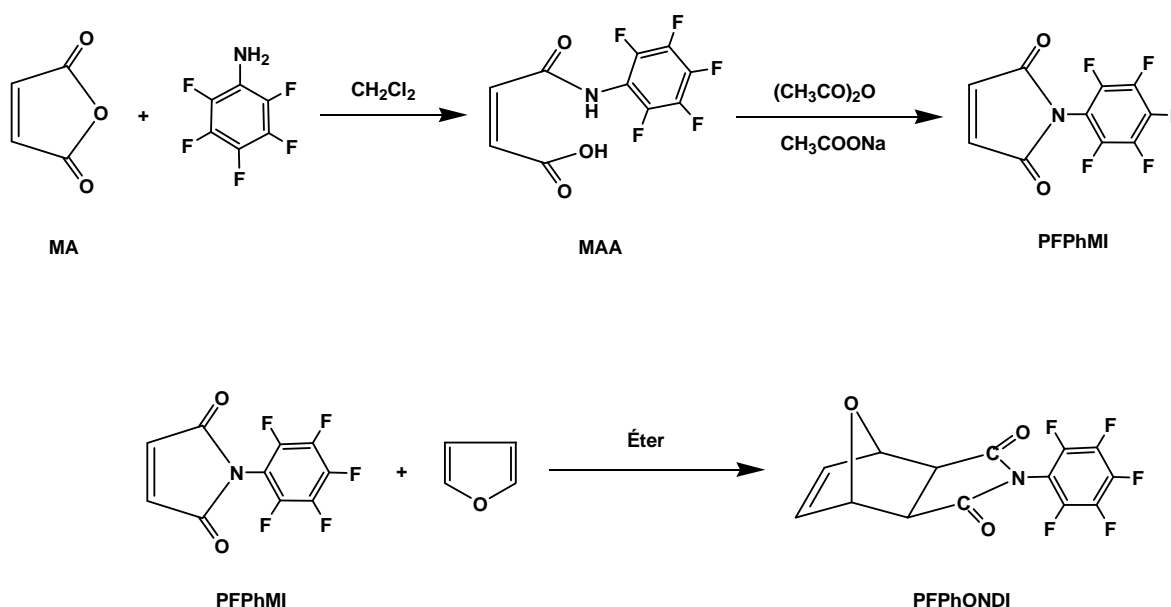
Esquema 2. Síntesis de *N*-fenil-*exo-endo*-norbornilen-5,6-dicarboximida [57,58], **PhNDI**.

El monómero *exo-N*-3,5-bis(trifluorometil)fenil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboximida, **TFMPhONDI**, es sintetizado por un procedimiento similar al reportado para la obtención de oxanorbornilen dicarboximidias alifáticas [62]. En esta vía de síntesis, el anhídrido *exo*-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboxílico, **ONDA**, es utilizado en lugar de **NDA** con el propósito de obtener un heteroátomo en el puente de la estructura norbornénica (Esquema 3).



Esquema 3. Síntesis de *exo-N*-3,5-bis(trifluorometil)fenil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboximida, **TFMPhONDI**.

El monómero *exo-N*-pentafluorofenil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboximida, **PFPhONDI**, es sintetizado a través de la reacción entre anhídrido maleico y 2,3,4,5,6-pentafluoroanilina para obtener, en primera instancia, ácido maleámico, **MAA**. A continuación, es realizada la deshidratación del **MAA**, de la misma forma utilizada con los monómeros anteriores, para obtener la maleimida correspondiente, **PFPhMI** [59]. Por último, es llevada a cabo una reacción de Diels-Alder entre la **PFPhMI** y furano para obtener el monómero final (Esquema 4).

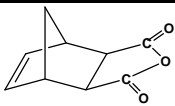
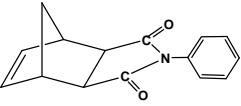
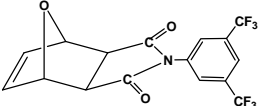
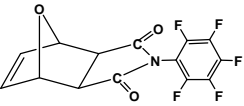


Esquema 4. Síntesis de *exo-N*-pentafluorofenil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboximida, **PFPhONDI**.

En la Tabla 2 son observados los rendimientos, el porcentaje de isómero *exo* y las temperaturas de fusión de los monómeros sintetizados. La estructura y pureza de estos monómeros es determinada a partir de los espectros de FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, así como del análisis elemental. Los espectros de infrarrojo de los monómeros son muy similares y son observadas las siguientes señales: entre 3106 cm^{-1} y 3064 cm^{-1} las señales correspondientes a la tensión del protón unido al doble enlace carbono-carbono (H-C=C), entre 1792 cm^{-1} y 1727 cm^{-1} las señales debidas tanto a la vibración antisimétrica como a la vibración simétrica del grupo carbonilo (C=O), entre 1454 cm^{-1} y 1390 cm^{-1} la señal correspondiente a la tensión del enlace carbono-nitrógeno (C-N).

Por otra parte, en los espectros de ^{13}C NMR es observada una señal entre 176.8 ppm y 172.9 ppm correspondiente al carbono del grupo carbonilo (C=O) y una señal entre 137.8 ppm y 136.6 ppm debida al carbono del doble enlace (C=C). Finalmente, en los espectros de ^1H NMR son observadas en 6.33 ppm, 6.59 ppm y 6.59 ppm las señales correspondientes a los protones del doble enlace carbono-carbono (H-C=C-H) de **PhNDI**, **TFMPhONDI** y **PFPhONDI** (Figuras 9, 7 y 8, respectivamente).

Tabla 2. Temperatura de fusión de los monómeros sintetizados.

Monómero	Rendimiento (%)	<i>exo</i> (%) ^e	<i>T_f</i> (°C)
 NDA ^a	70	90	102-104 ^f
 PhNDI ^b	81	90	195-196 ^g
 TFMPhONDI ^c	86	100	137-139
 PFPhONDI ^d	75	100	137-140

^a anhídrido *exo*(90%)-*endo*(10%)-norbornilen-5,6-dicarboxílico

^b *N*-fenil-*exo-endo*-norbornilen-5,6-dicarboximida

^c *exo-N*-3,5-bis(trifluorometil)fenil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboximida

^d *exo-N*-pentafluorofenil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboximida

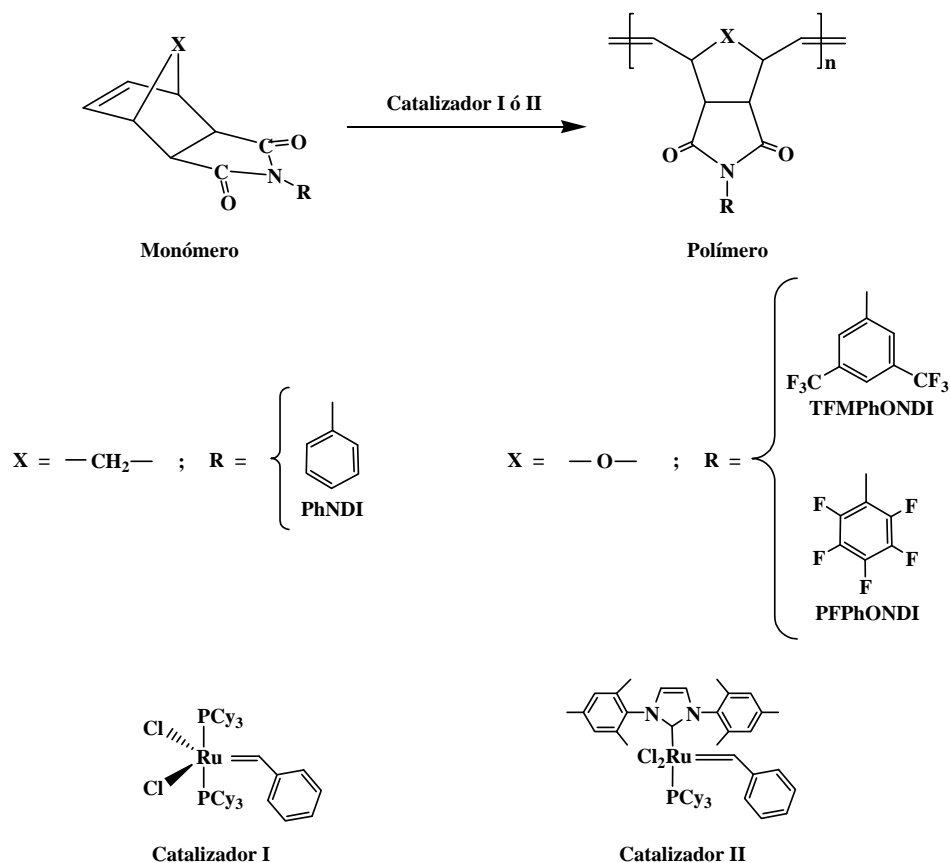
^e determinado por ^1H NMR

^f referencia [61]

^g referencia [58]

7.2. Síntesis de polímeros

Las norbornilen dicarboximidias obtenidas fueron polimerizadas vía metátesis con apertura de anillo utilizando los catalizadores de alquilideno de rutenio **I** y **II** mostrados en el Esquema 5. Los resultados de estas polimerizaciones, efectuadas en 1,2-dicloroetano y a 25 °C, son mostrados en la Tabla 3. Los monómeros reaccionaron en 1 h obteniéndose polímeros con altos rendimientos (93-96%, entradas 2, 4 y 7). Los resultados obtenidos por análisis de GPC indican que los pesos moleculares promedio en número (M_n) son de 210,000 a 340,000 y en concordancia con los pesos moleculares teóricos.



Esquema 5. Polimerización por metátesis con apertura de anillo de las norbornilen dicarboximidias sintetizadas.

Como es observado en la Tabla 3, la distribución de pesos moleculares (MWD) de los polímeros **P-PhNDI** y **P-TFMPHNDI** obtenidos con el catalizador **II** (entradas 2 y 4) es de alrededor de $M_w/M_n = 1.20-1.30$, la cual es más amplia en comparación con la de los polímeros preparados con el catalizador **I** ($M_w/M_n = 1.10-1.12$) debido a que el último

catalizador presenta una iniciación más lenta [5]. Cuando el monómero **PFPhONDI** fue polimerizado, un precipitado en los primeros minutos de la reacción fue observado y como resultado una mayor *MWD* fue obtenida en comparación con **P-PhNDI** y **P-TFMPPhONDI** (Tabla 3, entradas 5 y 7).

Tabla 3. Condiciones de polimerización de los monómeros norbornilen dicarboximidas.

Entrada	Monómero ^a	Catalizador ^b	Rendimiento (%) ^c	Cis (%) ^d	<i>M_n</i> x 10 ^{-5e}	<i>MWD</i> ^e
1	PhNDI ^g	I	94	36	2.56	1.10
2	PhNDI	II	96	54	2.10	1.30
3	TFMPPhONDI ^h	I	90	35	3.40	1.12
4	TFMPPhONDI	II	92	56	3.15	1.20
5	PFPhONDI ⁱ	I	92	34	2.33	1.36
6 ^f	PFPhONDI	I	89	37	2.27	1.08
7	PFPhONDI	II	93	52	2.97	1.44
8 ^f	PFPhONDI	II	88	55	2.86	1.25

^a 1,2-Dicloroetano como disolvente, temperatura = 25 °C, Tiempo = 1 h, Concentración inicial de monómero [*M_o*] = 1 mol/L.

^b Radio molar de monomero / catalizador = 1000.

^c Polímero insoluble en metanol.

^d Determinado por ¹H NMR.

^e Análisis de GPC en cloroformo con estándares de poliestireno.

^f Concentración inicial de monómero [*M_o*] = 0.8 mol/L.

^g *N*-fenil-*exo-endo*-norbornilen-5,6-dicarboximida

^h *exo-N*-3,5-bis(trifluorometil)fenil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboximida

ⁱ *exo-N*-pentafluorofenil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboximida

Si las polimerizaciones son efectuadas a alta concentración de monómero, los átomos de flúor, altamente electroattractores, localizados en el anillo bencénico se aproximan al doble enlace carbono-carbono de monómeros vecinos. Por lo tanto, los átomos de flúor y el catalizador de rutenio comienzan a competir mutuamente por la densidad electrónica del doble enlace carbono-carbono. Lo anterior, disminuye la reactividad de la cicloolefina para coordinarse con el centro metálico del catalizador inhibiendo así la polimerización por metátesis [1]. Aún más, el enlace altamente polar C-F origina que oligómeros adyacentes interaccionen y se empaqueten formando conglomerados que precipitan durante la

polimerización al superar la concentración crítica [33]. Por lo tanto, con el objeto de evitar la precipitación de **PFPhONDI** y mantener un mayor control de la polimerización de este monómero, fueron efectuadas polimerizaciones a una concentración de 0.8 M incrementando de esta manera el poder de solvatación del 1,2-dicloroetano (entradas 6 y 8).

El intercambio del sustituyente colgante en el grupo imida no afecta la conversión de los monómeros ni la estereoquímica de los dobles enlaces en el polímero. Ambos catalizadores producen una mezcla de dobles enlaces *cis* y *trans*, 34-37% de estructura *cis* para el catalizador **I** y 52-56% de estructura *cis* para el catalizador **II**. El análisis de ^1H NMR fue utilizado para determinar el contenido *cis/trans* en el polímero.

La Figura 6 muestra el espectro de ^1H NMR de: (a) el monómero **TFMPhONDI** y (b) el polímero **P-TFMPhONDI** preparado con el catalizador **I**. En el espectro es observado que la señal olefínica del monómero en $\delta = 6.59$ ppm es reemplazada por nuevas señales en $\delta = 6.15$ y 5.83 ppm, las cuales corresponden a los dobles enlaces *trans* y *cis* del polímero, respectivamente.

La Figura 7 presenta el espectro de ^1H NMR de: (a) el monómero **PFPhONDI** y (b) el polímero **P-PFPhONDI** preparado con el catalizador **I**. En este espectro la señal olefínica del monómero en $\delta = 6.59$ ppm es reemplazada por nuevas señales en $\delta = 6.10$ y 5.86 ppm, correspondientes a los dobles enlaces *trans* y *cis* del polímero, respectivamente.

Por último, la Figura 9 muestra el espectro de ^1H NMR de: (a) el monómero **PhNDI** y (b) el polímero **P-PhNDI** obtenido con el catalizador **II**. En el espectro es observado que la señal olefínica del monómero en $\delta = 6.33$ ppm es reemplazada por nuevas señales en $\delta = 5.78$ y 5.24 ppm, las cuales corresponden a los dobles enlaces *trans* y *cis* del polímero, respectivamente.

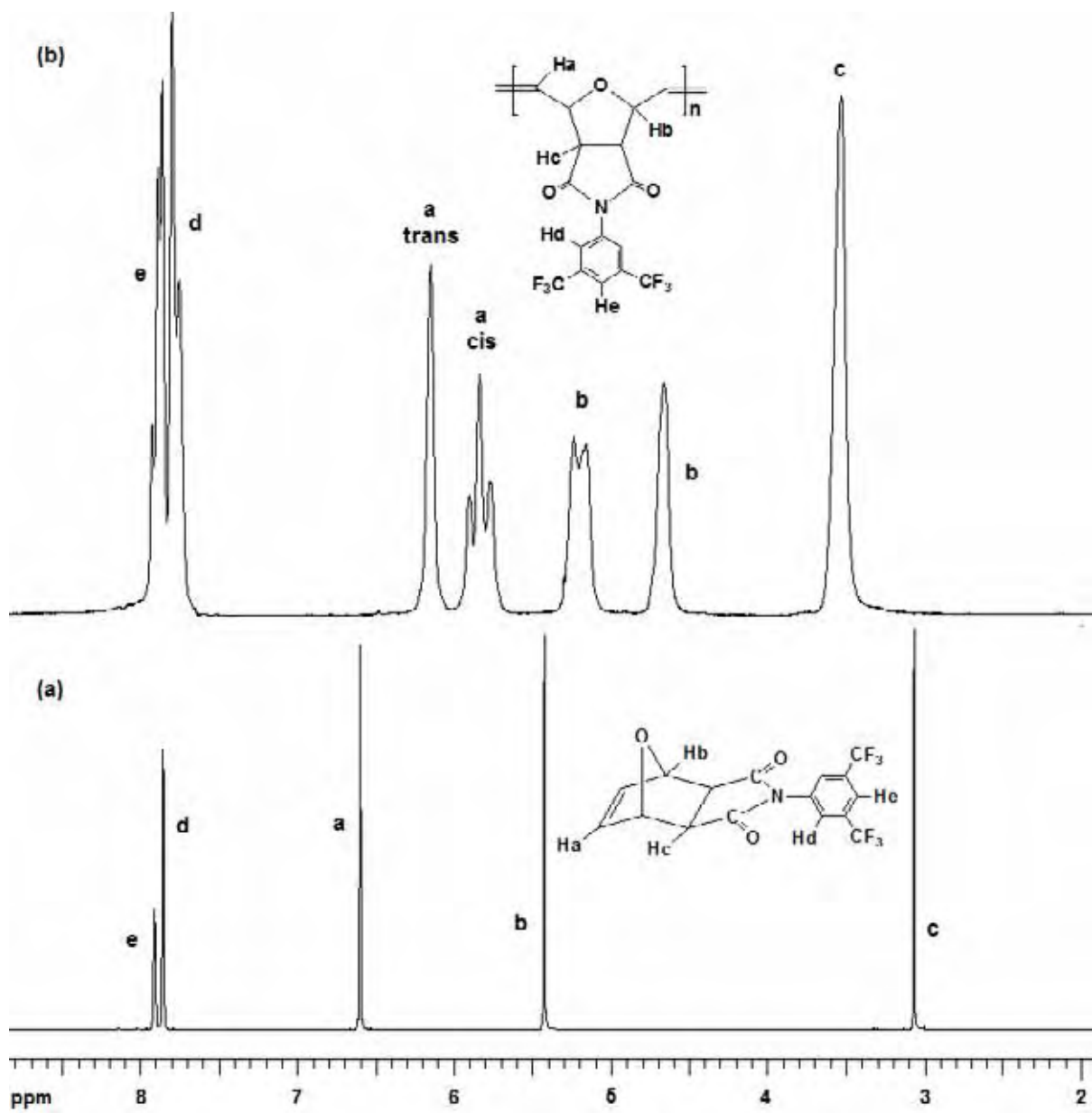


Figura 6. Espectro de ^1H NMR de (a) monómero **TFMPPhONDI** y (b) polímero **P-TFMPPhONDI** obtenido con el catalizador **I**.

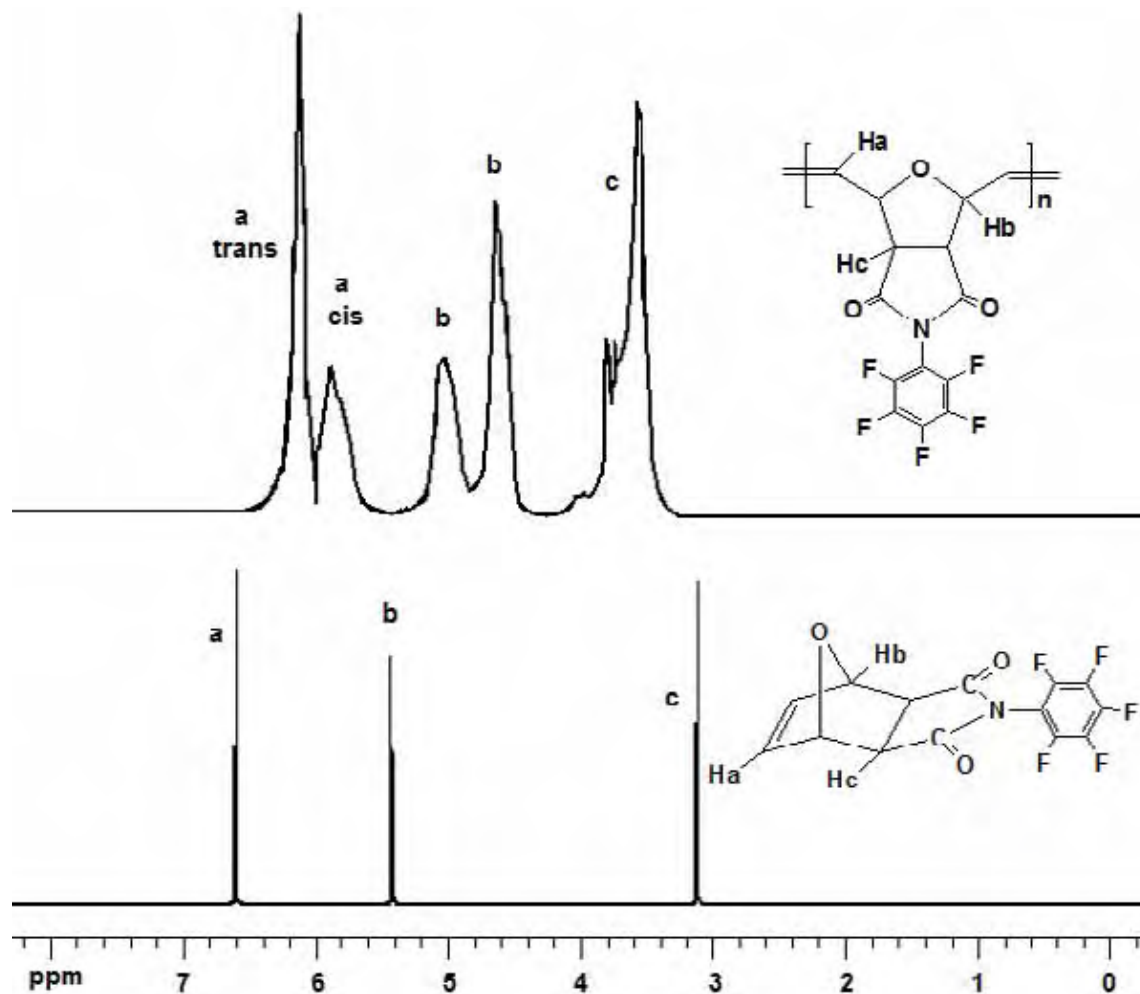


Figura 7. Espectro de ^1H NMR de (a) monómero **PFPhONDI** y (b) polímero **P-PFPhONDI** obtenido con el catalizador **I**.

Un claro efecto del tamaño del sustituyente en la T_g es observado. Conforme incrementa el tamaño del sustituyente, la T_g resultante es cada vez más alta. La T_g de **P-PFPhONDI** es observada a $T_g = 187$ °C (Tabla 4). Al introducir más átomos de flúor con un grupo voluminoso, como lo es el $-\text{CF}_3$, la rotación del grupo fenilo es más difícil, disminuye el movimiento segmental del esqueleto polimérico y por lo tanto la temperatura de transición vítrea del **P-TFMPHONDI** es elevada hasta $T_g = 199$ °C, la cual es 27 °C más alta que la reportada para su homólogo sin grupos $-\text{CF}_3$, poli-*exo-N*-phenyl-7-oxanorborene-5,6-dicarboximida (**P-PhONDI**) [62]. El mismo efecto del tamaño del sustituyente en la T_g ha

sido observado para otros polinorbornilenos sustituidos [62,63,64]. Por otra parte, **P-PhNDI** exhibe la temperatura de transición vítrea más alta de todos los polímeros sintetizados ($T_g = 222$ °C) en comparación con **P-PFPhNDI** ($T_g = 187$ °C) y **P-TFMPPhNDI** ($T_g = 199$ °C). Lo anterior puede ser atribuido a una mayor eficiencia de empaquetamiento exhibida por el primer polímero. La estabilidad térmica de los polímeros fue estudiada por TGA bajo atmósfera de nitrógeno. La temperatura de descomposición (T_d) de los polímeros **P-PhNDI**, **P-TFMPPhNDI** y **P-PFPhNDI** es alrededor de 418, 404 y 361 °C, respectivamente. Nuevamente, **P-TFMPPhNDI** exhibe una T_d que es 30 °C mayor a la de su homólogo sin grupos $-CF_3$ [62], efecto que ha sido observado previamente en otros polímeros que contienen átomos de flúor en grupos tales como $-CF_3$ [65].

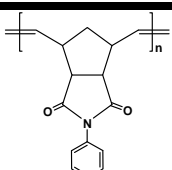
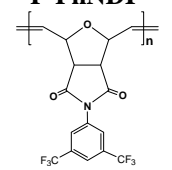
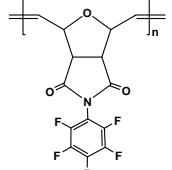
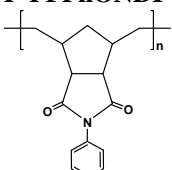
Mediciones de esfuerzo-deformación bajo tensión para las películas de los polímeros sintetizados fueron llevadas a cabo. Los resultados indican, por ejemplo, que **P-PhNDI** exhibe la mayor resistencia a la tensión ($\sigma_u = 57.0$ MPa) y módulo elástico ($E = 1560$ MPa). En contraparte, **P-PFPhNDI** exhibe las propiedades mecánicas más bajas ($\sigma_u = 35.2$ MPa, $E = 1416$ MPa). **P-TFMPPhNDI** que contiene grupos $-CF_3$ en su estructura presenta propiedades mecánicas intermedias ($\sigma_u = 43.2$ MPa, $E = 1512$ MPa) (Ver Tabla 4).

La densidad de **P-TFMPPhNDI**, $\rho = 1.43$ g/cm³, es mayor que la densidad de **P-PhNDI**, $\rho = 1.24$ g/cm³ (Tabla 4), y de otras polinorbornilen dicarboximidias previamente reportadas [66], y es atribuida a la presencia de los grupos voluminosos $-CF_3$ localizados en las posiciones 3 y 5 del sustituyente fenilo. La densidad de este polímero tiende a ser más grande debido a la gran masa atómica del átomo de flúor que incrementa la masa por unidad de volumen del sistema [67].

La fracción de volumen libre, FFV , fue calculada con un método de contribución de grupo [68] obteniéndose 0.230 para **P-TFMPPhNDI** y 0.197 para **P-PhNDI**. Nuevamente, el mayor FFV determinado para el primer polímero es atribuido a la presencia de los grupos voluminosos $-CF_3$. Este valor es mayor que el reportado previamente para otras polinorbornilen dicarboximidias con ciclopentil y ciclohexil como sustituyentes del grupo imida lateral [66]. De hecho, ha sido reportado con anterioridad que los polinorbornilenos con sustituyentes $-CF_3$ exhiben grandes FFV , dos ejemplos de esto son el poli(5,5-

difluoro-6,6-bis(trifluorometil)norbornileno), DFHFPNB [67], con un $FFV = 0.227$, y el poli(5,5,6-trifluoro-6-(heptafluoropropoxi)norbornileno) [69] que tiene un $FFV = 0.187$. Esta mayor fracción de volumen libre es atribuida al tamaño de los sustituyentes fuorados que inhiben el empaquetamiento molecular de estos polímeros.

Tabla 4. Propiedades físicas de los polímeros sintetizados.

Polímero	T_g (°C) ^e	T_d (°C) ^f	FFV	ρ (g/cm ³)	σ_u (MPa)	E (MPa)
 P-PhNDI^a	222 ^g	418	0.197	1.241	57.0	1560
 P-TFMPPhNDI^b	199	404	0.230	1.430	43.2	1512
 P-PFPhNDI^c	187	361	---	---	35.2	1416
 P-HPhNDI^d	197	437	0.185	1.273	44.2	1006

^a poli(*N*-fenil-*exo-endo*-norbornilen-5,6-dicarboximida)

^b Poli(*exo-N*-3,5-bis(trifluorometil)fenil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboximida)

^c poli(*exo-N*-pentafluorofenil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboximida)

^d poli(*N*-fenil-*exo-endo*-norbornilen-5,6-dicarboximida) hidrogenado

^e determinada por TMA

^f determinada por TGA

^g referencia [58]

La Figuras 8 y 10(a) muestran los patrones de difracción de rayos X de películas de **P-TFMPPhONDI** y **P-PhNDI**, respectivamente. Ambos polímeros muestran un patrón de difracción típico amorfo con un pico máximo alrededor de los 20 grados en la escala de 2θ sin que fuera detectada cristalinidad.

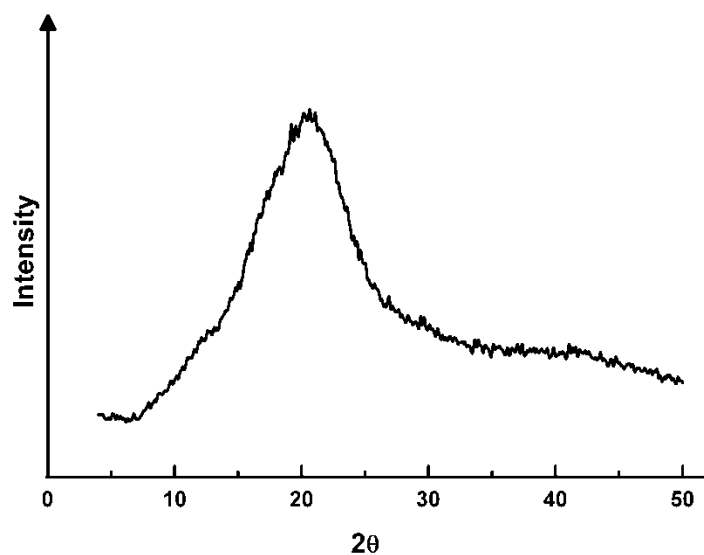
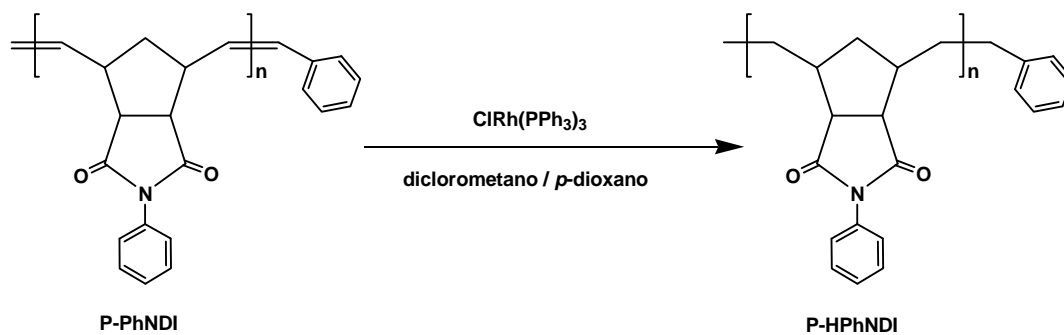


Figura 8. Rayos X de poli(*exo-N*-3,5-bis(trifluorometil)fenil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboximida), **P-TFMPPhONDI**.

7.3. Modificación de polímeros

La hidrogenación de polímeros permite la generación de nuevos productos con propiedades únicas y diferentes a las del material de partida [70,71]. Por ejemplo, propiedades tales como la cristalinidad tiende a aumentar [72] y la T_g , dependiendo del material original, a aumentar ó disminuir y por lo tanto pueden ser utilizados en aplicaciones totalmente diferentes [20]. La polimerización por metátesis con apertura de anillo, ROMP, permite obtener polímeros con microestructuras bien definidas. La hidrogenación de los esqueletos insaturados obtenidos vía ROMP permite sintetizar polímeros que pueden ser difíciles ó hasta imposibles de obtener por métodos directos. Ejemplos de ésto incluyen la preparación de polietileno perfectamente lineal [73], polietileno telequéllico [12] y copolímeros de etileno en bloque con longitudes de monómero controladas [74]. De gran importancia comercial son los polímeros hidrogenados de norbornileno y sus derivados policíclicos comercializados bajo la marca ZeonexTM.

En el presente estudio la hidrogenación de poli(*N*-fenil-*exo-endo*-norbornilen-5,6-dicarboximida) (**P-PhNDI**) utilizando el catalizador de Wilkinson $\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3$ a 115 atm de presión y temperatura ambiente fue efectuada (Esquema 6) con el objeto de determinar de qué manera esta modificación estructural incidiría en las propiedades físicas, químicas y sobre todo en las propiedades de permeabilidad a gases. La reacción fue monitoreada por ^1H NMR hasta alcanzar un nivel de hidrogenación del 99%, el cual es determinado al integrar las áreas, en el espectro de ^1H NMR, de la región de los protones olefínicos ($\delta = 5-6$ ppm) en relación con la región de los protones aromáticos ($\delta = 7-8$ ppm, Figura 9).



Esquema 6. Hidrogenación de poli(*N*-fenil-*exo-endo*-norbornilen-5,6-dicarboximida) con el catalizador de Wilkinson.

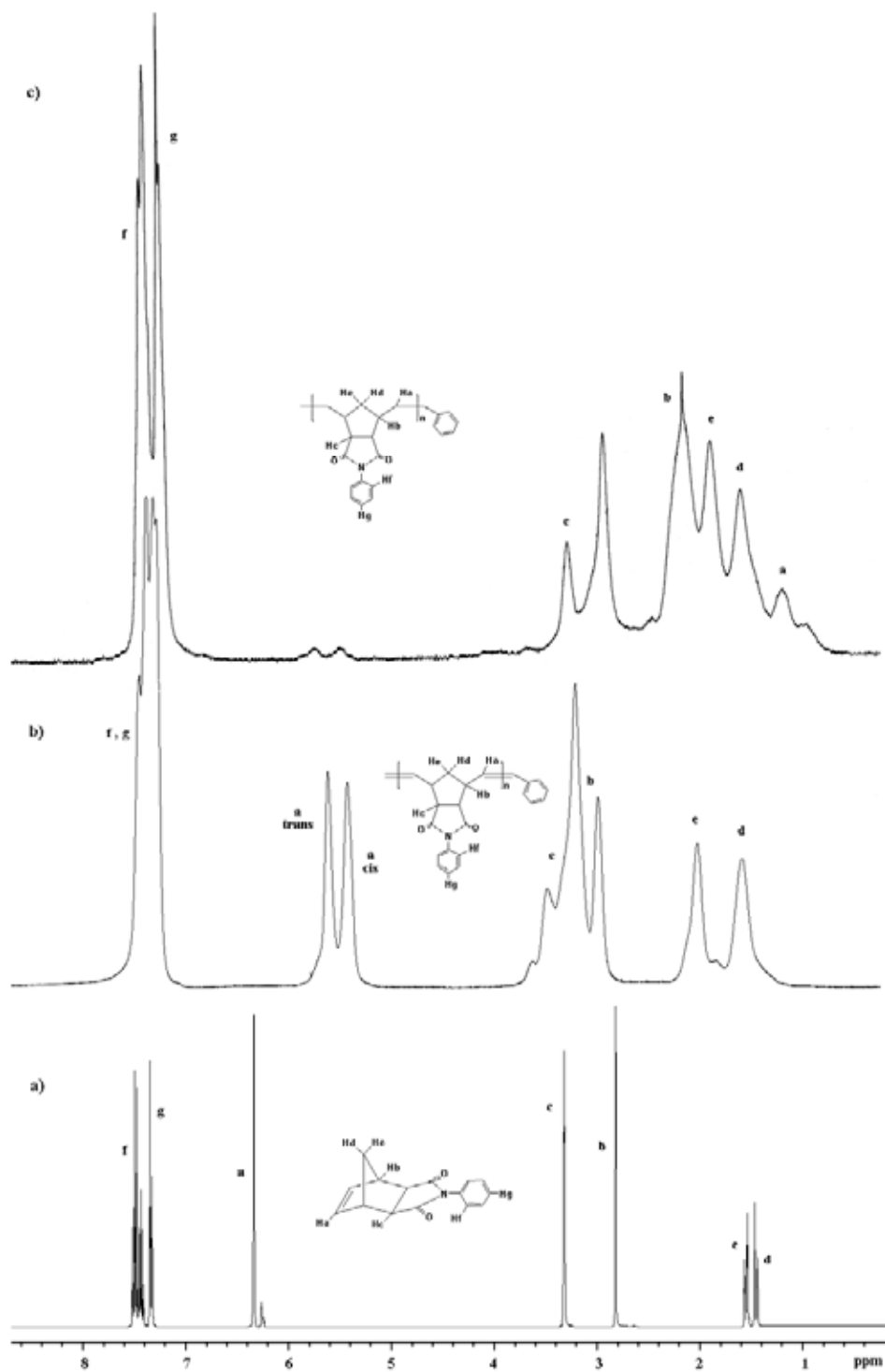


Figura 9. Espectro de ^1H NMR de (a) monómero **PhNDI**, (b) polímero **P-PhNDI** obtenido con el catalizador **II** y (c) su análogo saturado **P-HPhNDI**.

La Figura 9 muestra el espectro de ^1H NMR de (a) monómero **PhNDI**, (b) polímero **P-PhNDI** obtenido con el catalizador **II** y (c) su análogo saturado **P-HPhNDI**. En él es observado, por una parte, que después de la reacción de hidrogenación las señales correspondientes a las dobles enlaces *trans* y *cis* del polímero original, $\delta = 5.78$ y 5.24 ppm, respectivamente, son muy débiles y por otra parte, que han sido originadas nuevas señales en la región $\delta = 2.5-1.0$ ppm, correspondientes a los protones de los grupos metilenos ($-\text{CH}_2-$) recientemente formados.

Como era esperado, el peso molecular promedio en número, M_n , y la distribución de pesos moleculares, M_w/M_n , del **P-PhNDI**, polímero insaturado, fueron incrementados como resultado de la hidrogenación desde 2.1×10^5 hasta 2.3×10^5 y de 1.30 a 1.60, respectivamente. Debido a que el esqueleto saturado posee una mayor movilidad conformacional de la cadenas poliméricas, el polímero hidrogenado **P-HPhNDI** exhibe una $T_g = 197$ °C, temperatura que es 25 °C menor que la del polímero insaturado original. Así mismo, presenta un menor módulo elástico y resistencia a la tensión, 1006 MPa y 44.2 MPa, respectivamente (Ver Tabla 4).

Como resultado de la transformación de los dobles enlaces rígidos en enlaces sencillos y flexibles, la estabilidad termo- y foto-oxidativa de los polinorbornilenos ha sido mejorada al elevar la temperatura de descomposición, T_d , de 418 °C en el polímero insaturado hasta 437 °C para el polímero hidrogenado. La mayor movilidad conformacional exhibida por el nuevo polímero hidrogenado incrementa la eficiencia de empaquetamiento de las cadenas poliméricas, la cual es reflejada en una mayor densidad ($\rho = 1.27 \text{ g/cm}^3$) y menor fracción de volumen libre ($FFV = 0.185$).

La Figura 10 muestra los patrones de difracción de rayos X de películas de: (a) **P-PhNDI** y (b) **P-HPhNDI**, respectivamente. El polímero (a) **P-PhNDI** muestra un patrón de difracción típico amorfo con un pico máximo alrededor de los 20 grados en la escala de 2θ . En contraparte, el polímero (b) **P-HPhNDI** muestra un patrón de difracción con picos, alrededor de los 10 y 30 grados en la escala de 2θ , que indican la formación de regiones cristalinas comúnmente asociadas con polímeros hidrogenados [72].

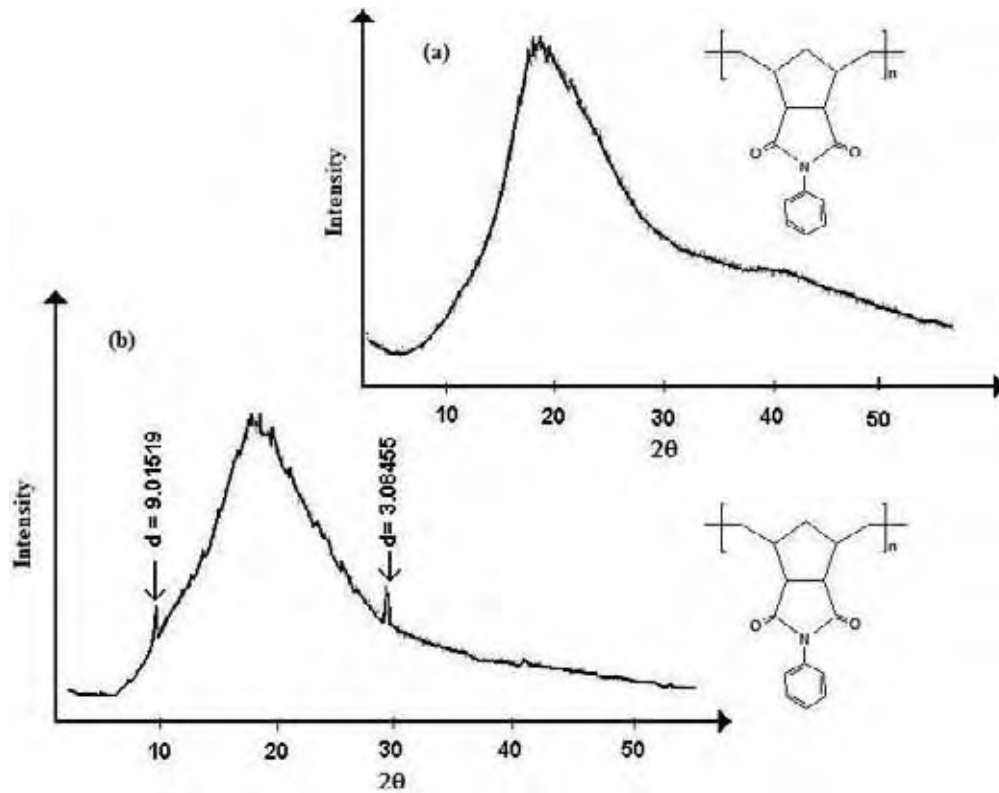


Figura 10. Rayos X de (a) poli(*N*-fenil-*exo-endo*-norbornilen-5,6-dicarboximida) y (b) poli(*N*-fenil-*exo-endo*-norbornilen-5,6-dicarboximida) hidrogenado.

Uno de los objetivos de esta investigación consiste en examinar el efecto de la sulfonación en las propiedades de transporte de gases y permeoselectividad de las membranas a base de **P-HPhNDI**. Por una parte, la sulfonación de los dobles enlaces de polinorbornilenos ya ha sido previamente descrita utilizando diversos agentes sulfonantes [75,76].

Por otra parte, en el presente estudio es reportada la primera ocasión en la que una estructura norbornénica con sustituyentes imida laterales es sulfonada. La sulfonación fue realizada en el grupo fenilo anclado al sustituyente imida lateral de **P-HPhNDI** y para ello fue utilizado ácido acetilsulfónico como agente sulfonante (Esquema 7).

La Figura 12 muestra los espectros de infrarrojo de (a) poli(*N*-fenil-*exo-endo*-norbornilen-5,6-dicarboximida) hidrogenado, **P-HPhNDI**, y (b) poli(*N*-fenil-*exo-endo*-norbornilen-5,6-

dicarboximida) hidrogenado-sulfonado, **P-SHPhNDI**, respectivamente. En él pueden ser observadas en 1093 cm^{-1} y 1025 cm^{-1} las señales correspondientes a la tensión antisimétrica y simétrica del grupo $-\text{SO}_3\text{H}$.

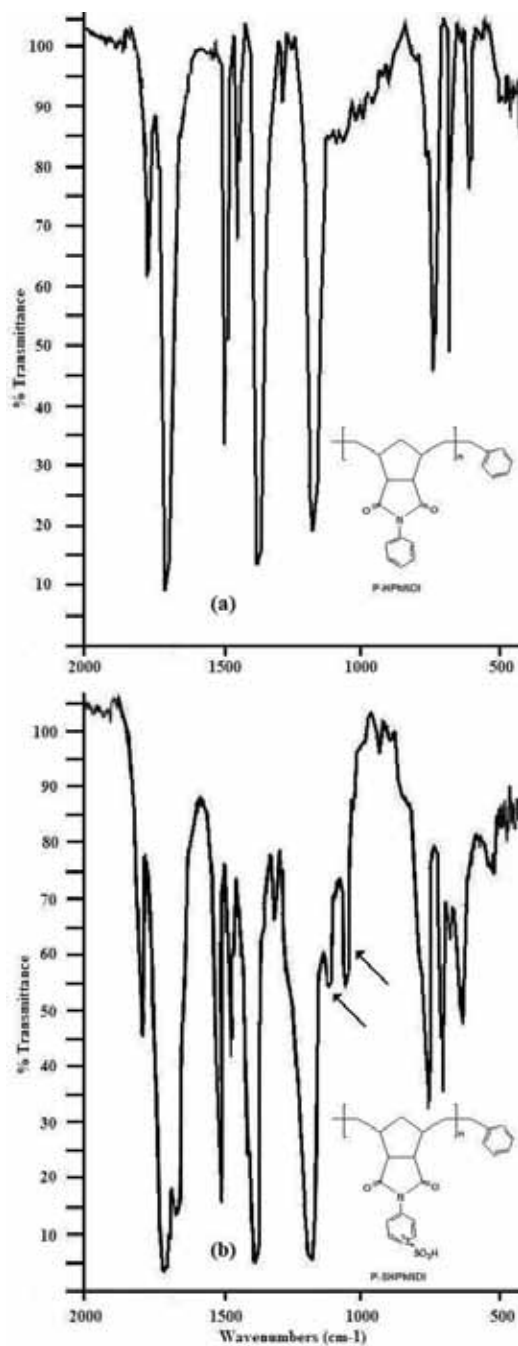
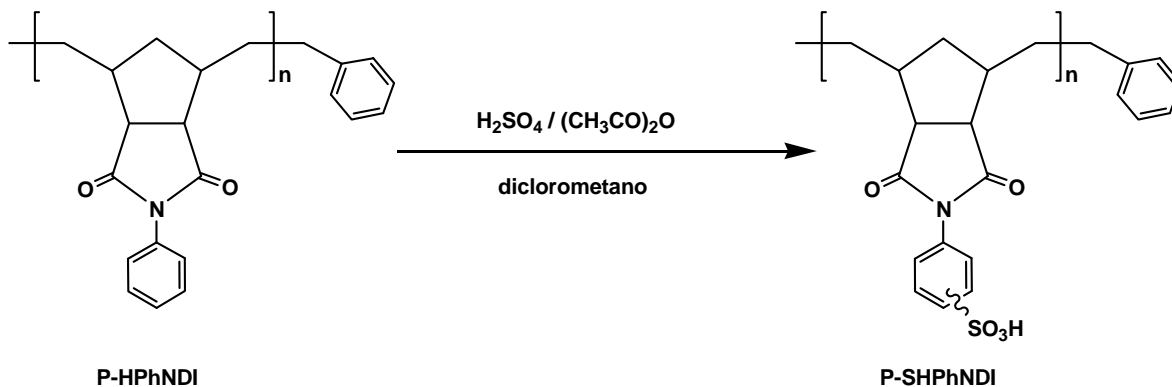


Figura 11. Espectro de FT-IR de (a) poli(*N*-fenil-*exo-endo*-norbornilen-5,6-dicarboximida) hidrogenado y (b) poli(*N*-fenil-*exo-endo*-norbornilen-5,6-dicarboximida) hidrogenado-sulfonado.



Esquema 7. Sulfonación de poli(*N*-fenil-*exo-endo*-norbornilen-5,6-dicarboximida) hidrogenado con sulfato de acetilo.

El polímero sulfonado, **P-SHPhNDI**, es caracterizado tanto por FT-IR (Figura 12) como por análisis elemental. El grado de sulfonación del polímero obtenido, DS , calculado por titulación química es $DS_T = 0.40$ y calculado por análisis elemental es $DS_{EA} = 0.36$.

Al efectuar el análisis termogravimétrico, TGA, son observadas dos temperaturas de descomposición: $T_{d1} = 313$ °C correspondiente a la pérdida del grupo sulfónico y $T_{d2} = 440$ °C correspondiente a la descomposición de la cadena principal. La T_g del polímero sulfonado **P-SHPhNDI** es mucho mayor que la de su polímero padre **P-HPhNDI** ($T_g = 197$ °C) ya que no es detectada antes de la descomposición térmica de **P-SHPhNDI**.

7.4. Propiedades de permeabilidad a gases

Los valores a 30 °C de los coeficientes de permeabilidad de hidrógeno, nitrógeno, oxígeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono y metano a través de membranas de **P-HPhNDI**, presentados en la Tabla 5, siguen la tendencia $P(\text{H}_2) > P(\text{CO}_2) > P(\text{O}_2) > P(\text{CO}) > P(\text{CH}_4) > P(\text{N}_2)$. En la misma tabla, y para propósitos comparativos, los valores de los coeficientes de permeabilidad de los gases respectivos a través de **P-PhNDI** también son mostrados. En ambos casos, los coeficientes de permeabilidad siguen tendencias similares aunque los valores son significativamente más altos a través de la membrana de **P-PhNDI**.

Tabla 5. Coeficientes de Permeabilidad (barrer), Difusión (cm^2/s) y Solubilidad ($\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3\text{cmHg}$) a 30 °C y 1 atm para membranas de **P-PhNDI** y **P-HPhNDI**.

Gas	P-PhNDI^a			P-HPhNDI^b		
	P	$D \times 10^9$	$S \times 10^3$	P	$D \times 10^9$	$S \times 10^3$
H₂	11.0	1320.0	0.83	7.22	1164.2	0.62
N₂	0.31	22.3	1.39	0.12	9.4	1.28
O₂	1.44	63.0	2.29	0.66	31.1	2.12
CO₂	11.44	18.1	63.20	4.51	7.2	62.64
CO	0.52	14.5	3.59	0.21	7.6	2.76
CH₄	0.54	7.2	7.50	0.15	1.8	8.33

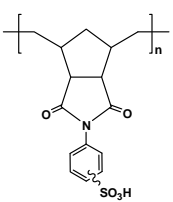
^a poli(*N*-fenil-*exo-endo*-norbornilen-5,6-dicarboximida)

^b poli(*N*-fenil-*exo-endo*-norbornilen-5,6-dicarboximida) hidrogenado

Los valores de los coeficientes de permeabilidad de los gases a través de membranas fabricadas a partir del polímero sulfonado **P-SHPhNDI** son presentados en la Tabla 6. Los resultados indican que los grupos iónicos disminuyen el coeficiente de permeabilidad en más del 60%. Por ejemplo, el valor de P para oxígeno disminuye de 0.66 barrer en **P-**

HPhNDI hasta 0.27 barrer en **P-SHPhNDI**. Comportamientos similares ocurren para los otros gases [77]. Los resultados para los coeficientes de difusión de los gases en las membranas son mostrados en las Tablas 5 y 6. Los coeficientes de difusión presentan la tendencia $D(\text{H}_2) \gg D(\text{O}_2) > D(\text{N}_2) > D(\text{CO}_2) > D(\text{CO}) > D(\text{CH}_4)$. Sin considerar un gas en particular, el coeficiente de difusión siempre sigue la tendencia $D(\text{P-PhNDI}) > D(\text{P-HPhNDI}) > D(\text{P-SHPhNDI})$. El hidrógeno exhibe, por mucho, el coeficiente de solubilidad más bajo. Los valores de este coeficiente expresado en $10^3 \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^3\text{cmHg})$ son 0.83, 0.62 y 0.20 para membranas de **P-PhNDI**, **P-HPhNDI** y **P-SHPhNDI**, respectivamente. Como es esperado, el dióxido de carbono presenta el coeficiente de solubilidad más alto, los valores para este gas en el mismo orden y unidades indicadas anteriormente son 63.20, 62.64 (Tabla 5) y 70.71 (Tabla 6), respectivamente.

Tabla 6. Coeficientes de Permeabilidad (barrer), Difusión (cm^2/s) y Solubilidad ($\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3\text{cmHg}$) a 30°C y 1 atm para la membrana de **P-SHPhNDI**.

Polímero	Gas	P	$D \times 10^9$	$S \times 10^3$
 P-SHPhNDI ^a	H_2	4.25	2123.3	0.20
	N_2	4.38×10^{-2}	3.2	1.37
	O_2	0.27	11.8	2.29
	CO_2	1.98	2.8	70.71
	CO	8.39×10^{-2}	3.2	2.62
	CH_4	4.88×10^{-2}	0.6	8.13

^a poli(*N*-fenil-*exo-endo*-norbornilen-5,6-dicarboximida) hidrogenado-sulfonado

Una comparación de los resultados de permeación a través de membranas de **P-PhNDI**, **P-HPhNDI** y **P-SHPhNDI** muestran que la hidrogenación de **P-PhNDI** disminuye la permeabilidad de la membrana resultante. Los resultados de las tablas 5 y 6 sugieren que la reducción de los coeficientes de permeabilidad no es causada por la solubilidad sino más bien por la difusión. Este comportamiento sugiere que la hidrogenación de los dobles enlaces de **P-PhNDI** facilita el acomodo de las cadenas en membranas de **P-HPhNDI**. La

disminución del volumen libre causada por el incremento en la eficiencia de acomodo de las cadenas conduce a una disminución del coeficiente de difusión. La introducción de grupos sulfónicos en las cadenas de **P-HPhNDI** reduce aún más la difusión del gas a través de ellas [77]. Este comportamiento sugiere que la permeación quizá sea más baja en los dominios hidrofílicos que en los dominios hidrofóbicos de **P-SHPhNDI**.

El coeficiente de solubilidad aparente de los gases en las tres membranas es muy similar. Cabe mencionar que el coeficiente de solubilidad aparente de CO₂ en **P-SHPhNDI** es ligeramente más alto que en las membranas de **P-PhNDI** y **P-HPhNDI** presumiblemente como consecuencia de la naturaleza cuadrupolar de la molécula de dióxido de carbono que favorece su interacción con los grupos iónicos.

Usualmente el coeficiente de permeoselectividad está definido en términos de las permeabilidades de dos gases en cuestión, $\alpha_B^A = \frac{P_A}{P_B}$. En general, el coeficiente de permeoselectividad, α_B^A , de un par de gases aumenta a medida que la permeabilidad de los gases disminuye. Es decir, a mayores valores de α_B^A , la membrana es cada vez más apropiada para separar selectivamente un par de gases en particular debido a que la permeabilidad de uno de los gases es cada vez menor. En la Figura 12 es mostrado el factor de separación de hidrógeno con respecto a N₂ (círculos), O₂ (cuadrados), CO₂ (triángulos), CO (óvalos) y CH₄ (rectángulos) como una función de los coeficientes de permeabilidad de estos gases. En ella puede ser observado, por ejemplo, que **P-SHPhNDI** es el material más apropiado para separar hidrógeno de nitrógeno (●) e hidrógeno de metano (■) y que **P-HPhNDI** separa más eficientemente hidrógeno de monóxido de carbono (●) en comparación con **P-PhNDI** (●).

Retomando las ecuaciones (1) y (4) es posible obtener el factor ideal de separación ó permeoselectividad en dos diferentes contribuciones;

$$\alpha_B^A = \frac{P_A}{P_B} = \frac{D_A}{D_B} x \frac{S_A}{S_B} \quad (6)$$

la primera relacionada con una selectividad por difusión, $\alpha_D = \frac{D_A}{D_B}$, y la segunda concerniente a una selectividad por solubilidad, $\alpha_S = \frac{S_A}{S_B}$. Lo anterior permitirá determinar cuál de estos factores, α_D ó α_S , está haciendo la mayor contribución para lograr la separación del par de gases.

Los valores a 30°C de $\alpha_{N_2}^{O_2}$ para **P-PhNDI**, **P-HPhNDI** y **P-SHPhNDI** son 4.6, 5.5 y 6.1, respectivamente (Tabla 8). El hecho de que los cocientes de los coeficientes de difusión ó selectividad por difusión, $\alpha_D \frac{O_2}{N_2}$, para el mismo par de gases sean 2.8, 3.3 y 3.6, respectivamente (Tabla 8), sugiere que la difusión más que la solubilidad es el paso responsable de la permeoselectividad de las membranas ya que los cocientes de los coeficientes de solubilidad ó selectividad por solubilidad, $\alpha_S \frac{O_2}{N_2}$, para el mismo par de gases son de 1.6 en los tres polímeros. Por lo tanto, el mejor desempeño de la permeoselectividad de pares de gases de baja condensabilidad es debido principalmente a una disminución del coeficiente de difusión causada por un aumento en la eficiencia del empaquetamiento molecular.

En el caso de la permeoselectividad de un par de gases en el cual uno de ellos exhibe una alta condensabilidad, la permeoselectividad puede no estar gobernada por el coeficiente de difusión. Así que, $\alpha_{CH_4}^{CO_2}$ para **P-PhNDI**, **P-HPhNDI** y **P-SHPhNDI** es 21.1, 30.0 y 40.5 a 30°C mientras que $\alpha_D \frac{CO_2}{CH_4}$ son 2.5, 4.0 y 4.6, respectivamente (Tabla 8). Esto significa que el incremento en la permeoselectividad por efecto de la eficiencia del empaquetamiento molecular no es tan grande como $\alpha_D \frac{CO_2}{CH_4}$ predice debido a la disminución en la solubilidad del CO₂ a medida que la eficiencia de empaquetamiento aumenta.

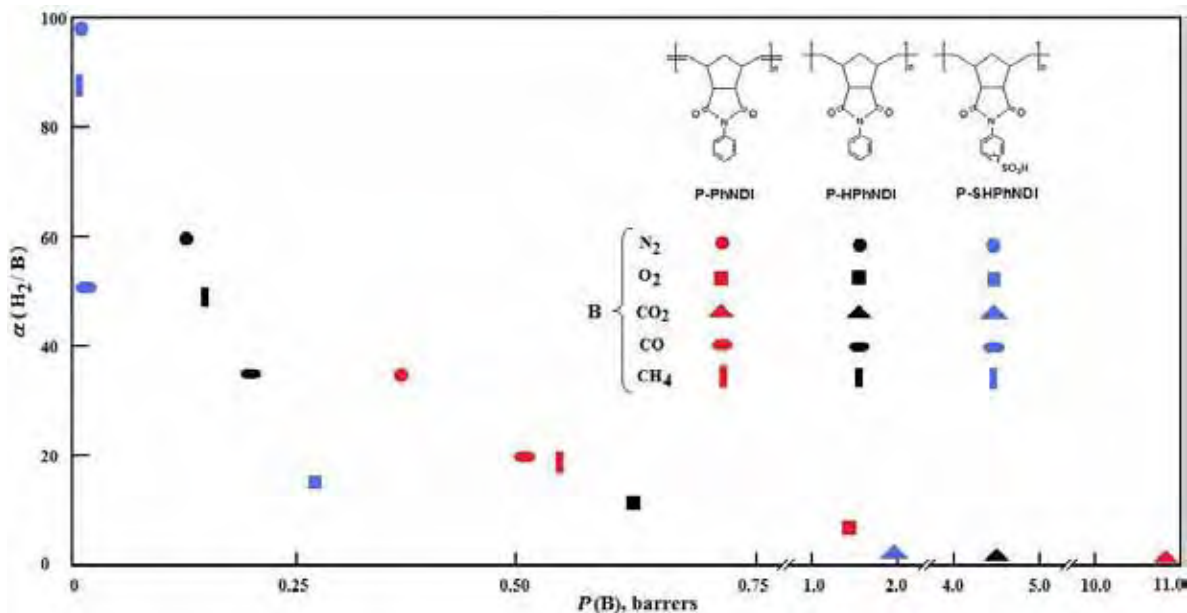
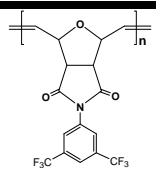
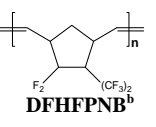
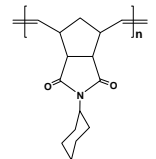


Figura 12. Factor de separación de Hidrógeno con respecto a otros gases, **B**, como una función de los coeficientes de permeabilidad de **B**.

Los coeficientes de permeabilidad, determinados experimentalmente a través de la técnica del tiempo de retardo, para **P-TFMPHONDI** son presentados en la Tabla 7 a 10 atm y 35 °C para He, CO₂, O₂, N₂ y CH₄, con la excepción de O₂ que es reportado a 5 atm. Los coeficientes de difusión y solubilidad también son presentados para los mismos gases excepto He. Los resultados indican que los coeficientes de permeabilidad para la norbornilén dicarboximida analizada en el presente estudio no solo son mayores que aquellos determinados anteriormente, por nuestro grupo de investigación, para estructuras poliméricas tales como poly(*N*-cyclohexyl-*exo,endo*-norbornene-5,6-dicarboximide) [66] sino que además son los más grandes reportados hasta la fecha para esta clase de polímeros [57, 66, 78]. Los coeficientes de permeabilidad para **P-TFMPHONDI** siguen el orden del diámetro cinético para los gases $P(\text{He}) > P(\text{CO}_2) > P(\text{O}_2) > P(\text{N}_2) \geq P(\text{CH}_4)$. Los coeficientes de difusión también son de los más altos reportados para polinorbornilén dicarboximidás. La Tabla 7 también presenta los valores experimentales de P , D y S de un polinorbornileno que contiene grupos -CF₃, sintetizado por Teplyakov y colaboradores, poli(5,5-difluoro-6,6-bis(trifluorometil)norbornileno), DFHFPNB [67].

Tabla 7. Coeficientes de Permeabilidad, Difusión y Solubilidad a 35°C y 10 atm para la membrana de **P-TFMPPhONDI** y algunos polinorbornenos.

Polímero	<i>P</i> (Barrer)					<i>D</i> x 10 ⁹ (cm ² /s)				<i>S</i> x 10 ³ cm ³ (STP)cm ³ cmHg			
	He	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄
 P-TFMPPhONDI^a	203.1	164.6	39.4	11.3	10.7	760.0	1610.0	670.0	200.0	21.6	2.4	1.6	5.3
 DFHFPNB^b	185.0	102.0	27.7	10.5	9.5	290.0	650.0	320.5	130.5	35	4.2	3.2	6.9
 P-ChNDI^c	25.1	9.2	2.3	0.43	0.48	150.4	60.6	10.8	20.2	5.9	3.4	2.3	2.1

^a Poly(*exo*-*N*-3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl-7-oxanorbornene-5,6-dicarboximide)

^b Poly(5,5-difluoro-6,6-bis(trifluoromethyl)norbornene) [67]

^c Poly(*N*-cyclohexyl-*exo,endo*-norbornene-5,6-dicarboximide) [66]

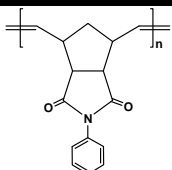
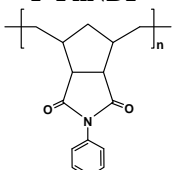
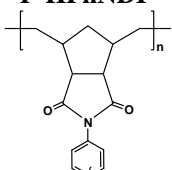
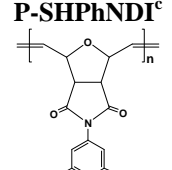
Los coeficientes de permeabilidad y difusión para este polinorbornileno fluorado (DFHFPNB) son muy cercanos a aquellos determinados para **P-TFMPPhONDI**, lo cual sugiere que la sustitución con grupos voluminosos $-CF_3$ disminuye la eficiencia de empaquetamiento de las cadenas e incrementa el volumen libre disponible para la permeación de gases.

Los coeficientes de solubilidad son también más grandes que aquellos reportados anteriormente para polinorbornileno dicarboximidado (Tabla 7) y son ligeramente más grandes que aquellos reportados para la polinorbornileno dicarboximidado con grupos $-CF_3$ [17].

La Figura 14 presenta el factor de separación de Helio con respecto a metano, nitrógeno, oxígeno y dióxido de carbono. Puede ser observado que la membrana es altamente selectiva para separar helio de metano y helio de nitrógeno. Así mismo, la membrana es eficaz para separar mezclas de gases con interés comercial tales como O_2/N_2 y O_2/CH_4 ,

respectivamente. Los resultados de transporte de gases indican que **P-TFMPPhONDI** es un polinorborneno con una estructura abierta debido a la cual este polímero exhibe los coeficientes de permeabilidad más grandes reportados hasta la fecha para polinorbornilen dicarboximidas vítreas [79].

Tabla 8. Factores de separación de O₂/N₂ y CO₂/CH₄ de las polinorbornilen imidas sintetizadas como una función de los coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad, respectivamente.

Polymer	$\alpha_B^A = \frac{P_A}{P_B}$		$\alpha_D = \frac{D_A}{D_B}$		$\alpha_S = \frac{S_A}{S_B}$	
	O ₂ / N ₂	CO ₂ / CH ₄	O ₂ / N ₂	CO ₂ / CH ₄	O ₂ / N ₂	CO ₂ / CH ₄
 P-PhNDI^a	4.64	21.18	2.82	2.51	1.64	8.42
 P-HPhNDI^b	5.50	30.06	3.30	4.01	1.65	7.51
 P-SHPhNDI^c	6.16	40.57	3.68	4.66	1.67	8.69
 P-TFMPPhONDI^d	3.48	15.38	2.40	3.80	1.5	4.07

^a poli(*N*-fenil-*exo-endo*-norbornilen-5,6-dicarboximida)

^b poli(*N*-fenil-*exo-endo*-norbornilen-5,6-dicarboximida) hidrogenado

^c poli(*N*-fenil-*exo-endo*-norbornilen-5,6-dicarboximida) hidrogenado-sulfonado

^d Poli(*exo-N*-3,5-bis(trifluorometil)fenil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboximida)

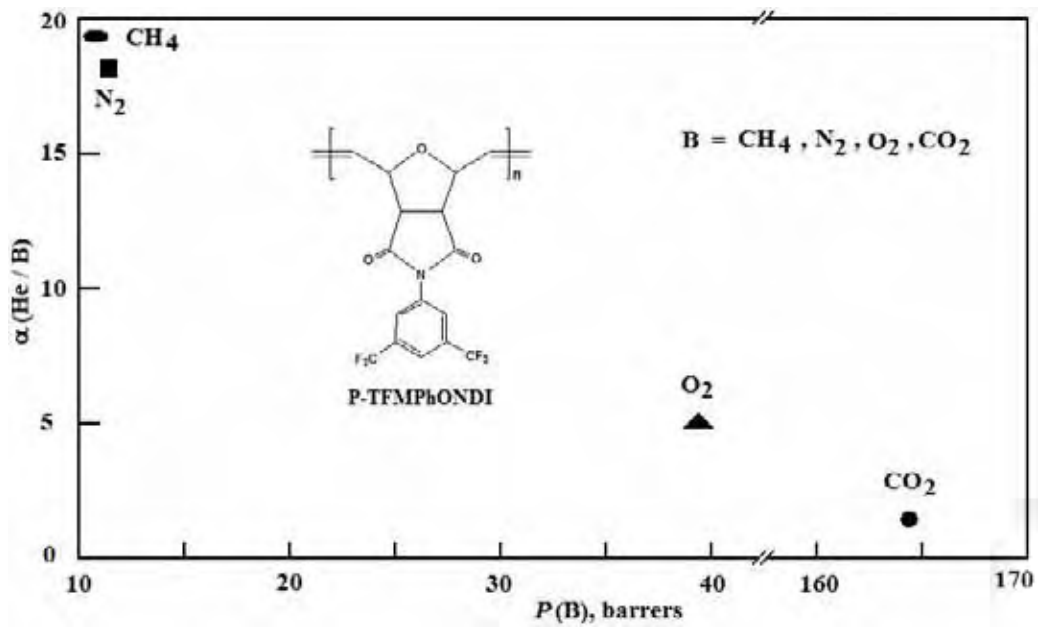


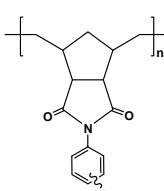
Figura 13. Factor de separación de Helio con respecto a otros gases, **B**, como una función de los coeficientes de permeabilidad de **B**.

7.5. Propiedades de conductividad iónica

Las fuerzas electromotrices (*fem*) originadas en potenciales de concentración fueron medidas con electrodos de Ag/AgCl. Agitación vigorosa fue mantenida durante las mediciones para evitar efectos de polarización en el lado de las membranas en contacto con las soluciones de electrolito. Debido a que la membrana fue equilibrada con agua, la *fem* aumenta con el tiempo, primero muy rápido y luego lentamente de manera que alcanzar las condiciones estacionarias puede tomar hasta 2 h. Si antes del experimento la membrana es equilibrada con la solución de ácido clorhídrico menos concentrada, el tiempo necesario para que la *fem* de la celda alcance las condiciones estacionarias es considerablemente reducido. Por otra parte, sólo el signo de la *fem* cambia cuando son intercambiadas las concentraciones en los compartimientos que rodean a la membrana. Este comportamiento indica que la membrana de intercambio catiónico es simétrica.

Los valores de la *fem* en las celdas de concentración para diferentes relaciones de concentración m_2/m_1 son mostrados en las Tablas 9 y 10 para electrolitos de HCl y NaCl, respectivamente.

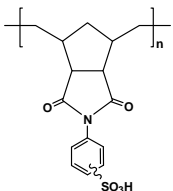
Tabla 9. Concentración de ácido clorhídrico (molalidad), m , coeficiente de actividad, γ , y fuerza electromotriz, *fem*, para la membrana de **P-SHPhNDI**.

Polímero	m_1	m_2	γ_1	γ_2	<i>fem</i> (mV)*
 P-SHPhNDI^a	5.246×10^{-3}	1.0434×10^{-2}	0.9337	0.9085	34.20
	1.0434×10^{-2}	2.0784×10^{-2}	0.9085	0.8830	33.69
	5.1956×10^{-2}	0.1037	0.8400	0.8005	31.30
	0.1037	0.1977	0.8005	0.7733	29.97
	0.1977	0.4113	0.7733	0.7640	28.80
	0.4113	0.7757	0.7640	0.7900	25.80
	0.5180	0.9996	0.7624	0.8190	40.10

^a poli(*N*-fenil-*exo-endo*-norbornilen-5,6-dicarboximida) hidrogenado-sulfonado

* V = Volt = $m^2 \cdot Kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-1}$, A = Ampere

Tabla 10. Concentración de cloruro de sodio (molalidad), m , coeficiente de actividad, γ , y fuerza electromotriz, fem , para la membrana de **P-SHPhNDI**.

Polímero	m_1	m_2	γ_1	γ_2	$fem(mV)$
 P-SHPhNDI^a	0.00472	0.00945	0.9348	0.9081	35.27
	0.00945	0.01889	0.785	0.7405	33.43
	0.187	0.377	0.7405	0.6860	31.20
	0.472	1.001	0.670	0.6362	33.60
	0.9897	1.972	0.6292	0.6508	34.10

^a poli(*N*-fenil-*exo-endo*-norbornilen-5,6-dicarboximida) hidrogenado-sulfonado

Como es esperado, al mantener la relación de las concentraciones m_2/m_1 constante y en este caso en la vecindad de 2, se observa que los valores de la fem disminuyen a medida que la concentración del electrolito aumenta. Sin embargo, un resultado inesperado aparece en el caso de la celda de concentración de HCl: un incremento abrupto en la fem de la celda es observado cuando la relación de las concentraciones es 1/0.5 (Tabla 9, entrada 7). Este alto valor de fem también es observado para valores de $m_2/m_1 > 1/0.5$. La Figura 14 muestra la evolución de la fuerza electromotriz en la membrana con respecto al tiempo para cuatro relaciones de concentración molar de ácido clorhídrico, $m_2/m_1 = 0.01/0.005$; 0.2/0.1; 0.77/0.41 y 1/0.5 (Tabla 9, entradas 1, 4, 6 y 7, respectivamente).

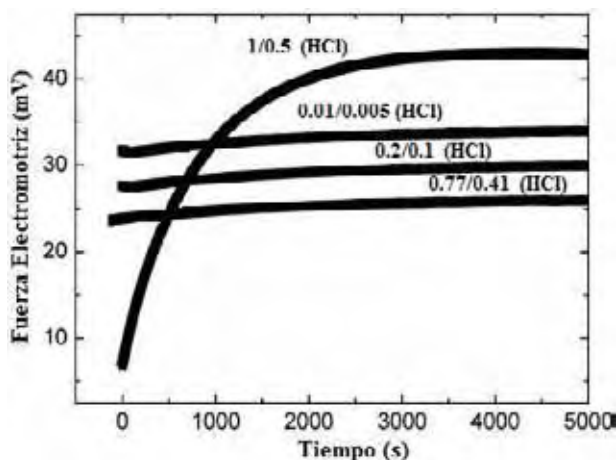


Figura 14. Evolución de la fuerza electromotriz con respecto al tiempo en la membrana de poli(*N*-fenil-*exo-endo*-norbornilen-5,6-dicarboximida) hidrogenado-sulfonado.

A continuación, consideremos el número de transporte de protones a través de la membrana que se encuentra separando soluciones de electrolito a diferentes concentraciones. Los valores del número promedio de transporte de protones en el rango de $m_2/m_1 = 0.01/0.005$ a $m_2/m_1 = 2/1$, donde m es la molalidad de las soluciones de ácido clorhídrico, son graficadas como una función de $\bar{m}=(m_1m_2)^{1/2}$ en la Figura 15. Puede ser observado que para valores muy bajos de m la membrana es idealmente permeoselectiva a protones, esto es $\langle t_+^1 \rangle = 1$.

Este comportamiento es consecuencia del hecho de que los co-iones son totalmente excluidos de la membrana a concentraciones muy bajas de manera que la corriente es exclusivamente transportada a través de la membrana por protones. A concentraciones moderadas y altas, sin embargo, ácido clorhídrico libre se difunde en la membrana y \bar{m} aumenta, y como resultado los co-iones intervienen en el transporte de corriente a través de la membrana. En esta situación $\langle t_-^1 \rangle > 0$ y tomando en cuenta que $\langle t_+^1 \rangle + \langle t_-^1 \rangle = 1$, entonces $\langle t_+^1 \rangle < 1$. Los valores del número de transporte para protones disminuyen a medida que la concentración aumenta. Sin embargo, a muy altas concentraciones se observa un incremento abrupto del valor de $\langle t_+^1 \rangle$ y la membrana se comporta casi idealmente permeoselectiva otra vez. A primera vista, se esperaría alguna clase de protonación de los grupos imida por la alta concentración de ácido clorhídrico que originaría la introducción de grupos positivos anclados en la membrana, convirtiéndola en anfotérica, es decir capaz de transportar protones y co-iones. Este proceso mejoraría el transporte de corriente a través de la membrana por los co-iones pero no parece ser el caso porque $\langle t_+^1 \rangle \cong 1$. Por lo tanto, la única forma de interpretar los resultados experimentales es postular que los co-iones presumiblemente forman alguna clase de pares iónicos con los grupos imida protonados que restringen su movilidad a través de la membrana.

Como se observa en la Figura 15, la permeoselectividad de las membranas a iones sodio sigue una tendencia similar a la observada para los protones. A muy bajas concentraciones el número de transporte de cationes sodio permanece en la vecindad de 1, la membrana comportándose idealmente selectiva. Así mismo, el número de transporte disminuye a medida que la concentración de las disoluciones de cloruro de sodio aumenta en la celda de

concentración. En esta región, el número de transporte de Na^+ es ligeramente inferior al de H^+ . Sin embargo, a muy altas concentraciones el número de transporte de Na^+ es muy alto pero la anomalía detectada para los protones no es observada aquí.

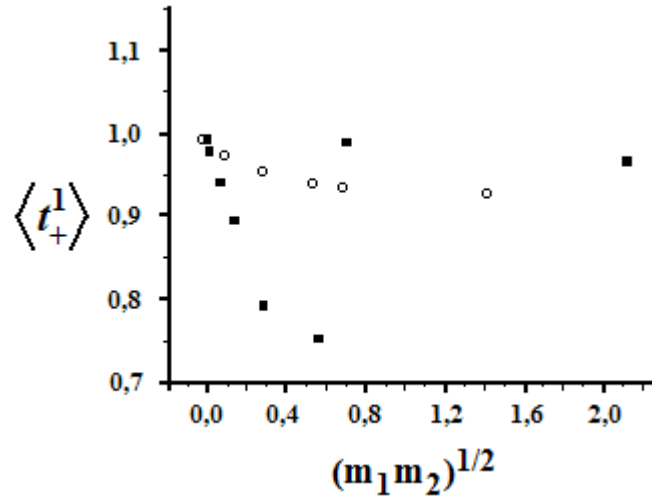


Figura 15. Número de transporte de protón (■) y de catión sodio (○) en la membrana de poli(*N*-fenil-*exo-endo*-norbornilen-5,6-dicarboximida) hidrogenado-sulfonado.

La resistencia protónica, R_0 , de las membranas equilibradas con agua destilada fue medida a 25 °C por espectroscopía de impedancia [77,80] dando un valor de $R_0 = 146.5 \Omega^\dagger$ y la conductividad de la membrana, σ , es obtenida a partir de

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

donde A ($= 19.6 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$) y l ($= 0.119 \text{ mm}$) son el área y el espesor de la membrana colocada entre los electrodos, respectivamente. El valor obtenido para la conductividad de la membrana es de $\sigma = 4.14 \times 10^{-2} \text{ S/m}^\ddagger$.

A pesar de su baja absorción de agua (12.4%), las membranas de **P-SHPhNDI** utilizadas en este estudio exhiben una conductividad moderada debido a su ligeramente alta concentración de iones anclados a las cadenas poliméricas ($IEC = 0.82 \text{ meq/g}$) [77,80]. La

[†] $\Omega = \text{Ohm} = \text{m}^2 \cdot \text{Kg} \cdot \text{s}^{-3} \cdot \text{A}^{-2}$

[‡] $\text{S} = \text{Siemen} = \text{s}^3 \cdot \text{A}^2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Kg}^{-1}$

conductividad protónica, σ , está relacionada con el coeficiente de difusión protónico, D_+ , por medio de la ecuación del tipo Nernst-Planck [81]

$$\sigma = \frac{c_+ F^2 D_+}{RT} \quad (7)$$

Donde F es la constante de Faraday ($F = 96485.3 \text{ C/mol}$),[§] R es la constante de los gases ideales ($R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$),^{**} T es la temperatura absoluta a la cual es efectuada la medición ($T = 298.15 \text{ K}$) y c_+ es la concentración de protones en la fase de membrana. En las membranas equilibradas con agua, la concentración de protones en la membrana es igual a la concentración de grupos fijos, siendo en este caso 0.82 mequiv/g de membrana y puesto que la densidad de la membrana es de $\rho = 1.34 \text{ g/cm}^3$ entonces $c_+ = 1098.8 \text{ mol/m}^3$. Tomando en cuenta que $\sigma = 4.14 \times 10^{-2} \text{ S/m}$, el coeficiente de difusión de protones es de alrededor de $D_+ = 1.0 \times 10^{-11} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$.

Existe un gran debate relacionado con la naturaleza del agua en membranas de intercambio iónico húmedas y el mecanismo de transporte de protones [56]. La información actual, corroborada por simulaciones estructurales, sugiere que el agua y los protones están confinados en dominios de solo nanómetros y que la conducción protónica sería llevada a cabo en los dominios a través de un camino de percolación. Simulaciones recientes llevadas a cabo sobre conductividad protónica en membranas de polifenil sulfona sugieren que protones hidratados H_3O^+ , en lugar de protones H^+ , intervienen en el proceso [81].

El bajo valor de D_+ , determinando para las membranas de **P-SHPhNDI**, sugiere que el camino de percolación a través de los dominios hidrofílicos puede ser interrumpido por dominios hidrofóbicos los cuales controlan la difusión. Es posible que los protones se difundan en los microdominios hidrofílicos hasta que fluctuaciones en los microdominios hidrofóbicos generen túneles a través de los cuales los protones puedan deslizarse a dominios hidrofílicos cercanos. Investigaciones futuras con base en técnicas de resonancia magnética nuclear, NMR, son necesarias para discernir esta parte del estudio.

[§] C = Coulomb = A·s

^{**} J = Joule = $\text{m}^2\cdot\text{Kg}\cdot\text{s}^{-2}$

La técnica de resonancia magnética nuclear con gradiente de campo pulsado (Pulsed Field Gradient Nuclear Magnetic Resonance, PFG NMR), por ejemplo, ha sido ampliamente utilizada para estudiar la difusión molecular de fluidos en geometrías confinadas [82,83]. La técnica también ha sido aplicada en la determinación de coeficientes de difusión aparentes en membranas ácidas de intercambio iónico que exhiben diversos niveles de absorción de agua [84-87]. Además, debido a que la resonancia magnética nuclear con rotación en ángulo mágico (Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance, MAS NMR) en el estado sólido de ^{23}Na puede observar directamente iones sodio, la técnica ha sido utilizada para obtener información del ambiente local de iones (aniones ó cationes) anclados a ionómeros [88]. Con esta técnica es posible identificar la presencia, en polímeros sulfonados, de iones sodio aislados así como de iones sodio agrupados con base en sus desplazamientos químicos y en las señales observadas en el espectro de resonancia los cuales generalmente muestran una señal delgada a $\delta = 7.6$ ppm y otra amplia a $\delta = -6.0$ ppm correspondiente a los iones sodio aislados y agrupados, respectivamente [88].

8. CONCLUSIONES

- La síntesis de los nuevos monómeros *exo-N*-3,5-bis(trifluorometil)fenil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboximida (**TFMPPhNDI**) y *exo-N*-pentafluorofenil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboximida (**PFPhONDI**) y su polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP) utilizando catalizadores de alquilidenos de rutenio ha sido efectuada. Los polímeros obtenidos presentan pesos moleculares, M_n , que van de 2.1×10^5 a 3.4×10^5 , distribuciones de pesos moleculares, MWD , que oscilan entre 1.08 y 1.44 así como rendimientos en el rango de 88-96%.
- La temperatura de transición vítrea ($T_g = 187$ - 222 °C) y la resistencia a la tensión ($\sigma_u = 35$ - 68 MPa) de las correspondientes polinorbornilen dicarboximidias obtenidas indican que son polímeros vítreos y rígidos apropiados para su aplicación como membranas para la separación de gases. Las polinorbornilen dicarboximidias obtenidas presentan coeficientes de permeabilidad (P) que oscilan en el rango de 0.04 a 203 barrers, coeficientes de difusión ($D \times 10^9$) que van de 0.6 a 2123 cm^2/s y coeficientes de solubilidad ($S \times 10^3$) en el orden de 0.20 a 70 ($\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3\text{cmHg}$). Estas membranas son muy eficaces para la separación selectiva de H_2/N_2 , H_2/CH_4 , O_2/N_2 y CO_2/CH_4 , entre otros, convirtiéndolas en membranas muy atractivas para aplicaciones industriales.
- La hidrogenación de las membranas basadas en poli(*N*-fenil-*exo-endo*-norbornilen-5,6-dicarboximida) reduce la permeabilidad de gases a través de ellas como resultado de un incremento en la eficiencia del empaquetamiento molecular de las cadenas poliméricas. La permeabilidad es aún menor en las membranas de poli(*N*-fenil-*exo-endo*-norbornilen-5,6-dicarboximida) hidrogenado-sulfonado, el cual contiene grupos iónicos anclados a su estructura. Por otra parte, la reducción en la permeabilidad de gases del polímero insaturado (**P-PhNDI**), hidrogenado (**P-HPhNDI**) y sulfonado (**P-SHPhNDI**) es acompañada por un incremento en la permeoselectividad de estos gases.

- Los coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad determinados en membranas de poli(*exo-N*-3,5-bis(trifluorometil)fenil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboximida) son de los más altos reportados hasta la fecha para polinorbornilen dicarboximidias vítreas. Estos coeficientes de permeabilidad y difusión más altos son atribuidos a una menor eficiencia del empaquetamiento molecular de las cadenas poliméricas debido a la presencia de los grupos CF₃ los cuales originan un incremento en la fracción de volumen libre disponible para la permeabilidad y difusión de gases.
- Fue llevada a cabo por primera ocasión, reportada en la literatura, la sulfonación de una estructura norbornénica con sustituyentes aromáticos imida laterales, obteniéndose un polímero con una grado de sulfonación, *DS*, de 0.40 y conductividad protónica, σ , de 4.14×10^{-2} S/m. Las membranas de poli(*N*-fenil-*exo-endo*-norbornilen-5,6-dicarboximida) hidrogenado-sulfonado exhiben una alta permeoselectividad catiónica a bajas concentraciones de electrolito. La permeoselectividad protónica de las membranas disminuye conforme la concentración del electrolito aumenta hasta cierta concentración en la que un incremento abrupto es observado. Este comportamiento sugiere la formación de alguna clase de pares iónicos, entre los grupos de la imida protonada y Cl⁻, que reduce la movilidad de los co-iones.
- El bajo valor de D_+ sugiere que fluctuaciones de las cadenas moleculares en las regiones hidrofóbicas pueden formar túneles a través de los cuales los protones son desplazados a regiones hidrofílicas cercanas. Estos túneles controlan la conductividad protónica de las membranas de poli(*N*-fenil-*exo-endo*-norbornilen-5,6-dicarboximida) hidrogenado-sulfonado.

9. PERSPECTIVAS

Por una parte, los experimentos de permeación a gases efectuados en el poli(*exo-N*-3,5-bis(trifluorometil)fenil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboximida) (**P-TFMPHONDI**) indican que las estructuras polinorbornénicas fluoradas son altamente permeables y atractivas en aplicaciones de separación de gases. Con base en lo anterior, la siguiente etapa de la investigación consistirá en:

a) determinar sistemáticamente los coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad de gases tales como He, CO₂, O₂, N₂, CH₄, entre otros, en membranas de poli(*exo-N*-pentafluorofenil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboximida) (**P-PFPhONDI**) así como la determinación de las propiedades físicas restantes, *FFV* y ρ , respectivamente.

b) hidrogenar el poli(*exo-N*-3,5-bis(trifluorometil)fenil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboximida) (**P-TFMPHONDI**) y el poli(*exo-N*-pentafluorofenil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboximida) (**P-PFPhONDI**) utilizando el catalizador de Wilkinson ClRh(PPh₃)₃ y determinar las propiedades de permeabilidad a gases de los polímeros saturados correspondientes.

Por otra parte, los experimentos de conductividad iónica efectuados en el poli(*N*-fenil-*exo-endo*-norbornilen-5,6-dicarboximida) hidrogenado-sulfonado (**P-SHPhNDI**), la primera polinorbornen dicarboximida iónica reportada en la literatura, indican que esta clase de estructuras con grupos sulfónicos —SO₃H pueden ser aplicadas como membranas de intercambio iónico y que además pueden ser modificadas con otros grupos iónicos, tales como —OPO(OH)₂ (grupo fosfónico) con el objeto de optimizar las propiedades tanto físicas como de transporte de iones. Los polímeros iónicos que se obtendrán deberán ser analizados con PFG NMR y MAS NMR para elucidar el mecanismo de difusión de protones en membranas preparadas a partir de estos materiales.

10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. K. J. Ivin, J. C. Mol. *Olefin metathesis and metathesis polymerization*. Academic Press: New York, **1997**.
2. N. Calderon, H. Y. Chen, K. W. Scott. *Tetrahedron lett.* **1967**, 3327.
3. J. L. Hérisson, I. Chauvin. *Makromol. Chem.* **1971**, 141, 161.
4. T. M. Trnka, R. H. Grubbs. *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 18.
5. R. H. Grubbs. *Tetrahedron* **2004**, 60, 7117.
6. V. Dragutan, R. Streck. *Catalytic polymerization of cycloolefins*. Elsevier: Amsterdam, **2000**.
7. V. Dragutan, A. T. Balaban, M. Dimonie. *Olefin metathesis and ring-opening polymerization of cicloolefins*. John Wiley & Sons: New York, **1985**.
8. *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 5a. Ed. Vol. A23, pp. 299, VCH: Weinheim, **1993**.
9. R. Charvet, B. M. Novak, *Macromolecules* **2001**, 34, 7680.
10. J. Asrar. *Macromolecules* **1994**, 27, 4036.
11. J. R. Garbow, J. Goetz, J. Asrar. *Macromolecules* **1998**, 31, 3925.
12. M. A. Hillmyer, C. Lepetit, D. V. McGrath, B. M. Novak, R. H. Grubbs. *Macromolecules* **1992**, 25, 3345.
13. B. Wilson, W. J. Feast. *J. Mol. Cat.* 1980, 8, 277.
14. N. Seehof, W. W. Risse. *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* **1991**, 12, 107.
15. Yu. P. Yampol'skii, N. B. Bespalova, E. Sh. Finkel'shtein, V. I. Bondar, A. V. Popov. *Macromolecules* **1994**, 27, 2872.
16. V. V. Teplyakov, D. R. Paul, N. B. Bespalova, E. Sh. Finkelshtein. *Macromolecules* **1992**, 25, 4218.
17. M. A. Tlenkopatchev, J. Vargas, M. A. Almaráz-Girón, M. M. López-González, E. Riande. *Macromolecules* **2005**, 38, 2696.
18. W. J. Feast, E. Khosravi. *J. Fluor. Chem.* **1999**, 100, 117.
19. W. J. Feast, P. M. Blackmore. *J. Fluor. Chem.* **1988**, 40, 331.
20. W. J. Feast, M. Gimeno, E. Khosravi. *Polymer*. **2003**, 44, 6111.
21. H. Eleuterio, U. S. Patent 3,074,918. **1957**.

22. M. Schuster, S. Blechert. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2036.
23. R. H. Grubbs, S. Chang. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4413.
24. M. R. Buchmeister. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1565.
25. R. R. Schrock. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 158.
26. L. R. Gilliom, R. H. Grubbs. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 733.
27. S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, J. W. Ziller. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974.
28. P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2039.
29. M. A. Hillmyer, W. R. Laredo, R. H. Grubbs. *Macromolecules* **1995**, *28*, 6311.
30. M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247.
31. T. Weskamp, F. J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W. A. Herrmann. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2416.
32. M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953.
33. L. Reif, H. Hocker. *Macromolecules* **1984**, *17*, 952.
34. C. Slugovc. *Macromol. Rapid. Commun.* **2004**, *25*, 1283.
35. M. Ulbricht. *Polymer* **2006**, *47*, 2217.
36. S. A. Stern. *J. Membrane Sci.* **1994**, *94*, 1.
37. W. J. Koros. *Barrier polymers and structures*. ACS Symposium series 423, American Chemical Society, **1990**.
38. Yu. Yampolskii, I. Pinnau, B. D. Freeman. *Materials science of membranes for gas and vapor separation*. John Wiley & Sons: Chichester, **2006**.
39. Y. Huang, D. R. Paul. *Polymer* **2004**, *45*, 8377.
40. C. M. Zimmerman, W. J. Koros. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1999**, *37*, 1235.
41. I. Kresse, A. Usenko, J. Springer, V. Privalko. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1999**, *37*, 2138.
42. V. Stannet. *J. Membrane Sci.* **1978**, *3*, 97.
43. K. W. Boddeker. *J. Membrane Sci.* **1995**, *100*, 1.
44. R. E. Kesting, A. K. Fritzche. *Polymeric gas separation membranes*. Wiley-Interscience: New York, **1993**.
45. L. M. Robeson. *J. Membrane Sci.* **1991**, *62*, 165.

46. F. Barbir, T. Gómez. *Int. J. Hydrogen Energy* **1997**, 22, 1027.
47. A. J. Appleby, F. R. Foulks. *Fuel Cell Handbook*. Van Nostrand Reinhold: New York, **1989**.
48. M. A. Hickner, H. Gashomi, Y. S. Kim, B. R. Einsla, E. McGrath. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4587.
49. B. Smitha, S. Sridhar, A. A. Khan. *J. Membrane Sci.* **2005**, 259, 10.
50. H. J. R. Magnet. *Handbook of fuel cell technology*, Prentice-Hall: Englewood Cliffs, NJ, **1968**.
51. W. G. Grot. *Chem. Ind.* **1985**, 19, 647.
52. K. D. Kreuer. *J. Membrane Sci.* 2001, 39, 29.
53. R. A. Zoppi, I. V. P. Yoshida, S. P. Nunes. *Polymer* 1998, 39, 1309.
54. W. Zhang, G. Dai, J. Kerres. *Acta Polym. Sinter.* **1998**, 5, 608.
55. J. C. Lassègues. *In proton conductors: solids, membranes and gels materials and devices*, University Press: Cambridge, **1992**.
56. S. J. Paddison. *Annu. Rev. Mater.* **2003**, 33, 289.
57. A. P. Contreras, M. A. Tlenkopatchev, M. López-González, E. Riande. *Macromolecules* **2002**, 35, 4677.
58. J. Asrar. *Macromolecules* **1992**, 25, 5150.
59. K. Bynum, R. Prip, R. Callahan, R. Rotchild. *J. Fluorine Chem.* **1998**, 90, 39.
60. Y. A. Elabad, E. Napadensky. *Polymer* **2004**, 45, 3037.
61. K. F. Castner, N. Calderon. *J. Mol. Cat.* **1982**, 15, 47.
62. J. Vargas, E. S. Colín, M. A. Tlenkopatchev. *Eur. Polym. J.* **2004**, 40, 1325.
63. A. P. Contreras, A. M. Cerda, M. A. Tlenkopatchev. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, 203, 1811.
64. A. A. Santiago, J. Vargas, R. Gaviño, A. M. Cerda, M. A. Tlenkopatchev. *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, 208, 1085.
65. M. I. Loría-Bastarrachea, M. Aguilar-Vega. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 103, 2207.
66. K. Díaz, J. Vargas, L. F. del Castillo, M. A. Tlenkopatchev, M. Aguilar-Vega. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, 206, 2316.
67. V. V. Teplyakov, D. R. Paul, N. B. Beshpalova, E. Sh. Finkel'shtein. *Macromolecules* **1992**, 25, 4218.

68. V. W. Van Krevelen, P. J. Hofytzer. *Properties of polymers*. Amsterdam: Elsevier, **1976**.
69. Y. P. Yampol'skii, N. B. Bespalova, E. Sh. Finkel'shtein, V. I. Bondar, A. V. Popov. *Macromolecules* **1994**, *27*, 2872.
70. M. D. Watson, K. B. Wagener. *Macromolecules* **2000**, *33*, 3196.
71. R. Charvet, B. M. Novak. *Macromolecules* **2001**, *34*, 7680.
72. L. W. Lee, R. A. Register. *Macromolecules* **2005**, *38*, 1216.
73. R. H. Grubbs, W. Zhe. *Macromolecules* **1994**, *27*, 6700.
74. J. Quiao, G. J. Baker. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1997**, *38*, 239.
75. T. H. Boyd, R. R. Schrock. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6608.
76. F. J. Fernández-Carretero, V. Compan, E. Riande, A. Linares, J. L. Acosta. *J. Electrochem. Soc.* In press.
77. J. Vargas, A. A. Santiago, M. A. Tlenkopatchev, R. Gaviño, M. F. Laguna, M. López-González, E. Riande. *Macromolecules* **2007**, *40*, 563.
78. A. P. Contreras, M. A. Tlenkopatchev, T. Ogawa, T. Nakagawa. *Polym. J.* **2002**, *34*, 49.
79. J. Vargas, A. Martínez, A. A. Santiago, M. A. Tlenkopatchev, M. Aguilar-Vega. *Polymer* **2007**, *48*, 6546.
80. J. Vargas, A. A. Santiago, M. A. Tlenkopatchev, R. Gaviño, M. F. Laguna, M. López-González, E. Riande. *Adv. in Tech. of Mat. and Mat. Proc. J.* **2007**, *9*[2], 135.
81. J. Pozuelo, E. Riande, E. Saiz, V. Compan. *Macromolecules* **2006**, *39*, 8862.
82. J. Kärger, H. Pfeifer, W. Heink. *Adv. Magn. Reson.* **1998**, *12*, 2
83. P. T. Callaghan. *Austral. J. Phys.* **1984**, *237*, 359
84. T. A. Zawodzinski, M. Neeman, L. O. Sillerud, S. Gottesfeld. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 6040.
85. J. R. P. Jayakody, P. E. Stallworth, E. S. Mananga, J. Farrington-Zapata, S. G. Greenbaum. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 4260.
86. A. Roy, M. A. Hickner, X. Yu, Y. Li, T. E. Glass, J. E. McGrath. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2006**, *44*, 2226.
87. J. Zhang, V. Giotto, W.-Y. Wen, A. A. Jones. *J. Membr. Sci.* **2006**, *269*, 118.
88. E. M. O'Connell, T. W. Root, S. L. Cooper. *Macromolecules*, **1994**, *27*, 5803.