



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVAS
POLINORBORNÉN DICARBOXIMIDAS SULFONADAS PARA
MEMBRANAS DE INTERCAMBIO PROTÓNICO.

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

MADAI TINOCO LABASTIDA

ASESOR

DR. SALOMÓN RAMIRO VÁSQUEZ GARCÍA

COASESOR

DRA. ARLETTE ARIZBE SANTIAGO DE LA CRUZ

MORELIA, MICHOACAN, AGOSTO, 2017.



DEDICATORIA

A Tita,
Tú siempre creíste en mí,
Aún cuando todos me dijeron que no podía hacerlo.

AGRADECIMIENTOS

A mi madre, Consuelo Labastida, por siempre apoyarme y hacerme la mujer que soy hoy. A mi tío Sergio Lavastida, por su apoyo incondicional, por ser mi inspiración para convertirme en Ingeniero y ser orgullosamente Nicolaita. A mi tía Jany, por ser mi segunda madre y segundo pilar. A mi hermana Consuelo Tinoco, mis primas Viry y Ale Chávez por las risas y la complicidad. A toda mi familia, gracias.

A Carlos I. Salinas, por el amor y la fortaleza que siempre me has brindado, por las porras y la paciencia de soportar mi mal genio en los momentos de estrés, sólo tú y yo sabemos lo difícil que fue el estudiar esta carrera y lo bien que sabe pasar.

A Rosa María Hernández, una vez leí que rodeándote de mujeres fuertes serás como ellas, gracias miss Rosy por estar en mis triunfos y en mis fracasos, por estar a mi lado cuando no tenía nada, cuando todos los que se decían “mis amigos” me dieron la espalda tú siempre estuviste ahí para darme el abrazo y las palabras adecuadas que siempre necesité. A Caro Orozco, por las risas y las salidas, por los consejos y el apoyo que siempre me brindaste. A Omar Ceja, por ser un amigo incondicional y por los momentos de alegría.

A mis amigos, Magdalena Leon, Carlos Corona, Ivette Aranda por acompañarme en esta aventura llena de emociones fuertes llamada Tesis. Y a todos los compañeros que me ayudaron, a toda la comunidad FIQ, gracias amigos.

To Pat Alzobaie, thanks for believing in me when I was just 21, you are an inspiration and someone I look up to, such an amazing woman and a great teacher, I just hope one day to have just a piece of your strength and kindness. A Martha Estrada, por haberme apoyado tanto en el Tec y haberme dado la oportunidad de trabajar bajo tu batuta, que más que jefa fuiste una amiga.

A la M.C. Mercedes Gabriela Téllez Arias por su afortunada intervención que me llevó a la Universidad Autónoma de México y conocer el mundo de la investigación. A mis profesores, Gerardo Medina, Germán Castillo, Eréndira Núñez, Virgilio Ledesma, Francisco “Paco” Ramírez, Luis Nieto, Guadalupe Martínez, Maximiliano “Max” Sánchez, por el aprendizaje y el mostrarme que son maravillosos seres humanos.

Al Dr. Joel Vargas y a la Dra. Arizbe, al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM Campus Morelia, por haberme abierto las puertas y permitir que aprendiera tanto mientras rompía material y desesperaba al doc Joel, pero después de todo, “así es esto de la investigación.”

AGRADECIMIENTOS

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM IA101317 Desarrollo de nuevos materiales poliméricos vía ROMP para la separación/recuperación de gases industriales.

Al Fondo Sectorial de Investigación para la Educación SEP-CONACYT por el financiamiento otorgado a través del proyecto 239947 – Incorporación de Materias Primas Renovables en el Desarrollo de Nuevos Polielectrolitos para Celdas de Combustible Tipo PEM.

A la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo donde me formé académicamente.

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 de materiales.

Agradezco especialmente a Alejandrina Acosta, Gerardo Cedillo Valverde, Karla Eriseth Reyes Morales, Adriana Tejeda Cruz y Eliezer Hernández Mecinas por su colaboración en las determinaciones de caracterización por RMN, Análisis Térmicos, Rayos X y ensayos mecánicos, respectivamente, realizadas en la UNAM durante el desarrollo de esta investigación.

I. CONTENIDO

DEDICATORIA	I
AGRADECIMIENTOS.....	II
AGRADECIMIENTOS.....	III
II. GLOSARIO DE ABREVIATURAS.....	VI
III. ÍNDICE DE FIGURAS.....	VIII
IV. ÍNDICE DE ESQUEMAS	X
V. ÍNDICE DE TABLAS	X
VI. LISTA DE COMPUESTOS SINTETIZADOS.....	XI
VII. RESUMEN	XIII
VIII. ABSTRACT.....	XIV
IX. JUSTIFICACIÓN.....	XV
X. OBJETIVOS	XVII
XI. HIPÓTESIS	XVIII
XII. GENERALIDADES	1
1. Introducción	1
2. Metátesis de olefinas	2
3. Polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP).....	3
4. Sistemas catalíticos.	4
5. Aplicaciones industriales de la ROMP.....	5
6. Celdas de combustible.	7
7. Membranas de intercambio protónico.....	10
XIII. PARTE EXPERIMENTAL	14
1. Reactivos	14
2. Síntesis de monómeros.....	17
2.1. Síntesis del Anhídrido Norbornén-5,6-dicarboxílico, NDA.....	17
2.2. Síntesis de la maleimida.....	17
2.3. Síntesis del monómero 2a.....	18
2.4. Síntesis del Monómero 2b.	18
3. Síntesis de polímeros	19

3.1. Polimerización de 2a	19
3.2. Polimerización de 2b	20
4. Modificación de polímeros.....	20
4.1. Hidrogenación del polímero 3a.....	20
4.2. Hidrogenación del polímero 3b.....	21
4.3. Sulfonación del polímero 4a.....	21
4.4. Síntesis del sulfato de acetilo.....	23
4.5. Sulfonación del polímero 4b.....	23
5. Preparación de las membranas poliméricas.....	23
6. Absorción de Agua (W_U).....	24
7. Capacidad de Intercambio Iónico (IEC).....	25
8. Fracción de Volumen Libre (FFV).....	26
9. Mediciones.....	26
XIV. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	28
XV. CONCLUSIONES.....	48
XVI. RECOMENDACIONES.....	49
XVII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	50
XVIII. ANEXO 1.....	53

II. GLOSARIO DE ABREVIATURAS

[M]	<i>Concentración molar.</i>
°C	<i>Grados Celsius.</i>
¹³ C-RMN	<i>Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de carbono 13.</i>
¹⁹ F-RMN	<i>Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de flúor 19.</i>
1b	<i>Ácido pentafluorofenil maleámico (maleimida).</i>
¹ H-RMN	<i>Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón.</i>
2 ^a	<i>Exo-N-pentafluorofenil-7-oxanorbornene-5,6-dicarboximida.</i>
2b	<i>N-(trifenilmetil)fenil-exo-endo-norbornene-5,6-dicarboximida.</i>
3 ^a	<i>Poli(exo-N-pentafluorofenil-7-oxanorbornene-5,6-dicarboximida).</i>
3b	<i>Poli(N-(trifenilmetil)fenil-exo-endo-norbornene-5,6-dicarboximida).</i>
4a	<i>Poli(exo-N-pentafluorofenil-7-oxanorbornene-5,6-dicarboximida) hidrogenado.</i>
4b	<i>Poli(N-(trifenilmetil)fenil-exo-endo-norbornene-5,6-dicarboximida) hidrogenado.</i>
5a	<i>Poli(exo-N-pentafluorofenil-7-oxanorbornene-5,6-dicarboximida) hidrogenado y sulfonado.</i>
5b	<i>Poli(N-(trifenilmetil)fenil-exo-endo-norbornene-5,6-dicarboximida) hidrogenado y sulfonado.</i>
Å	<i>Armstrong.</i>
AFC	<i>Celda de combustible alcalina.</i>
BFAS 55	<i>Copoliamida sulfonada con grupo aromático fluoreno.</i>
CDCl ₃	<i>Cloroformo deuterado.</i>
cm	<i>Centímetros.</i>
CM	<i>Metátesis cruzada.</i>
Cy	<i>Ciclohexil.</i>
DSC	<i>Calorimetría diferencial de barrido.</i>
FFV	<i>Fracción de volumen libre.</i>
FT-IR	<i>Espectroscopía de infrarrojo.</i>
G	<i>Gramos.</i>
H	<i>Horas.</i>
HFASS 55	<i>Copoliamida sulfonada con el grupo hexafluoropropoxy.</i>
I	<i>Catalizador bis(triciclohexilfosfina) bencilideno dicloruro de rutenio.</i>
IEC	<i>Capacidad de intercambio iónico.</i>
II	<i>Catalizador [1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno](PCy₃)Cl₂Ru=CHPh.</i>
kV	<i>Kilovatio.</i>
M	<i>Peso molecular.</i>
mA	<i>Miliampere.</i>
MCFC	<i>Celda de combustible de carbonato fundido.</i>

MHz	<i>Megahercio.</i>
Min	<i>Minuto.</i>
mL	<i>Mililitro.</i>
Mm	<i>Milímetro.</i>
mmol	<i>Milimol.</i>
Mol	<i>Mol.</i>
NDA	<i>Anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico.</i>
PAFC	<i>Celda de combustible de ácido fosfórico.</i>
PEFC	<i>Celda de combustible de electrolito de polímero.</i>
PEM	<i>Membrana de intercambio protónico.</i>
PEMFC	<i>Celda de combustible con membrana de intercambio protónico.</i>
Ph	<i>Fenil.</i>
ppm	<i>Partes por millón.</i>
RCM	<i>Metátesis con cierre de anillo.</i>
ROMP	<i>Polimerización vía metátesis con apertura de anillo.</i>
SHP-PFPhNDI	<i>Polinorborneno fluorado hidrogenado y sulfonado.</i>
SOFC	<i>Celda de combustible de óxido sólido.</i>
SPEEK	<i>Poliéter (éter cetona) cetona sulfonada.</i>
T_d	<i>Temperatura de descomposición.</i>
T_f	<i>Temperatura de fusión.</i>
T_g	<i>Temperatura de transición vítrea.</i>
TGA	<i>Análisis termogravimétrico.</i>
TMA	<i>Análisis termomecánico.</i>
TMS	<i>Tetrametilsilano.</i>
V_w	<i>Volumen de Van der Waals.</i>
$W_{húmedo}$	<i>Peso de la membrana en estado húmedo.</i>
W_{seco}	<i>Peso de la membrana en estado seco.</i>
W_U	<i>Absorción de agua.</i>
ρ	<i>Densidad.</i>

III. ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Charles Goodyear (1800-1860). Creador del caucho vulcanizado en 1839.....	1
Figura 2. Reacciones de metátesis. (a) Polimerización por metátesis con apertura de anillo, (b) metátesis con formación de anillo, (c) metátesis cruzada.....	3
Figura 3. Reacción de polimerización por metátesis con apertura de anillo.	3
Figura 4. Catalizadores de Grubbs de (a) 1° generación y (b) 2° generación. Cy=ciclohexilo.....	5
Figura 5. Estructura química del polioctenamero.	6
Figura 6. Estructura química del polinorborneno.	6
Figura 7. Estructura química del polidiciclopentadieno.....	7
Figura 8. Estructura química del poli(N-pentafluorofenil-exo-endo-norbornen-5,6-dicarboximida).	7
Figura 9. Celda de combustible de membrana polimérica PEMFC, diseñada por la compañía francesa Pragma Industries ®.	10
Figura 10. Principio de operación de una PEMFC [14].....	10
Figura 11. Estructura química del Nafión.....	12
Figura 12. Estructura química de polímeros sulfonados.	12
Figura 13. Estructura química del poli(N-pentafluorofenil-exo-endo-norbornen-5,6-dicarboximida) sulfonado.	13
Figura 14. Montaje de la reacción de sulfonación del polímero hidrogenado 4a usando trampa Dean-Stark.	22
Figura 15. Procedimiento de obtención de las membranas poliméricas.....	24
Figura 16. Determinación de la obtención de agua (Wu).....	25
Figura 17. Análisis volumétrico para la obtención del IEC.....	25
Figura 18. Espectro de FT-IR del monómero 2a	28
Figura 19. Espectro de FT-IR del monómero 2b	29
Figura 20. Espectro de FT-IR del polímero 3b	29
Figura 21. Espectro de FT-IR del polímero hidrogenado 4b	29
Figura 22. Espectro de FT-IR del polímero sulfonado 5b	30
Figura 23. Espectro de ¹ H-RMN de la Maleimida 1a	30
Figura 24. Espectro de ¹ H-RMN del monómero 2a	31
Figura 25. Espectro de ¹³ C-RMN del monómero 2a	31
Figura 26. Espectro de ¹⁹ F-RMN del monómero 2a	32
Figura 27. Espectro de ¹ H-RMN del monómero 2b	32
Figura 28. Espectro del ¹³ C-RMN del monómero 2b	33
Figura 29. Monómero 2a (izquierda) y su correspondiente polímero 3a (derecha).	33
Figura 30. Monómero 2b (izquierda) y su correspondiente polímero 3b (derecha).....	34
Figura 31. A) Espectro de ¹ H-RMN del polímero 3a . B) Espectro de ¹ H-RMN del polímero hidrogenado 4a	34
Figura 32. A) Polímero 3a . B) Polímero hidrogenado 4a . C) Polímero sulfonado 5a	35
Figura 33. A) Espectro de ¹ H-RMN del polímero 3b . B) Espectro de ¹ H-RMN del polímero hidrogenado 4b . C) Espectro de ¹ H-RMN del polímero sulfonado 5b	36
Figura 34. A) Polímero 3b . B) Polímero hidrogenado 4b . C) Polímero sulfonado 5b	37
Figura 35. Espectro de FT-IR del polímero sulfonado 5a	37
Figura 36. Membrana del polímero 3a (Izquierda). Membrana del polímero hidrogenado 4a (Derecha).	38

Figura 37. Membrana del polímero 3b (Izquierda). Membrana del polímero hidrogenado 4b (Derecha).	38
Figura 38. Membranas del polímero sulfonado 5b : A) a partir de una baja concentración en masa de polímero en CHCl_3 y B) a partir de una alta concentración en masa de polímero en CHCl_3 .	39
Figura 39. TGA del polímero 3b .	39
Figura 40. TGA del polímero hidrogenado 4b .	40
Figura 41. TGA del polímero sulfonado 5b .	40
Figura 42. TMA del polímero 3b .	41
Figura 43. TMA del polímero hidrogenado 4b .	41
Figura 44. DSC del polímero sulfonado 5b .	42
Figura 45. Patrón de difracción de Rayos X del polímero 3b .	42
Figura 46. Patrón de difracción de Rayos X del polímero hidrogenado 4b .	43
Figura 47. Patrón de difracción de Rayos X del polímero sulfonado 5b .	43
Figura 48. Estructura química del BFAS 55 .	45
Figura 49. Estructura química del HFASS 55 .	45
Figura 50. Estructura química del SPEEKK .	46
Figura 51. Estructura química del SHP-PFPhNDI .	46
Figura 52. Estructura química del polímero sulfonado 5a .	46
Figura 53. Estructura química del polímero sulfonado 5b .	47
Figura 54. Estructura química del polímero 3b .	53

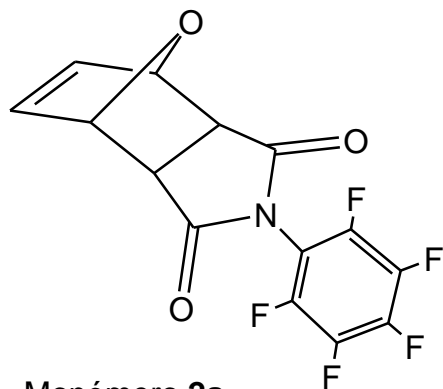
IV. ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Síntesis del anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico, NDA.	17
Esquema 2. Vía de síntesis del monómero 2a	18
Esquema 3. Vía de síntesis del monómero 2b	19
Esquema 4. Polimerización de los monómeros 2a y 2b vía ROMP.	20
Esquema 5. Hidrogenación de los polímeros 3a y 3b	21
Esquema 6. Sulfonación del polímero hidrogenado 4a	23
Esquema 7. Sulfonación del polímero hidrogenado 4b	23
Esquema 8. Representación esquemática del intercambio de los protones del grupo $-SO_3H$ por cationes sodio.	26

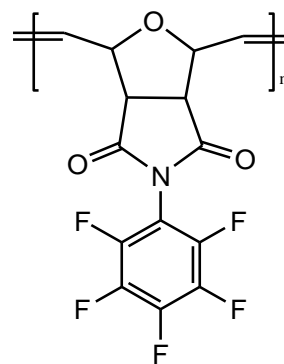
V. ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Principales tipos de celdas de combustible [15].	9
Tabla 2. Reactivos usados en la síntesis de las nuevas polinorbornén dicarboximidias sulfonadas.	14
Tabla 3. Disolventes usados en la síntesis de las nuevas polinorbornén dicarboximidias sulfonadas. .	16
Tabla 4. Rendimiento en peso y temperatura de fusión de los nuevos monómeros.	28
Tabla 5. Solubilidad del polímero sulfonado 5b en disolventes orgánicos comunes.	38
Tabla 6. Propiedades físicas de los nuevos polímeros obtenidos.	44
Tabla 7. Algunas membranas PEM reportadas en la literatura y sus propiedades de intercambio iónico.	45
Tabla 8. Contribuciones de grupos en cantidades molares aditivas. ^a	53

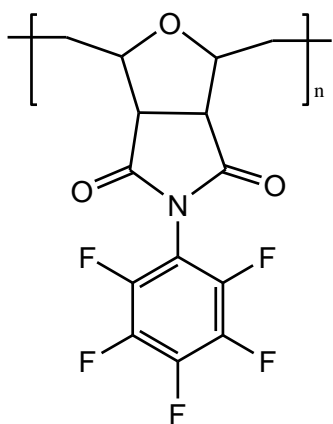
VI. LISTA DE COMPUESTOS SINTETIZADOS



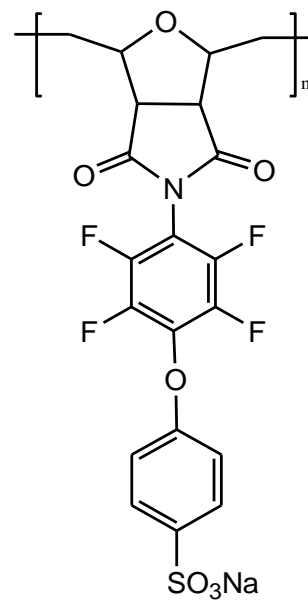
Monómero 2a

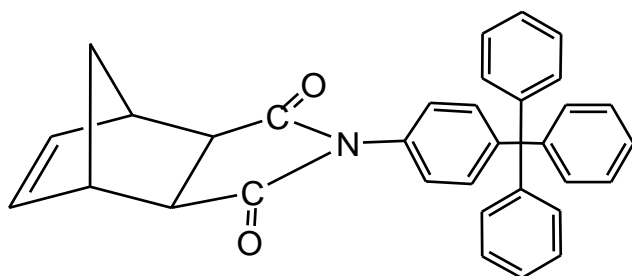
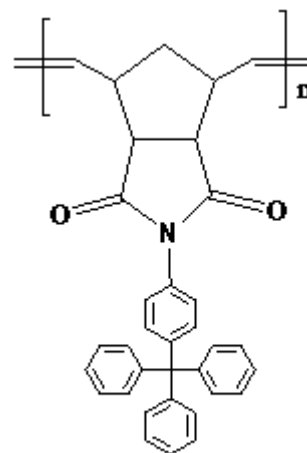
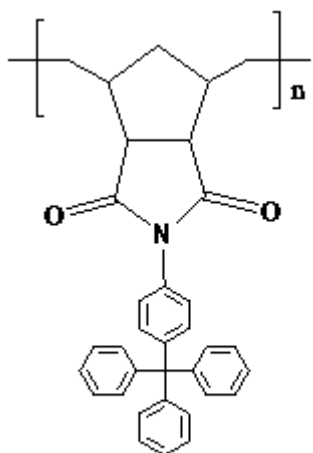
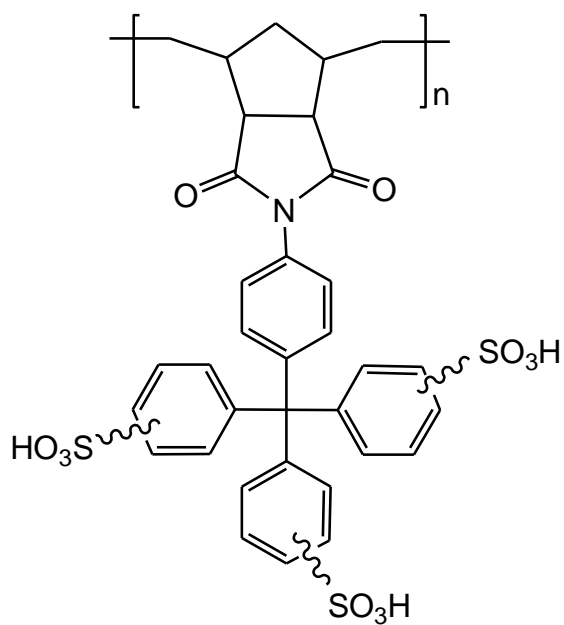


Polímero 3a



Polímero hidrogenado 4a

Polímero hidrogenado
y sulfonado 5a

Monómero **2b**Polímero **3b**Polímero hidrogenado **4b**Polímero hidrogenado y sulfonado **5b**

VII. RESUMEN

En este trabajo se reporta la síntesis y polimerización vía metátesis con apertura de anillo (ROMP) de los nuevos monómeros *exo-N*-pentafluorofenil-7-oxanorbornene-5,6-dicarboximida (**2a**) y *N*-(trifenilmetil)fenil-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximida (**2b**). La síntesis del monómero **2a** se llevó a cabo a partir de la reacción del anhídrido maleico con 2,3,4,5,6 pentafluoroanilina mientras que la síntesis del monómero **2b** se efectuó a partir de la reacción del anhídrido norbornen-5,6-dicarboxílico (NDA) con 4-Tritilanilina. El NDA fue obtenido en el laboratorio siguiendo una metodología de síntesis previamente reportada.

El monómero **2a** fue polimerizando utilizando el catalizador de Grubbs de 1ª generación mientras que el monómero **2b** fue polimerizado utilizando el catalizador de Grubbs de 2ª generación. A continuación los polímeros **3a** y **3b** fueron hidrogenados cuantitativamente utilizando *p*-toluenesulfonil hidrazida. Posteriormente, los polímeros hidrogenados **4a** y **4b** fueron sulfonados utilizando 4-hidroxibencensulfonato de sodio dihidratado y el sulfato de acetilo, respectivamente. Los nuevos monómeros y polímeros fueron caracterizados eficazmente mediante espectroscopía de infrarrojo (FT-IR), resonancia magnética nuclear (¹H-RMN, ¹³C-RMN, ¹⁹F-RMN), difracción de Rayos X, análisis termomecánico (TMA), análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial del barrido (DSC), entre otros.

En los materiales sulfonados fueron evaluadas propiedades tales como la capacidad de intercambio iónico (IEC) y la absorción de agua (W_u). La IEC de los polímeros sulfonados **5a** y **5b**, determinada por titulación química, es de 2.18 mmol/g y 2.50 mmol/g, respectivamente. Las nuevas membranas sulfonadas exhiben IEC's superiores a los valores de IEC de otras membranas de intercambio protónico desarrolladas por diversos grupos de investigación. Lo anterior indica que estos nuevos polímeros sulfonados son muy atractivos para su posible aplicación como membranas de intercambio protónico en celdas de combustible.

Palabras clave: IEC, membranas, polímeros, ROMP, sulfonación.

VIII.ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW SULFONATED POLYNORBORNENE DICARBOXIMIDES FOR PROTONIC INTERCHANGE MEMBRANES

The present work reports the synthesis and polymerization via ring opening metathesis (ROMP) of the new monomers *exo-N*-pentafluorophenyl-7-oxanorbornene-5,6-dicarboximide (**2a**) and *N*-(triphenylmethyl)phenyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboxime (**2b**). The synthesis of the monomer **2a** was carried out from the reaction of the maleic anhydride with the 2,3,4,5,6 pentafluoroaniline while the synthesis of the monomer **2b** was made from the reaction of the norbornene-5,6-dicarboxylic anhydride (NDA) with 4-tritylanyline. The NDA was obtained in the laboratory through a methodology previously reported.

The monomer **2a** was polymerized using Grubbs 1st Generation catalyst meanwhile the monomer **2b** was polymerized using Grubbs 2nd Generation catalyst. Then the polymers **3a** and **3b** were quantitatively hydrogenated using *p*-toluensulfonyl hydrazide. Later, the hydrogenated polymers **4a** and **4b** were sulfonated using sodium 4-hydroxibenzensulfonate dehydrate and acetyl sulfate, respectively. The new monomers and polymers were effectively characterized through infrared spectroscopy (FT-IR), nuclear magnetic resonance (¹H-RMN, ¹³C-RMN, ¹⁹F-RMN), X-ray diffraction, thermomechanical analysis (TMA), thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC), among others.

In the sulfonated materials were evaluated properties such as exchange ionic capacity (IEC) and water uptake (*W_U*). The IEC of the sulfonated polymers **5a** and **5b**, determined by chemical titration, were of 2.18 mmol/g and 2.50 mmol/g, respectively. The new sulfonated membranes present values of IEC higher than other membranes with the same purpose developed by other investigation groups. The above indicates that these new sulfonated polymers are very attractive for its possible application as ionic exchange membranes in fuel cells.

IX. JUSTIFICACIÓN

El abastecimiento de energía que nuestra sociedad requiere actualmente es un tema que nos ha llevado como sociedad a buscar fuentes de energía alternas que satisfagan esta necesidad. Debido al crecimiento acelerado de la población mundial, se desea buscar que estas fuentes de energía satisfagan las necesidades de esta población y su deseo de vivir con comodidad. El petróleo es la mayor fuente de energía y de consumo en el mundo. Sin embargo, los combustibles fósiles tienen grandes desventajas, que son grandes fuentes de contaminación, a la vez es una fuente de energía no renovable que actualmente se encuentra de forma limitada. Debido a esto, la sociedad mundial necesita tener acceso a fuentes de energía renovables y amigables con el planeta para poder vivir confortablemente sin dañar su entorno.

Cuando hablamos de fuentes de energía alterna, podemos mencionar a las celdas de combustible, las cuales tienen la característica principal de obtener energía de modo eficiente y amigable para el ambiente, por medio de la energía química de una reacción, entre hidrógeno y oxígeno, por ejemplo. Podemos encontrar diferentes tipos de celdas de combustible, en particular, hay unas que trabajan con membranas poliméricas, usan estas membranas como electrolitos y esto permite una mayor eficiencia en la celda, alta densidad de energía, funcionamiento silencioso, por lo que son una opción ideal para utilizarlas como fuentes de energía portátiles en vehículos, edificios y como reemplazo de baterías recargables. Las membranas poliméricas que sirven de electrolito son componentes clave para el funcionamiento de estas celdas y del sistema electroquímico que ahí se lleva a cabo, a este tipo de celdas se les denomina Celdas de Combustible con Membrana de Intercambio Protónico (PEMFEC por sus siglas en inglés) y existen diversas investigaciones dedicadas a la obtención de estas membranas que tengan características específicas como, alta conductividad protónica, alta sensibilidad térmica y química, buenas propiedades mecánicas y bajo costo. La tecnología actual de las PEMFEC está basada en membranas de intercambio protónico perfluoradas sulfonadas y que además tienen grupos sulfónicos como el Nafión, las cuales trabajan eficazmente en condiciones de total hidratación, no obstante, cuentan con grandes desventajas como problemas en el transporte de agua y la permeabilidad del combustible, limitaciones relacionadas con la temperatura de operación, alto costo, entre otras, por lo que se ha restringido su uso.

A modo de disminuir las desventajas ya mencionadas, se han desarrollado nuevas investigaciones en membranas poliméricas que proporcionen las mismas o mejores ventajas y menores deficiencias. Algunas de estas investigaciones se han concretado a modo de mostrar avances en la obtención de materiales poliméricos para membranas de intercambio protónico y van desde la síntesis de polímeros aromáticos

sulfonados hasta la formación de complejos entre polímeros y ácidos. Las membranas con base en estos polímeros sulfonados de vanguardia han sido desarrolladas para mejorar la estabilidad térmica y la conductividad protónica.

Actualmente, existen muy pocas investigaciones respecto a la obtención de polímeros sulfonados obtenidos vía polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP por sus siglas en inglés) de derivados de norborneno. La ROMP hace posible la obtención de nuevos materiales que por métodos convencionales no es posible preparar, principalmente las cicloolefinas derivadas del norborneno han sido estudiadas debido a la facilidad en la obtención de estos monómeros mediante la reacción de Diels-Alder. Esta técnica de polimerización ha adquirido relevancia científica e industrial debido al desarrollo de nuevos catalizadores metalcarbenos los cuales son muy activos en presencia de diversos grupos funcionales y conducen a la obtención de polímeros lineales con altos pesos moleculares y excelentes propiedades termo-mecánicas, los cuales son aptos para su aplicación en la tecnología de membranas.

Con base en lo anterior, es imperativo la búsqueda de nuevos materiales para su aplicación en energías alternativas. En este contexto, el actual estudio presenta la síntesis de nuevos polímeros iónicos derivados del polinorborneno con aplicación potencial como membranas de intercambio protónico para celdas de combustible.

X. OBJETIVOS

1. Objetivo general

Obtener nuevas polinorbornén dicarboximidias sulfonadas vía polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP) para su estudio posterior como membranas de intercambio protónico.

2. Objetivos particulares

- Sintetizar los nuevos monómeros derivados del norborneno a partir de las reacciones de la 2,3,4,5,6 pentafluoroanilina y la 4-Tritilanilina con el anhídrido maleico y el anhídrido norbornen-5,6-dicarboxílico, respectivamente.
- Obtener vía ROMP los nuevos polímeros norbornén dicarboximidias utilizando catalizadores de nueva generación con base en rutenio.
- Hidrogenar los nuevos polímeros norbornén dicarboximidias utilizando *p*-toluenesulfonil hidrazida.
- Sulfonar los nuevos polímeros norbornén dicarboximidias hidrogenados utilizando el 4-hidroxibencensulfonato de sodio dihidratado y el sulfato de acetilo, respectivamente.
- Caracterizar los nuevos monómeros y polímeros sintetizados mediante espectroscopía de infrarrojo (FT-IR), resonancia magnética nuclear (^1H , ^{13}C , ^{19}F -RMN), análisis termomecánico (TMA), análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y rayos X.
- Determinar la capacidad de intercambio iónico (IEC) y la absorción de agua (W_u) de las membranas obtenidas a partir de los polímeros sulfonados.

XI. HIPÓTESIS

Se espera que la introducción de grupos sulfónicos en las nuevas polinorbornén dicarboximidas inducirá en estos materiales propiedades iónicas que permitirán su aplicación como membranas de intercambio protónico en celdas de combustible y que un aumento en la concentración de los grupos sulfónicos por unidad repetitiva constitucional del polímero resultará a su vez en una mejora de las propiedades de intercambio protónico de la membrana polimérica preparada a partir de la macromolécula sulfonada. Asimismo, se espera que la hidrogenación de la cadena principal de estos nuevos polímeros mejore su estabilidad térmica y oxidativa.

XII.GENERALIDADES

1. Introducción

Los polímeros se han empleado desde el inicio de la civilización. Las herramientas prehistóricas y los refugios se hacían de madera y paja. Ambos materiales contienen celulosa, biopolímero de la glucosa. La vestimenta se elaboraba de la piel y pelo de los animales, que contienen proteínas, biopolímeros de los aminoácidos. Después de que el hombre aprendiera a usar el fuego, se empezaron a elaborar utensilios de cerámica y de vidrio, utilizando polímeros inorgánicos naturales [1].



En 1839, Charles Goodyear descubrió cómo transformar la resina polimérica de aspecto gomoso del árbol de caucho en un material fuerte y elástico, por calentamiento por azufre (**Figura 1**). El *caucho vulcanizado* revolucionó rápidamente la fabricación de botas, neumáticos para automóviles e impermeables. Era la primera vez que alguien había hecho de forma artificial una unión cruzada o entrecruzamiento de un biopolímero natural para obtener otro más fuerte y estable [1].

Figura 1. Charles Goodyear (1800-1860). Creador del caucho vulcanizado en 1839.

Un **polímero** es una molécula de masa molecular elevada y está formada por muchas unidades más pequeñas llamadas **monómeros** que se van repitiendo formando una cadena de ellas, enlazándose unas a otras. Las moléculas de los polímeros son gigantescas en comparación con las moléculas de los hidrocarburos comunes; debido a su tamaño con frecuencia se les denomina **macromoléculas**. Dentro de cada molécula, los átomos están unidos por enlaces interatómicos covalentes. En el caso de los polímeros con cadena de carbono, el esqueleto de cada cadena es una hilera de átomos de carbono [1].

La polimerización es el proceso químico por el cual mediante el calor, la luz o un catalizador, se unen varias moléculas de un compuesto para formar una cadena de múltiples eslabones de éstas y obtener una macromolécula. Así los procesos de polimerización persiguen la obtención de estructuras de alto peso molecular partiendo de materiales de bajo peso molecular [2]. Existen varios tipos de polimerización, pero las tres categorías principales son:

- a. Polimerización por Adición.
- b. Policondensación.
- c. Polimerización por Metátesis de Olefinas.

2. Metátesis de olefinas

A los hidrocarburos que tienen dobles enlaces carbono-carbono se les conoce como *alquenos*, también denominados *olefinas*, cuya denominación proviene del término en inglés *olefiant gas*, que significa “gas licuado”. Este término fue definido gracias a que los primeros investigadores observaron una apariencia oleosa de los derivados de alquenos. Gracias a que el doble enlace en los alquenos se transforma fácilmente en otros grupos funcionales, los alquenos son intermedios importantes para la síntesis de polímeros [1].

La palabra *metátesis* se define como intercambio o transposición [2]. Entonces, la metátesis de olefinas es conocida como el intercambio químico en donde dos alquenos reaccionan para producir una ruptura y deformación de sus dobles enlaces carbono-carbono [3]. La metátesis de olefinas es el intercambio de átomos entre dos moléculas, ésta describe el intercambio de los átomos de carbono entre los dobles enlaces [4].

Estas reacciones son generalmente reversibles y, con el sistema catalítico correcto, el equilibrio químico puede ser alcanzado en cuestión de segundos.

En la **Figura 2** se pueden observar las tres reacciones más importantes, en (a) la polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP por sus siglas en inglés, Ring-Opening Methatesis Polymerization), de monómeros que contienen anillos tensionados e insaturados, la función de la ROMP es la de liberar la tensión en el anillo, además de que fue una de las primeras aplicaciones comerciales de la metátesis olefínica. La (b) metátesis con formación de anillo (RCM, Ring-Closing Methatesis), es una de las más usadas en síntesis orgánicas, ya que, a partir de una molécula se obtienen dos de producto. En la (c) metátesis cruzada (CM, Cross Methatesis), únicamente se intercambian los sustituyentes localizados en los átomos de los dobles enlaces. Gracias a estas reacciones, la metátesis de olefinas, hace posible obtener moléculas insaturadas que son difíciles de preparar por otros medios [5].

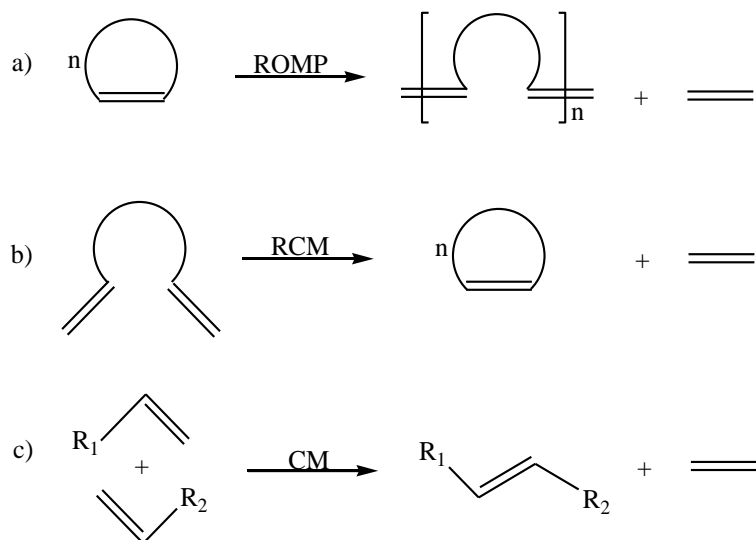


Figura 2. Reacciones de metátesis. (a) Polimerización por metátesis con apertura de anillo, (b) metátesis con formación de anillo, (c) metátesis cruzada.

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

La polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP) se ha convertido en una efectiva herramienta para la obtención de materiales poliméricos [4]. Debido a que conduce a la obtención de polímeros insaturados a partir de olefinas cíclicas. La ROMP ha sido uno de los descubrimientos más importantes en la obtención de materiales poliméricos, ya que, permite que grupos funcionales sean incorporados directamente a partir del monómero. La cicloolefina experimentará la apertura del anillo en el doble enlace carbono-carbono dando origen a un polímero que presentará una insaturación, la cual se preservará a lo largo de la cadena principal [6] (**Figura 3**). La ROMP puede originar la formación de estereconfiguraciones *cis* o *trans* dependiendo de las condiciones de la reacción y de la estructura del monómero. Por lo que, esta reacción se ha convertido en un método muy confiable en la síntesis orgánica, ya que, garantiza la obtención de una amplia gama de estructuras macromoleculares.

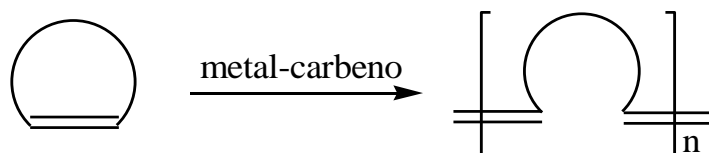


Figura 3. Reacción de polimerización por metátesis con apertura de anillo.

La ROMP permite que los sustituyentes, dentro de la polimerización, sean posicionados lejos del doble enlace carbono-carbono reduciendo así el impedimento estérico, de no ser así, se inhibe fuertemente la polimerización. En la reacción de metátesis con apertura de anillo (ROMP) los monómeros más usados son las olefinas bicíclicas, como el norborneno y sus derivados, debido a su alta reactividad [6]. El mecanismo de polimerización está basado en la metátesis de las olefinas, un proceso de intercambio en el doble enlace carbono-carbono mediado por un metal dando como resultado que cualquier insaturación asociada con el monómero sea conservada mientras el polímero es formado. Esta característica tan importante es la que distingue a la ROMP de cualquier otra polimerización de olefinas típica de adición [7].

Las olefinas policíclicas con grupos funcionales y con estructura similar al norborneno son monómeros que pueden ser fácilmente obtenidos a partir de reactivos accesibles y síntesis como la reacción de Diels-Alder [8,10]. La polimerización por metátesis con apertura de anillo es considerada como una polimerización de tipo viviente, es decir, donde la transferencia de cadena es inexistente y pueden ser sintetizados polímeros con altos pesos moleculares [9].

4. Sistemas catalíticos.

Los metal-carbenos son conocidos como *iniciadores* de la metátesis y no como catalizadores, esto debido a que, nunca se recuperan como reactivo inicial y éstos ayudan a iniciar la cadena de monómeros en la polimerización y de cierta manera también la terminan [8].

Actualmente, el sistema catalítico más usado para la ROMP son los catalizadores a base de Molibdeno y Rutenio; mostrando este último una mayor actividad, permitiendo así la polimerización de muchas olefinas cíclicas desactivadas electrónicamente o con alto impedimento estérico [8].

La interrogante principal concierne al rol del catalizador y, en especial, al metal de transición en el mecanismo de metátesis de las olefinas. El primero en proponer este tipo de mecanismos fueron Hérisson y Chauvin en 1971. Pero fue hasta los años ochenta que estos complejos metal-carbenos con base de Rutenio, Tungsteno y Molibdeno, fueron descubiertos para actuar como iniciadores sin la necesidad de acudir a la activación por calor, luz ultravioleta, o cocatálisis [4].

El catalizador que inicia la reacción de polimerización para la metátesis de olefinas pertenece a una clase de organometálico conocida como *metalcarbeno*, *complejo carbeno* o *complejo alquilideno*. Su estructura se caracteriza por un enlace doble carbono-metal. En la metátesis de olefinas el metal típico es rutenio (Ru), tungsteno

(W) o molibdeno (Mo). Uno de los catalizadores que más se utilizan para la metátesis de olefinas es el complejo de rutenio llamado *catalizador de Grubbs* [4] (**Figura 4**).

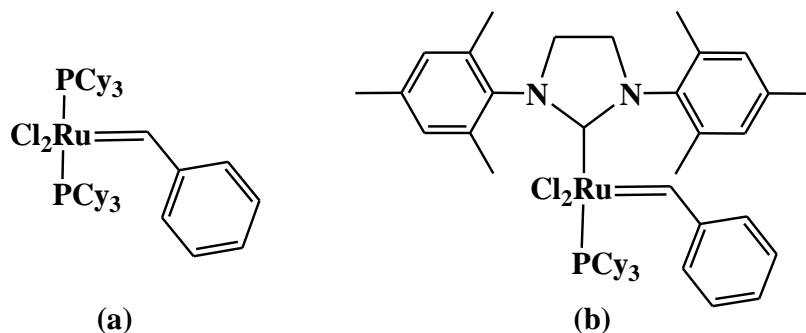


Figura 4. Catalizadores de Grubbs de (a) 1° generación y (b) 2° generación.
Cy=ciclohexilo.

Los catalizadores heterogéneos de molibdeno, sintetizados en 1957 por Herbert S. Eleuterio, fueron los primeros en demostrar que son muy activos en la ROMP de cicloolefinas. A partir de este descubrimiento, este tipo de catalizadores fueron desarrollados rápidamente en los últimos treinta años gracias a su potencial para la formación de nuevos polímeros de alto desempeño con enormes aplicaciones en tecnologías de nueva generación [4]. Fue hasta, que en 1992 cuando una nueva clase de catalizadores fue descubierta por Grubbs, los cuales demostraban ser estables a varios grupos funcionales. A pesar de que los catalizadores de rutenio presentan mayor tolerancia a los grupos funcionales que sus contrapartes basadas en molibdeno, sus actividades pueden llegar a ser mucho más bajas. Los catalizadores con base de rutenio presentan actividades que compiten con los sistemas catalíticos basados en molibdeno, superando por mucho la tolerancia a mayores grupos funcionales y son relativamente inertes al oxígeno [10].

5. Aplicaciones industriales de la ROMP.

Actualmente, la ROMP se ha convertido en un método muy eficaz para controlar el tamaño del polímero, así como, su estructura molecular y sus propiedades. Desde la década de los ochenta, Chemische Werke Huls ha producido, vía ROMP el polioctenamero, comercialmente conocido como “Vestanamero” (**Figura 5**) este polímero reemplazó al caucho natural gracias a su alta resistencia física, mecánica y de envejecimiento. Este polímero es obtenido en hexano como disolvente en presencia de un catalizador a base de WCl_6 aportando un rendimiento de casi el 100%. Este material es utilizado en la fabricación de neumáticos para naves espaciales debido a su gran resistencia y baja temperatura de transición vítrea 0.

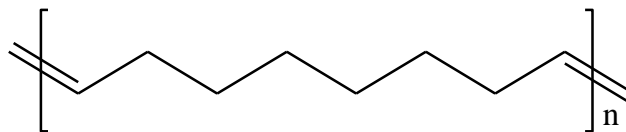


Figura 5. Estructura química del polioctenamero.

El polímero cuyo nombre comercial es el de “Norsorex” es también conocido como polinorborneno (**Figura 6**) ha sido manufacturado en Francia por la compañía CdF Chemie desde 1976. Este polímero es obtenido vía ROMP de 2-norborneno, proviene de una reacción Diels-Alder entre el dicitropentadieno y el etanol, se obtiene un polímero con 90% *trans* con un alto peso molecular ($> 3 \times 10^6$ g/mol) [11].

El elastómero de polinorborneno posee una gran afinidad con los hidrocarburos líquidos, ha logrado absorber hasta 10 veces su propio peso en minutos, es considerado un anticontaminante altamente usado en derrames petroleros además de su utilidad en otros materiales como barrera de sonido o para amortiguar vibraciones y en accesorios de vehículos como parachoques. Es producido en Carling, Francia por Atofina y se desarrolló en todo el mundo por la compañía japonesa Nippon Zeon.

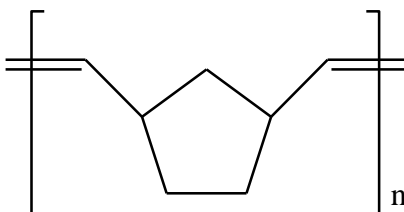


Figura 6. Estructura química del polinorborneno.

El polidiciclopentadieno (**Figura 7**) ha sido fabricado por BF Goodrich desde 1982 y es conocido por su nombre comercial de “Telene”, desde 1984 también es producido por Hercules Inc. con el nombre de “Metton”. Este polímero se ha consolidado en el mercado gracias a sus características de dureza, termoestabilidad y alta resistencia al impacto. Es utilizado en la industria automotriz, en artículos para la marina, en el sector aeroespacial, en vehículos para nieve y en equipo industrial y agrícola [12].

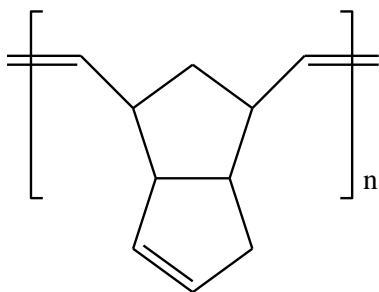


Figura 7. Estructura química del polidiciclopentadieno.

Existen avances importantes desarrollados actualmente en laboratorios, se han obtenido monómeros a partir de polinorbornén dicarboximidas que han sido polimerizados vía metátesis con apertura de anillo y que han sido modificados dando como resultado polímeros con buenas propiedades de intercambio protónico [9]. Por ejemplo, el polímero poli(*N*-pentafluorofenil-*exo*-*endo*-norbornen-5,6-dicarboximida) tiene un rendimiento de reacción del 71% (**Figura 8**). La caracterización de este producto muestra como resultado que la membrana de este polímero sulfonado presenta una alta conductividad protónica comparable con las membranas poliméricas comerciales de alto desempeño [9].

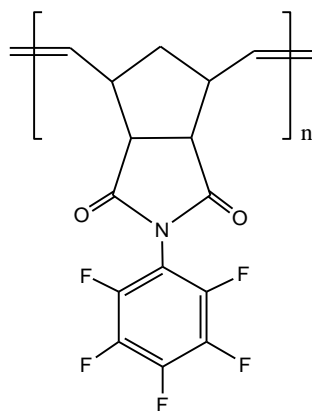


Figura 8. Estructura química del poli(*N*-pentafluorofenil-*exo*-*endo*-norbornen-5,6-dicarboximida).

6. Celdas de combustible.

Las celdas de combustible son dispositivos que producen energía eléctrica y calor a partir de una reacción química entre el hidrógeno y el oxígeno y cuyo subproducto es el agua ($2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$) [13]. Una celda de combustible está compuesta por dos

electrodos, un ánodo y un cátodo, separados por un electrolito que facilita la transferencia iónica. Entre los electrodos se genera una corriente eléctrica que, a diferencia de lo que ocurre en una pila convencional, no se agota con el tiempo de funcionamiento, si no que se prolonga mientras que el suministro de reactivos continúe [14].

Las celdas de combustibles se clasifican por el tipo de electrolito utilizado para su función, esto a su vez, determina su temperatura de operación [15]. Los seis tipos más usados son:

1. Celdas de combustible alcalinas (AFC) cuyo electrolito es una solución de hidróxido de potasio diluido.
2. Celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC) cuyo electrolito es una membrana polimérica conductora de protones.
3. Celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC) cuyo electrolito es ácido fosfórico.
4. Celdas de combustible de carbonato fundido (MCFC) cuyo electrolito son carbonatos diluidos.
5. Celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) cuyo electrolito es bióxido de zirconio sólido.

La PEMFC utiliza una membrana de polímero como el electrolito sólido. La membrana es el constituyente más importante de estas celdas de combustible que permite el paso de protones, pero no de electrones.

Estas celdas de combustible utilizan actualmente membranas de Nafion[®] perfluoradas (Du Pont). Las membranas de polímero representan aproximadamente el 30% del coste de material de la celda de combustible [14].

En la **Tabla 1** se presentan las principales celdas de combustible, sus características y sus aplicaciones.

Tabla 1. Principales tipos de celdas de combustible [15].

Celda de combustible	Temperatura de operación (°C)	Eficiencia (%)	Características Especiales*	Aplicaciones*
AFC	50-90	50-70	Alta eficiencia, adecuada sólo para el hidrógeno y el oxígeno puros.	Sistemas espaciales, sistemas de defensa.
PEMFC	50-120	40-50	Comportamiento de operación muy flexible, densidad de alta potencia.	Vehículos, generación descentralizada de energía (plantas pequeñas).
PAFC	175-220	40-45	Eficiencia limitada, problemas de corrosión.	Generación de energía descentralizada, potencia y calor combinados.
MCFC	600-650	50-60	Control de proceso complejo, problemas de corrosión.	Generación de energía centralizada y descentralizada, potencia y calor combinados.
SOFC	800-1000	50-60	Potencia eléctrica directa del gas natural, tecnología de cerámica (altas temperaturas).	Generación de electricidad centralizada y descentralizada de calor y de potencia combinados.

*FUENTE: Jones, J.B. Dugan, R.E. *Ingeniería Termodinámica. México, Prentice-Hall Hispanoamérica, 1997, p.864.*

Las celdas de combustible son una tecnología amigable con el ambiente debido a que no requieren de combustión de ningún combustible fósil y, por consecuencia, sin ninguna emisión contaminante.

En la **Figura 9** se muestra la imagen de una celda de combustible de membrana polimérica PEMFC, diseñada por la empresa Pragma Industries®, la cual se encuentra en Bidart, Francia.

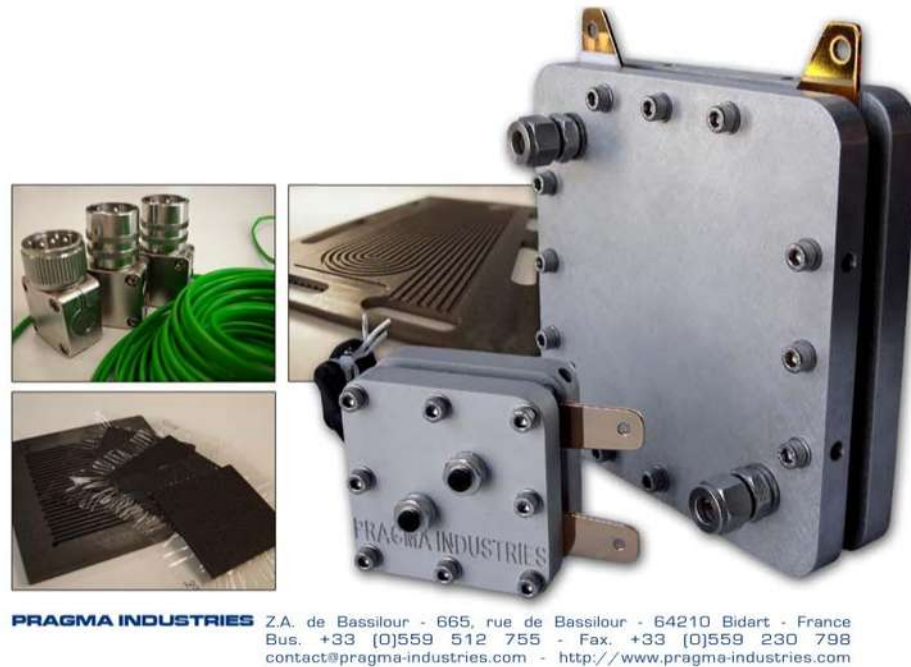


Figura 9. Celda de combustible de membrana polimérica PEMFC, diseñada por la compañía francesa Pragma Industries ®.

7. Membranas de intercambio protónico.

Las celdas de combustible con membranas de intercambio protónico (PEMFC's) son consideradas una tecnología prometedora para la generación de energía limpia y eficiente en el siglo XXI. En la **Figura 10** es ilustrado el principio de funcionamiento de una celda de PEMFC.

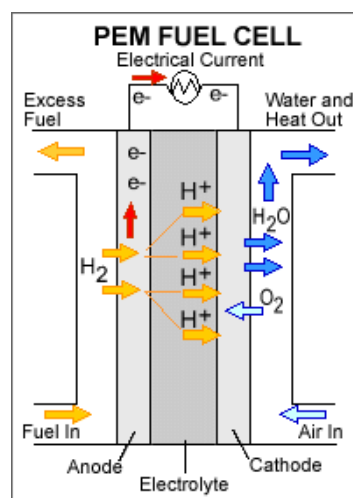


Figura 10. Principio de operación de una PEMFC [14].

El oxígeno proveniente del aire pasa sobre un electrodo (ánodo) y el hidrógeno gas pasa por el otro lado. Cuando el hidrógeno es ionizado en el ánodo, éste se oxida y pierde un electrón; cuando esto pasa, el hidrógeno oxidado (ahora en forma de protón) y el electrón toman diferentes direcciones migrando hacia el cátodo. El hidrógeno lo hará a través del polielectrolito (PEM) mientras que el electrón viaja a través de un material conductor externo (carga). Al final de este proceso, ambos se reúnen de nuevo en el cátodo donde ocurre la reacción de reducción o ganancia de electrones del oxígeno gas para formar agua junto con el hidrógeno oxidado. Produciéndose así, agua 100% pura, corriente eléctrica y calor útil, en forma de energía térmica (**Figura 10**. Principio de operación de una PEMFC [14].).

Dentro de un sistema de celda de combustible, las membranas de intercambio protónico (PEMs) desempeñan un papel muy importante [16]. Investigaciones recientes se han dirigido a alcanzar membranas de intercambio protónico con alta conductividad de protones, baja conductividad electrónica, baja permeabilidad al combustible, bajo coeficiente de arrastre electroosmótico, buena estabilidad térmica-química y bajo costo, esto con la finalidad de hacer más eficiente a la celda de combustible [17]. Actualmente, la tecnología de PEMFC está basada en membranas de intercambio de protones perfluoradas muy caras, éstas operan efectivamente pero con la desventaja de que lo hacen bajo condiciones completamente hidratadas [18]. Existe un gran interés por disminuir el costo de la membrana y extender el margen de operación de las PEMs. La complejidad del sistema de las PEMFC puede ser reducida por el desarrollo de electrolitos “libres de agua” que no necesitan hidratación. También permite a la PEMFC operar a temperaturas por encima de los 100 °C mejorando así su eficiencia [19,20].

Las PEMFCs utilizan como electrolito una membrana polimérica conductora de protones. Esta membrana se localiza entre dos electrodos porosos impregnados en el lado de la membrana con un electrocatalizador (usualmente Pt) y un material hidrofóbico del otro lado. Las PEMFCs operan a temperaturas relativamente bajas ($\cong 80$ °C), pueden variar su salida con la finalidad de satisfacer cambios en las demandas de potencia. El único líquido que maneja la celda PEM es el agua [14]. En 1999, Dhar, H., aumentó la eficiencia de este sistema haciendo que el manejo del agua sea controlado evitando la “inundación” de los electrodos porosos empleados pero manteniendo la humedad necesaria en la membrana para que ésta pueda conducir iónicamente las cargas positivas provenientes del ánodo [20].

Materiales PEM de vanguardia son los polímeros perfluorados, tales como el Nafión (**Figura 11**), los cuales han logrado presentar características funcionales tales como, buena estabilidad química y física, así como, una alta conductividad protónica en un rango de condiciones de humedad relativa en temperaturas de operación moderadas [21].

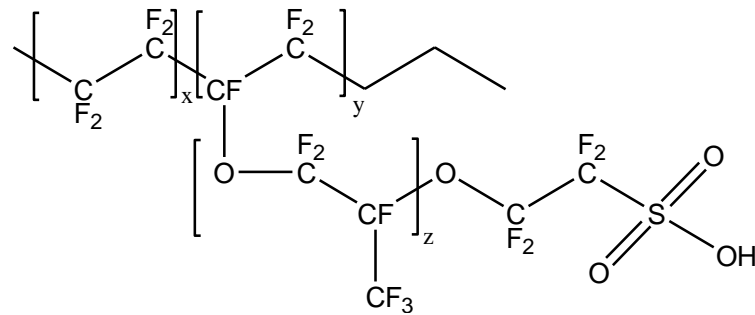


Figura 11. Estructura química del Nafión.

Sin embargo, éstos han sufrido de muchas limitaciones que han acortado sus ventajas, como ejemplo de esta limitaciones están, el intervalo de temperatura de operación (0-80 °C), alto costo, baja durabilidad y alta permeabilidad en metanol [22,23]. Para superar estos obstáculos, grandes esfuerzos se han llevado a cabo para desarrollar polímeros a base de hidrocarburos aromáticos funcionalizados con ácido tales como el poli(éter sulfona) o la polisulfona [23,24] (**Figura 12**).

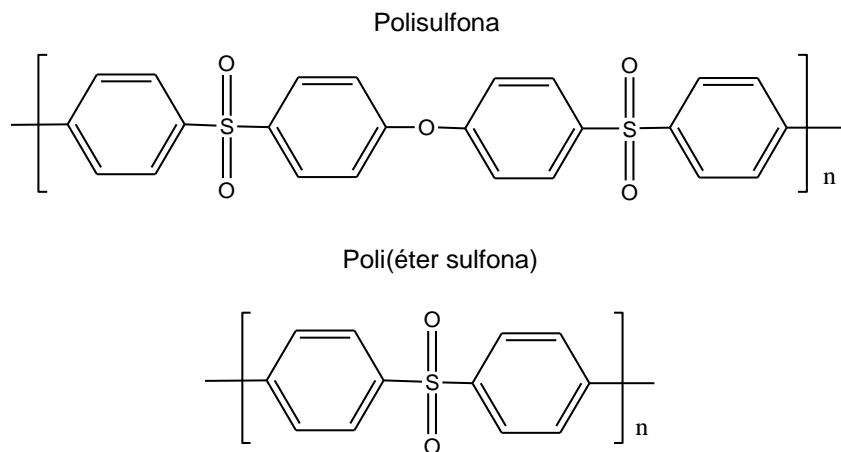


Figura 12. Estructura química de polímeros sulfonados.

Las primeras membranas sulfonadas (polisulfonas) aparecieron en la década de los 1960s como una alternativa a las membranas de celulosa. A partir de entonces, diferentes procedimientos han sido descritos por la literatura de las polisulfonas, obteniéndose la polisulfona Udel P-3500 de la compañía Solvay con un alto peso molecular. Esta membrana presentó una gran ventaja al ser comparada con el acetato de celulosa, mostró tener una gran resistencia en condiciones de pH extremas, así como, su estabilidad térmica [21,24]. Las polisulfonas tienen una T_g de 195 °C y las poliétersulfonas llegan a una T_g de 230 °C. Ambas son solubles en cloroformo y en dimetilformamida, y tienen aplicaciones en procesos convencionales de inversión de fase. Sin embargo, la desventaja de este tipo de membranas es su característica hidrofóbica, lo que impide que se humedezcan en un medio acuoso, como consecuencia, se debe cuidar de que la membrana no se seque completamente si no,

la membrana debe ser tratada con un agente hidrofóbico, como la glicerina, antes de su secado. Una seria desventaja de los materiales hidrofóbicos consiste en el hecho de que poseen una capacidad de absorción de agua (Water Uptake) lo que ocasiona un rápido deterioro de la membrana y que no pueda ser aplicada en ambientes húmedos y siendo empleada como electrolito dentro de una celda de combustible [25,26].

La conductividad protónica de una membrana está altamente relacionada con la estructura molecular del polímero, la capacidad de retención de agua (Water Uptake), su temperatura de operación y del ambiente del electrolito. Por lo que, actualmente, existen investigaciones encaminadas a obtener PEMs que tengan estas características y aplicarlas en la obtención de energía limpia. Se han obtenido resultados favorables al sulfonar polímeros, tal es el caso del poli(*N*-pentafluorofenil-exo-endo-norbornen-5,6-dicarboximida) (**Figura 13**). Las cadenas fluorocarbonadas hidrofóbicas y los grupos sulfónicos hidrofílicos se arreglan de tal manera que dan como resultado agregados iónicos que permiten que el transporte del protón ocurra a mayor velocidad [9,27].

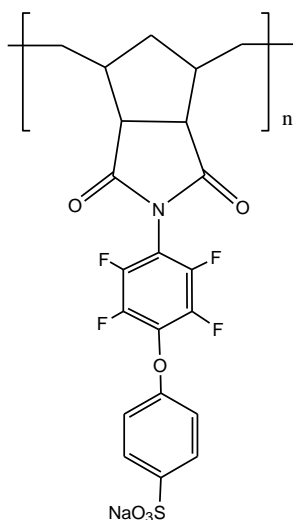


Figura 13. Estructura química del poli(*N*-pentafluorofenil-exo-endo-norbornen-5,6-dicarboximida) sulfonado.

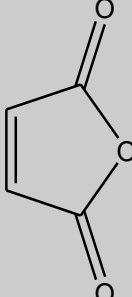
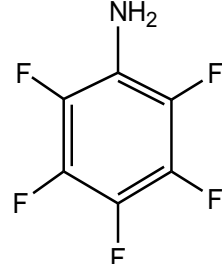
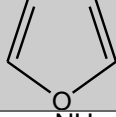
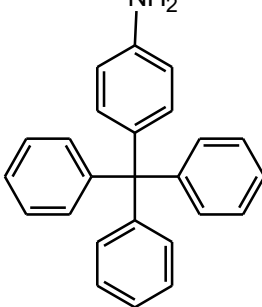
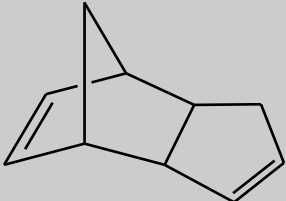
La capacidad de intercambio iónico (IEC) está estrechamente relacionada con la conductividad protónica de las PEMs debido a sus funcionalidades ácidas. Los polímeros al tener grupos sulfónicos los hace altamente ácidos, favoreciendo la obtención de un IEC alto. Consecuentemente, entre mayor sea la capacidad de intercambio protónico de la membrana, el rendimiento de la celda de combustible será mayor.

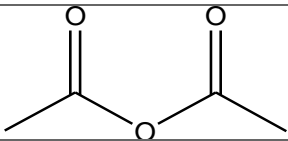
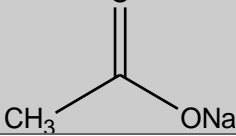
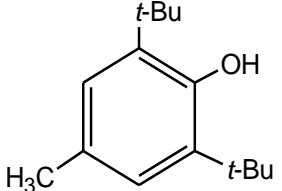
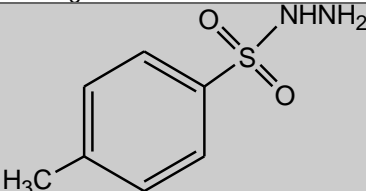
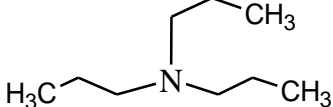
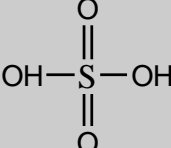
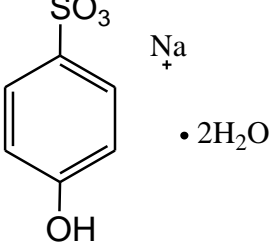
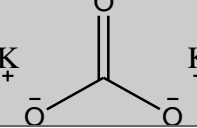
XIII. PARTE EXPERIMENTAL

1. Reactivos

En la **Tabla 2** se muestran los reactivos que fueron adquiridos del proveedor Sigma-Aldrich Co. Los cuales se usaron tal y como se recibieron.

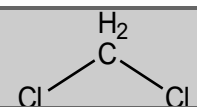
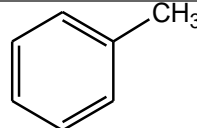
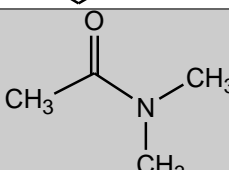
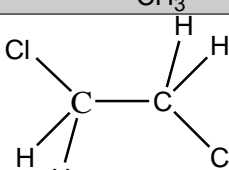
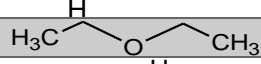
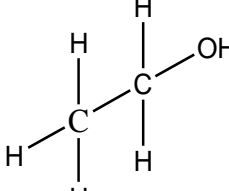
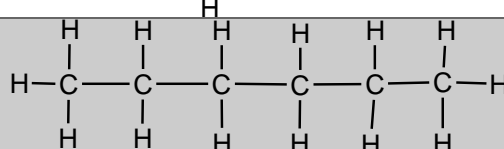
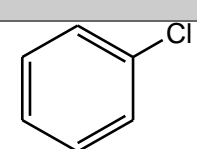
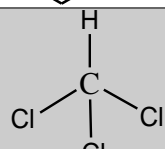
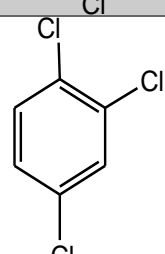
Tabla 2. Reactivos usados en la síntesis de las nuevas polinorborenén dicarboximidias sulfonadas.

Nombre del reactivo	Fórmula Química	Estructura Química
Anhídrido maleico	$C_4H_2O_3$	
2,3,4,5,6-Pentafluoroanilina	$C_6F_5NH_2$	
Furano	C_4H_4O	
4-Tritilanilina	$C_{25}H_{21}N$	
Diciclopentadieno	$C_{10}H_{12}$	

Anhídrido acético	$C_4H_6O_3$	
Acetato de sodio anhidro	$C_2H_3NaO_2$	
3,5-Di-tert-4-butilhidroxitolueno	$C_{13}H_{15}O$	
P-toluensulfonilhidrazida	$C_7H_{10}N_2SO_2$	
Tripropilamina	$C_9H_{21}N$	
Ácido Sulfúrico	H_2SO_4	
4-Hidroxibencensulfonato de sodio dihidratado	$C_6H_5NaO_4S$	
Carbonato de Potasio	K_2CO_3	

En la **Tabla 3** se muestran los disolventes usados, el diclorometano, el tolueno, el 1,2-diclorometano, el etanol, el cloroformo, el éter, fueron adquiridos del proveedor J. T. Baker. El 1,2-dicloroetano fue secado con CaH_2 y posteriormente destilado. El resto de los disolventes fueron utilizados sin purificación alguna y son utilizados tal y como son recibidos de J. T. Barker.

Tabla 3. Disolventes usados en la síntesis de las nuevas polinorboren dicarboximidas sulfonadas.

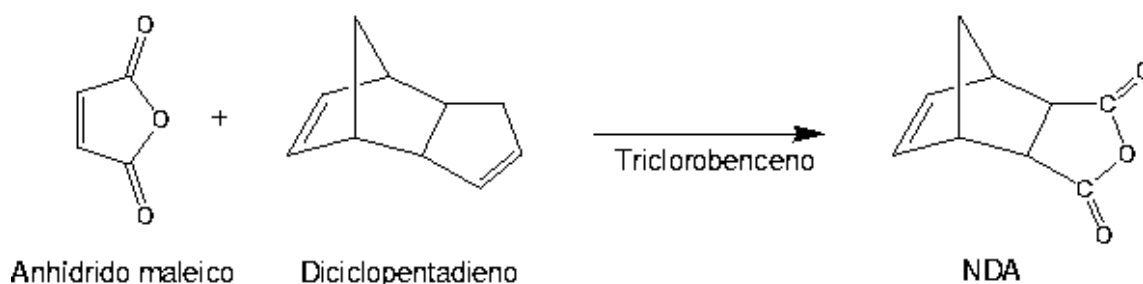
Nombre del disolvente	Fórmula Química	Estructura Química
Diclorometano	CH_2Cl_2	
Tolueno	C_7H_8	
N, N-dimetilacetamida	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$	
1,2-Dicloroetano	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	
Éter	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	
Etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	
Hexano	C_6H_{14}	
Clorobenceno	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	
Cloroformo	CHCl_3	
1,2,4-Triclorobenceno	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$	

2. Síntesis de monómeros

Para la obtención de los monómeros se toma como base de cálculo 1.0 g de la amina y se efectúa la correspondiente estequiometría de los demás reactivos requeridos para las síntesis.

2.1. Síntesis del Anhídrido Norbornén-5,6-dicarboxílico, NDA.

18.00 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 12.00 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 es lavado varias veces con hexano y filtrado. Finalmente, el producto es recrystalizado 3 veces de tolueno y secado a 50 °C con vacío durante 12 horas. El monómero puro es obtenido en forma de cristales de color blanco (**Esquema 1**).



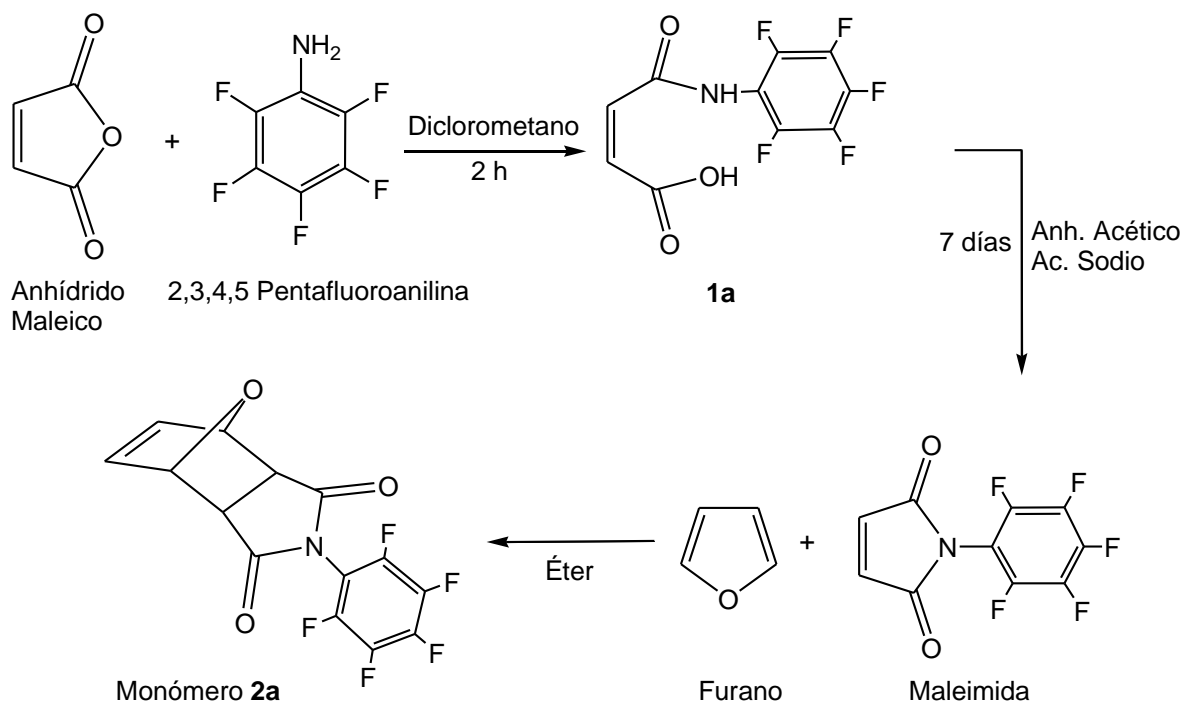
Esquema 1. Síntesis del anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico, NDA.

2.2. Síntesis de la maleimida.

Se disuelven 1.0000 g (0.0054 mol) de 2,3,4,5,6 pentafluoroanilina y 0.5356 g (0.0054 mol) de anhídrido maleico en 30 mL de diclorometano. La mezcla de reacción se calienta entre 50 y 60 °C y se mantiene en agitación durante 2 h. El ácido maleámico obtenido **1a** se disuelve en 20 mL de anhídrido acético y se le adicionan 0.5000 g de acetato de sodio anhidro. La mezcla se calienta entre 100 y 110 °C, se mantiene en agitación por 1 h y posteriormente se enfría y se deja agitando a temperatura ambiente durante 7 días. Al finalizar este tiempo, se realiza una separación líquido-líquido, utilizando un embudo de extracción, la reacción es sometida a varios lavados con éter etílico anhidro. Una vez separada la fase orgánica, ésta se le evapora el resto del éter. Finalmente, el producto se recrystaliza de hexano.

2.3. Síntesis del monómero 2a.

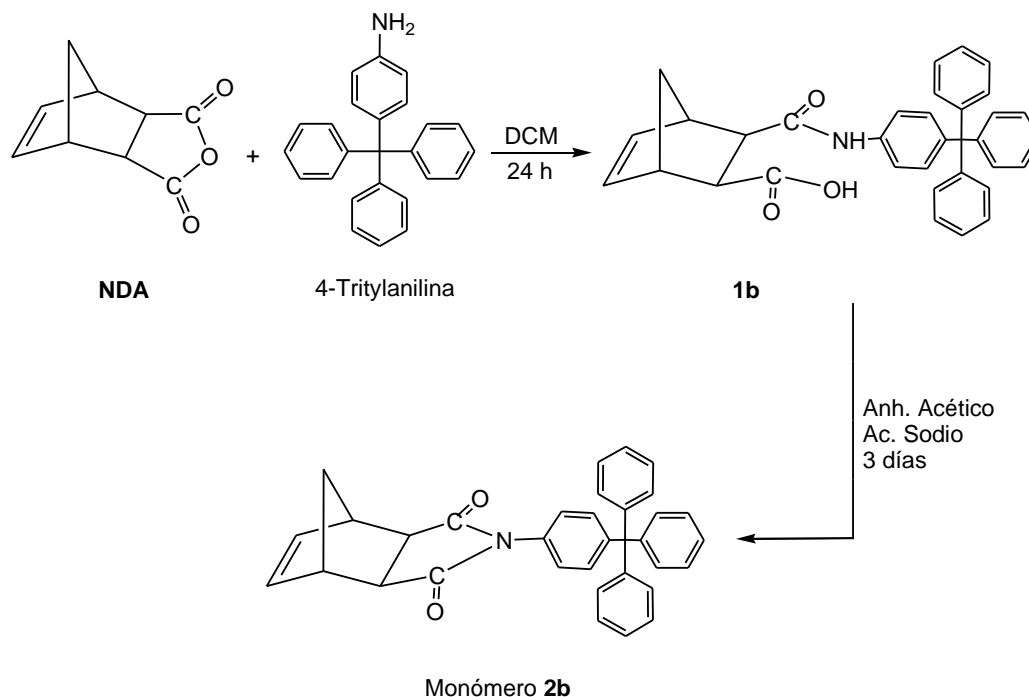
La maleimida obtenida (0.20 g) es puesta a reaccionar con 0.40 mL de furano en 25 mL de éter durante 24 h, hasta obtener un precipitado blanco, el cual se filtra. El producto obtenido es filtrado y recristalizado en hexano. El monómero puro **2a** es de color blanco (**Esquema 2**).



Esquema 2. Vía de síntesis del monómero **2a**.

2.4. Síntesis del Monómero 2b.

Se disuelven 1.0000 g (0.0029 mol) de 4-tritilanilina y 0.4893 g (0.0029 mol) de **NDA** en 70 mL de diclorometano. La mezcla de reacción se calienta entre 50 y 60 °C y se mantiene en agitación por 24 h. El ácido maleámico **1b** se disuelve en 20 mL de anhídrido acético y 1.5 g de acetato de sodio anhidro. La mezcla se calienta en un rango de 60 y 70 °C, se mantiene en agitación por 3 días y posteriormente se enfría y se precipita en agua con hielo. El producto final se recristaliza en etanol y se seca a 40 °C con vacío por 24 h. El monómero obtenido **2b** es de color blanco (**Esquema 3**).



Esquema 3. Vía de síntesis del monómero **2b**.

3. Síntesis de polímeros

La polimerización se efectúa en un matraz con atmósfera de nitrógeno y se usa el catalizador bis(triciclohexilfosfina) bencilideno dicloruro de rutenio de 1^a generación (**I**) (**Figura 4a**) para el monómero **2a** y para el monómero **2b** se usó el catalizador [1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno](PCy₃)Cl₂Ru=CHPh de 2^a generación (**II**) (**Figura 4b**), en ambos casos, las polimerizaciones se llevaron 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. Los productos de las polimerizaciones de los monómeros **2a** y **2b** se purifican por disolución en cloroformo y su posterior precipitación en metanol. Finalmente, los polímeros son secados a 60°C por 24 h con vacío.

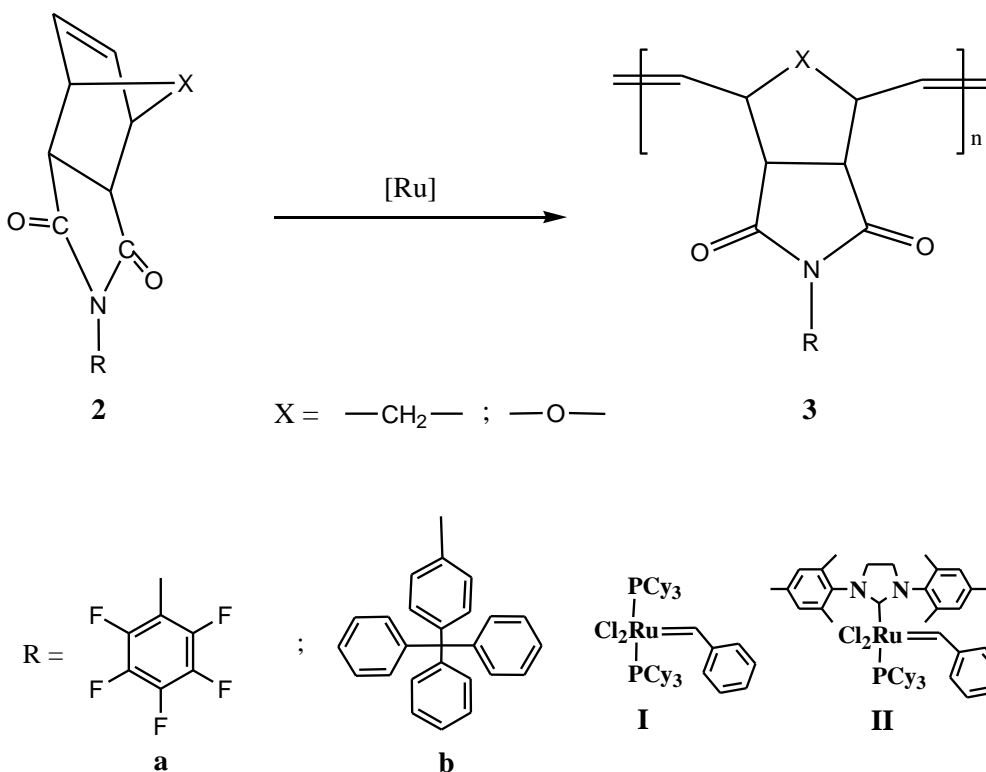
3.1. Polimerización de 2a.

En un matraz con atmósfera de nitrógeno, se disuelven 0.200 g (6.0384×10^{-4} mol) de monómero **2a** en 1 mL de 1,2-diclorometano. La disolución se mantiene con agitación a 45 °C. Posteriormente se le agregan 0.014 g (1.7011×10^{-5} mol) del catalizador **I**. Después de 2 h de reacción, el polímero se precipita en un vaso de precipitados con

50 mL de metanol. Finalmente, se filtra y seca bajo vacío. El polímero obtenido es de color blanco (**Esquema 4**).

3.2. Polimerización de 2b.

En un matraz con atmósfera de nitrógeno, se disuelven 0.200 g (4.1529×10^{-4} mol) de monómero **2b** en 3 mL de 1,2-diclorometano. La disolución se mantiene con agitación a 45 °C. Posteriormente se le agregan 0.014 g (1.6490×10^{-5} mol) del catalizador **II**. Después de 2 h de reacción, el polímero se precipita en un vaso de precipitados con 50 mL de metanol. Finalmente, se filtra y seca bajo vacío. El polímero obtenido es de color blanco (**Esquema 4**).



Esquema 4. Polimerización de los monómeros **2a** y **2b** vía ROMP.

4. Modificación de polímeros.

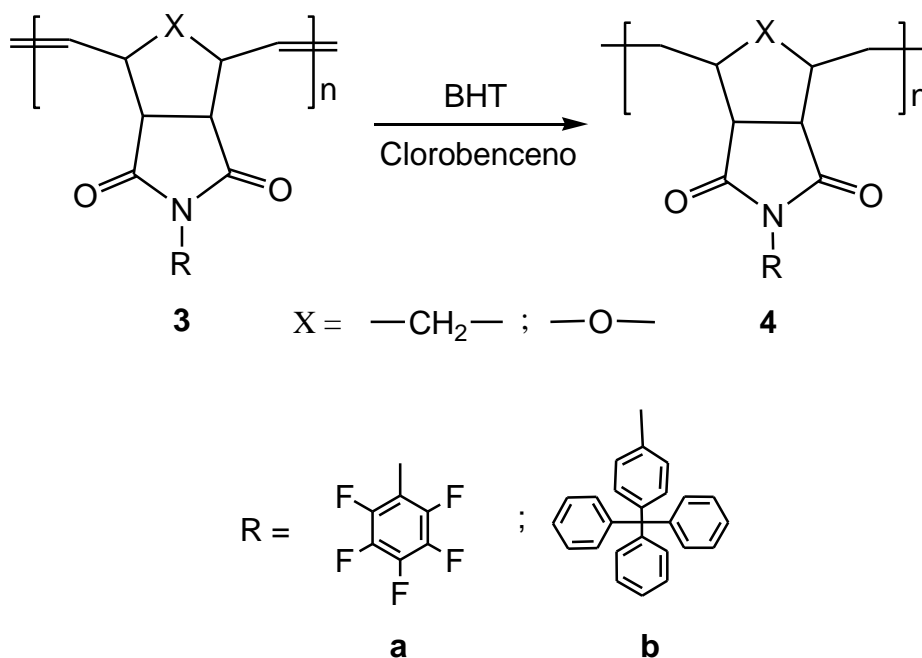
4.1. Hidrogenación del polímero 3a.

En un matraz con atmósfera de nitrógeno, se disuelven 0.300 g (9.0576×10^{-4} mol) de polímero **3a**, 0.500 g (2.6848×10^{-3} mol) de *p*-toluensulfonilhidrazida, 0.006 g (2.5604×10^{-5} mol) de 3,5-di-*tert*-4-butilhidroxitolueno y 0.5 mL de tripropilamina en 36 mL de clorobenceno. La disolución se mantiene en agitación entre 130 y 135 °C.

Después de 24 h de reacción, el polímero se precipita en 150 mL de metanol caliente. Finalmente, se purifica y se seca a 40 °C durante 24 h con vacío. El polímero obtenido **4a** es color blanco perla (**Esquema 5**).

4.2. Hidrogenación del polímero 3b.

En un matraz con atmósfera de nitrógeno, se disuelven 0.300 g (6.2294×10^{-4} mol) de polímero **3b**, 0.400 g (2.1478×10^{-3} mol) de *p*-toluensulfonilhidrazina, 0.006 g (2.5604×10^{-5} mol) de 3,5-di-*tert*-4-butilhidroxitolueno y 0.400 mL de tripropilamina en 36 mL de clorobenceno. La disolución se mantiene en agitación entre 130 y 135 °C. Después de 24 h de reacción, el polímero se precipita en 150 mL de metanol caliente. Finalmente, se purifica y se seca a 40 °C durante 24 h con vacío. El polímero obtenido **4b** es de color ligeramente amarillo (**Esquema 5**).



Esquema 5. Hidrogenación de los polímeros **3a** y **3b**.

4.3. Sulfonación del polímero 4a.

Polímero *exo-N*-pentafluorofenil-7-oxanorborene-5,6-dicarboximida hidrogenado **4a** (0.300 g, 9.0033×10^{-4} mol), 4-hidroxibencensulfonato de sodio dihidratado (0.400 g, 1.7227×10^{-3} mol) y carbonato de potasio (0.500 g, 3.6176×10^{-3} mol) fueron mezclados en un matraz con ambiente de nitrógeno usando una trampa Dean-Stark (**Figura 14**), la mezcla de reacción se mantuvo en agitación en 15 mL de disolvente (*N,N*-dimetilacetamida-tolueno 2:1) a 120 °C durante 9 h. A los 15 min, se puede observar

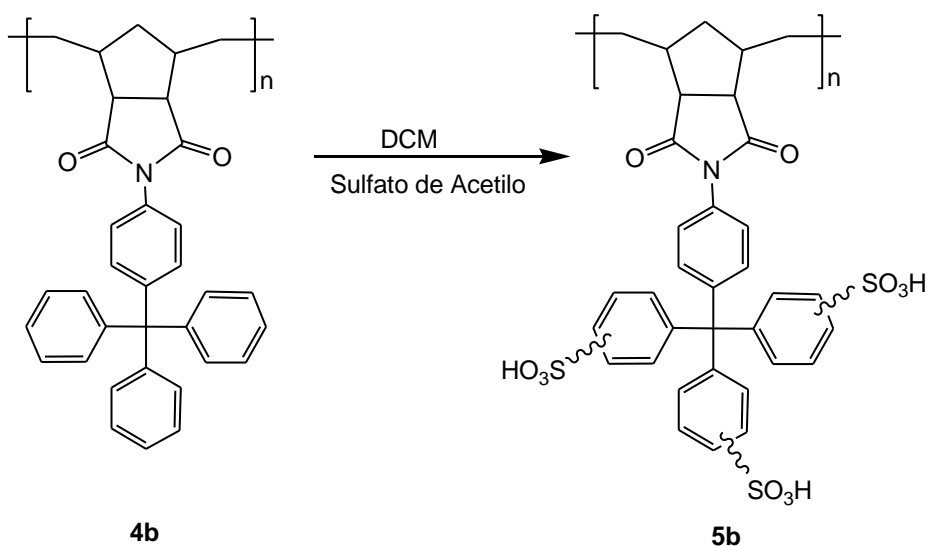
Esquema 6. Sulfonación del polímero hidrogenado 4a.

4.4. Síntesis del sulfato de acetilo.

Para la sulfonación del polímero **4b** es necesario preparar sulfato de acetilo de la siguiente manera. En un matraz con atmósfera de nitrógeno, son enfriados a 0 °C, 3.00 mL de diclorometano por 10 minutos con agitación constante. Posteriormente, son añadidos 0.40 mL de anhídrido acético y 10 minutos después 0.18 mL de ácido sulfúrico.

4.5. Sulfonación del polímero 4b.

En un matraz con atmósfera de nitrógeno, se disuelven 0.20 g (4.1356×10^{-4} mol) del polímero **4b** en 12 mL de diclorometano. Posteriormente, son adicionados 3.58 mL de sulfato de acetilo. La mezcla de reacción es mantenida con agitación constante a temperatura ambiente por 18 h. A continuación, el polímero **5b** es precipitado en 60 mL de metanol. Finalmente, se filtra y se seca con vacío. El polímero obtenido **5b** es de color gris (**Esquema 7**).



Esquema 7. Sulfonación del polímero hidrogenado 4b.

5. Preparación de las membranas poliméricas.

Se disuelven 0.30 g de polímero en 10 mL de cloroformo 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. El producto final es una película translúcida que se seca con vacío a 52 °C durante 24 h (**Figura 15**).

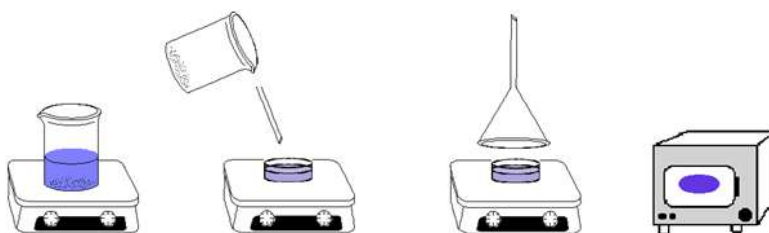


Figura 15. Procedimiento de obtención de las membranas poliméricas.

6. 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 fue determinada por análisis gravimétrico. Fueron cortadas las membranas para eliminar los bordes y colocadas en vasos de precipitado con 100 mL de agua destilada por 24 h. A continuación la membrana fue retirada en una acción rápida del vaso de precipitado, colocada sobre un papel absorbente y con cuidado se retiró el exceso de agua. A continuación, es determinado su peso en estado húmedo ($W_{húmedo}$). Esta acción se repitió 4 veces a intervalos de 2 h a partir del primer peso. Posteriormente, la membrana fue 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 h la membrana fue enfriada hasta la temperatura ambiente determinado su peso en estado seco (W_{seco}). Esta acción se repitió 3 veces a intervalos de 24 h a partir del primer peso. El peso en estado húmedo ($W_{húmedo}$) y en estado seco (W_{seco}) es el promedio de las mediciones efectuadas en cada procedimiento, respectivamente. Finalmente, el porcentaje de absorción de agua (W_U) fue calculado de acuerdo con la siguiente ecuación:

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

El proceso para la determinación del W_U es ilustrado en la **Figura 16**.

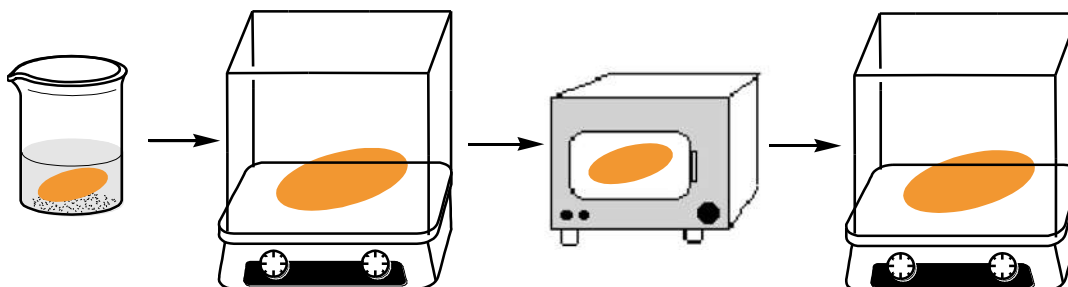


Figura 16. Determinación de la obtención de agua (W_u).

7. Capacidad de Intercambio Iónico (IEC).

La medición de la capacidad de intercambio iónico de las membranas fue determinada por titulación química. Inicialmente, la membrana es secada en el horno con vacío por 24 h 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 h para su activación completa. Transcurrido el tiempo se retira 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 alcanza un pH neutro. A continuación, la membrana es sumergida en 50 mL de NaCl 1 [M] y 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. Transcurrido el tiempo se procede a titular la disolución con una solución de NaOH. Este procedimiento se realizó 3 veces y a partir del promedio de las mediciones fueron realizados los cálculos correspondientes para la determinación del IEC utilizando la siguiente expresión:

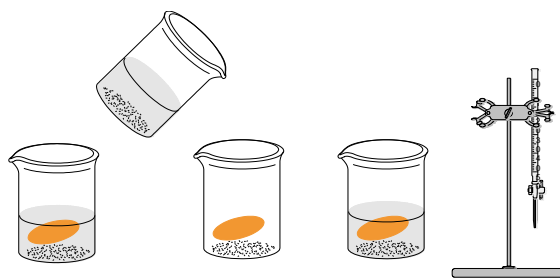
$$IEC = \frac{CV}{W_{seco}} = \frac{\text{miliequivalentes}}{\text{gr de muestra seca}}$$

Donde: C: Concentración molar de la solución de NaOH.

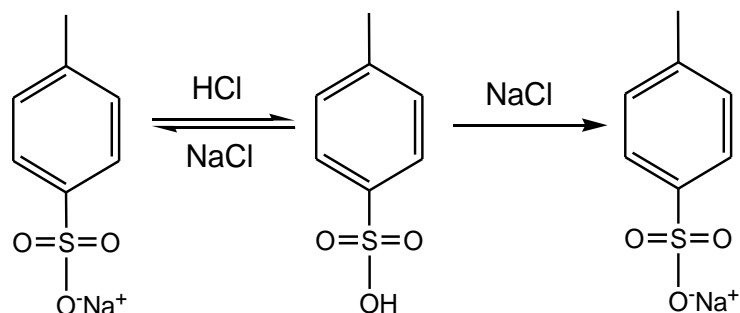
V: Volumen gastado de solución molar de NaOH en mL.

W_{seco} : Peso de la membrana seca en g.

Este proceso se ejemplifica en la **Figura 17**.

**Figura 17.** Análisis volumétrico para la obtención del IEC.

En el **Esquema 8** vemos representado el intercambio de los protones del grupo sulfónico por cationes sodio, lo cual sucede químicamente al medir la capacidad de intercambio iónico de nuestros materiales poliméricos.



Esquema 8. Representación esquemática del intercambio de los protones del grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ por cationes sodio.

8. Fracción de Volumen Libre (FFV).

La fracción de volumen libre fue calculada por el método de contribución de grupo de Bondi de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$FFV = \frac{V - V_o}{V}$$

Donde V y V_o son, respectivamente, el volumen específico ($1/\rho$) y el volumen ocupado específico. V_o puede ser calculado a partir del volumen de van der Waals (V_w) como $V_o = 1.3V_w$ utilizando los datos publicados en el libro de van Krevelen (**ANEXO 1**) [27].

9. Mediciones.

Con la espectroscopía de infrarrojo se confirmaron los grupos funcionales de los nuevos monómeros y polímeros modificados sintetizados. Los análisis de los monómeros se realizaron en polvo mientras que los análisis de los polímeros se realizaron en películas. Las mediciones se realizaron empleando un espectrofotómetro FT-IR Nicolet modelo 510P.

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

Las determinaciones de las temperaturas de transición vítrea (T_g) se llevaron a cabo mediante análisis termomecánico (TMA) utilizando el equipo TMA2940 de TA Instruments, así como, calorimetría diferencial de barrido (DSC), los cuales fueron realizados utilizando un instrumento Perkin-Elmer DSC-7. Los experimentos se efectuaron a una velocidad de 10 °C/min bajo una atmósfera de nitrógeno.

Las temperaturas de descomposición de los polímeros (T_d) se determinaron 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 DuPont2100.

La difracción de Rayos X se llevó a cabo en un difractómetro Siemens D-5000 entre 4 y 70 grados de la escala de 2θ , a 35 kV y 25 mA, utilizando radiación de cobre $K\alpha = 1.54 \text{ \AA}$. La muestra se analizó en película de 5 cm de diámetro y 1.0 mm de espesor obtenidas a partir de las disoluciones de polímero en cloroformo.

Las densidades de las muestras fueron medidas a temperatura ambiente por el método de flotación en una balanza analítica Sartorius modelo Quintix 124-1s 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.

XIV.RESULTADOS Y DISCUSIONES

En la **Tabla 4** se observan los rendimientos en peso y puntos de fusión de los nuevos monómeros sintetizados. La estructura química y pureza de éstos fue determinada a partir de los espectros de FT-IR, ^1H -RMN, ^{13}C -RMN y ^{19}F -RMN, respectivamente.

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

Monómero	Rendimiento en peso (%)	T _f (°C)
2a	63	115-117
2b	69	>240

En las **Figura 18-22** se muestran los espectros de infrarrojo de los nuevos monómeros y polímeros sintetizados, con base en ellos se confirmaron los grupos funcionales de las estructuras propuestas. Estos espectros son muy similares entre sí y en ellos se observan las bandas de absorción características de los grupos carbonilos (C=O) alrededor de 1704 cm^{-1} y 1720 cm^{-1} . Las señales correspondientes a la tensión del grupo C–H son observadas en 2991 cm^{-1} y 2926 cm^{-1} , respectivamente. La tensión del grupo C=C se encuentra entre 1595 cm^{-1} y 1592 cm^{-1} , el grupo C–N muestra señal entre 1396 cm^{-1} y 1367 cm^{-1} . La tensión del grupo C–F se observa en 1317 cm^{-1} . La tensión del carbono cuaternario se observa entre 1187 cm^{-1} y 1147 cm^{-1} . La tensión del grupo –SO₃H se encuentra entre 800 y 600 cm^{-1} .

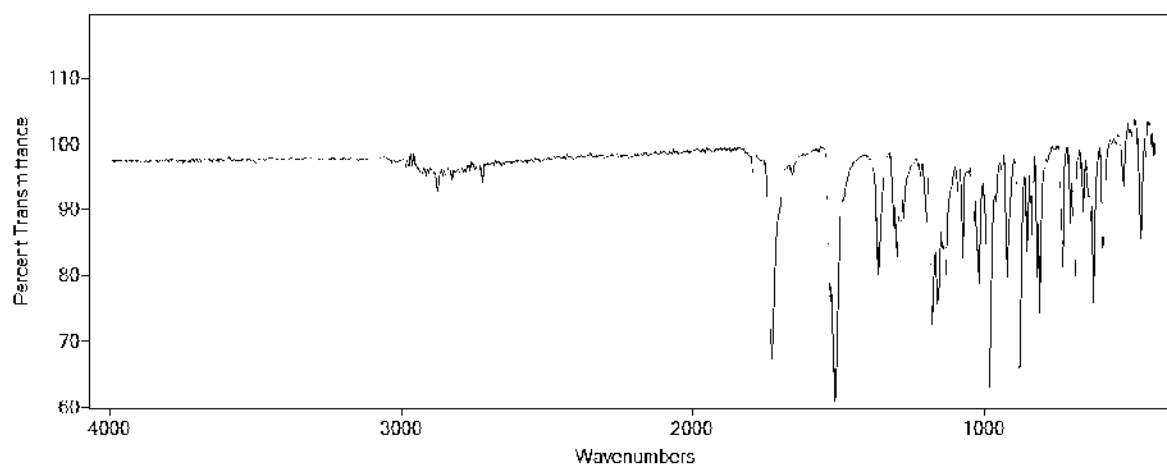


Figura 18. Espectro de FT-IR del monómero **2a**.

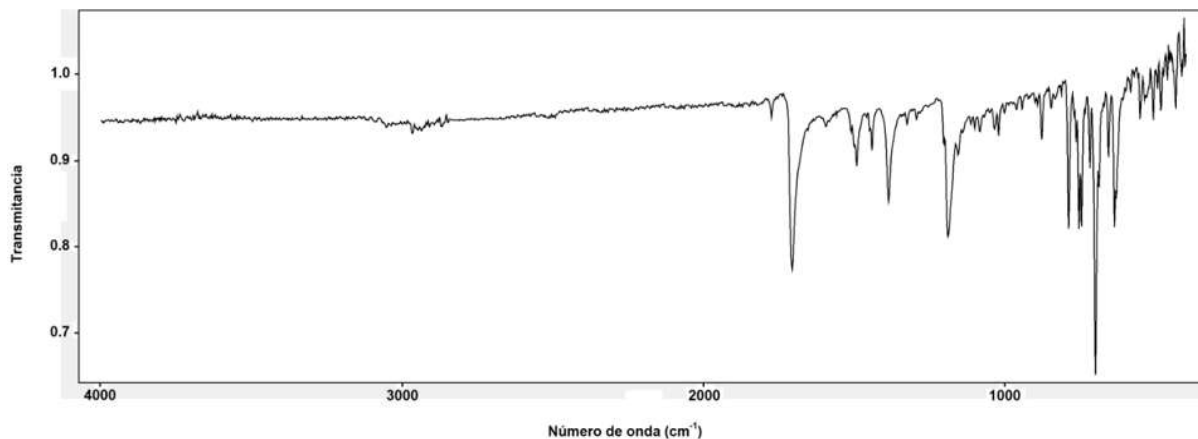


Figura 19. Espectro de FT-IR del monómero **2b**.

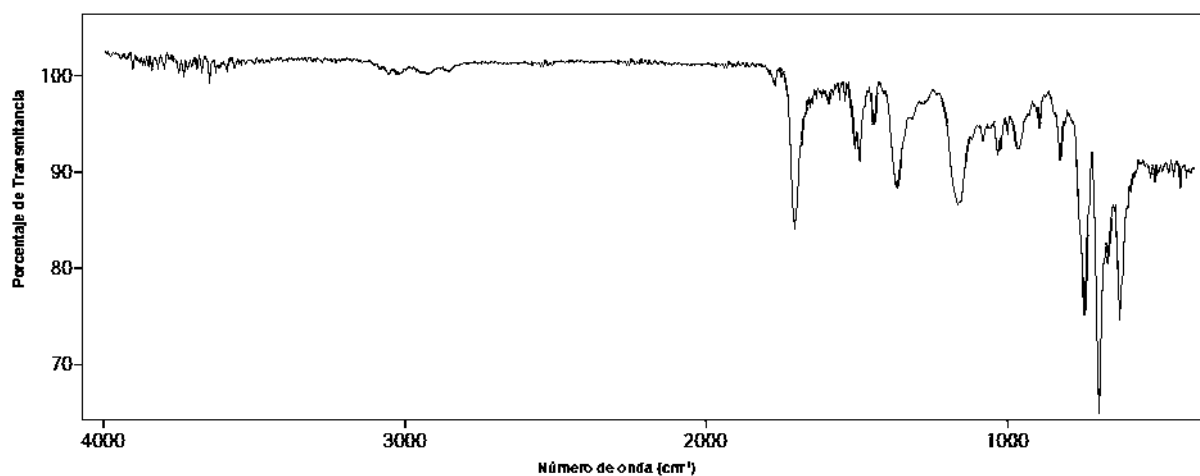


Figura 20. Espectro de FT-IR del polímero **3b**.

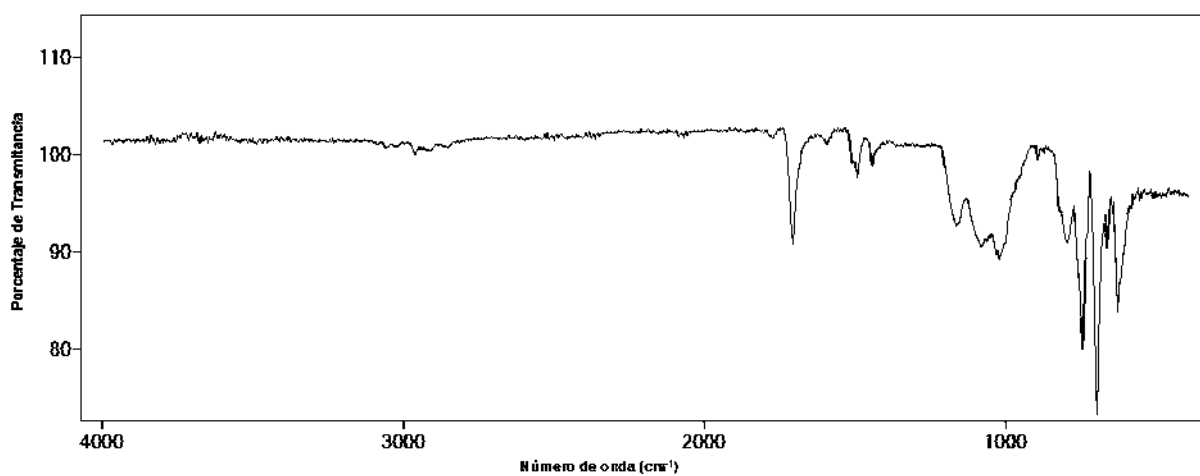


Figura 21. Espectro de FT-IR del polímero hidrogenado **4b**.

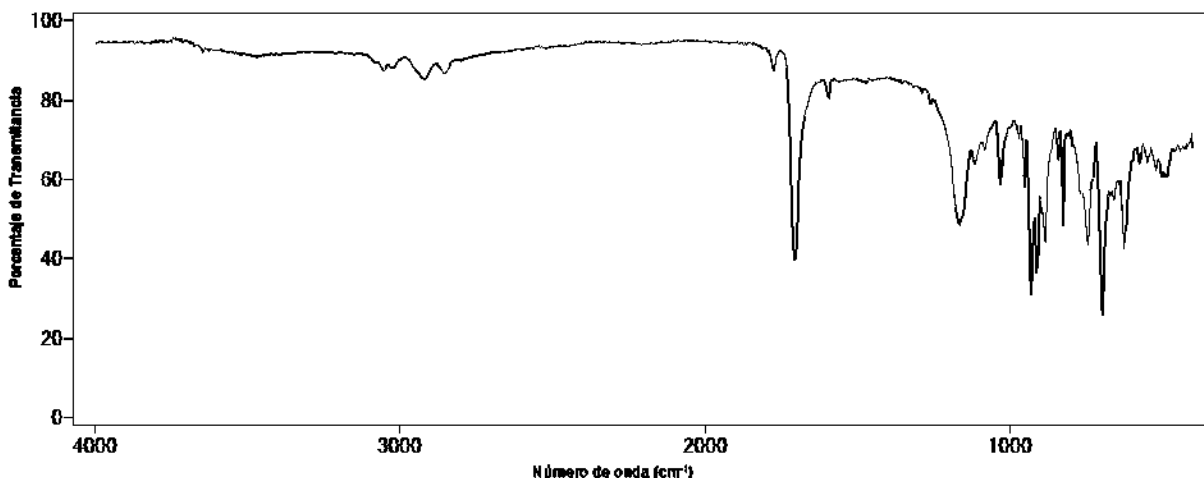


Figura 22. Espectro de FT-IR del polímero sulfonado **5b**.

La estructura química de los nuevos monómeros y polímeros sintetizados y modificados, es determinada a partir de los espectros ^1H -RMN, ^{13}C -RMN y ^{19}F -RMN (**Figura 23-28**). En los espectros de ^1H -RMN las señales correspondientes a los protones el doble enlace carbono-carbono existen en cada una de las moléculas de los monómeros y son observadas alrededor de 5.9 – 6.0 ppm, los protones aromáticos se observan en la región de 7.0 – 7.5 ppm, mientras que los protones metilénicos se localizan entre 1.4 – 2.5 ppm. En los espectros de ^{13}C -RMN también pueden observarse tanto la señal del grupo carbonilo como la del doble enlace en 170 – 180 ppm y 135 – 150 ppm, respectivamente. Finalmente, en los espectros de ^{19}F -RMN se observan las señales correspondientes a los átomos de flúor equivalentes contenidos en los grupos $-\text{F}$, estas señales se localizan en la región de -140 a -160 ppm.

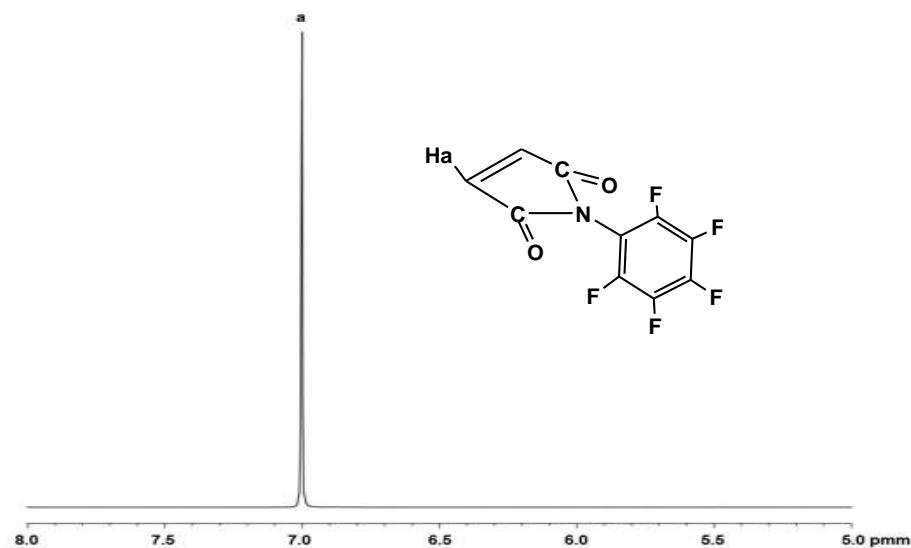


Figura 23. Espectro de ^1H -RMN de la Maleimida **1a**.

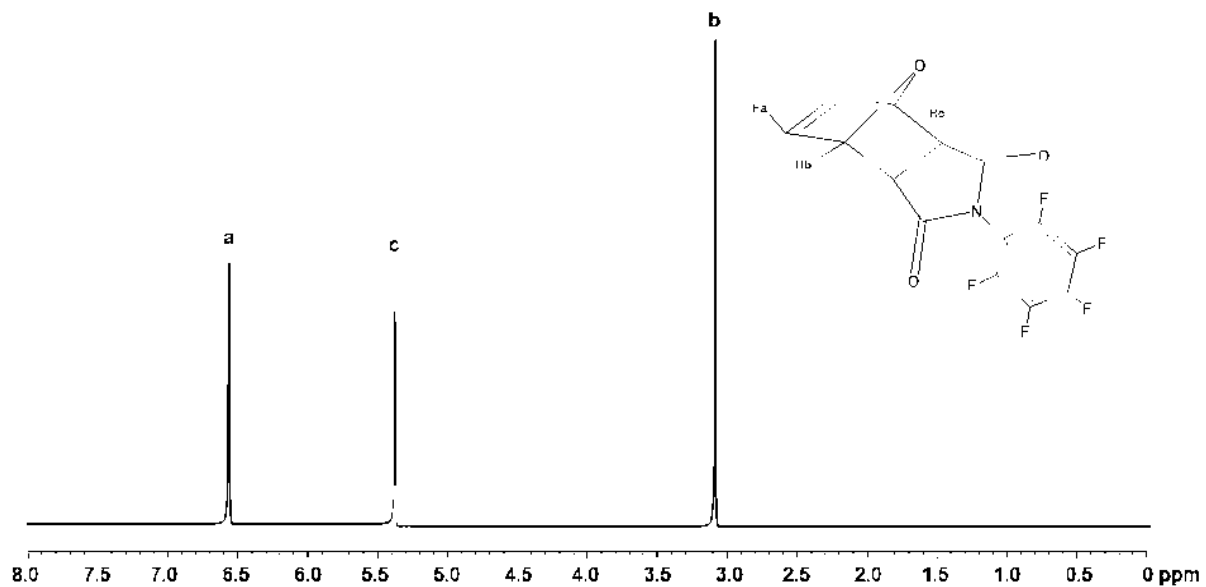


Figura 24. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ del monómero **2a**.

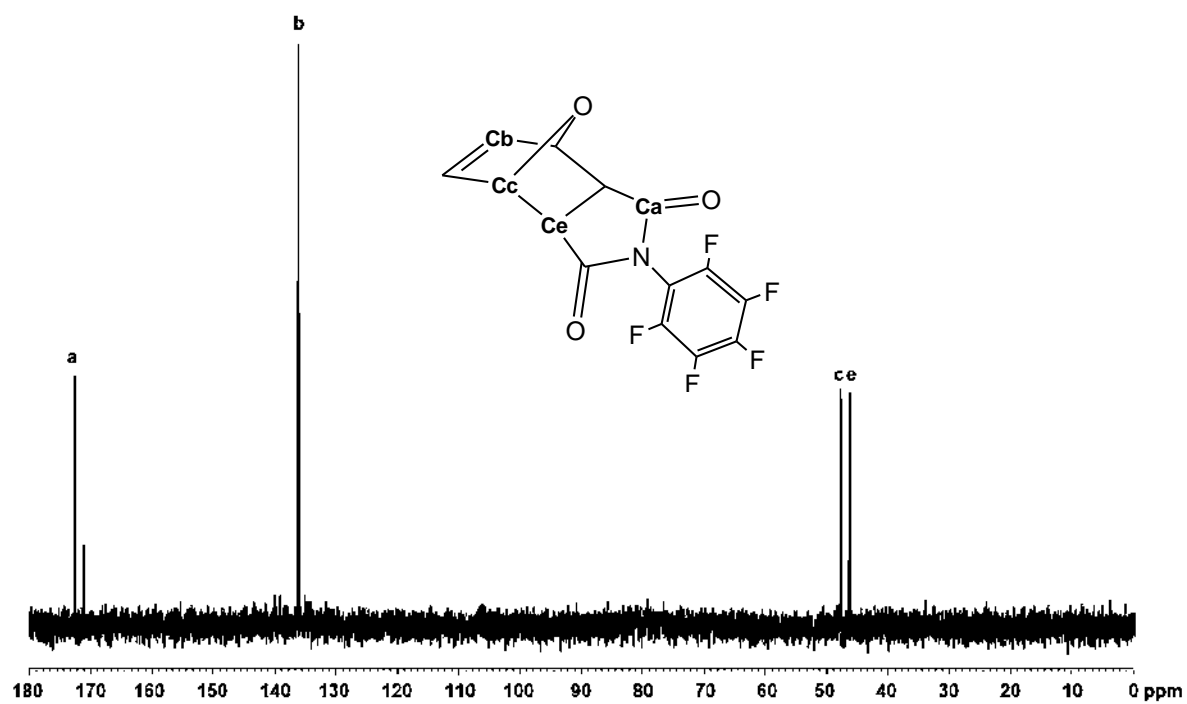


Figura 25. Espectro de $^{13}\text{C-RMN}$ del monómero **2a**.

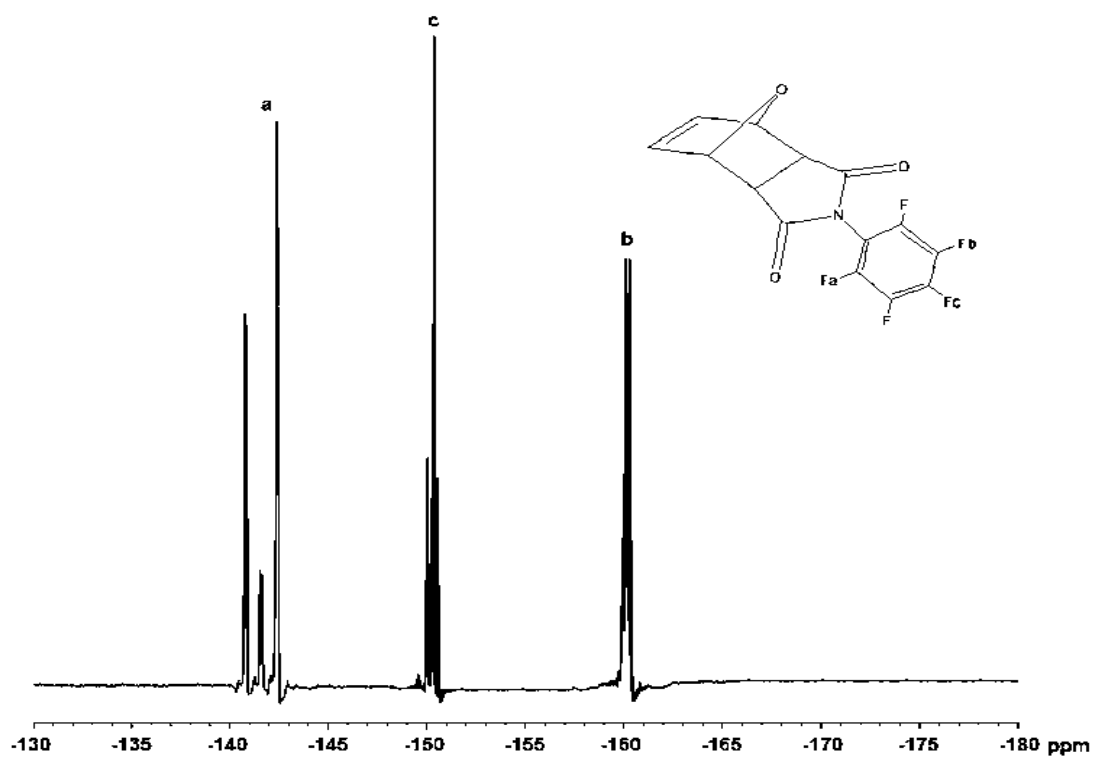


Figura 26. Espectro de ^{19}F -RMN del monómero **2a**.

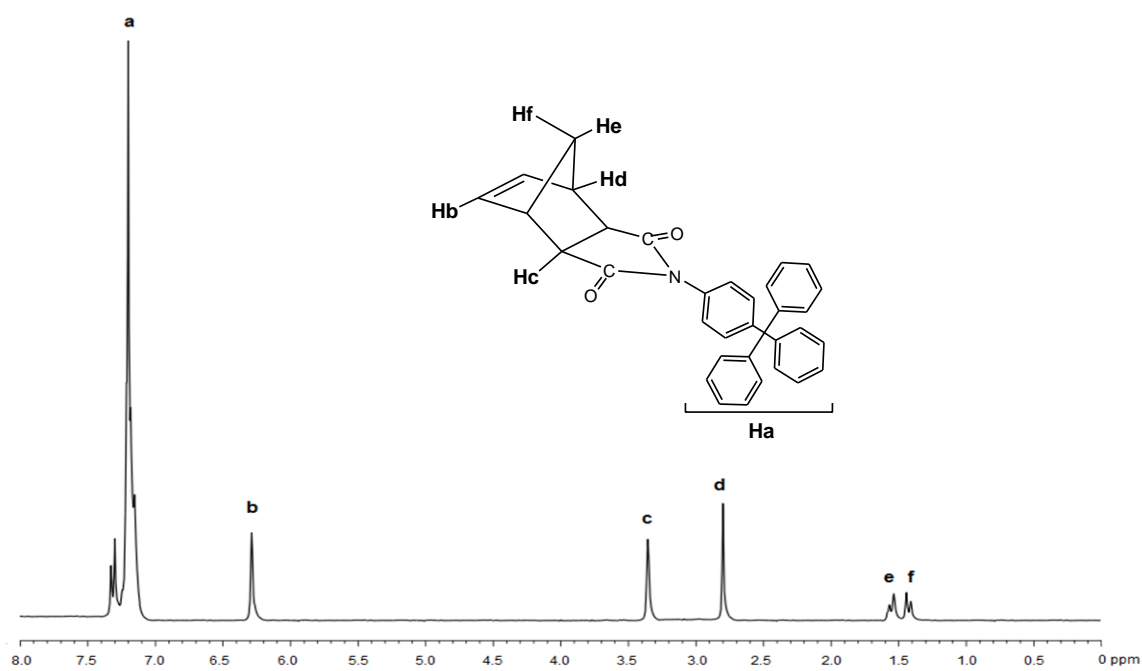


Figura 27. Espectro de ^1H -RMN del monómero **2b**.

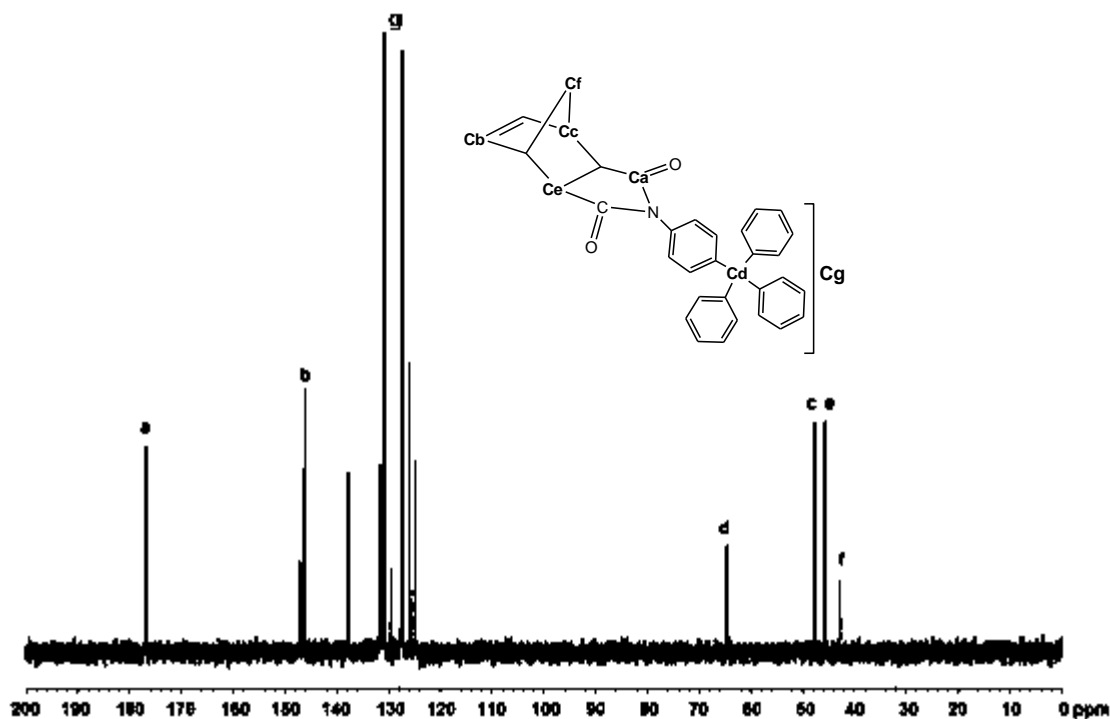


Figura 28. Espectro del ^{13}C -RMN del monómero **2b**.

Una vez obtenidos los nuevos monómeros se llevaron a cabo reacciones de polimerización vía ROMP con el catalizador de rutenio de Grubbs de 1^a y 2^a Generación mostrados en la **Figura 4** de acuerdo con la metodología descrita [28][29]. Las polimerizaciones se llevaron a cabo de manera exitosa, los polímeros obtenidos eran fibrosos y de color blanco los cuales fueron hidrogenados y posteriormente sulfonados. En la **Figura 29** se muestra la imagen fotográfica del monómero **2a**, que se puede ver como cristales aperlados (izquierda); y de su correspondiente polímero **3a** que se presenta como fibras blancas (derecha).



Figura 29. Monómero **2a** (izquierda) y su correspondiente polímero **3a** (derecha).

La **Figura 32** muestra las fotografías de los polímeros químicamente modificados, el polímero **3a** son fibras blancas (A), el polímero hidrogenado **4a** son fibras color blanco perla (B), mientras que el polímero sulfonado **5a** es un polvo amarillo oscuro (C).

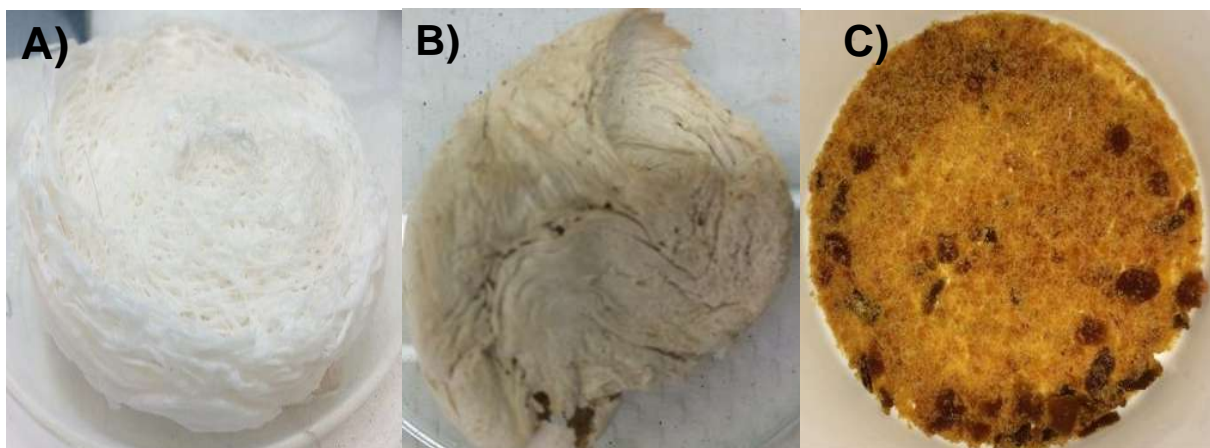


Figura 32. A) Polímero **3a**. B) Polímero hidrogenado **4a**. C) Polímero sulfonado **5a**.

Los polímeros hidrogenados **4a** y **4b** presentaron fibras muy resistentes y formaron películas quebradizas, sin embargo, fue posible determinar sus propiedades térmicas.

En seguida son presentados, en forma comparativa, los espectros de ^1H -RMN de los polímeros **3b**, **4b** y **5b** para mejor apreciación de los picos que los caracterizan (**Figura 33**).

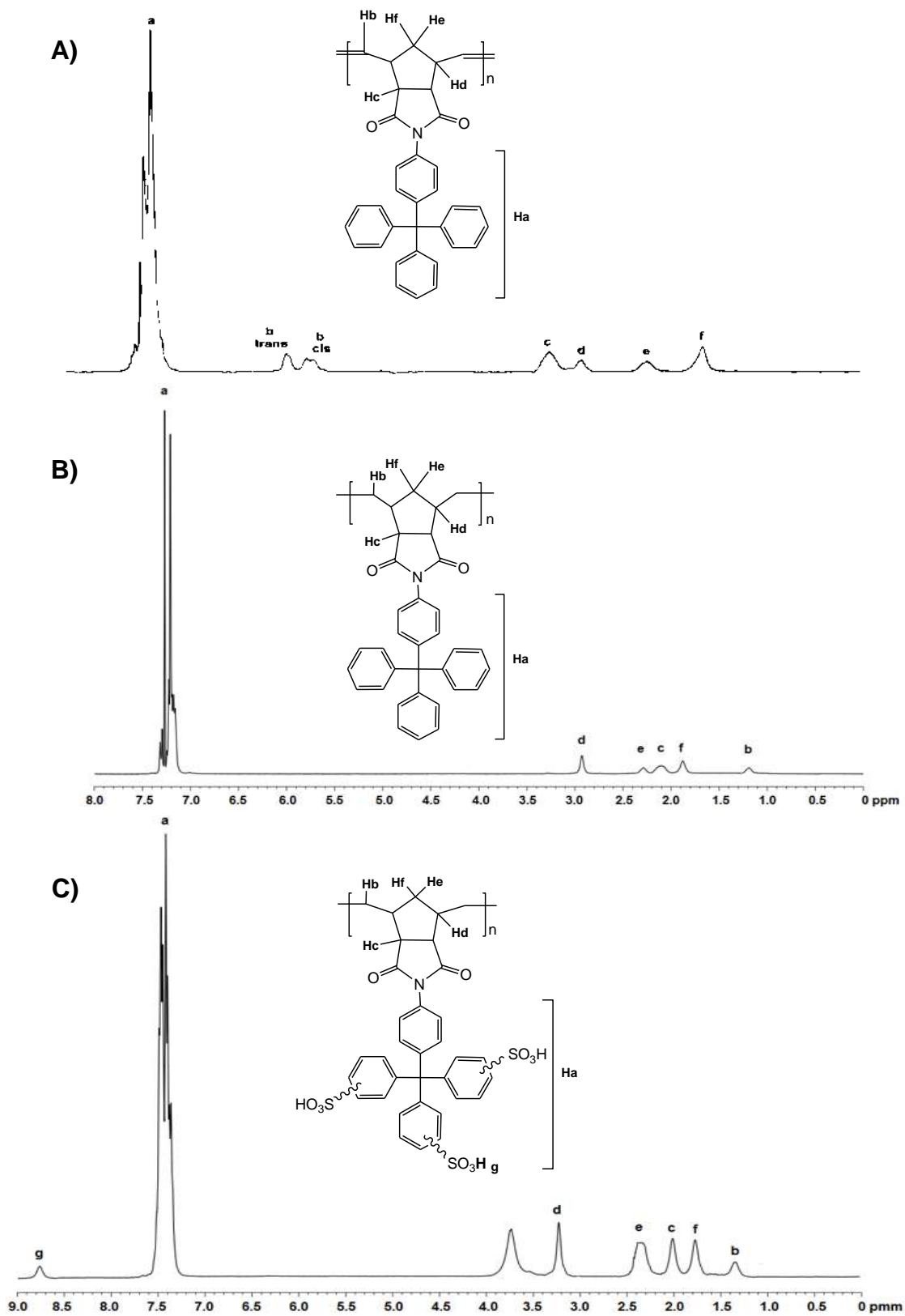


Figura 33. A) Espectro de ^1H -RMN del polímero **3b**. B) Espectro de ^1H -RMN del polímero hidrogenado **4b**. C) Espectro de ^1H -RMN del polímero sulfonado **5b**.

En la **Figura 34** se muestran las imágenes fotográficas de los polímeros químicamente modificados, el polímero **3b** son fibras blancas (A), el polímero hidrogenado **4b** son fibras ligeramente amarillas (B), mientras que el polímero sulfonado **5b** son fibras grises (C).

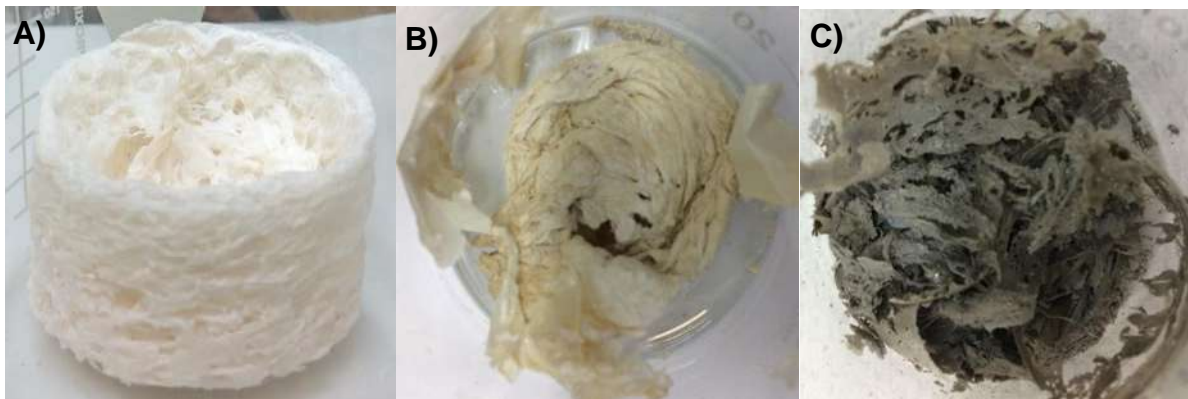


Figura 34. A) Polímero **3b**. B) Polímero hidrogenado **4b**. C) Polímero sulfonado **5b**.

Todos los polímeros son sometidos a pruebas de solubilidad, tanto para los análisis como para la elaboración de las membranas. El polímero sulfonado **5a** no pudo ser disuelto en ninguno de los disolventes orgánicos comunes (**Tabla 5**), por lo tanto, no se logró obtener el espectro de resonancia magnética y tampoco fue posible elaborar su membrana para su caracterización térmica y mecánica. Sin embargo, sí fue posible corroborar su obtención mediante el FT-IR que se presenta en la **Figura 35** y cuya tensión del grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ se encuentra entre 800 y 600 cm^{-1} . También se pudo observar que a medida de que se sulfona el polímero hidrogenado **4b** el producto adquiere una coloración café.

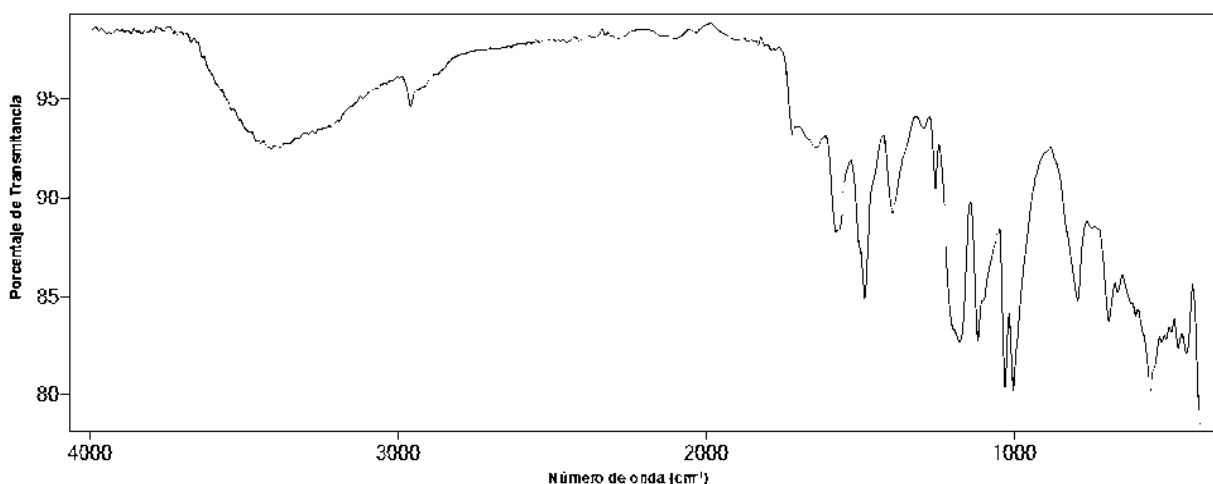
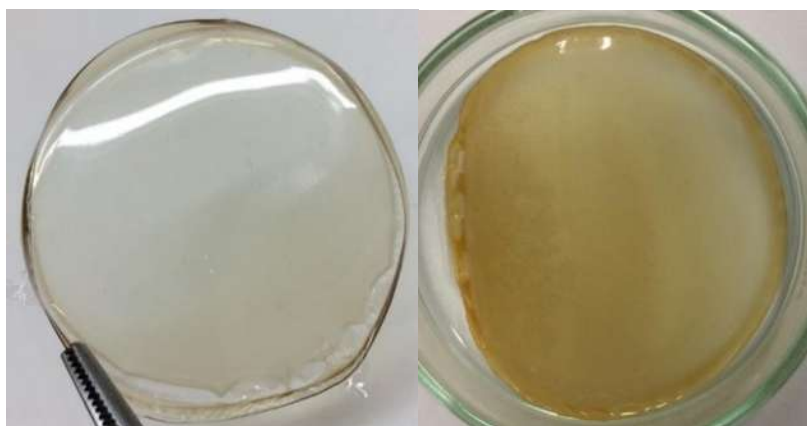


Figura 35. Espectro de FT-IR del polímero sulfonado **5a**.

Tabla 5. Solubilidad del polímero sulfonado **5b** en disolventes orgánicos comunes.

Disolvente	Solubilidad en frío	Solubilidad en caliente
Cloroformo	Insoluble	Insoluble
<i>N,N</i> -Dimetilformamida	Insoluble	Insoluble
Dimetil sulfóxido	Insoluble	Insoluble
<i>N,N</i> -Dimetilacetamida	Insoluble	Insoluble
<i>N</i> -metil-2-pirrolidona	Insoluble	Insoluble
1,1,2,2-Tetracloroetano	Insoluble	Insoluble

A partir de los polímeros obtenidos se prepararon sus membranas correspondientes (**Figura 36-38**), en el caso de los polímeros sulfonados **5a** y **5b**, se estudiaron sus características relacionadas con el transporte iónico.

**Figura 36.** Membrana del polímero **3a** (Izquierda). Membrana del polímero hidrogenado **4a** (Derecha).**Figura 37.** Membrana del polímero **3b** (Izquierda). Membrana del polímero hidrogenado **4b** (Derecha).

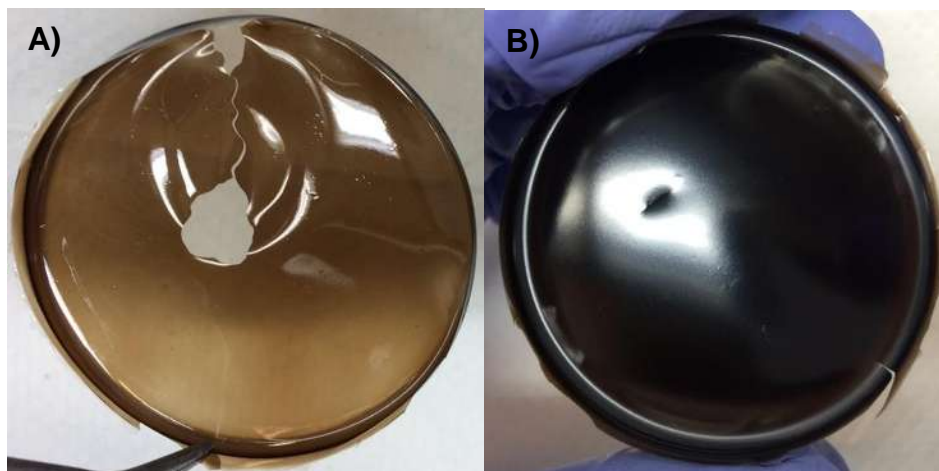


Figura 38. Membranas del polímero sulfonado **5b**: A) a partir de una baja concentración en masa de polímero en CHCl_3 y B) a partir de una alta concentración en masa de polímero en CHCl_3 .

Mediante el análisis termogravimétrico (TGA) podemos determinar la temperatura de descomposición, T_d , de los materiales poliméricos obtenidos. En el caso del polímero **3b** su T_d es de 438°C , la del polímero hidrogenado **4b** es de 451°C y la del polímero sulfonado **5b** presenta dos temperaturas, la primera T_{d1} observada a 333°C es atribuida a la pérdida de los grupos sulfónicos y la segunda temperatura T_{d2} observada a 446°C es atribuida a la descomposición de la cadena principal del polímero (**Figura 39-41**).

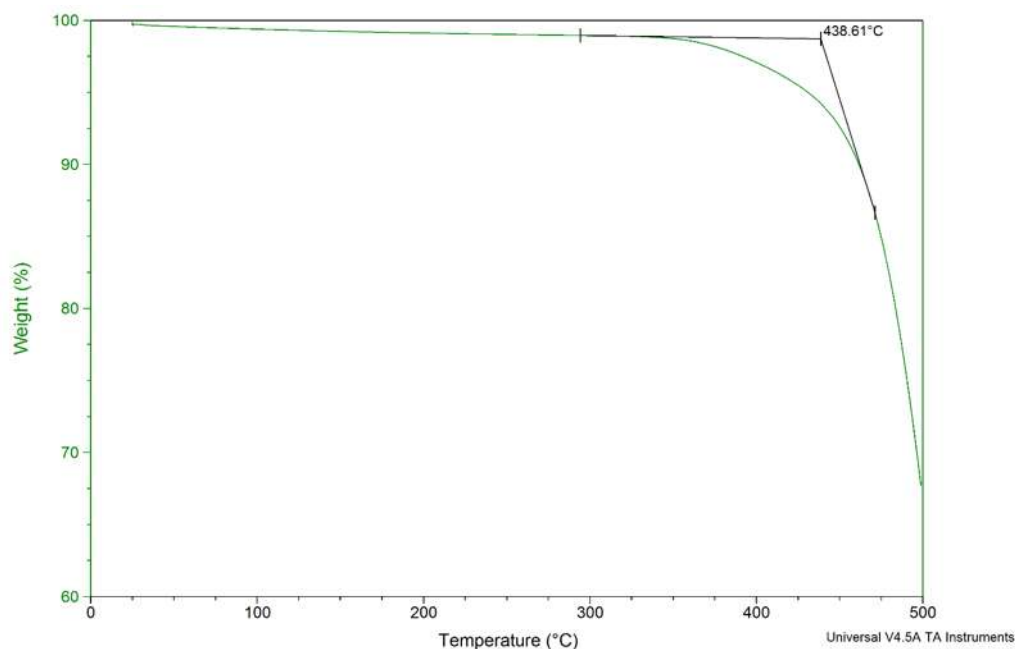


Figura 39. TGA del polímero **3b**.

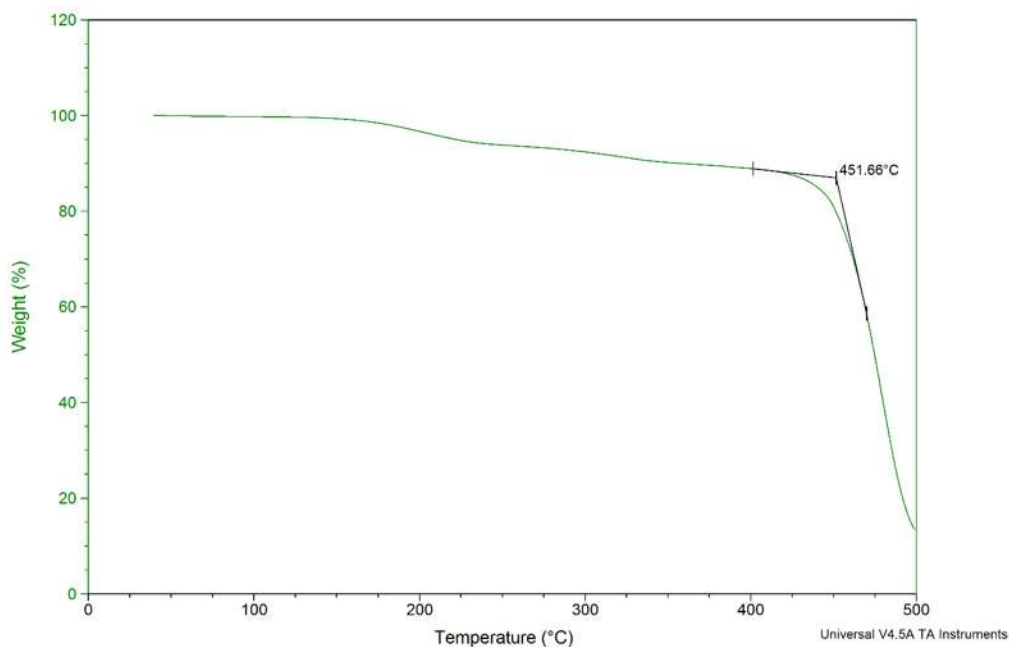


Figura 40. TGA del polímero hidrogenado **4b**.

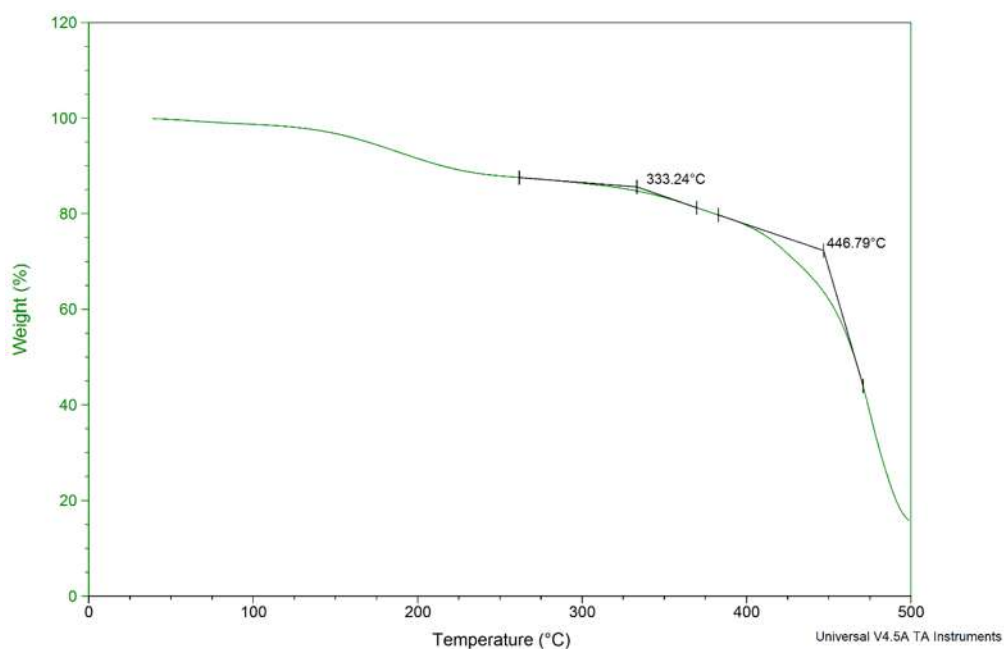


Figura 41. TGA del polímero sulfonado **5b**.

Así mismo, a partir del análisis termomecánico (TMA), es determinada la temperatura de transición vítrea, T_g . Para fines prácticos, esta temperatura indica, entre otras cosas, la temperatura máxima de operación a la cual un material puede ser aplicado. La T_g del polímero **3b** es de 268 °C y la del polímero hidrogenado **4b** es de 235 °C, **Figura 42-43**, respectivamente.

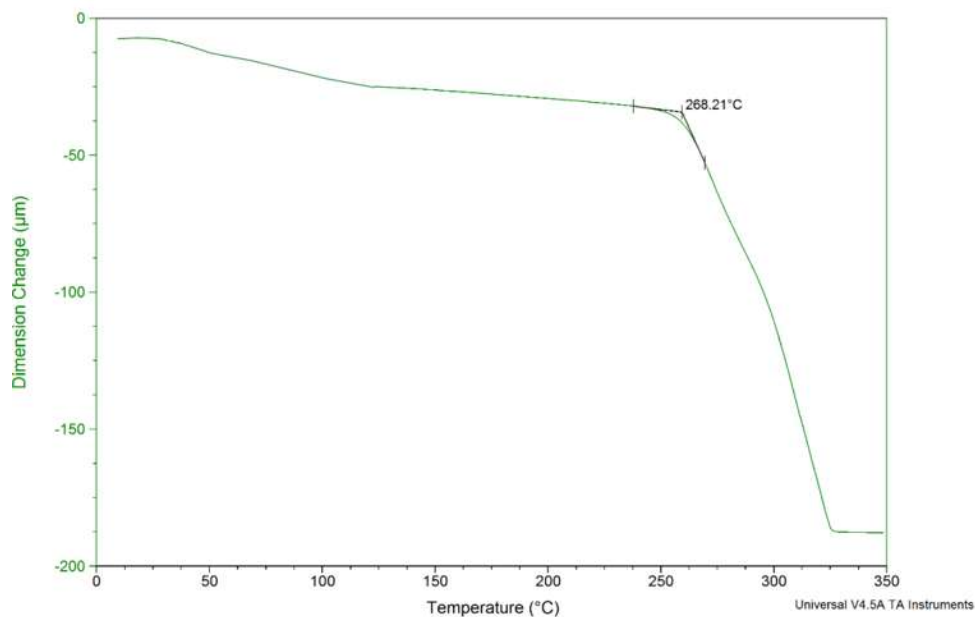


Figura 42. TMA del polímero **3b**.

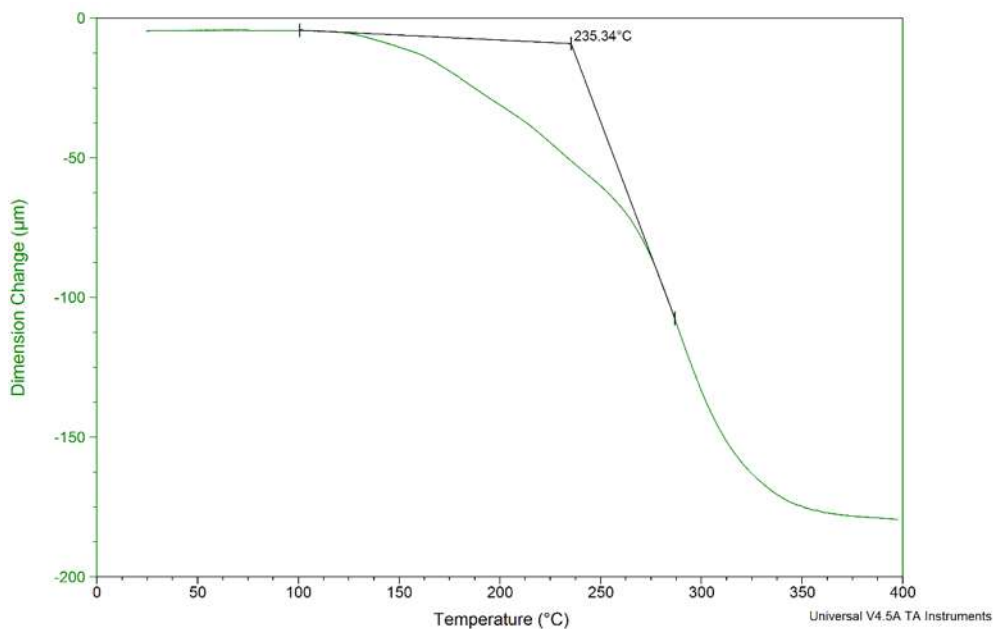


Figura 43. TMA del polímero hidrogenado **4b**.

La T_g de los materiales poliméricos también puede ser estimada por medio de la calorimetría diferencial de barrido (DSC). A partir del análisis de DSC efectuado al polímero sulfonado **5b** se puede observar una T_g de alrededor de 249 °C (**Figura 44**).

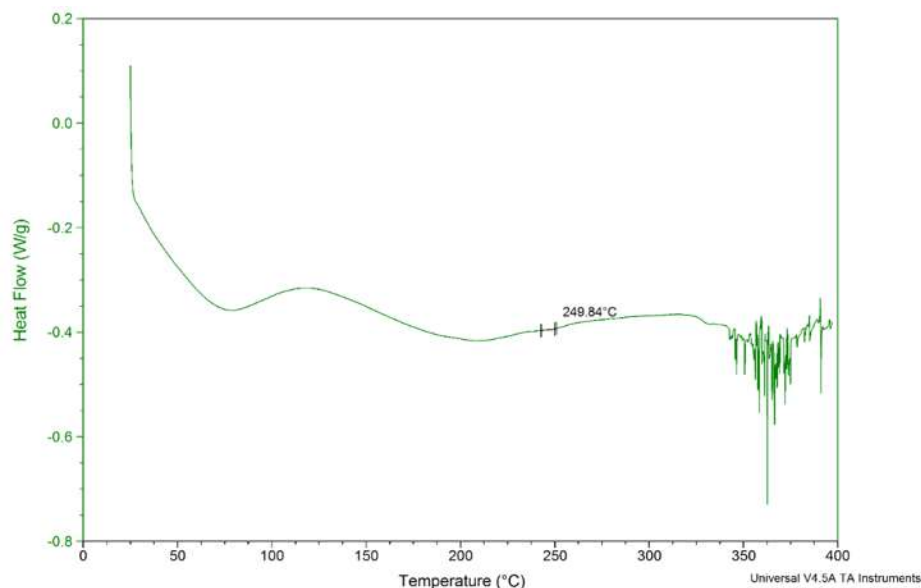


Figura 44. DSC del polímero sulfonado **5b**.

Las **Figura 45-47** muestran los difractogramas de Rayos X de los nuevos polímeros **3b**, **4b** y **5b**. Estos difractogramas muestran un patrón típico de difracción de un material amorfo que exhibe un máximo de intensidad de 19.3° en la escala de 2θ . Utilizando la expresión de la Ley de Bragg, $n\lambda = 2d \sin\theta$, obtenemos una distancia promedio de separación entre cadenas poliméricas, d , con valor de 4.58 \AA , 4.61 \AA y 4.60 \AA , respectivamente.

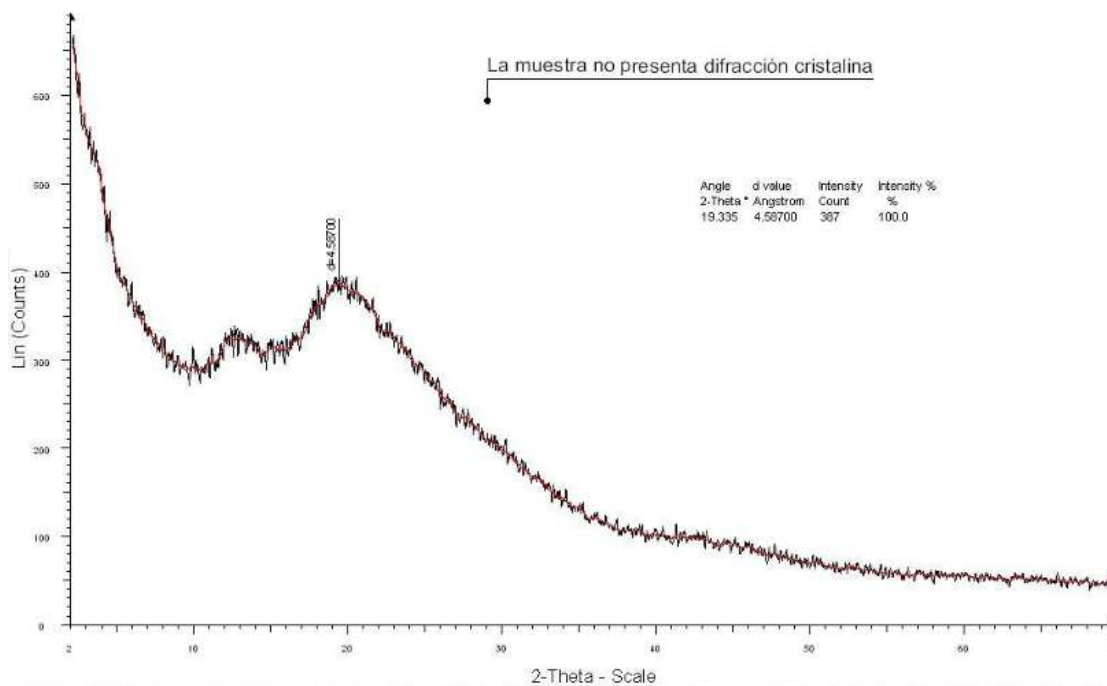


Figura 45. Patrón de difracción de Rayos X del polímero **3b**.

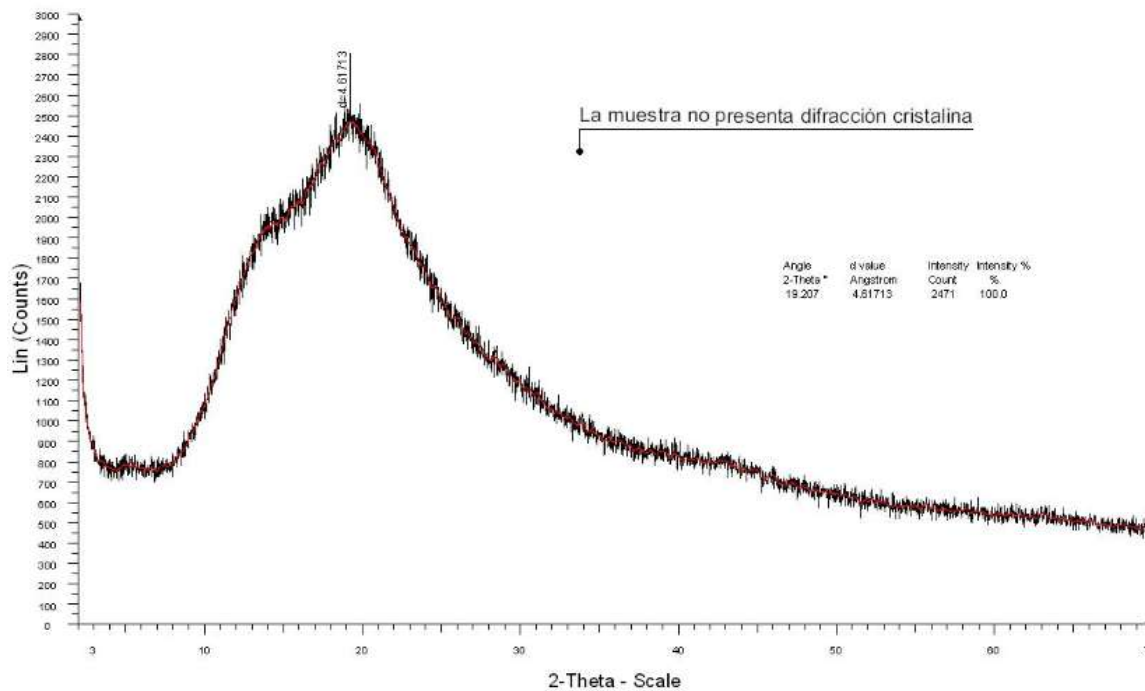


Figura 46. Patrón de difracción de Rayos X del polímero hidrogenado **4b**.

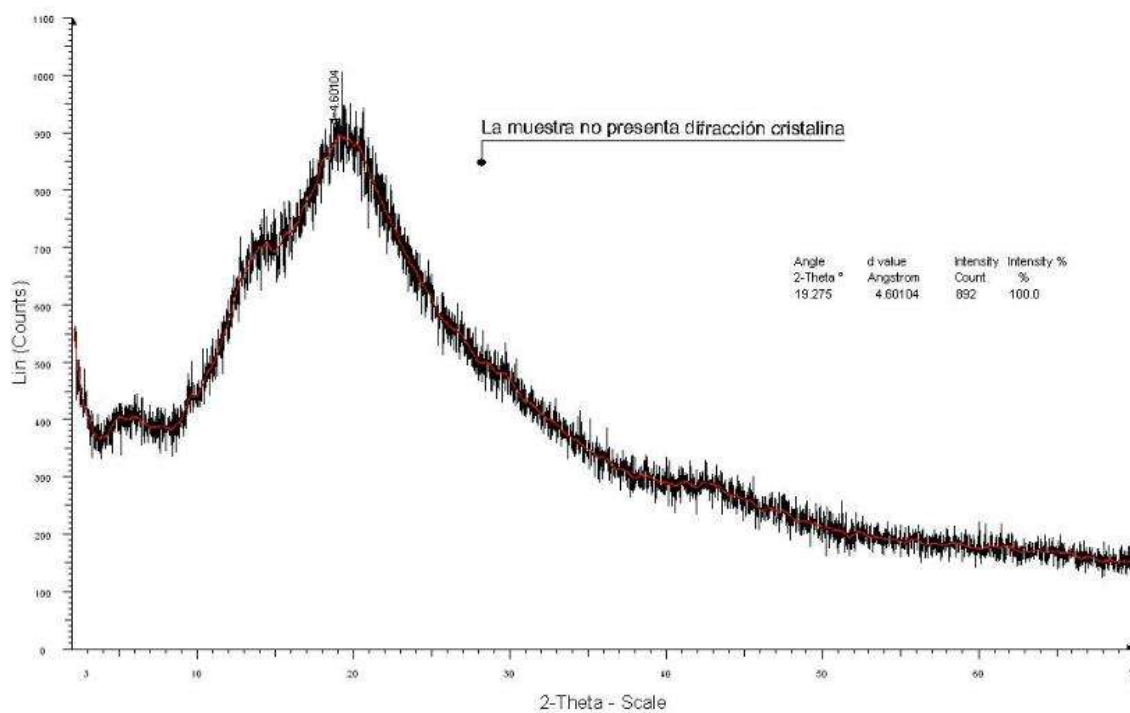


Figura 47. Patrón de difracción de Rayos X del polímero sulfonado **5b**.

En la **Tabla 6** se presentan las propiedades físicas de los nuevos polímeros **3a**, **4a**, **5a**, **3b**, **4b** y **5b**. Se puede observar que la membrana más densa es **3a** y la menos densa **4b**. A partir de la densidad se puede determinar la fracción de volumen libre (FFV) y se puede apreciar que el FFV varía dependiendo de la estructura química en los 6 tipos de polímeros.

Tabla 6. Propiedades físicas de los nuevos polímeros obtenidos.

Polímero	T _g (°C) ^a	T _d (°C) ^b	Densidad (g/mL) ^c	FFV (%) ^d
3a	187 ^[30]	448 ^[30]	1.557 ^[30]	0.178 ^[30]
4a	169	463	1.445	0.148
5a	No determinado	No determinado	No determinado	No determinado
3b	268	438	1.257	0.098
4b	235	451	1.242	0.120
5b	249 ^e	333 ^f 446 ^g	1.281	0.243

^aTemperatura de transición vítrea determinada por TMA.

^bTemperatura de descomposición determinada por TGA.

^cDensidad determinada por el método de flotación.

^dFactor de volumen libre calculado por el método de distribución de grupos de Bondi.

^eDeterminado por DSC.

^fTemperatura (T_{d1}) atribuida a la descomposición de los grupos sulfónicos.

^gTemperatura (T_{d2}) atribuida a la descomposición de la cadena principal del polímero.

Para determinar el W_U es necesaria la obtención de una membrana polimérica, sin embargo, debido a la insolubilidad del polímero sulfonado **5a** no fue posible elaborar una membrana y por consiguiente el W_U de este polímero no fue determinado. Por otra parte, a la membrana del polímero sulfonado **5b** le fue determinado un W_U de 27.7 %.

En cuanto a la capacidad de intercambio iónico (IEC) ambos polímeros sulfonados **5a** y **5b** fueron aptos para realizar esta medición y se obtuvieron los siguientes resultados: para el polímero sulfonado **5a** el IEC determinado es de 2.18 mmol/g y para el polímero sulfonado **5b** el IEC determinado es de 2.5 mmol/g, respectivamente.

Como se observa en la **Tabla 7**, estos valores indican que los materiales poliméricos desarrollados en este estudio pueden ser aplicados como PEMs ya que presentan propiedades iónicas comparables e incluso superiores en 0.60 mmol/g más a los valores de las membranas previamente reportadas por otros grupos de investigación.

Tabla 7. Algunas membranas PEM reportadas en la literatura y sus propiedades de intercambio iónico.

PEM	IEC (mmol/g) ^a	W _u (%)
BFAS 55 ^[31]	1.03	17
HFASS 55 ^[32]	1.60	22
SPEEKK-50 ^[33]	1.85	40
SHP-PFPPhNDI ^[9]	1.90	61
5a	2.18	---
5b	2.50	27

^a Determinado por titulación química.

Las estructuras químicas de los polímeros sulfonados cuyos valores están reportados en la **Tabla 7** se muestran a continuación. En la **Figura 48**, se observa una copoliámida sulfonada que contiene el grupo aromático fluoreno.

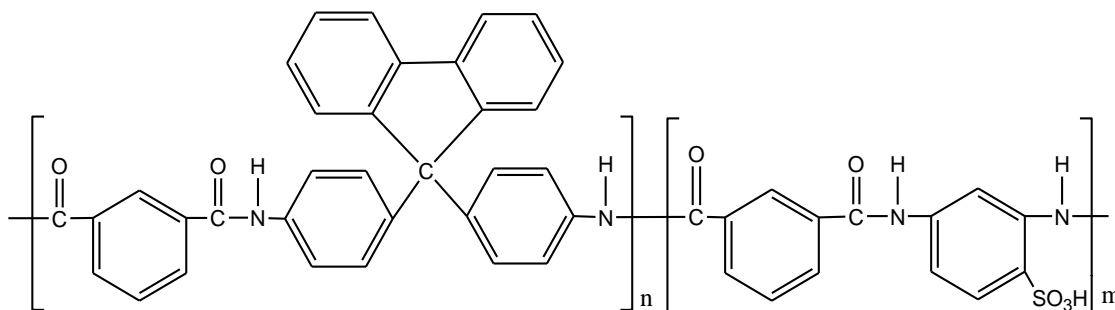


Figura 48. Estructura química del **BFAS 55**.

En la **Figura 49** se muestra la estructura química de una copoliámida sulfonada con el grupo hexafluoropropoxy.

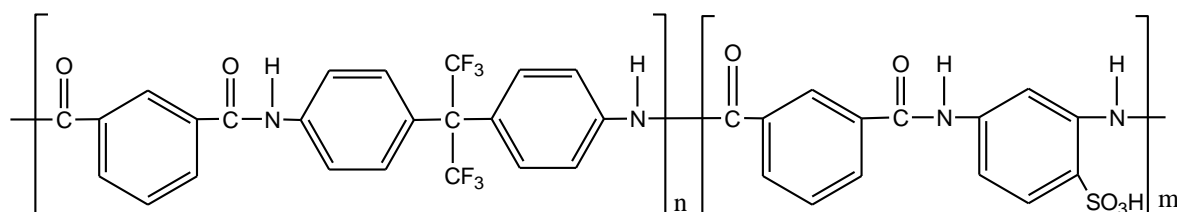


Figura 49. Estructura química del **HFASS 55**.

A continuación, en la **Figura 50** se observa la estructura química de una poliéter (éter cetona) cetona sulfonada.

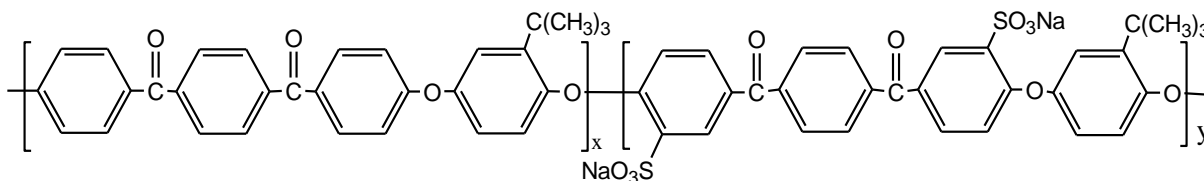


Figura 50. Estructura química del **SPEKK**.

En la **Figura 51** se presenta la estructura química de un polinorborneno fluorado hidrogenado y sulfonado.

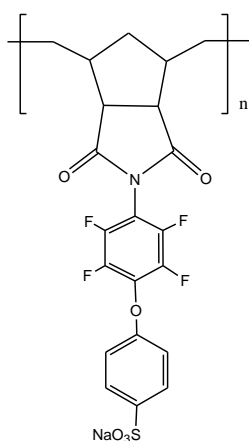


Figura 51. Estructura química del **SHP-PFPPhNDI**.

La **Figura 52** muestra la estructura química de un polioxanorborneno fluorado hidrogenado y sulfonado sintetizado en este estudio.

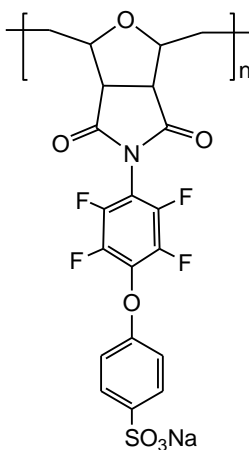


Figura 52. Estructura química del polímero sulfonado **5a**.

En la **Figura 53** se muestra la estructura química del polinorborneno hidrogenado con el grupo colgante trifenilmetano sulfonado que fue sintetizado en este estudio.

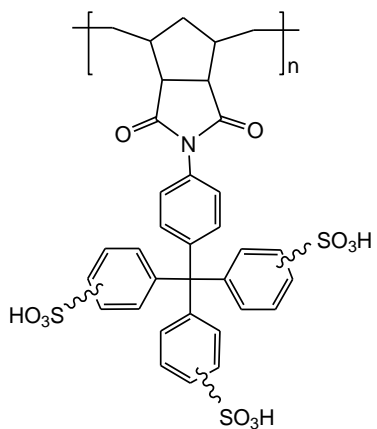


Figura 53. Estructura química del polímero sulfonado **5b**.

XV. CONCLUSIONES

- Se sintetizaron eficazmente los nuevos monómeros *exo-N*-pentafluorofenil-7-oxanorbornene-5,6-dicarboximida (**2a**) y *N*-(trifenilmetil)fenil-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximida (**2b**), empleando la metodología propuesta, obteniendo rendimientos entre el 60 y 70 %.
- Los nuevos monómeros **2a** y **2b** se polimerizaron exitosamente vía metátesis con apertura de anillo empleando bis(triciclohexilfosfina) bencilideno dicloruro de rutenio (I) y el [1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno](PCy₃)Cl₂Ru=CHPh (II), respectivamente. La estructura química de los nuevos monómeros y polímeros sintetizados fue confirmada satisfactoriamente mediante espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) y resonancia magnética nuclear (¹H, ¹³C, ¹⁹F-RMN).
- Las cadenas principales de los nuevos polímeros **3a** y **3b** fueron hidrogenadas cuantitativamente empleando *p*-toluenesulfonyl hydrazide. Los polímeros hidrogenados **4a** y **4b**, presentan una mayor estabilidad térmica en comparación con sus análogos insaturados como lo refleja el hecho de que la T_d de los polímeros saturados es mayor a la T_d de los polímeros insaturados.
- Los materiales hidrogenados poli(*exo-N*-pentafluorofenil-7-oxanorbornene-5,6-dicarboximida) hidrogenado (**4a**) y el poli(*N*-(trifenilmetil)fenil-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximida) hidrogenado (**4b**) fueron sulfonados eficazmente usando el ácido 4-hidroxibencensulfónico y el sulfato de acetilo, respectivamente.
- Los nuevos monómeros y polímeros sintetizados fueron caracterizados mediante espectroscopía de infrarrojo (FT-IR), resonancia magnética nuclear (¹H, ¹³C, ¹⁹F-RMN), análisis termomecánico (TMA), análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y rayos X, verificando así eficazmente la obtención de las estructuras propuestas.
- La capacidad de intercambio iónico (IEC) de los polímeros sulfonados **5a** y **5b**, determinada por titración, es de 2.18 mmol/g y 2.50 mmol/g, respectivamente. Las nuevas membranas sulfonadas exhiben IEC superiores a los valores de IEC de otras membranas de intercambio protónico desarrolladas por diversos grupos de investigación.

XVI.RECOMENDACIONES

Los resultados obtenidos en esta investigación respecto a la membrana del polímero sulfonado **5b**, indican que este polímero puede ser aplicado como membrana de intercambio protónico en celdas de combustible, debido a que presenta un elevado IEC comparable con el presentado por otras membranas de alto rendimiento reportadas en la literatura. Se recomienda determinar la conductividad protónica mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (*IES*) a temperatura ambiente. Adicionalmente, debido a sus altos valores de capacidad de intercambio iónico y de absorción de agua, este material puede ser estudiado como membrana para la captura de metales pesados en aguas residuales tales como Pb^{2+} y Hg^{2+} . Finalmente, se recomienda la copolimerización del polímero **3a** con el 2-norbornene, esto con la finalidad de que el copolímero obtenido, al hidrogenarlo y posteriormente sulfonarlo, se pueda disolver en algún disolvente orgánico común y así poder preparar una membrana polimérica. Como el polímero sulfonado **5a** presentó un alto IEC se espera que el copolímero obtenido pueda ser utilizado para la elaboración de membranas de intercambio protónico para celdas de combustible.

XVII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. J. L. Wade, Jr. *Química Orgánica*, Pearson Prentice Hall, 2010.
- [2]. F. A. Carey. *Química Orgánica*, Mc Graw Hill, 2006.
- [3]. Aranda Suárez, I. *Síntesis y caracterización de nuevas polinorbornén dicarboximidias entrecruzadas conteniendo al grupo trifluorometil*. Tesis de Licenciatura. UMSNH, México, 2015.
- [4]. K. J. Ivin, J. C. Mol. *Olefin metathesis and metathesis polymerisation*. Academic Press: New York, 1997.
- [5]. G. García de la Mora, K. Herrera-Guzmán, I. Grillasca-Rangel, A. Acosta-Huerta. *Desarrollo de método de metátesis en síntesis orgánica*; Premio Nobel de Química, 2005; 17; 34-44.
- [6]. A. A. Santiago, J. Vargas, S. Fomine, R. Gaviño, M. A. Tlenkopatchev, *Plynorbornene with Pentafluorophenyl Imide Side Chain Groups: Synthesis and Sulfonation*, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry; 2010; 48; 2925-2933.
- [7]. Christopher W. Bielawski, Robert H. Grubbs. *Living ring-opening metathesis polymerization*, Prog. Polym. Sci. 2007, 32, 1-29.
- [8]. C. W. Bielawski, R. H. Grubbs, *Highly Efficient Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP) Using New Ruthenium Catalysts Containing N-Heterocyclic Carbene Ligands*, Communications, Angew. Chem. Int., 2000; 39; 2903-2906.
- [9]. Santiago de la Cruz, A. A. *Síntesis y propiedades de conductividad iónica de nuevos polinorbornenos sulfonados*. Tesis de Doctorado. UNAM, México, 2011.
- [10]. Vargas Ortega, J. *Síntesis y aplicación de polímeros de nuevos derivados de norbornileno en la separación de gases*. Tesis Doctoral. UNAM, México, 2008.
- J. C. Mol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2004, 213, 39.
- [11]. Y. Qian, D. Zhang, J. Huang, H. Ma. A. S. C. Chan. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2004, 213, 39.
- [12]. J. C. Mol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2004, 213, 39.
- [13]. S. M. Roza Q., J. E. Tibaquirá G. *Celdas de combustible tipo membrana de intercambio protónico*. Scientia et Technia Año XIII. 2007, 37, 279-283.
- [14]. U. Cano Castillo. *Las celdas de combustible: verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica*. Boletín iie. 1999, 208-215.
- [15]. S. C. Hernandez, S. C. Cigarroa, J. L. D. Bernabé, R. de G. G. Huerta, E. H. Pacheco, P. K. Padmadas, A. Manzo-Robledo, H. M. Poggi-Varaldo, A. R. Castellanos, J. R. Varela, M. E. S. Castro, O. Savadogo, O. S. Feria, A. V.

- Larios. *CELDAS DE COMBUSTIBLE*. Editores: F. J. Rodríguez Varela, O. Solorza Feria, E. Hernández Pacheco. 2010.
- [16]. S. J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi. *Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications*. Science Direct. Elsevier. 2010, 35, 9349-9384.
- [17]. H. Li, S. Knights, Z. Shi, J. W. Van Zee, J. Zhang. *PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELLS, Contamination and Mitigation Strategies*. CRC Press, Taylor & Francis Group. 2010.
- [18]. S. M. Javaid Zaidi, T. Matsuura. *Polymer Membranes for Fuel Cells*. Springer Science+Business Media, LLC. 2009.
- [19]. Y. Tanaka. *Ion Exchange Membranes: Fundamentals and Applications*. Membrane Science and Technology, 12. Elsevier. 2007.
- [20]. S. Pereira Nunes, K. Peinemann. *Membrane Technology in the Chemical Industry*. Second, Revised and Extended Edition. WILEY-VCH. 2006.
- [21]. T. Higashira, K. Matsumoto, M. Ueda. *Sulfonated aromatic hydrocarbon polymers as proton Exchange membranes for fuel cells*. Polymer. Elsevier. 2009, 50, 5341-5357.
- [22]. Y. Zhao, J. Yin. *Synthesis and evaluation of all-block-sulfonated copolymers as proton exchange membranes for fuel cell application*. Journal of Membrane Science. Elsevier. 2010, 351, 28-35.
- [23]. S. Zhong, C. Liu, Z. Dou, X. Li, C. Zhao, T. Fu, H. Na. *Synthesis and properties of sulfonated poly (ether ether ketone ketone) containing tert-butyl groups as proton exchange membrane materials*. Science Direct. Journal of Membrane Science. Elsevier. 2006, 285, 404-411.
- [24]. A. R. Hajipour, B. F. Mirjalili, A. Zarei, L. Khazdooz, A. E. Rouho. *A novel method for sulfonation of aromatic rings with silica sulfuric acid*. Science Direct. Tetrahedron Letters. Elsevier. 2004, 45.
- [25]. K. C. Khulbe, C. Y. Feng, T. Matsuura. *Synthetic Polymeric Membranes*. Springer. 2008.
- [26]. R. W. Baker. *Membrane Technology and Applications*. Wiley. 2004.
- [27]. D. W. Van Krevelen, *Properties of Polymers*. Elsevier B. V. 2009.
- [28]. A. Santiago, J. Vargas, R. Gaviño, A. Maciel-Cerda, M. Tlenkopatchev. *Synthesis and Ring-Opening Metathesis Polymerization of New Oxanorbornene Dicarboximides with Fluorine Pendant Groups*. Macromol. Chem. Phys. Wiley-VCH. 2007, 208, 1085-1092.
- [29]. S. Bisoi, A. Mandal, V. Padmanabhan, S. Banerjee. *Aromatic polyamides containing trityl substituted triphenylamine: Gas transport properties and molecular dynamics simulations*. Journal of Membrane Science. 2017, 522, 77-90.
- [30]. J. Vargas, A. Santiago, M. Tlenkopatchev, M. López-González, E. Riande. *Gas transport in membranes base don polynorbornenes with fluorinated*

- dicarboximide side moieties*. Journal of Membrane Science, Elsevier. 2010, 361, 78-88.
- [31]. M. Aguilar-Vega, Y. Perez-Padilla, I. Loria-Bastarracha. *Sulfonated Membranes from Random Aramide Copolyisophthalamides with Increasing Sulfonation Degree: Characterization for Possible Use as Solid Electrolyte in Fuel Cell*. Polymer-Plastic Technology and Engineering. Taylor & Francis Group. 2015, 54, 711-718.
- [32]. Y. Perez-Padilla, M. A. Smith, M. J. Aguilar-Vega. *Preparation and Characterization of Sulfonated Copolyamides Based on Poly(hexafluoroisopropylidene) Isophthalamides for Polymer Electrolytic Membranes*. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2011, 50, 9617-9624.
- [33]. S. Zhong, C. Liu, Z. Dou, X. Li, C. Zhao, T. Fu, H. Na. *Synthesis and properties of sulfonated poly(ether ether ketone ketone) containing tert-butyl groups as proton exchange membrane materials*. Journal of Membrane Science. Science Direct. Elsevier. 2006, 285, 404-411.
- [34]. R. Vinodh, R. Padmavathi, D. Sangeetha. *Separation of heavy metals from water samples using anion Exchange polymers by adsorption process*. Desalination. Science Direct. Elsevier. 2011, 267, 267-276.

XVIII.ANEXO 1

Ejemplo de cálculo de FFV:

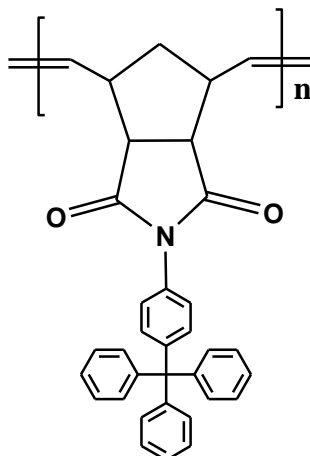
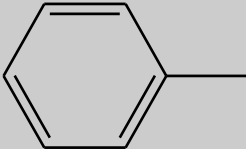
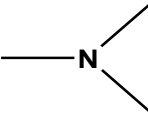
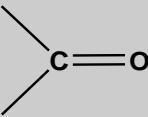


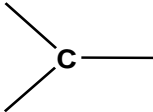
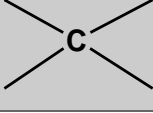
Figura 54. Estructura química del polímero 3b.

$$\text{Densidad} = 1.2571 \text{ g / cm}^3.$$

Se procedió a identificar los grupos funcionales que forman parte de la estructura química y usando los datos de la **Tabla 8** se realizan los cálculos correspondientes.

Tabla 8. Contribuciones de grupos en cantidades molares aditivas.^a

ESTRUCTURA	M g/mol	V _w cm ³ /mol	No _i (Cantidad)
	77.10	45.84	4
	14.01	4.33	1
	28.01	11.7	2

	13.02	6.8	4
	13.02	8.47	2
	14.03	10.23	1
	12.01	3.3	1
	1.008	3.44	1

^aDatos tomados de la referencia [27].

El peso molecular del polímero se puede estimar de la siguiente manera:

$$PM = \sum M_i * N_{oi}$$

$$PM = 77.10 * 4 + 14.01 + 28.01 * 2 + 13.02 * 4 + 13.02 * 2 + 14.03 + 12.01 - 1.008 \\ = 481 \text{ g/mol}$$

El volumen de van der Waals se puede estimar de la siguiente forma:

$$V_W = \sum V_{Wi} N_{oi}$$

$$V_W = 45.84 * 4 + 4.33 + 11.7 * 2 + 6.8 * 4 + 8.47 * 2 + 10.23 + 3.3 - 3.44 \\ = 265.32 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

El volumen ocupado V_o se estima de la siguiente manera:

$$V_o = 1.3 V_W = 1.3 * 265.32 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} = 344.916 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$V_T = \frac{1}{\rho} * PM = \frac{1}{1.2571 \frac{g}{cm^3}} * 481 \frac{g}{mol} = 382.626 \frac{cm^3}{mol}$$

$$FFV = \frac{V_T - V_0}{V_T} = \frac{382.626 - 344.916}{382.626} = 0.0985$$

Por lo tanto, la fracción de volumen libre para el polímero **3b**, será de 0.0985.