



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

LICENCIATURA EN CIENCIA DE MATERIALES
SUSTENTABLES

ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS SUPERIORES UNIDAD MORELIA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN
POLINORBORNENO FUNCIONALIZADO
CON GRUPOS DIARIL ÉTER SULFONADOS
PARA INTERCAMBIO IÓNICO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADO EN CIENCIA DE MATERIALES SUSTENTABLES EN EL ÁREA DE
DESARROLLO TECNOLÓGICO

P R E S E N T A:

JOSÉ ALEJANDRO ONCHI RESENDIZ

DIRECTOR:

DR. JOEL VARGAS ORTEGA



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS SUPERIORES, UNIDAD MORELIA

H. CONSEJO TÉCNICO
OFICIO: HCT/436/2019
ASUNTO: Solicitud
asignación jurado

Coordinación de Licenciatura en Ciencias de Materiales Sustentables.
ENES, Unidad Morelia
P R E S E N T E

Por medio de la presente me permito informar a usted que en la **sesión extraordinaria 10** del H. Consejo Técnico la Escuela Nacional de Estudios Superiores (ENES) Unidad Morelia celebrada el día **29 de mayo de 2019**, acordó aprobar la **asignación de jurado** para el examen profesional del alumno (a) **José Alejandro Onchi Resendiz** de la Licenciatura en Ciencias de Materiales Sustentables, con número de cuenta **415117986**, con la tesis titulada: "SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN POLINORBORNENO FUNCIONALIZADO CON GRUPOS DIARIL ÉTER SULFONADOS PARA INTERCAMBIO IÓNICO" bajo la dirección como **tutor** del Dr. Joel Vargas Ortega.

El jurado queda integrado de la siguiente manera:

Presidente:	Dra. Arlette Arizbe Santiago de la Cruz
Vocal:	Dra. Bertha Oliva Aguilar Reyes
Secretario:	Dr. Joel Vargas Ortega
Suplente 1:	Dr. Rigoberto López Juárez
Suplente 2:	Dra. Mercedes Gabriela Téllez Arias

Asimismo informo a usted y a los honorables miembros del jurado, que el Comité Académico aprobó un plazo de hasta 30 días hábiles para recibir la revisión del manuscrito de tesis, y en su caso, el voto aprobatorio.

Sin más por el momento me despido y aprovecho para enviarle un cordial saludo.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Morelia, Michoacán, a 31 de mayo de 2019.
EL SECRETARIO DEL H. CONSEJO TÉCNICO

DR. VÍCTOR HUGO ANAYA MUÑOZ

C. c. p. Alejandro Reballar Villagómez, Servicios Escolares, ENES Unidad Morelia.
Alumno
Tutor
Archivo ENESM/HCT, Unidad Morelia.
VHAM/mkmf

AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES

Al Fondo Sectorial de Investigación para la Educación SEP-CONACYT por el financiamiento otorgado a través del proyecto CB 239947 – Incorporación de Materias Primas Renovables en el Desarrollo de Nuevos Polielectrolitos para Celdas de Combustible Tipo PEM. Agradezco al fondo SEP-CONACYT por la beca recibida con número de registro 27383.

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

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

A la Licenciatura en Ciencia de Materiales Sustentables y a todos los académicos que forman parte de ella por haberme formado no solo académicamente, sino como persona. También a la ENES-Morelia y a su comunidad, que me ayudaron a ver el mundo con otros ojos.

Al Dr. Joel Vargas, que a pesar de todo, nunca se rindió conmigo. A la Dra. Arlette Arizbe Santiago de la Cruz, a la Dra. Bertha Oliva Aguilar Reyes, al Dr. Rigoberto López Juárez y a la Dra. Mercedes Gabriela Téllez Arias por formar parte de mi sínodo y ayudarme a darle forma a este trabajo.

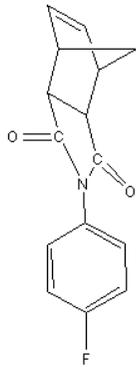
Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, Campus Morelia y Campus Ciudad Universitaria, por las facilidades otorgadas para realizar esta investigación en sus laboratorios de síntesis y caracterización.

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

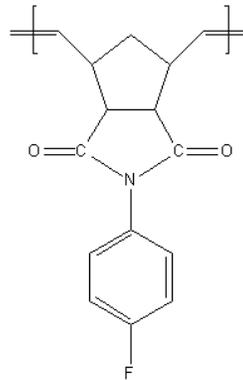
Resultados relacionados con esta investigación fueron presentados en los siguientes congresos:

- 1er Simposio de Materiales y 2do Coloquio de Investigación en Materiales. **“Synthesis and Characterization of New Aromatic Polynorbornene Dicarboximides with Ionic Transport Properties”**. Carlos A. Rangel Osornio, Alejandro Onchi, Mercedes Gabriela Tellez Arias, Arlette A. Santiago, Joel Vargas. Abril 2019.
- XXVII International Materials Research Congress. Cancún, Quintana Roo, SB1-P047. **“Synthesis and characterization of new sulfonated polynorbornene dicarboximides for ion exchange membranes”** Isabel Ruiz, Karen A. Peñaloza, Alejandro Onchi, Arlette A. Santiago, Mohamed Abatal, Joel Vargas. 19-24 de Agosto 2018.
- VII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas A.C., **“Síntesis y Caracterización de una Nueva Polinorbornén Dicarboximida Fosforilada para Intercambio Iónico”**, Carlos A. Rangel Osornio, Mercedes Gabriela Téllez Arias, Alejandro Onchi, Arlette A. Santiago, Joel Vargas. Junio 2018.

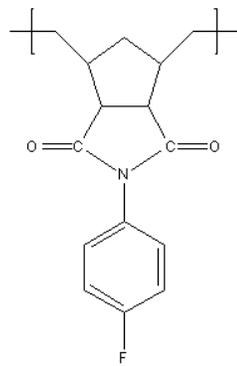
ESTRUCTURA QUÍMICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS



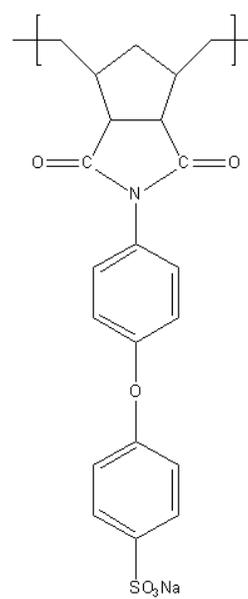
Monómero 1



Polímero 2



Polímero 3



Polímero 4a y 4b

CONTENIDO

Índice de Figuras	IX
Índice de Esquemas	X
Índice de Tablas	XI
Glosario de abreviaturas	XII
Resumen	XIV
Justificación	XV
Hipótesis	XVI
Objetivos	XVII
1. Generalidades	1
1.1. Breve introducción histórica	1
1.2. Metátesis de olefinas	2
1.3. Polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP)	3
1.4. Sistemas catalíticos	5
1.5. Aplicaciones de la ROMP	7
1.5.1. Celdas de combustible	9
1.5.2. Desalinización de agua de mar y salobre	13
1.5.3. Adsorción de metales pesados	14
2. Metodología experimental	17
2.1. Técnicas de caracterización	17
2.1.1. Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR)	17
2.1.2. Resonancia Magnética Nuclear (^1H -RMN, ^{13}C -RMN, ^{19}F -RMN) . . .	17
2.1.3. Análisis Termomecánico	17
2.1.4. Análisis Termogravimétrico	17
2.1.5. Difracción de Rayos X	18
2.1.6. Densidades de los polímeros sintetizados.	18
2.2. Reactivos	18
2.3. Síntesis de materiales	20
2.3.1. Síntesis del anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico (NDA)	20

2.3.2.	Síntesis del monómero <i>N</i> -4-fluorofenil-norbornén-5,6-dicarboximida (1)	21
2.3.3.	Polimerización del <i>N</i> -4-fluorofenil-norbornén-5,6-dicarboximida (1)	22
2.3.4.	Hidrogenación del poli(<i>N</i> -4-fluorofenil-norbornén-5,6-dicarboximida) (2)	23
2.3.5.	Sulfonación del poli(<i>N</i> -4-fluorofenil-norbornén-5,6-dicarboximida) hidrogenado.	24
2.3.6.	Preparación de las membranas poliméricas	26
2.3.7.	Absorción de agua (W_U)	27
2.3.8.	Capacidad de intercambio iónico (<i>IEC</i>)	27
3.	Resultados y Discusiones	29
3.1.	Síntesis de materiales	29
3.2.	Caracterización de materiales	33
4.	Conclusiones y Recomendaciones	51
4.1.	Conclusiones	51
4.2.	Recomendaciones	52
	Referencias	52

ÍNDICE DE FIGURAS

1-1.	Principales polimerizaciones: a) Polimerización por adición, b) Policondensación, c) Polimerización por metátesis con apertura de anillo.	2
1-2.	Reacciones de metátesis: a) Polimerización por metátesis con apertura de anillo; b) Metátesis cruzada; c) Metátesis con formación de anillo.	3
1-3.	Mecanismo de la ROMP.	5
1-4.	Catalizadores tipo Schrock.	6
1-5.	Catalizadores tipo Grubbs.	7
1-6.	Estructura química del polioctenamero (Vestanamer®).	7
1-7.	Estructura química del polinorborneno.	8
1-8.	Modelo de operación de una PEMFC.	10
1-9.	Estructura química de distintas membranas perfluoradas.	11
1-10.	Agentes sulfonantes: a) Ácido sulfúrico; b) Ácido clorosulfónico; c) Trióxido de azufre; d) Sulfato de acetilo.	12
1-11.	Estructura química de un polinorborneno fluorado y sulfonado.	12
1-12.	Principio de funcionamiento de la ED para la desalinización de aguas.	14
1-13.	Estructura química del poliestireno-etileno-butileno-poliestireno cuaternizado.	15
1-14.	Estructura química de distintos polinorbornenos iónicos utilizados en la adsorción de metales pesados.	16
2-1.	Montaje de la reacción de sulfonación del polímero hidrogenado usando una trampa Dean-Stark.	26
2-2.	Procedimiento para la preparación de membranas poliméricas.	26
2-3.	Determinación de la absorción de agua.	27
2-4.	Determinación de la capacidad de intercambio iónico.	28
3-1.	Estructura química de los polímeros sintetizados y sus respectivas imágenes fotográficas. a) Polímero 2 ; b) Polímero 3 ; c) Polímero 4a ; d) Polímero 4b	32
3-2.	Espectro de ¹ H-RMN del monómero 1	34
3-3.	Espectro de ¹³ C-RMN del monómero 1	34
3-4.	Espectro de ¹⁹ F-RMN del monómero 1	35
3-5.	Espectro de ¹ H-RMN del polímero 2	36
3-6.	Espectro de ¹³ C-RMN del polímero 2	36
3-7.	Espectro de ¹⁹ F-RMN del polímero 2	37
3-8.	Espectro de ¹ H-RMN del polímero 3	38
3-9.	Espectro de ¹ H-RMN del polímero 4a	39

3-10. Espectro de ^1H -RMN del polímero 4b	39
3-11. Espectro de FT-IR del monómero 1	40
3-12. Espectro de FT-IR del polímero 2	40
3-13. Espectro de FT-IR del polímero 3	41
3-14. Espectro de FT-IR del polímero 4a	42
3-15. Espectro de FT-IR del polímero 4b	42
3-16. TMA del polímero 2	43
3-17. TGA del polímero 2	43
3-18. TMA del polímero 3	44
3-19. TGA del polímero 3	44
3-20. TMA del polímero 4b	45
3-21. TGA del polímero 4b	46
3-22. Difractograma del polímero 2	47
3-23. Difractograma del polímero 3	47
3-24. Difractograma del polímero 4b	48

ÍNDICE DE ESQUEMAS

2.1.	Vía de síntesis del anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico (NDA).	21
2.2.	Vía de síntesis del monómero <i>N</i> -4-fluorofenil-norbornén-5,6-dicarboximida (1).	22
2.3.	Vía de síntesis del poli(<i>N</i> -4-fluorofenil-norbornén-5,6-dicarboximida) (2).	23
2.4.	Vía de síntesis del poli(<i>N</i> -4-fluorofenil-norbornén-5,6-dicarboximida) hidrogenado (3).	24
2.5.	Vía de síntesis del poli(<i>N</i> -4-(ácido 4-oxibencensulfónico)-fenil-norbornén-5,6-dicarboximida) (4a y 4b).	25
2.6.	Representación del intercambio de protones del grupo -SO ₃ H por cationes de sodio.	28

ÍNDICE DE TABLAS

1-1. Propiedades físicas de algunos polímeros de ciclo-olefinas sintetizados por ROMP.	8
2-1. Reactivos utilizados en la síntesis del nuevo derivado de polinorborneno sulfonado.	18
2-2. Disolventes utilizados en la síntesis del nuevo derivado de polinorborneno sulfonado.	19
3-1. Rendimiento en peso y temperatura de fusión de los monómeros.	29
3-2. Solubilidad del polímero 1 en disolventes orgánicos comunes.	30
3-3. Valores de densidad, absorción de agua, distancia promedio de separación entre cadenas poliméricas e <i>IEC</i> para los polímeros sintetizados, otros polinorbornenos reportados y Nafion® 117.	49

GLOSARIO DE ABREVIATURAS

Å	Armstrong
BHT	3,5-di- <i>tert</i> -4-butil-hidroxitolueno
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
cm	centímetros
CM	Metátesis cruzada
<i>d</i>	Distancia promedio de separación entre cadenas poliméricas
DCM	Diclorometano
DMAc	<i>N,N</i> -Dimetilacetamida
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamida
DMSO	Sulfóxido de dimetilo
DMSO-d ₆	Sulfóxido de dimetilo deuterado
DS	Degree of sulfonation (Grado de sulfonación)
ED	Electrodialisis
FT-IR	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier
g	gramo
Hz	Hertz
IEC	Ion-exchange Capacity (Capacidad de Intercambio Iónico)
kV	Kilovolts
M	Molaridad
mL	mililitro
mmol	milimol
NDA	Anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico
PDI	Índice de polidispersión
PEM	Proton-exchange Membrane (Membrana de Intercambio Protónico)
pH	Potencial de hidrogeniones
ppm	Partes por millón
ROMP	Polimerización por metátesis con apertura de anillo
<i>T_d</i>	Temperatura de descomposición
<i>T_g</i>	Temperatura de transición vítrea
TMA	Análisis termomecánico
TGA	Análisis termogravimétrico
<i>W_h</i>	Peso húmedo
<i>W_s</i>	Peso seco
ρ	Densidad
<i>W_U</i>	Water Uptake (Absorción de agua)

1	<i>N</i> -4-fluorofenil-norbornén-5,6-dicarboximida
2	poli(<i>N</i> -4-fluorofenil-norbornén-5,6-dicarboximida)
3	poli(<i>N</i> -4-fluorofenil-norbornén-5,6-dicarboximida) hidrogenado
4a	poli(<i>N</i> -4-(ácido 4-oxibencensulfónico)-fenil-norbornén-5,6-dicarboximida).
4b	poli(<i>N</i> -4-(ácido 4-oxibencensulfónico)-fenil-norbornén-5,6-dicarboximida).

RESUMEN

En el presente estudio se reporta la síntesis del monómero *N*-4-fluorofenil-norbornen-5,6-dicarboximida (**1**) y su polimerización vía metátesis con apertura de anillo (ROMP). La síntesis del monómero **1** se llevó a cabo mediante la reacción del anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico (**NDA**) con 4-fluoroanilina. El **NDA** fue preparado de acuerdo con la metodología reportada en la literatura científica. A continuación, la polimerización del monómero **1** se llevó a cabo utilizando el catalizador de Grubbs de segunda generación para obtener el polímero poli(*N*-4-fluorofenil-norbornén-5,6-dicarboximida) (**2**). Posteriormente, se llevó a cabo la hidrogenación del polímero **2** utilizando *p*-toluensulfonyl hidrazida y a continuación fue efectuada la sulfonación del polímero hidrogenado correspondiente utilizando 4-hidroxibencensulfonato de sodio dihidratado como agente sulfonante.

Las estructuras químicas de los nuevos materiales fueron confirmadas mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), resonancia magnética nuclear (^1H -RMN, ^{13}C -RMN y ^{19}F -RMN), difracción de rayos X, análisis termomecánico (TMA) y análisis termogravimétrico (TGA). A partir de los polímeros obtenidos se elaboraron membranas densas no porosas por el método de casting utilizando DMF y DMSO como disolventes. Las membranas poliméricas obtenidas fueron utilizadas para medir la densidad (ρ), la absorción de agua (W_U) y la capacidad de intercambio iónico (*IEC*) con el propósito de determinar la viabilidad del polímero sulfonado como membrana de intercambio iónico.

JUSTIFICACIÓN

Los problemas de nuestra sociedad actual se han centrado en la contaminación ambiental debido a las actividades antropogénicas. Estos asuntos de importancia vital van desde la obtención y el almacenamiento de energía, siendo un recurso de gran relevancia a nivel global, hasta la contaminación de ríos y mantos acuíferos, que amenazan la disponibilidad de agua potable.

Actualmente, dependemos de combustibles fósiles agotables y representa un desafío para la industria utilizarlos con eficiencia y buscar un reemplazo para el futuro. Es por eso que en los últimos años se han desarrollado nuevos métodos de generación de energía que sean más amigables con el medio ambiente y sean viables para el abastecimiento energético de la sociedad. Uno de los métodos más prometedores son las celdas de combustible con membrana de intercambio protónico las cuales generan electricidad y agua como subproducto. El principal problema para el uso comercial de este tipo de celdas es el alto costo de las membranas iónicas que utiliza.

La necesidad de generación de energía eléctrica no es el único problema de nuestra sociedad actual; la industria, a lo largo de los años, ha contaminado los ríos y mantos acuíferos. En este sentido, se han desarrollado tecnologías para la descontaminación de aguas y para la generación de agua potable basadas en membranas de intercambio iónico. El agua que consumimos representa un porcentaje muy bajo del agua total presente en el planeta, el problema es que la gran mayoría de esta agua se encuentra con una alta concentración de sales (agua salobre y agua de mar) es por eso que se han desarrollado distintos métodos para la purificación de este tipo de aguas tal como la electrodiálisis. Por lo tanto, es necesario el desarrollo de nuevas membranas poliméricas que permitan emplear a la electrodiálisis como un método de purificación de aguas altamente eficaz y eficiente.

La presencia de metales pesados en las aguas no es una amenaza exclusiva para la especie humana, sino que afecta la vida de la fauna marina y terrestre que depende de estas aguas. En los últimos años, la concentración de metales pesados ha desatado las alarmas y ha sido necesario desarrollar métodos para separar estos contaminantes. La adsorción de metales mediante membranas iónicas es un método prometedor que permitiría remover estos contaminantes a escala industrial.

Por lo tanto, el presente estudio consiste en el desarrollo de un nuevo material polimérico iónico con base en una polinorbornén dicarboximida que exhiba propiedades de intercambio iónico y termo-mecánicas adecuadas para ser considerado como material candidato para la resolución de los problemas medioambientales mencionados anteriormente y que además permita abaratar los costos de producción sin comprometer las propiedades y el desempeño requerido en este material.

HIPÓTESIS

Se espera que la introducción de grupos diaril éter sulfonados en la nueva polinorbornén dicarboximida inducirá propiedades iónicas que permitirán su aplicación como membranas de intercambio protónico para celdas de combustible, absorción de metales pesados o desalinización de agua mar y salobre. Asimismo, se espera que un aumento en la concentración de los grupos diaril éter sulfonados del polímero resultará a su vez en una mejora de las propiedades de intercambio protónico de la membrana polimérica. Además, se espera que la hidrogenación de la cadena principal mejore la estabilidad térmica y oxidativa del polímero.

OBJETIVOS

Objetivo general

Sintetizar y caracterizar una nueva polinorbornén dicarboximida con grupos diaril éter sulfonados para intercambio iónico.

Objetivos particulares

- Sintetizar el monómero *N*-4-fluorofenil-norbornén-5,6-dicarboximida (**1**) a partir de la reacción de 4-fluoroanilina con el anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico.
- Polimerizar vía metátesis con apertura de anillo (ROMP) el monómero **1** utilizando el catalizador de Grubbs de 2^a generación con base en rutenio.
- Hidrogenar el poli(*N*-4-fluorofenil-norbornén-5,6-dicarboximida) utilizando *p*-toluensulfonil hidrazida.
- Sulfonar el poli(*N*-4-fluorofenil-norbornén-5,6-dicarboximida) hidrogenado utilizando 4-hidroxibencensulfonato de sodio dihidratado como agente sulfonante.
- Preparar membranas poliméricas densas no porosas a partir de los nuevos polímeros mediante el método de *casting*.
- Caracterizar los nuevos polímeros sintetizados mediante espectroscopía de infrarrojo (FT-IR), resonancia magnética nuclear (¹H-RMN, ¹³C-RMN, ¹⁹F-RMN), análisis termogravimétrico (TGA), análisis termomecánico (TMA), difracción de rayos X.
- Determinar la capacidad de intercambio iónico (*IEC*) y la absorción de agua (*W_U*) a partir de las membranas poliméricas iónicas.

CAPÍTULO 1

GENERALIDADES

1.1. Breve introducción histórica

Los polímeros han estado presentes en toda la historia de la humanidad, desde las herramientas hechas de madera, biopolímero de la glucosa, hasta la alfarería y vidrio, polímeros inorgánicos de origen natural. La vestimenta hecha de pieles de animales es resistente gracias a las proteínas, biopolímeros de los aminoácidos [1].

En 1839, Charles Goodyear descubrió cómo convertir la savia del árbol del caucho en un material resistente y elástico al calentarlo con azufre. A este material se le conoce como caucho vulcanizado y revolucionó la industria de los neumáticos y las botas. Esta fue la primera vez que alguien había entrecruzado de manera artificial un biopolímero natural para darle más resistencia y estabilidad [1].

La ciencia polimérica es una ciencia nueva; hasta mediados del siglo XX, los químicos estaban reacios a aceptar la idea de moléculas gigantes a pesar de que las pruebas, que se hicieron a distintos materiales disueltos en disolventes orgánicos (madera, algodón, hule, etc.), enfatizaban la presencia de moléculas de gran tamaño. Los químicos sugerían que moléculas de menor tamaño se unían y formaban agregados que se mantenían unidos debido a fuerzas intermoleculares y otorgaban estos comportamientos desconcertantes a los materiales. No fue hasta 1927 que el químico Hermann Staudinger empezó a convencer a sus colegas que estos materiales eran, de hecho, moléculas largas y lineales compuestas de pequeñas unidades bien definidas unidas con enlaces covalentes unas a otras [2].

Así, podemos definir un polímero como un compuesto molecular que se distingue por estar formado por varias unidades (monómeros) que se repiten y están unidas entre sí. Son característicos por tener una masa molar grande que va desde miles hasta cientos de miles de gramos y por esto son llamados macromoléculas; sus características físicas son muy diferentes a las de las moléculas de menor tamaño y es necesario técnicas especiales para su estudio [3].

El proceso químico por el cual se unen varios monómeros de un compuesto (o mas de uno) para formar eslabones de éste (o éstos) y así obtener un polímero se llama poli-

merización. Existen muchos tipos de polimerización que dependen del tipo de monómero que se vaya a utilizar, pero podemos enlistar los más importantes (**Figura 1-1**) [4]:

1. Polimerización por adición.
2. Policondensación.
3. Polimerización por metátesis con apertura de anillo.

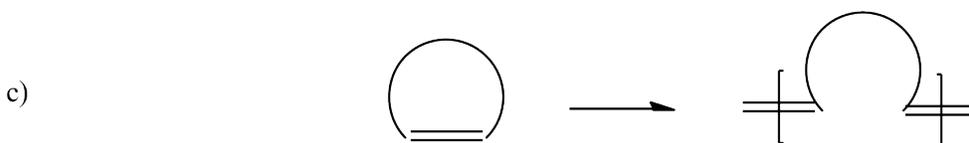
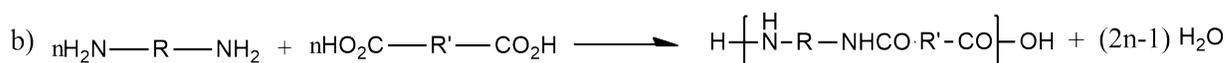
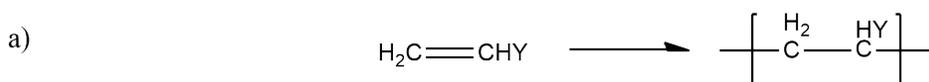


Figura 1-1: Principales polimerizaciones: a) Polimerización por adición, b) Policondensación, c) Polimerización por metátesis con apertura de anillo.

1.2. Metátesis de olefinas

Los alquenos, también conocidos como olefinas, tienen una gran variedad de reacciones, pero una de las más destacadas, debido a su versatilidad, es la metátesis de olefinas. La metátesis de olefinas es un método muy efectivo para la obtención de sustancias orgánicas, poliméricas y materiales avanzados debido a que las rutas de síntesis son más cortas, tienen rendimientos altos y generalmente son estables a temperatura ambiente [5]. La palabra metátesis proviene del griego y significa intercambio de lugares; en la química, y más precisamente en la química orgánica, significa el intercambio de dos átomos de carbono entre un par de enlaces dobles [6].

En 1957, investigadores en DuPont patentaban un polímero insaturado a partir del norborneno empleando óxido de molibdeno mientras que en Phillips Petroleum patentaban la conversión de propileno a 2-buteno y etileno cuando era calentado con óxido de molibdeno. A esta reacción se le llamó “reacción de desproporción” [7]. En 1967 Calderon *et al.* desarrollaron un sistema catalítico que no sólo podía replicar la polimerización del norborneno sino que también podría convertir el propileno en 2-buteno y etileno. Sus observaciones llevaron a la conclusión que ambas reacciones eran similares y fue el

primero en utilizar la palabra metátesis [8].

Hoy en día se conocen varias reacciones de metátesis las cuales pueden ser agrupadas en 3: a) Polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP por sus siglas en inglés) de monómeros cíclicos e insaturados donde se libera la tensión del anillo; b) Metátesis cruzada, donde los sustituyentes localizados en los dobles enlaces de ambas moléculas se intercambian entre sí; c) Metátesis con formación de anillo, donde una molécula abierta se cierra y forma un alqueno y un cicloalqueno (**Figura 1-2**). Estas reacciones son generalmente reversibles y, con el sistema catalítico correcto, pueden alcanzar el equilibrio en segundos [6].

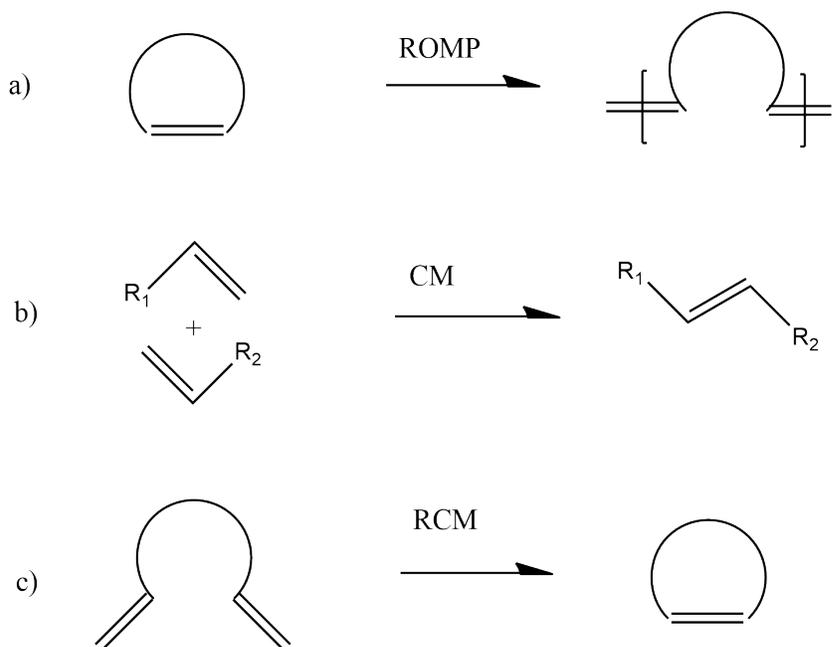


Figura 1-2: Reacciones de metátesis: a) Polimerización por metátesis con apertura de anillo; b) Metátesis cruzada; c) Metátesis con formación de anillo.

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

El desarrollo de nuevas técnicas de polimerización ha sido importante para el desarrollo de nuevos polímeros funcionalizados. Una de las técnicas que ha ganado mucha popularidad en los últimos años es la polimerización por metátesis con apertura de anillo que, a pesar de ser relativamente nuevo entre los métodos de polimerización, es un método muy poderoso y útil para la síntesis de macromoléculas. La ROMP es un proceso de cadena creciente donde olefinas cíclicas son convertidas en materiales poliméricos. Los polímeros resultantes de esta técnica son prometedores ya que tienen una estructu-

ra más lineal comparado con los polímeros de vinilo. Además, la ROMP permite que cualquier insaturación presente en el monómero se conserve en el polímero, esto permite mantener mejor la funcionalidad original de la cadena lateral y final del polímero [9].

La ROMP es una polimerización de coordinación donde la tensión del anillo juega un papel importante para que se lleve a cabo la reacción. Es por eso que los monómeros más usados en este tipo de polimerización son los que presentan un grado de tensión cercana a los 45 Kcal/mol. Ejemplos de monómeros que presentan este grado de tensión son el ciclobuteno, ciclopenteno, *cis*-cicloocteno, norborneno, etc. Los polímeros obtenidos usualmente son estereorregulares, monodispersos y presentan un alto peso molecular. Las propiedades finales del polímero dependen del sistema catalítico utilizado, la concentración y la temperatura a la que se lleve a cabo la reacción [10].

El mecanismo de la ROMP propuesto por Chauvin [11] se muestra en la **Figura 1-3**. La reacción comienza en la etapa de iniciación con la coordinación de un complejo de metal de transición y una olefina cíclica. A continuación, ocurre una cicloadición [2+2] que da lugar a un intermediario de metal-ciclobutano. Este intermediario da inicio a la cadena polimérica y posteriormente sufre una ciclorreversión dando lugar a un alquilideno metálico. Este alquilideno es más grande pero su reactividad hacia las olefinas cíclicas es la misma que el complejo inicial. El nuevo complejo reacciona de la misma manera que el complejo inicial con otra olefina cíclica. De esta manera se forma un nuevo alquilideno aún más grande que reaccionará con otra olefina cíclica y así sucesivamente hasta que se agote todo el monómero, se alcance el equilibrio de la reacción o se agregue algún reactivo que inhiba el metal de transición en el extremo de la cadena en crecimiento.

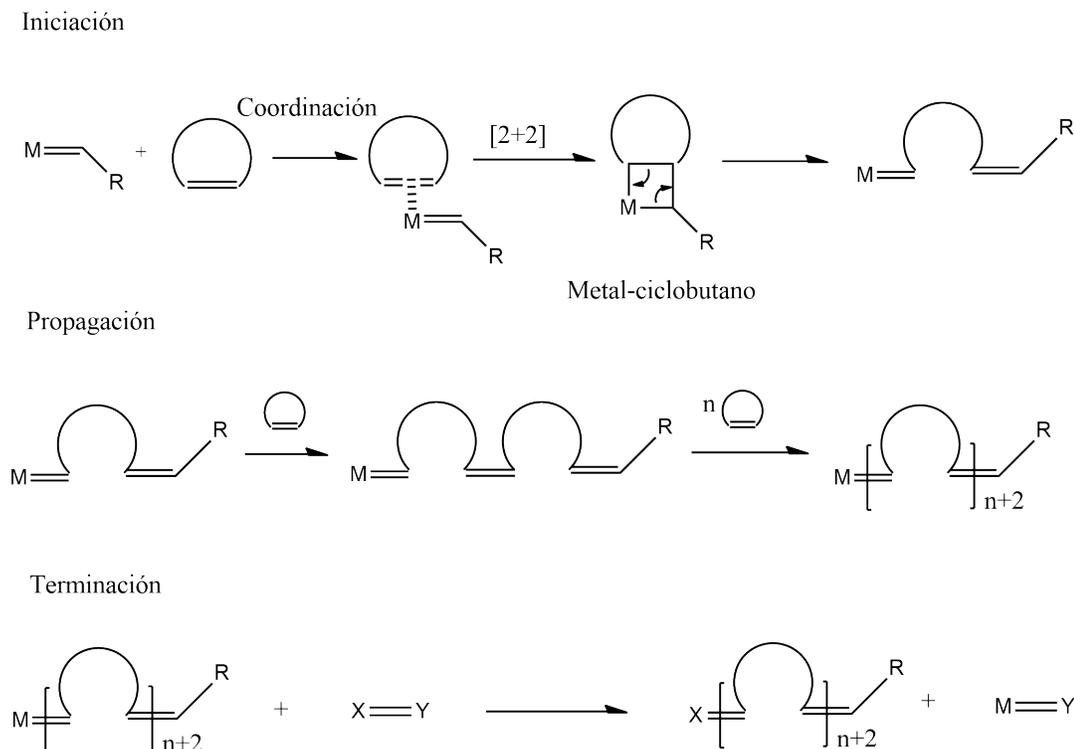


Figura 1-3: Mecanismo de la ROMP.

Una característica importante de la ROMP es que una vez que se ha consumido todo el monómero se tienen varias cadenas poliméricas con el metal de transición en un extremo. Estas cadenas pueden seguir reaccionando con alguna olefina cíclica tal como lo hace el complejo inicial. A este tipo de polimerización, la que no tiene una fase de terminación propia, se le conoce como polimerización *viviente* [12]. Una polimerización *viviente* puede dar lugar a materiales poliméricos con distribuciones de peso bastante parejas bajo ciertas condiciones. El tamaño de las cadenas tiende a ser similar debido a que todas las cadenas crecen al mismo ritmo. Es importante notar que para que las cadenas crezcan al mismo ritmo la velocidad de iniciación del complejo metal-carbeno debe ser muy parecido a la velocidad con la que se propaga la cadena para que algunas cadenas no crezcan más rápido que otras. Adicionalmente, es necesario un catalizador que cumpla esta función además de mediar la polimerización sin transferencia de cadenas, ser soluble en disolventes orgánicos comunes, mostrar estabilidad ante grupos funcionales y que se pueda inhibir fácilmente [13].

1.4. Sistemas catalíticos

Las características de un material polimérico obtenido a través de la ROMP dependen en gran medida del catalizador utilizado para iniciar la reacción. Un buen catalizador de ROMP debe tener las siguientes características: 1) Ser estable en condiciones de humedad,

en aire y a grupos funcionales comunes, 2) Tener una cinética de iniciación rápida, 3) Evitar durante la polimerización cualquier tipo de transferencia de cadena, ya sea intermolecular o intramolecular, 4) Que reaccione con agentes de terminación clásicos y que no tenga terminación prematura, 5) Ser soluble en disolventes orgánicos comunes [13,14].

Los primeros catalizadores eran mezclas heterogéneas de un cloruro u óxido de algún metal de transición más algún cocatalizador de algún metal que no sea de transición [15]. Las mezclas más comunes eran $WCl_6/EtOH/EtAlCl_2$ y $WOCl_4/Me_4Sn$. Estos sistemas catalíticos son muy reactivos y tienen que ser utilizados en ambientes inertes y secos además de que la polimerización que llevan a cabo no es viviente. A pesar de que estos sistemas catalíticos demostraron el potencial de la ROMP y ayudaron a definir un mecanismo de reacción fue necesario desarrollar catalizadores más estables y bien definidos para aprovechar al máximo la ROMP. Ésto llevó a muchos investigadores a desarrollar una nueva generación de catalizadores, principalmente metal-carbenoides y complejos de metalciclobutano. También utilizaban metales de transición como Ti, Ta, W, Mo, Rh, entre otros. Sin embargo, entre los numerosos avances hay que destacar dos: los trabajos de R. H. Grubbs y R. R. Schrock que fueron galardonados con el premio nobel de química en el 2005 junto con Y. Chauvin [16-18].

Los sistemas catalíticos desarrollados por R. R. Schrock son alquilidenos basados en Mo (**Figura 1-4**) y a pesar de ser estructuralmente similares a otros catalizadores basados en W, éstos son más estables en presencia de una mayor cantidad de grupos funcionales además de ser menos reactivos al oxígeno y al agua lo que los hace más sencillos de manejar en laboratorio.

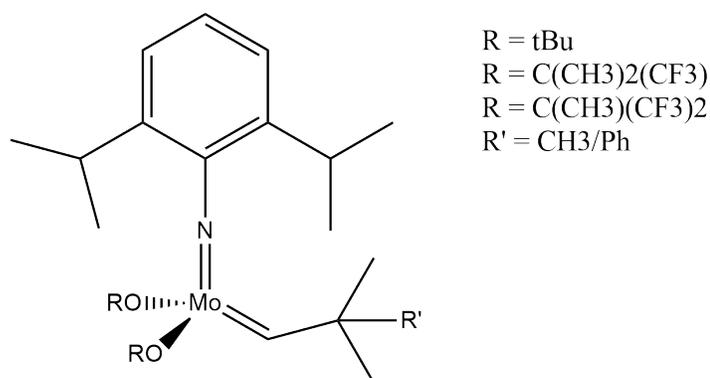


Figura 1-4: Catalizadores tipo Schrock.

En 1992 R. H. Grubbs desarrolló el primer catalizador bien definido basado en rutenio-vinilaquilideno (**1**, **Figura 1-5**). A pesar de que este catalizador es estable al oxígeno, agua y a varios grupos funcionales, presenta una actividad baja en olefinas que no sean basadas en norborneno y ciclobuteno, además de presentar una cinética de iniciación relativamente

baja. Posteriormente, se descubrió que grupos voluminosos, como el triciclohexilfosfina (PCy₃) (2), otorgan una mayor actividad y velocidad de iniciación, aunque los polímeros presentaban un Índice de polidispersidad (PDI) > 2 [19]. Tiempo después se descubrió que al incluir carbenos *N*-heterocíclicos (3) aumentaba en gran medida su actividad y su velocidad de iniciación sin comprometer su estabilidad ante grupos funcionales [20]. Estos catalizadores conseguían una polimerización viviente y, por ende, polímeros con PDI cercano a 1.

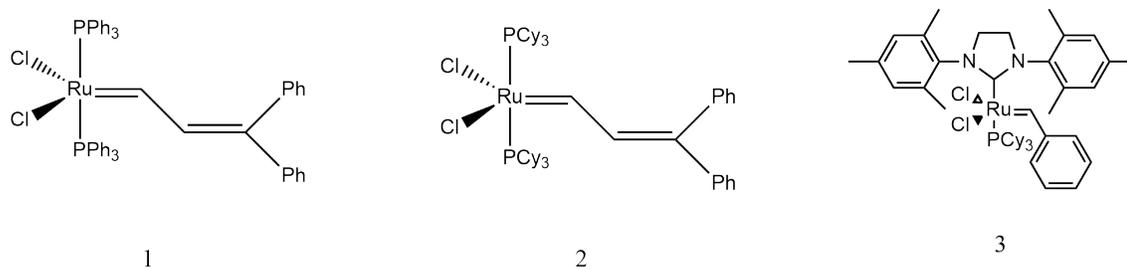


Figura 1-5: Catalizadores tipo Grubbs.

1.5. Aplicaciones de la ROMP

En la producción de polímeros derivados de cicloalquenos, la ROMP es un proceso muy atractivo por producir polímeros lineales basados en monómeros baratos. Degussa-Hüls AG ha estado produciendo desde 1980 el polioctenamero, mejor conocido como Vestenamer® (Figura 1-6), usando la ROMP. La polimerización se lleva a cabo en hexano como disolvente en presencia de un catalizador basado en WCl₆ y obteniendo rendimientos cercanos al 100 %. Este material es usado como aditivo para mejorar las propiedades de los compuestos de caucho debido a su alta resistencia y a su baja temperatura de transición vítrea [21].

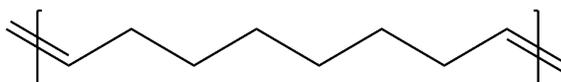


Figura 1-6: Estructura química del polioctenamero (Vestenamer®).

El polinorborneno, mejor conocido como Norsorex® (Figura 1-7), fue comercializado por primera vez por CdF-Chimie en 1976. El polinorborneno es obtenido vía ROMP del 2-norborneno (biciclo[2.2.1]-2-hepteno) y da un 90 % de polímero *trans* con un peso molecular bastante alto (>3×10⁶ g/mol). Este elastómero tiene una alta afinidad a los hidrocarburos líquidos y es capaz de absorber hasta 10 veces su peso. Es usado como anticontaminante en derrames petroleros además de tener buenas propiedades como amortiguador de vibraciones [22].

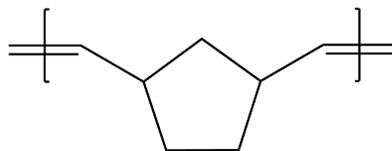
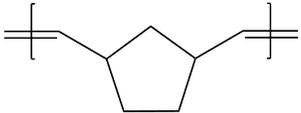
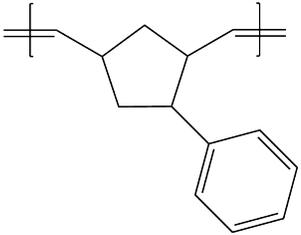
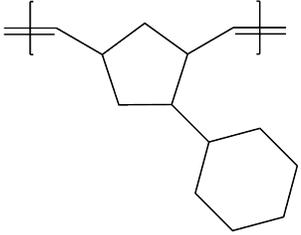


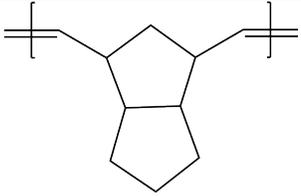
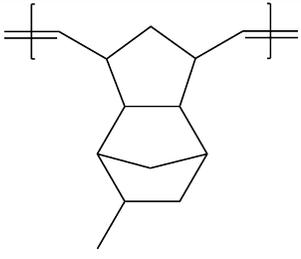
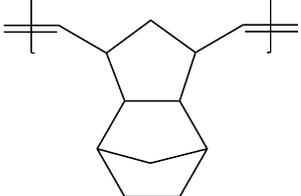
Figura 1-7: Estructura química del polinorborneno.

La empresa japonesa ZEON Corporation ha dedicado una buena parte de su investigación al desarrollo de ciclo-olefinas basadas en norborneno y polimerizadas vía ROMP. ZEONEX® es un polímero basado en norborneno que es usado ampliamente en aplicaciones ópticas para lentes y prismas debido a su gran transparencia, alta resistencia a altas temperaturas y a su baja absorción de agua. ZEON también produce otros polímeros derivados del norborneno como ZEONOR®, utilizado en la industria alimenticia y médica en contenedores, y ZEONOR FILM®, usado en la industria electrónica como difusores de luz en las pantallas LCD.

Las propiedades de los polímeros basados en olefinas cíclicas pueden ser modificadas fácilmente al agregar nuevos sustituyentes. En la **Tabla 1-1** se puede observar cómo las propiedades de distintos polímeros derivados del norborneno varían dependiendo de los sustituyentes que conforman su estructura química [23].

Tabla 1-1: Propiedades físicas de algunos polímeros de ciclo-olefinas sintetizados por ROMP.

Estructura química del polímero	Cristalinidad	Transparencia	T_g (°C)
	Cristalino	Opaco	134
	Amorfo	Transparente	75
	Amorfo	Transparente	86

	Amorfo	Transparente	95
	Amorfo	Transparente	150
	Amorfo	Transparente	162

La cantidad de polímeros usados en la vida cotidiana y en la industria obtenidos vía ROMP es muy alta además, el control y la facilidad que nos otorga la ROMP para la síntesis de nuevos polímeros abre las puertas para aplicaciones de especialidad como lo pueden ser:

1. Aplicaciones en celdas de combustible.
2. Aplicaciones en adsorción de metales pesados.
3. Aplicaciones en desalinización de agua de mar y salobre.

1.5.1. Celdas de combustible

Los requerimientos energéticos en la sociedad actual lamentablemente utilizan métodos de producción altamente contaminantes, es por ello que hay una necesidad importante de desarrollar nuevos métodos de generación de energía que sean más respetuosos con el medio ambiente. Las celdas de combustible fueron descubiertas por William Groove en 1839 aunque su verdadero desarrollo se dio durante la carrera espacial. Las celdas de combustible son prometedoras como tecnología para transporte libre de emisiones de carbono. Una celda de combustible se define como un dispositivo electroquímico que convierte la energía química de la reacción entre algún combustible, que se administra de forma externa, y algún agente oxidante en electricidad y calor [24].

Existen distintos tipos de celda dependiendo del combustible que se utilice, aunque

las más usadas son las celdas de metanol directo y las celdas con membrana de intercambio protónico (PEMFC, por sus siglas en inglés). Las PEMFC (**Figura 1-8**) están compuestas por dos electrodos separados por un electrolito que permite el transporte de iones. A medida que la reacción entre el combustible (hidrógeno) y el agente oxidante (oxígeno) se lleva a cabo, hay una corriente eléctrica entre los electrodos. En las PEMFC el electrolito es un polímero sólido en forma de membrana con capacidades para transferir iones comúnmente conocidas como membranas de intercambio protónico (PEM, por sus siglas en inglés). Una de las propiedades importantes que deben tener estas membranas es su absorción de agua ya que no son capaces de transferir protones en estado seco. A diferencia de las pilas comunes, las celdas de combustible no se agotan, sino que generan una corriente eléctrica mientras se le estén suministrando reactivos [25].

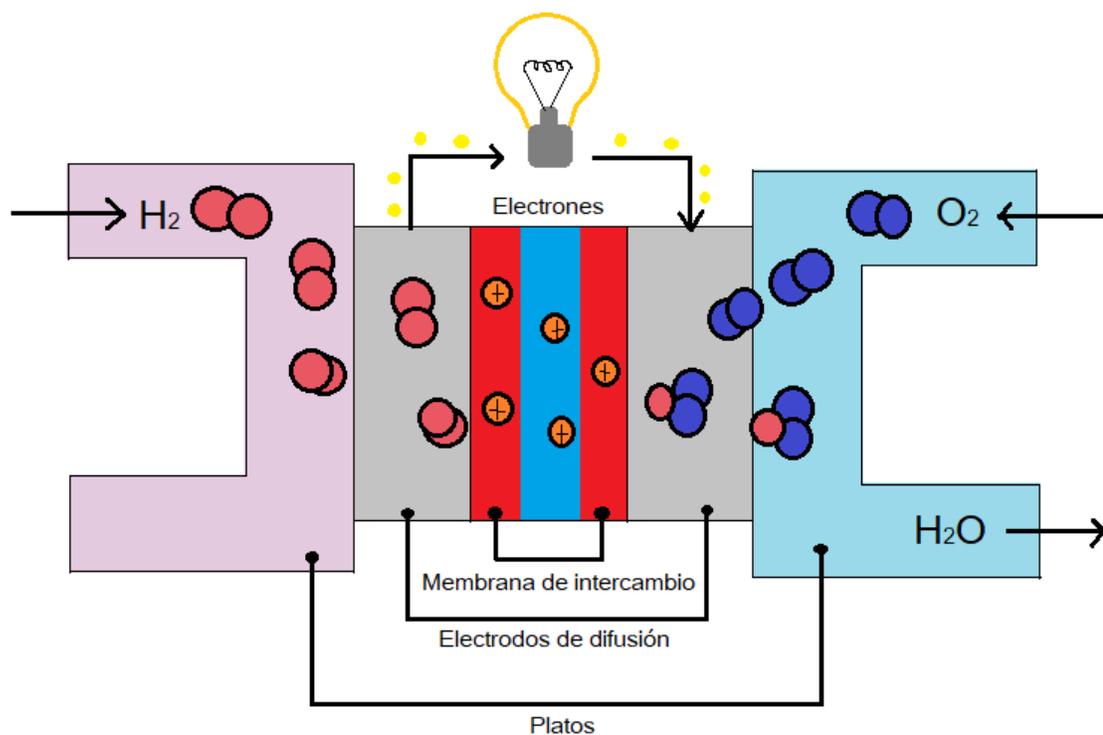


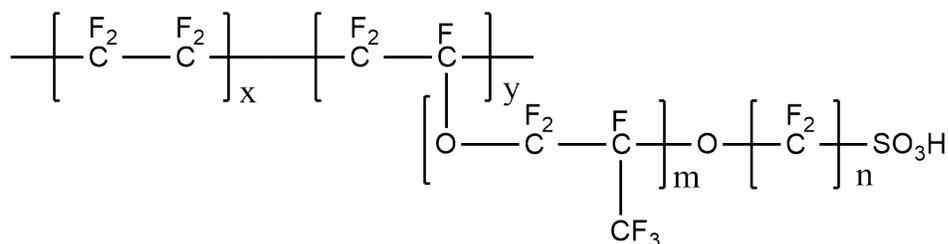
Figura 1-8: Modelo de operación de una PEMFC.

En los años 70, una membrana químicamente estable basada en politetrafluoroetileno sulfonado, conocido comercialmente como Nafion®, fue desarrollada por DuPont y se convirtió rápidamente en el estándar como electrolito en las PEMFC. Las membranas de intercambio iónico se dividen en membranas de intercambio catiónico y aniónico dependiendo de los grupos iónicos que se encuentren en la matriz.

Las membranas de intercambio catiónico utilizan normalmente grupos como SO_3^- , COO^- , PO_3^{2-} , PO_3H^- , $C_6H_4O^-$, etc. ligados a la cadena principal que permiten el paso de cationes y no permiten el paso de iones mientras que las membranas de intercambio aniónico

utilizan grupos como NH^{3+} , NRH^{2+} , NR_2H^+ , NR^{3+} , PR^{3+} , SR^{2+} , etc. que permiten el paso de aniones y no permiten el paso de cationes [26]. Además, las membranas se pueden clasificar dependiendo de los materiales usados en su síntesis. En general, se pueden clasificar en membranas perfluoradas y membranas no fluoradas [27].

En los polímeros perfluorados, debido al pequeño tamaño del átomo de flúor y a su alta electronegatividad existe un enlace fuerte de C-F. Por ello cuentan con una alta estabilidad térmica y química además de que los grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ funcionan muy bien como conductores protónicos, esto ha propiciado su uso en celdas de combustible. El Nafion® no es la única membrana perfluorada desarrollada para este uso; existe una gran variedad de membranas perfluoradas, tales como el Flemion® y Aciplex-s® (**Figura 1-9**), ambas producidas por Asahi Chemical.



Nafion: $m > 1$; $n = 2$; $x = 5-13$; $y = 1000$

Flemion: $m = 1$; $n = 1-5$; $x = 0$; $y = 0$

Aciplex-s: $m = 3$; $n = 2-5$; $x = 1-14$; $y = 0$

Figura 1-9: Estructura química de distintas membranas perfluoradas.

El otro tipo de membranas son las no fluoradas, que pueden ser aromáticas o alifáticas y tener en su estructura anillos de benceno, ya sea en la cadena principal o en los grupos colgantes de la cadena principal. Este tipo de membranas son menos costosas y permiten la introducción de sitios polares en los grupos colgantes.

En los últimos años se han reportado la síntesis de distintas polisulfonas y copolímeros sulfonados que han presentado niveles aceptables de absorción de agua, capacidad de intercambio iónico y propiedades mecánicas [28]. Estos polímeros pueden ser sulfonados post-polimerización o utilizando monómeros previamente sulfonados. El grado de sulfonación es muy importante para su uso como membranas de intercambio iónico; a un mayor grado de sulfonación la membrana tendrá mucho mejor capacidad de intercambio iónico pero sus propiedades mecánicas podrían verse deterioradas [29]. En la **Figura 1-10** se pueden observar algunos agentes sulfonantes que se pueden utilizar tales como (a) ácido sulfúrico, (b) ácido clorosulfónico, (c) trióxido de azufre y (d) sulfato de acetilo. También se han reportado polímeros sulfonados derivados del polinorborno con buenas

capacidades de intercambio iónico donde se aprovechan los dominios hidrofóbicos como el fluorofenil y el ciclopentano para obtener buenas propiedades mecánicas mientras que el sulfónico colgante es encargado de la transferencia de iones (**Figura 1-11**) [30,31].

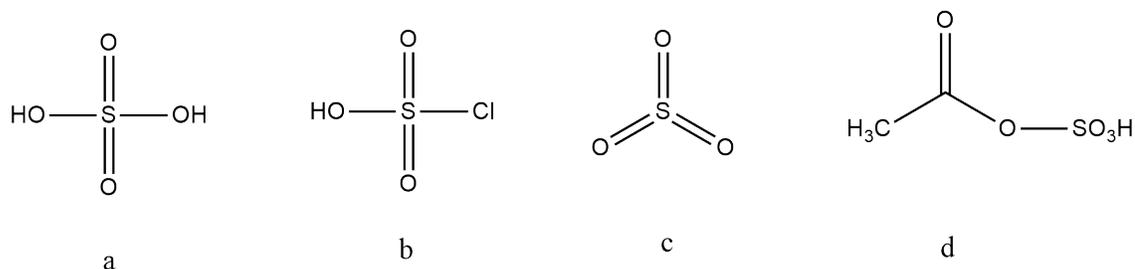


Figura 1-10: Agentes sulfonantes: a) Ácido sulfúrico; b) Ácido clorosulfónico; c) Trióxido de azufre; d) Sulfato de acetilo.

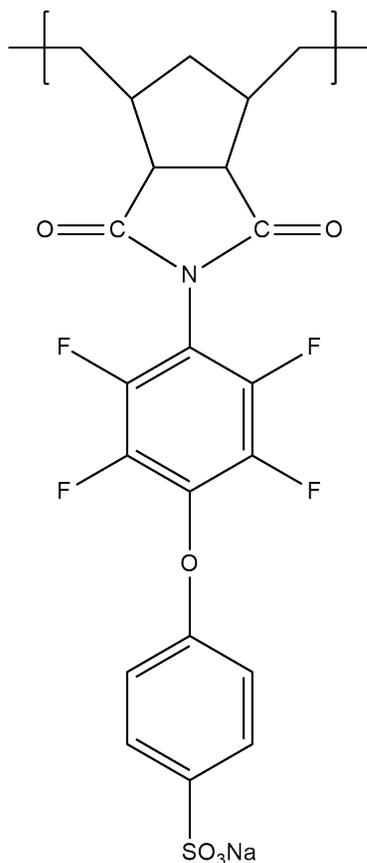


Figura 1-11: Estructura química de un polinorborneno fluorado y sulfonado.

A pesar de las investigaciones en los últimos años, aún hay muchos obstáculos tecnológicos y económicos que impiden la comercialización de las celdas de combustible y es necesario el desarrollo de nuevas membranas poliméricas con mejor relación durabilidad-

costo económico.

1.5.2. Desalinización de agua de mar y salobre

Debido a la creciente expansión de las industrias, la contaminación del agua potable también ha ido en aumento y han crecido los costos de extracción de agua potable así que es necesario el desarrollo de técnicas que permitan la purificación de aguas salobres y agua de mar para su consumo humano. Entre los desarrollos biotecnológicos, químicos y electroquímicos, se puede resaltar la electrodiálisis (ED) como método de separación. La ED fue introducida en los años 60's y se ha convertido en uno de los métodos más populares para la desalinización de agua. Para los años 70's, en los Estados Unidos de América ya se encontraban en operación varias plantas tratadoras de agua a base de electrodiálisis que eran capaces de purificar 1,000,000 m³ de agua al día. Pero el mecanismo que se utilizaba solo era capaz de purificar aguas con bajas concentraciones de sales (menos de 5000 ppm) [32].

El principio de la electrodiálisis convencional se muestra en la **Figura 1-12**. Se colocan una serie de membranas de intercambio aniónico y catiónico entre dos electrodos. Las membranas están separadas por un espacio, donde se encuentra la solución a desalinizar. Cuando se haga pasar la solución acuosa a través de este sistema, se coloca una diferencia de potencial entre los electrodos, lo que hace que los cationes de la solución se dirijan hacia el cátodo. Los cationes podrán pasar las membranas catiónicas, pero se quedarán atrapadas en las membranas aniónicas por fuerzas electrostáticas. De manera análoga, los aniones se dirigirán al ánodo y podrán atravesar las membranas aniónicas, pero se quedarán retenidas en las membranas catiónicas. Esto deja una solución concentrada en las orillas y la solución de la celda intermedia tendrá una reducción considerable de sales [33].

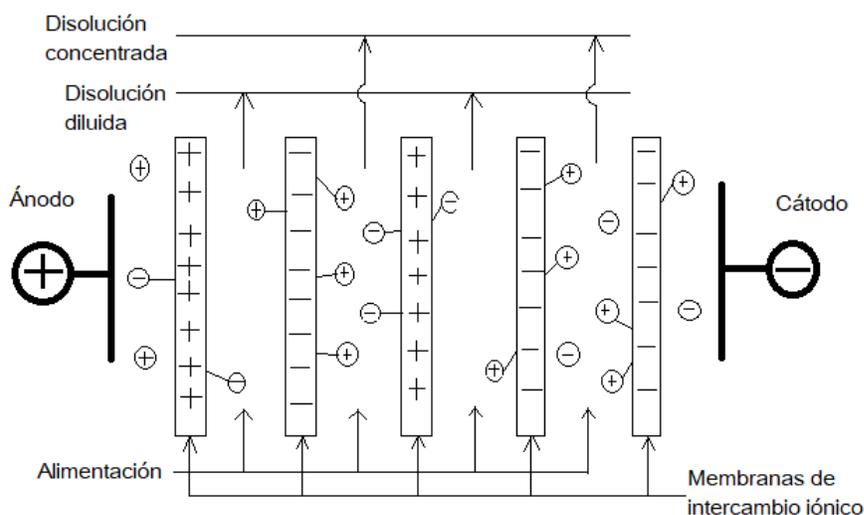


Figura 1-12: Principio de funcionamiento de la ED para la desalinización de aguas.

El mayor inconveniente de este sistema de purificación de agua es su baja capacidad de desalinizar aguas con mayores concentraciones de sal, como el agua de mar. Las membranas juegan un papel importante en la posibilidad de mejorar este sistema; si las membranas tienen poca capacidad de intercambio iónico, se saturan rápidamente y no pueden concentrar más los iones de la solución. Las membranas comerciales como Aciplex® y Nafion 450® han presentado capacidades iónicas buenas, pero no lo suficiente para mantener la viabilidad de la ED estos últimos años [34, 35]. Por lo tanto, es necesario el desarrollo de membranas con una mejor capacidad de intercambio iónico para poder construir nuevos sistemas que sean capaces de potabilizar aguas con mayor concentración de sales [36].

1.5.3. Adsorción de metales pesados

Un gran problema ambiental que se ha visto en incremento en los últimos años es la presencia de metales pesados en los ecosistemas. Debido a la alta toxicidad de estos metales no es necesario una gran concentración de metales para causar una desestabilización en la vegetación del suelo, contaminar aguas y causar daños a la salud de las personas. Los metales pueden ser dañinos incluso en forma de iones en ambientes ácidos [37].

Estos contaminantes tienden a quedarse en el fondo de acuíferos cuando no son solubles y si son solubles se pueden esparcir a velocidades alarmantes. La mayoría de los metales pesados, como cromo, plomo, cadmio, níquel, mercurio, entre otros, se encuentran en forma de cationes. Esto, sumado a que no existen muchos mecanismos naturales que puedan deshacerse de este tipo de contaminantes hace de la contaminación por metales una de las más difíciles de tratar. Por eso se han desarrollado varias metodologías para intentar eliminar iones contaminantes. Los métodos actuales, como ósmosis inversa,

electrodialisis, precipitación, filtración por membrana, etc., son costosos y problemáticos así que se han desarrollado nuevos métodos biotecnológicos, químicos y físicos [38].

La adsorción es un método muy prometedor para la descontaminación de los efluentes industriales debido a su facilidad de uso, la cantidad de metal que puede remover y su bajo costo. Esto sumado a que la adsorción iónica es reversible y, por lo tanto, es posible recuperar los metales adsorbidos y reutilizarse. La adsorción es un fenómeno donde cierta materia (adsorbato) se concentra en la superficie de otra fase (adsorbente). Es necesario recalcar que este es un fenómeno de superficie donde únicamente participan las fases más externas tanto del adsorbente como del adsorbato. Las propiedades de adsorción de un material están estrechamente relacionadas con su área superficial, su estructura interna y los grupos funcionales de los que disponga. Por otra parte, también es importante la concentración de metales, el pH, el tiempo de tratamiento y la temperatura a la que se lleva a cabo la adsorción. Todos estos aspectos afectan las propiedades de adsorción de los materiales y por eso se pueden obtener numerosos materiales con capacidades distintas [39]. Los más utilizados actualmente son: zeolitas, carbón activado, sílice modificada y óxidos de metales. En los años recientes han surgido varios estudios acerca del uso de polímeros iónicos para la captura de metales pesados; debido a su facilidad para aumentar su área superficial, la posibilidad de modificar su estructura y sus grupos funcionales, éstos se han convertido en una opción viable para la descontaminación de efluentes industriales y mantos acuíferos [40].

Recientemente fue preparada una membrana de poliestireno-etileno-butileno-poliestireno cuaternizado (**Figura 1-13**) a la cual se le determinó la adsorción de iones de Cr (IV), Ni (II) y Cu (II) y se observó que la adsorción mejoraba cuando las concentraciones de los iones eran mayores y se manejaba a temperatura ambiente. Se reportó que esta membrana sólo tenía alta eficiencia para los iones de Cr (IV) [41].

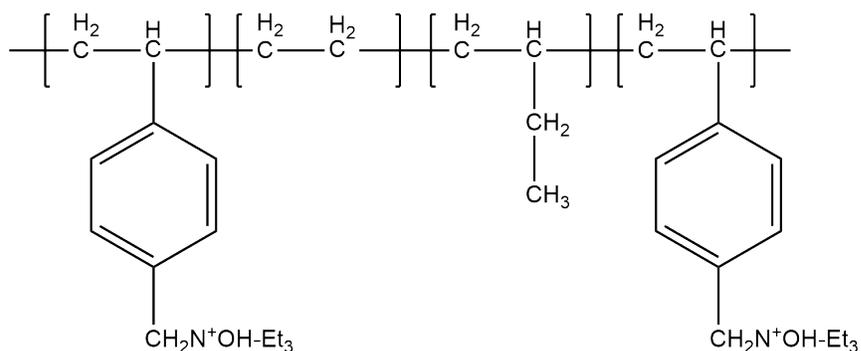


Figura 1-13: Estructura química del poliestireno-etileno-butileno-poliestireno cuaternizado.

La introducción de nuevos grupos funcionales se ha convertido en una herramienta importante para el desarrollo de nuevos polímeros con alta selectividad en la adsorción

de metales, por ello se ha investigado una serie de nuevos polinorbornenos iónicos (**Figura 1-14**). Estas membranas han resultado de gran interés para la extracción de metales debido a su alta selectividad, alta velocidad de intercambio, su estabilidad química y propiedades mecánicas [42].

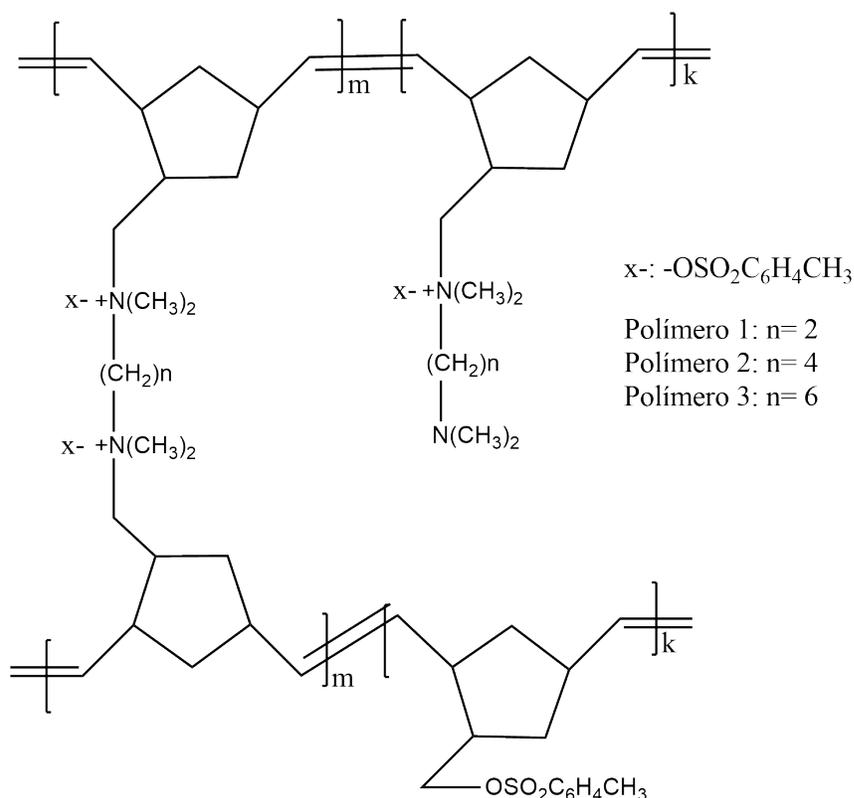


Figura 1-14: Estructura química de distintos polinorbornenos iónicos utilizados en la adsorción de metales pesados.

Por consiguiente, es necesario el desarrollo de materiales novedosos que permitan mejorar los procesos actuales, abaratar costos de uso y desarrollo, e incluso, que permitan el desarrollo de nuevas técnicas y aplicaciones. Con base en lo anterior, en el presente estudio se llevó a cabo la síntesis de un nuevo material polimérico con propiedades de intercambio iónico que puede ser utilizado en las aplicaciones mencionadas anteriormente.

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se presentan la metodología empleada para la síntesis del polinorborno sulfonado además de los distintos materiales utilizados. También se describen el procedimiento utilizado para la elaboración de las membranas y las distintas técnicas de caracterización.

2.1. Técnicas de caracterización

2.1.1. Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR)

Con la espectroscopía de infrarrojo fueron confirmados los grupos funcionales de los nuevos monómeros y polímeros sintetizados. Los análisis de los monómeros fueron efectuados en polvo mientras que los análisis de los polímeros fueron llevados a cabo en películas. Las mediciones fueron realizadas empleando un espectrofotómetro FT-IR Nicolet modelo iS10 con accesorio ATR.

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

La estructura química de los nuevos monómeros y polímeros sintetizados fue confirmada mediante resonancia magnética nuclear. Para ello, se disolvieron las muestras en cloroformo deuterado (CDCl_3) y sulfóxido de dimetilo deuterado (DMSO-d_6) a una concentración típica de 0.1 g/mL. El tetrametilsilano (TMS) se utilizó como estándar en los análisis de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN mientras que el hexafluorobenceno fue utilizado como estándar en los análisis de ^{19}F -RMN los cuales fueron efectuados a 300, 75 y 282 MHz, respectivamente, en un equipo modelo Bruker Avance III HD.

2.1.3. Análisis Termomecánico

Las determinaciones de las temperaturas de transición vítrea (T_g) fueron llevadas a cabo mediante análisis termomecánico (TMA) utilizando el equipo Q400 de TA Instruments. Los experimentos fueron efectuados a una velocidad de 10 °C/min bajo una atmósfera de nitrógeno.

2.1.4. Análisis Termogravimétrico

Las temperaturas de descomposición de los polímeros (T_d) fueron determinadas mediante un análisis termogravimétrico (TGA), los cuales fueron efectuados a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min bajo una atmósfera de nitrógeno utilizando un instrumento Q5000IR de la TA Instruments.

2.1.5. Difracción de Rayos X

La difracción de Rayos X fue efectuada en un difractómetro Bruker D2-Phaser 2nd Generation entre 4 y 70 grados de la escala de 2θ , a 35 kV y 25 mA, utilizando radiación de cobre $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$. La muestra fue analizada en películas de 5 cm de diámetro y 1.0 mm de espesor obtenidas a partir de disoluciones de polímero en cloroformo.

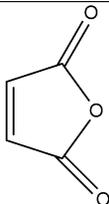
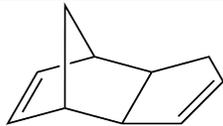
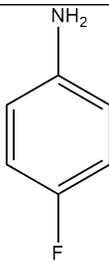
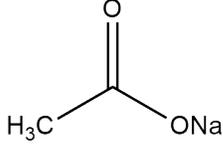
2.1.6. Densidades de los polímeros sintetizados.

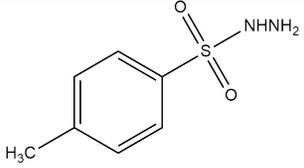
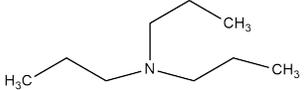
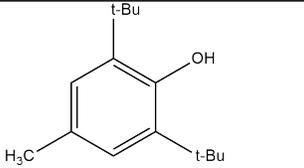
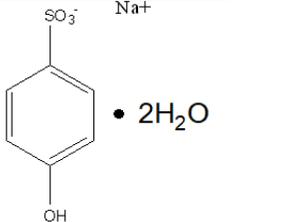
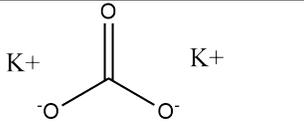
Las densidades de los polímeros fueron determinadas mediante el método de flotación en una balanza analítica Sartorius modelo Quintix 124-1S, a temperatura ambiente usando etanol como líquido. Las medidas de densidad fueron repetidas 3 veces a las condiciones dadas, y el promedio de los valores obtenidos es el reportado.

2.2. Reactivos

En la **Tabla 2-1** se muestran los reactivos adquiridos en Sigma-Aldrich Co. y fueron utilizados tal y como se recibieron.

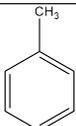
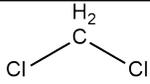
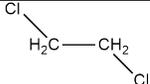
Tabla 2-1: Reactivos utilizados en la síntesis del nuevo derivado de polinorborneno sulfonado.

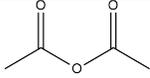
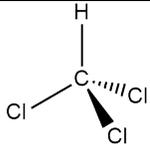
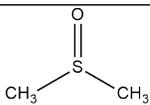
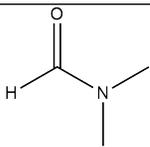
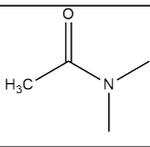
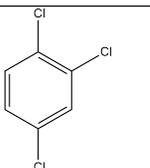
Nombre del reactivo	Fórmula química	Estructura química
Anhídrido maleico	$C_4H_2O_3$	
Diciclopentadieno	$C_{10}H_{12}$	
4-Fluoroanilina	$FC_6H_4NH_2$	
Acetato de sodio anhidro	$NaC_2H_3O_2$	

<i>p</i> -Toluensulfonil hidrazida	$C_7H_{19}N_2SO_2$	
Tripropilamina	$C_9H_{21}N$	
3,5-Di- <i>tert</i> -4-butilhidroxitolueno (BHT)	$C_{13}H_{15}O$	
4-hidroxibencensulfonato de sodio dihidratado (HBSNa)	$C_6H_5NaO_4S$	
Carbonato de potasio	K_2CO_3	

En la **Tabla 2-2** se muestran los disolventes usados en el desarrollo experimental. Los disolventes fueron adquiridos en J. T. Baker con excepción del 1,2,4-triclorobenceno que fue adquirido en Sigma-Aldrich Co. EL 1,2-dicloroetano fue secado con CaH_2 y posteriormente destilado; el resto de los disolventes fueron utilizados tal como se recibieron.

Tabla 2-2: Disolventes utilizados en la síntesis del nuevo derivado de polinorborneno sulfonado.

Nombre del disolvente	Fórmula química	Estructura química
Hexano	C_6H_{14}	
Tolueno	C_7H_8	
Diclorometano	CH_2Cl_2	
1,2-Dicloroetano	$C_2H_4Cl_2$	

Anhídrido acético	$C_4H_6O_3$	
Cloroformo	$CHCl_3$	
Sulfóxido de dimetilo (DMSO)	C_2H_6OS	
<i>N,N</i> -dimetilformamida (DMF)	C_3H_7NO	
<i>N,N</i> -dimetilacetamida (DMAc)	C_4H_9NO	
Metanol	CH_4O	H_3C-OH
1,2,4-Triclorobenceno	$C_6H_3Cl_3$	

2.3. Síntesis de materiales

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

18.0 g (0.18 mol) de anhídrido maleico son disueltos en 60 mL de triclorobenceno. La solución es calentada a 190 °C y a continuación son adicionados lentamente 12.0 g (0.09 mol) de dicitopentadieno. 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 (**Esquema 2.1**) es lavado varias veces con hexano y filtrado. Finalmente, el producto es recrystalizado 3 veces en tolueno y secado a 50 °C con vacío durante 12 horas. El producto obtenido tiene forma de cristales color blanco.

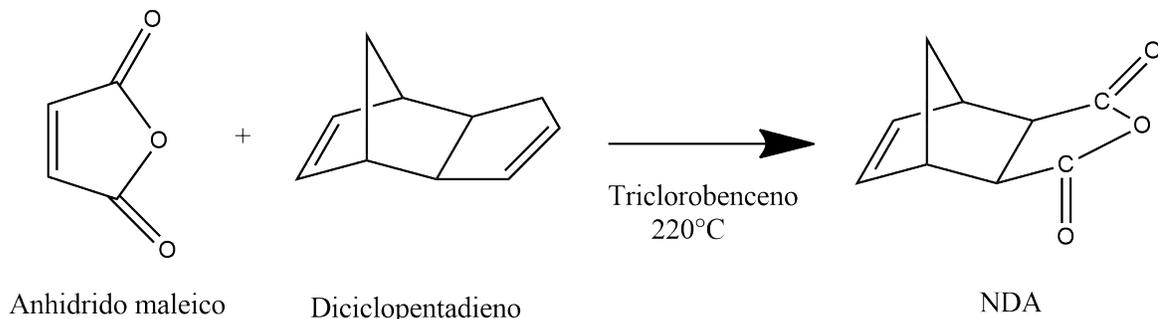
Rendimiento = 89 %

Punto de fusión = 102-104 °C.

FT-IR: ν 3077 (C=C-H), 2952 (C-H), 2885 (C-H), 1860 (C=O), 1777 (C=O), 1650 (C=C), 1325, 941, 920, 769 cm^{-1} .

1H -RMN: (300 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 6.33 (*exo*), 6.31 (*endo*), 3.51 (C-H), 3.0 (C-H), 1.69-1.65 (C-H₂), 1.46-1.43 (C-H₂).

^{13}C -RMN: (75 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 171.5 (C=O), 138.0 (C=C), 48.8, 46.9, 44.1.



Esquema 2.1: Vía de síntesis del anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico (NDA).

2.3.2. Síntesis del monómero *N*-4-fluorofenil-norbornén-5,6-dicarboximida (1)

Se disuelven 0.20 g (0.0018 mol) de 4-fluoroanilina y 0.3 g (0.0018 mol) de NDA en 20 mL de diclorometano. La solución es calentada entre 50 y 60 °C y es mantenida en agitación durante 12 horas. El ácido ámico obtenido es disuelto en 20 mL de anhídrido acético y se le adicionan 0.5 g de acetato de sodio anhidro. La mezcla es calentada entre 100 y 110 °C y es mantenida en agitación por 12 horas. Al finalizar este tiempo se deja enfriar y se precipita en agua. Se filtra y, finalmente, el producto (**Esquema 2.2**) se recristaliza en hexano 3 veces y es secado a 50 °C con vacío durante 12 horas. El producto obtenido tiene forma de cristales color blanco.

Rendimiento = 68 %

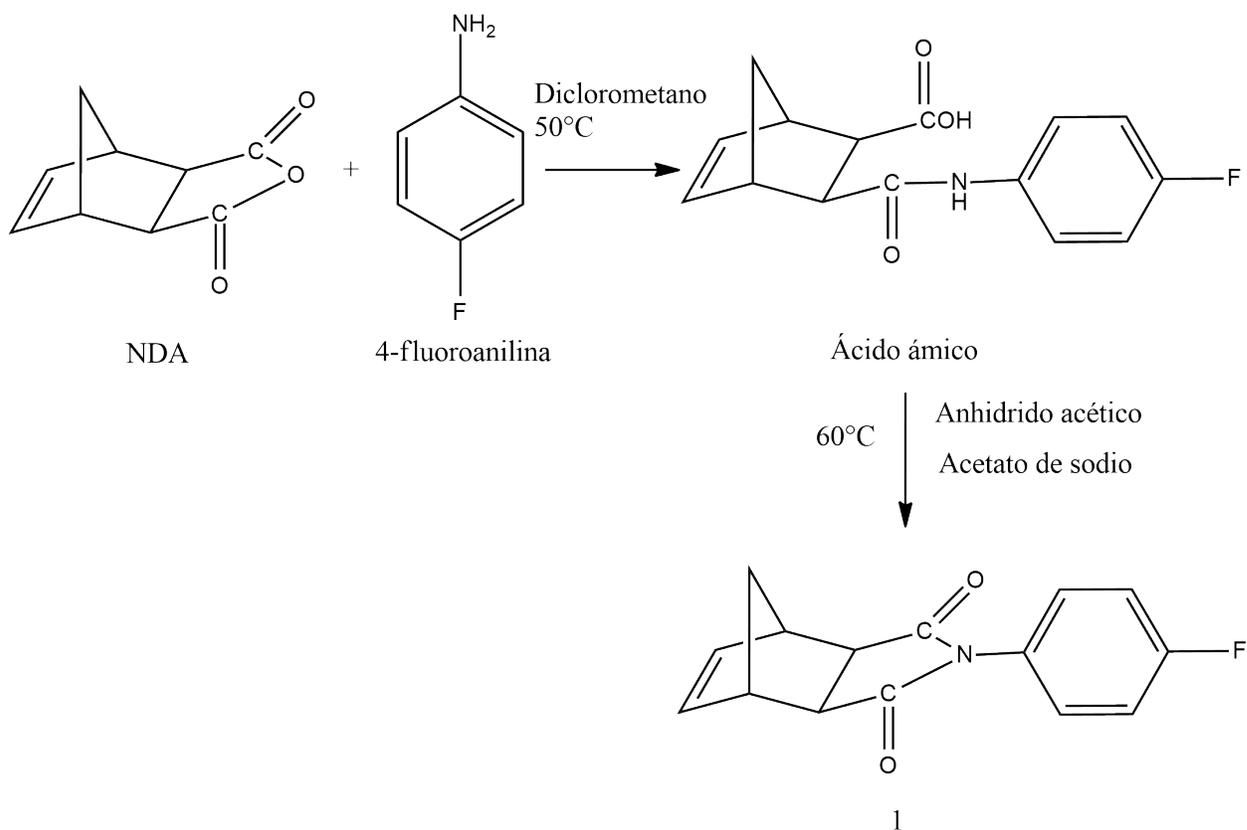
Punto de fusión = 171-172 °C.

FT-IR: ν 3072 (C=CH₂), 2980 (CH), 2880 (CH), 1770 (C=O), 1701 (C=O), 1507 (C=C), 1383 (C-N), 1326 (C-F) cm^{-1} .

^1H -NMR: (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.25-7.15 (aromáticos), 6.34 (*exo*), 6.24 (*endo*), 3.3 (C-H), 2.8 (C-H), 1.6 (CH₂), 1.46 (CH₂).

^{13}C -NMR: (75 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 176 (C=O), 137, 134 (C=C), 128 (C-F), 116 (C-N), 47, 45, 42.

^{19}F -NMR: (282 MHz, CDCl_3 , ppm): δ -114.



Esquema 2.2: Vía de síntesis del monómero *N*-4-fluorofenil-norbornén-5,6-dicarboximida (**1**).

2.3.3. Polimerización del *N*-4-fluorofenil-norbornén-5,6-dicarboximida (**1**)

0.20 g (0.00096 mol) de *N*-4-fluorofenil-norbornén-5,6-dicarboximida (**1**) se colocan en un matraz con atmósfera de nitrógeno y se disuelven en 1,2-dicloroetano. La polimerización se efectúa usando el catalizador de Grubbs [1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazolilideno](PCy₃)Cl₂Ru=CHPh de 2^a generación. Se lleva a cabo a temperatura de 45 °C. La polimerización se inhibe al verter la mezcla de reacción en un vaso de precipitados que contiene metanol en exceso y 3 gotas de ácido clorhídrico concentrado. El producto de la polimerización (**Esquema 2.3**) se purifica por disolución en cloroformo y posteriormente se precipita en metanol. Finalmente, los polímeros son secados a 60 °C por 24 horas bajo vacío. El polímero resultante es de aspecto fibroso, color blanco y soluble en cloroformo y DMF, entre otros.

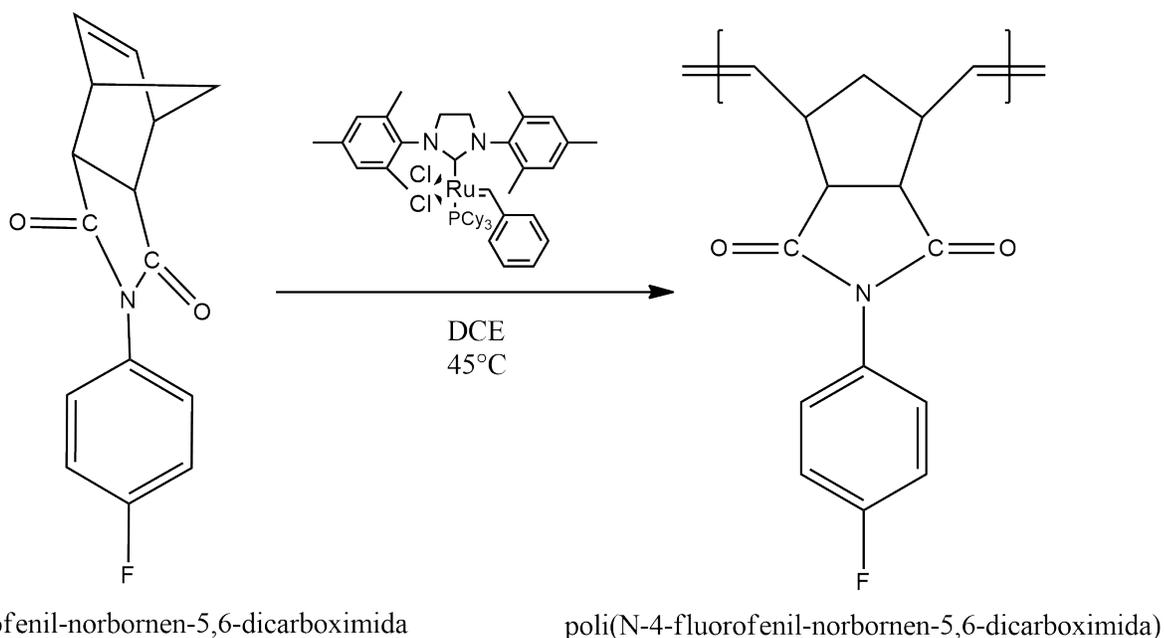
Rendimiento = 99 %

FT-IR: ν 2950 (C-H), 1778, 1704 (C=O), 1508, 1451 (C=C), 1377 (C-N), 1168, 1096, 834, 688 cm⁻¹.

$^1\text{H-RMN}$: (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.28-7.05 (aromáticos), 5.79 (*trans*), 5.55 (*cis*), 3.4, 3.15, 2.96, 2.89 (C-H), 2.18, 1.64 (CH_2).

$^{13}\text{C-RMN}$: (75 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 177 (C=O), 132, 133 (C=C), 128 (C-F), 116 (C-N), 51, 46, 40.

$^{19}\text{F-RMN}$: (282 MHz, CDCl_3 , ppm): δ -114.



Esquema 2.3: Vía de síntesis del poli(*N*-4-fluorofenil-norbornén-5,6-dicarboximida) (2).

2.3.4. Hidrogenación del poli(*N*-4-fluorofenil-norbornén-5,6-dicarboximida) (2)

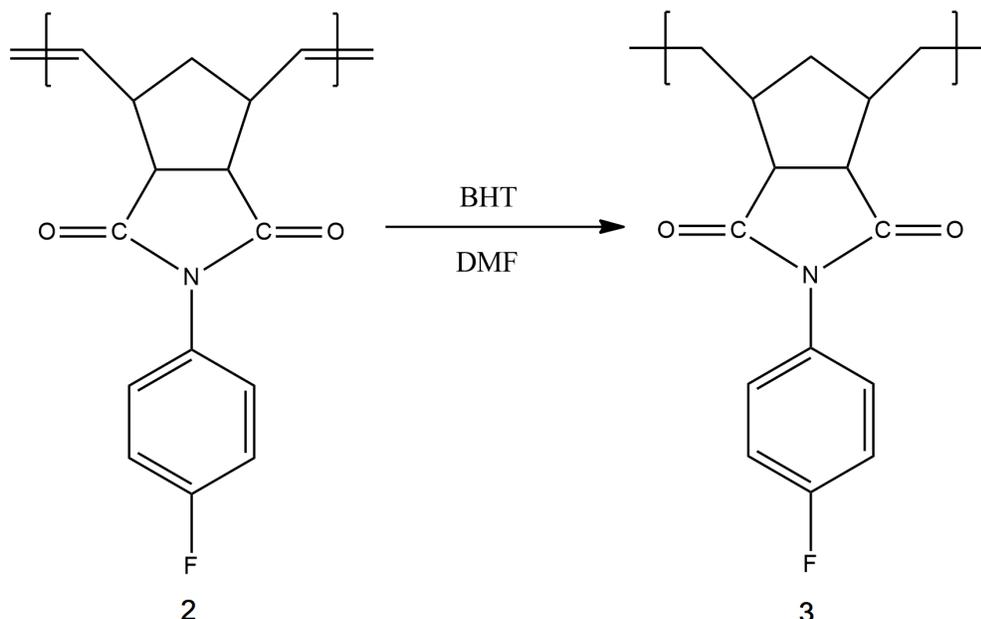
Se colocan en un matraz, con atmósfera de nitrógeno, 0.30 g (0.0014 mol) de poli(*N*-4-fluorofenil-norbornén-5,6-dicarboximida) (1) con 0.94 g (0.005 mol) de *p*-toluensulfonil hidrazida, 0.74 g (0.0051 mol) de tripropilamina, 6 mg de 3,5-di-*tert*-4-butilhidroxitolueno (BHT) y se disuelven en 37 ml de *N,N*-dimetilformamida. La solución es calentada a 130 °C y se mantiene en agitación durante 24 horas. Finalmente, el polímero (Esquema 2.4) se precipita en metanol y es purificado por disolución en cloroformo y es secado a 60 °C por 24 horas bajo vacío. El polímero resultante presentó un grado de hidrogenación del 90 %, es de aspecto fibroso, color blanco y soluble en DMF y DMSO, entre otros.

FT-IR: ν 2922 (C-H), 1774, 1704 (C=O), 1508, 1455 (C=C), 1378 (C-N), 1169, 1095, 835, 770 cm^{-1} .

$^1\text{H-RMN}$: (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.28-7.03 (aromáticos), 5.74 (*trans*), 5.54 (*cis*), 3.3, 3.1, 2.9 (C-H), 2.16, 1.90, 1.6 (CH_2).

$^{13}\text{C-RMN}$: (75 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 177 (C=O), 128 (C-F), 115 (C-N), 51, 43, 42, 33.

^{19}F -RMN: (282 MHz, CDCl_3 , ppm): δ -114.



Esquema 2.4: Vía de síntesis del poli(*N*-4-fluorofenil-norbornén-5,6-dicarboximida) hidrogenado (3).

2.3.5. Sulfonación del poli(*N*-4-fluorofenil-norbornén-5,6-dicarboximida) hidrogenado.

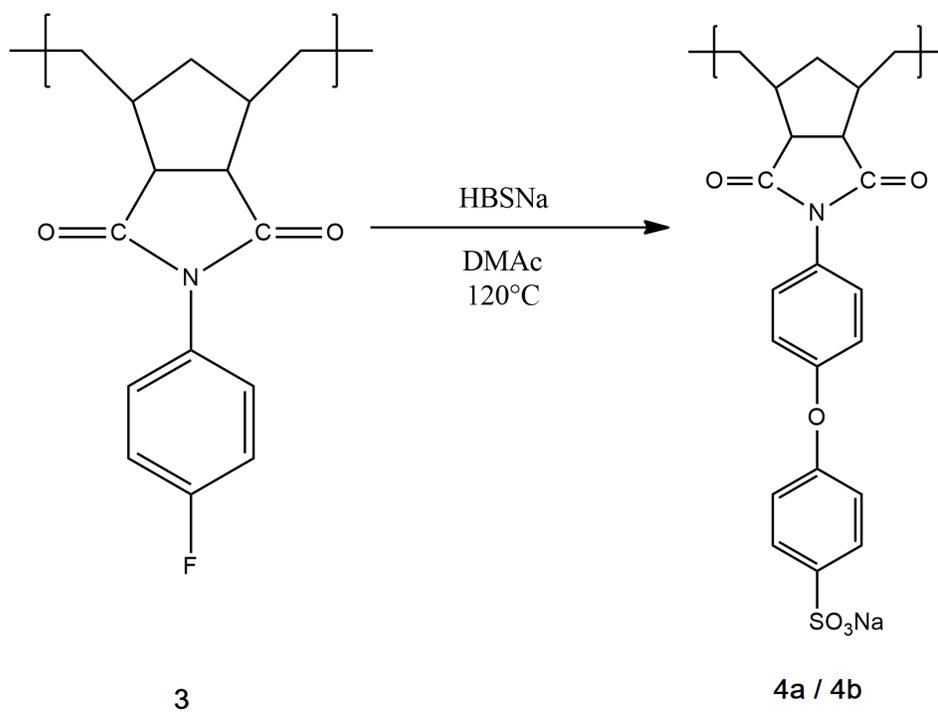
En un matraz, con atmósfera de nitrógeno, se colocan 0.30 g (0.0014 mol) de poli(*N*-4-fluorofenil-norbornén-5,6-dicarboximida) hidrogenado (2) con 0.62 g (0.0026 mol) de 4-hidroxibencensulfonato de sodio dihidratado (HBSNa) y 0.77 g (0.0056 mol) de carbonato de potasio. Se disuelven en 15 ml de una mezcla de *N,N*-dimetilacetamida y tolueno en proporción 2:1. Se mantiene en agitación por 24 horas en una trampa Dean-Stark a 120 °C (**Figura 2-1**). El producto es filtrado y lavado varias veces en 500 ml de agua destilada y finalmente es secado en un horno con vacío a 165 °C durante 24 horas (**Esquema 2.5**). El polímero resultante presentó un grado de sulfonación del 10%, es de aspecto fibroso, color ligeramente marrón y soluble en DMSO. Cuando la reacción es efectuada durante 7 días el grado de sulfonación determinado es del 25%.

FT-IR: ν 2921 (C-H), 1774, 1704 (C=O), 1507, 1454 (C=C), 1375 (C-N), 1272 (SO_3^-), 1154, 1095, 813, 767 cm^{-1} .

^1H -RMN: (300 MHz, DMSO-d_6 , ppm): δ 7.4-7.02 (aromáticos), 5.6 (*trans*), 5.49 (*cis*), 3.38, 3.1, 2.9 (C-H), 2.11, 1.7, 1.5 (CH_2).

^{13}C -RMN: (75 MHz, DMSO-d_6 , ppm): δ 178 (C=O), 127 (C-F), 114 (C-N), 51, 40, 39.

^{19}F -RMN: (282 MHz, DMSO- d_6 , ppm): δ -115.



Esquema 2.5: Vía de síntesis del poli(*N*-4-(ácido 4-oxibencensulfónico)-fenil-norbornén-5,6-dicarboximida) (**4a** y **4b**).

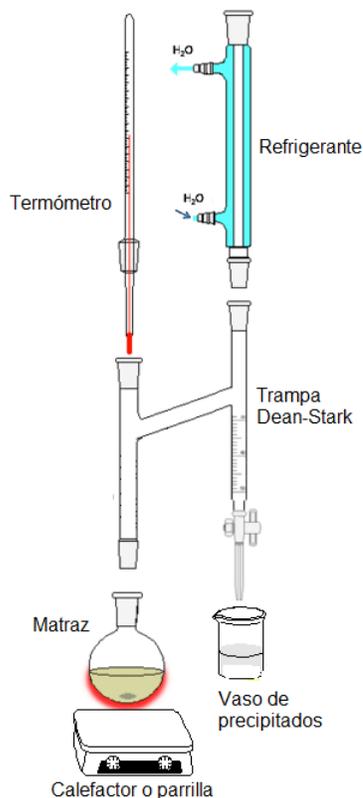


Figura 2-1: Montaje de la reacción de sulfonación del polímero hidrogenado usando una trampa Dean-Stark.

2.3.6. Preparación de las membranas poliméricas

Se disuelven 0.20 g de polímero en 10 mL de DMF a temperatura ambiente. La disolución se filtra y se adiciona a una caja petri, la cual es cubierta para que el disolvente se evapore lentamente hasta formar la película (**Figura 2-2**). El producto final es una película translúcida u opaca dependiendo del polímero. Por último, se seca bajo vacío a 160 °C durante 24 horas.

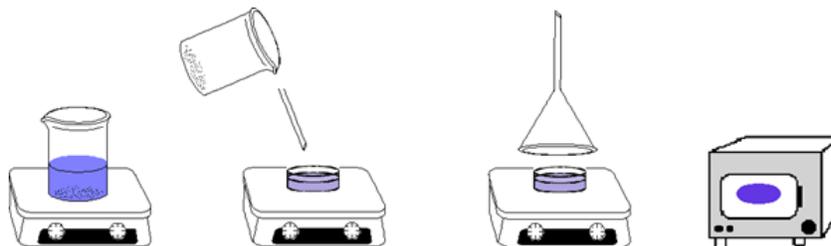


Figura 2-2: Procedimiento para la preparación de membranas poliméricas.

2.3.7. Absorción de agua (W_U)

La absorción de agua de las membranas es muy importante dado que la reacción de intercambio protónico requiere de una gran cantidad de agua para coordinarse con el protón según se mueva a través de la membrana. La absorción de agua es determinada por análisis gravimétrico. Son cortadas las membranas para eliminar los bordes y colocadas en vasos de precipitado con 100 mL de agua destilada por 24 horas. A continuación, la membrana es retirada en una acción rápida del vaso de precipitado, colocada sobre un papel absorbente y con cuidado se retira el exceso de agua. A continuación, es determinado su peso en estado húmedo (W_h). Esta acción es repetida 4 veces a intervalos de 2 horas a partir del primer peso. Posteriormente, la membrana es secada en un horno con vacío por 24 h a una temperatura de 100 °C para asegurar la eliminación completa del agua. Transcurridas las 24 horas la membrana es enfriada hasta la temperatura ambiente para determinar su peso en estado seco (W_s). Esta acción es repetida 3 veces a intervalos de 24 horas a partir del primer peso. El peso en estado húmedo (W_h) y en estado seco (W_s) es el promedio de las mediciones efectuadas en cada procedimiento, respectivamente. Finalmente, el porcentaje de absorción de agua (W_U) es calculado de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\%W_u = \frac{W_h - W_s}{W_s} \times 100$$

Este proceso se ilustra en la Figura 2-3.

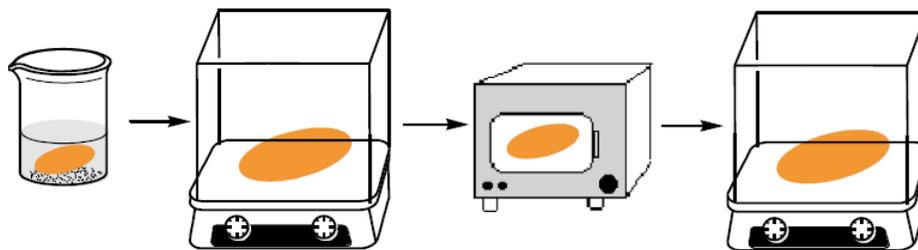


Figura 2-3: Determinación de la absorción de agua.

2.3.8. Capacidad de intercambio iónico (IEC)

La medición de la capacidad de intercambio iónico de las membranas es determinada por titulación química. Inicialmente, la membrana es secada en el horno con vacío por 24 horas a 100 °C. Posteriormente, la membrana es pesada y colocada en un vaso de precipitado con 50 mL de HCl 1 M con agitación lenta por 24 horas para su activación completa. Transcurrido el tiempo es retirada la membrana de la solución de HCl 1 M y es lavada en repetidas ocasiones con 500 mL de agua destilada hasta que el agua de lavado alcance un pH neutro. A continuación, la membrana es sumergida en 50 mL de NaCl 1 M

y es mantenida en agitación lenta por 24 h para asegurar el intercambio de los protones del grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ por cationes de sodio (**Esquema 2.6**). Transcurrido el tiempo se procede a titular la disolución con una solución de NaOH . Este procedimiento se realiza 3 veces y a partir del promedio de las mediciones son efectuados los cálculos correspondientes para la determinación del *IEC* utilizando la siguiente expresión:

$$IEC = \frac{CV}{W_s} = \frac{\text{miliequivalentes}}{\text{gramos de muestra seca}}$$

Donde

C: Concentración de la solución de NaOH .

V: Volumen utilizado de la solución de NaOH en mL.

El proceso se ilustra en la Figura 2-4.

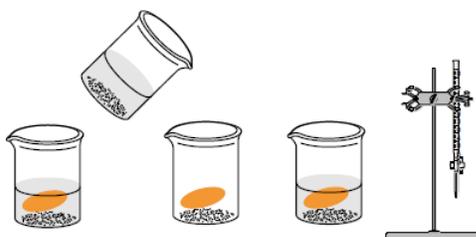
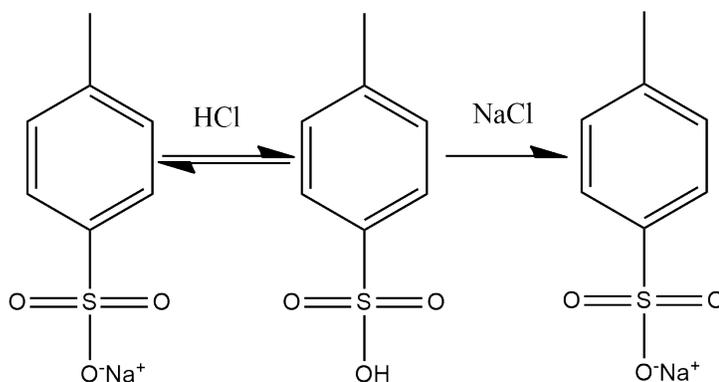


Figura 2-4: Determinación de la capacidad de intercambio iónico.



Esquema 2.6: Representación del intercambio de protones del grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ por cationes de sodio.

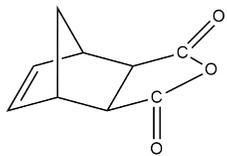
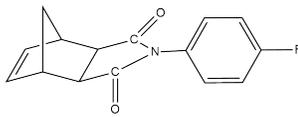
CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1. Síntesis de materiales

El **NDA** se sintetizó de acuerdo al procedimiento reportado en la literatura [43]. El reactivo fue preparado mediante la reacción de Diels-Alder entre el dicitlopentadieno y el anhídrido maleico. El producto se filtró bajo vacío, se lavó varias veces con hexano y se dejó secar. El producto se recristalizó 3 veces a partir de tolueno y se secó con vacío durante 24 horas a temperatura ambiente. Posteriormente se llevó a cabo la síntesis del monómero **1**, que fue efectuada mediante la reacción entre el **NDA** y la 4-fluoroanilina obteniéndose en un primer paso el ácido ámico, el cual en un segundo paso fue deshidratado utilizando acetato de sodio anhidro y anhídrido acético, consiguiéndose finalmente la imida cíclica. Luego de la purificación del producto por recristalización, se obtuvo un monómero de color blanco del cual se determinó el rendimiento en peso y el punto de fusión. Los resultados son mostrados en la tabla 3-1.

Tabla 3-1: Rendimiento en peso y temperatura de fusión de los monómeros.

Monómero	Rendimiento (%)	Temperatura de fusión (°C)	Imágen fotográfica
	89	102-104	
	68	170-172	

Posteriormente, el monómero **1** fue sometido a una polimerización vía metátesis con apertura de anillo (**ROMP**) utilizando el catalizador de Grubbs de segunda generación obteniéndose así el polímero **2**. La reacción fue efectuada en 1,2-dicloroetano a 45 °C durante 2 horas con rendimientos cuantitativos (>99%) y empleando relaciones molares

de monómero:catalizador de 1000:1. Fue obtenido un polímero soluble que se precipitó en metanol en forma de fibras blancas, a partir del cual se prepararon membranas transparentes que al tacto mostraron ser resistentes y permitieron llevar a cabo su caracterización. Una vez obtenido el polímero insaturado **2**, se procedió a realizar las modificaciones químicas pertinentes. La modificación química de los polímeros es un proceso que permite la mejora de algunas propiedades dependiendo del tipo de modificación que se realice [44,45]. La hidrogenación de las cadenas de polímeros insaturados obtenidos vía ROMP resulta en polímeros especiales que pueden ser muy complicados de obtener por otros medios de polimerización convencionales. Algunos ejemplos incluyen la preparación de polietileno perfectamente lineal [46] así como los polímeros hidrogenados de norborneno y sus derivados policíclicos comercializados como Zeonex®.

En el presente estudio se reporta la hidrogenación del polímero **2** con el propósito de eliminar sitios reactivos y hacer más selectiva la funcionalización de estos materiales al momento de ser sulfonados, adicionalmente este proceso también mejora la resistencia a la degradación oxidativa del material. La hidrogenación fue llevada a cabo por el método de la diimida empleando *p*-toluensulfonil hidrazida como agente reductor a 130 °C durante 24 horas de acuerdo con el procedimiento reportado en la literatura [47]. El polímero **2** resultó ser insoluble en clorobenceno por lo que fue necesario determinar otro disolvente que permitiera llevar a cabo la hidrogenación. Se hicieron las pruebas de solubilidad al polímero **2** las cuales son mostradas en la **Tabla 3-2**.

Tabla 3-2: Solubilidad del polímero **1** en disolventes orgánicos comunes.

Disolvente	Frío	Caliente
Cloroformo	Soluble	Soluble
Clorobenceno	Insoluble	Insoluble
Triclorobenceno	Insoluble	Insoluble
Tetrahidrofurano	Insoluble	Insoluble
Tetracloroetano	Insoluble	Insoluble
Dioxano	Insoluble	Insoluble
DMF	Soluble	Soluble
DMSO	Soluble	Soluble
DMAc	Soluble	Soluble

Se optó por utilizar DMF como medio de reacción siendo éste el primer estudio en la literatura científica donde se reporta una hidrogenación de polímero por el método de la diimida utilizando un disolvente aminado. A continuación, fue obtenido el polímero **3** que se precipitó en metanol en forma de fibras de color nacarado las cuales fueron purificadas por re-disolución en DMF y re-precipitación en metanol hasta en 4 ocasiones. A partir de estas fibras fueron preparadas membranas poliméricas opacas que resultaron

resistentes al tacto y posteriormente fueron caracterizadas.

Finalmente, el polímero hidrogenado **3** fue sometido a una reacción de sulfonación utilizando 4-hidroxibencensulfonato de sodio dihidratado como agente sulfonante, esto con la finalidad de efectuar una sustitución nucleofílica aromática en el anillo bencénico del polímero **3**, es decir, introducir un anillo aromático con un grupo sulfónico reemplazando el átomo de flúor que se localiza en la posición *para* del anillo bencénico en el polímero **3**. Esta modificación química le conferirá al material polimérico resultante propiedades iónicas para su posible aplicación como membranas para intercambio iónico (Membranas para intercambio protónico, adsorción de metales, desalinización de aguas, entre otras). La sulfonación fue llevada a cabo mediante una reacción en una trampa Dean-Stark tal y como se reporta en la literatura [30]. La reacción se realizó en una mezcla de *N,N*-Dimetilacetamida-Tolueno (1:2) a 120 °C. En este punto el tiempo de reacción fue variado para determinar su efecto en el grado de sulfonación (DS) del polímero y por lo tanto fueron efectuadas reacciones a 24 horas y a 7 días, respectivamente. A partir de la reacción efectuada a 24 horas se obtuvo el polímero sulfonado **4a** en forma de polvo color marrón claro mientras que un polvo marrón oscuro, **4b**, fue obtenido cuando la reacción fue efectuada durante 7 días. El polímero **4a** es completamente soluble en DMSO y parcialmente soluble en DMF y tiene un DS = 10 %. Por otra parte, el polímero **4b** únicamente es soluble en DMSO y tiene un DS = 25 %. Finalmente se prepararon membranas de ambos polímeros y se caracterizaron. En la **Figura 3-1** se pueden observar las estructuras químicas de los polímeros sintetizados y las respectivas imágenes fotográficas de las fibras poliméricas y membranas correspondientes.

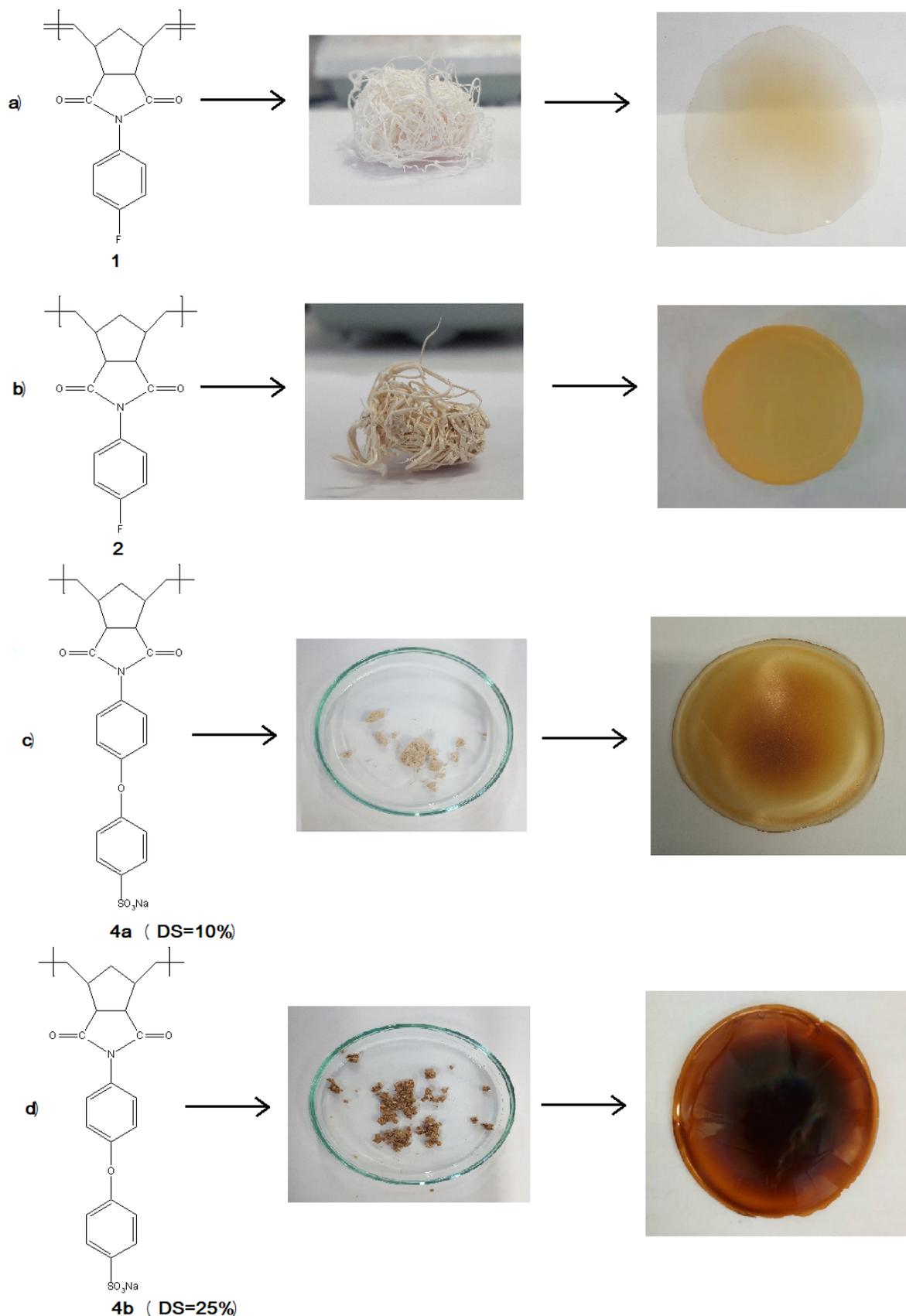


Figura 3-1: Estructura química de los polímeros sintetizados y sus respectivas imágenes fotográficas. a) Polímero 2; b) Polímero 3; c) Polímero 4a; d) Polímero 4b.

3.2. Caracterización de materiales

La estructura química de los materiales sintetizados fue confirmada mediante resonancia magnética nuclear de hidrógeno (^1H -RMN), carbono (^{13}C -RMN) y flúor (^{19}F -RMN) así como por espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR). Posteriormente, se realizaron análisis termomecánicos y termogravimétricos a las membranas sintetizadas para determinar sus propiedades térmicas. También se les realizaron pruebas de difracción de rayos x para confirmar su estructura y, finalmente, se realizaron mediciones para determinar su densidad, su absorción de agua (W_U) y su capacidad de intercambio iónico (IEC).

Las mediciones de resonancia magnética nuclear fueron realizadas en un equipo Bruker Avance III HD. El espectro de ^1H -RMN del monómero **1** (**Figura 3-2**) muestra la señal de los protones aromáticos en la región de 7.25-7.15 ppm, la señal correspondiente al protón del doble enlace carbono-carbono ($\text{H-C}=\text{C}$) es observada en la región de 6.35-6.34 ppm mientras que las señales asignadas a los protones del grupo $-\text{CH}_2-$ se localizan entre 1.60-1.46 ppm. A partir de las señales olefínicas (6.35 y 6.34 ppm) se determinó que el monómero **1** está compuesto en un 91.5 % de isómero *exo*.

En el espectro de ^{13}C -RMN (**Figura 3-3**) se observa la señal del carbono del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) en 176.9 ppm mientras que las señales pertenecientes al carbono del doble enlace ($\text{C}=\text{C}$) fueron observadas en 137 y 134 ppm. La señal perteneciente al carbono en el enlace C-F fue asignada en 128 ppm. Finalmente, la señal perteneciente al carbono en el enlace C-N fue asignada en 116 ppm.

El espectro de ^{19}F -RMN (**Figura 3-4**) muestra una única señal debido al átomo de flúor en el enlace C-F en -114.6 ppm.

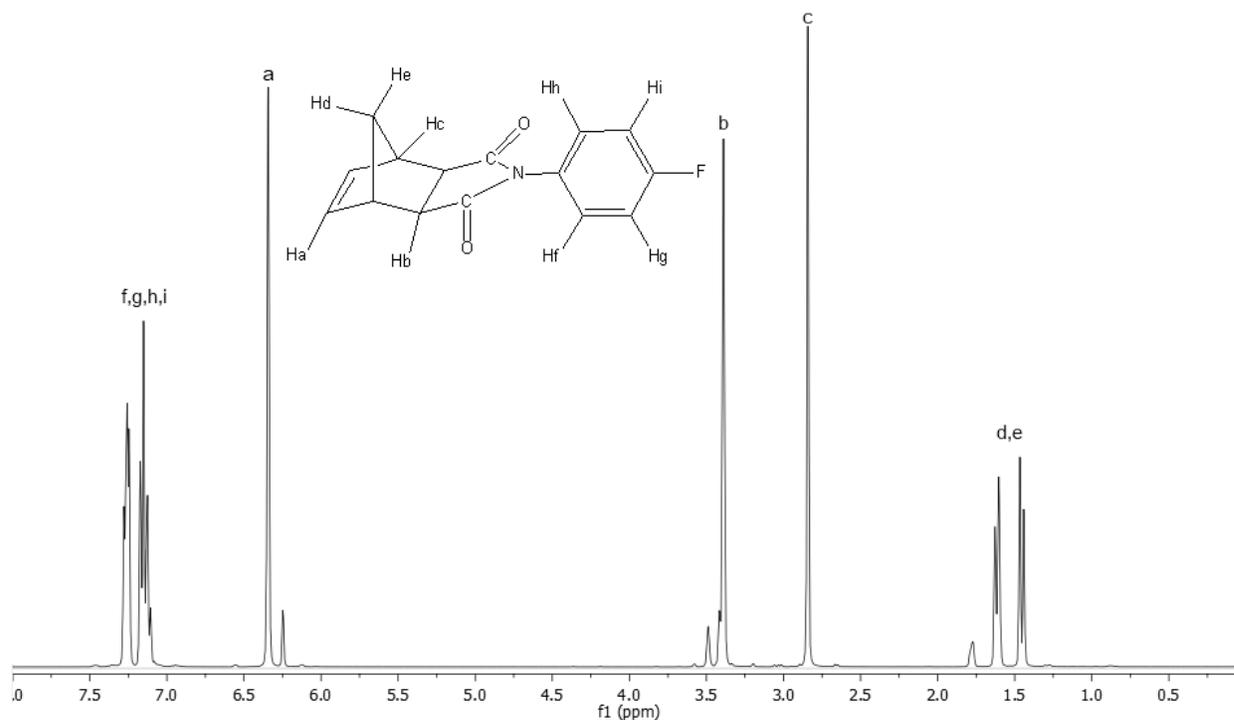


Figura 3-2: Espectro de $^1\text{H-RMN}$ del monómero **1**.

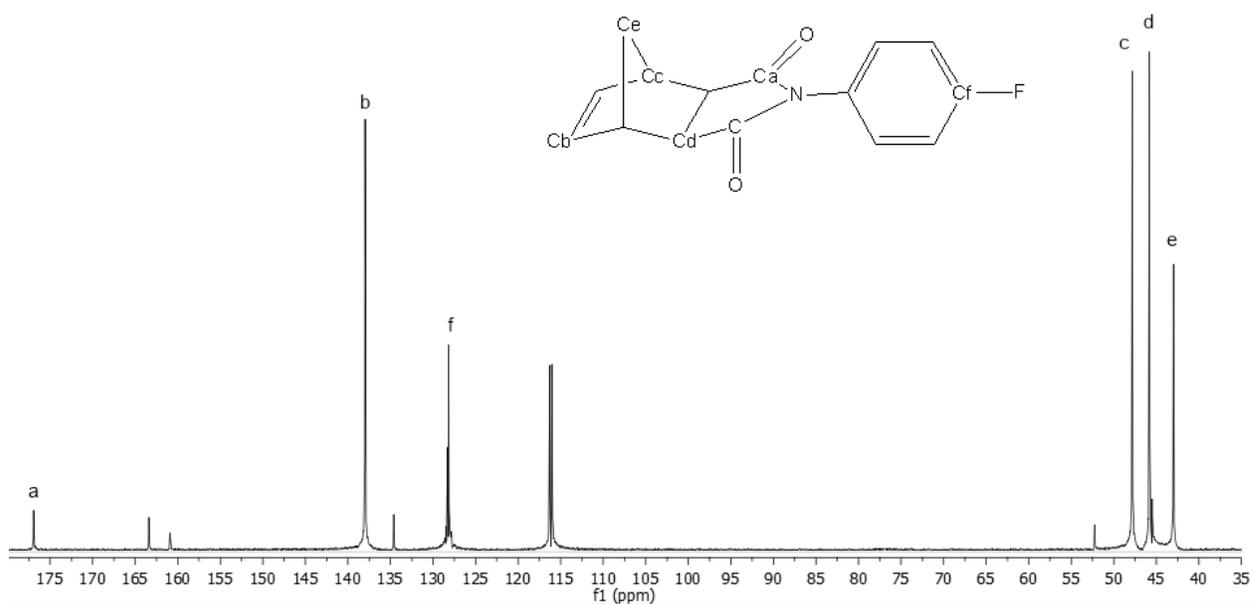


Figura 3-3: Espectro de $^{13}\text{C-RMN}$ del monómero **1**.

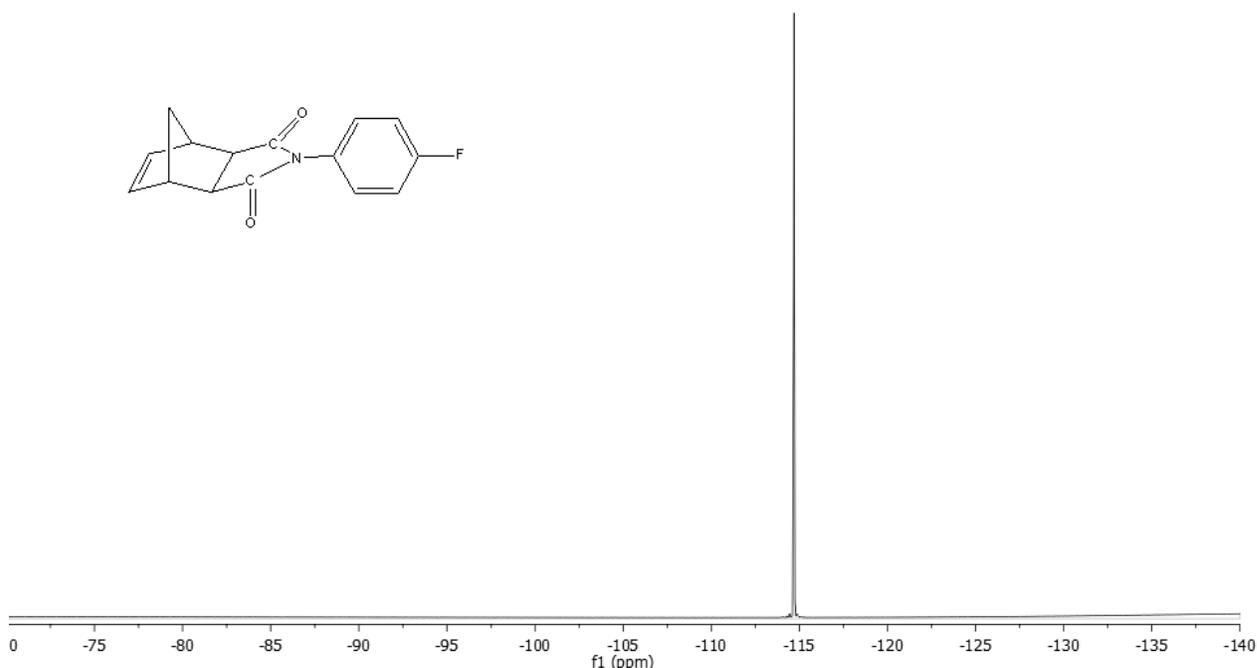


Figura 3-4: Espectro de ^{19}F -RMN del monómero **1**.

En el espectro de ^1H -RMN (**Figura 3-5**) del polímero **2** es observado que la señal correspondiente a los protones aromáticos aparecen en la región de 7.00 a 7.30 ppm y que la señal de los protones del doble enlace que se encontraban en el espectro del monómero **1** (6.34 ppm) desaparece y aparecen dos nuevas señales en 5.79 y 5.76 ppm, las cuales corresponden a los protones de los dobles enlaces *trans* y *cis* de la cadena principal de los polímeros. Las señales debidas a los protones del grupo $-\text{CH}_2-$ aparecen en 2.18 y 1.64 ppm.

En el espectro de ^{13}C -RMN (**Figura 3-6**) se observa la señal del carbono del grupo carbonilo (C=O) en 177 ppm mientras que la señal perteneciente al carbono del doble enlace (C=C) fue asignada en 132 ppm. Finalmente, la señal perteneciente al carbono en el enlace C-N fue observada en 116 ppm.

El espectro de ^{19}F -RMN (**Figura 3-7**) muestra una única señal debido al átomo de flúor en el enlace C-F en -114.81 ppm.

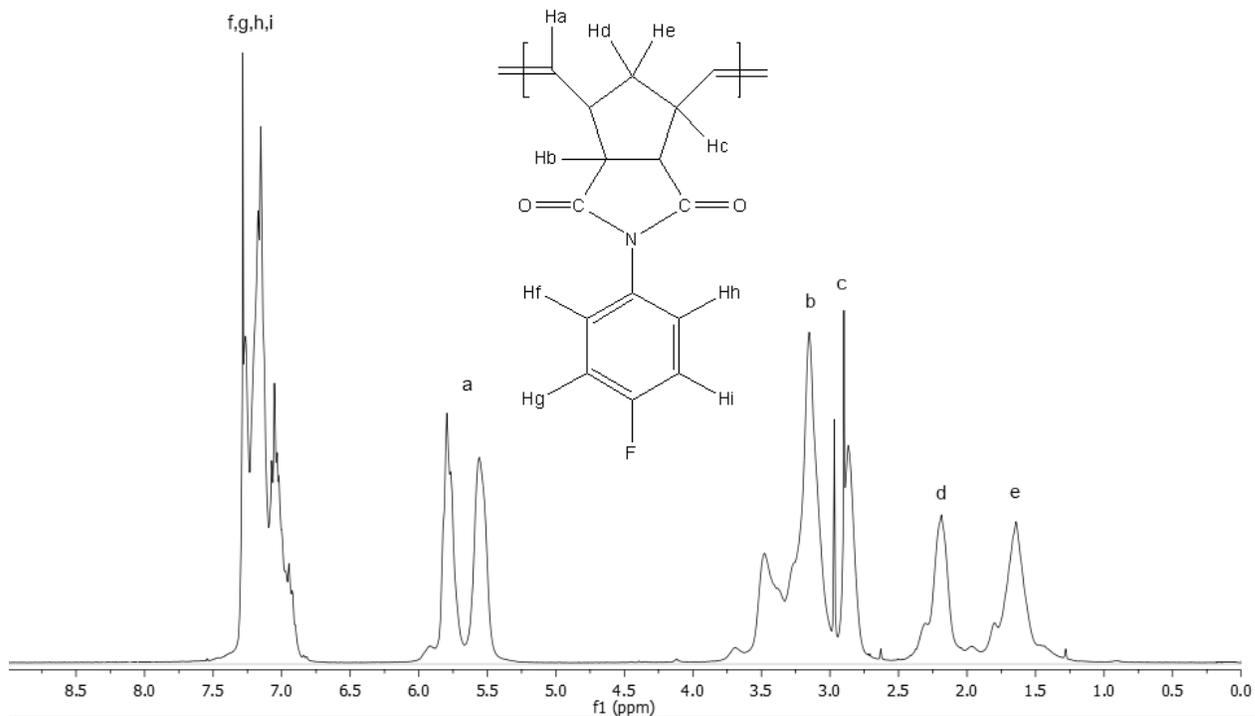


Figura 3-5: Espectro de ^1H -RMN del polímero 2.

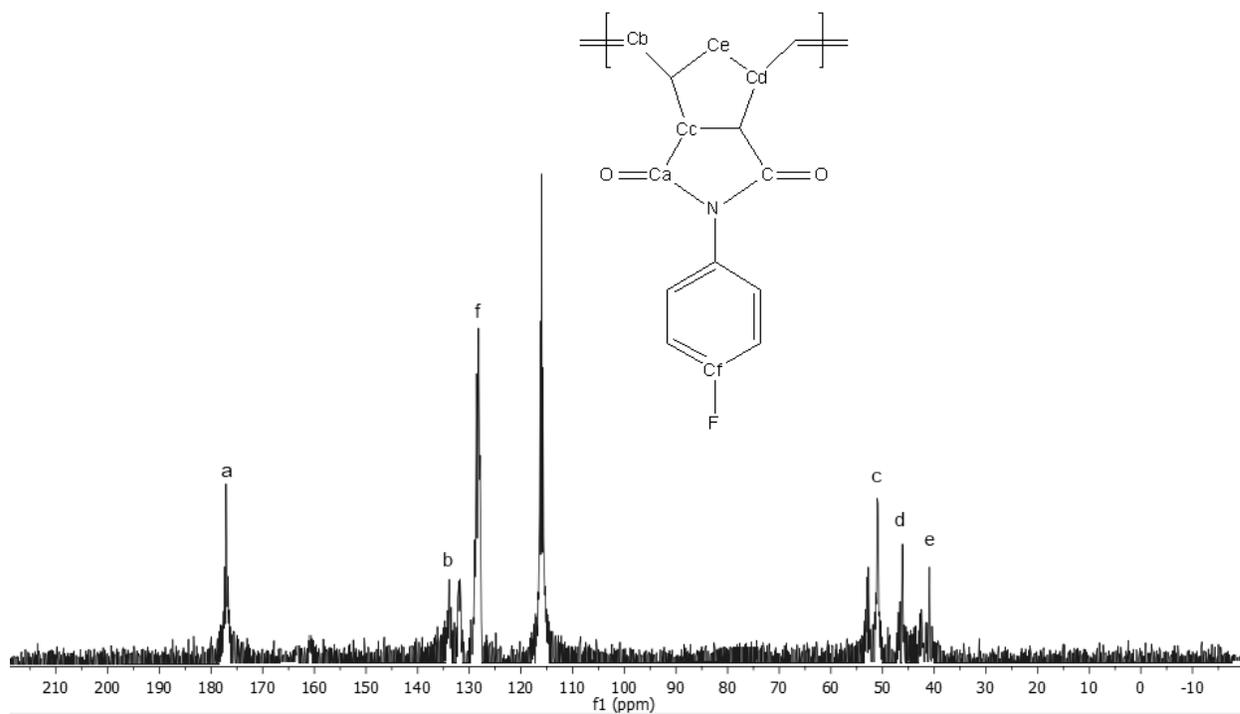


Figura 3-6: Espectro de ^{13}C -RMN del polímero 2.

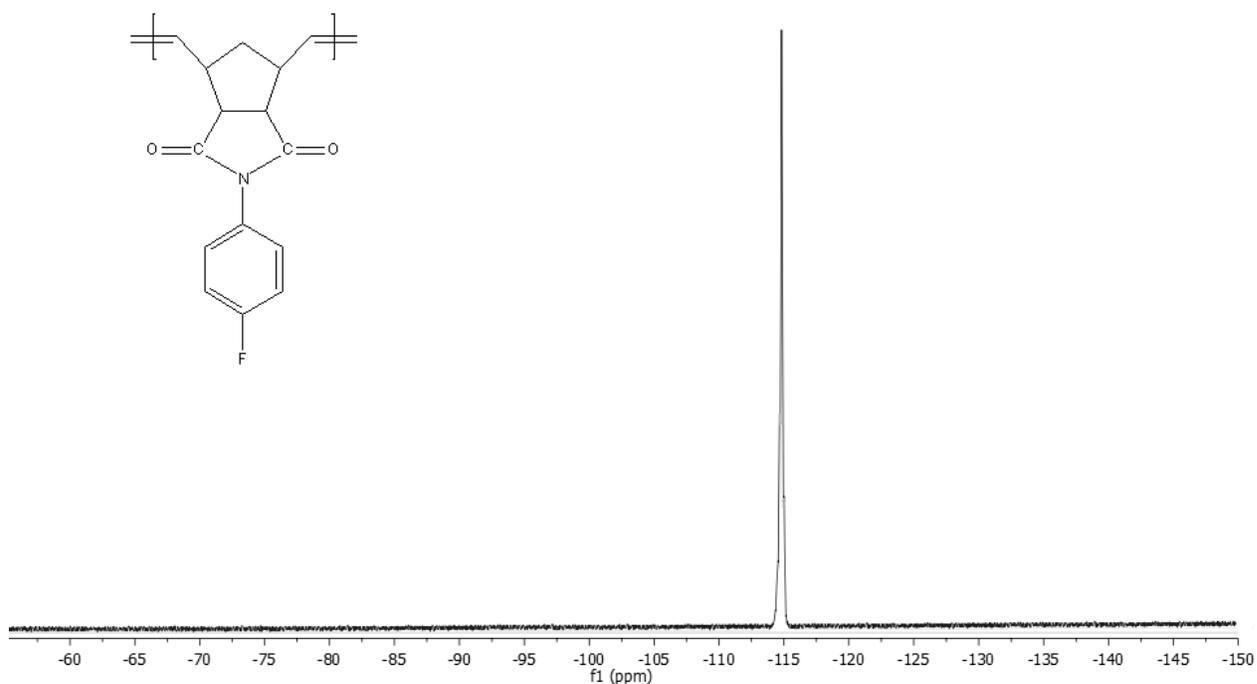


Figura 3-7: Espectro de ^{19}F -RMN del polímero 2.

En el espectro de ^1H -RMN (**Figura 3-8**) del polímero 3 es posible observar que las señales características de los dobles enlaces *trans* y *cis* han disminuido y aparecen nuevas señales en la región de 2.5 a 1.5 ppm. Realizando la integración de las áreas de las señales residuales de los dobles enlaces con respecto a las señales de los protones aromáticos se puede corroborar que la hidrogenación fue exitosa y que el polímero 3 fue hidrogenado en un 90 %.

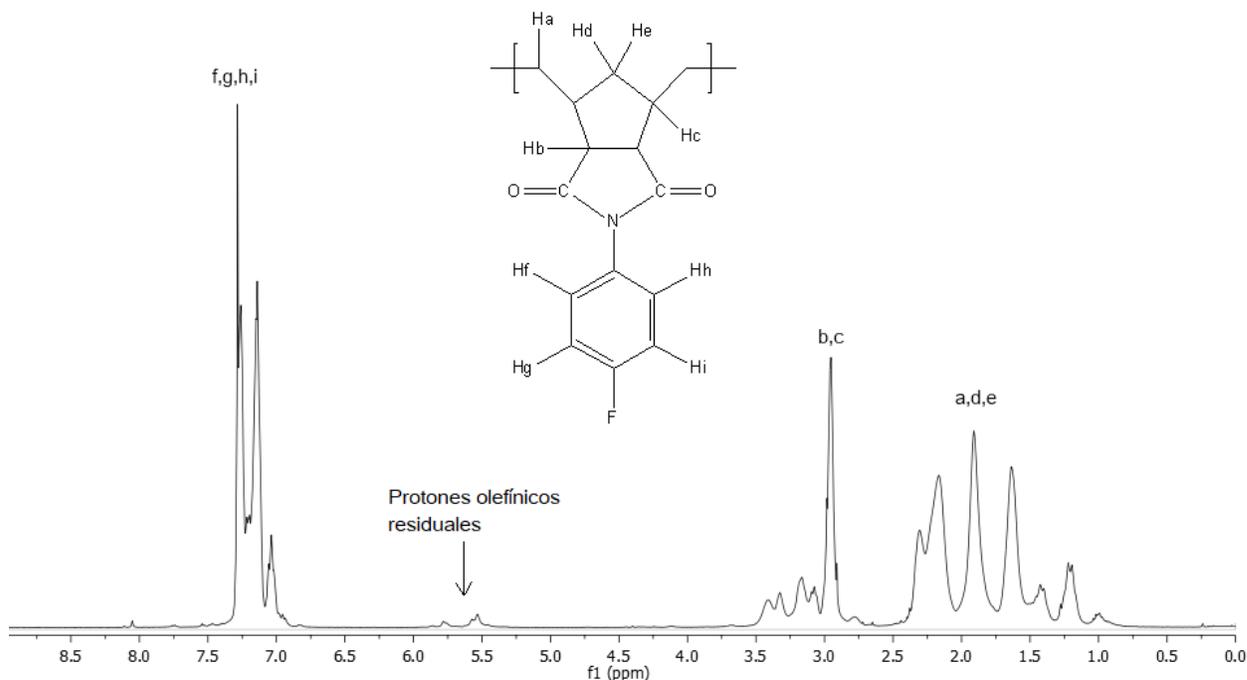


Figura 3-8: Espectro de $^1\text{H-RMN}$ del polímero 3.

Podemos observar que el espectro de $^1\text{H-RMN}$ (**Figura 3-9**) del polímero **4a** es muy similar al espectro del polímero 3 (**Figura 3-8**) ya que únicamente se introdujeron protones aromáticos sin modificar el resto de la estructura química. Debido a lo anterior es posible observar que las señales características de los protones aromáticos ubicadas en la región de 7.4 a 7.02 ppm han aumentado. Realizando la integración de las áreas de los protones aromáticos con respecto a los protones metilénicos se puede determinar que el grado de sulfonación del polímero **4a** es del 10%.

El espectro de $^1\text{H-RMN}$ (**Figura 3-10**) del polímero **4b** presenta las mismas señales de la estructura química de la cadena principal que el polímero **4a**. Al realizar la integración de las áreas descrita anteriormente, esta vez se obtiene un grado de sulfonación del 25%, que se ve reflejado en la diferencia de color de ambas membranas. Siendo más oscura la membrana del polímero **4b** debido al aumento de los grupos sulfónicos.

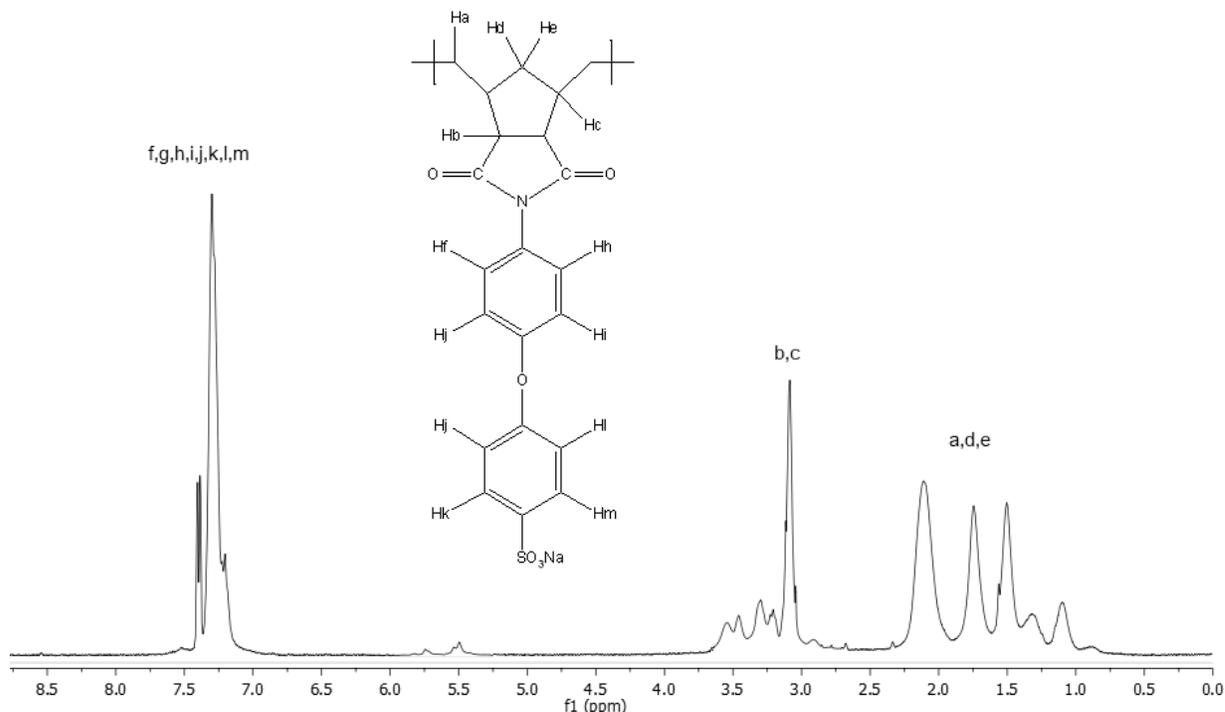


Figura 3-9: Espectro de $^1\text{H-RMN}$ del polímero **4a**.

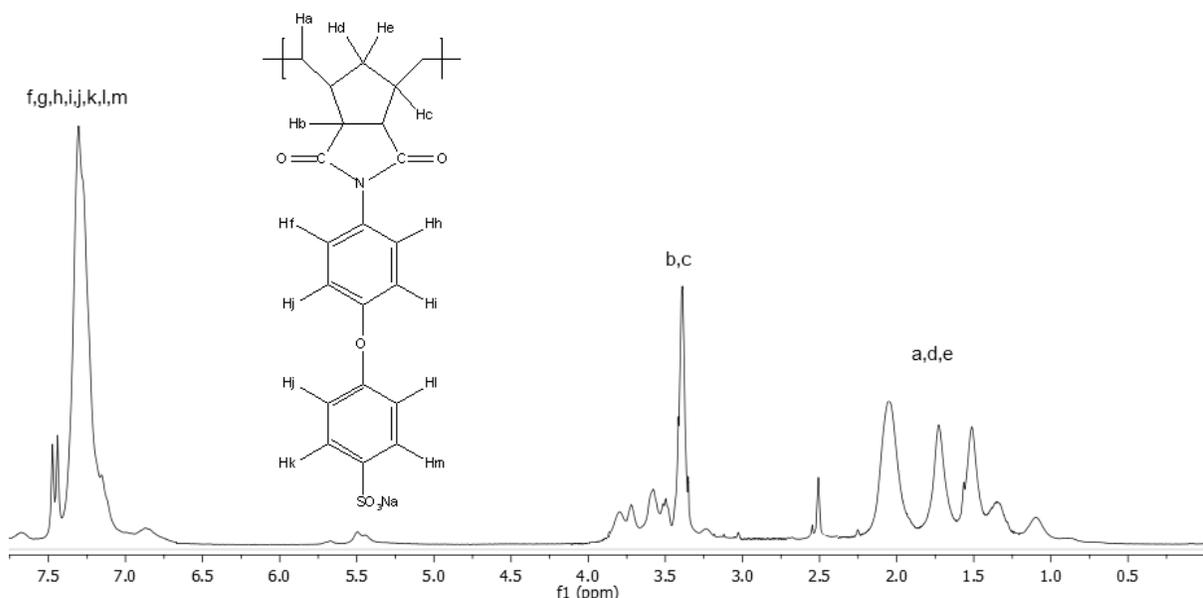


Figura 3-10: Espectro de $^1\text{H-RMN}$ del polímero **4b**.

Las mediciones de infrarrojo fueron realizadas empleando un espectrofotómetro FT-IR Nicolet modelo iS10 con accesorio ATR. En el espectro de infrarrojo del monómero **1**, mostrado en la **Figura 3-11**, se observan las siguientes señales: en 3072 cm^{-1} la señal correspondiente a la tensión del protón unido al doble enlace carbono-carbono aromático

(H-C=C); en 2980 y 2880 cm^{-1} fueron observadas las señales debidas a la tensión antisimétrica y simétrica del protón unido a un carbono (C-H); en 1770 y 1701 cm^{-1} se ubican las bandas de absorción debidas a la vibración antisimétrica y simétrica de los grupos carbonilo (C=O); la tensión del grupo C=C fue localizada en 1507 cm^{-1} ; la tensión del grupo C-N arroja señales en 1383 cm^{-1} y, finalmente, la tensión del grupo C-F se puede observar en 1183 cm^{-1} .

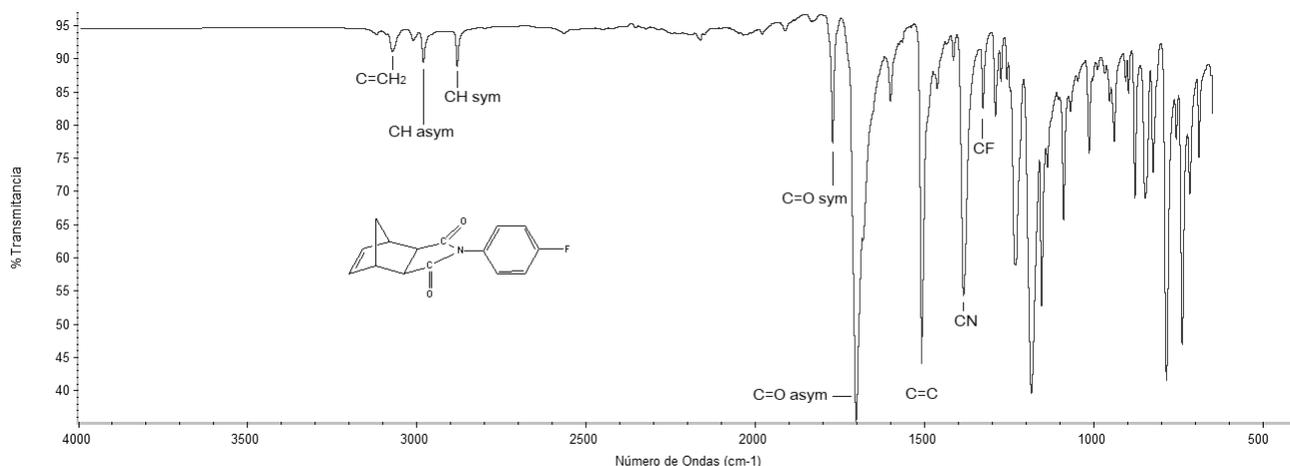


Figura 3-11: Espectro de FT-IR del monómero **1**.

En el espectro de infrarrojo del polímero **2**, mostrado en la **Figura 3-12**, fue posible corroborar la presencia de los grupos carbonilos (C=O) en 1778 y 1704 cm^{-1} . El enlace C=C se puede observar en 1508 cm^{-1} mientras que el enlace C-N se observa en 1377 cm^{-1} . También se puede observar el enlace C-F en 1168 cm^{-1} y el protón unido al doble enlace (C=C-H) en 968 cm^{-1} además de la señal característica del grupo -CH₂- ubicada en 2950 cm^{-1} .

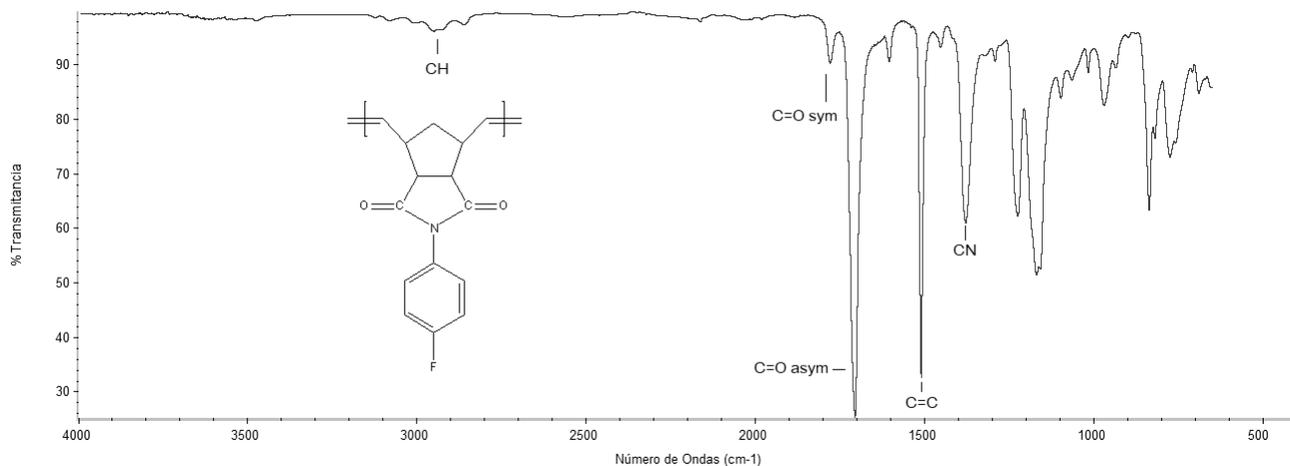


Figura 3-12: Espectro de FT-IR del polímero **2**.

En el espectro de infrarrojo del polímero **3**, mostrado en la **Figura 3-13** se observa la presencia del grupo carbonilo (C=O) en 1774 y 1704 cm^{-1} . Se puede apreciar que el grupo C=CH que aparecía en 968.63 cm^{-1} en el espectro de infrarrojo del polímero **2** ha disminuido considerablemente y las señales del grupo -CH₂- ubicados en 2950 cm^{-1} han crecido lo que corrobora la hidrogenación del polímero.

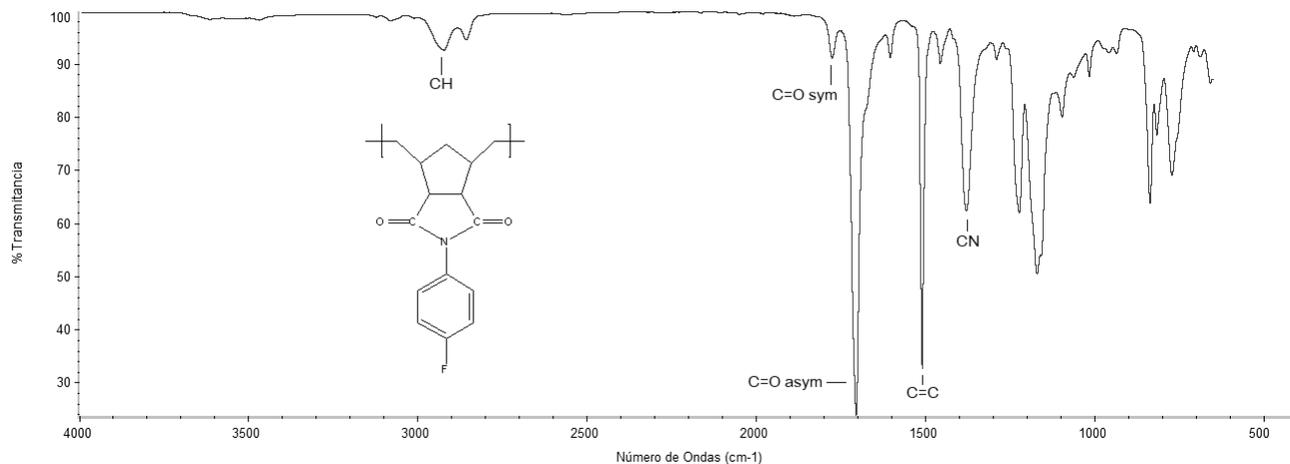


Figura 3-13: Espectro de FT-IR del polímero **3**.

El espectro de infrarrojo del polímero **4a**, mostrado en la **Figura 3-14**, muestra las mismas señales que el espectro del polímero **3** debido al poco grado de sulfonación. Solo es posible observar una pequeña señal en 1040 cm^{-1} que se atribuye al grupo éter (C-O-C) que se incluye en la estructura en la sulfonación. Únicamente se puede observar esta señal debido a la baja concentración de los grupos sulfónicos. En el espectro de FT-IR del polímero **4b**, mostrado en la **Figura 3-15**, se observan las mismas señales descritas para el polímero **3**, más la señal bien definida en 1272 cm^{-1} atribuida a la presencia del grupo SO₃⁻ lo que confirma un mayor grado de sulfonación en este material. Además, se observa que la señal en 1040 cm^{-1} se ha traslapado con las señales cercanas, lo que indica una mayor concentración del grupo éter (C-O-C).

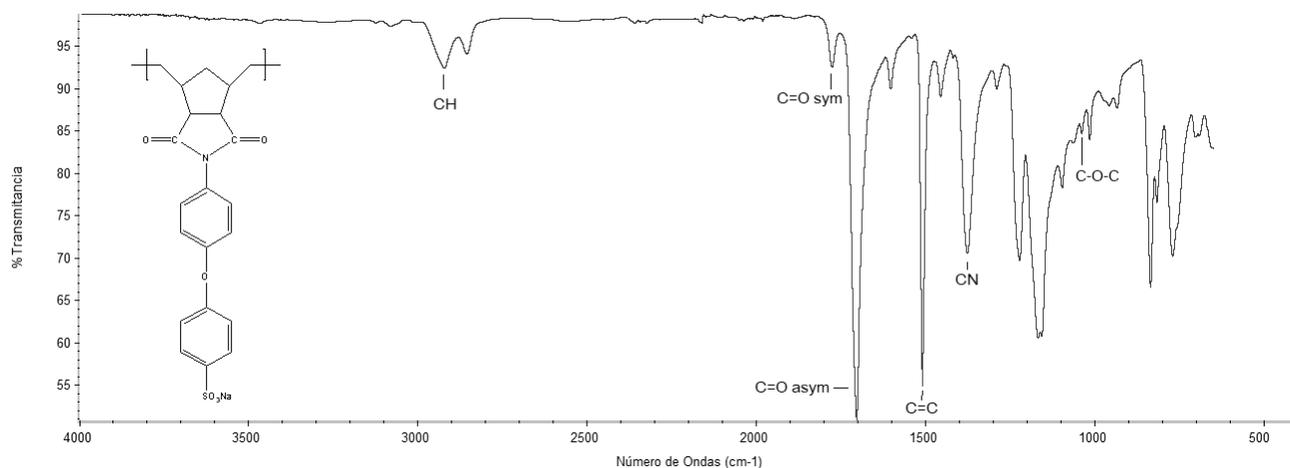


Figura 3-14: Espectro de FT-IR del polímero 4a.

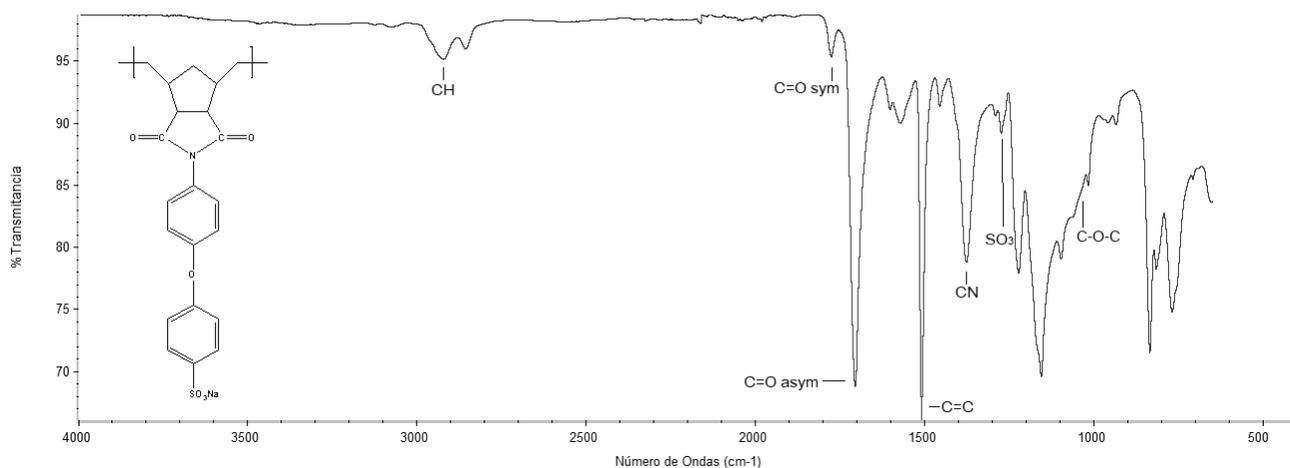


Figura 3-15: Espectro de FT-IR del polímero 4b.

Las mediciones termomecánicas y termogravimétricas se realizaron en un equipo Q400 de TA Instruments.

El TMA del polímero 2, mostrado en la **Figura 3-16**, indica que el material exhibe una T_g de 208 °C y un segunda T_g de 272 °C. Esto puede ser atribuido a que los átomos de flúor tienden a formar agregados, lo que se vería reflejado en dos microestructuras diferentes con distintas propiedades. Asimismo, se observa que presenta una T_g superior a un polímero con 5 átomos de flúor en el anillo aromático. [30]. Además, el TGA del polímero 2 se muestra en la **Figura 3-17**, donde se aprecia que la temperatura de descomposición (T_d) se encuentra en 422 °C.

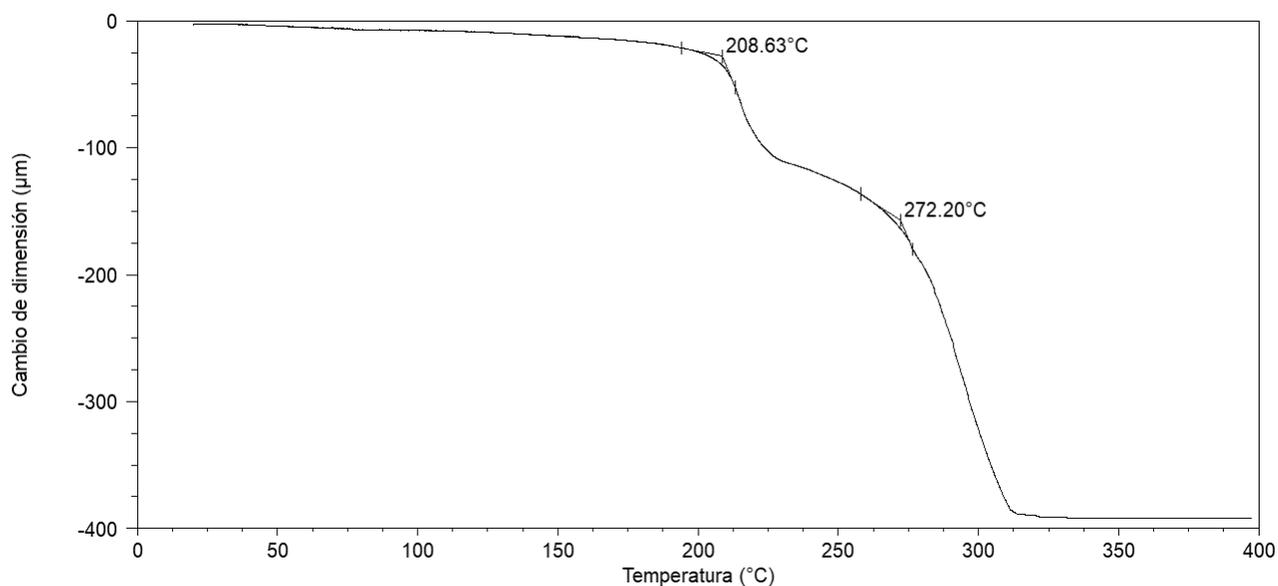


Figura 3-16: TMA del polímero 2.

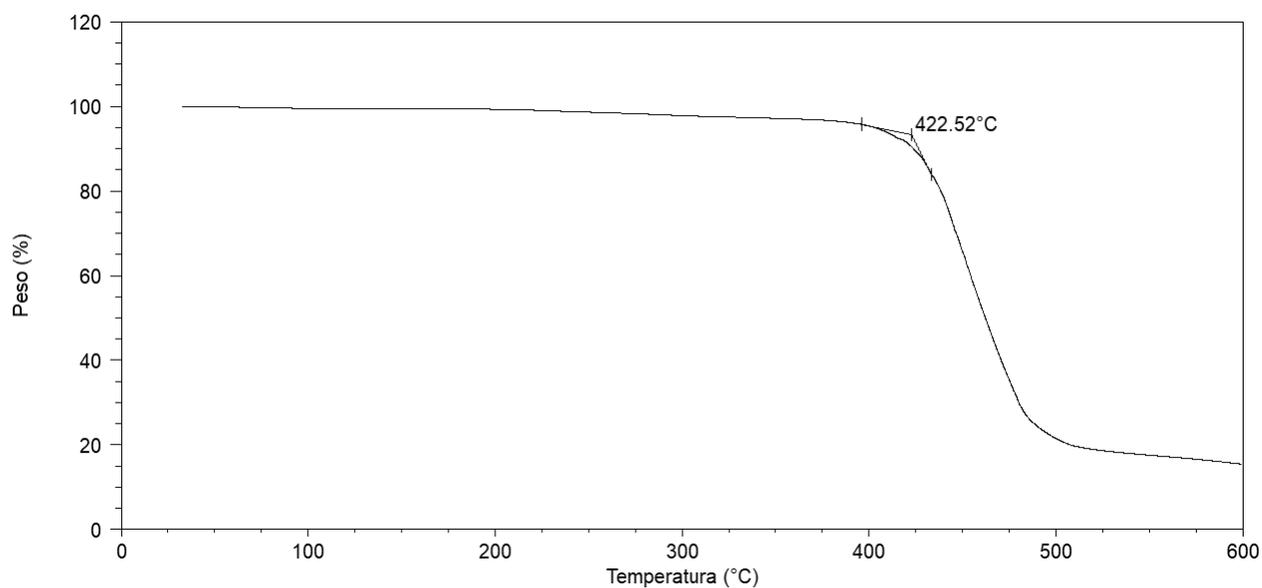


Figura 3-17: TGA del polímero 2.

El polímero 3 experimentó variaciones en sus propiedades térmicas con respecto a las exhibidas por su predecesor, el polímero insaturado 2, presentando un comportamiento similar a otros polímeros reportados en distintas investigaciones [48,49]. Al eliminarse los dobles enlaces, la cadena principal adquiere una mayor movilidad conformacional lo que disminuye la temperatura de transición vítrea. En el TMA del polímero 3 (Figura 3-18) se puede observar una T_g de 183 °C, la cual es 25 °C menor que la de su homólogo insaturado. De igual manera, la segunda T_g , atribuida a la formación de las dos microestructuras, se ve

disminuida en 18 °C. Por otra parte, la estabilidad térmica del polímero **3** se ve mejorada ya que presenta una T_d de 447 °C, que es 29 °C mayor que la de su homólogo insaturado, lo cual indica que la hidrogenación de los dobles enlaces de la cadena principal mejora la estabilidad térmica del polímero. El TGA del polímero **3** se puede apreciar en la **Figura 3-19**.

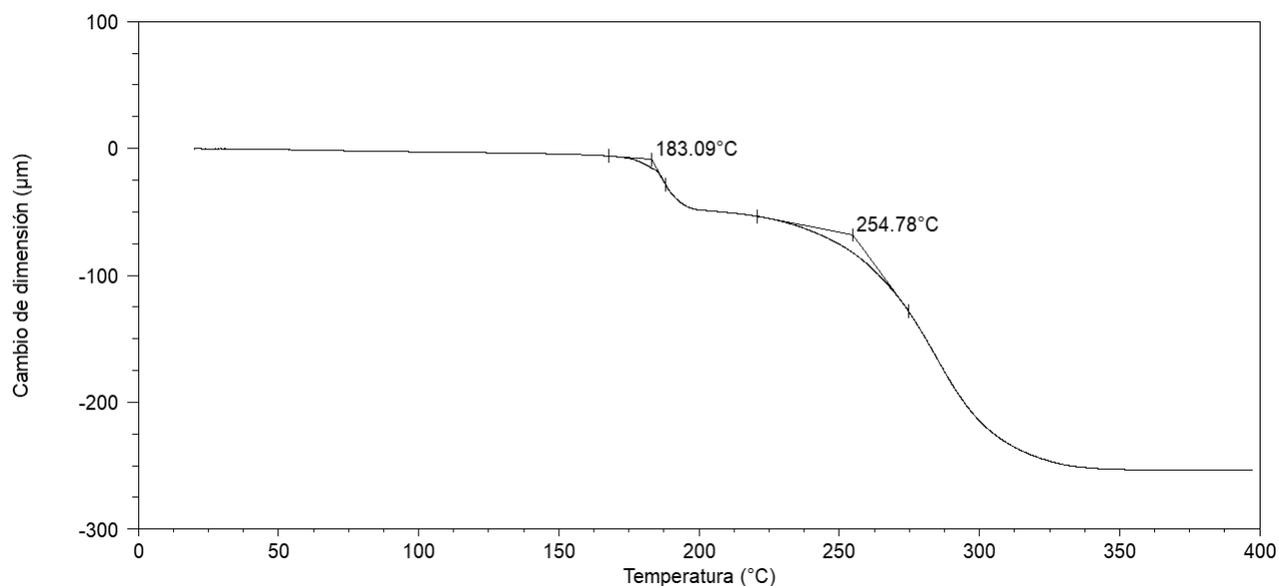


Figura 3-18: TMA del polímero 3.

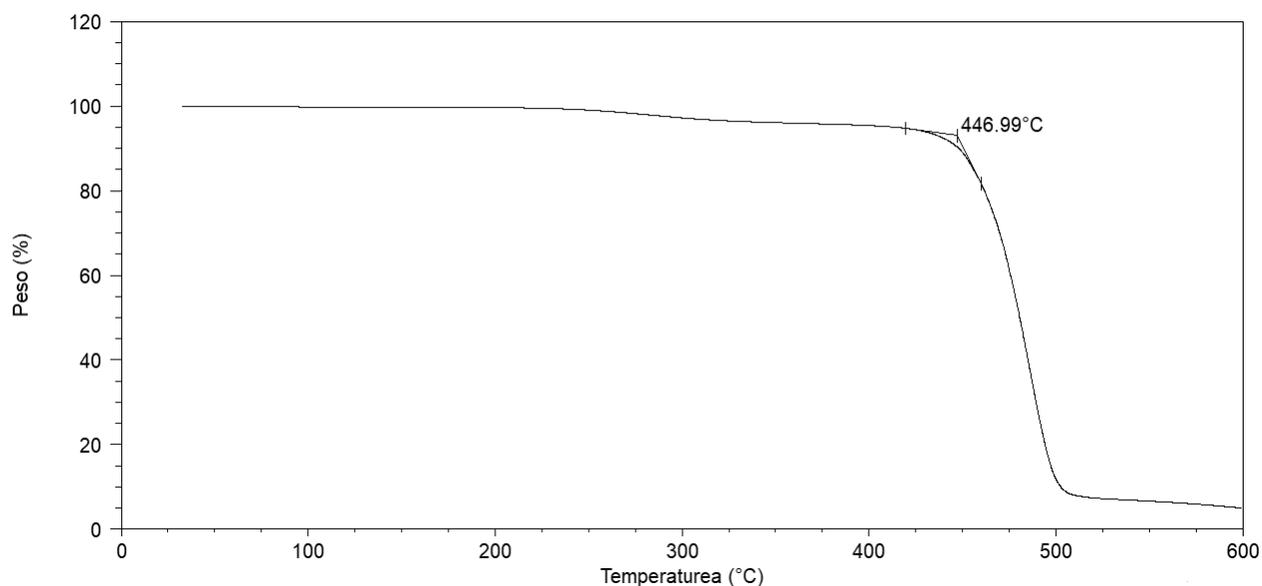


Figura 3-19: TGA del polímero 3.

El TMA del polímero **4b**, mostrado en la **Figura 3-20**, muestra un aumento de la T_g en

comparación con su predecesor hidrogenado. Este aumento se debe a la inclusión de los grupos sulfónicos ($-\text{SO}_3^- \text{H}$), que dificultan la movilidad de las cadenas poliméricas y de esta manera aumentan la T_g a 194°C . También se puede observar la disminución de la segunda T_g lo cual puede ser atribuido a la pérdida parcial de los átomos de flúor en el polímero. En el TGA del polímero sulfonado **4b** (Figura 3-21) se pueden observar dos T_d , la primera en 221°C es atribuida a la pérdida de los grupos sulfónicos mientras que la segunda T_d , ubicada en 470°C , está asociada a la descomposición del esqueleto polimérico en la cadena principal.

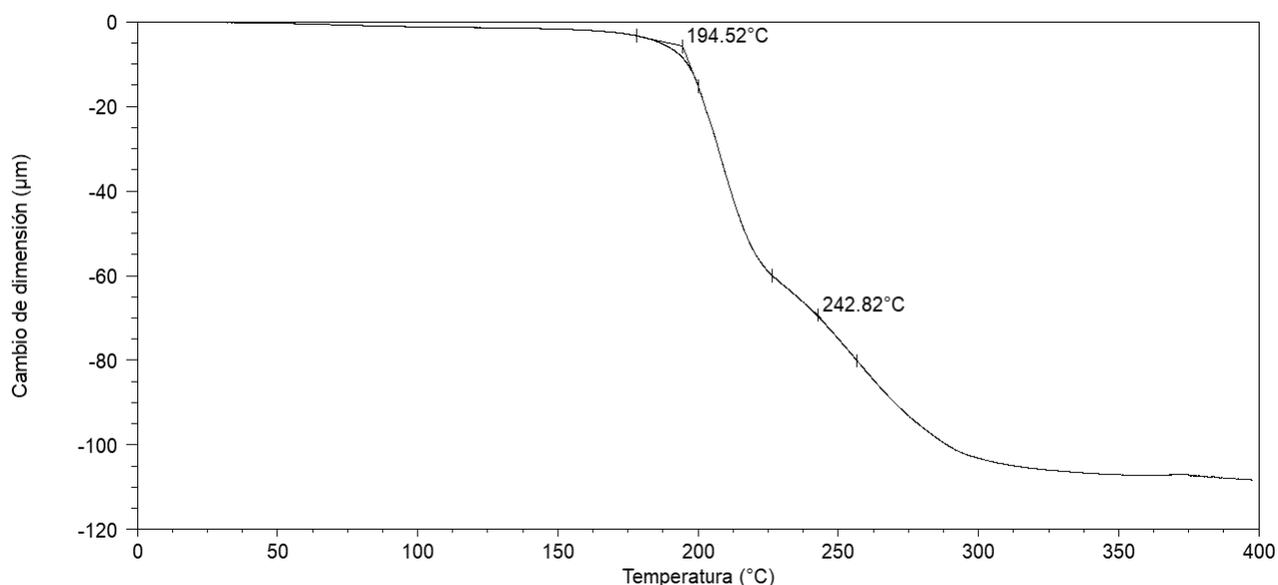


Figura 3-20: TMA del polímero **4b**.

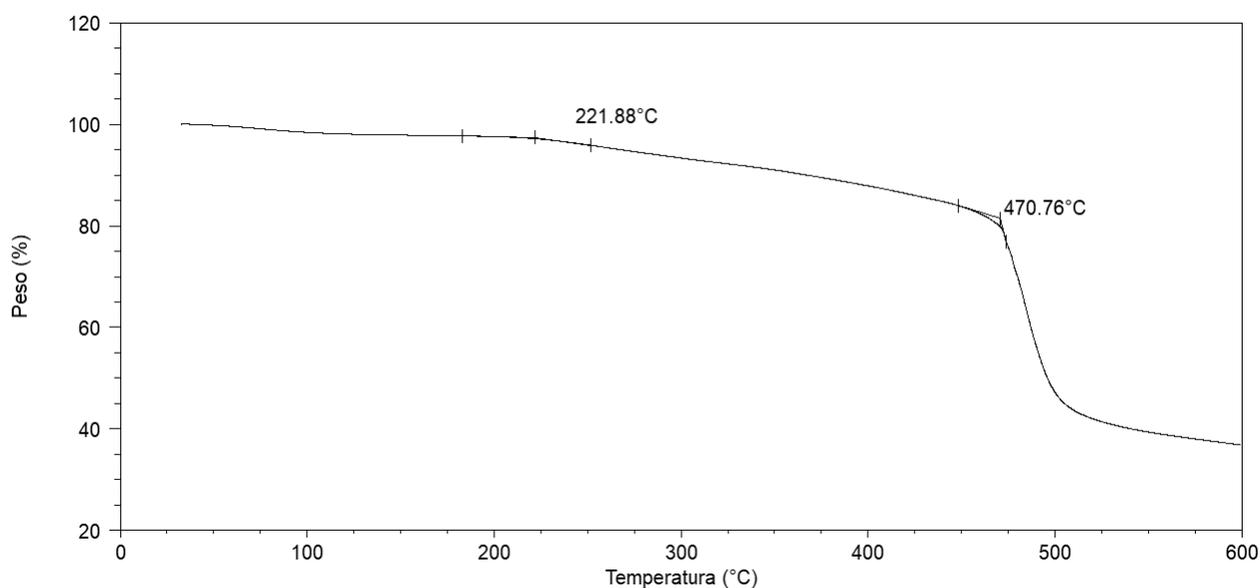


Figura 3-21: TGA del polímero **4b**.

Las membranas de los polímeros sintetizados fueron caracterizadas por difracción de rayos x en un equipo Bruker D2-Phaser 2nd Generation.

Los difractogramas de los polímeros **2**, **3** y **4b** se muestran en las **Figuras 3-22**, **3-23** y **3-24**, respectivamente. Los 3 difractogramas muestran el patrón típico de difracción de un material amorfo. El polímero **2** presenta un pico máximo a 16.5° en una escala de 2θ ; el polímero **3** presenta un pico máximo en 17° mientras que el polímero **4b** presenta su pico máximo en 16.7° . A partir del valor del pico máximo de difracción puede ser determinada la distancia promedio de separación entre cadenas poliméricas (d) obteniéndose un valor de 5.37 \AA para el polímero **2** y de 5.23 \AA para el polímero **3**. Esta disminución se debe a que, al perder el doble enlace, las cadenas poliméricas del polímero **3** se acomodan con más facilidad, lo que disminuye el espacio entre las cadenas poliméricas. Por otra parte, el polímero **4b** presenta una $d = 5.34 \text{ \AA}$, siendo mayor que la de su predecesor hidrogenado. Esto es atribuido a la inclusión de los grupos sulfónicos los cuales son voluminosos e incrementan el espacio entre cadenas poliméricas adyacentes.

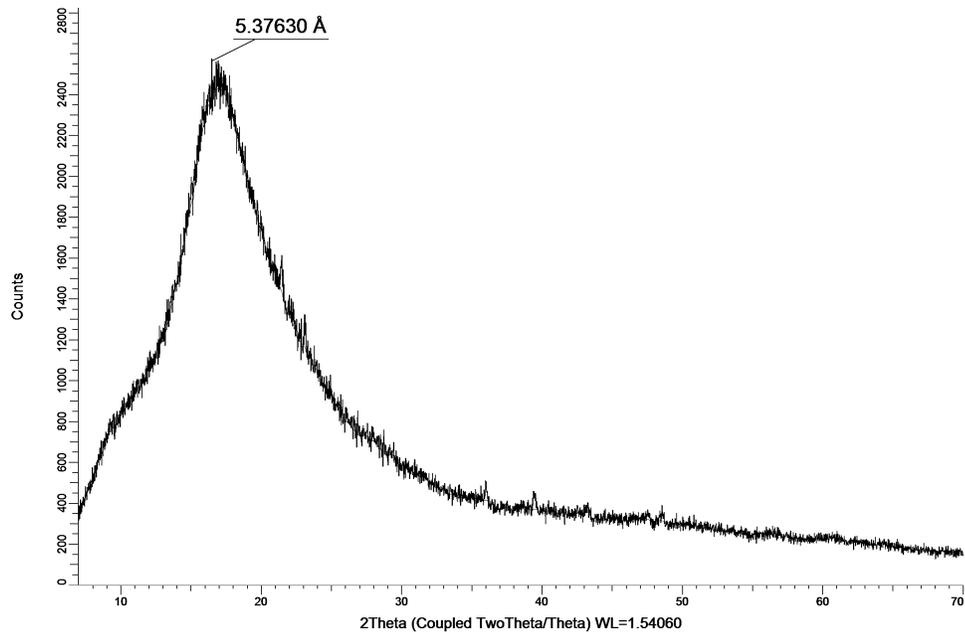


Figura 3-22: Difractograma del polímero 2.

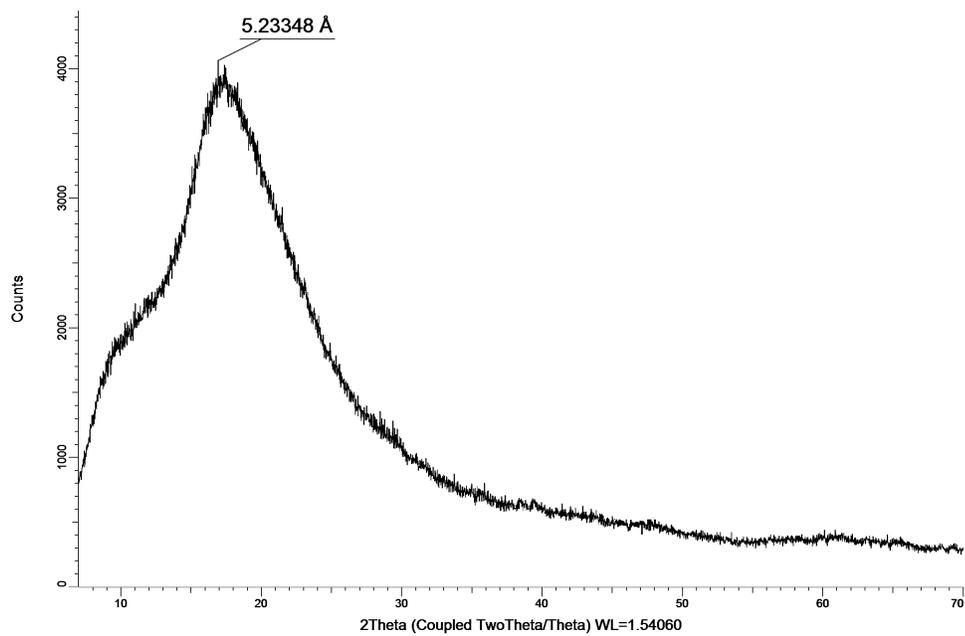


Figura 3-23: Difractograma del polímero 3.

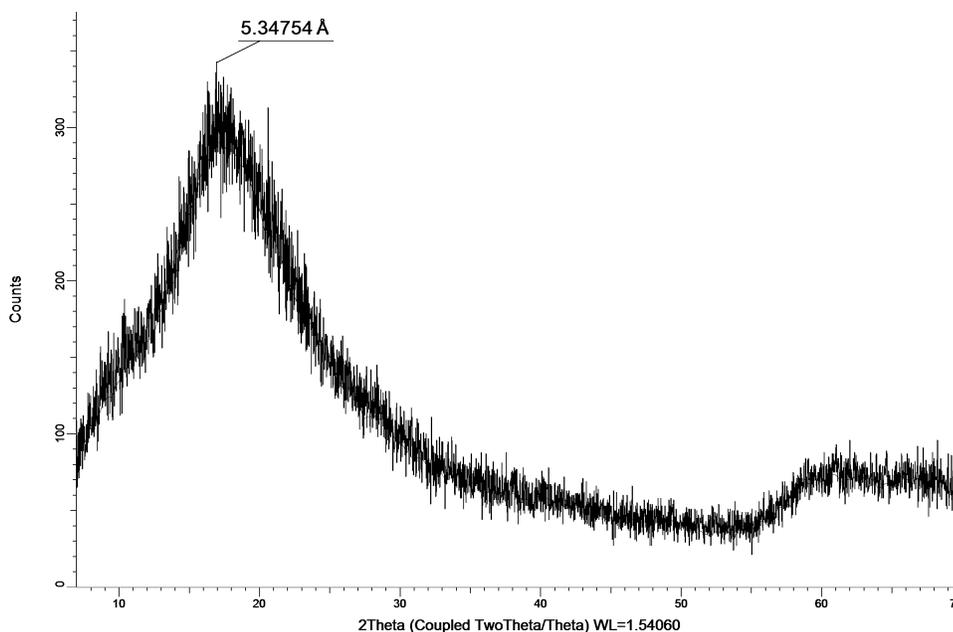


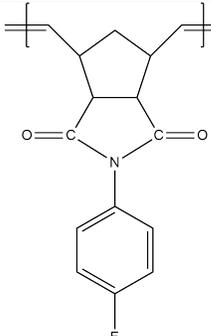
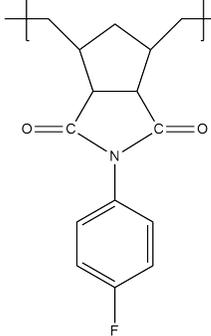
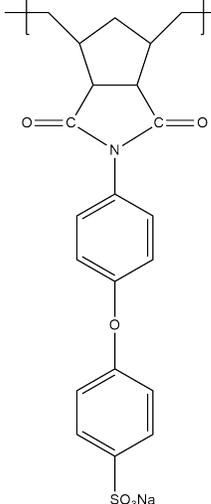
Figura 3-24: Difractograma del polímero **4b**.

El W_U determinado en las membranas obtenidas de los polímeros **2**, **3**, **4a** y **4b** fue de 3.8 %, 2.3 %, 8.2 % y 18 % respectivamente. La disminución del W_U del polímero **3** respecto a su predecesor insaturado **2** es atribuido a la disminución de espacio por el reacomodo de las cadenas poliméricas, así como a la pérdida de la densidad electrónica de los dobles enlaces que favorece la retención de moléculas de agua. Por otra parte, el aumento del W_U en los polímeros **4a** y **4b** se atribuye a los grupos sulfónicos presentes en la estructura química de las macromoléculas, los cuales son altamente higroscópicos y por lo tanto conducen a la formación de regiones hidrofílicas dentro de la matriz polimérica. El polímero **4a** presenta un grado de sulfonación menor que el polímero **4b**, así que era de esperar que este último presentara un W_U mayor.

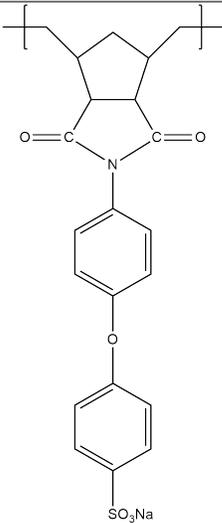
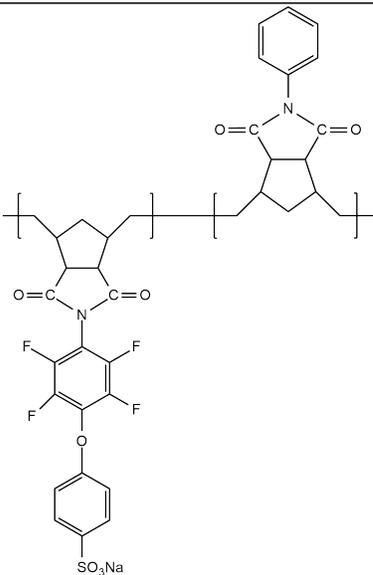
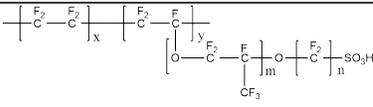
La capacidad de intercambio iónico (IEC) se determinó para los polímeros **4a** y **4b**. Para el polímero sulfonado **4a** la IEC determinada es de 0.064 mmol/g mientras que el polímero **4b** presentó una IEC de 0.568 mmol/g. Esto es debido a que el polímero **4b** tiene un grado de sulfonación mayor y sumado a un W_U mayor el intercambio de iones se presenta con mayor facilidad.

En la **Tabla 3-3** se muestran los valores calculados de la densidad (ρ), la distancia promedio de separación entre cadenas poliméricas (d), IEC y W_U de los polímeros sintetizados más una comparativa con otros polinorborenos reportados, así como el polímero más comercial (Nafion® 117).

Tabla 3-3: Valores de densidad, absorción de agua, distancia promedio de separación entre cadenas poliméricas e IEC para los polímeros sintetizados, otros polinorbornenos reportados y Nafion® 117.

Polímero	$\rho(g/cm^3)^*$	$d(\text{Å})$	W_U	IEC
 <p>Polímero 2</p>	1.29	5.37	3.8	—
 <p>Polímero 3</p>	1.28	5.23	2.3	—
 <p>Polímero 4a</p>	1.24	5.3	8.2	0.1

*Las mediciones de densidad de los polímeros sintetizados se hicieron utilizando el método de flotación. Los valores del Nafion® 117 fueron obtenidos de Sigma Aldrich.

 <p>Polímero 4b</p>	1.22	5.34	18.1	0.568
 <p>Copolímero sulfonado</p>	1.38	—	37.3	0.286
 <p>NAFION</p>	1.98	—	38	0.95

A partir de estos valores se puede establecer que la estructura del polímero sulfonado es viable para su uso como membrana de intercambio iónico ya que se observa un aumento considerable del IEC y el W_U cuando el grado de sulfonación aumenta de 10% a 25%. Comparando al polímero **4b** con otros ionómeros, podemos observar que el IEC del polímero **4b** se encuentra en el mismo orden de magnitud que la membrana de Nafion® 117, que es la membrana comercial más utilizada para aplicaciones de intercambio iónico.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1. Conclusiones

- Se sintetizaron con éxito el anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico y el monómero *N*-4-fluorofenil-norbornén-5,6-dicarboximida, empleando la metodología propuesta, obteniendo rendimientos del 89 y 68 %, respectivamente. Asimismo, se llevó a cabo satisfactoriamente la polimerización del monómero sintetizado mediante ROMP utilizando el catalizador de Grubbs de 2^a generación obteniendo un rendimiento cuantitativo.
- Las estructuras químicas del monómero y sus correspondientes polímeros sintetizados fueron confirmadas eficazmente mediante FT-IR, ¹H-RMN, ¹³C-RMN y ¹⁹F-RMN las cuales evidenciaron la presencia de los grupos aromáticos, imida, carbonilo y diaril éter sulfonados, entre otros. Adicionalmente, la ¹H-RMN reveló que el poli(*N*-4-fluorofenil-norbornén-5,6-dicarboximida) fue eficazmente hidrogenado, por primera vez, en un disolvente aminado, abriendo la posibilidad de modificar químicamente polímeros insolubles en disolventes orgánicos clásicos.
- El valor de *IEC* del poli(*N*-4-(ácido 4-oxibencensulfónico)-fenil-norbornén-5,6-dicarboximida) es de 0.568 mmol/g a pesar de exhibir un grado de sulfonación del 25 %. Este valor es superior a otras membranas de intercambio iónico desarrolladas por diversos grupos de investigación, las cuales han sido eficazmente aplicadas en procesos de separación iónicos.
- La introducción de los grupos diaril éter sulfonados en las polinorbornén dicarboximidias se incrementa a medida que aumenta el tiempo de reacción durante el proceso de sulfonación. El incremento presentado por el ionómero sintetizado en el presente estudio varió de 10 % a 25 % cuando el tiempo de reacción fue de 1 día y 7 días, respectivamente.

4.2. Recomendaciones

Los resultados obtenidos de IEC y W_U del polímero sulfonado **4b** señalan que este material es un buen candidato para su aplicación como membrana de intercambio iónico. Se recomienda realizar reacciones de sulfonación a mayores tiempos para observar el posible aumento de la concentración de grupos sulfónicos, y a su vez, un aumento en los valores de IEC y W_U .

REFERENCIAS

- [1] WADE L.G., *Química orgánica Vol. 2*, 7 Ed., 2011, México, Pearson.
- [2] ARRIGHI V., COWIE J.M.G., *Polymers: Chemistry and physics of modern materials*, 3 Ed., 2007, Florida, CRC Press.
- [3] CHANG G., *Química*, 11 Ed., 2003, México, McGraw-Hill.
- [4] STEVNS M., *Polymer Chemistry: an introduction*, 3 Ed., 1999, USA, OUP USA.
- [5] CHEN Y, ABDELLATIF MM, NOMURA K, *Olefin metathesis polymerization: Some recent developments in the precise polymerizations for synthesis of advanced materials (by ROMP, ADMET)*, *Tetrahedron*, 2018, DOI: 10.1016/j.tet.2017.12.041.
- [6] IVIN K.J.M, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, California, 1997, Academic Press.
- [7] R. L. BANKS AND G. C. BAILEY, *Olefin Disproportionation. A New Catalytic Process*, *Int. Eng. Prod. Dev*, 1964.
- [8] CALDERON, NISSIM.; OFSTEAD, EILERT A.; WARD, JOHN P.; JUDY, W. A, *Olefin metathesis. I. Acyclic vinylenic*, *Jo. of the Am. Chem. Soc.*, 1967, 90, 15, doi: 10.1021_ja01017a039.
- [9] PIOTTI, E.M., *Ring opening metathesis polymerization*, *Sol. St. and Mat. Sc.*, 1999, 4, 539-547.
- [10] LARISSA R. FONSECA, JOSE L. SILVA SA, VALDEMIRO P. CARVALHO JR., BENEDITO S. LIMA NETO, *Cross-link in norbornadiene-based polymers from ringopening metathesis polymerization with pyrrolidinebased Ru complex*, *Polym. Bull.*, 2017, 75, 3705-3721.
- [11] HERISSON JL, CHAUVIN Y., *Catalysis of olefin transformations by tungsten complexes. II. Telomerization of cyclic olefins in the presence of acyclic olefins.*, *Makromol Chem.*, 1971, 141, 161-176.
- [12] SZWARC, M., LEVY, M., AND MILKOVICH, *'Living' Polymers*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, 78, 2656.
- [13] GRUBBS R.H., BIELAWSKI C.W., *Living ring-opening metathesis polymerization*, *Prog. Polym. Sci.*, 2006, 32, 1-29.
- [14] R. H. GRUBBS, E. KHOSRAVI, *Handbook of Metathesis, Vol. 3: Polymer Synthesis*, Wiley-VCH: Weinheim, 2015.

- [15] PARIYA C, JAYAPRAKASH KN, SARKAR A., *Alkene metathesis: new developments in catalyst design and application.*, Coord Chem Rev, 1998;168:1-48.
- [16] Y. CHAUVIN, *Olefin Metathesis: The Early Days (Nobel Lecture)*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2006, 45, 3740-3747.
- [17] R. R. SCHROCK, *Multiple Metal-Carbon Bonds for Catalytic Metathesis Reactions (Nobel Lecture)*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2006, 45, 3748-3759.
- [18] R. H. GRUBBS, *Olefin-Metathesis Catalysts for the Preparation of Molecules and Materials (Nobel Lecture)*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2006, 45, 3760-3765.
- [19] SCHWAB P., FRANCE M.B., ZILLER J.W., GRUBBS R.H., *A Series of Well-Defined Metathesis Catalysts-Synthesis of $[RuCl_2(=CHR')(PR_3)_2]$ and its Reactions*, Angew. Chem. 1995. 107. 2196-2198.
- [20] THOMAS WESKAMP, FLORIAN J. KOHL, WOLFGANG A. HERRMANN, *N-heterocyclic carbenes: novel ruthenium-alkylidene complexes*, Journal of Organometallic Chemistry, 1999, 582, 362-365.
- [21] J.C. MOL, *Industrial applications of olefin metathesis*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004 213,39-45.
- [22] A. MARBACH, R. HUPP, Rubber World, June 1989, p. 30.
- [23] MASAHIRO YAMAZAKI, *Industrialization and application development of cyclo-olefin polymer*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004, 213, 81-87.
- [24] S. M. ROZO Q., J. E. TIBAQUIRÁ G., *Celdas de combustible tipo membrana de intercambio protónico*. Scientia et Technia Año XIII. 2007, 37, 279-283.
- [25] NAGAMOTO, H., *Fuel Cells: Electrochemical Reactions.*, Encyclopedia of Materials: Science and Technology. 2006.
- [26] T. XU, *Ion exchange membranes: State of their development and perspective*, J. Membr. Sci., 2005, 263,1-2,1-29.
- [27] S. J. PEIGHAMBARDOUST, S. ROWSHANZAMIR, M. AMJADI., *Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications.*, Science Direct. Elsevier. 2010, 35, 9349-9384.
- [28] RIKUKAWA M, SANUI K., *Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers*. Prog Polym Sci 2000;25:1463e502.
- [29] SHUANGLING ZHONG, CHENGUANG LIU, ZHIYU DOU, XIANFENG LI, CHENGJI ZHAO, TIEZHU FU, HUI NA, *Synthesis and properties of sulfonated poly(ether ether ketone ketone) containing tert-butyl groups as proton exchange membrane materials*, Journal of Membrane Science 285 (2006) 404-411.

- [30] A. A. SANTIAGO, J. VARGAS, S. FOMINE, R. GAVIÑO, M. A. TLENKOPATCHEV, *Polynorbornene with Pentafluorophenyl Imide Side Chain Groups: Synthesis and Sulfonation*, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry; 2010; 48; 2925-2933.
- [31] SANTIAGO DE LA CRUZ, A. A., *Síntesis y propiedades de conductividad iónica de nuevos polinorbornenos sulfonados.*, Tesis de Doctorado. UNAM, México, 2011.
- [32] R.K. NAGARALE, G.S. GOHIL, VINOD K. SHAHI, *Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes*, Advances in Colloid and Interface Science 119 (2006) 97 – 130.
- [33] H. STRATHMANN, *Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications*, Desalination 264 (2010) 268–288.
- [34] T. WIWA, D. R. JORDAN, W. F. MCLHENNY, *Sea water desalting by electrodialysis*, Desalination 20 (1970) 375-384.
- [35] FRANCO D.R. AMADO, EVANDRO GONDRAN, JANE Z. FERREIRA, MARCO A.S. RODRIGUES, CARLOS A. FERREIRA, *Synthesis and characterisation of high impact polystyrene/polyaniline composite membranes for electrodialysis*, Journal of Membrane Science 234 (2004) 139–145.
- [36] TINA CHAKRABARTY, A. MICHAEL RAJESH, AMARANADH JASTI, AMIT K. THAKUR, AJAY K. SINGH, S. PRAKASH, *Stable ion-exchange membranes for water desalination by electrodialysis*, Desalination 282 (2011) 2–8.
- [37] RAJESH KUMAR SHARMA, MADHOO LIKA AGRAWAL, FIONA MARSHALL, *Heavy metal contamination of soil and vegetables in suburban areas of Varanasi, India*, Ecotoxicology and Environmental Safety, 2007, 66, 2, 258-266.
- [38] ZHIYONG LINA, YINGXUE ZHANGB, YONGLE CHENA, HAO QIAN, *Extraction and recycling utilization of metal ions (Cu²⁺, Co²⁺ and Ni²⁺) with magnetic polymer beads*, Chemical Engineering Journal, 2012, 200-202, 104-112.
- [39] M. CEGLOWSKI, B. GIERCZYK, M. FRANKOWSKI, L. POPENDA, *A new low-cost polymeric adsorbents with polyamine chelating groups for efficient removal of heavy metal ions from water solutions*, React. Funct. Polym. 2018, 131, 64-74
- [40] W. J. WEBER, *Control de la calidad del agua: procesos fisicoquímicos*, Reverté S.A.: Barcelona, 1979.
- [41] R. VINODH, R. PADMAVATHI, D. SANGEETHA, *Separation of heavy metals from water samples using anion exchange polymers by adsorption process*, Desalination 2011, 267, 267-276.

- [42] V. G. MAYA, A. P. CONTRERAS, M. A. CANSECO, M. A. TLENKOPATCHEV, *Synthesis and chromium complexation properties of a ionic polynorbornene*, *React. Funct. Polym.* 2001, 49, 145-150.
- [43] 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.
- [44] K. SIMMA, G. L. REMPEL, P. PRASASSARAKICH, *Improving thermal and ozone stability of skim natural rubber by diimide reduction*. *Polym. Degrad. Stab.* 2009, 94, 1914-1923.
- [45] V. A. ESCOBAR, R. HERRERA, A. PETIT, F. PLA, *Selective hydrogenation of butadiene–styrene copolymers using a Ziegler–Natta type catalyst: 1. Kinetic study* *Eur. Polym. J.* 2000, 36, 1817-1834.
- [46] R. H. GRUBBS, W. ZHE, *Synthesis of Narrow Dispersed Linear Polyethylene and Block Copolymers from Polycyclobutene* *Macromolecules* 1994, 27, 6700-6703
- [47] J. VARGAS, A. A. SANTIAGO, J. A. CRUZ-MORALES, M. A. TLENKOPATCHEV, T. DE LYS, M. LÓPEZ-GONZÁLEZ, E. RIANDE, *Gas Transport Properties of Hydrogenated and Fluorinated Polynorbornene Dicarboximides* *Macromol. Chem. Phys.* 2013, 214, 2607-2615.
- [48] S. BISOI, A. K. MANDAL, V. PADMANABHAN, S. BANERJEE, *Aromatic polyamides containing trityl substituted triphenylamine: Gas transport properties and molecular dynamics simulations*, *J. Membr. Sci.* 2017, 522, 77-90.
- [49] YI-CHIEH WANG, SHU-HSIEN HUANG, CHIEN-CHIEN HU, CHI-LAN LI, KUEIR-RARN LEE, DER-JANG LIAW, JUIN-YIH LAIC, *Sorption and transport properties of gases in aromatic polyimide membranes* *J. Membr. Sci.* 2005, 248, 15-25.